

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
G03F 7/004
G03F 7/029
G03F 7/039

(45) 공고일자 2000년09월 15일
(11) 등록번호 10-0266276
(24) 등록일자 2000년06월22일

(21) 출원번호	10-1993-0015592	(65) 공개번호	특 1994-0004386
(22) 출원일자	1993년08월 12일	(43) 공개일자	1994년03월 15일
(30) 우선권 주장	92-221373 1992년08월20일	일본 (JP)	
(73) 특허권자	스미또모 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 고오사이 아끼오		
(72) 발명자	일본 오사까후 오사까시 쥬오꾸 기따하마 4쥬메 5방 33고 우에다유지 일본국오사까후이즈미시이께가미쥬171-26 다께야마나오끼 일본국오사까후셋쓰시쇼야2-2-43 우에끼히로미 일본국오사까후미시마군시마모또쥬와까야마다이1-3-3-401 구스모또다께히로 일본국효고켄다까라즈까시메후2-14-7 나까노유꼬 일본국오사까후이바라기시오이께2-29-7		
(74) 대리인	김양오, 송재련, 한규환		

심사관 : 김현숙

(54) 네가티브형 포토레지스트 조성물

요약

본 발명은 p-히드록시스티렌과 스티렌의 공중합을 통해 얻어지는 수지 A와 폴리(p-히드록시스티렌)의 수소화를 통해 얻어지는 수지 B의 혼합물을 함유하는 알칼리가용성 수지와; 가교결합제 및 광-유도 산 전구 물질로 이루어지는 네가티브형 포토레지스트 조성물을 제공한다.

본 발명의 네가티브형 포토레지스트 조성물은 해상도, 감도, 막 두께 보존율, 형상, 내열성 등과 같은 여러 특성이 우수하고, 정재파효과가 작은 원자외선(특히 KrF 엑시머 레이저)리도그래피에 사용하기 적합하다.

명세서

[발명의 명칭]

네가티브형 포토레지스트 조성물

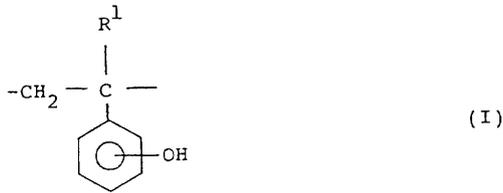
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 반도체 제조에 있어서 패턴-형성 재료로 사용할 수 있는 레지스트 조성물, 더욱 상세하게는 엑시머 레이저를 포함한 원자외선을 사용한 리도그래피에 사용하기 적합한 네가티브형 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

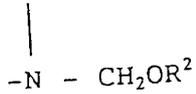
최근, 집적회로의 집적수준의 향상으로 미크론이하의 패턴 형성이 요구되고 있다. 특히, 광원으로 엑시머 레이저를 사용한 엑시머 레이저 리도그래피는 64및 256 메가디램의 생산을 가능케 했다. 이러한 광원을 대체한 결과로서, 현재까지 요구되었던 특성인 내열성, 막두께 보존율등 이외에, 레지스트에 다음과 같은 특성이 요구된다:

- (1) 상기한 광원에 대한 고감도
- (2) 고해상도
- (3) 양호한 형상
- (4) 작은 정재파효과

현재까지의 네가티브형 포토레지스트 조성물은 상술한 관점에서 볼때 만족할만한 수준이라고는 할 수 없다. 예를 들어, 일본국 특허출원 공개 평성 1-293339호 공보에는 하기 일반식(1):



(상기식에서, R¹은 수소원자 또는 1~5개의 탄소원자를 갖는 알킬기이다)로 표시되는 기를 함유하는 중합체, 하기 일반식:



(상기식에서, R²는 수소원자 또는 1~5개의 탄소원자를 갖는 알킬기이다)로 표시되는 기를 함유하는 가교결합제, 및 술폰산 에스테르기를 함유하는 광-유도 산 전구물질로 이루어진 포토레지스트 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 경우에는, 패턴의 형상이 불량해지거나 또는 막 두께 보존능력이 낮아, 0.4 μ m이하의 패턴은 충분히 해상할 수 없다.

본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명에 의하면, 해상도, 감도, 내열성, 형상, 막 두께 보존율등과 같은 특성이 우수하고, 정재파 효과가 작으며, 원자외선 리도그래피, 특히 KrF 엑시머 레이저 리도그래피에 사용하기 적합한 네가티브형 포토레지스트 조성물을 제공함으로써, 상기 문제점을 해결할 수 있다.

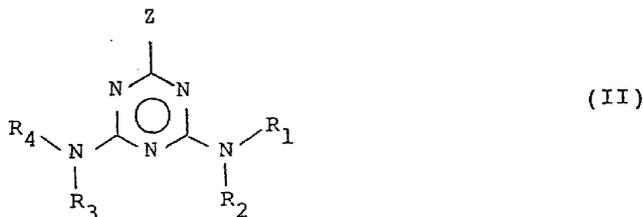
본 발명은 p-히드록시스티렌과 스티렌의 공중합으로 얻을 수 있는 수지 A와 폴리(p-히드록시스티렌)의 수소화로 얻을 수 있는 수지 B의 혼합물을 함유하는 알칼리-가용성 수지와; 가교결합제 및 광-유도 산 전구물질로 이루어진 네가티브형 포토레지스트 조성물을 제공한다.

