



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0069190  
(43) 공개일자 2014년06월09일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)<br/>G03F 7/40 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7010400(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2008년03월17일<br/>심사청구일자 2014년04월18일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2009-7019404<br/>원출원일자(국제) 2008년03월17일<br/>심사청구일자 2013년03월12일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년04월18일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/054881</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2008/117693<br/>국제공개일자 2008년10월02일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2007-084586 2007년03월28일 일본(JP)<br/>JP-P-2008-030850 2008년02월12일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>제이에스알 가부시끼가이샤<br/>일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오</p> <p>(72) 발명자<br/>니시무라, 유키오<br/>일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내<br/>사카이, 가오리<br/>일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>장수길, 김성완, 이석재</p> |
|---|--|

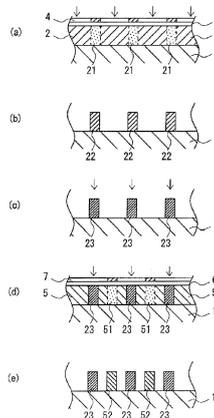
전체 청구항 수 : 총 8 항

**(54) 발명의 명칭 포지티브형 감방사선성 조성물 및 그것을 이용한 레지스트 패턴 형성 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 액침 노광 공정을 이용한 이중 노광에 의한 패턴링에 있어서, 제1 층재에 형성되는 패턴을 불활성화시켜, 제2 층재의 패턴 형성시 노광시에 제1 층재의 패턴이 감광하여 알칼리 가용성이 되지 않고, 제1 층재의 패턴을 유지한 채로 제2 층재의 패턴을 형성 가능한 패턴 형성 방법 등을 제공한다. 본 패턴 형성 방법은 제1 레지스트층 형성용 조성물을 이용하여, 기판 상에 제1 패턴을 형성하는 공정과, 제1 패턴을 불활성화시키는 공정과, 제2 레지스트층 형성용 조성물을 이용하여, 패턴이 형성된 기판 상에 제2 레지스트층을 형성하여 노광하는 공정과, 현상하여 제1 패턴의 스페이스 부분에 제2 패턴을 형성하는 공정을 포함하고, 제1 레지스트층 형성용 조성물은 네가티브화를 촉진하는 가교제를 함유하는 것을 특징으로 한다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**마츠무라, 노부지**

일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메  
6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**스기우라, 마코토**

일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메  
6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**나카무라, 아츠시**

일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메  
6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**와카마츠, 고지**

일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메  
6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**안노, 유스케**

일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메  
6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(1) 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용하여, 기판 상에 제1 레지스트층을 형성하고, 상기 제1 레지스트층을 마스크를 통해 선택적으로 노광한 후, 현상함으로써, 제1 레지스트 패턴을 형성하는 공정과,

(2) 상기 제1 레지스트 패턴을 광에 대하여 불활성화시키는 공정, 또는 알칼리 현상액 또는 제2 레지스트층 형성용 포지티브형 감방사선성 조성물에 대하여 불용화시키는 공정과,

(3) 제2 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용하여, 상기 제1 레지스트 패턴이 형성된 기판 상에 제2 레지스트층을 형성하고, 상기 제1 레지스트 패턴의 스페이스 부분에 상기 제2 레지스트층을 마스크를 통해 선택적으로 노광하는 공정과,

(4) 현상함으로써, 상기 제1 레지스트 패턴의 스페이스 부분에 제2 레지스트 패턴을 형성하는 공정

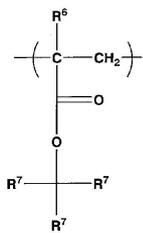
을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 상기 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물이며,

(B2) 가교기 및 산 불안정기를 함유하는 중합체, (C) 감방사선성 산 발생제, 및 (D) 용제를 포함하는 포지티브형 감방사선성 조성물.

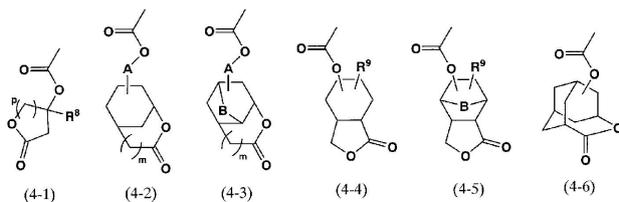
**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 중합체 (B2)가 하기 화학식 3으로 표시되는 산 불안정기를 포함하는 반복 단위, 및 하기 화학식 (4-1) 내지 (4-6) 중 어느 하나 이상으로 표시되는 락톤 구조를 포함하는 반복 단위를 함유하는 포지티브형 감방사선성 조성물.

<화학식 3>



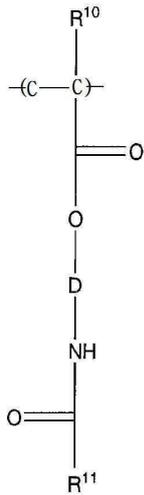
[화학식 3에 있어서, R<sup>6</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 각각의 R<sup>7</sup>은 서로 독립적으로 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타냄]



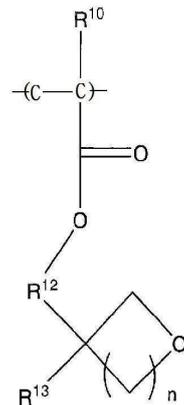
[화학식 (4-1) 내지 (4-6)의 각 화학식에 있어서, R<sup>8</sup>은 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기 또는 t-부틸기를 나타내고, R<sup>9</sup>은 수소 원자 또는 메톡시기를 나타내고, A는 단결합 또는 메틸렌기를 나타내고, B는 산소 원자 또는 메틸렌기를 나타내고, p는 1 내지 3의 정수를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타냄]

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 (B2) 중합체가 하기 화학식 (5-1) 또는 (5-2)로 표시되는 반복 단위를 1개 이상 함유하는 포지티브형 감방사선성 조성물.

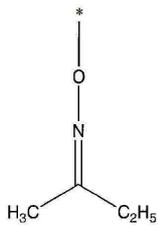


(5-1)

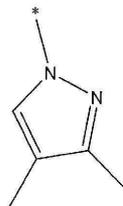


(5-2)

[화학식 (5-1)에 있어서, R<sup>10</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, D는 메틸렌기, 에틸렌기 또는 프로필렌기를 나타내고, R<sup>11</sup>은 하기 화학식 (5-1-A)로 표시되는 기 또는 하기 화학식 (5-1-B)로 표시되는 기를 나타내고, 화학식 (5-2)에 있어서, R<sup>10</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>12</sup>는 메틸렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>13</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, n은 0 또는 1을 나타냄]



(5-1-A)

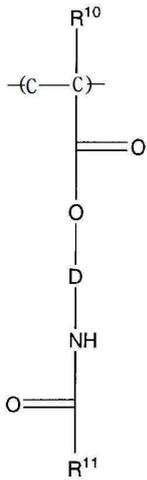


(5-1-B)

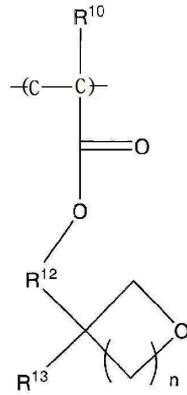
[화학식 중, \*는 연결 부위를 나타냄]

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 (B2) 중합체가 하기 화학식 (5-1) 또는 (5-2)로 표시되는 반복 단위를 1개 이상 함유하는 포지티브형 감방사선성 조성물.

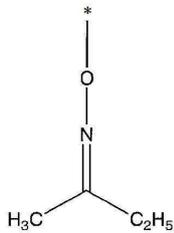


(5-1)

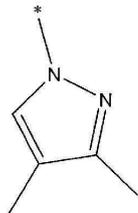


(5-2)

[화학식 (5-1)에 있어서, R<sup>10</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, D는 메틸렌기, 에틸렌기 또는 프로필렌기를 나타내고, R<sup>11</sup>은 하기 화학식 (5-1-A)로 표시되는 기 또는 하기 화학식 (5-1-B)로 표시되는 기를 나타내고, 화학식 (5-2)에 있어서, R<sup>10</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>12</sup>는 메틸렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>13</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, n은 0 또는 1을 나타냄]



(5-1-A)



(5-1-B)

[화학식 중, \*는 연결 부위를 나타냄]

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 포지티브형 감방사선성 조성물 중의 중합체 성분 전체를 100 mol%로 했을 때, 상기 화학식 (5-1) 또는 화학식 (5-2)로 표시되는 반복 단위를 1 내지 30 mol% 함유하는 포지티브형 감방사선성 조성물.

#### 청구항 6

제4항에 있어서, 상기 포지티브형 감방사선성 조성물 중의 중합체 성분 전체를 100 mol%로 했을 때, 상기 화학식 (5-1) 또는 화학식 (5-2)로 표시되는 반복 단위를 1 내지 30 mol% 함유하는 포지티브형 감방사선성 조성물.

#### 청구항 7

(1) 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용하여, 기관 상에 제1 레지스트층을 형성하고, 상기 제1 레지스트층을 마스크를 통해 선택적으로 노광한 후, 현상함으로써, 제1 레지스트 패턴을 형성하는 공정과,

(2) 상기 제1 레지스트 패턴을 광에 대하여 불활성화시키는 공정, 또는 알칼리 현상액 또는 제2 레지스트층 형성용 포지티브형 감방사선성 조성물에 대하여 불용화시키는 공정과,

(3) 제2 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용하여, 상기 제1 레지스트 패턴이 형성된 기판 상에 제2 레지스트층을 형성하고, 상기 제1 레지스트 패턴의 스페이스 부분에 상기 제2 레지스트층을 마스크를 통해 선택적으로 노광하는 공정과,

(4) 현상함으로써, 상기 제1 레지스트 패턴의 스페이스 부분에 제2 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하며, 상기 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감방사선성 조성물인 패턴 형성 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 제1 레지스트 패턴을 광에 대하여 불활성화시키는 공정이 140 ℃ 이상의 가열 또는 300 nm 이하의 파장광에 의해 불활성화시키는 것인 패턴 형성 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 포지티브형 감방사선성 수지 조성물 및 그것을 이용한 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 본 발명은 물 등의 액침 노광용 액체를 통해 레지스트막을 노광하는 액침 노광에 바람직하게 사용되는 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 이용한 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 집적 회로 소자의 제조로 대표되는 미세 가공의 분야에서는 보다 높은 집적도를 얻기 위해서, 최근에는 0.10 μm 이하의 레벨에서의 미세 가공이 가능한 리소그래피 기술이 필요해지고 있다. 그러나, 종래의 리소그래피 공정에서는 일반적으로 방사선으로서 i선 등의 근자외선이 이용되고 있지만, 이 근자외선으로서는, 서브 쿼터 마이크로미터 레벨의 미세 가공이 매우 곤란하다고 알려져 있다. 따라서, 0.10 μm 이하의 레벨에서의 미세 가공을 가능하게 하기 위해서, 보다 파장이 짧은 방사선의 이용이 검토되고 있다. 이러한 단파장의 방사선으로서는, 예를 들면 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, X선, 전자선 등을 들 수 있지만, 이들 중에서 특히 KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm) 또는 ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm)가 주목받고 있다.

[0003] 이러한 엑시머 레이저에 의한 조사에 적합한 레지스트로서, 산 해리성 관능기를 갖는 성분과, 방사선의 조사(이하, 「노광」이라고 함)에 의해 산을 발생하는 성분(이하, 「산 발생제」라고 함)에 의한 화학 증폭 효과를 이용한 레지스트(이하, 「화학 증폭형 레지스트」라고 함)가 많이 제안되어 있다. 화학 증폭형 레지스트로서는, 예를 들면 카르복실산의 tert-부틸에스테르기 또는 페놀의 tert-부틸카보네이트기를 갖는 수지와 산 발생제를 함유하는 레지스트가 제안되어 있다. 이 레지스트는 노광에 의해 발생한 산의 작용에 의해, 수지 중에 존재하는 tert-부틸에스테르기 또는 tert-부틸카보네이트기가 해리되어, 이 수지가 카르복실기 또는 페놀성 수산기를 포함하는 산성 기를 갖게 되고, 그 결과, 레지스트막의 노광 영역이 알칼리 현상액에 쉽게 용해되는 현상을 이용한 것이다.

[0004] 이러한 리소그래피 공정에 있어서는, 금후 더욱 미세한 패턴 형성(예를 들면, 선폭이 45 nm 정도인 미세한 레지스트 패턴)이 요구된다. 이러한 45 nm보다 미세한 패턴 형성을 달성시키기 위해서는 상기한 바와 같이 노광 장치의 광원 파장의 단파장화나, 렌즈의 개구수(NA)를 증대시키는 것이 생각된다. 그러나, 광원 파장의 단파장화에는 새로운 고액의 노광 장치가 필요하게 된다. 또한, 렌즈의 고 NA화로서는 해상도와 초점 심도가 트레이드-오프(trade-off)의 관계에 있기 때문에, 해상도를 올려도 초점 심도가 저하된다는 문제가 있다.

[0005] 최근 들어, 이러한 문제를 해결 가능하게 하는 리소그래피 기술로서, 액침 노광(리퀴드 이머전 리소그래피)법이라는 방법이 보고되어 있다. 이 방법은 노광시에, 렌즈와 기판 상의 레지스트막과의 사이의 적어도 상기 레지스트막 상에 소정 두께의 순수 또는 불소계 불활성 액체 등의 액상 고굴절률 매체(액침 노광용 액체)를 개재시킨다고 하는 것이다. 이 방법에서는, 종래는 공기나 질소 등의 불활성 가스였던 노광 광로 공간을 굴절률(n)이 보다 큰 액체, 예를 들면 순수 등으로 치환함으로써, 동일 노광 파장의 광원을 이용하더라도 보다 단파장의 광원을 이용한 경우나 고 NA 렌즈를 이용한 경우와 같이, 고해상성이 달성됨과 동시에 초점 심도의 저하도 없다. 이러한 액침 노광을 이용하면, 현재의 장치에 실장되어 있는 렌즈를 이용하여, 저비용으로 보다 고해상성이 우수하고, 초점 심도도 우수한 레지스트 패턴의 형성을 실현할 수 있기 때문에, 대단히 주목받고 있고 실용화가

진행되고 있다.

[0006] 그러나, 상기 노광 기술의 연장도 45 nmhp까지가 한계라고 되어 있고, 더욱 미세한 가공을 필요로 하는 32 nmhp 세대를 향한 기술 개발이 행해지고 있다. 최근 들어, 그와 같은 디바이스의 복잡화, 고밀도화 요구에 따라, 비특히 문헌 1이나 비특히 문헌 2에서 나타내는 바와 같은 이중 패터닝 또는 이중 노광이라 하는 성긴 라인 패터닝 또는 고립 트렌치 패터닝의 반주기가 변이된 중첩에 의해서 32 nmLS를 패터닝하는 기술이 제안되어 있다.

[0007] 제안되어 있는 예의 하나로서는 1:3 피치의 32 nm 라인을 형성한 후, 에칭에 의해 SiO<sub>2</sub> 등의 하드 마스크를 가공하고, 추가로 1층째의 레지스트 패터닝과 반주기 변이된 위치에서, 동일하게 1:3 피치의 32 nm 라인을 형성하고, 에칭에 의해 제1 층을 가공한다. 그 결과, 최종적으로 1:1 피치의 32 nm 라인을 형성한다고 하는 것을 들 수 있다(비특히 문헌 2).

[0008] 비특히 문헌 1: SPIE2006 61531K

[0009] 비특히 문헌 2: 3rd International Symposium on Immersion Lithography P0-11

[0010] 그러나, 몇가지의 공정의 제안은 있지만, 구체적인 재료의 제안은 아직 이루어지지 않고 있는 것이 현실이다.

**발명의 내용**

[0011] <발명의 개시>

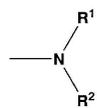
[0012] 본 발명은 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 액침 노광 공정을 이용한 이중 노광에 의한 패터닝에 있어서, 제1 층에 형성되는 레지스트 패터닝을 광에 대하여 불활성화시킴으로써, 제2 층에 패터닝 형성시에 있어서의 노광시에 제1 층의 패터닝이 감광하여 알칼리 가용성이 되지 않고, 제1 층의 패터닝을 유지한 채로 제2 층의 패터닝을 형성할 수 있는 제1 층의 레지스트층을 형성하기 위한 액침 노광에 바람직하게 이용되는 포지티브형 감방사선성 수지 조성물을 이용한 레지스트 패터닝 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 미세 패터닝 형성용 수지 조성물을 이용한 패터닝 형성 방법은 이하와 같다.

[0014] [1] (1) 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용하여, 기판 상에 제1 레지스트층을 형성하고, 상기 제1 레지스트층을 마스크를 통해 선택적으로 노광한 후, 현상함으로써, 제1 레지스트 패터닝을 형성하는 공정과, (2) 상기 제1 레지스트 패터닝을 광에 대하여 불활성화시키는 공정, 또는 알칼리 현상액 또는 제2 레지스트층 형성용 포지티브형 감방사선성 조성물에 대하여 불용화시키는 공정과, (3) 제2 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용하여, 상기 제1 레지스트 패터닝이 형성된 기판 상에 제2 레지스트층을 형성하고, 상기 제1 레지스트 패터닝의 스페이스 부분에 상기 제2 레지스트층을 마스크를 통해 선택적으로 노광하는 공정과, (4) 현상함으로써, 상기 제1 레지스트 패터닝의 스페이스 부분에 제2 레지스트 패터닝을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패터닝 형성 방법에 사용되는 상기 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물이며, (A) 가교제, (B1) 산 불안정기를 함유하는 중합체(다만 가교기는 함유하지 않음), (C) 감방사선성 산 발생제, 및 (D) 용제를 포함하는 포지티브형 감방사선성 조성물.

[0015] [2] 상기 (A) 가교제가 2개 이상의 하기 화학식 1로 표시되는 기를 포함하는 화합물, 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세탄기를 포함하는 화합물, 또는 2개 이상의 비닐기를 갖고 하기 화학식 (12-1) 내지 (12-4) 중 어느 하나 이상으로 표시되는 골격을 포함하는 화합물인 상기 [1]에 기재된 포지티브형 감방사선성 조성물.

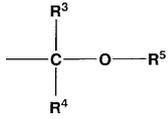
[0016] <화학식 1>



[0017]

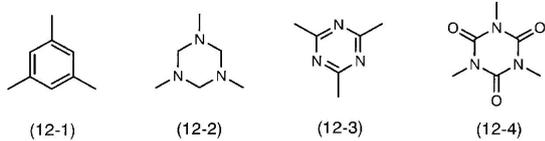
[0018] [화학식 1에 있어서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 수소 원자 또는 하기 화학식 2로 표시되고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>의 1개 이상은 하기 화학식 2로 표시됨]

[0019] <화학식 2>



[0020]

[0021] [화학식 2에 있어서, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시알킬기, 또는 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 서로 연결된 탄소수 2 내지 10의 환을 나타내고, R<sup>5</sup>는 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타냄]

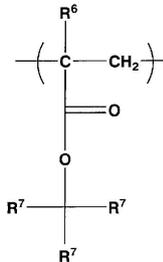


[0022]

[0023] [3] 상기 (A) 가교제를 상기 제1 포지티브형 감방사선성 조성물의 고형분 중 1 내지 30 질량% 함유하는 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 포지티브형 감방사선성 조성물.

