



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년08월13일
(11) 등록번호 10-0851842
(24) 등록일자 2008년08월06일

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2001-0053138
(22) 출원일자 2001년08월31일
심사청구일자 2006년08월29일
(65) 공개번호 10-2002-0018584
(43) 공개일자 2002년03월08일

(30) 우선권주장
JP-P-2000-00263815 2000년08월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

EP0634696 A1
JP7140653A
JP5341522A

전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자

후지필름 가부시키가이샤

일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2쵸메 26방 3
0고

(72) 발명자

우에니시가즈야

일본국시주오카켄하이바라군요시다조오카와시리40
00후지샤신필름가부시기가이샤나이

(74) 대리인

하상구, 하영옥

심사관 : 오현식

(54) 네거티브 레지스트 조성물 및 이를 사용한 패턴 형성 방법

(57) 요 약

본 발명의 목적은, 전자선 또는 X선을 사용할 경우에 감도와 해상도, 레지스트 패턴, 현상결함, 도포성 및 용매 용해성의 모든 특성을 만족하는 전자선 또는 X선용 네거티브 화학증폭계 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 네거티브 화학증폭계 레지스트 조성물은, (A)알칼리 가용성 수지, (B)방사선의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물, (C)산의 작용에 의해 가교될 수 있는 가교체, 및 (D)하기 A군에서 선택되는 1종 이상의 용매와 하기 B군 또는 C군에서 선택되는 1종 이상의 용매를 함유하는 혼합용매를 함유하는 것을 특징으로 한다:

A군: 프로필렌글리콜모노알킬에테르카르복실레이트

B군: 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 유산알킬, 초산에스테르, 쇄상케톤 및 알킬알콕시프로페오네이트

C군: γ-부티로락톤, 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

(A) 알칼리 가용성 수지, (B) 방사선을 조사할 경우에 산을 발생할 수 있는 화합물, (C) 산의 작용에 의해 가교될 수 있는 가교체, 및 (D) 하기 A군에서 선택되는 1종 이상의 용매, 하기 B군에서 선택되는 1종 이상의 용매 및 하기 C군에서 선택되는 1종 이상의 용매를 포함하는 혼합용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 및 X선 중 어느 하나로 조사되는 네거티브 레지스트 조성물:

A군: 프로필렌글리콜모노알킬에테르카르복실레이트

B군: 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 유산알킬, 초산에스테르, 쇄상케톤 및 알킬알콕시프로피오네이트

C군: γ-부티로락톤, 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

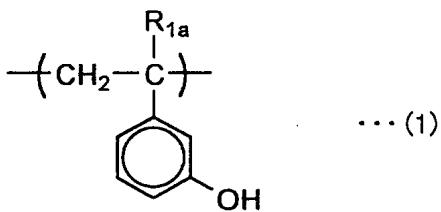
삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

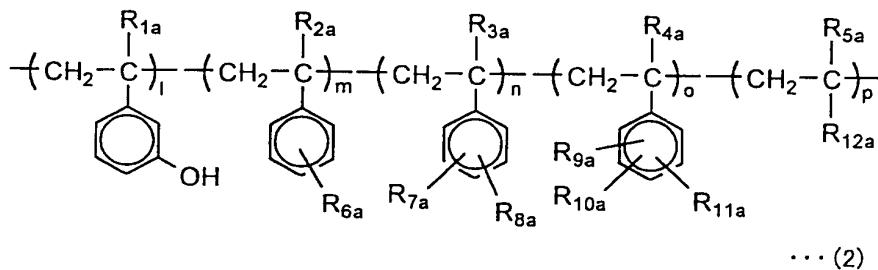
제2항에 있어서, 상기 (A) 수지는 하기 식(1)로 표시되는 구조단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 네거티브 레지스트 조성물:



(식(1)중, R_{1a}는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

청구항 12

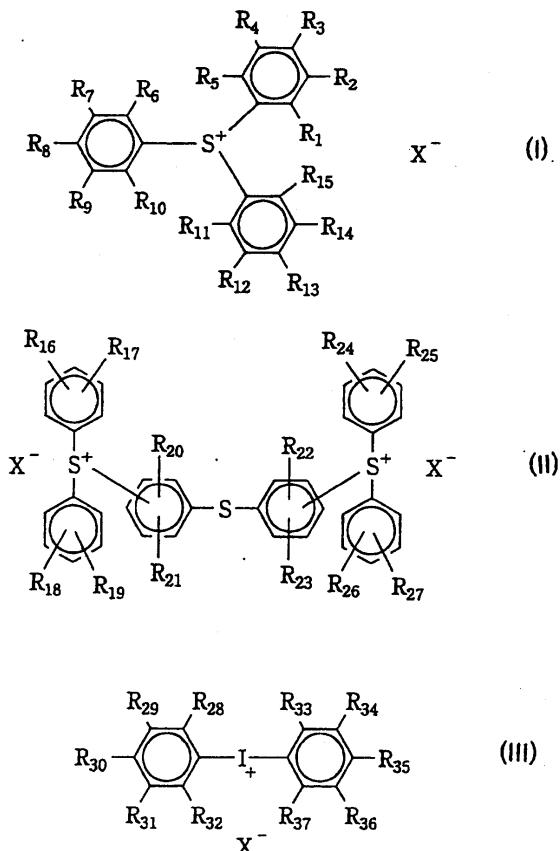
제2항에 있어서, 상기 (A)수지는 하기 식(2)로 표시되는 수지인 것을 특징으로 하는 네거티브 레지스트 조성물:



(식(2)중, R_{1a}~R_{5a}는 각각 개별적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R_{6a}~R_{11a}는 각각 개별적으로 수소원자, 탄소수 1~4개의 알킬기, 탄소수 1~4개의 알콕시기, 히드록시기 또는 -C(=O)O-R_{14a}(R_{14a}는 수소원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타냄)를 나타낸다. R_{12a}는 -COOR_{15a}(R_{15a}는 수소원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타냄)를 나타낸다. 0 < l ≤ 100, 0 ≤ m < 100, 0 ≤ n < 100, 0 ≤ o < 100, 0 ≤ p < 100 및 l + m + n + o + p = 100이다.)

청구항 13

제2항에 있어서, 상기 (B)화합물은 식(I)~(III)로 표시되는 1개 이상의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 네거티브 레지스트 조성물:



(식(I)~(III)에서, R₁~R₃₇은 각각 개별적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 히드록시기, 할로겐원자, 또는 -S-R₃₈로 표시되는 기를 나타낸다. R₃₈은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. R₁~R₁₅에서 선택되는 2개 이상의 기는 서로 말단에서 직접적으로 결합하거나, 또는 산소, 황 및 질소로부터 선택되는 원자에 의해 간접적으로 결합하여, 고리구조를 형성하여도 좋다. R₁₆~R₂₇에서 선택되는 2개 이상의 기는 서로 말단에서 직접적으로 결합하거나, 또는 산소, 황 및 질소로부터 선택되는 원자에 의해 간접적으로 결합하여, 고리구조를 형성하여도 좋다. R₂₈~R₃₇에서 선택되는 2개 이상의 기는 서로 말단에서 직접적으로 결합하거나, 또는 산소, 황 및 질소로부터 선택되는 원자에 의해 간접적으로 결합하여, 고리구조를 형성하여도 좋다. X⁻는 벤젠솔폰산, 나프탈렌솔폰산 및 안트라센솔폰산으로부터 선택되는 산의 음이온을 나타내고, 이들은 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 술포닐기, 술포닐옥시기, 술포닐아미노기, 아릴기, 아랄킬기 및 알콕시카르보닐기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 유기기를 보유한다.)

청구항 14

제2항에 있어서, 상기 (C)가교체는 분자내에 벤젠환 원자단을 3~5개 포함하고, 분자량은 1200 이하이며, 상기 3~5 벤젠환 원자단내에 히드록시메틸 및 알콕시메틸기로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 치환기를 보유하는 폐놀유도체인 것을 특징으로 하는 네거티브 레지스트 조성물.

청구항 15

제2항에 있어서, 유기염기성 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 네거티브 레지스트 조성물.

청구항 16

제2항에 있어서, 불소원자와 실리콘원자 중 하나 이상을 함유하는 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 네거티브 레지스트 조성물.

청구항 17

제2항에 있어서, 상기 (A)수지의 분자량분포(Mw/Mn)는 1.0~1.4인 것을 특징으로 하는 네거티브 레지스트

조성물.

청구항 18

제2항에 있어서, 상기 (A)수지의 중량평균 분자량(M_w)은 2000~9000인 것을 특징으로 하는 네거티브 레지스트 조성물.

청구항 19

삭제

청구항 20

제2항에 기재된 네거티브 레지스트 조성물을 기판위에 도포하여 레지스트막을 형성하는 단계, 전자선 및 X선중 어느 하나를 상기 레지스트막에 조사하는 단계, 및 상기 레지스트막을 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성 방법.

청구항 21

(A)알칼리 가용성 수지, (B)방사선을 조사할 경우에 산을 발생할 수 있는 화합물, (C)산의 작용에 의해 가교될 수 있는 가교제, 및 (D)하기 A군에서 선택되는 1종 이상의 용매와 하기 C군에서 선택되는 1종 이상의 용매를 함유하는 혼합용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 및 X선 중 어느 하나로 조사되는 네거티브 레지스트 조성물:

A군: 프로필렌글리콜모노알킬에테르카르복실레이트

C군: γ-부티로락톤, 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트

청구항 22

제21항에 기재된 네거티브 레지스트 조성물을 기판위에 도포하여 레지스트막을 형성하는 단계, 전자선 및 X선중 어느 하나를 상기 레지스트막에 조사하는 단계, 및 상기 레지스트막을 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은, 예를 들어 VLSI(대용량 집적회로) 및 마이크로칩을 제조하기 위한 울트라마이크로리소그래피 공정 및 기타 포토패브리케이션 공정에 바람직하게 사용되는 네거티브 레지스트 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 X선, 전자선 등을 사용하여 고정밀 패턴을 형성할 수 있는 네거티브 레지스트 조성물에 관한 것이다. 특히 전자선 등의 고에너지선을 사용하는 반도체소자의 미세가공에 바람직하게 사용되는 네거티브 레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <2> 집적회로의 집적도가 해를 거듭할수록 향상되고 있다. VLSI와 같은 반도체 기판의 제조시에, 초미세 패턴을 1/2 미크론 이하의 선폭을 갖도록 가공하는 것이 요구되고 있다. 그 요구를 만족시키기 위해서, 포토리소그래피에 사용되는 노광장치의 사용과는 보다 단파장화하여, 현재에는 원자외광 및 액시머레이저광(Xe Cl, KrF, ArF 등)의 사용도 검토되고 있다. 또한, 전자선이나 X선을 사용하여 보다 미세한 패턴형성이 검토되는 단계에 이르고 있다.
- <3> 특히, 차세대 또는 그 다음세대의 패턴형성기술로 사용할 수 있을 것으로 예상되고 있는 전자선이나 X선을 사용함으로써, 고해상도의 고감도 직사각형 패턴을 형성하기 위한 네거티브 레지스트의 개발이 요구되고 있다.
- <4> 전자선 리소그래피에서는, 레지스트 재료를 구성하는 원자와 충돌하여 산란을 일으키는 과정에서 가속화된 전자선으로부터 방출된 에너지선에, 레지스트 재료를 노광시킨다. 고가속화된 전자선을 사용함으로써, 직진성이 증가되고, 전자산란의 영향이 감소하여, 고해상도의 직사각형 패턴을 형성할 수 있다. 한편으로는 전자선의 투과

성이 높아져서, 감도가 저하된다. 따라서, 전자선 리소그래피에서는, 감도와 해상성/레지스트 패턴이 상호보완적이다. 그러므로, 이들 인자 둘다를 어떻게든지 양립시키는 것이 과제였다.

<5> 이러한 상황에 대처하기 위해서, 감도 향상을 목적으로 주로 산촉매반응을 이용한 화학증폭계 레지스트가 사용되고 있다. 이러한 네거티브 레지스트로는, 주성분으로 알칼리 가용성 수지, 산발생제 및 산가교제를 함유하는 화학증폭계 조성물이 효과적으로 사용되고 있다.

<6> 화학증폭계 네거티브 레지스트로는 각종 알칼리 가용성 수지가 제안되어 왔다. 예를 들어, 일본국 특허공개 평 8-152717호에는 부분알킬에테르화된 폴리비닐페놀이 개시되어 있고, 일본국 특허공개 평 6-67431호, 동 10-10733호에는 비닐페놀과 스티렌의 공중합체가 개시되어 있고, 일본국 특허 제 2505033호에는 노볼락 수지가 개시되어 있고, 일본국 특허공개 평 7-311463호, 동 8-292559호에는 단분산 폴리비닐페놀이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 알칼리 가용성 수지에서는 전자선 또는 X선의 조사하에서의 감도와 해상도/레지스트 패턴 모두를 양립시킬 수는 없었다.

<7> 또한, 화학증폭계 네거티브 레지스트로는, 각종 산발생제가 제안되어 왔다. 예를 들어, 일본국 특허공개 평 8-3635호 공보에는 유기할로겐 화합물이 개시되어 있고, 일본국 특허공개 평 2-150848호, 동 6-199770호 공보에는 요오드늄염 및 술포늄염이 개시되어 있고, 일본국 특허공개 평 2-52348호, 동 4-367864호, 동 4-367865호 공보에는 Cl, Br을 함유하는 산발생제가 개시되어 있고, 일본국 특허공개 평 4-210960호, 동 4-217249호 공보에는 디아조디술폰, 디아조술폰 화합물이 개시되어 있고, 일본국 특허공개 평 4-226454호 공보에는 트리아진 화합물이 개시되어 있고, 일본국 특허공개 평 3-87746호, 동 4-291259호, 동 6-236024호 공보, 미국특허 5344742호에는 술포네이트 화합물이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 산발생제도 전자선 조사하에서의 감도와 해상도/레지스트 패턴의 상호보완 문제를 해결할 수 없었다.

<8> 가교제로는 메티롤멜라민, 레졸수지, 에폭시화된 노볼락 수지, 요소수지 등이 사용되고 있지만, 이러한 가교제는 열에 대하여 불안정하고, 레지스트액의 형태로 보존하였을 때 보존안정성이 불량하다는 문제점이 있었으며, 또한 전자선 조사하에서 고감도, 고해상도의 직사각형 레지스트 패턴의 요구특성을 만족시킬 수 없었다.