상기 수지 A는 p-히드록시스티렌과 스티렌의 라디칼 공중합 또는 이온 공중합에 의해 용이하게 제조할 수 있다. p-히드록시스티렌과 스티렌의 공중합 몰비는 통상 약 50/50 내지 약 95/5이고, 바람직하게는 약 70/30 내지 약 85/15이다. 만일, p-히드록시스티렌의 비율이 상기한 범위보다 작을 경우에는 레지스트액 제조시 공중합체가 용매중에 용해되기가 어렵게 되거나, 현상시 수용성 알칼리 용액에 용해되기가 어렵게 된다. 반면에, p-히드록시스티렌의 비율이 상기한 범위보다 클 경우에는 공중합체가 수용성 알칼리 용액에 너무 용이하게 용해되기 때문에, 그로 인해 미세패턴을 형성할 수 없게 된다. 수지 A의 중량평균분자량은 약 1,000 내지 약 5,000이고, 바람직하게는 약 2,500 내지 약 4,000이다.

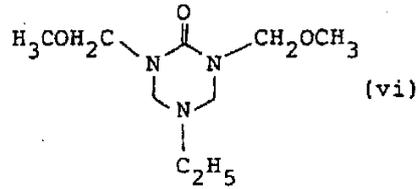
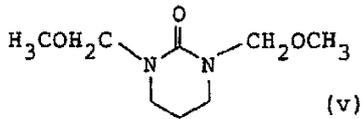
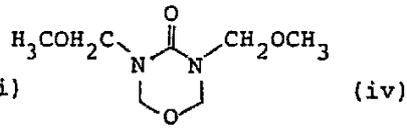
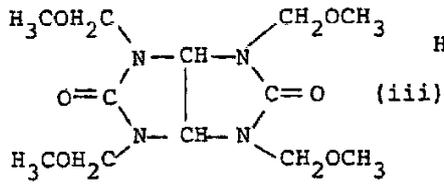
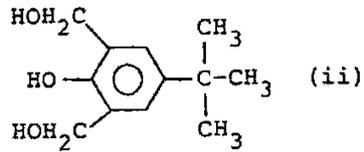
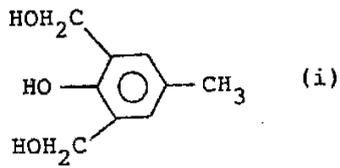
폴리(p-히드록시스티렌)과 수지 B는 시판품으로 간단하게 입수할 수 있다. 수지 B는 폴리(p-히드록시스티렌)을 통상의 방법으로 수소화시켜 용이하게 제조할 수 있다.

수지 A와 수지 B의 혼합비는 통상 약 99/1 내지 약 10/90이고, 바람직하게는 약 70/30 내지 약 40/60이다.

본 발명에 사용할 수 있는 가교결합제로는 하기 일반식(II);

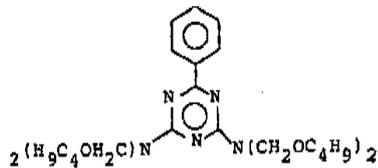
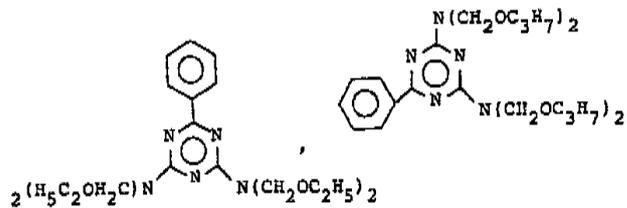
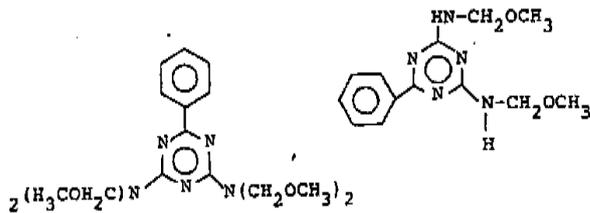
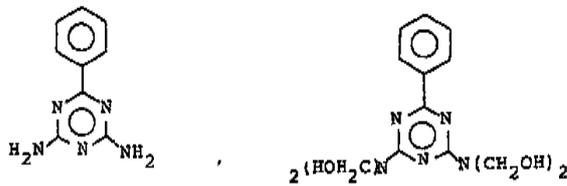
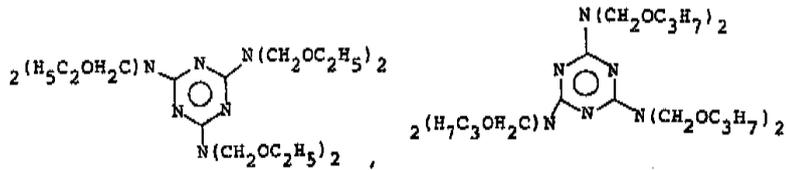
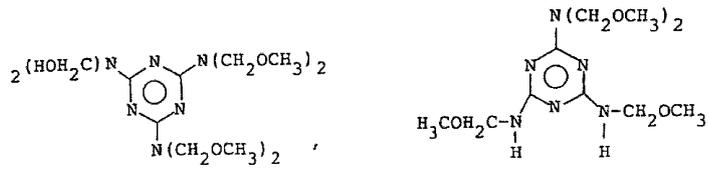
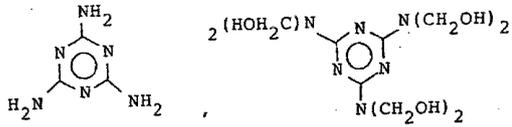


