



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년04월06일
(11) 등록번호 10-0891133
(24) 등록일자 2009년03월24일

(51) Int. Cl.

G03F 7/038 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0015120

(22) 출원일자 2002년03월20일

심사청구일자 2007년03월20일

(65) 공개번호 10-2002-0075264

(43) 공개일자 2002년10월04일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00080858 2001년03월21일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000076961 A*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

후지필름 가부시킴가이사

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

야스나미쇼이치로

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000후지샤신필름가부시킴가이사나미

시라카와코지

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000후지샤신필름가부시킴가이사나미

아데가와유타카

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000후지샤신필름가부시킴가이사나미

(74) 대리인

하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김광철

(54) 전자선 또는 엑스선용 네거티브 레지스트 조성물

(57) 요약

(A)전자선 또는 X선의 조사에 의해 술폰산을 발생하는 화합물, (B)물에 불용이고 알칼리 수용액에 가용인 수지, (C)산의 작용에 의해 (B)수지와 가교하는 가교제, 및 (D)전자선 또는 X선의 조사에 의해 특정 구조를 보유하는 카르복실산을 발생하는 화합물을 함유하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000077062 A*

KR1020010021256 A*

US6136500 A

JP11125907 A

US5595855 A

JP2001066779 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

특허청구의 범위

청구항 1

(A)전자선 또는 X선의 조사에 의해 술폰산을 발생하는 화합물, (B)물에 불용이고 알칼리 수용액에 가용인 수지, (C)산의 작용에 의해 (B)수지와 가교하는 가교제, 및 (D)전자선 또는 X선의 조사에 의해 하기 일반식(a)로 표시되는 카르복실산을 발생하는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.



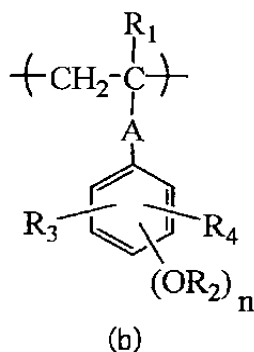
(식중, R_a 는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 레지스트 조성물이 (E)질소함유 유기염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

청구항 3

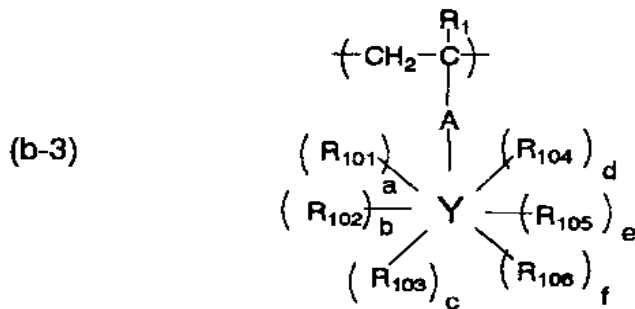
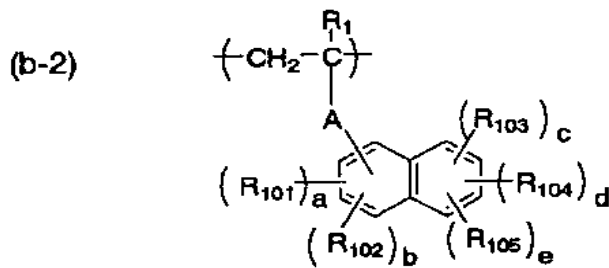
제1항에 있어서, 상기 (B)수지가 하기 일반식(b)로 표시되는 반복단위를 보유하는 수지인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.



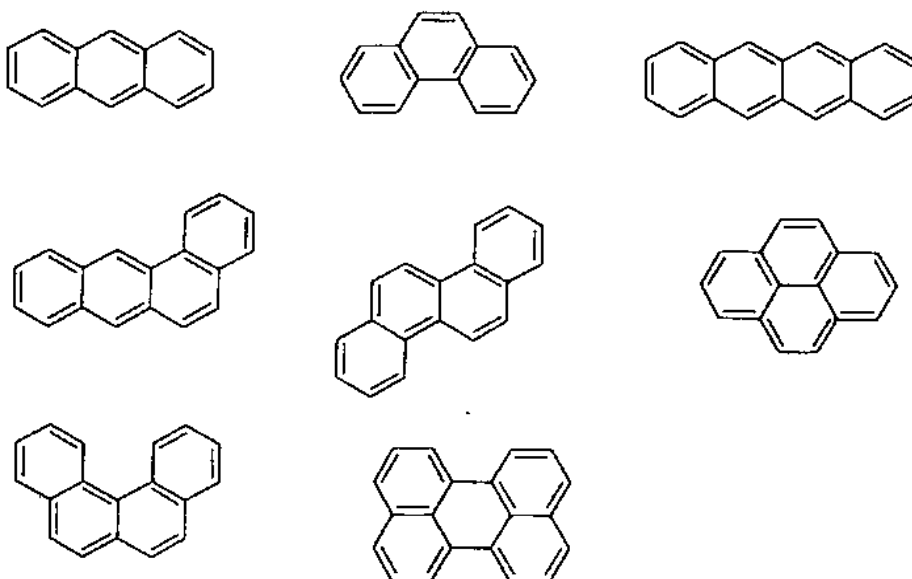
(식중, R_1 은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기 또는 할로알킬기를 나타낸다; R_2 는 수소원자, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타낸다; R_3 와 R_4 는 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다; A는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, $-O-$, $-SO_2-$, $-O-CO-R_5-$, $-CO-O-R_6-$, 또는 $-CO-N(R_7)-R_8-$ 을 나타낸다; R_5 , R_6 및 R_8 은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, 또는 상기 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기와, 에테르구조, 에스테르구조, 아미도구조, 우레탄구조 및 우레이도구조에서 선택되는 1종 이상이 조합하여 형성한 2가의 기를 나타낸다; R_7 은 수소원자, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다; n은 1~3의 정수를 나타낸다; 복수의 R_2 , 또는 R_2 와 R_3 또는 R_4 가 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.)

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수지(B)가 하기 일반식(b-2) 및 (b-3)으로 표시되는 것에서 선택되는 반복단위를 1종 이상 보유하는 수지인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

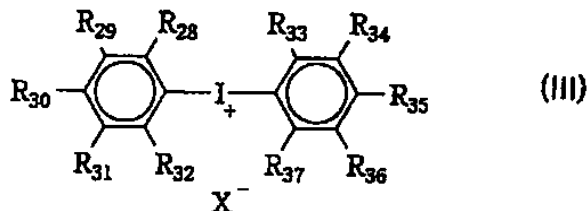
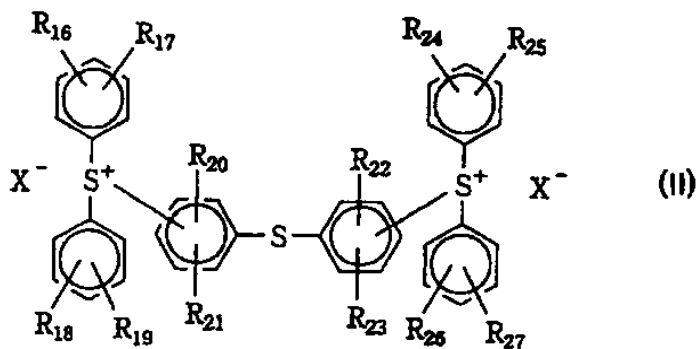
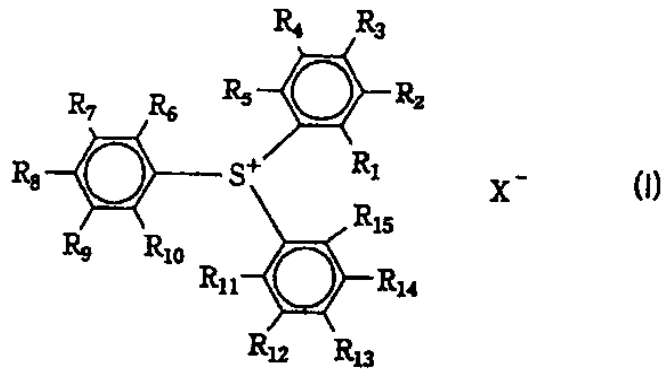


(식중, R_1 은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기 또는 할로알킬기를 나타낸다; A는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, $-O-$, $-SO_2-$, $-O-CO-R_5-$, $-CO-O-R_6-$, 또는 $-CO-N(R_7)-R_8-$ 을 나타낸다; R_5 , R_6 및 R_8 은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, 또는 상기 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기와, 에테르구조, 에스테르구조, 아미도구조, 우레탄구조 및 우레이도구조에서 선택되는 1종 이상이 조합하여 형성한 2개의 기를 나타낸다; R_7 은 수소원자, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다; $R_{101} \sim R_{106}$ 은 각각 독립적으로 히드록시기, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 알콕시기, 알킬카르보닐옥시기, 알킬술폰닐옥시기, 알케닐기, 아릴기, 아랄킬기, 카르복실기, 아미노기, N-알킬아미노기, 또는 N-디알킬아미노기를 나타낸다; $a \sim f$ 는 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타낸다; Y는 하기 것에서 선택되는 축합다환 방향족 구조를 나타낸다.)



청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화합물(A)가 하기 일반식(I), (II) 또는 (III)으로 표시되는 술포늄염 또는 요오드늄염인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.



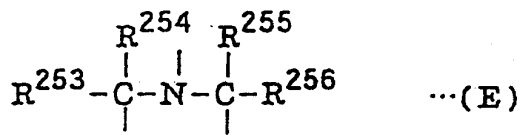
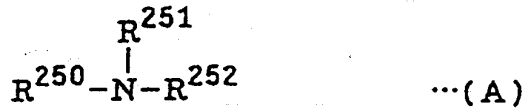
(식중, $R_1 \sim R_{37}$ 각각은 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 히드록시기, 할로젠원자 또는 $-S-R_{38}$ 를 나타낸다; R_{38} 은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다; X^- 는 술포산의 음이온을 나타낸다.)

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 산가교제(C)가 알콕시메틸화 또는 아실옥시메틸화 멜라민 화합물 또는 수지, 알콕시메틸화 또는 아실옥시메틸화 우레아 화합물 또는 수지, 히드록시메틸화 또는 알콕시메틸화 페놀 화합물 또는 수지, 및 알콕시메틸에테르화 페놀 화합물 또는 수지에서 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 질소함유 유기염기성 화합물이 하기 일반식(A), (B), (C), (D) 또는 (E)로 표시되는 구조를 함유하는 화합물인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.



(식중, R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 아미노알킬기, 탄소수 1~6의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 미치환의 아릴기를 나타내고, 또는 R^{251} 과 R^{252} 이 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다. R^{253} , R^{254} , R^{255} 및 R^{256} 은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~6의 알킬기를 나타낸다.)

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 레지스트 조성물이 용제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 일반식(b-2) 및 (b-3)에서의 A가 단결합이고, $\text{R}_{101} \sim \text{R}_{106}$ 이 각각 독립적으로 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬기인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은 VLSI 및 고용량 마이크로칩의 제조 등의 초마이크로 리소그래피 프로세스 및 기타 포토패브리케이션 공정에 바람직하게 사용되는 네거티브 레지스트 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 전자선 또는 X선 등을 사용하는 고정밀 패턴을 형성할 수 있는 네거티브 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 특히 전자선 등의 고에너지선을 사용하는 반도체 소자의 미세가공에 적합하게 사용될 수 있는 네거티브 레지스트 조성물에 관한 것이다.

<2> 집적회로의 그 집적도가 더욱 증가하고 있고, VLSI 등의 반도체 기판의 제조에 있어서는 1/2 마이크론 이하의 선폭으로 이루어지는 초미세 패턴의 가공이 요구되고 있다. 이 필요성을 충족시키기 위해서 포토리소그래피에 사용되는 노광장치의 사용파장은 보다 단파장화 되어, 현재에는 원자외선이 및 엑시머레이저광(XeCl, KrF 또는 ArF)의 사용이 검토되는 단계에 이르렀다. 더욱이, 전자선 또는 X선에 의한 보다 미세한 패턴형성이 검토되고

있다.

- <3> 특히, 전자선 리소그래피는 차세대 또는 그 다음 세대의 패턴형성기술로 자리잡고 있으며, 고감도, 고해상력이 고, 또한 빔형상 재현성이 우수한 네거티브 레지스트의 개발이 강하게 요구되어 왔다. 빔형상 재현성은 가변성 형상의 직접 묘화 전자선 리소그래피에 있어서 소망의 패턴형성을 위한 중요한 특성이다. 특히, 굴곡된 라인패턴을 묘화할 때, 형성된 패턴의 굴곡부에서 빔형상을 재현할 수 있는 것이 후공정(기판의 초미세가공)의 관점에서 중요하다.
- <4> 이러한 목적의 레지스트 재료로는 주로 산촉매 반응을 이용한 화학증폭형 레지스트가 사용되고, 네거티브 레지스트로서 알칼리가용성 수지, 산발생제 및 산가교제를 주성분으로서 함유하는 화학증폭형 레지스트 조성물이 유효하게 사용되고 있다.
- <5> 산발제에 대해서는 일본특허공개 1996-3635호에는 유기할로젠 화합물, 특허공개 1990-52348호에는 Br 또는 Cl로 치환된 방향족 화합물, 특허공개 1992-367864호 및 특허공개 1992-367865호에는 Br 또는 Cl로 치환된 알킬기 또는 알콕시기를 보유하는 방향족 화합물, 특허공개 1990-150848호 및 특허공개 1994-199770호에는 요오드늄 화합물 및 술포늄 화합물, 특허공개 1991-87746호에는 할로알칸술포네이트 화합물, 특허공개 1992-210960호 및 특허공개 1992-217249호에는 디아조디술포 화합물 또는 디아조술포 화합물, 특허공개 1992-336454호에는 Br 또는 I 치환 알킬트리아진 화합물, 특허공개 1992-291258호에는 술포아미드 화합물 및 술포이미드 화합물, 특허공개 1992-291259호에는 다가 페놀의 술포산 화합물, 특허공개 1992-291260호, 특허공개 1992-291261호 및 특허공개 1994-202320호에는 나프토퀴논디아지도-4-술포네이트 화합물, 특허공개 1993-210239호에는 디술포 화합물, 특허공개 1994-236024호에는 N-옥시이미도술포네이트 화합물, 미국특허 제 5,344,742호 명세서에는 벤질술포네이트 화합물 등이 개시되어 있다.
- <6> 산가교제에 대해서는 일본특허공개 1991-75652호, 특허공개 1993-181277호 및 특허공개 1995-146556호에는 메톡시메틸멜라민 화합물, 특허공개 1992-281455호, 특허공개 1993-232702호 및 특허공개 1994-83055호에는 알콕시메틸에테르기를 보유하는 화합물, 특허공개 1993-281715호에는 옥사진 화합물, 특허공개 1993-134412호 및 특허공개 1994-3825호에는 알콕시알킬기를 보유하는 방향족 화합물, 특허공개 1994-194838호에는 트리옥산 화합물, 특허공개 1989-293339호에는 알콕시메틸우릴 화합물 등이 개시되어 있다.
- <7> 또한, 일본특허공개 1997-43837호에는 히드록시스티렌 공중합체 수지와 방사선에 의해 중성 화합물로 분해될 수 있는 염기성 화합물의 조합이 개시되어 있고, 일본특허공개 1999-125907호에는 히드록시스티렌 수지와 방사선에 의해 고비점의 카르복실산을 발현하는 화합물의 조합이 개시되어 있다.
- <8> 그러나, 이들 화합물의 어느 조합도 고감도, 고해상성 및 빔형상 재현성을 동시에 만족시킬 수 없었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 따라서, 본 발명의 목적은 전자선 또는 X선을 사용하는 반도체 소자의 미세가공에 있어서의 성능향상기술에서의 과제를 해결하는 것이다.
- <10> 본 발명의 다른 목적은 감도, 해상성 및 빔형상 재현성을 동시에 만족하는 전자선 또는 X선용 네거티브 화학증폭계 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명자들은 예의검토한 결과, 전자선 또는 X선의 조사에 의해 술포산을 발생하는 화합물, 물에 불용이고 알칼리 수용액에 가용인 수지, 및 가교제를 함유하는 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물에, 전자선 또는 X선의 조사에 의해 특정한 카르복실산을 발생하는 화합물을 첨가함으로써, 상기 본 발명의 목적이 달성될 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 구성 및 작용

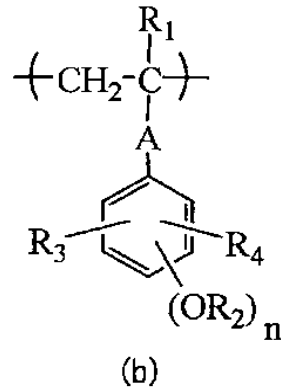
- <12> 구체적으로는, 본 발명은 하기 네거티브 레지스트 조성물을 포함한다.
- <13> (1) (A)전자선 또는 X선의 조사에 의해 술포산을 발생하는 화합물, (B)물에 불용이고 알칼리 수용액에 가용인 수지, (C) 산의 작용에 의해 (B)수지와 가교하는 가교제, 및 (D)전자선 또는 X선의 조사에 의해 하기 일반식 (a)로 표시되는 카르복실산을 발생하는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

- <14>
$$R_a-COOH \qquad (a)$$

<15> 식중, R_a 는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.

<16> (2) (1)에 있어서, 상기 레지스트 조성물이 (E)질소함유 유기염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물.

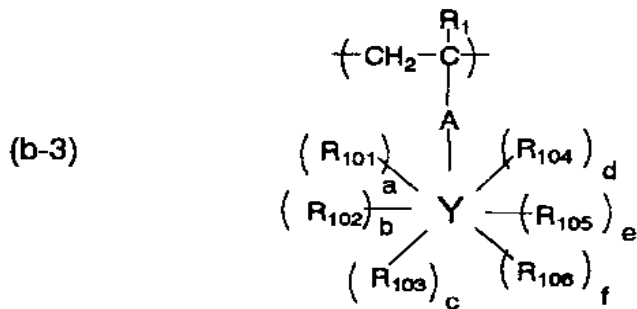
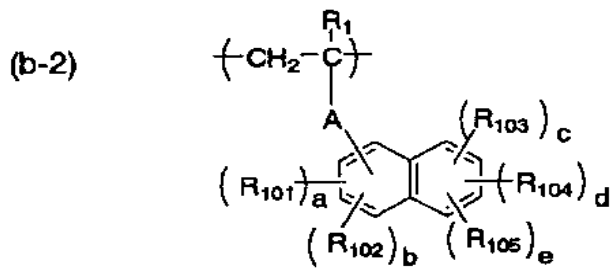
<17> (3) (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 (B)수지가 하기 일반식(b)로 표시되는 반복단위를 보유하는 수지인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물이다.