<9> 즉, 감도, 해상도, 레지스트 패턴, 현상결함, 도포성 및 용매용해성 등 각종의 특성을 만족하는 전자선 또는 X선용 네거티브 화학증폭계 레지스트 조성물이 요망되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<10> 따라서, 본 발명의 목적은 전자선 또는 X선을 사용하는 반도체 소자의 미세가공에서 성능향상 및 기술과제를 해결하는 것이며, 또한 전자선 또는 X선을 사용할 경우에 감도와 해상도, 레지스트 패턴, 현상결함, 도포성 및 용매용해성의 특성을 만족시키는 전자선 또는 X선용 네거티브 화학증폭계 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<11> 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 본 발명의 목적이 이하의 특정 조성물을 사용함으로써 달성될 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다. 즉, 본 발명은 이하의 구성이다.

<12> 삭제

<13> 삭제

<14> 삭제

<15> 삭제

<16> 삭제

<17>

삭제

<18>

(1) (A)알칼리 가용성 수지, (B)방사선을 조사할 경우에 산을 발생할 수 있는 화합물, (C)산의 작용에 의해 가교될 수 있는 가교제, 및 (D)하기 A군에서 선택되는 1종 이상의 용매, 하기 B군에서 선택되는 1종 이상의 용매 및 하기 C군에서 선택되는 1종 이상의 용매를 포함하는 혼합용매를 함유하는 전자선 및 X선중 어느 하나로 조사되는 네거티브 레지스트 조성물:

<19>

A군: 프로필렌글리콜모노알킬에테르카르복실레이트

<20>

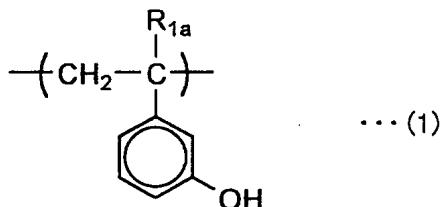
B군: 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 유산알킬, 초산에스테르, 쇄상케톤 및 알킬알콕시프로피오네이트

<21>

C군: γ -부티로락톤, 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트

<22>

(2) 상기 (1)에 있어서, 상기 (A)수지는 하기 식(1)로 표시되는 구조단위를 함유하는 네거티브 레지스트 조성물:

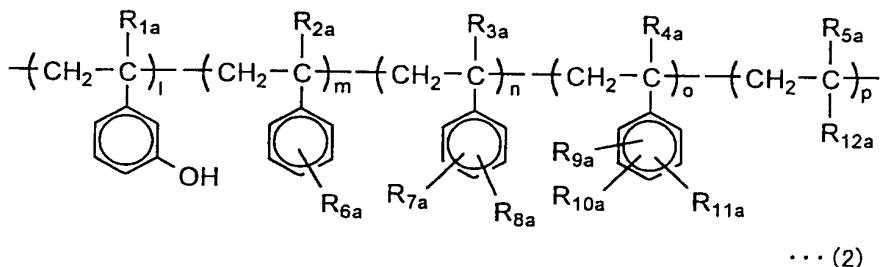


<23>

식(1)중, R_{1a} 는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

<24>

(3) 상기 (1)에 있어서, 상기 (A)수지는 하기 식(2)로 표시되는 수지인 네거티브 레지스트 조성물:

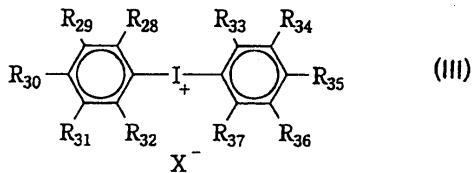
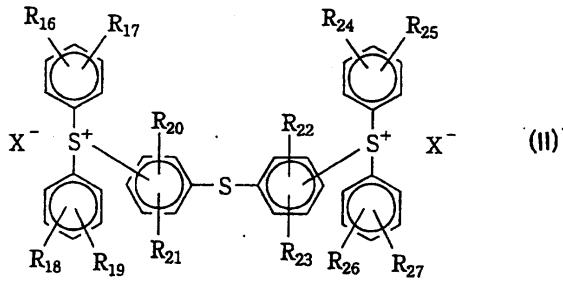
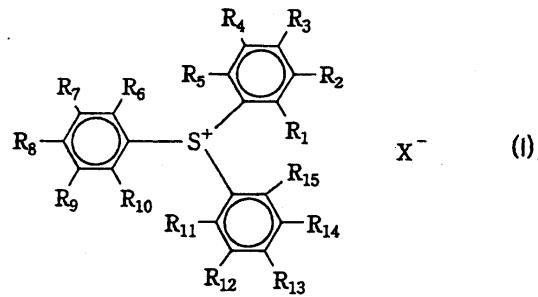


<25>

식(2)중, $R_{1a} \sim R_{5a}$ 는 각각 개별적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. $R_{6a} \sim R_{11a}$ 는 각각 개별적으로 수소원자, 탄소수 1~4개의 알킬기, 탄소수 1~4개의 알콕시기, 히드록시기 또는 $-C(=O)O-R_{14a}$ (R_{14a} 는 수소원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타냄)를 나타낸다. R_{12a} 는 $-COOR_{15a}$ (R_{15a} 는 수소원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타냄)를 나타낸다. $0 < 1 \leq 100$, $0 \leq m < 100$, $0 \leq n < 100$, $0 \leq o < 100$, $0 \leq p < 100$ 및 $1 + m + n + o + p = 100$ 이다.

