(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0025175
(43) 공개일자 2006년03월20일

(21) 출원번호 10-2005-7024067
(22) 출원일자 2005년12월15일
번역문 제출일자 2005년12월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/006073
국제출원일자 2004년06월04일
(87) 국제공개번호 WO 2005/003858
국제공개일자 2005년01월13일

(30) 우선권주장 10/609,735 2003년06월30일 미국(US)

(71) 출원인 에이제트 일렉트로닉 머트리얼즈 유에스에이 코프.
미국 뉴저지주 08876 섬머빌 메이스터 애버뉴 70

(72) 발명자 호울리한 프란시스 엠.
미국 뉴저지주 07946 밀링톤 미드밸 애비뉴 127
토우키 메드햇 에이.
미국 뉴저지주 08822 플레밍톤 에웡 드라이브 10
뮬렌 살렘 케이.
미국 뉴저지주 07840 해케츠타운 폴크너 646

(74) 대리인 김진회
강승옥

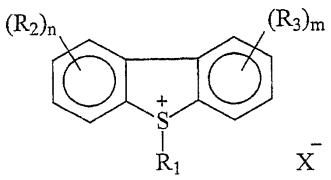
심사청구 : 없음

(54) 광산 발생기를 포함하는 조성물

요약

(a) 필름 형성 수지; (b) 하기 화학식 I의 화합물, (c) 임의의, 광학적, 물리적 및 필름 형성 특성 조절을 위한 첨가제; (d) 임의로, 베이스 또는 복사 민감 베이스; 및 (e) 성분 (a), (b), (c) 및 (d)를 용해시켜 맑은 용액을 형성하는 용매를 포함하는 i-선 (365 nm)에서 포토레지스트 층을 형성하기에 유용한 조성물:

화학식 I



여기서, R_1은 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기 또는 C_{6-20} 아랄킬기이며, 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기 또는 C_{6-20} 아랄킬기는 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{1-8} 퍼플루오로알킬, C_{1-20} 알콕시, 시아노, 히드록실 또는 니트로에서 선택된 1 이상의 기로 치환 또는 비치환되고; R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, C_{1-8} 퍼플루오로알킬, C_{1-8} 알콕시, 니트로, 할로겐, 카르복실, 히드록실 및 설페이트에서 선택되며; 각각의 m 및 n은 독립적으로 0 또는 양의 정수이며; X^-는 산의 비친핵성 음이온이다.

명세서

기술분야

본 발명은 화합물을 포함하는 퍼플루오르알킬을 사용한 포토레지스트 층 형성에 유용한 조성물, 특히 광산 발생기 (PAG)로서 효과적인 S-(치환된)디벤조티오페늄 염에 관한 것이다.

배경기술

양이온형 메카니즘을 포함한 중합은 많은 이점을 가지고 있다. 특히, 자유 라디칼 또는 음이온 중합에 비해 저온에서도 빠르고, 단량체의 이용률이 높고 대기 오염, 예컨대 산소에 대한 민감성이 낮다.

중합 촉매의 현장 제조는 많은 이점을 가진다는 것이 공지되어 있다. 단량체의 가교를 촉매화할 수 있는 산의 현장 제조는 유동성 단량체 또는 예비 중합체 (열가소성 플라스틱 또는 용액) 제조 및 예를 들면, 방사능을 사용한 간단한 처리에 의해 최종 특성을 얻는 것이 가능하다. 이 기술은 잉크, 페인트, 점착성 필름, 포토레지스트 및 반점착성 필름에 많이 사용된다. 해당 염보다 더 부식성이 있는 산 화합물의 저장 및 취급을 보호하기 위해 많은 경우 염으로부터 현장 산 제조가 가능하다는 것이 알려져있다.

산 촉매는 적절한 염에서 화학선 복사 (예컨대, 파장이 자외선, 가시광선, γ 및 X-선 복사, 이온 빔에 해당하는 파장의 광자) 또는 β-복사 (전자 빔)에 의해 현장 제조할 수 있다. 강한 촉매 활성을 갖는 해당 산의 방출을 야기하는 화학선 또는 β-복사 하에 화학적으로 불안정한 이러한 염은 광개시제이다. 이런 공정의 이점은 무수히 많다: 복사에 의한 촉매의 방출은 빠르고 사실상 완벽하며, 동시에 사슬 성장의 개시를 야기하여, 더욱 작은 다분산도를 가진 질량의 보다 균일한 분포 및 더 나은 물리적 특성을 초래한다. 중합은 얻어진 물질의 분해 또는 착색을 막기 위해 상대적으로 저온에서 수행할 수 있으며, 용매를 사용하는 경우 또는 반응 혼합물이 최종 물질에서 유지될 수 있고 가소제 역할을 수행하는 휘발성 첨가제를 포함한 경우 버블을 형성할 수 있다.

포토레지스트에 유용한 퍼플루오로알킬 오늄염의 예로는 예를 들면, US 4250053 호, US 5066795 호, US 5569771 호, US 5863699 호, US 6239289 호, US 6280987 호, EP 877293 호, EP 1275666 호, JP 05-339261 호 및 *J. Amer. Chem. Soc.*, 115, 2156 (1993)에 논의되어 있다.

약 100 nm ~ 약 300 nm 사이의 단파장에 민감한 포토레지스트는 종종 0.5 μ 이하의 기하학이 요구되는 곳에서 사용된다. 특히 비방향족 중합체, 광산 발생기, 임의로 용해 억제제 및 용매를 포함하는 포토레지스트에 바람직하다.

고해상도, 화학적 증폭, 심 자외선 (100-300 nm)의 포지티브 및 네가티브성 포토레지스트는 0.25 μ 미만의 기하학을 가진 패턴 이미지에 이용가능하다. 지금까지, 소형화에서 상당한 진보가 입증된 3 가지 주요 심 자외선 (UV) 노광 기술이 있으며, 이들은 248 nm, 193 nm 및 157 nm에서 복사가 방출되는 레이저를 사용한다.

