



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. G03F 7/039 (2006.01)	(45) 공고일자 2007년07월13일
	(11) 등록번호 10-0739423
	(24) 등록일자 2007년07월09일

(21) 출원번호 10-2001-0018175	(65) 공개번호 10-2001-0100871
(22) 출원일자 2001년04월06일	(43) 공개일자 2001년11월14일
심사청구일자 2006년04월06일	

(30) 우선권주장 2000-105299 2000년04월06일 일본(JP)

(73) 특허권자 후지필름 가부시킴가이사
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자 사사키도모야
일본국시주오카켄하이바라군요시다쨌오카와시리4000후지샤신필름가
부시킴가이사나이

미주타니가주요시
일본국시주오카켄하이바라군요시다쨌오카와시리4000후지샤신필름가
부시킴가이사나이

야수나미쇼이치로
일본국시주오카켄하이바라군요시다쨌오카와시리4000후지샤신필름가
부시킴가이사나이

(74) 대리인 하상구
하영옥

(56) 선행기술조사문헌
JP11338151 A

심사관 : 이수형

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 포지티브 포토레지스트 조성물

(57) 요약

본 발명은 반도체 장치의 제조에 있어서, 고해상력을 보유하고, 라인패턴의 가장자리 조도가 작으며, 현상결함이 적은 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은 특정한 실리콘 함유기를 측쇄에 보유하고, 산의 작용에 의해서 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증가하는 수지를 함유하는 포지티브 포토레지스트 조성물을 포함한다.

특허청구의 범위

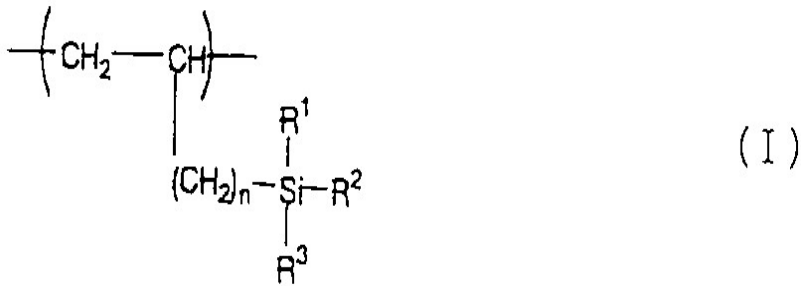
청구항 1.

- (a) 하기 식(I)으로 표시되는 반복단위,
- (b) 하기 식(IIa)로 표시되는 반복단위,
- (c) 하기 식(III)으로 표시되는 반복단위, 및
- (d) 이하 특성을 만족시키는 반복단위(IV):

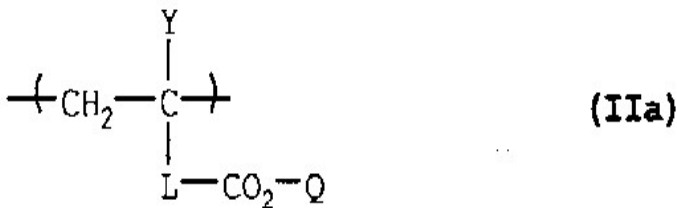
[식 (I)~(III)로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체와 공중합 가능하며,

락톤구조를 함유하는 기, OH, -COOH, -COORa, -CONHRa, -CONHSO₂Ra, -CON(Ra)(Rb) 및 -CN로 이루어지는 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하고(여기에서, Ra 및 Rb는, 메틸기를 표시한다), 산에 대하여 전혀 분해하지 않는 경우, 또는 분해되어도, 분해율이 5몰% 미만인 경우를 포함한다.]를 함유하며,

산의 작용하에서 알칼리 현상액에서의 용해도를 증가시키는 (A)수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.



(식(I)중, R¹~R³은 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기를 나타내며, n은 0 또는 1을 나타낸다;)



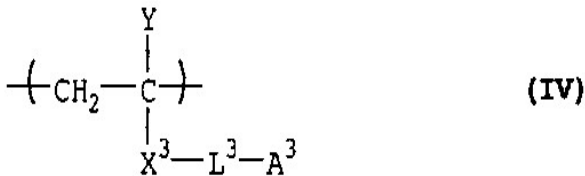
(식(IIa)에서, Y는 수소원자, 또는 메틸기를 나타내며, L은 단결합을 나타낸다. Q는 수소원자, 또는, 산으로 분해되어 카르복실산을 발생시킬 수 있는 기로서 t-부틸기, t-아밀기, 이소보로닐기, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기, 1-시클로헥실옥시에틸기, 1-메톡시메틸기, 1-에톡시메틸기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸르푸릴기, 트리알킬실릴기, 3-옥소시클로헥실기, 2-메틸-아다만틸기, 페바로닐락톤잔기, 및 2-(γ-부티로락토닐옥시카르보닐)-2-프로필기로 구성된 군에서 선택된 기를 나타낸다.)



(식(III)중, Z는 산소원자를 나타낸다.)

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 반복단위(IV)는 상기 반복단위(IV)에 대하여 요구되는 특성을 만족시키는 반복단위이며, 하기 식(IV)으로 표시되는 반복단위인 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.



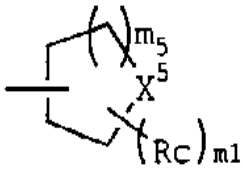
(식(IV)중, Y는 수소원자, 또는, 메틸기를 나타낸다. X³는 -CO₂-를 나타낸다. L³는 단결합을 나타낸다. A³는 하기 식(V)로 표시되는 기를 나타낸다.)



(식(V)중, X⁴는 γ-부티로락톤, 아다만탄, 및 노르보난으로 이루어지는 군에서 선택된 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 각각의 Rc는 독립적으로 수소원자, 메틸기, -OH, -COOH, -COORa, -CONHRa, -CONHSO₂Ra, -CON(Ra)(Rb) 및 -CN으로 이루어지는 군으로부터 선택된 기를 나타낸다(여기에서, Ra 및 Rb는 각각 상기의 것과 동일한 의미이다). m1은 0~5의 정수를 나타낸다.)

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 식(IV)의 A³는 하기 식(VII)으로 표시되는 기인 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

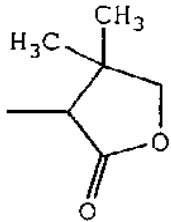


(VII)

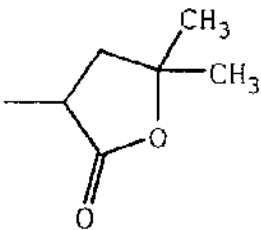
(식(VII)중, X⁵는 -CO-O-와 -C(=O)-로부터 선택된 기를 나타내고, R_c와 m₁은 상기의 것과 동일한 의미이다. m⁵는 0~2의 정수를 나타낸다.)

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 식(VII)으로 표시되는 기는 하기 식(VIII) 또는 식(IX)으로 표시되는 기인 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.



(VIII)



(IX)

청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 식(V)에서 X⁴는 아다만탄 잔기인 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 (A)수지에 부가적으로,

(B) 활성광선 또는 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물,

(C) 상기 (A)와 (B)를 용해할 수 있는 유기용매, 및

(D) 유기염기성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 (B)성분은 활성광선 또는 방사선의 조사시 유기술폰산을 발생할 수 있는 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 8.

제6항에 있어서, (F) 불소함유 계면활성제, 실리콘함유 계면활성제 및 비이온성 계면활성제중 1종 이상을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브 포토레지스트 조성물로 레지스트막을 형성하고, 상기 레지스트막을 노광하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 식(IIa)의 치환기 Q는, t-부틸기, t-아밀기, 1-메톡시메틸기, 1-에톡시메틸기, 테트라히드로피라닐기, 2-메틸-아다만틸기, 및 메바로니락톤잔기로 구성된 군에서 선택된 기인 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 집적회로소자, 집적회로 제조용 마스크, 프린트 배선판, 액정 패널 등의 제조에 사용되는 포지티브 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

반도체 소자, 자기버블 메모리, 집적회로 등의 전자부품을 제조하기 위한 패턴형성법으로는, 종래부터 자외선 또는 가시광선에 감광되는 포토레지스트를 이용하는 방법이 폭넓게 실용적으로 사용되고 있다. 포토레지스트로는, 빛조사에 의해 피조사부가 현상액에 불용화하는 네거티브형과, 반대로 가용화하는 포지티브형이 있다. 상기 네거티브형은 포지티브형에 비하여 감도가 좋고 습식 에칭에 필요한 기관과의 밀착성 및 내약품성과 같은 성능이 우수하기 때문에, 최근까지 포토레지스트의 주류를 차지하고 있다.

그러나, 반도체소자 등의 고밀도화·고집적화에 따라 패턴의 선폭이나 간격이 대단히 작아지게 되고, 또한 기관의 에칭으로는 건식에칭이 채용되고 있기 때문에, 포토레지스트에는 고해상도 및 고 건식에칭 내성이 요구되고 있다. 이러한 이유로 인해서, 현재에는 포지티브 포토레지스트가 대부분을 차지하고 있다.

또한, 최근 전자기기의 다기능화, 고도화에 따라서, 고밀도화 및 고집적화를 도모하기 위한 패턴의 미세화가 강력히 요청되고 있다.

보다 상세하게는, 집적회로의 가로방향 치수의 축소에 비해서 세로방향의 치수는 그다지 축소되지 않고 있기때문에, 레지스트 패턴의 폭에 대한 높이의 비는 커질 수 밖에 없었다. 이로 인해서, 복잡한 단차구조를 보유하는 웨이퍼상에 레지스트 패턴의 치수변화를 억제하는 것은 패턴의 미세화가 진행되는 것을 곤란하게 하였다.

또한, 각종 노광방식에서도 최소치수의 축소에 따른 문제가 생겨왔다. 예를 들면, 빛에 의한 노광에서는 기관의 단차에 기인한 반사광의 간섭작용이 치수정밀도에 큰 영향을 부여하게 되며, 한편 전자빔 노광에 있어서는 전자의 후방산란에 의해서 생기는 근접효과에 의해 미세한 레지스트 패턴의 높이에 대한 폭의 비를 크게하는 것이 불가능하였다.

이러한 다양한 문제는 다층 레지스트 시스템을 사용함으로써 해소된다는 것을 발견하였다. 상기 다층 레지스트 시스템에 대해서는, Solid State Technology, 74(1981)에 개괄적으로 개재되어 있지만, 이 외에도 이 시스템에 대한 다양한 연구가 발표되고 있다.

일반적으로 다층 레지스트법에는 3층 레지스트법과 2층 레지스트법이 있다. 3층 레지스트 법은, 단차기관상에 유기평탄화막을 도포하여, 그 위에 무기중간층 과, 레지스트를 적층하여 레지스트를 패터닝한 후, 마스크로서 레지스트를 사용하여 무기중간층을 건식에칭하고, 또 마스크로 무기중간층을 사용하여 유기평탄화막을 O₂RIE(리액티브 이온 에칭)에 의해 패터닝을 하는 방법이다. 이러한 시스템에서는, 기본적으로는 종래기술을 사용할 수 있기때문에 일찍부터 이것에 대한 검토가 시작되어 있다. 그러나, 공정이 매우 복잡하거나, 유기막, 무기막 및 유기막과 3층물성이 다르게 적층되기 때문에 중간층에 크랙이나 핀홀이 발생하기 쉬운 것이 문제점으로 되고있다.

이러한 3층 레지스트법에 비해서, 2층 레지스트법에서는 3층 레지스트법에서의 레지스트와 무기중간층 모두의 물성을 겸비한 레지스트, 말하자면 산소 플라즈마 내성이 있는 레지스트를 사용하기 때문에, 크랙이나 핀홀의 발생이 억제되고, 또한 3층에서 2층으로 감소되어 공정이 간단해진다. 그러나, 3층 레지스트법에서는 상층 레지스트로 종래의 레지스트가 사용될 수 있는 것에 비해, 2층 레지스트법에서는 새로운 산소 플라즈마 내성이 있는 레지스트를 개발해야만 하는 과제가 있었다.

이상의 배경으로부터, 2층 레지스트법 등에서 상층 레지스트로 사용될 수 있으며 산소 플라즈마 내성이 우수한, 고감도, 고해상도의 포지티브 포토레지스트, 특히, 현행 프로세스를 변화시키지 않고 사용할 수 있는 알칼리 현상방식의 레지스트의 개발이 요구되어 왔다.

그리고, 1/2 마이크론 이하의 선폭으로 이루어지는 VLSI의 제조에 있어서도, 리소그래피에 사용되는 노광장치의 사용과장의 단과장화가 진행되어, 현재 KrF 엑시머레이저광, 또는 ArF 엑시머레이저광을 이용하는 것이 검토되고 있다. 이러한 단과장의 광리소그래피에서, 소위 화학증폭형이라고 불리는 레지스트를 사용하는 것이 일반적이다.

특히, ArF 엑시머레이저광을 이용하는 경우는, 막의 광학적 투명성의 관점에서 레지스트의 주성분으로 바인더수지중에 페놀구조를 도입하는 것이 적당하지 않다. t-부틸에스테르 등의 제3급 에스테르, 1-알킬아다만틸에스테르 및 카르복실산의 THP보호체 등, 산으로 분해되어 카르복실산을 발생하는 구조를 화상형성성 부위로 함유하는 수지 중합체를 바인더로 사용하는 것이 일반적이다.

ArF 엑시머레이저광에 투명한 화상형성성 부위를 함유하는 Si-함유 레지스트의 예로는, 무수말레인산-불포화 카르복실산t부틸에스테르-알릴트리메틸실란-에톡시에틸메타크릴레이트로 이루어지는 중합체가 일본국 특허공개 평 11-231542호 공보에 개시되어 있다. 이 레지스트는, 초미세 패턴의 가공에서 해상력, 라인패턴의 가장자리 조도가 악화된다는 문제점을 보유하고 있었다. 여기 사용된, 가장자리 조도라는 것은, 레지스트의 라인패턴의 상부 및 저부의 가장자리가 레지스트의 특성으로 인하여 라인방향에 대한 수직인 방향으로 불규칙적으로 변동하기 때문에, 패턴 직상부에서 보면 가장자리가 요철이 있어 보이는 것을 말한다. 또한, 도막의 높은 소수성으로 노광부의 알칼리 현상액 침투성이 악화되어, 현상결함이 다량으로 발생한다는 문제점도 보유하고 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 반도체 소자의 제조에 있어서 해상력, 라인패턴의 가장자리 조도가 우수하고, 현상결함이 적은 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성

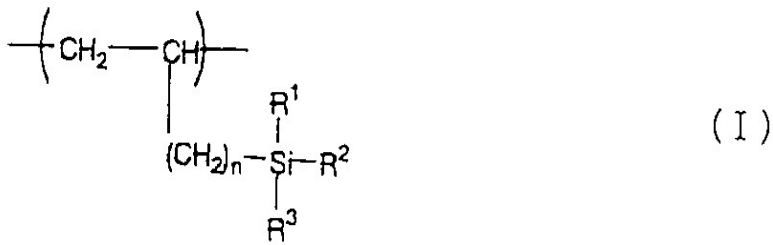
본 발명자들은 포지티브 화학증폭계의 레지스트 조성물에 대해서 예의검토한 결과, 특정한 반복단위를 공중합하여 얻어진 산분해성 수지를 이용함으로써, 본 발명의 목적이 달성된다는 것을 확인하였다. 즉, 본 발명은 하기 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공한다.

- (1) (a) 하기 식(I)으로 표시되는 반복단위,
- (b) 하기 식(IIa) 또는 (IIb)으로 표시되는 1개 이상의 반복단위,
- (c) 하기 식(III)으로 표시되는 반복단위, 및
- (d) 이하 특성을 만족시키는 반복단위(IV):

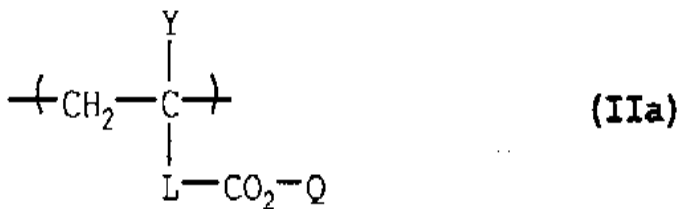
[식 (I)~(III)으로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체와 공중합 가능하며,

락톤구조를 함유하는 기, 락탐구조를 함유하는 기, -OH, -OCH₃, -OCORa, -NHCORa, -NH₂SO₂Ra, -N(R)CORa, -N(R)SO₂Ra, -COOH, -COORa, -CONHRa, -CONHSO₂Ra, -CON(R)SO₂Ra, -CON(Ra)(Rb) 및 -CN로 이루어지는 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하고(여기에서, R, Ra 및 Rb는, 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 좋은, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 아릴기를 표시한다), 산으로 실질적으로 분해될 수 없다.]를 함유하며,

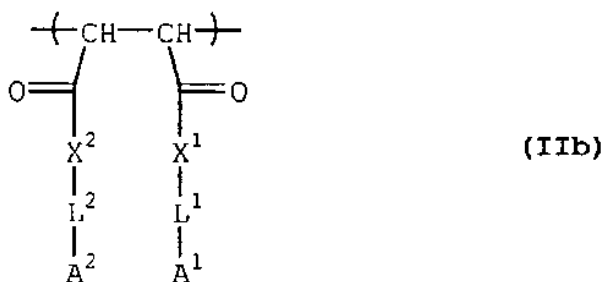
산의 작용하에서 알칼리 현상액에서 용해도를 증가시키는 (A)수지를 함유하는 포지티브 포토레지스트 조성물.