<18>

<19> 식중, R_1 은 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기 또는 할로알킬기를 나타낸다; R_2 는 수소원자, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타낸다; R_3 와 R_4 는 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다; A는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, -O-, -SO₂-, -O-CO-R₅-, -CO-O-R₆-, 또는 -CO-N(R₇)-R₈-을 나타낸다; R₅, R₆ 및 R₈은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, 또는 상기 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기와, 에테르구조, 에스테르구조, 아미도구조, 우레탄구조 및 우레이도구조에서 선택되는 1종 이상이 조합하여 형성한 2가의 기를 나타낸다; R₇은 수소원자, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다; n은 1~3의 정수를 나타낸다; 복수의 R₂, 또는 R₂와 R₃ 또는 R₄가 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

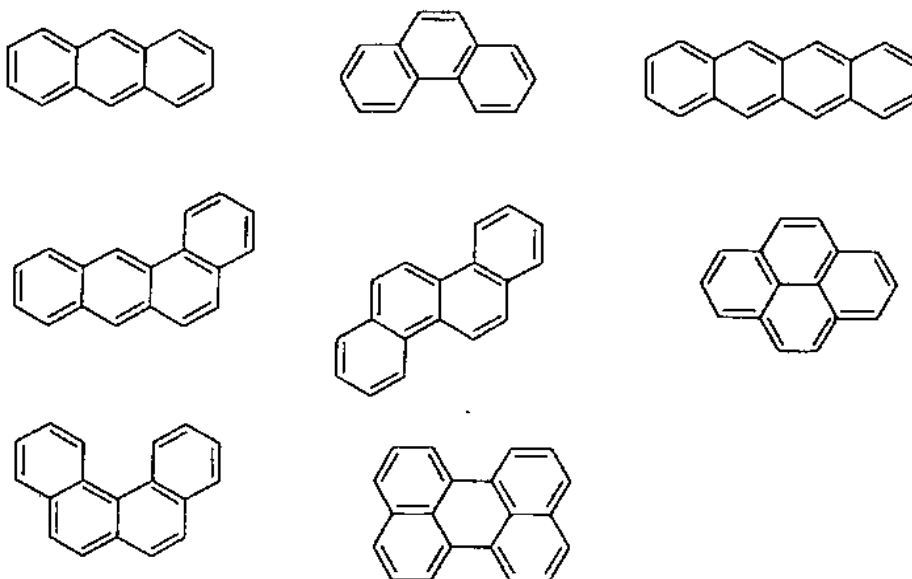
<20> (4) (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 수지(B)가 하기 일반식(b-2) 및 (b-3)으로 표시되는 것에서 선택되는 반복단위를 1종 이상 보유하는 수지인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 네거티브 레지스트 조성물이다.



<21>

<22>

식중, R_1 과 A는 일반식(b)의 R_1 과 A와 각각 동일한 의미이다; $R_{101} \sim R_{106}$ 은 각각 독립적으로 히드록시기, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 알콕시기, 알킬카르보닐옥시기, 알킬술포닐옥시기, 알케닐기, 아릴기, 아랄킬기, 카르복실기, 아미노기, N-알킬아미노기 또는 N-디알킬아미노기를 나타낸다; a~f는 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타낸다; Y는 하기 것에서 선택되는 축합다환 방향족 구조를 나타낸다.



<23>

<24>

이하, 본 발명에 사용되는 화합물에 대해서 상세히 설명한다.

<25>

(1) 본 발명에 사용되는 (B)알칼리 가용성 수지

<26>

본 발명에 사용되는 알칼리 가용성 수지로는 지금까지 네거티브 화학증폭형 레지스트로 개시된 페놀노볼락 수지, 폴리비닐페놀 수지, 비닐페놀유래의 구조단위를 보유하는 공중합체, 및 폴리비닐페놀 수지의 일부를 보호 또는 변성함으로써 얻어지는 수지 등, 페놀골격을 보유하는 폴리머가 열거된다. 바람직하게는 상기 일반식(b)로 표시되는 반복구조단위를 함유하는 페놀수지를 열거할 수 있다.

<27>

일반식(b)중, R_1 은 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기 또는 할로알킬

기를 나타낸다. R_2 는 수소원자, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타낸다. R_3 와 R_4 는 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

<28> A는 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, $-O-$, $-SO_2-$, $-O-CO-R_5-$, $-CO-O-R_6-$, 또는 $-CO-N(R_7)-R_8-$ 을 나타낸다.

<29> R_5 , R_6 및 R_8 은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기, 또는 상기 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기와, 에테르구조, 에스테르구조, 아미도구조, 우레탄구조 또는 우레이도구조에서 선택되는 1종 이상이 조합하여 형성한 2가의 기를 나타낸다.

<30> R_7 은 수소원자, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

<31> n은 1~3의 정수를 나타낸다. 또한 복수의 R_2 , 및 R_2 와 R_3 또는 R_4 가 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

<32> $R_1 \sim R_4$ 및 R_7 의 알킬기로는 탄소수 1~8개의 알킬기, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기 및 옥틸기를 바람직하게 열거할 수 있다. $R_2 \sim R_4$ 및 R_7 의 시클로알킬기는 단환 또는 다환식이어도 좋다. 단환식 시클로알킬기로는 탄소수 3~8개의 것으로서, 구체적으로는 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기를 바람직하게 열거할 수 있다. 다환식 시클로알킬기로는 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기, 디시클로펜틸기, α -피네닐기 및 트리시클로데카닐기 등을 바람직하게 열거할 수 있다.

<33> R_3 및 R_4 의 알케닐기로는, 예컨대 탄소수 2~8개의 알케닐기로서, 구체적으로는 비닐기, 알릴기, 부테닐기 및 시클로헥세닐기를 바람직하게 열거할 수 있다.

<34> $R_2 \sim R_4$ 및 R_7 의 아릴기로는, 예컨대 탄소수 6~15개의 아릴기로서, 구체적으로는 페닐기, 톨릴기, 디메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 나프틸기 및 안트릴기를 바람직하게 열거할 수 있다.

<35> $R_2 \sim R_4$ 및 R_7 의 아랄킬기로는, 예컨대 탄소수 7~12개의 아랄킬기로서, 구체적으로는 벤질기, 페네틸기 및 나프틸메틸기를 바람직하게 열거할 수 있다.

<36> R_1 의 할로알킬기로는, 예컨대 탄소수 1~4개의 할로알킬기로서, 구체적으로는 클로로메틸기, 클로로에틸기, 클로로프로필기, 클로로부틸기, 브로모메틸기 및 브로모에틸기를 바람직하게 열거할 수 있다.

<37> R_2 의 아실기로는, 예컨대 탄소수 1~8개의 아실기로서, 구체적으로는 포르밀기, 아세틸기, 프로파노일기, 부타노일기, 피발로일기 및 벤조일기를 바람직하게 열거할 수 있다.

<38> A, R_5 , R_6 및 R_8 의 알킬렌기로는 바람직하게는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기 및 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8개의 것이 열거된다.

<39> A, R_5 , R_6 및 R_8 의 알케닐렌기로는 바람직하게는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 에테닐렌기, 프로페닐렌기 및 부테닐렌기 등의 탄소수 2~6개의 것이 열거된다.

<40> A, R_5 , R_6 및 R_8 의 시클로알킬렌기로는 바람직하게는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 시클로펜틸렌기 및 시클로헥실렌기 등의 탄소수 5~8개의 것이 열거된다.

<41> A, R_5 , R_6 및 R_8 의 아릴렌기로는 바람직하게는 페닐렌기, 톨릴렌기 및 나프틸렌기 등의 탄소수 6~12개의 것이 열거된다.

<42> 상기 기의 치환기로는, 예컨대 아미노기, 아미도기, 우레이도기, 우레탄기, 히드록시기 또는 카르복실기 등의 활성수소를 보유하는 기; 할로젠원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자 또는 요오드원자), 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 또는 부톡시기), 티오에테르기, 아실기(예컨대, 아세틸기, 프로파노일기 또는 벤조일기), 아실옥시기(예컨대, 아세톡시기, 프로파노일옥시기 또는 벤조일옥시기), 알콕시카르보닐기(예컨대, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 또는 프로폭시카르보닐기), 시아노기 및 니트로기 등이 열거된다.

특히, 아미노기, 히드록시기 또는 카르복실기 등의 활성수소를 보유하는 기가 바람직하다.

- <43> 복수의 R₂, 또는 R₂와 R₃ 또는 R₄가 서로 결합하여 형성하는 환으로는 벤조푸란환, 벤조디옥소놀환, 벤조피란환 등의 산소원자를 함유하는 4~7원환이 열거된다.
- <44> 본 발명에 사용되는 (B)수지는 일반식(b)로 표시되는 반복구조단위만으로 이루어진 수지이어도 좋다. 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물의 성능을 더욱 향상시킬 목적으로, 수지는 1개 이상의 다른 중합성 모노머와의 공중합체이어도 좋다.
- <45> 본 발명에 사용할 수 있는 공중합 모노머로는 상기 모노머이외에, 예컨대 아크릴산에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴산에스테르류, 메타크릴아미드류, 알릴화합물류, 비닐에테르류, 비닐에스테르류, 스티렌류 및 크로톤산에스테르류에서 선택되는 부가중합성 불포화결합을 1개 보유하는 화합물을 열거할 수 있다.
- <46> 아크릴산에스테르류의 구체예로는, 예컨대 알킬(알킬기로는 탄소수 1~10의 것이 바람직함) 아크릴레이트(예컨대, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, t-옥틸아크릴레이트, 클로로에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필아크릴레이트, 5-히드록시펜틸아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노아크릴레이트, 펜타에리트리톨모노아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 푸르푸릴아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트 등) 및 아릴아크릴레이트(예컨대, 페닐아크릴레이트 등)가 열거된다.
- <47> 메타크릴산에스테르류의 구체예로는, 예컨대 알킬(알킬기로는 탄소수 1~10의 것이 바람직함) 메타크릴레이트(예컨대, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 클로로벤질메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필메타크릴레이트, 트리메틸올프로판모노메타크릴레이트, 펜타에리트리톨모노메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 푸르푸릴메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트 등) 및 아릴메타크릴레이트(예컨대, 페닐메타크릴레이트, 크레실메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트 등)가 열거된다.
- <48> 아크릴아미드류의 구체예로는, 예컨대 아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드(알킬기로는 탄소수 1~10의 것이 바람직하고, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헥틸기, 옥틸기, 시클로헥실기, 벤질기, 또는 히드록시에틸기 등이 열거됨), N-아릴아크릴아미드(아릴기로는, 예컨대 페닐기, 톨릴기, 니트로페닐기, 나프틸기, 시아노나프틸기, 히드록시페닐기, 카르복시페닐기 등이 열거됨), N,N-디알킬아크릴아미드(알킬기로는 탄소수 1~10의 것이 바람직하고, 예컨대 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기, 시클로헥실기 등이 열거됨), N,N-디아릴아크릴아미드(아릴기로는, 예컨대 페닐기 등이 열거됨), N-메틸-N-페닐아크릴아미드, N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드 및 N-2-아세트아미도에틸-N-아세틸아크릴아미드 등이 열거된다.
- <49> 메타크릴아미드류의 구체예로는, 예컨대 메타크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드(알킬기로는 탄소수 1~10의 것이 바람직하고, 예컨대 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 에틸헥실기, 히드록시에틸기, 시클로헥실기 등이 열거됨), N-아릴메타크릴아미드(아릴기로는 페닐기 등이 열거됨), N,N-디알킬메타크릴아미드(알킬기로는, 예컨대 에틸기, 프로필기, 부틸기 등이 열거됨), N,N-디아릴메타크릴아미드(아릴기로는 예컨대 페닐기 등이 열거됨), N-히드록시에틸-N-메틸메타크릴아미드, N-메틸-N-페닐메타크릴아미드, N-에틸-N-페닐메타크릴아미드 등이 열거된다.
- <50> 알릴화합물의 구체예로는, 예컨대 알릴에스테르(예컨대, 초산알릴, 알릴카프로에이트, 알릴카프릴레이트, 알릴라우레이트, 알릴팔미테이트, 알릴스테아레이트, 알릴벤조에이트, 알릴아세토아세테이트, 알릴락테이트 등) 및 알릴옥시에탄올이 열거된다.
- <51> 비닐에테르류의 구체예로는, 예컨대 알킬비닐에테르(예컨대, 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 데실비닐에테르, 에틸헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 클로로에틸비닐에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필비닐에테르, 2-에틸부틸비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜비닐에테르, 디메틸아미노에틸비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르, 부틸아미노에틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 테트라히드로푸르푸릴비닐에테르 등) 및 비닐아릴에테르(예컨대, 비닐페닐에테르, 비닐톨릴에테르, 비닐클로로페닐에테르, 비닐-2,4-디클로로페닐에테르, 비닐나프틸에테르, 비닐안트라닐에테르 등)가 열거된다.
- <52> 비닐에스테르류의 구체예로는, 예컨대 비닐부티레이트, 비닐이소부티레이트, 비닐트리메틸아세테이트, 비닐디에

틸아세테이트, 비닐발레레이트, 비닐카프로에이트, 비닐클로로아세테이트, 비닐디클로로아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐부톡시아세테이트, 비닐페닐아세테이트, 비닐아세토아세테이트, 비닐락테이트, 비닐-β-페닐부티레이트, 비닐시클로헥산카르복실레이트, 비닐벤조에이트, 비닐살리실레이트, 비닐클로로벤조에이트, 비닐테트라클로로벤조에이트 및 비닐나프토에이트가 열거된다.

<53> 스티렌류의 구체예로는, 예컨대 스티렌, 알킬스티렌(예컨대, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 디에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 헥실스티렌, 시클로헥실스티렌, 데실스티렌, 벤질스티렌, 클로로메틸스티렌, 트리플루오로메틸스티렌, 에톡시메틸스티렌, 아세톡시메틸스티렌 등), 알콕시스티렌(예컨대, 메톡시스티렌, 4-메톡시-3-메틸스티렌, 디메톡시스티렌 등), 할로겐스티렌(예컨대, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리클로로스티렌, 테트라클로로스티렌, 펜타클로로스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 요오드스티렌, 플루오로스티렌, 트리플루오로스티렌, 2-브로모-4-트리플루오로메틸스티렌, 4-플루오로-3-트리플루오로메틸스티렌 등) 및 카르복시스티렌이 열거된다.

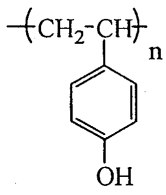
<54> 크로톤산에스테르류의 구체예로는, 예컨대 알킬크로토네이트(예컨대, 부틸크로토네이트, 헥실크로토네이트, 글리세롤모노크로토네이트)가 열거된다.

<55> 사용되는 다른 공중합 가능한 모노머로는 디알킬이타코네이트(예컨대, 디메틸이타코네이트, 디에틸이타코네이트, 디부틸이타코네이트 등), 말레인산 또는 푸마르산의 디알킬에스테르류(예컨대, 디메틸말레이트, 디부틸푸말레이트 등), 무수말레인산; 말레이미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 말레오니트릴 등이 있다. 그 외에, 일반적으로는 공중합 가능한 부가중합성 불포화화합물도 사용할 수 있다.

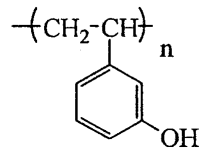
<56> 상기 모노머 중에서, 카르복시스티렌, N-(카르복시페닐)아크릴아미드, N-(카르복시페닐)메타크릴아미드 등과 같은 카르복실기를 보유하는 모노머 또는 말레이미드 등, 알칼리에서 용해성이 향상하는 모노머가 공중합성분으로서 바람직하다.

<57> 상기 수지중의 다른 모노머의 함유량은 전체 반복단위에 대해서, 50몰% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30몰% 이하이다.

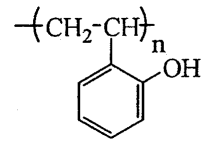
<58> 이하에 일반식(b)로 표시되는 반복구조단위를 보유하는 수지의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



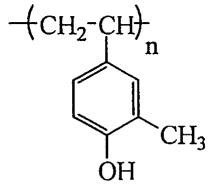
(1)



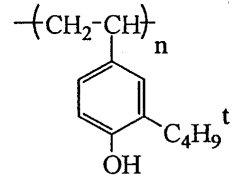
(2)



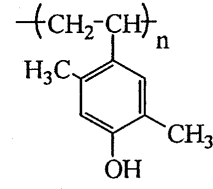
(3)



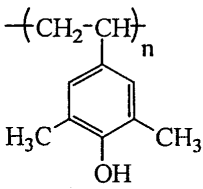
(4)



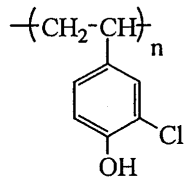
(5)



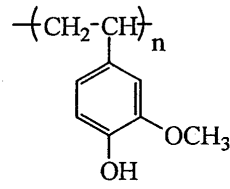
(6)



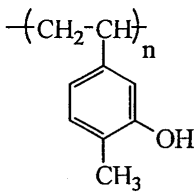
(7)



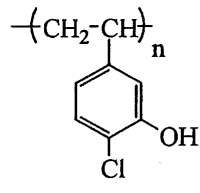
(8)



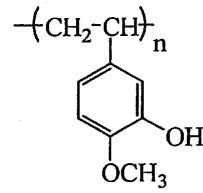
(9)



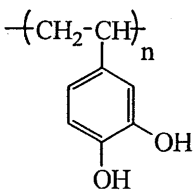
(10)



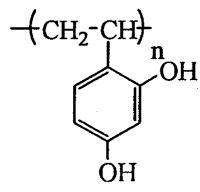
(11)



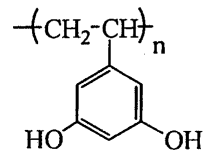
(12)



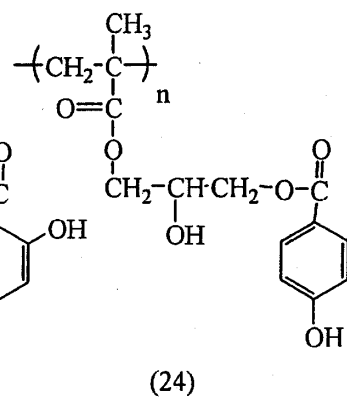
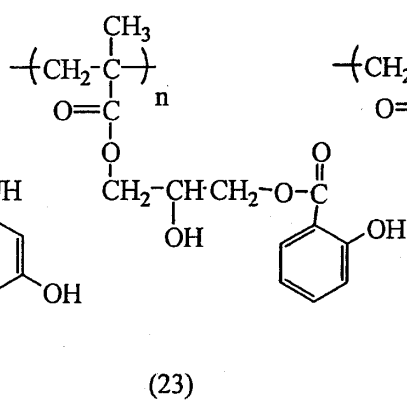
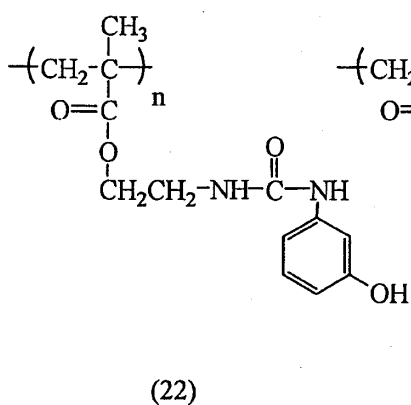
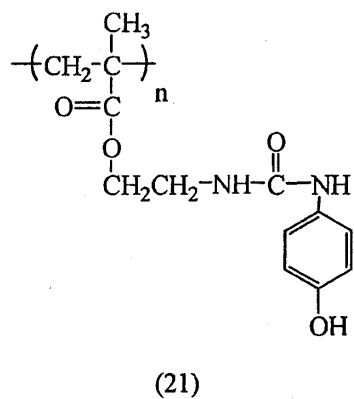
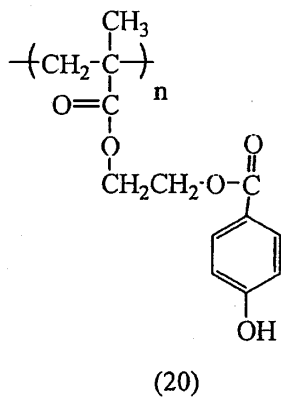
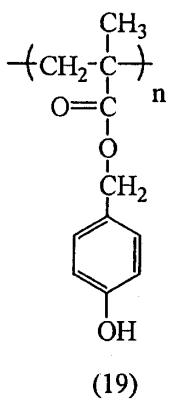
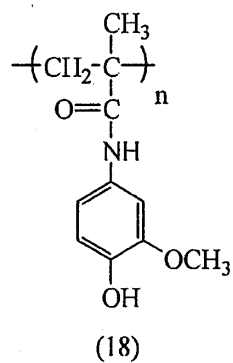
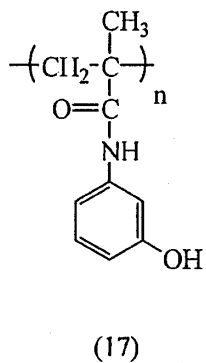
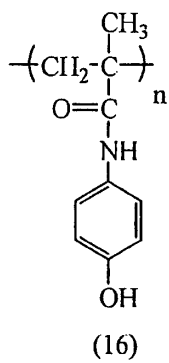
(13)

