



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월26일
 (11) 등록번호 10-0885691
 (24) 등록일자 2009년02월19일

(51) Int. Cl.
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2002-0018519
 (22) 출원일자 2002년04월04일
 심사청구일자 2006년12월20일
 (65) 공개번호 10-2002-0079483
 (43) 공개일자 2002년10월19일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2001-00108627 2001년04월06일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020000077311 A*
 KR1020010015400 A*
 KR1019990078077 A
 KR1019990088376 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이사
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
 (72) 발명자
후지모리토루
 일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000후지샤신필름가부시킴가이사나이
고다마구니히코
 일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000후지샤신필름가부시킴가이사나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 이병진

(54) 포지티브 포토레지스트 조성물 및 패턴형성방법

(57) 요약

(A1) 술포늄의 술포네이트 화합물, 및 (A2) N-히드록시이미드의 술포네이트 화합물 또는 디술포닐디아조메탄 화합물을 함유하고, 화학광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물; 및 특정 락톤구조를 보유하는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액에서의 용해성이 증가하는 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

(72) 발명자

사토겐이치로

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000
후지샤신필름가부시기가이샤나이

아오아이도시아키

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000
후지샤신필름가부시기가이샤나이

특허청구의 범위

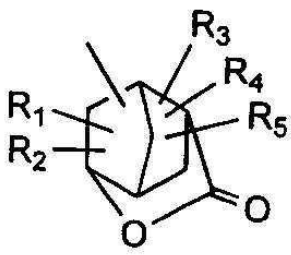
청구항 1

(A)(A1)술포늄의 술포네이트 화합물; 및

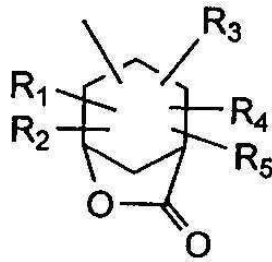
(A2)N-히드록시이미드의 술포네이트 화합물 및 디술포닐디아조메탄 화합물 중 1개 이상의 화합물을 함유하고, 화학광선 및 방사선 중 어느 하나의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물; 및

(B)하기 일반식 (I-2), (I-3) 및 (I-4) 중 1개 이상으로 표시되는 기를 보유하는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액에서의 용해성이 증가하는 수지를 함유하고,

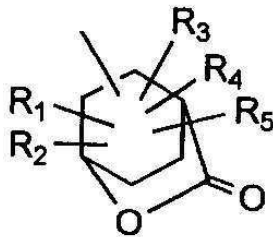
(A2)화합물에 대한 (A1)화합물의 함유중량비 (A1)/(A2)가 5/95~95/5인 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.



(I-2)



(I-3)

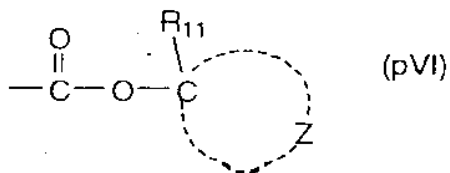
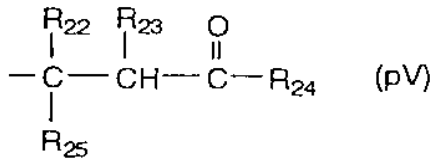
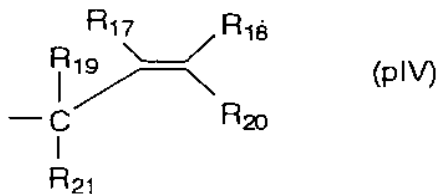
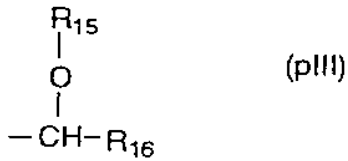
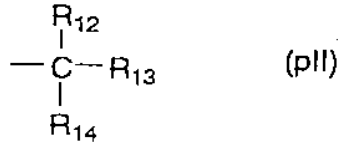
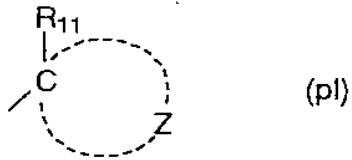


(I-4)

(식중, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자 또는 알킬기를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 지환식 탄화수소구조를 함유하는 기중 1개 이상으로 보호된 알칼리 가용성 기를 보유하는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

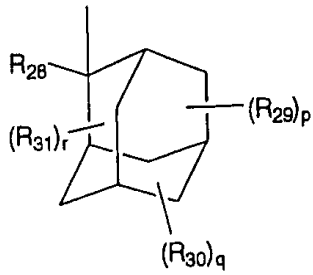


(식중, R₁₁은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 또는 sec-부틸기를 나타내고; Z는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하는 데에 필요한 원자단을 나타내고; R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅ 및 R₁₆은 각각 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단, R₁₂, R₁₃ 및 R₁₄ 중 1개 이상, 또는 R₁₅ 및 R₁₆ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타내고; R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ 및 R₂₁은 각각 수소원자, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단 R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ 및 R₂₁ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타내고, R₁₉ 또는 R₂₁ 중 어느 하나는 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고; R₂₂, R₂₃, R₂₄ 및 R₂₅는 각각 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단, R₂₂, R₂₃, R₂₄ 및 R₂₅ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 일반식(pI)~(pVI)로 표시되는 기가 일반식(II)로 표시되는 것을 특징으로 하는 포지티브

포토레지스트 조성물.

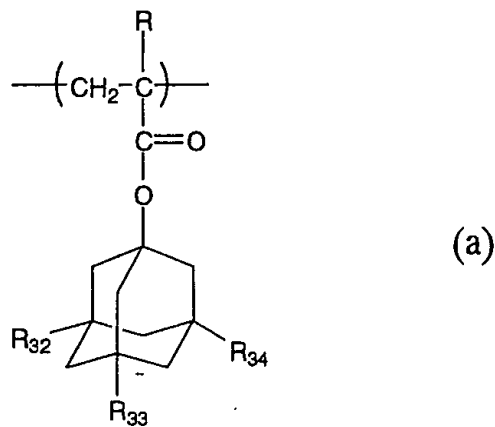


(II)

(식중, R₂₈은 알킬기를 나타내고; R₂₉, R₃₀ 및 R₃₁은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 히드록시기, 할로젠원자, 카르복실기, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 또는 아실기를 나타내고; p, q 및 r 은 각각 0 또는 1~3의 정수를 나타낸다.)

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(a)로 표시되는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

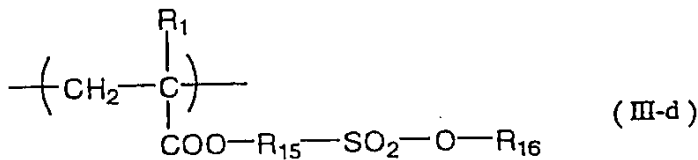
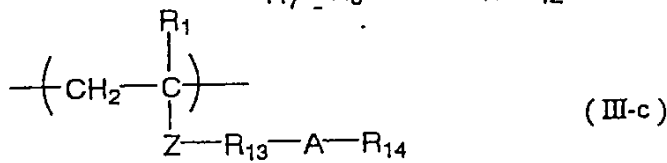
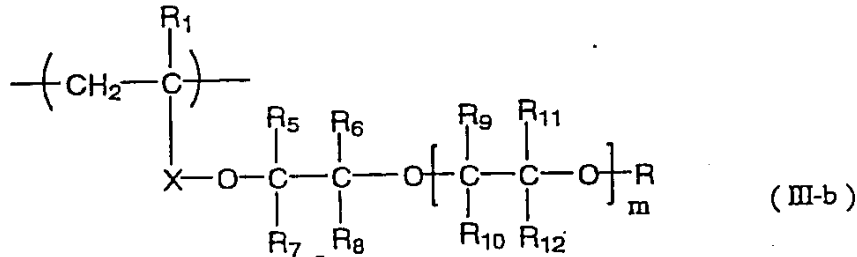
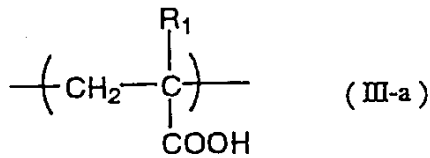


(a)

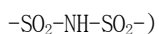
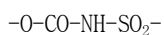
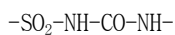
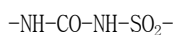
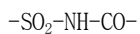
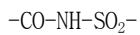
(식중, R은 수소원자, 할로젠원자, 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고; R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄는 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자 또는 히드록시기를 나타내고, 단, R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄ 중 1개 이상은 히드록시기를 나타낸다.)

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(III-a)~(III-d)로 표시되는 반복단위 중 1개 이상을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.



(식중, R₁은 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고; R₅~R₁₂는 각각 독립적으로 수소원자 또는 알킬기를 나타내고; R은 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타내고; m은 1~10의 정수를 나타내고; X는 단결합, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 술폰아미드기, 우레탄기, 우레아기, 또는 산의 작용에 의해 분해되지 않고, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 술폰아미드기, 우레탄기 및 우레아기로 이루어진 군에서 선택되는 2개 이상의 기를 조합하여 얻어지는 2개의 기를 나타내고; Z는 단결합, 에테르기, 에스테르기, 아미드기, 알킬렌기, 또는 에테르기, 에스테르기, 아미드기 및 알킬렌기 중 2개 이상의 기를 조합하여 얻어지는 2개의 기를 나타내고; R₁₃은 단결합, 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 알킬렌기와 아릴렌기를 조합하여 얻어지는 2개의 기를 나타내고; R₁₅는 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 알킬렌기와 아릴렌기를 조합하여 얻어지는 2개의 기를 나타내고; R₁₄는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타내고; R₁₆은 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타내고; A는 하기 관능기 중 1종을 나타낸다.



청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(I-2)~(I-4)로 표시되는 기 중 1개 이상을 보유하는 반복단위를 전체

반복단위에 대해서 30~70몰% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(pI)~(pVI)로 표시되는 기중 1개 이상으로 보호된 알칼리 가용성기를 보유하는 반복단위를 전체 반복단위에 대해서 20~75몰% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(a)로 표시되는 반복단위를 전체 반복단위에 대해서 10~40몰% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(III-a)~(III-d)로 표시되는 반복단위를 전체 반복단위에 대해서 0.1~30몰% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 (A)화합물이 (A1)화합물을 전체 (A)화합물에 대해서 5~95중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 (A)화합물이 (A2)화합물을 전체 (A)화합물에 대해서 5~95중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 (A1)화합물이, 각각 화학광선 및 방사선 중 어느 하나의 조사에 의해 산을 발생하고, 방향족 환을 보유하지 않은 술포늄염 화합물, 트리아릴술포늄염 화합물 및 펜아실술포늄염 구조를 보유하는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 1개 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, (C)산화산 억제제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, (D)불소원자 및 실리콘원자 중 1개 이상을 함유하는 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, (A)화합물을 조성물 중의 전체 고형분에 대해서 0.001~40중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, (B)수지를 조성물 중의 전체 고형분에 대해서 40~99.99중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 17

삭제

청구항 18

제1항에 있어서, 노광원으로서 파장 150~220nm의 원자외선을 사용하여 조사되는 것임을 특징으로 하는 포지티브

브 포토레지스트 조성물.

청구항 19

제1항에 기재된 포지티브 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포한 후, 도포막을 노광하고, 베이킹하고 현상하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

청구항 20

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 초LSI(Large-Scale Integrated circuit) 및 고용량 마이크로칩의 제조 등의 초마이크로 리소그래피 프로세스 및 기타 포토패브리케이션 프로세스에 사용되는 포지티브 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <2> 보다 상세하게는, 본 발명은 엑시머레이저광을 포함한 원자외선, 특히 250nm 이하의 파장의 광을 사용하여 고정밀화 패턴을 형성할 수 있는 포지티브 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <3> 최근, 집적회로의 그 집적도가 더욱 더 증가하고 있고, 초LSI 등의 반도체 기판의 제조에 있어서는 1/2 마이크로미터 이하의 선폭으로 이루어지는 초미세 패턴의 가공이 요구되고 있다. 이러한 요구를 만족시키기 위해서, 포토리소그래피에 사용되는 노광장치의 사용파장은 더욱 더 단파장화되고 있고, 현재에는 원자외선 중에서도 단파장의 엑시머레이저광(XeCl, KrF, ArF 등)의 사용이 검토되어오고 있다.
- <4> 이 파장영역에서의 리소그래피의 패턴형성에 사용되는 것으로서 화학증폭계 레지스트가 있다.
- <5> 일반적으로, 화학증폭계 레지스트는 2-성분계, 2.5-성분계 및 3-성분계로 크게 세분류로 분류할 수 있다. 2-성분계는 광분해에 의해 산을 발생하는 화합물(이하, 광산발생제라고 함)과 바인더 수지의 조합으로 이루어진다. 이 바인더 수지는 산의 작용에 의해 분해되어, 알칼리 현상액에서의 수지의 용해성을 증가시키는 기(산분해성기)를 분자내에 보유하는 수지이다. 2,5-성분계 수지는 상기 2-성분계와 산분해성기를 보유하는 저분자 화합물의 조합으로 이루어진다. 3-성분계 수지는 광산발생제, 알칼리 가용성 수지 및 상기 저분자 화합물로 이루어진다.
- <6> 상기 화학증폭계 레지스트 조성물은 자외선 및 원자외선 조사용의 포토레지스트에 적합하게 사용되지만, 사용상 요구되는 특성에 더욱 대처할 필요가 있다. 예컨대, KrF 엑시머레이저의 파장 248nm의 광을 노광원으로서 사용할 경우, 특히 보호기로서 아세탈기 또는 케탈기를 보유하는 광흡수가 적은 히드록시스티렌 폴리머로 이루어진 레지스트 조성물이 제안되어 있다. 또한, t-부톡시카르보닐옥시기 또는 p-테트라히드로피라닐옥시기를 산분해성기로서 함유하는 동일한 조성물이 제안되어 있다.
- <7> 이러한 레지스트 조성물은 파장 248nm의 KrF 엑시머레이저에는 적합하지만, ArF 엑시머레이저를 광원으로 사용했을 때에는 본질적으로 흡광도가 지나치게 커서 감도가 저하한다. 또한, 해상성의 열화, 포커스허용도의 열화 및 패턴프로파일의 열화 등의 흡광도에 기인하는 다른 문제들이 있으므로, 더욱 개선을 요하는 점이 많다.
- <8> ArF 광원용 포토레지스트 조성물으로는, 드라이에칭 내성을 부여할 목적으로 지환식 탄화수소부위를 보유하는 수지가 제시되어 있다. 이러한 수지로는 아크릴산 및 메타크릴산 등의 카르복실산 부위를 보유하는 단량체, 또는 히드록시기 또는 시아노기를 분자내에 보유하는 단량체를 지환식 탄화수소기를 보유하는 단량체와 공중합체 얻어진 수지가 제안되어 있다.
- <9> 한편, 아크릴레이트 단량체의 측쇄에 지환식 탄화수소 부위를 도입하는 방법 이외에, 폴리머 주쇄로서 지환식 탄화수소 부위를 사용함으로써 드라이에칭 내성을 부여하는 방법도 검토되고 있다.
- <10> 일본특허공개 평9-73173호, 특허공개 평9-90637호 및 특허공개 평10-161313호 공보에는 지환식기를 함유하는 구조로 보호된 알칼리 가용성 기 및 그 알칼리 가용성 기가 산에 의해 이탈하여 알칼리 가용성으로 되는 구조단위

를 함유하는 산감응성 화합물을 함유하는 레지스트 재료가 기재되어 있다.

<11> 이러한 지환식기를 보유하는 수지에, 알칼리 현상액에 대한 친화성 및 기관에 대한 밀착성을 향상시킬 목적으로 친수적인 5원환 또는 6원의 락톤기를 도입한 수지가 일본특허공개 평9-90637호, 특허공개 평10-207069호, 특허공개 평10-274852호 및 특허공보 평10-239846호 공보에 기재되어 있다.

<12> 이와같은 기술에 의해서도 포토레지스트 조성물에 있어서는(특히, 원자외선 노광용 포토레지스트) 산분해성 기를 함유하는 수지에 기인하는 문제점은 여전히 해결되지 않고 있고, 감도, 해상력의 향상 및 분자내에 동시에 지환식 탄화수소기를 함유하는 것에 의해 야기되는 기관과의 밀착성의 개량 등의 개선을 요하는 점이 많다.

<13> 또한, 최근 반도체칩의 더욱 미세화가 되어감에 따라 반도체의 설계패턴은 0.13~0.35 μ m의 미세영역에 이르러 있다.

<14> 그러나, 종래의 기술로는 현상결함의 저감, 하프톤 노광적성 등의 여러 특성을 만족시킬 수 없었다.

<15> 하프톤 노광적성이란, 하프톤위상 시프트 마스크로 노광을 실시했을 때에 발생하는 사이드로브(비노광부의 표면이 약해져서 구멍이 나는 현상)이 발생하지 않거나 또는 발생되기 어려운 것을 말한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<16> 따라서, 본 발명의 목적은 반도체소자의 제조에 있어서 현상결함이 개선되고, 또한 하프톤 노광적성도 우수한 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

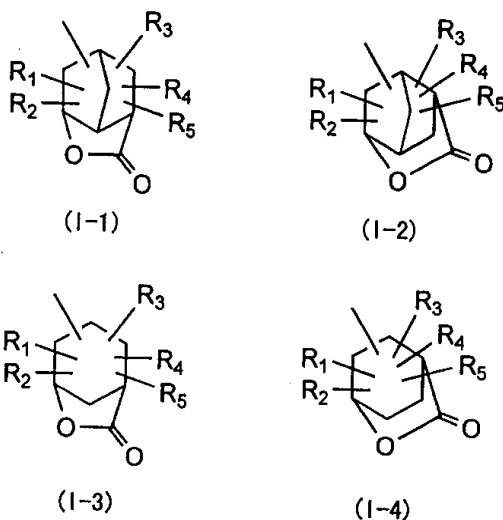
<17> 본 발명자들은 포지티브 화학증폭계 레지스트 조성물의 구성성분을 예의 검토한 결과, 특정한 락톤구조를 보유하는 산분해성 수지를 사용함으로써 본 발명의 목적이 달성된다는 것을 알고, 본 발명에 이르렀다.

<18> 즉, 상기 본 발명의 목적은 하기 구성에 의해서 달성될 수 있다.

<19> (1) (A)(A1)술포늄의 술포네이트 화합물; 및

<20> (A2)N-히드록시이미드의 술포네이트 화합물 및 디술포닐디아조메탄 화합물 중 1개 이상의 화합물을 함유하고, 화학광선 및 방사선 중 어느 하나의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물,

<21> (B)하기 일반식(I-1), (I-2), (I-3) 및 (I-4) 중 1개 이상으로 표시되는 기를 보유하는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액에서의 용해성이 증가하는 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

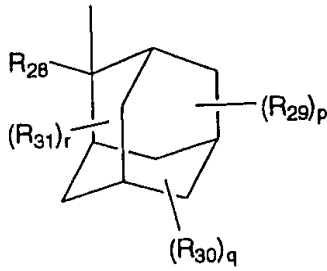


<22>

<23> (식중, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기 또는 알케닐기

1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타내고, R₁₉ 또는 R₂₁ 중 어느 하나는 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고; R₂₂, R₂₃, R₂₄ 및 R₂₅는 각각 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단, R₂₂, R₂₃, R₂₄ 및 R₂₅ 중 1개 이상은 지환식 탄화수소기를 나타낸다.)

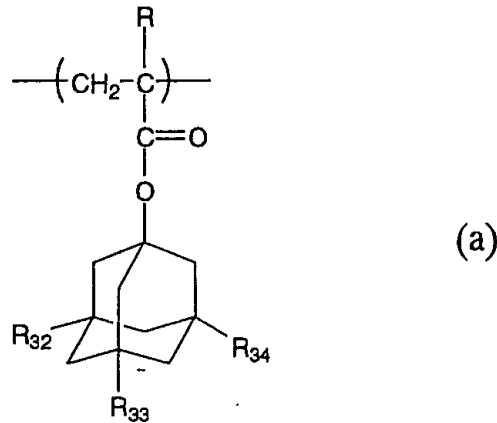
<27> (3) (2)에 있어서, 상기 일반식(pI)~(pVI)로 표시되는 기가 일반식(II)로 표시되는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.



(II)

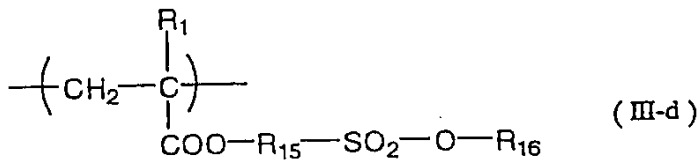
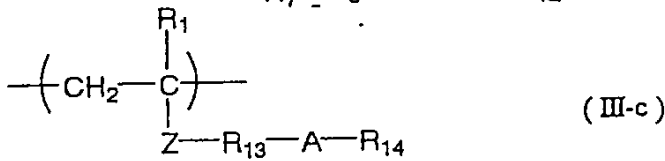
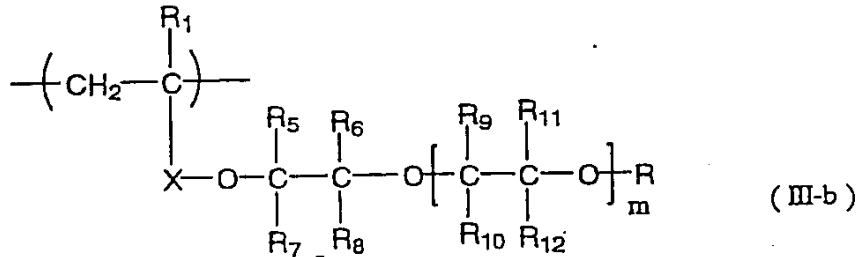
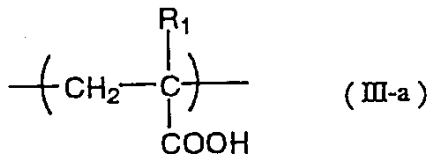
<28>
 <29> (식중, R₂₈은 알킬기를 나타내고; R₂₉, R₃₀ 및 R₃₁은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 히드록시기, 할로겐원자, 카르복실기, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 또는 아실기를 나타내고; p, q 및 r은 각각 0 또는 1~3의 정수를 나타낸다.)

<30> (4) (1)에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(a)로 표시되는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.



<31>
 <32> (식중, R은 수소원자, 할로겐원자, 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고; R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄는 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자 또는 히드록시기를 나타내고, 단, R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄ 중 1개 이상은 히드록시기를 나타낸다.)

<33> (5) (1)에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(III-a)~(III-d)로 표시되는 반복단위 중 1개 이상을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.



<34>

<35>

(식중, R₁은 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고; R₅~R₁₂는 각각 독립적으로 수소원자 또는 알킬기를 나타내고; R은 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타내고; m은 1~10의 정수를 나타내고; X는 단결합, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 술폰아미드기, 우레탄기, 우레아기, 또는 산의 작용에 의해 분해되지 않고, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 술폰아미드기, 우레탄기 및 우레아기로 이루어진 군에서 선택되는 2개 이상의 기를 조합하여 얻어지는 2개의 기를 나타내고; Z는 단결합, 에테르기, 에스테르기, 아미드기, 알킬렌기, 또는 에테르기, 에스테르기, 아미드기 및 알킬렌기 중 2개 이상의 기를 조합하여 얻어지는 2개의 기를 나타내고; R₁₃은 단결합, 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 알킬렌기와 아릴렌기를 조합하여 얻어지는 2개의 기를 나타내고; R₁₅는 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 알킬렌기와 아릴렌기를 조합하여 얻어지는 2개의 기를 나타내고; R₁₄는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타내고; R₁₆은 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타내고; A는 하기 관능기 중 1종을 나타낸다.