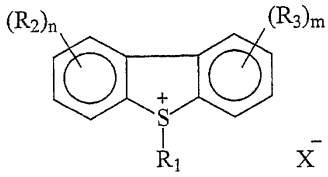
본 발명자는 단 파장 (예를 들면, 193 nm 및 157 nm)에서 사용가능한 소정의 퍼플루오로알킬 오늄염이 장 파장, 예를 들면 i-선 (365 nm)에서도 사용할 수 있다는 것을 발견하였다. 대부분의 포토레지스트 조성물이 이 파장에서 화학적 증폭 시스템을 사용하지 않기 때문에 이 발견은 예상외 였다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

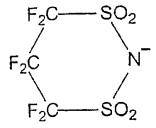
본 발명은 (a) 필름 형성 수지; (b) 하기 화학식 I의 화합물, (c) 임의의, 광학적, 기계적 및 필름 형성 특성 조절을 위한 첨가제; (d) 임의로, 베이스 또는 복사 민감성 베이스; 및 (e) 성분 (a), (b), (c) 및 (d)를 용해시켜 맑은 용액을 형성하는 용매를 포함하는 i-선 (365 nm)에서 포토레지스트 층을 형성하기에 유용한 조성물에 관한 것이다:

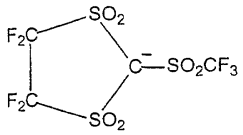
화학식 I



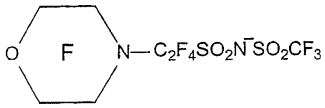
여기서, R_1은 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기 또는 C_{6-20} 아랄킬기이며, 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기 또는 C_{6-20} 아랄킬기는 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{1-8} 퍼플루오로알킬, C_{1-20} 알콕시, 시아노, 히드록실 또는 니트로에서 선택된 1 이상의 기로 치환 또는 비치환되고; R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, C_{1-8} 알콕시, 니트로, 할로겐, 카르복실, 히드록실 및 설페이트에서 선택되며; 각각의 m 및 n은 독립적으로 0 또는 양의 정수이며; X^-는 산의 비친핵성 음이온이다.

(b)에서, X^-의 예는 BF_4^-, $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $CHF_2SO_3^-$, $CCl_3SO_3^-$, $C_2F_5SO_3^-$, $C_2HF_4SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $(R_fSO_2)_3C^-$ 및 $(R_fSO_2)_2N^-$를 포함하며, 여기서 각 R_f는 독립적으로 고 플루오르화 또는 퍼플루오로화 알킬로 구성된 기 또는 플루오르화 아릴 라디칼에서 선택되고 환형일 수 있으며, 임의의 2 개의 R_f 기의 조합은 결합되어 브릿지를 형성하고, 추가로 R_f 알킬 사슬이 1-20 개의 탄소 원자를 포함하고 직쇄, 분지쇄 또는 환형일 수 있으며, 2 가 산소, 3 가 질소 또는 6 가 황은 주쇄를 가로막을 수 있고, 더하여 R_f가 환형 구조를 포함한 경우, 이 구조는 5 또는 6 고리 원을 가지며 임의로 1 또는 2 개의 이종원자를 갖는다. 예로는 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_2N^-$, $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$, $(C_2F_5SO_2)_3C^-$, $(C_4F_9SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2(C_2F_5SO_2)C^-$, $(C_4F_9SO_2)(C_2F_5SO_2)_2C^-$, $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$, $[(CF_3)_2NC_2F_4SO_2]_2N^-$, $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$, (3,5-비스$(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$, $C_6F_5SO_2C^-$

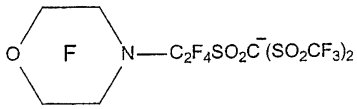




$(SO_2CF_3)_2$, $C_6F_5SO_2N^-SO_2CF_3$,



또는



을 포함한다.

(b)의 바람직한 구체예로, R_1은 C_{1-20} 알킬기 또는 C_{6-20} 아릴기이고, 상기 C_{1-20} 알킬기 또는 C_{6-20} 아랄킬기는 할로겐 및 C_{1-8} 퍼플루오로알킬에서 선택된 1 이상의 기로 치환 또는 비치환되며 좀더 바람직한 구체예로, R_1은 모든 수소 원자가 불소 (퍼플루오로알킬)로 대체된 C_{1-20} 알킬 또는 트리플루오로메틸로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴이다. 추가로, m 및 n 모두 양의 정수가 바람직하며 R_2 및 R_3은 각각 수소이다.

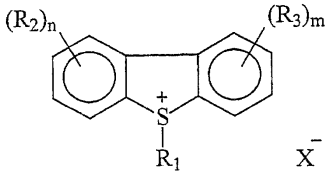
다른 예로 S-(트리플루오로메틸)디벤조티오페늄 노나플루오로부탄설포네이트, S-(페닐)디벤조티오페늄 노나플루오로부탄설포네이트, S-(페닐)디벤조티오페늄 퍼플루오로옥타탄설포네이트, S-(3-트리플루오로메틸페닐)디벤조티오페늄 테트라플루오로보레이트, S-(4-트리플루오로메틸페닐)디벤조티오페늄 테트라플루오로보레이트, S-(1,1,1-트리플루오로에틸)디벤조티오페늄 트리플루오로메틸설포네이트, S-(퍼플루오로에틸)디벤조티오페늄 트리플루오로메틸설포네이트, S-

(퍼플루오로부탄)디벤조티오페늄 트리플루오로메틸설포네이트, S-(퍼플루오로에틸)디벤조티오페늄 테트라플루오로보레이트, S-(퍼플루오로부탄)디벤조티오페늄 트리플루오로메틸설포네이트 및 S-(퍼플루오로옥탄)디벤조티오페늄 트리플루오로메틸설포네이트를 포함한다.

발명의 상세한 설명

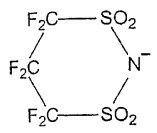
본 발명은 (a) 필름 형성 수지; (b) 하기 화학식 I의 화합물, (c) 임의의, 광학적, 기계적 및 필름 형성 특성 조절을 위한 첨가제; (d) 임의로, 베이스 또는 복사 민감성 베이스; 및 (e) 성분 (a), (b), (c) 및 (d)를 용해시켜 맑은 용액을 형성하는 용매를 포함하는 i-선 (365 nm)에서 포토레지스트 층을 형성하기에 유용한 조성물에 관한 것이다:

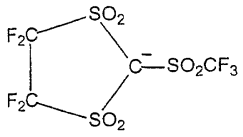
화학식 I

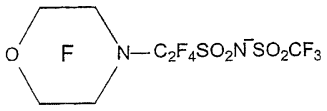


여기서, R_1은 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기 또는 C_{6-20} 아랄킬기이며, 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기 또는 C_{6-20} 아랄킬기는 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{1-8} 퍼플루오로알킬, C_{1-20} 알콕시, 시아노, 히드록실 또는 니트로에서 선택된 1 이상의 기로 치환 또는 비치환되고; R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, C_{1-8} 알콕시, 니트로, 할로겐, 카르복실, 히드록실 및 설페이트에서 선택되며; 각각의 m 및 n은 독립적으로 0 또는 양의 정수이며; X^-는 산의 비친핵성 음이온이다.