<26>

(4) 상기 (1)에 있어서, 상기 (B)화합물은 식(I)~(III)로 표시되는 1종 이상의 화합물을 함유하는 네거티브 레지스트 조성물:



<29>

<30> [일반식(I)~(III)에서, R₁~R₃₇은 각각 개별적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 히드록시기, 할로겐원자, 또는 -S-R₃₈로 표시되는 기를 나타낸다. R₃₈은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. R₁~R₁₅에서 선택되는 2개 이상의 기는 서로 말단에서 직접적으로 결합하거나, 또는 산소, 황 및 질소로부터 선택되는 원자를 통하여 간접적으로 결합하여 고리구조를 형성하여도 좋다. R₁₆~R₂₇에서 선택되는 2개 이상의 기는 서로 말단에서 직접적으로 결합하거나, 또는 산소, 황 및 질소로부터 선택되는 원자를 통하여 간접적으로 결합하여 고리구조를 형성하여도 좋으며, R₂₈~R₃₇에서 선택되는 2개 이상의 기는 서로 말단에서 직접적으로 결합하거나, 또는 산소, 황 및 질소로부터 선택되는 원자를 통하여 간접적으로 결합하여 고리구조를 형성하여도 좋다. X⁻는 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산 및 안트라센술폰산으로부터 선택되는 산의 음이온을 나타내고, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 술포닐기, 술포닐옥시기, 술포닐아미노기, 아릴기, 아랄킬기 및 알콕시카르보닐기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 유기기를 보유한다.]

<31> (5) 상기 (1)에 있어서, 상기 (C)가교체는 문자내에 벤젠환 원자단을 3~5개 포함하고, 문자량은 1200 이하이며, 상기 3~5 벤젠환 원자단내에 히드록시메틸 및 알콕시메틸기로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개 이상의 치환기를 보유하는 폐놀유도체인 네거티브 레지스트 조성물.

<32> (6) 상기 (1)에 있어서, 유기염기성 화합물을 더 포함하는 네거티브 레지스트 조성물.

<33> (7) 상기 (1)에 있어서, 불소원자와 실리콘원자 중 적어도 어느 하나를 함유하는 계면활성제를 더 포함하는 네거티브 레지스트 조성물.

<34> (8) 상기 (1)에 있어서, 상기 (A)수지의 문자량분포(Mw/Mn)는 1.0~1.4인 네거티브 레지스트 조성물.

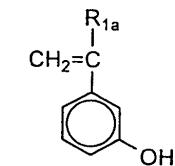
<35> (9) 상기 (1)에 있어서, 상기 (A)수지의 중량평균 문자량(Mw)은 2000~9000인 네거티브 레지스트 조성물.

<36> (10) 상기 (1)에 기재된 네거티브 레지스트 조성물을 기판위에 도포하여 레지스트막을 형성하는 단계, 전자선 및 X선중 어느 하나를 상기 레지스트막에 조사하는 단계, 및 상기 레지스트막을 현상하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법.

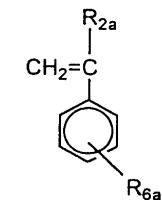
<37> 이하, 본 발명에 사용되는 화합물에 대해서 설명한다.