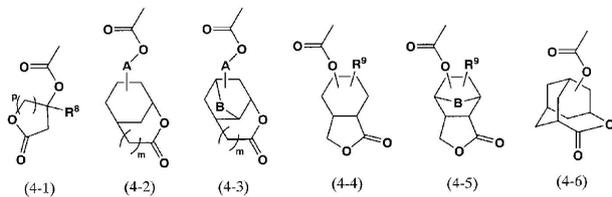
[0024] [4] 상기 중합체 (B1)이 하기 화학식 3으로 표시되는 산 불안정기를 포함하는 반복 단위, 및 하기 화학식 (4-1) 내지 (4-6) 중 어느 하나 이상으로 표시되는 락톤 구조를 포함하는 반복 단위를 함유하는 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감방사선성 조성물.

[0025] <화학식 3>



[0026]

[0027] [화학식 3에 있어서, R<sup>6</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 각각의 R<sup>7</sup>은 서로 독립적으로 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체, 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타냄]



[0028]

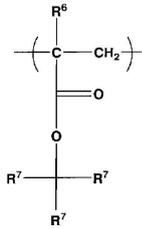
[0029] [화학식 (4-1) 내지 (4-6)의 각 화학식에 있어서, R<sup>8</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타내고, R<sup>9</sup>은 수소 원자 또는 메톡시기를 나타내고, A는 단결합 또는 메틸렌기를 나타내고, B는 산소 원자 또는 메틸렌기를 나타내고, p는 1 내지 3의 정수를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타냄]

[0030] [5] (1) 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용하여, 기판 상에 제1 레지스트층을 형성하고, 상기 제1 레지스트층을 마스크를 통해 선택적으로 노광한 후, 현상함으로써, 제1 레지스트 패턴을 형성하는 공정과, (2) 상기 제1 레지스트 패턴을 광에 대하여 불활성화시키는 공정, 또는 알칼리 현상액 또는 제2 레지스트층 형성용 포지티브형 감방사선성 조성물에 대하여 불용화시키는 공정과, (3) 제2 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용하여, 상기 제1 레지스트 패턴이 형성된 기판 상에 제2 레지스트층을 형성

하고, 상기 제1 레지스트 패턴의 스페이스 부분에 상기 제2 레지스트층을 마스크를 통해 선택적으로 노광하는 공정과, (4) 현상함으로써, 상기 제1 레지스트 패턴의 스페이스 부분에 제2 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법에 사용되는 상기 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물이며, (B2) 가교기 및 산 불안정기를 함유하는 중합체, (C) 감방사선성 산 발생제, 및 (D) 용제를 포함하는 포지티브형 감방사선성 조성물.

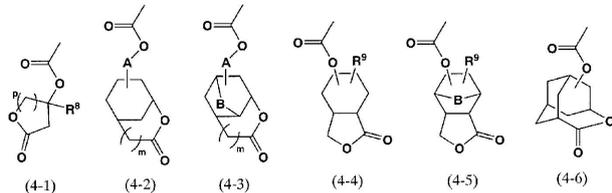
[0031] [6] 상기 중합체 (B2)가 하기 화학식 3으로 표시되는 산 불안정기를 포함하는 반복 단위, 및 하기 화학식 (4-1) 내지 (4-6) 중 어느 하나 이상으로 표시되는 락톤 구조를 포함하는 반복 단위를 함유하는 상기 [5]에 기재된 포지티브형 감방사선성 조성물.

[0032] <화학식 3>



[0033]

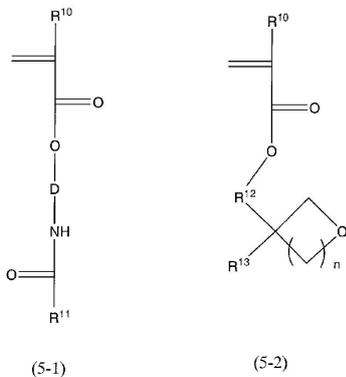
[0034] [화학식 3에 있어서, R<sup>6</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 각각의 R<sup>7</sup>은 서로 독립적으로 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체, 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타냄]



[0035]

[0036] [화학식 (4-1) 내지 (4-6)의 각 화학식에 있어서, R<sup>8</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타내고, R<sup>9</sup>은 수소 원자 또는 메톡시기를 나타내고, A는 단결합 또는 메틸렌기를 나타내고, B는 산소 원자 또는 메틸렌기를 나타내고, p는 1 내지 3의 정수를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타냄]

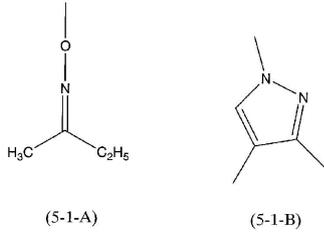
[0037] [7] 상기 (B2) 중합체가 하기 화학식 (5-1) 또는 (5-2)로 표시되는 반복 단위를 1개 이상 함유하는 상기 [5] 또는 [6]에 기재된 포지티브형 감방사선성 조성물.



[0038]

[0039] [화학식 (5-1)에 있어서, R<sup>10</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, D는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기를 나타내고, R<sup>11</sup>은 하기 화학식 (5-1-A)로 표시되는 기 또는 하기 화학식 (5-1-B)로 표시되는 기를 나타내고, 화학식 (5-2)에 있어서, R<sup>10</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>12</sup>는 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>13</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, n은 0 또는

1을 나타냄]



[0040]

[0041]

[8] 상기 포지티브형 감방사선성 조성물 중의 중합체 성분 전체를 100 mol%로 했을 때, 상기 화학식 (5-1) 또는 화학식 (5-2)로 표시되는 반복 단위를 1 내지 30 mol% 함유하는 상기 [7]에 기재된 포지티브형 감방사선성 조성물.

[0042]

[9] (1) 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용하여, 기판 상에 제1 레지스트층을 형성하고, 상기 제1 레지스트층을 마스크를 통해 선택적으로 노광한 후, 현상함으로써, 제1 레지스트 패턴을 형성하는 공정과, (2) 상기 제1 레지스트 패턴을 광에 대하여 불활성화시키는 공정, 또는 알칼리 현상액 또는 제2 레지스트층 형성용 포지티브형 감방사선성 조성물에 대하여 불용화시키는 공정과, (3) 제2 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용하여, 상기 제1 레지스트 패턴이 형성된 기판 상에 제2 레지스트층을 형성하고, 상기 제1 레지스트 패턴의 스페이스 부분에 상기 제2 레지스트층을 마스크를 통해 선택적으로 노광하는 공정과, (4) 현상함으로써, 상기 제1 레지스트 패턴의 스페이스 부분에 제2 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 조성물이 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감방사선성 조성물인 패턴 형성 방법.

[0043]

[10] 상기 제1 레지스트 패턴을 광에 대하여 불활성화시키는 공정이 140 °C 이상의 가열 또는 300 nm 이하의 파장광에 의해 불활성화시키는 것인 상기 [9]에 기재된 패턴 형성 방법.

[0044]

본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 따르면, 이중 노광에 의한 패턴닝에 있어서, 가교제를 포함하는 감방사선성 수지 조성물을 제1 층재의 레지스트층의 형성에 이용하고, 그 후, 형성된 패턴을 광에 대하여 불활성화시킴으로써, 제2 층재의 패턴 형성시 노광시에 제1 층재의 패턴이 감광하여 알칼리 가용성이 되지 않고, 제1 층재의 패턴을 유지한 채로 제2 층재의 패턴을 형성할 수 있다. 그 때문에, 금후 추가로 미세화가 진행되는 반도체 디바이스 제조에 매우 바람직하게 사용할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0045]

[도 1] 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 설명하는 모식도이다.

[도 2] 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 설명하는 모식도이다.

[도 3] 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 설명하는 모식도이다.

[도 4] 노광량과 막 두께의 상관을 나타내는 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 간단한 설명>

1; 기판, 2; 제1 레지스트층, 21; 패턴 잠상부, 22; 제1 레지스트 패턴, 23; 불활성화된 제1 레지스트 패턴, 3; 액침 노광용 액체, 4; 마스크, 5; 제2 레지스트층, 51; 패턴 잠상부, 52; 제2 레지스트 패턴, 6; 액침 노광용 액체, 7; 마스크.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[1] 레지스트 패턴 형성 방법

본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은 하기의 공정 (1) 내지 (4)를 구비하는 것을 특징으로 한다.

공정 (1); 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 수지 조성물(이하, 「제1 레지스트층 형성용 수지 조성물」이라고도 함)을 이용하여, 기판 상에 제1 레지스트층을 형성하고, 이 제1 레지스트층의 소용 영역에 방사선을 조사하여 노광한 후, 현상함으로써, 제1 레지스트 패턴을 형성하는 공정

공정 (2); 상기 제1 레지스트 패턴을 광에 대하여 불활성화시키는 공정

공정 (3); 제2 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 수지 조성물(이하, 「제2 레지스트층 형성용 수지 조성물」이라고도 함)을 이용하여, 상기 제1 레지스트 패턴이 형성된 기판 상에 제2 레지스트층을 형성하고, 이 제2 레지스트층의 소용 영역에 방사선을 조사하여 노광하는 공정

공정 (4); 현상함으로써, 제1 레지스트 패턴의 스페이스 부분에 제2 레지스트 패턴을 형성하는 공정

본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 이용되는 상기 「제1 레지스트층 형성용 수지 조성물」 및 「제2 레지스트층 형성용 수지 조성물」은 모두 노광에 의해 산 발생체로부터 발생한 산의 작용에 의해서, 수지 성분 중의 산 해리성기가 해리되어 카르복실기를 발생하고, 그 결과 레지스트의 노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 높아져, 노광부가 알칼리 현상액에 의해서 용해, 제거되어, 포지티브형의 레지스트 패턴을 얻을 수 있는 것이다. 이들 수지 조성물에 포함되는 성분 등의 상세에 대해서는 각각 후단에서 설명한다.

상기 공정 (1)에서는 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물이 회전 도포, 유연 도포, 롤 도포 등의 적절한 도포 수단에 의해서, 예를 들면 실리콘 웨이퍼, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등의 기판 상에 도포되어, 제1 레지스트층이 형성된다. 이 제1 레지스트층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 10 내지 1000 nm이고, 바람직하게는 10 내지 500 nm이다.

또한, 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물을 도포한 후, 필요에 따라서 프리베이킹(PB)함으로써 도막 내의 용제를 휘발시킬 수도 있다. 이 프리베이킹의 가열 조건은 수지 조성물의 배합 조성에 따라서 적절하게 선택되지만, 통상 30 내지 200 °C 정도, 바람직하게는 50 내지 150 °C이다.

이어서, 이 공정 (1)에서는 형성된 제1 레지스트층의 소용 영역에 소정 패턴의 마스크를 통해, 임의로 물이나 불소계 불활성 액체 등의 액침 노광용 액체를 통해 방사선을 조사하고 노광하여, 제1 레지스트층에 패턴 잠상부(노광에 의해, 알칼리 불용성이 된 부분)가 형성된다.

상기 노광에 사용되는 방사선으로서는 수지 조성물에 함유되는 산 발생체의 종류에 따라서, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선, 하전 입자선 등으로부터 적절하게 선정되지만, ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm) 또는 KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm)로 대표되는 원자외선이 바람직하고, 특히 ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm)가 바람직하다.

또한, 노광량 등의 노광 조건은 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물의 배합 조성이나 첨가제의 종류 등에 따라서 적절하게 선정된다.

또한, 본 발명에 있어서는 노광 후에 가열 처리(PEB)를 행하는 것이 바람직하다. 이 PEB에 의해, 수지 성분 중의 산 해리성기의 해리 반응을 원활히 진행시킬 수 있다. PEB의 가열 조건은 수지 조성물의 배합 조성에 따라서 적절하게 선정되지만, 통상 30 내지 200 °C, 바람직하게는 50 내지 170 °C이다.

또한, 공정 (1)에서는 노광된 제1 레지스트층을 현상함으로써, 패턴 잠상부가 노출되어, 포지티브형의 제1 레지스트 패턴이 형성된다.

이 현상에 사용되는 현상액으로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 알칼리성 화합물의 1종 이상을 용해한 알칼리성 수용액이 바람직하다.

상기 알칼리성 수용액의 농도는 통상 10 질량% 이하이다. 이 경우, 알칼리성 수용액의 농도가 10 질량%를 초과하면, 비노광부도 현상액에 용해될 우려가 있어 바람직하지 않다.

또한, 상기 알칼리성 수용액을 포함하는 현상액에는 유기 용매를 첨가할 수도 있다. 상기 유기 용매로서는, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-i-부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 3-메틸시클로펜타논, 2,6-디메틸시클로헥사논 등의 케톤류; 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, i-프로필알코올, n-부틸알코올, t-부틸알코올, 시클로펜타놀, 시클로헥산올, 1,4-헥산디올, 1,4-헥산디메틸올 등의 알코올류; 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류; 아세트산에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산-i-아밀 등의 에스테르류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류나, 페놀, 아세토닐아세톤, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

이 유기 용매의 사용량은 알칼리성 수용액에 대하여, 100 용량% 이하가 바람직하다. 이 경우, 유기 용매의 사용량이 100 용량%를 초과하면, 현상성이 저하되어, 노광부의 현상 잔여물이 많아질 우려가 있다. 또한, 상기 알칼리성 수용액을 포함하는 현상액에는 계면활성제 등을 적량 첨가할 수도 있다.

또한, 알칼리성 수용액을 포함하는 현상액으로 현상한 후에는 일반적으로, 물로 세정하여 건조한다.

또한, 본 발명에 있어서는 수지 조성물의 잠재 능력을 최대한으로 끌어내기 위해서, 예를 들면 일본 특허 공고(평)6-12452호 공보(일본 특허 공개(소)59-93448호 공보) 등에 개시되어 있는 바와 같이, 사용되는 기관 상에 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 형성하여 놓을 수도 있다. 또한, 환경 분위기 중에 포함되는 염기성 불순물 등의 영향을 방지하기 위해서, 예를 들면 일본 특허 공개(평)5-188598호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 포토레지스트막 상에 보호막을 설치할 수도 있다. 또한, 포토레지스트막으로부터의 산 발생제 등의 유출을 방지하기 위해서, 예를 들면 일본 특허 공개 제2005-352384호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 포토레지스트막 상에 액침용 보호막을 설치할 수도 있다. 또한, 이들 기술은 병용할 수 있다.

상기 공정 (2)에서는 형성된 제1 레지스트 패턴이 광에 대하여 불활성이 되도록, 불활성화 처리가 행해진다. 또한, 본 발명에 있어서, 「광에 대하여 불활성」이란, 방사선 등의 조사에 의한 노광에 의해서, 수지 성분이 감광되지 않는 것을 의미한다. 즉, 불활성화 처리된 패턴은 노광되더라도 알칼리 가용이 되지 않는 것을 의미한다.

이러한 불활성화 처리로서는, 예를 들면 노광 처리, 가열 처리, UV 경화 등을 들 수 있다.

구체적인 노광 처리로서는, 예를 들면 제1 레지스트 패턴 형성시에 있어서의 최적 노광량의 2 내지 20배의 노광량으로 상술한 방사선을 조사하는 방법 등을 들 수 있다.

또한, 구체적인 가열 처리로서는, 예를 들면 제1 레지스트 패턴 형성시에 있어서의 PEB 온도보다도 높은 온도 조건하에서 가열하는 방법 등을 들 수 있다.

또한, 구체적인 UV 경화로서는, 예를 들면 Ar<sub>2</sub> 램프, KrCl 램프, Kr<sub>2</sub> 램프, XeCl 램프, Xe<sub>2</sub> 램프(우시오 텐끼사 제조) 등의 램프를 사용하는 방법 등을 들 수 있다.

또한, 이들 불활성화 처리는 1종만 행할 수도 있고, 2종 이상 행할 수도 있다.

상기 공정 (3)에서는 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물이 회전 도포, 유연 도포, 롤 도포 등의 적절한 도포수단에 의해서, 상기 제1 레지스트 패턴이 형성된 기관 상에 도포되어, 제2 레지스트층이 형성된다. 또한, 본 발명에 있어서, 가교제를 이용한 포지티브형 감방사선성 조성물에 관해서는 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물의 중합체 (B1) 성분으로서, 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물에 있어서의 용제에 용해되지 않는 것을 선택하여 사용하고 있기 때문에, 제1 레지스트 패턴과 믹싱하는 일 없이 제2 레지스트층을 형성할 수 있다. 또한, 가교기 및 산 불안정기를 갖는 중합체 (B2)를 이용한 포지티브형 감방사선성 조성물에 관해서는 제1, 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물에 있어서의 용제가 상이하든 동일하든 열에 의해 불활성화되기 때문에, 제1 레지스트 패턴과 믹싱하는 일 없이 제2 레지스트층을 형성할 수 있다.

이 제2 레지스트층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 10 내지 1000 nm이고, 바람직하게는 10 내지 500 nm이다.

또한, 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물을 도포한 후, 필요에 따라서, 프리베이킹(PB)함으로써 도막 내의 용제를 휘발시킬 수도 있다. 이 프리베이킹의 가열 조건은 수지 조성물의 배합 구성에 따라서 적절하게 선택되지만, 통상 30 내지 200 °C 정도, 바람직하게는 50 내지 150 °C이다.

이어서, 이 공정 (3)에서는 형성된 제2 레지스트층의 소용 영역에 소정 패턴의 마스크를 통해, 임의로 물이나 불소계 불활성 액체 등의 액침 노광용 액체를 통해 방사선을 조사하고 노광하여, 제2 레지스트층에 패턴 잠상부(노광에 의해, 알칼리 불용성이 된 부분)가 형성된다.

상기 공정 (4)에서는 노광된 제2 레지스트층을 현상함으로써, 패턴 잠상부가 노출되어, 제1 레지스트 패턴의 스페이스 부분에 포지티브형의 제2 레지스트 패턴이 형성된다.

상기 제1 레지스트 패턴의 스페이스 부분이란, 현상시에 레지스트가 용해됨으로써 레지스트막이 박리된 부분을 의미한다.

또한, 현상 방법에 대해서는 공정 (1)에 있어서의 현상 방법과 동일하다.

이하, 상기 공정 (1), (2), (3) 및 (4)를 구비하는 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 가교제 (A)를 포함하는 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용했을 때의 구체적인 예를 도 1을 이용하여 설명한다.

상기 공정 (1)에서는 도 1의 (a)에 나타난 바와 같이, 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물을 이용하여 기판 (1) 상에 형성된 제1 레지스트층 (2)의 소용 영역에, 소정 패턴의 마스크 (4)를 통해, 임의로 물 등의 액침 노광용 액체 (3)을 통해, 방사선의 조사에 의한 노광이 행해져(도의 화살표 참조), 제1 레지스트층 (2)에 패턴 잠상부 (21)이 형성된다. 그 후, 현상에 의해 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이, 기판 (1) 상에 제1 레지스트 패턴 (22)(1L3S)가 형성된다.

이어서, 상기 공정 (2)에서는 도 1의 (c)에 나타난 바와 같이, 제1 레지스트 패턴 (22)에 대하여, 방사선의 조사에 의한 노광이 행해져(도의 화살표 참조), 제1 레지스트 패턴 (22)가 광에 대하여 불활성인 패턴 (23)이 된다.

그 후, 상기 공정 (3)에서는 도 1의 (d)에 나타난 바와 같이, 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물을 이용하여 제1 레지스트 패턴 (23)을 구비하는 기판 (1) 상에 형성된 제2 레지스트층 (5)의 소용 영역에 소정 패턴의 마스크 (7)를 통해, 임의로 물 등의 액침 노광용 액체 (6)을 통해, 방사선의 조사에 의한 노광이 행해져(도의 화살표 참조), 제2 레지스트층 (5)에 패턴 잠상부 (51)이 형성된다.