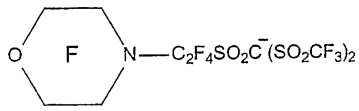
(b)에서, X^-의 예는 BF_4^-, $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $CHF_2SO_3^-$, $CCl_3SO_3^-$, $C_2F_5SO_3^-$, $C_2HF_4SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $(R_fSO_2)_3C^-$ 및 $(R_fSO_2)_2N^-$를 포함하며, 여기서 각 R_f는 독립적으로 고 플루오르화 또는 퍼플루오로화 알킬로 구성된 기 또는 플루오르화 아릴 라디칼에서 선택되며 환형일 수 있고, 임의의 2 개의 R_f 기의 조합은 결합되어 브릿지를 형성하고, 추가로 R_f 알킬 사슬이 1-20 개의 탄소 원자를 포함하고 직쇄, 분지쇄 또는 환형일 수 있으며, 2 가 산소, 3 가 질소 또는 6 가 황은 주쇄를 가로막을 수 있고, 더하여 R_f가 환형 구조를 포함한 경우, 이 구조는 5 또는 6 고리 원을 가지며 임의로 1 또는 2 개의 이종원자를 갖는다. 예로는 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_2N^-$, $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$, $(C_2F_5SO_2)_3C^-$, $(C_4F_9SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2(C_2F_5SO_2)C^-$, $(C_4F_9SO_2)(C_2F_5SO_2)_2C^-$, $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$, $[(CF_3)_2NC_2F_4SO_2]_2N^-$, $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$, (3,5-비스$(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$, $C_6F_5SO_2C^-$







또는



$(SO_2CF_3)_2$, $C_6F_5SO_2N^-SO_2CF_3$, 을 포함한다.

(b)의 바람직한 구체예로, R_1은 C_{1-20} 알킬기 또는 C_{6-20} 아릴기이고, 상기 C_{1-20} 알킬기 또는 C_{6-20} 아랄킬기는 할로겐 및 C_{1-8} 퍼플루오로알킬에서 선택된 1 이상의 기로 치환 또는 비치환되며 좀더 바람직한 구체예로, R_1은 모든 수소 원자가 불소 (퍼플루오로알킬)로 대체된 C_{1-20} 알킬 또는 트리플루오로메틸로 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴이다. 더하여, m 및 n 모두 양의 정수가 바람직하며 R_2 및 R_3은 각각 수소이다.

예를 들면, 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-20} 알킬기에서의 모든 수소 원자가 할로겐, 예를 들면, 불소로 치환된 경우, 알킬기는 통상 "퍼플루오로알킬"이라 언급된다. 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬기의 예로는 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, n-퍼플루오로프로필, 퍼플루오로이소프로필, n-퍼플루오로부틸, sec-퍼플루오로부틸, tert-퍼플루오로부틸, n-퍼플루오로펜틸, n-퍼플루오로헥실, 퍼플루오로옥틸, 퍼플루오로노닐 및 퍼플루오로데실기를 포함한다.

다른 예로는 S-(트리플루오로메틸)디벤조티오페늄 노나플루오로부탄설포네이트, S-(페닐)디벤조티오페늄 노나플루오로부탄설포네이트, S-(페닐)디벤조티오페늄 퍼플루오로옥타탄설포네이트, S-(3-트리플루오로메틸페닐)디벤조티오페늄 테트라플루오로보레이트, S-(4-트리플루오로메틸페닐)디벤조티오페늄 테트라플루오로보레이트, S-(1,1,1-트리플루오로에틸)디벤조티오페늄 트리플루오로메틸설포네이트, S-(퍼플루오로에틸)디벤조티오페늄 트리플루오로메틸설포네이트, S-(퍼플루오로부탄)디벤조티오페늄 트리플루오로메틸설포네이트, S-(퍼플루오로에틸)디벤조티오페늄 테트라플루오로보레이트, S-(퍼플루오로부탄)디벤조티오페늄 트리플루오로메틸설포네이트 및 S-(퍼플루오로옥탄)디벤조티오페늄 트리플루오로메틸설포네이트를 포함한다.

포토레지스트 조성물은 소형화된 전자 성분 제조를 위한 마이크로리소그래피 공정, 예컨대 컴퓨터 칩 및 집적 회로 제작에서 사용된다. 일반적으로, 이 공정에서 포토레지스트 조성물 필름의 박막 코팅은 기판 물질, 예컨대 집적 회로 제작에 사용되는 실리콘 웨이퍼에 우선 도포된다. 그후 코팅된 기판은 포토레지스트 조성물에서 모든 용매를 증발시키기 위해 베이킹한다. 기판에 코팅된 포토레지스트는 그 다음 복사에 이미지 형성 방식 노광을 한다.

복사 노광은 코팅된 표면의 노광된 부분에 화학적 변형을 야기한다. 가시광선, 자외선 (UV), 전자 빔 및 X-선 복사 에너지는 마이크로리소그래피 공정에서 현재 통상 사용되고 있는 복사 형태이다. 이 이미지 형성 방식 노광 후, 코팅된 기판은 현상액으로 처리하여 용해하고 포토레지스트의 복사 노광 또는 비노광 영역을 제거한다. 반도체 소자의 소형화 경향은 낮은 민감성과 단파장 복사를 가진 신규한 포토레지스트의 사용을 초래하며 또한 정교한 다층 시스템의 사용을 초래하여 이런 소형화의 난점을 극복한다.

네가티브형 및 포지티브형의 2 가지 형태의 포토레지스트 조성물이 있다. 석판 공정의 특정 시점에서 사용된 포토레지스트 형태는 반도체 소자 디자인에 의해 결정된다. 네가티브형 포토레지스트 조성물이 이미지 형성 방식 복사에 노광되는 경우, 복사에 노광된 포토레지스트 조성물의 부분은 현상액에 덜 용해되는 (예를 들면, 가교 반응 발생) 반면, 코팅된 포토레지스트의 비노광 부분은 상대적으로 이런 용액에 가용성이다. 이렇듯, 현상제를 사용하여 노광된 네가티브형 레지스트의 처리는 포토레지스트 코팅의 비노광 영역의 제거 및 코팅에서 네가티브 이미지의 형성의 원인이 되기 때문에, 포토레지스트 조성물이 증착된 기초적인 기판 표면의 해당 부분이 노출된다.