- <38> [1] 본 발명에 사용되는 알칼리 가용성 수지
- <39> 본 발명에서는, 감방사선성 산발생제 등과 함께 알칼리 가용성 수지를 사용한다. 감방사선성 산발생제와 함께 사용되는 알칼리 가용성 수지는, 물에는 불용이고 알칼리 수용액에는 가용인 수지이다.
- <40> 감방사선성 산발생제와 병용되는 알칼리 가용성 수지로는, 예를 들어 노볼락 수지, 수소화 노볼락수지, 아세톤-피로갈룰수지, 폴리-o-히드록시스티렌, 폴리-m-히드록시스티렌, 폴리-p-히드록시스티렌, 수소화 폴리히드록시스티렌, 할로겐 또는 알킬화된 폴리히드록시스티렌, 히드록시스티렌-N-치환 말레이미드 공중합체, o/p- 및 m/p-히드록시스티렌 공중합체, 폴리히드록시스티렌의 히드록시기에 대한 일부 o-알킬화물(예를 들어, 각각 5~30몰%의 o-메틸화물, o-(1-메톡시)에틸화물, o-(1-에톡시)에틸화물, o-2-테트라하드로파라닐화물, o-(t-부톡시카르보닐)메틸화물 등), 폴리히드록시스티렌의 히드록시기에 대한 일부 o-아실화물(예를 들어, 5~30몰%의 o-아세틸화물, (o-(t-부톡시)카르보닐화물 등), 스티렌-무수말레인산 공중합체, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, α -메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체, 카르복실화된 메타크릴계 수지 및 그것의 유도체를 들 수 있지만, 본 발명이 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.
- <41> 상기 알칼리 가용성 수지 중에서, 노볼락 수지 및 폴리-o-히드록시스티렌, 폴리-m-히드록시스티렌, 폴리-p-히드록시스티렌 및 이들의 공중합체, 알킬화된 폴리히드록시스티렌, 폴리히드록시스티렌의 일부 o-알킬화 또는 o-아실화물, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, 또는 α -메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체가 특히 바람직하다.
- <42> 상기 노볼락 수지는, 하기 소정의 단량체를 주성분으로 하여, 산성 촉매의 존재하, 알데히드와 부가축합시켜서 얻는다.
- <43> 소정의 단량체로는, 페놀, m-크레졸, p-크레졸, o-크레졸 등의 크레졸류, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 2,3-크실레놀 등의 크실레놀류, m-에틸페놀, p-에틸페놀, p-t-부틸페놀, p-옥틸페놀, 2,3,5-트리메틸페놀 등의 알킬페놀류, p-메톡시페놀, m-메톡시페놀, 3,5-디메톡시페놀, 2-메톡시-4-메틸페놀, m-에톡시페놀, p-에톡시페놀, m-프로록시페놀, p-프로록시페놀, m-부톡시페놀, p-부톡시페놀 등의 알콕시페놀류, 2-메틸-4-이소프로필페놀 등의 비스알킬페놀류, m-클로로페놀, p-클로로페놀, o-클로로페놀, 디히드록시비페닐, 비스페놀A, 페닐페놀, 레조르시놀, 나프톨 등의 방향족 히드록시 화합물을 단독이나 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있지만, 본 발명이 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.
- <44> 알데히드류로는 예를 들면 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 벤즈알데히드, 페닐아세트알데히드, α -페닐프로필알데히드, β -페닐프로필알데히드, o-히드록시벤즈알데히드, m-히드록시벤즈알데히드, p-히드록시벤즈알데히드, o-클로로벤즈알데히드, m-클로로벤즈알데히드, p-클로로벤즈알데히드, o-니트로벤즈알데히드, m-니트로벤즈알데히드, p-니트로벤즈알데히드, o-메틸벤즈알데히드, m-메틸벤즈알데히드, p-메틸벤즈알데히드, p-에틸벤즈알데히드, p-n-부틸벤즈알데히드, 푸르풀, 클로로아세트알데히드 및 클로로아세트알데히드 디에틸아세탈과 같은 그것의 아세탈 유도체 등을 사용할 수 있다. 이를 알데히드중에서, 포름알데히드를 사용하는 것이 바람직하다.
- <45> 이를 알데히드류는 단독으로나 2종 이상 조합시켜서 사용해도 좋다. 산성촉매로는 염산, 황산, 포름산, 초산, 옥살산 등을 사용할 수 있다.
- <46> 이렇게 하여 얻어진 노볼락수지의 중량평균 분자량은 1,000~30,000인 것이 바람직하다. 중량평균 분자량이 1,000 미만이면 노광부에서 막감소가 커지고, 중량평균 분자량이 30,000을 초과하면 현상속도가 저하된다. 특히 바람직한 것은 2,000~20,000의 범위이다.
- <47> 또한, 노볼락수지 이외의 상기한 폴리히드록시스티렌, 그 유도체, 및 공중합체의 중량평균 분자량은 2,000 이상, 바람직하게는 2000~30000, 보다 바람직하게는 2000~20000이다.
- <48> 여기에서, "중량평균 분자량"은 젤투과 크로마토그래피의 폴리스티렌 환산치로 정의된다.
- <49> 알칼리 가용성 수지의 알칼리 용해속도(0.261N 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH)에서 23°C에서 측정시)는 20 Å/초 이상인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 것은, 200Å/초 이상인 것이다.
- <50> 본 발명에서 사용되는 알칼리 가용성 수지로 특히 바람직한 알칼리 가용성 수지는, 상기 일반식(1)로 표시되는 구조단위를 함유하는 수지이다. 일반식(1)로 표시되는 구조단위 이외에, 상기 알칼리 가용성 수지는 다른 반복 단위를 함유하여도 좋다. 이와 같은 공중합 성분으로는, 하기 단량체(4)~(7)에 대응하는 반복단위가 바람직하다.

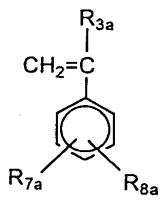
<51> 본 발명에 사용되는 일반식(1)로 표시되는 구조단위를 함유하는 알칼리 가용성 수지는, 하기 단량체(3), 필요에 따라 단량체(4)~(7)를 함께 라디칼 중합하거나 리빙 음이온 중합하여 얻을 수 있다.