<36>

-CO-NH-SO₂-

<37>

-SO₂-NH-CO-

<38>

-NH-CO-NH-SO₂-

<39>

-SO₂-NH-CO-NH-

<40>

-O-CO-NH-SO₂-

<41>

-SO₂-NH-CO-O-

<42>

-SO₂-NH-SO₂-

<43>

(6) (1)에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(I-1)~(I-4)로 표시되는 기중 1개 이상을 보유하는 반복단위를 전체 반복단위에 대해서 30~70몰% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

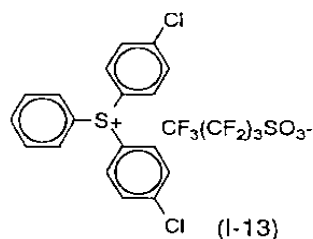
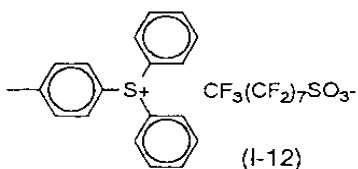
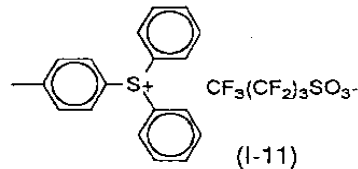
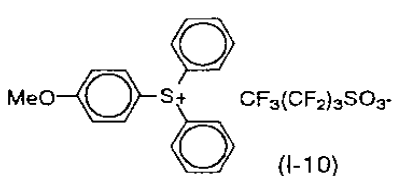
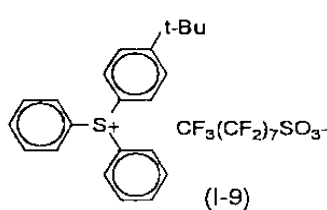
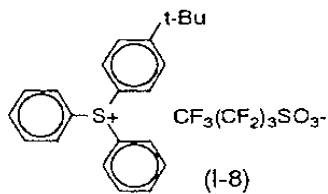
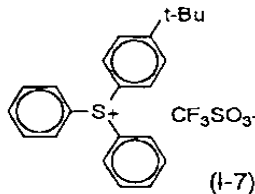
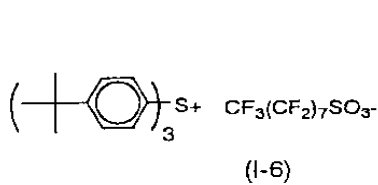
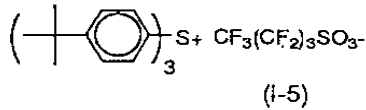
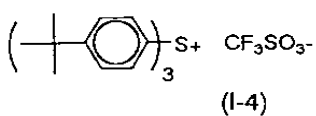
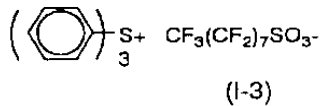
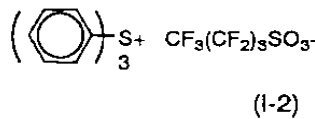
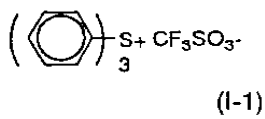
- <44> (7) (2)에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(pI)~(pVI)로 표시되는 기중 1개 이상으로 보호된 알칼리 가용성 기를 보유하는 반복단위를 전체 반복단위에 대해서 20~75몰% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <45> (8) (4)에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(a)로 표시되는 반복단위를 전체 반복단위에 대해서 10~40몰% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <46> (9) (5)에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(III-a)~(III-d)로 표시되는 반복단위를 전체 반복단위에 대해서 0.1~30몰% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <47> (10) (1)에 있어서, 상기 (A)화합물이 (A1)화합물을 전체 (A)화합물에 대해서 5~96중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <48> (11) (1)에 있어서, 상기 (A)화합물이 (A2)화합물을 전체 (A)화합물에 대해서 5~96중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <49> (12) (1)에 있어서, 상기 (A1)화합물이, 각각 화학광선 및 방사선 중 어느 하나의 조사에 의해 산을 발생하는, 방향족 환을 보유하지 않은 술포늄염 화합물, 트리아릴술포늄염 화합물 및 펜아실술포늄염 구조를 보유하는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 1개 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <50> (13) (1)에 있어서, (C)산화산 억제제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <51> (14) (1)에 있어서, (D)불소원자 및 실리콘원자 중 1개 이상을 함유하는 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <52> (15) (1)에 있어서, (A)화합물을 조성물 중의 전체 고형분에 대해서 0.001~40중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <53> (16) (1)에 있어서, (B)수지를 조성물 중의 전체 고형분에 대해서 40~99.99중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <54> (17) (1)에 있어서, (A2)화합물에 대한 (A1)화합물의 함유중량비 (A1)/(A2)가 5/95~95/5인 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <55> (18) (1)에 있어서, 노광원으로서 파장 150~220nm의 원자외선을 사용하여 조사되는 것임을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.
- <56> 이하, 본 발명에 사용되는 화합물에 대해서 상세히 설명한다.
- <57> (A)화학광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(이하, 광산발생제 또는 (A)성분이라고 함)
- <58> 본 발명에 사용되는 (A)성분은 적어도 (A1)술포늄의 술포네이트 화합물 및 (A2)N-히드록시이미드의 술포네이트 화합물 또는 디술포닐디아조메탄 화합물을 함유하는 혼합물이다.
- <59> (1) (A1)술포늄의 술포네이트 화합물
- <60> (A1)화합물로서는, 예컨대 각각 화학광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는, 트리아릴술포늄염, 방향족 환을 보유하지 않은 술포늄염 및 펜아실술포늄염 구조를 보유하는 화합물을 열거할 수 있다.
- <61> 화학광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 트리아릴술포늄염(이하, 산발생제(I)라고 함)이란 양이온인 트리아릴술포늄을 보유하는 염이다.
- <62> 트리아릴술포늄 양이온의 아릴기로는 페닐기 및 나프틸기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 페닐기이다. 트리아릴술포늄 양이온의 3개의 아릴기는 같거나 또는 달라도 좋다.
- <63> 각각의 아릴기는 알킬기(예컨대, 탄소수 1~15), 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~15), 할로겐원자, 히드록시기 또는 페닐티오기로 치환되어 있어도 좋다. 이들 치환기 중, 탄소수 4이상의 알킬기 및 탄소수 4이상의 알콕시기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 t-부틸기 및 탄소수 1~4의 알콕시기이다. 이 치환기는 3개의 아릴기 중 어느 하나에 치환되어 있어도 좋고, 또는 3개의 아릴기 모두에 치환되어 있어도 좋다. 이 치환기는 아릴기의 p-위치에 치환되어 있는 것이 바람직하다.

<64> 트리아릴술포늄염의 음이온은 술포네이트 음이온이고, 바람직하게는 1-위치가 불소원자로 치환된 알칸술포네이트 음이온, 및 전자흡인성기로 치환된 벤젠술포산이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~8의 퍼플루오로알칸술포네이트 음이온이고, 가장 바람직하게는 퍼플루오로부탄술포네이트 음이온 및 퍼플루오로옥탄술포네이트 음이온이다. 이들 화합물을 사용함으로써, 산분해성 기의 분해속도가 향상되고, 감도가 증가하고, 또한 발생된 산의 확산이 억제되어 해상력이 향상된다.

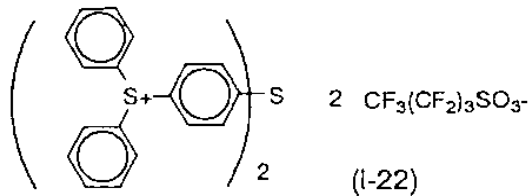
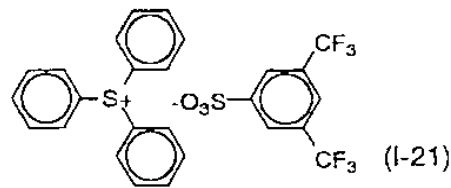
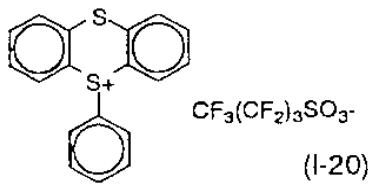
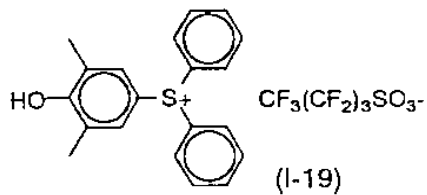
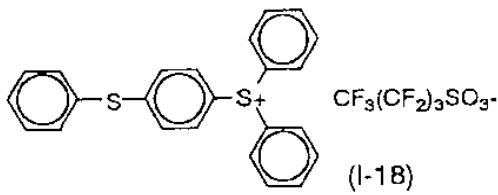
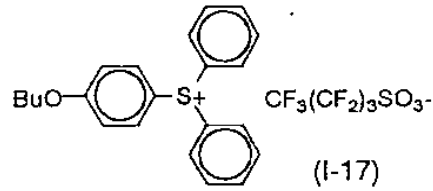
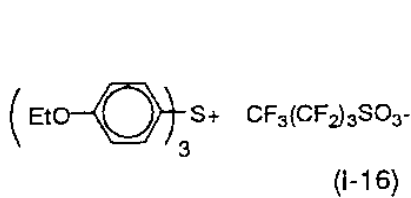
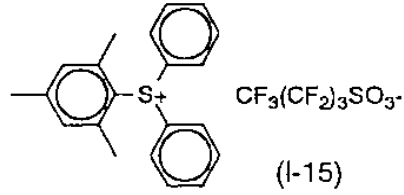
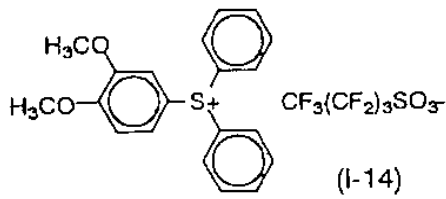
<65> 트리아릴술포늄 구조는 -S-기 등의 연결기에 의해 다른 트리아릴술포늄 구조와 결합하여 복수의 트리아릴술포늄 구조를 형성해도 좋다.

<66> 전자흡인성 기로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 니트로기, 시아노기, 알콕시카르보닐기, 아실옥시기 및 아실기 등을 열거할 수 있다.

<67> 이하에, 본 발명에 사용될 수 있는 트리아릴술포늄염의 구체예를 열거하지만, 본 발명의 내용이 이들에 한정되는 것은 아니다.



<68>



<69>

<70>

방향족 환을 보유하지 않은 술포늄염(이하 산발생제(I)라고 함)은 양이온인 하기 일반식(II)로 표시되는 술포늄을 보유하는 염이다.



<71>

<72>

식중, R^{1b}, R^{2b} 및 R^{3b}는 각각 방향족 환을 보유하지 않은 유기기를 나타내고, 이 방향족 환은 헤테로원자를 함유하는 방향족 환도 포함한다.

<73>

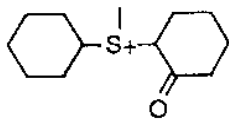
R^{1b}, R^{2b} 및 R^{3b}로 표시되는 방향족 환을 보유하지 않은 유기기는 일반적으로 탄소수 1~30, 바람직하게는 탄소수 1~20의 유기기이다.

<74>

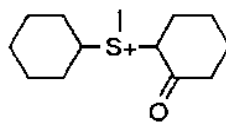
R^{1b}, R^{2b} 및 R^{3b}는 바람직하게는 각각 알킬기, 2-옥소알킬기, 알콕시카르보닐메틸기, 알릴기 또는 비닐기를 나타

내고, 더욱 바람직하게는 직쇄상, 분기상 또는 환상 2-옥소알킬기, 또는 알콕시카르보닐메틸기이고, 가장 바람직하게는 직쇄상 또는 분기상 2-옥소알킬기이다.

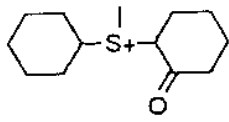
- <75> R^{1b} , R^{2b} 및 R^{3b} 로 표시되는 알킬기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 좋고, 바람직하게는 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 펜틸기), 또는 탄소수 3~10의 환상 알킬기(예컨대, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 및 노르보르닐기)를 열거할 수 있다.
- <76> R^{1b} , R^{2b} 및 R^{3b} 로 표시되는 2-옥소알킬기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 좋고, 바람직하게는 상기 알킬기의 2-위치에 C=O를 보유하는 기를 열거할 수 있다.
- <77> R^{1b} , R^{2b} 및 R^{3b} 로 표시되는 상기 알콕시카르보닐메틸기에 있어서의 알콕시기로는 탄소수 1~5의 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 및 펜톡시기)가 바람직하다.
- <78> R^{1b} , R^{2b} 및 R^{3b} 는 할로젠원자, 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~5), 히드록시기, 시아노기 또는 니트로기로 더 치환되어 있어도 좋다.
- <79> R^{1b} , R^{2b} 및 R^{3b} 중 2개가 결합하여 환구조를 형성하여도 좋고, 환내에 산소원자, 황원자, 에스테르결합, 아미드결합 또는 카르보닐기를 함유하고 있어도 좋다. R^{1b} , R^{2b} 및 R^{3b} 중 2개가 결합하여 형성하는 기로는 알킬렌기(예컨대, 부틸렌기 및 펜틸렌기)를 열거할 수 있다.
- <80> 광반응성의 관점에서, R^{1b} , R^{2b} 및 R^{3b} 중 어느 하나는 탄소-탄소 이중결합 또는 탄소-산소 이중결합을 보유하는 기를 나타내는 것이 바람직하다.
- <81> 방향족 환을 보유하지 않은 술포늄염의 음이온은 술포네이트 음이온이고, 바람직하게는 1-위치가 불소원자로 치환된 알칸술포네이트 음이온, 및 전자흡인성 기로 치환된 벤젠술포산이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~8의 퍼플루오로알칸술포네이트 음이온이고, 가장 바람직하게는 퍼플루오로부탄술포네이트 음이온 및 퍼플루오로옥탄술포네이트 음이온이다. 이들 화합물을 사용함으로써, 산분해성 기의 분해속도가 향상되고, 감도가 증가하고, 또한 발생된 산의 확산성이 억제되어 해상력이 향상된다.
- <82> 전자흡인성 기로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 니트로기, 시아노기, 알콕시카르보닐기, 아실옥시기 및 아실기 등을 열거할 수 있다.
- <83> 일반식(II)로 표시되는 화합물의 R^{1b} , R^{2b} 및 R^{3b} 중 1개 이상이 일반식(II)로 표시되는 다른 화합물의 R^{1b} , R^{2b} 및 R^{3b} 중 1개 이상과 결합하여도 좋다.
- <84> 이하에, 본 발명에 사용될 수 있는 방향족 환을 보유하지 않은 술포늄염의 구체예를 나타내지만, 본 발명의 내용이 이들에 한정되는 것은 아니다.



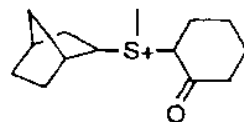
CF_3SO_3^-
(II-1)



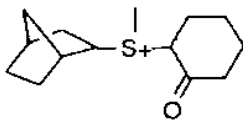
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(II-2)



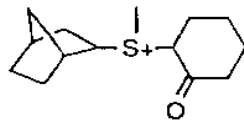
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(II-3)



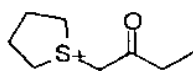
CF_3SO_3^-
(II-4)



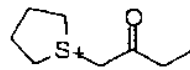
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(II-5)



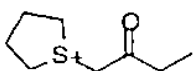
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(II-6)



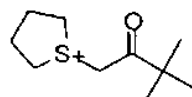
CF_3SO_3^-
(II-7)



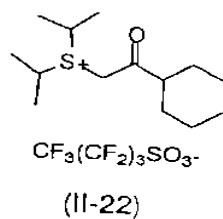
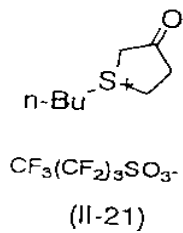
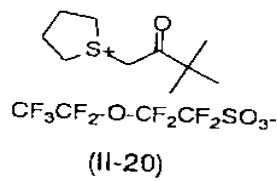
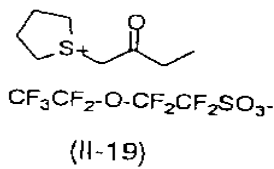
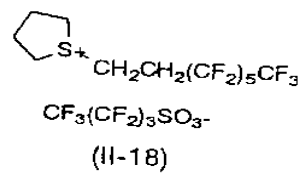
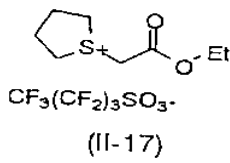
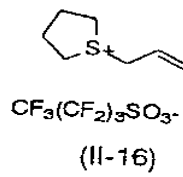
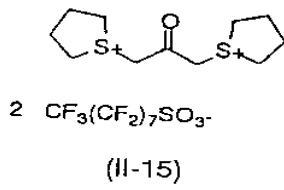
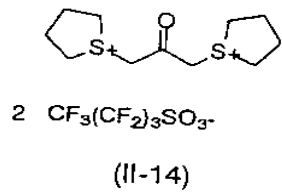
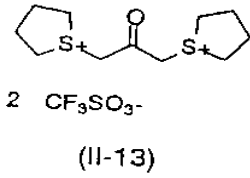
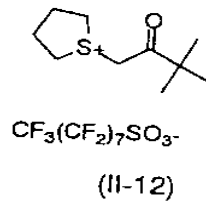
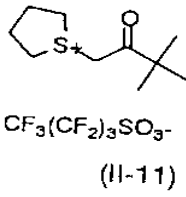
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(II-8)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(II-9)



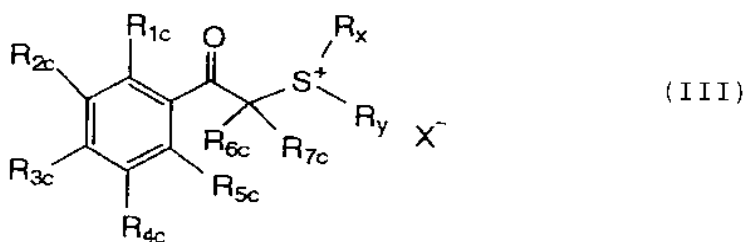
CF_3SO_3^-
(II-10)



<86>

<87>

화학광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 펜아실술포늄염 구조를 보유하는 화합물으로는, 예컨대 하기 일반식(III)으로 표시되는 화합물을 열거할 수 있다.



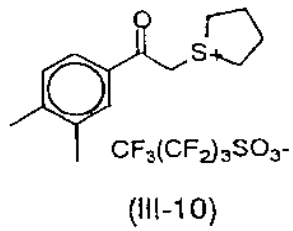
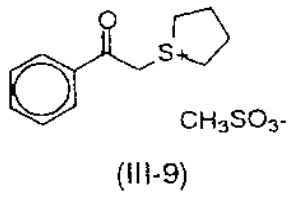
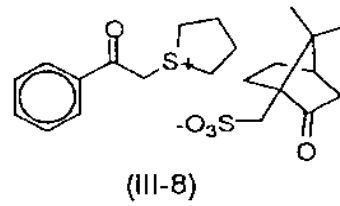
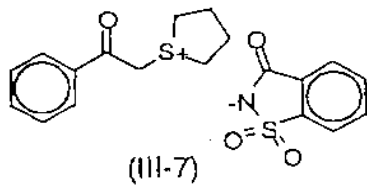
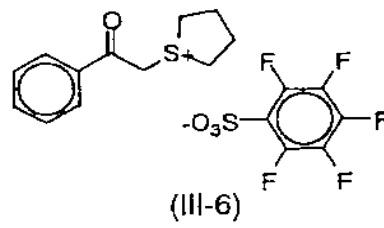
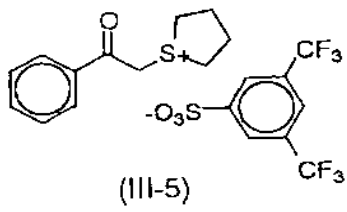
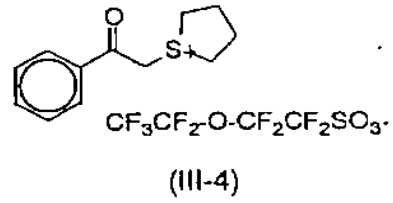
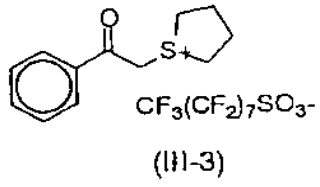
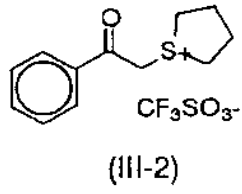
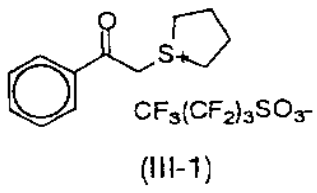
<88>

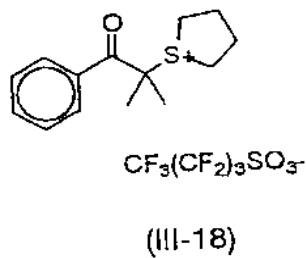
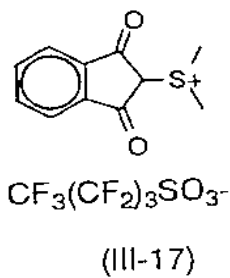
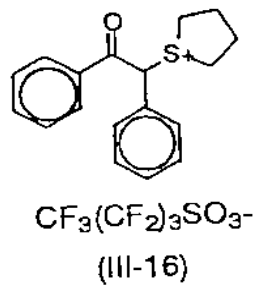
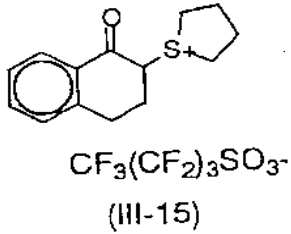
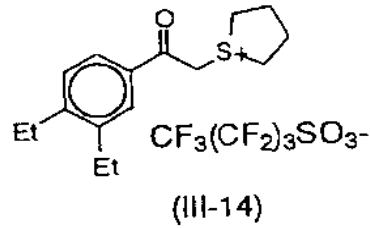
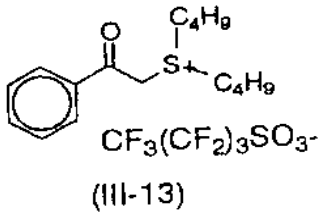
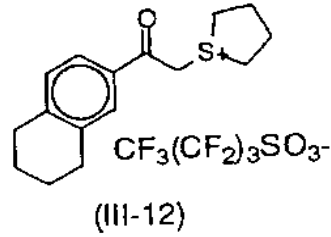
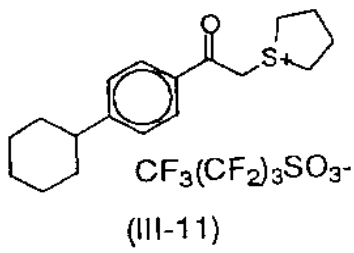
<89>

식중, R_{1c}, R_{2c}, R_{3c}, R_{4c} 및 R_{5c}는 각각 수소원자, 알킬기, 알콕시기 또는 할로젠원자를 나타내고; R_{6c} 및 R_{7c}는 각

각 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고; R_x 및 R_y 는 각각 알킬기, 2-옥소알킬기, 알콕시카르보닐메틸기, 알릴기 또는 비닐기를 나타낸다.

- <90> R_{1c} , R_{2c} , R_{3c} , R_{4c} , R_{5c} , R_{6c} 및 R_{7c} 중 2개 이상, 및 R_x 와 R_y 는 결합하여 환구조를 형성해도 좋고, 그 환구조는 산소원자, 황원자, 에스테르결합 또는 아미드결합을 함유하고 있어도 좋다.
- <91> X^- 는 술폰산, 카르복실산 또는 술폰닐이미드의 음이온을 나타낸다.
- <92> R_{1c} , R_{2c} , R_{3c} , R_{4c} 및 R_{5c} 로 표시되는 알킬기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 좋고, 예컨대 탄소수 1~10의 알킬기, 바람직하게는 탄소수 1~5의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 직쇄상 또는 분기상 프로필기, 직쇄상 또는 분기상 부틸기 및 직쇄상 또는 분기상 펜틸기) 및 탄소수 3~8의 환상 알킬기(예컨대, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기)를 열거할 수 있다.
- <93> R_{1c} , R_{2c} , R_{3c} , R_{4c} 및 R_{5c} 로 표시되는 알콕시기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 좋고, 예컨대 탄소수 1~10의 알콕시기, 바람직하게는 탄소수 1~5의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 직쇄상 또는 분기상 프로폭시기, 직쇄상 또는 분기상 부톡시기, 및 직쇄상 또는 분기상 펜톡시기) 및 탄소수 3~8의 환상 알콕시기(예컨대, 시클로펜틸옥시기 및 시클로헥실옥시기)를 열거할 수 있다.
- <94> 바람직하게는 R_{1c} , R_{2c} , R_{3c} , R_{4c} 및 R_{5c} 중 어느 하나가 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 또는 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기를 나타내는 것이고, 더욱 바람직하게는 R_{1c} , R_{2c} , R_{3c} , R_{4c} 및 R_{5c} 의 탄소수의 합이 12~15인 것인데, 이것에 의해 용제의 용해성이 향상되고, 보관시에 입자의 발생이 억제될 수 있다.
- <95> R_{6c} 및 R_{7c} 로 표시되는 알킬기로는 R_{1c} , R_{2c} , R_{3c} , R_{4c} 및 R_{5c} 로 표시되는 알킬기와 동일한 것을 열거할 수 있다. R_{6c} 및 R_{7c} 로 표시되는 아릴기로는, 예컨대 탄소수 6~14의 아릴기(예컨대, 페닐기)를 열거할 수 있다.
- <96> R_x 및 R_y 로 표시되는 알킬기로는 R_{1c} , R_{2c} , R_{3c} , R_{4c} 및 R_{5c} 로 표시되는 알킬기와 동일한 것을 열거할 수 있다.
- <97> R_x 및 R_y 로 표시되는 2-옥소알킬기로는 2-위치에 C=O를 보유하는 R_{1c} , R_{2c} , R_{3c} , R_{4c} 및 R_{5c} 로 표시되는 알킬기와 동일한 것을 열거할 수 있다.
- <98> R_x 및 R_y 로 표시되는 알콕시카르보닐메틸기에 있어서의 알콕시기로는 R_{1c} , R_{2c} , R_{3c} , R_{4c} 및 R_{5c} 에서 정의한 알콕시기와 동일한 것을 열거할 수 있다.
- <99> R_x 와 R_y 의 결합에 의해 형성되는 기로는 부틸렌기 및 펜틸렌기를 열거할 수 있다.
- <100> X^- 는 바람직하게는 술포네이트 음이온을 나타내고, 더욱 바람직하게는 1-위치가 불소원자로 치환된 알칸술포네이트 음이온, 및 전자흡인성기로 치환된 벤젠술폰산이다. 알칸술포네이트 음이온의 알칸부위는 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~8) 또는 퍼플루오로알콕시기(예컨대, 탄소수 1~8)로 치환되어 있어도 좋다. 전자흡인성 기로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 니트로기, 시아노기, 알콕시카르보닐기, 아실옥시기 및 아실기 등을 열거할 수 있다.
- <101> X^- 는 더욱 바람직하게는 탄소수 1~8의 퍼플루오로알칸술포네이트 음이온을 나타내고, 특히 바람직하게는 퍼플루오로옥탄술포네이트 음이온이고, 가장 바람직하게는 퍼플루오로부탄술포네이트 음이온 및 트리플루오로메탄술포네이트 음이온이다. 이들 화합물을 사용함으로써, 산분해성 기의 분해속도가 향상하고, 감도가 증가하고, 또한 발생된 산의 확산이 억제됨으로써, 해상력이 향상된다.
- <102> 이하에, 본 발명에 사용될 수 있는 펜아실술포늄염 구조를 보유하는 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명의 내용이 이들에 한정되는 것은 아니다.