반면에, 포지티브형 포토레지스트 조성물이 이미지 형성 방식 복사에 노광되는 경우, 복사에 노광된 포토레지스트 조성물의 영역은 현상액에 더 잘 용해되며 (예를 들면 재배열 반응 발생) 반면에 노광되지 않은 남아있는 영역은 상대적으로 현상액에 용해되기 어렵다. 이렇듯, 현상액을 사용하여 노광된 포지티브형 포토레지스트의 처리는 코팅의 노광된 영역의 제거 및 포토레지스트 코팅에서 포지티브 이미지의 형성의 원인이 된다. 또한, 해당 표면의 소정의 부분은 노출된다.

포토레지스트 해상도는 노광 및 현상 이후 레지스트 조성물을 포토마스크로부터 기판까지 이미지 모서리를 높은 수준으로 예민하게 전이시킬 수 있는 최소 특성으로 정의한다. 요즘 지배적인 많은 모서리 제조 응용에 있어서, 포토레지스트 해상도는 1/2 마이크론 정도가 필수적이다. 게다가, 현상된 포토레지스트 벽 프로파일이 기판에 상대적으로 거의 수직인 것이 대부분 항상 바람직하다. 레지스트 코팅의 현상 영역과 비현상 영역 사이의 그런 경계는 기판 상에 마스크 이미지의 정확한 패턴 전이로 번역된다. 이는 부품의 중요한 치수를 감소시키는 소형화에 대한 경향으로서 더 더욱 중요하게 되었다. 포토레지스트 치수가 150 nm 미만으로 감소된 경우, 포토레지스트 패턴의 조도는 중요한 문제가 된다. 흔히 라인 에지 조도 (line edge roughness)로 알려진 에지 조도는, 보통 라인 및 공간 패턴에 대해 포토레지스트 라인을 따른 조도로서, 콘택트 홀(contact hole)에 대해 측면 벽 조도로서 측정된다. 에지 조도는 포토레지스트의 리소그래피 성능에 불리한 효과를 가질 수 있는데, 특히 중요한 치수 래티튜드(latitude)를 감소시키고 또한 포토레지스트의 라인 에지 조도를 기판에 전이시키는 효과를 가지게 된다. 따라서, 에지 조도를 최소화하는 포토레지스트가 매우 바람직하다.

본 발명에서, (a) 필름 형성 수지는 다양한 파장 (예를 들면, 365 nm 및 248 nm)에서 노출된 포토레지스트에 통상 사용되는 수지일 수 있다. 이 수지의 예로는 노볼락 수지, 폴리히드록시스티렌계 수지 및 산 불안정기, 예컨대 아세탈, t-BOC, BOCMe, 에스테르, 락톤 등을 가진 개질된 폴리히드록시스티렌계 노볼락 수지 또는 수지를 포함한다. 추가 예로 여기 참조 문헌에 기재된 미국 특허 No. 5,852,128 호; 미국 특허 No. 6,458,665 호; 및 미국 특허 No. 6,486,282 호에 기술된 산 불안정 기 및 중합체를 포함한다.

노볼락형 수지는 포토레지스트 당업자에게 공지된 적절한 반응 용매에서 산 또는 2 가 금속 염 촉매의 존재하에 페놀 또는 치환된 페놀을 페놀 또는 치환된 페놀 (또는 이의 조합)과 알데히드 또는 케톤 (또는 이의 조합)의 첨가 축합 반응을 거치게 함으로써 제조할 수 있다. 적절한 페놀은, 이에 제한되지는 않지만, 포토레지스트 업자에게 공지된 페놀, 클로로페놀, 플루오로페놀, m-크레졸, o-크레졸, p-크레졸, m-에틸 페놀, o-에틸 페놀, p-에틸 페놀, m-부틸 페놀, o-부틸 페놀, p-부틸 페놀, 트리메틸실릴페놀, 클로로메틸페놀, 2,3-크실레놀, 2,4-크실레놀, 2,5-크실레놀, 2,6-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀, 3,6-크실레놀, o-페닐 페놀, m-페닐 페놀, p-페닐 페놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 2,3,5-트리에틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀, 4-tert-부틸페놀, 3-tert-부틸페놀, 2-tert-부틸페놀, 2-tert-부틸-4-메틸페놀, 2-tert-부틸-5-메틸페놀 및 기타 알킬-치환된 페놀; p-메톡시페놀, m-메톡시페놀, o-메톡시페놀, p-에톡시페놀, m-에톡시페놀, o-에톡시페놀, o-프로폭시페놀, p-프로폭시페놀, m-프로폭시페놀 및 기타 알콕시-치환된 페놀; o-이소프로페닐페놀, p-이소프로페닐페놀, 2-메틸-4-이소프로페닐페놀, 2-에틸-4-이소프로페닐페놀 및 기타 이소프로페닐-치환된 페놀; 페닐페놀 및 기타 아릴-치환된 페놀; 4,4'-디히드록시비페닐, 비스페놀 A, 히드로퀴논, 레솔시놀, 2-메틸 레솔시놀, 5-메틸 레솔시놀, 피로갈롤, 카테콜, 및 기타 폴리히드록시페놀을 포함한다. 이 페놀은 소정의 용출 속도에 따라 단독 또는 2 이상의 혼합물로 사용할 수 있다.

알데히드의 예로, 예컨대 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 벤즈알데히드, 퍼푸랄, 트리옥산, 프로피온알데히드, 부틸알데히드, 트리메틸아세트알데히드, 아크롤레인 (아크릴알데히드), 크로톤알데히드, 시클로헥산알데히드, 푸릴아크롤레인, 테레프탈알데히드, 페닐아세트알데히드, α-페닐프로필알데히드, β-페닐프로필알데히드, o-히드록시벤즈알데히드, m-히드록시벤즈알데히드, p-히드록시벤즈알데히드, o-메틸벤즈알데히드, m-메틸벤즈알데히드, p-메틸벤즈알데히드, o-클로로벤즈알데히드, m-클로로벤즈알데히드, p-클로로벤즈알데히드 및 신남알데히드 등을 단독 또는 조합으로 사용할 수 있다.

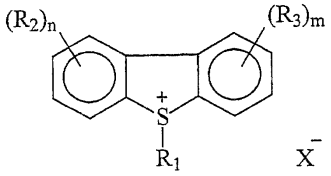
케톤의 예로는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤 및 디페닐 케톤을 포함한다. 이 케톤은 단독 또는 조합으로 사용할 수 있다. 추가로, 알데히드 및 케톤의 임의 조합을 사용할 수 있다.