이어서, 상기 공정 (4)에서는 도 1의 (e)에 나타난 바와 같이, 현상에 의해, 불활성화된 제1 레지스트 패턴 (23)의 스페이스 부분에 제2 레지스트 패턴 (52)가 형성되어, 기판 (1) 상에 제1 레지스트 패턴 (23) 및 제2 레지스트 패턴 (52)가 교대로 나란히선 1L1S의 레지스트 패턴이 형성된다.

또한, 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서 상기 공정 (2) 및 (3) 대신에, 하기의 공정 (2')를 설치하여, 상기 공정 (1), 이 공정 (2') 및 상기 공정 (4)를 포함하는 것으로 할 수 있다.

공정 (2'); 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물을 이용하여, 상기 제1 레지스트 패턴이 형성된 기판 상에 제2 레지스트층을 형성한 후, 이 제2 레지스트층 및 상기 제1 레지스트 패턴의 소용 영역에 방사선을 조사하여 노광함으로써, 상기 제1 레지스트 패턴을 광에 대하여 불활성화시킴과 동시에, 상기 제2 레지스트층에 패턴 잠상부를 형성하는 공정

상기 공정 (2')에서는 우선, 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물이 상기 제1 레지스트 패턴이 형성된 기판 상에 도포되어, 제2 레지스트층이 형성된다. 또한, 이 때의 제2 레지스트층의 두께는 상기와 동일하다. 또한, 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물을 도포한 후, 필요에 따라서, 프리베이킹(PB)함으로써 도막 내의 용제를 휘발시킬 수도 있다. 이 프리베이킹의 가열 조건은 상기와 동일하다.

이어서, 형성된 제2 레지스트층 및 상기 제1 레지스트 패턴의 소용 영역에 소정 패턴의 마스크를 통해, 임의로 물이나 불소계 불활성 액체 등의 액침 노광용 액체를 통해, 방사선이 조사되어 노광된다. 이 때, 제2 레지스트층에 패턴 잠상부(노광에 의해, 알칼리 불용성이 된 부분)가 형성됨과 동시에, 제1 레지스트 패턴이 불활성화된 다. 따라서, 공정 (2')를 구비하는 경우에는 노광에 의한 불활성화 처리 공정을 단독으로 행할 필요가 없고, 노광 횟수를 줄일 수 있어 경제적이다.

또한, 공정 (2')에 있어서의 노광 조건은 제1 레지스트 패턴 형성시에 있어서의 최적 노광량의 2-10배의 노광량이고, 또한 제2 레지스트 패턴 형성을 위한 최적 노광량인 것이 바람직하다.

이하, 상기 공정 (1), (2') 및 (4)를 포함하는 본 발명의 패턴 형성 방법의 구체적인 예를 도 2를 이용하여 설명한다.

상기 공정 (1)에서는 도 2의 (a)에 나타난 바와 같이, 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물을 이용하여 기판 (1) 상에 형성된 제1 레지스트층 (2)의 소용 영역에 소정 패턴의 마스크 (4)를 통해, 임의로 물 등의 액침 노광용 액체 (3)을 통해, 방사선의 조사에 의한 노광이 행해지고(도의 화살표 참조), 제1 레지스트층 (2)에 패턴 잠상부 (21)이 형성된다. 그 후, 현상에 의해, 도 2의 (b)에 나타난 바와 같이, 기판 (1) 상에 제1 레지스트 패턴 (22)(1L3S)가 형성된다.

이어서, 상기 공정 (2')에서는 도 2의 (c)에 나타난 바와 같이, 제1 레지스트 패턴 (22)를 구비하는 기판 (1) 상에 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물을 이용하여 형성된 제2 레지스트층 (5)의 소용 영역, 및 제1 레지스트 패턴 (22)에 대하여, 소정 패턴의 마스크 (7)를 통해, 임의로 물 등의 액침 노광용 액체 (6)을 통해, 방사선의 조사에 의한 노광이 행해지고(도의 화살표 참조), 제2 레지스트층 (5)에 패턴 잠상부 (51)이 형성됨과 동시에,

제1 레지스트 패턴 (22)가 불활성화 처리된다.

이어서, 상기 공정 (4)에서는 도 2의 (d)에 나타난 바와 같이, 현상에 의해, 불활성화된 제1 레지스트 패턴 (23)의 스페이스 부분에 제2 레지스트 패턴 (52)가 형성되어, 기판 (1) 상에 제1 레지스트 패턴 (23) 및 제2 레지스트 패턴 (52)가 교대로 나란히선 1L1S의 레지스트 패턴이 형성된다.

이하, 상기 공정 (1), (2), (3) 및 (4)를 구비하는 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 가교기 및 산 불안정기를 갖는 중합체 (B2)를 포함하는 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용했을 때의 구체적인 예를 도 3을 이용하여 설명한다.

상기 공정 (1)에서는 도 3의 (a)에 나타난 바와 같이, 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물을 이용하여 기판 (1) 상에 형성된 제1 레지스트층 (2)의 소용 영역에 소정 패턴의 마스크 (4)를 통해, 임의로 물 등의 액침 노광용 액체 (3)을 통해, 방사선의 조사에 의한 노광이 행해지고(도의 화살표 참조), 제1 레지스트층 (2)에 패턴 잠상부 (21)이 형성된다. 그 후, 현상에 의해, 도 3의 (b)에 나타난 바와 같이, 기판 (1) 상에 제1 레지스트 패턴 (22)(1L3S)가 형성된다.

이어서, 상기 공정 (2)에서는 도 3의 (c)에 나타난 바와 같이, 제1 레지스트 패턴 (22)에 대하여, 120 °C 이상, 바람직하게는 140 °C 이상의 온도로 베이킹을 행하여, 제1 레지스트 패턴 (22)가 광에 대하여 불활성인 패턴 (23)이 된다.

그 후, 상기 공정 (3)에서는 도 3의 (d)에 나타난 바와 같이, 제2 레지스트층 형성용 조성물을 이용하여 제1 레지스트 패턴 (23)을 구비하는 기판 (1) 상에 형성된 제2 레지스트층 (5)의 소용 영역에 소정 패턴의 마스크 (7)를 통해, 임의로 물 등의 액침 노광용 액체 (6)을 통해, 방사선의 조사에 의한 노광이 행해지고(도의 화살표 참조), 제2 레지스트층 (5)에 패턴 잠상부 (51)이 형성된다.

이어서, 상기 공정 (4)에서는 도 3의 (e)에 나타난 바와 같이, 현상에 의해, 불활성화된 제1 레지스트 패턴 (23)의 스페이스 부분에 제2 레지스트 패턴 (52)가 형성되어, 기판 (1) 상에 제1 레지스트 패턴 (23) 및 제2 레지스트 패턴 (52)가 교대로 나란히선 1L1S의 레지스트 패턴이 형성된다.

[2] 제1 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 수지 조성물

본 발명의 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물은 가교제 (A)를 포함하는 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용한 경우, 가교제 (A), 산 불안정기를 함유하는 수지 (B), 감방사선성 산 발생제 (C), 및 용제 (D)를 포함하고, 노광량에 대하여 포지티브형, 네가티브형의 양쪽의 응답성을 갖는다. 즉 저노광량측에서는 산의 작용에 의한 조성물의 용해성 증가가 가교제의 작용에 의한 용해성 저하보다 상회하여 포지티브형 응답성을 갖는데 대하여, 고노광량측에서는 가교제의 작용에 의한 용해성 저하가 산의 작용에 의한 조성물의 용해성 증가보다 상회하여 네가티브형 응답성을 가져, 노광량에 대한 레지스트막 두께의 관계는 도 4와 같이 된다.

또한, 가교기 및 산 불안정기를 갖는 중합체 (B2)를 이용한 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용한 경우, 가교기 및 산 불안정기를 갖는 중합체 (B2), (C) 감방사선성 산 발생제, 및 (D) 용제를 포함하고, 제1 레지스트층을 형성한 후 140 °C 이상에서의 베이킹에 의해서 제1 레지스트층의 제2 레지스트층에 대한 내성이 향상하여, 제2 레지스트 형성시에 손상되는 일 없이 잔존한다.

<가교제 (A)>

본 발명에 이용되는 가교 성분은 하기 화학식 1로 표시되는 기를 포함하는 화합물(이하, 「가교 성분 I」라 함), 반응성기로서 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세탄기를 포함하는 화합물(이하, 「가교 성분 II」라 함), 반응성기로서 2개 이상의 비닐기를 갖고 또한 하기 화학식 (12-1) 내지 (12-4) 중 어느 하나 이상을 포함하는 화합물(이하, [가교 성분 III]이라 함), 또는 「가교 성분 I」, 「가교 성분 II」 및 [가교 성분 III]의 혼합물이다.

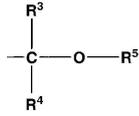
<화학식 1>



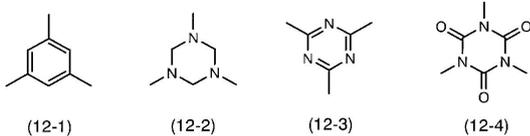
화학식 1에 있어서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 수소 원자 또는 하기 화학식 2로 표시되고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>의 1개 이상은 하기 화학식

2로 표시되고;

<화학식 2>



화학식 2에 있어서, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시알킬기, 또는 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 서로 연결된 탄소수 2 내지 10의 환을 나타내고, R<sup>5</sup>는 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.



상기 가교 성분은 상술한 수산기를 함유하는 수지 및/또는 가교 성분이 서로 산의 작용에 의해 반응하는 가교 성분(경화 성분)으로서 작용하는 것이다.

화학식 1로 표시되는 화합물(가교 성분 I)은 (폴리)메틸올화 멜라민, (폴리)메틸올화 글리콜우릴, (폴리)메틸올화 벤조구아나민, (폴리)메틸올화 우레아 등의 활성 메틸올기의 전부 또는 일부를 알킬에테르화한 질소 함유 화합물을 들 수 있다. 여기서, 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 부틸기, 또는 이들을 혼합한 것을 들 수 있고, 일부 자기 축합하여 이루어지는 올리고머 성분을 함유하고 있을 수도 있다. 구체적으로는 헥사메톡시메틸화 멜라민, 헥사부톡시메틸화 멜라민, 테트라메톡시메틸화 글리콜우릴, 테트라부톡시메틸화 글리콜우릴 등을 예시할 수 있다.

시판되어 있는 화합물로서는 사이멜 300, 동 301, 동 303, 동 350, 동 232, 동 235, 동 236, 동 238, 동 266, 동 267, 동 285, 동 1123, 동 1123-10, 동 1170, 동 370, 동 771, 동 272, 동 1172, 동 325, 동 327, 동 703, 동 712, 동 254, 동 253, 동 212, 동 1128, 동 701, 동 202, 동 207(이상, 닛본 사이텍사 제조), 니칼락 MW-30M, 동 30, 동 22, 동 24X, 니라카 MS-21, 동 11, 동 001, 니라카 MX-002, 동 730, 동 750, 동 708, 동 706, 동 042, 동 035, 동 45, 동 410, 동 302, 동 202, 니라카 SM-651, 동 652, 동 653, 동 551, 동 451, 니라카 SB-401, 동 355, 동 303, 동 301, 동 255, 동 203, 동 201, 니라카 BX-4000, 동 37, 동 55H, 니라카 BL-60(이상, 산와케미컬사 제조) 등을 들 수 있다. 바람직하게는 화학식 1에 있어서의 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>의 어느 한쪽이 수소 원자이고, 즉, 이미노기를 함유하는 가교 성분인 사이멜 325, 동 327, 동 703, 동 712, 동 254, 동 253, 동 212, 동 1128, 동 701, 동 202, 동 207이 바람직하다.

반응성기로서 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세탄기를 포함하는 화합물(가교 성분 II)은, 예를 들면 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)시클로헥산-메타-디옥산, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트, 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실-3',4'-에폭시-6'-메틸시클로헥산카르복실레이트, 메틸렌비스(3,4-에폭시시클로헥산), 에틸렌글리콜의 디(3,4-에폭시시클로헥실메틸)에테르, 에틸렌비스(3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트), ε-카프로락톤 변성 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 트리메틸카프로락톤 변성 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트, β-메틸-δ-발레로락톤 변성 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트 등의 에폭시시클로헥실기 함유 화합물이나,

비스페놀 A 디글리시딜에테르, 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 비스페놀 S 디글리시딜에테르, 브롬화 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 브롬화 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 브롬화 비스페놀 S 디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 S 디글리시딜에테르, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린 등의 지방족 다가 알코올에 1종 또는 2종 이상의 알킬렌옥사이드를 부가함으로써 얻어지는 폴리에테르폴리올의 폴리글리시딜에테르류; 지방족 장쇄 이염기산의 디글리시딜에스테르류; 지방족 고급

알코올의 모노글리시딜에테르류; 페놀, 크레졸, 부틸페놀 또는 이들에 알킬렌옥사이드를 부가하여 얻어지는 폴리에테르알코올의 모노글리시딜에테르류; 고급 지방산의 글리시딜에스테르류,

3,7-비스(3-옥세타닐)-5-옥사-노난, 3,3'-(1,3-(2-메틸레닐)프로판디일비스(옥시메틸렌))비스-(3-에틸옥세탄), 1,4-비스 [(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸] 벤젠, 1,2-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에탄, 1,3-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]프로판, 에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디시클로펜테닐비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 트리에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 테트라에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 트리스클로데칸디일디메틸렌(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 트리메틸올프로판트리스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 1,4-비스(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)부탄, 1,6-비스(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)헥산, 펜타에리트리톨트리스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 펜타에리트리톨테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 폴리에틸렌글리콜비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디펜타에리트리톨헥사키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디펜타에리트리톨헥사키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디펜타에리트리톨테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 디트리메틸올프로판테트라키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 에틸렌옥사이드(EO) 변성 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, 프로필렌옥사이드(PO) 변성 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, EO 변성 수소 첨가 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, PO 변성 수소 첨가 비스페놀 A 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르, EO 변성 비스페놀 F(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르 등의 분자 중에 옥세탄환을 2개 이상 갖는 옥세탄 화합물을 들 수 있다. 가교 성분 II의 구체예 중, 시판되어 있는 화합물로서는 아론옥세탄 OXT-101, 동 121, 동 221(이상, 도아 고세이사 제조), OXTP, OXBP, OXIPA(이상 우베 고산사 제조) 등을 들 수 있다.

이들 중에서, 가교 성분 II로서는 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 디펜타에리트리톨헥사키스(3-에틸-3-옥세타닐메틸)에테르가 바람직하다.

반응성기로서 2개 이상의 비닐기를 갖고 화학식 (12-1) 내지 (12-4) 중 어느 하나 이상을 포함하는 화합물(가교 성분 III)은 1,3,5-트리아크릴로일헥사히드로-1,3,5-트리아진, 트리알릴-1,3,5-벤젠트리카르복실레이트, 2,4,6-트리알릴옥시-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 등을 들 수 있다.

이들 중에서, 가교 성분 III으로서는 1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온이 바람직하다.

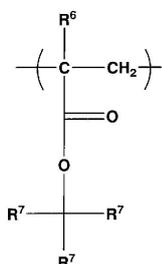
본 발명에 있어서의 가교제의 배합량은 수지 100 질량부에 대하여, 1 내지 30 질량부, 바람직하게는 2 내지 25 질량부이다. 배합량이 1 질량부 미만이면 광에 대한 불활성화가 불충분해져, 패턴이 열화될 가능성이 있고, 30 질량부보다 많으면 패턴이 해상하지 않을 우려가 있다.

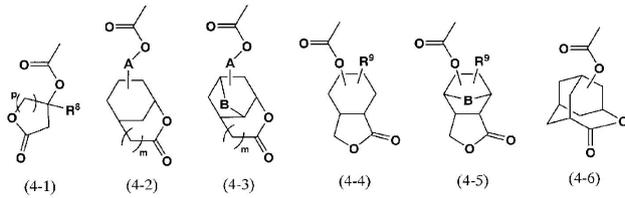
<산 불안정기를 함유하는 수지 (B)>

상기 「산 불안정기를 함유하는 수지 (B)」(이하, 「수지 (B)」라고 함)는 본 감방사선성 수지 조성물이 가교제 (A)의 효과를 발현하기 위해서 특별히 한정은 되지 않지만, 노광량이 적은 영역에서는 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 되고, 노광량이 큰 곳에서는 가교제 (A)의 작용에 의해 광에 대하여 불활성화하는 알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성의 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 「알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성」이란, 수지 (B)를 함유하는 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물로부터 형성된 레지스트막으로부터 레지스트 패턴을 형성할 때에 채용되는 알칼리 현상 조건하에서, 이 레지스트막 대신에 수지 (B)만을 이용한 피막을 현상한 경우에, 이 피막의 초기 막 두께의 50% 이상이 현상 후에 잔존하는 성질을 의미한다.

수지 (B)로서, 예를 들면 하기 화학식 3으로 표시되는 산 불안정기를 포함하는 반복 단위, 및 하기 화학식 (4-1) 내지 (4-6) 중 어느 하나 이상으로 표시되는 락톤 구조를 포함하는 반복 단위를 함유하는 것이 바람직하다.

<화학식 3>





[화학식 3에 있어서, R<sup>6</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 각각의 R<sup>7</sup>은 서로 독립적으로 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체, 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타냄]

화학식 3에 있어서, R<sup>7</sup>의 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들면 노르보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸, 아다만탄이나 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등의 시클로알칸류 등에서 유래되는 지환족환을 포함하는 기; 이들 지환족환을 포함하는 기를 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기의 1종 이상 또는 1개 이상으로 치환한 기 등을 들 수 있다. 또한, 어느 2개의 R<sup>7</sup>이 서로 결합하여, 각각이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 2가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 형성할 수도 있다. 이들 지환식 탄화수소기 중, 노르보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸, 아다만탄, 시클로펜탄 또는 시클로헥산에서 유래되는 지환족환을 포함하는 기나, 이들 지환족환을 포함하는 기를 상기 알킬기로 치환한 기 등이 바람직하다.

또한, 화학식 3의 R<sup>7</sup>에 있어서의 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등을 들 수 있다.

화학식 3에 있어서, 바람직한 -C(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>의 예로서는 t-부틸기, 1-n-(1-에틸-1-메틸)프로필기, 1-n-(1,1-디메틸)프로필기, 1-n-(1,1-디메틸)부틸기, 1-n-(1,1-디메틸)펜틸기, 1-(1,1-디에틸)프로필기, 1-n-(1,1-디에틸)부틸기, 1-n-(1,1-디에틸)펜틸기, 1-(1-메틸)시클로펜탄기, 1-(1-에틸)시클로펜탄기, 1-(1-n-프로필)시클로펜탄기, 1-(1-i-프로필)시클로펜탄기, 1-(1-메틸)시클로헥실기, 1-(1-에틸)시클로헥실기, 1-(1-n-프로필)시클로헥실기, 1-(1-i-프로필)시클로헥실기, 1-{1-메틸-1-(2-노르보닐)}에틸기, 1-{1-메틸-1-(2-테트라시클로데카닐)}에틸기, 1-{1-메틸-1-(1-아다만틸)}에틸기, 2-(2-메틸)노르보닐기, 2-(2-에틸)노르보닐기, 2-(2-n-프로필)노르보닐기, 2-(2-i-프로필)노르보닐기, 2-(2-메틸)테트라시클로데카닐기, 2-(2-에틸)테트라시클로데카닐기, 2-(2-n-프로필)테트라시클로데카닐기, 2-(2-i-프로필)테트라시클로데카닐기, 1-(1-메틸)아다만틸기, 1-(1-에틸)아다만틸기, 1-(1-n-프로필)아다만틸기, 1-(1-i-프로필)아다만틸기나, 이들 지환족환을 포함하는 기를 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기의 1종 이상 또는 1개 이상으로 치환한 기 등을 들 수 있다.