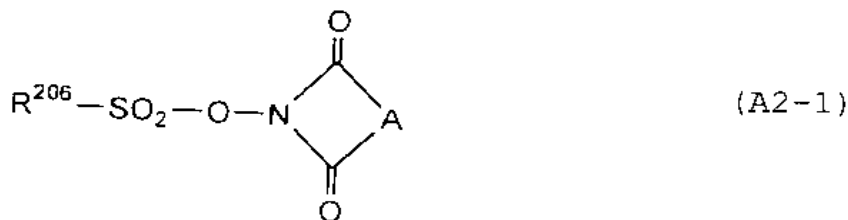




<104>

<105> (2) (A2)N-히드록시이미드의 술포네이트 화합물 또는 디술포닐디아조메탄 화합물

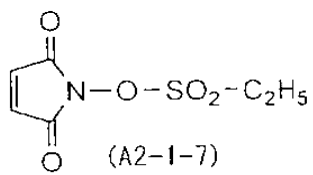
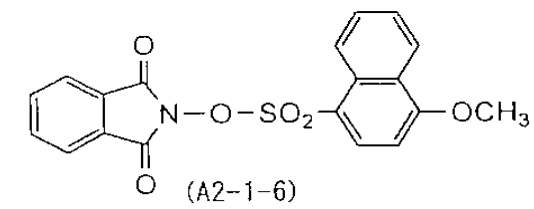
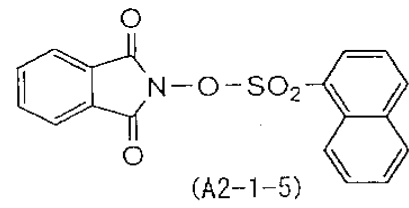
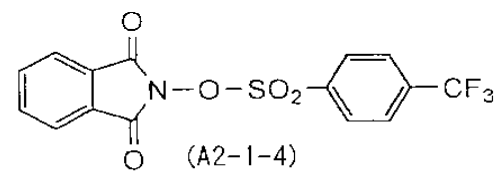
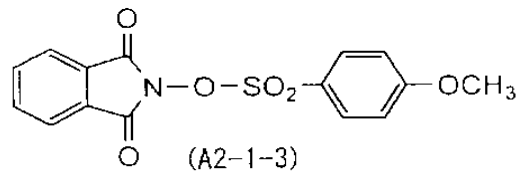
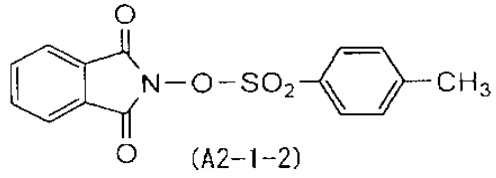
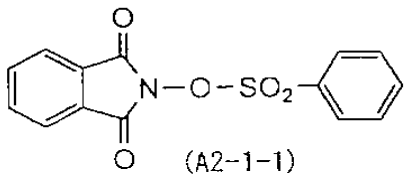
<106> (A2)N-히드록시이미드의 술포네이트 화합물로는, 예컨대 하기 일반식(A2-1)로 표시되는 이미노술포네이트 유도체를 열거할 수 있다.

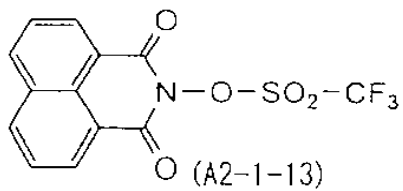
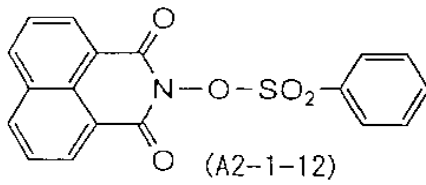
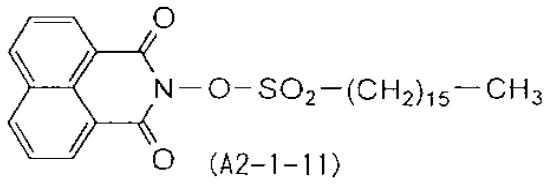
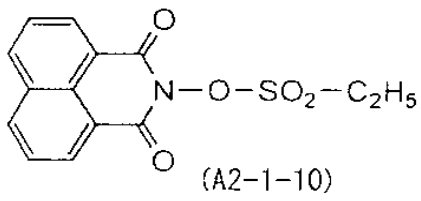
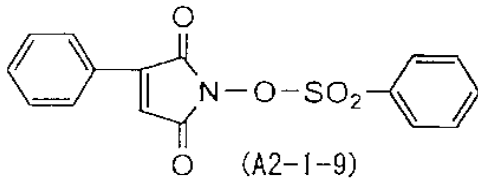
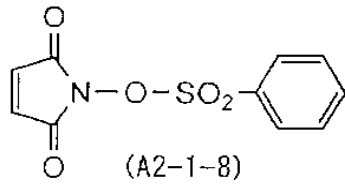


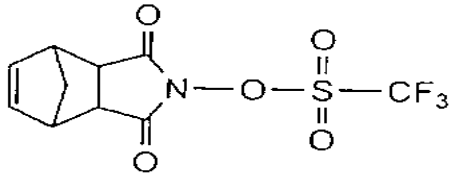
<107>

<108> 식중, R²⁰⁶은 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 나타내고; A는 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 알케닐렌기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴렌기를 나타낸다.

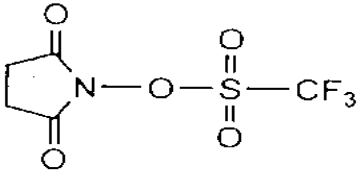
<109> 구체예로서 이하의 화합물을 열거할 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



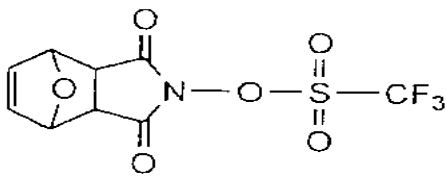




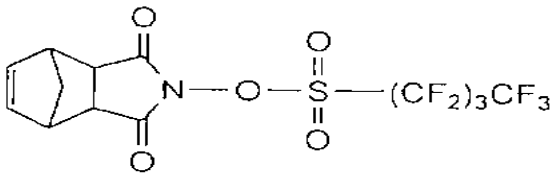
(A2-1-14)



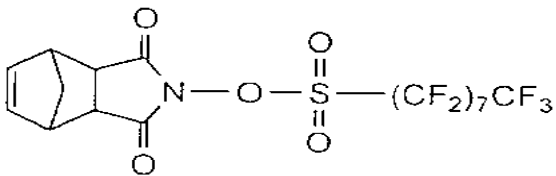
(A2-1-15)



(A2-1-16)



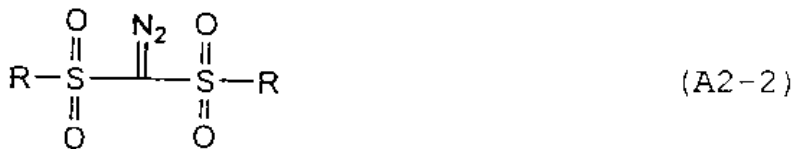
(A2-1-17)



(A2-1-18)

<112>

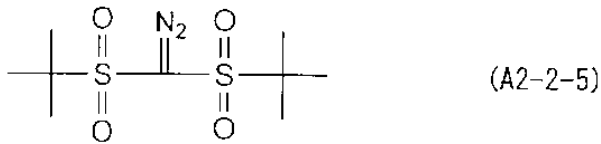
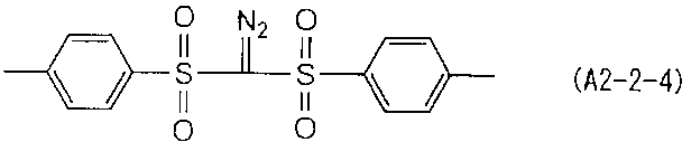
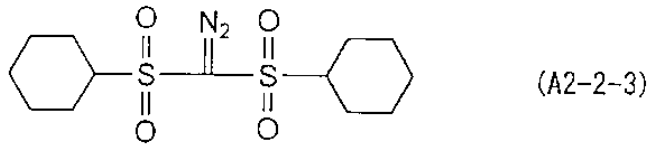
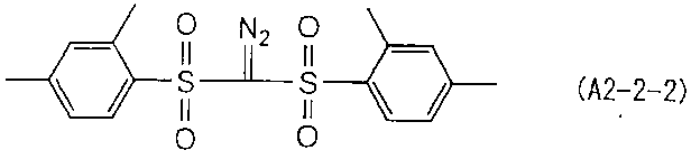
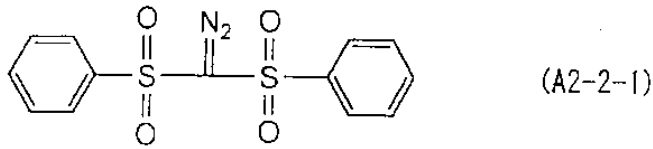
<113> (A2)디술포닐디아조메탄 화합물로는, 예컨대 하기 일반식(A2-2)로 표시되는 디아조디술포 유도체를 열거할 수 있다.



<114>

<115> 식중, R은 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 아릴기를 나타낸다.

<116> 구체예로서 이하의 화합물을 열거할 수 있지만, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.



<117>

<118> 본 발명의 (A)광산발생제는 (A1)의 화합물과 (A2)의 화합물을 함유한다. 다른 광산발생제를 (A1)의 화합물과 (A2)의 화합물에서 더 선택하여 첨가하여도 좋다.

<119> (A)광산발생제 중, (A1)광산발생제의 함유량은 전체 (A)광산발생제 중 5~95중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~90중량%, 더욱 바람직하게는 15~85중량%이다.

<120> (A)광산발생제 중, (A2)광산발생제의 함유량은 전체 (A)광산발생제 중 5~95중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~90중량%, 더욱 바람직하게는 15~85중량%이다.

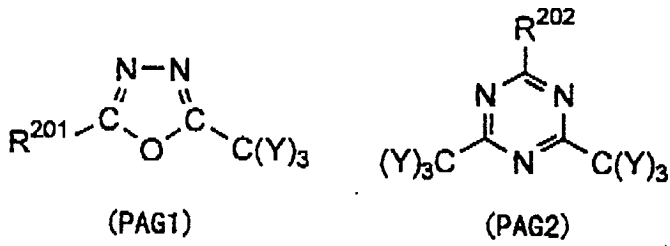
<121> (A2)화합물에 대한 화합물(A1)의 함유중량비 (A1)/(A2)가 5/95~95/5인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10/90~90/10이고, 더욱 바람직하게는 15/85~ 85/15이다.

<122> 본 발명의 (A)광산발생제는 다른 광산발생제와 더 병용하여 사용하여도 좋다.

<123> 다른 광산발생제와 병용하여 사용할 경우, (A)광산발생제와 병용할 수 있는 다른 광산발생제의 함유량은 전체 (A)광산발생제 중 5~95중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~40중량%, 더욱 바람직하게는 5~35중량%이다.

<124> (A)광산발생제와 병용할 수 있고, 화학광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생하는 화합물 중에서, 본 발명에서 특히 유효하게 사용되는 것에 대해서 이하에 설명한다.

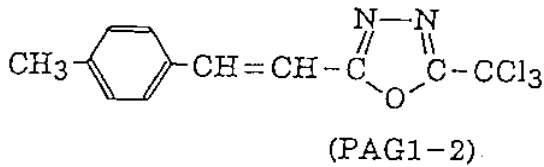
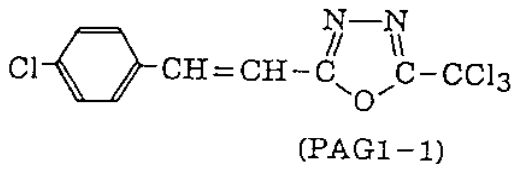
<125> (1) 트리할로메틸기가 치환되어 있는 하기 일반식(PAG1)로 표시되는 옥사졸 유도체 및 하기 일반식(PAG2)로 표시되는 S-트리아진 유도체.



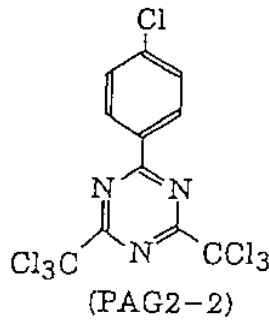
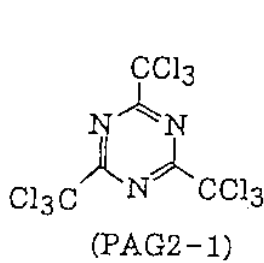
<126>

<127> 식중, R²⁰¹은 치환 또는 미치환의 아릴기, 또는 치환 또는 미치환의 알케닐기를 나타내고; R²⁰²는 치환 또는 미치환의 아릴기, 치환 또는 미치환의 알케닐기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 -C(Y)₃을 나타내고; Y는 염소원자 또는 브롬원자를 나타낸다.

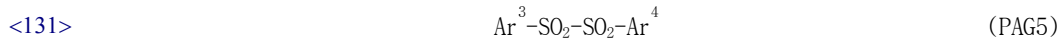
<128> 그 구체예를 이하에 열거하지만, 본 발명의 내용이 이들에 한정되는 것은 아니다.



<129>

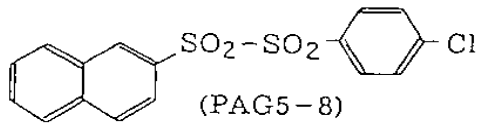
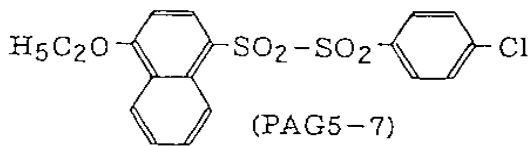
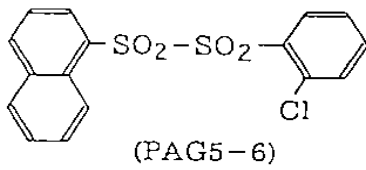
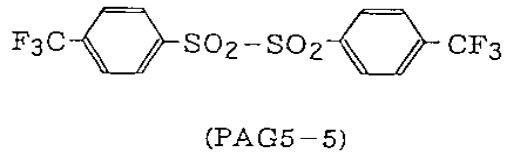
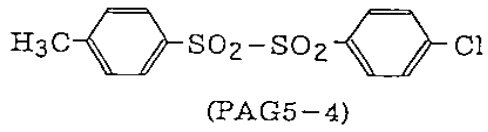
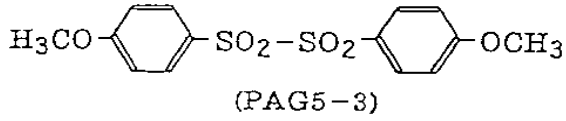
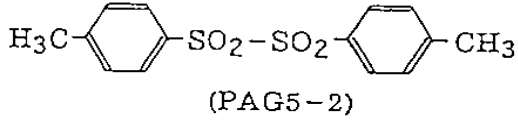
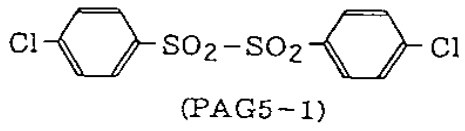


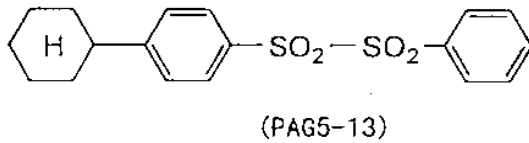
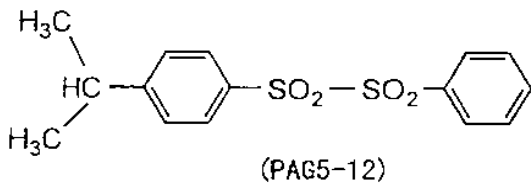
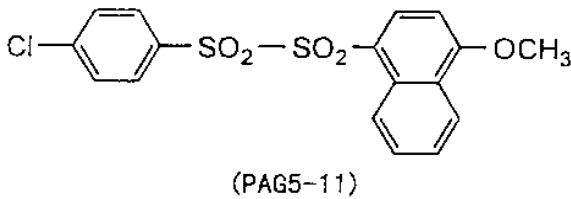
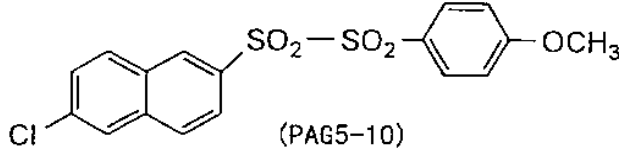
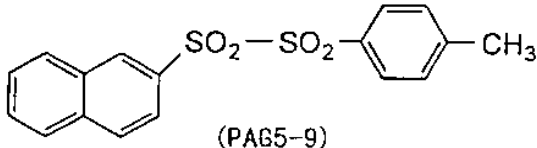
<130> (2) 하기 일반식(PAG5)로 표시되는 디술폰 유도체 및 하기 일반식(PAG6)로 표시되는 이미노술포네이트 유도체.



<132> 식중, Ar³ 및 Ar⁴는 각각 치환 또는 미치환의 아릴기를 나타낸다.

<133> 그 구체예로는 이하의 화합물을 열거할 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.





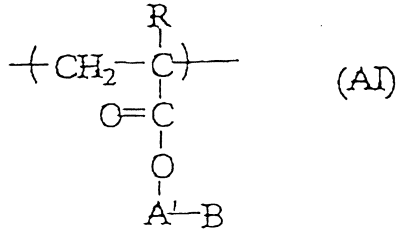
- <135>
- <136> (A) 광산발생제의 첨가량은 조성물 중의 고형분을 기준으로 하여, 일반적으로 0.001~40중량%, 바람직하게는 0.01~20중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~5중량%이다.
- <137> (A) 광산발생제의 첨가량이 0.001중량% 미만이면, 감도가 저하하는 반면, 40중량%를 초과하면, 레지스트의 광흡수가 지나치게 커서 프로파일의 열화 및 프로세스 마진(특히 베이트)이 지나치게 좁아진다.
- <138> (B) 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액에서의 용해성이 증가하는 수지
- <139> 본 발명에 있어서, (B)산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액에서의 용해성이 증가하는 수지(이하, (B)수지라고 함)는 상기 일반식(I-1), (I-2), (I-3) 또는 (I-4)로 표시되는 기를 보유하는 반복단위를 함유한다.
- <140> 일반식(I-1), (I-2), (I-3) 및 (I-4)에 있어서, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅로 표시되는 알킬기로는 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 열거되고, 치환기를 보유하고 있어도 좋다. 직쇄상 또는 분기상 알킬기로는 탄소수 1~12의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기 및 데실기이다.
- <141> R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅로 표시되는 시클로알킬기로는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 및 시클로옥틸기 등의 탄소수 3~8의 것이 바람직하다.
- <142> R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅로 표시되는 알케닐기로는 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기 및 헥세닐기 등의 탄소수 2~6의 것이 열거된다.
- <143> R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 중의 2개가 결합하여 형성하는 환으로는 시클로프로판환, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시

클로헥산환 및 시클로옥탄환 등의 3~8원 환 이 열거된다.

<144> 일반식(I-1) 및 (I-2)에 있어서, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 는 환골격을 구성하고 있는 탄소원자 7개 중 어느 하나에 연결되어 있어도 좋다.

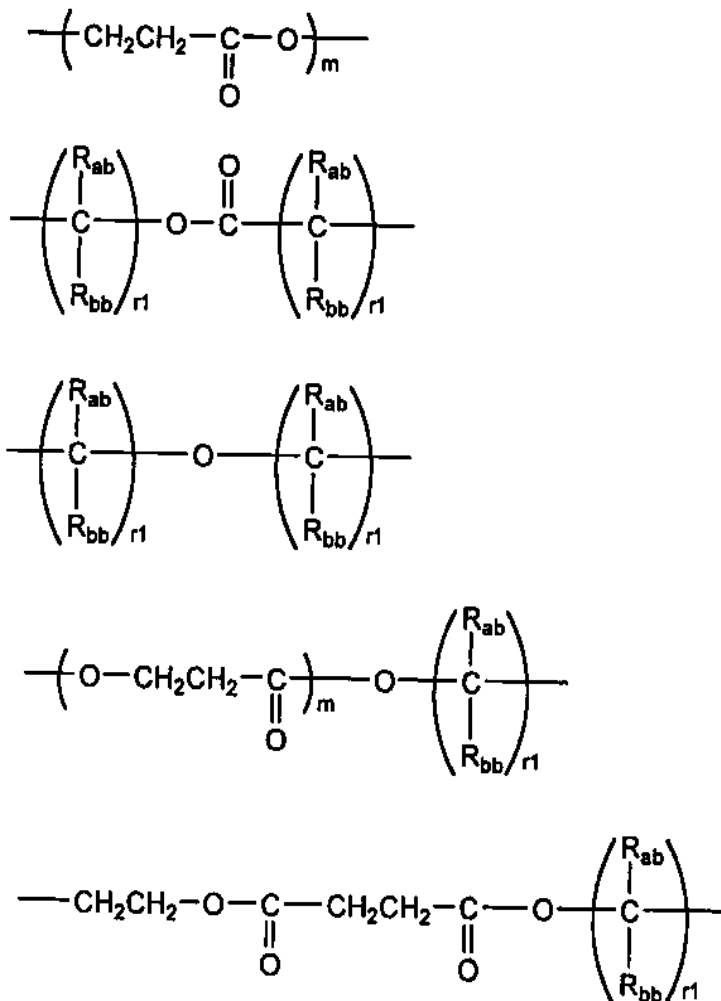
<145> 치환기를 보유하고 있는 알킬기, 시클로알킬기 및 알케닐기의 치환기로는, 예컨대 탄소수 1~4의 알콕시기, 할로겐원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기 또는 니트로기 등을 열거할 수 있다.

<146> 일반식(I-1), (I-2), (I-3) 또는 (I-4)로 표시되는 기를 보유하는 반복단위로는 바람직하게는 하기 일반식(AI)로 표시되는 반복단위가 열거된다.



<147>

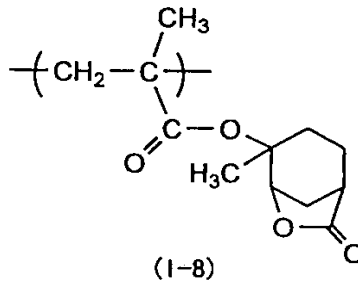
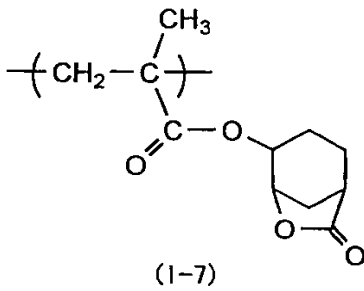
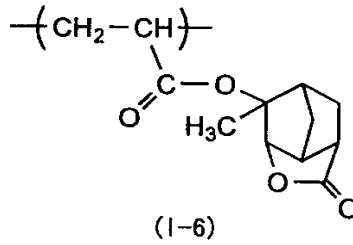
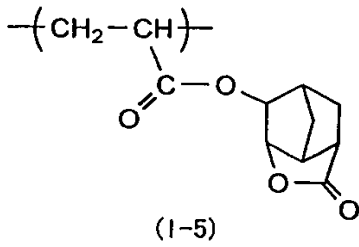
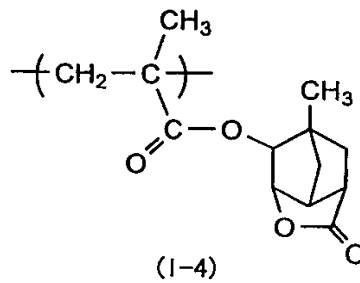
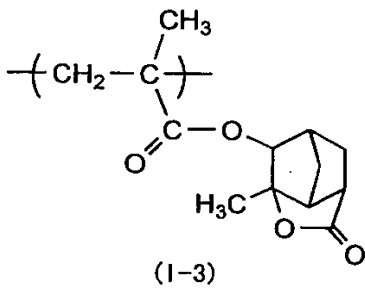
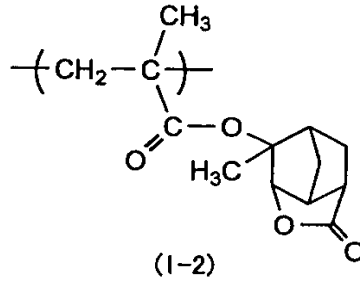
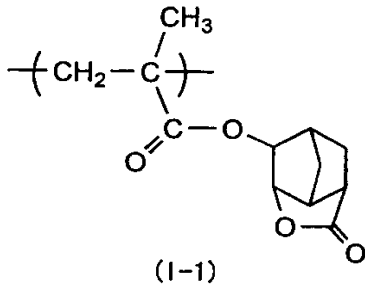
<148> 식중, R은 상기 일반식(a) 중 R과 동일한 의미이다. A'는 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 알킬렌기 또는 이들 기를 조합한 2가의 연결기, 또는 단결합을 나타낸다. B는 일반식(I-1), (I-2), (I-3) 또는 (I-4)로 표시되는 어느 하나의 기를 나타낸다. A'의 2가의 연결기로는, 예컨대 하기의 것이 열거된다.