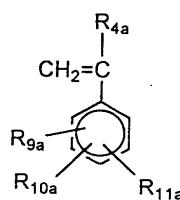
... (3)



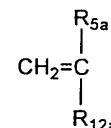
... (4)



... (5)



... (6)



... (7)

<52>

<53> 상기 식에서, R_{1a}~R_{12a}는 상기한 것과 각각 동일한 의미이다.

<54>

상기 단량체중에서 분자내에 히드록시기를 보유하는 단량체를 사용하는 경우는, 미리 히드록시기를 보호하여 두고 중합종료 후에 상기 보호기를 제거하는 것이 바람직하다.

<55>

본 발명에서, 상기 일반식(1)로 표시되는 구조단위의 수지중 함유량은, 본 발명의 효과가 달성될 수 있는 양이라면 얼마라도 좋지만, 보다 상세하게 말하자면 전체 반복단위에 대하여 바람직하게는 30~100몰%이며, 보다 바람직하게는 50~90몰%이다.

<56>

본 발명에서, 상기 알칼리 가용성 수지로는 상기 일반식(2)로 표시되는 수지가 바람직한데, 이것으로 본 발명의 효과가 보다 현저해진다.

<57>

일반식(2)의 R_{1a}~R_{5a}는 각각 수소원자 또는 메틸기이다. R_{6a}~R_{11a}, R_{14a}, R_{15a}로 표시되는 탄소수 1~4개의 알킬기 또는 알콕시기는 직쇄상이어도 또는 분기상이어도 좋다. 상기 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기가 있다. 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로록시기, 이소프로록시기, 부톡시기, 이소부톡시기, t-부톡시기가 있다.

<58>

R_{16a}는 필요에 따라 치환되는 탄소수 1~10개의 분기상 또는 환상 알킬기(구체적으로는, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 시클로헥실기, 시클로헥실에틸기, 페녹시에틸기 등이 있음), 필요에 따라 치환되는 탄소수 6~20개의 아릴기(구체적으로는, 페닐기, 톨릴기, 크릴릴기, 비페닐기, 나프틸기, 할로겐화 페닐기, 니트로페닐기 등이 있음), 또는 필요에 따라 치환되는 탄소수 7~20개의 아랄킬기(구체적으로는, 벤질기, 페네틸기, 페닐프로필기 등이 있음)를 나타낸다.