상기 반복 단위 (3)을 제공하는 바람직한 단량체로서는 (메트)아크릴산-2-메틸아다만틸-2-일에스테르, (메트)아크릴산-2-메틸-3-히드록시아다만틸-2-일에스테르, (메트)아크릴산-2-에틸아다만틸-2-일에스테르, (메트)아크릴산-2-에틸-3-히드록시아다만틸-2-일에스테르, (메트)아크릴산-2-n-프로필아다만틸-2-일에스테르, (메트)아크릴산-2-이소프로필아다만틸-2-일에스테르, (메트)아크릴산-2-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-일에스테르, (메트)아크릴산-2-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-일에스테르,

(메트)아크릴산-8-메틸트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일에스테르, (메트)아크릴산-8-에틸트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일에스테르, (메트)아크릴산-4-메틸테트라시클로[6.2.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데칸-4-일에스테르, (메트)아크릴산-4-에틸테트라시클로[6.2.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데칸-4-일에스테르, (메트)아크릴산-1-(비시클로[2.2.1]헵트-2-일)-1-메틸에틸에스테르, (메트)아크릴산-1-(트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일)-1-메틸에틸에스테르, (메트)아크릴산-1-(테트라시클로[6.2.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데칸-4-일)-1-메틸에틸에스테르, (메트)아크릴산-1-(아다만탄-1-일)-1-메틸에틸에스테르, (메트)아크릴산-1-(3-히드록시아다만탄-1-일)-1-메틸에틸에스테르, (메트)아크릴산-1,1-디시클로헥실에틸에스테르, (메트)아크릴산-1,1-디(비시클로[2.2.1]헵트-2-일)에틸에스테르, (메트)아크릴산-1,1-디(트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일)에틸에스테르, (메트)아크릴산-1,1-디(테트라시클로[6.2.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데칸-4-일)에틸에스테르

르, (메트)아크릴산-1,1-디(아다만탄-1-일)에틸에스테르, (메트)아크릴산-1-메틸-1-시클로펜틸에스테르, (메트)아크릴산-1-에틸-1-시클로펜틸에스테르, (메트)아크릴산-1-메틸-1-시클로헥실에스테르, (메트)아크릴산-1-에틸-1-시클로헥실에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 본 명세서 중 「(메트)아크릴산」이란, 아크릴산 및 메타크릴산의 양쪽을 나타내는 것으로 한다.

이들 단량체 중에서도, (메트)아크릴산-2-메틸아다만틸-2-일에스테르, (메트)아크릴산-2-에틸아다만틸-2-일에스테르, (메트)아크릴산-2-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-일에스테르, (메트)아크릴산-2-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-일에스테르, (메트)아크릴산-1-(비시클로[2.2.1]헵트-2-일)-1-메틸에틸에스테르, (메트)아크릴산-1-(아다만탄-1-일)-1-메틸에틸에스테르, (메트)아크릴산-1-메틸-1-시클로펜틸에스테르, (메트)아크릴산-1-에틸-1-시클로펜틸에스테르, (메트)아크릴산-1-메틸-1-시클로헥실에스테르, (메트)아크릴산-1-에틸-1-시클로헥실에스테르 등이 특히 바람직하다.

또한, 수지 (B)에는 상기 반복 단위 (3)이 1종만 함유되어 있을 수도 있고, 2종 이상 함유되어 있을 수도 있다.

화학식 (4-1) 내지 (4-6)의 각 화학식에 있어서, R<sup>8</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타내고, R<sup>9</sup>은 수소 원자 또는 메톡시기를 나타낸다. 또한, A는 단결합 또는 메틸렌기를 나타내고, B는 산소 원자 또는 메틸렌기를 나타낸다. 또한, p는 1 내지 3의 정수를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타낸다.

상기 화학식 (4-1)의 R<sup>8</sup>에 있어서의 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환된 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등을 들 수 있다.

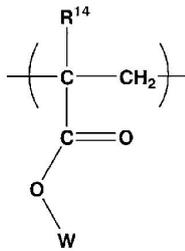
상기 반복 단위 (4-1) 내지 (4-6)을 제공하는 바람직한 단량체로서는, 예를 들면 (메트)아크릴산-5-옥소-4-옥사-트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노나-2-일에스테르, (메트)아크릴산-9-메톡시카르보닐-5-옥소-4-옥사-트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노나-2-일에스테르, (메트)아크릴산-5-옥소-4-옥사-트리시클로[5.2.1.0<sup>3,8</sup>]데카-2-일에스테르, (메트)아크릴산-10-메톡시카르보닐-5-옥소-4-옥사-트리시클로[5.2.1.0<sup>3,8</sup>]노나-2-일에스테르, (메트)아크릴산-6-옥소-7-옥사-비시클로[3.2.1]옥타-2-일에스테르, (메트)아크릴산-4-메톡시카르보닐-6-옥소-7-옥사-비시클로[3.2.1]옥타-2-일에스테르, (메트)아크릴산-7-옥소-8-옥사-비시클로[3.3.1]옥타-2-일에스테르, (메트)아크릴산-4-메톡시카르보닐-7-옥소-8-옥사-비시클로[3.3.1]옥타-2-일에스테르, (메트)아크릴산-2-옥소테트라히드로피란-4-일에스테르, (메트)아크릴산-4-메틸-2-옥소테트라히드로피란-4-일에스테르, (메트)아크릴산-4-에틸-2-옥소테트라히드로피란-4-일에스테르, (메트)아크릴산-4-프로필-2-옥소테트라히드로피란-4-일에스테르, (메트)아크릴산-5-옥소테트라히드로푸란-3-일에스테르, (메트)아크릴산-2,2-디메틸-5-옥소테트라히드로푸란-3-일에스테르, (메트)아크릴산-4,4-디메틸-5-옥소테트라히드로푸란-3-일에스테르, (메트)아크릴산-2-옥소테트라히드로푸란-3-일에스테르, (메트)아크릴산-4,4-디메틸-2-옥소테트라히드로푸란-3-일에스테르, (메트)아크릴산-5,5-디메틸-2-옥소테트라히드로푸란-3-일에스테르, (메트)아크릴산-2-옥소테트라히드로푸란-3-일에스테르, (메트)아크릴산-5-옥소테트라히드로푸란-2-일메틸에스테르, (메트)아크릴산-3,3-디메틸-5-옥소테트라히드로푸란-2-일메틸에스테르, (메트)아크릴산-4,4-디메틸-5-옥소테트라히드로푸란-2-일메틸에스테르 등을 들 수 있다.

또한, 수지 (B)에는 상기 반복 단위 (4-1) 내지 (4-6)이 1종만 함유되어 있을 수도 있고, 2종 이상 함유되어 있을 수도 있다.

또한, 본 발명에 있어서의 수지 (B)는 반복 단위 (3) 및 (4-1) 내지 (4-6) 이외의 반복 단위(이하, 「그 밖의 반복 단위」라고 함)를 1종 이상 함유하고 있을 수도 있다.

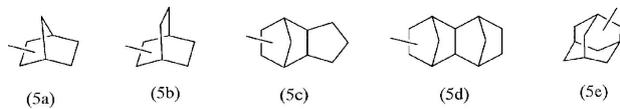
그 밖의 반복 단위로서는 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (5)」라고도 함), 하기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (6)」이라고도 함), 하기 화학식 7로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (7)」이라고도 함) 등을 들 수 있다.

<화학식 5>



[화학식 5 중, R<sup>14</sup>는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, W는 탄소수 7 내지 20의 치환 또는 비치환된 다환형 지환식 탄화수소기이고, 이 다환형 지환식 탄화수소기가 치환기를 갖는 경우, 치환기는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 히드록실기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 히드록시알킬기임]

반복 단위 (5)의 W의 탄소수 7 내지 20의 치환 또는 비치환된 다환형 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들면 하기 화학식으로 나타내는 비시클로[2.2.1]헵탄 (5a), 비시클로[2.2.2]옥탄 (5b), 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸 (5c), 테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데칸 (5d), 트리시클로[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]데칸 (5e) 등의 시클로알칸류에서 유래되는 탄화수소기를 들 수 있다.

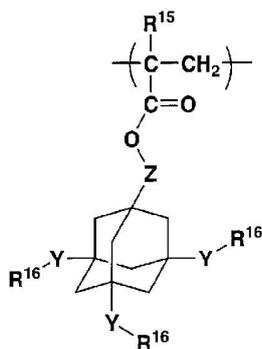


상기 시클로알칸류에서 유래되는 탄화수소기가 치환기를 갖고 있는 경우, 치환기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 알킬기에 의해서 치환된 것으로 한정되는 것은 아니고, 히드록실기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 히드록시알킬기, 카르복실기, 산소로 치환된 것일 수도 있다.

반복 단위 (5)를 구성하기 위한 단량체로서는, 예를 들면 (메트)아크릴산-비시클로[2.2.1]헵틸에스테르, (메트)아크릴산-시클로헥실에스테르, (메트)아크릴산-비시클로[4.4.0]데카닐에스테르, (메트)아크릴산-비시클로[2.2.2]옥틸에스테르, (메트)아크릴산-트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐에스테르, (메트)아크릴산-테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카닐에스테르, (메트)아크릴산-트리시클로[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]데카닐에스테르 등을 들 수 있다.

또한, 수지 (B)에는 상기 반복 단위 (5)가 1종만 함유되어 있을 수도 있고, 2종 이상 함유되어 있을 수도 있다.

<화학식 6>



[화학식 6 중, R<sup>15</sup>는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Z는 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 2가의 유기기를 나타내고, Y는 서로 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1 내지 3의 2가의 유기기를 나타내고, R<sup>16</sup>은 서로 독립적으

로 수소 원자, 수산기, 시아노기 또는 COOR<sup>17</sup>로 표시되는 기를 나타내되, 단, 상기 R<sup>17</sup>은 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 20의 지환식 알킬기를 나타내고, 3개의 R<sup>16</sup> 중 1개 이상은 수소 원자가 아니고, Z가 단결합인 경우, 3개의 Y 중 1개 이상은 탄소수 1 내지 3의 2가의 유기기를 나타냄]

반복 단위 (6)의 Z 및 Y의 탄소수 1 내지 3의 2가의 유기기로서는, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 등을 들 수 있다.

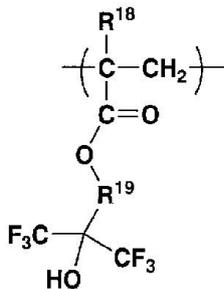
COOR<sup>17</sup>로 표시되는 기의 R<sup>17</sup>의 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등을 들 수 있다.

또한, R<sup>17</sup>의 탄소수 3 내지 20의 지환식의 알킬기로서는, 예를 들면 -C<sub>t</sub>H<sub>2t-1</sub>(t는 3 내지 20의 정수)로 표시되는 시클로알킬기, 다환형 지환식 알킬기 등을 들 수 있다. 상기 시클로알킬기로서는, 예를 들면 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 다환형 지환식 알킬기로서는, 예를 들면 비시클로[2.2.1]헵틸기, 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데실기, 테트라시클로[6.2.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 시클로알킬기 및 상기 다환형 지환식 알킬기는 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기가 치환기로서 1종 이상 치환될 수도 있고, 이 치환기는 복수일 수도 있다.

반복 단위 (6)을 구성하기 위한 단량체로서는, 예를 들면 (메트)아크릴산-3-히드록시아다만탄-1-일메틸에스테르, (메트)아크릴산-3,5-디히드록시아다만탄-1-일메틸에스테르, (메트)아크릴산-3-히드록시-5-메틸아다만탄-1-일메틸에스테르, (메트)아크릴산-3,5-디히드록시-7-메틸아다만탄-1-일메틸에스테르, (메트)아크릴산-3-히드록시-5,7-디메틸아다만탄-1-일메틸에스테르, (메트)아크릴산-3-히드록시-5,7-디메틸아다만탄-1-일메틸에스테르 등을 들 수 있다.

또한, 수지 (B)에는 상기 반복 단위 (6)이 1종만 함유되어 있을 수도 있고, 2종 이상 함유되어 있을 수도 있다.

<화학식 7>



[화학식 7에 있어서, R<sup>18</sup>은 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 트리플루오로메틸기 또는 히드록시메틸기를 나타내고, R<sup>19</sup>는 2가의 유기기를 나타냄]

반복 단위 (7)의 R<sup>18</sup>에 있어서의 탄소수 1 내지 4의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등의 알킬기를 들 수 있다.

또한, 반복 단위 (7)의 R<sup>19</sup>에 있어서의 2가의 유기기는 2가의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 2가의 탄화수소기 중에서도 쇠상 또는 환상의 탄화수소기가 바람직하다. 또한, 알킬렌글리콜기, 알킬렌에스테르기 등일 수도 있다.

구체적으로는 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기 또는 1,2-프로필렌기 등의 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기, 운데카메틸렌기, 도데카메틸렌기, 트리데카메틸렌기, 테트라데카메틸렌기, 펜타데카메틸렌기, 헥사데카메틸렌기, 헵타데카메틸렌기, 옥타데카메틸렌기, 노나데카메틸렌기, 이코실렌기, 1-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-

1,2-프로필렌기, 1-메틸-1,4-부틸렌기, 2-메틸-1,4-부틸렌기, 메틸리덴기, 에틸리덴기, 프로필리덴기, 2-프로필리덴기 등의 포화쇄상 탄화수소기;

1,3-시클로부틸렌기 등의 시클로부틸렌기, 1,3-시클로펜틸렌기 등의 시클로펜틸렌기, 1,4-시클로헥실렌기 등의 시클로헥실렌기, 1,5-시클로옥틸렌기 등의 시클로옥틸렌기 등의 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬렌기 등의 단환식 탄화수소환기; 1,4-노르보르닐렌기 또는 2,5-노르보르닐렌기 등의 노르보르닐렌기, 1,5-아다만틸렌기, 2,6-아다만틸렌기 등의 아다만틸렌기 등의 2 내지 4환식의 탄소수 4 내지 30의 탄화수소환기 등의 가교환식 탄화수소환기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, R<sup>19</sup>로서는 2,5-노르보르닐렌기를 포함하는 탄화수소기, 1,2-에틸렌기, 프로필렌기인 것이 바람직하다.

또한, R<sup>19</sup>가 2개의 지방족 환상 탄화수소기를 포함하는 경우에는 비스트리플루오로메틸-히드록시-메틸기 [-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH] 와, 2개의 지방족 환상 탄화수소기와 사이에 스페이서로서 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 배치하는 것이 바람직하다.

상기 반복 단위 (7)을 제공하는 단량체로서는 (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-3-프로필)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-부틸)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-5-펜틸)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-펜틸)에스테르, (메트)아크릴산-2-{[5-(1',1',1'-트리플루오로-2'-트리플루오로메틸-2'-히드록시)프로필]비시클로[2.2.1]헵틸}에스테르, (메트)아크릴산-3-{[8-(1',1',1'-트리플루오로-2'-트리플루오로메틸-2'-히드록시)프로필]테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데실}에스테르 등이 바람직하다.

또한, 수지 (B)에는 상기 반복 단위 (7)이 1종만 함유되어 있을 수도 있고, 2종 이상 함유되어 있을 수도 있다.

또한, 상기 반복 단위 (5) 내지 (7) 이외의 다른 반복 단위 [이하, 「반복 단위 (15)」라고도 함]로서는, 예를 들면 (메트)아크릴산디시클로펜테닐, (메트)아크릴산아다만틸메틸 등의 유교식(有橋式) 탄화수소 골격을 갖는 (메트)아크릴산에스테르류; (메트)아크릴산카르복시노르보르닐, (메트)아크릴산카르복시트리시클로데카닐, (메트)아크릴산카르복시테트라시클로운데카닐 등의 불포화 카르복실산의 유교식 탄화수소 골격을 갖는 카르복실기 함유 에스테르류;

(메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산-n-프로필, (메트)아크릴산-n-부틸, (메트)아크릴산-2-메틸프로필, (메트)아크릴산-1-메틸프로필, (메트)아크릴산-t-부틸, (메트)아크릴산-2-히드록시에틸, (메트)아크릴산-2-히드록시프로필, (메트)아크릴산-3-히드록시프로필, (메트)아크릴산시클로프로필, (메트)아크릴산시클로펜틸, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산-4-메톡시시클로헥실, (메트)아크릴산-2-시클로펜틸옥시카르보닐에틸, (메트)아크릴산-2-시클로헥실옥시카르보닐에틸, (메트)아크릴산-2-(4-메톡시시클로헥실)옥시카르보닐에틸 등의 유교식 탄화수소 골격을 갖지 않는 (메트)아크릴산에스테르류;

α-히드록시메틸아크릴산메틸, α-히드록시메틸아크릴산에틸, α-히드록시메틸아크릴산-n-프로필, α-히드록시메틸아크릴산-n-부틸 등의 α-히드록시메틸아크릴산에스테르류; (메트)아크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴, 크로톤니트릴, 말레니트릴, 푸마로니트릴, 메사콘니트릴, 시트라콘니트릴, 이타콘니트릴 등의 불포화 니트릴 화합물; (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, 크로톤아미드, 말레아미드, 푸마르아미드, 메사콘아미드, 시트라콘아미드, 이타콘아미드 등의 불포화 아미드 화합물; N-(메트)아크릴로일모르폴린, N-비닐-ε-카프로락탐, N-비닐피롤리돈, 비닐피리딘, 비닐이미다졸 등의 다른 질소 함유 비닐 화합물; (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 무수 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 무수 이타콘산, 시트라콘산, 무수 시트라콘산, 메사콘산 등의 불포화 카르복실산(무수물)류; (메트)아크릴산-2-카르복시에틸, (메트)아크릴산-2-카르복시프로필, (메트)아크릴산-3-카르복시프로필, (메트)아크릴산-4-카르복시부틸, (메트)아크릴산-4-카르복시시클로헥실 등의 불포화 카르복실산의 유교식 탄화수소 골격을 갖지 않는 카르복실기 함유 에스테르류;

1,2-아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,3-아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데카닐디메틸올디(메트)아크릴레이트 등의 유교식 탄화수소 골격을 갖는 다관능성 단량체;

메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,8-옥탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-비스(2-히드록시프로필)벤젠디(메트)아크릴레이트, 1,3-비스(2-히드록시프로필)벤젠디(메트)아크릴레이트 등의 유교식 탄화수소 골격을 갖지 않는 다관능성 단량체 등의 다

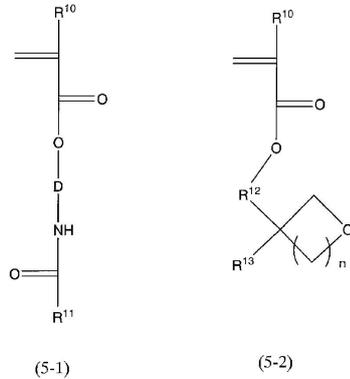
관능성 단량체의 중합성 불포화 결합이 개열된 단위를 들 수 있다.

이들 반복 단위 (15) 중, 유교식 탄화수소 골격을 갖는 (메트)아크릴산에스테르류의 중합성 불포화 결합이 개열된 반복 단위 등이 바람직하다.

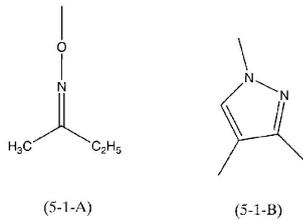
또한, 본 발명의 수지 (B)는 이들 다른 반복 단위를 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상의 다른 반복 단위를 함유하는 것이 바람직하다.

<가교기 및 산 불안정기를 갖는 수지 (B2)>

상기 「가교기 및 산 불안정기를 갖는 중합체 (B2)」(이하, 「중합체 (B2)」라고 함)는 상술한 중합체 (B1)에 하기 어느 것 또는 양쪽의 가교기를 갖는다.