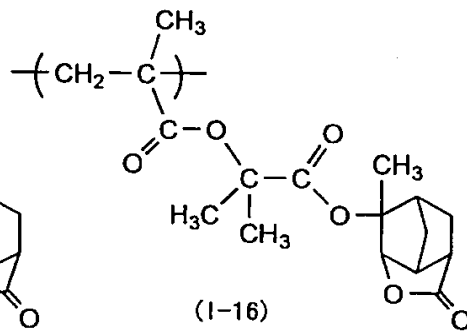
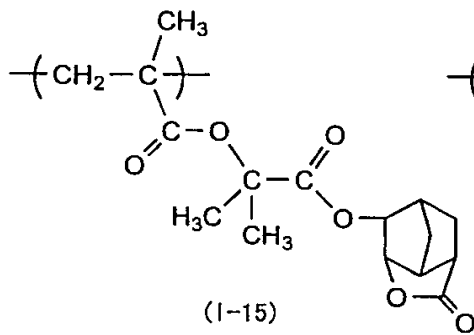
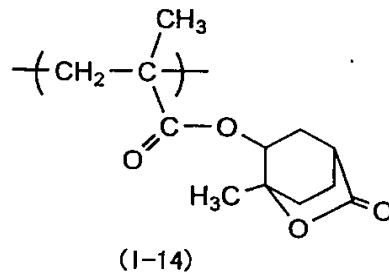
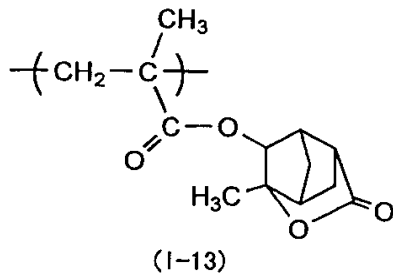
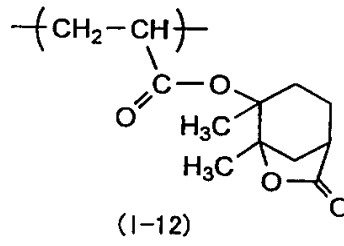
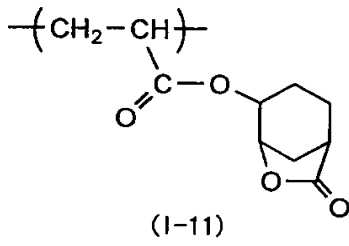
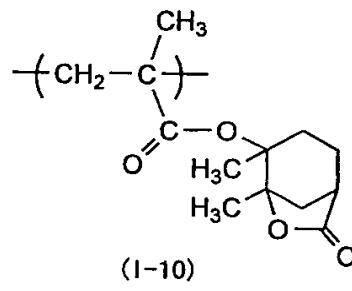
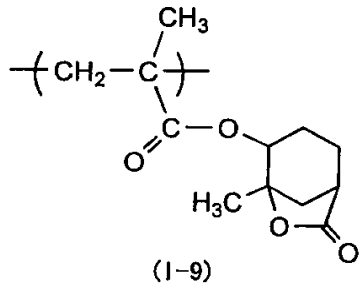
<149>

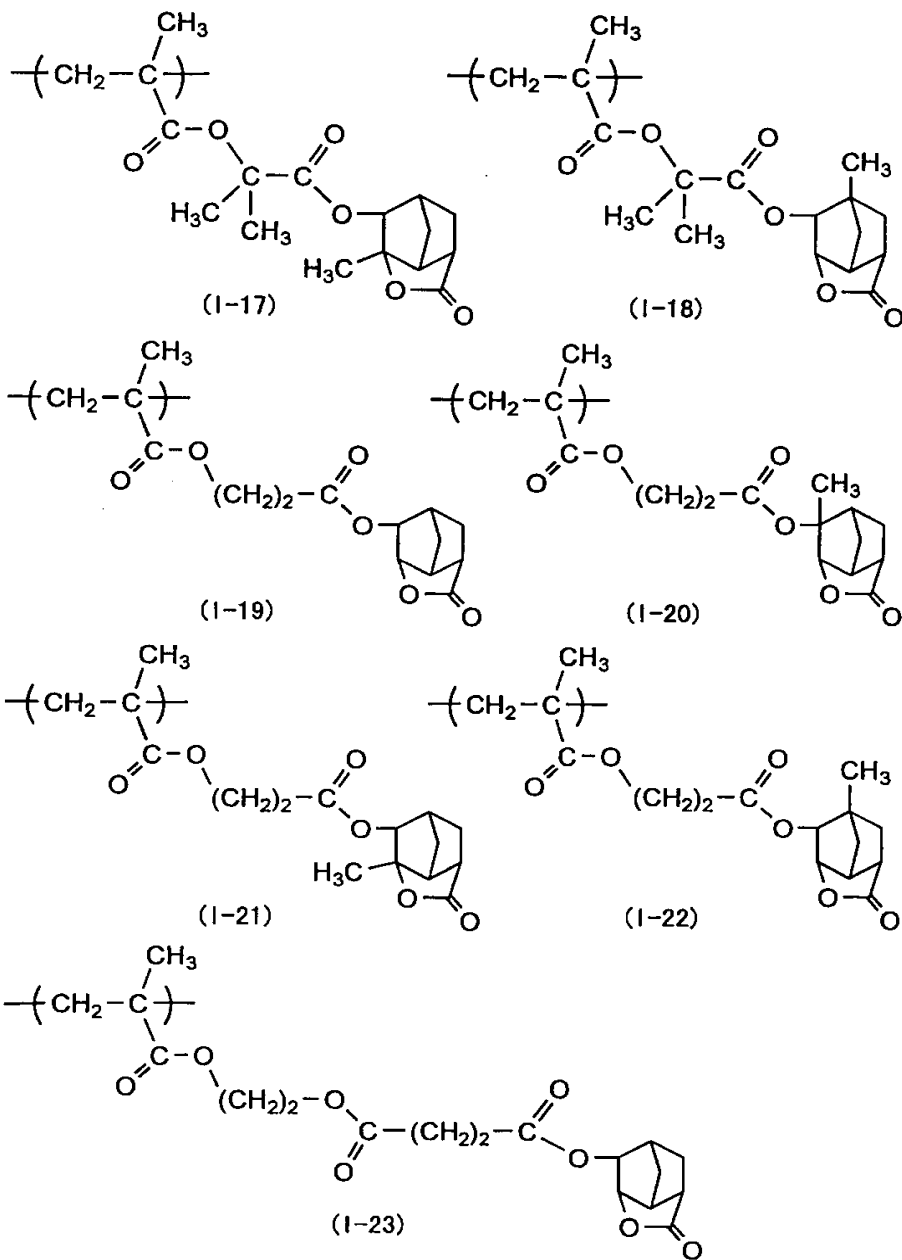
<150> 상기 일반식에 있어서, R_a, R_b 및 r₁은 각각 상기하는 것과 동일한 의미이고, m은 1~3의 정수를 나타낸다.

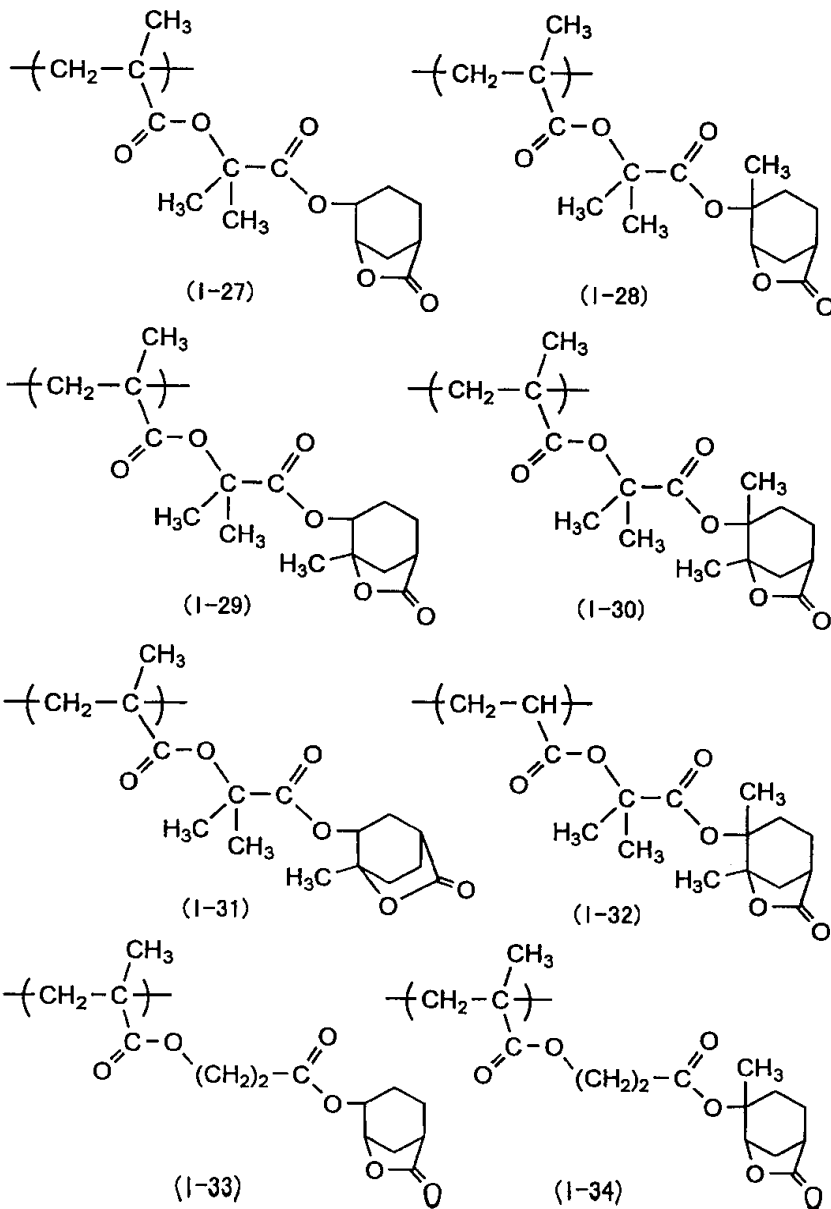
<151> 이하, 일반식(AI)로 표시되는 반복단위의 구체예를 열거하지만, 본 발명의 내용이 이들에 한정되는 것은 아니다.

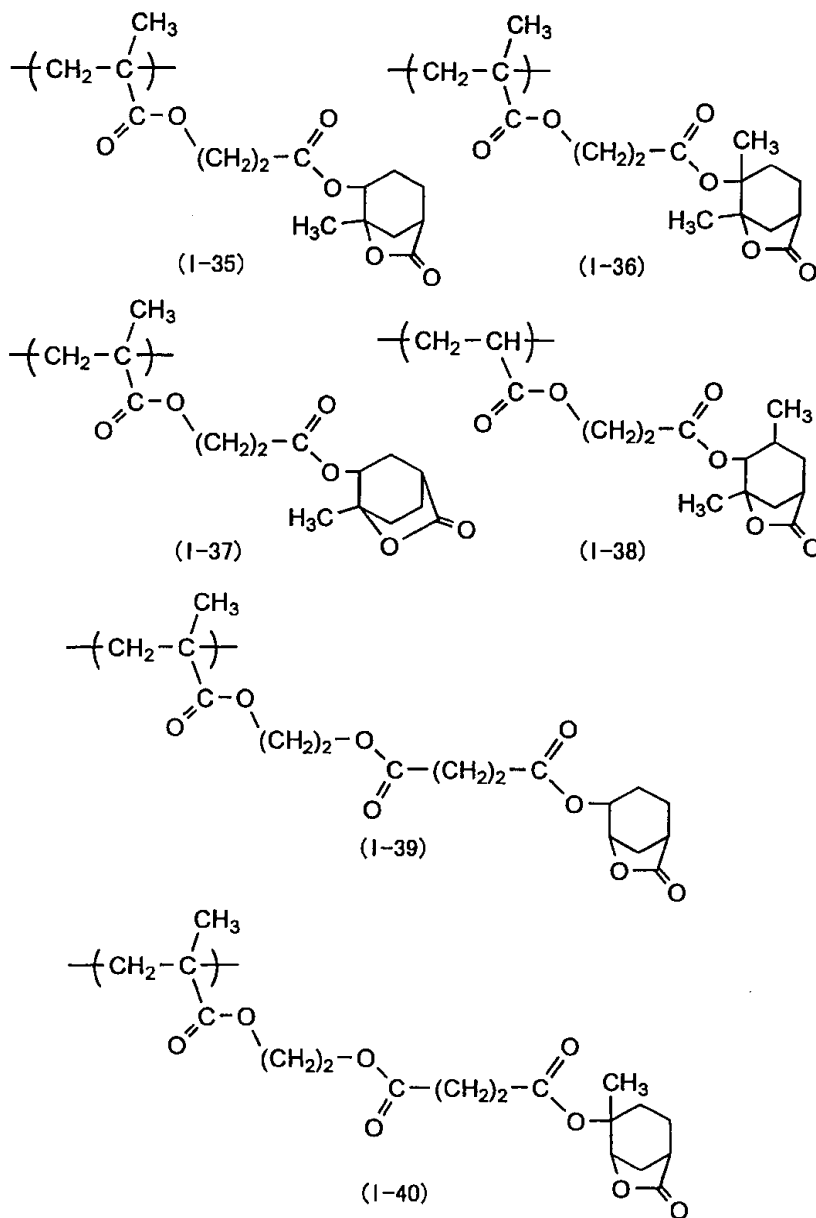


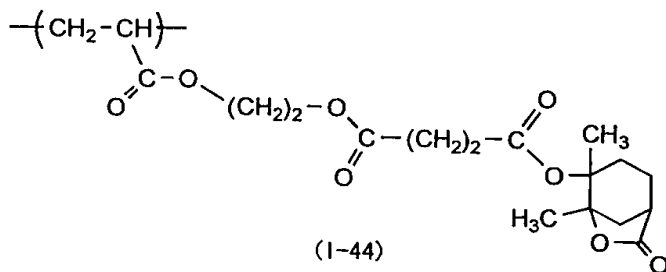
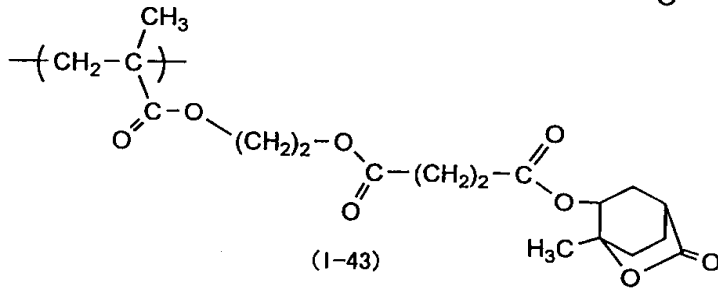
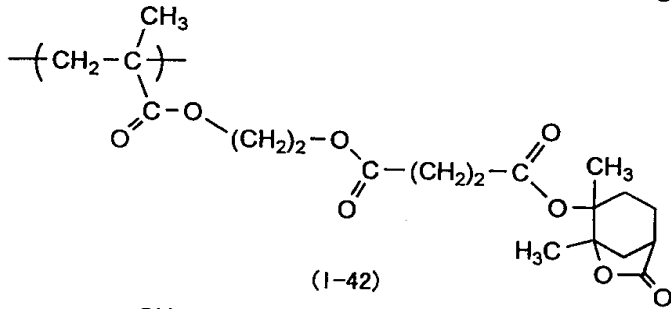
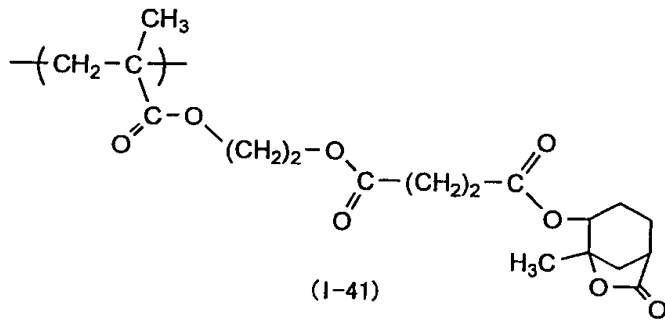
<152>











<158>

<159> 본 발명에 있어서, 상기 (B)수지가 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 치환식 탄화수소 구조를 함유하는 1종 이상의 기로 보호된 알칼리 가용성 기를 보유하는 반복단위를 함유하는 것이, 본 발명의 효과가 더욱 현저해진다는 점에서 바람직하다.

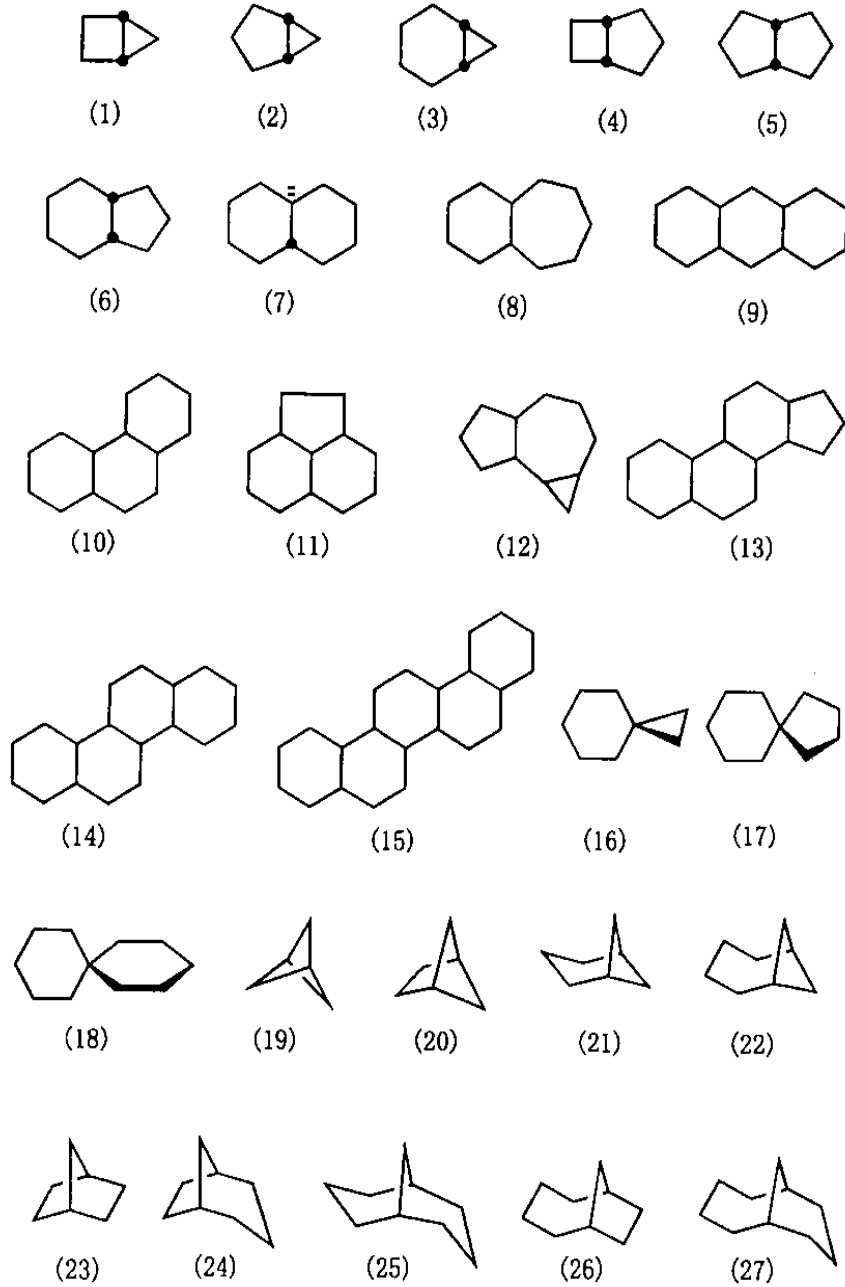
<160> 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 및 (pVI)에 있어서, R₁₂~R₂₅로 표시되는 알킬기는 1~4개의 탄소를 보유하는, 치환 또는 미치환의 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 나타내고, 예컨대, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 및 t-부틸기를 열거할 수 있다.

<161> 상기 치환 알킬기의 치환기로는 탄소수 1~4의 알콕시기, 할로젠원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기가 열거된다.

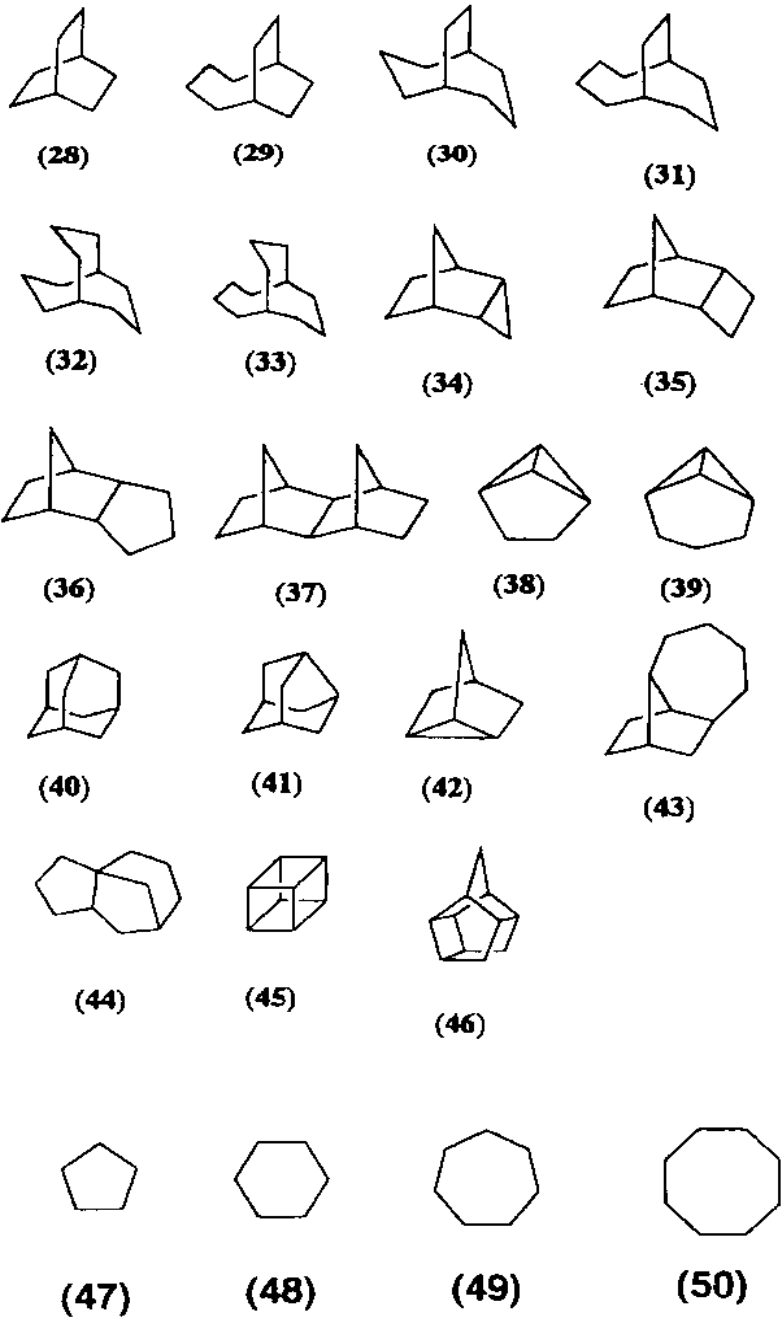
<162> R₁₁~R₂₅로 표시되는 치환식 탄화수소기 및 Z와 탄소원자로 형성된 치환식 탄화수소기는 단환이어도 좋고, 또는 다환이어도 좋다. 구체적으로는, 탄소수 5이상, 바람직하게는 탄소수 6~30, 특히 바람직하게는 탄소수 7~25의

모노시클로, 비시클로, 트리시클로 또는 테트라시클로 구조를 보유하는 기를 열거할 수 있다. 이들 지환식 탄화수소기는 치환기를 보유하고 있어도 좋다.

<163> 이하에 지환식 탄화수소구조를 함유하는 기의 지환식 부위의 구조예를 나타낸다.