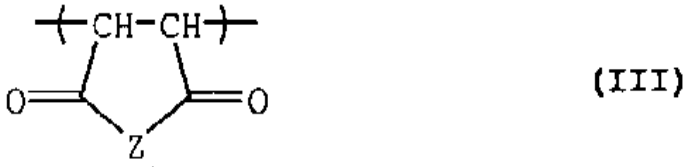
식(I)중, R¹~R³은 각각 독립적으로 알킬기, 할로알킬기, 할로젠원자, 알콕시기, 트리알킬실릴기 또는 트리알킬실릴옥시기를 나타내며, n은 0 또는 1을 나타낸다;



식(IIa)에서, Y는 수소원자, 메틸기, 시아노기 및 염소원자로 이루어지는 군으로부터 선택된 기를 나타내며, L은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. Q는 수소원자 또는 산으로 분해되어 카르복실산을 발생시킬 수 있는 기를 나타낸다;

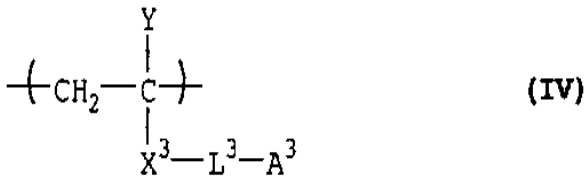


식(IIIb)에서, X¹과 X²는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, -NH- 및 -NHSO₂-로부터 선택된 기를 나타낸다. L¹와 L²는 각각 독립적으로 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. A¹은 -Q' 또는 -COOQ'를 나타내지만, X¹이 산소원자이고 L¹이 단결합을 나타내는 경우에 A¹은 -Q'를 나타낸다. A²는 수소원자, 시아노기, 수산기, -COOH, -COOR', -CO-NH-R", 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 치환되어 있어도 좋은 환상 탄화수소기, 알콕시기, 또는 -COOQ'를 나타낸다(여기에서, R'과 R"는 각각 독립적으로, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기를 나타낸다). Q'는 산으로 분해되어 카르복실산을 발생시킬 수 있는 기를 나타낸다.



식(III)중, Z는 산소원자, 또는 N-R⁴를 나타낸다. R⁴는 수소원자, 수산기, 직쇄 또는 분기의 알킬기 또는 -O-SO₂-R⁵를 나타낸다. R⁵는 알킬기, 또는 트리할로메틸기를 나타낸다.

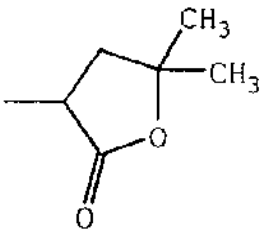
(2) 상기 (1)에 있어서, 상기 반복단위(IV)는 상기 반복단위(IV)에 대하여 요구되는 특성을 만족시키는 반복단위이며, 하기 식(IV)으로 표시되는 반복단위인 포지티브 포토레지스트 조성물.



식(IV)중, Y는 수소원자, 메틸기, 시아노기 및 염소원자로부터 선택된 기를 나타낸다. X³는 -CO₂-, -O- 및 -CON(R)-로부터 선택된 기를 나타낸다(여기에서, R은 상기의 것과 동일한 의미이다). L³는 단결합 또는 2가 연결기를 나타낸다. A³는 하기 식(V) 또는 (VI)으로 표시되는 기를 나타낸다.



식(V)중, X⁴는 카르보닐결합 또는 에스테르결합을 고리중에 함유하여도 좋은 치환식 탄화수소기를 나타낸다. 각각의 Rc는 독립적으로 수소원자, 알킬기, 치환기로 -OH, -OCH₃, -OCORa, -NHCORa, -NHSO₂Ra, -N(R)CORa, -N(R)SO₂Ra, -COOH, -COORa, -CONHRa, -CONHSO₂Ra, -CON(R)SO₂Ra, -CON(Ra)(Rb) 및 -CN의 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하는 알킬기, 또는 -OH, -OCH₃, -OCORa, -NHCORa, -NHSO₂Ra, -N(R)CORa, -N(R)SO₂Ra, -COOH, -COORa, -CONHRa, -CONHSO₂Ra, -CON(R)SO₂Ra, -CON(Ra)(Rb) 및 -CN으로 이루어지는 군으로부터 선택된 기를 나타낸다(여기에서, R, Ra 및 Rb는 각각 상기의 것과 동일한 의미이다). m1은 0~5의 정수를 나타낸다.



(IX)

(5) 상기 (2)에 있어서, 상기 식(V)에서 X⁴는 아다만탄 잔기인 포지티브 포토레지스트 조성물.

(6) 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 (A)수지에 부가적으로,

(B) 활성광선 또는 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물,

(C) 상기 (A) 및 (B)를 용해할 수 있는 유기용매, 및

(D) 유기염기성 화합물을 함유하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

(7) 상기 (6)에 있어서, 상기 (B)성분은 활성광선 또는 방사선의 조사시 유기술폰산을 발생할 수 있는 화합물인 포지티브 포토레지스트 조성물.

(8) 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, (F) 불소함유 계면활성제, 실리콘함유 계면활성제 및 비이온성 계면활성제중 1종 이상을 더 함유하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

본 발명에 있어서, 상기 특정한 구조를 갖는 반복단위를 함유하는 실리콘함유 산분해성 수지를 사용함으로써, 해상력 및 현상결합이 개선되고, 또 유기염기성 화합물을 더 첨가함으로써 패턴의 라인 가장자리조도가 개선된다. 라인 가장자리 조도가 우수해지는 메커니즘은 확실히 알려져 있지 않지만, 상기 수지중의 고친수성부, 상기 (B)성분 및 유기염기성 화합물이 상호 작용하여, 라인측벽 및 가장자리부분에 대응하는 영역에서 상기 수지의 산분해성기 분해율이 제어된다고 추정된다.

먼저, 본 발명의 (A)수지에 대해서 설명한다.

반복구조단위(I)에서, R¹~R³은 각각 독립적으로 알킬기, 할로알킬기, 할로겐원자, 알콕시기, 트리알킬실릴기 및 트리알킬실릴옥시기로부터 선택된 기를 나타낸다.

상기 알킬기로는, 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기의 알킬기가 바람직하며, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 알킬기이며, 보다 더 바람직하게는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, 또는 t-부틸기이다.

할로알킬기로는, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 요오드메틸기를 들 수 있다.

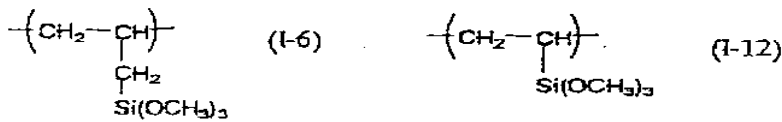
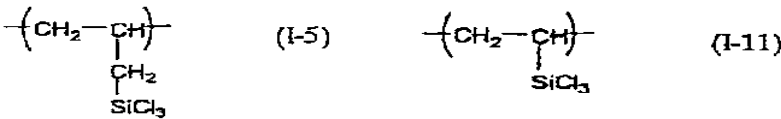
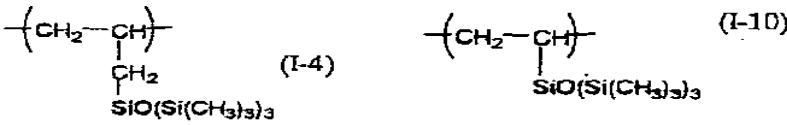
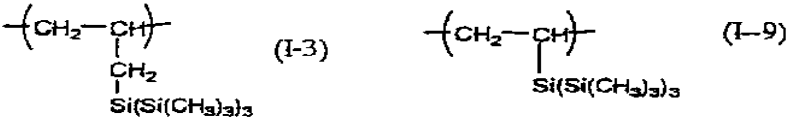
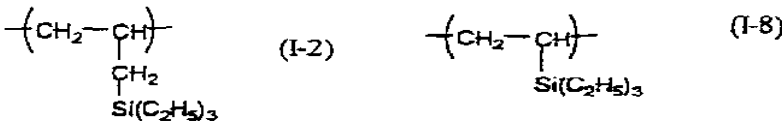
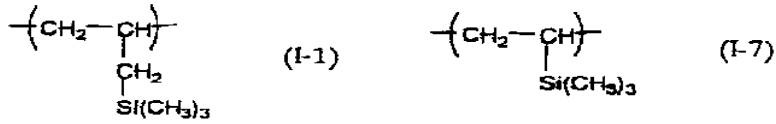
알콕시기로는, 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 알콕시이며, 보다 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기, n-프로필옥시기, i-프로필옥시기, n-부톡시기, i-부톡시기, s-부톡시기, 또는 t-부톡시기가 있는데, 이중에서도 특히 바람직한 것은 메톡시기와 에톡시기이다.

트리알킬실릴의 알킬기로는 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 알킬기이며, 특히 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, 또는 t-부틸기가 있는데, 이중에서도 가장 바람직한 것은 메틸기이다.

트리알킬실릴옥시기의 알킬기로는 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 알킬기이며, 특히 바람직한 것은, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, 또는 t-부틸기가 있는데, 이중에서도 가장 바람직한 것은 메틸기이다.

n은 0 또는 1을 나타내는데, 바람직한 것은 1이다. 이 범위에 있으면, 가장자리 조도가 한층 더 양호해진다.

상기 식(I)으로 표시되는 반복단위의 구체적인 예로는, 이하의 화합물이 있지만 본 발명이 이러한 구체예에 한정되는 것은 아니다.



삭제

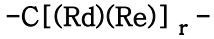
반복단위(IIa)에서, Y는 수소원자, 메틸기, 시아노기 및 염소원자로부터 선택된 기를 나타낸다. L은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. Q는 수소원자 또는 산으로 분해되어 카르복실산을 발생시킬 수 있는 기를 나타낸다.

산으로 분해되어 카르복실산을 발생시킬 수 있는 기는 노광시 (B)성분으로부터 발생된 산에 의해, 수지로부터 분해/이탈되어 -COOH기를 발생시키는 기이다. 구체적으로, 이와 같은 기로는 t-부틸기 및 t-아밀기 등의 3급 알킬기, 이소보로닐기, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기 및 1-시클로헥실옥시에틸기 등의 1-알콕시에틸기, 1-메톡시메틸기 및 1-에톡시메틸기 등의 알콕시메틸기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸르푸릴기, 트리알킬실릴기, 3-옥소시클로헥실기 및 2-메틸-아다만틸기, 메바로니락톤잔기, 2-(γ-부티로락토닐옥시카르보닐기)-2-프로필기 등을 들 수 있다.

반복단위(IIb)에서, X¹과 X²는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, -NH- 및 -NHSO₂-로부터 선택된 기를 나타낸다. L¹과 L²는 각각 독립적으로 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

상기 L¹과 L²로 표시되는 2가의 연결기는, 구체적으로 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 술폰아미드기, 우레탄기 및 우레아기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 또는 그 2종 이상의 기의 조합이다.

상기 L¹과 L²의 알킬렌기 및 치환 알킬렌기로는, 하기 식으로 표시되는 기가 있다.



여기에서, Rd와 Re는 각각 수소원자, 알킬기, 치환 알킬기, 할로젠원자, 수산기, 또는 알콕시기를 나타내는데, 이들은 같거나 달라도 좋다. 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 및 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하며, 보다 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 이소프로필기이다. 치환 알킬기의 치환기로는, 수산기, 할로젠원자 및 알콕시기를 들 수 있다. 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 탄소수 1~4개인 것을 들 수 있다. 할로젠원자로는, 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자 등을 들 수 있다. r은 1~10의 정수를 나타낸다.

A¹과 A²는 각각 독립적으로 수소원자, 시아노기, 수산기, -COOH, -COOR', CO-NH-R", 치환되어 있어도 좋은 알킬기, 알콕시기, 환상 탄화수소기, 또는 -COOQ'를 나타낸다.(여기에서, R'와 R"은 각각 독립적으로 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기를 나타낸다)

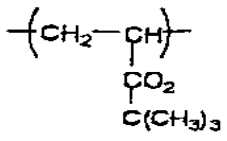
A¹, A², R' 및 R"의 알킬기로는 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기의 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 알킬기이며, 보다 더 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, 또는 t-부틸기이다. 또한, 그것에 대한 알콕시기로는, 탄소수 1~6의 직쇄나 분기의 알콕시기이며, 보다 바람직한 것은 메톡시기, 에톡시기, n-프로필옥시기, i-프로필옥시기, n-부톡시기, i-부톡시기, s-부톡시기, 또는 t-부톡시기가 있는데, 이 중에서 특히 바람직한 것은 메톡시기와 에톡시기이다. Q'에는 반복단위(IIa)에서의 Q와 같은기가 있다.

상기 알킬기, 또는 알콕시기의 또 다른 치환기로는, 불소, 염소, 브롬 및 요오드 등의 할로젠원자 및 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 등의 알콕시기가 있다.

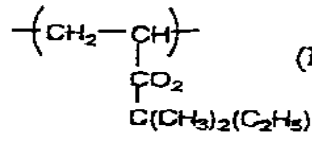
A¹와 A²의 환상 탄화수소기로는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 2-메틸-2-아다만틸기, 노르보닐기, 보로닐기, 이소보로닐기, 트리시클로데카닐기, 디시클로펜테닐기, 노보르난에폭시기, 멘틸기, 이소멘틸기, 네오멘틸기 및 테트라시클로도데카닐기 등을 들 수 있다. 이러한 환상 탄화수소기의 고리를 형성하는 결합중, 에스테르결합 또는 카르보닐결합을 보유하고 있어도 좋다.

환상 탄화수소기의 다른 치환기로는, 수산기, 할로젠원자, 카르복실기, 알콕시기, 아실기, 시아노기 및 아실옥시기 등을 들 수 있다. 할로젠원자로는, 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 들 수 있다. 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 탄소수 1~4개인 것을 들 수 있으며, 아실기로는 포르밀기 및 아세틸기 등을 들 수 있고, 아실옥시기로는 아세톡시기를 들 수 있다.

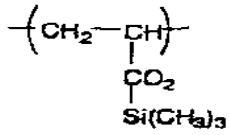
상기 식(IIa)로 표시되는 반복단위의 구체적인 예로는, 이하의 화합물이 있지만, 본 발명은 이러한 구체예에 한정되는 것은 아니다.



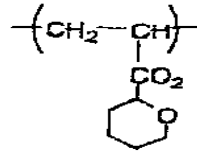
(IIa-1)



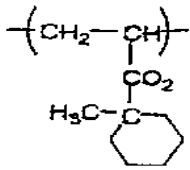
(IIa-2)



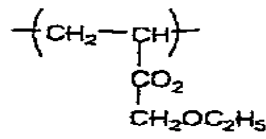
(IIa-3)



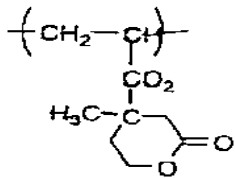
(IIa-4)



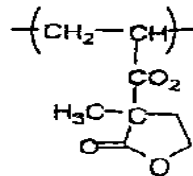
(IIa-5)



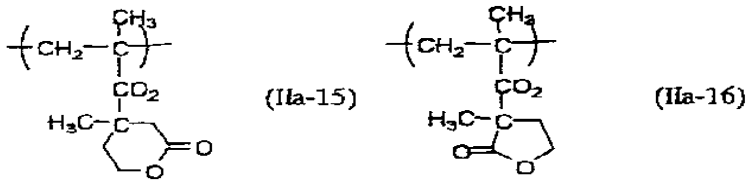
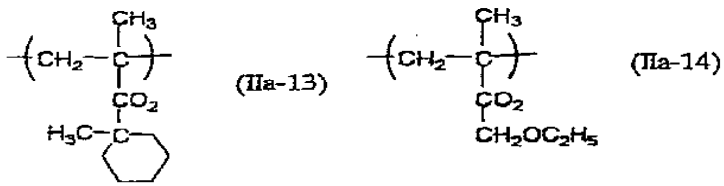
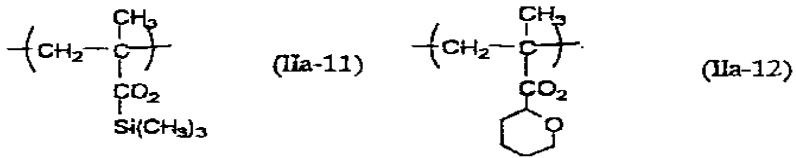
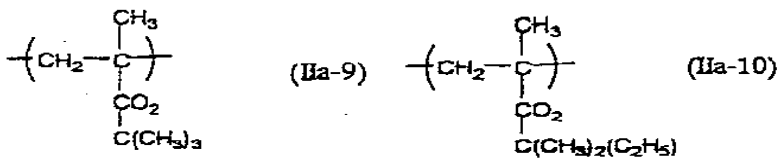
(IIa-6)