[화학식 (5-1)에 있어서, R<sup>10</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, D는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기를 나타내고, R<sup>11</sup>은 하기 화학식 (5-1-A)로 표시되는 기 또는 하기 화학식 (5-1-B)로 표시되는 기를 나타내고, 화학식 (5-2)에 있어서, R<sup>10</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>12</sup>는 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>13</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, n은 0 또는 1을 나타냄]



본 발명의 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물의 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)에 있어서의 (3)의 함유율은 중합체 (B1)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로 한 경우에, 10 내지 90 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 80 몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 70 몰%이다. 이 반복 단위 (3)의 함유율이 10 몰% 미만인 경우, 레지스트막으로서의 해상성이 열화될 우려가 있다. 한편, 90 몰%를 초과하는 경우, 레지스트막의 현상성이 열화될 우려가 있다.

상기 반복 단위 (4-1) 내지 (4-6)의 함유율은 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로 한 경우에, 5 내지 70 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 65 몰%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 몰%이다. 이 반복 단위 (4)의 함유율이 5 몰% 이하가 되는 경우, 레지스트로서의 현상성 및 공정 마진이 저하될 우려가 있다.

상기 반복 단위 (5)의 함유율은 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로 한 경우에, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 몰% 이하이다. 이 반복 단위 (5)의 함유율이 30 몰%를 초과하는 경우, 얻어지는 레지스트막이 알칼리 현상액에 의해 팽윤하기 쉬워지거나, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되기도 할 우려가 있다.

상기 반복 단위 (6)의 함유율은 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로

한 경우에, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 몰% 이하이다. 이 반복 단위 (6)의 함유율이 30 몰%를 초과하는 경우, 얻어지는 레지스트막이 알칼리 현상액에 의해 팽윤하기 쉬워지거나, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되기도 할 우려가 있다.

상기 반복 단위 (7)의 함유율은 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로 한 경우에, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 몰% 이하이다. 이 반복 단위 (7)의 함유율이 30 몰%를 초과하는 경우, 레지스트 패턴의 상부 손실이 생겨, 패턴 형상이 악화될 우려가 있다.

또한, 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물은 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)를 1종만 함유하고 있을 수도 있고, 2종 이상 함유하고 있을 수도 있다.

본 발명에 있어서의 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)는, 예를 들면 상술한 각 반복 단위를 구성하기 위한 중합성 불포화 단량체를 히드로퍼옥사이드류, 디알킬퍼옥사이드류, 디아실퍼옥사이드류, 아조 화합물 등의 라디칼 중합 개시제를 사용하고, 필요에 따라서 연쇄 이동제의 존재하, 적당한 용매 중에서 중합시킴으로써 제조할 수 있다.

상기 중합에 사용되는 용매로서는, 예를 들면 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 알칸류; 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린, 노르보르난 등의 시클로알칸류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소류; 클로로부탄류, 브로모헥산류, 디클로로에탄류, 헥사메틸렌디브로마이드, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류; 아세트산에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산-i-부틸, 프로피온산메틸 등의 포화카르복실산에스테르류; 아세톤, 2-부타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-헵타논 등의 케톤류; 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄류, 디에톡시에탄류 등의 에테르류 등을 들 수 있다. 또한, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 상기 중합에 있어서의 반응 온도는 통상 40 내지 150 °C, 바람직하게는 50 내지 120 °C이고, 반응 시간은 통상 1 내지 48시간, 바람직하게는 1 내지 24시간이다.

본 발명에 있어서의 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량(이하, 「Mw」라고도 함)이 1000 내지 100000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1000 내지 30000, 더욱 바람직하게는 1000 내지 20000이다. 이 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)의 Mw가 1000 미만이면, 레지스트막을 형성한 경우에 그의 내열성이 저하될 우려가 있다. 한편, 이 Mw가 100000을 초과하면, 레지스트막을 형성한 경우에 그의 현상성이 저하될 우려가 있다.

또한, 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)의 Mw와, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(이하, 「Mn」이라고도 함)와의 비(Mw/Mn)는 통상 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3이다.

또한, 본 발명에 있어서의 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)에는 수지를 제조할 때에 이용되는 단량체에서 유래되는 저분자량 성분이 포함되는 경우가 있다. 이 저분자량 성분의 함유량은 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2) 각각 100 질량%(고형분 환산)에 대하여 0.1 질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.07 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 질량% 이하이다. 이 함유량이 0.1 질량% 이하인 경우, 액침 노광시에 접촉한 물 등의 액침 노광용 액체로의 용출물의 양을 적게 할 수 있다. 또한, 레지스트 보관시에 레지스트 중에 이물질이 발생하는 일이 없고, 레지스트 도포시에 있어서도 도포 불균일이 발생하는 일이 없고, 레지스트 패턴 형성시에 있어서 결함의 발생을 충분히 억제할 수 있다.

상기 저분자량 성분이란, Mw 500 이하의 성분으로 할 수 있고, 구체적으로는 단량체, 이량체, 삼량체, 올리고머를 들 수 있다. 이 저분자량 성분(Mw 500 이하의 성분)은, 예를 들면 수세, 액액 추출 등의 화학적 정제법이나, 이들 화학적 정제법과 한외 여과, 원심 분리 등의 물리적 정제법과의 조합 등에 의해 제거할 수 있다. 또한, 분석은 고속 액체 크로마토그래피(HPLC)에 의해 행할 수 있다.

또한, 중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)는 할로겐, 금속 등의 불순물이 적은 것이 바람직하고, 이러한 불순물을 적게 함으로써, 형성되는 레지스트막의 감도, 해상도, 공정 안정성, 패턴 형상 등을 더욱 개선할 수 있다.

중합체 (B1) 또는 중합체 (B2)의 정제법으로서, 예를 들면 수세, 액액 추출 등의 화학적 정제법이나, 이들 화학적 정제법과 한외 여과, 원심 분리 등의 물리적 정제법과의 조합 등을 들 수 있다.

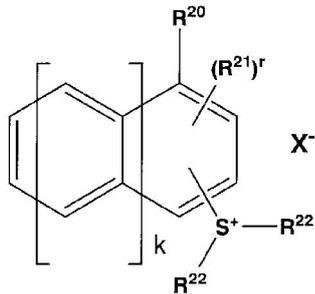
#### <감방사선성 산 발생제 (C)>

본 발명에 있어서의 감방사선성 산 발생제(이하, 단순히 「산 발생제」라고도 함)는 노광에 의해 산을 발생하는 것이고, 발생한 산의 작용에 의해서, 중합체 성분 중에 존재하는 산 해리성기, 구체적으로는 반복 단위 (3)을

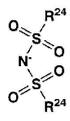
갖는 산 해리성기를 해리시켜(보호기를 이탈시켜), 그 결과 레지스트막의 노광부가 알칼리 현상액에 쉽게 용해되어, 포지티브형의 레지스트 패턴을 형성하는 작용을 갖는 것이다.

이러한 산 발생제로서는 하기 화학식 8로 표시되는 화합물(이하, 「산 발생제 1」이라고 함)을 포함하는 것이 바람직하다.

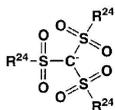
<화학식 8>



화학식 8에 있어서, R<sup>20</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알콕실기, 탄소 원자수 2 내지 11의 직쇄상 또는 분지상의 알콕시카르보닐기를 나타낸다. 또한, R<sup>21</sup>은 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 알콕실기 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상, 환상의 알칸술폰닐기를 나타낸다. 또한, R<sup>22</sup>는 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환될 수도 있는 페닐기 또는 치환되어 있을 수도 있는 나프틸기를 나타내거나, 또는 2개의 R<sup>22</sup>가 서로 결합하여 탄소 원자수 2 내지 10의 2가의 기를 형성하고 있고, 이 2가의 기는 치환될 수도 있고, k는 0 내지 2의 정수이고, X<sup>-</sup>는 화학식: R<sup>23</sup>C<sub>q</sub>F<sub>2q</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R<sup>23</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(식 중, R<sup>23</sup>은 불소 원자 또는 치환될 수도 있는 탄소 원자수 1 내지 12의 탄화수소기를 나타내고, q는 1 내지 10의 정수임), 또는 하기 화학식 (9-1) 또는 (9-2)로 표시되는 음이온을 나타내고, r은 0 내지 10의 정수이다.



(9-1)



(9-2)

(각 화학식 중, R<sup>24</sup>는 서로 독립적으로 불소 원자를 갖고, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 2개의 R<sup>24</sup>가 서로 결합하여 불소 원자를 갖고, 탄소수 2 내지 10의 2가의 유기기이고, 이 2가의 유기기는 치환기를 가질 수도 있음)

화학식 8에 있어서, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> 및 R<sup>22</sup>의 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기 중에서도, 메틸기, 에틸기, n-부틸기, t-부틸기 등이 바람직하다.

또한, R<sup>20</sup> 및 R<sup>21</sup>의 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알콕실기로서는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, 2-메틸프로폭시기, 1-메틸프로폭시기, t-부톡시기, n-펜틸옥시기, 네오펜틸옥시기, n-헥실옥시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, n-노닐옥시기, n-데실옥시기 등을 들 수 있다. 이들 알콕실기 중, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기 등이 바람직하다.

또한, R<sup>20</sup>의 탄소 원자수 2 내지 11의 직쇄상 또는 분지상의 알콕시카르보닐기로서는, 예를 들면 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, 2-메틸프로폭시카르보닐기, 1-메틸프로폭시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기, n-펜틸옥시카르보닐기, 네오펜틸옥시카르보닐기, n-헥

실옥시카르보닐기, n-헵틸옥시카르보닐기, n-옥틸옥시카르보닐기, 2-에틸헥실옥시카르보닐기, n-노닐옥시카르보닐기, n-데실옥시카르보닐기 등을 들 수 있다. 이들 알콕시카르보닐기 중, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기 등이 바람직하다.

또한, R<sup>21</sup>의 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상, 환상의 알칸술포닐기로서는, 예를 들면 메탄술포닐기, 에탄술포닐기, n-프로판술포닐기, n-부탄술포닐기, tert-부탄술포닐기, n-펜탄술포닐기, 네오펜탄술포닐기, n-헥산술포닐기, n-헵탄술포닐기, n-옥탄술포닐기, 2-에틸헥산술포닐기, n-노난술포닐기, n-데칸술포닐기, 시클로펜탄술포닐기, 시클로헥산술포닐기 등을 들 수 있다. 이들 알칸술포닐기 중, 메탄술포닐기, 에탄술포닐기, n-프로판술포닐기, n-부탄술포닐기, 시클로펜탄술포닐기, 시클로헥산술포닐기 등이 바람직하다.

또한, r로서는 0 내지 2가 바람직하다.

화학식 8에 있어서, R<sup>22</sup>의 치환될 수도 있는 페닐기로서는, 예를 들면 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, 2,3-디메틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기, 2,5-디메틸페닐기, 2,6-디메틸페닐기, 3,4-디메틸페닐기, 3,5-디메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 4-t-부틸페닐기, 4-시클로헥실페닐기, 4-플루오로페닐기 등의 페닐기 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기로 치환된 페닐기; 이들 페닐기 또는 알킬 치환 페닐기를 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 니트로기, 알콕실기, 알콕시알킬기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기 등의 1종 이상의 기 1개 이상으로 치환된 기 등을 들 수 있다.

페닐기 및 알킬 치환 페닐기에 대한 치환기 중, 상기 알콕실기로서는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, 2-메틸프로폭시기, 1-메틸프로폭시기, t-부톡시기, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기 등의 탄소 원자수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알콕실기 등을 들 수 있다.

또한, 상기 알콕시알킬기로서는, 예를 들면 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 1-메톡시에틸기, 2-메톡시에틸기, 1-에톡시에틸기, 2-에톡시에틸기 등의 탄소 원자수 2 내지 21의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알콕시알킬기 등을 들 수 있다.

또한, 상기 알콕시카르보닐기로서는, 예를 들면 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, 2-메틸프로폭시카르보닐기, 1-메틸프로폭시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기, 시클로펜틸옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소 원자수 2 내지 21의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알콕시카르보닐기 등을 들 수 있다.

또한, 상기 알콕시카르보닐옥시기로서는, 예를 들면 메톡시카르보닐옥시기, 에톡시카르보닐옥시기, n-프로폭시카르보닐옥시기, i-프로폭시카르보닐옥시기, n-부톡시카르보닐옥시기, t-부톡시카르보닐옥시기, 시클로펜틸옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기 등의 탄소 원자수 2 내지 21의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알콕시카르보닐옥시기 등을 들 수 있다.

화학식 8에 있어서의 R<sup>22</sup>의 치환될 수도 있는 페닐기로서는 페닐기, 4-시클로헥실페닐기, 4-t-부틸페닐기, 4-메톡시페닐기, 4-t-부톡시페닐기 등이 바람직하다.

또한, R<sup>22</sup>의 치환될 수도 있는 나프틸기로서는, 예를 들면 1-나프틸기, 2-메틸-1-나프틸기, 3-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 5-메틸-1-나프틸기, 6-메틸-1-나프틸기, 7-메틸-1-나프틸기, 8-메틸-1-나프틸기, 2,3-디메틸-1-나프틸기, 2,4-디메틸-1-나프틸기, 2,5-디메틸-1-나프틸기, 2,6-디메틸-1-나프틸기, 2,7-디메틸-1-나프틸기, 2,8-디메틸-1-나프틸기, 3,4-디메틸-1-나프틸기, 3,5-디메틸-1-나프틸기, 3,6-디메틸-1-나프틸기, 3,7-디메틸-1-나프틸기, 3,8-디메틸-1-나프틸기, 4,5-디메틸-1-나프틸기, 5,8-디메틸-1-나프틸기, 4-에틸-1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-메틸-2-나프틸기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-2-나프틸기 등의 나프틸기 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기로 치환된 나프틸기; 이들 나프틸기 또는 알킬 치환 나프틸기를 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 니트로기, 알콕실기, 알콕시알킬기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기 등의 1종 이상의 기 1개 이상으로 치환된 기 등을 들 수 있다.

상기 치환기인 알콕실기, 알콕시알킬기, 알콕시카르보닐기 및 알콕시카르보닐옥시기로서는, 예를 들면 상기 페닐기 및 알킬 치환 페닐기에 대하여 예시한 기를 들 수 있다.

화학식 8에 있어서의 R<sup>22</sup>의 치환될 수도 있는 나프틸기로서는 1-나프틸기, 1-(4-메톡시나프틸)기, 1-(4-에톡시나프틸)기, 1-(4-n-프로폭시나프틸)기, 1-(4-n-부톡시나프틸)기, 2-(7-메톡시나프틸)기, 2-(7-에톡시나프틸)기,

2-(7-n-프로폭시나프틸)기, 2-(7-n-부톡시나프틸)기 등이 바람직하다.

또한, 2개의 R<sup>22</sup>가 서로 결합하여 형성된 탄소 원자수 2 내지 10의 2가의 기로서는 화학식 8 중의 황 원자와 함께 5원 또는 6원의 환, 특히 바람직하게는 5원의 환(즉, 테트라히드로티오펜환)을 형성하는 기가 바람직하다.

또한, 상기 2가의 기에 대한 치환기로서는, 예를 들면 상기 페닐기 및 알킬 치환 페닐기에 대한 치환기로서 예시한 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 니트로기, 알콕실기, 알콕시알킬기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐옥시기 등을 들 수 있다.

화학식 8에 있어서의 R<sup>22</sup>로서는 메틸기, 에틸기, 페닐기, 4-메톡시페닐기, 1-나프틸기, 2개의 R<sup>22</sup>가 서로 결합하여 황 원자와 함께 테트라히드로티오펜환 구조를 형성하는 2가의 기 등이 바람직하다.

화학식 8에 있어서의 X<sup>-</sup>는 R<sup>23</sup>C<sub>q</sub>F<sub>2q</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R<sup>23</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 또는 상기 화학식 (9-1) 또는 (9-2)로 표시되는 음이온이다. X<sup>-</sup>가 R<sup>23</sup>C<sub>q</sub>F<sub>2q</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>인 경우의 -C<sub>q</sub>F<sub>2q</sub>-기는 탄소 원자수 q의 퍼플루오로알킬렌기인데, 이 기는 직쇄상일 수도 있고, 분지상일 수도 있다. 여기서, q는 1,2,4 또는 8인 것이 바람직하다.

또한, R<sup>23</sup>에 있어서의 치환될 수도 있는 탄소 원자수 1 내지 12의 탄화수소기로서는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 시클로알킬기, 유교 치환식 탄화수소기가 바람직하다.

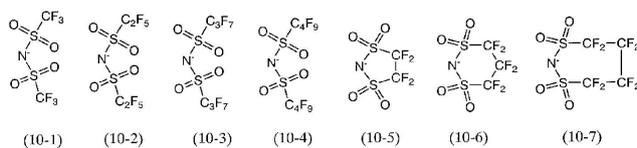
구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기, 노르보르닐기, 노르보닐메틸기, 히드록시노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다.

또한, X<sup>-</sup>가 상기 화학식 (9-1) 또는 (9-2)로 표시되는 음이온인 경우의 R<sup>24</sup>는 서로 독립적으로, 불소 원자를 갖고, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기일 수도 있고, 2개의 R<sup>24</sup>가 서로 결합하여 불소 원자를 갖고, 탄소수 2 내지 10의 2가의 유기기일 수도 있고, 그 경우 2가의 유기기는 치환기를 가질 수도 있다.

화학식 (9-1) 또는 (9-2)에 있어서, R<sup>24</sup>가 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기인 경우, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 노나플루오로부틸기, 도데카플루오로펜틸기, 퍼플루오로옥틸기 등을 들 수 있다.

또한, R<sup>24</sup>가 탄소수 2 내지 10의 2가의 유기기인 경우, 테트라플루오로에틸렌기, 헥사플루오로프로필렌기, 옥타플루오로부틸렌기, 데카플루오로펜틸렌기, 운데카플루오로헥실렌기 등을 들 수 있다.

따라서, 상기 화학식 8에 있어서의 바람직한 음이온 X<sup>-</sup>로서는 트리플루오로메탄술포네이트 음이온, 퍼플루오로-n-부탄술포네이트 음이온, 퍼플루오로-n-옥탄술포네이트 음이온, 2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트 음이온, 2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1-디플루오로에탄술포네이트 음이온, 하기 화학식 (10-1) 내지 (10-7)로 표시되는 음이온 등을 들 수 있다.