<164>



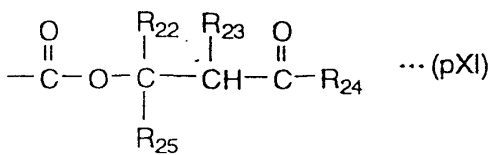
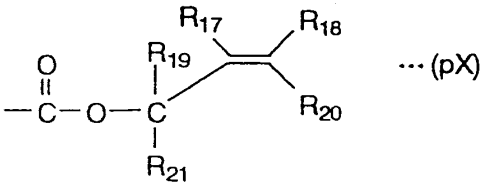
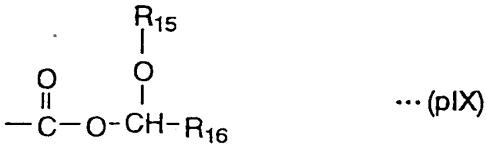
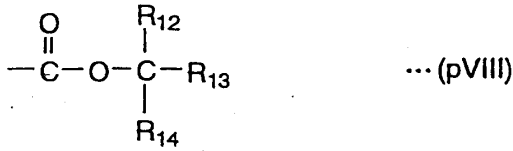
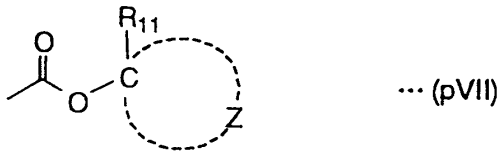
<165>

<166> 본 발명에 있어서는, 상기 지환식 부위 중 바람직한 것은 아다만틸기, 노르아다만틸기, 데칼린잔기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 노르보르닐기, 세드롤기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기 및 시클로도데카닐기 등이 열거되고, 더욱 바람직한 것은 아다만틸기, 데칼린잔기, 노르보르닐기, 세드롤기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기 및 시클로도데카닐기이다.

<167> 지환식 탄화수소기의 치환기로는, 알킬기, 치환 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아실기, 할로젠원자, 히드록시기, 알콕시기, 카르복실기 및 알콕시카르보닐기를 열거할 수 있다. 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 및 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 이소프로필기이다. 치환 알킬기의 치환기로는 히드록시기, 할로젠원자 및 알콕시기를 열거할 수 있다. 이 알콕시기(알콕시카르보닐기의 알콕시기 포함)로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 또는 부톡시기 등의 탄소수 1~4의 것을 열거할 수 있다.

<168> 시클로알킬기로는 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등을 열거할 수 있다.

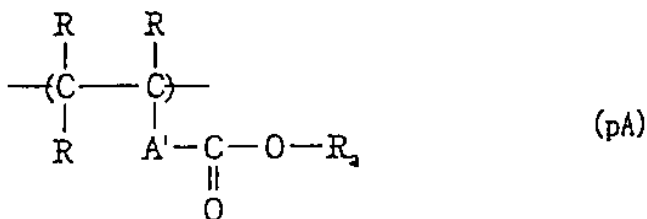
- <169> 알케닐기로는 탄소수 2~6의 것을 열거할 수 있고, 구체적으로는 비닐기, 프로페닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기 및 헥세닐기 등을 열거할 수 있다.
- <170> 아실기로는 아세틸기, 에틸카르보닐기 및 프로필카르보닐기 등을 열거할 수 있다. 할로젠원자로는 염소원자, 브롬원자, 요오드원자 및 불소원자 등을 열거할 수 있다.
- <171> 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 구조중에서도, 일반식(pI)로 표시되는 구조가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 일반식(II)로 표시되고, 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 지환식 탄화수소구조를 함유하는 기이다. R₂₈로 표시되는 알킬기 및 R₂₉, R₃₀ 및 R₃₁로 표시되는 할로젠원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 및 아실기로는 상기 지환식 탄화수소기의 치환기로 열거한 것과 동일한 기가 열거된다.
- <172> 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 구조에 의해 보호되는 알칼리 가용성 기로는 본 기술분야에 있어서 공지된 각종 알칼리 가용성 기를 열거할 수 있다. 구체적으로는 카르복실산기, 술폰산기, 페놀기 및 티올기 등이 열거되고, 바람직하게는 카르복실산기 및 술폰산기이다.
- <173> 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 구조에 의해 보호되는 알칼리 가용성 기로는, 바람직하게는 하기 일반식(pVII), (pVIII), (pIX), (pX) 또는 (pXI)로 표시되는 기가 열거된다.



<174>

<175> 일반식(pVII), (pVIII), (pIX), (pX) 및 (pXI) 중, R₁₁~R₂₅ 및 Z는 각각 상기 정의한 것과 동일한 의미이다.

<176> (B)수지를 구성하고, 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 구조에 의해 보호되는 알칼리 가용성 기를 보유하는 반복단위로는 하기 일반식(pA)로 표시되는 것이 바람직하다.



<177>

<178> 식중, R은 수소원자, 할로겐원자, 또는 1~4개의 탄소원자를 보유하는 치환 또는 미치환의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 나타낸다. 복수의 R'는 같거나 또는 달라도 좋다. 이들 R로 표시되는 할로겐원자 및 알킬기는 상기 일

반식(a)의 것과 동일한 예를 열거할 수 있다.

<179>

A'는 상기와 동일한 의미이다.

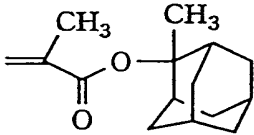
<180>

R_a는 상기 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 기 어느 하나의 기를 나타낸다.

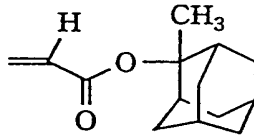
<181>

이하에, 일반식(pA)로 표시되는 반복단위에 대응하는 단량체의 구체예를 나타낸다.

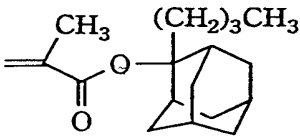
1



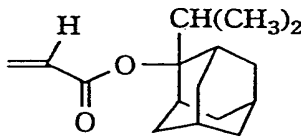
2



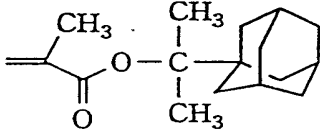
3



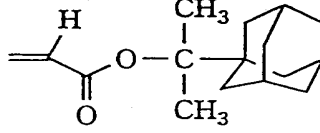
4



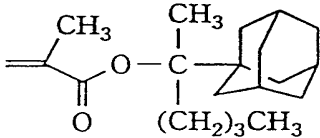
5



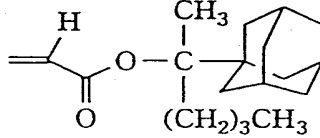
6



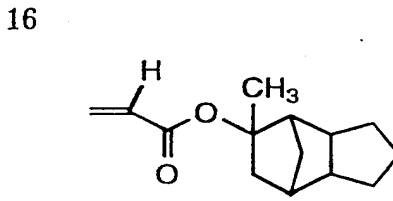
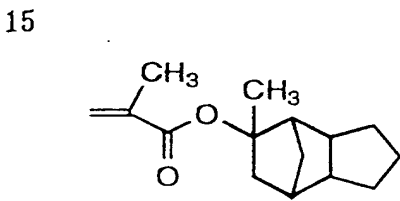
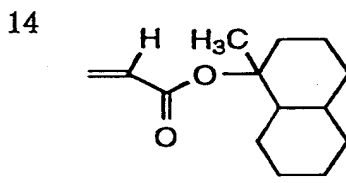
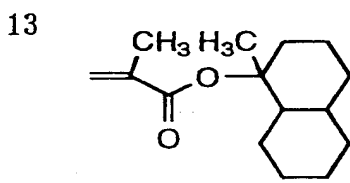
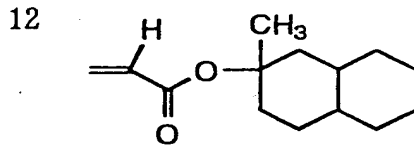
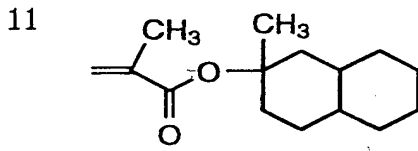
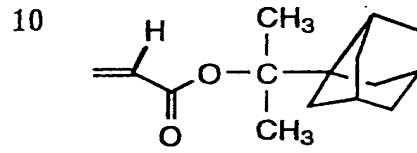
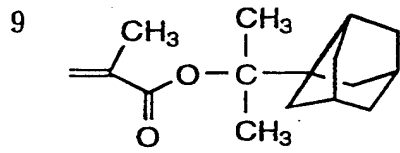
7



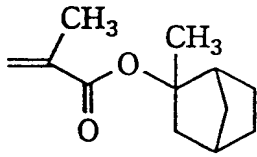
8



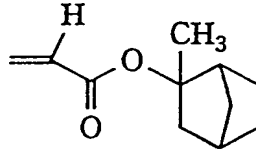
<182>



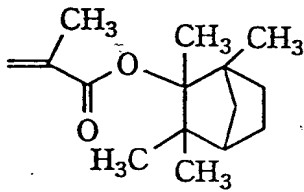
17



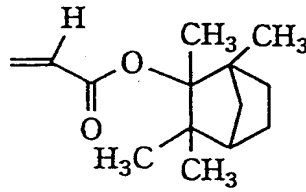
18



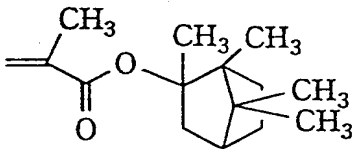
19



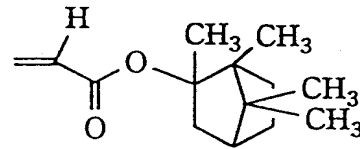
20



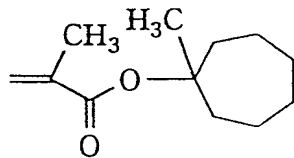
21



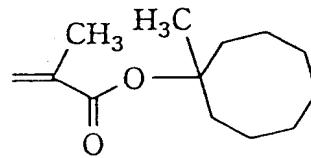
22



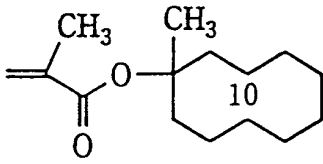
23



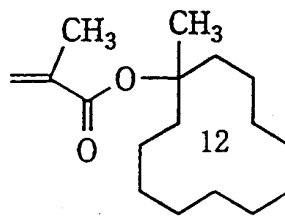
24



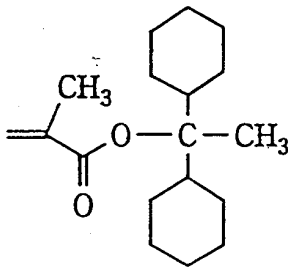
25



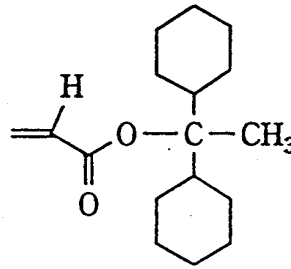
26



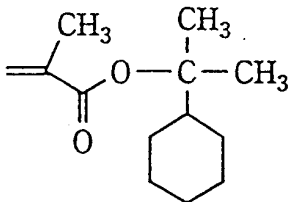
27



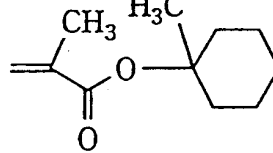
28



29

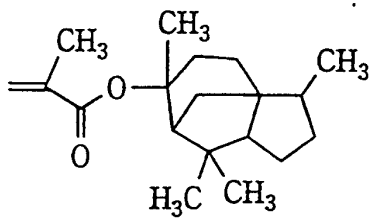


30

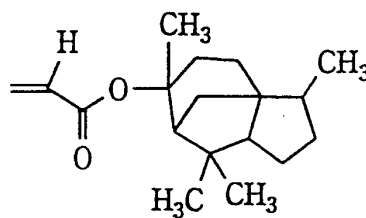


<185>

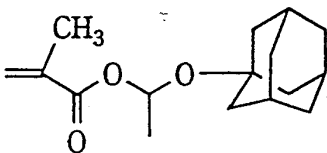
31



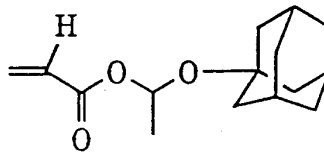
32



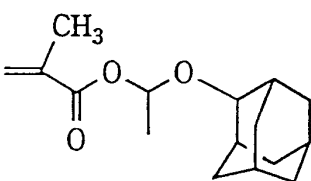
33



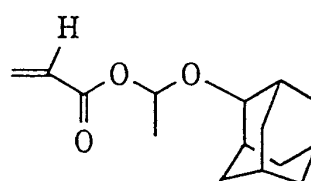
34



35

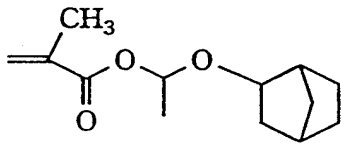


36

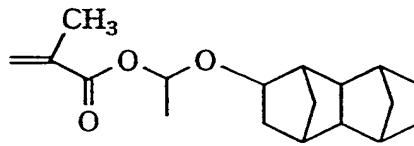


<186>

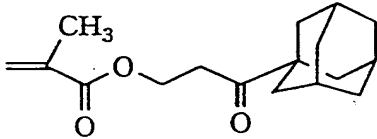
37



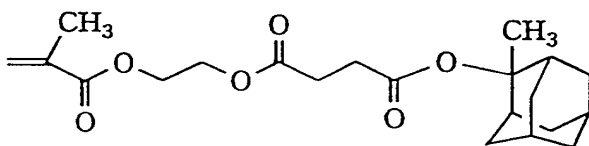
38



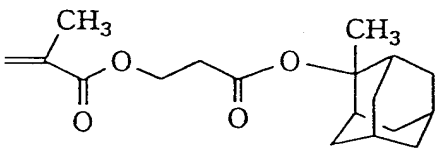
39



40



41



<187>

<188>

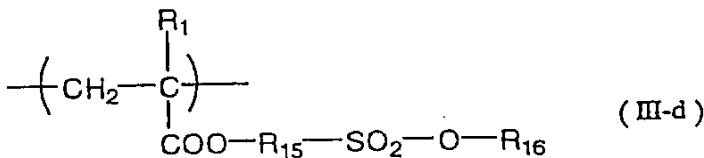
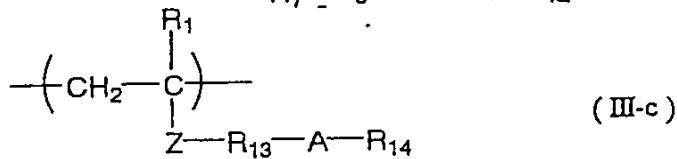
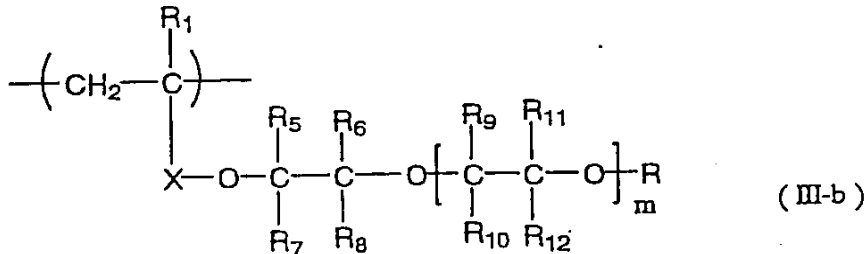
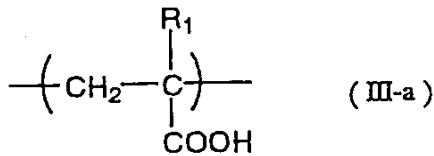
(B)수지는 다른 반복단위를 더 함유하고 있어도 좋다.

<189>

(B)수지가 다른 공중합성분으로서 상기 일반식(a)로 표시되는 반복단위를 함유하는 것이 바람직하다. 일반식(a)로 표시되는 반복단위를 함유함으로써, 현상성 및 기관과의 밀착성이 향상된다. 일반식(a)에 있어서 R로 표시되는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기로는 일반식(I-1)~(I-4)에서의 R₁과 동일한 예를 열거할 수 있다. R로 표시되는 할로젠원자로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 열거할 수 있다. 일반식(a)에서의 R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄ 중 1개 이상은 히드록시기를 나타내고, 바람직하게는 디히드록시기 또는 모노히드록시 기이고, 더욱 바람직하게는 모노히드록시 기이다.

<190>

또한, 본 발명에 있어서의 (B)수지는 다른 공중합 성분으로서, 하기 일반식(III-a), (III-b), (III-c) 또는 (III-d)로 표시되는 반복단위를 함유하는 것이 콘택트홀 패턴의 해상도를 향상시키기 때문에 바람직하다.



<191>

<192>

식중, R₁은 상기 R과 동일한 의미이고; R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 수소원자 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고; R은 수소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 환상 알킬기, 치환 또는 미치환의 아릴기, 또는 치환 또는 미치환의 아랄킬기를 나타내고; m은 1~10의 정수를 나타내고; X는 단결합, 또는 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 환상 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 아릴렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미도기, 술폰아미도기, 우레탄기 및 우레아기로 이루어진 군에서 선택되는 1개 또는 2개 이상의 기를 조합하여 얻어진 2개의 기를 나타내고, X는 산의 작용에 의해 분해되지 않는다.

<193>

Z는 에테르기, 에스테르기, 아미도기, 알킬렌기, 또는 이들 기를 조합하여 얻어진 2개의 기, 또는 단결합을 나타낸다. R₁₃은 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 이들 기를 조합하여 얻어진 2개의 기, 또는 단결합을 나타낸다. R₁₅는 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 이들 기를 조합하여 얻어진 2개의 기를 나타낸다. R₁₄는 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 치환 또는 미치환의 환상 알킬기, 치환 또는 미치환의 아릴기, 또는 치환 또는 미치환의 아랄킬기를 나타낸다. R₁₆은 수소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 환상 알킬기, 치환 또는 미치환의 알케닐기, 치환 또는 미치환의 아릴기, 또는 치환 또는 미치환의 아랄킬기를 나타낸다.

<194>

A는 하기 관능기 중 어느 하나를 나타낸다.

<195>

-CO-NH-SO₂-

<196>

-SO₂-NH-CO-

<197>

-NH-CO-NH-SO₂-

<198>

-SO₂-NH-CO-NH-

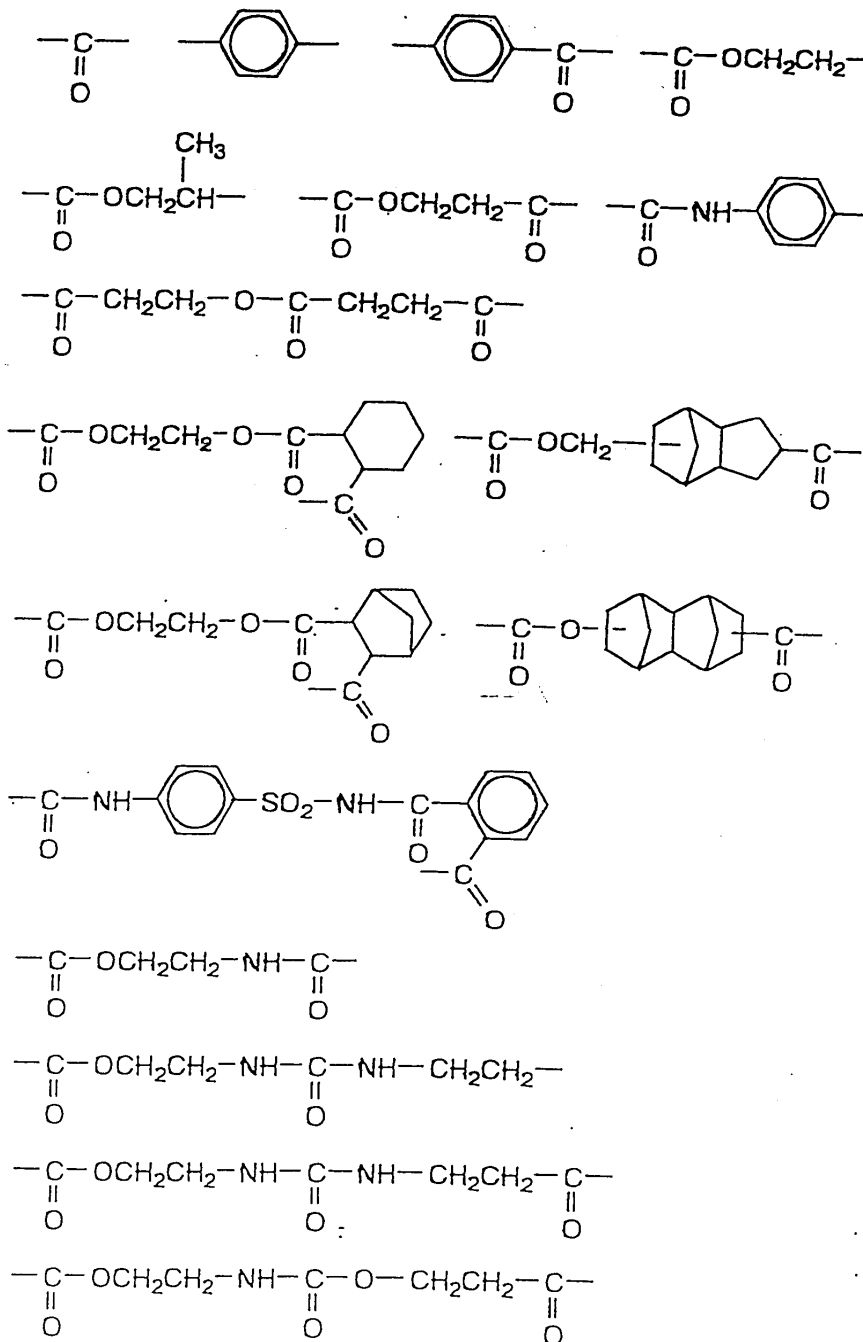
<199>

-O-CO-NH-SO₂-

<200>

-SO₂-NH-CO-O-

- <201> $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$
- <202> $\text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}, \text{R}_{12}, \text{R}, \text{R}_{14}$ 및 R_{16} 으로 표시되는 알킬기는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기이다. 직쇄상 또는 분기상 알킬기로는 탄소수 1~12의 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상의 것이고, 가장 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기 또는 데실기이다.
- <203> R, R_{14} 및 R_{16} 으로 표시되는 시클로알킬기로는 탄소수 3~30의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기, 보르닐기, 트리시클로데카닐기, 디시클로펜테닐기, 노르보르난에폭시기, 멘틸기, 이소멘틸기, 네오멘틸기, 테트라시클로도데카닐기 및 스테로이드잔기 등을 열거할 수 있다.
- <204> R, R_{14} 및 R_{16} 으로 표시되는 아릴기로는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 탄소수 6~20의 것이 열거되고, 구체적으로는 페닐기, 톨릴기 및 나프틸기 등을 열거할 수 있다.
- <205> R, R_{14} 및 R_{16} 으로 표시되는 아탈킬기로는 탄소수 7~20의 것이 열거되고, 예컨대 치환 또는 미치환의 벤질기, 치환 또는 미치환의 페네틸기, 및 치환 또는 미치환의 쿠밀기 등을 열거할 수 있다. R_{16} 으로 표시되는 알케닐기로는 탄소수 2~6의 것이 열거되고, 구체적으로는 비닐기, 프로페닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 3-옥소시클로헥세닐기, 3-옥소시클로펜테닐기 및 3-옥소인덴틸기 등을 열거할 수 있다. 이들 기 중에서 환상 알케닐기는 수소원자를 함유하고 있어도 좋다.
- <206> 연결기 X는 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 환상 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 아릴렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미도기, 술폰아미도기, 우레탄기 및 우레아기로 이루어진 군에서 선택되는 1개 또는 2개 이상의 기를 조합하여 얻어진 2가의 기를 나타내고, X는 산의 작용에 의해 분해되지 않는다.
- <207> Z는 에테르기, 에스테르기, 아미도기, 알킬렌기, 또는 이들 기를 조합하여 얻어진 2가의 기, 또는 단결합을 나타낸다. R_{13} 은 알킬렌기, 아릴렌기 또는 이들 기를 조합하여 얻어진 2가의 기, 또는 단결합을 나타낸다. R_{15} 는 알킬렌기, 아릴렌기 또는 이들 기를 조합하여 얻어진 2가의 기를 나타낸다.
- <208> X, R_{13} 및 R_{15} 으로 표시되는 아릴렌기로는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 탄소수 6~10의 것이 열거되고, 구체적으로는 페닐렌기, 톨릴렌기 및 나프틸렌기 등을 열거할 수 있다.
- <209> X로 표시되는 환상 알킬렌기로는 상기 환상 알킬기에서 유도된 2가의 기를 열거할 수 있다.
- <210> X, Z, R_{13} 및 R_{15} 으로 표시되는 알킬렌기로는 하기 구조로 표시되는 기를 열거할 수 있다.
- <211> $-\text{C}(\text{R}_a)(\text{R}_b)\text{r}_1-$
- <212> 식중, R_a 및 R_b 는 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 히드록시기 또는 알콕시기를 나타낸다. 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 또는 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기이다. 치환 알킬기의 치환기로는 히드록시기, 할로겐원자 및 알콕시기를 열거할 수 있다. 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기 또는 부톡시기 등의 탄소수 1~4의 것을 열거할 수 있다. 할로겐원자로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자를 열거할 수 있다. r_1 은 1~10의 정수를 나타낸다.
- <213> 연결기 X의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명의 내용이 이들에 한정되는 것은 아니다.