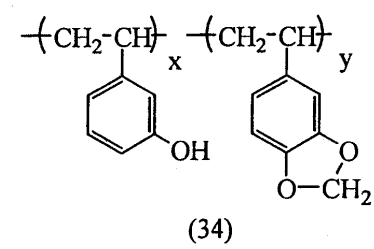
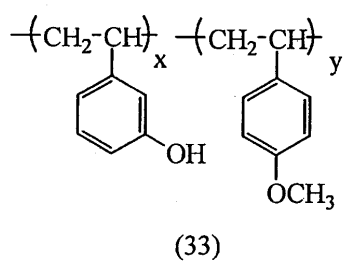
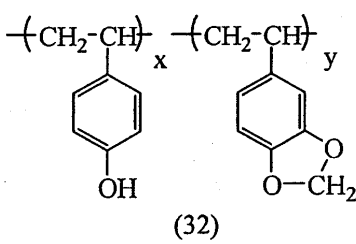
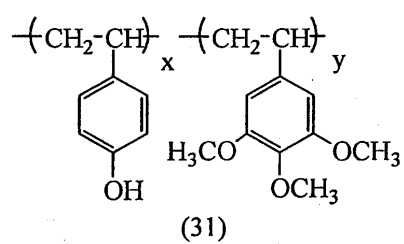
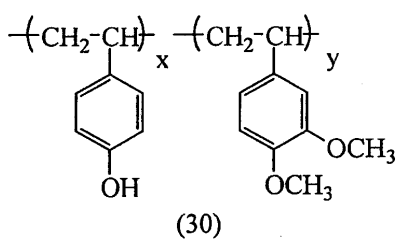
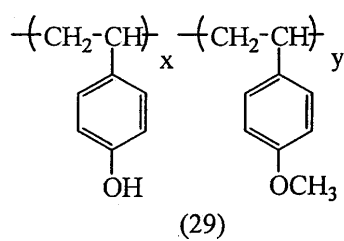
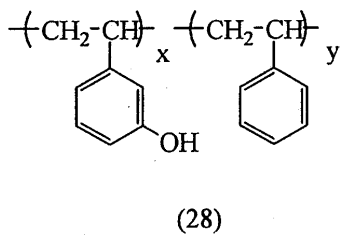
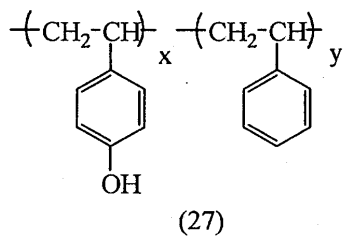
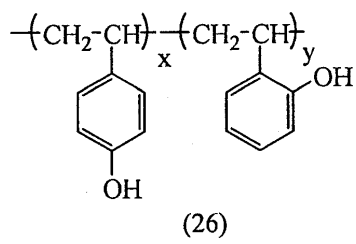
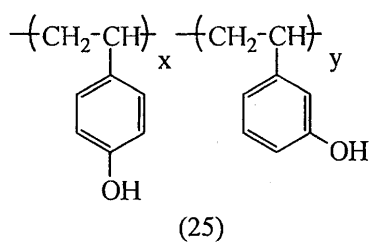


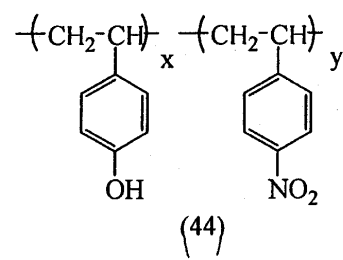
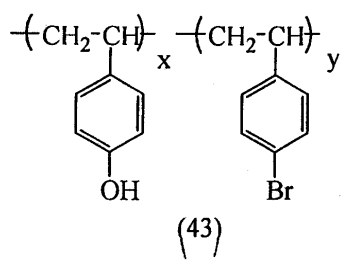
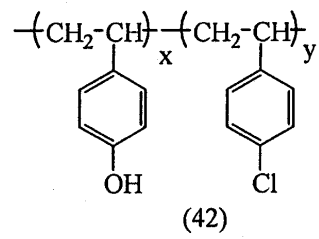
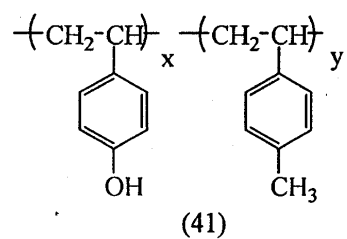
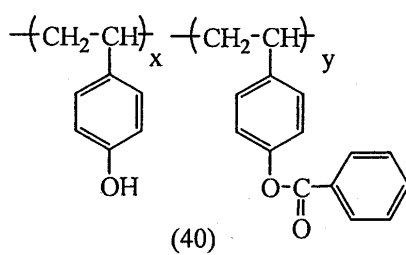
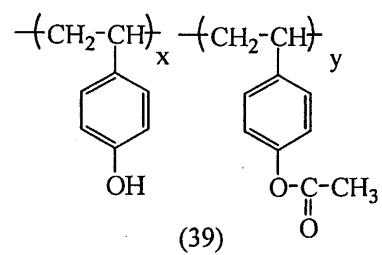
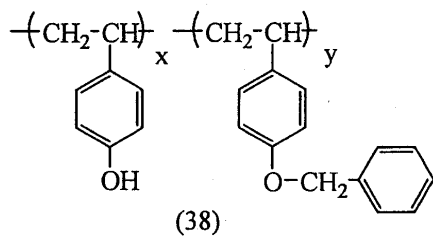
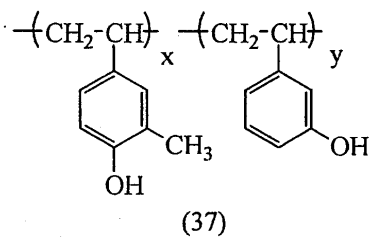
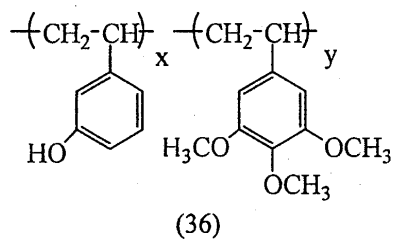
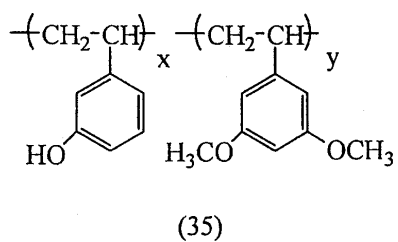
(14)

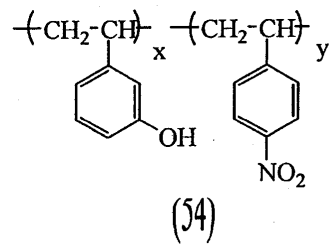
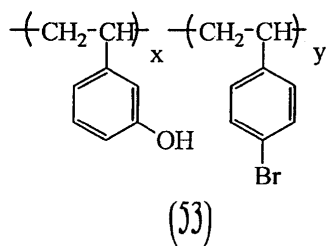
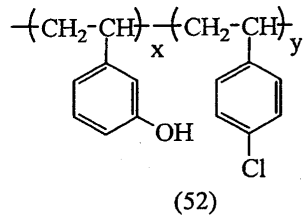
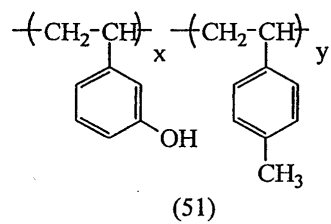
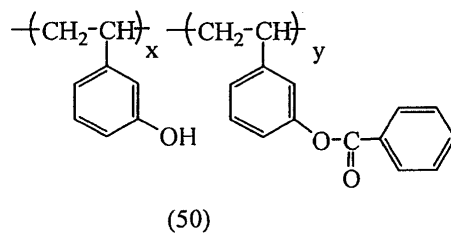
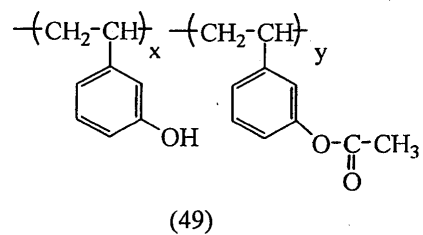
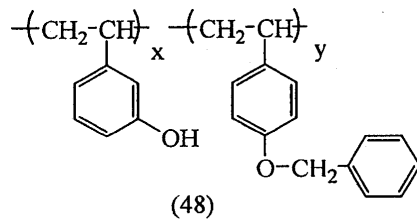
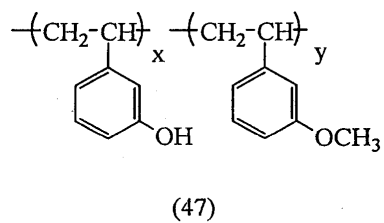
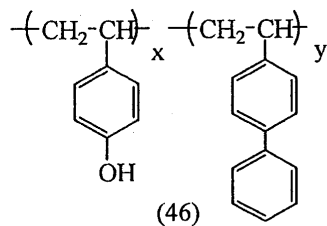
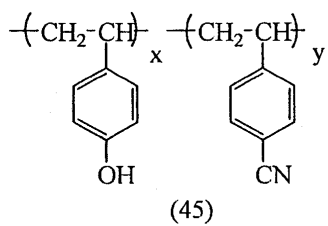


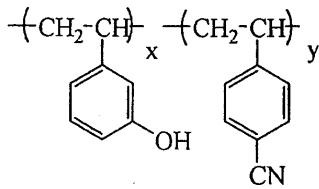
(15)



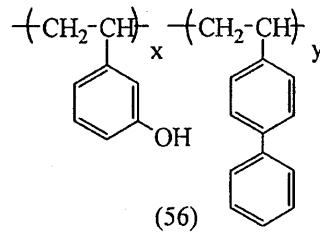




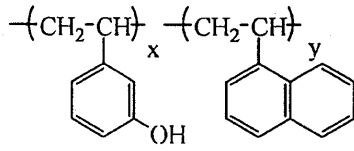




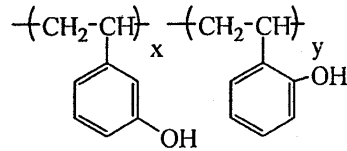
(55)



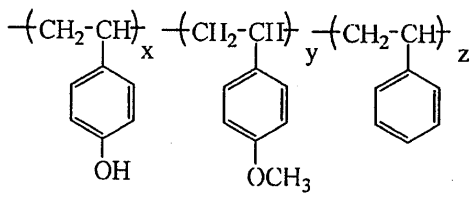
(56)



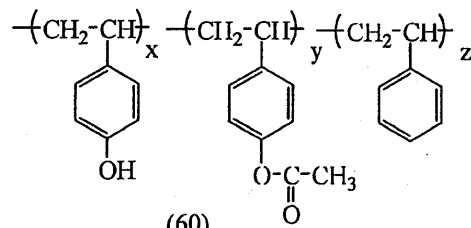
(57)



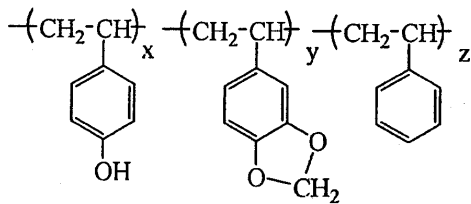
(58)



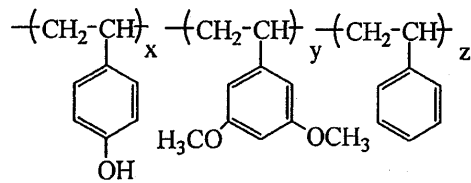
(59)



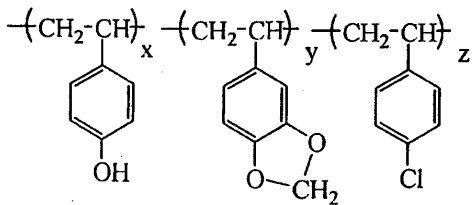
(60)



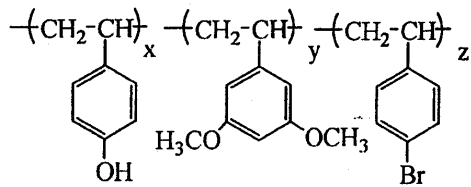
(61)



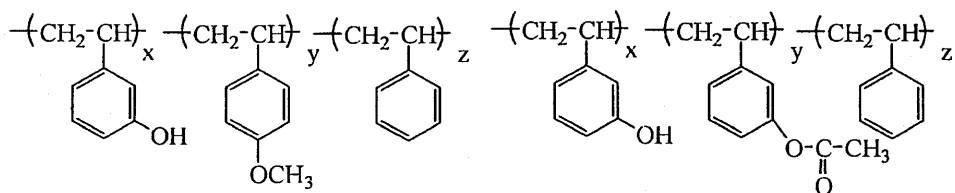
(62)



(63)

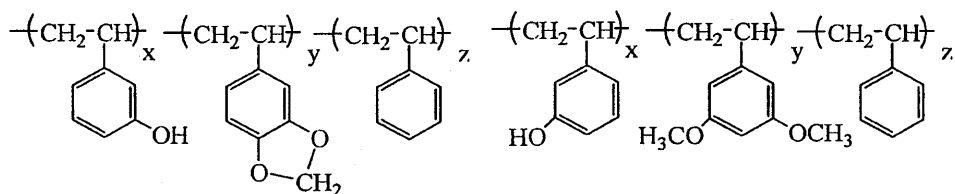


(64)



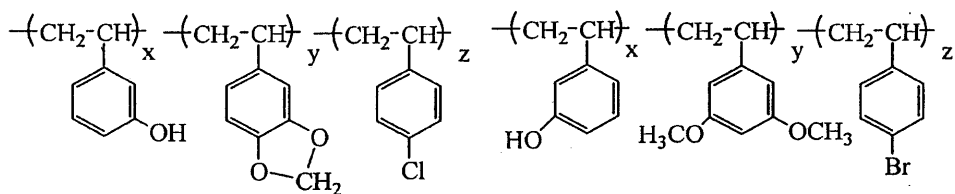
(65)

(66)



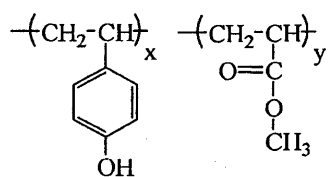
(67)

(68)

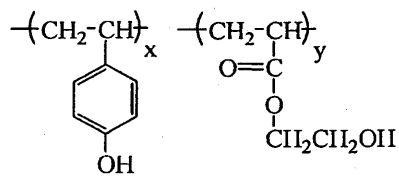


(69)

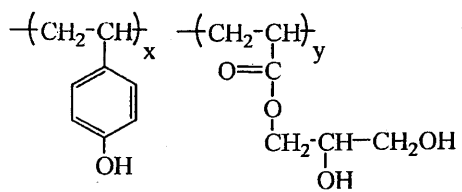
(70)



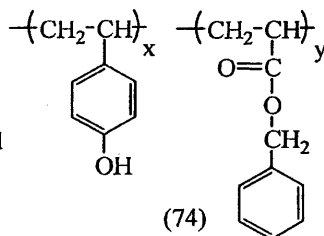
(71)



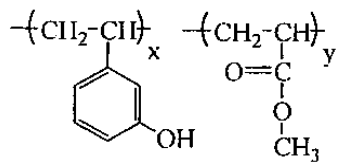
(72)



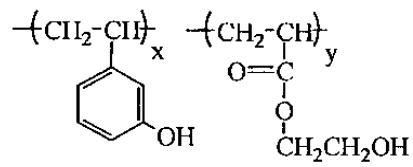
(73)



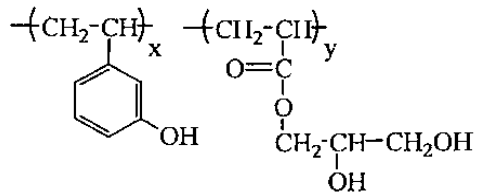
(74)



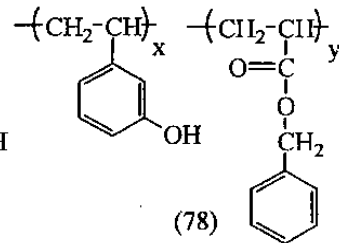
(75)



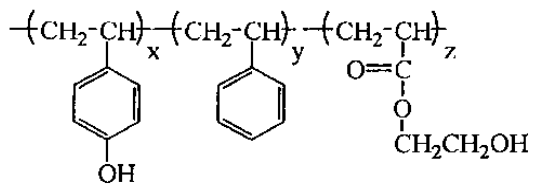
(76)



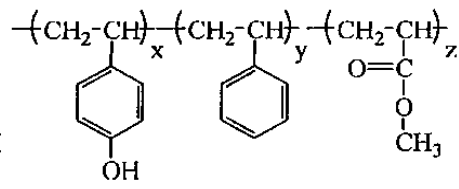
(77)



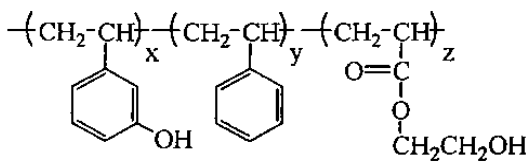
(78)



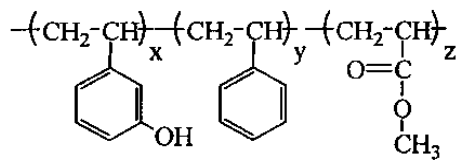
(79)



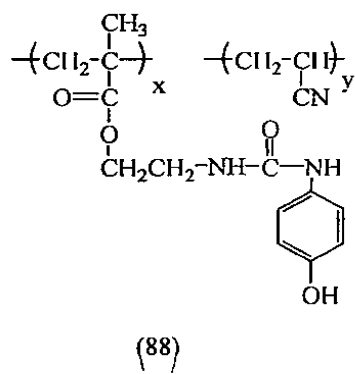
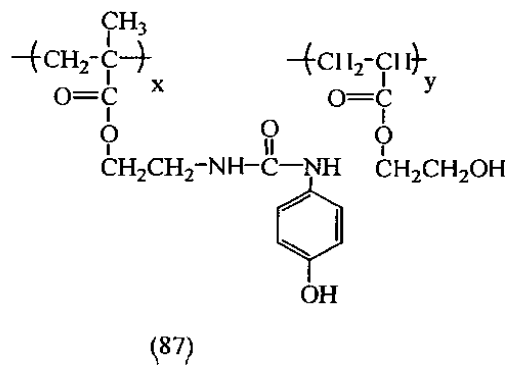
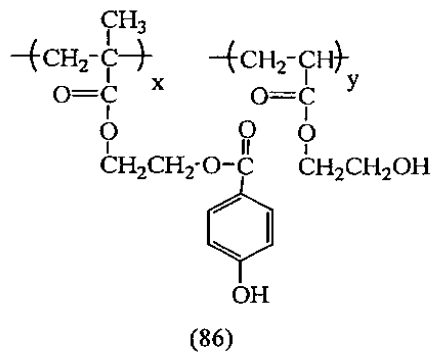
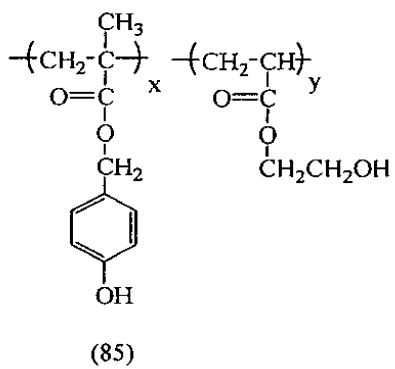
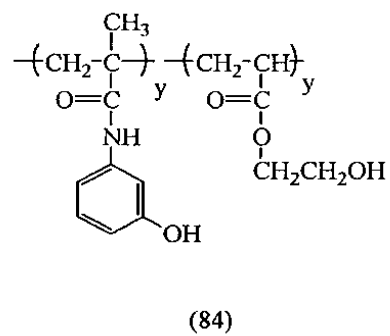
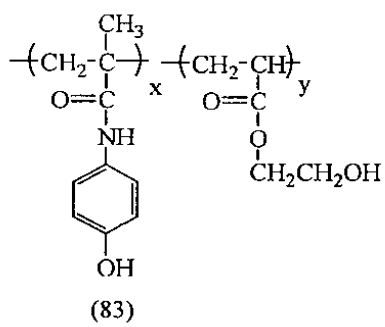
(80)

