



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0041252
(43) 공개일자 2024년03월29일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 212/14 (2006.01) C08F 212/32 (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01) C08F 232/08 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08F 212/24 (2020.02)
C08F 212/32 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0123930
(22) 출원일자 2023년09월18일
심사청구일자 2023년09월18일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-150817 2022년09월22일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1코</p> <p>(72) 발명자
후쿠시마 마사히로
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기
노우 자이료 기쥬츠 쟁규쥬 나이</p> <p>와타나베 사토시
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기
노우 자이료 기쥬츠 쟁규쥬 나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김진희, 김태홍</p> |
|---|--|

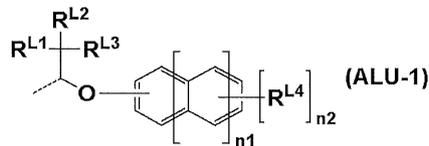
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **폴리머, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법 및 마스크 블랭크**

(57) 요약

[과제] 매우 높은 고립 스페이스 해상성을 갖고, LER이 작고, 직사각형성이 우수하고, 현상 로딩 및 잔사 결함의 영향을 억제하면서 또한 에칭 내성이 우수하고, 제작한 레지스트 패턴의 패턴 붕괴를 억제한 패턴의 형성이 가능한 레지스트막을 형성할 수 있는 폴리머, 이것을 이용한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물, 이 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하는 레지스트 패턴 형성 방법 및 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하는 마스크 블랭크를 제공한다.

[해결수단] 폴리머로서, 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 구조 단위 내의 상기 방향족성 수산기가 하기 식 (ALU-1)로 표시되는 산불안정기에 의해 보호되고, 산의 작용에 의해 탈보호되어 알칼리 가용성으로 되는 것을 특징으로 하는 폴리머.



(52) CPC특허분류

C08F 220/301 (2022.08)

C08F 232/08 (2013.01)

G03F 7/0392 (2013.01)

G03F 7/2004 (2013.01)

G03F 7/322 (2013.01)

(72) 발명자

후나츠 겐지

일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우
자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이

마스나가 게이이치

일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우
자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이

고타케 마사아키

일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우
자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이

마츠자와 유타

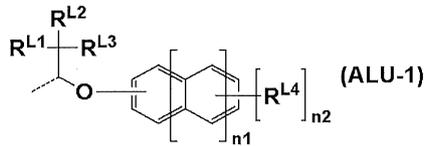
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우
자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이

명세서

청구범위

청구항 1

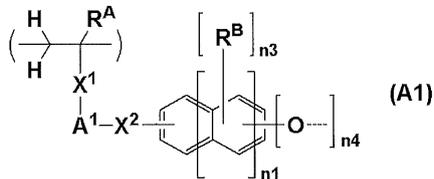
폴리머로서, 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 구조 단위 내의 상기 방향족성 수산기가 하기 식 (ALU-1)로 표시되는 산불안정기에 의해 보호되고, 산의 작용에 의해 탈보호되어 알칼리 가용성으로 되는 것을 특징으로 하는 폴리머.



(식 (ALU-1) 중, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이며, 방향족 환상 구조를 포함하지 않는다. $R^{L1} \sim R^{L3}$ 중 어느 2개가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환상 구조를 형성하여도 좋다. R^{L4} 는 수소 원자, 할로젠 원자, 니트로기 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이다. $n1$ 은 0 또는 1의 정수이다. $n2$ 는 $n1=0$ 인 경우는 0~5의 정수이고, $n1=1$ 인 경우는 0~7의 정수이다. 파선은 폴리머의 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 단위의 방향족성 수산기의 산소 원자와의 결합을 나타낸다.)

청구항 2

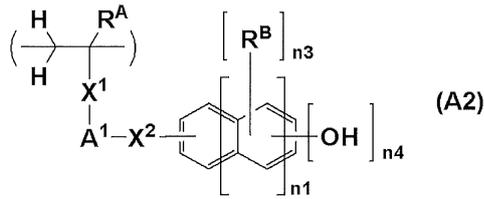
제1항에 있어서, 상기 폴리머의 주쇄에 결합한 상기 방향족성 수산기를 포함하는 단위가 하기 식 (A1)로 표시되는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 폴리머.



(식 (A1) 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. X^1 은 단일 결합, $^*C(=O)-O-$ 또는 $^*C(=O)-NH-$ 이다. * 는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. A^1 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록카르빌렌기이며, 상기 포화 히드록카르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. X^2 는 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 및 카바메이트 결합 중 어느 하나이다. R^B 는 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 탄소수 1~20의 히드록카르빌기이다. $n1$ 은 상기와 같다. $n3$ 은 $n1=0$ 인 경우는 0~4의 정수이고, $n1=1$ 인 경우는 0~6의 정수이다. $n4$ 는 1~3의 정수이다. 단, $n1=0$ 인 경우는 $n3+n4 \leq 5$, $n1=1$ 인 경우는 $n3+n4 \leq 7$ 이다. 파선은 상기 식 (ALU-1)과의 결합을 나타낸다.)

청구항 3

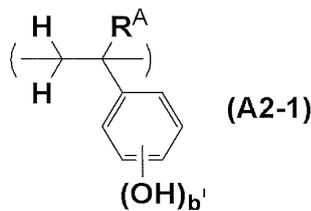
제1항에 있어서, 상기 폴리머가 하기 식 (A2)로 표시되는 페놀성 히드록시기 함유의 반복 단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머.



(식 (A2) 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. X^1 은 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. A^1 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록시카르빌렌기이며, 상기 포화 히드록시카르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. X^2 는 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 및 카바메이트 결합 중 어느 하나이다. R^B 는 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 탄소수 1~20의 히드록시카르빌기이다. n_1 은 상기와 같다. n_3 은 $n_1=0$ 인 경우는 0~4의 정수이고, $n_1=1$ 인 경우는 0~6의 정수이다. n_4 는 1~3의 정수이다. 단, $n_1=0$ 인 경우는 $n_3+n_4 \leq 5$, $n_1=1$ 인 경우는 $n_3+n_4 \leq 7$ 이다.)

청구항 4

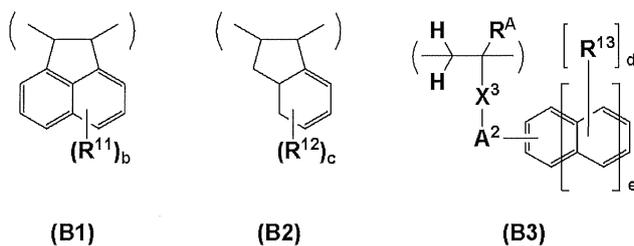
제3항에 있어서, 상기 페놀성 히드록시기 함유의 반복 단위가 하기 식 (A2-1)로 표시되는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 폴리머.



(식 (A2-1) 중, R^A 는 상기와 같다. b' 는 1~3의 정수이다.)

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리머가 하기 식 (B1)~(B3) 중 어느 하나로 표시되는 반복 단위를 1종 이상 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머.

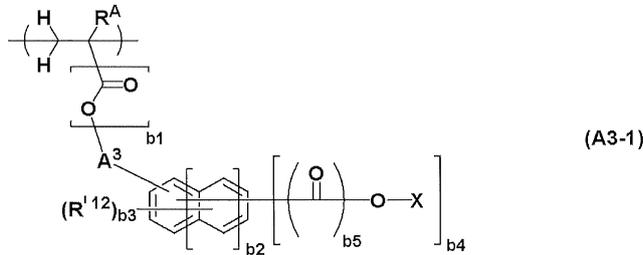


(식 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. b 및 c 는 각각 독립적으로 0~4의 정수이다. d 는 0~5의 정수이다. e 는 0~2의 정수이다. X^3 은 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. A^2 는 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록시카르빌렌기이며, 상기 포화 히드록시카르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 히드록시기, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드록시카르빌카르보닐옥시기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드록시카르빌기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드록시카르빌옥시기이다. R^{13} 은 아세틸기, 탄소수 1~20의 포화 히

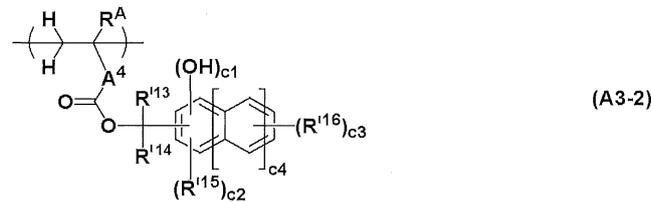
드로카르빌기, 탄소수 1~20의 포화 히드록아르빌옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드록아르빌옥시히드록아르빌기, 탄소수 2~20의 포화 히드록아르빌티오휐드록아르빌기, 할로젠 원자, 니트로기 또는 시아노기이며, e가 1 또는 2인 경우는 히드록시기라도 좋다.)

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폴리머가 하기 식 (A3-1), 하기 식 (A3-2) 또는 그 양쪽으로 표시되는 반복 단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머.



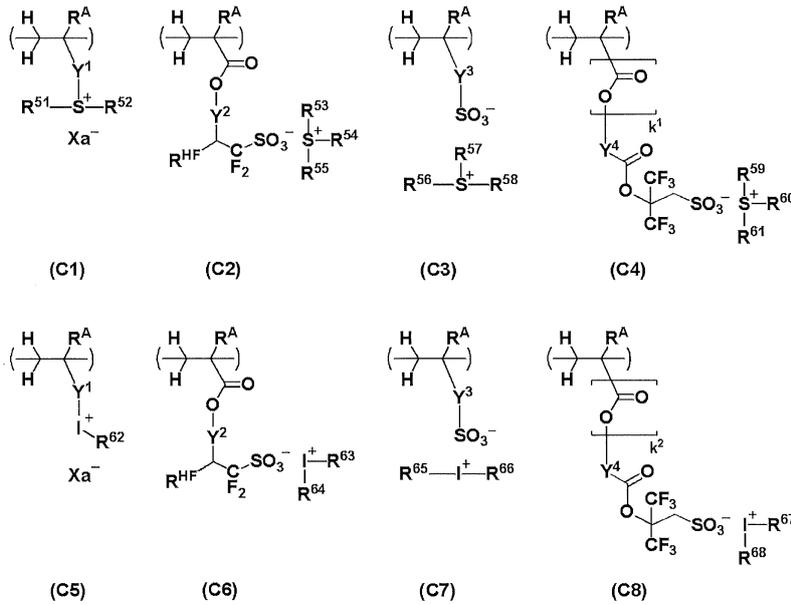
(식 (A3-1) 중, R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. b1은 0 또는 1이다. b2는 0~2의 정수이다. b3은 0 ≤ b3 ≤ 5 + 2b2 - b4를 만족하는 정수이다. b4는 1~3의 정수이다. b5는 0 또는 1이다. R^{'12}는 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌옥시기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기이다. A³은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록아르빌렌기이며, 상기 포화 히드록아르빌렌기의 -CH₂-가 -O-로 치환되어 있어도 좋다. X는 b4가 1일 때는 산불안정기이고, b4가 2 이상일 때는 수소 원자 또는 산불안정기이지만, 적어도 하나는 산불안정기이다.)



(식 (A3-2) 중, c1은 0~2의 정수이다. c2는 0~2의 정수이다. c3은 0~5의 정수이다. c4는 0~2의 정수이다. R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. A⁴는 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 *-C(=O)-O-A⁴¹-이다. A⁴¹은 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 혹은 락톤환을 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 지방족 히드록아르빌렌기, 또는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기이다. R^{'13} 및 R^{'14}는 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드록아르빌기이며, R^{'13}과 R^{'14}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. R^{'15}는 각각 독립적으로 불소 원자, 탄소수 1~5의 불소화알킬기 또는 탄소수 1~5의 불소화알콕시기이다. R^{'16}은 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드록아르빌기이다.)

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폴리머가 하기 식 (C1)~(C8) 중 어느 하나로 표시되는 반복 단위를 1종 이상 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머.



(식 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. Y^1 은 단일 결합, 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 혹은 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기, 또는 $^-\text{O}-\text{Y}^{11}$, $^-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Y}^{11}$ 혹은 $^-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Y}^{11}$ -이고, Y^{11} 은 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. Y^2 는 단일 결합 또는 $^-\text{O}-\text{Y}^{21}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ -이며, Y^{21} 은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드رو카르빌렌기이다. Y^3 은 단일 결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기, $^-\text{O}-\text{Y}^{31}$, $^-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Y}^{31}$ 또는 $^-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Y}^{31}$ -이다. Y^{31} 은 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~20의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이고, **는 식 중의 산소 원자와의 결합손이다. Y^4 는 단일 결합 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 히드رو카르빌렌기이다. k^1 및 k^2 는 각각 독립적으로 0 또는 1이지만, Y^4 가 단일 결합일 때, k^1 및 k^2 는 0이다. $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{68}$ 은 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~25의 히드رو카르빌기이다. 또한, R^{51} 과 R^{52} 가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, R^{53} 과 R^{54} , R^{56} 과 R^{57} 및 R^{59} 와 R^{60} 이 각각 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. R^{HF} 는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. Xa^- 는 비구형성 반대 이온이다.)

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재한 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 유기 용제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 10

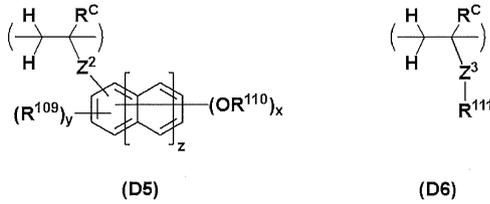
제8항에 있어서, 음이온의 공역산의 산 강도(pKa)가 -2.0 이상인 광산발생제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 11

결합 또는 카르보닐기가 개재해 있어도 좋다. m' 은 1~3의 정수이다. Z^1 은 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 불소화탄화수소기이다.)

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 불소 원자 함유 폴리머가 하기 식 (D5)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D6)으로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



(식 중, R^C 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{109} 는 수소 원자, 또는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드록카르빌기이다. R^{110} 은 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드록카르빌기이다. R^{111} 은 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 포화 히드록카르빌기이며, 상기 포화 히드록카르빌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. x 는 1~3의 정수이다. y 는 $0 \leq y \leq 5+2z-x$ 를 만족하는 정수이다. z 는 0 또는 1이다. Z^2 는 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. Z^3 은 단일 결합, $-O-$, $*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-$ 또는 $*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-$ 이다. Z^{31} 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록카르빌렌기이다. Z^{32} 는 단일 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아미드 결합이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.)

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 폴리머의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도가 10 nm/min 이하인 것을 특징으로 하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 16

제8항에 있어서, 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로부터 얻어지는 레지스트막의 알칼리 현상액에 대한 미노광부 용해 속도가 10 nm/min 이하인 것을 특징으로 하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 17

제8항에 있어서, 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로부터 얻어지는 레지스트막의, 노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도가 50 nm/sec 이상인 것을 특징으로 하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 18

제8항에 기재한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막에 패턴을 조사하는 공정 및 알칼리 현상액을 이용하여 상기 패턴을 조사한 레지스트막을 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 고에너지선으로서, KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광, 전자선 또는 파장 3~15 nm의 극단자외선을 이용하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 기판의 최표면이, 크롬, 규소, 탄탈, 몰리브덴, 코발트, 니켈, 텅스텐 및 주석에서 선택

되는 적어도 1층을 포함하는 재료로 이루어진 것을 이용하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 기관으로서, 투과형 또는 반사형의 마스크 블랭크를 이용하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 22

제8항에 기재한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 도포한 것을 특징으로 하는 투과형 또는 반사형의 마스크 블랭크.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 특정 구조를 갖는 폴리머, 이것을 이용한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법 및 마스크 블랭크에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 집적 회로의 고집적화에 따라 보다 미세한 패턴의 형성이 요구되고 있고, 0.2 μm 이하 패턴의 가공에서는 주로 산을 촉매로 한 화학 증폭 레지스트 조성물이 사용되고 있다. 또한, 이때의 노광원으로서 자외선, 원자외선, 극단자외선(EUV), 전자선(EB) 등의 고에너지선이 이용되는데, 특히 초미세 가공 기술로서 이용되고 있는 EB 리소그래피는 반도체 제조용 포토마스크를 제작할 때의 포토마스크 블랭크의 가공 방법으로서도 불가결하게 되고 있다.

[0003] 일반적으로 EB 리소그래피에 있어서 EB에 의한 묘화는 마스크를 이용하지 않고서 이루어진다. 포지티브형인 경우라면 레지스트막의 남기고 싶은 영역 이외의 부분에 미세 면적의 EB를 순차 조사해 나가고, 네거티브형인 경우라면 레지스트막의 남기고 싶은 영역에 미세 면적의 EB를 순차 조사해 나간다고 하는 방법이 채용된다. 즉, 가공면의 미세하게 구획된 전체 영역 위를 소인(掃引)해 나가기 때문에, 포토마스크를 이용하는 일괄 노광과 비교해 시간이 걸려, 스루풋을 떨어뜨리지 않기 위해서는 고감도의 레지스트막이 요구된다. 특히 중요한 용도인 포토마스크 블랭크 가공에서는, 포토마스크 기관에 성막된 산화크롬을 비롯한 크롬 화합물막 등, 화학 증폭 레지스트막의 패턴 형상에 영향을 미치기 쉬운 표면 재료를 갖는 것이 있어, 고해상성이나 에칭 후의 형상을 유지하기 위해서는, 기관의 종류에 의존하지 않고서 레지스트막의 패턴 프로파일을 직사각형으로 유지하는 것도 중요한 성능의 하나가 된다. 또한, 라인 에지 러프니스(LER)가 작은 것도 중요시되는 성능의 하나이다. 최근에는, 미세화를 달성하기 위해서 마스크 블랭크의 가공에 멀티빔 마스크 라이팅(MBMW) 묘화 프로세스를 이용하는 경우가 있으며, 이때, 레지스트는 러프니스에 유리한 저감도 레지스트(하이 도우즈 영역)를 사용하는데, 이 하이 도우즈 영역에 있어서의 레지스트 조성물의 최적화도 각광을 받아 왔다.

[0004] 감도나 패턴 프로파일의 제어에 관해서, 레지스트 조성물에 사용하는 재료의 선택이나 조합, 프로세스 조건 등에 따라서 다양한 개선이 이루어져 왔다. 그 개선의 하나로서 레지스트막의 해상성에 중요한 영향을 미치는 산 확산의 억제에 있다. 포토마스크의 가공에서는, 얻어지는 레지스트 패턴의 형상이, 노광 후, 가열까지의 시간에 의존하여 변화하지 않을 것이 요구되고 있다. 레지스트 패턴 형상의 시간 의존성 변화의 큰 원인은 노광에 의해 발생한 산의 확산이다. 이 산 확산 문제는, 포토마스크 가공에 한하지 않고, 일반적인 레지스트 조성물에 있어서도 감도와 해상성에 큰 영향을 미치므로, 많은 검토가 이루어지고 있다.

[0005] 특허문헌 1이나 특허문헌 2에는, 산발생제로부터 발생하는 산의 부피를 크게 함으로써 산 확산을 억제하여 LER을 저감하는 예가 기재되어 있다. 그러나, 이러한 산발생제로는 산 확산의 억제가 아직 불충분하여, 보다 산 확산이 작은 산발생제의 개발이 요구되고 있었다.

[0006] 또한, 특허문헌 3에는, 노광에 의해 술폰산을 발생하는 술포늄 구조를 갖는 반복 단위를 레지스트 조성물에 사용하는 폴리머에 도입함으로써 산 확산을 제어하는 예가 기재되어 있다. 이러한 노광에 의해 산을 발생하는 반복 단위를 베이스 폴리머에 도입하여 산 확산을 억제하는 방법은, LER이 작은 패턴을 얻는 방법으로서 유효하다. 그러나, 그와 같은 노광에 의해 산을 발생하는 반복 단위를 포함하는 베이스 폴리머는, 상기 단위의 구조나 도입율에 따라서는 유기 용제에 대한 용해성에 문제가 생기는 케이스도 있었다.

- [0007] 산성 측쇄를 갖는 방향족 골격을 다량으로 갖는 폴리머, 예컨대 폴리히드록시스티렌은, KrF 리소그래피용 레지스트 조성물의 베이스 폴리머로서 유용하지만, 파장 200 nm 부근의 빛에 대하여 큰 흡수를 보이기 때문에, ArF 리소그래피용 레지스트 조성물의 베이스 폴리머로서는 사용되지 않았다. 그러나, ArF 엑시머 레이저광에 의한 가공 한계보다 작은 패턴을 형성하기 위해서 유력한 기술인 EB 리소그래피용 레지스트 조성물이나 EUV 리소그래피용 레지스트 조성물로서는, 높은 에칭 내성을 얻을 수 있다는 점에서 중요한 재료이다.
- [0008] 포지티브형의 EB 리소그래피용 레지스트 조성물이나 EUV 리소그래피용 레지스트 조성물의 베이스 폴리머에는, 광산발생체에 고에너지선을 조사함으로써 발생하는 산을 촉매로 하여, 베이스 폴리머가 갖는 페놀 측쇄의 산성 작용기를 마스크하고 있는 산불안정기를 탈보호시킴으로써 알칼리 현상액에 가용화하는 재료가 주로 이용되고 있다. 산불안정기로서는, 제3급 알킬기, tert-부톡시카르보닐기 외에, 활성화 에너지가 비교적 작은 산불안정기로서 아세탈기를 이용해 왔다(특허문헌 4, 특허문헌 5, 특허문헌 6, 특허문헌 7, 특허문헌 8).
- [0009] 그러나, 아세탈기는 고감도의 레지스트막을 얻을 수 있다고 하는 이점이 있지만, 특히 10 nm 이하의 첨단 마스크를 제작하기 위한 EB 리소그래피에 있어서의 멀티빔 마스크 라이팅(MBMW) 묘화 프로세스에서는, 레지스트막 두께 100 nm 이하라는 박막 영역 또한 조사 에너지가 큰 하이 도우즈 영역에서 묘화하기 때문에, 아세탈의 반응성 및 구조가 큰 부피를 갖는 경우, 레지스트막 내의 노광하지 않은 부분에서도 탈보호 반응이 일어나 버리고, 노광한 부분이라도 잔사가 남아 버려, 특히 포지티브형 레지스트에서 중요시되는 고립 스페이스 해상성이나 LER의 열화, 결함의 발생을 초래한다고 하는 문제가 있다.
- [0010] 또한, 포토마스크 제조의 현상 공정에 있어서, 포토마스크 상에서 패턴이 뾰뾰한 영역과 성긴 영역에서 패턴의 치수 마무리에 차이가 생기는 현상(現像) 로딩이라는 현상이 일어난다는 것이 알려져 있다. 즉, 현상 로딩에 의해서, 주위의 패턴 분포를 따라서 패턴의 치수 마무리에 불균일한 분포가 생겨 버린다. 그 요인으로서, EB의 에너지차에 의한 산 발생 시의 탈리 반응에 차이가 생기는 것이나, 소밀(疏密) 패턴 묘화부의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도차가 생기는 것을 들 수 있다. 개선의 하나로서 특허문헌 9에는, 현상 로딩을 보정하도록 EB 묘화장치 내에서 입사 도우즈량을 조정하여 EB를 조사하여, 포토마스크에 패턴을 묘화하는 방법이 있다. 그러나, 종래의 보정 방법은 현상 로딩 현상을 충분히 고려하여 보정하는 것이 아니었다. 이 때문에, 종래의 보정 방법은 현상 로딩의 보정 정밀도가 좋지 않았다. 그것을 해결함에 있어서, 특허문헌 10이나 특허문헌 11에 기재된 레지스트막을 묘화할 때의 묘화 방법이나, 패턴링 후의 현상 방식을 개량하는 방법이 개발되어 왔지만, 첨단 세대에서도 소밀한 미세 패턴을 균일하게 분포시키기에는 불충분하여, 첨단 세대에서도 고해상성이며 또한 현상 로딩 및 잔사 결함의 저감을 달성할 수 있는 레지스트 조성물의 개선이 요구되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허공개 2009-053518호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허공개 2010-100604호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허공개 2011-022564호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허 제3981830호 공보
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허 제5385017호 공보
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 국제공개 제2019/167419호
- (특허문헌 0007) 특허문헌 7: 일본 특허 제6987873호 공보
- (특허문헌 0008) 특허문헌 8: 일본 특허 제5696254호 공보
- (특허문헌 0009) 특허문헌 9: 일본 특허공개 2007-150243호 공보
- (특허문헌 0010) 특허문헌 10: 일본 특허 제5443548호 공보
- (특허문헌 0011) 특허문헌 11: 일본 특허 제6281244호 공보

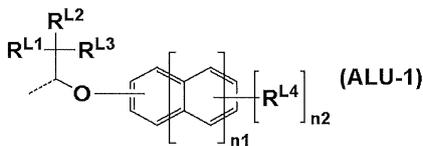
발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기한 문제를 해결하기 위해서 이루어진 것으로, 매우 높은 고립 스페이스 해상성을 갖고, LER이 작고, 직사각형성이 우수하고, 현상 로딩 및 잔사 결합의 영향을 억제하면서 또한 에칭 내성이 우수하고, 제작한 레지스트 패턴의 패턴 붕괴를 억제한 패턴의 형성이 가능한 레지스트막을 형성할 수 있는 폴리머, 이것을 이용한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물, 이 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하는 레지스트 패턴 형성 방법 및 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하는 마스크 블랭크를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에서는, 폴리머로서, 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 구조 단위 내의 상기 방향족성 수산기가 하기 식 (ALU-1)로 표시되는 산불안정기에 의해 보호되고, 산의 작용에 의해 탈보호되어 알칼리 가용성으로 되는 것인 폴리머를 제공한다.

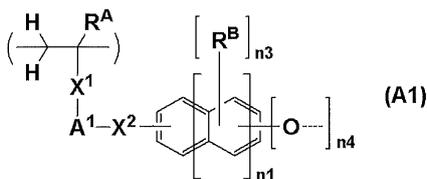


[0014]

[0015] (식 (ALU-1) 중, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이며, 방향족 환상 구조를 포함하지 않는다. $R^{L1} \sim R^{L3}$ 중 어느 2개가 서로 결합하여, 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환상 구조를 형성하여도 좋다. R^{L4} 는 수소 원자, 할로젠 원자, 니트로기 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이다. n_1 은 0 또는 1의 정수이다. n_2 는 $n_1=0$ 인 경우는 0~5의 정수이고, $n_1=1$ 인 경우는 0~7의 정수이다. 파선은 폴리머의 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 단위의 방향족성 수산기의 산소 원자와의 결합을 나타낸다.)

[0016] 이러한 폴리머라면, 매우 높은 고립 스페이스 해상성을 갖고, LER이 작고, 직사각형성이 우수하고, 현상 로딩 및 잔사 결합의 영향을 억제하면서 또한 에칭 내성이 우수하고, 제작한 레지스트 패턴의 패턴 붕괴를 억제한 패턴의 형성이 가능한 레지스트막을 형성할 수 있는 폴리머로 된다.

[0017] 또한, 본 발명에서는, 상기 폴리머의 주쇄에 결합한 상기 방향족성 수산기를 포함하는 단위가 하기 식 (A1)로 표시되는 반복 단위인 것이 바람직하다.



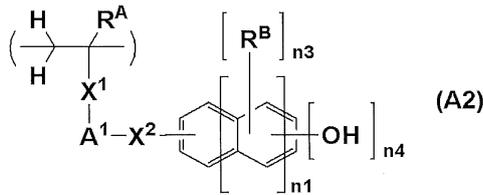
[0018]

[0019] (식 (A1) 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. X^1 은 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. A^1 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록카르빌렌기이며, 상기 포화 히드록카르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. X^2 는 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 및 카바메이트 결합 중 어느 하나이다. R^B 는 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 탄소수 1~20의 히드록카르빌기이다. n_1 은 상기와 마찬가지로이다. n_3 은 $n_1=0$ 인 경우는 0~4의 정수이고, $n_1=1$ 인 경우는 0~6의 정수이다. n_4 는 1~3의 정수이다. 단, $n_1=0$ 인 경우는 $n_3+n_4 \leq 5$, $n_1=1$ 인 경우는 $n_3+n_4 \leq 7$ 이다. 파선은 상기 식 (ALU-1)과의 결합을 나타낸다.)

[0020] 이러한 폴리머라면, 상기 효과를 확실하게 발휘할 수 있는 것으로 된다.

[0021] 또한, 본 발명에서는, 상기 폴리머가 하기 식 (A2)로 표시되는 페놀성 히드록시기 함유의 반복 단위를 더 포함

하는 것이 바람직하다.

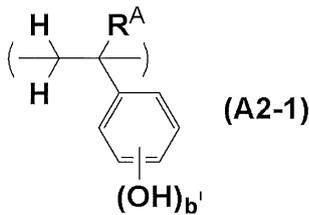


[0022]

[0023] (식 (A2) 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. X^1 은 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. A^1 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌렌기이며, 상기 포화 히드رو카르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. X^2 는 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 및 카바메이트 결합 중 어느 하나이다. R^B 는 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 탄소수 1~20의 히드رو카르빌기이다. n_1 은 상기와 마찬가지로. n_3 은 $n_1=0$ 인 경우는 0~4의 정수이고, $n_1=1$ 인 경우는 0~6의 정수이다. n_4 는 1~3의 정수이다. 단, $n_1=0$ 인 경우는 $n_3+n_4 \leq 5$, $n_1=1$ 인 경우는 $n_3+n_4 \leq 7$ 이다.)

[0024] 이러한 폴리머라면, 적절한 알칼리 현상액 용해 속도를 확보할 수 있다.

[0025] 이때, 상기 페놀성 히드록시기 함유의 반복 단위가 하기 식 (A2-1)로 표시되는 반복 단위인 것이 바람직하다.

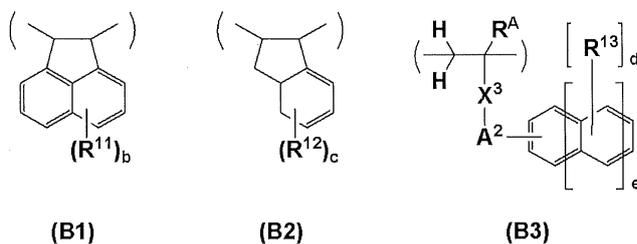


[0026]

[0027] (식 (A2-1) 중, R^A 는 상기와 같다. b' 는 1~3의 정수이다.)

[0028] 이러한 폴리머라면, 상기한 효과를 보다 발휘할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명에서는, 상기 폴리머가 하기 식 (B1)~(B3) 중 어느 하나로 표시되는 반복 단위를 1종 이상 더 포함하는 것이 바람직하다.



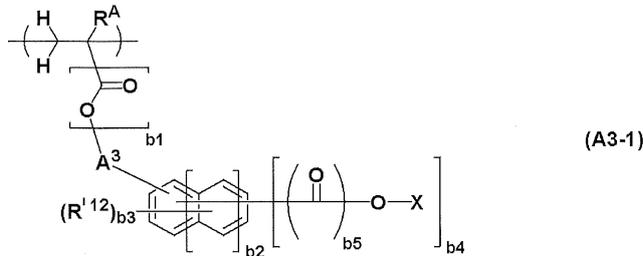
[0030]

[0031] (식 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. b 및 c 는 각각 독립적으로 0~4의 정수이다. d 는 0~5의 정수이다. e 는 0~2의 정수이다. X^3 은 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. A^2 는 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌렌기이며, 상기 포화 히드رو카르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 히드록시기, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드رو카르빌기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드رو카르빌옥시기이다. R^{13} 은 아세틸기, 탄소수 1~20의 포화 히

드로카르빌기, 탄소수 1~20의 포화 히드록아르빌옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드록아르빌옥시히드록아르빌기, 탄소수 2~20의 포화 히드록아르빌티오휐드록아르빌기, 할로젠 원자, 니트로기 또는 시아노기이며, e가 1 또는 2인 경우는 히드록시기라도 좋다.)

[0032] 이러한 폴리머라면, 방향환이 갖는 에칭 내성에 더하여 주쇄에 고리 구조가 더해짐에 따른, 에칭이나 패턴 검사시의 EB 조사 내성을 높일 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명에서는, 상기 폴리머가 하기 식 (A3-1) 및/또는 하기 식 (A3-2)로 표시되는 반복 단위를 더 포함하는 것이 바람직하다.



[0034]

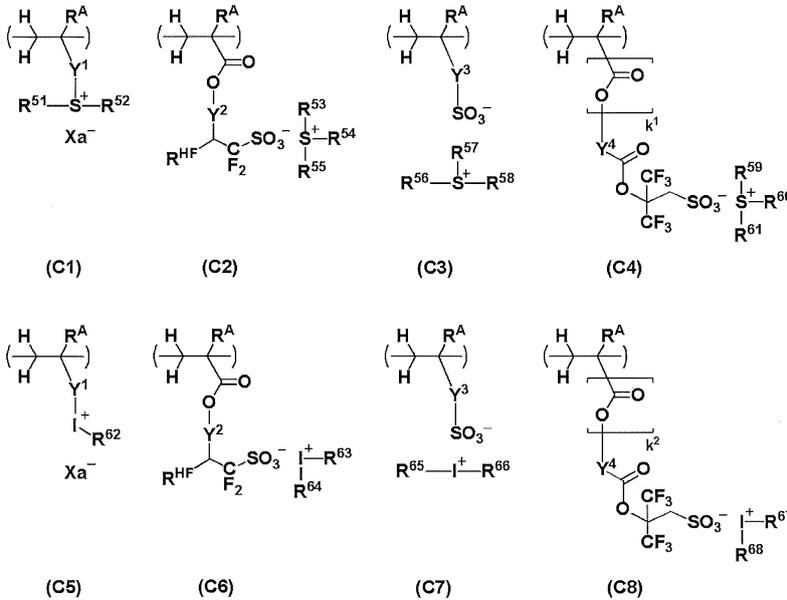
[0035] (식 (A3-1) 중, R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. b1은 0 또는 1이다. b2는 0~2의 정수이다. b3은 0 ≤ b3 ≤ 5 + 2b2 - b4를 만족하는 정수이다. b4는 1~3의 정수이다. b5는 0 또는 1이다. R^{'12}는 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌옥시기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기이다. A³은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록아르빌렌기이며, 상기 포화 히드록아르빌렌기의 -CH₂-가 -O-로 치환되어 있어도 좋다. X는 b4가 1일 때는 산불안정기이고, b4가 2 이상일 때는 수소 원자 또는 산불안정기이지만, 적어도 하나는 산불안정기이다.)

[0036]

[0037] (식 (A3-2) 중, c1은 0~2의 정수이다. c2는 0~2의 정수이다. c3은 0~5의 정수이다. c4는 0~2의 정수이다. R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. A⁴는 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 *-C(=O)-O-A⁴¹-이다. A⁴¹은 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 혹은 락톤환을 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 지방족 히드록아르빌렌기, 또는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기이다. R^{'13} 및 R^{'14}는 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드록아르빌기이며, R^{'13}과 R^{'14}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. R^{'15}는 각각 독립적으로 불소 원자, 탄소수 1~5의 불소화알킬기 또는 탄소수 1~5의 불소화알콕시기이다. R^{'16}은 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드록아르빌기이다.)

[0038] 이러한 폴리머라면, 노광부의 용해 속도가 높아지기 때문에, 현상 로딩에 있어서의 선폭 변동에 대하여 양호한 성능을 부여할 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명에서는, 상기 폴리머가 하기 식 (C1)~(C8) 중 어느 하나로 표시되는 반복 단위를 1종 이상 더 포함하는 것이 바람직하다.



[0040]

[0041]

(식 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. Y^1 은 단일 결합, 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 혹은 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기, 또는 $*-O-Y^{11}$, $*-C(=O)-O-Y^{11}$ 혹은 $*-C(=O)-NH-Y^{11}$ 이며, Y^{11} 은 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. Y^2 는 단일 결합 또는 $**Y^{21}-C(=O)-O$ 이며, Y^{21} 은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드رو카르빌렌기이다. Y^3 은 단일 결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기, $*-O-Y^{31}$, $*-C(=O)-O-Y^{31}$ 또는 $*-C(=O)-NH-Y^{31}$ 이다. Y^{31} 은 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~20의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합순이고, **는 식 중의 산소 원자와의 결합순이다. Y^4 는 단일 결합 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 히드رو카르빌렌기이다. k^1 및 k^2 는 각각 독립적으로 0 또는 1이지만, Y^4 가 단일 결합일 때, k^1 및 k^2 는 0이다. $R^{51} \sim R^{68}$ 은 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~25의 히드رو카르빌기이다. 또한, R^{51} 과 R^{52} 가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, R^{53} 과 R^{54} , R^{56} 과 R^{57} 및 R^{59} 와 R^{60} 이 각각 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. R^{HF} 는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. Xa^- 는 비구형성 반대 이온이다.)

[0042]

이러한 폴리머라면, 산 확산이 적절하게 억제되어, LER이 저감된 패턴을 얻을 수 있다.

[0043]

또한, 본 발명에서는, 상기에 기재한 폴리머를 포함하는 것인 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 제공한다.

[0044]

이러한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이라면, 매우 높은 고립 스페이스 해상성을 갖고, LER이 작고, 직사각형성이 우수하고, 현상 로딩 및 잔사 결합의 영향을 억제하면서 또한 에칭 내성이 우수하고, 제작한 레지스트 패턴의 패턴 붕괴를 억제한 패턴의 형성이 가능한 레지스트막을 형성할 수 있는 폴리머를 이용한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로 된다.

[0045]

또한, 본 발명에서는 유기 용제를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0046]

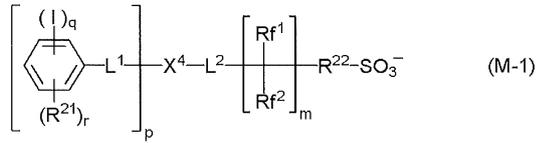
이러한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이라면 작업성이 우수하다.

[0047]

또한, 본 발명에서는, 음이온의 공역산의 산 강도(pKa)가 -2.0 이상인 광산발생제를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0048] 이러한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이라면, 폴리머의 산불안정기의 탈보호 반응을 촉매하여 해상성이 양호하게 된다.

[0049] 이때, 상기 광산발생제로서, 하기 식 (M-1)로 표시되는 광산발생제의 음이온 구조를 포함하는 것이 바람직하다.



[0050]

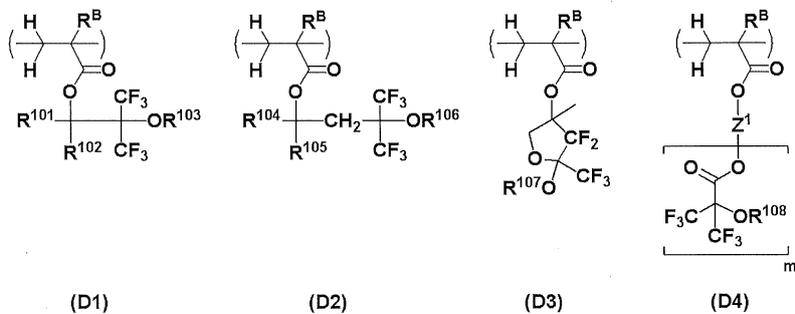
[0051] (식 (M-1) 중, m은 0 또는 1이다. p는 1~3의 정수이다. q는 1~5의 정수이다. r은 0~3의 정수이다. L¹은 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 또는 카바메이트 결합이다. L²는 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 또는 카바메이트 결합이다. X⁴는 p가 1일 때는 단일 결합 또는 탄소수 1~20의 히드록아르빌렌기이고, p가 2 또는 3일 때는 탄소수 1~20의 (p+1)가 탄화수소기이며, 상기 히드록아르빌렌기 및 상기 (p+1)가 탄화수소기는 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아미드 결합, 술폰환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠 원자, 히드록시기 및 카르복시기에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 좋다. Rf¹ 및 Rf²는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이지만, 적어도 하나는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. R²¹은 히드록시기, 카르복시기, 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌기, 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌옥시기, 탄소수 2~6의 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 아미노기, -N(R^{1A})-C(=O)-R^{1B} 또는 -N(R^{1A})-C(=O)-O-R^{1B}이고, R^{1A}는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌기이며, R^{1B}는 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌기 또는 탄소수 2~8의 불포화 지방족 히드록아르빌기이다. R²²는 탄소수 1~20의 포화 히드록아르빌렌기 또는 탄소수 6~14의 아릴렌기이며, 상기 포화 히드록아르빌렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자 이외의 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋고, 상기 아릴렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~20의 포화 히드록아르빌기, 탄소수 1~20의 포화 히드록아르빌옥시기, 탄소수 6~14의 아릴기, 할로젠 원자 및 히드록시기에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다.)

[0052] 이러한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이라면 상기한 효과를 보다 발휘할 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명에서는 켄처를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0054] 이러한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이라면, 레지스트막 내에서의 산의 확산 속도를 더욱 억제하거나 형상을 보정하거나 할 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명에서는, 하기 식 (D1)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D2)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D3)으로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D4)로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 불소 원자 함유 폴리머를 더 포함하는 것이 바람직하다.