산 촉매로는, 이용된 무기산, 예컨대 염산, 질산, 황산 등, 유기산, 예컨대 포름산, 옥살산, 말레산 등 및 구리, 코발트, 마그네슘, 망간, 니켈, 아연 등의 2 가 무기 금속 염이 있을 수 있다. 반응 용매는 일반적으로 친수성 용매, 예컨대 메탄올 또는 디옥산이 있다. 알칼리-용해성이 바람직하며, 필름 형성 노볼락 수지는 페놀-포름알데히드 노볼락, 크레졸-포름알데히드 노볼락 및 페놀-개질 크실레놀-포름알데히드 노볼락을 포함한다.

수지계 폴리히드록시스티렌으로서, 본 발명의 화합물을 한정하는 것은 아니지만, o-폴리히드록시스티렌, m-폴리히드록시스티렌, p-폴리히드록시스티렌, 수소화 폴리히드록시스티렌, 할로겐- 또는 알킬-치환된 폴리히드록시스티렌, 히드록시스티렌-N-치환된 말레이미드 공중합체, o/p- 및 m/p-히드록시스티렌 공중합체, 폴리히드록시스티렌의 히드록실 기에 부분 O-알킬화 생성물 [예를 들면, 5 ~ 30 ㏖%의 O-메틸화 생성물, O-(1-메톡시)에틸화 생성물, O-(1-에톡시)에틸화 생성물, O-2-테트라히드로피라닐화 생성물 및 O-(t-부톡시카르보닐)메틸화 생성물] 또는 O-아실화 생성물 [예를 들면, 5 ~ 30 ㏖%의 o-아세틸레이트된 생성물 및 O-(t-부톡시)카르보닐화 생성물], 스티렌-무수 말레산 공중합체, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, α-메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체, 카르복실기-함유 메타크릴성 수지 및 이의 유도체를 포함한다. 폴리히드록시스티렌 중합체의 예로는 예를 들면, 미국 특허 No. 5,807,947 호 및 No. 5,852,128 호에서 찾을 수 있다.

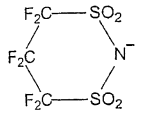
(b)에서, 이 화합물은 상기에 기술된 바와 같이 일반적으로 공지되어 있다. 기본 화학식은 하기 화학식 I에 의해 표현된다:

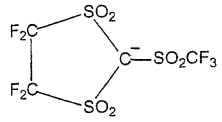
화학식 I

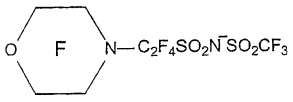


여기서, R_1은 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기 또는 C_{6-20} 아랄킬기이며, 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기 또는 C_{6-20} 아랄킬기는 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{1-8} 퍼플루오로알킬, C_{1-20} 알콕시, 시아노, 히드록실 또는 니트로에서 선택된 1 이상의 기로 치환 또는 비치환되고; R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, C_{1-8} 알콕시, 니트로, 할로겐, 카르복실, 히드록실 및 설페이트에서 선택되며; 각각의 m 및 n은 독립적으로 0 또는 양의 정수이며; X^-는 산의 비친핵성 음이온이다.

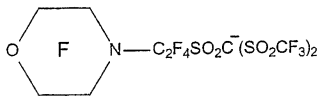
X^-의 예로는 BF_4^-, $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $CHF_2SO_3^-$, $CCl_3SO_3^-$, $C_2F_5SO_3^-$, $C_2HF_4SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $(R_fSO_2)_3C^-$ 및 $(R_fSO_2)_2N^-$를 포함하며, 여기서 각 R_f는 독립적으로 고 플루오르화된 또는 퍼플루오로화 알킬 또는 플루오르화된 아릴 라디칼로 구성된 군에서 선택되고 고리형일 수 있으며, 2 개의 R_f 기의 조합이 브릿지 형태로 연결되는 경우, 더하여, R_f 알킬 사슬은 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 포함하고 직쇄, 분지쇄 또는 고리형일 수 있으며, 2 가 산소, 3 가 질소 또는 6 가 황이 사슬 구조에 개입할 수 있으며, 더하여 R_f는 환형 구조를 포함할 수 있으며, 이런 구조는 5 또는 6 고리 원, 임의로, 1 또는 2 의 이종 원자를 갖는다. 예로는 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_2N^-$, $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$, $(C_2F_5SO_2)_3C^-$, $(C_4F_9SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2(C_2F_5SO_2)C^-$, $(C_4F_9SO_2)(C_2F_5SO_2)_2C^-$, $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$, $[(CF_3)_2NC_2F_4SO_2]_2N^-$, $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$, (3,5-비스$(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$, $C_6F_5SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$, $C_6F_5SO_2N^-SO_2CF_3$,







또는



를 포함한다.

음이온 (X^-) 및 대표적인 합성은 예를 들면, 문헌 [W.M. Lamanna 등, *Advances in Resist Technology and Processing XIX, SPIE*, Vol. 4690, pp817-828 (2002)] 및 [Turowsky 및 Seppelt, *Inorg. Chem., 27*, 2135-2137, (1988)]에 있는 미국 특허 No. 4,505,997 호, No. 5,021,308 호, No. 4,387,222 호, No. 5,072,040 호, No. 5,162,177 호, No. 5,273,840 호 및 No. 5,554,664 호에 기술되어 있다. Turowsky 및 Seppelt는 CF_3SO_2F 기준 20% 수율에서 CF_3SO_2F 및 CH_3MgCl로부터 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 음이온의 직접 합성을 기술하였다 (CH_3MgCl 기준 19%).

화합물 (b)의 예로는 S-(트리플루오로메틸)디벤조티오페늄 트리플레이트; S-(페닐)디벤조티오페늄 노나플루오로부탄설포네이트; S-(트리플루오로메틸)디벤조티오페늄 노나플루오로부탄설포네이트; S-(페닐)디벤조티오페늄 퍼플루오로옥틸설포네이트; S-(3-트리플루오로메틸페닐)디벤조티오페늄 테트라플루오로보레이트, S-(4-트리플루오로메틸페닐)디벤조티오페늄 테트라플루오로보레이트, S-(퍼플루오로에틸)디벤조티오페늄 트리플레이트, S-(1,1,1-트리플루오로-2-에틸)디벤조티오페늄 트리플레이트, S-(퍼플루오로부틸)디벤조티오페늄 트리플레이트 등을 포함한다.