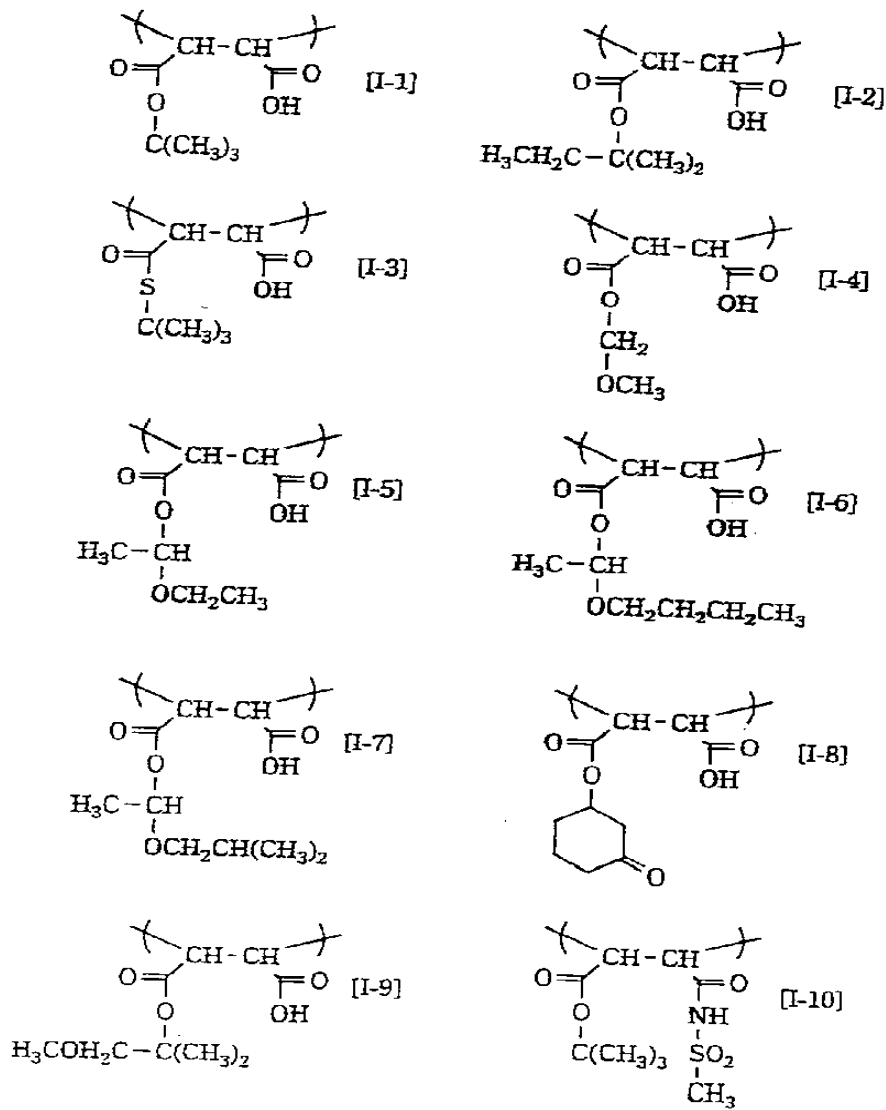
(IIa-7)

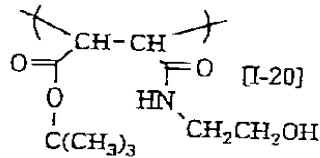
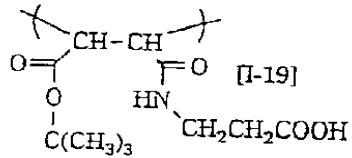
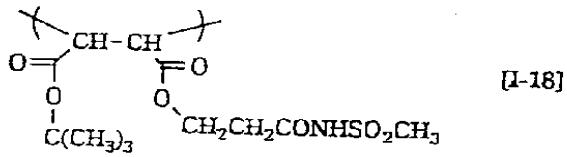
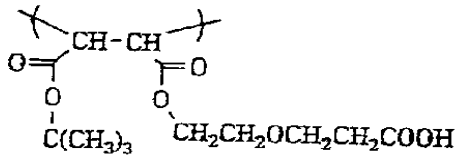
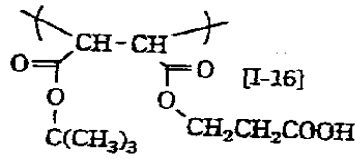
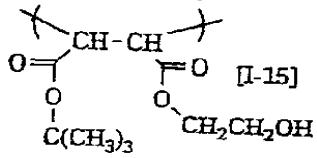
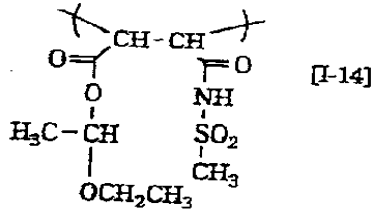
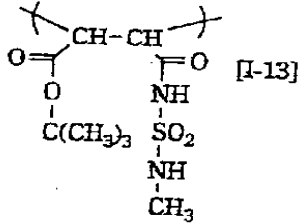
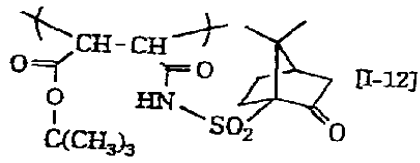
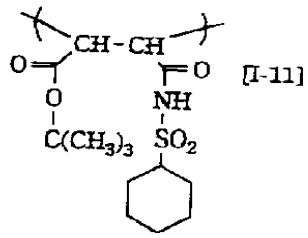


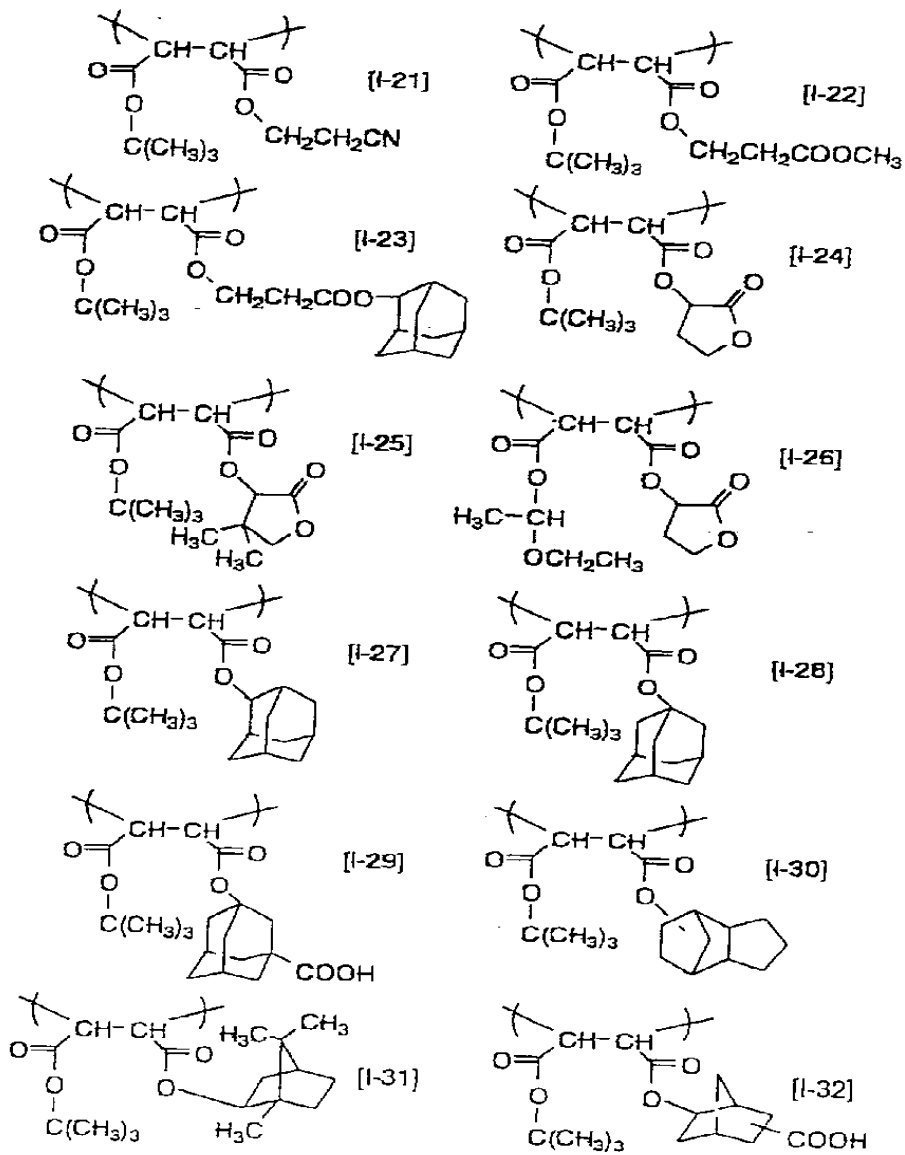
(IIa-8)

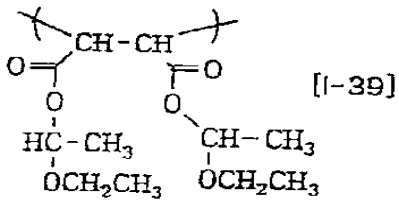
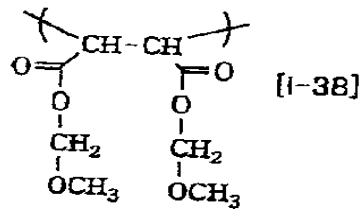
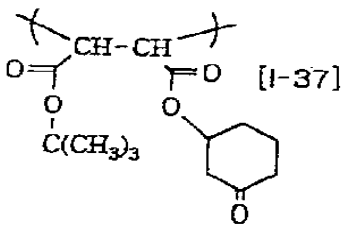
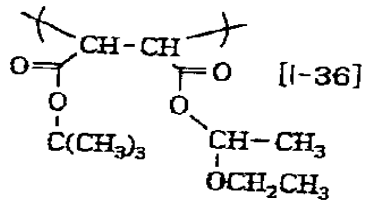
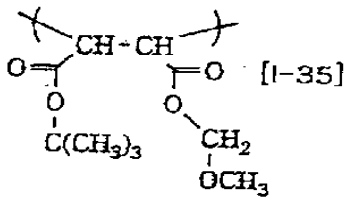
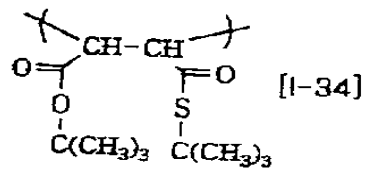
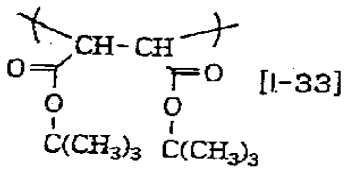


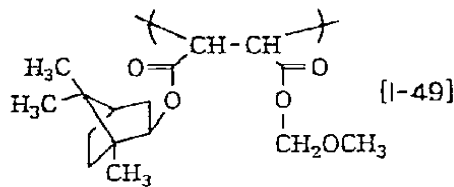
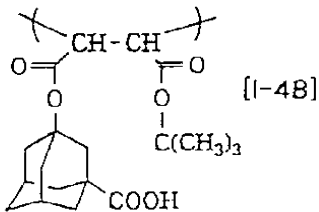
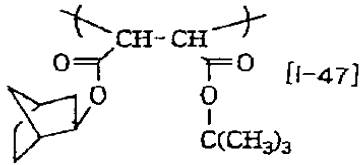
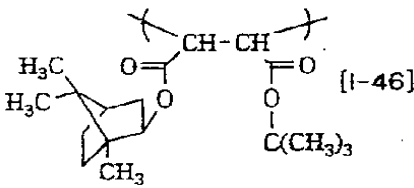
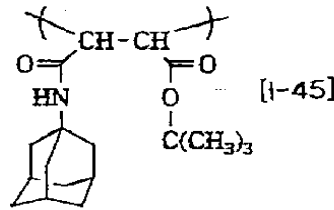
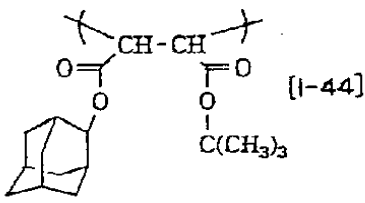
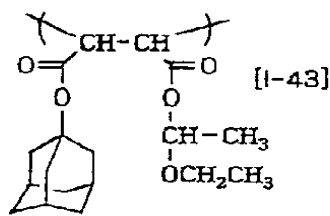
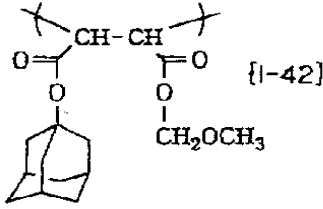
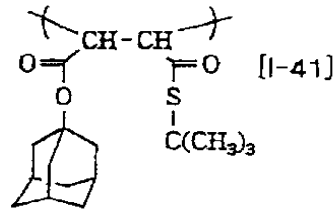
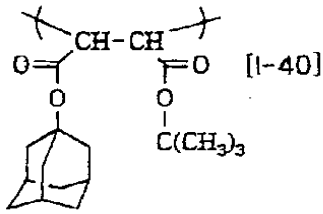
상기 식(IIb)로 표시되는 반복단위의 구체적인 예로는 이하의 화합물이 있지만, 본 발명은 이러한 구체예에 한정되는 것은 아니다.





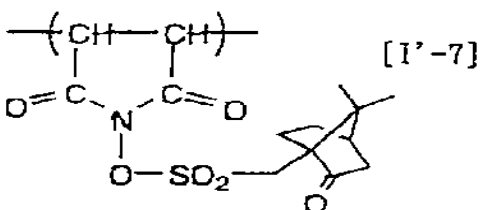
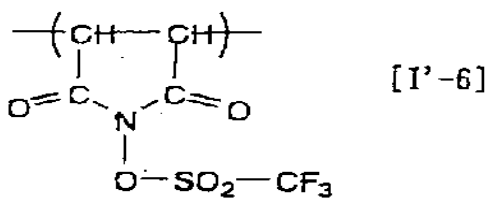
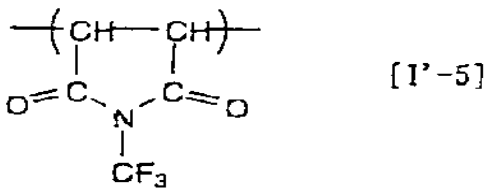
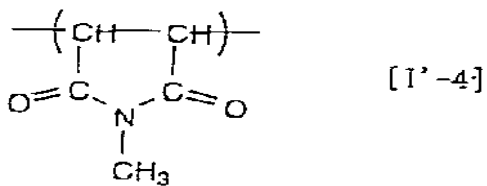
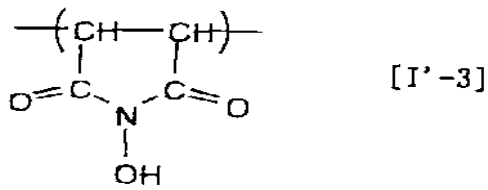
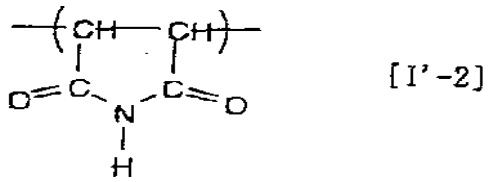
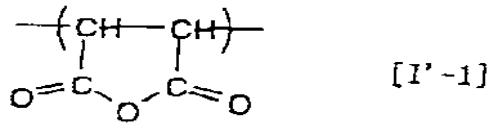






반복단위(III)에서, Z는 산소원자, 또는 N-R⁴를 나타낸다. R⁴는 수소원자, 수산기, 직쇄나 분기의 알킬기, 또는 -O-SO₂-R⁵를 나타낸다. R⁵는 알킬기, 또는 트리할로메틸기를 나타낸다. R⁴와 R⁵의 알킬기로는, 탄소수 1~10의 직쇄나 분기의 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 탄소수 1~6의 직쇄나 분기의 알킬기이며, 보다 더 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, 또는 t-부틸기이다.

상기 식(III)으로 표시되는 반복단위의 구체적인 예로는 이하의 화합물이 있지만, 본 발명이 이러한 것으로 한정되는 것은 아니다.



반복단위(IV)는 하기 1)~3)의 특성을 보유한다.

1) 식(I)~(III)로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체와 공중합가능하다.

2) 락톤구조를 포함하는 기, 락탐구조를 포함하는 기, -OH, -OCH₃, -OCORa, -NHCORa, -NH₂SO₂Ra, -N(R)CORa, -N(R)SO₂Ra, -COOH, -COORa, -CONHRa, -CONHSO₂Ra, -CON(R)SO₂Ra, -CON(Ra)(Rb) 및 -CN로 이루어지는 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유한다.(여기에서, R, Ra 및 Rb는, 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 좋은, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 아릴기를 표시한다)

3) 산으로 실질적으로 분해될 수 없다.

상기 1)에서, 식(I)~(III)로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체와 공중합 가능한 것으로는, 구체적으로 식(I)~(III)로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체와 반복단위(IV)에 대응하는 단량체를 촉매의 공존하에서 중합하면, 식(I)~(IV)로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체 각각을 일반적으로 1몰% 이상 포함한 중합체가 매번 생성되는 것을 의미한다.

상기 3) 산에 의하여 실질적으로 분해될 수 없다는 것은, 산으로 전부 분해되지 않는 경우, 또는 예를 들어 분해되어도 분해율이 낮은(5몰% 미만) 경우도 포함한다.

상기 2)에서, 락톤구조를 포함하는 기로는, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, β-프로피오락톤, γ-부티로락톤, δ-발레로락톤, 또는 ε-카프로락톤 골격을 포함하는 기 등이 있다. 여기에서, 치환기로는 메틸, 에틸 및 프로필 등의 저급 알킬기와 메톡시기 등이 있다.

락탐구조를 포함하는 기로는, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, β-프로피오락탐, γ-부티로락탐, δ-발레로락탐, 또는 ε-카프로락탐 골격을 포함하는 기 등이 있다. 여기에서, 치환기로는 메틸, 에틸, 및 프로필 등의 저급 알킬기와 메톡시기 등을 들 수 있다.

R, Ra 및 Rb로 표시되는 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~10의 알킬 또는 아릴기로는, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 페닐 및, 나프틸이 있다.

상기 알킬기나 아릴기에서 다른 치환기로는, 메틸, 에틸 및 프로필 등의 저급 알킬기와 메톡시기가 있다.

R로는, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 시클로헥실기, 또는 페닐기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 또는 시클로헥실기이며, 보다 더 바람직하게는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 i-프로필기이다.

Ra와 Rb로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 시클로헥실기, 또는 페닐기가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, 시클로헥실기, 페닐기이다. 보다 더 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 시클로헥실기이다.

반복단위(IV)로는, 상기 식(IV)으로 표시되는 것이 바람직하다.

식(IV)중, Y는 수소원자, 메틸기, 시아노기 및 염소원자로 이루어지는 군으로부터 선택된 기를 나타낸다. X³는 -CO₂-, -O- 및 -CON(R)-로부터 선택된 기를 나타낸다(여기에서, R은 상기의 것과 동일한 의미이다). L³는 단결합 또는 2개의 연결기를 나타낸다. A³는 하기 식(V) 또는 (VI)로 표시되는 기를 나타낸다.