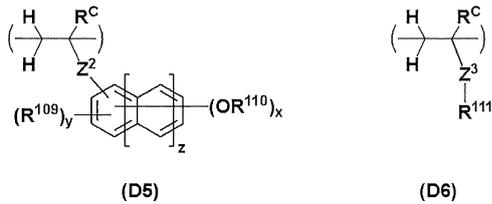
[0056]

[0057] (식 중, R^B는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R¹⁰¹, R¹⁰², R¹⁰⁴ 및 R¹⁰⁵는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록아르빌기이다. R¹⁰³, R¹⁰⁶, R¹⁰⁷ 및 R¹⁰⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~15의 히드록아르빌기, 탄소수 1~15의 불소화히드록아르빌기 또는 산불안정기

이며, R^{103} , R^{106} , R^{107} 및 R^{108} 이 히드로카르빌기 또는 불소화히드로카르빌기일 때, 탄소-탄소 결합 사이에 에테르 결합 또는 카르보닐기가 개재해 있어도 좋다. m' 은 1~3의 정수이다. Z^1 은 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 불소화탄화수소기이다.)

[0058] 이러한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이라면, 고콘트라스트화나, 고에너지선 조사에 있어서의 산의 케미컬 플래어 및 대전방지막 재료를 레지스트막 상에 도포하는 프로세스에 있어서의 대전방지막으로부터의 산의 미싱을 차폐하여, 예기하지 못한 불필요한 패턴의 열화를 억제할 수 있다.

[0059] 이때, 상기 불소 원자 함유 폴리머가, 하기 식 (D5)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D6)으로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 것이 바람직하다.



[0060]

[0061] (식 중, R^C 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{109} 는 수소 원자, 또는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드로카르빌기이다. R^{110} 은 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드로카르빌기이다. R^{111} 은 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌기이며, 상기 포화 히드로카르빌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. x 는 1~3의 정수이다. y 는 $0 \leq y \leq 5 + 2z - x$ 를 만족하는 정수이다. z 는 0 또는 1이다. Z^2 는 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. Z^3 은 단일 결합, $-O-$, $*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-$ 또는 $*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-$ 이다. Z^{31} 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드로카르빌렌기이다. Z^{32} 는 단일 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아미드 결합이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.)

[0062] 이러한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이라면 상기한 효과를 보다 발휘할 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명에서는, 상기 폴리머의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도가 10 nm/min 이하인 것이 바람직하다.

[0064] 이러한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이라면, 패턴이 붕괴되지 않고서 미세 패턴을 형성할 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명에서는, 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로부터 얻어지는 레지스트막의 알칼리 현상액에 대한 미노광부 용해 속도가 10 nm/min 이하인 것이 바람직하다.

[0066] 이러한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이라면, 패턴이 붕괴되지 않고서 미세 패턴을 형성할 수 있다.

[0067] 또한, 본 발명에서는, 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로부터 얻어지는 레지스트막의, 노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도가 50 nm/sec 이상인 것이 바람직하다.

[0068] 이러한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이라면, 소밀 패턴에 있어서의 패턴 레이아웃 차이가 있더라도 균일하게 알칼리 현상액에 용해할 수 있어, 선폭 변동을 작게 할 수 있다.

[0069] 또한, 본 발명에서는, 상기에 기재한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막에 패턴을 조사하는 공정 및 알칼리 현상액을 이용하여 상기 패턴을 조사한 레지스트막을 현상하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0070] 이러한 레지스트 패턴 형성 방법이라면, 매우 높은 고립 스페이스 해상성을 갖고, LER이 작고, 직사각형성이 우수하고, 현상 로딩 및 잔사 결합의 영향을 억제하면서 또한 에칭 내성이 우수하고, 제작한 레지스트 패턴의 패턴 붕괴를 억제한 패턴의 형성이 가능하게 된다.

[0071] 또한, 본 발명에서는, 상기 고에너지선으로서, KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광, 전자선 또는 파장 3~15 nm의 극단자외선을 이용하는 것이 바람직하다.

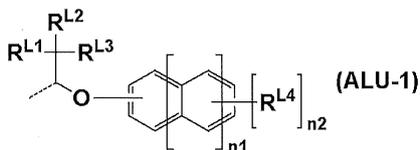
- [0072] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에는 이러한 고에너지선을 이용할 수 있다.
- [0073] 또한, 본 발명에서는, 상기 기관의 최표면이 크롬, 규소, 탄탈, 몰리브덴, 코발트, 니켈, 텅스텐 및 주석에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 재료로 이루어진 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0074] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 패턴 벗겨짐이나 패턴 붕괴를 일으키기 쉬운 재료를 표면에 갖는 기관의 패턴 형성에 특히 유용하다.
- [0075] 이때, 상기 기관으로서 투과형 또는 반사형 마스크 블랭크를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0076] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은 상기와 같은 기관을 이용할 수 있다.
- [0077] 또한, 본 발명에서는, 상기에 기재한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 도포한 것인 투과형 또는 반사형의 마스크 블랭크를 제공한다.
- [0078] 이러한 마스크 블랭크라면, 매우 높은 고립 스페이스 해상성을 갖고, LER이 작고, 직사각형성이 우수하고, 현상 로딩 및 잔사 결합의 영향을 억제하면서 또한 에칭 내성이 우수하고, 제작한 레지스트 패턴의 패턴 붕괴를 억제한 패턴의 형성이 가능한 레지스트막을 형성할 수 있는 폴리머를 이용한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하는 마스크 블랭크로 된다.

발명의 효과

- [0079] 본 발명의 폴리머를 이용한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 고해상도이며, LER이 작고, 노광 후의 형상이 양호한 직사각형성이 우수한 패턴의 형성 및 잔사 결합의 영향을 억제한 패턴의 형성이 가능하며, 반도체나 포토마스크 블랭크 등의 가공에 사용되는 전자선에 감응하는 레지스트막을 형성하기 위한 레지스트 조성물로서 적합하다. 또한, 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하는 패턴 형성 방법은, 높은 해상성을 가지면서 에칭 내성을 갖고, LER이 저감된 패턴 및 잔사 결합의 영향을 억제한 패턴을 형성할 수 있기 때문에, 미세 가공 기술, 특히 EUV 리소그래피나 EB 리소그래피에 적합하게 이용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0080] 상술한 것과 같이, 매우 높은 고립 스페이스 해상성을 갖고, LER이 작고, 직사각형성이 우수하고, 현상 로딩 및 잔사 결합의 영향을 억제하면서 또한 에칭 내성이 우수하고, 제작한 레지스트 패턴의 패턴 붕괴를 억제한 패턴의 형성이 가능한 레지스트막을 형성할 수 있는 폴리머, 이것을 이용한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물, 이 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하는 레지스트 패턴 형성 방법 및 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하는 마스크 블랭크의 개발이 요구되고 있었다.
- [0081] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 특정 구조를 갖는 아세탈형 산불안정기를 이용한 폴리머를 이용한 레지스트 조성물을 이용함으로써, 하이 도우즈 영역이라도 양호한 고립 스페이스 해상성, 패턴 형상 및 LER을 보이고, 현상 로딩 및 잔사 결합의 영향을 억제한 패턴을 얻을 수 있다는 것을 지견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0082] 즉, 본 발명은, 폴리머로서, 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 구조 단위 내의 상기 방향족성 수산기가 하기 식 (ALU-1)로 표시되는 산불안정기에 의해 보호되고, 산의 작용에 의해 탈보호되어 알칼리 가용성으로 되는 것인 폴리머이다.



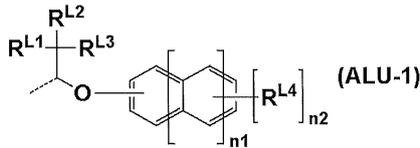
- [0083]
- [0084] (식 (ALU-1) 중, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이며, 방향족 환상 구조를 포함하지 않는다. $R^{L1} \sim R^{L3}$ 중 어느 2개가 서로 결합하여, 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환상 구조를 형성하여도 좋다. R^{L4} 는 수소 원자, 할로젠 원자, 니트로기 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이다. $n1$ 은 0 또는 1의 정수이다. $n2$ 는 $n1=0$ 인 경우는 0~5의 정수이고, $n1=1$ 인 경우는 0~7의 정수이다. 파선은 폴리머의 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 단위의 방향족성 수산기의 산소

원자와의 결합을 나타낸다.)

[0085] 이하, 본 발명에 관해서 상세히 기술한다. 또한, 이하의 설명 중, 화학식으로 표시되는 구조에 따라서는 부제 탄소가 존재하여, 에난티오머나 디아스테레오머가 존재할 수 있는 것이 있지만, 그 경우는 하나의 식으로 이들 이성체를 대표하여 나타낸다. 이들의 이성체는 1종 단독으로 이용하여도 좋고 혼합물로서 이용하여도 좋다.

[0086] [폴리머]

[0087] 본 발명의 폴리머는, 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 구조 단위 내의 상기 방향족성 수산기가 하기 식 (ALU-1)로 표시되는 산불안정기에 의해 보호되고, 산의 작용에 의해 탈보호되어 알칼리 가용성으로 되는 것이다.



[0088]

[0089] (식 (ALU-1) 중, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이며, 방향족 환상 구조를 포함하지 않는다. $R^{L1} \sim R^{L3}$ 중 어느 2개가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환상 구조를 형성하여도 좋다. R^{L4} 는 수소 원자, 할로젠 원자, 니트로기 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이다. $n1$ 은 0 또는 1의 정수이다. $n2$ 는 $n1=0$ 인 경우는 0~5의 정수이고, $n1=1$ 인 경우는 0~7의 정수이다. 파선은 폴리머의 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 단위의 방향족성 수산기의 산소 원자와의 결합을 나타낸다.)

[0090] 식 (ALU-1) 중, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이며, 방향족 환상 구조를 포함하지 않는다. 상기 히드록카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 좋다. 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기 등의 탄소수 1~6의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로프로필메틸기 등의 탄소수 3~6의 환식 포화 히드록카르빌기; 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~6의 알케닐기; 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3~6의 환식 불포화 히드록카르빌기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0091] $R^{L1} \sim R^{L3}$ 중 어느 2개가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환상 구조를 형성하여도 좋다. 고리 구조의 구체적인 예로서는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0092] $R^{L1} \sim R^{L3}$ 은 산에 대한 분해성의 감도 설계에 따라서 적절하게 선택된다. 예컨대 비교적 높은 안정성을 확보한 다음에 강한 산으로 분해한다고 하는 설계라면 수소 원자가 선택되고, 비교적 높은 반응성을 이용하여 pH 변화에 대하여 고감도화 및 잔사 결합의 억제라는 설계라면 직쇄상 알킬기가 선택된다. 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기를 들 수 있고, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 이 고리를 형성하는 경우는 시클로펜틸기, 시클로헥실기를 들 수 있으며, 보다 바람직하게는 최적의 산 탈리 성능을 갖는 메틸기이다.

[0093] 식 (ALU-1)로 구성되는 아세탈 구조로서, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 사이의 탄소는 2급인 것이 폴리머의 안정성 및 산과의 반응성이라는 관점에서 바람직하다. $R^{L1} \sim R^{L3}$ 사이의 탄소가 2급이면, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 사이의 탄소가 1급인 경우와 비교하여, 반응성이 적당하며 안정성이 좋고, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 사이의 탄소가 3급인 경우와 비교하여, 반응성이 좋으며 반응 콘트라스트가 향상된다.

[0094] R^{L4} 는 수소 원자, 할로젠 원자, 니트로기 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이다. 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

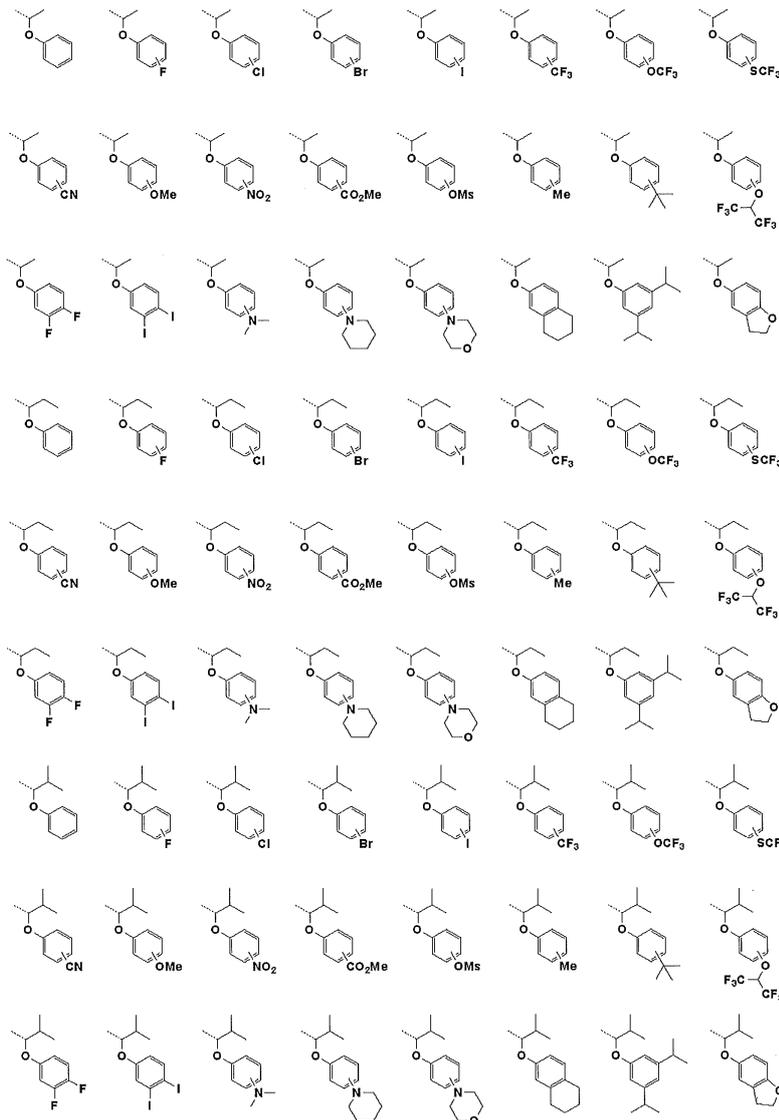
[0095] 상기 히드록카르빌기의 구체예로서는 상기 $R^{L1} \sim R^{L3}$ 에서 예로 든 것과 같은 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 상기 히드록카르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드록카르빌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가

산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 알콕시기, 티오알콕시기, 할불소알킬기, 할불소알콕시기, 할불소티오알콕시기, 시아노기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산무수물, 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

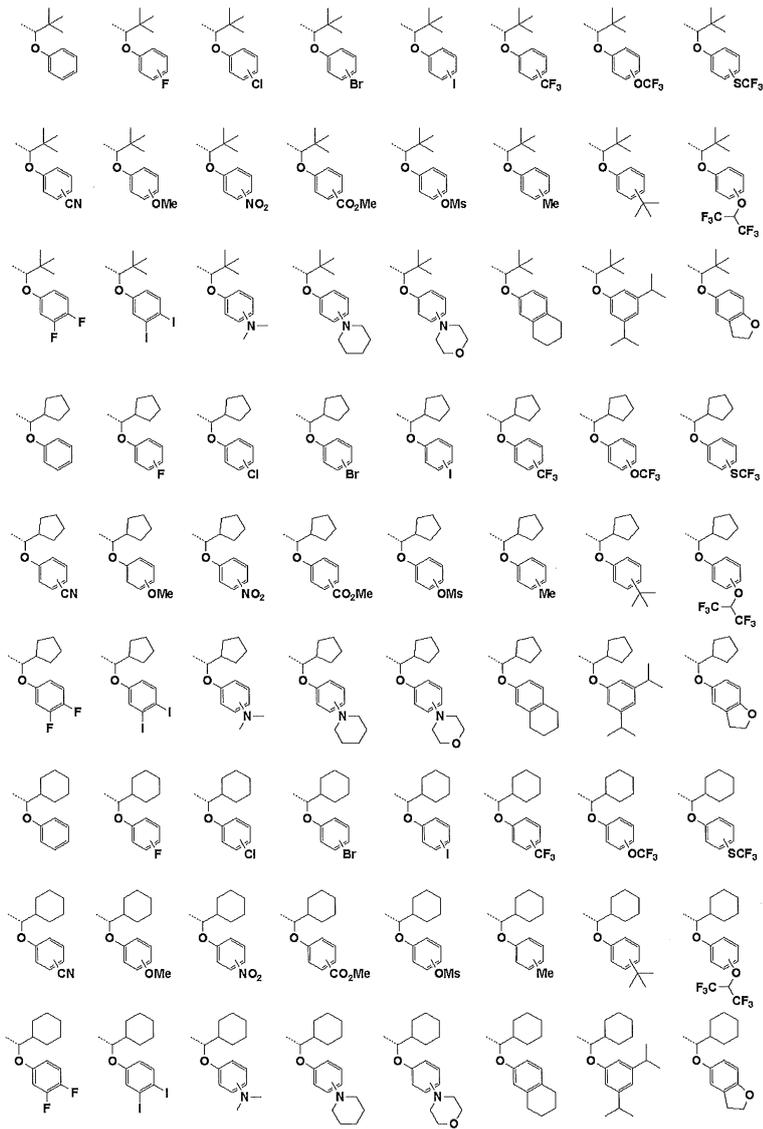
[0096] 식 (ALU-1) 중, n1은 0 또는 1의 정수이다. n1=0인 경우는 벤젠환, n1=1인 경우는 나프탈렌환을 나타내지만, 원료 조달의 용이성, 탈보호 후의 분해물의 알칼리 현상액에 대한 용해성이라는 관점에서, n1=0의 벤젠환인 것이 바람직하다.

[0097] 식 (ALU-1) 중, n2는 n1=0인 경우는 0~5의 정수이고, n1=1인 경우는 0~7의 정수이다.

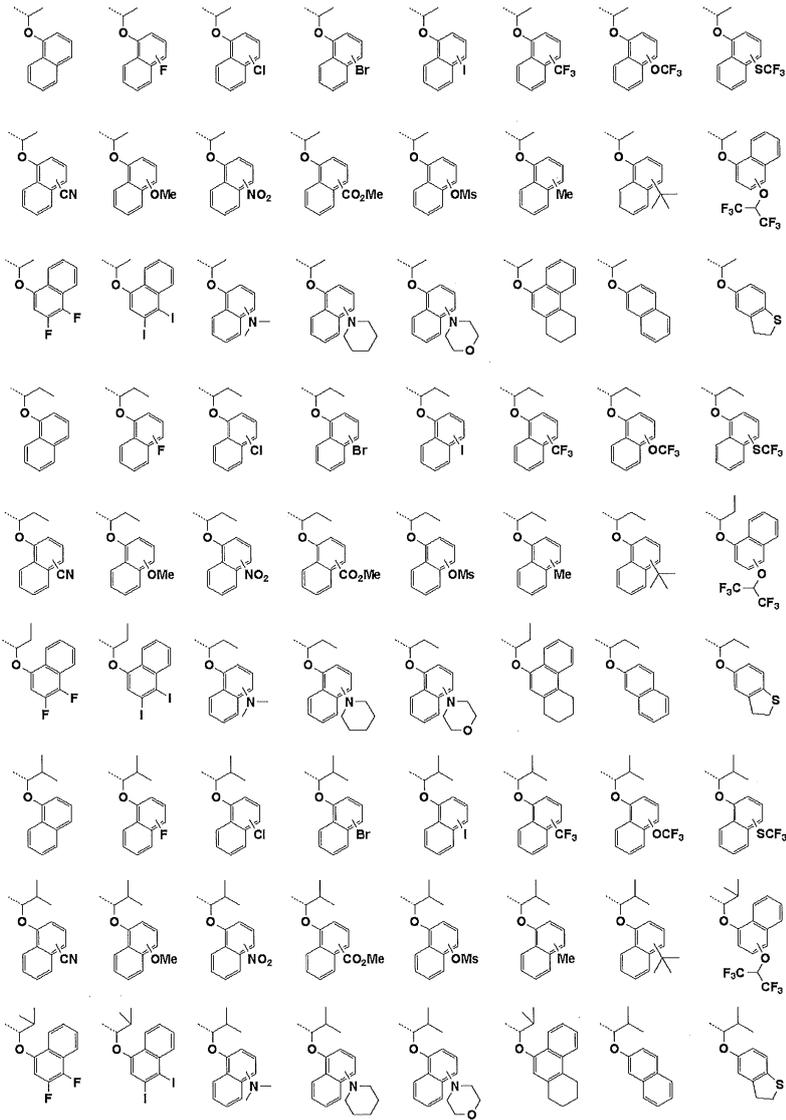
[0098] 식 (ALU-1)의 구체적인 예로서는 하기의 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 파선은 폴리머의 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 단위의 방향족성 수산기의 산소 원자와의 결합을 나타낸다.



[0099]



[0100]



[0101]

도 좋다. X^2 는 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 및 카바메이트 결합 중 어느 하나이다. R^B 는 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 탄소수 1~20의 히드록시카르비기는 분기상, 분기상, 환상의 탄소수 1~20의 히드록시카르비기이다. n_1 은 상기와 같다. n_3 은 $n_1=0$ 인 경우는 0~4의 정수이고, $n_1=1$ 인 경우는 0~6의 정수이다. n_4 는 1~3의 정수이다. 단, $n_1=0$ 인 경우는 $n_3+n_4 \leq 5$, $n_1=1$ 인 경우는 $n_3+n_4 \leq 7$ 이다. 파선은 상기 식 (ALU-1)과의 결합을 나타낸다.)

[0107] 상기 식 (A1) 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0108] 상기 식 (A1) 중, X^1 은 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.

[0109] 상기 식 (A1) 중, A^1 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록시카르비렌기이며, 상기 포화 히드록시카르비렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. 상기 포화 히드록시카르비렌기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메틸렌기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 이들의 구조 이성체 등의 탄소수 1~10의 알칸디일기; 시클로프로판디일기, 시클로부탄디일기, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기 등의 탄소수 3~10의 환식 포화 히드록시카르비렌기; 이들을 조합하여 얻어지는 것 등을 들 수 있다.

[0110] 상기 식 (A1) 중, X^2 는 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 및 카바메이트 결합 중 어느 하나이다. 이들 중에서 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합인 것이 바람직하고, 단일 결합, 에스테르 결합인 것이 더욱 바람직하다.

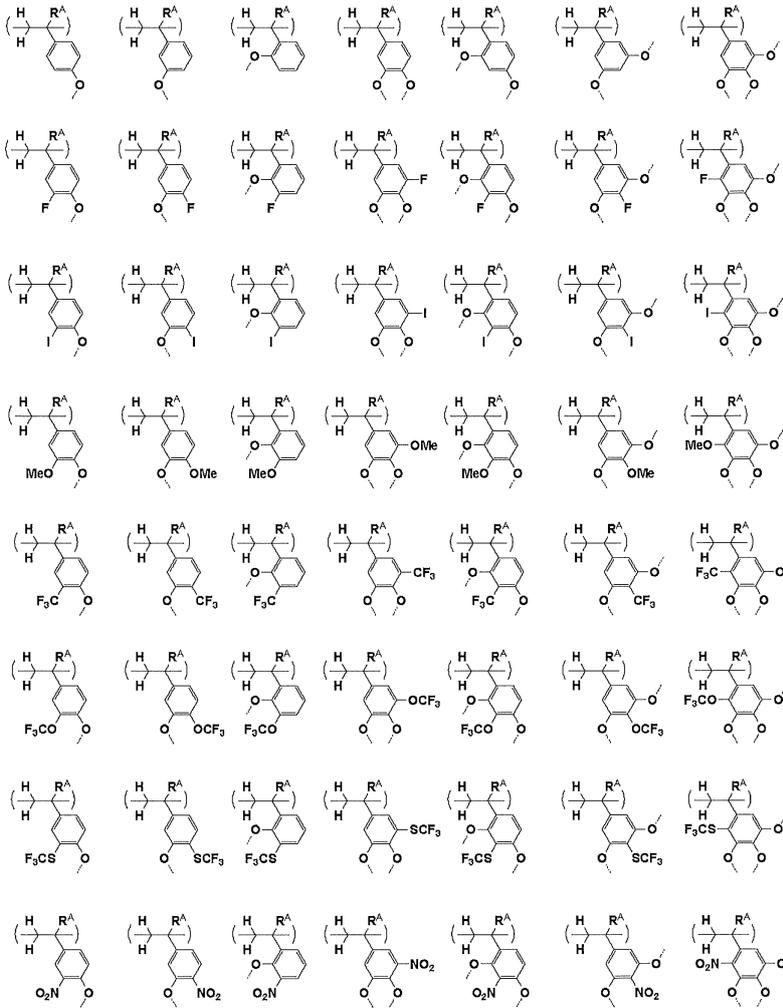
[0111] 상기 식 (A1) 중, R^B 는 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 탄소수 1~20의 히드록시카르비기이다. 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 탄소수 3~20의 환식 포화 히드록시카르비기; 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~20의 알케닐기; 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3~20의 환식 불포화 히드록시카르비기; 페닐기, 나프틸기 등의 탄소수 6~20의 아릴기; 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등의 탄소수 7~20의 아릴킬기; 이들을 조합하여 얻어지는 것 등을 들 수 있다. 이들 중, 바람직하게는 아릴기이다. 또한, 상기 히드록시카르비기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드록시카르비기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 시아노기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술폰환, 카르복실산무수물, 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0112] 상기 식 (A1) 중, n_1 은 0 또는 1의 정수이다.

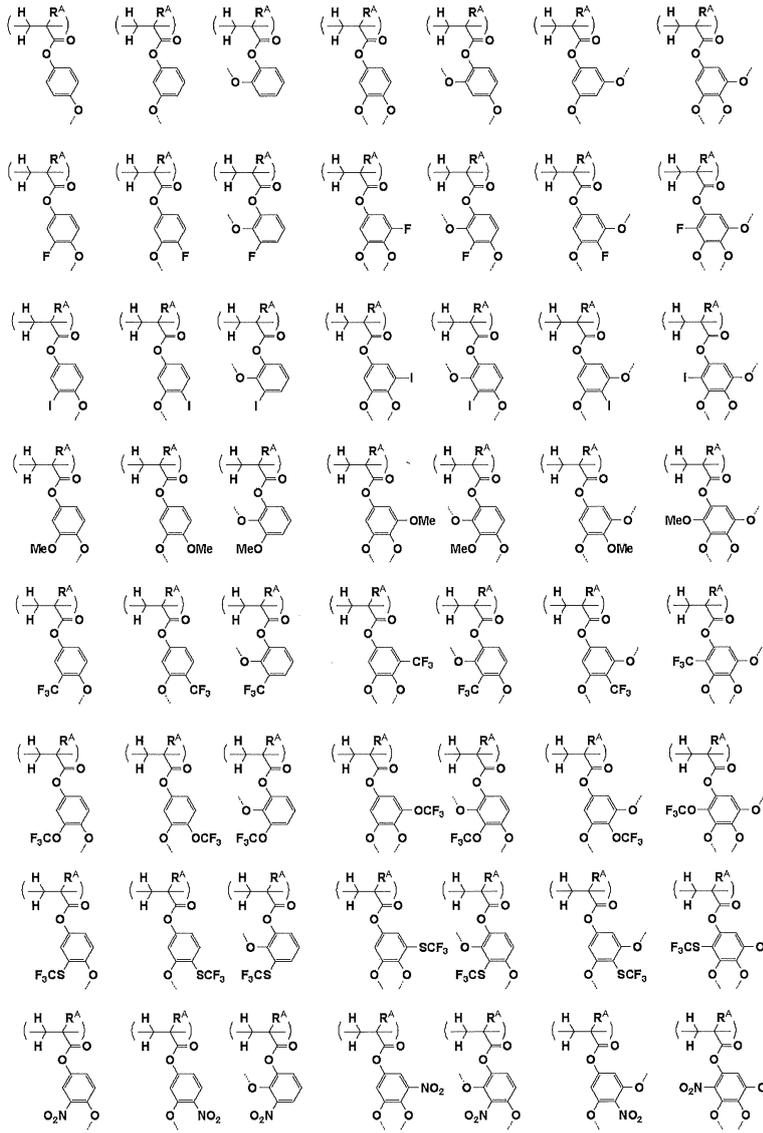
[0113] 상기 식 (A1) 중, n_3 은 $n_1=0$ 인 경우는 0~4의 정수이고, $n_1=1$ 인 경우는 0~6의 정수이다.

[0114] 상기 식 (A1) 중, n_4 는 1~3의 정수이다. 단, $n_1=0$ 인 경우는 $n_3+n_4 \leq 5$, $n_1=1$ 인 경우는 $n_3+n_4 \leq 7$ 이다.

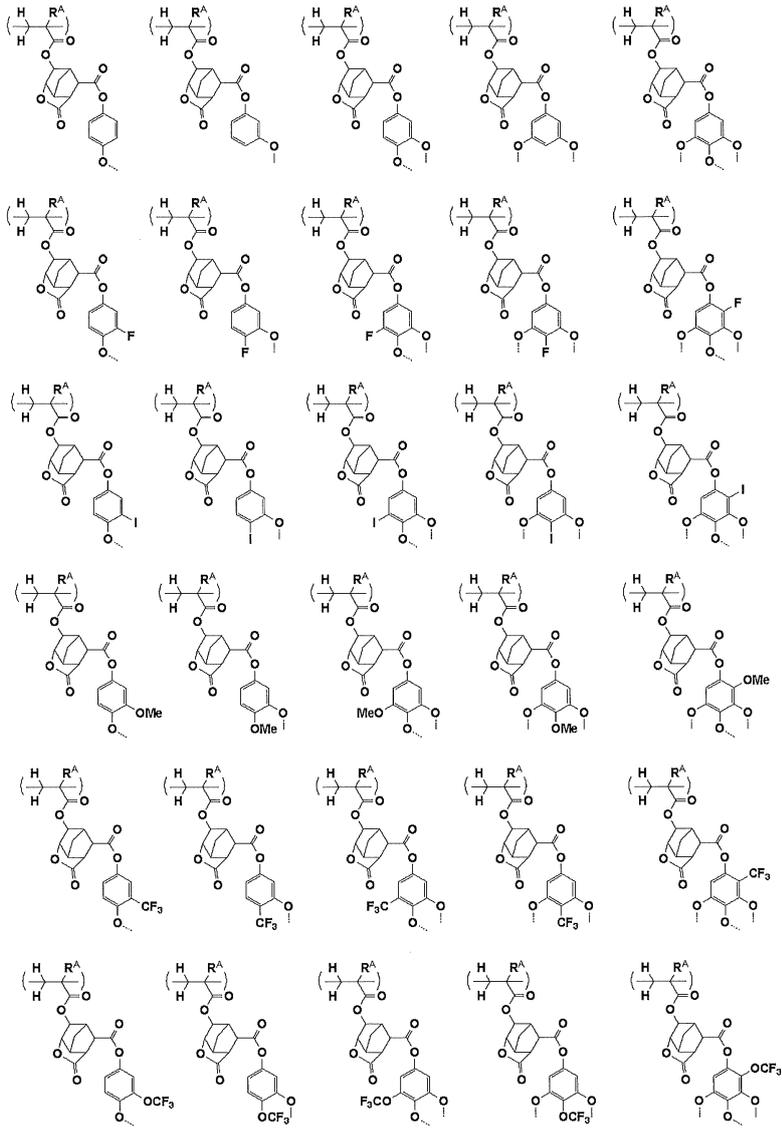
[0115] 식 (A1)의 구체적인 예로서는 하기의 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 파선은 상기 식 (ALU-1)과의 결합을 나타낸다.



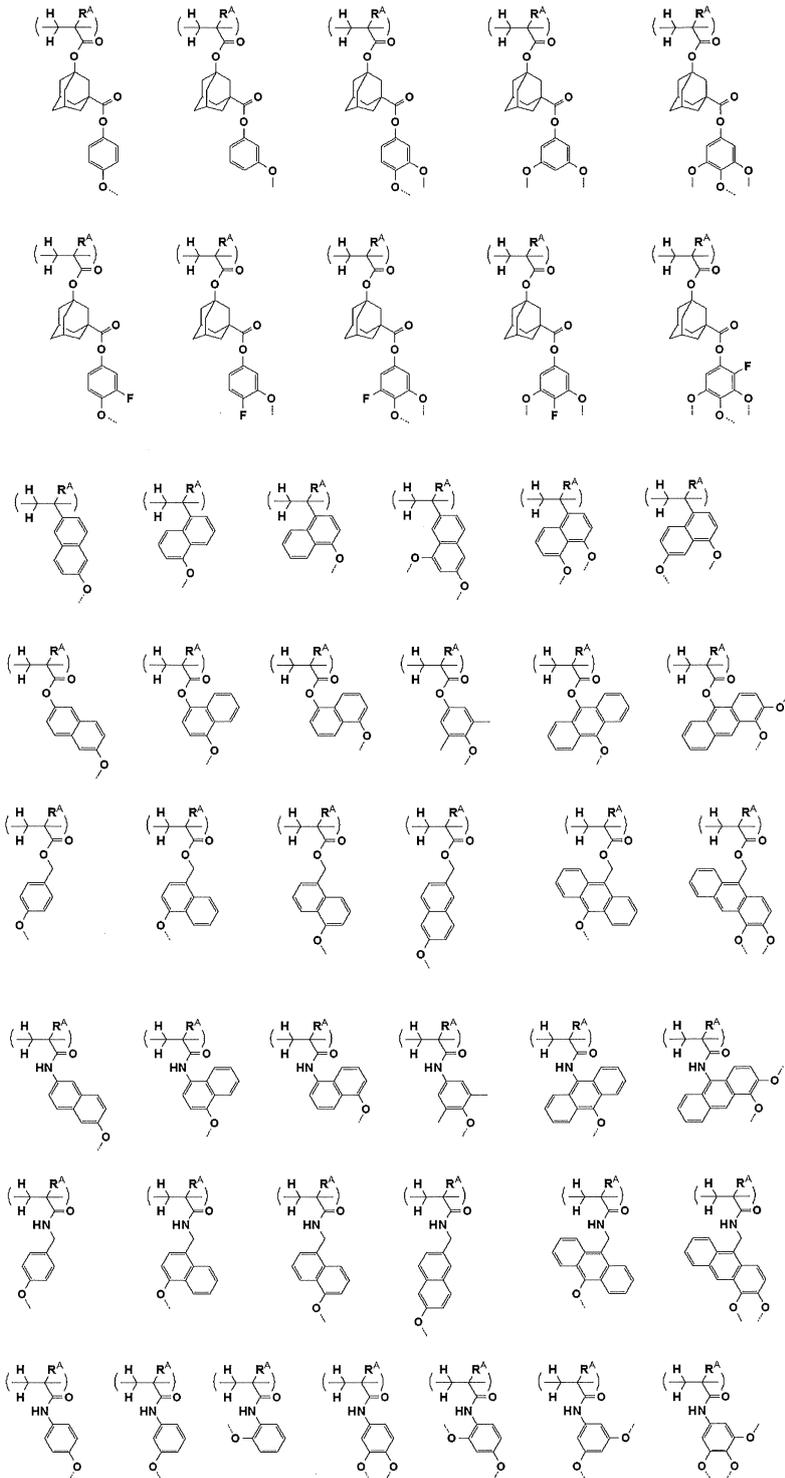
[0116]



[0117]



[0118]



[0119]

[0120]

[0121]

[0122]

[0123]

폴리머를 중합 후에 아세탈형 산불안정기에 의해서 보호하는 방법은, 비닐에테르와 산 촉매에 의한 방법이나, 할로알콕시기를 갖는 아세탈화제를 염기와 함께 이용하는 방법 등이 알려져 있으며, 여기서는 어느 방법이나 이용할 수 있다.

예컨대 비닐에테르와 산 촉매에 의한 방법의 경우, 반응 시에 사용하는 산 촉매로서는 메탄술폰산, 트리플루오로아세트산, 옥살산, 메탄술폰산피리딘염 등을 예시할 수 있다. 반응 온도는 바람직하게는 5°C~30°C이며, 반응 시간은 0.2~10시간, 바람직하게는 0.5~6시간이다.

또한, 할로알콕시기를 갖는 아세탈화제를 염기와 함께 이용하는 방법으로서, 할로알콕시기를 갖는 아세탈화제를, 트리에틸아민 등의 염기성 화합물의 존재 하에 적하해 나가는 방법이다. 이때의 반응 온도는 -20~50°C, 반응 시간은 0.2~10시간, 바람직하게는 0.5~6시간이다.

[0124] 단, 할로알콕시기를 갖는 아세탈화제를 염기와 함께 이용하는 방법에서는, 염산 등의 부식성 강산이 발생하여, 금속제의 제조 포트나 배관을 부식시켜, 반도체 제품에 있어서 결함 요인이 되는 메탈 성분의 오염 우려가 있으며, 특히 첨단 세대에서는 레지스트 조성물에서 이용되는 원재료의 메탈 불순물은 10 ppb 이하가 요구되기 때문에, 바람직하게는 비닐에테르와 산 촉매에 의한 방법이다.

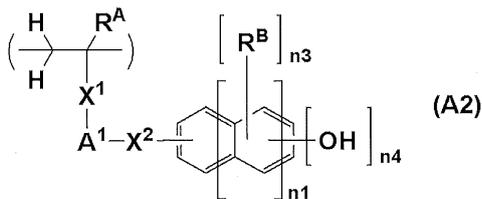
[0125] 상기 아세탈형 산불안정기로 보호된 반복 단위는, 후술하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 내에 포함되는 폴리머의 전체 반복 단위 중, 10~40 몰%의 범위에서 도입되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~35 몰%, 더욱 바람직하게는 20~30 몰%이다.

[0126] 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물의 설계로서, 본 발명에 나타내는 아세탈기로 보호된 산불안정기를 갖는 폴리머 외에, 공지된 제3급 알킬기, tert-부톡시카르보닐기로 보호된 산불안정기를 갖는 폴리머와 혼합할 수도 있지만, 본 발명에서의 효과를 발휘하기 위해서는, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 내에 포함되는 전체 폴리머 중, 본 발명에 나타내는 아세탈기로 보호된 산불안정기를 갖는 폴리머의 비율이 30% 이상인 것이 바람직하다.

[0127] 본 발명의 폴리머에 포함되는 아세탈형 산불안정기는, 전자선 묘화 시에 있어서의 후방 산란의 영향을 억제하는 효과도 있기 때문에, 50 μC 이상, 바람직하게는 80 μC 이상, 보다 바람직하게는 100 μC 이상의 감도 영역에서 패턴 형상이 역테이퍼로 되지 않고서 직사각형 성능을 발휘한다.

[0128] 본 발명의 폴리머는, 방향족성 수산기를 (ALU-1)로 보호된 반복 단위 A1에 더하여, 페놀성 히드록시기 함유의 반복 단위 A2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0129] 반복 단위 A2는 하기 식 (A2)로 표시되는 것이다. 이러한 반복 단위를 갖는 폴리머라면, 적절한 알칼리 현상액 용해 속도를 확보할 수 있다.

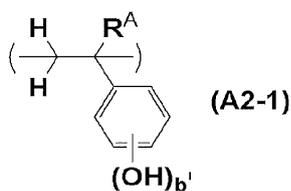


[0130]

[0131] (식 (A2) 중, R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. X¹은 단일 결합, *(C(=O)-O- 또는 *(C(=O)-NH-이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. A¹은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌렌기이며, 상기 포화 히드رو카르빌렌기를 구성하는 -CH₂-의 일부가 -O-로 치환되어 있어도 좋다. X²는 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 및 카바메이트 결합 중 어느 하나이다. R^B는 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 탄소수 1~20의 히드رو카르빌기이다. n1은 상기와 같다. n3은 n1=0인 경우는 0~4의 정수이고, n1=1인 경우는 0~6의 정수이다. n4는 1~3의 정수이다. 단, n1=0인 경우는 n3+n4≤5, n1=1인 경우는 n3+n4≤7이다.)

[0132] 식 (A2) 중, R^A, X¹, X², A¹, R^B, n1, n3, n4는 상기와 같다.

[0133] X¹ 및 A¹이 함께 단일 결합인 경우, 반복 단위 A2의 바람직한 예로서는 3-히드록시스티렌, 4-히드록시스티렌, 5-히드록시-2-비닐나프탈렌, 6-히드록시-2-비닐나프탈렌 등에 유래하는 단위를 들 수 있다. 이들 중, 보다 바람직하게는 하기 식 (A2-1)로 표시되는 반복 단위 등이다.



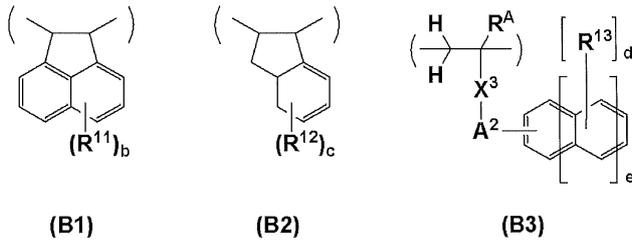
[0134]

[0135] (식 (A2-1) 중, R^A 는 상기와 같다. b'는 1~3의 정수이다.)

[0136] X^1 이 단일 결합 이외인 경우, 반복 단위 A2의 바람직한 예로서는 상기 식 (A1)에서의 파선부가 수소 원자로 된 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0137] 반복 단위 A2는, 폴리머의 전체 반복 단위 중, 30~90 몰%의 범위에서 도입되는 것이 바람직하고, 40~85 몰%의 범위에서 도입되는 것이 바람직하다. 단, 후술하는 폴리머에 보다 높은 예칭 내성을 부여하는 식 (B1)로 표시되는 반복 단위 B1 및 식 (B2)로 표시되는 반복 단위 B2 중 적어도 1종 이상을 포함하고, 그 단위가 치환기로서 페놀성 히드록시기를 갖는 경우에는, 그 비율도 더하여 상기 범위 내로 되는 것이 바람직하다. 반복 단위 A2는 1종 단독으로 사용하여도 좋고 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0138] 상기 폴리머는, 하기 식 (B1)로 표시되는 반복 단위 B1, 하기 식 (B2)로 표시되는 반복 단위 B2 및 하기 식 (B3)으로 표시되는 반복 단위 B3에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 것이 바람직하다.