(상기식에서, Z는 -NRR' 또는 페닐기이고, R, R' 및 R₁~R₄는 각기 독립하여 수소원자, -CH₂OH 또는 -CH₂ORa(여기에서, Ra는 알킬기임)이다)로 표시되는 화합물; 또는 하기 식으로 표시되는 화합물들을 예로 들 수 있다.

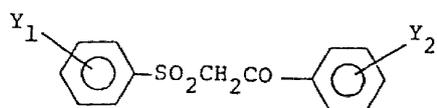


이들 화합물중에서, 일반식(II)로 표시되는 화합물이 가장 바람직하다. Ra로 표시되는 알킬기로는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸 등이 바람직하고, 특히 메틸 및 에틸이 더욱 바람직하다. 일반식(II)로 표시되는 화합물 중에서, 멜라민 및 벤조구아나민은 시판품으로 간단하게 입수할 수 있다. 이의 메틸을 유도체는 멜라민 또는 벤조구아나민을 포르말린과 축합시켜 얻을 수 있고, 이의 메틸을 에테르유도체는 이의 메틸을 유도체를 여러 알코올과 공지된 방법으로 반응시켜 얻을 수 있다. 상기한 화합물 중에서, (i) 및 (ii)는 상응하는 페놀화합물과 포름알데히드를 염기성 조건하에서 반응시켜 제조할 수 있고, (iii) 내지 (vi)는 일본국 특허출원 공개 평성 1-293339호 공보에 기재된 공지의 화합물이다.

일반식(II)로 표시되는 화합물의 예는 다음과 같다:



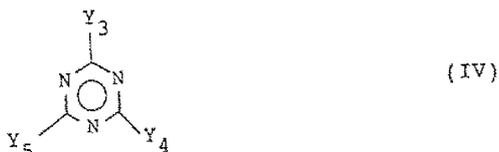
본 발명에 사용할 수 있는 광-유도 산 전구물질의 예로는 하기 일반식(III):



(III)

(상기식에서, Y₁ 및 Y₂는 각기 독립하여 수소원자, 알킬기, 알켄일기, 또는 알콕시기이다)로 표시되는 화합물;

하기 일반식(IV):



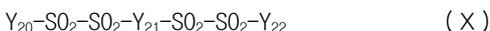
(상기식에서, Y₃, Y₄ 및 Y₅는 각기 임의로 치환된 알킬, 알켄일, 아릴, 아르알킬, 피페리디노, -N(Y₆)(Y₇), -OY₈ 또는 -SY₉(여기에서, Y₆ 내지 Y₉는 각기 독립하여 수소원자 또는 임의로 치환된 알킬 또는 아릴기임) 이고, 단, Y₃, Y₄ 및 Y₅중의 적어도 하나는 모노-, 디- 또는 트리-할로겐 치환 알킬기이다)로 표시되는 화합물;

하기 일반식(V):



(상기식에서, Y₁₈ 및 Y₁₉는 각기 임의로 치환된 아릴, 아르알킬, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클일기이고, 단, Y₁₈ 및 Y₁₉중의 적어도 하나는 임의로 치환된 아릴, 아르알킬 또는 헤테로 시클일기이다)로 표시되는 화합물;

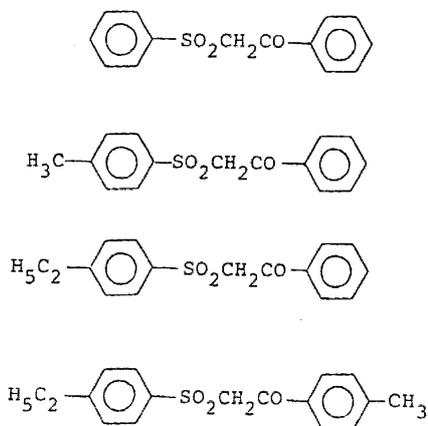
하기 일반식(VI):



(상기식에서, Y₂₀ 및 Y₂₂는 각기 독립하여 임의로 치환된 아릴, 아르알킬, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클일기이고, Y₂₁은 임의로 치환된 아릴기이다)로 표시되는 화합물; 및 트리플루오로메탄술폰산 에스테르 등을 들 수 있다.