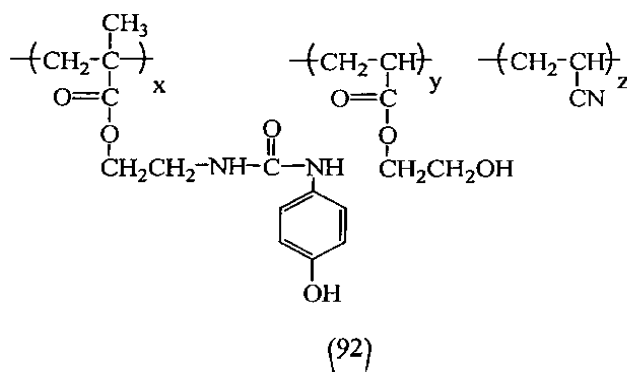
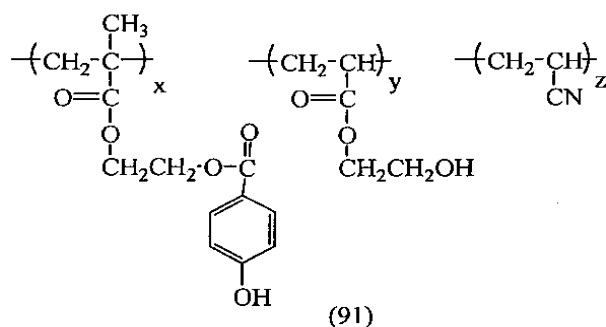
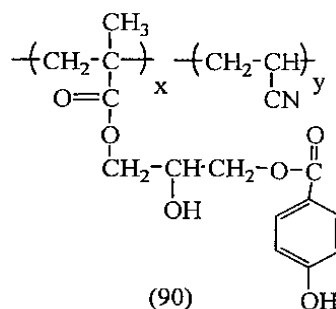
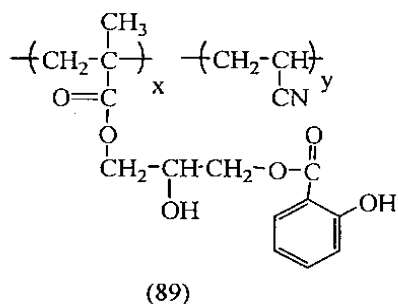


(81)



(82)





<68>

<69>

상기 구체예 중, n은 양의 정수를 나타내고, x, y 및 z는 각각 각 반복단위의 몰비를 나타낸다. 2성분으로 이루어진 수지에 있어서, x와 y는 x=10~95, y=5~90, 바람직하게는 x=40~90, y=10~60의 범위에서 사용된다. 3성분으로 이루어진 수지에 있어서, x, y 및 z는 x=10~90, y=5~85, z=5~85, 바람직하게는 x=40~80, y=10~50, z=10~50의 범위에서 사용된다.

<70>

상기 (B)수지, 바람직하게는 일반식(b)로 표시되는 반복단위를 보유하는 수지의 분자량은 중량평균분자량으로 1,000~200,000이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3,000~50,000이다. 이 수지의 분자량분포는 1~10 범위이고, 바람직하게는 1~3, 더욱 바람직하게는 1~1.5의 범위의 것이 사용된다. 분자량분포가 작은 것일수록, 해상도가 높고, 패턴 프로파일이 우수하며, 레지스트패턴의 측벽이 매끄럽고, 또한, 레지스트 패턴의 조도성도 우수한다.

<71>

일반식(b)로 표시되는 반복단위의 함유량은, 전체 수지에 대해서 5~100몰%이고, 바람직하게는 10~90몰%이다.

<72>

본 발명에 사용되는 일반식(b)로 표시되는 구조단위를 함유하는 알칼리 가용성 수지는 Macromolecules, 28(11), 3787~3789(1995), Polym. Bull. (Berlin), 24(4), 385~389(1990), 일본특허공개 1996-286375호에 기재되어 있는 방법으로 합성될 수 있다. 구체적으로, 라디칼 중합법 또는 리빙 음이온 중합법에 의해 목적의 알칼리 가용성 수지를 얻을 수 있다.

<73>

이들 수지는 단독으로 사용하여도 좋고 또는 그 2개 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

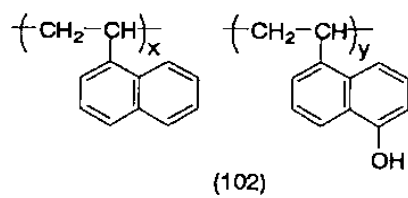
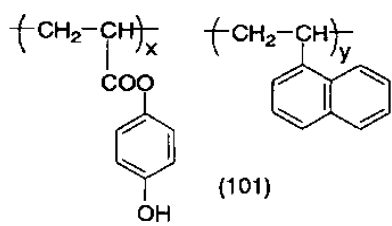
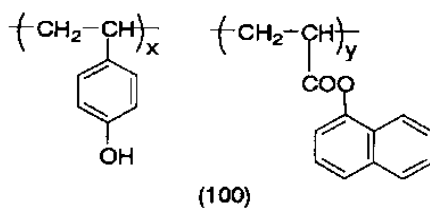
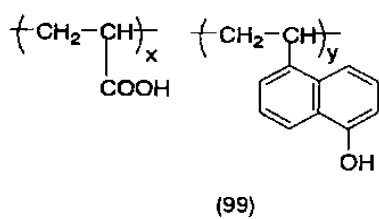
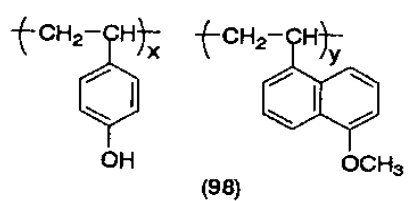
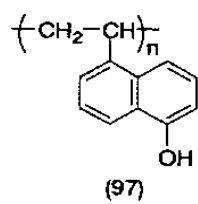
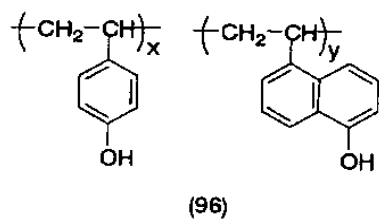
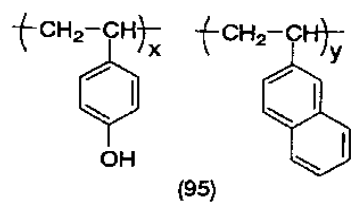
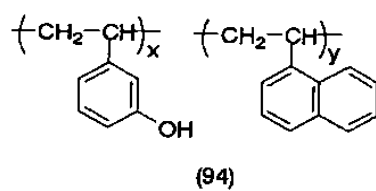
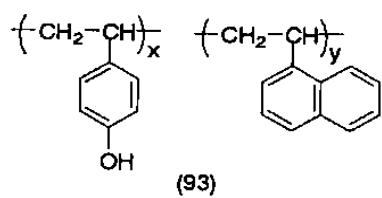
<74>

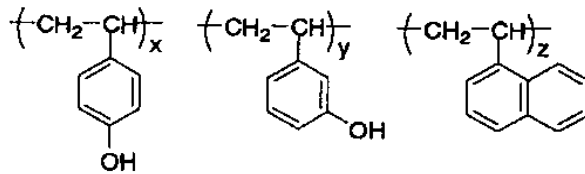
상기 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피에 의해 측정된 폴리스티렌 환산치이다.

<75>

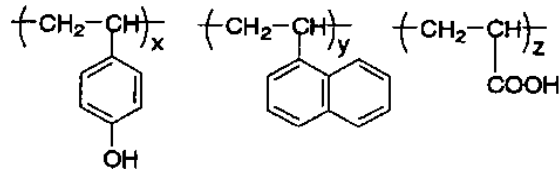
알칼리가용성 수지의 알칼리용해속도는, 0.261N 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMAH)로 23℃에서 측정하여, 20 Å/초 이상의 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 200Å/초 이상의 것이다.

- <76> 본 발명의 알칼리 가용성 수지는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 다른 알칼리 가용성 수지를 병용할 수도 있다. 다른 알칼리 가용성 수지의 사용량은 본 발명의 알칼리 가용성 수지 100중량부에 대해서, 최대 100중량부이다. 병용할 수 있는 다른 알칼리가용성 수지로는 노볼락수지, 수소화 노볼락수지, 아세톤-피로갈롤수지, 스티렌-무수말레인산 공중합체, 카르복실기함유 메타크릴계 수지 및 그 유도체를 열거할 수 있지만, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <77> (B)수지의 첨가량은 조성물의 전체 고형분에 대해서, 30~95중량%, 바람직하게는 40~90중량%, 더욱 바람직하게는 50~80중량%의 범위에서 사용된다.
- <78> 더욱이, 본 발명에 사용되는 (B)알칼리 가용성 수지로는 상기 일반식(b-2) 또는 (b-3)으로 표시되는 반복단위를 보유하는 수지를 열거할 수 있다.
- <79> 일반식(b-2) 및 (b-3)에 있어서, R_1 은 일반식(b)에서의 R_1 과 동일한 의미이다.
- <80> A는 일반식(b)에서의 A와 동일한 의미이다.
- <81> $R_{101} \sim R_{106}$ 각각은 히드록시기, 카르복실기, 아미노기, 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 알콕시기, 알킬카르보닐옥시기, 알킬술포닐옥시기, 알케닐기, 아릴기, 아랄킬기, N-알킬아미노기 또는 N-디알킬아미노기를 나타낸다. 더욱 바람직하게는 히드록시기, 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 1~6의 알킬카르보닐옥시기 또는 페닐기이고, 특히 바람직하게는 히드록시기, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, tert-부틸기), 탄소수 1~3의 알콕시기(예컨대 메톡시기 또는 에톡시기), 또는 페닐기이다. a~f 각각은 0~3의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0~2의 정수이다.
- <82> 알킬기, 알콕시기, 알킬카르보닐옥시기, 알킬술포닐옥시기, N-알킬아미노기 또는 N-디알킬아미노기에 있어서의 직쇄상 또는 분기상 알킬기로는, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기 및 옥틸기를 바람직하게 열거할 수 있다. 환상 알킬기로는 단환식 또는 다환식이어도 좋다. 단환식 환상 알킬기로는 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기를 바람직하게 열거할 수 있다. 다환식 환상 알킬기로는 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기, 디시클로펜틸기, α -피네닐기 및 트리시클로데카닐기를 바람직하게 열거할 수 있다.
- <83> 알케닐기로는 비닐기, 알릴기, 부테닐기 및 시클로헥세닐기를 바람직하게 열거할 수 있다.
- <84> 아릴기로는 페닐기, 톨릴기, 디메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 나프틸기 및 안트릴기를 바람직하게 열거할 수 있다.
- <85> 아랄킬기로는 벤질기, 페네틸기 및 나프틸메틸기를 바람직하게 열거할 수 있다.
- <86> Y는 상기 것들에서 선택되는 축합 다환식 방향족 구조를 나타낸다.
- <87> Y로 표시되는 축합 다환식 방향족 구조에 있어서, 주쇄에 결합되어 있는 결합의 위치 또는 치환기에 결합되어 있는 결합의 위치는 축합 다환식 방향족 구조의 어느 위치이어도 좋다.
- <88> 수지 중의 일반식(b-2) 및/또는 (b-3)로 표시되는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위에 대해서, 바람직하게는 3~50몰%, 더욱 바람직하게는 5~40몰%이다.
- <89> 이하에, 본 발명에 사용되는 축합 다환식 방향족 구조를 보유하는 알칼리 가용성 수지의 구체예를 나타내지만, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.

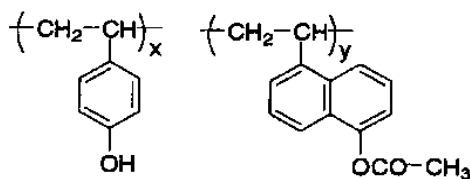




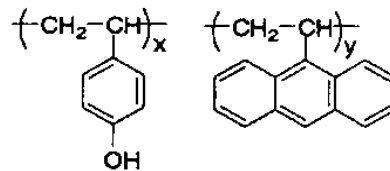
(103)



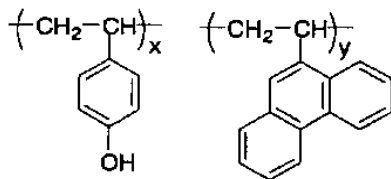
(104)



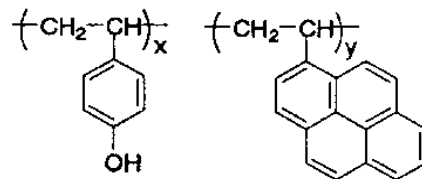
(105)



(106)



(107)



(108)

<91>

<92>

(2) 본 발명에 사용되는 (A)전자선 또는 X선의 조사에 의해 술폰산을 발생하는 화합물

<93>

본 발명에 사용되는 (A)화합물은 전자선 또는 X선의 조사에 의해 술폰산을 발생하는 임의의 화합물이다.

<94>

구체적으로, 전자선 또는 X선의 조사에 의해 술폰산을 발생하는 화합물은 광양이온중합의 광개시제, 광라디칼중합의 광개시제, 염료류의 광소색제, 광변색제, 마이크로레지스트에 사용되는 빛에 의해 술폰산을 발생하는 공지의 화합물 및 그들의 혼합물에서 적당히 선택하여 사용할 수 있다.

<95>

또한, 전자선 또는 X선의 조사에 의해 술폰산을 발생하는 기 또는 화합물을 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물, 예컨대 일본특허공개 1998-26653호, 특허공개 1980-164824호, 특허공개 1987-69263호, 특허공개 1988-146038호, 특허공개 1998-163452호, 특허공개 1987-153853호 및 특허공개 1998-146029호 등에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

<96>

더욱이, 미국특허 제 3,779,778호 및 유럽특허 제 126,712호에 기재된 빛에 의해 술폰산을 발생하는 화합물을 사용할 수 있다.

<97>

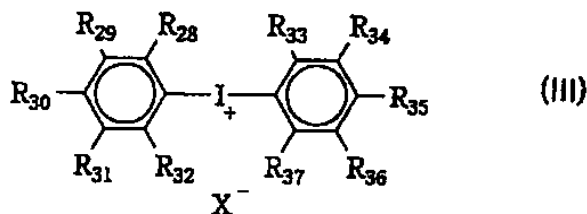
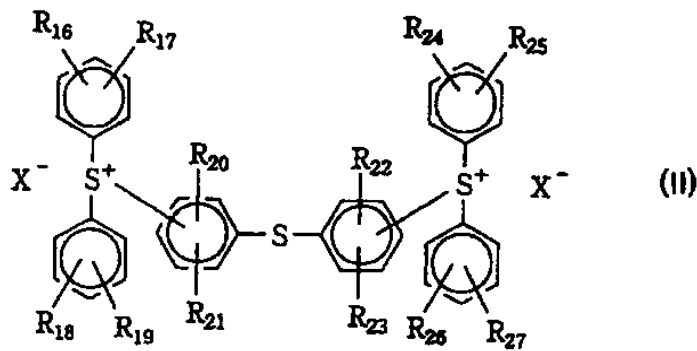
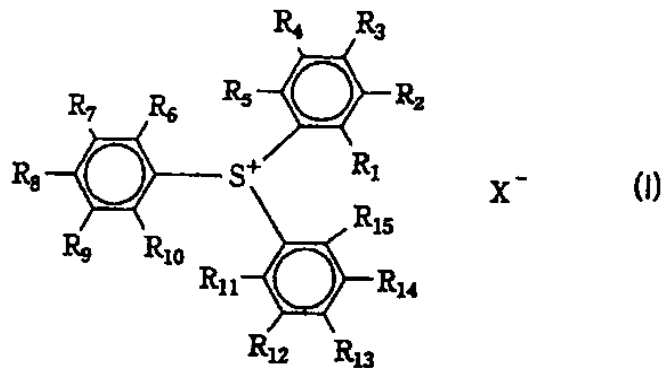
또한, 공지의 디아조늄염, 포스포늄염, 요오드늄염, 술포늄염 또는 셀레늄염 등의 오늄염, 유기할로겐 화합물, o-니트로벤질술포네이트 화합물, N-이미도술포네이트 화합물, N-이미도술포네이트 화합물, 디아조술포 화합물, 디아조디술포 화합물 및 디술포 화합물 등을 사용할 수 있다.

<98>

바람직하게는 술포늄 또는 요오드늄의 술포네이트 화합물, N-히드록시이미드의 술폰산에스테르 화합물 및 디술포닐디아조메탄 화합물이 열거된다.

<99>

이들 화합물 중에서, 특히 일본특허공개 1998-7653호 및 특허공개 1999-2901호에 기재된 N-이미도술포네이트 화합물, 일본특허공개 1992-210960호 및 유럽특허 제 417,557호에 기재된 디아조디술포 화합물 및 하기 일반식 (I)~(III)으로 표시되는 술포늄염 및 요오드늄염이 바람직하다. 가장 바람직하게는 일반식(I)~(III)으로 표시되는 술포늄염 및 요오드늄염이다.



<100>

<101>

일반식 (I)~일반식(III) 중, R₁~R₃₇ 각각은 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 히드록시기, 할로겐원자 또는 -S-R₃₈를 나타낸다.

<102>

R₁~R₃₇로 표시되는 알킬기는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋고, 환상이어도 좋다. 직쇄상 또는 분기상 알킬기로는, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기 및 t-부틸기 등의 탄소수 1~4개의 것을 열거할 수 있다. 환상 알킬기로는, 예컨대 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 탄소수 3~8개의 것을 열거할 수 있다.

<103>

R₁~R₃₇로 표시되는 알콕시기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기이어도 좋다. 직쇄상 또는 분기상 알콕시기로는, 예컨대 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, t-부톡시기, 옥틸옥시기 등의 탄소수 1~8개의 것을 열거할 수 있다. 환상 알콕시기로는, 예컨대 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기가 열거된다.

<104>

R₁~R₃₇로 표시되는 할로겐원자로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 열거할 수 있다.

<105>

R₁~R₃₇로 표시되는 -S-R₃₈ 중의 R₃₈은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. R₃₈로 표시되는 알킬기로는, 예컨대 R₁~R₃₇로 표시되는 알킬기로 열거한 알킬기를 열거할 수 있다.