[0139]

[0140] (식 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. b 및 c는 각각 독립적으로 0~4의 정수이다. d는 0~5의 정수이다. e는 0~2의 정수이다. X^3 은 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. A^2 는 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌렌기이며, 상기 포화 히드رو카르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 히드록시기, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드رو카르빌기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드رو카르빌옥시기이다. R^{13} 은 아세틸기, 탄소수 1~20의 포화 히드رو카르빌기, 탄소수 1~20의 포화 히드رو카르빌옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드رو카르빌옥시히드رو카르빌기, 탄소수 2~20의 포화 히드رو카르빌티오히드رو카르빌기, 할로젠 원자, 니트로기 또는 시아노기이며, e가 1 또는 2인 경우는 히드록시기라도 좋다.)

[0141] 식 (B1) 및 (B2) 중, b 및 c는 각각 독립적으로 0~4의 정수이다.

[0142] 식 (B1) 및 (B2) 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 히드록시기, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드رو카르빌기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드رو카르빌옥시기이다. 상기 포화 히드رو카르빌기, 포화 히드رو카르빌옥시기 및 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. b가 2 이상일 때, 각 R^{11} 은 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다. c가 2 이상일 때, 각 R^{12} 은 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다.

[0143] 식 (B3) 중, R^A 는 상기와 같다. d는 0~5의 정수이다. e는 0~2의 정수이다.

[0144] 식 (B3) 중, R^{13} 은 아세틸기, 탄소수 1~20의 포화 히드رو카르빌기, 탄소수 1~20의 포화 히드رو카르빌옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드رو카르빌옥시히드رو카르빌기, 탄소수 2~20의 포화 히드رو카르빌티오히드رو카르빌기, 할로젠 원자, 니트로기 또는 시아노기이며, e가 1 또는 2인 경우는 히드록시기라도 좋다. 상기 포화 히드رو카르빌기, 포화 히드رو카르빌옥시기, 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 포화 히드رو카르빌옥시히드رو카르빌기 및 포화 히드رو카르빌티오히드رو카르빌기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. d가 2 이상일 때, 각 R^{13} 은 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다.

[0145] 식 (B3) 중, X^3 은 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.

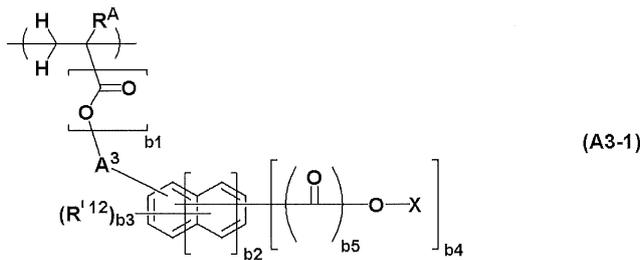
[0146] 식 (B3) 중, A^2 는 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록아르빌렌기이며, 상기 포화 히드록아르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. 상기 포화 히드록아르빌렌기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 식 (A1)에서의 A^1 의 설명에서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0147] 반복 단위 B1~B3을 사용한 경우에는, 방향환이 갖는 에칭 내성에 더하여, 주쇄에 고리 구조가 더해짐에 따른, 에칭이나 패턴 검사 시의 EB 조사 내성을 높인다고 하는 효과를 얻을 수 있다.

[0148] 반복 단위 B1~B3은, 에칭 내성을 향상시킨다고 하는 효과를 얻기 위해서, 폴리머의 전체 반복 단위 중, 5 몰% 이상 도입되는 것이 바람직하다. 또한, 반복 단위 B1~B3은, 폴리머를 구성하는 전체 반복 단위 중, 25 몰% 이하 도입되는 것이 바람직하고, 20 몰% 이하 도입되는 것이 보다 바람직하다. 작용기를 갖지 않는 경우나, 작용기가 히드록시기 이외인 경우의 도입량이 25 몰% 이하이면, 현상 결합이 일어날 우려가 없기 때문에 바람직하다. 반복 단위 B1~B3은 1종 단독으로 사용하여도 좋고 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0149] 상기 폴리머의 전체 반복 단위 중, 반복 단위 A2 및 반복 단위 B1~B3에서 선택되는 적어도 1종의 함유량은, 50 몰% 이상이 바람직하고, 60 몰% 이상이 더욱 바람직하다.

[0150] 본 발명의 폴리머는 하기 식 (A3-1) 및/또는 하기 식 (A3-2)로 표시되는 반복 단위를 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 폴리머는, 반복 단위 A1, 반복 단위 A2, 하기 식 (A3-1)로 표시되는 반복 단위 A3-1 및 하기 식 (A3-2)로 표시되는 반복 단위 A3-2를 포함하는 폴리머라도 좋고, 반복 단위 A1 및 반복 단위 A2를 포함하는 폴리머와, 반복 단위 A1 및 반복 단위 A3-1을 포함하는 폴리머 및/또는 반복 단위 A1 및 반복 단위 A3-2를 포함하는 폴리머를 포함하는 것이라도 좋다.



[0151]

[0152] (식 (A3-1) 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. b_1 은 0 또는 1이다. b_2 는 0~2의 정수이다. b_3 은 $0 \leq b_3 \leq 5+2b_2-b_4$ 를 만족하는 정수이다. b_4 는 1~3의 정수이다. b_5 는 0 또는 1이다. R'^{12} 는 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌옥시기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기이다. A^3 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록아르빌렌기이며, 상기 포화 히드록아르빌렌기의 $-CH_2-$ 가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. X 는 b_4 가 1일 때는 산불안정기이고, b_4 가 2 이상일 때는 수소 원자 또는 산불안정기이지만, 적어도 하나는 산불안정기이다.)

[0153] 식 (A3-1) 중, R^A 는 상기와 같다. b_1 은 0 또는 1이다. b_2 는 0~2의 정수이며, 0인 경우는 벤젠 골격을, 1인 경우는 나프탈렌 골격을, 2인 경우는 안트라센 골격을 각각 나타낸다. b_3 은 $0 \leq b_3 \leq 5+2b_2-b_4$ 를 만족하는 정수이다. b_4 는 1~3의 정수이다. b_5 는 0 또는 1이다. b_2 가 0인 경우, 바람직하게는 b_3 은 0~3의 정수이며, b_4 는 1~3의 정수이고, b_2 가 1 또는 2인 경우, 바람직하게는 b_3 은 0~4의 정수이며, b_4 는 1~3의 정수이다.

[0154] 식 (A3-1) 중, R'^{12} 는 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌옥시기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기이다. 상기 포화 히드록아르빌기, 포화 히드록아르빌옥시기 및 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기의 포화 히드록아르빌부는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 이들을 조합하여 얻어지는 것 등을 들 수 있다. 탄소수가 상한 이하이면, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 양호하다. b_3 이 2 이상일 때, 각 R'^{12} 는

서로 동일하더라도 다르더라도 좋다.

[0155] 식 (A3-1) 중, A³은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌렌기이며, 상기 포화 히드رو카르빌렌기의 -CH₂-가 -O-로 치환되어 있어도 좋다. 상기 포화 히드رو카르빌렌기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메틸렌기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 이들의 구조 이성체 등의 알칸디일기; 시클로프로판디일기, 시클로부탄디일기, 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기 등의 환식 포화 히드رو카르빌렌기; 이들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다. 상기 포화 히드رو카르빌렌기가 에테르 결합을 포함하는 경우에는, 식 (A3-1)에서의 b1이 1일 때는 에스테르 산소 원자에 대하여 α 위치의 탄소 원자와 β 위치의 탄소 원자 사이를 제외한 어느 부위에 들어가더라도 좋다. 또한, b1이 0일 때는 주쇄와 결합하는 원자가 에테르성 산소 원자로 되고, 이 에테르성 산소 원자에 대하여 α 위치의 탄소 원자와 β 위치의 탄소 원자 사이를 제외하는 어느 부위에 제2 에테르 결합이 들어가더라도 좋다. 또한, 상기 포화 히드رو카르빌렌기의 탄소수가 10 이하이면, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 충분히 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

[0156] 식 (A3-1) 중, X는 b4가 1일 때는 산불안정기이고, b4가 2 이상일 때는 수소 원자 또는 산불안정기이지만, 적어도 하나는 산불안정기이다. 즉, 반복 단위 A3-1은, 방향환에 결합한 페놀성 히드록시기의 적어도 하나가 산불안정기로 보호된 것, 혹은 방향환에 결합한 카르복시기의 적어도 하나가 산불안정기로 보호된 것이다. 이러한 산불안정기로서는, 이미 공지된 다수의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물에서 이용되어 온, 산에 의해서 탈리하여 산성기를 부여하는 것이라면 특별히 한정되지 않고서 어느 것이나 사용할 수 있다.

[0157] 상기 산불안정기로서 제3급 포화 히드رو카르빌기를 선택하면, 레지스트막 두께가 예컨대 10~100 nm가 되도록 성막되고, 45 nm 이하의 선폭을 갖는 미세 패턴을 형성한 경우에도, LER이 작은 패턴을 부여하기 때문에 바람직하다. 상기 제3급 포화 히드رو카르빌기로서는, 얻어진 중합용 모노머를 종류에 의해서 얻기 위해서, 탄소수 4~18인 것이 바람직하다. 또한, 상기 제3급 포화 히드رو카르빌기의 제3급 탄소 원자에 결합하는 기로서는, 에테르 결합이나 카르보닐기와 같은 산소 함유 작용기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~15의 포화 히드رو카르빌기를 들 수 있고, 상기 제3급 탄소 원자에 결합하는 기끼리 결합하여 고리를 형성하고 있어도 좋다.

[0158] 상기 제3급 탄소 원자에 결합하는 기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아다만틸기, 노르보르닐기, 테트라히드رو푸란-2-일기, 7-옥사노르보르난-2-일기, 시클로펜틸기, 2-테트라히드رو푸틸기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실기, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기, 3-옥소-1-시클로헥실기를 들 수 있다.

[0159] 또한, 이들을 치환기로서 갖는 제3급 포화 히드로카르빌기로서는, tert-부틸기, tert-펜틸기, 1-에틸-1-메틸프로필기, 1,1-디에틸프로필기, 1,1,2-트리메틸프로필기, 1-아다만틸-1-메틸에틸기, 1-메틸-1-(2-노르보르닐)에틸기, 1-메틸-1-(테트라히드رو푸란-2-일)에틸기, 1-메틸-1-(7-옥사노르보르난-2-일)에틸기, 1-메틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-프로필시클로펜틸기, 1-이소프로필시클로펜틸기, 1-시클로펜틸시클로펜틸기, 1-시클로헥실시클로펜틸기, 1-(2-테트라히드رو푸틸)시클로펜틸기, 1-(7-옥사노르보르난-2-일)시클로펜틸기, 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로헥실기, 1-시클로펜틸시클로헥실기, 1-시클로헥실시클로헥실기, 2-메틸-2-노르보르닐기, 2-에틸-2-노르보르닐기, 8-메틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실기, 8-에틸-8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실기, 3-메틸-3-테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기, 3-에틸-3-테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기, 2-메틸-2-아다만틸기, 2-에틸-2-아다만틸기, 1-메틸-3-옥소-1-시클로헥실기, 1-메틸-1-(테트라히드رو푸란-2-일)에틸기, 5-히드록시-2-메틸-2-아다만틸기, 5-히드록시-2-에틸-2-아다만틸기를 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0160] 또한, 상기 산불안정기로서 하기 식 (A3-1')로 표시되는 기를 들 수 있다. 식 (A3-1')로 표시되는 기는 산불안정기로서 자주 이용되며, 패턴과 기관의 계면이 비교적 직사각형인 패턴을 안정적으로 부여하는 산불안정기로서 유용한 선택지이다. X가 식 (A3-1')로 표시되는 기인 경우, 아세탈 구조가 형성된다.



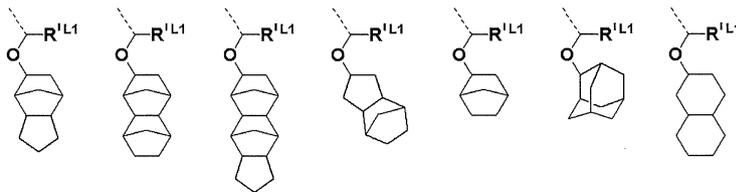
[0161]

[0162] 식 (A3-1') 중, R^{'L1}은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌기이다. R^{'L2}는 탄소수 1~30의 포화 히드رو카르빌기이다. 상기 포화 히드رو카르빌기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다.

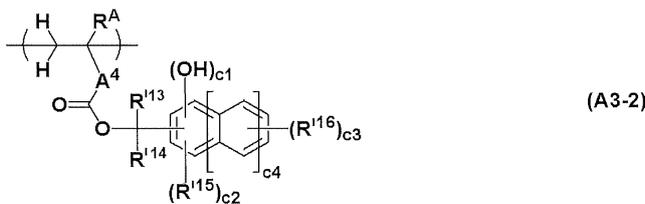
[0163] R^{'L1}은 산에 대한 분해성기의 감도 설계에 따라서 적절하게 선택된다. 예컨대 비교적 높은 안정성을 확보한 다음에 강한 산으로 분해한다고 하는 설계라면 수소 원자가 선택되고, 비교적 높은 반응성을 이용하여 pH 변화에 대하여 고감도화한다고 하는 설계라면 직쇄상 알킬기가 선택된다. 레지스트 조성물에 배합하는 산발생제나 염기성 화합물의 조합에 따라 다르기도 하지만, R^{'L2}로서 말단에 비교적 큰 알킬기가 선택되고, 분해에 의한 용해성 변화가 크게 설계되어 있는 경우에는, R^{'L1}로서는 아세탈탄소와 결합하는 탄소 원자가 제2급 탄소 원자인 것이 바람직하다. 제2급 탄소 원자에 의해서 아세탈탄소와 결합하는 R^{'L1}의 예로서는 이소프로필기, sec-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0164] 상기 아세탈기 중, 보다 높은 해상성을 얻기 위해서는, R^{'L2}는 탄소수 7~30의 다환식 알킬기인 것이 바람직하다. 또한, R^{'L2}가 다환식 알킬기인 경우, 상기 다환식 고리 구조를 구성하는 제2급 탄소 원자와 아세탈 산소의 사이에서 결합을 형성하고 있는 것이 바람직하다. 고리 구조의 제2급 탄소 원자 상에서 결합해 있는 경우, 제3급 탄소 원자 상에서 결합해 있는 경우와 비교하여, 폴리머가 안정적인 화합물로 되어, 레지스트 조성물로서 보존 안정성이 양호하게 되고, 해상력도 열화하는 일이 없다. 또한, R^{'L2}가 탄소수 1 이상의 직쇄상 알킬기를 개재한 제1급 탄소 원자 상에서 결합해 있는 경우와 비교하여도, 폴리머의 유리 전이 온도(Tg)가 양호한 것으로 되어, 현상 후의 레지스트 패턴이 베이크에 의해 형상 불량을 일으키는 일이 없다.

[0165] 식 (A3-1')로 표시되는 기의 바람직한 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또, 하기 식 중, R^{'L1}은 상기와 같다.



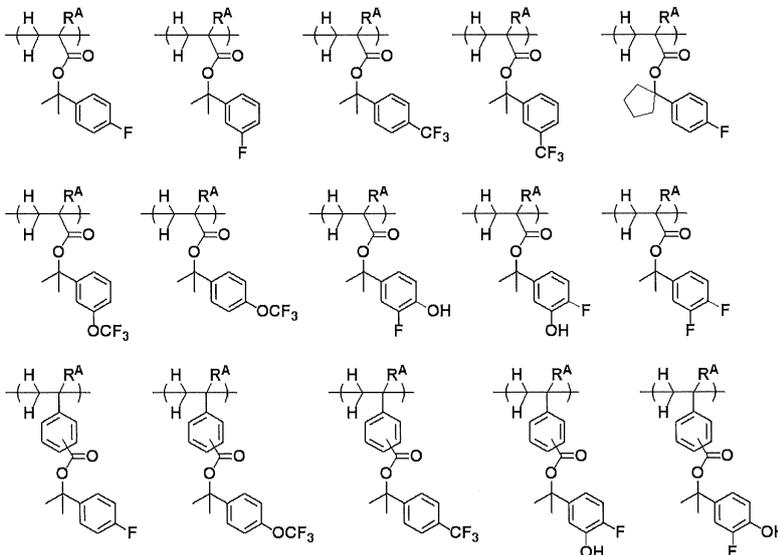
[0166] 또한, 상기 산불안정기에 의해 보호된 산성 작용기를 갖는 반복 단위로서, 하기 식 (A3-2)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 A3-2라고도 한다.)를 포함하여도 좋다. 식 (A3-2)로 표시되는 반복 단위는, 노광부의 용해 속도가 높아지기 때문에, 현상 로딩에 있어서의 선폭 변동에 대하여 양호한 성능을 부여하는 산불안정기 함유 단위로서 유용한 선택지이다.



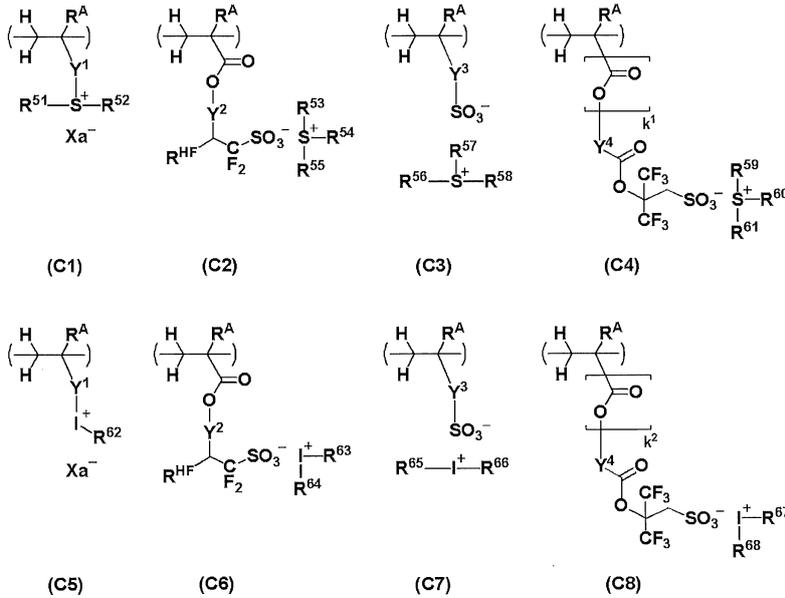
[0168] (식 (A3-2) 중, c1은 0~2의 정수이다. c2는 0~2의 정수이다. c3은 0~5의 정수이다. c4는 0~2의 정수이다. R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. A⁴는 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 *-C(=O)-O-A⁴¹-이다. A⁴¹은 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 혹은 락톤환을 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 지방족 히드رو카르빌렌기, 또는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기이다. R^{'13} 및 R^{'14}는 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드رو카르빌기이며, R^{'13}과 R^{'14}가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. R^{'15}는 각각 독립적으로 불소 원자, 탄소수 1~5의 불소화알킬기 또는 탄소수 1~5의 불소화알콕시기이다. R^{'16}은 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드رو카르빌기이다.)

[0170] 식 (A3-2) 중, c1은 0~2의 정수이다. c2는 0~2의 정수이다. c3은 0~5의 정수이다. c4는 0~2의 정수이다.

- [0171] 식 (A3-2) 중, R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.
- [0172] 식 (A3-2) 중, A⁴는 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 *-C(=O)-O-A⁴¹-이다. A⁴¹은 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 혹은 락톤환을 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 지방족 히드رو카르빌렌기, 또는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기이다.
- [0173] 식 (A3-2) 중, R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드رو카르빌기이며, R¹³과 R¹⁴가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.
- [0174] 식 (A3-2) 중, R¹⁵는 각각 독립적으로 불소 원자, 탄소수 1~5의 불소화알킬기 또는 탄소수 1~5의 불소화알콕시기이다.
- [0175] 식 (A3-2) 중, R¹⁶은 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드رو카르빌기이다.
- [0176] 반복 단위 A3-2의 바람직한 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또, 하기 식 중, R^A는 상기와 같다.



- [0177]
- [0178] 그 밖의 산불안정기로서는, 페놀성 히드록시기의 수소 원자가 -CH₂COO-(제3급 포화 히드رو카르빌기)로 치환된 것을 사용할 수도 있다. 이때 상기 제3급 포화 히드رو카르빌기에는, 상술한 페놀성 히드록시기의 보호에 이용하는 제3급 포화 히드رو카르빌기와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0179] 반복 단위 A2는, 폴리머의 전체 반복 단위 중, 4~40 몰%의 범위에서 도입되는 것이 바람직하고, 반복 단위 A3-1, A3-2는, 폴리머의 전체 반복 단위 중, 2~40 몰%의 범위에서 도입되는 것이 바람직하고, 반복 단위 A2, A3-1 및 A3-2를 합쳐서 폴리머의 전체 반복 단위 중, 8~60 몰%의 범위에서 도입되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~50 몰%, 더욱 바람직하게는 10~40 몰%이다.
- [0180] 상기 폴리머는 하기 식 (C1)~(C8) 중 어느 하나로 표시되는 반복 단위 C1~C8에서 선택되는 적어도 1종 이상을 더 포함하여도 좋다.



[0181]

[0182]

(식 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. Y^1 은 단일 결합, 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 혹은 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기, 또는 $*-O-Y^{11}-$, $*-C(=O)-O-Y^{11}-$ 혹은 $*-C(=O)-NH-Y^{11}-$ 이고, Y^{11} 은 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. Y^2 는 단일 결합 또는 $**Y^{21}-C(=O)-O-$ 이며, Y^{21} 은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드رو카르빌렌기이다. Y^3 은 단일 결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기, $*-O-Y^{31}-$, $*-C(=O)-O-Y^{31}-$ 또는 $*-C(=O)-NH-Y^{31}-$ 이다. Y^{31} 은 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~20의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이고, **는 식 중의 산소 원자와의 결합손이다. Y^4 는 단일 결합 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 히드رو카르빌렌기이다. k^1 및 k^2 는 각각 독립적으로 0 또는 1이지만, Y^4 가 단일 결합일 때, k^1 및 k^2 는 0이다. $R^{51} \sim R^{68}$ 은 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~25의 히드رو카르빌렌기이다. 또한, R^{51} 과 R^{52} 가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, R^{53} 과 R^{54} , R^{56} 과 R^{57} 및 R^{59} 와 R^{60} 이 각각 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. R^{HF} 는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. Xa^- 는 비구형성 반대 이온이다.)

[0183]

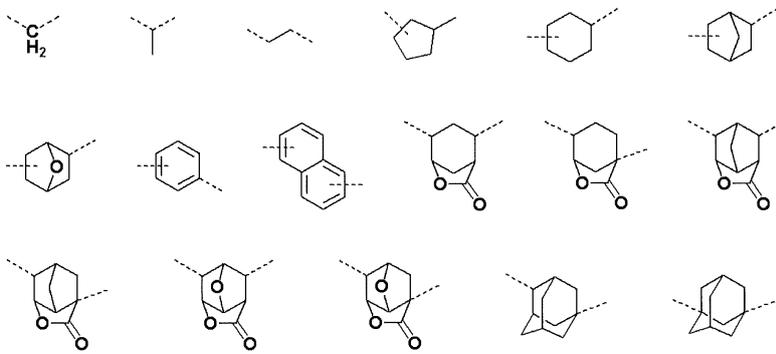
식 (C1)~(C8) 중, R^A 는 상기와 같다. Y^1 은 단일 결합, 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 혹은 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기, 또는 $*-O-Y^{11}-$, $*-C(=O)-O-Y^{11}-$ 혹은 $*-C(=O)-NH-Y^{11}-$ 이고, Y^{11} 은 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. Y^2 는 단일 결합 또는 $**Y^{21}-C(=O)-O-$ 이며, Y^{21} 은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드رو카르빌렌기이다. Y^3 은 단일 결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기, $*-O-Y^{31}-$, $*-C(=O)-O-Y^{31}-$ 또는 $*-C(=O)-NH-Y^{31}-$ 이다. Y^{31} 은 탄소수 1~6의 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~20의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이고, **는 식 중의 산소 원자와의 결합손이다. Y^4 는 단일 결합 또는 헤테로 원자를 포함하고 있

어도 좋은 탄소수 1~30의 히드록아르빌렌기이다. k^1 및 k^2 는 각각 독립적으로 0 또는 1이지만, Y^4 가 단일 결합일 때, k^1 및 k^2 는 0이다.

[0184] 식 (C4) 또는 (C8)로 표시되는 반복 단위는, 자외선, 원자외선, EB, EUV, X선, γ 선, 싱크로트론 방사선 등의 고에너지선의 조사를 받았을 때, 술폰기의 β 위치가 디플루오로메틸화된 산을 발생시키는 반복 단위이다. 상기 산은 반복 단위 A2를 포함하는 폴리머의 탈보호에 알맞은 산 강도이다. 또한, 식 (C4) 또는 (C8)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리머를 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물의 폴리머로서 이용하면, 발생 산의 이동, 확산을 적절히 제어할 수 있다.

[0185] 고에너지선의 조사에 의해 아렌술폰산을 발생시키는 광산발생제도, 아세탈기, 제3급 알킬기 또는 tert-부톡시카르보닐기로 보호된 단위를 포함하는 폴리머를 탈보호하기 위해서 상용된다. 그러나, 본 발명의 효과를 얻기 위해서 아렌술폰산 발생 단위를 베이스 폴리머의 반복 단위로서 도입하여도, 그 낮은 용제 용해성 때문에 베이스 폴리머가 용제에 용해되지 않는 경우가 있었다. 한편, 본 발명의 식 (C4) 또는 (C8)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리머는, 충분한 지용성을 가지므로, 그 제조나 취급은 용이하고, 레지스트 조성물의 조제도 용이하다.

[0186] 식 (C2) 및 (C6) 중, Y^2 가 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 인 경우, Y^{21} 로 표시되는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 히드록아르빌렌기로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0187] (식 중, 파선은 결합선이다.)

[0189] 식 (C2) 및 (C6) 중, R^{HF} 는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. 반복 단위 C2 및 C6에 있어서, R^{HF} 가 수소 원자인 경우의 구체예로서는 일본 특허공개 2010-116550호 공보에 기재된 것을 들 수 있고, R^{HF} 가 트리플루오로메틸기인 경우의 구체예로서는 일본 특허공개 2010-077404호 공보에 기재된 것을 들 수 있다. 반복 단위 C3 및 C7로서는 일본 특허공개 2012-246265호 공보나 일본 특허공개 2012-246426호 공보에 기재된 것을 들 수 있다.

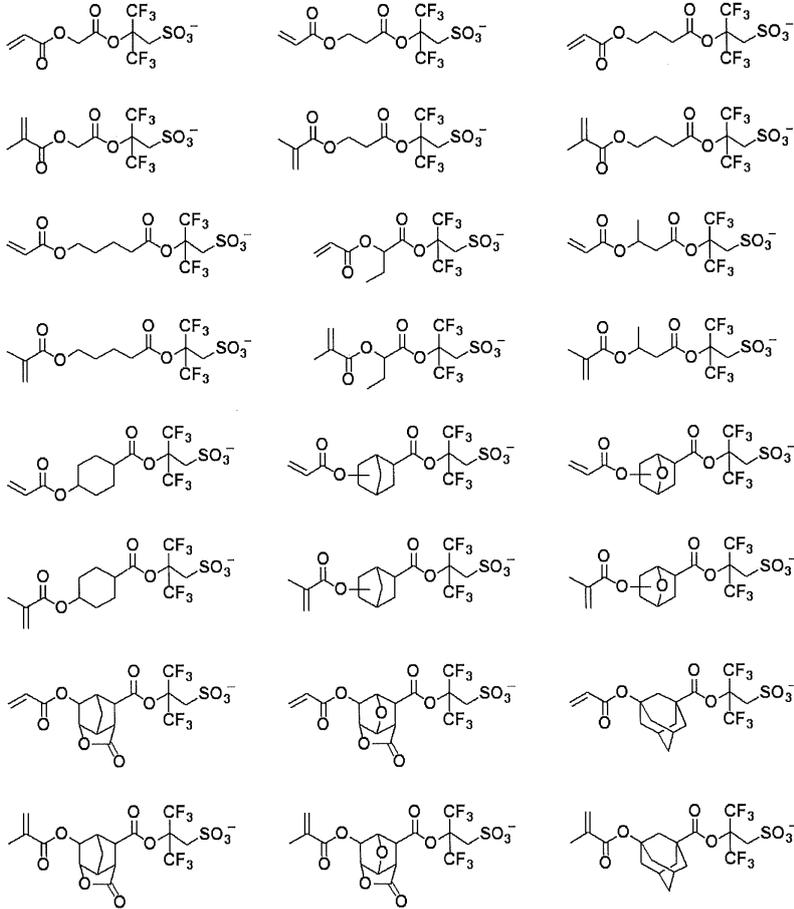
[0190] 식 (C1) 및 (C5) 중, Xa^- 는 비구형성 반대 이온이다. Xa^- 로 표시되는 비구형성 반대 이온의 예로서는 일본 특허공개 2010-113209호 공보나 일본 특허공개 2007-145797호 공보에 기재된 것을 들 수 있다.

[0191] Y^4 로 표시되는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 히드록아르빌렌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. 그 구체예로서는 메탄디일기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기, 트리데칸-1,13-디일기, 테트라데칸-1,14-디일기, 펜타데칸-1,15-디일기, 헥사데칸-1,16-디일기, 헵타데칸-1,17-디일기 등의 알칸디일기; 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등의 환식 포화 히드록아르빌렌기; 페닐렌기, 메틸페닐렌기, 에틸페닐렌기, n-프로필페닐렌기, 이소프로필페닐렌기, n-부틸페닐렌기, 이소부틸페닐렌기, sec-부틸페닐렌기, tert-부틸페닐렌기, 나프틸렌기, 메틸나프틸렌기, 에틸나프틸렌기, n-프로필나프틸렌기, 이소프로필나프틸렌기, n-부틸나프틸렌기, 이소부틸나프틸렌기, sec-부틸나프틸렌기, tert-부틸나프틸렌기 등의 아릴렌기; 이들을 조합하여 얻어지는 기 등을 들 수 있다.

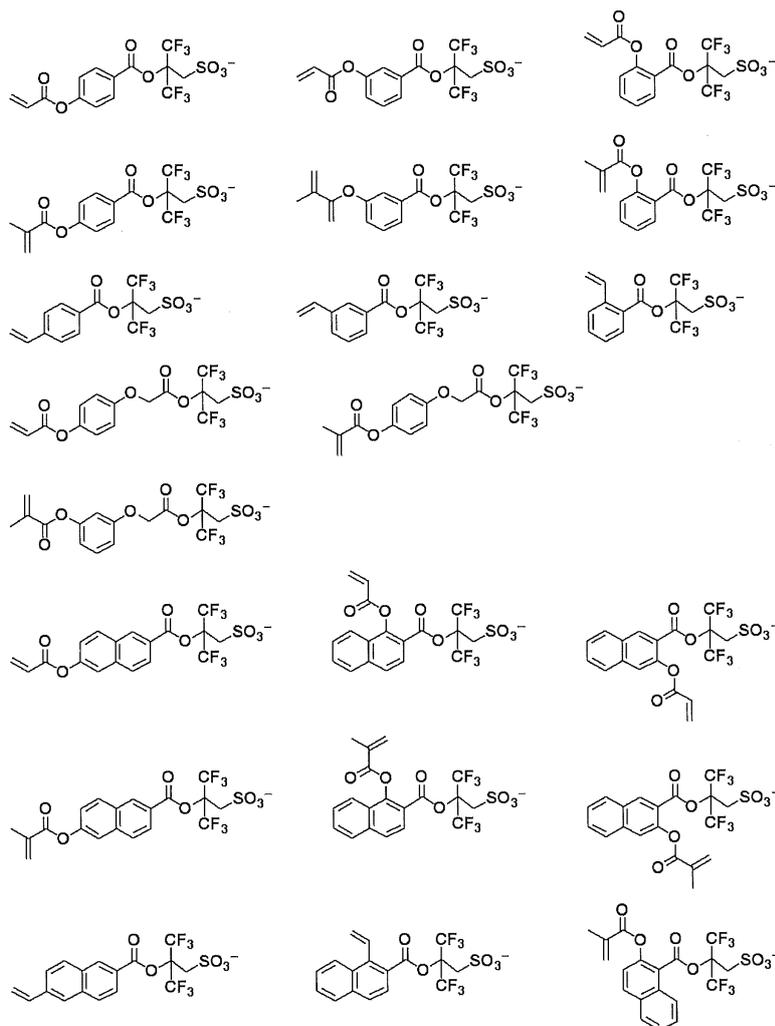
[0192] 또한, 상기 히드록아르빌렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드록아르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기,

시아노기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술포산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 형성하여도 좋다.

[0193] 반복 단위 C4 및 C8을 부여하는 모노머의 음이온의 바람직한 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0194]



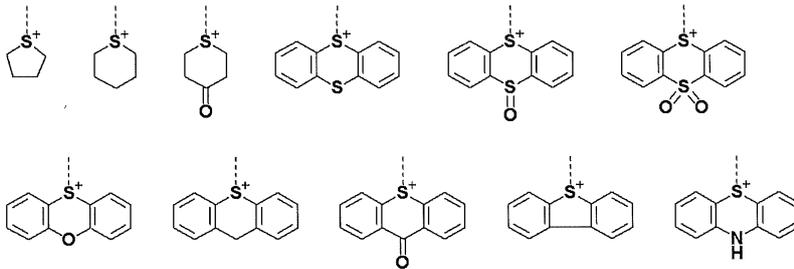
[0195]

[0196] 식 (C1)~(C8) 중, R⁵¹~R⁶⁸은 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~25의 히드록카르빌기이다.

[0197] 상기 할로겐 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0198] 상기 탄소수 1~25의 히드록카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-펜틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1~25의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기, 노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 아다만틸기, 아다만틸메틸기 등의 탄소수 3~25의 환식 포화 히드록카르빌기; 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등의 탄소수 6~25의 아릴기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 히드록카르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로겐 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드록카르빌기의 탄소-탄소 결합 사이에 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0199] 또한, R⁵³과 R⁵⁴, R⁵⁶과 R⁵⁷ 및 R⁵⁹와 R⁶⁰이 각각 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 이때 형성되는 고리로서는 이하에 나타내는 것 등을 들 수 있다.



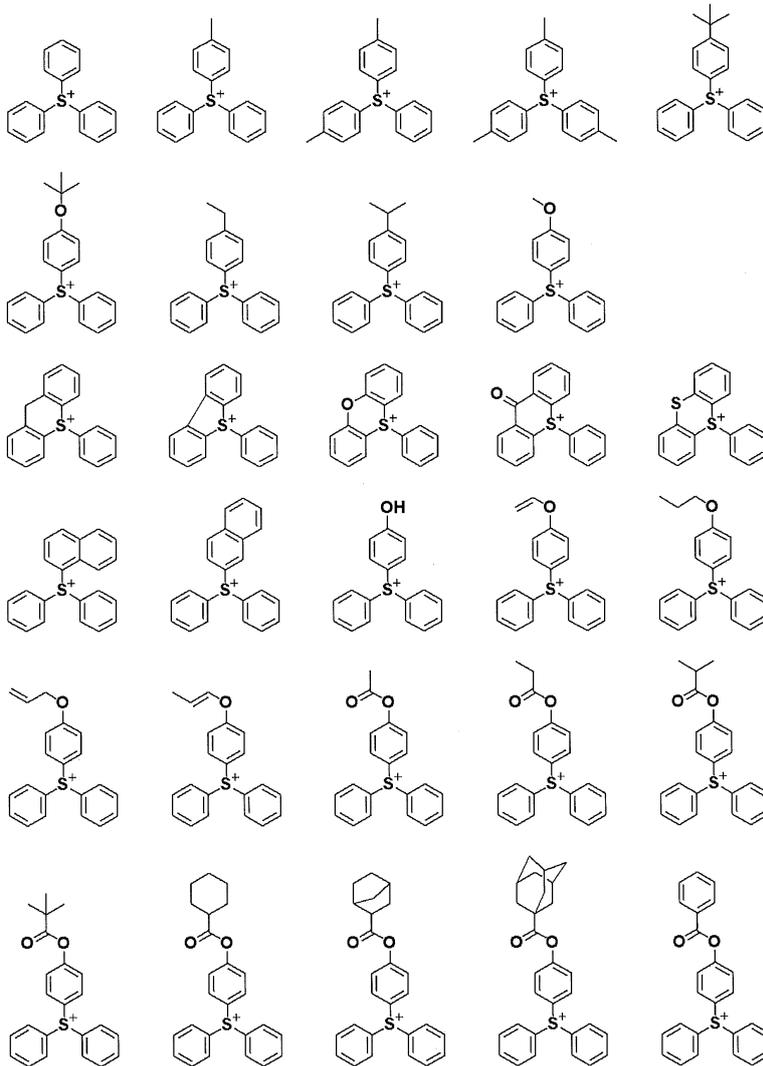
[0200]

[0201]

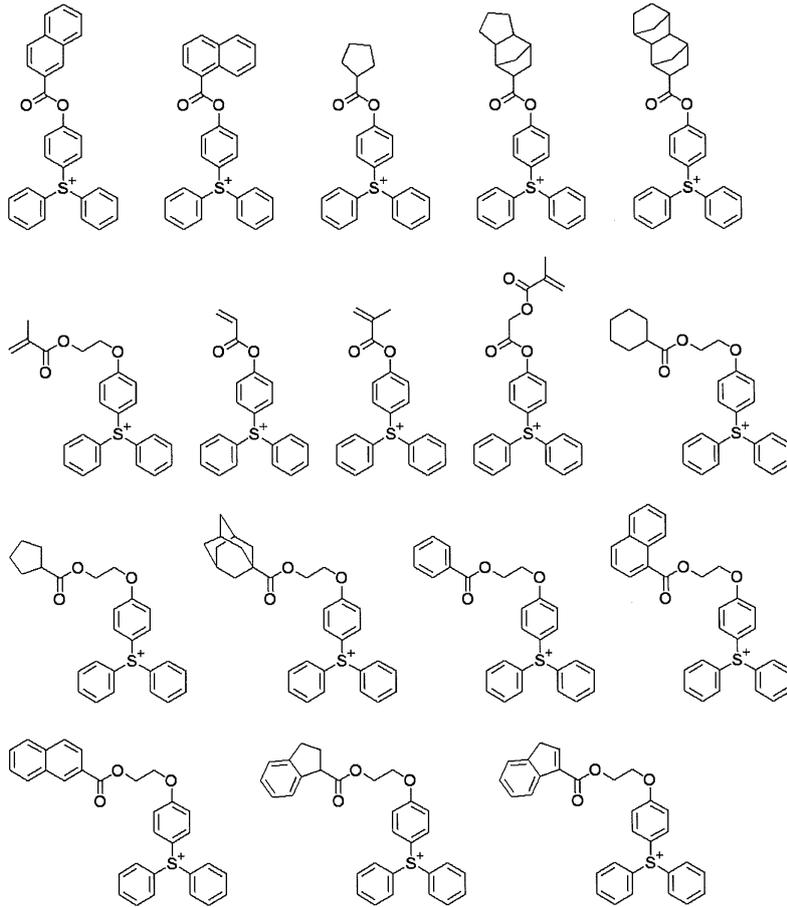
(식 중, 파선은 결합순이다.)