일반식(VII)에서, Y₁ 및 Y₂로 표시되는 알킬 및 알콕시기의 예로는 1~5개의 탄소원자를 갖는 직쇄 및 측쇄 알킬 및 알콕시기를 들 수 있고, 이들 중에서 메틸, 메톡시, 에틸, 에톡시 등이 특히 바람직하다. Y₁ 및 Y₂로 표시되는 알켄일기의 바람직한 예로는 2~6개의 탄소원자를 갖는 알켄일기를 들 수 있다.

일반식(VII)으로 표시되는 화합물의 예는 다음과 같다.



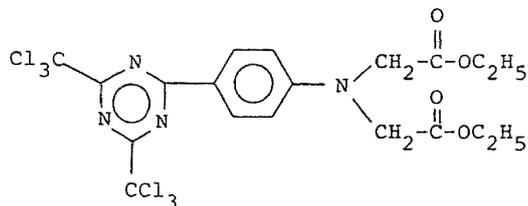
일반식(VII)으로 표시되는 화합물은 예를 들어 술폰산 나트륨 또는 이의 유도체와 브롬화 아세트페논 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다.

일반식(VIII)에서, Y₃ 내지 Y₅로 표시되는 알킬기의 예로는 1~7개의 탄소원자를 갖는 직쇄 및 측쇄의 알킬기를 들 수 있고, 이들 중에서도 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸 등이 특히 바람직하다. 알킬기상에 존재하는 바람직한 치환기로는 할로겐 원자 등을 예로 들 수 있다. Y₃ 내지 Y₅로 표시되는 알켄일기의 바람직한 예로는 2~7개의 탄소원자를 갖는 직쇄 및 측쇄의 알켄일기를 들 수 있다. 알켄일기상에 존재하는 바람직한 치환기로는 페닐, 나프틸 등과 같은 아릴기 및 벤족사졸일, 벤조티아졸일 등과 같은 헤테로시클일기를 예로 들 수 있다. 또한 이들 아릴기와 헤테로시클일기는 할로겐원자, 1~7개의 탄소원자를 갖는 알콕시기, 아세틸기, 니트로기 등에 의해 치환될 수 있다. Y₃ 내지 Y₅로 표시되는 아릴기의 바람직한 예에는 페닐, 나프틸 등도 포함된다. 아릴기상에 존재하는 바람직한 치환기로는 1~7개의 탄소원자를 갖는 알킬 및 알콕시기, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기 및 1~7개의 탄소원자를 갖는 디알킬아미노기(예를 들어, 디메틸아미노, 디에틸아미노 등)를 예로 들 수 있다. 아르알킬기의 바람직한 예로는 7~10개의 탄소원자를 갖는 페닐알킬기를 들 수 있다. 상기 페닐알킬기의 페닐부분상에 존재하는 바람직한 치환기로는 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등을 예로 들 수 있다. Y₆ 내지 Y₉로 표시되는 임의로 치환된 알킬기의 바람직한 예로는 1~6개의 탄소원자를 갖는 직쇄 및 측쇄 알킬기를 들 수 있고, 이들 중에서도 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸 등이 더욱

바람직하다. Y_6 내지 Y_9 으로 표시되는 임의로 치환된 아릴기의 바람직한 예로는 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있고, 이들 중에서 페닐기가 더욱 바람직하다.

일반식(IV)로 표시되는 화합물은 예를 들어 염산존재하에서 브롬화알루미늄과 상응하는 니트릴 화합물을 반응시키거나, 또는 상응하는 이미드염 화합물(참고, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969); US Patent No. 3,987,037; 또는 F. C. Schaefer et. al, J. Org. Chem. 29, 1527(1964))을 사용하여 제조할 수 있다.

일반식(IV)로 표시되는 화합물의 예로는 상기 문헌에 기재된 화합물, 영국 특허 제1,388,492호 및 일본국 특허 공개 소화 53-133428호 공보에 개시된 화합물 및 일본국 특허 공개 소화 63-153542호 공보에 개시된 하기식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



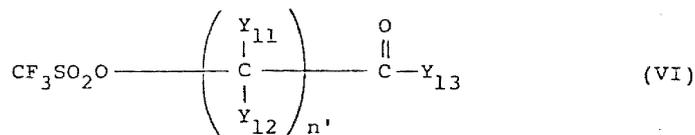
이들 화합물중에서, 2, 4, 6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐-4, 6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2, 4, 6-트리스(디브로모프로필)-s-트리아진, 2-(p-아세틸페닐)-4, 6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-클로로페닐)-4, 6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4, 6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등이 바람직하다.