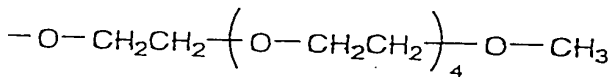
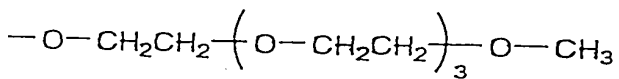
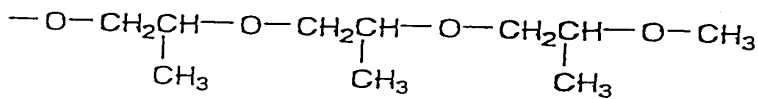
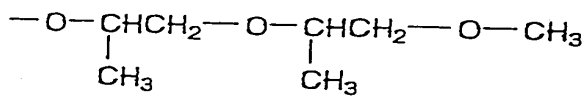
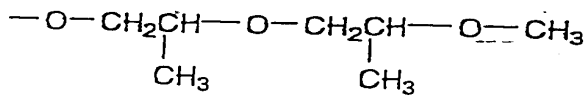
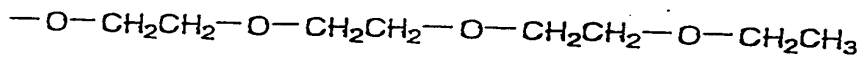
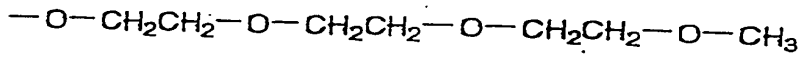
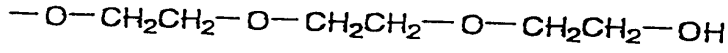
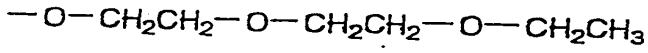
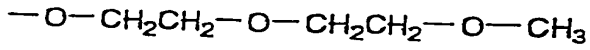
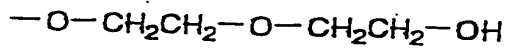
<214>

<215>

치환 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아랄킬기, 알킬렌기, 환상 알킬렌기 및 아릴렌기의 치환기로는 카르복실기, 아실옥시기, 시아노기, 알킬기, 치환 알킬기, 할로젠원자, 히드록시기, 알콕시기, 아세틸아미도기, 알콕시카르보닐기 및 아실기를 열거할 수 있다. 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 시클로프로필기, 시클로부틸기 및 시클로펜틸기 등의 저급 알킬기를 열거할 수 있다. 치환 알킬기의 치환기로는 히드록시기, 할로젠원자 및 알콕시기를 열거할 수 있다. 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 탄소수 1~4의 것을 열거할 수 있다. 아실옥시기로는 아세톡시기를 열거할 수 있다. 할로젠원자로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자를 열거할 수 있다.

<216>

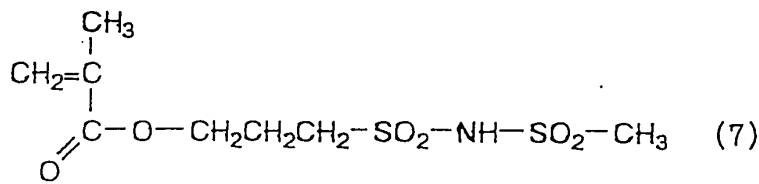
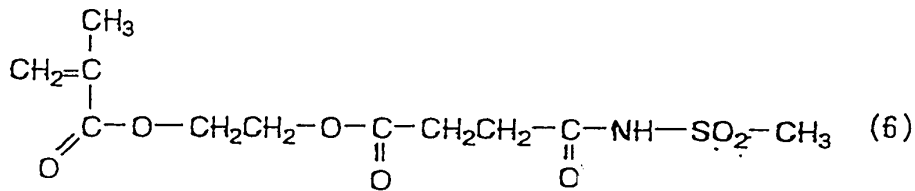
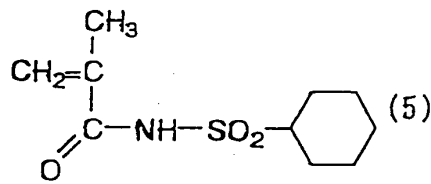
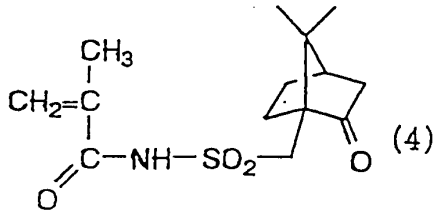
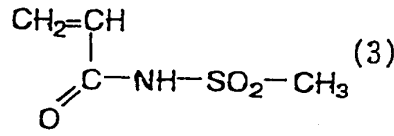
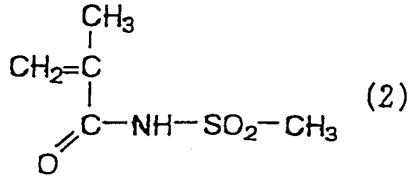
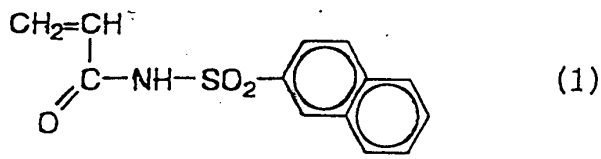
이하, 일반식(III-b)의 측쇄구조의 구체예로서, X를 제외한 말단구조의 구체예를 나타내지만, 본 발명의 내용이 이것에 한정되는 것은 아니다.

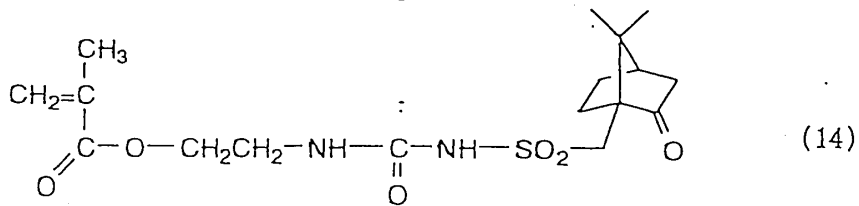
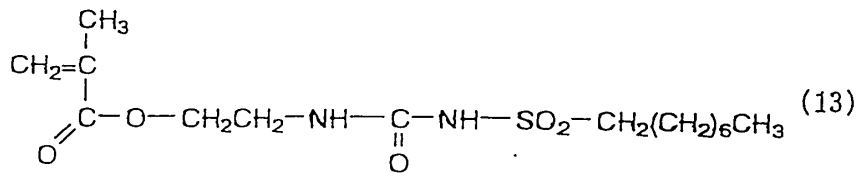
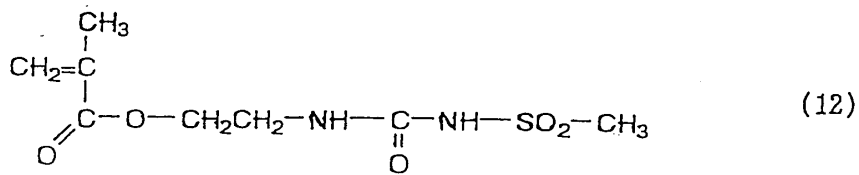
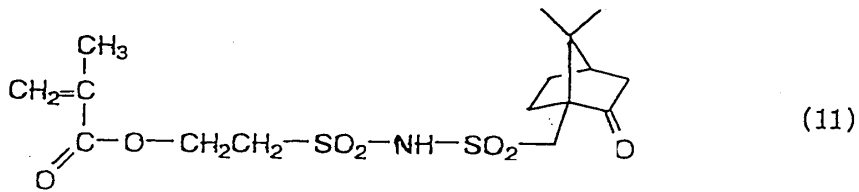
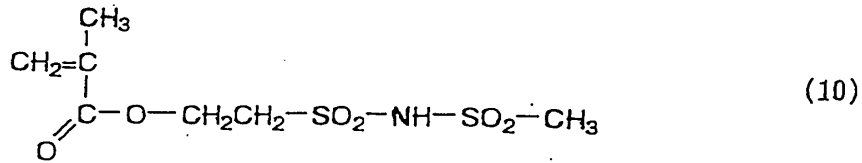
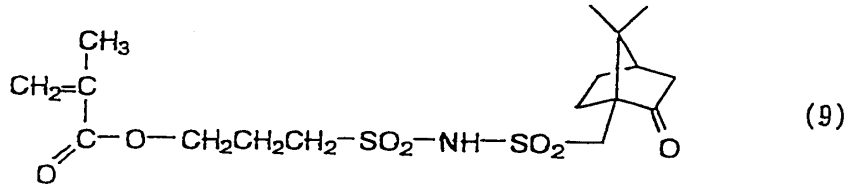
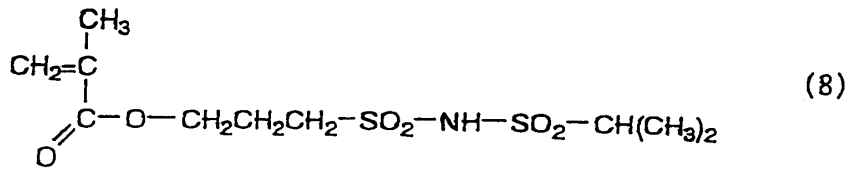


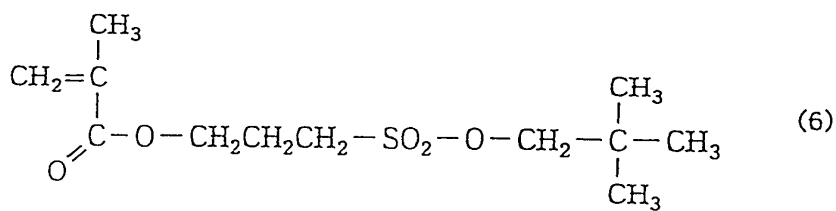
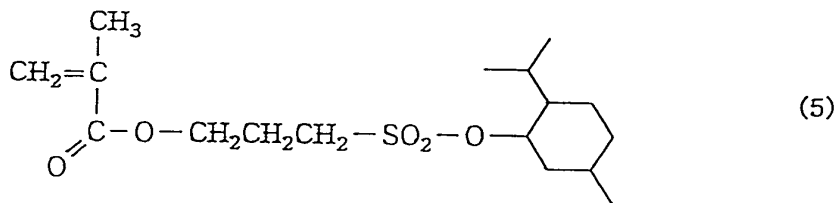
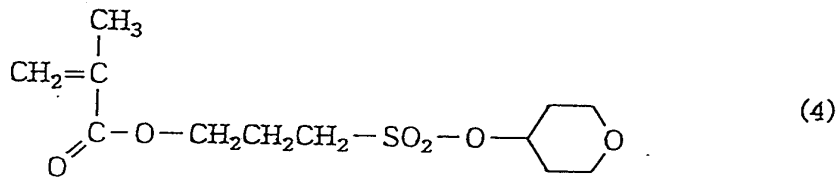
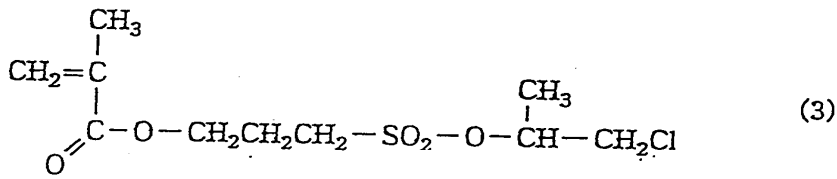
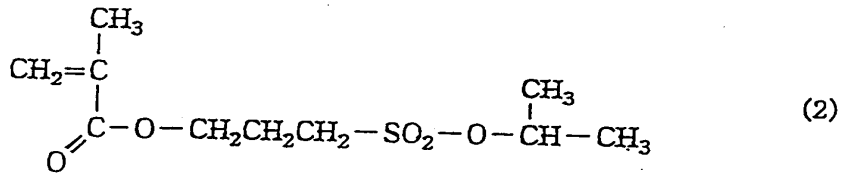
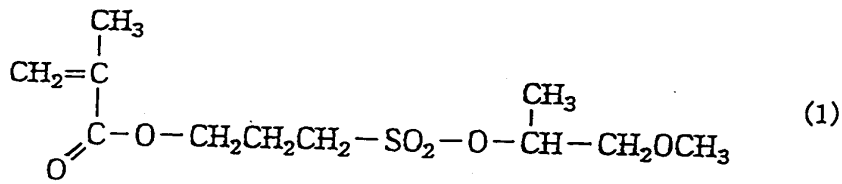
<217>

<218>

이하, 일반식(III-c)로 표시되는 반복구조단위에 대응하는 단량체의 구체예를 나타내지만, 본 발명의 내용이 이것에 한정되는 것은 아니다.







클로헥실기, 치환 또는 미치환의 페닐기, 톨루일기, 메시틸기, 나프틸기 또는 캄파잔기를 나타낸다. 이들 기의 다른 치환기로는 불소원자 등의 할로젠원자 및 탄소수 1~4의 알콕시기가 바람직하게 사용된다.

- <229> 본 발명에 있어서는 일반식(III-a), (III-b), (III-c) 및 (III-d)으로 표시되는 반복단위 중에서도, 일반식(III-b) 또는 (III-d)로 표시되는 반복단위가 바람직하게 사용된다.
- <230> (B)수지는, 상기 이외에, 드라이에칭 내성, 표준현상액 적성, 기관에 대한 밀착성, 레지스트 프로파일 및 레지스트의 일반적 필수요건인 해상력, 내열성 및 감도 등을 조절할 목적으로 각종 단량체 반복단위와의 공중합체로서 사용될 수 있다.
- <231> 이와 같은 반복단위로는, 하기 단량체에 대응하는 반복단위를 열거할 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <232> 이들 단량체를 함유함으로써, 상기 (B)수지에 요구되는 성능, 특히 (1) 도포용제에 대한 용해성, (2) 제막성(유리전이점), (3) 알칼리 현상성, (4) 막감소(친수성/소수성, 알칼리 가용성 기의 선택), (5) 미노광부의 기관과의 밀착성, 및 (6) 드라이에칭 내성 등의 미세조정이 가능하다.
- <233> 이러한 단량체로는, 예컨대 아크릴산에스테르류, 메타크릴산에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 알릴화합물류, 비닐에테르류 및 비닐에스테르류 등에서 선택되는 부가중합성 불포화기를 1개 보유하는 화합물을 열거할 수 있다.
- <234> 구체적으로는, 하기의 단량체를 열거할 수 있다.
- <235> 아크릴산에스테르류 (바람직하게는 알킬기의 탄소수가 1~10인 알킬아크릴레이트류):
- <236> 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, t-옥틸아크릴레이트, 클로로에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2,2-디메틸히드록시프로필아크릴레이트, 5-히드록시펜틸아크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노아크릴레이트, 펜타에리스리톨 모노아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 메톡시벤질아크릴레이트, 푸르푸릴아크릴레이트 및 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트.
- <237> 메타크릴산에스테르류 (바람직하게는 알킬기의 탄소수가 1~10인 알킬메타크릴레이트류):
- <238> 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 클로로벤질메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필메타크릴레이트, 트리메티올프로판 모노메타크릴레이트, 펜타에리스리톨 모노메타크릴레이트, 푸르푸릴메타크릴레이트 및 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트.
- <239> 아크릴아미드류:
- <240> 아크릴아미드, N-알킬아크릴아미드류(알킬기로는 탄소수 1~10의 것, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헵틸기, 옥틸기, 시클로헥실기 및 히드록시에틸기 등), N-N-디알킬아크릴아미드류(알킬기로는 탄소수 1~10의 것, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기 및 시클로헥실기 등), N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드 및 N-2-아세트아미도에틸-N-아세틸아크릴아미드.
- <241> 메타크릴아미드류:
- <242> 메타크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드류(알킬기로는 탄소수 1~10의 것, 예컨대, 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 에틸헥실기, 히드록시에틸기 및 시클로헥실기), N,N-디알킬메타크릴아미드류(알킬기로는, 예컨대 에틸기, 프로필기 및 부틸기) 및 N-히드록시에틸-N-메틸메타크릴아미드.
- <243> 알릴화합물류:
- <244> 알릴에스테르류(예컨대, 알릴아세테이트, 알릴카프로에이트, 알릴카프릴레이트, 알릴라우레이트, 알릴팔미테이트, 알릴스테아레이트, 알릴벤조에이트, 알릴아세토아세테이트 및 알릴라테이트) 및 알릴옥시에탄올.
- <245> 비닐에테르류:
- <246> 알킬비닐에테르류(예컨대, 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 데실비닐에테르, 에틸헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 클로로에틸비닐에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필비닐에테르, 2-에틸부틸비

닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜비닐에테르, 디메틸아미노에틸비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르, 부틸아미노에틸비닐에테르, 벤질비닐에테르 및 테트라히드로푸르푸릴비닐에테르).

<247> 비닐에스테르류:

<248> 비닐부티레이트, 비닐이소부티레이트, 비닐트리메틸아세테이트, 비닐디에틸아세테이트, 비닐발레레이트, 비닐카프로에이트, 비닐클로로아세테이트, 비닐디클로로아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐부톡시아세테이트, 비닐아세토아세테이트, 비닐락테이트, 비닐-β-페닐부티레이트 및 비닐시클로헥실카르복실레이트.

<249> 디알킬이타코네이트류:

<250> 디메틸이타코네이트, 디에틸이타코네이트 및 디부틸이타코네이트.

<251> 푸마르산의 디알킬에스테르류 또는 모노알킬에스테르류:

<252> 디부틸푸말레이트.

<253> 기타:

<254> 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 무수말레인산, 말레이미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 말레일로니트릴.

<255> 상기 화합물외에, 상기 각종 반복구조단위와 공중합가능한 부가중합성 불포화 화합물을 사용할 수 있다.

<256> (B)수지에 있어서, 각각의 반복구조단위의 함유몰비는 산가, 드라이에칭 내성, 표준현상액 적성 및 기관에 대한 밀착성, 레지스트 프로파일의 피치의존성, 및 레지스트에 일반적으로 요구되는 해상력, 내열성 및 감도 등을 조절하기 위해 적당히 설정된다.

<257> (B)수지 중, 일반식(I-1), (I-2), (I-3) 또는 (I-4)로 표시되는 기를 보유하는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위 중 통상 30~70몰%이고, 바람직하게는 35~65몰%, 더욱 바람직하게는 40~60몰%이다.

<258> (B)수지 중, 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 기를 보유하는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위 중 통상 20~75몰%이고, 바람직하게는 25~70몰%, 더욱 바람직하게는 30~65몰%이다.

<259> (B)수지 중, 일반식(a)로 표시되는 반복단위의 함유량은 전체 단량체 반복단위 중 통상 0~70몰%이고, 바람직하게는 10~40몰%, 더욱 바람직하게는 15~30몰%이다.

<260> (B)수지 중, 일반식(III-a), (III-b), (III-c) 또는 (III-d)로 표시되는 반복단위의 함유량은 전체 단량체 반복단위 중 통상 0.1~30몰%이고, 바람직하게는 0.5~25몰%, 더욱 바람직하게는 1~20몰%이다.

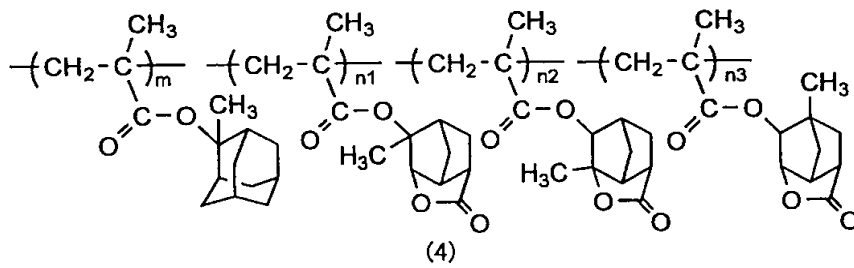
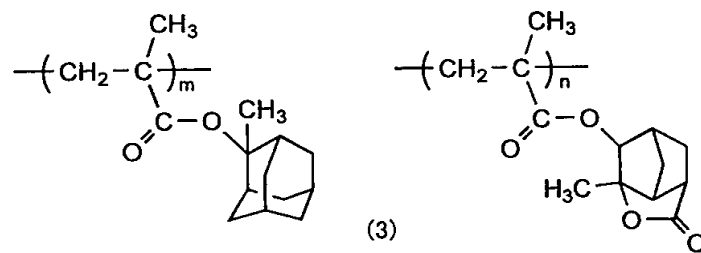
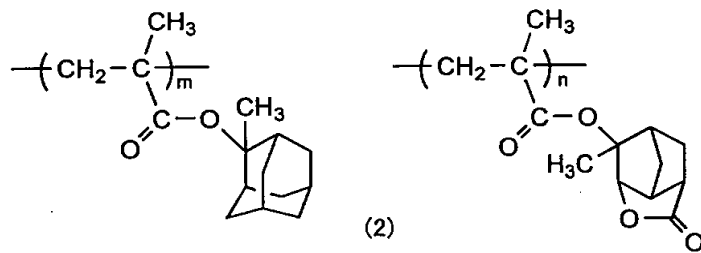
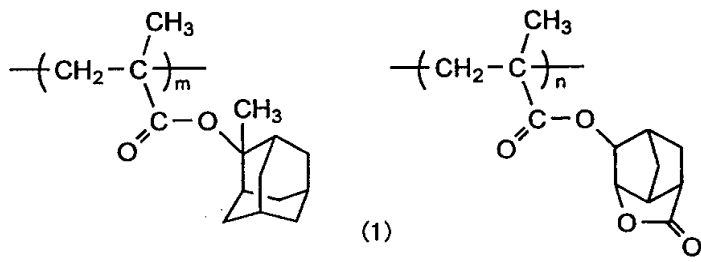
<261> 또한, (B)수지 중 다른 공중합가능한 성분의 단량체를 함유하는 반복단위의 함유량은 소망한 레지스트의 성능에 따라서 적당히 설정될 수 있지만, 일반식(I-1), (I-2), (I-3) 및 (I-4)로 표시되는 기를 보유하는 반복단위와 (pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 기를 보유하는 반복단위의 총몰수 중, 통상 99몰% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 90몰% 이하, 더욱 바람직하게는 80몰% 이하이다.

<262> (B)수지의 중량평균분자량(Mw)은 겔투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌환산치로, 바람직하게는 1,000~1,000,000, 보다 바람직하게는 1,500~500,000, 더욱 바람직하게는 2,000~200,000, 특히 바람직하게는 2,500~100,000의 범위이다. 중량평균분자량이 클수록 내열성 등이 양호해지는 반면, 현상성 등이 저하하므로, 중량평균분자량을 바람직한 범위로 조절함으로써, 이들 성능이 밸런스를 이룬다.

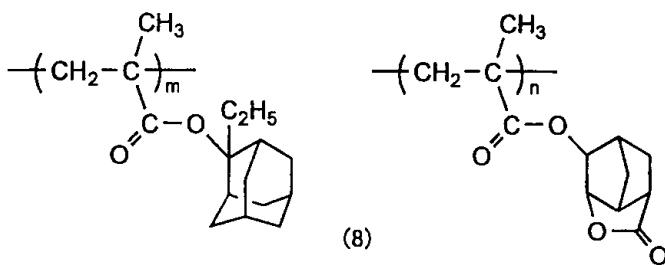
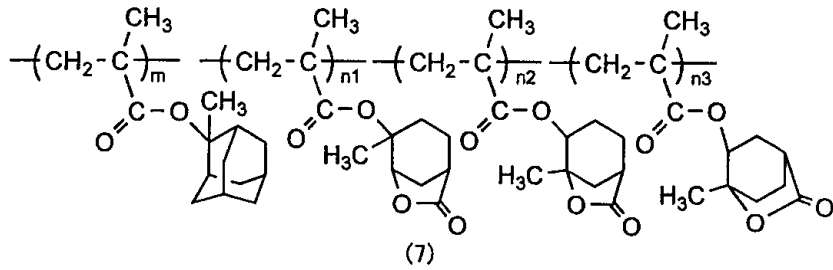
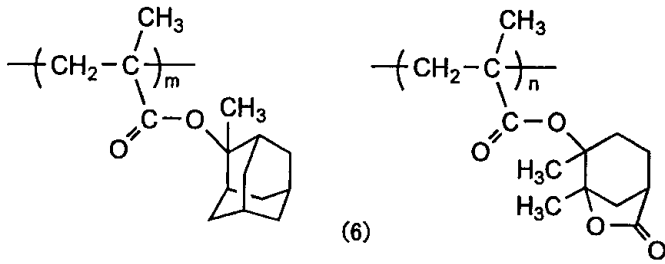
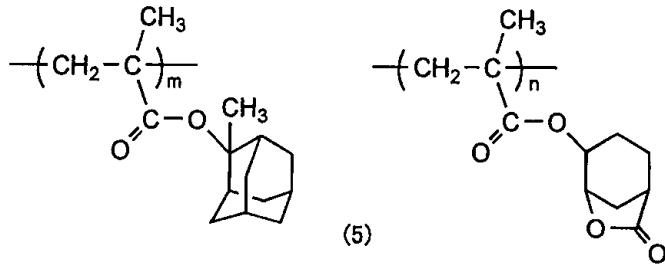
<263> 본 발명에 사용되는 (B)수지는 라디칼 중합법 등의 일반적인 방법에 따라 합성되어질 수 있다.