[0202]

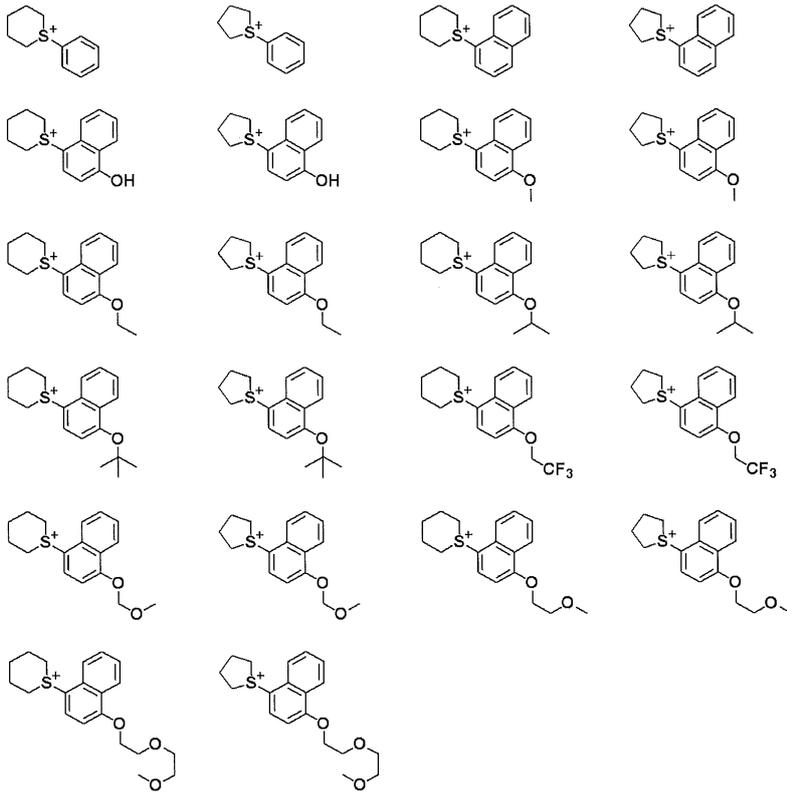
식 (C2)~(C4) 중, 술포늄 양이온의 구체적인 구조로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



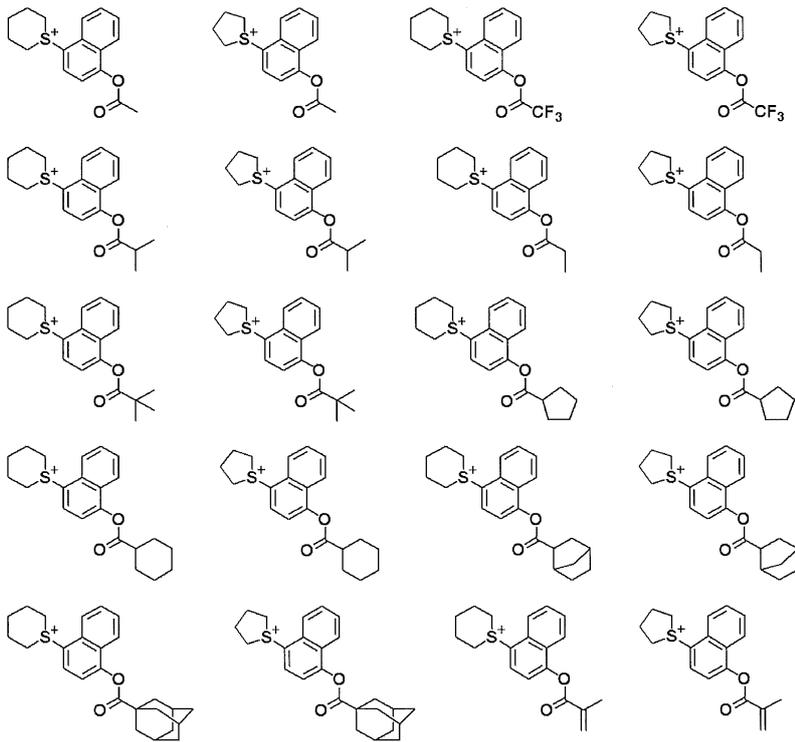
[0203]



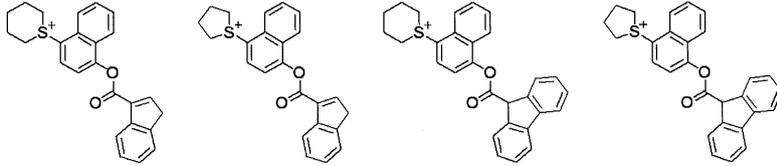
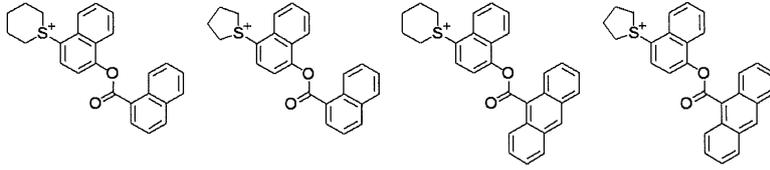
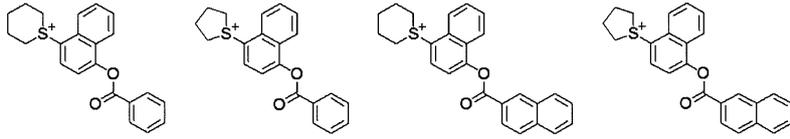
[0204]



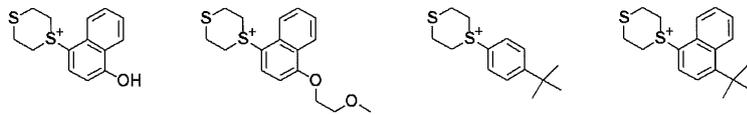
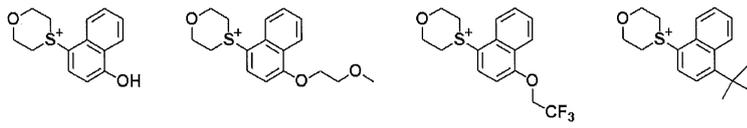
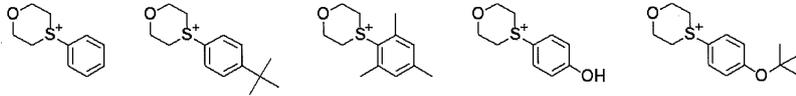
[0207]



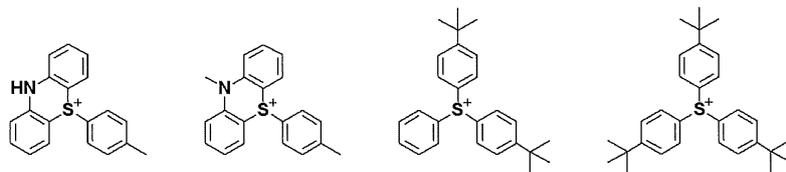
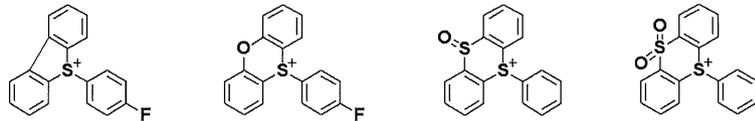
[0208]



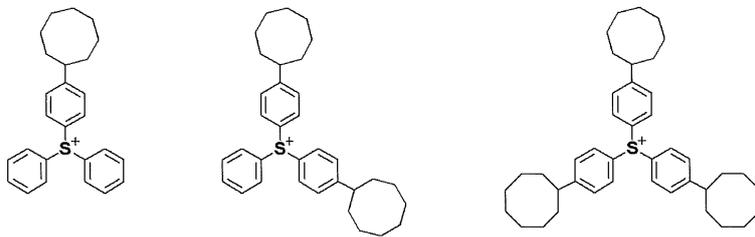
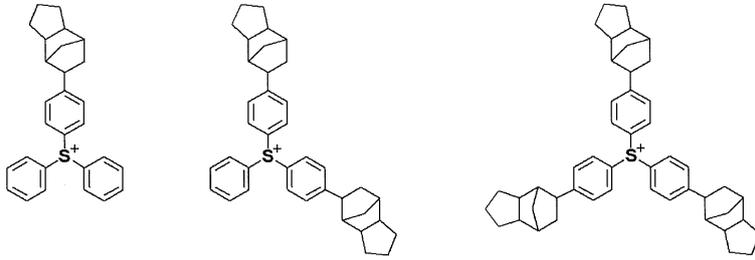
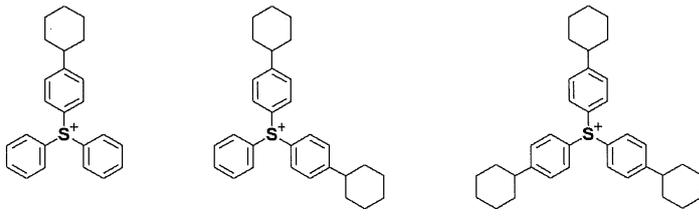
[0209]



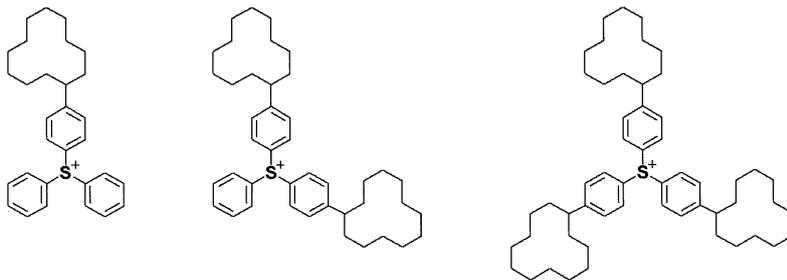
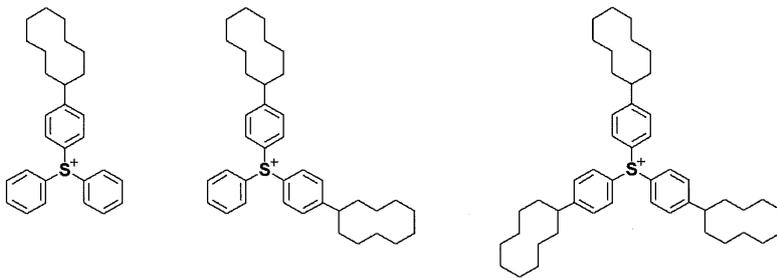
[0210]



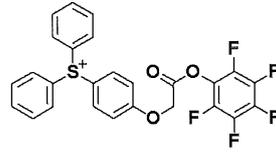
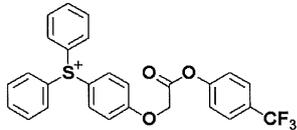
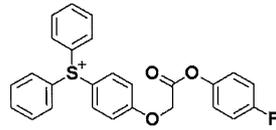
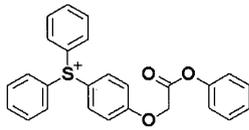
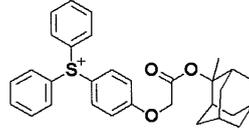
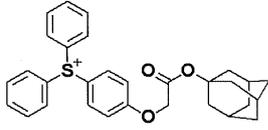
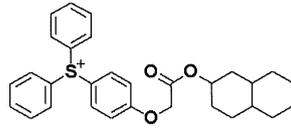
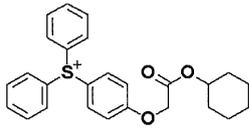
[0211]



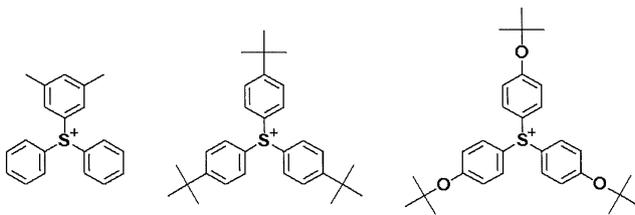
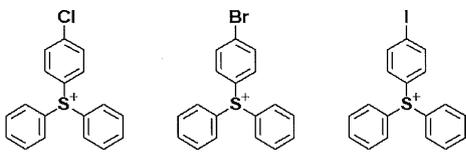
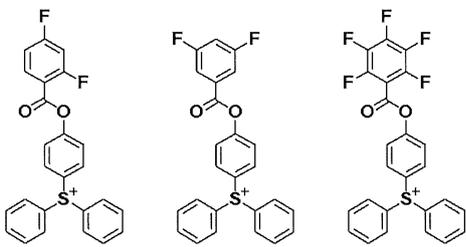
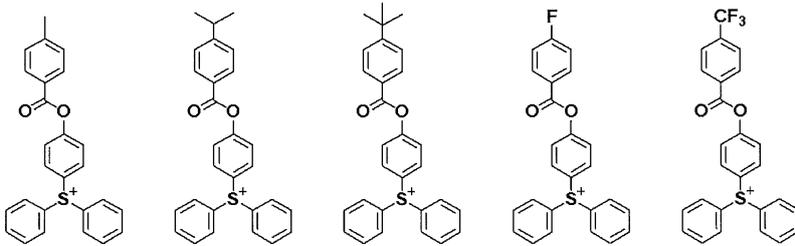
[0212]



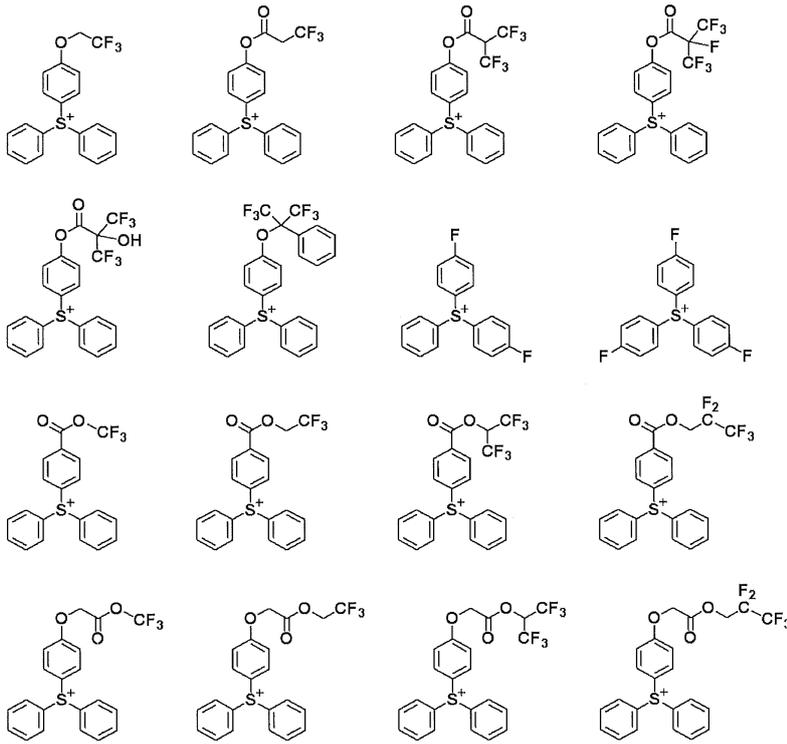
[0213]



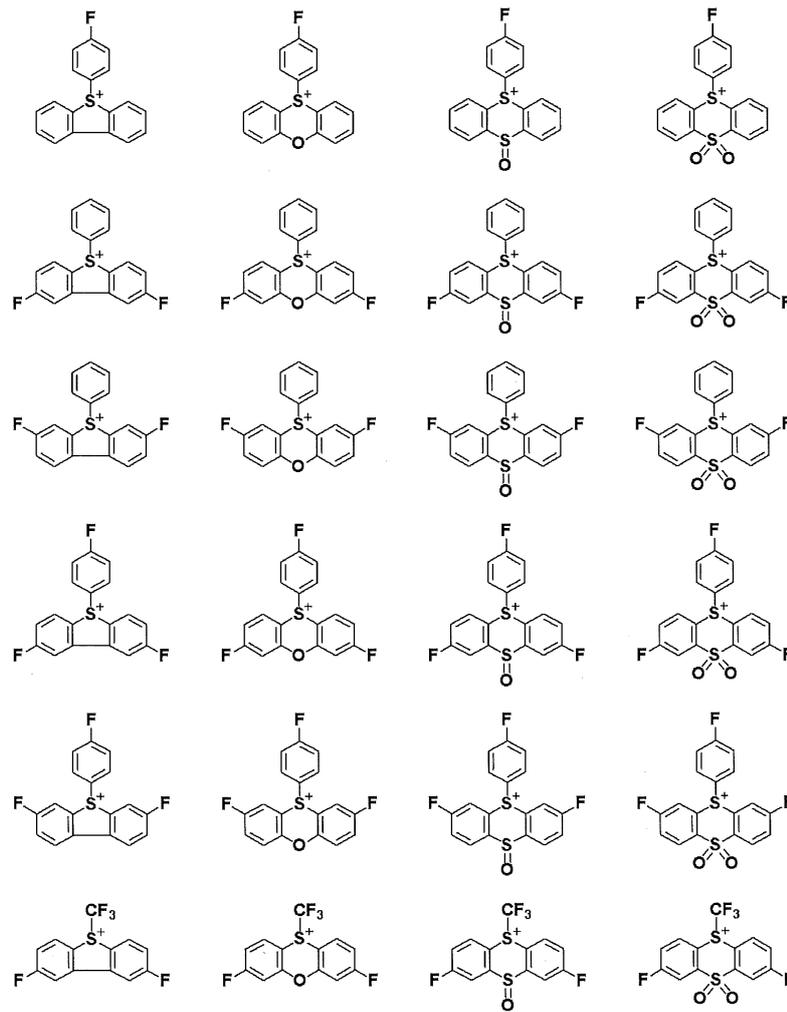
[0214]



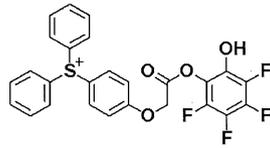
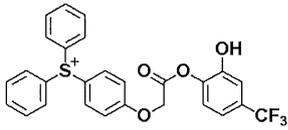
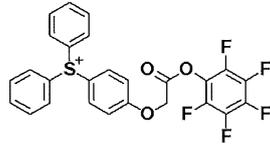
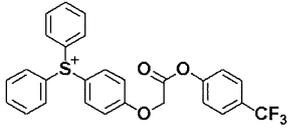
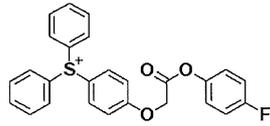
[0215]



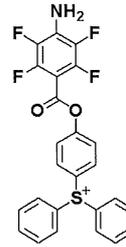
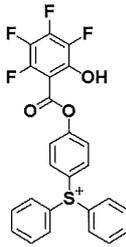
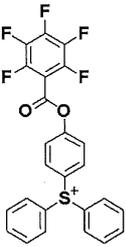
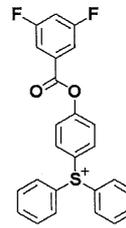
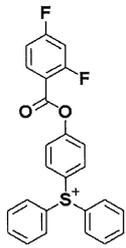
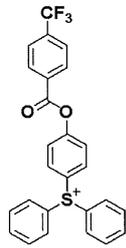
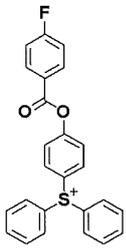
[0216]



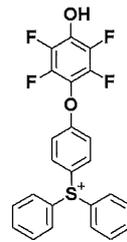
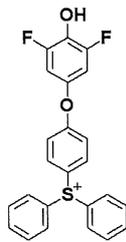
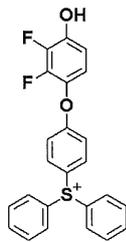
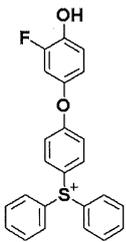
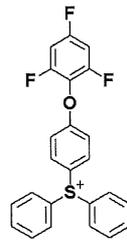
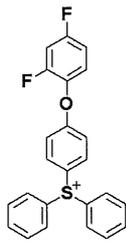
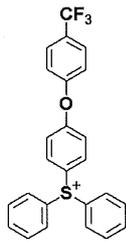
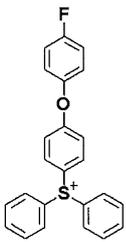
[0217]



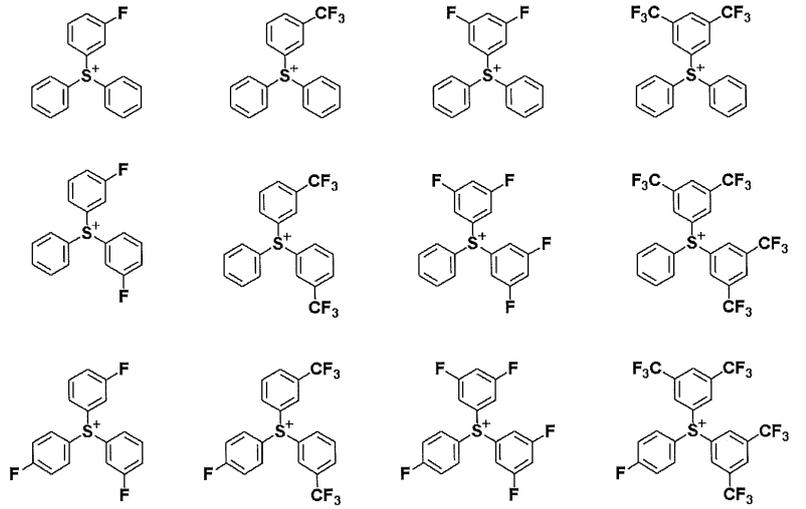
[0218]



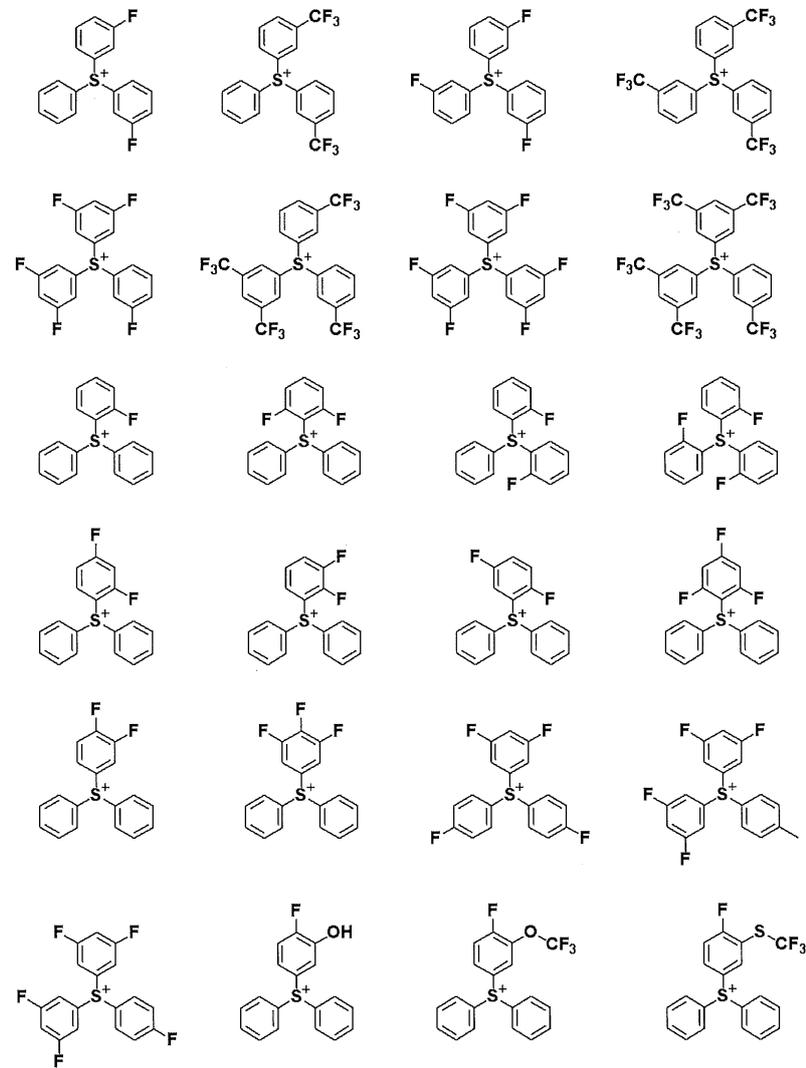
[0219]



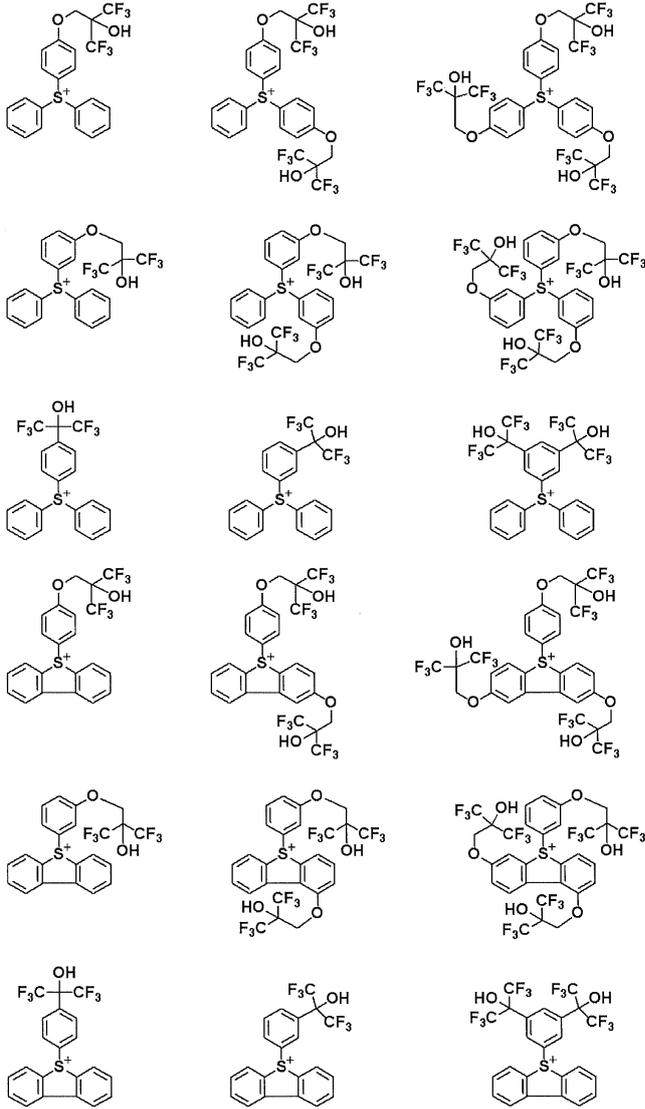
[0220]



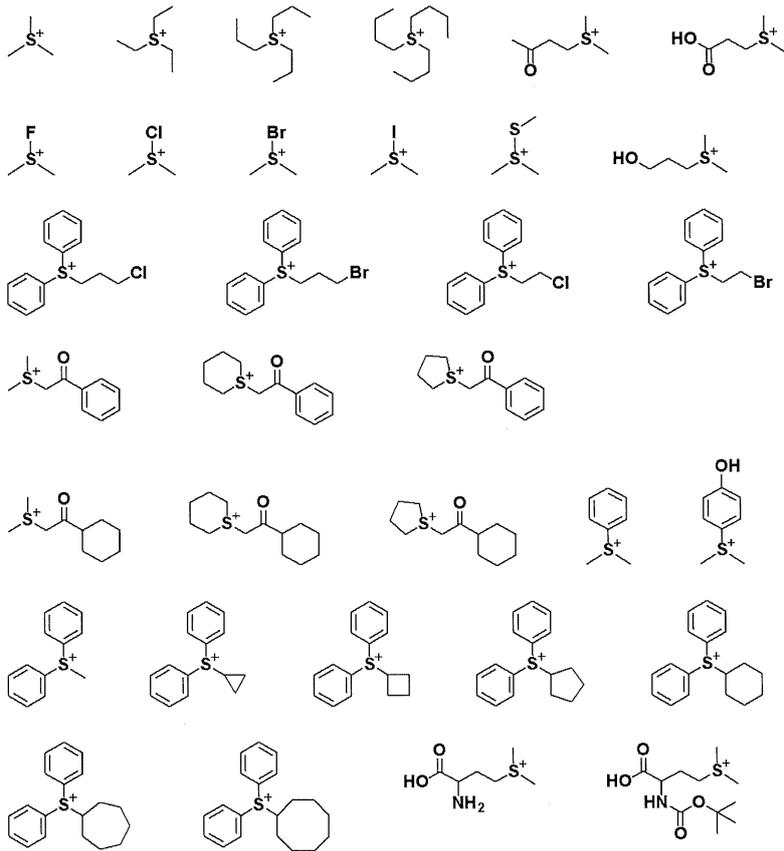
[0221]



[0222]



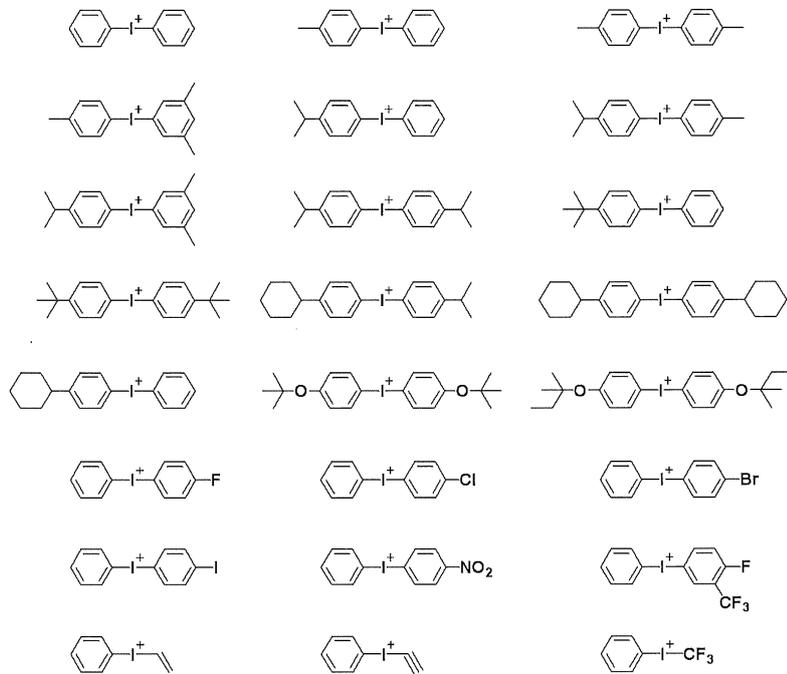
[0223]



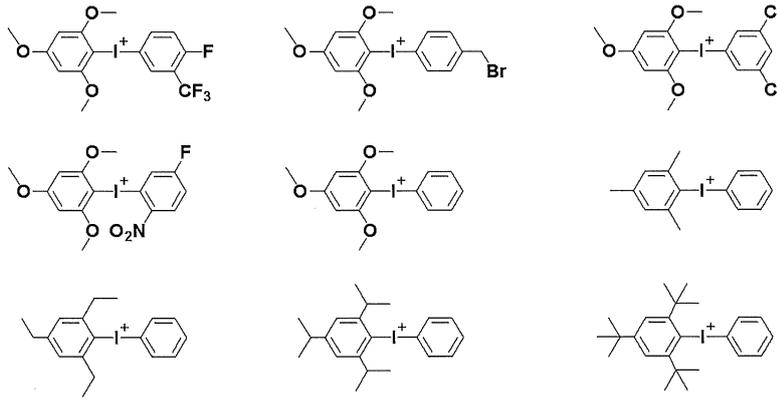
[0224]

[0225]

식 (C6)~(C8) 중, 요오도늄 양이온의 구체적인 구조로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0226]



[0227]

[0228]

반복 단위 C1~C8 중, 포토마스크 블랭크의 가공에 바람직한 단위로서는, 폴리머의 산불안정기를 설계함에 있어서 산 강도가 최적이므로, 반복 단위 C4를 들 수 있다.

[0229]

반복 단위 C1~C8은 고에너지선의 조사에 의해 산을 발생시키는 단위이다. 이들 단위가 폴리머 중에 포함됨으로써, 산 확산이 적절히 억제되고, LER이 저감된 패턴을 얻을 수 있다고 생각된다. 또한, 이들 단위가 폴리머에 포함되어 있음으로써, 진공 내에서의 베이크 시에 노광부로부터 산이 휘발하여 미노광부에 재부착된다고 하는 현상이 억제되고, LER의 저감이나 미노광부에서의 원하지 않는 막 감소로 인한 형상 열화의 저감 등에 효과적이라고 생각된다.

[0230]

반복 단위 C1~C8은, 폴리머의 전체 반복 단위 중, 0.1~30 몰%의 범위에서 도입되는 것이 바람직하고, 0.5~20 몰%의 범위에서 도입되는 것이 보다 바람직하다. 반복 단위 C1~C8은 1종 단독으로 사용하여도 좋고 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0231]

상기 폴리머의 전체 반복 단위 중, 방향환 골격을 갖는 반복 단위의 함유량은, 65 몰% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 75 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 85 몰% 이상이며, 반복 단위 C1~C8을 포함하지 않는 경우는, 모든 단위에 방향환 골격을 갖는 것이 바람직하다.

[0232]

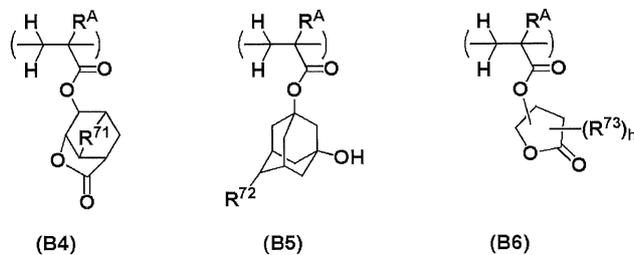
상기 폴리머의 전체 반복 단위 중, 반복 단위 A1, 반복 단위 A2, 반복 단위 A3-1, 반복 단위 A3-2 및 반복 단위 B1~B3에서 선택되는 적어도 1종의 함유량은, 70 몰% 이상이 바람직하고, 80 몰% 이상이 보다 바람직하고, 90 몰% 이상이 더욱 바람직하다.

[0233]

상기 폴리머는, 상용되는, 산불안정기로 보호된 (메트)아크릴산에스테르 단위나, 락톤 구조, 페놀성 히드록시기 이외의 히드록시기 등의 밀착성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단위를 포함하여도 좋다. 이들 반복 단위에 의해서 레지스트막 특성을 미세 조정할 수 있지만, 이들 단위를 포함하지 않아도 좋다.

[0234]

상기 밀착성기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 단위의 예로서, 하기 식 (B4)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B4라고도 한다.), 하기 식 (B5)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B5라고도 한다.) 및 하기 식 (B6)으로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 B6이라고도 한다.)를 들 수 있다. 이들 단위는, 산성을 보이지 않아, 기판에 대한 밀착성을 부여하는 단위나 용해성을 조정하는 단위로서 보조적으로 이용할 수 있다.



[0235]

[0236]

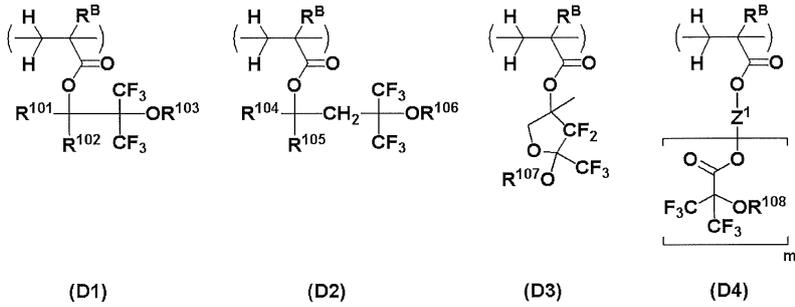
식 (B4)~(B6) 중, R^A는 상기와 같다. R⁷¹은 -O- 또는 메틸렌기이다. R⁷²는 수소 원자 또는 히드록시기이다. R⁷³은 탄소수 1~4의 포화 히드록아르빌기이다. h는 0~2의 정수이다.

[0237]

반복 단위 B4~B6을 포함하는 경우, 그 함유량은, 상기 폴리머의 전체 반복 단위 중, 0~20 몰%가 바람직하고, 0~10 몰%가 보다 바람직하다. 반복 단위 B4~B6은 1종 단독으로 사용하여도 좋고 2종 이상을 조합하여 사용하

여도 좋다.

- [0238] 상기 폴리머는, 공지된 방법에 의해서, 필요에 따라서 보호기로 보호한 각 모노머를 공중합시키고, 그 후 필요에 따라서 탈보호 반응을 행함으로써 합성할 수 있다. 공중합 반응은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 라디칼 중합, 음이온 중합이다. 이들 방법에 관해서는 일본 특허공개 2004-115630호 공보를 참고로 할 수 있다.
- [0239] 상기 폴리머는, 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000~50,000인 것이 바람직하고, 2,000~20,000인 것이 더욱 바람직하다. Mw가 1,000 이상이면, 종래 알려진 것과 같이, 패턴의 헤드가 둥글어져 해상력이 저하하며 또한 LER이 열화한다고 하는 현상이 생길 우려가 없다. 한편, Mw가 50,000 이하이면, 특히 패턴 선폭이 100 nm 이하인 패턴을 형성하는 경우에 LER이 열화할 우려가 없다. 또한, 본 발명에 있어서 Mw는, 테트라히드로푸란(THF) 또는 디메틸포름아미드(DMF)를 용제로서 이용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 측정치이다.
- [0240] 상기 폴리머는, 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.0~2.0, 바람직하게는 1.0~1.9, 더욱 바람직하게는 1.0~1.8로 협분산(狹分散)인 것이 바람직하다. 이와 같이 협분산인 경우에는, 현상 후, 패턴 상에 이물이 생기거나 패턴의 형상이 악화하거나 하는 일이 없다.
- [0241] 또한, 상기 폴리머의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도는, 10 nm/min 이하가 바람직하고, 7 nm/min 이하가 보다 바람직하고, 5 nm/min 이하가 더욱 바람직하다. 하한치로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 0 nm/min 이상으로 할 수 있다. 첨단 세대에서는, 기관에의 도포막이 박막 영역(100 nm 이하)인 경우, 알칼리 현상에 대한 패턴 막 감소의 영향이 크기 때문에, 폴리머의 알칼리 용해 속도가 10 nm/min 이하이면 패턴이 붕괴되지 않고서 미세 패턴을 형성할 수 있다. 특히 결함이 없을 것이 요구되는 포토마스크 제작에서는 현상 프로세스가 강한 경향이 있기 때문에 현저하다. 또한, 본 발명에 있어서 폴리머의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도는, 200 mm(8 인치)의 실리콘 웨이퍼에 폴리머 용액(폴리머 농도: 16.7 질량%, 용제: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA))을 스핀코팅하고, 100℃에서 90초간 베이킹하여 막 두께 1,000 nm의 막을 형성한 후, 2.38 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액으로 23℃에서 100초간 현상했을 때의 막 감소량으로부터 산출한 값이다.
- [0242] [화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물]
- [0243] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은 상기에 기재한 폴리머를 포함하는 것이다. 이 밖에, 유기 용제, 광산발생제, 쉐커 및 불소 원자 함유 폴리머 등을 포함할 수 있다. 이하, 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물에 관해서 상세히 설명한다.
- [0244] 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물의 설계로서, 본 발명에 나타내는 식 (A2)를 갖는 폴리머 외에, 공지된 제3급 알킬기, tert-부톡시카르보닐기로 보호된 산불안정기를 갖는 폴리머와 혼합할 수도 있지만, 본 발명에서의 효과를 발휘하기 위해서는, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 내에 포함되는 전체 폴리머 중, 본 발명에 나타내는 식 (A2)를 갖는 폴리머의 비율이 30% 이상인 것이 바람직하다.
- [0245] [불소 원자 함유 폴리머]
- [0246] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 고콘트라스트화나, 고에너지선 조사에 있어서의 산의 케미컬 플레어 및 대전방지막 재료를 레지스트막 상에 도포하는 프로세스에 있어서의 대전방지막으로부터의 산의 미싱을 차폐하여, 예기하지 않는 불필요한 패턴 열화를 억제할 목적으로, 하기 식 (D1)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D2)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D3)으로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D4)로 표시되는 반복 단위(이하, 각각 반복 단위 D1, D2, D3 및 D4라고도 한다.)에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 불소 원자 함유 폴리머를 포함하여도 좋다. 상기 불소 원자 함유 폴리머는, 계면활성제의 기능도 가지므로, 현상 프로세스 중에 생길 수 있는 불용물이 기관에 재부착하는 것을 방지할 수 있기 때문에, 현상 결함에 대한 효과도 발휘한다.



[0247]

[0248]

(식 중, R^B 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{101} , R^{102} , R^{104} 및 R^{105} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌기이다. R^{103} , R^{106} , R^{107} 및 R^{108} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~15의 히드رو카르빌기, 탄소수 1~15의 불소화히드رو카르빌기 또는 산불안정기이며, R^{103} , R^{106} , R^{107} 및 R^{108} 이 히드رو카르빌기 또는 불소화히드رو카르빌기일 때, 탄소-탄소 결합 사이에 에테르 결합 또는 카르보닐기가 개재해 있어도 좋다. m' 은 1~3의 정수이다. Z^1 은 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 불소화탄화수소기이다.)

[0249]

식 (D1)~(D4) 중, R^B 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{101} , R^{102} , R^{104} 및 R^{105} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌기이다. R^{103} , R^{106} , R^{107} 및 R^{108} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~15의 히드رو카르빌기, 탄소수 1~15의 불소화히드رو카르빌기 또는 산불안정기이며, R^{103} , R^{106} , R^{107} 및 R^{108} 이 히드رو카르빌기 또는 불소화히드رو카르빌기일 때, 탄소-탄소 결합 사이에 에테르 결합 또는 카르보닐기가 개재해 있어도 좋다. m' 은 1~3의 정수이다. Z^1 은 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 불소화탄화수소기이다.

[0250]

식 (D1) 및 (D2) 중, R^{101} , R^{102} , R^{104} 및 R^{105} 로 표시되는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1~10의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기 등의 탄소수 3~10의 환식 포화 히드رو카르빌기를 들 수 있다. 이들 중, 탄소수 1~6의 포화 히드رو카르빌기가 바람직하다.