트리플루오로메탄술폰산 에스테르의 예로는 하기 일반식(V):



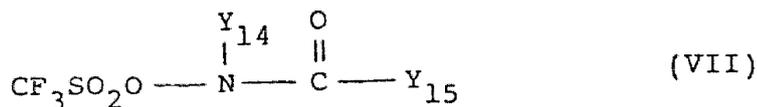
(상기식에서, Y_{10} 은 임의로 치환된 아릴기이고, n 은 0 또는 1이다)로 표시되는 화합물;

하기 일반식(VI):



(상기식에서, Y_{11} 및 Y_{12} 는 각기 독립하여 수소원자 또는 임의로 치환된 알킬, 알콕시 또는 아릴기이고, Y_{13} 은 임의로 치환된 아릴기이며, n' 은 1 또는 2이다)으로 표시되는 화합물;

하기 일반식(VII):



(상기식에서, Y_{14} 는 임의로 치환된 알킬기이고, Y_{15} 는 임의로 치환된 아릴기이다)로 표시되는 화합물; 및

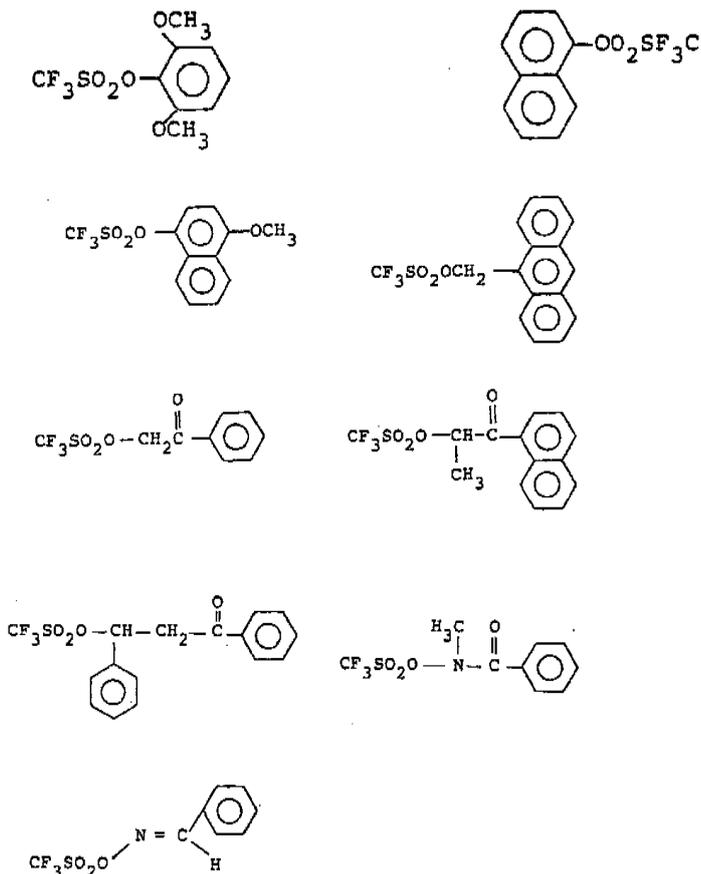
하기 일반식(VIII):



(상기식에서, Y_{16} 은 수소원자 또는 임의로 치환된 알킬 또는 아릴기이고, Y_{17} 은 임의로 치환된 아릴기이다)

로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

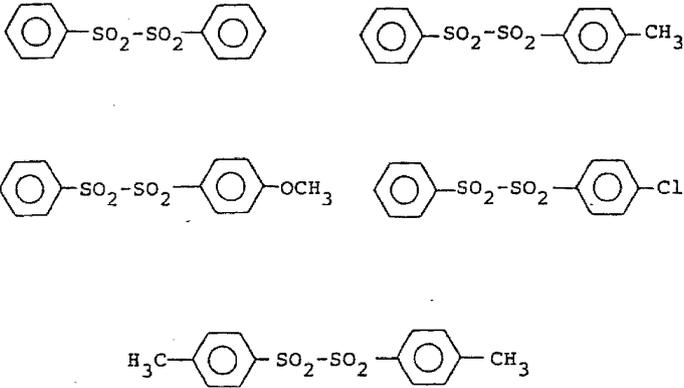
상기 일반식(V) 및 (VI)으로 표시되는 화합물들은 피리딘등과 같은 염기 존재하에 상응하는 알코올 또는 페놀과 염화 트리플루오로메탄술폰산 등의 반응으로 제조할 수 있다. 상기 일반식(VII)로 표시되는 화합물은 알칼리 존재하에 상응하는 산 아미드를 브롬화시킨 다음, 이 브롬화물을 약산성 조건하에서 트리플루오로메탄술폰산 나트륨등과 반응시켜 제조할 수 있다. 상기 일반식(VIII)로 표시되는 화합물은 상응하는 카르보닐 화합물을 히드록실아민과 반응시킨 다음, 이 옥심 생성물을 저온에서 트리플루오로메탄술폰산 무수물과 반응시켜 제조할 수 있다. 트리플루오로메탄술폰산 에스테르의 바람직한 예는 다음과 같다:



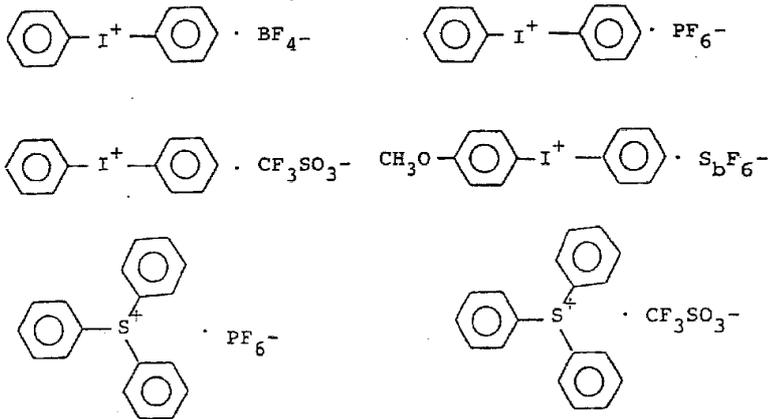
상기 일반식 (IX) 및 (X)에서, Y_{18} , Y_{19} , Y_{20} 및 Y_{22} 로 표시되는 아릴기의 바람직한 예로는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸 등을 들 수 있다. Y_{18} , Y_{19} , Y_{20} 및 Y_{22} 로 표시되는 아르알킬기의 바람직한 예로는 벤질, 페네틸, 나프틸메틸, 나프틸에틸 등을 들 수 있다. 이들 기상에 존재하는 치환기로는 니트로기, 할로겐원자, 저급 알킬, 알켄일 또는 알콕시기, 비스(저급알킬)아미노기, (저급알킬)카르보닐아미노기, 아릴 카르보닐아미노기 등을 들 수 있다. Y_{18} , Y_{19} , Y_{20} 및 Y_{22} 로 표시되는 알킬기의 바람직한 예로는 1~8개의 탄소원자를 갖는 직쇄 및 측쇄 알킬기를 들 수 있다. Y_{18} , Y_{19} , Y_{20} 및 Y_{22} 로 표시되는 시클로알킬기의 바람직한 예로는 5~8개의 탄소원자를 갖는 시클로알킬기를 들 수 있다. 이들 기상에 존재하는 치환기로는 할로겐원자 등을 들 수 있다. 헤테로시클일기의 바람직한 예로는 퀴놀일기 등과 같이 방향족 특성을 나타내는 모노시클일 및 비시클일헤테로시클일기를 들 수 있다.

Y_{21} 로 표시되는 아릴기의 바람직한 예로는 페닐, 비페닐, 1-나프틸, 2-나프틸 등을 들 수 있다. 이들 기상에 존재하는 치환기로는 니트로기, 할로겐 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기 등을 들 수 있다. 일반식 (IX)로 표시되는 디술포 화합물 및 일반식 (X)로 표시되는 화합물은 공지 문헌(일본국 특허출원 공개 평성 1-284554호 공보; Journal of Organic Chemistry, 31, 3418-3419(1966); Journal of Organic Chemical Society, 93, 1524-1527(1908); Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 49, 2593-2594(1916)등)에 개시된 방법, 즉, 황산 수용액중의 황산 코발트(III)을 사용하여 술포산으로부터 이들 화합물을 제조하는 방법, 크산토겐산 에틸을 사용하여 염화술포닐로부터 이들 화합물을 제조하는 방법, 염기성 조건하에서 술포산과 염화술포닐을 반응시켜 이들 화합물을 제조하는 방법, 히드라진을 염화 술포닐과 반응시켜 1, 2-디술포닐히드라진을 형성한 다음, 이를 진한 질산으로 산화시켜 이들 화합물을 제조하는 방법등에 따라 제조할 수 있다.

일반식 (IX)로 표시되는 디술포 화합물 및 일반식 (X)로 표시되는 화합물 중에서, 바람직한 예는 다음과 같다:



광-유도 산 전구물질의 다른 예로는 하기식으로 표시되는 오늄염류를 들 수 있다.



상기 광-유도 산 전구물질은 단독 혹은 2종이상의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

본 발명의 네가티브형 포토레지스트 조성물 중에서, 각 성분은 알칼리 가용성 수지가 20 내지 90중량%(바람직하게는 40 내지 80중량%); 가교결합제가 5 내지 50중량%(바람직하게는 5 내지 20중량%); 광-유도 산 전구물질이 0.1 내지 20중량%(바람직하게는 1 내지 20중량%)의 양으로 사용될 수 있다. 필요에 따라서는, 본 발명의 네가티브형 포토레지스트 조성물은 감광제, 염료 등을 함유할 수도 있다.