식(V)중, X⁴는 카르보닐결합 또는 에스테르결합을 고리중에 포함하고 있어도 좋은 치환식 탄화수소기를 나타낸다. Rc는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 치환기로 -OH, -OCH₃, -COORa, -NHCORa, -NH₂SO₂Ra, -N(R)CORa, -N(R)SO₂Ra, -COOH, -COORa, -CONHRa, -CONHSO₂Ra, -CON(R)SO₂Ra, -CON(Ra)(Rb) 및 -CN로 이루어지는 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하는 알킬기 또는, -OH, -OCH₃, -OCORa, -NHCORa, -NH₂SO₂Ra, -N(R)CORa,

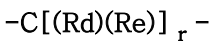
-N(R)SO₂Ra, -COOH, -COORa, -CONHRa, -CONHSO₂Ra, -CON(R)SO₂Ra, -CON(Ra)(Rb) 및 -CN으로 이루어지는 군으로부터 선택된 기를 나타낸다(여기에서, R, Ra 및 Rb는 각각 상기의 것과 동일한 의미이다). m1은 0 이상 5 이하의 정수이다.

식(VI)중, Rc1와 Rc3은 각각 독립적으로, 수소원자, 치환되어 있어도 좋은 탄소수 1~10의 알킬기, 치환기로 -OH, -OCH₃, -OCORa, -NHCORa, -NHSO₂Ra, -N(R)CORa, -N(R)SO₂Ra, -COOH, -COORa, -CONHRa, -CONHSO₂Ra, -CON(R)SO₂Ra, -CON(Ra)(Rb) 및 -CN의 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하는 알킬기 또는 -COOH, -COORa, -CONHRa, -CONHSO₂Ra, -CON(R)SO₂Ra, -CON(Ra)(Rb) 및 -CN으로 이루어지는 군으로부터 선택된 기를 나타낸다. 단, Rc1와 Rc3은 동시에 수소는 아니다. Rc2는 -OH, -OCH₃, -OCORa, -NHCORa, -NHSO₂Ra, -N(R)CORa, -N(R)SO₂Ra, -COOH, -COORa, -CONHRa, -CONHSO₂Ra, -CON(R)SO₂Ra, -CON(Ra)(Rb) 및 -CN으로 이루어지는 군으로부터 선택된 기를 나타낸다. 여기에서, R, Ra 및 Rb는 상기의 것과 동일한 의미이다.

삭제

식(IV)에서, X³로는 -CO₂⁻, 또는 -CONH-가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 -CO₂⁻이다.

L³로 표시되는 2가의 연결기는, 구체적으로 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 아틸렌기, 치환 아틸렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 술폰아미드기, 우레탄기 및 우레아기로 이루어지는 군으로부터 선택된 기 또는 2중 이상의 기의 조합이다. 상기 L³의 알킬렌기 및 치환 알킬렌기로는, 하기 식으로 표시되는 기를 들 수 있다.



이 식중, Rd와 Re는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 치환 알킬기, 할로젠원자, 수산기, 또는 알콕시기를 나타낸다. 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하며, 보다 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 i-이소프로필기이다. 치환 알킬기의 치환기로는, 수산기, 할로젠원자 및 알콕시기를 들 수 있다. 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 탄소수 1~4개인 것을 들 수 있다. 할로젠원자로는, 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자 등을 들 수 있다. r은 1~10의 정수를 나타낸다.

상기 L³의 아틸렌기 및 치환 아틸렌기중에서 아틸렌기로는, o-페닐렌기, m-페닐렌기, p-페닐렌기, 2,3-나프틸렌기, 2,6-나프틸렌기 및 2,7-나프틸렌기가 있다. 이 중, o-페닐렌기, m-페닐렌기 및 p-페닐렌기가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 m-페닐렌기 및 p-페닐렌기이다.

상기 L³의 아미드기, 술폰아미드기, 우레탄기 및 우레아기의 질소원자상에는 치환기를 보유하고 있어도 좋다. 그 질소원자상의 치환기로는, 수소원자 및 알킬기가 있다. 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 및 n-부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 또는 i-프로필기이다.

식(V)에서, X⁴의 치환식 탄화수소기로는, 구체적으로 γ-부티로락톤, 테트라히드로푸란, δ-발레로락톤, 테트라히드로피란, 아다만탄, 노르보르난 및 이소보르난 등의 각 잔기가 있지만, 이 중에서 바람직한 고리는, γ-부티로락톤, δ-발레로락톤 및 아다만탄이다.

Rc의 알킬기, 또는 치환기를 보유하는 알킬기에서의 알킬기로는, 탄소수 1~10개 인 것이 있지만, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필, i-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실 및 시클로헥실이다.

Rc로는, 수소원자, 메틸기, 에틸기, -OH, -OCH₃, -COOH, -COOCH₃, 또는 -CN가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 수소원자, 메틸, -OH, -COOH, 또는 -CN이다. m1로는 1~4가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 또는 3이다.

식(VI)에서, Rc1와 Rc3의 알킬기, 또는 치환 알킬에서 알킬기로는 구체적으로 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실 및 시클로헥실을 들 수 있다.

Rc1와 Rc3로 바람직한 것은 각각 수소원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, 시클로헥실기, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, 또는 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 가 있으며, 보다 바람직한 것은 수소원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 시클로헥실기, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{COOH}$, 또는 $-\text{COOCH}_3$ 이며, 보다 더 바람직한 것은 수소원자, 메틸기, 에틸기, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{COOH}$ 또는 $-\text{COOCH}_3$ 이다.

Rc2로는, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, 또는 $-\text{CN}$ 이 바람직하며, 보다 바람직한 것은 $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, 또는 $-\text{CN}$ 이다.

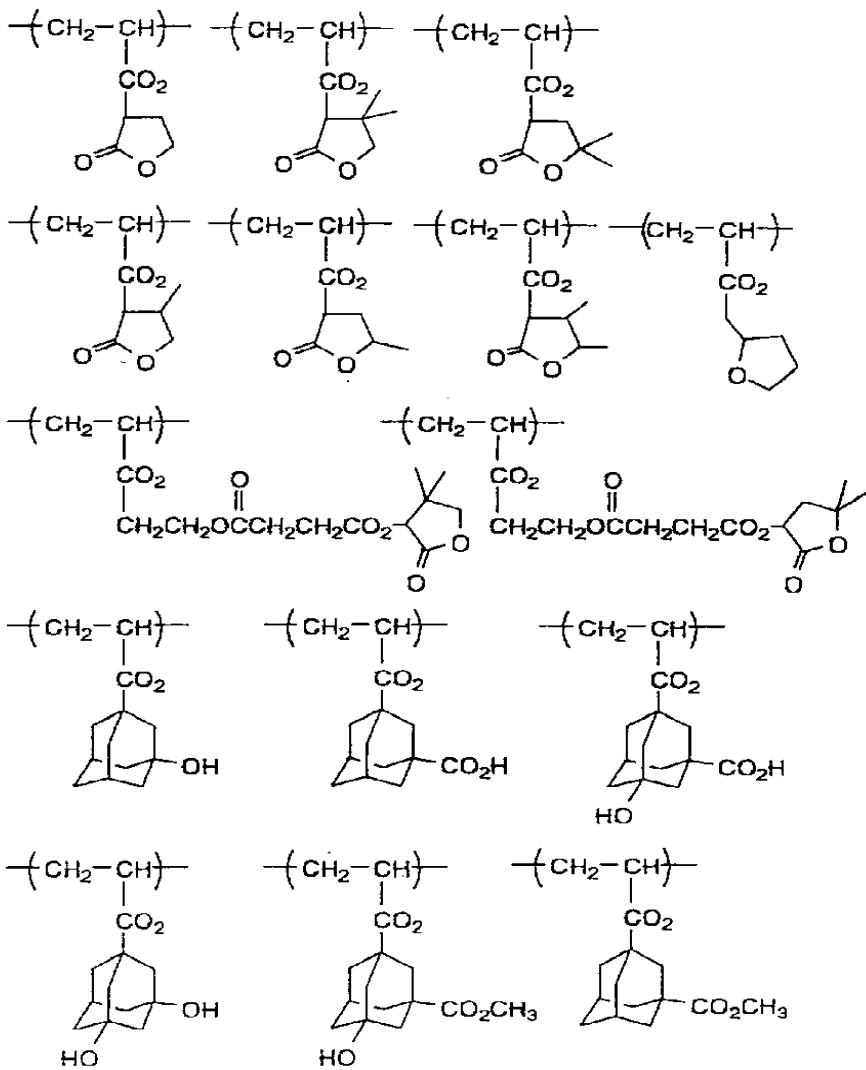
상기 식(IV)의 A^3 가 식(V)으로 표시되는 기인 것이 바람직하며, 그 중에서도 식(V)으로 표시되는 기가 상기 식(VII)로 표시되는 기인 것이 특히 바람직하고, 식(V)로 표시되는 기가 식(VIII) 또는 식(IX)으로 표시되는 기인 것이 가장 바람직하다.

식(VII)중, X^5 는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 와 $-\text{C}(=\text{O})-$ 로부터 선택된 기를 나타낸다. Rc는 상기의 것과 동일한 의미이다.

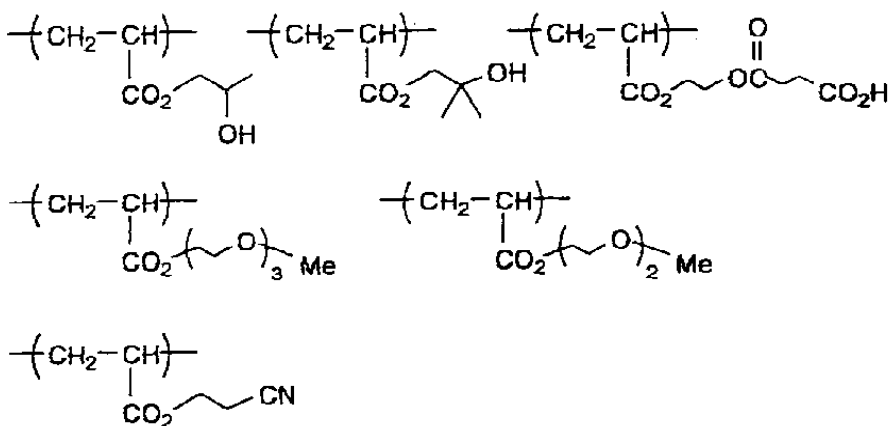
m^5 는 0~2의 정수를 나타낸다.

식(VII)중, X^5 로는 $-\text{CO}-\text{O}-$ 가 바람직하다. Rc로는 수소원자, 메틸, 에틸, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, 또는 $-\text{CN}$ 이 바람직하며, 보다 바람직하게는 수소원자, 메틸, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, 또는 $-\text{CN}$ 이다. m_1 로는 0~2가 바람직하다. m^5 로는 0 또는 1이 바람직하다.

상기 식(V)으로 표시되는 기를 함유하는 반복단위의 구체적인 예로는 이하의 화합물이 있지만, 본 발명은 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

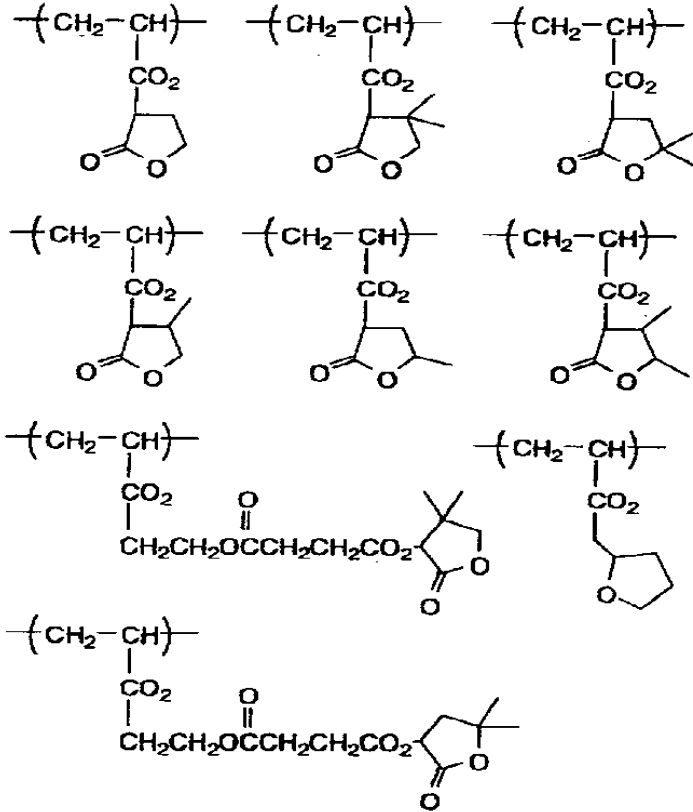


상기 식(VI)으로 표시되는 기를 함유하는 반복단위의 구체적인 예로는 이하의 화합물이 있지만, 본 발명은 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.



상기 식(VII)으로 표시되는 기를 함유하는 반복단위의 구체적인 예로는 이하의 화합물이 있지만, 본 발명은 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

식(VII)의 예:



본 발명에서 사용되는 (A)수지에서, 식(I)으로 표시되는 반복단위, 반복단위 (IIa)와 (IIb)중 한쪽 이상의 반복단위 및 식 (III)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 원하는 레지스트의 산소플라즈마 에칭내성, 감도, 패턴의 크랙킹 방지, 기관밀착성, 레지스트 프로파일, 및 일반적인 레지스트의 필요요건인 해상력, 내열성 등을 감안하여 적당하게 설정할 수 있다.

일반적으로, 본 발명에 사용되는 (A)수지에서, 식(I)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 전 반복단위에 대하여 일반적으로 10~90몰%이며, 바람직한 것은 15~70몰%이며, 보다 바람직한 것은 20~50몰%이다.

또한, 반복단위(IIa)와 (IIb)중의 한쪽 이상의 반복단위의 함유량은 전 반복단위에 대하여, 5~50몰%이며, 바람직하게는 10~40몰%이다.

반복단위(III)의 함유량은 전 반복단위에 대하여 10~90몰%이며, 바람직한 것은 15~70몰%이며, 보다 바람직한 것은 20~60몰%이다.

반복단위(IV)의 함유량은 전 반복단위에 대하여 3~40몰%이며, 바람직한 것은 5~30몰%이다.

본 발명에 사용되는 (A)수지에서, 식(I)으로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체, 식(IIa)와 (IIb)중 적어도 어느 한쪽의 반복단위에 대응하는 단량체, 식(III)으로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체, 및 식(IV)으로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체를 중합촉매의 존재하에서 공중합함으로써 얻어진다. 별법으로는, 식(I)으로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체와 식(IIa)의 반복단위에 대응하는 단량체에 무수말레인산을 더 공중합하거나, 식(I)으로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체에 무수말레인산을 더 공중합한 후, 이들 얻어진 공중합체의 무수말레인산에 유래하는 반복단위를 염기성 또는 산성조건하에 부분적으로, 알콜류와의 개환 에스테르화하거나 가수분해하여 합성하는 방법이 있다.

본 발명에 관한 수지의 중량평균분자량은 GPC법에 의한 폴리스티렌환산치로, 바람직하게는 1,000~200,000이다. 중량평균분자량이 1,000 미만이면 내열성이나 건식에칭내성의 열화가 관찰되기 때문에 그다지 바람직하지 않고, 200,000을 초과하면 현상성이 열화되거나, 점도가 매우 높아지게 되기때문에 제막성이 열화되는 등의 별로 바람직하지 않은 결과가 발생한다.

본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물에서, 본 발명에 관한 (A)수지의 조성물 전체중의 배합량은 전 레지스트 고형분 중 40~99.99중량%가 바람직하고, 보다 바람직한 것은 50~99.97중량%이다.

다음으로, (B) 활성광선 또는 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물에 대해서 설명한다.

본 발명에 사용할 수 있는 활성광선 또는 방사선의 조사시 분해되어 산을 발생하는 화합물로는 광양이온중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 및 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는 공지된 광 (400~200nm의 자외선, 원자외선, 특히 바람직한 것은 g선, h선, i선, 또는 KrF 엑시머 레이저광), 또는 ArF 엑시머레이저광, 전자선, X선, 분자선 또는 이온빔으로 조사시켰을때 산을 발생할 수 있는 화합물 및 이들의 혼합물을 적당하게 선택하여 사용할 수 있다.