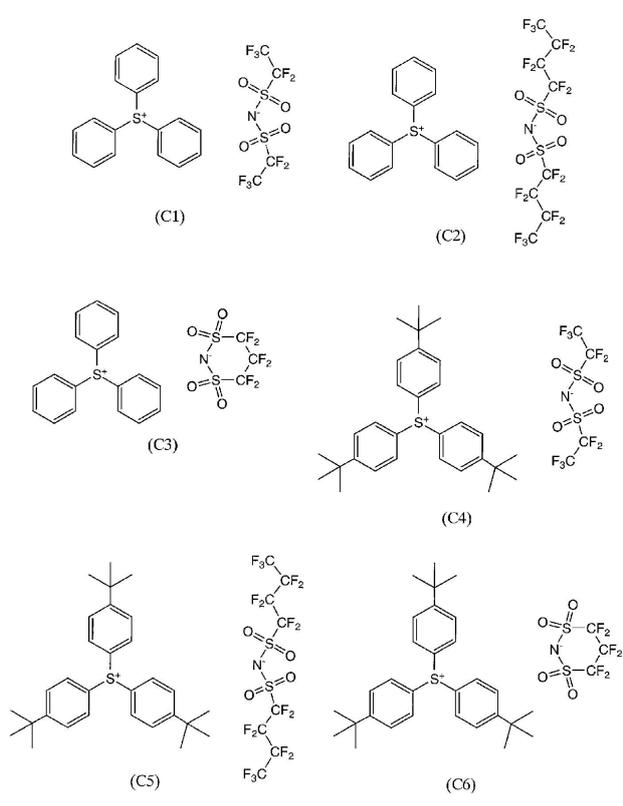
또한, 화학식 8의 바람직한 구체예로서는 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리-tert-부틸페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-시클로헥실페닐-디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-메탄술포닐페닐-디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오펜트리플루오로메탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오펜트리플루오로메탄술포네이트,

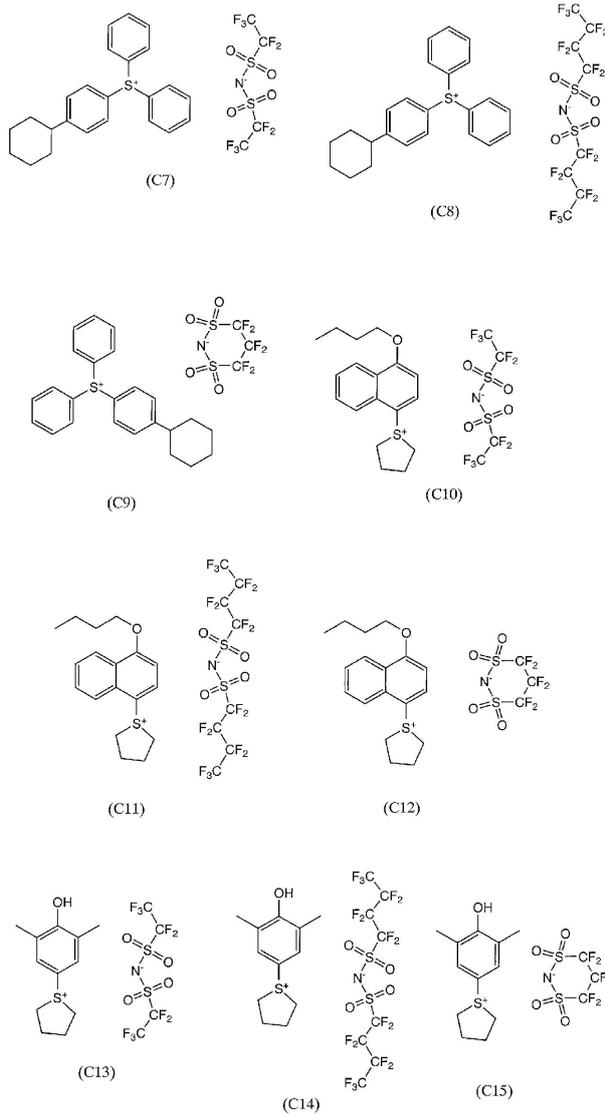
트리페닐술포늄퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 트리-tert-부틸페닐술포늄퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 4-시클로헥실페닐-디페닐술포늄퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 4-메탄술포닐페닐-디페닐술포늄퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오펜퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오펜퍼플루오로-n-부탄술포네이트,

트리페닐술포늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 트리-tert-부틸페닐술포늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 4-시클로헥실페닐-디페닐술포늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 4-메탄술포닐페닐-디페닐술포늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오페늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

트리페닐술포늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 트리-tert-부틸페닐술포늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 4-시클로헥실페닐-디페닐술포늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 4-메탄술포닐페닐-디페닐술포늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오페늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트,

트리페닐술포늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1-디플루오로에탄술포네이트, 트리-tert-부틸페닐술포늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1-디플루오로에탄술포네이트, 4-시클로헥실페닐-디페닐술포늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1-디플루오로에탄술포네이트, 4-메탄술포닐페닐-디페닐술포늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1-디플루오로에탄술포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1-디플루오로에탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오페늄-2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1-디플루오로에탄술포네이트, 하기 화학식 (C1) 내지 (C15)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.





또한, 본 발명에 있어서, 산 발생제 1은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 감방사선성 산 발생제로서 사용할 수 있는 상기 산 발생제 1 이외의 감방사선성 산 발생제(이하, 「다른 산 발생제」라고 함)로서는, 예를 들면 오늄염 화합물, 할로겐 함유 화합물, 디아조케톤 화합물, 술폰 화합물, 술폰산 화합물 등을 들 수 있다. 이들 다른 산 발생제로서는, 예를 들면 하기의 것을 들 수 있다.

오늄염 화합물:

오늄염 화합물로서는, 예를 들면 요오도늄염, 술포늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 피리디늄염 등을 들 수 있다.

오늄염 화합물의 구체예로서는 디페닐요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 디페닐요오도늄-2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄-2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 시클로헥실·2-옥소시클로헥실·메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 디시클로헥실·2-옥소시클로헥실술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 2-옥소시클로헥실디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트 등을 들 수 있다.

할로겐 함유 화합물:

할로겐 함유 화합물로서는, 예를 들면 할로알킬기 함유 탄화수소 화합물, 할로알킬기 함유 복소환식 화합물 등을 들 수 있다.

할로겐 함유 화합물의 구체예로서는 페닐비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-메톡시페닐비스(트리클로로메틸)-

s-트리아진, 1-나프틸비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등의 (트리클로로메틸)-s-트리아진 유도체나, 1,1-비스(4-클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄 등을 들 수 있다.

디아조케톤 화합물:

디아조케톤 화합물로서는, 예를 들면 1,3-디케토-2-디아조 화합물, 디아조벤조퀴논 화합물, 디아조나프토크논 화합물 등을 들 수 있다.

디아조케톤의 구체예로서는 1,2-나프토크논디아지드-4-술폰닐클로라이드, 1,2-나프토크논디아지드-5-술폰닐클로라이드, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논의 1,2-나프토크논디아지드-4-술폰산에스테르 또는 1,2-나프토크논디아지드-5-술폰산에스테르, 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)에탄의 1,2-나프토크논디아지드-4-술폰산에스테르 또는 1,2-나프토크논디아지드-5-술폰산에스테르 등을 들 수 있다.

술폰 화합물:

술폰 화합물로서는, 예를 들면 β-케토술폰, β-술폰닐술폰이나, 이들 화합물의 α-디아조 화합물 등을 들 수 있다.

술폰 화합물의 구체예로서는 4-트리스페나실술폰, 메시틸페나실술폰, 비스(페닐술폰닐) 메탄 등을 들 수 있다.

술폰산 화합물:

술폰산 화합물로서는, 예를 들면 알킬술폰산에스테르, 알킬술폰산이미드, 할로알킬술폰산에스테르, 아릴술폰산에스테르, 이미노술폰네이트 등을 들 수 있다.

술폰산 화합물의 구체예로서는 벤조인토실레이트, 피로갈롤의 트리스(트리플루오로메탄술폰네이트), 니트로벤질-9,10-디에톡시안트라센-2-술폰네이트,

트리플루오로메탄술폰닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보다이미드, 노나플루오로-n-부탄술폰닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보다이미드, 퍼플루오로-n-옥탄술폰닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보다이미드, 2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술폰닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보다이미드, N-(트리플루오로메탄술폰닐옥시)숙신이미드, N-(노나플루오로-n-부탄술폰닐옥시)숙신이미드, N-(퍼플루오로-n-옥탄술폰닐옥시)숙신이미드, N-(2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술폰닐옥시)숙신이미드, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드트리플루오로메탄술폰네이트, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드노나플루오로-n-부탄술폰네이트, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드퍼플루오로-n-옥탄술폰네이트 등을 들 수 있다.

이들 다른 산 발생제 중, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄술폰네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로-n-부탄술폰네이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술폰네이트, 디페닐요오도늄-2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술폰네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술폰네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄노나플루오로-n-부탄술폰네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술폰네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄-2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술폰네이트, 시클로헥실·2-옥소시클로헥실·메틸술폰늄트리플루오로메탄술폰네이트, 디시클로헥실·2-옥소시클로헥실술폰늄트리플루오로메탄술폰네이트, 2-옥소시클로헥실디메틸술폰늄트리플루오로메탄술폰네이트,

트리플루오로메탄술폰닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보다이미드, 노나플루오로-n-부탄술폰닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보다이미드, 퍼플루오로-n-옥탄술폰닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보다이미드, 2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술폰닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보다이미드, N-(트리플루오로메탄술폰닐옥시)숙신이미드, N-(노나플루오로-n-부탄술폰닐옥시)숙신이미드, N-(퍼플루오로-n-옥탄술폰닐옥시)숙신이미드, N-(2-비시클로[2.2.1]헵타-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술폰닐옥시)숙신이미드, 1,8-나프탈렌디카르복실산이미드트리플루오로메탄술폰네이트 등이 바람직하다.

상기 다른 산 발생제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서, 산 발생제 1과 다른 산 발생제의 합계 사용량은 레지스트로서의 감도 및 현상성을 확보하는 관점에서, 수치 (A) 100 질량부에 대하여, 통상 0.1 내지 20 질량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 질량부이다. 이 합계 사용량이 0.1 질량부 미만인 경우에는 감도 및 현상성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 20 질량부를 초과하는 경우에는 방사선에 대한 투명성이 저하되어, 직사각형의 레지스트 패턴을 얻기 어려워지는 경향이 있다.

또한, 다른 산 발생제의 사용 비율은 산 발생제 1과 다른 산 발생제와의 합계 100 질량%에 대하여, 통상 80 질량% 이하, 바람직하게는 60 질량% 이하이다.

<용제 (D)>

본 발명의 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물에 함유되는 상기 「용제 (D)」로서는, 예를 들면 2-부타논, 2-펜타논, 3-메틸-2-부타논, 2-헥사논, 4-메틸-2-펜타논, 3-메틸-2-펜타논, 3,3-디메틸-2-부타논, 2-헵타논, 2-옥타논 등의 직쇄상 또는 분지상의 케톤류; 시클로펜타논, 3-메틸시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-메틸시클로헥사논, 2,6-디메틸시클로헥사논, 이소포론 등의 환상의 케톤류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노-i-프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노-i-부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노-sec-부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노-t-부틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류; 2-히드록시프로피온산메틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시프로피온산-n-프로필, 2-히드록시프로피온산-i-프로필, 2-히드록시프로피온산-n-부틸, 2-히드록시프로피온산-i-부틸, 2-히드록시프로피온산-sec-부틸, 2-히드록시프로피온산-t-부틸 등의 2-히드록시프로피온산알킬류; 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸 등의 3-알콕시프로피온산알킬류 이외에,

n-프로필알코올, i-프로필알코올, n-부틸알코올, t-부틸알코올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 톨루엔, 크실렌, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부티르산메틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 3-메틸-3-메톡시부틸부티레이트, 아세트산에틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산-n-부틸, 아세트산-이소부틸, 아세트산-tert-부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 벤질에틸에테르, 디-n-헥실에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 아세트산벤질, 벤조산에틸, 옥살산디에틸, 말레산디에틸, γ-부티로락톤, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌 등을 들 수 있다.

이들 중에서도, 직쇄상 또는 분지상의 케톤류, 환상의 케톤류, 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류, 2-히드록시프로피온산알킬류, 3-알콕시프로피온산알킬류, γ-부티로락톤 등이 바람직하다.

이들 용제 (D)는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물은 통상 그의 사용에 있어서, 전체 고형분 농도가 통상 1 내지 50 질량%, 바람직하게는 1 내지 25 질량%가 되도록, 용제 (D)에 용해한 후, 예를 들면 공경 0.2 μm 정도의 필터로 여과함으로써 제조된다.

<첨가제>

본 발명의 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물에는 필요에 따라서, 산 확산 제어제, 지환족 첨가제, 계면활성제, 증감제 등의 각종 첨가제를 배합할 수 있다.

상기 산 확산 제어제는 노광에 의해 산 발생제로부터 생기는 산의 레지스트막 내에 있어서의 확산 현상을 제어하여, 비노광 영역에서의 바람직하지 않은 화학 반응을 억제하는 작용을 갖는 성분이다. 이러한 산 확산 제어제를 배합함으로써, 얻어지는 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물의 저장 안정성이 향상된다. 또한, 레지스트로서의 해상도가 더욱 향상됨과 동시에, 노광으로부터 노광 후의 가열 처리까지의 노광 후 지연 시간(PED)의 변동에 의한 레지스트 패턴의 선폭 변화를 억제할 수 있어, 공정 안정성이 매우 우수한 조성물이 얻어진다.

상기 산 확산 제어제로서는, 예를 들면 3급 아민 화합물, 다른 아민 화합물, 아미드기 함유 화합물, 우레아 화합물, 및 기타 질소 함유 복소환 화합물 등을 들 수 있다.

상기 3급 아민 화합물로서는, 예를 들면 n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민, 시클로헥실아민 등의 모노(시클로)알킬아민류; 디-n-부틸아민, 디-n-펜틸아민, 디-n-헥실아민, 디-n-헵틸아민, 디-n-옥틸아민, 디-n-노닐아민, 디-n-데실아민, 시클로헥실메틸아민, 디시클로헥실아민 등의 디(시클로)알킬아민류; 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-노닐아민, 트리-n-데실아민, 시클로헥실디메틸아

민, 메틸디시클로헥실아민, 트리시클로헥실아민 등의 트리(시클로)알킬아민류; 2,2',2''-니트로트리에탄올 등의 치환 알킬아민; 아닐린, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 4-니트로아닐린, 디페닐아민, 트리페닐아민, 나프틸아민, 2,4,6-트리-tert-부틸-N-메틸아닐린, N-페닐디에탄올아민, 2,6-디이소프로필아닐린 등이 바람직하다.

상기 다른 아민 화합물로서는, 예를 들면 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐아민, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2-(3-아미노페닐)-2-(4-아미노페닐)프로판, 2-(4-아미노페닐)-2-(3-히드록시페닐)프로판, 2-(4-아미노페닐)-2-(4-히드록시페닐)프로판, 1,4-비스 [1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸] 벤젠, 1,3-비스 [1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸] 벤젠, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, 비스(2-디에틸아미노에틸)에테르, 1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸리논, 2-퀴놀살리놀, N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민, N,N,N',N',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민 등이 바람직하다.

상기 아미드기 함유 화합물로서는, 예를 들면 N-t-부톡시카르보닐디-n-옥틸아민, N-t-부톡시카르보닐디-n-노닐아민, N-t-부톡시카르보닐디-n-데실아민, N-t-부톡시카르보닐디시클로헥실아민, N-t-부톡시카르보닐-1-아다만틸아민, N-t-부톡시카르보닐-2-아다만틸아민, N-t-부톡시카르보닐-N-메틸-1-아다만틸아민, (S)-(-)-1-(t-부톡시카르보닐)-2-피롤리딘메탄올, (R)-(+)-1-(t-부톡시카르보닐)-2-피롤리딘메탄올, N-t-부톡시카르보닐-4-히드록시피페리딘, N-t-부톡시카르보닐피롤리딘, N-t-부톡시카르보닐피페라진, N-t-부톡시카르보닐피페리딘, N,N-디-t-부톡시카르보닐-1-아다만틸아민, N,N-디-t-부톡시카르보닐-N-메틸-1-아다만틸아민, N-t-부톡시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라-t-부톡시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,8-디아미노옥탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,9-디아미노노난, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,10-디아미노데칸, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,12-디아미노도데칸, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N-t-부톡시카르보닐벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐-2-메틸벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐-2-페닐벤즈이미다졸 등의 N-t-부톡시카르보닐기 함유 아미노 화합물 이외에, 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드, 벤즈아미드, 피롤리돈, N-메틸피롤리돈, N-아세틸-1-아다만틸아민, 이소시아누르산트리스(2-히드록시에틸) 등이 바람직하다.

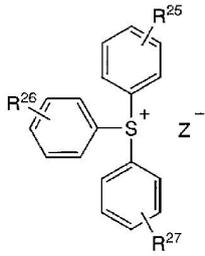
상기 우레아 화합물로서는, 예를 들면 요소, 메틸우레아, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아, 1,1,3,3-테트라메틸우레아, 1,3-디페닐우레아, 트리-n-부틸티오우레아 등이 바람직하다.

상기 그 밖의 질소 함유 복소환 화합물로서는, 예를 들면 이미다졸, 4-메틸이미다졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸, 벤즈이미다졸, 2-페닐벤즈이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸-1H-이미다졸 등의 이미다졸류; 피리딘, 2-메틸피리딘, 4-메틸피리딘, 2-에틸피리딘, 4-에틸피리딘, 2-페닐피리딘, 4-페닐피리딘, 2-메틸-4-페닐피리딘, 니코틴, 니코틴산, 니코틴산아미드, 퀴놀린, 4-히드록시퀴놀린, 8-옥시퀴놀린, 아크리딘, 2,2':6',2''-터피리딘 등의 피리딘류; 피페라진, 1-(2-히드록시에틸)피페라진 등의 피페라진류 이외에, 피라진, 피라졸, 피리다진, 퀴노자린, 푸린, 피롤리딘, 피페리딘, 피페리딘에탄올, 3-피페리디노-1,2-프로판디올, 모르폴린, 4-메틸 모르폴린, 1-(4-모르폴리닐)에탄올, 4-아세틸모르폴린, 3-(N-모르폴리노)-1,2-프로판디올, 1,4-디메틸피페라진, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 등이 바람직하다.

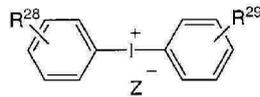
(광 붕괴성 염기)

광 붕괴성 염기는 노광에 의해 분해되어 산 화산 제어성을 발현하는 염기를 발생시키는 오늄염 화합물이다. 이러한 오늄염 화합물의 구체예로서는 하기 화학식 11로 표시되는 술포늄염 화합물, 및 하기 화학식 12로 표시되는 요오도늄염 화합물을 들 수 있다.

<화학식 11>

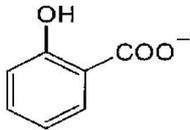


<화학식 12>



상기 화학식 11 및 12 중, R<sup>25</sup> 내지 R<sup>29</sup>는 서로 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕실기, 히드록실기 또는 할로젠 원자를 나타낸다. 또한, Z<sup>-</sup>는 OH<sup>-</sup>, R-COO<sup>-</sup>, R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (단, R은 알킬기, 아릴기 또는 알카릴기를 나타냄), 또는 하기 화학식 13으로 표시되는 음이온을 나타낸다.

<화학식 13>



술포늄염 화합물 및 요오도늄염 화합물의 구체예로서는 트리페닐술포늄히드록시드, 트리페닐술포늄아세테이트, 트리페닐술포늄살리실레이트, 디페닐-4-히드록시페닐술포늄히드록시드, 디페닐-4-히드록시페닐술포늄아세테이트, 디페닐-4-히드록시페닐술포늄살리실레이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄히드록시드, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄아세테이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄히드록시드, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄아세테이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄살리실레이트, 4-t-부틸페닐-4-히드록시페닐요오도늄히드록시드, 4-t-부틸페닐-4-히드록시페닐요오도늄아세테이트, 4-t-부틸페닐-4-히드록시페닐요오도늄살리실레이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄-10-캄포술포네이트, 디페닐요오도늄-10-캄포술포네이트, 트리페닐술포늄-10-캄포술포네이트, 4-t-부톡시페닐·디페닐술포늄-10-캄포술포네이트 등을 들 수 있다.

이들 산 확산 제어제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 이 산 확산 제어제의 배합량은 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 0.001 내지 15 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 10 질량부, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 5 질량부이다. 이 산 확산 제어제의 배합량이 15 질량부를 초과하는 경우, 레지스트로서의 감도가 저하되는 경우가 있다. 한편, 이 배합량이 0.001 질량부 미만의 경우, 공정 조건에 따라서는 레지스트로서의 패턴 형상이나 치수 충실도가 저하될 우려가 있다.