[0251]

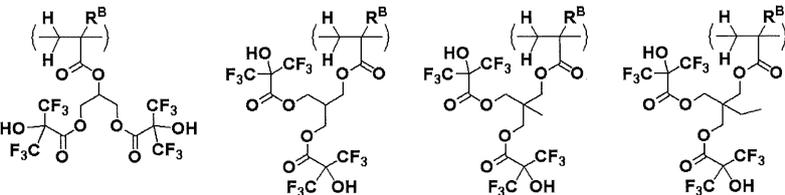
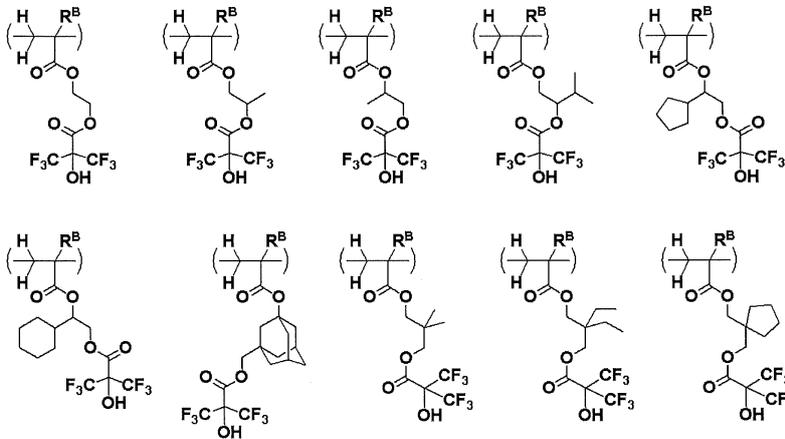
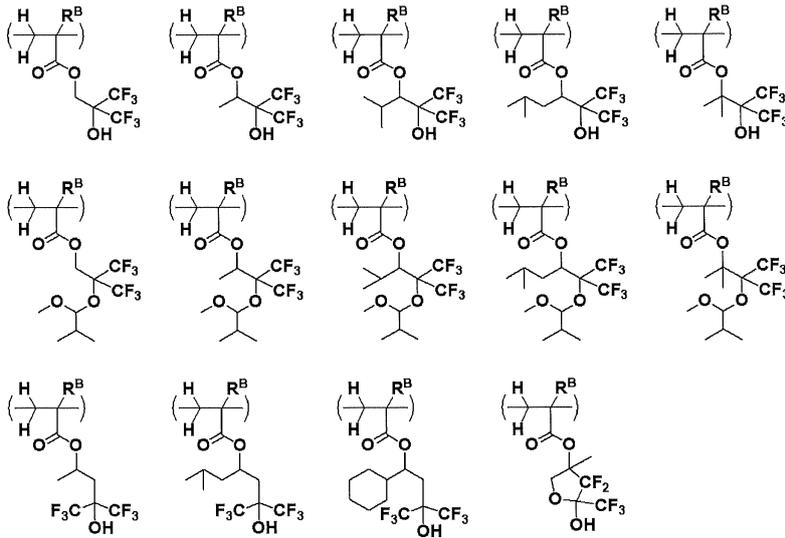
식 (D1)~(D4) 중, R^{103} , R^{106} , R^{107} 및 R^{108} 로 표시되는 탄소수 1~15의 히드رو카르빌기로서는, 탄소수 1~15의 알킬기, 탄소수 2~15의 알케닐기, 탄소수 2~15의 알킬닐기 등을 들 수 있지만, 탄소수 1~15의 알킬기가 바람직하다. 상기 알킬기로서는, 상술한 것 외에, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기 등을 들 수 있다. 또한, 불소화히드رو카르빌기로서는, 상술한 히드رو카르빌기의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0252]

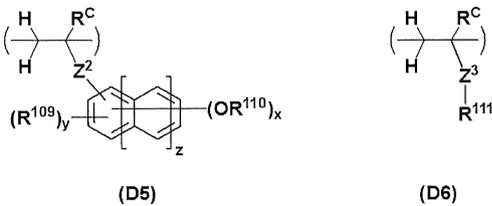
식 (D4) 중, Z^1 로 표시되는 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 탄화수소기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 3~20의 환식 포화 히드رو카르빌기로부터 또 수소 원자를 m' 개 제외한 기를 들 수 있다. 또한, Z^1 로 표시되는 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 불소화탄화수소기로서는, 상술한 $(m'+1)$ 가의 탄화수소기의 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0253]

반복 단위 D1~D4의 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또, 하기 식 중, R^B 는 상기와 같다.



[0257] 또한, 상기 불소 원자 함유 폴리머가 하기 식 (D5)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D6)으로 표시되는 반복 단위(이하, 각각 반복 단위 D5 및 D6이라고도 한다.)에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 것이 바람직하다.



[0259] (식 중, R^C는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R¹⁰⁹는 수소 원자, 또는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드록카르빌기이다. R¹¹⁰은 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드록카르빌기이다. R¹¹¹은 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 포화 히드록카르빌기이며, 상기 포화 히드록카르빌기를 구성하는 -CH₂-의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있

어도 좋다. x 는 1~3의 정수이다. y 는 $0 \leq y \leq 5+2z-x$ 를 만족하는 정수이다. z 는 0 또는 1이다. Z^2 는 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. Z^3 은 단일 결합, $-O-$, $*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-$ 또는 $*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-$ 이다. Z^{31} 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌렌기이다. Z^{32} 는 단일 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아미드 결합이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.)

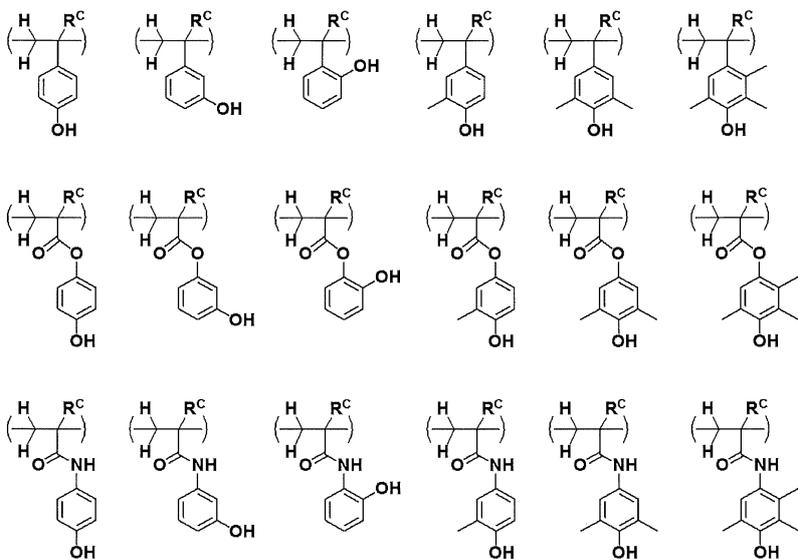
[0260] 식 (D5) 및 (D6) 중, R^C 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{109} 는 수소 원자, 또는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드رو카르빌렌기이다. R^{110} 은 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드رو카르빌렌기이다. R^{111} 은 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 포화 히드رو카르빌렌기이며, 상기 포화 히드رو카르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. x 는 1~3의 정수이다. y 는 $0 \leq y \leq 5+2z-x$ 를 만족하는 정수이다. z 는 0 또는 1이다. Z^2 는 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. Z^3 은 단일 결합, $-O-$, $*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-$ 또는 $*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-$ 이다. Z^{31} 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌렌기이다. Z^{32} 는 단일 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아미드 결합이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.

[0261] 식 (D5) 중, R^{109} 및 R^{110} 으로 표시되는 탄소수 1~5의 히드رو카르빌렌기로서는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등을 들 수 있지만, 알킬기가 바람직하다. 상기 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 기의 탄소-탄소 결합 사이에 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋다.

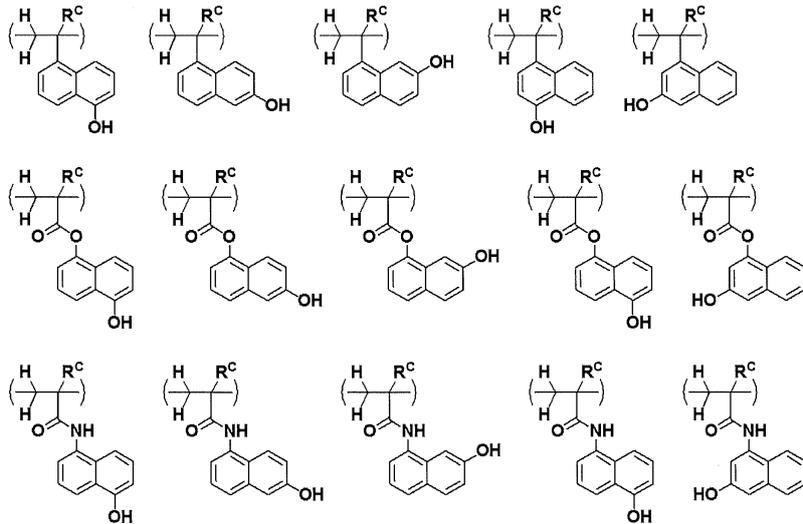
[0262] 식 (D5) 중, $-OR^{110}$ 은 친수성기인 것이 바람직하다. 이 경우, R^{110} 로서는 수소 원자, 탄소-탄소 결합 사이에 산소 원자가 개재한 탄소수 1~5의 알킬기 등이 바람직하다.

[0263] 식 (D5) 중, Z^2 는 $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 인 것이 바람직하다. 또한, R^C 가 메틸기인 것이 바람직하다. Z^2 에 카르보닐기가 존재함으로써, 대전방지막 유래의 산의 트랩능이 향상된다. 또한, R^C 가 메틸기이면, 보다 유리 전이 온도(Tg)가 높은 강직한 폴리머로 되기 때문에 산의 확산이 억제된다. 이에 따라, 레지스트막의 경시(經時) 안정성이 양호한 것으로 되어, 해상력이나 패턴 형상도 열화하는 일이 없다.

[0264] 반복 단위 D5로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또, 하기 식 중, R^C 는 상기와 같다.



[0265]

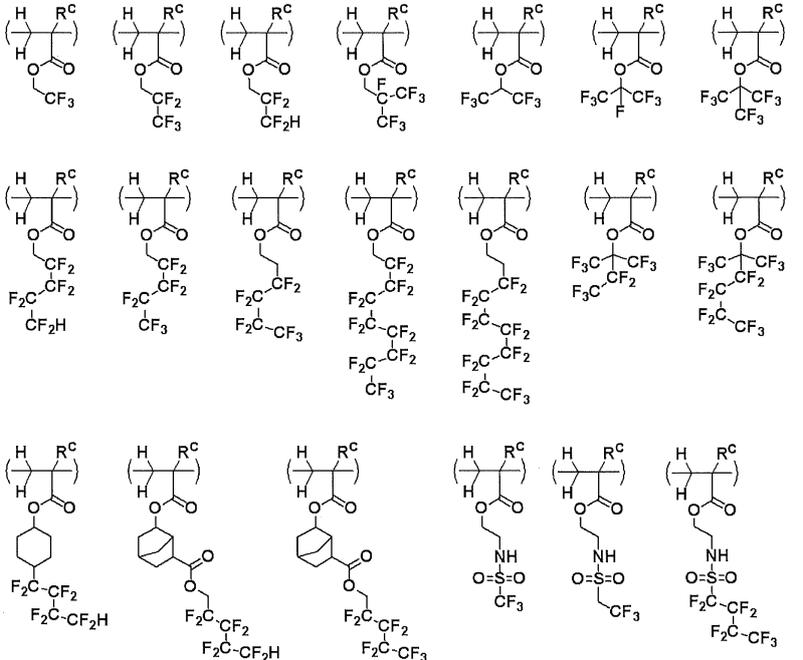


[0266]

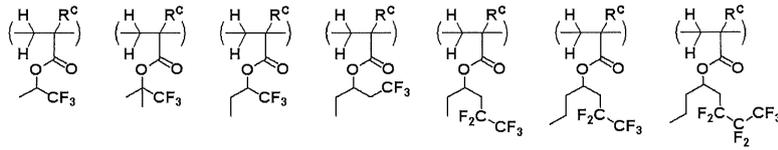
[0267] 식 (D6) 중, Z^3 으로 표시되는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌렌기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메탄디일기, 에탄-1,1-디일기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,1-디일기, 프로판-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 프로판-2,2-디일기, 부탄-1,1-디일기, 부탄-1,2-디일기, 부탄-1,3-디일기, 부탄-2,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 1,1-디메틸에탄-1,2-디일기 등을 들 수 있다.

[0268] 식 (D6) 중, R^{11} 로 표시되는 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 포화 히드رو카르빌렌기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 3~20의 환식 포화 히드رو카르빌렌기의 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 들 수 있다.

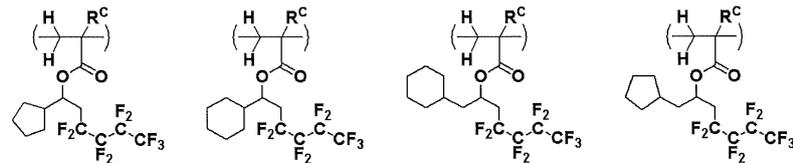
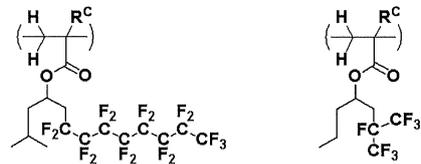
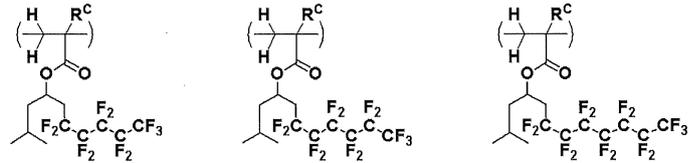
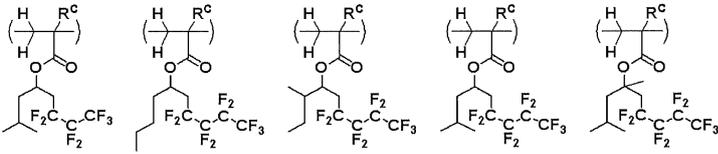
[0269] 반복 단위 D6으로서의 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또, 하기 식 중, R^C 는 상기와 같다.



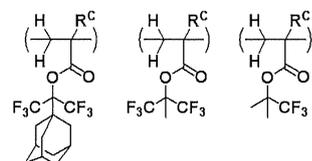
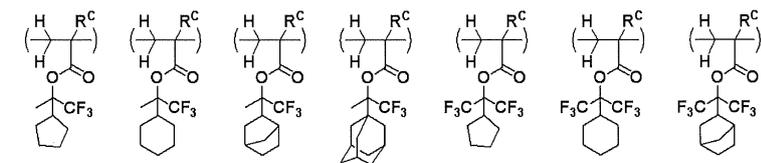
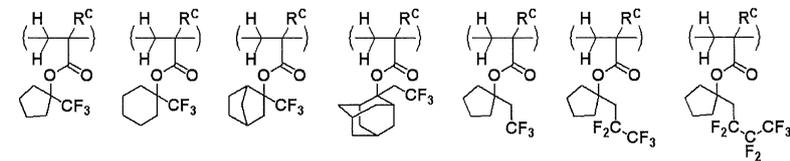
[0270]



[0271]



[0272]



[0273]

[0274]

반복 단위 D1~D4의 함유량은, 상기 불소 원자 함유 폴리머의 전체 반복 단위 중, 15~95 몰%가 바람직하고, 20~85 몰%가 보다 바람직하다. 반복 단위 D5 및/또는 D6의 함유량은, 상기 불소 원자 함유 폴리머의 전체 반복 단위 중, 5~85 몰%가 바람직하고, 15~80 몰%가 보다 바람직하다. 반복 단위 D1~D6은 1종 단독으로 사용하여도 좋고 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0275]

상기 불소 원자 함유 폴리머는 상술한 반복 단위 이외의 그 밖의 반복 단위를 포함하여도 좋다. 이러한 반복 단위로서는 일본 특허공개 2014-177407호 공보의 단락 [0046]~[0078]에 기재된 것 등을 들 수 있다. 상기 불소 원자 함유 폴리머가 그 밖의 반복 단위를 포함하는 경우, 그 함유량은 상기 불소 원자 함유 폴리머의 전체 반복

단위 중 50 몰% 이하가 바람직하다.

[0276] 상기 불소 원자 함유 폴리머는, 공지된 방법에 의해서, 필요에 따라서 보호기로 보호한 각 단량체를 공중합시키고, 그 후 필요에 따라서 탈보호 반응을 행함으로써 합성할 수 있다. 공중합 반응은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 라디칼 중합, 음이온 중합이다. 이들 방법에 관해서는 일본 특허공개 2004-115630호 공보를 참고로 할 수 있다.

[0277] 상기 불소 원자 함유 폴리머의 Mw는 2,000~50,000인 것이 바람직하고, 3,000~20,000인 것이 보다 바람직하다. Mw가 2,000 이상이면, 산이 확산하지 않고, 해상성이 열화하지 않으며, 경시 안정성이 저해되지 않는다. Mw가 50,000 이하이면, 용제에의 용해도가 충분하여, 도포 결함을 일으키지 않는다. 또한, 상기 불소 원자 함유 폴리머는, Mw/Mn이 1.0~2.2인 것이 바람직하고, 1.0~1.7인 것이 보다 바람직하다.

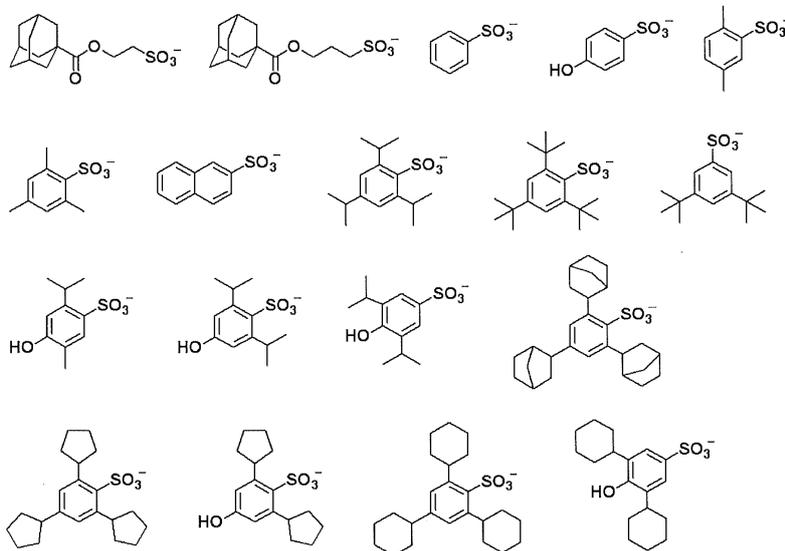
[0278] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 상기 불소 원자 함유 폴리머를 포함하는 경우, 그 함유량은, 폴리머 80 질량부에 대하여 0.01~30 질량부가 바람직하고, 0.1~20 질량부가 보다 바람직하고, 0.5~10 질량부가 더욱 바람직하다.

[0279] [광산발생제]

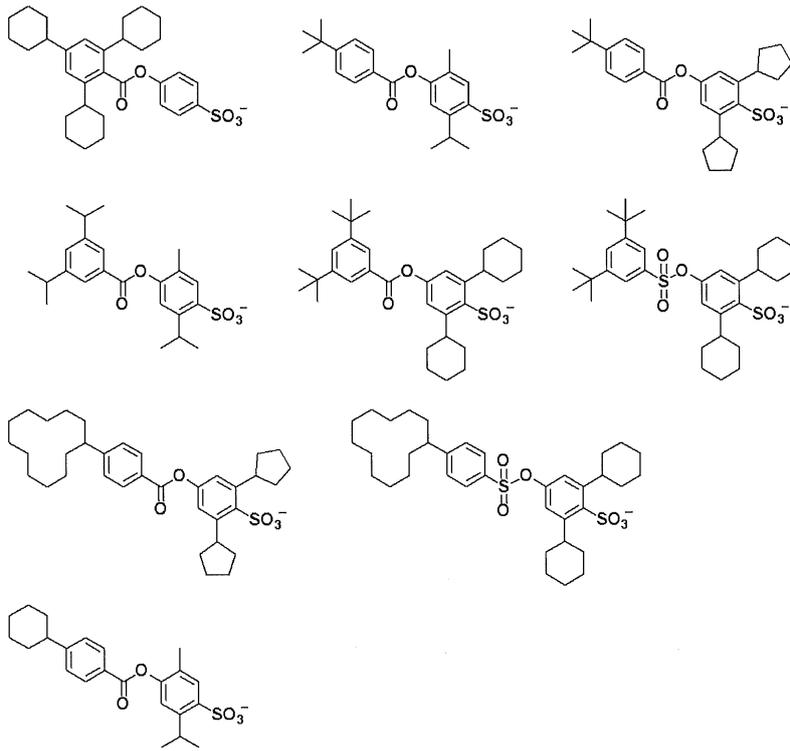
[0280] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은 광산발생제를 포함하여도 좋다. 상기 광산발생제로서는 고에너지선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이라면 특별히 한정되지 않는다. 적합한 광산발생제로서는 술포늄염, 요오도늄염, 술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시미드, 옥심-O-술포네이트형 산발생제 등이 있다.

[0281] 상기 광산발생제의 구체예로서는, 노나플루오로부탄술포네이트, 일본 특허공개 2012-189977호 공보의 단락 [0247]~[0251]에 기재된 부분 불소화술포네이트, 일본 특허공개 2013-101271호 공보의 단락 [0261]~[0265]에 기재된 부분 불소화술포네이트, 일본 특허공개 2008-111103호 공보의 단락 [0122]~[0142], 일본 특허공개 2010-215608호 공보의 단락 [0080]~[0081]에 기재된 것 등을 들 수 있다. 상기 구체예 중에서도 아릴술포네이트형 또는 알칸술포네이트형의 광산발생제가 식 (A1)로 표시되는 반복 단위의 산불안정기를 탈보호하기에 적절한 강도의 산을 발생시키기 때문에 바람직하다.

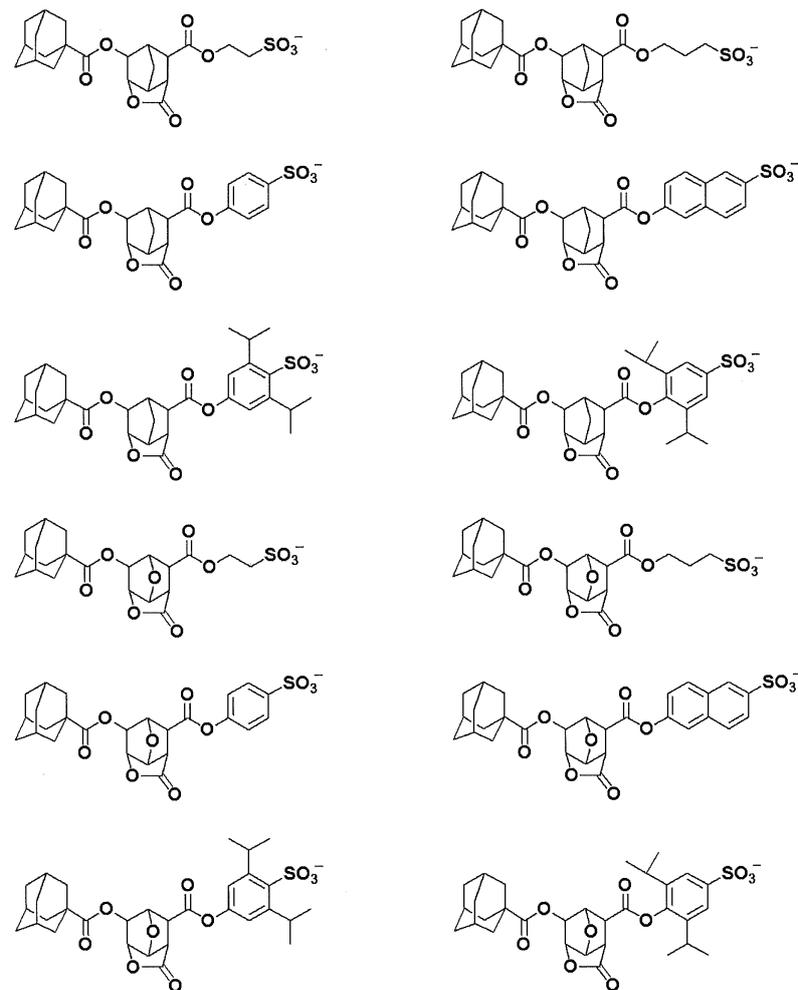
[0282] 이러한 광산발생제로서는 이하에 나타내는 구조의 음이온을 갖는 화합물이 바람직하다.



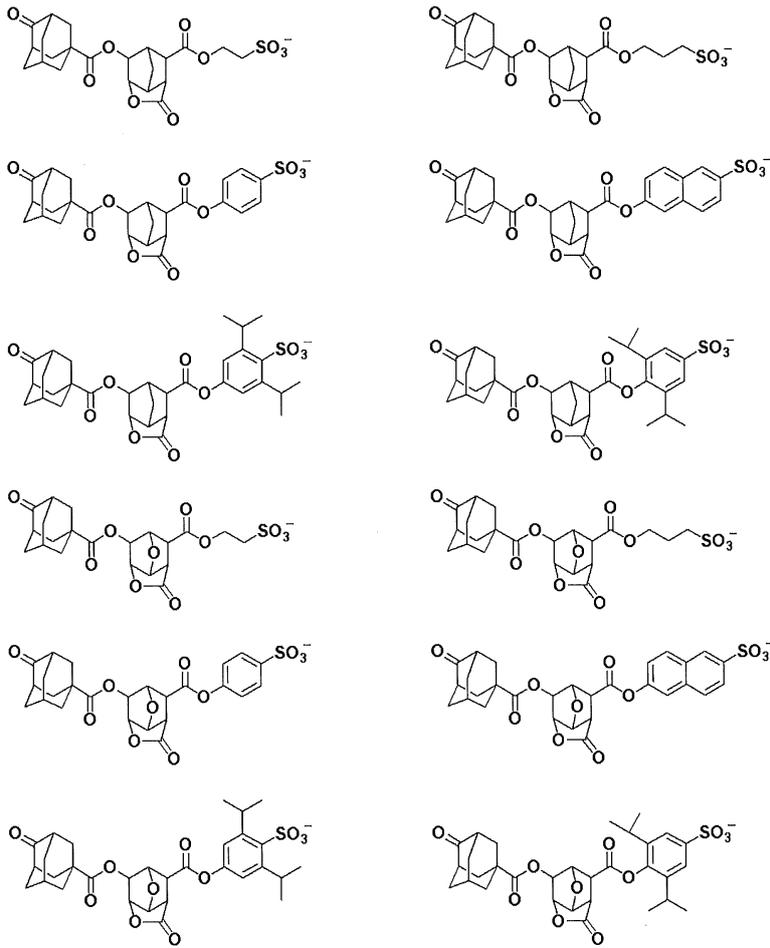
[0283]



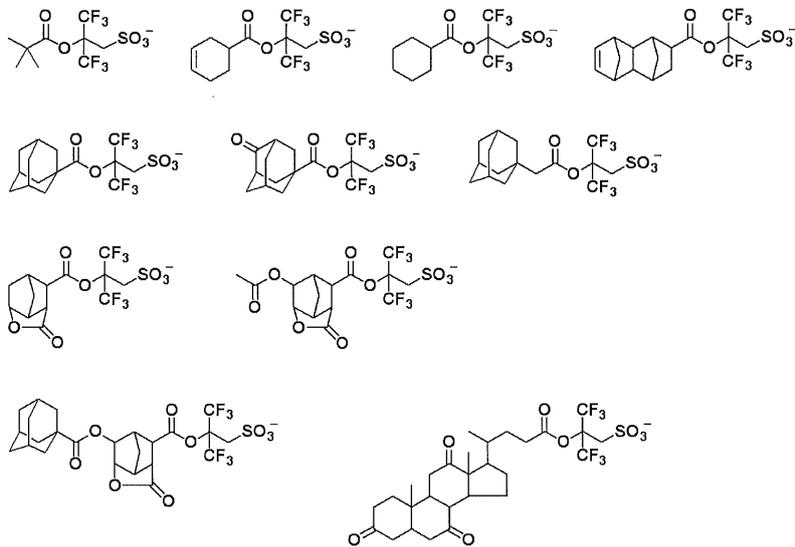
[0286]



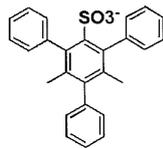
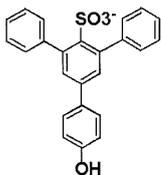
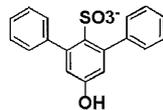
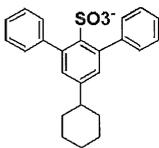
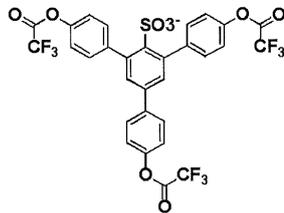
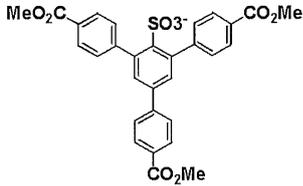
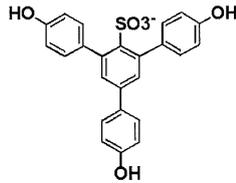
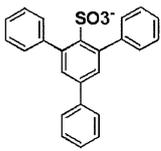
[0287]



[0288]



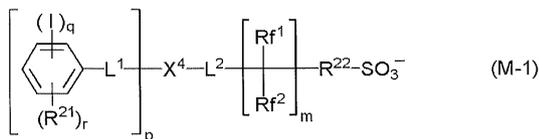
[0289]



[0290]

[0291]

상기 광산발생제로서 하기 식 (M-1)로 표시되는 광산발생제의 음이온 구조를 포함하는 것이 바람직하다.



[0292]

[0293]

(식 (M-1) 중, m은 0 또는 1이다. p는 1~3의 정수이다. q는 1~5의 정수이다. r은 0~3의 정수이다. L¹은 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 또는 카바메이트 결합이다. L²는 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 또는 카바메이트 결합이다. X⁴는 p가 1일 때는 단일 결합 또는 탄소수 1~20의 히드록아르빌렌기이고, p가 2 또는 3일 때는 탄소수 1~20의 (p+1)가 탄화수소기이며, 상기 히드록아르빌렌기 및 상기 (p+1)가 탄화수소기는, 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아미드 결합, 술폰환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠 원자, 히드록시기 및 카르복시기에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 좋다. Rf¹ 및 Rf²는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이지만, 적어도 하나는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. R²¹은 히드록시기, 카르복시기, 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌렌기, 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌옥시기, 탄소수 2~6의 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 아미노기, -N(R^{1A})-C(=O)-R^{1B} 또는 -N(R^{1A})-C(=O)-O-R^{1B}이고, R^{1A}는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌렌기이며, R^{1B}는 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌렌기 또는 탄소수 2~8의 불포화 지방족 히드록아르빌렌기이다. R²²는 탄소수 1~20의 포화 히드록아르빌렌기 또는 탄소수 6~14의 아릴렌기이며, 상기 포화 히드록아르빌렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자 이외의 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋고, 상기 아릴렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~20의 포화 히드록아르빌렌기, 탄소수 1~20의 포화 히드록아르빌옥시기, 탄소수 6~14의 아릴기, 할로젠 원자 및 히드록시기에서 선택되는 치

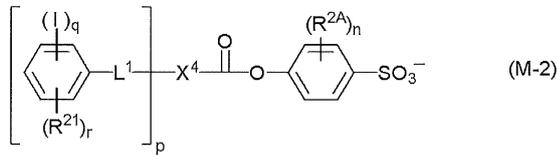
환기로 치환되어 있어도 좋다.)

- [0294] 식 (M-1) 중, m은 0 또는 1이다. p는 1~3의 정수이다. q는 1~5의 정수이다. r은 0~3의 정수이다.
- [0295] 식 (M-1) 중, L¹은 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 또는 카바메이트 결합이다.
- [0296] 식 (M-1) 중, L²는 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 또는 카바메이트 결합이다.
- [0297] 식 (M-1) 중, X⁴는 p가 1일 때는 단일 결합 또는 탄소수 1~20의 히드로카르빌렌기이고, p가 2 또는 3일 때는 탄소수 1~20의 (p+1)가 탄화수소기이며, 상기 히드로카르빌렌기 및 상기 (p+1)가 탄화수소기는 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술폰환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠 원자, 히드록시기 및 카르복시기에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 좋다.
- [0298] X⁴로 표시되는 탄소수 1~20의 히드로카르빌렌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. 그 구체예로서는 메탄디일기, 에탄-1,1-디일기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기 등의 탄소수 1~20의 알칸디일기; 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등의 탄소수 3~20의 환식 포화 히드로카르빌렌기; 비닐렌기, 프로펜-1,3-디일기 등의 탄소수 2~20의 불포화 지방족 히드로카르빌렌기; 페닐렌기, 나프틸렌기 등의 탄소수 6~20의 아릴렌기; 이들을 조합하여 얻어지는 것 등을 들 수 있다. 또한, X⁴로 표시되는 탄소수 1~20의 (p+1)가 탄화수소기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. 그 구체예로서는 상술한 탄소수 1~20의 히드로카르빌렌기의 구체예에서 또 수소 원자를 1개 또는 2개 제외하여 얻어지는 것 들 수 있다.
- [0299] 식 (M-1) 중, Rf¹ 및 Rf²는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이지만, 적어도 하나는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.
- [0300] 식 (M-1) 중, R²¹은 히드록시기, 카르복시기, 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기, 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌옥시기, 탄소수 2~6의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 아미노기, -N(R^{1A})-C(=O)-R^{1B} 또는 -N(R^{1A})-C(=O)-O-R^{1B}이고, R^{1A}는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기이며, R^{1B}는 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기 또는 탄소수 2~8의 불포화 지방족 히드로카르빌기이다.
- [0301] R²¹, R^{1A} 및 R^{1B}로 표시되는 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기 등의 탄소수 1~6의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 3~6의 환식 포화 히드로카르빌기를 들 수 있다. 또한, R²¹로 표시되는 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌옥시기의 포화 히드로카르빌부로서는 상술한 포화 히드로카르빌기의 구체예와 같은 것을 들 수 있고, R²¹로 표시되는 탄소수 2~6의 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기의 포화 히드로카르빌부로서는 상술한 탄소수 1~6의 포화 히드로카르빌기의 구체예 중 탄소수 1~5인 것을 들 수 있다.
- [0302] R^{1B}로 표시되는 탄소수 2~8의 불포화 지방족 히드로카르빌기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋으며, 그 구체예로서는 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~8의 알케닐기; 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 탄소수 2~8의 알키닐기; 시클로헥세닐기, 노르보르네닐기 등의 탄소수 3~8의 환식 불포화 지방족 히드로카르빌기 등을 들 수 있다.
- [0303] 식 (M-1) 중, R²²는 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌렌기 또는 탄소수 6~14의 아릴렌기이며, 상기 포화 히드로카르빌렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자 이외의 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋고, 상기 아릴렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌기, 탄소수 1~20의 포화 히드로카르빌옥시기, 탄소수 6~14의 아릴기, 할로젠 원자 및 히드록시기에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다.

[0304] R²²로 표시되는 탄소수 1~20의 히드록카르빌렌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. 그 구체예로서는 X⁴로 표시되는 탄소수 1~20의 히드록카르빌렌기로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0305] R²²로 표시되는 탄소수 6~14의 아릴렌기의 구체예로서는 페닐렌기, 나프틸렌기, 페난트렌디일기, 안트라센디일기 등을 들 수 있다. 상기 아릴렌기의 치환기인 탄소수 1~20의 포화 히드록카르빌기 및 탄소수 1~20의 히드록카르빌옥시기의 히드록카르빌부는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋고, 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기 등의 탄소수 1~20의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 탄소수 3~20의 환식 포화 히드록카르빌기를 들 수 있다. 상기 아릴렌기의 치환기인 탄소수 6~14의 아릴렌기의 구체예로서는 페닐렌기, 나프틸렌기, 페난트렌디일기, 안트라센디일기 등을 들 수 있다.

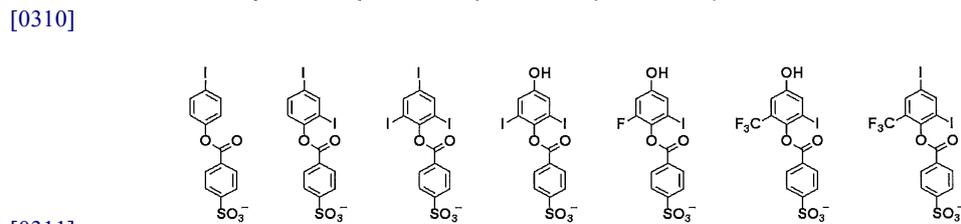
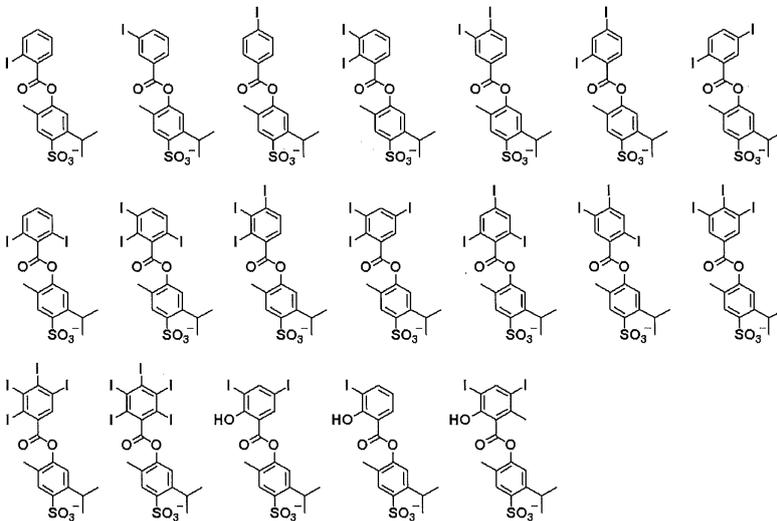
[0306] 상기 광산발생제로서, 하기 식 (M-2)로 표시되는 광산발생제의 음이온 구조를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

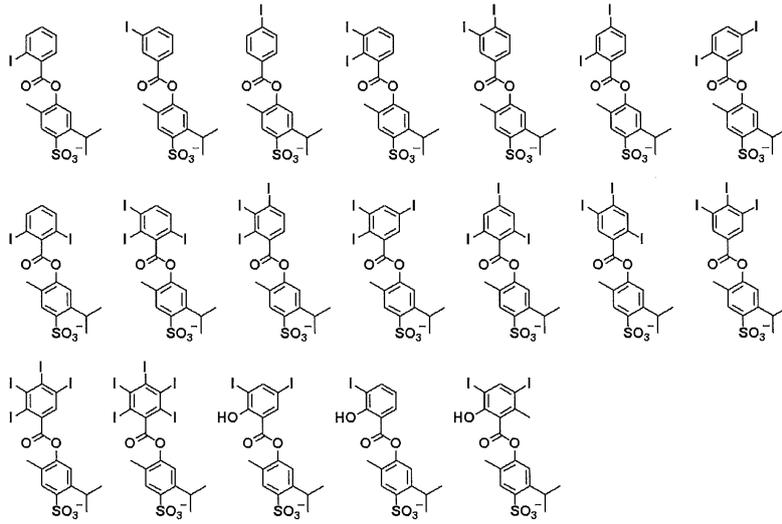


[0307]

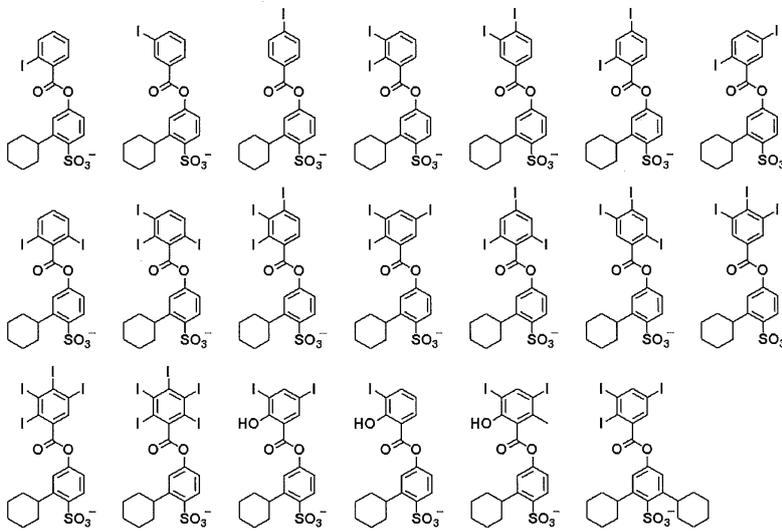
[0308] 식 (M-2) 중, p, q, r, L¹, X⁴, R²¹은 상기와 같다. n은 1~4의 정수이다. R^{2A}는 탄소수 1~20의 포화 히드록카르빌기, 탄소수 1~20의 포화 히드록카르빌옥시기, 탄소수 6~14의 아릴기, 할로젠 원자 또는 히드록시기이다. 또한, n이 2~4일 때, 각 R^{2A}는 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다.