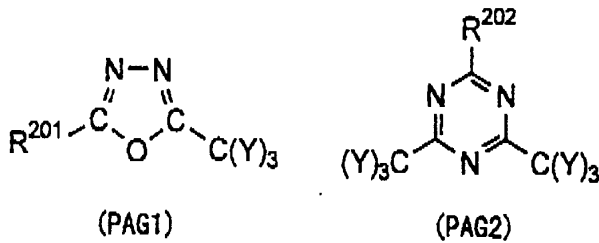
또한, 이 밖에 본 발명에 사용되는 활성광선 또는 방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물로는, 예를 들면, S.I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974), T. S. Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980) 등에 기재된 디아조늄 염, 미국 특허 제 4,069,055호, 동 4,069,056호 및 동 Re27,992호, 일본국 특허공개 평 3-140140호 등에 기재된 암모늄염, D.C. Necker et al., Macromolecules, 17, 2468 (1984), C.S. Wen et al., Teh. Proc.conf. Rad. Curing ASIA, p.478, Tokyo, Oct.(1988), 미국 특허 제 4,069,055호 및 동 4,069,056호 등에 기재된 포스포늄염, J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10(6) 1307 (1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, p. 31 (1988), 유럽 특허 제 104,143호, 미국 특허 제 339,049호 및 동 410,201호, 일본국 특허공개 평 2-150848호, 동 2-296514호 등에 기재된 요오드늄염, J. V. Crivello et al., Polymer J., 17, 73 (1985), J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978), W. R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984), J. V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279 (1985), J. V. Crivello et al., Macromolecules, 14(5), 1141 (1981), J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979), 유럽 특허 제 370,693호, 동 161,811호, 동 410,201호, 동 339,049호, 동 233,567호, 동 297,443호, 동 297,442호, 미국특허 제 3,902,114호, 동 4,933,377호, 동 4,760,013호, 동 4,734,444호 및 동 2,833,827호, 독일 특허 제 2,904,626호, 동 3,604,580호, 및 동 3,604,581호, 일본국 특허공개 평 7-28237호, 동 8-27102호 등에 기재된 술폰늄염, J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977), J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 등에 기재된 셀레늄염 및 C.S. Wen et al., Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p. 478, Tokyo, Oct. (1988) 등에 기재된 아르조늄염 등의 오늄염; 미국 특허 제 3,905,815호, 특공소 46-4605호, 일본국 특허공개 소 48-36281호, 동 55-32070호, 동 60-239736호, 동 61-169835호, 동 61-169837호, 동 62-58241호, 동 62-212401, 동 63-70243호, 동 63-298339호 등에 기재된 유기 할로젠화합물; K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986), T.P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007 (1980), D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1896), 일본국 특허공개 평 2-161445호에 기재된 유기금속/유기 할로젠화물; S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753(1987), E. Reichmanis et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985), Q. Q. Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987), B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973), D. H. R Barton et al., J. Chem. Soc., 3571 (1965), P. M. Collins et al J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975), M. Rudinstein et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J. W. Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988), S. C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985), H. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988), P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972), S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985), E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6), F. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988), 유럽 특허 제 0,290,750호, 동 046,083호, 동 156,535호, 동 271,851호, 및 동 0,388,343호, 미국 특허 제 3,901,710호 및 동 4,181,531호, 일본국 특허공개 소 60-198538호, 동 53-133022호 등에 기재된 o-니트로벤질형 보호기를 가진 광산 발생제; M. TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35 (8), G. Berner et al., J. Rad. Curing, 13 (4), W. J. Mijs et al., Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo, H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37 (3), 유럽 특허 제 0,199,672호, 동 84,515호, 동 044,115호, 동 618,564호 및 동 0,101,122호, 미국 특허 제 4,371,605호 및 동 4,431,774호, 일본국 특허공개 소 64-18143호, 일본국 특허공개 평 2-245756호, 동 3-140109호 등에 기재된 이미노술포네이트 등으로 대표되는 광분해되어 술폰산을 발생하는 화합물, 일본국 특허공개 소 61-166544호, 일본국 특허공개 평 2-71270호 등에 기재된 디술폰화합물, 동 3-103854호, 동 3-103856호, 동 4-210960호 등에 기재된 디아조케토술폰, 디아조디술폰화합물을 들 수 있다.

또한, 이러한 빛에 의해서 산을 발생하는 기, 또는 화합물을 중합체의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물, 예를 들면 M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982), S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986), s. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988), Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972), J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979), 미국특허 제 3,849,137호, 독일특허 제 3914407호, 일본국 특허공개 소 63-26653호, 55-164824호, 62-69263호, 동 63-146038호, 동 63-163452호, 동 62-153853호, 동 63-146029호 등에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

또, V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980), A. Abad et al, Tetra hedron Lett., (47), 4555(1971), D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970), 미국특허 제 3,779,778호, 유럽특허 제 126,712호 등에 기재된 빛에 의해서 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

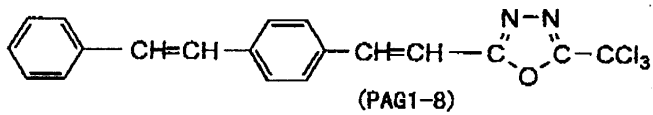
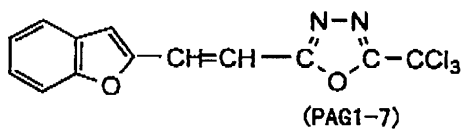
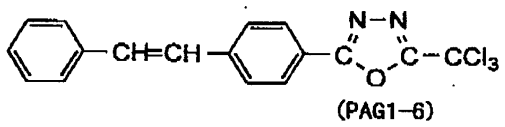
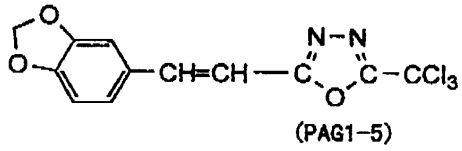
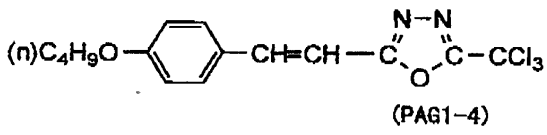
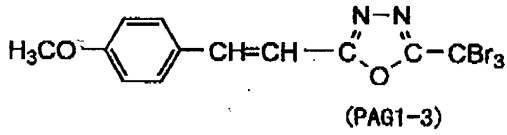
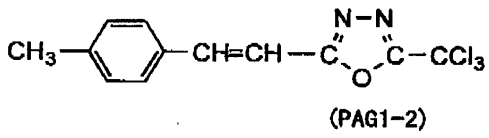
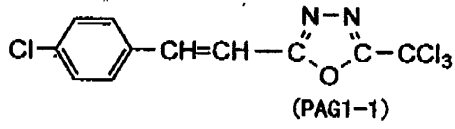
상기 활성광선 또는 방사선의 조사시 분해되어 산을 발생할 수 있는 화합물 중에서, 특히 효과적인 화합물을 이하에 설명한다.

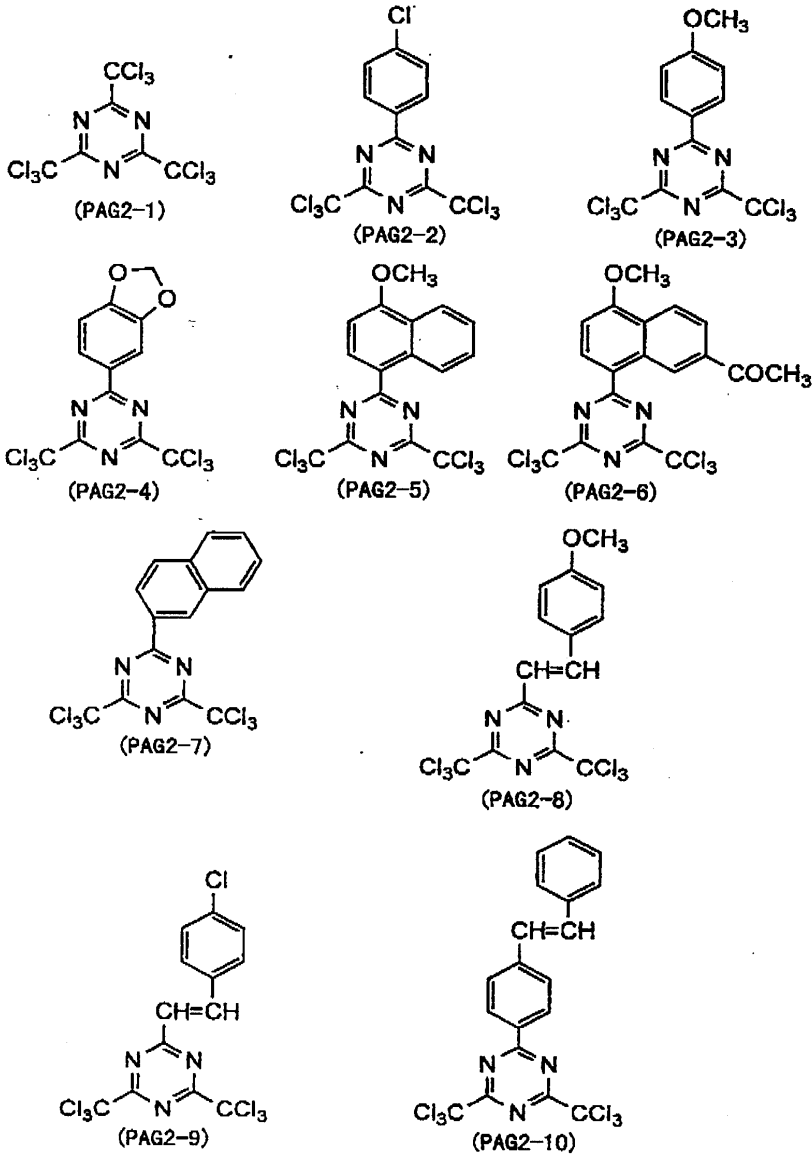
(1) 트리할로메틸기가 치환된 하기 식(PAG1)으로 표시되는 옥사졸 유도체 또는 식(PAG2)으로 표시되는 S-트리아진 유도체:



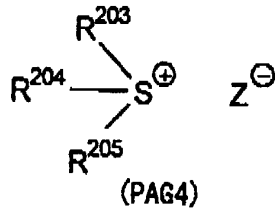
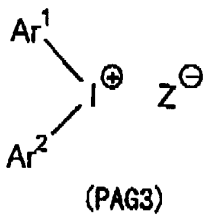
식중 R²⁰¹은 치환 또는 치환되지 않은, 아릴기, 알케닐기, R²⁰²는 치환 혹은 치환되지 않은, 아릴기, 알케닐기, 알킬기, 또는 -C(Y)₃을 나타낸다. Y는 염소원자 또는 브롬원자를 나타낸다.

상세하게는 이하의 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.





(2) 하기 식(PAG3)으로 표시되는 요오드늄염, 및 식(PAG4)으로 표시되는 술폰늄염:



삭제

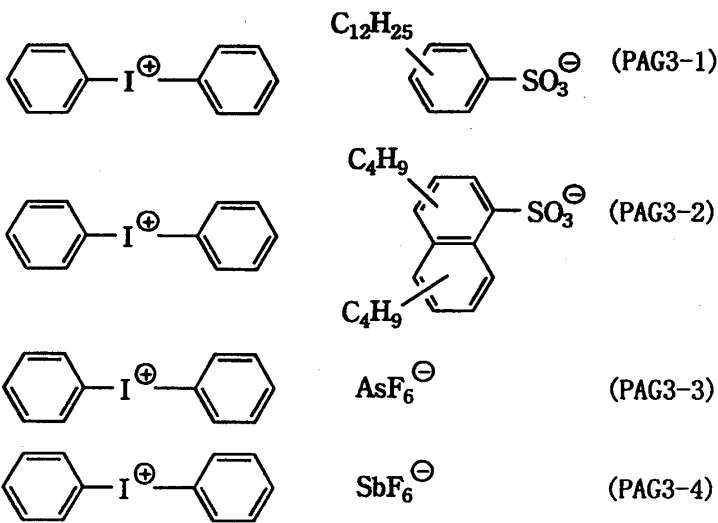
식(PAG3)에서, 식Ar¹ 와 Ar²는 각각 개별적으로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기를 표시한다. 바람직한 치환기로는 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 히드록시기, 메르캅토기 또는 할로젠원자가 있다.

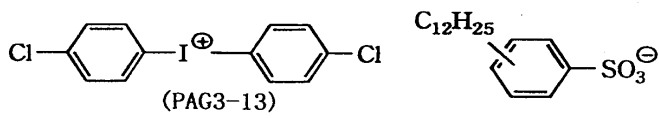
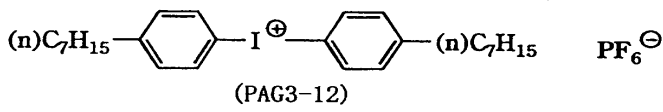
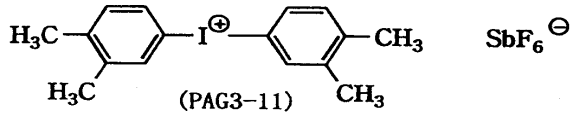
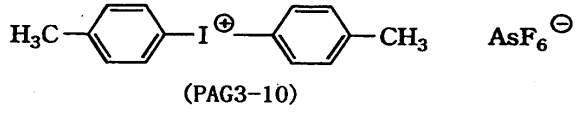
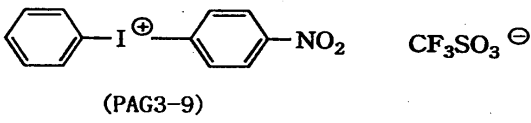
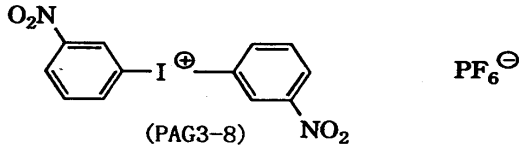
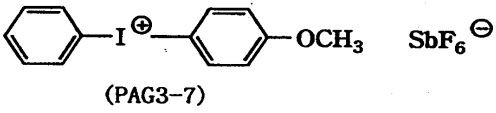
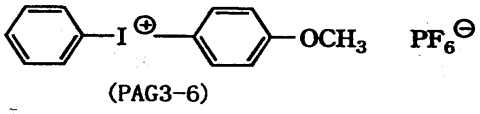
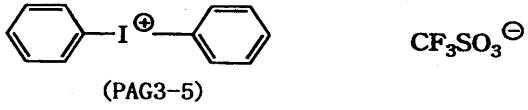
식(PAG4)에서, R²⁰³, R²⁰⁴ 및 R²⁰⁵는 각각 개별적으로 치환되거나 치환되지 않은, 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 바람직한 것은, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 1~8의 알킬기 또는 이들의 치환유도체이다. 치환 아릴기에 대한 바람직한 치환기로는 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알킬기, 니트로기, 카르복실기, 히드록시기 또는 할로젠원자이며 상기 치환된 알킬기에 대한 치환기로는 탄소수 1~8의 알콕시기, 카르복실기, 또는 알콕시카르보닐기이다.

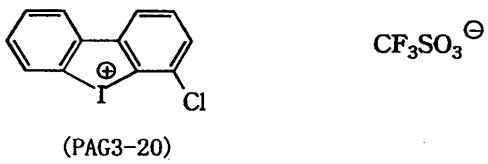
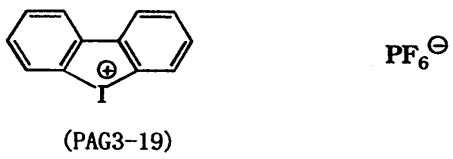
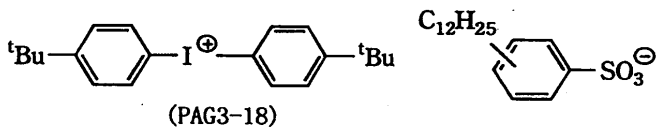
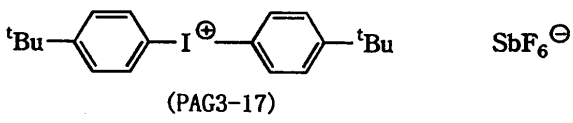
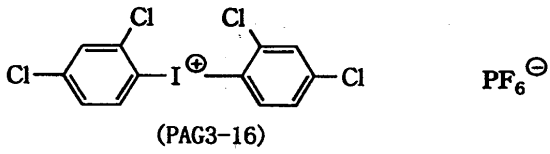
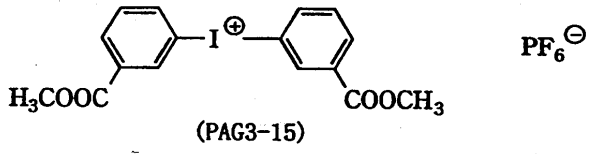
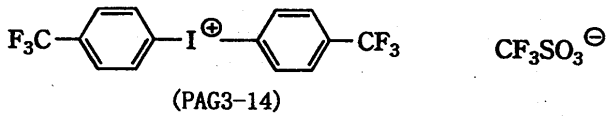
식(PAG3)과 (PAG4)에서, Z⁻는 짝음이온을 표시하는데, 예를 들면 BF₄⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, SiF₆²⁻, ClO₄⁻ 및 CF₃SO₃⁻ 등의 퍼플루오로알칸 술폰산 음이온, 펜타플루오로벤젠 술폰산 음이온 및 나프탈렌-1-술폰산 음이온 등의 축합 다핵방향족 술폰산 음이온, 안트라퀴논 술폰산 음이온, 및 술폰산기 함유 염료 등을 들 수가 있지만, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.

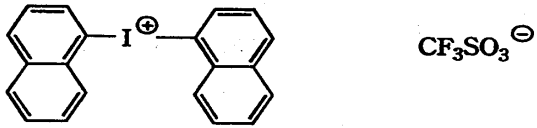
또한, R²⁰³, R²⁰⁴과 R²⁰⁵중의 2개 및 Ar¹과 Ar²는 각각 단결합이나 치환기를 통하여 결합하여도 좋다.

상세한 예로써는 하기 표시한 화합물이 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.