- <106> R₃₈로 표시되는 아틸기로는, 예컨대 페닐기, 톨릴기, 메톡시페닐기 및 나프틸기 등의 탄소수 6~14개의 것을 열거할 수 있다.
- <107> R₁~R₃₈로 표시되는 알킬기, 알콕시기 및 아틸기는 각각 치환기를 더 보유하여 탄소수를 증가시켜도 좋지만, 치환기를 보유하지 않아도 좋다. 이러한 치환기로는, 바람직하게는 탄소수 1~4개의 알콕시기, 탄소수 6~10개의 아틸기, 탄소수 2~6개의 알케닐기를 열거할 수 있다. 또한, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기 등도 열거할 수 있다. 그 외에, 할로젠원자, 예컨대 불소원자, 염소원자, 요오드원자를 열거할 수 있다.
- <108> 일반식(I) 중 R₁~R₁₅으로 표시되는 기에 있어서, 그 중 2개 이상이 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 좋다. R₁~R₁₅로 표시되는 기의 말단을 직접 결합시켜 환을 형성하여도 좋다. 또한, 탄소, 산소, 황 및 질소에서 선택되는 1종 이상의 원자를 통하여 R₁~R₁₅로 표시되는 기를 간접적으로 결합시켜 환을 형성하여도 좋다. R₁~R₁₅로 표시되는 2개 이상의 기를 결합시켜 형성한 환구조로는, 예컨대 푸란환, 디히드로푸란환, 피란환, 트리히드로피란환, 티오펜환 및 피롤환 등을 열거할 수 있다. 일반식(II) 중 R₁₆~R₂₇에 대해서도 동일한 것을 적용할 수 있고, R₁₆~R₂₇으로 표시되는 2개 이상의 기를 직접 또는 간접적으로 서로 결합시켜 환을 형성하여도 좋다. 일반식(III) 중 R₂₈~R₃₇에 대해서도 동일한 것을 적용할 수 있다.
- <109> 일반식(I)~(III)의 각각은 $\bar{X}$ 를 보유한다. 일반식(I)~(III)의 $\bar{X}$ 는 술포산의 음이온이다. 음이온을 형성하고 있는 술포산은 벤젠술포산, 나프탈렌술포산 및 안트라센술포산에서 선택되는 산이다. 이 산은 치환기로서 1개 이상의 불소원자를 보유한다. 또는, 이 산은 불소원자와 함께 또는 불소원자 대신에, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 술포닐기, 술포닐옥시기, 술포닐아미노기, 아틸기, 아탈킬기 및 알콕시카르보닐기에서 선택된 1개 이상의 유기기를 보유하고, 이 유기기는 치환기로서 1개 이상의 불소원자를 보유한다. 상기 벤젠술포산, 나프탈렌술포산 또는 안트라센술포산은, 예컨대 불소원자 이외의 할로젠원자, 히드록시기 또는 니트로기 등으로 더 치환되어 있어도 좋다.
- <110> $\bar{X}$ 의 음이온을 형성하는 벤젠술포산 등의 산에 결합하는 알킬기는, 예컨대 탄소수 1~12의 알킬기이다. 이 알킬기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기이어도 좋다. 알킬기는 1개 이상의 불소원자, 바람직하게는 25개 이하의 불소원자로 치환되어 있다. 구체적으로는 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 헵타플루오로이소프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로도데실기 및 퍼플루오로시클로헥실기 등을 열거할 수 있다. 이 기 중에서도, 모든 수소원자가 불소로 치환된 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.
- <111> 알킬기와 함께 또는 단독으로 벤젠술포산 등의 산에 결합된 알콕시기는 탄소수가 1~12개인 알콕시기이다. 이 알콕시기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 좋다. 알콕시기는 1개 이상의 불소원자, 바람직하게는 25개 이하의 불소원자로 치환되어 있다. 구체적으로는 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 헵타플루오로이소프로필옥시기, 퍼플루오로부톡시기, 퍼플루오로옥틸옥시기, 퍼플루오로도데실옥시기, 퍼플루오로시클로헥실옥시기 등을 열거할 수 있다. 그 중에서도, 모든 수소원자가 불소로 치환된 탄소수 1~4의 퍼플루오로알콕시기가 바람직하다.
- <112> 알킬기와 함께 또는 단독으로 벤젠술포산 등의 산에 결합하는 아실기로는 탄소수가 2~12개이고, 1~23개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로아세틸기, 플루오로아세틸기, 펜타플루오로프로피오닐기 및 펜타플루오로벤조일기를 열거할 수 있다.
- <113> 알킬기와 함께 또는 단독으로 벤젠술포산 등의 산에 결합하는 아실옥시기로는 탄소수가 2~12개이고, 1~23개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로아세톡시기, 플루오로아세톡시기, 펜타플루오로프로피오닐옥시기 및 펜타플루오로벤조일옥시기 등을 열거할 수 있다.
- <114> 알킬기와 함께 또는 단독으로 벤젠술포산 등의 산에 결합하는 술포닐기로는 탄소수가 1~12개이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로메탄술포닐기, 펜타플루오로에탄술포닐기, 퍼플루오로부탄술포닐기, 퍼플루오로옥탄술포닐기, 펜타플루오로벤젠술포닐기 및 4-트리플루오로메틸벤젠술포닐기 등을 열거할 수 있다.
- <115> 알킬기와 함께 또는 단독으로 벤젠술포산 등의 산에 결합하는 술포닐옥시기로는 탄소수가 1~12개이고, 1~25개

의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로메탄술포닐옥시, 퍼플루오로부탄술포닐옥시기 및 4-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시기 등을 열거할 수 있다.

<116> 알킬기와 함께 또는 단독으로 벤젠술포산 등의 산에 결합하는 술포닐아미노기로는 탄소수가 1~12개이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로메탄술포닐아미노기, 퍼플루오로부탄술포닐아미노기, 퍼플루오로옥탄술포닐아미노기 및 펜타플루오로벤젠술포닐아미노기 등을 열거할 수 있다.

<117> 알킬기와 함께 또는 단독으로 벤젠술포산 등의 산에 결합하는 아릴기로는 탄소수가 6~14개이고, 1~9개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 펜타플루오로페닐기, 4-트리플루오로메틸페닐기, 헵타플루오로나프틸기, 노나플루오로안트라닐기, 4-플루오로페닐기 및 2,4-디플루오로페닐기 등을 열거할 수 있다.

<118> 알킬기와 함께 또는 단독으로 벤젠술포산 등의 산에 결합하는 아랄킬기로는 탄소수가 7~10개이고, 1~15개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 펜타플루오로페닐메틸기, 펜타플루오로페닐에틸기, 퍼플루오로벤질기 및 퍼플루오로페네틸기 등을 열거할 수 있다.

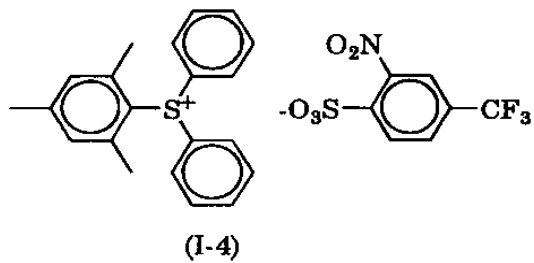
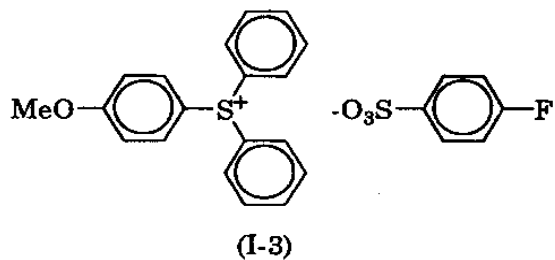
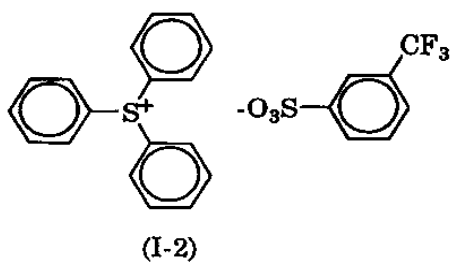
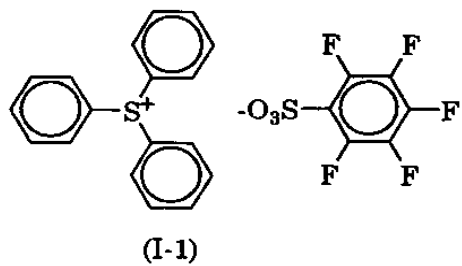
<119> 알킬기와 함께 또는 단독으로 벤젠술포산 등의 산에 결합하는 알콕시카르보닐기로는 탄소수가 2~13개이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로메톡시카르보닐기, 펜타플루오로에톡시카르보닐기, 펜타플루오로페녹시카르보닐기, 퍼플루오로부톡시카르보닐기 및 퍼플루오로옥틸옥시카르보닐기 등을 열거할 수 있다.

<120> 이 음이온 중에서, 더욱 바람직한 X^- 는 불소치환 벤젠술포산 음이온이고, 펜타플루오로벤젠술포산 음이온이 특히 바람직하다.

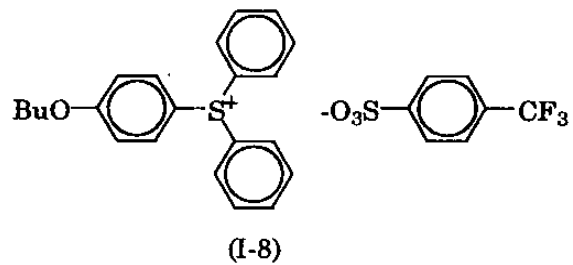
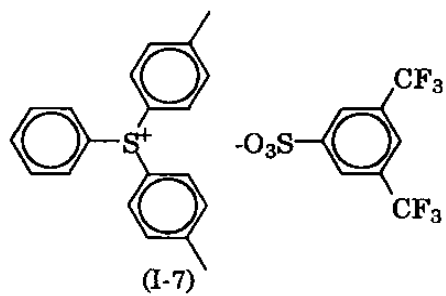
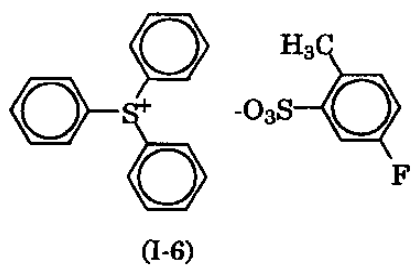
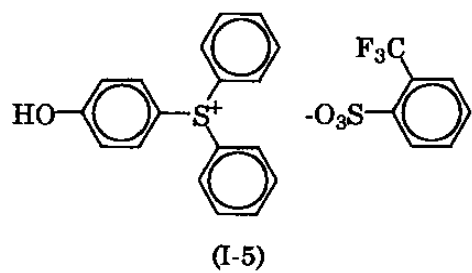
<121> 또한, 상기 불소함유 치환기를 보유하는 벤젠술포산, 나프탈렌술포산 또는 안트라센술포산은, 예컨대 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 술포닐기, 술포닐옥시기, 술포닐아미노기, 아릴기, 아랄킬기, 알콕시카르보닐기(이들 기의 탄소수 범위는 상기의 것과 동일), 할로젠원자(불소원자 제외), 히드록시기 또는 니트로기로 더 치환되어도 좋다.

<122>

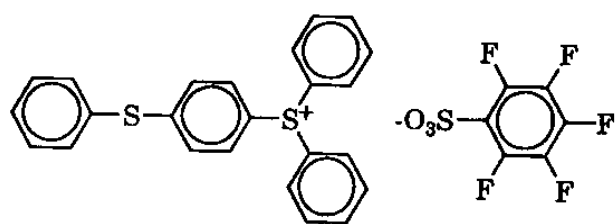
이하에, 일반식(I)~(III)으로 표시되는 화합물의 구체예를 표시하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



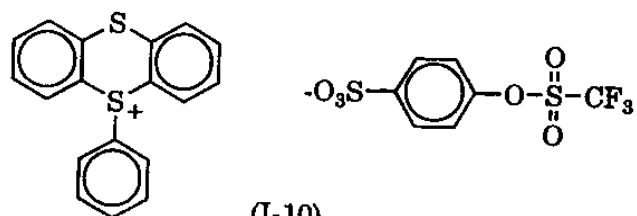
<123>



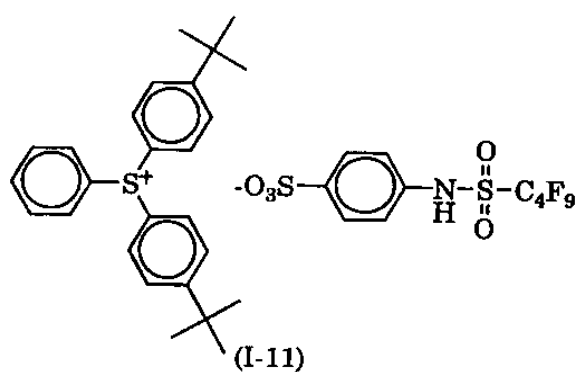
<124>



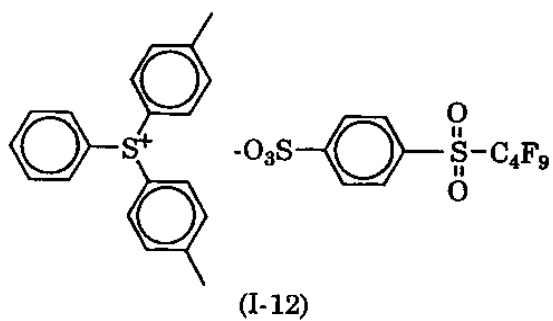
(I-9)



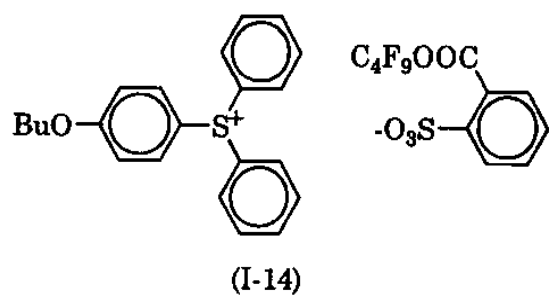
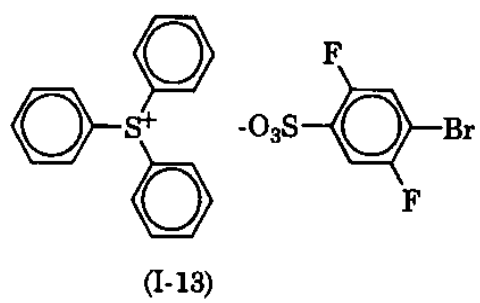
(I-10)



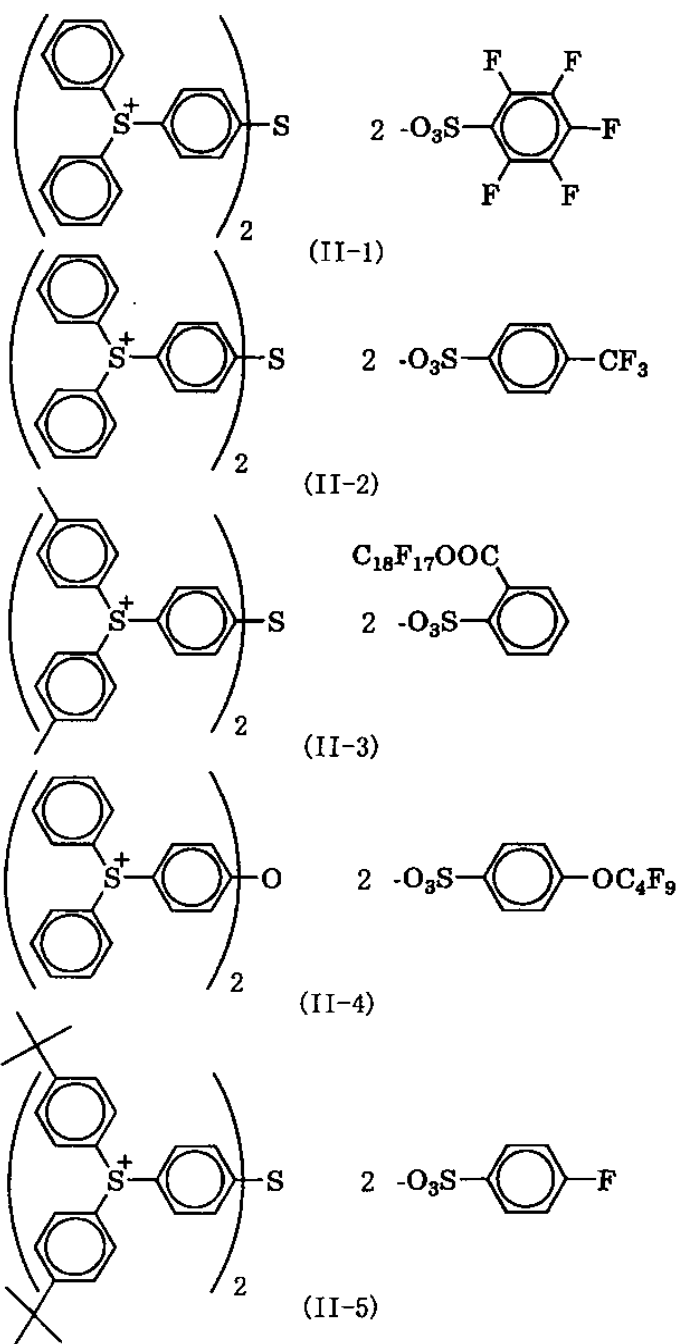
(I-11)

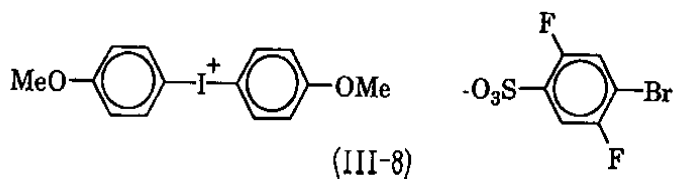
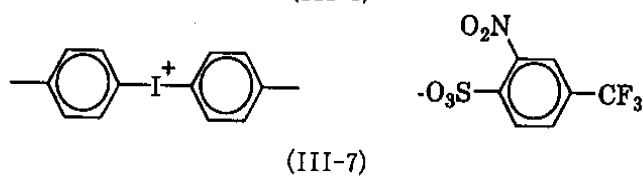
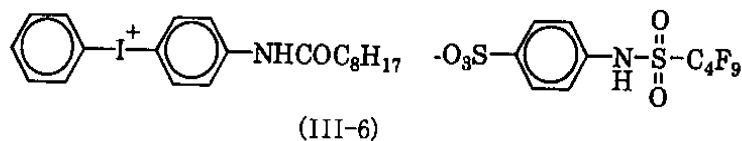
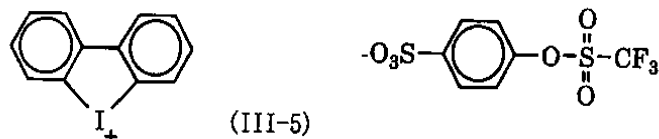
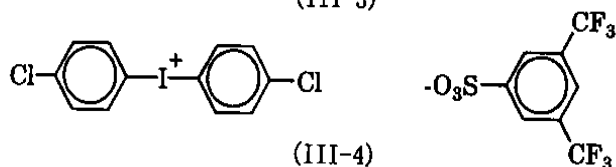
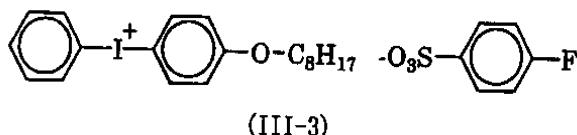
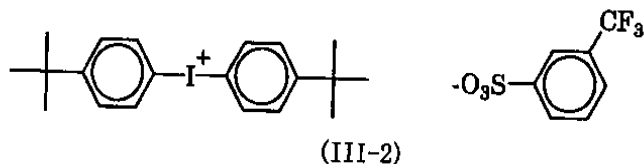
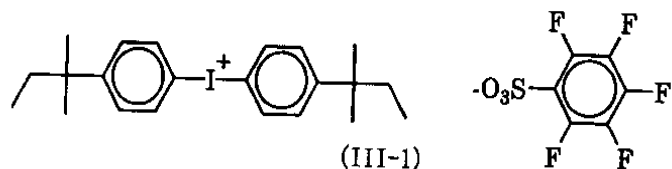


(I-12)



<126>





<128>

<129>

일반식(I) 및 일반식(II)의 화합물은 다음과 같은 방법으로 합성될 수 있다. 예컨대, 아릴마그네슘브로마이드 등의 아릴 그리냐르시약과 페닐술폭시드를 반응시켜, 얻어진 트리아릴술포늄할라이드를 상응하는 술포산과 염교환하는 방법이 사용된다. 다른 방법은 페닐술폭시드와 상응하는 방향족 화합물을 예컨대, 메탄술포산/디포스포러스 펜타옥시드 또는 염화알루미늄 등의 산촉매를 사용하여 축합하고, 그 생성물을 염교환하는 방법이 있다. 또는, 디아릴요오드늄염과 디아릴술폭시드를 예컨대, 초산등 등의 촉매를 사용하여 축합하고, 그 생성물을 염교환하는 방법 등으로 합성할 수 있다. 상기 어느 한 방법에서도, 페닐술폭시드는 벤젠환상에 치환기를 보유하고 있어도 좋고, 그와 같은 치환기를 보유하고 있지 않아도 좋다.