[0309] 식 (M-1)로 표시되는 술포산의 음이온으로서의 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

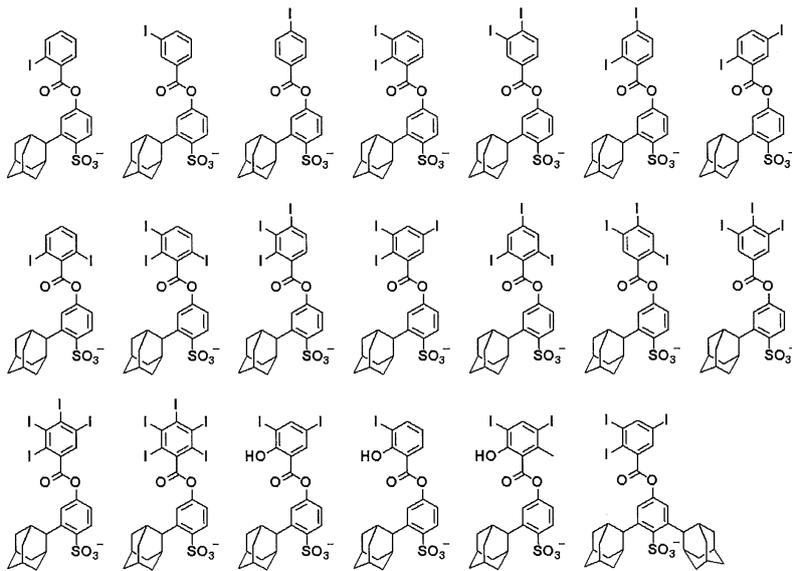




[0312]

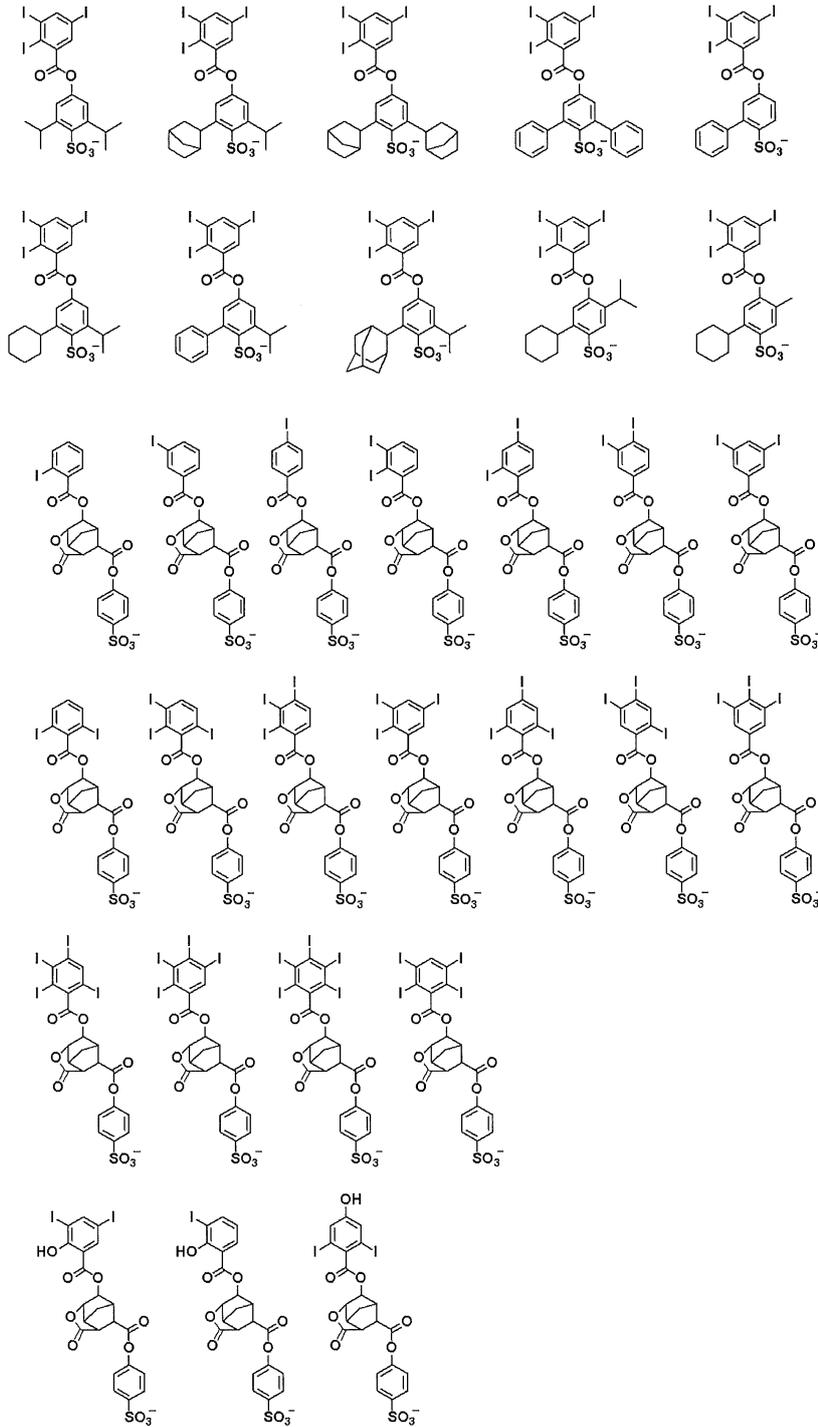


[0313]

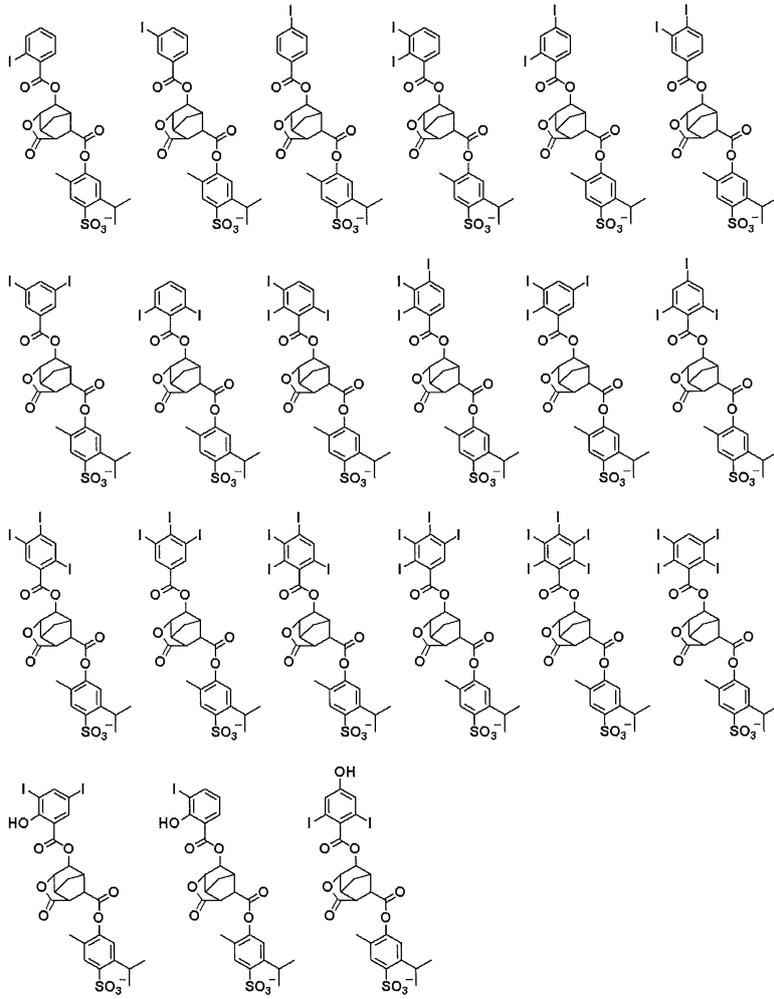


[0314]

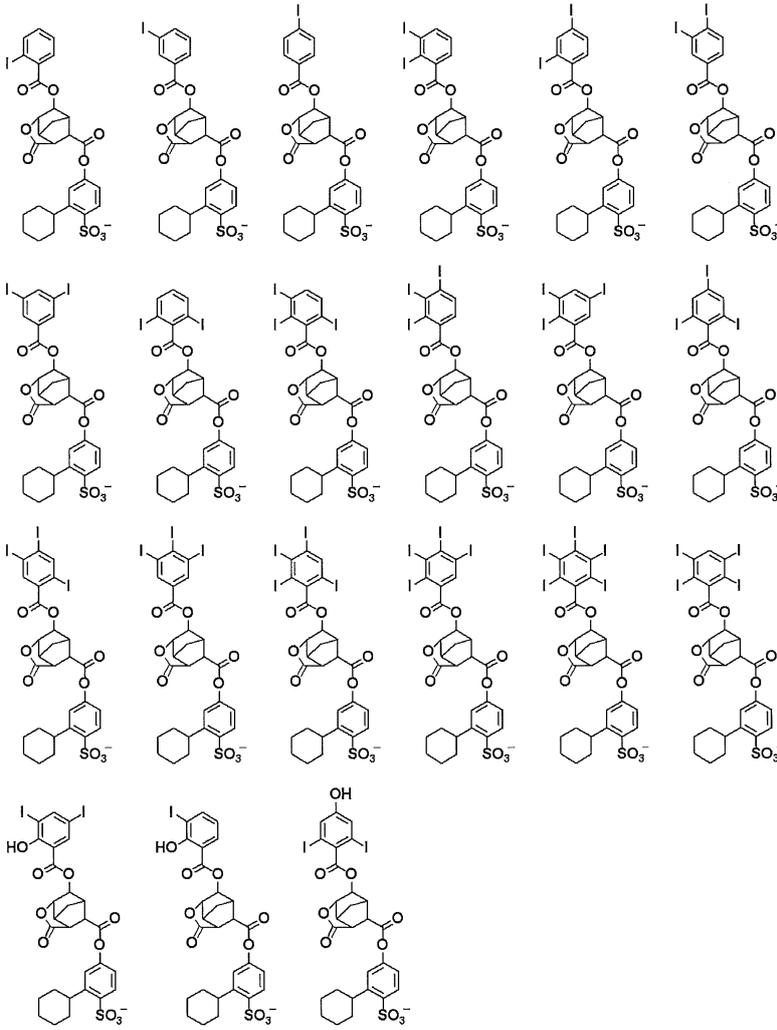
[0315]



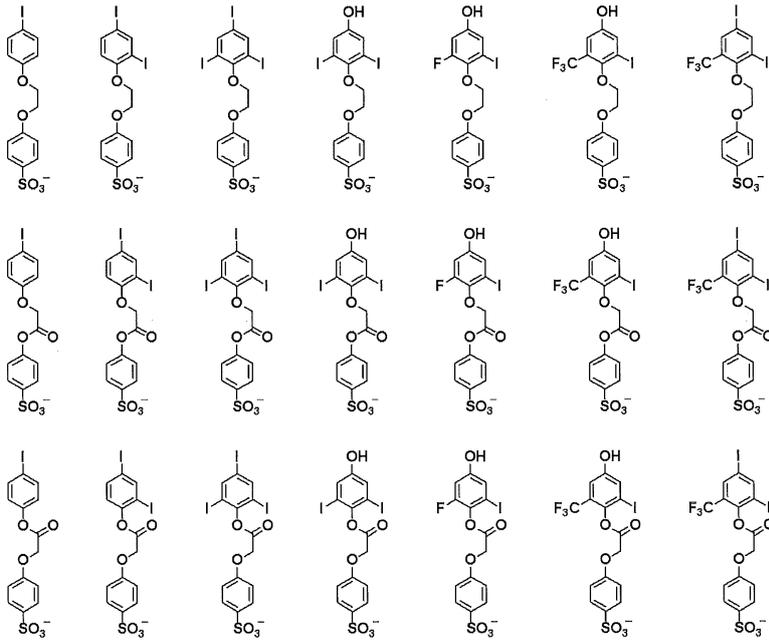
[0316]



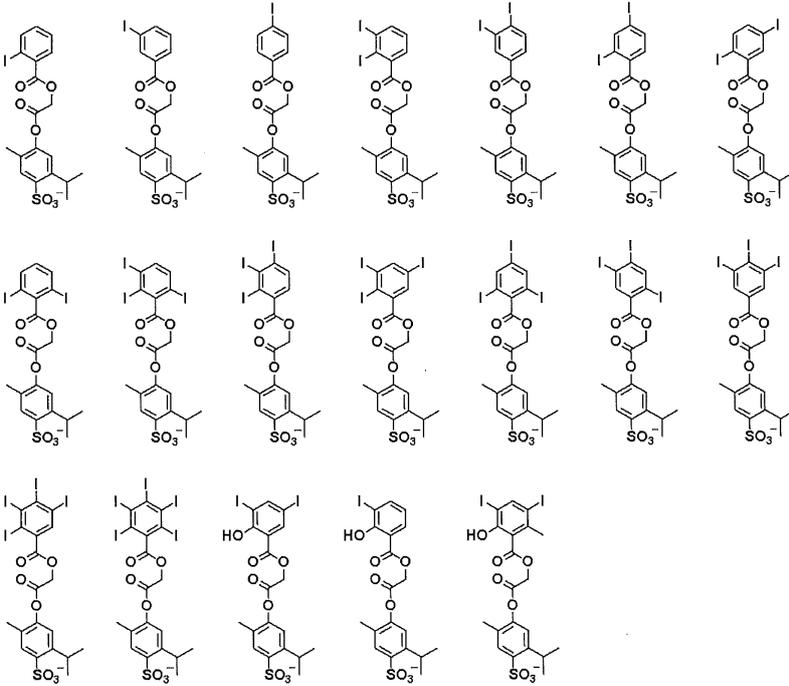
[0317]



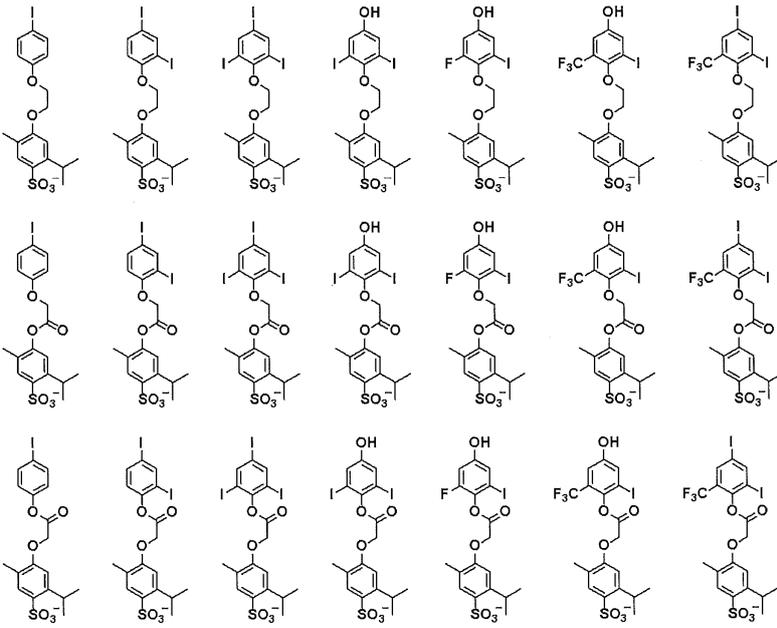
[0318]



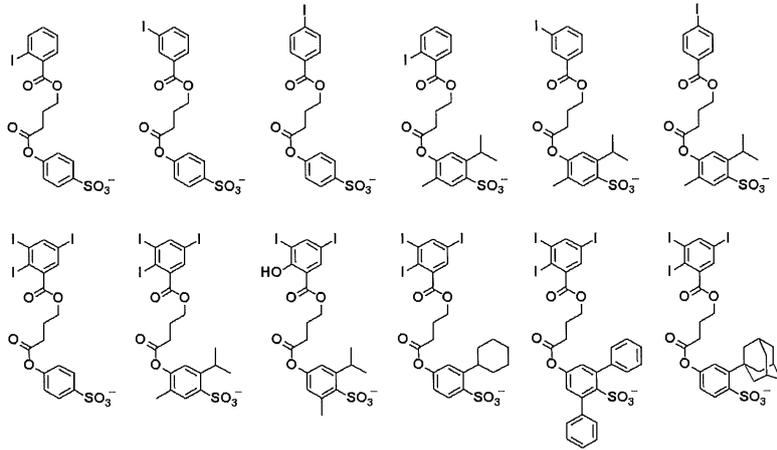
[0324]



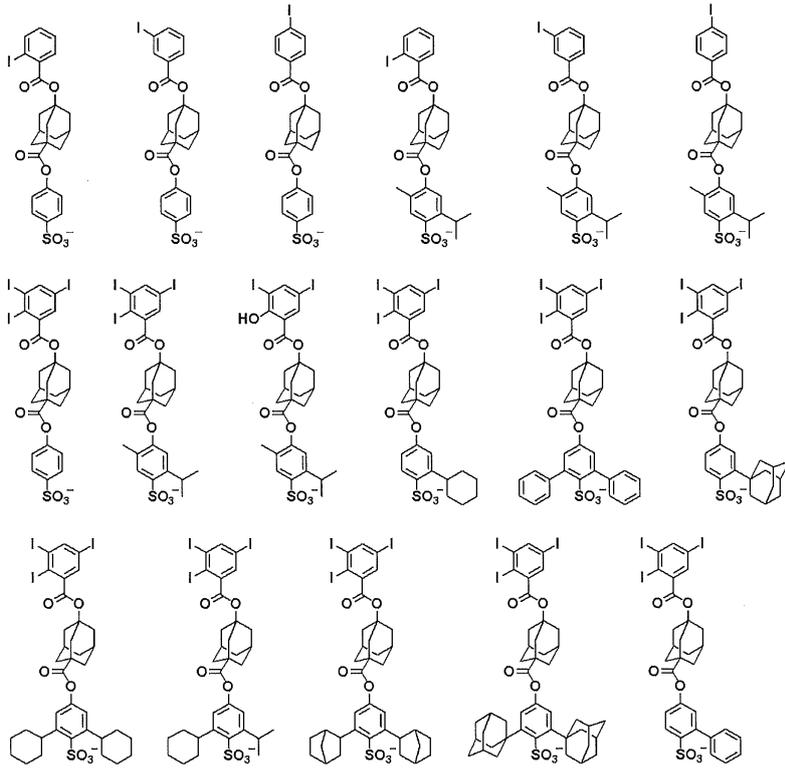
[0325]



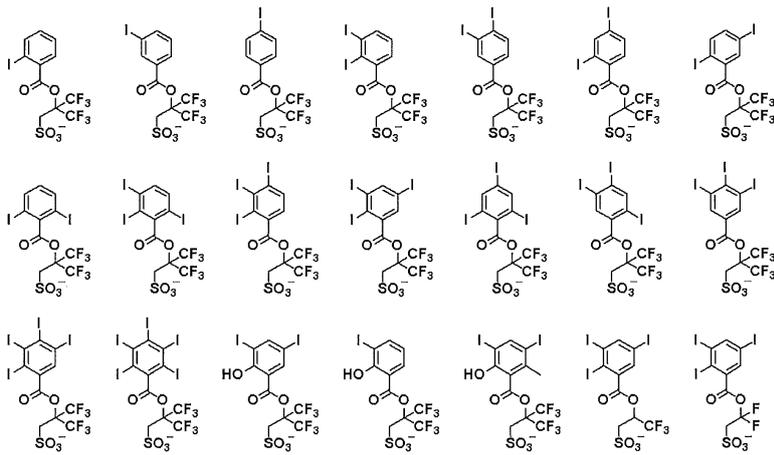
[0326]



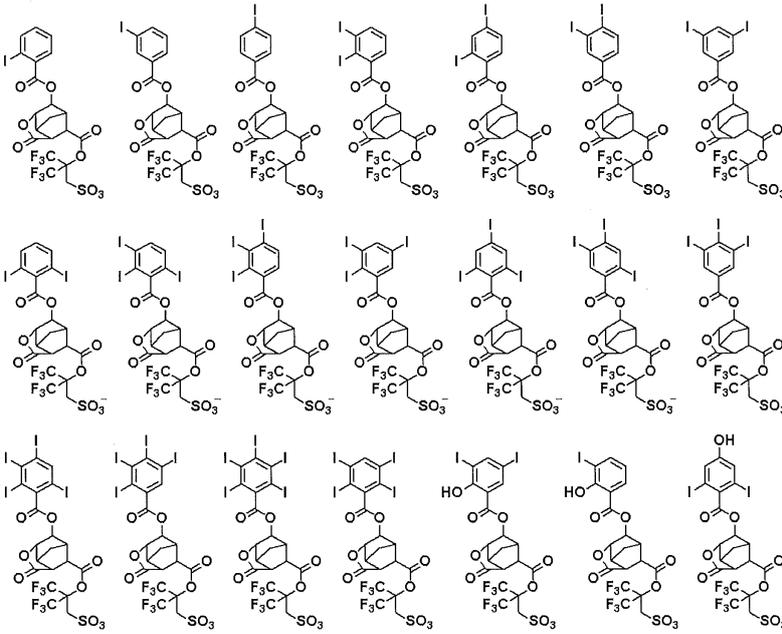
[0327]



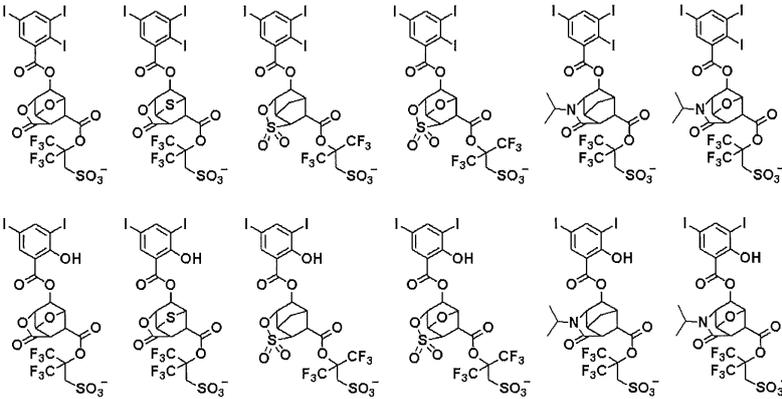
[0328]



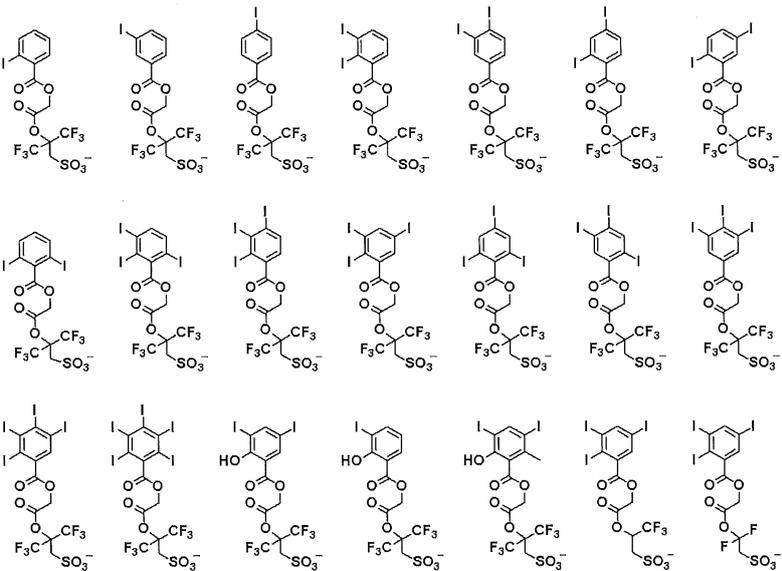
[0329]



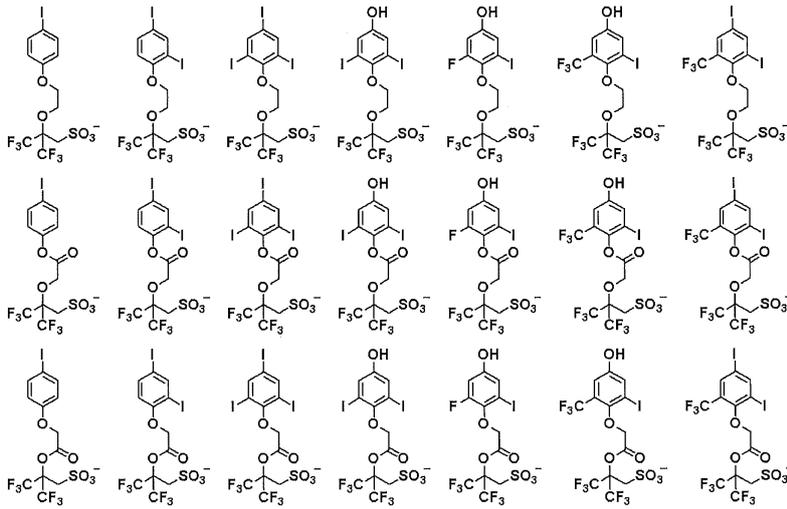
[0330]



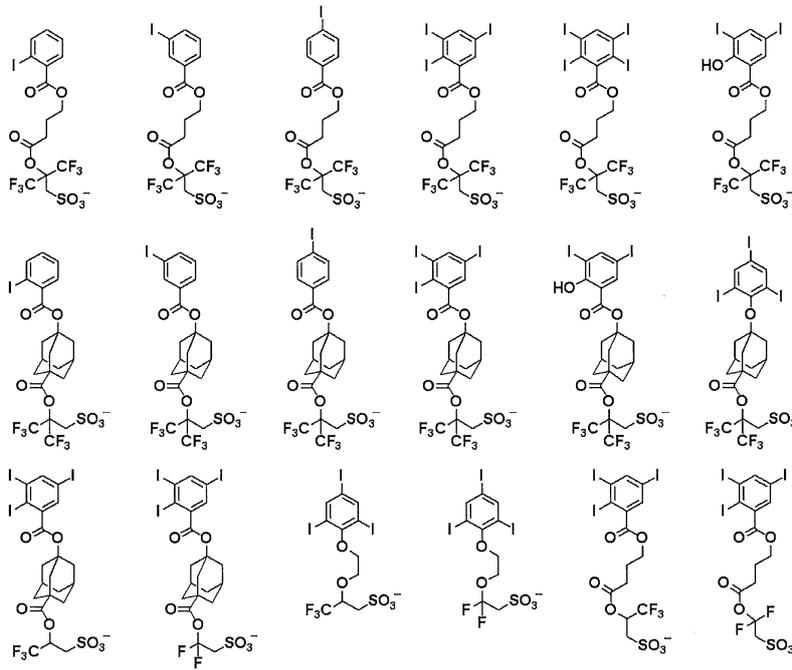
[0331]



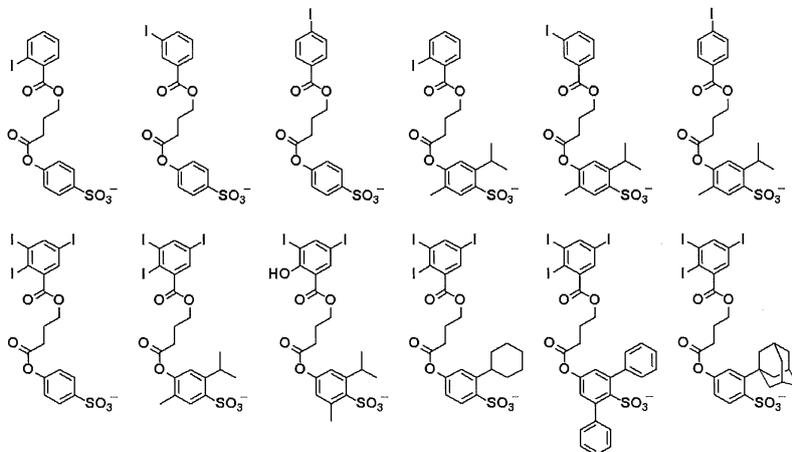
[0332]



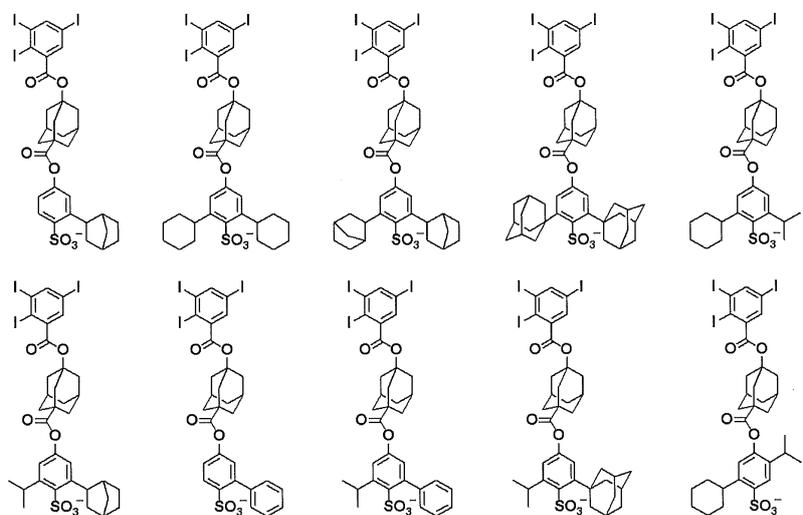
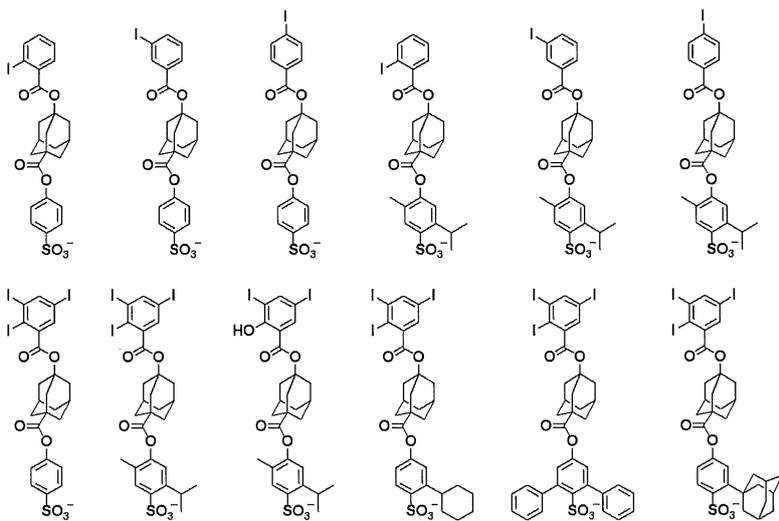
[0333]



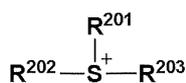
[0334]



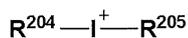
[0335]



[0338] 상기 음이온과 쌍을 이루는 양이온으로서는 하기 식 (E)로 표시되는 술포늄 양이온 또는 하기 식 (F)로 표시되는 요오도늄 양이온이 바람직하다.



(E)



(F)

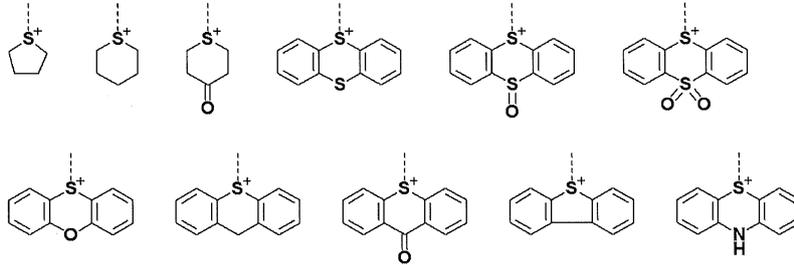
[0339] 식 (E) 및 (F) 중, R²⁰¹~R²⁰⁵는 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드록아르빌기이다.

[0340] 상기 할로겐 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0341] 상기 탄소수 1~20의 히드록아르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-펜틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1~20의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸메틸기, 시클로헵틸에틸기, 시클로헵틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기, 노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 아다만틸기, 아다만틸메틸기 등의 탄소수 3~20의 환식 포화 히드록아르빌기; 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등의 탄소수 6~20의 아릴기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 히드록아르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드록아르빌기의 탄소-탄소 결합 사이에 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록

시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0343] 또한, R²⁰¹ 및 R²⁰²가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 이때 형성되는 고리로서는 이하에 나타내는 것 등을 들 수 있다.



[0344]

(식 중, 파선은 결합손이다.)

[0345]

술포늄 양이온이 구체적인 구조로서는 식 (C2)~(C4)에서의 술포늄 양이온과 같은 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0346]

요오도늄 양이온이 구체적인 구조로서는 식 (C6)~(C8)에서의 요오도늄 양이온과 같은 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0347]

상기 광산발생제가 발생하는 산, 즉 음이온의 공역산은, 그 산 강도(pKa)가 -2.0 이상인 것이 바람직하고, -1.0 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, pKa의 상한은 2.0이 바람직하다. 또한, pKa 값은 Advanced Chemistry Development, Inc. 제조의 소프트웨어 ACD/Chemsketch ver: 9.04에 있어서의 pKa DB를 이용하여 산출한 것이다. 이러한 광산발생제를 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이라면, 폴리머의 산불안정기의 탈보호 반응을 촉매하여 해상성이 양호하게 된다.

[0348]

본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 광산발생제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 상기 폴리머 80 질량부에 대하여 1~30 질량부가 바람직하고, 2~20 질량부가 보다 바람직하다. 상기 광산발생제는 1종 단독으로 사용하여도 좋고 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0349]

[켄처]

[0350]

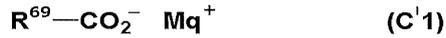
본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은 켄처(산화산억제제)를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 켄처로서는 종래 형태의 염기성 화합물을 들 수 있다. 종래 형태의 염기성 화합물로서는, 제1급, 제2급, 제3급의 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환 아민류, 카르복시기를 갖는 함질소 화합물, 술포닐기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물, 아미드류, 이미드류, 카바메이트류 등을 들 수 있다. 특히 일본 특허공개 2008-111103호 공보의 단락 [0146]~[0164]에 기재된 제1급, 제2급, 제3급의 아민 화합물, 특히 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 락톤환, 시아노기, 술폰산에스테르 결합을 갖는 아민 화합물 혹은 일본 특허 제3790649호 공보에 기재된 카바메이트기를 갖는 화합물 등이 바람직하다. 바람직한 것으로서는, 트리스[2-(메톡시메톡시)에틸]아민, 트리스[2-(메톡시메톡시)에틸]아민-N-옥사이드, 디부틸아미노안식향산, 모르폴린 유도체, 이미다졸 유도체 등을 들 수 있다. 이러한 염기성 화합물을 첨가함으로써, 예컨대 레지스트막 내에서의 산의 확산 속도를 더욱 억제하거나 형상을 보정하거나 할 수 있다.

[0351]

또한, 상기 켄처로서, 일본 특허공개 2008-158339호 공보에 기재된 α 위치가 불소화되지 않은 카르복실산의, 술포늄염, 요오도늄염, 암모늄염 등의 오늄염을 들 수 있다. α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산은 산불안정기를 탈보호시키는 데 필요한데, α 위치가 불소화되지 않은 오늄염과의 염 교환에 의해서 α 위치가 불소화되지 않은 카르복실산이 방출된다. α 위치가 불소화되지 않은 카르복실산은 탈보호 반응을 거의 일으키지 않기 때문에 켄처로서 기능한다.

[0352]

[0353] α 위치가 불소화되지 않은 카르복실산의 오염염으로서는 예컨대 하기 식 (C'1)로 표시되는 것을 들 수 있다.



[0354]

[0355] 식 (C'1) 중, R⁶⁹는 수소 원자 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~40의 히드록아르빌기이지만, 카르복시기의 α 위치의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자가 불소 원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 것을 제외한다.

[0356]

상기 히드록아르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, tert-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1~40의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헥틸메틸기, 시클로헥틸에틸기, 시클로헥틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기, 노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 아다만틸기, 아다만틸메틸기 등의 탄소수 3~40의 환식 포화 히드록아르빌기; 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~40의 알케닐기; 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3~40의 환식 불포화 지방족 히드록아르빌기; 페닐기, 나프틸기, 알킬페닐기(2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-n-부틸페닐기 등), 디알킬페닐기(2,4-디메틸페닐기, 2,4,6-트리이소프로필페닐기 등), 알킬나프틸기(메틸나프틸기, 에틸나프틸기 등), 디알킬나프틸기(디메틸나프틸기, 디에틸나프틸기 등) 등의 탄소수 6~40의 아릴기; 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등의 탄소수 7~40의 아랄킬기 등을 들 수 있다.

[0357]

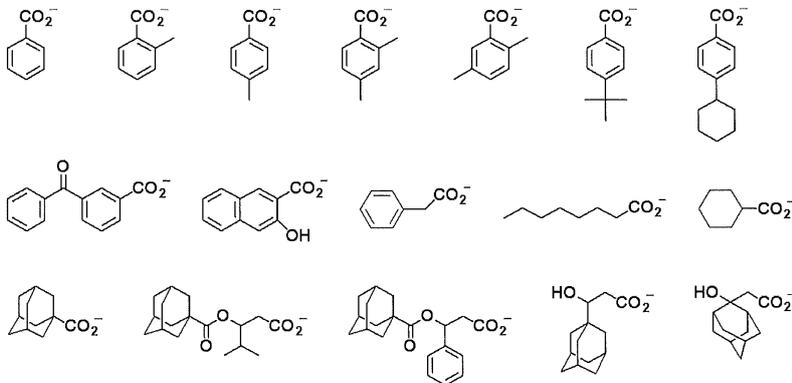
또한, 상기 히드록아르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드록아르빌기의 -CH₂-의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자 함유 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술폰환, 카르복실산무수물(-C(=O)-O-C(=O)-), 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다. 헤테로 원자를 포함하는 히드록아르빌기로서는, 티에닐기 등의 헤테로아릴기; 4-히드록시페닐기, 4-메톡시페닐기, 3-메톡시페닐기, 2-메톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 4-tert-부톡시페닐기, 3-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기; 메톡시나프틸기, 에톡시나프틸기, n-프로폭시나프틸기, n-부톡시나프틸기 등의 알콕시나프틸기; 디메톡시나프틸기, 디에톡시나프틸기 등의 디알콕시나프틸기; 2-페닐-2-옥소에틸기, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸기, 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸기 등의 2-아릴-2-옥소에틸기 등의 아릴옥소알킬기 등을 들 수 있다.

[0358]

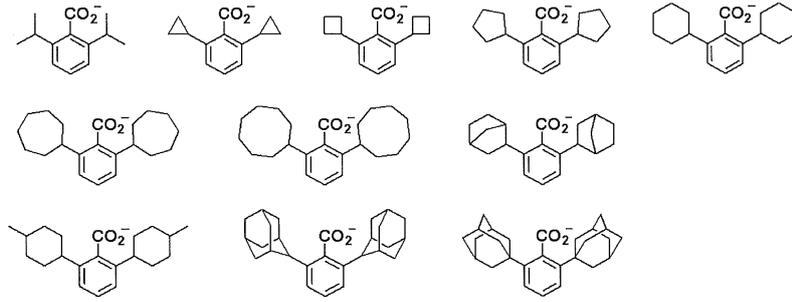
식 (C'1) 중, Mg⁺는 오염 양이온이다. 상기 오염 양이온으로서는 술포늄 양이온, 요오도늄 양이온 또는 암모늄 양이온이 바람직하고, 술포늄 양이온 또는 요오도늄 양이온이 보다 바람직하다. 상기 술포늄 양이온의 구체예로서는 식 (C2)~(C4)로 표시되는 술포늄염의 양이온으로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 상기 요오도늄 양이온의 구체예로서는 식 (C6)~(C8)로 표시되는 요오도늄염의 양이온으로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0359]

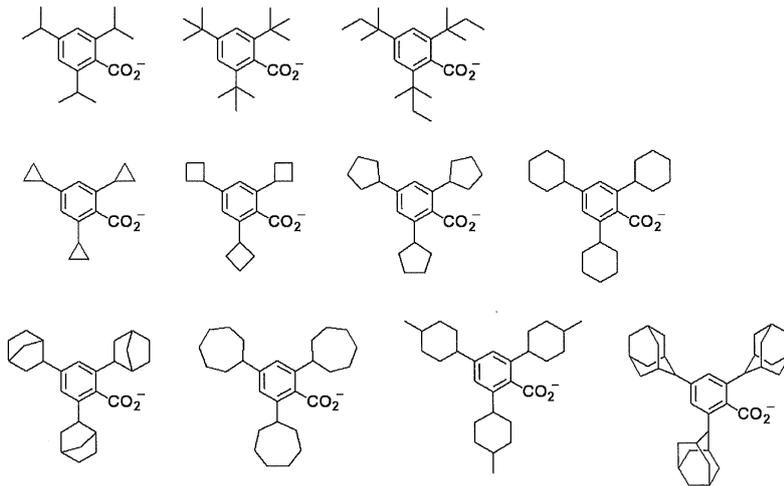
식 (C'1)로 표시되는 오염염의 음이온으로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0360]

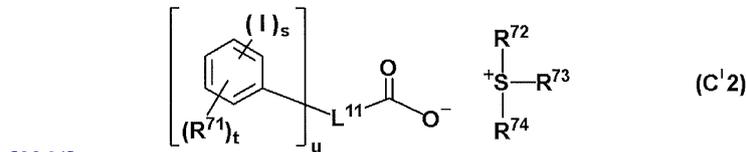


[0361]



[0362]

[0363] 상기 캔처로서, 하기 식 (C'2)로 표시되는 요오드화벤젠환 함유 카르복실산의 술포늄염도 적합하게 사용할 수 있다.



[0364]

[0365] 식 (C'2) 중, s는 1~5의 정수이다. t는 0~3의 정수이다. u는 1~3의 정수이다. s+t는 1~5의 정수이다.