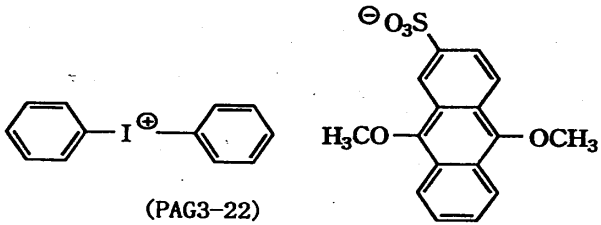




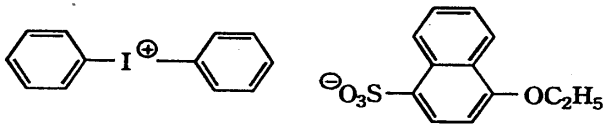




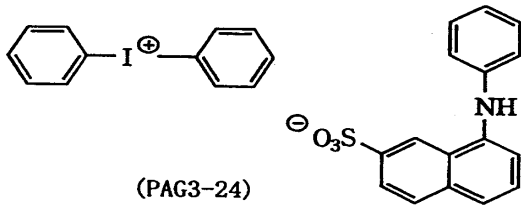
(PAG3-21)



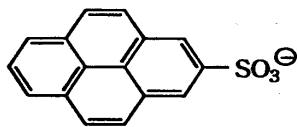
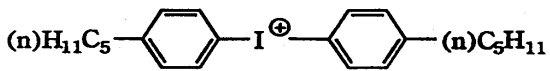
(PAG3-22)



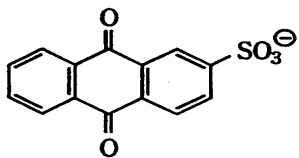
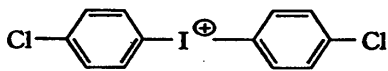
(PAG3-23)



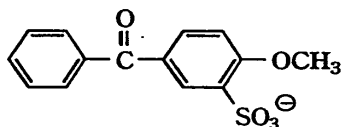
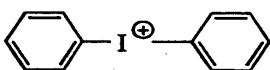
(PAG3-24)



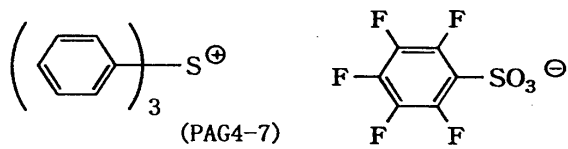
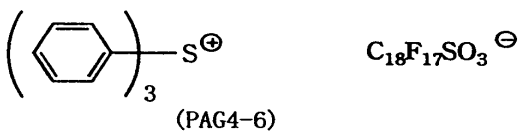
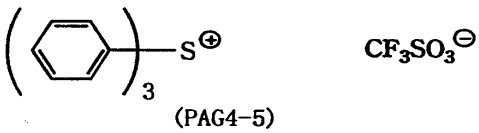
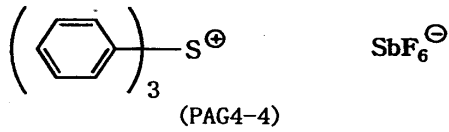
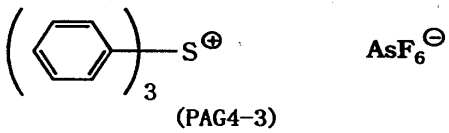
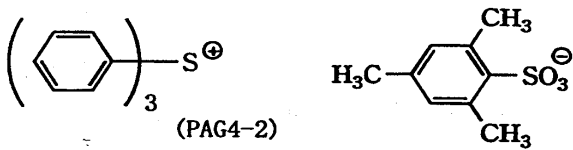
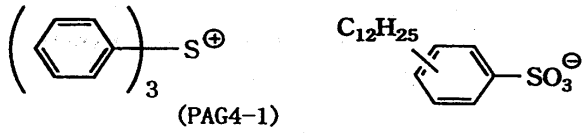
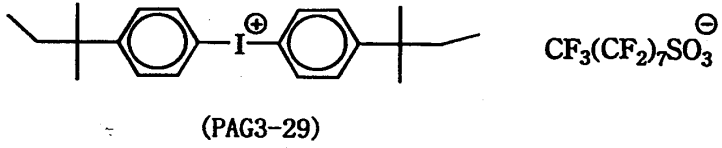
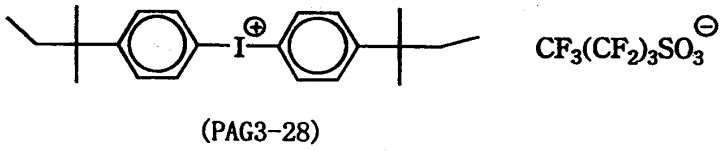
(PAG3-25)

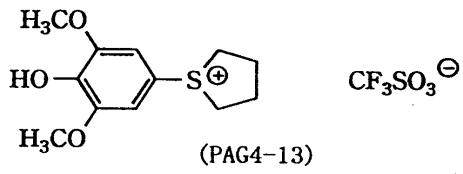
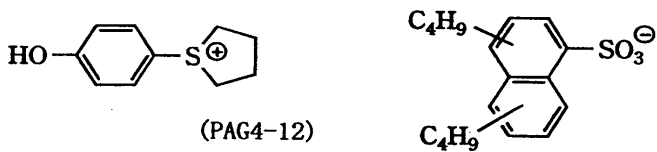
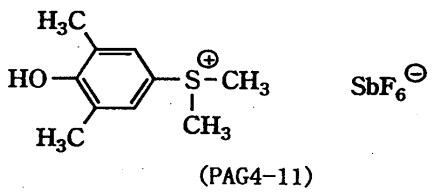
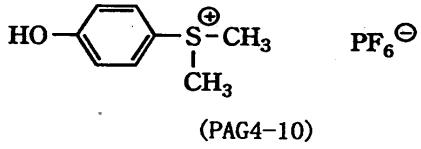
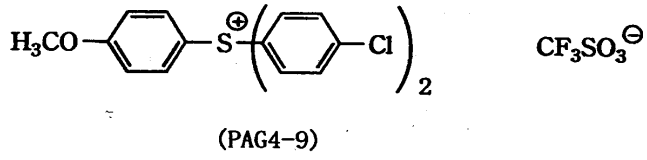
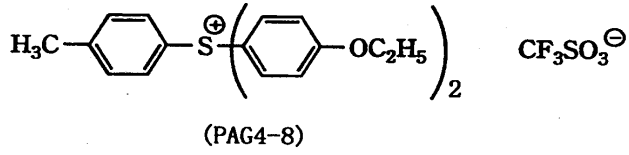


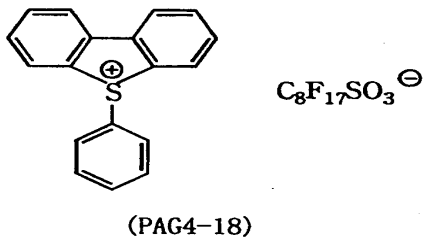
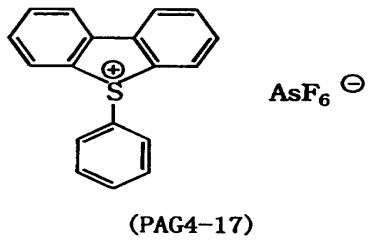
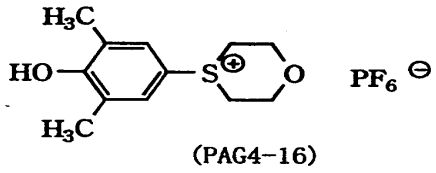
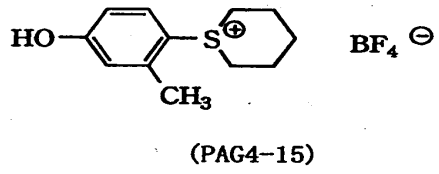
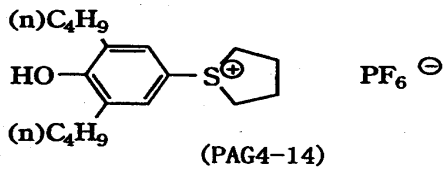
(PAG3-26)

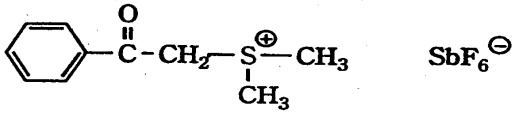


(PAG3-27)

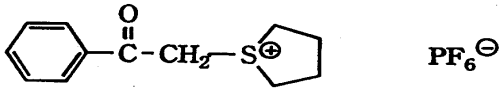




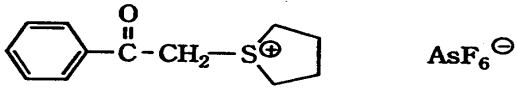




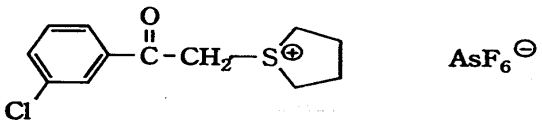
(PAG4-19)



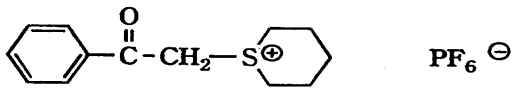
(PAG4-20)



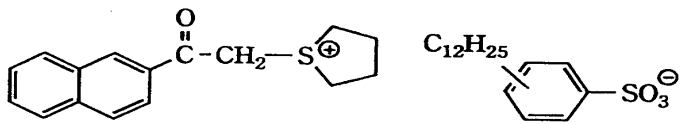
(PAG4-21)



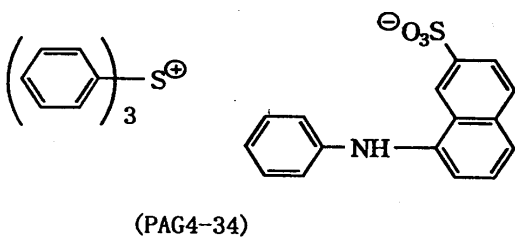
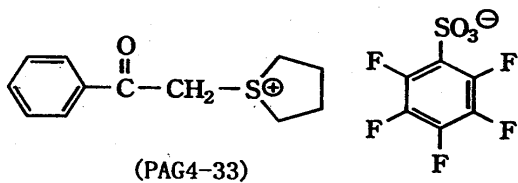
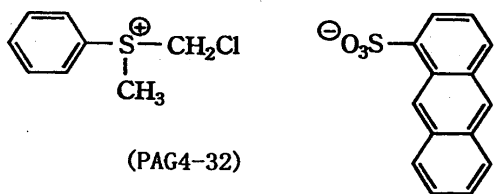
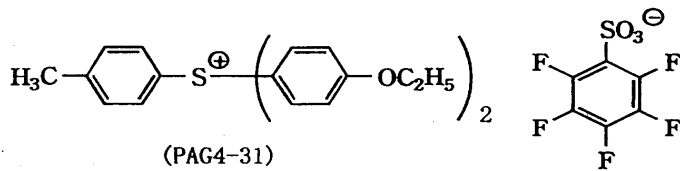
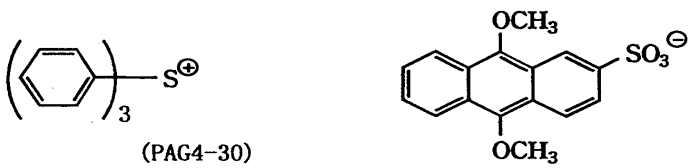
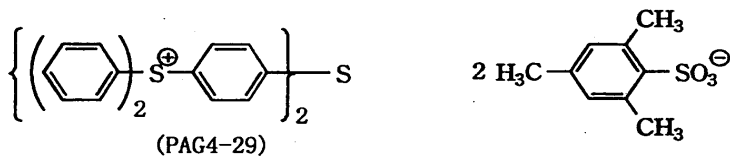
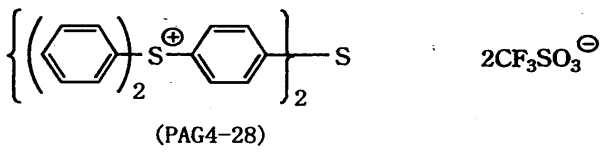
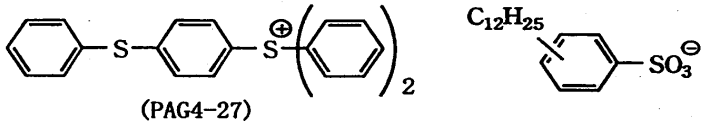
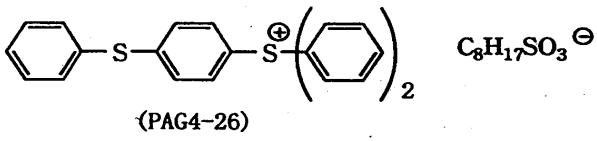
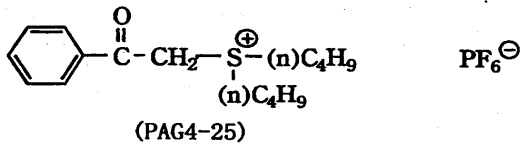
(PAG4-22)

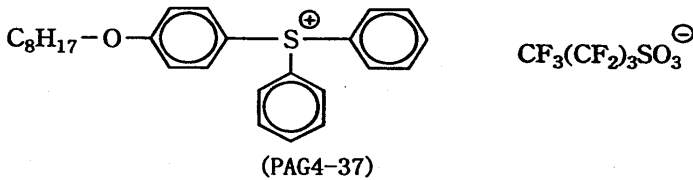
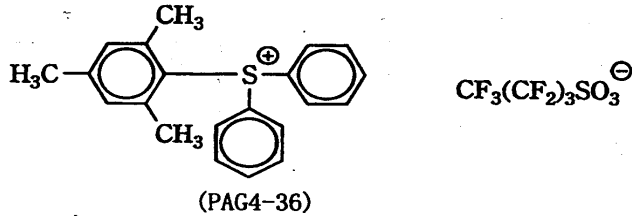
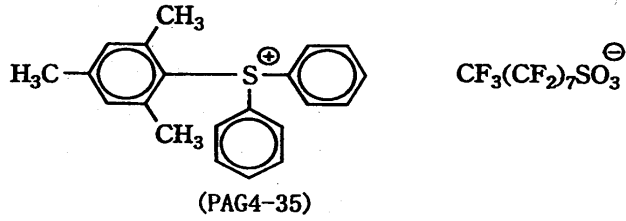


(PAG4-23)



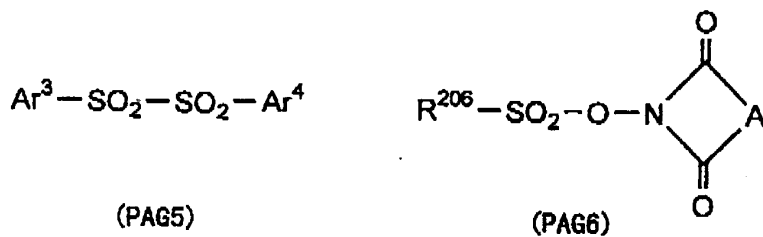
(PAG4-24)





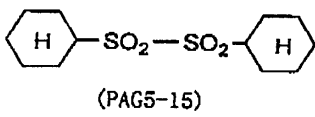
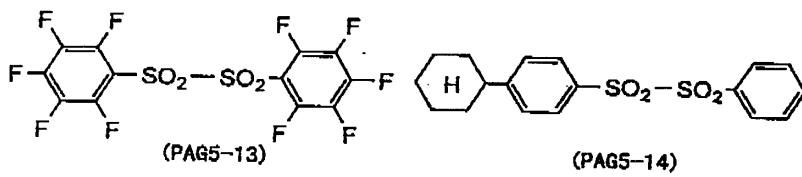
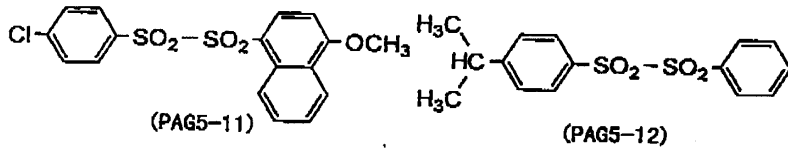
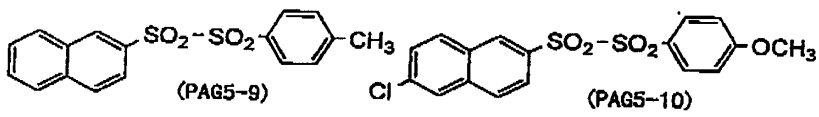
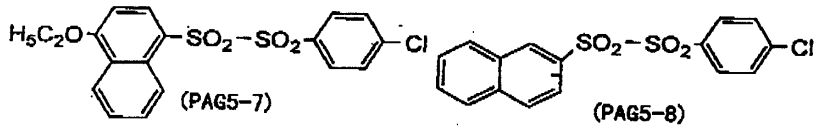
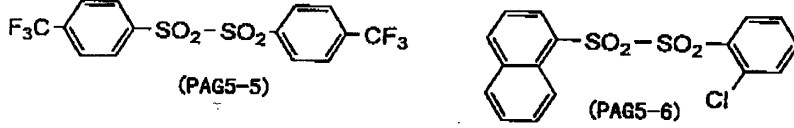
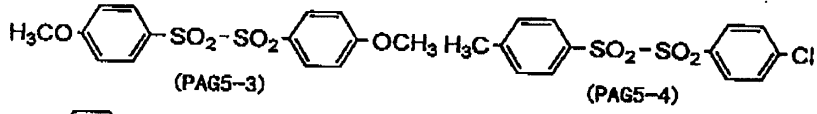
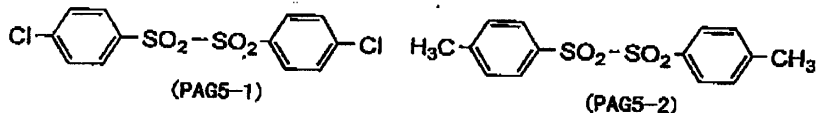
식(PAG3) 및 (PAG4)로 표시되는 상기 오늄염이 공지되어 있고, 이는 예를 들어, J. W. Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969), A. L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532 (1970), E. Goethas et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546 (1964), H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929), J. V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980), 미국 특허 제 2,807,648호 및 동 4,247,473호, 일본국 특허공개 소 53-101331호 등에 기재된 방법으로 합성할 수 있다.