<130>

일반식(III)의 화합물은 과요오드산염을 사용하여 방향족 화합물을 반응시킴으로써 합성될 수 있다.

<131>

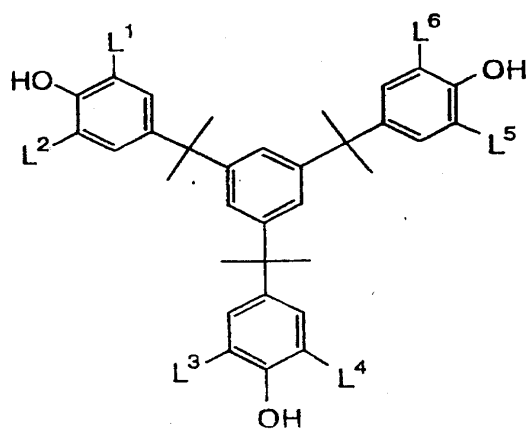
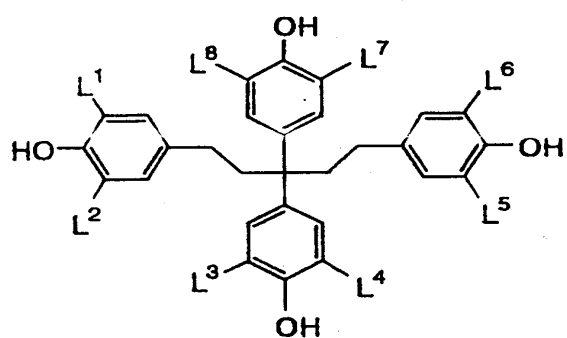
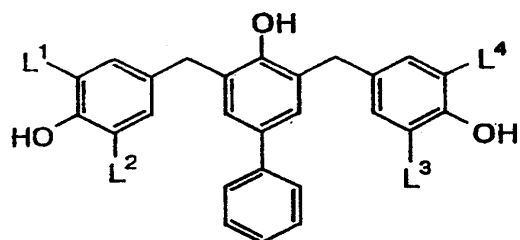
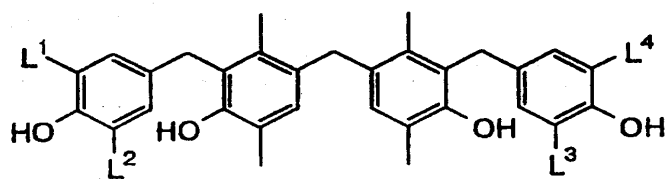
본 발명에서 사용하는 (A)성분의 함유량은 전체 네거티브 레지스트 조성물의 고형분에 대해서, 0.1~20중량%가 적당하고, 바람직하게는 0.5~10중량%, 더욱 바람직하게는 1~7중량%이다.

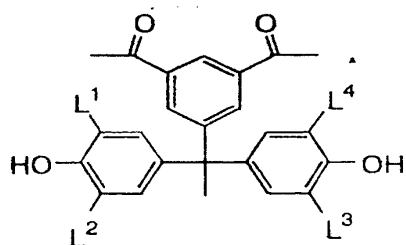
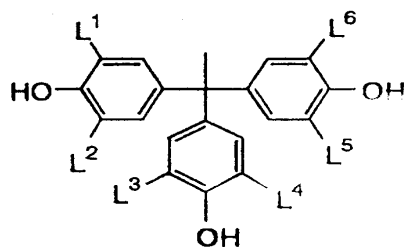
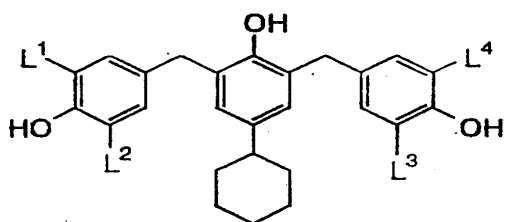
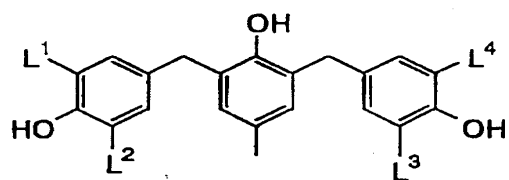
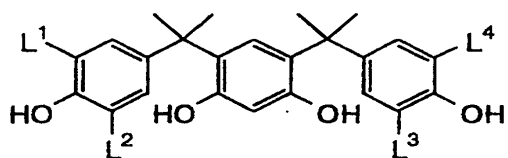
<132>

본 발명에 있어서는, 상기 일반식(I)~(III)으로 표시되는 화합물 대신에 또는 함께, 전자선 또는 X선의 조사에

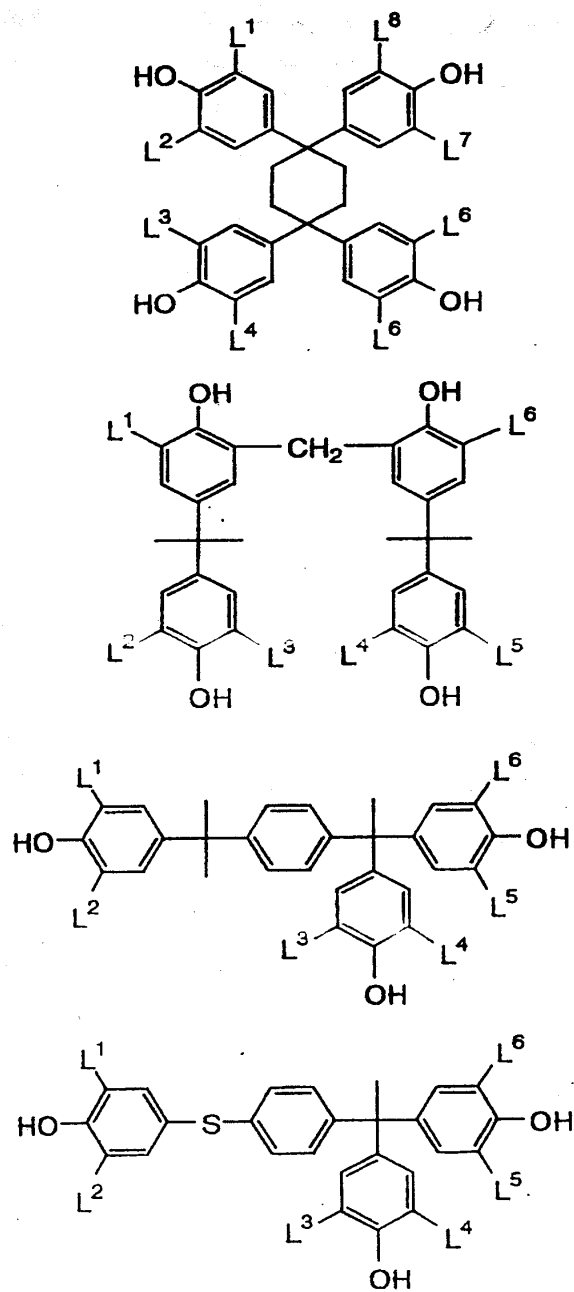
의해 분해되어 술폰산을 발생하는 다른 화합물을 사용할 수 있다.

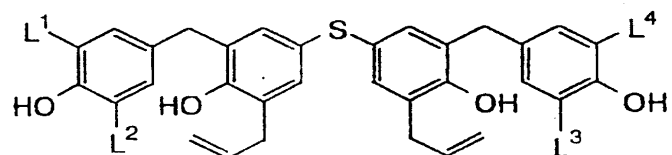
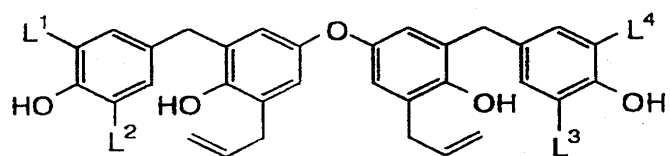
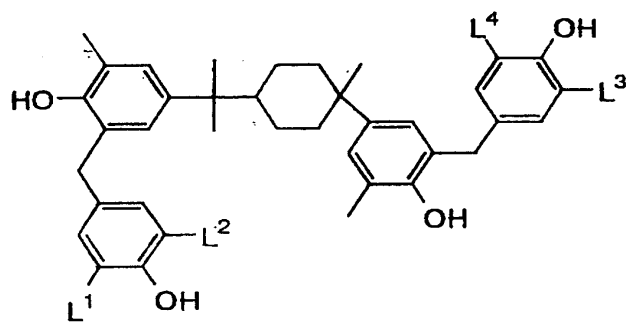
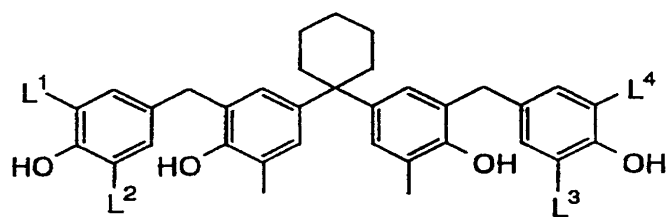
- <133> 일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물과 함께 전자선 또는 X선의 조사에 의해 분해되어 술폰산을 발생하는 다른 화합물을 사용하는 경우에 있어서, 전자선 또는 X선의 조사에 의해 분해되어 술폰산을 발생하는 다른 화합물의 양은 상기 일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물과 방사선의 조사에 의해 분해되어 술폰산을 발생하는 다른 화합물의 총량에 대해서, 80몰% 이하, 바람직하게는 10~60몰%, 더욱 바람직하게는 20~50몰%이다.
- <134> (3) 본 발명에 사용되는 (C)산가교제
- <135> 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물에 있어서, 알칼리 가용성 수지 및 술폰산 발생제와 함께, 산의 작용에 의해 가교되는 화합물(이하, "산가교제" 또는 단순히 "가교제"라고 함)을 사용한다. 본 발명에서는 공지의 산가교제를 유효하게 사용할 수 있다.
- <136> 바람직하게는 히드록시메틸기, 알콕시메틸기, 아실옥시메틸기 및 알콕시메틸에테르기에서 선택되는 2개 이상의 기를 보유하는 화합물 또는 수지, 및 에폭시 화합물을 열거할 수 있다.
- <137> 더욱 바람직하게는 알콕시메틸화 또는 아실옥시메틸화 펄라민 화합물 또는 수지, 알콕시메틸화 또는 아실옥시메틸화 우레아 화합물 또는 수지, 히드록시메틸화 또는 알콕시메틸화 페놀 화합물 또는 수지, 및 알콕시메틸에테르화 페놀 화합물 또는 수지가 사용된다.
- <138> 구체적으로는, 가교제로서 페놀유도체를 사용할 수 있다. 분자량이 1200이하이고, 분자내에 벤젠환을 3~5개 함유하고, 또한 히드록시메틸기 및 알콕시메틸기에서 선택되는 2개 이상의 기가 벤젠환 중 하나에 집중적으로 또는 벤젠환에 분산적으로 결합되어 있는 페놀유도체를 열거할 수 있다. 이러한 페놀유도체를 사용함으로써, 본 발명의 효과는 더욱 현저하게 될 수 있다.
- <139> 벤젠환에 결합되는 알콕시메틸기로는 탄소수 6이하의 것이 바람직하게 열거된다. 구체적으로는 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, n-프로폭시메틸기, 이소프로폭시메틸기, n-부톡시메틸기, 이소부톡시메틸기, sec-부톡시메틸기 및 tert-부톡시메틸기 등을 열거할 수 있다. 2-메톡시에톡시기 또는 2-메톡시-1-프로필기 등의 알콕시치환 알콕시기도 바람직하다.
- <140> 이들 페놀유도체 중에서, 특히 바람직한 것을 이하에 열거한다.



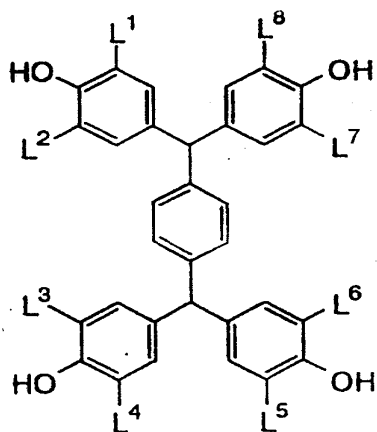
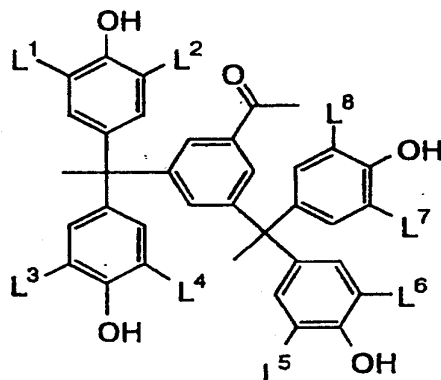
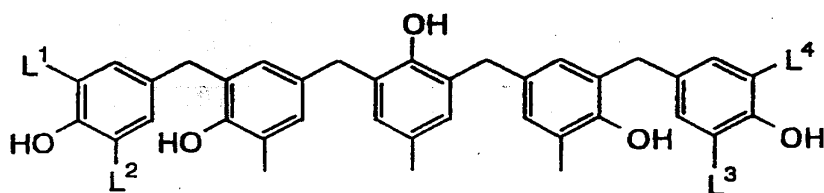


<142>





<144>



<145>

<146> 식중, $L^1 \sim L^8$ 은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 히드록시메틸기, 메톡시메틸기 또는 에톡시메틸기를 나타낸다.

<147> 히드록시메틸기를 보유하는 페놀유도체는 대응하는 히드록시메틸기를 보유하지 않는 페놀 화합물(상기 일반식으로 표시되는 화합물에 있어서, 식중 $L^1 \sim L^8$ 각각은 수소원자인 화합물)과 포름알데히드를 염기촉매하에서 반응시킴으로써 얻을 수가 있다. 이 때, 수지화나 겔화의 발생을 방지하기 위해서, 반응온도를 60℃ 이하에서 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 페놀 유도체를 일본특허공개 1994-282067호 및 특허공개 1995-64285호 등에 기재되어 있는 방법으로 합성할 수 있다.

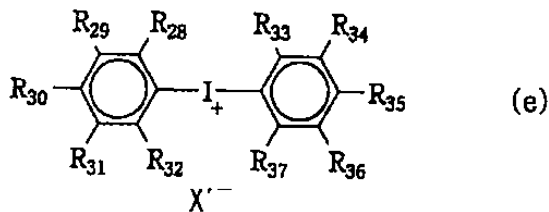
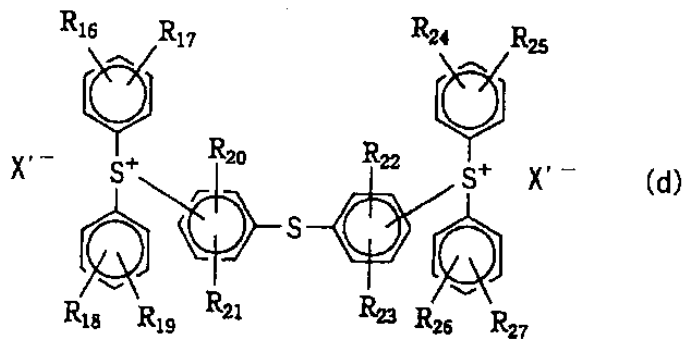
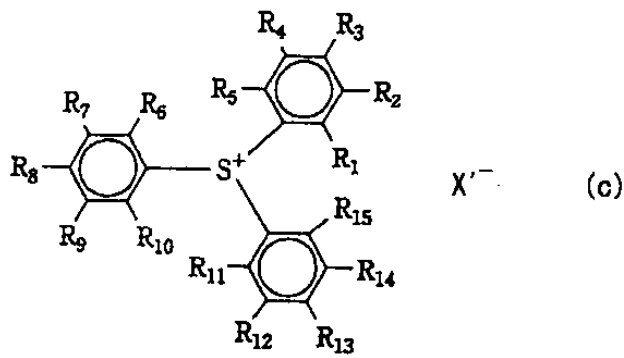
<148> 알콕시메틸기를 보유하는 페놀유도체는 대응하는 히드록시메틸기를 보유하는 페놀유도체와 알코올을 산촉매하에서 반응시켜서 얻을 수 있다. 이 때, 수지화나 겔화의 발생을 방지하기 위해서, 반응온도를 100℃ 이하에서 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 페놀유도체를 유럽특허 632,003A1 등에 기재되어 있는 방법으로 합성할 수 있다.

<149> 상기와 같이 하여 합성된 히드록시메틸기 또는 알콕시메틸기를 보유하는 페놀유도체가 보존안정성의 관점에서 바람직하고, 알콕시메틸기를 보유하는 페놀유도체가 보존안정성의 관점에서 특히 바람직하다.

<150> 히드록시메틸기 및 알콕시메틸기를 전체에 2개 이상을 보유하고, 이 기가 어느 하나의 벤젠환에 집중적으로 또는 벤젠환에 분산적으로 결합되어 있는 페놀유도체는 단독으로 사용하여도 좋고 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용하여도 좋다.

<151> 상기 페놀유도체 이외에도 하기 화합물(i) 및 (ii)를 가교제로서 사용할 수도 있다.

- <152> (i) N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기 또는 N-아실옥시메틸기를 보유하는 화합물
- <153> (ii) 에폭시 화합물
- <154> 가교제는 레지스트 조성물의 전체 고형분에 대해서, 3~65중량%, 바람직하게는 5~50중량%의 양으로 사용된다. 가교제의 첨가량이 3중량% 미만이면, 레지스트의 잔막률이 저하하고, 한편, 65중량%를 초과하면 해상력이 저하하고, 또한 레지스트액의 보존안정성의 점에서 바람직하지 않다.
- <155> 본 발명에 있어서, 페놀유도체에 부가하여, 예컨대 상기 가교제(i) 또는 (ii) 등의 다른 가교제를 병용해도 좋다.
- <156> 페놀유도체와 병용하여 사용할 수 있는 다른 가교제의 사용량은 페놀유도체와 다른 가교제의 총량에 대해서, 일반적으로는 80몰%이하, 바람직하게는 10~60몰%, 더욱 바람직하게는 20~50몰%이다.
- <157> 이하에, 이들 가교제에 대해서 상세히 설명한다.
- <158> (i) N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기 또는 N-아실옥시메틸기를 보유하는 화합물로는 유럽특허공개(이하, 「EP-A」라고 기재함) 제133,216호에 기재된 알킬화 헥사메톡시멜라민 화합물, 독일특허 제 3,634,671호에 기재된 올리고머-헥사메톡시멜라민-포름알데히드 축합물, 독일특허 제3,711,264호에 기재된 멜라민골격 축합물을 보유하는 우레아가교제, 및 EP-A 제212,482호에 기재된 알콕시치환 벤조구아나민-포름알데히드 축합물 등이 열거된다.
- <159> 바람직한 예로는 2개 이상의 유리 N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기 및 N-아실옥시메틸기를 보유하는 멜라민-포름알데히드 유도체가 열거된다. 특히 바람직한 것은 N-알콕시메틸기를 보유하는 멜라민-포름알데히드 유도체이다.
- <160> (ii) 에폭시 화합물로는 1개 이상의 에폭시기를 포함하는 단량체, 이량체, 소중합체, 중합체를 열거할 수 있다. 예컨대, 비스페놀A와 에피클로로히드린의 반응생성물 및 저분자량 페놀-포름알데히드 수지와 에피클로로히드린의 반응생성물 등이 열거된다. 미국특허 제 4,026,705호 및 영국특허 제 1,539,192호에 기재된 에폭시수지도 사용할 수 있다.
- <161> (4) 본 발명에 사용되는 (D)전자선 또는 X선의 조사에 의해, 일반식(a)로 표시되는 카르복실산을 발생하는 화합물
- <162> (D)전자선 또는 X선의 조사에 의해, 일반식(a)로 표시되는 카르복실산을 발생하는 화합물로는, 구체적으로 일반식(a)로 표시되는 카르복실산과 술포늄 또는 요오드늄의 염, 또는 일반식(a)로 표시되는 카르복실산과 N-히드록시이미드의 에스테르 화합물이 열거된다.
- <163> 이 화합물중에서, 일반식(c), (d) 및 (e)로 표시되는 화합물이 바람직하다.