[0366] 식 (C'2) 중, R⁷¹은 히드록시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 혹은 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은, 탄소수 1~6의 포화 히드رو카르빌기, 탄소수 1~6의 포화 히드رو카르빌옥시기, 탄소수 2~6의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기 혹은 탄소수 1~4의 포화 히드رو카르빌술포닐옥시기, 또는 -N(R^{71A})-C(=O)-R^{71B} 혹은 -N(R^{71A})-C(=O)-O-R^{71B}이다. R^{71A}는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 포화 히드رو카르빌기이다. R^{71B}는 탄소수 1~6의 포화 히드رو카르빌기 또는 탄소수 2~8의 불포화 지방족 히드رو카르빌기이다. t 및/또는 u가 2 이상일 때, 각 R⁷¹은 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다.

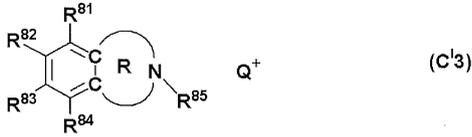
[0367] 식 (C'2) 중, L¹¹은 단일 결합 또는 탄소수 1~20의 (u+1)가의 연결기이며, 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술포환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠 원자, 히드록시기 및 카르복시기에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 좋다. 상기 포화 히드رو카르빌기, 포화 히드رو카르빌옥시기, 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기 및 포화 히드رو카르빌술포닐옥시기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다.

[0368] 식 (C'2) 중, R⁷², R⁷³ 및 R⁷⁴는 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드رو카르빌기이다. 상기 히드رو카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. 그 구체예로서는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 탄소수 6~20의 아릴기, 탄소수 7~20의 아릴킬기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 히드رو카르빌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 히드록시기, 카르복시기, 할로젠 원자, 옥소기, 시아노기, 니트로기, 술포환, 술포기 또는 술포늄염 함유 기로 치환되어

있어도 좋고, 상기 히드록시카르빌기의 -CH₂-의 일부가 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 아마이드 결합, 카보네이트 결합 또는 술폰산에스테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. 또한, R⁷² 및 R⁷³이 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

[0369] 식 (C'2)로 표시되는 화합물의 구체예로서는 일본 특허공개 2017-219836호 공보에 기재된 것을 들 수 있다. 식 (C'2)로 표시되는 화합물은, 고흡수이며 증감 효과가 높고, 산 확산 제어 효과도 높다.

[0370] 상기 캔처로서, 하기 식 (C'3)으로 표시되는 질소 원자 함유 카르복실산염형 화합물을 사용할 수도 있다.



[0371]

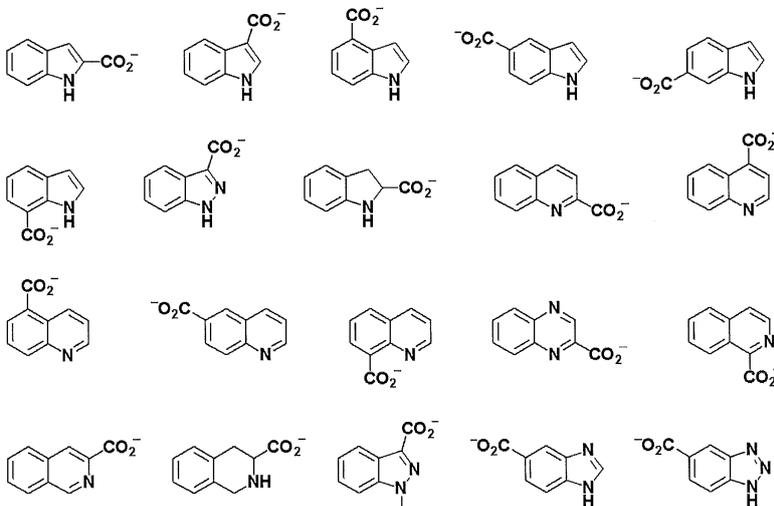
[0372] 식 (C'3) 중, R⁸¹~R⁸⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, -L¹²-CO₂⁻ 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드록시카르빌기이다. R⁸¹과 R⁸², R⁸²와 R⁸³ 및 R⁸³과 R⁸⁴가 각각 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. L¹²는 단일 결합 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드록시카르빌렌기이다. R⁸⁵는 수소 원자 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드록시카르빌기이다.

[0373] 식 (C'3) 중, 고리 R은 식 중의 탄소 원자 및 질소 원자를 포함하는 탄소수 2~6의 고리이며, 이 고리의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~20의 히드록시카르빌기 또는 -L¹²-CO₂⁻로 치환되어 있어도 좋고, 상기 고리의 탄소 원자의 일부가 황 원자, 산소 원자 또는 질소 원자로 치환되어 있어도 좋다. 상기 고리는 5원환이라도 6원환이라도 좋고, 또한 5원환 또는 6원환인 것이 바람직하며, 그 구체예로서는 피리딘환, 피롤환, 피롤리딘환, 피페리딘환, 피라졸환, 이미다졸린환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 옥사졸환, 티아졸환, 모르폴린환, 티아진환, 트리아졸환 등을 들 수 있다.

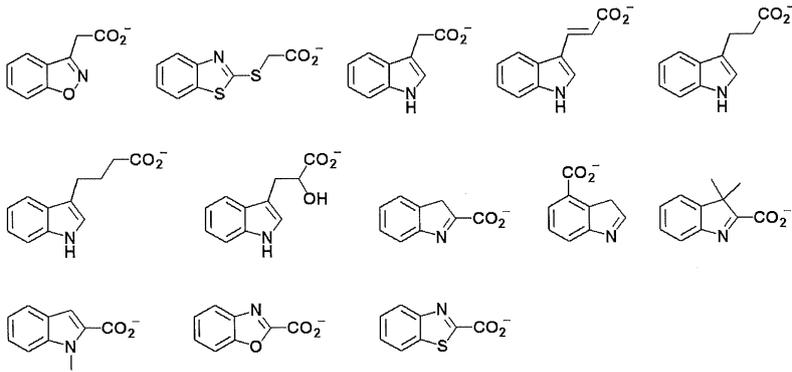
[0374] 식 (C'3)으로 표시되는 카르복실산염은 적어도 하나의 -L¹²-CO₂⁻기를 갖는다. 즉, R⁸¹~R⁸⁴ 중 적어도 하나가 -L¹²-CO₂⁻이거나 및/또는 고리 R의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 적어도 하나가 -L¹²-CO₂⁻로 치환된 것이다.

[0375] 식 (C'3) 중, Q⁺는 술포늄 양이온, 요오도늄 양이온 또는 암모늄 양이온이지만, 술포늄 양이온이 바람직하다. 상기 술포늄 양이온의 구체예로서는 식 (C2)~(C4)에서의 술포늄 양이온으로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

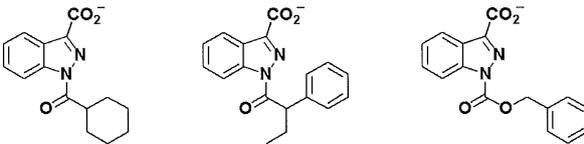
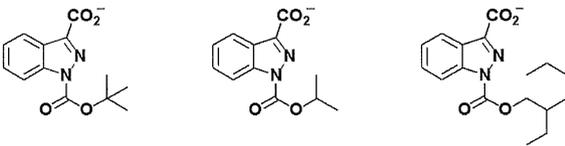
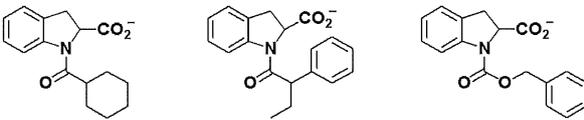
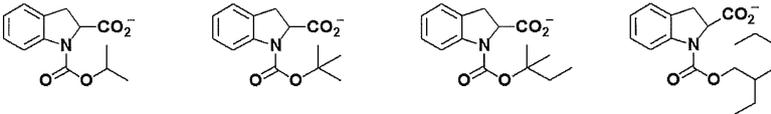
[0376] 식 (C'3)으로 표시되는 화합물의 음이온으로서의 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



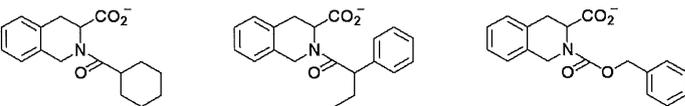
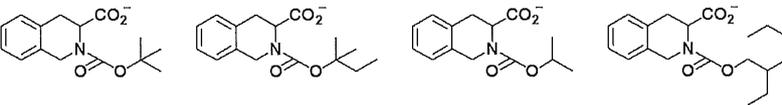
[0377]



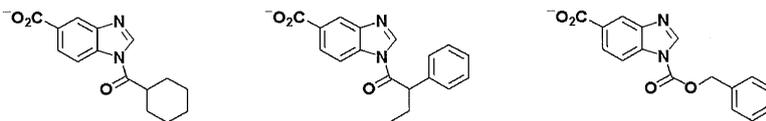
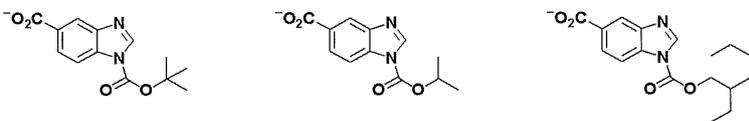
[0378]



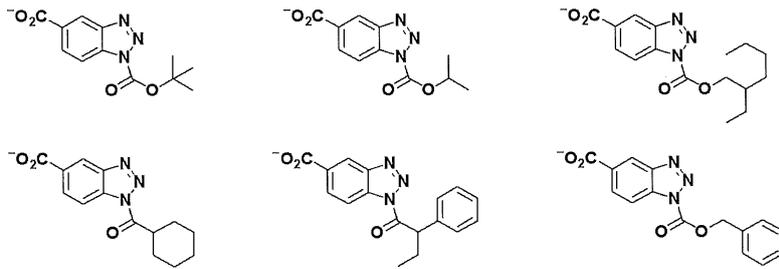
[0379]



[0380]

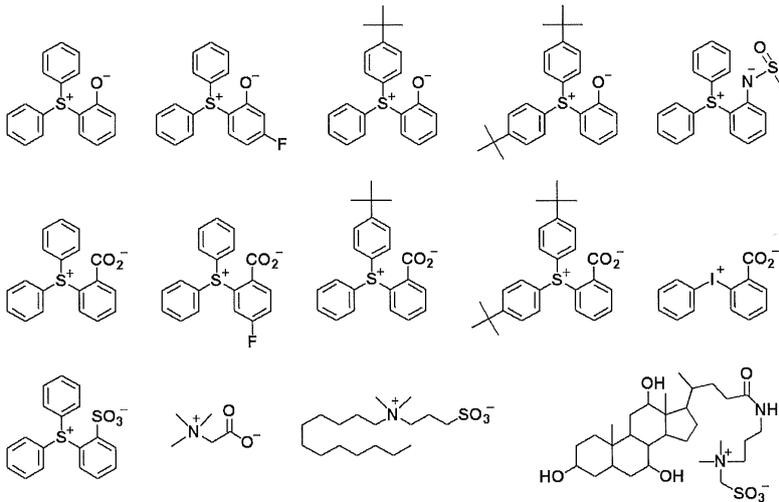


[0381]



[0382]

[0383] 또한, 상기 켄처로서 약산의 베타인형 화합물을 사용할 수도 있다. 그 구체예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0384]

[0385] 상기 켄처로서는 또한 일본 특허공개 2008-239918호 공보에 기재된 폴리머형의 켄처를 들 수 있다. 이것은 레지스트막의 표면에 배향함으로써 레지스트 패턴의 직사각형성을 높인다. 폴리머형 켄처는 액침 노광용의 보호막을 적용했을 때의 패턴의 막 감소나 패턴 톱의 라운딩을 방지하는 효과도 있다.

[0386] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 켄처를 포함하는 경우, 그 함유량은, 폴리머 80 질량부에 대하여 0~50 질량부가 바람직하고, 0.1~40 질량부가 보다 바람직하다. 켄처는 1종 단독으로 사용하여도 좋고 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0387] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 광산발생제 및 켄처를 함께 포함하는 경우, 켄처에 대한 광산발생제의 함유 비율(광산발생제/켄처)이 질량비로 3 미만인 되도록 포함되는 것이 바람직하고, 2.5 미만인 되도록 포함되는 것이 보다 바람직하고, 2 미만인 되도록 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물에 포함되는 켄처에 대한 광산발생제의 함유 비율이 상기 범위이면, 산 확산을 충분히 억제할 수 있게 되고, 우수한 해상성이나 치수 균일성을 얻을 수 있다.

[0388] [유기 용제]

[0389] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은 유기 용제를 포함하여도 좋다. 상기 유기 용제로서는 각 성분을 용해 가능한 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 유기 용제로서는 예컨대 일본 특허공개 2008-111103호 공보의 단락 [0144]~[0145]에 기재된, 시클로헥산, 메틸-2-n-펜틸케톤 등의 케톤류; 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 디아세톤알코올 등의 알코올류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류; 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트(PGMEA), 젯산에틸(EL), 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산tert-부틸, 프로피온산tert-부틸, 프로필렌글리콜모노tert-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류; γ-부티로락톤 등의 락톤류; 및 이들의 혼합 용제를 들 수 있다. 아세탈계의 산불안정기를 이용하는 경우에는, 아세탈의 탈보호 반응을 가속시키기 위해서, 고비점의 알코올계 용제, 구체적으로는 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올 등을 가할 수도 있다.

- [0390] 이들 유기 용제 중에서도 1-에톡시-2-프로판올, PGMEA, PGME, 시클로헥사논, EL, γ -부티로락톤 및 이들의 혼합 용제가 바람직하다.
- [0391] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물이 상기 유기 용제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 폴리머 80 질량부에 대하여 200~10,000 질량부가 바람직하고, 400~5,000 질량부가 보다 바람직하다. 유기 용제는 1종 단독으로 사용하여도 좋고 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0392] [계면활성제]
- [0393] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물에는, 기관에의 도포성을 향상시키기 위해서, 관용되고 있는 계면활성제를 포함하여도 좋다. 계면활성제를 이용하는 경우, 일본 특허공개 2004-115630호 공보에도 다수의 예가 기재되어 있는 것과 같이 다수의 것이 공지이며, 이들을 참고로 하여 선택할 수 있다. 상기 계면활성제의 함유량은, 상기 폴리머 80 질량부에 대하여 0~5 질량부가 바람직하다. 또한, 상기 불소 원자 함유 폴리머가 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물 내에 포함되는 경우는, 상기 불소 원자 함유 폴리머가 계면활성제의 역할도 하기 때문에, 상기 계면활성제는 포함하지 않아도 좋다.
- [0394] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은 여과를 하는 것이 바람직하다. 필터종에는 나일론, 폴리에틸렌(PE)을 이용함으로써, 레지스트에 포함되는 겔 성분이나 파티클을 효과적으로 제거할 수 있다. 또한, 포아 사이즈(pore size)로서는 20 nm 이하인 것을 이용하는 것이 첨단 세대에서의 품질을 유지하기 위해서 바람직하다.
- [0395] 또한, 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로부터 얻어지는 레지스트막의 알칼리 현상액에 대한 미노광부 용해 속도는, 10 nm/min 이하가 바람직하고, 9 nm/min 이하가 보다 바람직하고, 8 nm/min 이하가 더욱 바람직하다. 하한치로서는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 0 nm/min 이상으로 할 수 있다. 상기 레지스트막이 박막 영역(100 nm 이하)인 경우, 알칼리 현상액에 대한 패턴 막 감소의 영향이 크기 때문에, 미노광부 용해 속도가 10 nm/min 이하이면 패턴이 붕괴되지 않고서 미세 패턴을 형성할 수 있다. 특히 결함이 없을 것을 요구되는 포토마스크 제작에 있어서는 현상 프로세스가 강한 경향이 있기 때문에 현저하다. 또한, 미노광부 용해 속도는, 150 mm(6 인치)의 실리콘 웨이퍼에 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 스핀코팅하고, 110 °C에서 240초간 베이킹하여 막 두께 80 nm의 레지스트막을 형성한 후, 2.38 질량% TMAH 수용액으로 23°C에서 80 초간 현상했을 때의 막 감소량으로부터 산출한 값이다.
- [0396] 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로부터 얻어지는 레지스트막의, 노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도는, 현상 로딩의 개선이라는 점에서 50 nm/sec 이상이 바람직하고, 80 nm/sec 이상이 보다 바람직하다. 상한치로서는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 200 nm/sec 이하로 할 수 있다. 50 nm/sec 이상임으로써, 소밀 패턴에 있어서의 패턴 레이아웃 차이가 있더라도, 균일하게 알칼리 현상액에 용해할 수 있어, 선폭 변동을 작게 할 수 있다. 또한, 본 발명에서의 노광부 용해 속도는, 200 mm(8 인치)의 실리콘 웨이퍼에 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 스핀코팅하고, 110°C에서 60초간 베이킹하여 막 두께 90 nm의 레지스트막을 형성하고, 폴리머의 탈보호 반응이 완료되는 에너지량으로 KrF 엑시머 레이저광으로 노광을 행하고, 110°C에서 60초간 베이킹한 후, 레지스트 현상 애널라이저를 사용하여 2.38 질량% TMAH 수용액으로 23°C에서 현상했을 때의 막 감소량으로부터 산출한 값이다.
- [0397] [레지스트 패턴 형성 방법]
- [0398] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 상술한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여 기관 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막에 패턴을 조사하는 공정(즉, 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막을 노광하는 공정) 및 알칼리 현상액을 이용하여 상기 패턴을 조사한 레지스트막을 현상하는 공정을 포함한다.
- [0399] 상기 기관으로서의 예컨대 집적 회로 제조용 기관(Si, SiO, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 유기 반사 방지막 등) 또는 투과형 혹은 반사형 마스크 회로 제조용 기관(Cr, CrO, CrON, MoSi₂, Si, SiO, SiO₂, SiON, SiONC, CoTa, NiTa, TaBN, SnO₂ 등) 등을 이용할 수 있다. 상기 기관 상에, 스핀코팅 등의 방법으로 막 두께가 0.03~2 μm가 되도록 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 도포하고, 이것을 핫플레이트 상에서 바람직하게는 60~150°C, 1~20분간, 보다 바람직하게는 80~140°C, 1~10분간 프리베이킹하여 레지스트막을 형성한다.
- [0400] 이어서, 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막을 노광하여 패턴을 조사한다. 고에너지선으로서의 KrF 엑시머

레이저광, ArF 엑시머 레이저광, 전자선 또는 파장 3~15 nm의 극단자외선을 들 수 있지만, 본 발명에서는 전자선을 이용하여 노광하는 것이 바람직하다.

- [0401] 상기 전자선의 에너지는, 목적으로 하는 패턴을 형성하기 위해서, 노광량이 바람직하게는 $50\sim 400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조사한다.
- [0402] 노광은, 통상의 노광법 외에, 경우에 따라서는 마스크와 레지스트막 사이를 액침하는 액침법을 이용할 수도 있다. 그 경우에는 물에 불용인 보호막을 이용하는 것도 가능하다.
- [0403] 이어서, 핫플레이트 상에서, 바람직하게는 $60\sim 150^\circ\text{C}$, 1~20분간, 보다 바람직하게는 $80\sim 140^\circ\text{C}$, 1~10분간 PEB를 실시한다.
- [0404] 그 후, 0.1~5 질량%, 바람직하게는 2~3 질량%의 TMAH 등의 알칼리 수용액의 현상액을 이용하여, 바람직하게는 0.1~3분간, 보다 바람직하게는 0.5~2분간, 침지(dip)법, 퍼들(puddle)법, 스프레이(spray)법 등의 통상의 방법에 의해 현상함으로써, 기판 상에 목적으로 하는 패턴이 형성된다.
- [0405] 또한, 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 특히 고립 스페이스 해상성이 양호하고 LER이 작은 패턴을 형성할 수 있기 때문에 유용하다. 또한, 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 레지스트 패턴의 밀착성을 잡기 어려워 패턴 벗겨짐이나 패턴 붕괴를 일으키기 쉬운 재료를 표면에 갖는 기판의 패턴 형성에 특히 유용하다. 이러한 기판으로서, 상기 기판의 최표면이 크롬, 규소, 탄탈, 몰리브덴, 코발트, 니켈, 텅스텐 및 주석에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 재료로 이루어진 것이 바람직하다. 즉, 금속크롬이나 산소, 질소 및 탄소에서 선택되는 1 이상의 경원소를 포함하는 크롬 화합물을 최표면에 스퍼터링 성막한 기판, SiO_2 , SiO_x , 탄탈 화합물, 몰리브덴 화합물, 코발트 화합물, 니켈 화합물, 텅스텐 화합물, 주석 화합물을 최표층에 포함하는 기판 등을 들 수 있다. 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물은, 특히 기판으로서 포토마스크 블랭크를 이용한 패턴의 형성에 유용하다. 이때, 포토마스크 블랭크로서는 투과형이라도 반사형이라도 좋다. 즉, 상기에 기재한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 도포한 것인 투과형 또는 반사형의 마스크 블랭크가 바람직하다.
- [0406] 투과형 마스크 블랭크로서, 크롬계 재료에 의한 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크는, 바이너리 마스크용 포토마스크 블랭크라도 좋고, 위상 시프트 마스크용 포토마스크 블랭크라도 좋다. 바이너리 마스크용 포토마스크 블랭크의 경우, 차광막으로서 크롬계 재료에 의한 반사방지층과 차광층을 갖는 것이라도 좋으며, 표층 측의 반사방지막 전부 또는 표층 측의 반사방지막의 더 표층 측만이 크롬계 재료이고, 나머지 부분은 예컨대 전이 금속을 함유하고 있어도 좋은 규소계 화합물 재료를 포함하는 것이라도 좋다. 또한, 위상 시프트 마스크용 포토마스크 블랭크의 경우, 위상 시프트막 상에 크롬계 차광막을 갖는 위상 시프트 마스크용 포토마스크 블랭크를 대상으로 할 수 있다.
- [0407] 상술한 최표층에 크롬계 재료를 갖는 포토마스크 블랭크는, 일본 특허공개 2008-026500호 공보, 일본 특허공개 2007-302873호 공보 또는 이들에 종래 기술로서 예시되어 있는 것과 같이 매우 잘 알려져 있는 것으로, 상세한 설명은 생략하지만, 예컨대 크롬계 재료에 의해서 반사방지층과 차광층을 갖는 차광막을 구성하는 경우에는 하기와 같은 막 구성을 이용할 수 있다.
- [0408] 크롬계 재료에 의해서 반사방지층과 차광층을 갖는 차광막을 형성하는 경우, 층 구성으로서, 표층 측에서부터 반사방지층 및 차광층의 순으로 적층하여도 좋고, 반사방지층, 차광층 및 반사방지층의 순으로 적층하여도 좋다. 또한, 반사방지층과 차광층은 각각 다층이라도 좋으며, 조성이 다른 층 사이는, 불연속으로 조성이 변하는 것이라도 좋고, 조성이 연속해서 변화되는 것이라도 좋다. 이용하는 크롬계 재료로서는, 금속크롬 및 금속크롬에 산소, 질소, 탄소와 같은 경원소를 함유하는 재료가 이용된다. 구체적으로는 금속크롬, 산화크롬, 질화크롬, 탄화크롬, 산화질화크롬, 산화탄화크롬, 질화탄화크롬, 산화질화탄화크롬 등을 이용할 수 있다.
- [0409] 또한, 반사형 마스크 블랭크는, 기판과, 기판의 한 주표면(겉쪽의 면) 상에 형성된 다층 반사막, 구체적으로는 EUV광 등의 노광광을 반사하는 다층 반사막과, 다층 반사막 상에 형성된 흡수체막, 구체적으로는 EUV광 등의 노광광을 흡수하여 반사율을 저하시키는 흡수체막을 구비한다. 반사형 마스크 블랭크(EUV용 반사형 마스크 블랭크)로부터는, 흡수체막을 패턴링하여 형성되는 흡수체 패턴(흡수체막의 패턴)을 갖는 반사형 마스크(EUV용 반사형 마스크)가 제조된다. EUV 리소그래피에 이용되는 EUV광의 파장은 13~14 nm이며, 통상 파장이 13.5 nm 정도인 빛이다.
- [0410] 다층 반사막은 통상 기판의 한 주표면에 접하여 형성되는 것이 바람직하지만, 본 발명의 효과를 잃지 않는다면,

기관과 다층 반사막 사이에 하지막을 형성하는 것도 가능하다. 흡수체막은 다층 반사막에 접하여 형성하여도 좋지만, 다층 반사막과 흡수체막 사이에는, 바람직하게는 다층 반사막과 접하여, 보다 바람직하게는 다층 반사막 및 흡수체막과 접하여, 보호막(다층 반사막의 보호막)을 형성하여도 좋다. 보호막은 세정, 수정 등의 가공 등에 있어서의 다층 반사막의 보호 등에 이용된다. 또한, 보호막에는, 흡수체막을 에칭에 의해 패터닝할 때의 다층 반사막의 보호나, 다층 반사막의 산화를 방지하는 기능을 갖는 것이 바람직하다. 한편, 기관의 한 주표면과 반대측의 면인 다른 주표면(안쪽의 면) 하, 바람직하게는 다른 주표면에 접하여, 반사형 마스크를 노광 장치에 정전 척하기 위해서 이용하는 도전막을 형성하여도 좋다. 또한, 여기서는 기관의 한 주표면을 겉쪽의 면이면서 또한 상측, 다른 주표면을 안쪽의 면이면서 또한 하측으로 하고 있지만, 양자의 표리 및 상하는 편의상 정한 것이고, 한 주표면과 다른 주표면은 기관에 있어서의 2개의 주표면(막 형성면) 중 어느 하나이며, 표리 및 상하는 치환 가능하다. 보다 구체적으로는 일본 특허공개 2021-139970호 공보 또는 이들에 종래 기술로서 예시되어 있는 것과 같은 방법으로 형성할 수 있다.

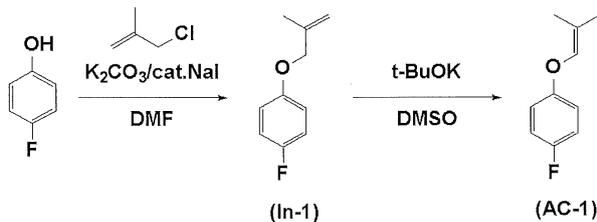
[0411] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 최표면이 크롬, 규소 또는 탄탈을 포함하는 재료 등의 레지스트 패턴 형상에 영향을 미치지 쉬운 재료를 포함하는 기관(예컨대 투과형 또는 반사형 마스크 블랭크)을 이용한 경우라도, 고해상도이면서 또한 현상 로딩 및 잔사 결합의 영향을 억제한 패턴 소멸에 의존하지 않는 치수차가 작은 패턴을 얻을 수 있다.

[0412] 실시예

[0413] 이하, 합성에, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않는다. 공중합 조성비는 몰비이며, Mw는GPC 측정에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이다.

[0414] [1] 아세탈 수식제의 합성

[0415] [합성에 1-1] 아세탈 수식제 AC-1의 합성



[0416]

[0417] (1) 중간체 In-1의 합성

[0418] 질소 분위기 하, 4-플루오로페놀(250 g), 탄산칼륨(370 g), 요오드화나트륨(33 g)을 DMF(1,000 g)에 현탁시켰다. 그 후, 내부 온도를 50℃까지 승온하여, 메틸릴클로리드(242 g)를 적하했다. 적하 후, 내부 온도를 65℃까지 승온하여 5시간 숙성했다. 숙성 후, 반응액을 냉각하고, 물(1,500 g)을 첨가하여 반응을 정지했다. 톨루엔(1,000 g)으로 목적물을 2회 추출하고, 통상의 수계 처리(aqueous work-up)를 하여, 용제를 유거(留去)한 후, 증류 정제를 행함으로써 중간체 In-1을 344 g 얻었다(수율 91%).

[0419] (2) 아세탈 수식제 AC-1의 합성

[0420] 질소 분위기 하, 중간체 In-1(344 g), t-부톡시칼륨(23 g)을 DMSO(350 g)에 용해했다. 반응액을 내부 온도 80℃까지 승온하여 12시간 숙성했다. 숙성 후, 반응액을 냉각하고, 물(500 g)을 첨가하여 반응을 정지했다. 톨루엔(500 g)으로 목적물을 2회 추출하고, 통상의 수계 처리(aqueous work-up)를 하여, 용제를 유거한 후, 증류 정제를 함으로써 목적물인 아세탈 수식제 AC-1을 무색의 유상물로서 321 g 얻었다(수율 94%).

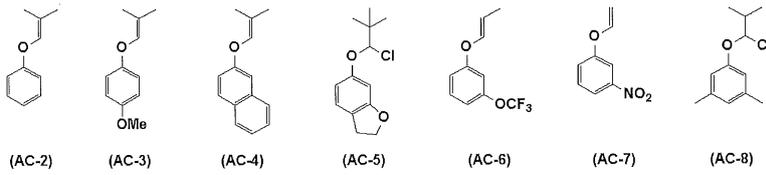
[0421] 아세탈 수식제 AC-1의 IR 스펙트럼 데이터, 핵자기 공명 스펙트럼(¹H-NMR/DMSO-d₆)의 결과를 이하에 나타낸다.

[0422] IR(D-ATR): ν=3053, 2966, 2918, 2884, 2859, 1691, 1614, 1503, 1451, 1379, 1288, 1250, 1208, 1149, 1122, 1092, 1035, 1009, 830, 764, 547, 505, 445 cm⁻¹.

[0423] ¹H-NMR(DMSO-d₆ 중 600 MHz): δ=7.13(2H,m), 6.99(2H,m), 6.34(1H,m), 1.63(6H,s) ppm.

[0424] [합성에 1-2~1-8] 아세탈 수식제 AC-2~AC-8의 합성

[0425] 대응하는 원료와 공지된 유기 합성적 수법을 이용하여 아세탈 수식제 AC-2~AC-8을 각각 합성했다.



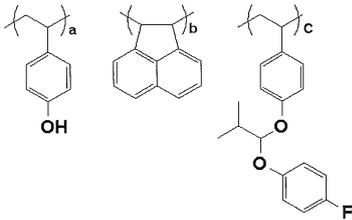
[0426]

[0427] [2] 폴리머의 합성

[0428] [합성예 2-1] 폴리머 P-1의 합성

[0429] 100 ml의 플라스크에 폴리히드록시스티렌-아세나프틸렌 공중합체 20 g, 용매로서 테트라히드로푸란을 46.7 g 첨가했다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하, 25°C 부근에서, 메탄술폰산 0.5 g을 첨가한 후, 아세탈수식제 AC-1을 4.4 g 적하하고, 실온 그대로 4.5시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 트리에틸아민 1.0 g을 첨가하고, 얻어진 반응액을 500 g의 헥산에 적하하여, 석출된 공중합체를 여과 분별했다. 여과 분별한 공중합체를 헥산 120 g으로 2회 세정했다. 얻어진 공중합체를 60 g의 아세트산에틸 및 물 20 g의 혼합 용제에 용해시키고, 얻어진 용액을 분액 깔때기로 옮기고, 아세트산 0.7 g을 가하여, 분액 조작을 행했다. 하층을 유기하고, 얻어진 유기층에 물 20 g 및 피리딘 0.9 g을 가하여, 분액 조작을 행했다. 하층을 유기하고, 또한 얻어진 유기층에 물 20 g을 첨가하여 수세 분액을 행했다(수세 분액은 계 5회). 분액 후의 유기층을 농축 후, PGME 40 g에 용해하고, 얻어진 용액을 물 600 g에 적하하고, 얻어진 정출 침전물을 여과하고, 물 세정, 건조를 행하여, 백색 중합체인 목적으로 하는 폴리머 P-1을 20.3 g 얻었다. 폴리머 P-1을 ¹³C-NMR, ¹H-NMR 및 GPC로 측정 한 바, 이하의 분석 결과가 되었다.

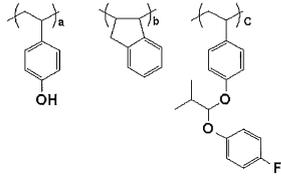
P-1
(a = 0.62, b = 0.11, c = 0.27, Mw = 5,700)



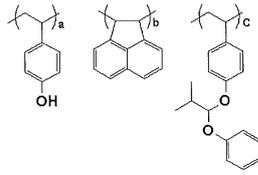
[0430]

[0431] 각 단량체의 종류, 배합비를 바꾼 것 이외에는, 합성예 2-1이나 공지된 수법과 같은 방법으로, 하기에 나타내는 폴리머 P-2~P-15, AP-1~AP-6 및 비교 폴리머 cP-1~cP-6을 합성했다.

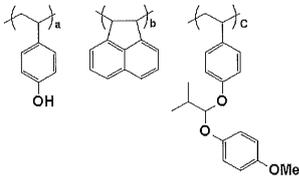
P-2
(a = 0.61, b = 0.11, c = 0.28, Mw = 6,500)



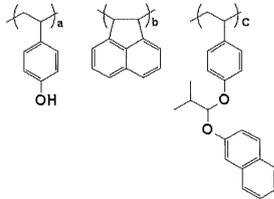
P-3
(a = 0.63, b = 0.12, c = 0.25, Mw = 5,900)



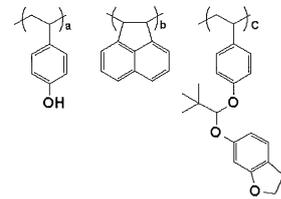
P-4
(a = 0.61, b = 0.13, c = 0.26, Mw = 6,000)



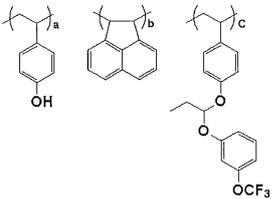
P-5
(a = 0.63, b = 0.10, c = 0.27, Mw = 5,500)



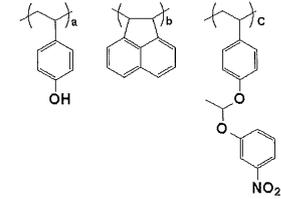
P-6
(a = 0.64, b = 0.13, c = 0.23, Mw = 6,400)



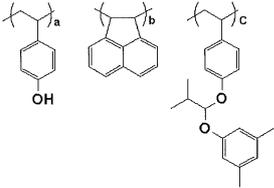
P-7
(a = 0.63, b = 0.13, c = 0.24, Mw = 6,600)



P-8
(a = 0.61, b = 0.13, c = 0.26, Mw = 6,100)

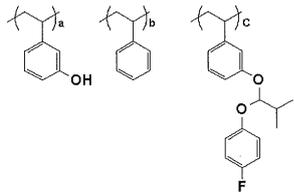


P-9
(a = 0.66, b = 0.11, c = 0.23, Mw = 5,800)

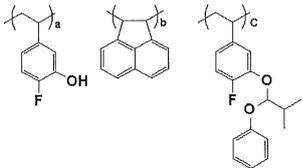


[0432]

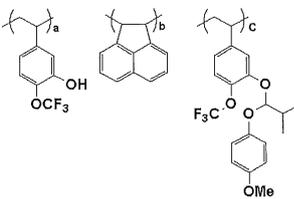
P-10
(a = 0.66, b = 0.10, c = 0.24, Mw = 5,500)



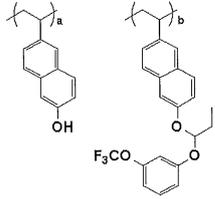
P-11
(a = 0.59, b = 0.18, c = 0.23, Mw = 6,100)



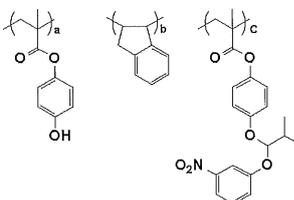
P-12
(a = 0.54, b = 0.20, c = 0.26, Mw = 6,300)



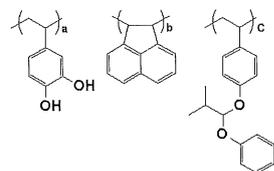
P-13
(a = 0.75, b = 0.25, Mw = 5,400)



P-14
(a = 0.63, b = 0.15, c = 0.22, Mw = 5,900)

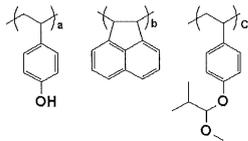


P-15
(a = 0.55, b = 0.18, c = 0.27, Mw = 7,400)

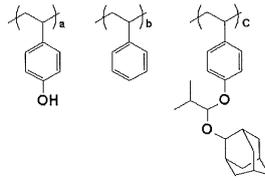


[0433]

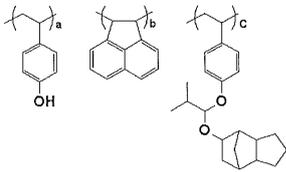
cP-1
(a = 0.78, b = 0.13, c = 0.09, Mw = 7,100)



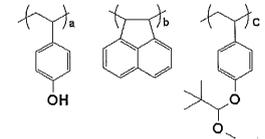
cP-2
(a = 0.73, b = 0.13, c = 0.14, Mw = 5,300)



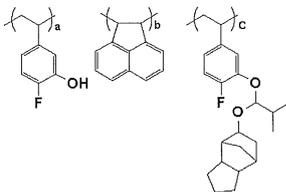
cP-3
(a = 0.75, b = 0.11, c = 0.14, Mw = 5,400)



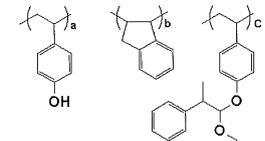
cP-4
(a = 0.68, b = 0.10, c = 0.22, Mw = 6,700)



cP-5
(a = 0.63, b = 0.16, c = 0.21, Mw = 6,800)

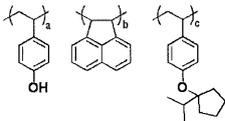


cP-6
(a = 0.67, b = 0.15, c = 0.18, Mw = 6,300)

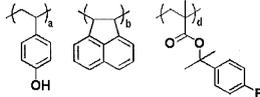


[0434]

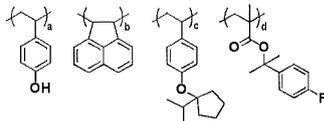
AP-1
(a=0.67, b=0.10, c=0.23, Mw=5,500)



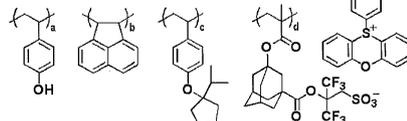
AP-2
(a=0.60, b=0.10, c=0.30, Mw=5,200)



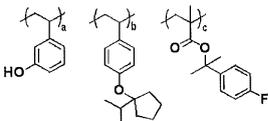
AP-3
(a=0.65, b=0.10, c=0.10, d=0.15, Mw=5,200)



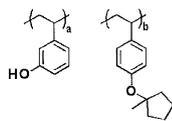
AP-4
(a=0.55, b=0.10, c=0.25, d=0.10, Mw=17,200)



AP-5
(a=0.70, b=0.15, c=0.15, Mw=4,700)



AP-6
(a=0.70, b=0.30, Mw=4,500)



[0435]

[0436]

상기 폴리머의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도는, 8 인치의 실리콘 웨이퍼에 폴리머 용액(폴리머 농도: 16.7 질량%, 용제: PGMEA)을 스핀코팅하고, 100℃에서 90초간 베이킹하여 막 두께 1,000 nm의 막을 형성한 후, 2.38 질량%의 TMAH 수용액으로 23℃에서 100초간 현상을 행하고, 막 감소량을 측정하여 산출했다. 그 결과, 폴리머 P-1~P-15, AP-1~AP-6, cP-2~cP-6의 용해 속도는 5 nm/min 이하이고, 비교 폴리머 cP-1의 용해 속도는 14 nm/min였다.

[0437]

[3] 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물의 조제

[0438]

[실시예 1-1~1-41, 비교예 1-1~1-10]

[0439]

하기 표 1~3에 나타내는 조성으로 각 성분을 유기 용제에 용해하고, 얻어진 용액을 5 nm 사이즈의 나일론 필터 및 1 nm 사이즈의 UPE 필터로 여과함으로써, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 조제했다. 또한, 상기 유기 용제는 PGMEA 940 질량부, EL 1,870 질량부 및 PGME 1,870 질량부의 혼합 용제이다.