제형은 성분 (c)로 표현되는 첨가제, 예컨대 광 흡수제, 염료, 유기 카르복실산, 측량 첨가제, 안정화 첨가제, 저분자량 화합물, 가소성 첨가제, 점착 조촉매, 계면 활성제, 가교제 (예를 들면, 테트라메톡시메틸 글리콜우릴, 메틸프로필테트라메톡시메틸 글리콜우릴, 테트라(에톡시메틸)글리콜우릴, 테트라(n-프로폭시메틸)글리콜우릴, 테트라(i-프로폭시메틸)글리콜우릴, 테트라(n-부톡시메틸)글리콜우릴 및 테트라(t-부톡시메틸)글리콜우릴 N,N'-디메틸 우레아, 벤조우레아, 디시안디아미드, 포름구아나민, 아세토구아나민, 아멜린, 2-클로로-4,6-디아미노-1,3,5-트리아진, 6-메틸-2,4-디아미노,1,3,5-트리아진, 3,5-디아미노트리아졸, 트리아미노피리미딘, 2-머캅토-4,6-디아미노-피리미딘, 3,4,6-트리스(에틸아미노)-1,3,5-트리아진, 트리스(알콕시카르보닐아미노)트리아진, 테트라메톡시메틸우레아 테트라히드록시메틸글리콜우릴 및 메틸페닐테트라메톡시메틸 글리콜우릴; 디알킬올 치환된 알킬 페놀 등) 등을 함유할 수 있다. 사용되고 첨가된 첨가제 (c)의 형태 및 양은 사용된 레지스트의 형태 및 소정의 특성에 따라 결정된다. 첨가제 (c)의 용도, 형태 및 양은 공지된 기술의 범위 안에 있는 것이 바람직하다.

성분 (d)는 복사 민감 베이스 또는 표준 비-복사 민감 베이스이다. 비록 성분 (d)는 레지스트 제형의 작업에 임의적이지만, 배합물에 첨가는 얻어진 패턴의 임계 치수 조절에 바람직하다. 노광과 노광후 베이킹 간의 간격을 연장하면 특히 베이스 화합물의 사용은 얻어진 패턴의 특성, 예를 들면 선 폭을 잘 조절할 수 있다. 더하여, 명확한 대비 향상이 관찰될 수 있다. 특히 성분 (d)로서 적절한 효과적인 복사 민감 베이스 화합물은 예를 들면, 트리페닐설포늄 히드록사이드, 트리페닐설포늄 아세테이트, 트리페닐설포늄 페놀레이트, 트리스-(4-메틸페닐)설포늄 히드록사이드, 트리스-(4-메틸페닐)설포늄 아세테이트, 트리스-(4-메틸페닐)설포늄 페놀레이트, 디페닐리도늄 히드록사이드, 디페닐리도늄 아세테이트, 디페닐리도늄 페놀레이트, 비스-(4-tert-부틸페닐)아이오도늄 히드록사이드, 비스-(4-tert-부틸페닐)아이오도늄 아세테이트, 비스-(4-tert-부틸페닐)아이오도늄 페놀레이트 등을 포함한다.

성분 (d)로서 특히 유용한 일반적 베이스 화합물은 예를 들면, (i) 암모늄 염, 예컨대 테트라메틸암모늄 히드록사이드, 테트라부틸암모늄 히드록사이드; (ii) 아민, 예컨대 n-헥실아민, 트리도데실아민, 트리에탄올아민, 아닐린, 디메틸아닐린, 디페닐아민, 트리페닐아민, 디아조비시클로 옥탄, 디아조비시클로 운데칸; 또는 (iii) 염기성 이종 환식 화합물, 예컨대 3-페닐피리딘, 4-페닐피리딘, 루티딘, 2,6-디-tert-부틸피리딘 등을 포함한다.

성분 (d)의 양은 성분 (b)의 양 및 광산 발생 능력에 의해 결정되며 성분 (b)의 약 5 ~ 약 95 ㏖%로 다양하다. 성분 (d)의 양은 화합물 (b)에 대하여 약 5 ~ 약 60 ㏖% 사이가 가장 바람직하다. 이 성분 (d)는 또한 2 이상의 베이스 화합물의 혼합물일 수 있다.

성분 (e)로 표시된 용매는 성분 (a), (b), (c) 및 (d)에 용해되며 레지스트 물질을 제한하지 않는 한에서 사용할 수 있다. 성분 (a), (b), (c) 및 (d)의 총 고체 함량은 약 1 ~ 약 60 중량% 범위일 수 있다.

용매의 예로는 글리콜 에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 글리콜 에테르 아세테이트, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에스테르, 예컨대 에틸 락테이트, 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 또는 시클로헵타논, 락톤, 예컨대 γ-발레로락톤을 포함하며, 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌이 덜 바람직하다. 어떤 경우, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디옥산 등을 사용하기도 한다. 이 용매는 단독 또는 2 이상의 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.

본 발명은 또한 본 발명의 감광성 조성물을 사용한 패턴 형성 방법을 제시한다. 우선, 본 발명의 조성물을 회전 코팅, 분사 코팅, 침지 코팅 또는 당업자에게 공지된 기타 방법에 의해 소정 기판의 표면에 코팅한다. 그 후, 코팅된 층을 약 200℃ 또는 미만, 바람직하게는 약 70 ~ 약 120℃로 선 베이킹 (화학선 복사에 노출되기 이전)하여 레지스트 필름을 형성한다. 이 경우에 사용된 기판은 예를 들면, 실리콘 웨이퍼일 수 있으며; 실리콘 웨이퍼는 다양한 종류의 절연 필름, 전극 또는 상호연결 배선; 블랭크 마스크; 등에 제공된다.

그 후, 레지스트 필름은 화학선 복사에 의한 소정 마스크 패턴 또는, 화학선 복사에 의한 직접 스캔을 통해 조사하고, 레지스트 필름의 노광을 수행하였다.

패턴-노광된 레지스트 필름을 가열 판 또는 오븐의 가열 또는 적외선 조사에 의해 일반적으로 약 50 ~ 약 180℃, 바람직하게는 약 60 ~ 약 120℃의 범위 내의 온도에서 열처리 (후 노광 베이킹)를 수행하였다. 레지스트 필름의 노광 부분에서 이런 열처리에 따라, 산은 촉매로서 노광 작용에 의해 발생되며 산에 의해 분해되는 치환체를 가진 화합물과의 반응이 가능하다. 이 경우, 열처리 온도가 약 50℃ 미만인 경우, 광-산 발생기에 의해 발생되는 산과 산에 의해 분해되는 치환체를 가진 화합물 사이의 반응의 충분한 원인이 되기 어렵다. 반면, 온도가 약 180℃를 초과하는 경우, 과량의 분해 또는 경화는 레지스트 필름의 노광 부분과 비노광 부분에 걸쳐 발생한다.