상기 지환족 첨가제는 드라이 에칭 내성, 패턴 형상, 기관과의 접촉성 등을 더욱 개선하는 작용을 나타내는 성분이다.

이러한 지환족 첨가제로서는, 예를 들면 1-아다만탄카르복실산, 2-아다만탄, 1-아다만탄카르복실산-t-부틸, 1-아다만탄카르복실산-t-부톡시카르보닐메틸, 1-아다만탄카르복실산-α-부티로락톤에스테르, 1,3-아다만탄디아카르복실산-t-부틸, 1-아다만탄아세트산-t-부틸, 1-아다만탄아세트산-t-부톡시카르보닐메틸, 1,3-아다만탄디아세트산-t-부틸, 2,5-디메틸-2,5-디(아다만틸카르보닐옥시)헥산 등의 아다만탄 유도체류; 테옥시콜산-t-부틸, 테옥시콜산-t-부톡시카르보닐메틸, 테옥시콜산-2-에톡시에틸, 테옥시콜산-2-시클로헥실옥시에틸, 테옥시콜산-3-옥소시클로헥실, 테옥시콜산테트라히드로피라닐, 테옥시콜산메발로노락톤에스테르 등의 테옥시콜산에스테르류; 리토콜산-t-부틸, 리토콜산-t-부톡시카르보닐메틸, 리토콜산-2-에톡시에틸, 리토콜산-2-시클로헥실옥시에틸, 리

토콜산-3-옥소시클로헥실, 리토콜산테트라히드로피라닐, 리토콜산메발로노락톤에스테르 등의 리토콜산에스테르류; 아디프산디메틸, 아디프산디에틸, 아디프산디프로필, 아디프산디-n-부틸, 아디프산디-t-부틸 등의 알킬카복실산에스테르류나, 3-[2-히드록시-2,2-비스(트리플루오로메틸)에틸] 테트라시클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]도데칸 등을 들 수 있다. 이들 지환족 첨가제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 상기 계면활성제는 도포성, 스트리에이션, 현상성 등을 개량하는 작용을 나타내는 성분이다.

이러한 계면활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌-n-옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌-n-노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트 등의 비이온계 계면활성제 이외에, 이하 상품명으로 KP341(신에쓰가가꾸 고교사 제조), 폴리플로우 No.75, 동 No.95(교에이샤 가가꾸사 제조), 에프톱 EF301, 동 EF303, 동 EF352(토켄 프로덕츠사 제조), 메가팩스 F171, 동 F173(다이닛본 잉크 가가꾸 고교사 제조), 플루오라드 FC430, 동 FC431(스미토모 쓰리엡사 제조), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-102, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC-106(아사히 글래스사 제조) 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 상기 증감제는 방사선의 에너지를 흡수하고, 그의 에너지를 산 발생제에 전달하여, 그것에 따라 산의 생성량을 증가하는 작용을 나타내는 것으로, 수지 조성물의 겔보기 감도를 향상시키는 효과를 갖는다.

이러한 증감제로서는 카르바졸류, 아세토펜류, 벤조페논류, 나프탈렌류, 페놀류, 비아세틸, 에오신, 로즈 벤갈, 피렌류, 안트라센류, 페노티아진류 등을 들 수 있다. 이들 증감제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 상기 이외의 첨가제로서는 알칼리 가용성 수지, 산 해리성의 보호기를 갖는 저분자의 알칼리 용해성 제어제, 혈레이션 방지제, 보존 안정화제, 소포제 등을 들 수 있다. 또한, 염료 또는 안료를 배합함으로써, 노광부의 잠상을 가시화시켜, 노광시의 혈레이션의 영향을 완화할 수 있고, 접착 보조제를 배합함으로써 기관과의 접착성을 개선할 수 있다.

[3] 제2 레지스트층 형성용의 포지티브형 감방사선성 수지 조성물

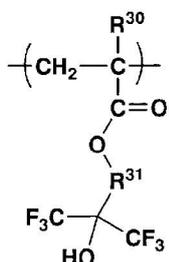
상술한 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서의 제2 레지스트층을 형성할 때에 이용되는 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물은 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 되는 수지 (a)와, 용제 (b)를 포함하는 수지 조성물이다.

<산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 되는 수지 (a)>

산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 되는 수지 (a)(이하, 「수지 (a)」라고 함)는 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 되는 알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성의 수지이다. 여기서 말하는 「알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성」이란, 수지 (a)를 함유하는 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물로부터 형성된 레지스트막으로부터 레지스트 패턴을 형성할 때에 채용되는 알칼리 현상 조건하에서, 이 레지스트막 대신에 수지 (a)만을 이용한 피막을 현상한 경우에, 이 피막의 초기 막 두께의 50% 이상이 현상 후에 잔존하는 성질을 의미한다.

상기 수지 (a)는 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 가교제 (A)를 포함하는 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용한 경우에 대해서는 하기 화학식 14로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (14)」라고도 함)와, 상술한 반복 단위 (3)으로 표시되는 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 되는 골격을 함유하는 반복 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 가교기 및 산 불안정기를 갖는 중합체 (B2)를 이용한 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용한 경우에는 특별히 제한되지 않는다.

<화학식 14>



[화학식 14에 있어서, R<sup>30</sup>은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>31</sup>은 단결합, 메틸렌, 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기를 나타냄]

화학식 14의 R<sup>31</sup>은 단결합, 메틸렌, 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기이고, 알킬렌글리콜기, 알킬렌에스테르기일 수도 있다.

바람직한 R<sup>31</sup>로서는, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기 또는 1,2-프로필렌기 등의 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 1-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,2-프로필렌기, 1-메틸-1,4-부틸렌기, 2-메틸-1,4-부틸렌기, 메틸리덴기, 에틸리덴기, 프로필리덴기 또는 2-프로필리덴기 등의 포화 쇠상 탄화수소기; 1,3-시클로부틸렌기 등의 시클로부틸렌기, 1,3-시클로펜틸렌기 등의 시클로펜틸렌기, 1,4-시클로헥실렌기 등의 시클로헥실렌기, 1,5-시클로옥틸렌기 등의 시클로옥틸렌기 등의 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬렌기 등의 단환식 탄화수소환기; 1,4-노르보르닐렌기 또는 2,5-노르보르닐렌기 등의 노르보르닐렌기, 1,5-아다만틸렌기, 2,6-아다만틸렌기 등의 아다만틸렌기 등의 2 내지 4환식의 탄소수 4 내지 12의 탄화수소환기 등의 가교환식 탄화수소환기 등을 들 수 있다.

이들 중에서도, R<sup>31</sup>로서는 2,5-노르보르닐렌기를 포함하는 탄화수소기, 1,2-에틸렌기, 프로필렌기가 바람직하다.

또한, 이 R<sup>31</sup>로서 2가의 지방족 환상 탄화수소기를 포함할 때에는 비스트리플루오로메틸-히드록시-메틸기와 지방족 환상 탄화수소기 사이에 스페이서로서 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 삽입하는 것이 바람직하다.

상기 반복 단위 (14)를 제공하는 단량체로서는 (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-3-프로필)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-부틸)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-5-펜틸)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-헥틸)에스테르, (메트)아크릴산-2-{[5-(1',1',1'-트리플루오로-2'-트리플루오로메틸-2'-히드록시)프로필]비스클로[2.2.1]헵틸}에스테르, (메트)아크릴산-3-{[8-(1',1',1'-트리플루오로-2'-트리플루오로메틸-2'-히드록시)프로필]테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데실}에스테르 등이 바람직하다.

또한, 수치 (a)에는 상기 반복 단위 (14)가 1종만 함유되어 있을 수도 있고, 2종 이상 함유되어 있을 수도 있다.

또한, 제2 레지스트층 형성용 수치 조성물에 있어서의 수치 (a)는 상기 반복 단위 (14) 및 반복 단위 (3) 이외에도 다른 반복 단위를 함유하고 있을 수 있다.

이 외의 반복 단위로서는 상술한 제1 레지스트층 형성용 수치 조성물에 있어서의 반복 단위 (4-1) 내지 (7) 및 반복 단위 (15) 등을 들 수 있다.

제2 레지스트층 형성용 수치 조성물의 수치 (a)에 있어서의 반복 단위 (14)의 함유율은 수치 (a)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로 한 경우에, 30 내지 90 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 내지 80 몰%, 더욱 바람직하게는 40 내지 80 몰%이다. 이 반복 단위 (14)의 함유율이 30 몰% 미만인 경우, 수지의 알코올계 용제에 대한 용해성이 저하될 우려가 있다. 한편, 90 몰%를 초과하는 경우, 레지스트막으로서의 해상성이 열화될 우려가 있다.

상기 반복 단위 (3)의 함유율은 수치 (a)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로 한 경우에, 10 내지 70 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 60 몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 몰%이다. 이 반복 단위 (3)의 함유율이 10 몰% 미만인 경우, 레지스트막으로서의 해상성이 열화될 우려가 있다. 한편, 70 몰%를 초과하는 경우, 레지스트막의 현상성이 열화될 우려가 있다.

상기 반복 단위 (4-1) 내지 (4-6)의 함유율은 수치 (a)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로 한 경우에, 50 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 35 몰% 이하이다. 이 반복 단위 (4-1) 내지 (4-6)의 함유율이 50 몰%를 초과하는 경우, 알코올 용제에 대한 용해성이 저하될 우려가 있다.

상기 반복 단위 (5)의 함유율은 수치 (a)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로 한 경우에, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 몰% 이하이다. 이 반복 단위 (5)의 함유율이 30 몰%를 초과

하는 경우, 얻어지는 레지스트막이 알칼리 현상액에 의해 팽윤되기 쉬워지거나, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되기도 할 우려가 있다.

상기 반복 단위 (6)의 함유율은 수지 (a)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로 한 경우에, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 몰% 이하이다. 이 반복 단위 (6)의 함유율이 30 몰%를 초과하는 경우, 얻어지는 레지스트막이 알칼리 현상액에 의해 팽윤되기 쉬워지거나, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되기도 할 우려가 있다.

상기 반복 단위 (7)의 함유율은 수지 (a)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로 한 경우에, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 몰% 이하이다. 이 반복 단위 (7)의 함유율이 30 몰%를 초과하는 경우, 얻어지는 레지스트막이 알칼리 현상액에 의해 팽윤되기 쉬워지거나, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되기도 할 우려가 있다.

상기 반복 단위 (15)의 함유율은 수지 (a)에 포함되는 모든 반복 단위의 합계를 100 몰%로 한 경우에, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25 몰% 이하이다. 이 반복 단위 (15)의 함유율이 30 몰%를 초과하는 경우, 얻어지는 레지스트막이 알칼리 현상액에 의해 팽윤되기 쉬워지거나, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되기도 할 우려가 있다.

또한, 다른 반복 단위 [반복 단위 (14) 및 (3) 이외의 반복 단위의 합계]의 함유율은 수지 (a)에 있어서의 전 반복 단위에 대하여, 50 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 몰% 이하이다.

또한, 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물은 수지 (a)를 1종만 함유하고 있을 수도 있고, 2종 이상 함유하고 있을 수도 있다.

이 수지 (a)는, 예를 들면 상술한 각 반복 단위를 구성하기 위한 중합성 불포화 단량체를 이용하고, 상술한 수지 (A)와 동일하게 하여 제조할 수 있다.

또한, 수지 (a)의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(이하, 「Mw」라고도 함)이 1000 내지 100000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1000 내지 30000, 더욱 바람직하게는 1000 내지 20000이다. 이 수지 (a)의 Mw가 1000 미만이면, 레지스트막을 형성한 경우에, 그의 내열성이 저하될 우려가 있다. 한편, 이 Mw가 100000을 초과하면, 레지스트막을 형성한 경우에, 그의 현상성이 저하될 우려가 있다. 또한, 수지 (a)의 Mw와, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(이하, 「Mn」이라고도 함)과의 비(Mw/Mn)는 통상 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3이다.

또한, 수지 (a)에 있어서도, 수지를 제조할 때에 이용되는 단량체에서 유래되는 저분자량 성분이 포함되는 경우가 있다. 이 저분자량 성분의 함유량은 수지 (a) 100 질량%(고형분 환산)에 대하여, 0.1 질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.07 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 질량% 이하이다. 이 함유량이 0.1 질량% 이하인 경우, 액침 노광시에 접촉한 물 등의 액침 노광용 액체로의 용출물의 양을 적게 할 수 있다. 또한, 레지스트 보관시에 레지스트 중에 이물질이 발생하는 경우가 없고, 레지스트 도포시에 있어서도 도포 불균일이 발생하는 경우가 없고, 레지스트 패턴 형성시에 있어서 결함의 발생을 충분히 억제할 수 있다.

또한, 수지 (a)는 할로젠, 금속 등의 불순물이 적은 것이 바람직하고, 이러한 불순물을 적게 함으로써, 형성하는 레지스트막의 감도, 해상도, 공정 안정성, 패턴 형상 등을 더욱 개선할 수 있다.

수지 (a)의 정제법으로서는 상술한 것과 동일한 방법을 들 수 있다.

<용제 (b)>

상기 용제 (b)로서는 가교제 (A)를 포함하는 포지티브형 감광사선성 조성물을 이용한 경우에 대해서는 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 형성되는 제1 레지스트 패턴을 용해하지 않는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 즉, 제1 레지스트 패턴과 믹싱하기 어려운 것을 선택하는 것이 바람직하다. 가교기 및 산 불안정기를 갖는 중합체 (B2)를 이용한 포지티브형 감광사선성 조성물을 이용한 경우에는 특별히 제한되지 않는다.

제1 레지스트 패턴과 믹싱하기 어려운 용제 (b)로서는 알코올계 용제가 바람직하다. 또한, 알코올계 용제란 (1) 알코올 용제로 이루어지는 용제, 또는 (2) 알코올 용제와 다른 용제로 이루어지는 용제를 의미한다.

상기 알코올 용제로서는, 예를 들면 1-부틸알코올, 2-부틸알코올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, tert-아밀알코올, 네오펜틸알코올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 시클로펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄

올, 2-디에틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-3-펜탄올, 시클로헥산올 등을 들 수 있다.

또한, 상기 다른 용제로서는, 예를 들면 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 부틸메틸에테르, 부틸에틸에테르, 부틸프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, tert-부틸메틸에테르, tert-부틸에틸에테르, tert-부틸프로필에테르, 디-tert-부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 디헥실에테르, 디옥틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 시클로헥실메틸에테르, 시클로도데실메틸에테르, 시클로펜틸에틸에테르, 시클로헥실에틸에테르, 시클로펜틸프로필에테르, 시클로펜틸-2-프로필에테르, 시클로헥실프로필에테르, 시클로헥실-2-프로필에테르, 시클로펜틸부틸에테르, 시클로펜틸-tert-부틸에테르, 시클로헥실부틸에테르, 시클로헥실-tert-부틸에테르, 브로모메틸메틸에테르, 요오드메틸메틸에테르, α, α-디클로로메틸메틸에테르, 클로로메틸에틸에테르, 2-클로로에틸메틸에테르, 2-브로모에틸메틸에테르, 2,2-디클로로에틸메틸에테르, 2-클로로에틸에틸에테르, 2-브로모에틸에틸에테르, (±)-1,2-디클로로에틸에틸에테르, 디-2-브로모에틸에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸에테르, 클로로메틸옥틸에테르, 브로모메틸옥틸에테르, 디-2-클로로에틸에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르, 알릴에틸에테르, 알릴프로필에테르, 알릴부틸에테르, 디알릴에테르, 2-메톡시프로펜, 에틸-1-프로페닐에테르, 1-메톡시-1,3-부타디엔, cis-1-브로모-2-에톡시에틸렌, 2-클로로에틸비닐에테르, 알릴-1,1,2,2-테트라플루오로에틸에테르를 들 수 있다.

이들 중에서, 바람직한 에테르로서는 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 부틸메틸에테르, 부틸에틸에테르, 부틸프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, tert-부틸-메틸에테르, tert-부틸에틸에테르, tert-부틸프로필에테르, 디-tert-부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 시클로헥실메틸에테르, 시클로펜틸에틸에테르, 시클로헥실에틸에테르, 시클로펜틸프로필에테르, 시클로펜틸-2-프로필에테르, 시클로헥실프로필에테르, 시클로헥실-2-프로필에테르, 시클로펜틸부틸에테르, 시클로펜틸-tert-부틸에테르, 시클로헥실부틸에테르, 시클로헥실-tert-부틸에테르 등, 옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 메틸시클로헥산, 데칼린, 크실렌, 아틸벤젠, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 쿠멘, 제2-부틸벤젠, 사이멘, 디펜텐 등을 들 수 있다.

또한, 용제 (b)가 다른 용제를 포함하는 경우, 다른 용제의 비율은 용제 (b)를 100 질량%로 한 경우에, 60 질량% 이하이고, 바람직하게는 50 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하이다.

이들 용제 (b)는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물은 통상 그의 사용에 있어서, 전체 고형분 농도가 통상 1 내지 50 질량%, 바람직하게는 1 내지 25 질량%가 되도록, 용제 (b)에 용해한 후, 예를 들면 공경 0.2 μm 정도의 필터로 여과함으로써 제조된다.

<감방사선성 산 발생제>

제2 레지스트층 형성용 수지 조성물에는 통상 감방사선성 산 발생제가 배합된다.

이 산 발생제로서는 상술한 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물에 있어서의 산 발생제의 설명을 그대로 적용할 수 있다. 또한, 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물에 배합되는 산 발생제와, 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물에 배합되는 산 발생제는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.

또한, 상기 산 발생제 1과 상기 다른 산 발생제의 합계 사용량은 레지스트로서의 감도 및 현상성을 확보하는 관점에서, 수지 (a) 100 질량부에 대하여, 통상 0.1 내지 20 질량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 질량부이다. 이 합계 사용량이 0.1 질량부 미만인 경우에는 감도 및 현상성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 20 질량부를 초과하는 경우에는 방사선에 대한 투명성이 저하되어, 직사각형의 레지스트 패턴을 얻기 어려워지는 경향이 있다.

또한, 다른 산 발생제의 사용 비율은 산 발생제 1과 다른 산 발생제와의 합계 100 질량%에 대하여, 통상 80 질량% 이하, 바람직하게는 60 질량% 이하이다.

<첨가제>

또한, 이 제2 레지스트층 형성용 수지 조성물에는 첨가제를 배합할 수 있다. 또한, 이 첨가제로서는 상술한 제1 레지스트층 형성용 수지 조성물에 있어서의 상기 산 확산 제어제 등의 각종 첨가제의 설명을 그대로 적용할 수 있다.

또한, 산 확산 제어제를 배합할 때의 배합량은 수지 (a) 100 질량부에 대하여, 0.001 내지 15 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 10 질량부, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 5 질량부이다. 이 산 확산

제어제의 배합량이 15 질량부를 초과하는 경우, 레지스트로서의 감도가 저하되는 경우가 있다. 한편, 이 배합량이 0.001 질량부 미만의 경우, 공정 조건에 따라서는 레지스트로서의 패턴 형상이나 치수 충실도가 저하될 우려가 있다.

<실시예>

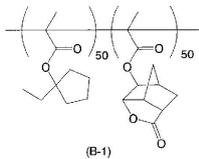
이하, 실시예를 들어 본 발명의 실시 형태를 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 의해 어떠한 제약도 받지 않는다. 여기서, 부는 특기하지 않는 한 질량 기준이다.