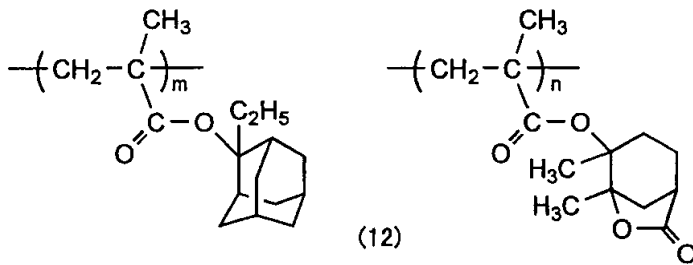
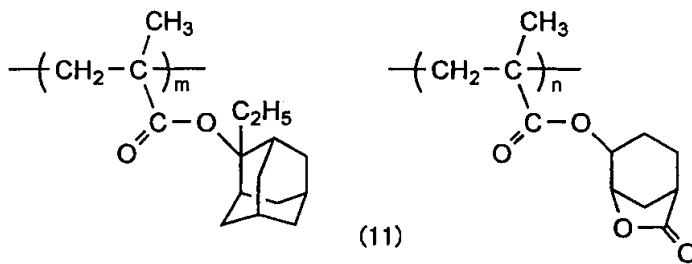
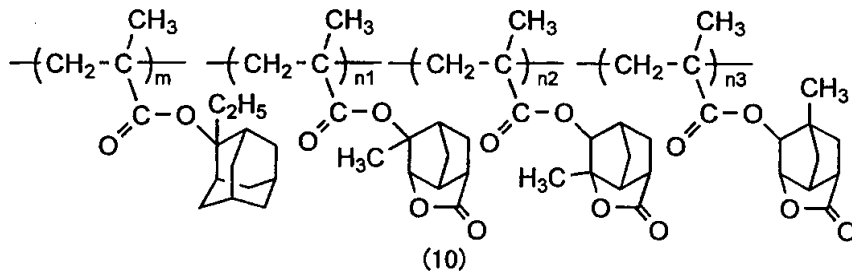
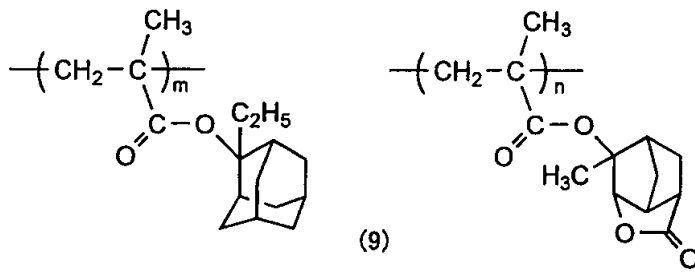
<264>

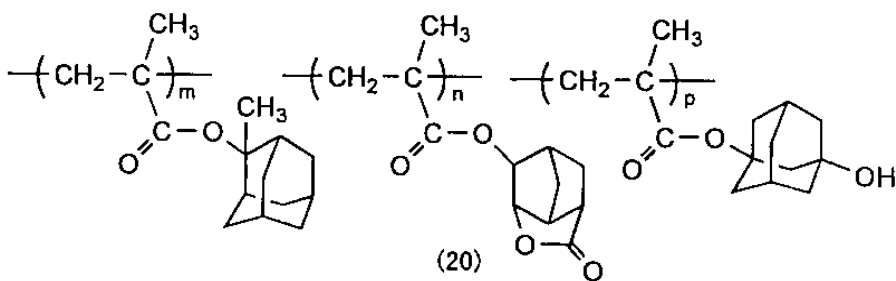
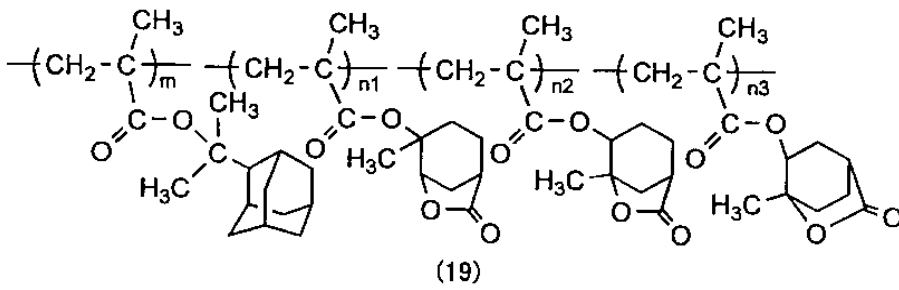
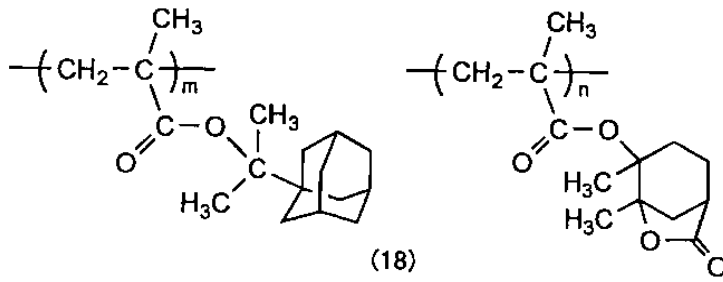
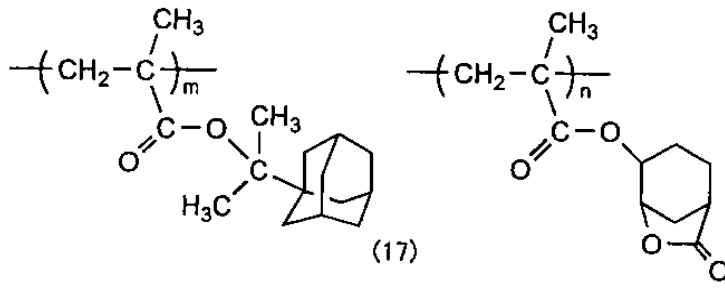
이하에, 본 발명에 따른 (B)수지의 구체예를 열거하지만, 본 발명의 내용이 이것에 한정되는 것은 아니다.

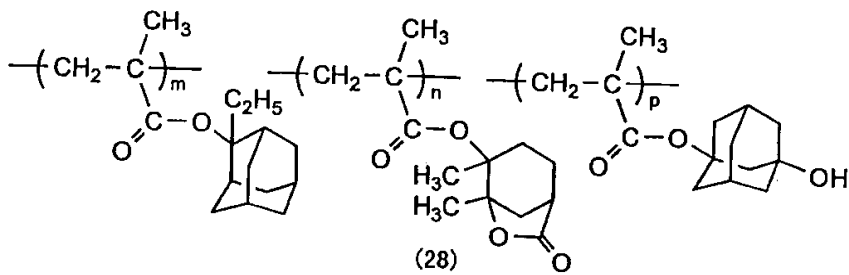
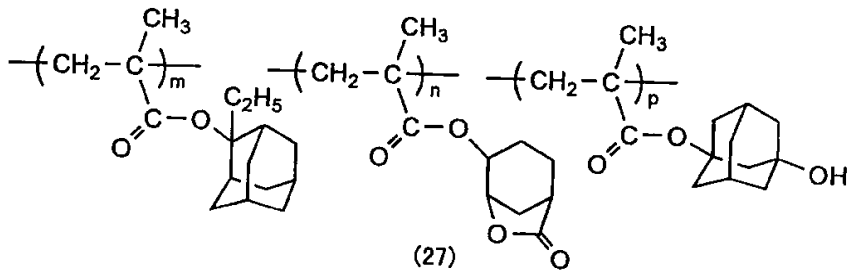
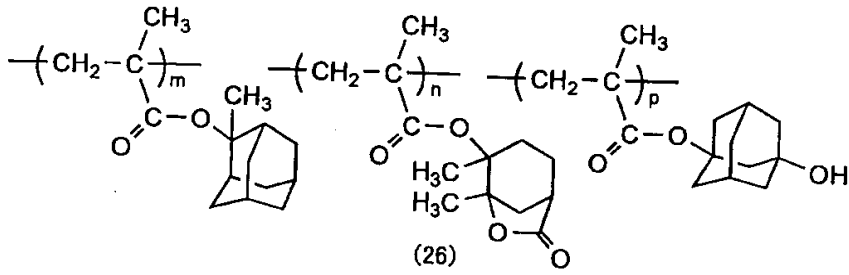
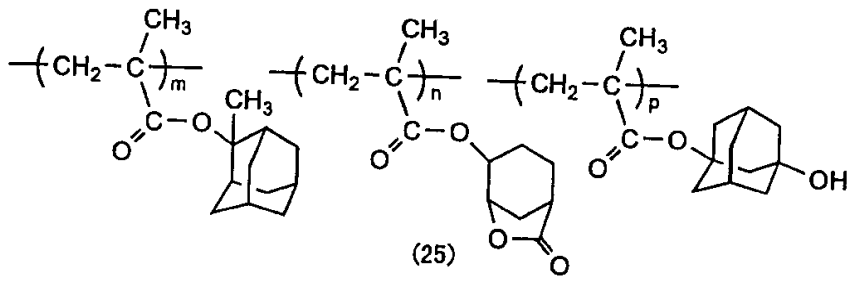


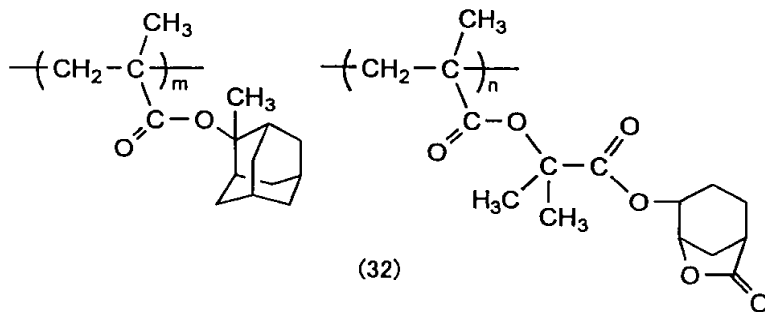
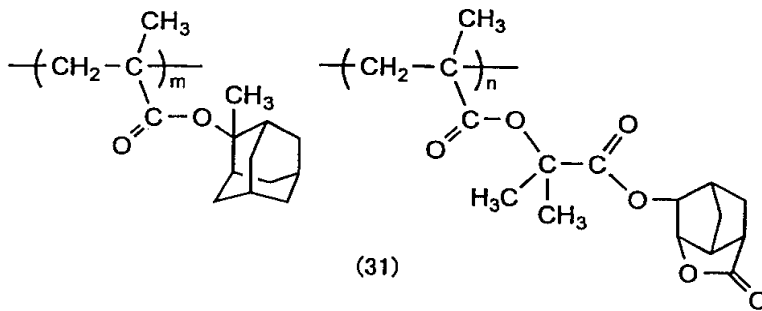
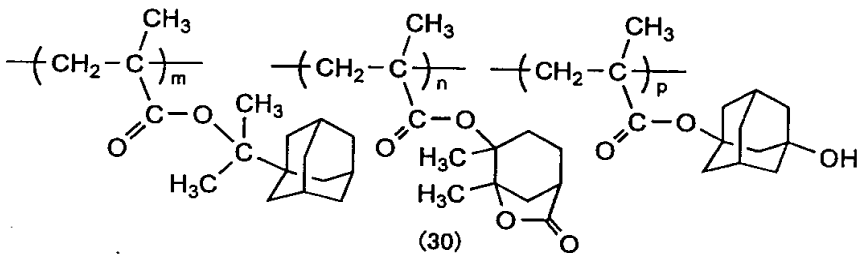
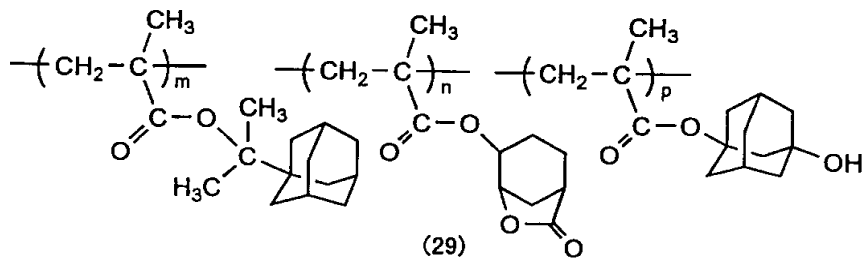
<265>

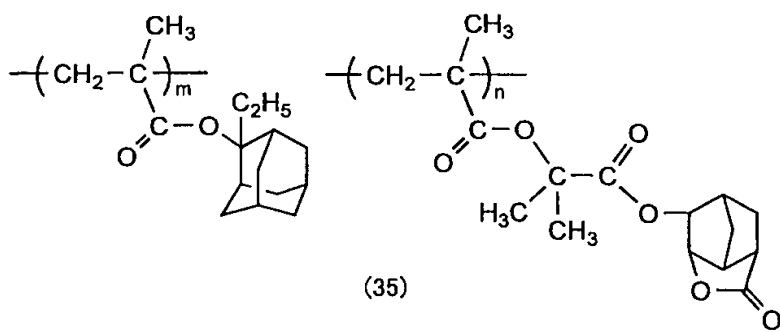
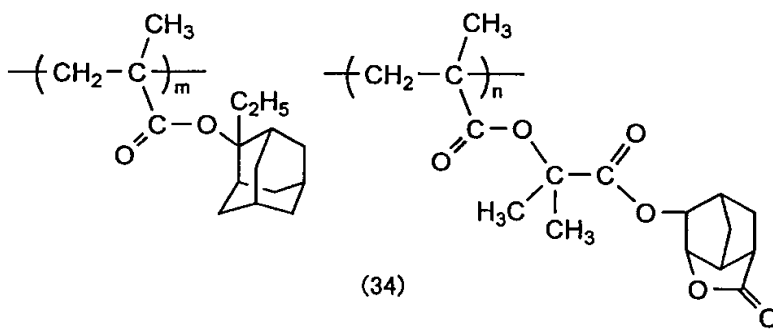
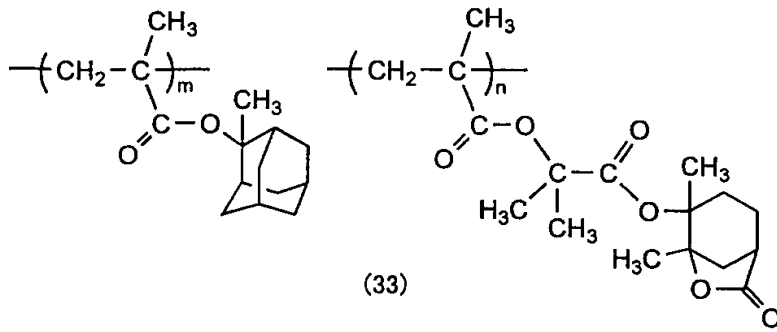


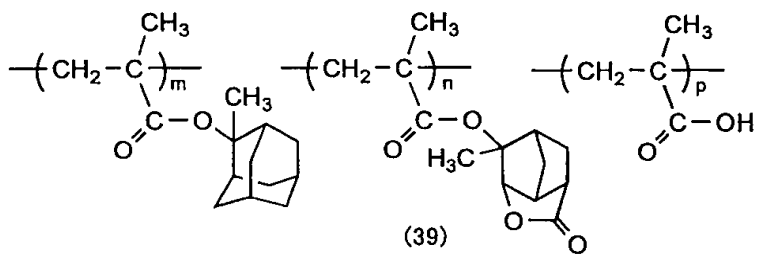
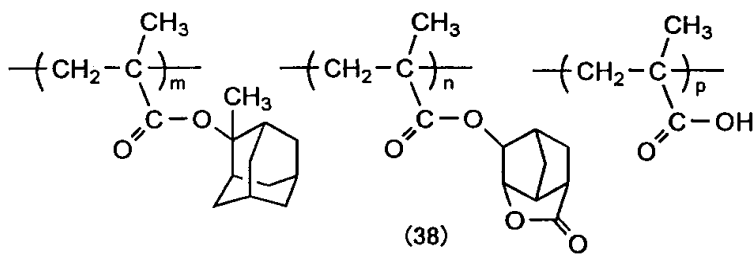
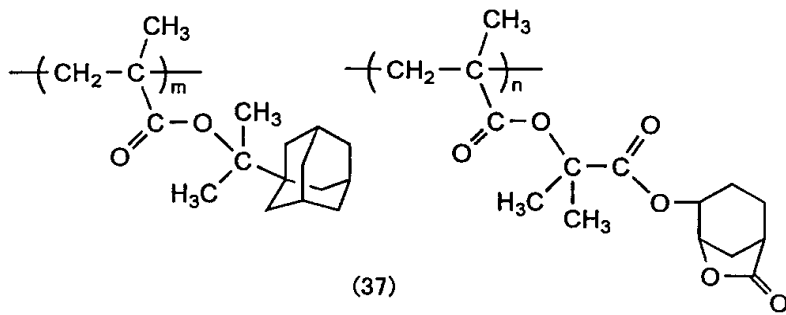
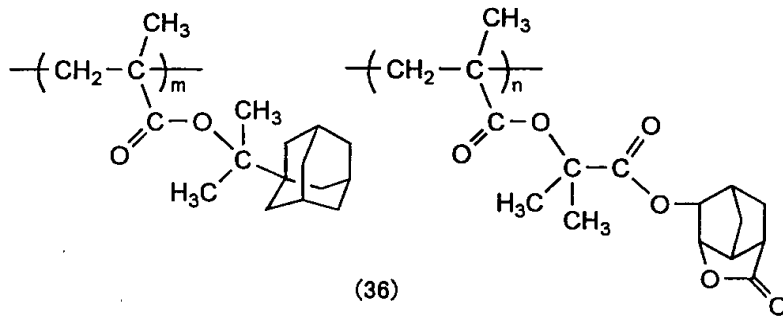


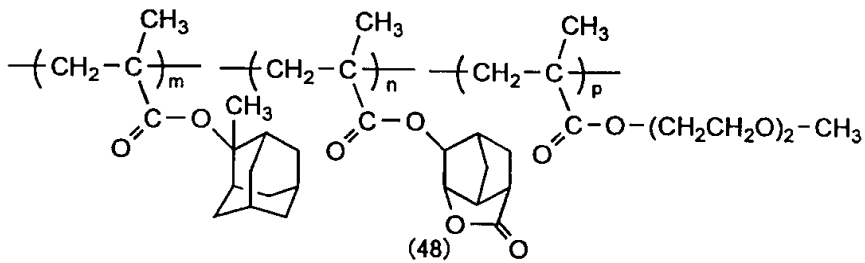
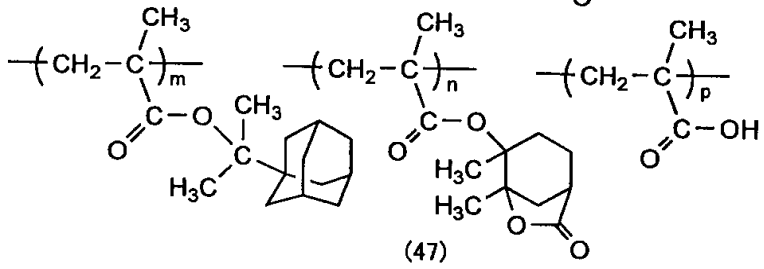
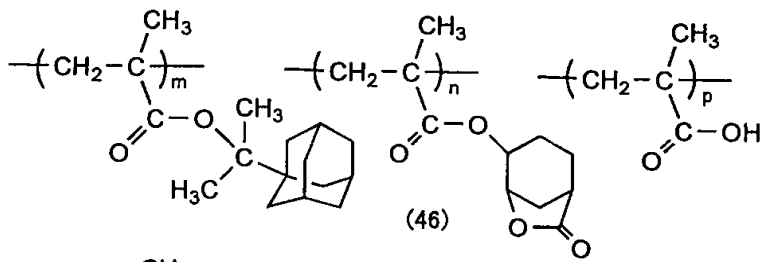
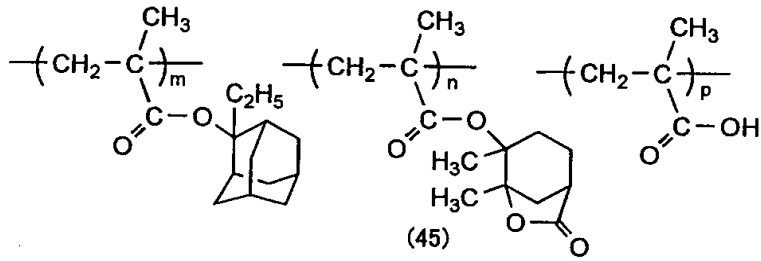
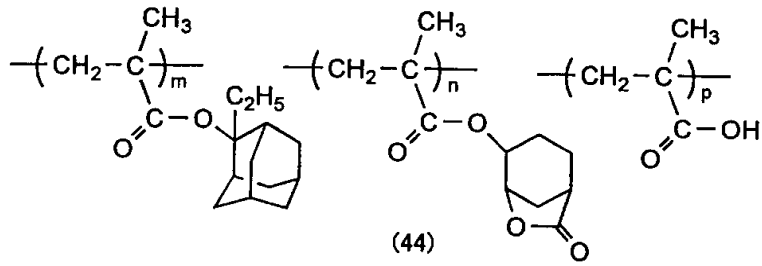


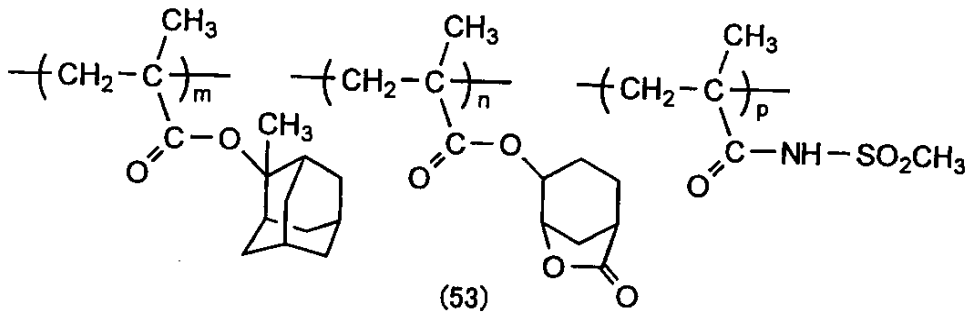
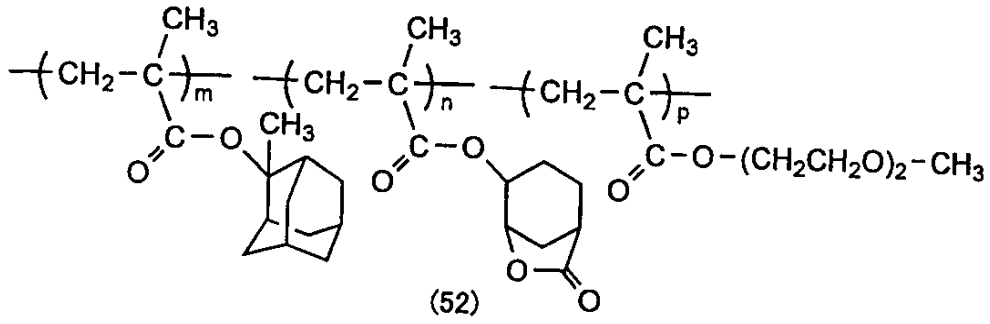




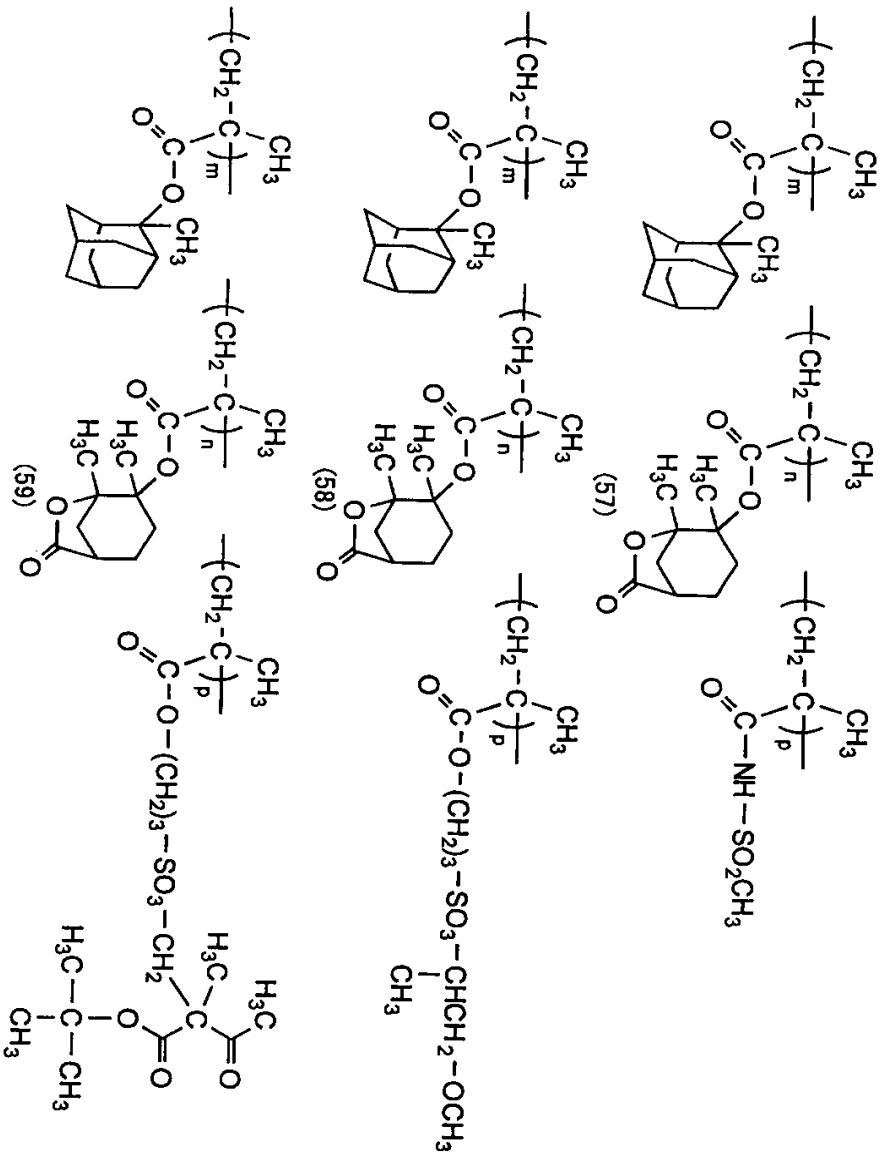


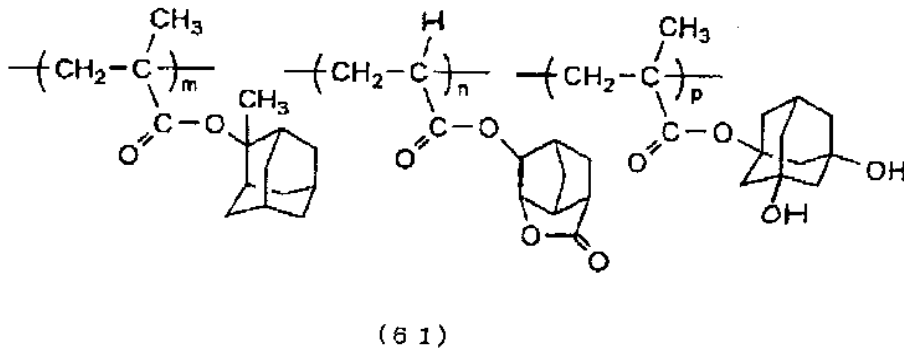
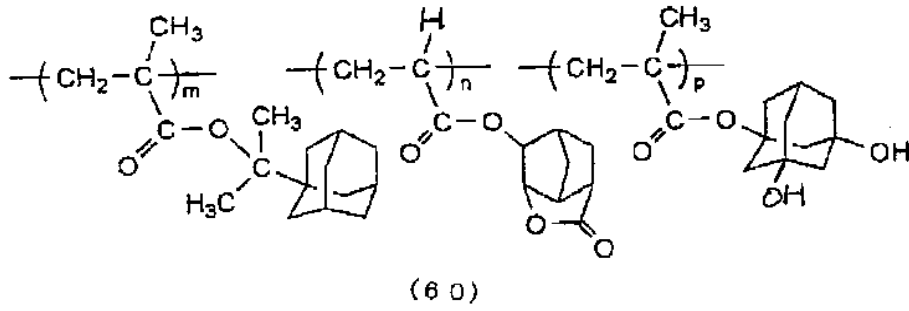