이렇듯, 산에 의해 분해되는 치환체를 가진 화합물에 관해서는, 치환체는 분해되어 알칼리-용해성을 나타낸다. 때때로, 노광 후 베이킹에 의해 얻어지는 동일한 효과를 충분히 긴 시간 동안 실온에서 방치하여 얻을 수 있다.

그 후, 레지스트 필름은 베이킹 후 침지 방법, 분사 방법 또는 퍼들 방법을 사용한 제조에 의해 현상 처리하고, 포지티브 레지스트의 경우에 레지스트 필름의 노광 부분을 선택적으로 용해 및 제거하고 네가티브 레지스트의 경우에 레지스트 필름의 비노광 부분을 선택적으로 용해 및 제거하여 소정의 패턴을 얻는다. 알칼리 용액은 현상제로서 이 경우에 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 알칼리 용액의 예로는 무기 알칼리 용액, 예컨대 수산화 나트륨, 탄산 나트륨, 규산 나트륨 및 메타 규산나트륨 수용액; 유기 알칼리 용액, 예컨대 테트라메틸암모늄 히드록사이드 및 트리메틸히드록시에틸암모늄 히드록사이

드 수용액; 및 여기에 알콜 및 계면 활성제 첨가에 의해 얻어진 것이 있다. 이 알칼리 용액은 일반적으로 비 노광 부분으로부터 광 노광 부분의 용출 속도가 매우 다르다는 점에서 15 중량% 또는 미만의 농도에서 사용된다. 현상된 기판 및 레지스트 필름 (레지스트 패턴)은 임의로 물을 사용한 헹굼 처리 및 건조를 수행한다..

실시예

실시예 1

S-(트리플루오로메틸)디벤조티오페늄 노나플루오로부탄설포네이트의 합성

현탁액은 Erlenmeyer 플라스크 안에 5 ㎖의 에틸 아세테이트 중의 S-(트리플루오로메틸)디벤조티오페늄 테트라플루오로보레이트 (2.0 g , 5.88 ㎜ol)를 제조하였다. 이 현탁액에 10 ㎖의 증류된 물 중의 3.978 g의 노나플레이트 칼륨 현탁액을 첨가하였다. 혼합물을 2 일 동안 자석 교반 막대로 빠르게 교반하였다. 이후, 2 가지 상의 혼합물을 20 ㎖의 에틸 아세테이트에 희석하고, 여과하여 과량의 노나플레이트 칼륨을 제거하였다. 수성층을 에틸 아세테이트로부터 제거하고 후자를 분별 깔대기에서 20 ㎖ 분액의 증류된 물을 사용하여 5 번 세척하였다. 세척된 에틸 아세테이트 용매는 회전 증발기에서 대부분의 용매를 제거하고 추가로 밤새 진공 오분에서 건조하여 잔여 물을 제거하였다. 건조된 잔여물을 헥산과 에틸 아세테이트의 혼합물에서 3 번 재결정하였다. 이 방법에서 2.67 g의 순수한 S-(트리플루오로메틸)디벤조티오페늄 노나플루오로부탄설포네이트를 회수하여 (91% 수율) 원소 분석에 의해 측정하였다 (이론치: C:36.97, H:1.46, F:41.27, S:11.10 실측치: C:36.77, H:1.44, F:41.46, S:11.44; 붕소 분석 <0.01%).

실시예 2

포지티브 i-선 레지스트 배합물:

하기 중량%의 레지스트 성분을 PGMEA에 용해시켜 웨이퍼 상에 스핀 코팅된 10 ㎛ 두께 필름을 제작하기에 적절한 36.48% 고체의 레지스트 용액을 제조하였다.

중합체: PHS 602020[1] 95.764%

실시예 1의 PAG 1.957%

염기 : 1) 트리도데실아민 0.1164%

2) 트리에탄올아민 0.1354%

점착 조촉매: 낮은 Tg 수지 2.03%

계면 활성제[2] 0.02%

[1] 중합체는 60% 히드록시스티렌, 20% 스티렌 및 20% t-부틸아크릴레이트의 ter-중합체이다 (텍사스 듀폰 일렉트로닉 폴리머).

[2] 예로는 플루오로계면 활성제이다 (디안니폰 잉크의 Megaface R8)

과정 및 결과:

웨이퍼를 실시예 2의 배합물을 가지고 스핀 코팅하였다. 코팅된 웨이퍼를 120℃에서 2 분 동안 베이킹하고, 패턴된 i-선 복사에 노광하고, 후 노광은 110℃에서 60 초 동안 베이킹하고 MIF-300 현상제 (클라리언트 코포레이션)에서 60 초 동안 현상하였다. 레지스트를 고 영상비, 수직 측벽 프로파일 및 날카로운 에지를 가진 3 ㎛ 형태로 분해하였다. 레지스트의 광속도는 60 mJ/cm^{2}이다.

실시예 3

네가티브 레지스트 배합물:

하기 중량%의 레지스트 성분을 PGMEA에 용해시켜 웨이퍼 상에 스핀 코팅된 2 ㎛ 두께 필름을 제작하기에 적절한 30% 고체의 레지스트 용액을 제조하였다.

m-크레졸 노볼락 수지 76.53%

실시예 1의 PAG 3.04%

가교제 : 1) 분말 잉크 17.80%

2) DML-POP[3] 2.40%

염기 : 트리에탄올아민 0.227%

[3] DML-POP는 디메올-알킬 치환된 페놀이다 (혼슈 케미칼 코.).

과정 및 결과:

웨이퍼를 실시예 3의 제형을 가지고 스핀 코팅하였다. 코팅된 웨이퍼를 110℃에서 60 초 동안 베이킹하고, 패턴된 i-선 복사에 노광하고, 후 노광은 110℃에서 60 초 동안 베이킹하고, MIF-300 현상제 (클라리언트 코포레이션)에서 120 초 동안 현상하였다. 레지스트를 70 mJ/cm^{2}에서 경사가 있는 측벽 프로파일을 가진 1 ㎛ 형태로 분해하였다.