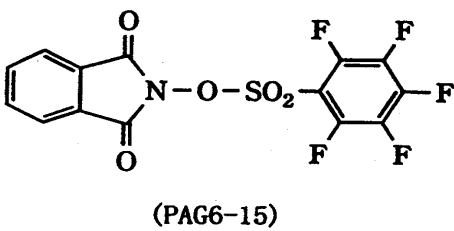
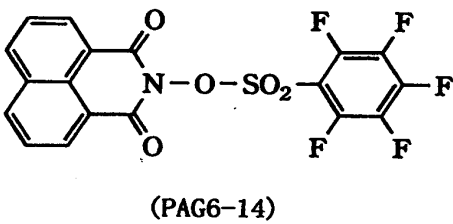
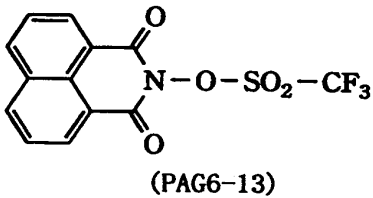
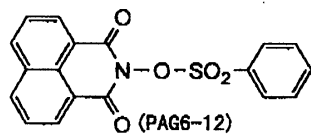
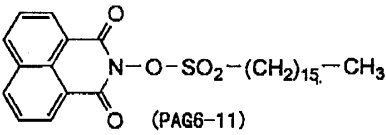
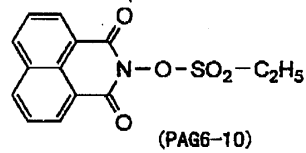
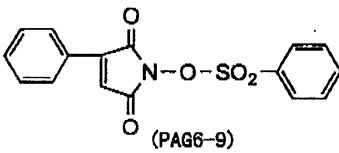
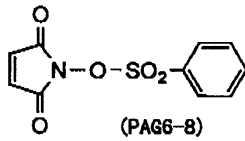
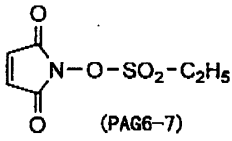
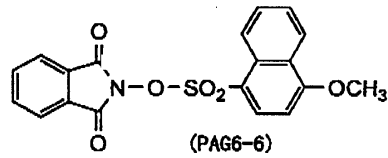
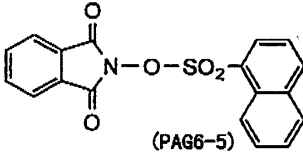
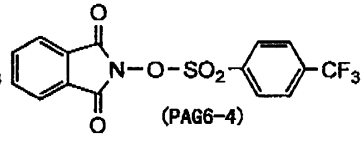
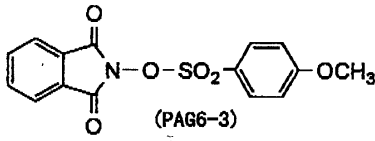
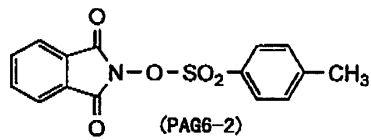
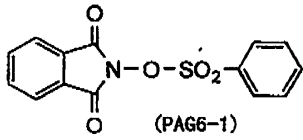
(3) 하기 식(PAG5)으로 표시된 디술폰산 유도체 및 식(PAG6)으로 표시된 이미노술포네이트 유도체:

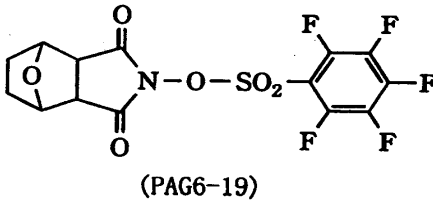
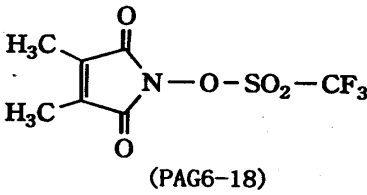
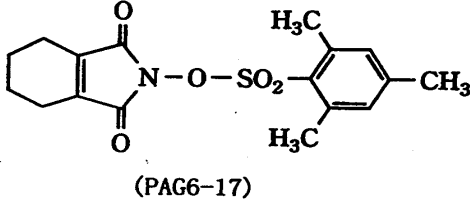
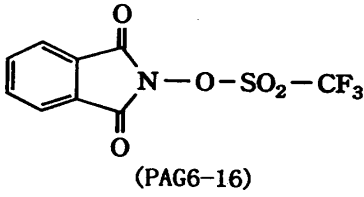


식중, Ar^3 과 Ar^4 는 각각 개별적으로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기를 표시한다. R^{206} 은 치환되거나 치환되지 않은, 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. A는 치환되거나 치환되지 않은, 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 아릴렌기를 표시한다.

상세한 예로 이하에 표시한 화합물이 있지만, 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

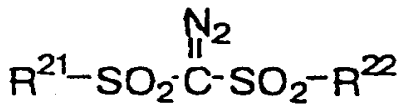






(4) 하기 식(PAG7)으로 표시되는 디아조디술포유도체 화합물:

(PAG7)



여기에서, R²¹ 과 R²²는 각각 개별적으로 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 아릴기를 표시한다.

여기에서, 알킬기로는 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 탄소수 1~12의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기가 좋다. 시클로알킬기로는 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기가 바람직하다. 아릴기로는 탄소수 6~10의 치환기를 보유하여도 좋은 아릴기가 바람직하다. 여기에서, 치환기로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기 및 도데실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 알콕시기, 할로젠원자, 니트로기 및 아세틸기 등이 있다.

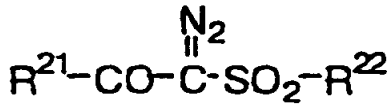
디아조디술포유도체 화합물의 구체예로는 하기 화합물을 들 수 있다.

비스(메틸술포닐)디아조메탄, 비스(에틸술포닐)디아조메탄, 비스(프로필술포닐)디아조메탄, 비스(1-메틸프로필술포닐)디아조메탄, 비스(부틸술포닐)디아조메탄, 비스(1-메틸부틸술포닐)디아조메탄, 비스(헵틸술포닐)디아조메탄, 비스(옥틸술포닐)디아조메탄, 비스(노닐술포닐)디아조메탄, 비스(데실술포닐)디아조메탄, 비스(도데실술포닐)디아조메탄, 비스(트리플루오로메틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(벤질술포닐)디아조메탄, 비스(2-클로로벤질술포닐)디아조메탄, 비스(4-클로로벤질술포닐)디아조메탄, 비스(페닐술포닐)디아조메탄, 비스(4-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(2-메틸페닐술포닐)디아조메탄, 비스(3-메틸페닐술포닐)디아조메탄, 비스(4-메틸페닐술포닐)디아조메탄

탄, 비스(2,4-디메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 비스(2,5-디메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 비스(3,4-디메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 비스(2,4,6-트리메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 비스(4-플루오로페닐술폰닐)디아조메탄, 비스(2,4-디플루오로페닐술폰닐)디아조메탄, 비스(2,4,6-트리플루오로페닐술폰닐)디아조메탄, 및 비스(4-니트로페닐술폰닐)디아조메탄.

(5) 하기 식(PAG8)으로 표시되는 디아조케토술폰유도체 화합물:

(PAG8)



식(PAG8)에서, R²¹와 R²²는 각각 독립적으로 치환기를 보유하여도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기이다. 그에 관한 구체예는 (PAG7)의 것과 동일하다.

디아조케토술폰 유도체 화합물의 구체적인 예로는, 하기 화합물이 있다:

메틸술폰닐-벤조일-디아조메탄, 에틸술폰닐-벤조일-디아조메탄, 메틸술폰닐-4-브로모벤조일-디아조메탄, 에틸술폰닐-4-브로모벤조일-디아조메탄, 페닐술폰닐-벤조일-디아조메탄, 페닐술폰닐-2-메틸페닐-디아조메탄, 페닐술폰닐-3-메틸페닐-디아조메탄, 페닐술폰닐-4-메틸페닐-디아조메탄, 페닐술폰닐-3-메톡시페닐-디아조메탄, 페닐술폰닐-4-메톡시페닐-디아조메탄, 페닐술폰닐-3-클로로벤조일-디아조메탄, 페닐술폰닐-4-클로로페닐-디아조메탄, 톨일술폰닐-3-클로로벤조일-디아조메탄, 톨일술폰닐-4-클로로페닐-디아조메탄, 페닐술폰닐-4-플루오로페닐-디아조메탄 및 톨일술폰닐-4-플루오로페닐-디아조메탄.

이러한 화합물중에서도, 활성광선 또는 방사선의 조사시 분해되어 유기술폰산을 발생하는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 화합물을 사용함으로써, 해상력이 양호하고 레지스트 성능의 재현성을 얻을 수 있다. 여기서 사용된, 유기 술폰산은 유기기를 갖는 술폰산이며, 그 유기기로는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 페닐기 및 치환기를 보유하고 있어도 좋은 나프틸기가 있다. 그 치환기로는, 탄소수 1~12의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 불소, 염소, 브롬 및 요오드 등의 할로겐원자가 있다. 유기기로는 구체적으로, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, n-아밀기, i-아밀기, t-아밀기, s-아밀기, n-헥실기, n-펜틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기 및 도데실기 등의 알킬기, 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 트리클로로메틸기, 클로로에틸기, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 퍼플루오로부틸기 및 퍼플루오로옥틸기 등의 치환 알킬기, 페닐기, 토실기, 디메틸페닐기, 트리메틸페닐기, 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 요오드페닐기, 플루오로페닐기 및 펜타플루오로페닐기 등의 치환 페닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 메톡시나프틸기, 클로로페닐기, 브로모나프틸기 및 요오드나프틸기 등의 치환 나프틸기 등이 있다. 이러한 유기기중에서도, 불소원자를 보유하고 있는 기가 특히 바람직하다.

이러한 화합물로는, 이하의 (B1)~(B6)의 화합물이 있다.

이러한 (B1)~(B6)의 화합물은 상기 식(PAG-1)~(PAG-8)로 표시되는 화합물 중 유기술폰산을 발생하는 것에 대응한다.

(B1) 유기술폰산 음이온을 짝음이온으로 보유하는 술폰늄염 화합물

(B2) 유기술폰산 음이온을 짝음이온으로 보유하는 요오드늄염 화합물

(B3) 유기디술폰 유도체 화합물

(B4) 이미노술폰네이트 유도체 화합물

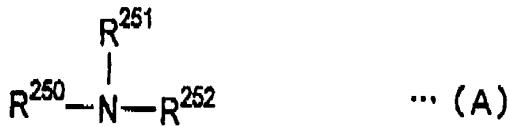
(B5) 디아조디술폰 유도체 화합물

(B6) 디아조케토술폰 유도체 화합물

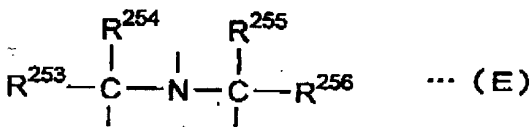
광산발생제로는, 활성광선 또는 방사선의 조사시 유기술폰산을 발생하는 (B-3)~(B-6)화합물이, 레지스트 패턴의 해상력이 양호해지기 때문에 바람직하고, 특히 불소화 유기술폰산을 발생하는 (B-3)~(B-6)화합물은 감도가 좋아서 보다 바람직하다.

이러한 (B)광산발생제의 첨가량은 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물의 전중량(도포용매를 제외함)을 기준으로 해서, 일반적으로 0.001~40중량%의 범위로 사용되며, 바람직하게는 0.01~20중량%, 보다 바람직하게는 0.1~5중량%의 범위로 사용된다. 활성광선 또는 방사선의 조사시 분해되어 산을 발생하는 화합물의 첨가량이 0.001중량%보다 적으면 감도가 저하되거나, 첨가량이 40중량% 보다 많으면 레지스트의 광흡수가 지나치게 높아져서 프로파일의 악화하거나 프로세스(특히 베이킹) 마진이 좁아지게 되어 바람직하지 못하다.

본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물은 (D) 유기염기성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 유기염기성 화합물로는, 이하의 구조를 갖는 화합물이 있다.



여기서, R²⁵⁰, R²⁵¹ 및 R²⁵²은 같거나 다를 수도 있으며, 각각은 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 아미노알킬기, 탄소수 1~6의 히드록시알킬기나 탄소수 6~20의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이며, 여기서 R²⁵¹ 과 R²⁵²은 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.



식중, R²⁵³, R²⁵⁴, R²⁵⁵ 및 R²⁵⁶은 같거나 다를 수도 있으며, 각각은 탄소수 1~6의 알킬기를 표시한다.

보다 바람직한 화합물은 한분자내에 다른 화학적환경을 갖는 질소원자를 2개 이상 보유하는 질소함유 염기성 화합물인데, 특히 바람직한 것은 치환되거나 치환되지 않은 아미노기와 질소함유원자를 포함하는 고리구조 모두를 함유하는 화합물 또는 알킬아미노기를 보유하는 화합물이다. 바람직한 상세한 예로는, 치환되거나 치환되지 않은 구아니딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노피리딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노알킬피리딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노피롤리딘, 치환되거나 치환되지 않은 이미다졸, 치환되거나 치환되지 않은 피라졸, 치환되거나 치환되지 않은 피라진, 치환되거나 치환되지 않은 피리미딘, 치환되거나 치환되지 않은 푸린, 치환되거나 치환되지 않은 이미다졸린, 치환되거나 치환되지 않은 피라졸린, 치환되거나 치환되지 않은 피페라진, 치환되거나 치환되지 않은 아미노몰포린, 치환되거나 치환되지 않은 아미노알킬몰포린 등을 들 수 있다. 바람직한 치환기로는 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 수산기, 시아노기이다.

구체적으로, 특히 바람직한 것은 구아니딘, 1,1-디메틸구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-디에틸아미노피리딘, 2-(아미노메틸)피리딘, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-아미노-5-메틸피리딘, 2-아미노-6-메틸피리딘, 3-아미노에

틸피리딘, 4-아미노에틸피리딘, 3-아미노피롤리딘, 피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-피페리디노피페리딘, 2-이미노피페리딘, 1-(2-아미노에틸)-피롤리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-토틸피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노몰포린, N-(2-아미노에틸)몰포린, 1,5-디아자비시클로 [4.3.0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔, 2,4,5-트리페닐이미다졸, N-메틸몰포린, N-에틸몰포린, N-히드록시에틸몰포린, N-벤질몰포린, 시클로헥실몰폴리노에틸티오우레아 (CHMETU) 등의 제3차 몰포린 유도체, 일본국 특허공개 평 11-52575호 공보에 기재된 억제된 아민류(예를 들면, 상기 공보[0005]에 기재된 것)등을 들 수 있지만 이것들에 한정되는 것은 아니다.

구체적으로, 특히 바람직한 것은 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸린, 피롤류, 피라졸류, 이미다졸류, 피리다진류, 피리미딘류, CHMETU 등의 제3차 몰포린류, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등의 억제된 아민류 등을 들 수 있다.

이 중에서도, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, CHMETU, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등이 바람직하다.

이러한 유기염기성 화합물은 단독이나 2개 이상 조합시켜서 사용한다. 상기 유기 염기성 화합물의 사용량은 레지스트 조성물의 전 고형분에 대하여, 일반적으로 0.001~10중량%, 바람직하게는 0.01~5중량%이다. 사용량이 0.001중량% 미만에서는 상기 유기염기성 화합물의 첨가효과가 얻어지지 않는 반면, 그 사용량이 10중량%를 초과하면 감도의 저하나 비노광부의 현상성이 악화되는 경향이 있다.

본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물은 (F)의 계면활성제를 함유하는 것이 바람직하다. 즉, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 불소원자와 실리콘원자 둘다를 함유하는 계면활성제 및 비이온계 계면활성제중, 1종 이상의 계면활성제를 함유한다. 이 중에서도, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 불소원자와 실리콘원자 둘다를 함유하는 계면활성제가 특히 바람직하다.

이러한 계면활성제로 예를 들면 일본국 특허공개 소 62-36663호, 동 61-226746호, 동 61-226745호, 동 62-170950호, 동 63-34540호, 일본국 특허공개 평 7-230165호, 동 8-62834호, 동 9-54432호, 및 동 9-5988호에 기재된 계면활성제를 들 수 있지만, 하기 시판되는 계면활성제를 그대로 사용할 수도 있다.

사용가능한 시판되는 계면활성제로는, 예를 들면 EFTop EF301 및 EF303(신 아키타 카세이 가부시킴가이샤 제품), Florad FC430 및 431(수미토모 3M 가부시킴가이샤 제품), Megafac F171, F173, F176, F189 및 R08(다이니폰 잉크 가부시킴가이샤 제품), 및 Surfion S-382, SC101, 102, 103, 104, 105 및 106(아사히 글래스 가부시킴가이샤 제품), 트로이졸 S-366(트로이 카가꾸 가부시킴가이샤 제품)과 같은 불소계 계면 활성제 또는 실리콘계 계면 활성제가 있다. 또한, 폴리실록산 중합체 KP-341(신-에쓰 카가꾸 고교 가부시킴가이샤 제품)도 실리콘 계면 활성제로 사용될 수 있다.

기타 계면활성제로는 구체적으로 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 공중합체류, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리올레이트, 소르비탄 트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제 등을 들 수 있다.

(F)계면활성제의 배합량은, 본 발명의 조성물중의 고형분을 기준으로 해서, 일반적으로는 0.001중량%~2중량%, 바람직하게는 0.01중량%~1중량%이다.

이러한 계면활성제는 1종 단독으로 첨가하여도 좋고, 또한 몇개를 조합시켜 첨가할 수 있다.

본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물은, 일반적으로 상기 (A)성분, (B),성분을 용해하는 용매를 함유한다. 그 용매로는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 및 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글

리콜모노알킬에테르아세테이트류, 유산메틸 및 유산에틸 등의 유산알킬에스테르류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME) 및 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 메톡시프로피온산메틸 및 에톡시프로피온산에틸 등의 알콕시프로피온산알킬류, 피루빈산메틸 및 피루빈산에틸 등의 피루빈산알킬에스테르류, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰옥시드 등으로부터 선택된 1종 이상의 용매를 사용하여 포지티브 포토레지스트 조성물을 도포한다.

본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물에서, 고형분 농도는 일반적으로 0.5~20중량%이며, 바람직하게는 3~15중량% 이고, 보다 바람직하게는 5~12중량%이다.

본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물에는 필요에 따라 산분해성 용해억제화합물, 염료, 가소제, 상기의 것 이외의 계면활성제, 광증감제, 및 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물 등을 함유할 수 있다.

본 발명의 이와 같은 포지티브 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포하여, 박막을 형성한다. 이 도막의 막두께는 0.4~1.5 μm 가 바람직하다.