<164>

<165>

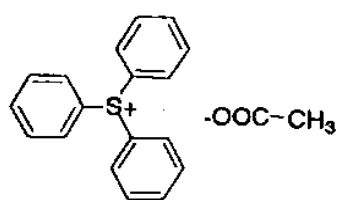
일반식(c)~(e)에 있어서, R₁~R₃₇은 일반식(I)~(III)에서의 R₁~R₃₇과 각각 동일한 의미이다.

<166>

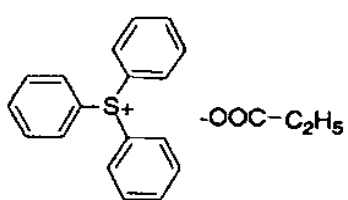
X'⁻는 R_a-COO⁻를 나타낸다. R_a는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~8의 퍼플루오로알킬기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬기이고, 특히 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기 및 노난플루오로부틸기이다.

<167>

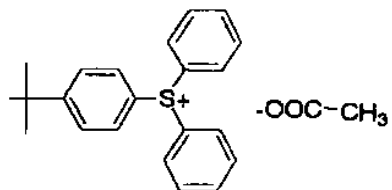
이하에 일반식(c)~(e)로 표시되는 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



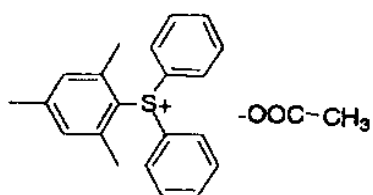
c-1



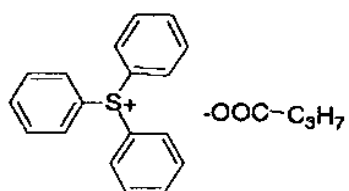
c-2



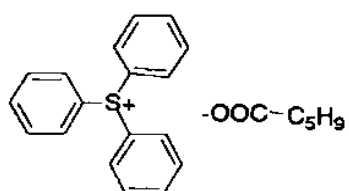
c-3



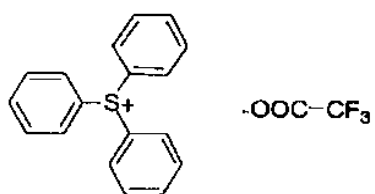
c-4



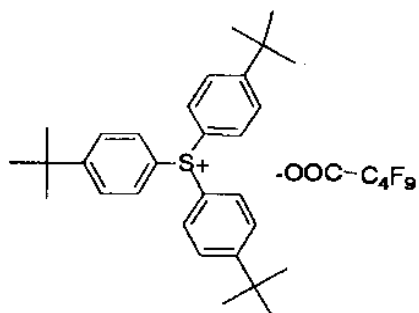
c-5



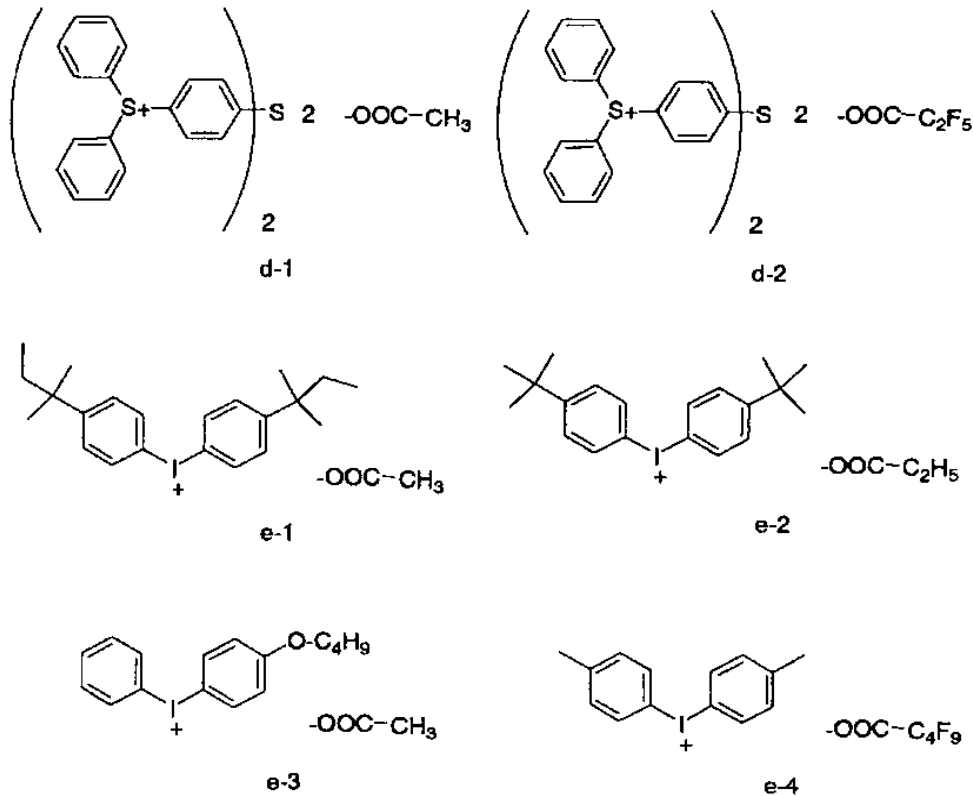
c-6



c-7



c-8



<169>

<170> 본 발명에 사용되는 (D)화합물의 함유량은 네거티브 레지스트 조성물의 전체 고형분에 대해서, 0.01~20중량%가 적당하고, 바람직하게는 0.02~10중량%, 더욱 바람직하게는 0.03~5중량%이다.

<171> (D)화합물은 단독으로 사용하여도 좋고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

<172> 더욱이, (A)화합물에 대한 (D)화합물의 비율(중량비)은 1/200~1/1이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1/100~1/2이다.

<173> (5) 본 발명의 조성물에 사용되는 다른 성분

<174> 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물에는, 필요에 따라서 라디칼발생제, 질소함유 유기염기성 화합물, 염료 및 계면활성제 등의 다른 성분을 더 함유시킬 수 있다.

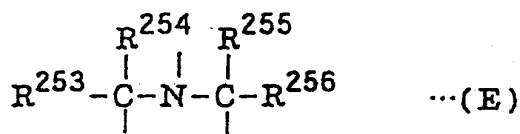
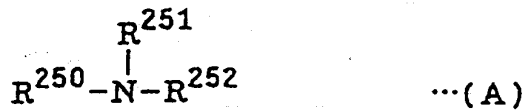
<175> (5)-1 염료

<176> 적당한 염료로는 유성염료 및 염기성염료가 열거된다. 구체적으로는 오일옐로 #101, 오일옐로 #103, 오일핑크 #312, 오일그린 BG, 오일블루 BOS, 오일블루 #603, 오일블랙 BY, 오일블랙 BS, 오일블랙 T-505(이상, 오리엔트 케미컬 인터스티리스, 리미티드 제품), 크리스탈 바이올렛(CI 42555), 메틸 바이올렛(CI 42535), 로다민 B(CI 45170B), 말라카이트 그린(CI 42000) 및 메틸렌블루(CI 52015) 등을 열거할 수 있다.

<177> (5)-2 질소함유 유기염기성 화합물

<178> 본 발명에 사용할 수 있는 바람직한 유기염기성 화합물은 페놀보다도 염기성이 강한 화합물이다. 이들 화합물 중에서도 질소함유 염기성 화합물이 바람직하게 사용된다.

<179> 바람직한 화학적 환경으로는 하기 식(A), (B), (C), (D) 또는 (E)로 표시되는 구조를 열거할 수 있다.



<180>

<181> 여기서, R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 아미노알킬기, 탄소수 1~6의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 미치환의 아릴기를 나타내고, 또는 R^{251} 과 R^{252} 이 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

<182> R^{253} , R^{254} , R^{255} 및 R^{256} 은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~6의 알킬기를 나타낸다.

<183> 더욱 바람직한 화합물은 한 분자 내에 화학적 환경이 다른 질소원자를 2개 이상 보유하는 질소함유 염기성 화합물이다. 특히 바람직한 화합물은 치환 또는 미치환의 아미노기와 질소원자를 함유하는 환구조 모두를 함유하는 화합물 및 알킬아미노기를 함유하는 화합물이다.

<184> 바람직한 구체예로는 치환 또는 미치환의 구아니딘, 치환 또는 미치환의 아미노피리딘, 치환 또는 미치환의 아미노알킬피리딘, 치환 또는 미치환의 아미노피롤리딘, 치환 또는 미치환의 인다졸, 치환 또는 미치환의 이미다졸, 치환 또는 미치환의 피라졸, 치환 또는 미치환의 피라진, 치환 또는 미치환의 피리미딘, 치환 또는 미치환의 푸린, 치환 또는 미치환의 이미다졸린, 치환 또는 미치환의 피라졸린, 치환 또는 미치환의 피페라진, 치환 또는 미치환의 아미노몰포린, 치환 또는 미치환의 아미노알킬몰포린 등을 열거할 수 있다. 바람직한 치환기로는 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 히드록시기 및 시아노기이다.

<185> 특히 바람직한 화합물로는 구아니딘, 1,1-디메틸구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4,5-디페닐이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 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-아미노에틸피리딘, 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-톨릴피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노몰포린 및 N-(2-아미노에틸)몰포린 등을 열거할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.

<186> 이 질소함유 염기성 화합물은 단독으로 사용되거나 또는 2종 이상 조합하여 사용된다.

<187> 산발생제와 유기염기성 화합물의 조성물 중의 사용비율에 있어서, (산발생제)/(유기염기성 화합물)의 몰비가 2.5~300인 것이 바람직하다. 그 몰비가 2.5 미만이면 해상력이 저하되는 경우가 있다. 한편, 그 몰비가 300을 초과하면 노광후 가열처리까지의 시간경과에 따라 레지스트패턴의 사이즈가 변화하고, 해상력도 저하하는 경우

가 있다. (산발생제)/(유기염기성 화합물)의 몰비는 바람직하게는 5.0~200이고, 보다 바람직하게는 7.0~150이다.

<188> (5)-3 용제

<189> 본 발명의 레지스트 조성물은 상기 성분을 용해할 수 있는 용제에 용해시켜 지지체상에 도포한다. 사용되는 바람직한 용제로는 에틸렌디클로리드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 톨루엔, 에틸아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 메틸피루베이트, 에틸피루베이트, 프로필피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로퓨란 등이 열거된다. 이러한 용제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<190> (5)-4 계면활성제

<191> 상기 용제에 계면활성제를 첨가하여도 좋다. 구체적으로는, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르 또는 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀에테르 또는 폴리옥시에틸렌 노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류, 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄모노올레이트, 소르비탄트리올레이트 또는 소르비탄트리스테아레이트 등의 소르비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄트리올레이트 또는 폴리옥시에틸렌 소르비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌 소르비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제; Eftop EF301, EF303 및 EF352(신 아키타 카세이 K.K. 제품), Megafac F171 및 F173(다이니폰 잉크 & 케미컬 회사 제품), Florad FC430 및 FC431(수미모토 3M 회사 제품), Asahiguard AG710, Surfion S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 및 SC106(아사히 글래스 회사 제품), Troysol S-366(트로이 케미컬 주식회사 제품) 등의 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제; 유기실록산 폴리머(KP-341, 신-에즈 케미컬 주식회사 제품), 및 아크릴산 또는 메타크릴산 (공)중합체(Polyflow No.75 및 No.95, 교에이샤 유시 카가쿠코교 K.K. 제품) 등을 열거할 수 있다. 이들 계면활성제의 사용량은 본 발명의 레지스트 조성물의 고형분 100중량부 당, 일반적으로는 2중량부 이하, 바람직하게는 1중량부 이하이다.

<192> 이러한 계면활성제는 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 첨가할 수가 있다.

<193> 정밀집적회로 소자의 제조에 있어서, 레지스트막상으로의 패터닝성공정은 기관(예컨대, 실리콘/이산화실리콘피막 또는 유리기관, ITO기관 등의 투명기관 등)상에, 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물을 도포하고, 이 도포막을 전자선(75KeV 이상의 가속전압조건하) 또는 X선 묘화장치를 사용하여 조사하고, 가열, 현상, 린스, 건조함으로써, 양호한 레지스트 패턴을 형성하는 것을 포함한다.

<194> 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물의 현상액은 일반적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨 또는 암모니아수 등의 무기알칼리류; 에틸아민 또는 n-프로필아민 등의 1차 아민류; 디에틸아민 또는 di-n-부틸아민 등의 2차 아민류; 트리에틸아민 또는 메틸디에틸아민 등의 3차 아민류; 디메틸에탄올아민 또는 트리에탄올아민 등의 알콜아민류; 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드 또는 콜린 등의 제4급 암모늄염; 피롤 또는 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리 수용액이다. 또한, 상기 알칼리 수용액에 이소프로필알콜 등의 알콜 또는 비이온성 계면활성제를 적당량 첨가해도 좋다.

<195> 이러한 현상액중에서도 제4급 암모늄염을 함유하는 현상액이 바람직하고, 특히 바람직한 것은 테트라메틸암모늄 히드록시드 또는 콜린을 함유하는 현상액이다.

<196> 이하, 본 발명을 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명의 내용이 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

<197> 성분의 합성에

<198> (1) 알칼리 가용성 수지

<199> 1) 수지(29)의 합성

<200> 4-아세톡시스티렌 3.9g(0.024몰)과 4-메톡시스티렌 0.8g(0.006몰)을 1-메톡시-2-프로판올 30ml에 용해시키고,

이 용액에 질소기류하 교반하면서, 중합개시제, 즉 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(V-65, 와코 퓨어 케미컬 주식회사 제품) 50mg, 4-아세톡시스티렌 9.1g(0.056몰) 및 4-메톡시스티렌 1.9g(0.014몰)의 1-메톡시-2-프로판올 용액 70ml을 70℃에서 2시간에 걸쳐 적하하였다. 2시간후 상기 개시제 50mg을 추가로 첨가하고, 2시간 더 반응을 계속하였다. 그런 다음, 온도를 90℃로 승온하고, 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 이 반응액을 냉각한 다음, 이 반응액을 이온교환수 1L에 세게 교반하면서 투입하여 백색수지를 석출시켰다. 얻어진 수지를 건조한 후, 메탄올 100ml에 용해시키고, 25% 테트라메틸암모늄 히드록시드를 첨가하여 수지 중의 아세톡시기를 가수분해하였다. 그 다음, 이 용액을 염산수용액으로 중화하여 백색수지를 석출시켰다. 이 수지를 이온교환수로 세정하고, 감압하에서 건조함으로써, 본 발명의 수지(29)를 11.6g 얻었다. GPC로 수지의 분자량을 측정하였더니, 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량으로 9,200이었고, 분산도(Mw/Mn)은 2.2였다.

<201> 본 발명의 다른 수지(B)를 동일한 방법으로 합성하였다.

<202> (2) 산발생제

<203> 1) 테트라메틸암모늄 펜타플루오로벤젠술포네이트의 합성

<204> 펜타플루오로벤젠술포닐 클로리드 25g을 빙냉하에서 메탄올 100ml에 용해시키고, 이것에 25% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액 100g을 서서히 가하였다. 실온에서, 이 혼합물을 3시간 교반하여 테트라메틸암모늄 펜타플루오로벤젠술포네이트 용액을 얻었다. 이 용액을 술포늄염 또는 요오드늄염과의 염교환에 사용하였다.

<205> 2) 트리페닐술포늄 펜타플루오로벤젠술포네이트(I-1)의 합성

<206> 디페닐술포시드 50g을 벤젠 800ml에 용해시키고, 염화알루미늄 200g을 첨가한 후, 이 혼합물을 24시간 환류시켰다. 이 반응액을 빙수 2L에 천천히 주입하고, 농축 염산 400ml를 첨가한 후, 그 혼합물을 70℃에서 10분간 가열하였다. 이 수용액을 에틸아세테이트 500ml로 세정하고, 여과한 후 요오드화암모늄 200g을 물 400ml에 용해시킨 용액을 가하였다. 석출된 분체를 여과하여 수집하고, 수세한 다음 에틸아세테이트로 세정, 건조함으로써, 요오드화 트리페닐술포늄 70g을 얻었다.

<207> 요오드화트리페닐술포늄 30.5g을 메탄올 1000ml에 용해시키고, 산화는 19.1g을 첨가한 후, 이 혼합물을 실온에서 4시간 교반하였다. 이 용액을 여과하고, 그 여액에 과잉량의 상기 테트라메틸암모늄 펜타플루오로벤젠술포네이트 용액을 가하였다. 반응액을 농축하고, 그 잔류물을 디클로로메탄 500ml에 용해시키고, 이 용액을 5% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 세정한 다음 수세하였다. 유기상을 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 농축함으로써 트리페닐술포늄 펜타플루오로벤젠술포네이트(I-1)를 얻었다.

<208> 3) 디(4-tert-아밀페닐)요오드늄 펜타플루오로벤젠술포네이트(III-1)의 합성

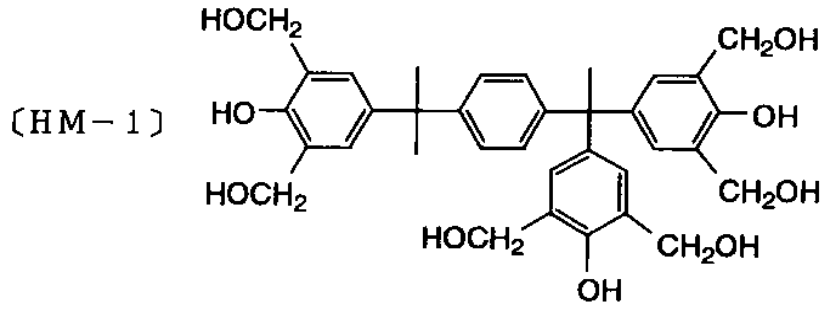
<209> tert-아밀벤젠 60g, 요오드산 칼륨 39.5g, 무수아세트산 81g 및 디클로로메탄 170ml를 혼합하고, 이 혼합물에 빙냉하 농축 황산 66.8g을 천천히 적하하였다. 빙냉하 2시간 교반한 후, 이 혼합물을 실온에서 10시간 더 교반하였다. 이 반응액에 빙냉하에서 물 500ml를 가하고, 얻어진 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기상을 탄산수소나트륨으로 세정한 다음 수세하고 농축하여 디(4-tert-아밀페닐)요오드늄술포네이트를 얻었다. 얻어진 술포네이트를 과잉량의 상기 테트라메틸암모늄 펜타플루오로벤젠술포네이트 용액에 첨가하였다. 이 용액에 물 500ml을 가하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기상을 5% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액으로 세정한 다음 수세하고, 농축함으로써, 디(4-tert-아밀페닐)요오드늄 펜타플루오로벤젠술포네이트(III-1)을 얻었다.

<210> 다른 산발생제 화합물도 동일하게 합성하였다.

<211> (3) 가교제

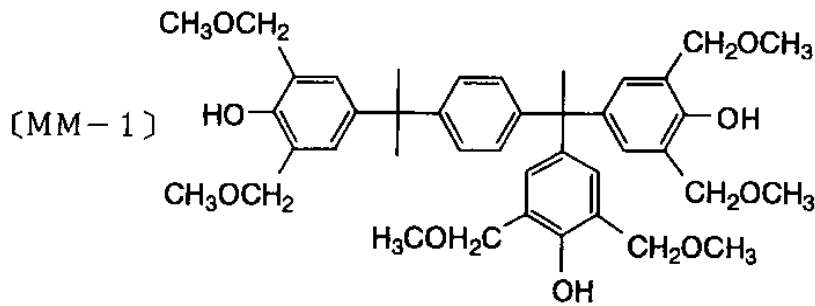
<212> 1) 중간체(HM-1)의 합성

<213> 1-[α -메틸- α -(4-히드록시페닐)에틸]-4-[α , α -비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠(Tris-PA, 혼슈 케미컬 인더스트리 주식회사 제품) 20g을 10% 수산화칼륨 수용액에 첨가하고, 교반하면서 용해시켰다. 이 용액을 교반하면서, 37% 포름알린 수용액 60ml를 실온에서 1시간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 실온에서 6시간 더 교반한 다음, 희석 황산 수용액에 투입하였다. 이렇게 하여 형성된 석출물을 여과하여 수집하고, 충분히 수세한 다음, 메탄올 30ml로 재결정함으로써 하기 구조의 히드록시메틸기를 보유하는 페놀유도체(중간체 (HM-1))의 백색분말 20g을 얻었다. 이것의 순도는 92%였다(액체 크로마토그래피법으로 측정).