표 1

	레지스트 조성물	폴리머1 (질량부)	폴리머2 (질량부)	광산발생제 (질량부)	퀀처 (질량부)	첨가제 (질량부)
실시예 1-1	R-1	P-1(80)	-	PAG-1(12)	Q-1(8.0)	-
실시예 1-2	R-2	P-1(80)	-	PAG-1(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	-
실시예 1-3	R-3	P-1(80)	-	PAG-1(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-4	R-4	P-1(80)	-	PAG-1(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-2(3.0)
실시예 1-5	R-5	P-1(80)	-	PAG-1(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-3(5.0)
실시예 1-6	R-6	P-1(80)	-	PAG-1(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-4(1.5)
실시예 1-7	R-7	P-1(80)	-	PAG-1(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-5(1.5)
실시예 1-8	R-8	P-1(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-9	R-9	P-1(80)	-	PAG-3(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-10	R-10	P-1(80)	-	PAG-5(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-11	R-11	P-1(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-2(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-12	R-12	P-1(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-3(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-13	R-13	P-1(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-4(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-14	R-14	P-2(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-15	R-15	P-3(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-16	R-16	P-4(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-17	R-17	P-5(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-18	R-18	P-6(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-19	R-19	P-7(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-20	R-20	P-8(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-21	R-21	P-9(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-22	R-22	P-10(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-23	R-23	P-11(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-24	R-24	P-12(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-25	R-25	P-13(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)

[0440]

표 2

	레지스트 조성물	폴리머1 (질량부)	폴리머2 (질량부)	광산발생제 (질량부)	켄처 (질량부)	첨가제 (질량부)
실시예 1-26	R-26	P-14(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-27	R-27	P-15(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-28	R-28	P-1(40)	AP-1(40)	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-29	R-29	P-1(40)	AP-2(40)	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-30	R-30	P-1(40)	AP-3(40)	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-31	R-31	P-1(40)	AP-4(40)	PAG-1(12)	Q-1(9.0)	D-1(1.5)
실시예 1-32	R-32	P-1(40)	AP-5(40)	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-33	R-33	P-1(40)	AP-6(40)	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-34	R-34	P-2(40)	AP-1(40)	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-3(8.5)	D-2(3.0)
실시예 1-35	R-35	P-5(40)	AP-3(40)	PAG-1(12)	Q-4(8.5)	D-1(1.5)
실시예 1-36	R-36	P-6(80)	AP-5(40)	PAG-3(8) PAG-4(4)	Q-2(8.5)	D-1(1.5)
실시예 1-37	R-37	P-8(80)	AP-6(40)	PAG-1(8) PAG-4(4)	Q-2(7.5)	D-1(1.5)
실시예 1-38	R-38	P-10(80)	AP-4(40)	PAG-3(6) PAG-4(6)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
실시예 1-39	R-39	P-11(80)	AP-3(40)	PAG-4(10) PAG-4(2)	Q-3(7.5)	D-1(1.5)
실시예 1-40	R-40	P-13(80)	AP-5(40)	PAG-5(8) PAG-4(4)	Q-4(8.5)	D-1(1.5)
실시예 1-41	R-41	P-15(80)	AP-2(40)	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-2(8.5)	D-1(1.5)

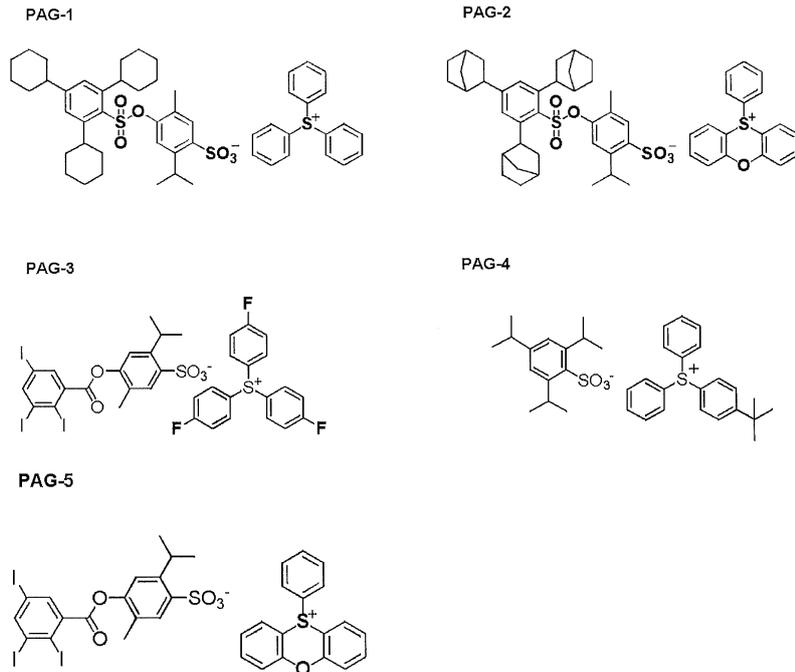
[0441]

표 3

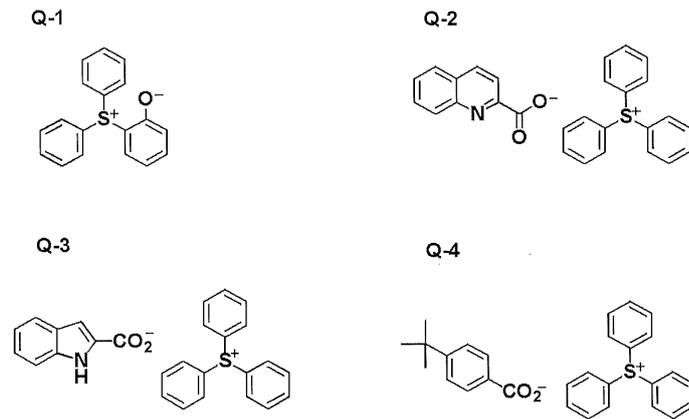
	레지스트 조성물	폴리머1 (질량부)	폴리머2 (질량부)	광산발생제 (질량부)	켄처 (질량부)	첨가제 (질량부)
비교예 1-1	CR-1	cP-1(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
비교예 1-2	CR-2	cP-2(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
비교예 1-3	CR-3	cP-3(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
비교예 1-4	CR-4	cP-4(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
비교예 1-5	CR-5	cP-5(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
비교예 1-6	CR-6	cP-6(80)	-	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-1(7.0)	D-1(1.5)
비교예 1-7	CR-7	cP-1(40)	AP-1(40)	PAG-2(8) PAG-4(4)	Q-2(7.0)	D-1(1.5)
비교예 1-8	CR-8	cP-3(40)	AP-3(40)	PAG-1(12)	Q-4(8.5)	D-1(1.5)
비교예 1-9	CR-9	cP-4(40)	AP-5(40)	PAG-3(8) PAG-4(4)	Q-2(8.5)	D-1(1.5)
비교예 1-10	CR-10	cP-6(40)	AP-6(40)	PAG-1(8) PAG-4(4)	Q-2(7.5)	D-1(1.5)

[0442]

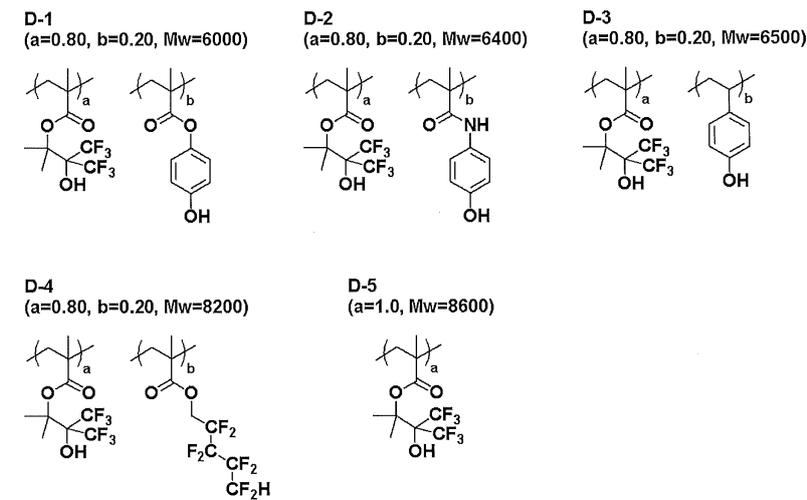
[0443] 또한, 표 1~3 중, 광산발생제 PAG-1~PAG-5, 켄처 Q-1~Q-4 및 불소 원자 함유 폴리머 D-1~D-5의 구조는 이하와 같다.



[0444]



[0445]



[0446]

[0447] [4] EB 리소그래피 평가

[0448] [실시예 2-1~2-41, 비교예 2-1~2-10]

[0449] 각 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물(R-1~R-41, CR-1~CR-10)을, ACT-M(도쿄일렉트론(주) 제조)을 이용하

여 EUV 노광 마스크용 반사형 마스크 블랭크로서, 한 변 150 mm(6 인치)의 저열팽창 유리 기판 상에 막 두께 284 nm의 Mo/Si 40층 다층 반사막, 그 위에 보호막으로서 3.5 nm의 Ru막, 그 위에 흡수층으로서 70 nm의 TaN막, 그 위에 하드 마스크로서 6 nm의 CrN막을 형성한 마스크 블랭크 상에 스핀코팅하고, 핫플레이트 상에서 110°C에서 600초간 프리베이크하여 막 두께 80 nm의 레지스트막을 제작했다. 얻어진 레지스트막의 막 두께는 광학식 측정기 나노스펙(나노메트릭스사 제조)을 이용하여 측정했다. 측정은, 외주에서부터 10 mm 내측까지의 외주 부분을 제외한 블랭크 기판의 면내 81 곳에서 행하여, 막 두께 평균치와 막 두께 범위를 산출했다.

[0450] 또한, 전자선 노광 장치((주)뉴플레아테크놀로지 제조의 EBM-5000 plus, 가속 전압 50 kV)를 이용하여 노광하고, 110°C에서 600초간 PEB를 실시하고, 2.38 질량% TMAH 수용액으로 현상을 행하여, 포지티브형 패턴을 얻었다.

[0451] 얻어진 레지스트 패턴을 다음과 같이 평가했다. 제작한 패턴을 갖춘 마스크 블랭크를 상공 SEM(주사형 전자현미경)으로 관찰하고, 200 nm의 1:1의 라인 앤드 스페이스(LS)를 1:1로 해상하는 노광량을 최적 노광량($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)으로 하고, 200 nm의 고립 스페이스를 9:1로 해상하는 노광량에 있어서의 최소 치수를 해상도(한계 IS 해상성)로 하여, 200 nm LS의 LER을 SEM으로 측정했다. 현상 로딩 평가에 관해서는, 기판 면내에, 설계 200 nm의 1:1 LS를 1:1의 비율로 해상하는 노광량($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)으로 형성한 200 nm LS 패턴과, 그 패턴 주변에 밀도 15%, 25%, 33%, 45%, 50%, 55%, 66%, 75%, 85%, 95%의 더미 패턴을 각각 배치한 200 nm LS 패턴의 스페이스부 치수를 SEM으로 측정하여, 소밀 패턴 치수차를 비교했다. 패턴 형상에 관해서는 직사각형인지 여부를 눈으로 확인함으로써 판정했다.

[0452] 노광부 용해 속도는, 200 mm(8 인치)의 실리콘 웨이퍼에 레지스트 용액을 스핀코팅하고, 110°C에서 60초간 베이크하여 막 두께 90 nm의 레지스트막을 형성한 후, 200 nm의 1:1의 라인 앤드 스페이스(LS)를 1:1로 해상하는 노광량(mJ/cm^2)으로 KrF 엑시머 레이저광으로 노광을 행하고, 110°C에서 60초간 베이크한 후, 레지스트 현상 애널라이저(리소테크재팬(주) 제조의 RDA-800)를 사용하여 2.38 질량% TMAH 수용액으로 23°C에서 현상을 행함으로써 산출했다. 결과를 표 4~6에 나타낸다.

표 4

	레지스트 조성물	최적 노광량 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	한계IS 해상성 (nm)	LER(nm)	현상 로딩 변동 (Δnm)	패턴 형상	노광부 용해 속도 (nm/s)
실시예 2-1	R-1	220	23	4.7	1.9	직사각형	120
실시예 2-2	R-2	215	23	4.5	1.8	직사각형	120
실시예 2-3	R-3	210	18	4.2	1.7	직사각형	130
실시예 2-4	R-4	215	20	4.5	1.8	직사각형	110
실시예 2-5	R-5	215	20	4.4	1.7	직사각형	120
실시예 2-6	R-6	215	20	4.3	1.8	직사각형	130
실시예 2-7	R-7	220	20	4.5	1.7	직사각형	120
실시예 2-8	R-8	210	18	4.4	1.7	직사각형	120
실시예 2-9	R-9	215	20	4.3	1.8	직사각형	120
실시예 2-10	R-10	210	20	4.2	1.8	직사각형	130
실시예 2-11	R-11	215	20	4.5	1.7	직사각형	110
실시예 2-12	R-12	210	18	4.3	1.8	직사각형	130
실시예 2-13	R-13	215	20	4.4	1.8	직사각형	120
실시예 2-14	R-14	210	20	4.5	1.8	직사각형	120
실시예 2-15	R-15	215	20	4.6	1.7	직사각형	110
실시예 2-16	R-16	215	18	4.4	1.8	직사각형	130
실시예 2-17	R-17	215	20	4.3	1.8	직사각형	120
실시예 2-18	R-18	215	20	4.5	1.8	직사각형	120
실시예 2-19	R-19	215	20	4.6	1.8	직사각형	120
실시예 2-20	R-20	215	18	4.7	1.8	직사각형	120
실시예 2-21	R-21	210	20	4.4	1.7	직사각형	110
실시예 2-22	R-22	215	18	4.4	1.8	직사각형	120
실시예 2-23	R-23	210	20	4.3	1.7	직사각형	120
실시예 2-24	R-24	215	20	4.5	1.7	직사각형	110
실시예 2-25	R-25	210	20	4.2	1.8	직사각형	110
실시예 2-26	R-26	215	18	4.5	1.7	직사각형	130
실시예 2-27	R-27	215	20	5.5	1.8	직사각형	120
실시예 2-28	R-28	210	20	4.3	1.8	직사각형	120
실시예 2-29	R-29	210	20	4.4	1.7	직사각형	130
실시예 2-30	R-30	215	18	4.5	1.8	직사각형	110

[0453]

표 5

	레지스트 조성물	최적 노광량 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	한계IS 해상성 (nm)	LER(nm)	현상 로딩 변동 (Δnm)	패턴 형상	노광부 용해 속도 (nm/s)
실시예 2-31	R-31	210	20	4.6	1.7	직사각형	100
실시예 2-32	R-32	215	20	4.5	1.8	직사각형	110
실시예 2-33	R-33	215	20	4.4	1.7	직사각형	120
실시예 2-34	R-34	210	20	4.3	1.8	직사각형	110
실시예 2-35	R-35	215	18	4.5	1.8	직사각형	120
실시예 2-36	R-36	210	20	4.4	1.7	직사각형	110
실시예 2-37	R-37	215	20	4.4	1.8	직사각형	100
실시예 2-38	R-38	215	20	4.5	1.7	직사각형	120
실시예 2-39	R-39	215	18	4.4	1.8	직사각형	130
실시예 2-40	R-40	210	20	4.3	1.7	직사각형	120
실시예 2-41	R-41	210	20	4.5	1.8	직사각형	120

[0454]

표 6

	레지스트 조성물	최적 노광량 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	한계 IS 해상성 (nm)	LER(nm)	현상 로딩 변동 (Δnm)	패턴 형상	노광부 용해 속도 (nm/s)
비교예 2-1	CR-1	190	26	5.5	2.4	푹팅	100
비교예 2-2	CR-2	200	35	5.3	2.3	푹팅	70
비교예 2-3	CR-3	205	35	5.4	2.1	푹팅	60
비교예 2-4	CR-4	195	40	5.3	2.4	푹팅	80
비교예 2-5	CR-5	200	35	5.1	2.3	푹팅	70
비교예 2-6	CR-6	210	40	5.3	2.2	푹팅	80
비교예 2-7	CR-7	215	35	5.2	2.4	푹팅	70
비교예 2-8	CR-8	200	30	5.6	2.4	푹팅	80
비교예 2-9	CR-9	210	35	5.3	2.3	푹팅	90
비교예 2-10	CR-10	210	30	5.4	2.1	푹팅	80

[0455]

[0456]

[5] 잔사 결함 평가

[0457]

[실시에 3-1~3-41, 비교예 3-1~3-10]

[0458]

레지스트 조성물(R-1~R-41, CR-1~CR-10)을 상기한 것과 같은 식으로 EUV 노광 마스크용 반사형 마스크 블랭크에 도포한 기판을, 전자선 노광 장치((주)뉴플레아테크놀로지 제조의 EBM-5000 plus, 가속 전압 50 keV)를 이용하여 각 레지스트 조성물의 최적 노광량으로 전면 묘화하고, 110°C에서 600초간 PEB를 실시하고, 2.38 질량% TMAH 수용액으로 현상을 행하고, 마스크 결함 검사 장치(레이저테크사 제조의 M9650)로 현상 잔사 평가를 실시했다. 현상 후의 총 결함 개수를 표 7에 나타낸다.

표 7

	레지스트 조성물	현상 후의 총 결함 개수		레지스트 조성물	현상 후의 총 결함 개수
실시예 3-1	R-1	340	실시예 3-27	R-27	325
실시예 3-2	R-2	360	실시예 3-28	R-28	335
실시예 3-3	R-3	290	실시예 3-29	R-29	325
실시예 3-4	R-4	310	실시예 3-30	R-30	310
실시예 3-5	R-5	310	실시예 3-31	R-31	320
실시예 3-6	R-6	330	실시예 3-32	R-32	355
실시예 3-7	R-7	310	실시예 3-33	R-33	330
실시예 3-8	R-8	320	실시예 3-34	R-34	310
실시예 3-9	R-9	330	실시예 3-35	R-35	305
실시예 3-10	R-10	335	실시예 3-36	R-36	310
실시예 3-11	R-11	295	실시예 3-37	R-37	295
실시예 3-12	R-12	345	실시예 3-38	R-38	300
실시예 3-13	R-13	325	실시예 3-39	R-39	330
실시예 3-14	R-14	310	실시예 3-40	R-40	315
실시예 3-15	R-15	340	실시예 3-41	R-41	325
실시예 3-16	R-16	320	비교예 3-1	CR-1	660
실시예 3-17	R-17	350	비교예 3-2	CR-2	1260
실시예 3-18	R-18	210	비교예 3-3	CR-3	1300
실시예 3-19	R-19	325	비교예 3-4	CR-4	1340
실시예 3-20	R-20	314	비교예 3-5	CR-5	1420
실시예 3-21	R-21	320	비교예 3-6	CR-6	1420
실시예 3-22	R-22	315	비교예 3-7	CR-7	1200
실시예 3-23	R-23	295	비교예 3-8	CR-8	940
실시예 3-24	R-24	290	비교예 3-9	CR-9	950
실시예 3-25	R-25	305	비교예 3-10	CR-10	1100
실시예 3-26	R-26	310			

[0459]

[0460]

표 4~7에 나타내는 것과 같이, 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물(R-1~R-41)은, 비교예의 레지스트 조성물(CR-1~CR-10)과 비교하여, 모두 양호한 고립 스페이스(IS) 해상성, LER 및 패턴 직사각형성을 보이고, 현상 로딩 및 현상 후의 총 결함 개수가 억제된 값을 보였다.

[0461]

[6] 드라이 에칭 내성 평가

[0462]

[실시예 4-1~4-41, 비교예 4-1~4-10]

[0463]

표 1~3에 나타내는 조성으로 각 성분 각 2 g을 시클로헥산은 10 g에 용해시켜 0.2 μm 사이즈의 필터로 여과한 레지스트 조성물(R-1~R-41, CR-1~CR-10)을 네변이 152 mm인 정사각형의 최표면이 Cr막인 마스크 블랭크 상에 스펀코트로 제막하고, 300 nm의 두께의 막으로 하여, 이하의 조건으로 평가했다.

[0464]

염소계 가스에 의한 에칭 시험:

[0465]

플라즈마서모 제조의 마스크 드라이 에칭 장치 Gen-4를 이용하여, 에칭 전후의 폴리머막의 막 두께차를 구했다.

[0466]

에칭 조건은 하기에 나타내는 것과 같다.

[0467]

챔버 압력 6.0 mTorr

[0468]

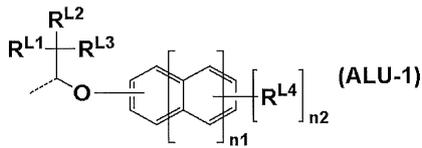
RF 파워 700 V

- [0469] Cl₂ 가스 유량 185 sccm
- [0470] O₂ 유량 55 sccm
- [0471] He 유량 9 sccm
- [0472] 시간 75 sec
- [0473] 이 평가에서는, 막 두께차가 작은 것, 즉 감소량이 적은 것이 에칭 내성이 있다는 것을 보여주고 있다.
- [0474] 드라이 에칭 내성 평가의 결과를 표 8에 나타낸다.

표 8

	레지스트 조성물	Cl ₂ /O ₂ 계 가스 에칭 속도 (nm/min)		레지스트 조성물	Cl ₂ /O ₂ 계 가스 에칭 속도 (nm/min)
	R-1	89		R-27	90
실시예 4-1			실시예 4-27		
실시예 4-2	R-2	90	실시예 4-28	R-28	92
실시예 4-3	R-3	87	실시예 4-29	R-29	87
실시예 4-4	R-4	90	실시예 4-30	R-30	91
실시예 4-5	R-5	91	실시예 4-31	R-31	88
실시예 4-6	R-6	93	실시예 4-32	R-32	90
실시예 4-7	R-7	89	실시예 4-33	R-33	89
실시예 4-8	R-8	87	실시예 4-34	R-34	92
실시예 4-9	R-9	89	실시예 4-35	R-35	91
실시예 4-10	R-10	87	실시예 4-36	R-36	88
실시예 4-11	R-11	91	실시예 4-37	R-37	89
실시예 4-12	R-12	93	실시예 4-38	R-38	93
실시예 4-13	R-13	87	실시예 4-39	R-39	91
실시예 4-14	R-14	89	실시예 4-40	R-40	89
실시예 4-15	R-15	90	실시예 4-41	R-41	88
실시예 4-16	R-16	91	비교예 4-1	CR-1	132
실시예 4-17	R-17	87	비교예 4-2	CR-2	112
실시예 4-18	R-18	89	비교예 4-3	CR-3	117
실시예 4-19	R-19	91	비교예 4-4	CR-4	126
실시예 4-20	R-20	93	비교예 4-5	CR-5	109
실시예 4-21	R-21	89	비교예 4-6	CR-6	107
실시예 4-22	R-22	89	비교예 4-7	CR-7	123
실시예 4-23	R-23	88	비교예 4-8	CR-8	106
실시예 4-24	R-24	94	비교예 4-9	CR-9	104
실시예 4-25	R-25	87	비교예 4-10	CR-10	117
실시예 4-26	R-26	89			

- [0475]
- [0476] 표 8에 나타난 결과로부터, 본 발명의 폴리머를 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물(R-1~R-41)은, Cl₂/O₂계 가스에 있어서 우수한 드라이 에칭 내성을 갖는 것이 확인되었다.
- [0477] 이상의 결과로부터, 본 발명의 폴리머, 이것을 이용한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법 및 본 발명의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용한 마스크 블랭크는, 반도체 소자 제조, 특히 투과형이나 반사형 포토마스크 블랭크 가공에 있어서의 포토리소그래피에 유용하다.
- [0478] 본 명세서는 이하의 양태를 포함한다.
- [0479] [1]: 폴리머로서, 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 구조 단위 내의 상기 방향족성 수산기가 하기 식 (ALU-1)로 표시되는 산불안정기에 의해 보호되고, 산의 작용에 의해 탈보호되어 알칼리 가용성으로 되는 것을 특징으로 하는 폴리머.



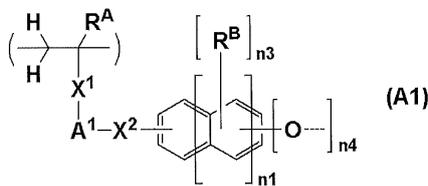
[0480]

[0481]

(식 (ALU-1) 중, $R^{L1} \sim R^{L3}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이며, 방향족 환상 구조를 포함하지 않는다. $R^{L1} \sim R^{L3}$ 중 어느 2개가 서로 결합하여, 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환상 구조를 형성하여도 좋다. R^{L4} 는 수소 원자, 할로젠 원자, 니트로기 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 히드록카르빌기이다. $n1$ 은 0 또는 1의 정수이다. $n2$ 는 $n1=0$ 인 경우는 0~5의 정수이고, $n1=1$ 인 경우는 0~7의 정수이다. 파선은 폴리머의 주쇄에 결합한 방향족성 수산기를 포함하는 단위의 방향족성 수산기의 산소 원자와의 결합을 나타낸다.)

[0482]

[2]: 상기 폴리머의 주쇄에 결합한 상기 방향족성 수산기를 포함하는 단위가 하기 식 (A1)로 표시되는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 상기 [1]의 폴리머.



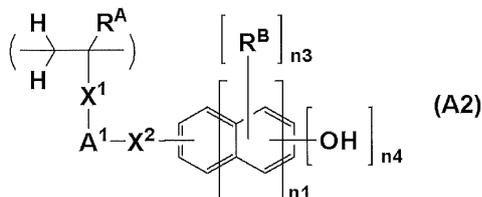
[0483]

[0484]

(식 (A1) 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. X^1 은 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. A^1 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록카르빌렌기이며, 상기 포화 히드록카르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. X^2 는 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 및 카바메이트 결합 중 어느 하나이다. R^B 는 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 탄소수 1~20의 히드록카르빌기이다. $n1$ 은 상기와 같다. $n3$ 은 $n1=0$ 인 경우는 0~4의 정수이고, $n1=1$ 인 경우는 0~6의 정수이다. $n4$ 는 1~3의 정수이다. 단, $n1=0$ 인 경우는 $n3+n4 \leq 5$, $n1=1$ 인 경우는 $n3+n4 \leq 7$ 이다. 파선은 상기 식 (ALU-1)과의 결합을 나타낸다.)

[0485]

[3]: 상기 폴리머가 하기 식 (A2)로 표시되는 폐쇄성 히드록시기 함유의 반복 단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 또는 상기 [2]의 폴리머.

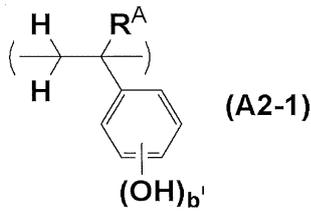


[0486]

[0487]

(식 (A2) 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. X^1 은 단일 결합, $*-C(=O)-O-$ 또는 $*-C(=O)-NH-$ 이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. A^1 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드록카르빌렌기이며, 상기 포화 히드록카르빌렌기를 구성하는 $-CH_2-$ 의 일부가 $-O-$ 로 치환되어 있어도 좋다. X^2 는 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 및 카바메이트 결합 중 어느 하나이다. R^B 는 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 탄소수 1~20의 히드록카르빌기이다. $n1$ 은 상기와 같다. $n3$ 은 $n1=0$ 인 경우는 0~4의 정수이고, $n1=1$ 인 경우는 0~6의 정수이다. $n4$ 는 1~3의 정수이다. 단, $n1=0$ 인 경우는 $n3+n4 \leq 5$, $n1=1$ 인 경우는 $n3+n4 \leq 7$ 이다.)

[0488] [4]: 상기 페놀성 히드록시기 함유의 반복 단위가 하기 식 (A2-1)로 표시되는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 상기 [3]의 폴리머.

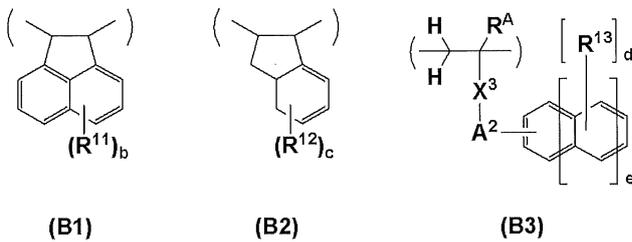


[0489]

[0490] (식 (A2-1) 중, R^A는 상기와 같다. b'는 1~3의 정수이다.)

[0491]

[5]: 상기 폴리머가 하기 식 (B1)~(B3) 중 어느 하나로 표시되는 반복 단위를 1종 이상 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [1]부터 상기 [4] 중 어느 하나의 폴리머.

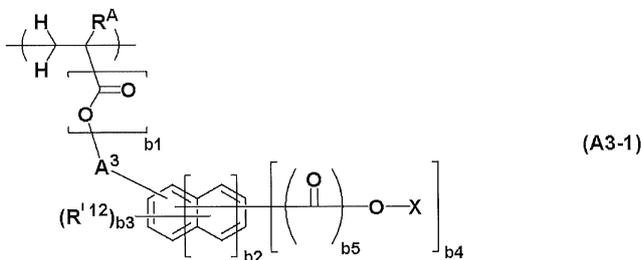


[0492]

[0493] (식 중, R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. b 및 c는 각각 독립적으로 0~4의 정수이다. d는 0~5의 정수이다. e는 0~2의 정수이다. X³은 단일 결합, *-C(=O)-O- 또는 *-C(=O)-NH-이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다. A²는 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌렌기이며, 상기 포화 히드رو카르빌렌기를 구성하는 -CH₂-의 일부가 -O-로 치환되어 있어도 좋다. R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 히드록시기, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드رو카르빌기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~8의 포화 히드رو카르빌옥시기이다. R¹³은 아세틸기, 탄소수 1~20의 포화 히드رو카르빌기, 탄소수 1~20의 포화 히드رو카르빌옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 탄소수 2~20의 포화 히드رو카르빌옥시히드رو카르빌기, 탄소수 2~20의 포화 히드رو카르빌티오히드رو카르빌기, 할로젠 원자, 니트로기 또는 시아노기이며, e가 1 또는 2인 경우는 히드록시기라도 좋다.)

[0494]

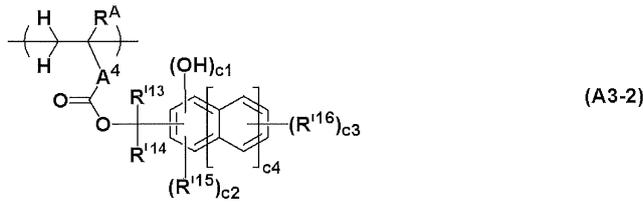
[6]: 상기 폴리머가 하기 식 (A3-1) 및/또는 하기 식 (A3-2)로 표시되는 반복 단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [1]부터 상기 [5] 중 어느 하나의 폴리머.



[0495]

[0496] (식 (A3-1) 중, R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. b1은 0 또는 1이다. b2는 0~2의 정수이다. b3은 0 ≤ b3 ≤ 5 + 2b2 - b4를 만족하는 정수이다. b4는 1~3의 정수이다. b5는 0 또는 1이다. R¹²는 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드رو카르빌기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~6의 포화 히드رو카르빌옥시기 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋은 탄소수 2~8의 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기이다. A³은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드

카르빌렌기이며, 상기 포화 히드록아르빌렌기의 -CH₂-가 -O-로 치환되어 있어도 좋다. X는 b4가 1일 때는 산불안정기이고, b4가 2 이상일 때는 수소 원자 또는 산불안정기이지만, 적어도 하나는 산불안정기이다.)



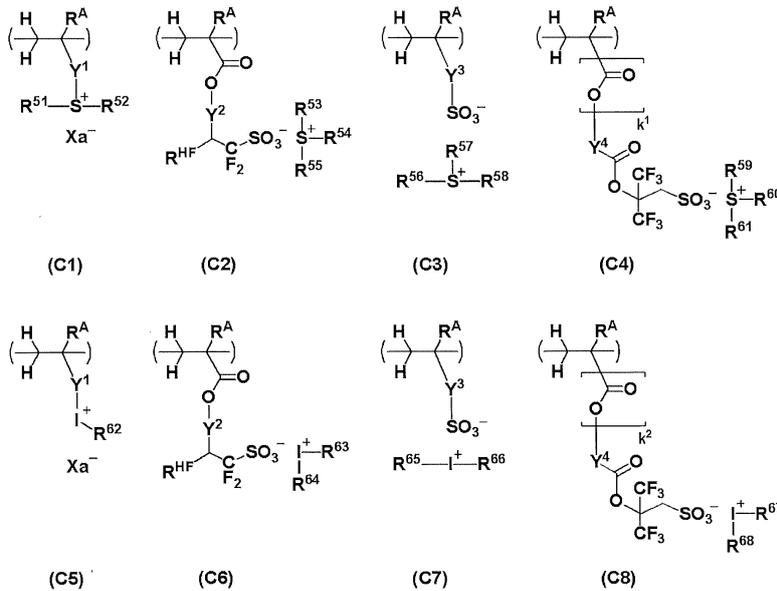
[0497]

[0498]

(식 (A3-2) 중, c1은 0~2의 정수이다. c2는 0~2의 정수이다. c3은 0~5의 정수이다. c4는 0~2의 정수이다. R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. A⁴는 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 *-C(=O)-O-A⁴¹-이다. A⁴¹는 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 혹은 락톤환을 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 지방족 히드록아르빌렌기, 또는 페닐렌기 혹은 나프틸렌기이다. R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드록아르빌기이며, R¹³과 R¹⁴가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. R¹⁵는 각각 독립적으로 불소 원자, 탄소수 1~5의 불소화알킬기 또는 탄소수 1~5의 불소화알콕시기이다. R¹⁶은 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~10의 히드록아르빌기이다.)

[0499]

[7]: 상기 폴리머가 하기 식 (C1)~(C8) 중 어느 하나로 표시되는 반복 단위를 1종 이상 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [1]부터 상기 [6] 중 어느 하나의 폴리머.



[0500]

[0501]

(식 중, R^A는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. Y¹은 단일 결합, 탄소수 1~6의 지방족 히드록아르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 혹은 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기, 또는 *-O-Y¹¹-, *-C(=O)-O-Y¹¹- 혹은 *-C(=O)-NH-Y¹¹-이고, Y¹¹은 탄소수 1~6의 지방족 히드록아르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~18의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. Y²는 단일 결합 또는 *-Y²¹-C(=O)-O-이며, Y²¹은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 히드록아르빌렌기이다. Y³은 단일 결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기, *-O-Y³¹-, *-C(=O)-O-Y³¹- 또는 *-C(=O)-NH-Y³¹-이다. Y³¹은 탄소수 1~6의 지방족 히드록아르빌렌기, 페닐렌기, 불소화페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 탄소수 7~20의 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는

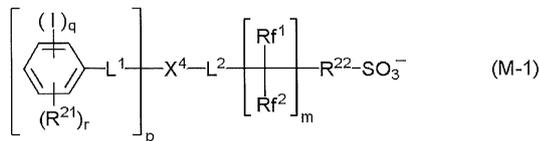
히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이고, **는 식 중의 산소 원자와의 결합손이다. Y⁴는 단일 결합 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 히드록아르빌렌기이다. k¹ 및 k²는 각각 독립적으로 0 또는 1이지만, Y⁴가 단일 결합일 때, k¹ 및 k²는 0이다. R⁵¹~R⁶⁸은 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~25의 히드록아르빌렌기이다. 또한, R⁵¹과 R⁵²가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, R⁵³과 R⁵⁴, R⁵⁶과 R⁵⁷ 및 R⁵⁹와 R⁶⁰이 각각 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. R^{HF}는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. Xa⁻는 비구핵성 반대 이온이다.)

[0502] [8]: 상기 [1]부터 상기 [7] 중 어느 하나의 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

[0503] [9]: 유기 용제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [8]의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

[0504] [10]: 음이온의 공역산의 산 강도(pKa)가 -2.0 이상인 광산발생제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [8] 또는 상기 [9]의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

[0505] [11]: 상기 광산발생제로서, 하기 식 (M-1)로 표시되는 광산발생제의 음이온 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [10]의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

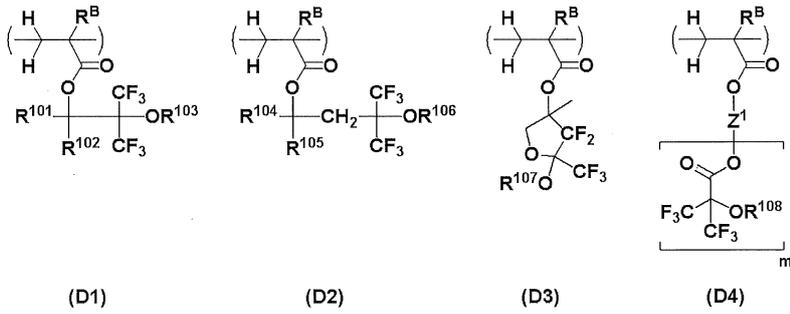


[0506]

[0507] (식 (M-1) 중, m은 0 또는 1이다. p는 1~3의 정수이다. q는 1~5의 정수이다. r은 0~3의 정수이다. L¹은 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 또는 카바메이트 결합이다. L²는 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합 또는 카바메이트 결합이다. X⁴는 p가 1일 때는 단일 결합 또는 탄소수 1~20의 히드록아르빌렌기이고, p가 2 또는 3일 때는 탄소수 1~20의 (p+1)가 탄화수소기이며, 상기 히드록아르빌렌기 및 상기 (p+1)가 탄화수소기는 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술폰환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로겐 원자, 히드록시기 및 카르복시기에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있어도 좋다. Rf¹ 및 Rf²는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이지만, 적어도 하나는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. R²¹은 히드록시기, 카르복시기, 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌렌기, 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌옥시기, 탄소수 2~6의 포화 히드록아르빌카르보닐옥시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 아미노기, -N(R^{1A})-C(=O)-R^{1B} 또는 -N(R^{1A})-C(=O)-O-R^{1B}이고, R^{1A}는 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌렌기이며, R^{1B}는 탄소수 1~6의 포화 히드록아르빌렌기 또는 탄소수 2~8의 불포화지방족 히드록아르빌렌기이다. R²²는 탄소수 1~20의 포화 히드록아르빌렌기 또는 탄소수 6~14의 아릴렌기이며, 상기 포화 히드록아르빌렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자 이외의 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋고, 상기 아릴렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~20의 포화 히드록아르빌렌기, 탄소수 1~20의 포화 히드록아르빌옥시기, 탄소수 6~14의 아릴기, 할로겐 원자 및 히드록시기에서 선택되는 치환기로 치환되어 있어도 좋다.)

[0508] [12]: 쉐커를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [8]부터 상기 [11] 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

[0509] [13]: 하기 식 (D1)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D2)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (D3)으로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D4)로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 불소 원자 함유 폴리머를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [8]부터 상기 [12] 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



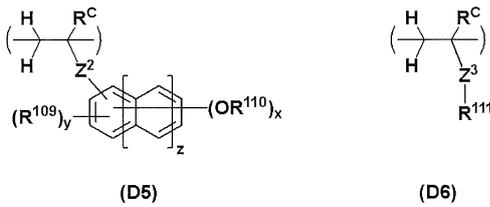
[0510]

[0511]

(식 중, R^B 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. R^{101} , R^{102} , R^{104} 및 R^{105} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌기이다. R^{103} , R^{106} , R^{107} 및 R^{108} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~15의 히드رو카르빌기, 탄소수 1~15의 불소화히드رو카르빌기 또는 산불안정기이며, R^{103} , R^{106} , R^{107} 및 R^{108} 이 히드رو카르빌기 또는 불소화히드رو카르빌기일 때, 탄소-탄소 결합 사이에 에테르 결합 또는 카르보닐기가 개재해 있어도 좋다. m' 은 1~3의 정수이다. Z^1 은 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 $(m'+1)$ 가의 불소화탄화수소기이다.)

[0512]

[14]: 상기 불소 원자 함유 폴리머가 하기 식 (D5)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (D6)으로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 [13]의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.



[0513]

[0514]

(식 중, R^C 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{109} 는 수소 원자, 또는 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드رو카르빌기이다. R^{110} 은 탄소-탄소 결합 사이에 헤테로 원자를 포함하는 기가 개재해 있어도 좋은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~5의 히드رو카르빌기이다. R^{111} 은 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 포화 히드رو카르빌기이며, 상기 포화 히드رو카르빌기를 구성하는 $-\text{CH}_2-$ 의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. x 는 1~3의 정수이다. y 는 $0 \leq y \leq 5 + 2z - x$ 를 만족하는 정수이다. z 는 0 또는 1이다. Z^2 는 단일 결합, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 이다. Z^3 은 단일 결합, $-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-Z^{31}-Z^{32}-$ 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-Z^{31}-Z^{32}-$ 이다. Z^{31} 은 단일 결합 또는 탄소수 1~10의 포화 히드رو카르빌렌기이다. Z^{32} 는 단일 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아מיד 결합이다. *는 주쇄의 탄소 원자와의 결합손이다.)

[0515]

[15]: 상기 폴리머의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도가 10 nm/min 이하인 것을 특징으로 하는 상기 [8]부터 상기 [14] 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

[0516]

[16]: 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로부터 얻어지는 레지스트막의 알칼리 현상액에 대한 미노광부 용해 속도가 10 nm/min 이하인 것을 특징으로 하는 상기 [8]부터 상기 [14] 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

[0517]

[17]: 상기 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로부터 얻어지는 레지스트막의, 노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도가 50 nm/sec 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [8]부터 상기 [14] 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.

[0518]

[18]: 상기 [8]부터 상기 [17] 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막에 패턴을 조사하는 공정 및 알칼리 현상액

을 이용하여 상기 패턴을 조사한 레지스트막을 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴 형성 방법.

- [0519] [19]: 상기 고에너지선으로서, KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광, 전자선 또는 파장 3~15 nm의 극단 자외선을 이용하는 것을 특징으로 하는 상기 [18]의 레지스트 패턴 형성 방법.
- [0520] [20]: 상기 기판의 표면이 크롬, 규소, 탄탈, 몰리브덴, 코발트, 니켈, 텅스텐 및 주석에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 재료로 이루어진 것을 이용하는 것을 특징으로 하는 상기 [18] 또는 상기 [19]의 레지스트 패턴 형성 방법.
- [0521] [21]: 상기 기판으로서, 투과형 또는 반사형의 마스크 블랭크를 이용하는 것을 특징으로 하는 상기 [20]의 레지스트 패턴 형성 방법.
- [0522] [22]: 상기 [8]부터 상기 [17] 중 어느 하나의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물을 도포한 것을 특징으로 하는 투과형 또는 반사형의 마스크 블랭크.
- [0523] 또한, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것이 아니다. 상기 실시형태는 예시이며, 본 발명의 청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은 어떠한 것이라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.