일반적으로, 네가티브형 포토레지스트액은 알칼리-가용성 수지, 가교결합제, 광-유도 산 전구물질 등을 용매중에서 혼합하여 제조할 수 있다. 이들 성분들은 생성된 네가티브형 레지스트용액의 1 내지 50중량%의 양으로 사용된다. 바람직한 용매로는 적당한 건조속도로 증발되어 균일하고 평활한 코팅막을 제공하는 것이어야 한다. 이러한 용매의 예로는 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 아세트산 부틸, 메틸 이소부틸 케톤, 크실렌, 락트산 에틸, 피루브산 에틸, 2-헥산온 등을 들 수 있다.

이들 용매는 단독 혹은 2종이상의 혼합용매 형태로 사용된다. 다음에 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예에서, 모든 부는 중량부를 의미한다.

[실시예 1]

디에틸렌글리콜 디메틸 에테르 50부를 수지 A[LYNCUR CST-70, 마루젠 세끼유가가구 사제, 중량평균분자량 2,000, 코폴리머중에서 p-히드록시스티렌/스티렌의 몰비 70/30] 9.33부, 수지 B[MARUKA LYNCUR-C, 마루젠 세끼유 가가구사제, 중량 평균분자량 5,200] 4부, 헥사메틸올멜라민 헥사메틸 에테르 1부 및 광-유도 산 전구물질인 트리스(2, 3-디브로모프로필)-1, 3, 5-트리아진(도꼬 가세이 고교사제 시약)3부와 혼합하였다. 생성된 혼합물을, 공극 크기가 0.2 μ m인 테트라플루오로에틸렌 여과기를 통해 여과시켜 레지스트 액을 얻었다. 통상의 방법으로 린스한 실리콘 웨이퍼상에 회전도포기를 사용하여 레지스트액으로 도포하여 두께가 0.7 μ m인 레지스트막을 형성하였다. 이어서, 실리콘 웨이퍼를 100 $^{\circ}$ C의 오븐내에서 1분간 예비-베이킹한 후, 웨이퍼상의 도포막을 노광파장이 248nm인 KrF 엑스머레이저 스테퍼(니콘사제, NSR 1755EX NA=0.45)를 사용하여 노광시켰다. 노광시킨 후, 상기 웨이퍼를 100 $^{\circ}$ C의 핫플레이트상에서 1분간 가열시켜 노광부위의 가교결합반응을 진행시켰다. 이어서, 상기 웨이퍼를 2%(중량) 수산화 테트라메틸암모늄 수용액으로 현상시켜 네가티브형 패턴을 얻었다.

전자 현미경을 사용하여 관찰한 결과, 0.25 μ m의 미세패턴이 양호한 형상으로 해상되는 것을 확인하였다. 노광량(유효감도)은 40mJ/cm²이었다.

[실시예 2]

광-유도 산 전구물질을 디페닐 디술폰으로 대체하는 점을 제외하고는 실시예 1을 반복 실시하여 네가티브형 패턴을 얻었다. 0.25 μm 의 미세패턴이 양호한 형상으로 해상되었고, 노광량(유효감도)은 20mJ/cm²이었다.

[실시예 3]

노광시킨 후, 웨이퍼를 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 핫 플레이트상에서 가열시키는 점을 제외하고는 실시예 1을 반복 실시하여 네가티브형 패턴을 얻었다. 0.25 μm 의 미세 패턴이 양호한 형상으로 해상되었고, 노광량(유효감도)은 15mJ/cm²이었다.

[실시예 4]

수지를 LYNCUR CST-50(마루젠 세끼유 가가꾸사제, 중량 평균 분자량 3,600, 코폴리머 중에서 p-히드록시스티렌/스티렌의 몰비, 50/50임)로 대체하는 점을 제외하고는 실시예 1을 반복 실시하여 네가티브형 패턴을 얻었다. 0.25 μm 의 미세패턴이 양호한 형상으로 해상되었고, 노광량(유효감도)은 60mJ/cm²이었다.

[비교예 1]

수지 A와 수지 B의 혼합물을 폴리(p-히드록시스티렌)(MARUKA LYNCUR M, 마루젠 세끼유 가가꾸 사제, 중량 평균분자량 4,100) 13.33부로 대체하는 점을 제외하고는 실시예 1의 절차를 반복 실시하였다. 그 결과, 35mJ/cm²의 감도를 얻었다. 그러나 0.25 μm 의 패턴은 해상할 수 없었다.