실시예 4

네가티브 레지스트 배합물:

하기 중량%의 레지스트 성분을 PGMEA에 용해시켜 웨이퍼 상에 스핀 코팅된 2 ㎛ 두께 필름을 제작하기에 적절한 30% 고체의 레지스트 용액을 제조하였다.

Shonol CKS-670 수지[4] 75.6%

실시예 1의 PAG 5.00%

가교제 : 1) Powderlink 18.90%

계면 활성제 0.065%

염기 0.397%

[4] 일본의 쇼와 하이폴리머의 페놀성 수지.

과정 및 결과:

웨이퍼를 실시예 4의 배합물을 가지고 코팅하였다. 코팅된 웨이퍼를 110℃에서 60 초 동안 베이킹하고, 패턴된 i-선 복사에 노광하고, 후 노광은 110℃에서 60 초 동안 베이킹하고, MIF-300 현상제 (클라리언트 코포레이션)에서 120 초 동안 현상하였다. 레지스트를 70 mJ/cm^{2}에서 경사가 있는 측벽 프로파일을 가진 1 ㎛ 형태로 분해하였다.

본 발명의 상기한 명세서는 본 발명을 도시하고 기술한다. 더하여, 명세서는 상기에 본 발명의 바람직한 구체예를 보여 주고 기술하며, 본 발명은 다양한 기타 조합, 개질, 및 환경에 사용할 수 있고 상기 표현된 본 발명의 목적 범위 안에서 변경 또는 개질이 가능하다고 이해되며, 교습 및/또는 기술 또는 관련 기술 지식에 적합하다. 상기 기술된 구체예는 발명의 실행

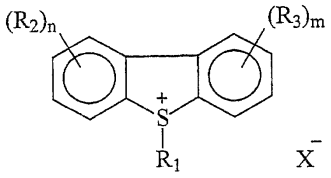
에서 알려진 최상의 방법을 설명하고 이런 경우, 또는 다른, 구체예에서 본 발명이 사용되는 분야에서 타 업자가 사용가능하며 본 발명의 적용 및 용도에 의해 요구된 다양한 개질이 가능하다. 따라서, 본 명세서는 여기에 개시된 형태로 발명을 한정하는 것은 아니다. 또한, 추가된 청구항은 대안적 구체예를 포함하는 것으로 해석할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 필름 형성 수지; (b) 하기 화학식 I의 화합물, (c) 임의의, 광학적, 물리적 및 필름 형성 특성 조절을 위한 첨가제; (d) 임의로, 베이스 또는 복사 민감 베이스; 및 (e) 성분 (a), (b), (c) 및 (d)를 용해시켜 맑은 용액을 형성하는 용매를 포함하는 i-선 (356 nm)에서 포토레지스트 층을 형성하기에 유용한 조성물:

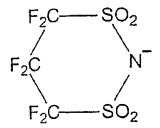
화학식 I

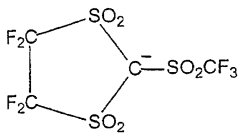


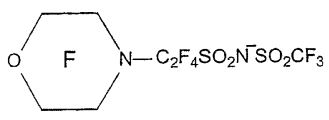
여기서, R_1은 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기 또는 C_{6-20} 아랄킬기이며, 상기 C_{1-20} 알킬기, C_{6-20} 아릴기 또는 C_{6-20} 아랄킬기는 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{1-8} 퍼플루오로알킬, C_{1-20} 알콕시, 시아노, 히드록실 또는 니트로에서 선택된 1 이상의 기로 치환 또는 비치환되고; R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소, C_{1-8} 알킬, C_{1-8} 퍼플루오로알킬, C_{1-8} 알콕시, 니트로, 할로겐, 카르복실, 히드록실 및 설페이트에서 선택되며; 각각의 m 및 n은 독립적으로 0 또는 양의 정수이며; X^-는 산의 비친핵성 음이온이다.

청구항 2.

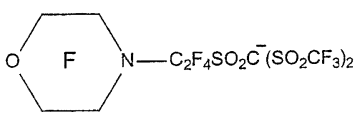
제1항에 있어서, X^-는 BF_4^-, $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $CHF_2SO_3^-$, $CCl_3SO_3^-$, $C_2F_5SO_3^-$, $C_2HF_4SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_2N^-$, $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$, $(C_2F_5SO_2)_3C^-$, $(C_4F_9SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2(C_2F_5SO_2)C^-$, $(C_4F_9SO_2)(C_2F_5SO_2)_2C^-$, $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$, $[(CF_3)_2NC_2F_4SO_2]_2N^-$, $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$, (3,5-비스$(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$, $C_6F_5SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$, $C_6F_5SO_2N^-SO_2CF_3$,







또는



인 것인 조성물.

청구항 3.

제2항에 있어서, R_1은 C_{1-20} 알킬기 또는 C_{6-20} 아릴기이고, 상기 C_{1-20} 알킬기 또는 C_{6-20} 아랄킬기는 할로겐 및 C_{1-8} 퍼플루오로알킬에서 선택된 1 이상의 기로 치환 또는 비치환되며, R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, R_1은 1 이상의 할로겐기로 치환된 C_{1-20} 알킬기인 것인 조성물.

청구항 5.

제3항에 있어서, R_1은 C_{6-20} 아릴기이고, 상기 C_{6-20} 아릴기는 C_{1-8} 퍼플루오로알킬에 의해 치환 또는 비치환되는 것인 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, (a) 필름 형성 수지는 산 불안정기로 개질된 노볼락 폴리히드록시스티렌계 수지, 폴리히드록시스티렌계 수지 및 노볼락에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 7.

(i) 기판상에 제1항에 의한 감광성 조성물을 주성분으로 함유하는 감광성 층을 형성하는 단계;

(ii) 화학적 복사에 감광성 층의 소정 영역을 선택적으로 노광시키는 단계;

(iii) 화학적 복사에 노광시킨 후 감광성 층에 베이킹 처리를 적용하는 단계; 및

(iv) 감광성 층의 소정 영역이 선택적으로 제거되도록 베이킹 처리 후 감광성 층을 현상하는 단계

를 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 8.

(i) 기판상에 제1항의 감광성 조성물을 코팅하고, 열에 의해 감광성 조성물을 건조한 후, 수지 층을 형성하는 단계;

(ii) 광 조사에 의한 패턴 노광에 상기 수지층의 소정 영역을 노광시키는 단계;

(iii) 패턴 노광 후 상기 수지 층의 열처리를 수행하는 단계; 및

(iv) 현상제 사용에 의해 열처리 후 상기 수지층을 현상하는 단계

를 포함하는 패턴 형성 방법.