상기 조성물을 정밀집적 회로소자의 제조에 사용되는 기관(예:실리콘/이산화실리콘 피복)상에 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법으로 도포한 후, 소정의 마스크를 통과시켜 노광하고, 베이킹을 행하여 현상함으로써 양호한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 여기서, 노광광으로 바람직한 것은 250nm 이하, 보다 바람직하게는 220nm 이하 파장의 원자외선이다. 구체적으로는, KrF 엑시머레이저(248nm), ArF 엑시머레이저(193nm), F₂ 엑시머레이저 (157nm), X선, 전자빔 등이 있지만, 이 중에서도, ArF 엑시머레이저(193nm)가 바람직하다.

본 발명의 원자외선 노광용 포지티브 포토레지스트 조성물의 현상액으로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류, 테트라메틸암모늄 히드록사이드, 테트라에틸암모늄 히드록사이드 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상아민류 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다.

또한, 상기 알칼리성 수용액에 알콜류, 및 계면활성제를 각각 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물로 형성된 레지스트를 2층 레지스트의 상층 레지스트로 사용하는 경우, 상층 레지스트 패턴 보호마스크로서 하층의 유기고분자 막의 산소플라즈마에 의한 에칭이 행해지지만, 이 상층 레지스트는 산소플라즈마에 대하여 충분한 내성을 보유한다. 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물의 산소플라즈마 내성은 상층 레지스트의 실리콘 함유량이나, 에칭장치, 및 에칭조건에 따라 달라지지만, 에칭 선택비(하층 레지스트와 상층 레지스트의 에칭속도비)는 10~100으로 충분하게 크게 할 수 있다.

또한, 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물을 사용하는 패턴형성법에 있어서는, 우선 피가공기관상에 유기고분자막을 형성한다. 이 유기고분자막은 각종 공지된 포토레지스트여도 좋은데, 예를 들면 후지필름 오리사 제품인 FH 시리즈, FHi 시리즈, 오리사 제품인 OiR 시리즈, 및 수미토모 카가꾸 가부시키가이샤 제품인 PFI 시리즈의 각 시리즈를 예로 들 수 있다. 이 유기고분자막은 이것을 적당한 용매에 용해시켜, 얻어지는 용액을 스핀코터법, 스프레이법 등으로 도포함으로써 형성된다. 다음으로, 상기 유기고분자막의 제1층 위에, 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물의 막을 형성한다. 이것은 제1층과 마찬가지로 레지스트 재료를 적당한 용매에 용해시켜, 얻어지는 용액을 스핀코터법, 스프레이법 등으로 도포함으로써 행해진다.

이렇게 형성된 2층 레지스트는 다음으로 패턴형성공정으로 보내지는데, 그 제1단계로는 먼저 제2층, 즉 상층의 포토레지스트 조성물의 막에 패턴을 처리를 행한다. 필요에 따라서 마스크 맞춤을 행하고, 이 마스크를 통하여 고에너지선을 조사함으로써 조사부분의 포토레지스트 조성물을 알칼리 수용액에 가용하고, 알칼리 수용액에서 현상하여 패턴을 형성한다.

다음으로, 제2단계로 유기고분자막의 에칭처리를 행하지만, 이 조작은 마스크로 상기한 레지스트 조성물막의 패턴을 사용하는 산소플라즈마 에칭에 의해 실시하고, 가로세로비가 높은 미세한 패턴을 형성한다. 유기고분자막의 이러한 산소플라

즈마 에칭은 종래의 포토에칭 조작에 의한 기관의 에칭가공의 종료후에 행해지는, 레지스트 막이 박리하는 경우에 이용되는 플라즈마 에칭(ashing)과 완전히 동일한 기술이다. 이 조작은 예를 들면 원통형상 플라즈마 에칭장치 또는 평행평판형 플라즈마 에칭장치에 의해 반응성 가스, 즉 에칭가스로 산소를 흘려보냄으로써 실시할 수 있다.

또한, 이 레지스트 패들을 마스크로 사용하여 기관의 가공이 행해지지만, 가공법으로는 스퍼터 에칭, 가스 플라즈마 에칭 및 이온빔 에칭 등의 건식에칭법을 사용할 수도 있다.

본 발명의 레지스트 막을 사용하는 2층막 레지스트 법에 의한 에칭처리는 레지스트 막의 박리조작에 의하여 종료된다. 이 레지스트 층의 박리는 단순히 제1층의 유기고분자 재료의 용해처리에 의하여 실시될 수 있다. 이 때, 이 유기고분자재료층은 임의의 포토레지스트이고, 또 상기 포토에칭 조작에 있어서 하등 변질(예를 들어, 경화 등)되지 않기 때문에, 각 공지된 포토레지스트 자체의 유기용매를 사용할 수 있다. 또한, 플라즈마 에칭 등에 의해 용매를 사용하지 않고, 박리하는 것도 가능하다.

이하, 본 발명을 실시예로 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

합성예(1):수지(1)~수지(6)의 합성

알릴트리메틸실란 11.4g, 무수말레인산 9.8g, t-부틸메타크릴레이트 9.7g, 및 α-아크릴로일옥시-β,β-디메틸-γ-부티로락톤 5.0g을 건조 THF 36ml에 첨가하고, 질소기류하 완전히 용해시켰다. 그런 다음, 와코(和光) 퓨어케미컬 주식회사 제품인 개시제 V-59를 상기 단량체의 총몰수의 0.33몰% 첨가하여, 질소기류하에서 65℃로 가열하였다.

상기 화합물을 20시간 반응시킨 다음, 반응혼합물을 헥산 450ml중에 적하하고, 침전된 백색분체를 여과한 다음, 실온에서 1시간 감압건조하였다. 그 후, 백색분체를 건조 THF 36ml에 용해시키고, 다시 헥산 450ml중에 적하하여, 침전된 백색분말을 여과한 다음, 40℃에서 16시간 감압건조시켜, 수지(1)을 얻었다.

얻어진 수지(1)의 분자량은 GPC 측정의 결과, 폴리스티렌을 표준샘플로 하여 중량평균으로 14200이며, 분자량이 1000 이하인 성분의 함유량은 GPC면적비로 4%였다.

상기와 같은 방법으로 수지(2)~(6)을 얻었다.

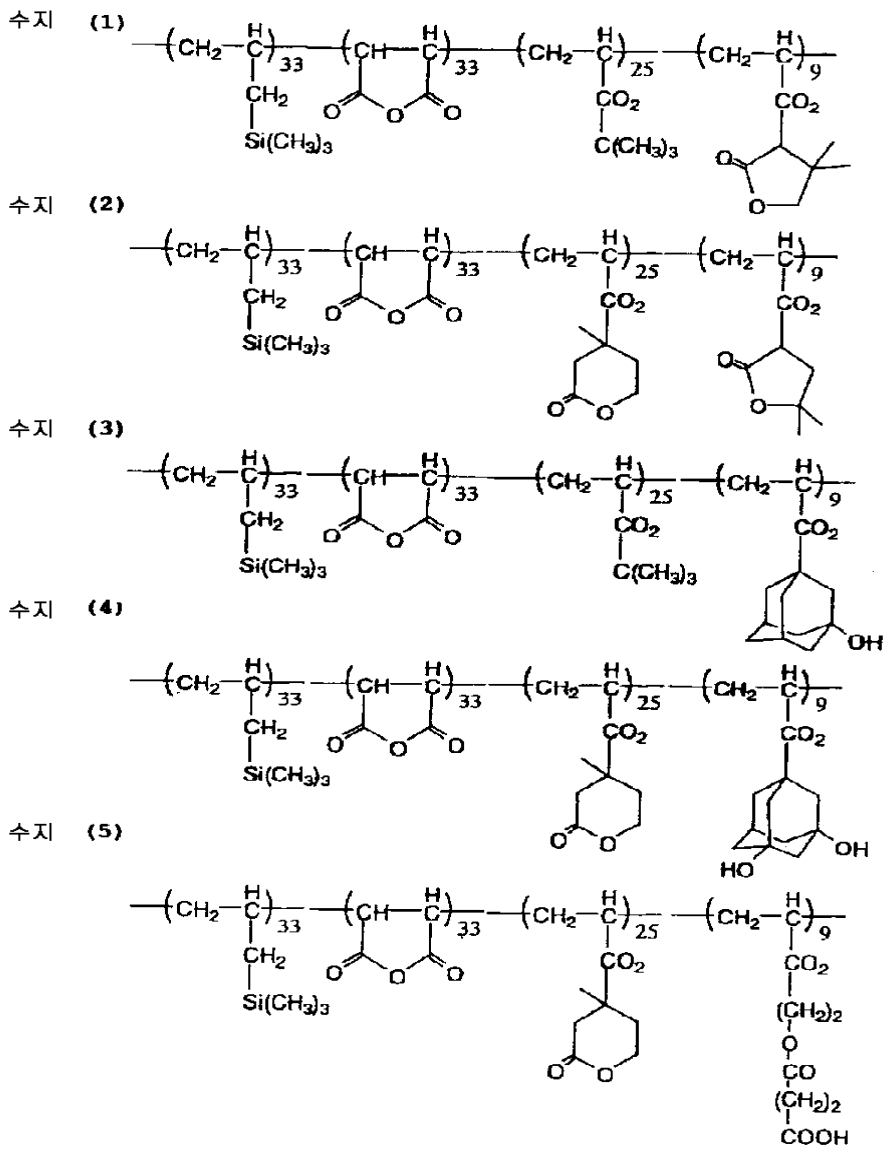
수지(1)~수지(6)의 각 반복단위의 몰비율과 중량평균 분자량을 이하의 구조식과 표1에 표시한다.

합성예(2):수지(7)의 합성

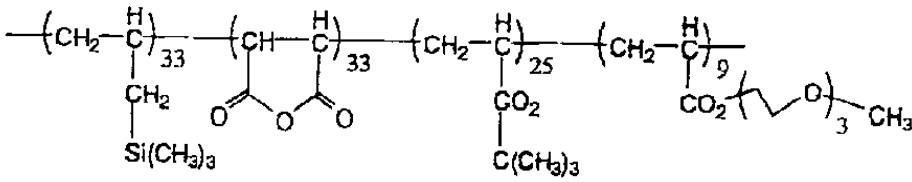
알릴트리메틸실란 11.4g, 무수말레인산 9.8g, t-부틸메타크릴레이트 9.7g, 및 에톡시에틸 메타크릴레이트 4.31g을 건조 THF 36ml에 첨가하고, 질소기류하 완전히 용해시킨 다음, 합성예(1)과 전부 동일하게 하여 수지(7)를 제조하였다.

얻어진 수지(7)의 분자량은 GPC 측정결과, 폴리스티렌 표준샘플로 하여 중량평균으로 13500이며, 분자량이 1000 이하인 성분의 함유량은 GPC면적비로 3%였다.

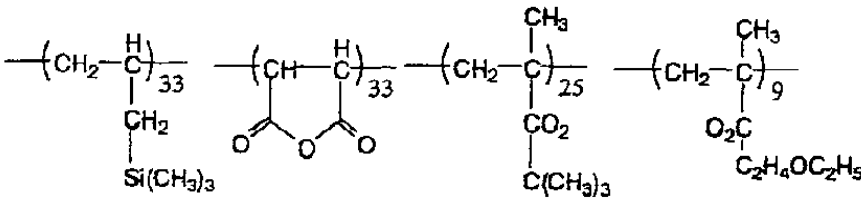
수지(7)의 각 반복단위의 몰비율과 중량평균 분자량을 이하의 구조식과 표1에 표시한다.



수지 (6)



수지 (7) (비교용)



(실시예1)

산분해성 수지(A)성분으로 수지(1) 2g,

노광시 산을 발생하는 화합물성분으로 (2,4,6-트리메틸페닐)

디페닐술포늄-헵타데카플루오로옥탄술포네이트 0.12g, 및

DBU 0.012g,

하기 기재된 계면활성제 W-1 0.003g

을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 19.2g에 용해하여, 0.1 μ m의 막필터로 정밀하게 여과하였다.

실리콘웨이퍼에 FHi-028D 레지스트(후지필름오린 주식회사 제품, i선용 레지스트)를 캐논제 코터 CDS-650을 이용하여 도포하고, 90 $^{\circ}$ C, 90초 베이킹하여 막두께 0.83 μ m의 균일한 막을 얻었다. 이것을 200 $^{\circ}$ C에서 3분간 더 가열하였더니 막두께는 0.71 μ m로 감소되었다. 이 위에 상기 제조된 실리콘계 레지스트를 도포하고, 90 $^{\circ}$ C, 90초 베이킹하여 0.20 μ m의 막두께로 도설하였다.

이렇게 하여 얻어진 웨이퍼를 ArF 엑시머 레이저 스텝퍼에 해상력 마스크를 장착하여 노광량과 초점을 변화시키면서 노광하였다. 이 후 청정실내에서 120 $^{\circ}$ C, 90초 가열한 후, 테트라메틸암모늄히드록시드현상액 (2.38%)으로 60초간 현상하고 나서, 증류수로 세정, 건조하여 패턴을 얻었다. 이 패턴을 주사형 전자현미경으로 관찰하였더니, 0.14 μ m의 라인/공간이 해상되었다(해상력). 조도를 A로 평가하였다.

조도는 0.15 μ m의 라인 & 공간 패턴에서 라인가장자리 부분의 조도(요철)의 크기를 SEM을 통하여 관찰하여 평가하였다. 양호한 순서로 A, B, C의 3단계로 평가하고, 라인 가장자리에 조도(요철)가 거의 확인되지 않는 것을 A로 하고, 라인 가장자리에 조도(요철)가 약간 관찰되는 것을 B로 하며, 라인 가장자리에 조도(요철)가 명확하게 관찰되는 것을 C로 하였다.

현상결합수를 평가하기 위해서, 6인치의 맨 Si기판 상에 실시예(1)에서 제조한 레지스트액을 0.5 μ m의 두께로 도포하고, 진공흡착식 핫플레이트에서 140 $^{\circ}$ C, 60초간 건조하고 나서, 0.35 μ m 콘택트홀 패턴(Hple Duty비=1.3)의 테스트마스크를 통하여 니콘 스텝퍼 NSR-1505EX에 의해 노광한 다음, 노광후가열을 120 $^{\circ}$ C에서 90초간 행하였다. 이어서, 2.38%의 테트

라메틸암모늄히드록시드 현상액(2.38%)으로 60초간 배틀(battle)현상한 다음, 순수로 30초간 수세하여, 스핀건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 샘플을 KLA Tencor사 제품인 KLA-2112기로 현상결합수를 측정하여, 얻어진 1차 데이터값을 현상결합수로 하였다. 결과는 50이었다.

(실시예2~6)

실시예1에서 레지스트 조성물 대신에, 각각 표1에 표시한 처방의 레지스트 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예1과 전부 동일하게 하여 포지티브 포토레지스트 조성물을 제조하고 나서, 실시예1과 마찬가지로 노광, 현상처리를 행하였다. 또한, 해상력, 라인가장자리 조도 및 현상결합수를 평가하였다. 얻어진 성능에 대해서 표2에 표시하였다.

(비교예1)

실시예1에서 레지스트 조성물 대신에, 표1의 비교예1에 표시한 처방의 레지스트 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예1과 전부 동일하게 하여 포지티브 포토레지스트 조성물을 제조하고, 실시예1과 마찬가지로 노광, 현상처리를 행하였다. 또한, 해상력, 라인가장자리 조도 및 현상결합수를 평가하였다. 얻어진 성능에 대해서는 표2에 표시하였다.

또한, 계면활성제로

W-1: Megafac F176(다이니폰 잉크 가부시키가이샤 제품)(불소계)

W-2: Megafac R08(다이니폰 잉크 가부시키가이샤 제품)(불소계 및 실리콘계)

W-3: 폴리실록산 중합체 KP-341(신에쓰 카가꾸 고교 가부시키가이샤 제품)

을 나타낸다.

유기염기성 화합물로

DBU: 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센

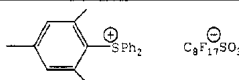
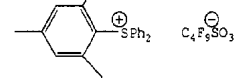
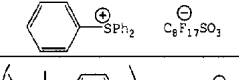
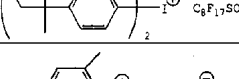
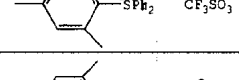
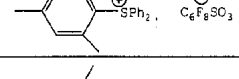
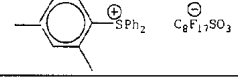
TPI: 2,4,5-트리페닐이미다졸

DBN: 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨

DMAP: 4-디메틸아미노피리딘

을 나타낸다.

[표 1]

실시예	(A) 수지 성분		(B) 광산발생제	(C) 용매	(D) 유기염기화합물	(E) 계면활성제
	구조	분자량				
1	수지 (1)	14200		PGMEA	DBU	W-1
2	수지 (2)	14700		PGMEA	DBU	W-1
3	수지 (3)	13200		PGMEA	DBN	W-2
4	수지 (4)	14600		PGMEA	DBN	W-2
5	수지 (5)	15000		PGME	TPI	W-3
6	수지 (6)	12800		PGME	DHAP	W-3
비교예	수지 (7)	13500		PGMEA	DBU	W-1

[표 2]

	해상력 (μm)	현상결함수	조도
실시예 1	0.14	50	A
실시예 2	0.14	46	A
실시예 3	0.14	72	A
실시예 4	0.15	56	A
실시예 5	0.15	63	B
실시예 6	0.15	64	B
비교예 1	0.18	158	C

상기 결과로부터, 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물은 해상력, 현상결함수 및 조도에서 우수한 성능을 나타내었다.

본 발명을 특정된 실시예를 참조하여 상세하게 설명하였지만, 당업자는 본 발명의 사상과 범주를 이탈하지 않고 다양한 변경과 수정을 행할 수 있다.

본 출원은 2000년 4월 6일자로 제출된 일본국 특허출원 2000-105299호를 토대로 하고 있으며, 상기 일본국 출원서의 전체 내용은 참고로 본 명세서에 포함되어 있다.

발명의 효과

본 발명으로, 반도체 장치의 제조에 있어서 고해상력을 보유하고, 라인패턴의 가장자리 조도가 작으며, 현상결함이 적은 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공할 수 있다.