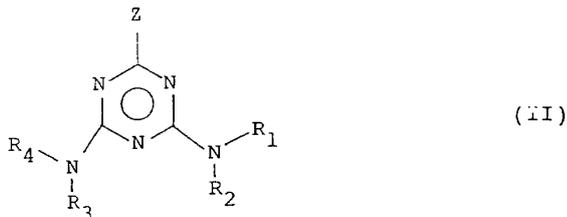
(57) 청구의 범위

청구항 1

p-히드록시스티렌과 스티렌의 공중합을 통해 얻어지는 수지 A와 폴리(p-히드록시스티렌)의 수소화를 통해 얻어지는 수지 B의 혼합물을 함유하는 알칼리 가용성 수지와; 가교결합제 및 광-유도 산 전구물질로 이루어지는 네가티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 2

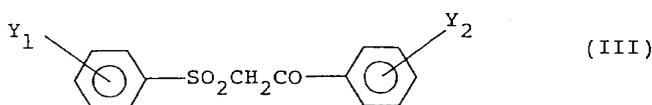
제1항에 있어서, 상기 가교결합제가 하기 일반식(II)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 네가티브형 포토레지스트 조성물.



(단, 상기식에서, Z는 -NRR' 또는 페닐기이고; R, R', R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각기 독립하여 수소원자, -CH₂OH 또는 -CH₂ORa이고, 여기에서 Ra는 알킬기이다.)

청구항 3

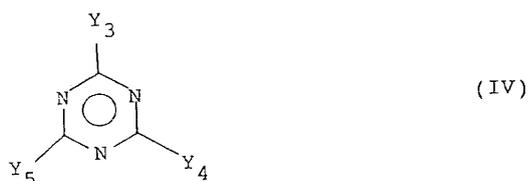
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 광-유도 산 전구물질이 하기 일반식(III)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 네가티브형 포토레지스트 조성물.



(단, 상기식에서, Y₁ 및 Y₂는 각기 독립하여 수소원자, 알킬기, 알켄일기 또는 알콕시기이다.)

청구항 4

상기 광-유도 산 전구물질이 하기 일반식(IV)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 네가티브형 포토레지스트 조성물.



(단, 상기식에서, Y₃, Y₄ 및 Y₅는 각기 임의로 치환된 알킬, 알켄일, 아릴, 아르알킬 또는 피페리디노기,

$-N(Y_6)(Y_7)$, $-OY_8$ 또는 $-SY_9$ 이고, 단 Y_3 , Y_4 및 Y_5 중의 적어도 하나가 모노-, 디- 또는 트리-할로겐 치환 알킬기이고; 및 Y_6 , Y_7 , Y_8 및 Y_9 는 각기 독립하여 수소원자 또는 임의로 치환된 알킬 또는 아릴기이다.)

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 광-유도 산 전구물질이 트리플루오로메탄술폰산 에스테르인 것을 특징으로 하는 네가티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 6

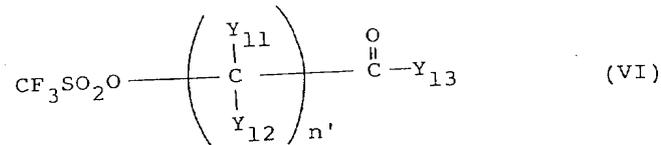
제5항에 있어서, 상기 트리플루오로메탄술폰산 에스테르가 하기 일반식(V)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 네가티브형 포토레지스트 조성물.



(단, 상기식에서, Y_{10} 임의로 치환된 아릴기이고, n 은 0 또는 1이다.)

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 트리플루오로메탄술폰산 에스테르가 하기 일반식(VI)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 네가티브형 포토레지스트 조성물.



(단, 상기식에서, Y_{11} 및 Y_{12} 는 각기 독립하여 수소원자 또는 임의로 치환된 알킬, 알콕시 또는 아릴기이고; Y_{13} 은 임의로 치환된 아릴기이고; n' 은 1 또는 2이다.)

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 트리플루오로메탄술폰산 에스테르가 하기 일반식(VII)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 네가티브형 포토레지스트 조성물.



(단, 상기식에서, Y_{14} 는 임의로 치환된 알킬기이고, Y_{15} 는 임의로 치환된 아릴기이다.)

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 트리플루오로메탄술폰산 에스테르가 하기 일반식(VIII)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 네가티브형 포토레지스트 조성물.



(단, 상기식에서, Y_{16} 은 수소원자 또는 임의로 치환된 알킬 또는 아릴기이고, Y_{17} 은 임의로 치환된 아릴기이다.)

청구항 10

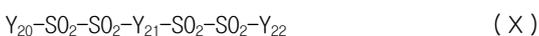
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 광-유도 산 전구물질이 하기 일반식(IX)로 표시되는 디술폰 화합물인 것을 특징으로 하는 네가티브형 포토레지스트 조성물.



(단, 상기식에서, Y_{18} 및 Y_{19} 는 각기 임의로 치환된 아릴, 아르알킬, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클릴기이고, 단, Y_{18} 및 Y_{19} 중의 적어도 하나가 임의로 치환된 아릴, 아르알킬 또는 헤테로시클릴기이다.)

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 광-유도 산 전구물질이 하기 일반식(X)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 네가티브형 포토레지스트 조성물.



(단, 상기식에서, Y_{20} 및 Y_{22} 는 각기 독립하여 임의로 치환된 아릴, 아르알킬, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클릴기이고, Y_{21} 은 임의로 치환된 아릴기이다.)