<278>



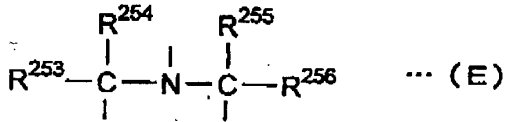
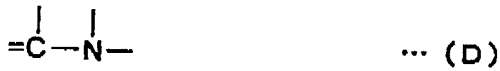
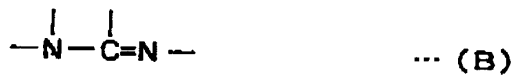


- <281>
- <282> 상기 일반식 중, m, n, p, n1, n2 및 n3은 각각 각 반복수의 몰비를 나타낸다. 일반식(I-1), (I-2), (I-3) 또는 (I-4)로 표시되는 기를 보유하는 반복단위의 몰비는 n으로 나타내고, 2종 이상의 반복단위를 조합한 경우의 그 몰비는 n1, n2 등으로 나타내었다. 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)로 표시되는 지환식 탄화수소 구조를 보유하는 기를 함유하는 반복단위는 m으로 나타낸다. 일반식(III-a), (III-b), (III-c) 또는 (III-d)로 표시되는 반복단위는 p로 표시한다.
- <283> 일반식(III-a), (III-b), (III-c) 또는 (III-d)로 표시되는 반복단위를 함유하는 경우, m/n/p는 (25-70)/(25-65)/(3-40)이고, 일반식(III-a), (III-b), (III-c) 또는 (III-d)로 표시되는 반복단위를 함유하지 않는 경우, m/n은 (30-70)/(70-30)이다. 공중합체는 블록 공중합체이어도 좋고, 또는 랜덤 공중합체이어도 좋고, 규칙적 구조 또는 불규칙적 구조이어도 좋다.
- <284> 본 발명에 따른 포지티브 포토레지스트 조성물에 있어서, 전체 조성물 중 (B)수지의 비율은 전체 레지스트의 고형분에 대해서 40~99.99중량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50~99.97중량%이다.
- <285> 본 발명에 따른 포지티브 포토레지스트 조성물은 필요에 따라 산분해성 용액억제화합물, 염료, 가소제, 계면활성제, 광증감제, 유기염기성 화합물 및 현상액에서의 용해성을 촉진시키는 화합물 등을 더 함유할 수 있다.
- <286> 본 발명에 따른 포지티브 포토레지스트 조성물은 노광후 가열 및 현상처리까지의 경시에서의 감도 및 현상도의 변동을 억제할 목적으로 (C)산화산 억제제를 함유하는 것이 바람직하다. (C)산화산 억제제로는 유기염기성 화합물이 바람직하다. 유기염기성 화합물로는 하기 일반식으로 표시되는 질소함유 염기성 화합물을 열거할 수 있다.



- <287>
- <288> 식중, R²⁵⁰, R²⁵¹ 및 R²⁵²은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 아미노알킬기, 탄소수 1~12의 히드록시알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시알콕시알킬기, 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 미치환의 아릴기를 나타내고, 이들은 치환기를 더 보유하고 있어도 좋다.

<289> R²⁵¹과 R²⁵²가 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.



<290>

<291> 식중, R²⁵³, R²⁵⁴, R²⁵⁵ 및 R²⁵⁶은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1-6의 알킬기를 나타낸다.

<292> 더욱 바람직한 유기염기성 화합물은 1분자 내에 화학적 환경이 다른 질소원자를 2개 이상 보유하는 질소함유 유기염기성 화합물이고, 특히 바람직한 화합물은 치환 또는 미치환의 아미노기와 질소원자 함유 환구조 모두를 함유하는 화합물, 또는 알킬아미노기를 보유하는 화합물이다. 이러한 화합물의 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 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, 및 치환 또는 미치환의 아미노알킬몰포린 등을 열거할 수 있다. 바람직한 치환기로는 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아틸기, 아틸옥시기, 니트로기, 히드록시기 및 시아노기가 열거된다.

<293> 질소함유 염기성 화합물의 바람직한 구체예로는, 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-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, 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, 메톡시에톡시에틸아민, N-메틸몰포린, N-에틸몰포린, N-히드록시에틸몰포린, N-벤질몰포린, 시클로헥실몰포리노에틸티오우레아(CHMETU) 등의 3차 몰포린 유도체, 및 일본특허공개 평11-52575호 공보에 기재된 힌더드 아민류(예컨대, 상기 공보[0005]에 기재된 것) 등을 열거할 수 있지만, 본 발명이 이들 화합물에 한정되는 것은 아니다.

<294> 특히 바람직한 구체예로는 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라민, 4,4-디메틸이미다졸린, 피롤류, 피라졸류, 이미다졸류, 피리다진류, 피리미딘류, CHMETU 등의 3차 몰포린류, 및 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등의 힌더드 아민류 등을 열거할 수 있다.

<295> 이 중에서도, 특히 바람직한 화합물은 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, 및 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등이다.

<296> 상기 질소함유 염기성 화합물은 단독으로 사용하거나, 또는 2개 이상 조합시하여 사용된다. 질소함유 염기성 화합물의 첨가량은 감광성 수지 조성물의 전체 조성물 중의 고형분에 대하여, 일반적으로 0.001~10중량%이고, 바람직하게는 0.01~5중량%이다. 0.001중량% 미만에서는 상기 질소함유 염기성 화합물의 첨가효과를 얻을 수 없다.

반면, 10중량%를 초과하면, 감도의 저하 및 비노광부의 현상성이 악화되기 쉽다.

- <297> 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물은 (D)불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 함유해도 좋다.
- <298> 본 발명에 따른 포지티브 포토레지스트 조성물은 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 불소원자와 실리콘원자 모두를 함유하는 계면활성제 중 어느 하나 또는 2종 이상을 함유할 수 있다.
- <299> 이들 계면활성제로는, 예컨대 일본특허공개 소62-36663호, 특허공개 소61-226746호, 특허공개 소61-226745호, 특허공개 소62-170950호, 특허공개 소63-34540호, 특허공개 평7-230165호, 특허공개 평8-62834호, 특허공개 평9-54432호, 특허공개 평9-5988호에 기재된 계면활성제를 열거할 수 있다. 또한, 하기 시판된 계면활성제도 사용할 수 있다.
- <300> 본 발명에 사용될 수 있는 시판된 계면활성제로는, 예컨대 에프톱 EF301 및 EF303(신아키다카세이(주) 제), 플로라드 FC430 및 FC431(스미토모 쓰리엠(주) 제), 메가팩 F171, F173, F176, F189 및 R08(다이니폰 잉크(주) 제), 서프론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 및 SC106(아사히글라스(주) 제), 및 트로이졸 S-366(트로이케미컬(주) 제품) 등의 불소계 계면활성제 및 실리콘계 계면활성제를 열거할 수 있다. 또한, 폴리실록산폴리머 KP-341(신에츠 케미컬(주) 제품)도 실리콘계 계면활성제로서 사용할 수 있다.
- <301> 이 계면활성제의 배합량은 조성물 중의 고형분에 대해서, 통상 0.001~2중량%, 바람직하게는 0.01~1중량%이다. 계면활성제는 단독으로 사용하여도 좋고, 또는 2종 이상 조합하여 사용하여도 좋다.
- <302> 본 발명에 사용될 수 있는 다른 계면활성제의 구체예로는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류(예컨대, 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르 및 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등), 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르류(예컨대, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀에테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페놀에테르 등), 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체류, 소르비탄 지방산 에스테르류(예컨대, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리올레이트 및 소르비탄 트리스테아레이트 등), 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류(예컨대, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트 등) 등의 비이온계 계면활성제를 열거할 수 있다.
- <303> 이들 다른 계면활성제의 배합량은 본 발명의 조성물 중의 고형분 100중량부당, 통상 2중량부 이하, 바람직하게는 1중량부 이하이다.
- <304> 본 발명에 따른 포지티브 포토레지스트 조성물의 각 성분을 용제에 용해시켜, 도포액을 조제하여 지지체 상에 도포한다. 본 발명에 바람직하게 사용되는 용제로는 에틸렌디클로라이드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-헥타논, γ -부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 톨루엔, 에틸아세테이트, 메틸라테이트, 에틸라테이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 메틸피루베이트, 에틸피루베이트, 프로필피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드, N-메틸피롤리돈, 및 테트라히드로푸란 등을 열거할 수 있다. 이들 용제는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2개 이상 조합하여 사용해도 좋다.
- <305> 상기 용매 중에서도, 바람직한 용제는 2-헥타논, γ -부티로락톤, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 메틸라테이트, 에틸라테이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, N-메틸피롤리돈 및 테트라히드로푸란이다.
- <306> 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포하여 박막을 형성한다. 이 박막의 두께는 0.2~1.2 μ m가 바람직하다. 본 발명에 있어서는 필요에 따라 시판된 무기 또는 유기 반사방지막을 사용할 수 있다.
- <307> 반사방지막으로는 티탄, 이산화티탄, 질화티탄, 산화크롬, 탄소 및 α -실리콘 등의 무기막형과, 흡광제 및 중합체 재료로 이루어진 유기막형을 사용할 수 있다. 전자는 진공증착장치, CVD 장치 또는 스퍼터링 장치 등의 성막 설비를 필요로 한다. 유기 반사방지막으로는, 예컨대 일본특허공개 평7--69611호에 기재된 디페닐아민 유도체와 포름알데히드 변성 멜라민 수지의 축합체, 알칼리 가용성 수지 및 흡광제의 축합체, 미국특허 제 5,294,680호에 기재된 무수 말레인산 공중합체와 디아민형 흡광제를 함유하는 반응성생성물, 일본특허공개 평6-118631호에 기재된 수지 바인더와 메틸올멜라민계 가교제를 함유하는 반사방지막, 일본특허공개 평6-118656호에 기재된 카르복

실산기, 에폭시기 및 흡광기를 동일 분자내에 보유하는 아크릴 수지형 반사방지막, 일본특허공개 평8-87115호에 기재된 메틸올멜라민과 벤조페논계 흡광제로 이루어진 반사방지막, 및 일본특허공개 평8-179509호에 기재된 폴리비닐알콜 수지와 저분자 흡광제를 함유하는 반사방지막을 열거할 수 있다.

<308> 또한, 유기 반사방지막으로는 Brewer Science사 제품의 DUV-30 시리즈 및 DUV-40 시리즈, 및 Shiplay사 제품의 AC-2 및 AC-3를 사용할 수 있다.

<309> 상기 레지스트 도포액을 정밀 집적회로 소자의 제조에 사용되는 기관(예:실리콘/이산화실리콘 피복)(또는 필요에 따라 상기 반사방지막이 형성된 기관) 상에, 스피너 또는 코터 등의 적당한 도포방법으로 도포한 후, 도포막을 소정의 마스크를 통해 노광하고, 베이킹하고 현상함으로써, 양호한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 노광광으로는 150~250nm의 파장의 빛이 바람직하다. 구체적으로는, KrF 엑시머레이저(248nm), ArF 엑시머레이저(193nm), F₂ 엑시머레이저(157nm), X선, 전자빔등을 열거할 수 있다.

<310> 현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 1차 아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 2차 아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 3차 아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류, 및 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드 등의 제4급 암모늄염, 및 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 유기알칼리류 등의 알칼리성을 사용할 수 있다.

<311> 또한, 상기 알칼리성 수용액에 알콜 및 계면활성제를 적당량 더 첨가할 수 있다.

<312> **실시예**

<313> 이하, 본 발명을 실시예에 의해서 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 내용이 이들에 한정되는 것은 아니다.

<314> **합성예 1.**

<315> 본 발명의 수지에(1)의 합성

<316> 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트와 6-엔도-히드록시비시클로[2.2.1]헵탄-2-엔도-카르복실산-γ-락톤의 5-엑소-메타크릴레이트를 몰비 50/50의 비율로 반응용기에 넣고, N,N-디메틸아세트아미드/테트라히드로푸란 5/5 혼합물에 용해시켜, 고형분 농도 20%의 용액 100mL를 조제하였다.

<317> 상기 6-엔도-히드록시비시클로[2.2.1]헵탄-2-엔도-카르복실산-γ-락톤의 5-엑소-메타크릴레이트는, 6-엔도-히드록시비시클로[2.2.1]헵탄-2-엔도-카르복실산을 아세트시-락톤화한 후, 알칼리를 사용하여 아세트시기를 히드록시기로 가수분해한 다음, 메타크릴산클로리드로 에스테르화하여 합성한 것을 사용하였다(J. Chem. Soc., 227 (1959), Tetrahedron, 21, 1501 (1965)에 기재된 방법에 따름).

<318> 상기 용액에 V-65(와코퓨어 케미컬 (주) 제품)를 3몰% 가하고, 이 용액을 질소분위기하, 3시간에 걸쳐서 60℃로 가열한 N,N-디메틸아세트아미드 10mL에 적하하였다. 첨가종료후, 이 반응액을 3시간 가열하고, 재차 V-65를 1몰% 더 첨가하고, 3시간 교반시켰다. 반응종료후, 이 반응액을 실온까지 냉각한 후, 증류수 3L에서 결정화하고, 석출된 백색 분체를 회수하였다. C¹³ NMR에 의해 분석된 폴리머조성은 51/49였다. GPC측정에 의해 구해진 표준 폴리스티렌 환산의 중량평균분자량은 7,200이었다.

<319> **합성예 2~14**

<320> 본 발명의 수지의 합성

<321> 합성예 1과 동일한 방법으로 수지를 제조하였다. 이하 표1에 각 수지의 조성비 및 분자량을 나타내었다.

표 1

합성예	본 발명의 수지 [수지 No.]	조성비 [몰비] m/n 또는 m/n/p	분자량
2	(5)	52/48	8,400
3	(6)	50/50	10,200
4	(8)	52/48	8,500
5	(17)	49/51	7,600
6	(20)	49/31/20	12,500
7	(22)	40/30/30	11,000
8	(23)	40/30/30	10,500
9	(28)	51/28/21	9,700
10	(38)	47/45/8	8,900
11	(45)	46/44/10	9,300
12	(54)	50/43/7	7,100
13	(60)	30/20/50	11,000
14	(61)	40/20/40	10,000

<322>

실시예 1~20 및 비교예 1 및 2

<323>

포지티브 포토레지스트 조성물의 조제 및 평가

<324>

상기 합성예에서 제조한 각각의 수지와 표2에 나타낸 각각의 성분을 고형분 함량 14중량%로 표2에 나타낸 용제로 용해시키고, 그 용액을 구멍지름 0.1 μ m의 마이크로 필터를 통해 여과시켜, 실시예 1~20 및 비교예 1 및 2의 포지티브 수지를 제조하였다.

<325>

사용된 성분을 표2에 나타낸다.

<326>

표 2

실시에	산발생제 [A1] [g]	산발생제 [A2] g	수지 [10g]	염기 [10g]	계면활성제 [0.02g]	용제
실시에 1	I-1 (0.1)	A2-1-14 (0.2)	(1)	B1 (0.05)	W-1	PGMEA
실시에 2	I-8 (0.2)	A2-1-17 (0.1)	(5)	B2 (0.02)	W-4	PGMEA
실시에 3	I-1 (0.1)	A2-1-18 (0.3)	(6)	B3 (0.04)	W-2	PGMEA
실시에 4	I-12 (0.2)	A2-1-14 (0.2)	(8)	B4 (0.005)	W-1	PGMEA
실시에 5	I-5 (0.15)	A2-1-17 (0.1)	(17)	B5 (0.01)	W-4	PGMEA
실시에 6	I-11 (0.2)	A2-1-18 (0.1)	(20)	B1 (0.05)	W-1	PGMEA/PGME (8/2)
실시에 7	III-1 (0.3)	A2-2-3 (0.3)	(28)	B2 (0.02)	W-2	CH
실시에 8	III-2 (0.1)	A2-2-3 (0.2)	(38)	B3 (0.04)	W-3	BL
실시에 9	III-3 (0.2)	A2-2-5 (0.1)	(45)	B4 (0.005)	W-1	PGMEA/BL (9/1)
실시에 10	III-11 (0.5)	A2-2-3 (0.1)	(54)	B6 (0.01)	W-4	PGMEA
실시에 11	III-18 (0.3)	A2-1-14 (0.1) A2-2-3 (0.1)	(23)	B1 (0.01)	W-2	PGMEA/PGME (8/2)
실시에 12	II-8 (1)	A2-1-14 (0.1) A2-2-3 (0.1)	(22)	B2 (0.02)	W-1	PGMEA/PGME (8/2)
실시에 13	I-1 (0.1) II-11 (0.3)	A2-1-17 (0.2)	(23)	B1 (0.05)	W-4	PGMEA
실시에 14	I-8 (0.2) II-12 (0.1)	A2-1-17 (0.3)	(22)	B2 (0.02)	W-3	PGMEA
실시에 15	I-1 (0.1) II-17 (0.2)	A2-1-18 (0.4)	(20)	B3 (0.04)	W-1	PGMEA
실시에 16	III-1 (0.3) II-12 (0.5)	A2-2-3 (0.3)	(23)	B4 (0.005)	W-4	PGMEA
실시에 17	III-3 (0.2) II-19 (0.2)	A2-2-3 (0.2)	(22)	B5 (0.01)	W-2	PGMEA
실시에 18	I-11 (0.15) II-10 (0.5) III-1 (0.3)	A2-2-5 (0.1)	(20)	B1 (0.03)	W-1	PGMEA
실시에 19	I-2 (0.4)	A2-2-3 (0.3)	(60)	B1 (0.01)	W-1	PGMEA/PGME (6/4)
실시에 20	I-2 (0.3) III-1 (0.2)	A2-2-3 (0.3)	(61)	B1 (0.01)	W-1	PGMEA/PGME (6/4)
비교예 1	I-1 (0.1)	없음	(1)	B1 (0.05)	W-1	PGMEA
비교예 2	없음	A2-2-3 (0.2)	(1)	B1 (0.05)	W-1	PGMEA

<327>

<328>

표2에 있어서의 약호는 다음과 같다.

<329>

산 환산 억제제

<330>

B1: DBN: 1,5-디아자비스클로[4.3.0]노나-5-엔

<331>

B2: TPI: 2,4,5-트리페닐이미다졸

<332>

B3: DCMA: 디시클로헥실메틸아민

<333>

B4: 2,6-디이소프로필아닐린

<334>

B5: TPSA: 트리페닐술포늄 아세테이트

<335>

B6: 트리메톡시에톡시에틸아민

<336>

계면활성제

<337>

W-1: 메가팩 F176(다이니폰 잉크 (주) 제품, 불소계)

- <338> W-2: 메가팩 R08(다이니폰잉크(주) 제품, 불소계 및 실리콘계)
- <339> W-3: 폴리실록산 폴리머 KR-341(신에츠 케미컬(주) 제품)
- <340> W-4: 트로이졸 S-366(트로이케미컬(주) 제품)
- <341> 용제
- <342> PGMEA: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트
- <343> PGME: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르
- <344> CH: 시클로헥사논
- <345> BL: γ -부티로락톤
- <346> [평가시험]
- <347> 조제한 포지티브 포토레지스트 용액을 스핀코터를 이용하여 실리콘웨이퍼상에 도포하였다. 도포된 샘플을 130℃에서 90초간 건조시켜, 두께 약 0.4 μ m의 포지티브 포토레지스트막을 제조하였다. 각각의 레지스트를 ArF스텝퍼를 사용하여 ArF엑시머레이저(파장 193nm, NA 0.6, ISI사 제품)로 노광을 실시하고, 120℃에서 90초간 가열처리한 후, 2.38중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액으로 현상, 증류수로 린스하여, 레지스트 패턴 프로파일을 얻었다.
- <348> 이렇게 하여 얻어진 실리콘웨이퍼의 레지스트 패턴을 주사형 전자현미경으로 관찰하고, 하기와 같이 평가하였다.
- <349> 감도
- <350> 감도는 0.15 μ m의 라인 앤드 스페이스 패턴을 재현하는 최소 노광량으로 평가하였다.
- <351> 해상력
- <352> 해상력은 최소 노광량으로 0.15 μ m의 라인 앤드 스페이스 패턴을 재현할 수 있는 한계 해상력으로 평가하였다.
- <353> 현상결함
- <354> 감광성 조성물을 스핀코터로 hexamethyldisilazane으로 처리를 한 실리콘기판상에 균일하게 도포하고, 이 기판을 120℃에서 90초간 핫플레이트상에서 가열하여, 두께 0.50 μ m의 레지스트 막을 얻었다. 이 레지스트 막을 마스크를 통하여 ArF 엑시머레이저광으로 노광을 실시하고, 노광직후 110℃에서 90초간 핫플레이트에서 가열하였다. 또한 이 레지스트를 2.38중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액으로 23℃에서 60초간 현상하고, 30초간 순수 린스한 후, 건조시켰다.
- <355> 이렇게 하여 얻어진 콘택트홀 패턴이 형성된 샘플을 KLA2112(KLA 텐콜(주) 제품)을 사용하여 현상결함수를 측정하였다(Threshold 12, pixel size 0.39).
- <356> 사이드 로브 내성
- <357> 사이드 로브의 평가는 하프톤 위상시프트 마스크를 통하여 0.22 μ m의 패턴을 0.20 μ m로 해상하고, 0.18 μ m의 패턴위를 관찰하였다. 다음과 같은 기준으로 평가하였다.
- <358> O: 사이드 로브가 전혀 관찰되지 않음.
- <359> _ : 사이드 로브가 약간 관찰됨.
- <360> X: 사이드 로브가 명백히 관찰됨.
- <361> 이하에 평가시험 결과를 표3에 나타낸다.

표 3

실시에	감도 (mj/cm ²)	해상력 (μm)	현상결함	하프톤 노광적성
실시에 1	13	0.115	8	○
실시에 2	14	0.115	7	○
실시에 3	12	0.120	8	○
실시에 4	11	0.115	6	○
실시에 5	14	0.120	8	○
실시에 6	13	0.120	7	○
실시에 7	14	0.120	8	○
실시에 8	13	0.115	7	○
실시에 9	14	0.115	7	○
실시에 10	15	0.115	7	○
실시에 11	16	0.115	8	○
실시에 12	14	0.120	9	○
실시에 13	13	0.115	7	○
실시에 14	14	0.120	7	○
실시에 15	15	0.115	8	○
실시에 16	14	0.120	7	○
실시에 17	14	0.115	8	○
실시에 18	13	0.115	7	○
실시에 19	13	0.115	5	○
실시에 20	14	0.115	6	○
비교예 1	17	0.125	39	×
비교예 2	38	0.135	37	×

<362>

<363>

표3의 결과로부터 명백해지듯이, 본 발명에 의한 포지티브 포토레지스트 조성물은 모두 만족스러운 수준에 있었다. 즉, 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물은 ArF 엑시머레이저 노광을 포함한 원자외선을 사용한 리소그래피에 적합하였다.

발명의 효과

<364>

본 발명은 원자외선 노광, 특히 ArF 엑시머레이저 노광에 적합하고, 감도 및 해상력이 우수하고, 현상결함이 개선되고, 또한 하프톤 노광적성도 우수한 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공할 수 있다.

<365>

상기하였듯이, 각기 우선권을 가지며 주장되어진 각각의 외국 특허의 잇점을 본 출원에서는 병합하여 참조하였다.

<366>

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.