[가교제 (A)를 포함하는 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용한 경우]

(실시예 1)

[제1 레지스트층 형성용 감방사선성 수지 조성물의 제조]

수지 (B)로서 하기 화학식 (B-1) 100 질량부에 대하여, 가교제 (A)로서 1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온을 15 질량부, 감방사선성 산 발생제 (C)로서 트리페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트를 3.0 질량부, 산 확산 억제제 (D)로서 N-t-부톡시카르보닐피롤리딘을 0.34 질량부, 주용제로서 시클로헥사논을 960 질량부, 부용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 410 질량부 첨가하고, 각 성분을 혼합하여 균일 용액으로 하였다. 그 후, 공경 200 nm의 멤브레인 필터를 이용하여 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물을 포함하는 도공액을 제조하였다(총 고형분 농도 약 7 질량%).



(비교예 1)

[제1 레지스트층 형성용 감방사선성 수지 조성물의 제조]

수지 (B)로서 상기 화학식 (B-1) 100 질량부에 대하여, 감방사선성 산 발생제 (C)로서 트리페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트를 3.0 질량부, 산 확산 억제제 (D)로서 N-t-부톡시카르보닐피롤리딘을 0.34 질량부, 주용제로서 시클로헥사논을 960 질량부, 부용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 410 질량부 첨가하고, 각 성분을 혼합하여 균일 용액으로 하였다. 그 후, 공경 200 nm의 멤브레인 필터를 이용하여 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물을 포함하는 도공액을 제조하였다(총 고형분 농도 약 7 질량%).

얻어진 감방사선성 수지 조성물의 각 측정·평가는 하기의 요령으로 행하였다.

(1) 특성 곡선 측정:

감방사선성 수지 조성물을 실리콘 기관 상에 CLEAN TRACK ACT8 「도쿄 일렉트론사 제조」로 스핀 코팅하고, 80 ℃에서 60초간 PB를 행함으로써, 막 두께 150 nm의 레지스트막을 형성하였다. 이 레지스트막에 ArF 엑시머 레이저 노광 장치(「NSR S306C」, 니콘사(Nikon) 제조, 조명 조건; NA 0.75 시그마 0.85)에 의해, 패턴이 형성되어 있지 않은 석영을 통해서 노광하였다. 그 후, 130 ℃에서 60초간 PEB를 행한 후, 2.38 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 의해, 23 ℃에서 30초간 현상하여, 수세하고, 건조하여 특성 곡선 측정용의 웨이퍼를 제조하였다. 이어서, 각 노광량에서의 막 두께를 자동 막 두께 측정 장치(「VM-2010」, 다이닛본 스크린사 제조)로 측정하여, 노광량과 막 두께의 상관을 확인하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

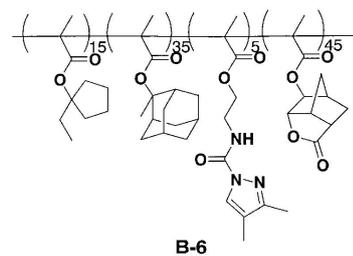
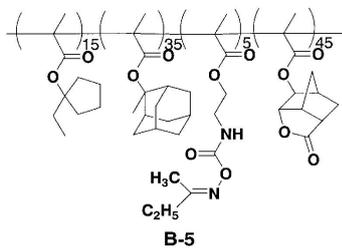
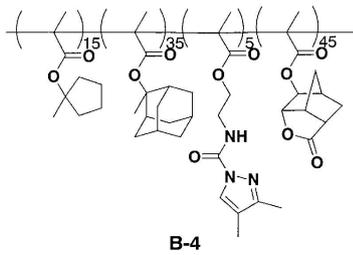
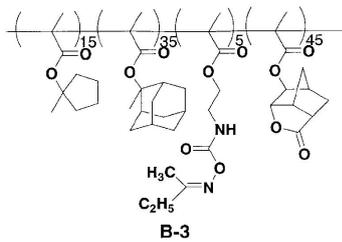
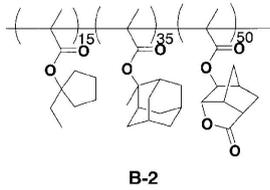
도 4의 특성 곡선 측정에서도 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 액침 노광용 감방사선성 수지 조성물은 193 nm에서의 노광에 있어서, 노광량에 대하여 포지티브형 레지스트 및 네가티브형 레지스트로서 기능하는 것을 알 수 있었다. 즉, 저노광량에서는 포지티브형 레지스트 패턴을 형성할 수 있고, 그의 최적 노광량의 수 배의 노광량으로 패턴이 네가티브화하여, 제2 레지스트 패턴 형성시에 불활성화하는 것이 기대된다. 이들 재료를 이용함으로써, 본 발명에서 제안하고 있는 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서, 제1 패턴 형성 후에 그의 최적 노광량의 수 배의 노광량을 조사하고 가열함으로써, 제2 레지스트 패턴 형성시에 제1 레지스트 패턴을 불활성화할 수 있고, 원하는 패턴을 형성하는 것이 가능하다고 기대된다.

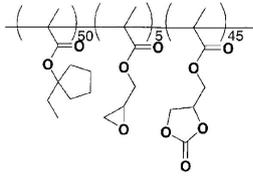
[가교기 및 산 불안정기를 갖는 중합체 (B2)를 이용한 포지티브형 감방사선성 조성물을 이용한 경우]

(실시예 2 내지 13)

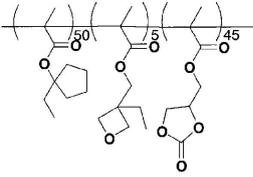
[제1 레지스트층 형성용 감방사선성 조성물의 제조]

중합체 (B2)로서 하기 화학식 (B-2) 80 질량부에 대하여 (B-3) 내지 (B-6), (B-11) 내지 (B-14) 중 어느 하나를 20 질량부의 혼합 조성 또는 (B-7) 내지 (B-10) 100 질량부에 대하여, 감방사선성 산 발생제 (C)로서 트리페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트 (C-1)을 7.5 질량부, 산 확산 억제제 (D)로서 N-t-부톡시카르보닐피롤리딘 (D-1)을 0.94 질량부, 주용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (E-1)을 1287 질량부, 부용제로서 시클로hex산 (E-2)를 551 질량부 첨가하고, 각 성분을 혼합하여 균일 용액으로 하였다. 그 후, 공경 200 nm의 멤브레인 필터를 이용하여 여과함으로써, 감방사선성 조성물을 포함하는 도공액을 제조하였다(총 고형분 농도 약 7 질량%). 표 1에 나타내었다.

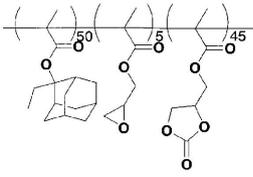




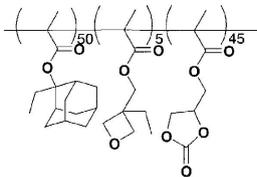
**B-7**



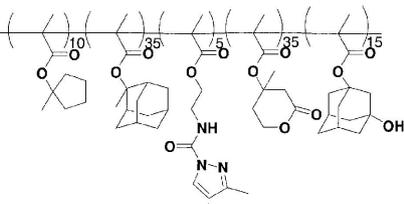
**B-8**



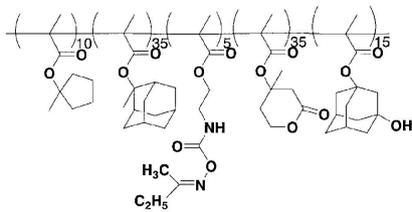
**B-9**



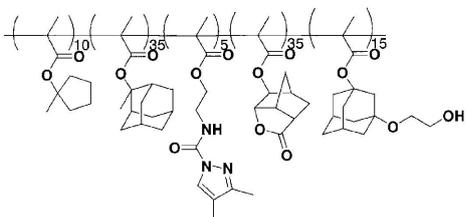
**B-10**



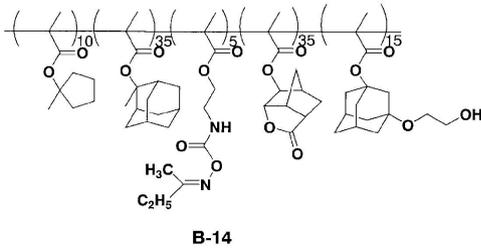
**B-11**



**B-12**



**B-13**

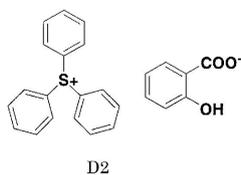
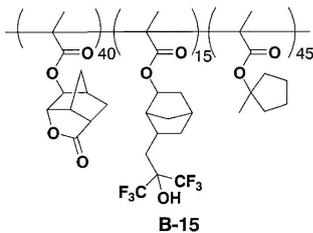


[표 1]

	중합체 (B) (부)	중합체 (B) (부)	산 발생제 (C) (부)	질소 함유 화합물 (D) (부)	용제 (E) (부)
실시예 2	B-2(80)	B-3(20)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
실시예 3	B-2(80)	B-4(20)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
실시예 4	B-2(80)	B-5(20)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
실시예 5	B-2(80)	B-6(20)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
실시예 6	-	B-7(100)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
실시예 7	-	B-8(100)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
실시예 8	-	B-9(100)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
실시예 9	-	B-10(100)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
실시예 10	B-2(80)	B-11(20)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
실시예 11	B-2(80)	B-12(20)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
실시예 12	B-2(80)	B-13(20)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
실시예 13	B-2(80)	B-14(20)	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)
비교예 1	B-1(100)	-	C-1(7.5)	D-1(0.94)	E-1(1287) E-2(551)

[제2 레지스트층 형성용 감방사선성 수지 조성물의 제조]

수지 (a)로서 하기 화학식 (B-15) 100 질량부에 대하여, 감방사선성 산 발생제 (C)로서 트리페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트를 7.0 질량부, 산 확산 억제제 (D)로서 하기 구조식 (D2)로 표시되는 화합물을 2.64 질량부, 주용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 2014 질량부 첨가하고, 각 성분을 혼합하여 균일 용액으로 하였다. 그 후, 공경 200 nm의 멤브레인 필터를 이용하여 여과함으로써, 감방사선성 조성물을 포함하는 도공액을 제조하였다(총 고형분 농도 약 6.5 질량%).



(1) 이중 패터닝(DP) 형성 평가

상술한 제1 레지스트와 제2 레지스트에 의한 DP 형성을 이하 공정 (i) 내지 (iii)과 같이 행하였다. (i) 제1 레지스트 패터닝 형성, (ii) 200 °C 90초 베이킹, (iii) 제2 레지스트 패터닝 형성.

(i) 8인치 실리콘 웨이퍼 상에, 하층 반사 방지막(상품명 「ARC29A」, 불화 사이언스사 제조)을 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」(도쿄 일렉트론사 제조)을 사용하여 스핀 코팅한 후, PB(205 °C, 60초)를 행함으로써 막 두께 77 nm의 도막을 형성하였다. 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」을 사용하여 제1 레지스트체를 스핀 코팅한 후, PB(130 °C, 60초), 냉각(23 °C, 30초)함으로써 막 두께 150 nm의 도포막을 형성하였다. 이어서, ArF 노광 장치(상품명 「S306C」, 니콘사 제조)를 사용하여, NA: 0.78, 외부/내부=2/3 Annular의 광학 조건으로, 105 nm 라인/262.5 nm 피치의 마스크 크기의 마스크를 통해 노광하였다. 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」의 핫 플레이트 상에서 PEB(125 °C, 60초), 냉각(23 °C, 30초)한 후, 현상 컵의 LD 노즐로 2.38 질량% TMAH 수용액을 현상액으로 하여 퍼들 현상(30초간)하고, 초순수로 린스하였다. 2000 rpm, 15초간 원심분리로 스핀 드라이함으로써, 제1 레지스트 패터닝이 형성된 평가용 기판 A를 얻었다.

(ii) 얻어진 평가용 기판 A의 제1 레지스트 패터닝을 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」의 핫 플레이트 상에서 PEB(200 °C, 90초)를 행하였다. 불용화 레지스트 패터닝이 형성된 평가용 기판 B를 얻었다.

(iii) 상기 (ii)에서 얻은 평가용 기판 B의 불용화 레지스트 패터닝 상에 제2 레지스트체를 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」을 사용하여 스핀 코팅하고, PB(100 °C, 60초), 냉각(23 °C, 30초)하여 막 두께 120 nm의 도포막을 형성하였다. ArF 노광 장치(상품명 「S306C」, 니콘사 제조)를 사용하여, NA:0.78, 외부/내부=2/3 Annular의 광학 조건으로, 130 nm 라인/260 nm 피치의 마스크 크기의 마스크를 통해 불용화 레지스트 패터닝의 스페이스 부분을 노광하였다. 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」의 핫 플레이트 상에서 PEB(110 °C, 60초), 냉각(23 °C, 30초)한 후, 현상 컵의 LD 노즐로 2.38 질량% TMAH 수용액을 현상액으로 하여 퍼들 현상(30초간)하여, 초순수로 린스하였다. 2000 rpm, 15초간 원심분리로 스핀 드라이함으로써, 제2 레지스트 패터닝이 형성된 평가용 기판 C를 얻었다.

(i) 내지 (ii) 공정을 거쳐 제1 레지스트 패터닝이 손실 또는 미해상인 경우를 「불량」, 상부 손실·스کم(scum) 없이 해상하여, DP 형성하고 있는 경우를 「양호」로 하였다. 공정 조건 및 결과를 표 2에 통합하였다. 이 때 비교예로서 중합체에 B-2(100 질량부)의 것을 이용하였다.

[표 2]

	공정 (i)		공정 (ii)	공정 (iii)		DP 패턴
	베이킹 (온도/시간) (°C/s)	PEB (온도/시간) (°C/s)	PEB (온도/시간) (°C/s)	베이킹 (온도/시간) (°C/s)	PEB (온도/시간) (°C/s)	
실시예 2	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
실시예 3	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
실시예 4	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
실시예 5	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
실시예 6	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
실시예 7	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
실시예 8	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
실시예 9	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
실시예 10	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
실시예 11	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
실시예 12	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
실시예 13	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	양호
비교예 1	130/60	125/60	200/90	100/60	110/60	불량

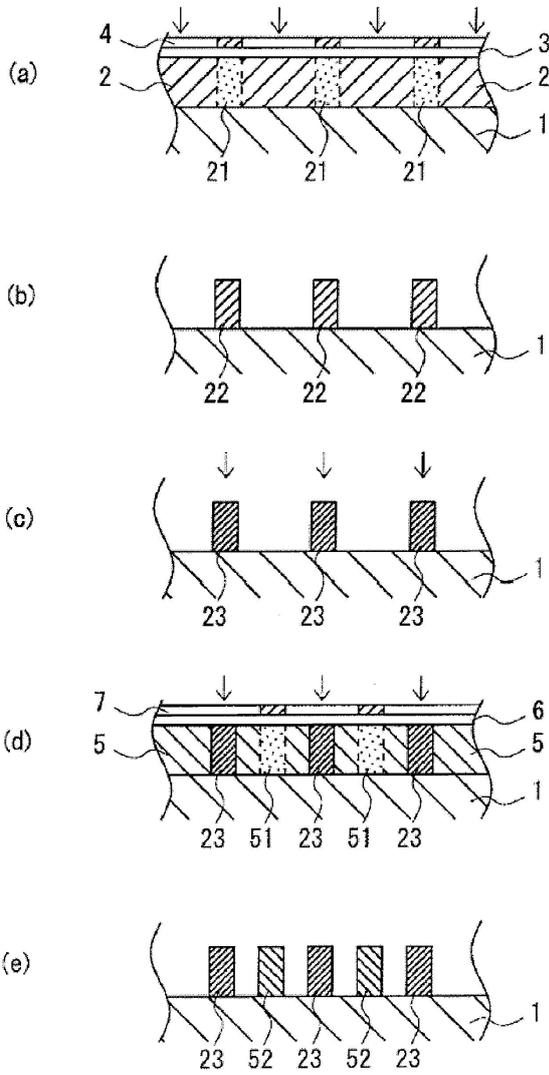
**산업상 이용가능성**

본 발명의 포지티브형 감광사선성 수지 조성물을 이용한 레지스트 패터닝 형성 방법은 파장 한계를 넘는 패턴을 양호하고 경제적으로 형성할 수 있기 때문에, 금후 점점 더 미세화가 진행될 것으로 보이는 집적 회로 소자의 제조로 대표되는 미세 가공의 분야에서 매우 바람직하게 사용할 수 있다.

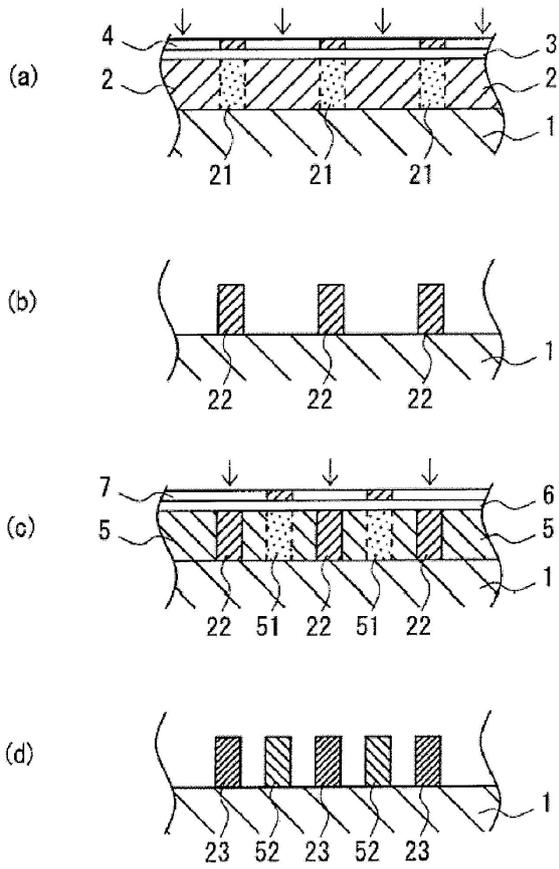
[0045]

도면

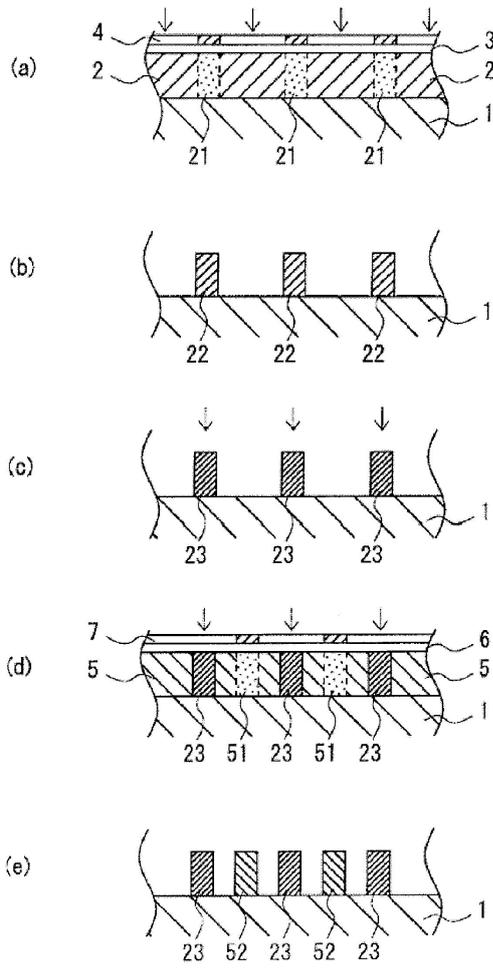
도면1



도면2



도면3



도면4