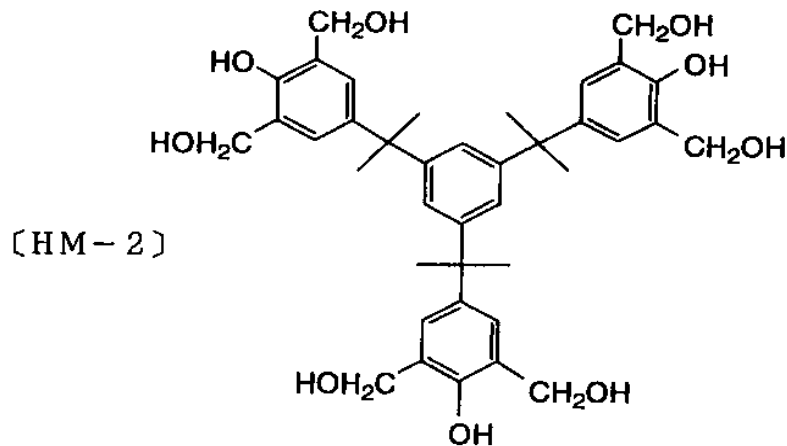


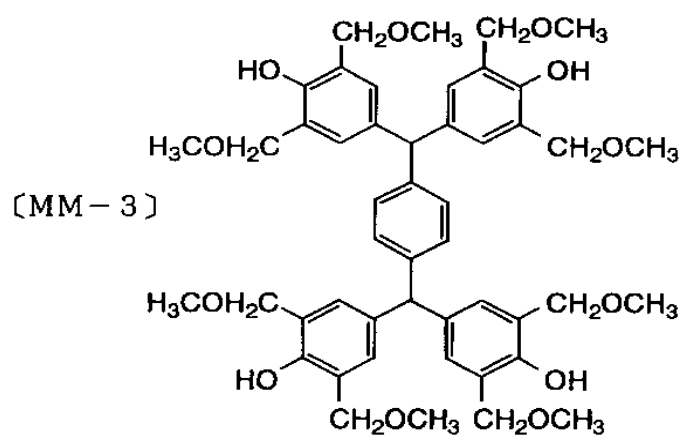
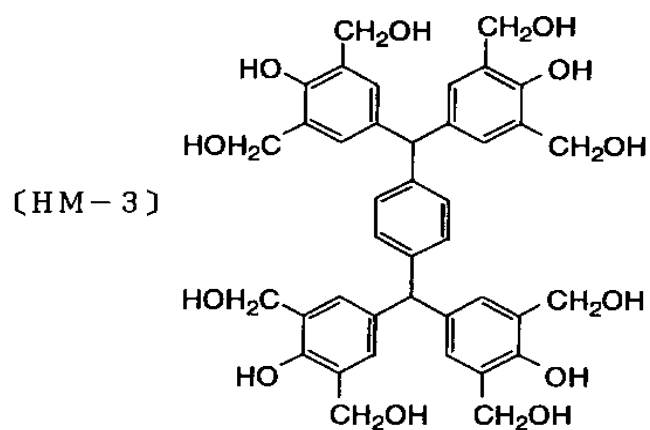
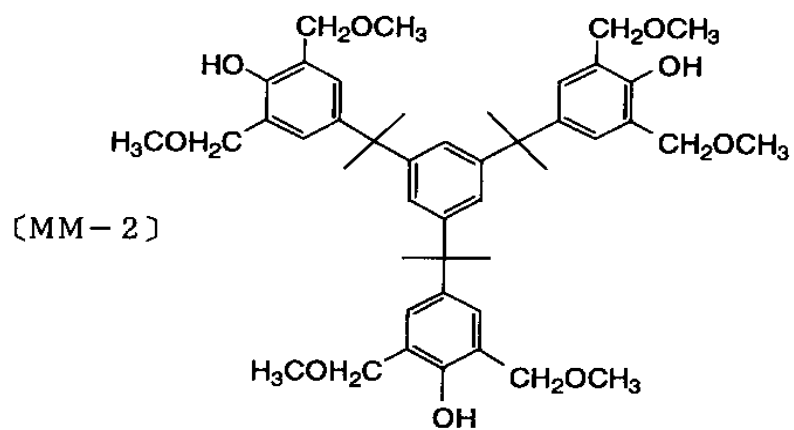
2) 가교제(MM-1)의 합성

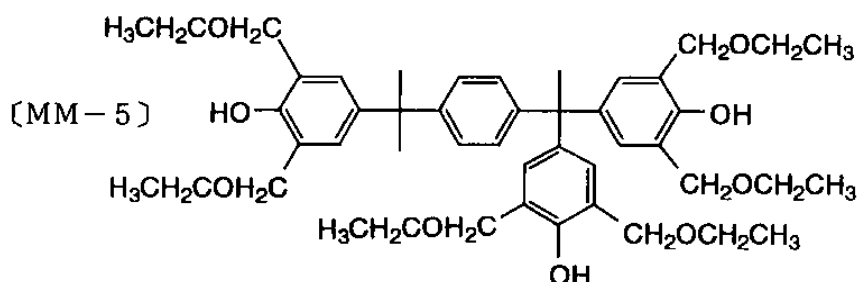
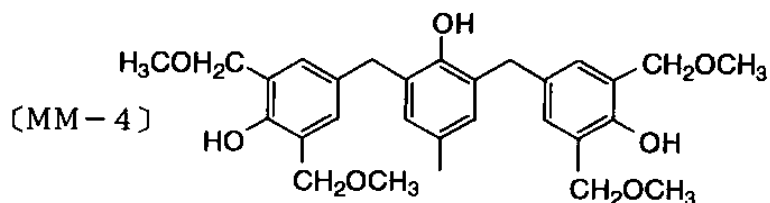
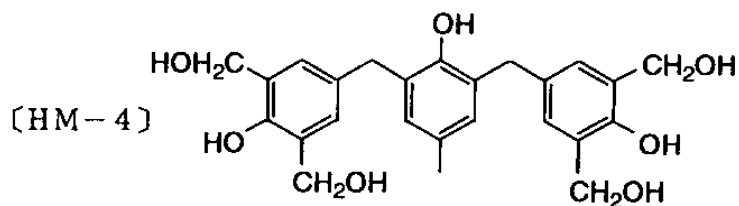
상기 얻어진 히드록시메틸기를 보유하는 페놀유도체(중간체 (HM-1)) 20g을 메탄올 1L에 첨가하고, 가열교반하면서 용해시켰다. 이 용액에 농축 황산 1mL를 첨가하고 12시간 환류시켰다. 반응종료후 반응액을 냉각하고, 탄산칼륨 2g을 가하였다. 이 혼합물을 충분히 농축한 다음, 이것에 에틸아세테이트 300mL를 첨가하였다. 이 용액을 수세한 후, 농축건조시킴으로써 하기 구조의 메톡시메틸기를 보유하는 페놀유도체(가교제(MM-1)) 22g을 백셀고체로서 얻었다. 순도는 90%였다(액체 크로마토그래피법으로 측정).



또한, 이하에 나타낸 페놀유도체를 동일한 방법으로 합성하였다.







<221>

<222>

(4) 카르복실산 발생제

<223>

1) 트리페닐술포늄 아세테이트(c-1)의 합성

<224>

디페닐술포이드 50g을 벤젠 800ml에 용해시키고, 염화알루미늄 200g을 첨가한 후, 이 혼합물을 24시간 환류시켰다. 반응액을 빙수 2L에 서서히 주입하고, 농축 염산 400ml를 첨가한 후, 그 혼합물을 70℃에서 10분간 가열하였다. 이 수용액을 에틸아세테이트 500ml로 세정하고, 여과한 후 요오드화암모늄 200g을 물 400ml에 용해시킨 용액을 가하였다. 이렇게 하여 석출된 분체를 여과하여 수집하고, 수세한 다음 에틸아세테이트로 세정, 건조하여 요오드화 트리페닐술포늄 70g을 얻었다.

<225>

요오드화 트리페닐술포늄 30.5g을 메탄올 1000ml에 용해시키고, 이 용액에 산화는 19.1g을 첨가한 후, 이 혼합물을 실온에서 4시간 교반하였다. 이 용액을 여과하고, 과잉량의 시판의 암모늄아세테이트 용액을 첨가하였다. 반응액을 농축하고, 잔류물을 디클로로메탄 500ml에 용해시키고, 이 용액을 5% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 세정한 다음 수세하였다. 유기상을 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 농축함으로써, 트리페닐술포늄 아세테이트(c-1)를 얻었다.

<226>

(4-2) 디(4-tert-아밀페닐)요오드늄 아세테이트(e-1)의 합성

<227>

tert-아밀벤젠 60g, 요오드산 칼륨 39.5g, 무수아세트산 81g 및 디클로로메탄 170ml를 혼합하고, 이 혼합물에 빙냉하 농축 황산 66.8g을 서서히 적하하였다. 빙냉하 2시간 교반한 후, 이 혼합물을 실온에서 10시간 더 교반하였다. 이 반응액에 빙냉하에서 물 500ml를 첨가하고, 얻어진 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기상을 탄산수소나트륨으로 세정한 다음 수세하고 농축하여, 디(4-tert-아밀페닐)요오드늄 술포이트를 얻었다. 이 술포이트를 과잉량의 시판 암모늄아세테이트 용액에 가하였다. 이 용액에 물 500ml를 가하고, 이 용액을 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기상을 5% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액으로 세정한 다음 수세하였다. 유기상을 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후 농축함으로써, 디(4-tert-아밀페닐)요오드늄 아세테이트(e-1)를 얻었다.

<228>

다른 카르복실산 발생제 화합물도 동일하게 하여 합성하였다.

<229>

실시에 1~8 및 비교예 1과 2

<230>

(1) 레지스트의 도포

<231> 본 발명에 따른 화합물과 비교 화합물을 사용하여, 하기 표1에 나타난 성분의 포토레지스트 조성물 용액을 조제하였다.

<232> 각 용액을 0.1 μ m의 필터로 여과한 후, 이 용액을 스핀코터를 이용하여 실리콘 웨이퍼에 도포하고 110℃에서 90초간 핫플레이트상에서 건조하여, 두께 0.3 μ m의 레지스트막을 얻었다.

표 1

실시예	(B) 수지 (g)	(A) 술폰산 발생제 (g)	(C) 가교제 (g)	(D) 카르복실산 발생제 (g)	(E) 유기염기성 화합물 (g)	용제
1	(1) Mw=8000 0.80g	I-1 0.05g	MM-1 0.25g	c-1 0.004g	OE-1 0.002g	PGMEA 8.5g
2	(2) Mw=11000 0.80g	I-5 0.05g	MM-1 0.25g	c-2 0.005g	-	PGMEA 8.5g
3	(27) Mw=7500 x/y=80/20 0.80g	I-7 0.05g	MM-2 0.20g	c-1 0.005g	-	PGMEA 8.5g
4	(28) Mw=6000 x/y=90/10 0.80g	I-8 0.05g	MM-3 0.25g	c-3 0.004g	OE-1 0.002g	PGMEA 8.5g
5	(25) Mw=9500 x/y=60/40 0.80g	I-7 0.05g	MM-4 0.25g	c-1 0.004g	OE-2 0.002g	PGMEA 8.5g
6	(29) Mw=18000 x/y=85/15 0.80g	I-7 0.05g	MM-1 0.18g	c-3 0.004g	OE-2 0.002g	PGMEA 8.5g
7	(50) Mw=5600 x/y=80/20 0.80g	I-1 0.05g	MM-1 0.18g	c-1 0.004g	OE-1 0.002g	PGMEA 8.5g
8	(15) Mw=12800 0.80g	I-8 0.05g	MM-5 0.20g	c-4 0.005g	-	PGMEA 8.5g
9	(1) Mw=15000 0.80g	I-9 0.05g	CL-1 0.18g	c-7 0.006g	-	PGMEA 8.5g
10	(2) Mw=24000 0.80g	I-9 0.05g	CL-2 0.20g	c-7 0.003g	OE-3 0.002g	PGMEA 8.5g
11	(93) Mw=8500 x/y=80/20 0.80g	I-1 0.05g	MM-1 0.25g	c-8 0.003g	OE-4 0.003g	PGMEA 8.5g
12	(94) Mw=7000 x/y=90/10 0.80g	I-1 0.05g	MM-1 0.25g	c-1 0.003g	OE-1 0.002g	PGMEA 8.5g
13	(94) Mw=10500 x/y=85/15 0.80g	I-7 0.05g	MM-2 0.20g	c-5 0.005g	-	PGMEA 8.5g
14	(96) Mw=13500 x/y=70/30 0.80g	II-1 0.05g	MM-2 0.20g	e-1 0.004g	-	PGMEA 8.5g
15	(19) Mw=5000 0.80g	II-2 0.05g	MM-3 0.20g	e-2 0.003g	OE-3 0.002g	PGMEA 8.5g
16	(74) Mw=12000 x/y=80/20 0.80g	II-5 0.05g	MM-4 0.20g	e-3 0.003g	OE-1 0.002g	PGMEA 8.5g
17	(103) Mw=13100 x/y/z=50/35/15 0.80g	I-1 0.05g	MM-1 0.20g	d-1 0.005g	-	PGMEA /PGME 7.0g/1.5g
18	(106) Mw=8800 x/y=95/15 0.80g	III-1 0.05g	CL-1 0.20g	d-2 0.005g	-	PGMEA /PGME 5.5g/3.0g
비교예						
1	(1) Mw=8000 0.80g	I-1 0.05g	MM-1 0.20g	OH-1 0.004g	-	PGMEA 8.5g
2	(27) Mw=7500 x/y=80/20 0.80g	I-5 0.05g	MM-1 0.20g	CC-10 0.004g	OE-1 0.002g	PGMEA 8.5g

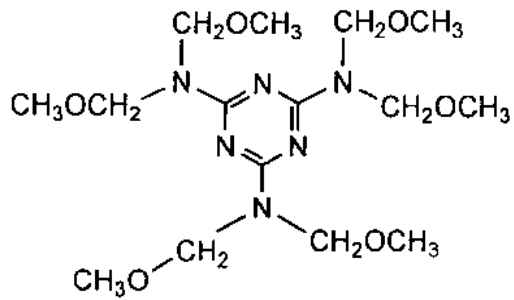
<233>

<234> 표1에서의 약호의 설명;

<235> PGMEA : 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트

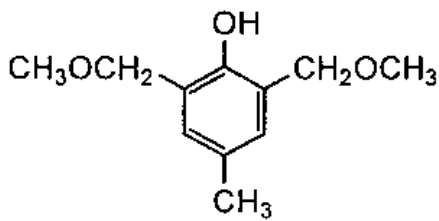
<236> PGME : 프로필렌글리콜 모노메틸에테르

<237> 가교제 CL-1 :



<238>

<239> 가교제 CL-2 :



<240>

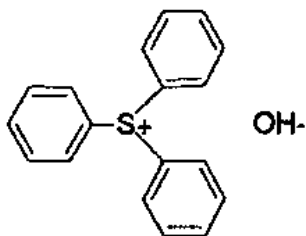
<241> OE-1: 4-디메틸아미노피리딘

<242> OE-2: 벤즈이미다졸

<243> OE-3: 2,4,5-트리페닐이미다졸

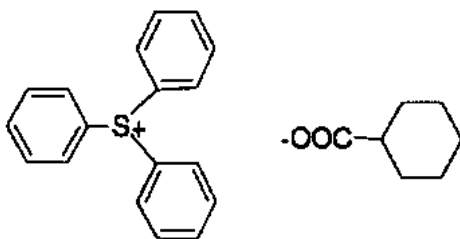
<244> OE-4: 1,4-디아자비시클로[5.4.0]운데센

<245> OH-1:



<246>

<247> CC-10:



<248>

<249> (2) 레지스트 패턴의 제조

<250> 레지스트 막에 전자선 묘화장치(HL750, 히타치 주식회사 제품, 가속전압 50Kev)를 사용하여 조사를 행하였다. 조사후에 레지스트 막을 110℃의 핫플레이트에서 60초간 가열하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액에 60초간 침지하고, 30초간 물로 세정하여 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 패턴을 하기 방법으로 평가하였다.

- <251> (2-1) 감도
- <252> 얻어진 패턴의 단면 형상을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 감도는 $0.20\mu\text{m}$ 라인(라인:스페이스=1:1)을 해상할 때의 최소 조사에너지를 측정하였다.
- <253> (2-2) 해상력
- <254> 상기 감도를 얻기 위한 충분한 양의 조사량에서의 한계해상력(라인과 스페이스가 분리해상됨)을 해상력으로 하였다.
- <255> (2-3) 빔형상 재현성
- <256> 얻어진 패턴(패턴사이즈 = $0.20\mu\text{m}$)의 90° 로 굴곡된 부분의 곡률반경을 주사형 전자현미경으로 사용하여 웨이퍼 상면으로부터 관찰하여 빔형상 재현성을 측정하였다.
- <257> 그 평가결과를 표2에 나타내었다.

표 2

	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상력 (μm)	빔형상재현성 (μm)
실시에 1	10	0.09	0.07
실시에 2	8	0.10	0.06
실시에 3	7	0.08	0.08
실시에 4	11	0.08	0.05
실시에 5	9	0.08	0.05
실시에 6	10	0.10	0.10
실시에 7	9	0.09	0.08
실시에 8	7	0.08	0.15
실시에 9	6	0.09	0.10
실시에 10	9	0.10	0.06
실시에 11	10	0.11	0.05
실시에 12	12	0.10	0.06
실시에 13	9	0.08	0.08
실시에 14	7	0.09	0.10
실시에 15	10	0.11	0.07
실시에 16	8	0.08	0.07
실시에 17	7	0.10	0.12
실시에 18	11	0.10	0.08
비교예 1	15	0.11	0.50
비교예 2	11	0.14	0.40

- <258>
- <259> 표2의 결과로부터, (D)전자선 또는 X선의 조사에 의해 특정 구조를 보유하는 카르복실산을 발생하는 화합물을 함유하는 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물은 전자선 또는 X선의 조사에 의해 OH⁻를 발생하는 화합물 또는 전자선 또는 X선의 조사에 의해 본 발명의 (D)화합물로부터 발생하는 카르복실산과는 다른 구조를 보유하는 카르복실산을 발생하는 화합물을 함유하는 비교예와 비교하여, 감도, 해상력 모두가 우수하고, 특히 빔형상 재현성이 현저히 향상된 것을 알 수 있다.

발명의 효과

- <260> 본 발명에 의하면, 고속 가속전압 조건하에서도 감도, 해상력 및 빔형상 재현성이 우수한 전자선 및 X선용 네거티브 레지스트 조성물을 제공할 수 있다.
- <261> 각기 우선권을 가지며 주장되어진 각각의 외국 특허의 잇점을 본 출원에서는 병합하여 참조하였다.

<262>

본 발명을 상세한 실시예를 참고로 하여 상세하게 기재하였지만, 본 발명의 사상과 범주를 이탈하지 않고 당업자에 의해서 각종 변형과 수정이 가해질 수 있다. 본 발명을 상세한 실시예를 참고로 하여 상세하게 기재하였지만, 본 발명의 사상과 범주를 이탈하지 않고 당업자에 의해서 각종 변형과 수정이 가해질 수 있다.