- <59> 일반식(2)에서, l, m, o, p는 각각 독립적으로, 구조단위의 몰비를 나타내는데, $0 < l \leq 100$ 이고, 바람직하게는 $30 < l \leq 100$ 이며, 보다 바람직하게는 $50 < l \leq 90$ 이다. m, n, o, p에 대해서는, $0 \leq m, n, o, p < 100$ 이지만, 바람직하게는 $20 \leq m, n, o, p < 70$ 이며, 보다 바람직하게는 $30 \leq m, n, o, p < 50$ 이며, $l + m + n + o + p = 100$ 이다.
- <60> 이렇게 하여 얻어진 알칼리 가용성 수지의 중량평균 분자량은 1,000~30,000의 범위인 것이 바람직하다. 중량평균 분자량이 1,000 미만이면 노광부의 현상후 막감소가 크며, 중량평균 분자량이 30,000을 초과하면 현상속도가 저하된다. 특히 바람직한 것은 중량평균 분자량이 2,000~20,000의 범위내에 있는 것이다.
- <61> 감도가 특히 우수해진다는 면에서 특히 바람직한 알칼리 가용성 수지의 중량평균 분자량은 2,000~9,000의 범위이며, 보다 바람직한 것은 2,500~9,000의 범위이며, 더욱 바람직한 것은 3,000~9,000의 범위이다.
- <62> 또한, 알칼리 가용성 수지의 분자량 분포(M_w/M_n)는 1.0~1.5인 것이(즉, 단분산 중합체) 현상찬사가 작아지게 되어 바람직하다. 감도가 특히 우수해진다는 점에서, 특히 바람직한 알칼리 가용성 수지의 분자량 분포(M_w/M_n)는 1.0~1.4이고, 보다 바람직하게는 1.0~1.3이며, 더욱 바람직하게는 1.0~1.2이다.
- <63> 여기에서, "중량평균 분자량"은 젤투과 크로마토그래피의 폴리스티렌 환산치로 정의된다.
- <64> 본 발명에서, 분자량 분포가 1.0~1.4(바람직하게는 1.0~1.3), 보다 바람직하게는 1.0~1.2인 알칼리 가용성 수지는, 공지된 리빙 음이온 중합으로 합성할 수 있으며, 또한 분자량 분별법에 의해서도 얻을 수 있다.
- <65> 리빙 음이온 중합법에 대해서는, 신실험화학 강좌 19(마루젠) 고분자 화학(I) 59~73쪽에 기재되어 있으며, 분자량 분별법에 대해서는 신실험화학 강좌 19(환선) 고분자화학(II) 522~527쪽에 기재되어 있다.
- <66> 알칼리 가용성 수지의 알칼리 용해속도(0.261N 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH)에서 23°C에서 측정시)는 20Å/초 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직한 것은, 200Å/초 이상인 것이다.
- <67> 상기 식(1)로 표시되는 구조단위를 보유하는 알칼리 가용성 수지는, 단독으로 사용하여도 좋다. 또는, 다른 알칼리 가용성 수지와 병용할 수 있다. 식(1)로 표시되는 구조단위를 보유하는 알칼리 가용성 수지 100중량부에 대하여, 다른 알칼리 가용성 수지의 사용량은 최대 100중량부까지 사용할 수 있다. 이하에, 병용할 수 있는 다른 알칼리 가용성 수지를 예시한다.
- <68> 예를 들어, 노볼락 수지, 수소화 노볼락수지, 아세톤-피로갈룰수지, 폴리-o-히드록시스티렌, 폴리-p-히드록시스티렌, 수소화 폴리히드록시스티렌, 할로겐화 또는 알킬화 폴리히드록시스티렌, 히드록시스티렌-N-치환 말레이미드 공중합체, o/p-히드록시스티렌 공중합체, 폴리히드록시스티렌의 히드록시기에 대한 일부 o-알킬화물(예를 들어, 각각 5~30몰%의 o-메틸화물, o-(1-메톡시)에틸화물, o-(1-에톡시)에틸화물, o-2-테트라히드로페라닐화물, o-(t-부톡시카르보닐)메틸화물 등), 폴리히드록시스티렌에 대한 일부 o-아실화물(예를 들어, 각각 5~30몰%의 o-아세틸화물, (o-(t-부톡시)카르보닐화물 등), 스티렌-무수말레인산 공중합체, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, a-메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체, 카르복실화 메타크릴계 수지 및 그것의 유도체를 들 수 있지만, 본 발명이 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.
- <69> 상기 알칼리 가용성 수지의 전체 함량은, 용매를 제외한 레지스트 조성물의 전체 중량을 기준으로, 일반적으로 30~90중량%, 바람직하게는 50~80중량%이다.
- <70> [2] 방사선을 조사할 경우에 산을 발생할 수 있는 화합물(감방사선성 산발생제; 이하, 산발생제라고 함)
- <71> 알칼리 가용성 수지와 함께 산발생제를 사용한다. 알칼리 가용성 수지와 병용하는 산발생제는, 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이면 어떤 화합물도 사용할 수 있다.
- <72> 이와 같은 산발생제로는, 광양이온 중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는 광조사시 산을 발생하는 것으로 공지된 화합물 및 이들의 혼합물을 적당하게 선택하여 사용할 수 있다.
- <73> 예를 들어, 디아조늄염, 요오드늄염, 술포늄염, 셀레노늄염, 아르조늄염 등의 오늄염, 유기 할로겐화합물, 유기 금속/유기 할로겐화물, o-니트로벤질형 보호기를 갖는 산발생제, 이미노술포네이트로 대표되는 광분해되어 술폰산을 발생하는 화합물 및 디술폰화합물을 사용할 수 있다.
- <74> 또한, 이러한 산발생기 또는 화합물을 중합체의 주쇄나 측쇄에 도입한 화합물, 예를 들어 일본국 특허공개 소 63-26653호, 동 55-164824호, 동 62-69263호, 동 63-146083호, 동 63-163452호, 동 62-153853호, 동 63-146029

호 등에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

<75> 또한, 미국특허 제3,779,778호, 유럽특허 제 126,712호 등에 기재된 광조사시 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

<76> 본 발명에서는, 상기 일반식(I)~(III)로 표시되는 오늄염 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 불소원자를 보유하는 유기산을 발생하는 오늄염 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<77> 일반식(I)~일반식(III)에서, R₁~R₃₇은 각각 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 히드록시기, 할로겐원자, 또는 -S-R₃₈로 표시되는 기를 나타낸다.

<78> R₁~R₃₇로 표시되는 알킬기는, 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 좋다. 직쇄상 또는 분기상 알킬기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기와 같은 탄소수 1~4개인 알킬기를 들 수 있다. 환상 알킬기로는, 예를 들어 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 3~8개인 것을 들 수 있다.

<79> R₁~R₃₇로 표시되는 알콕시기는, 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 좋다. 직쇄상 또는 분기상 알콕시기로는, 예를 들어 메톡시, 에톡시, 히드록시에톡시, 프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, t-부톡시기, 옥틸옥시기와 같은 탄소수 1~8개의 것을 들 수 있다. 환상 알콕시기로는, 예를 들어 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기가 있다.

<80> R₁~R₃₇로 표시되는 할로겐원자로는, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자가 있다.

<81> R₁~R₃₇로 표시되는 -S-R₃₈중의 R₃₈은 알킬기 또는 아릴기이다. R₃₈로 표시되는 알킬기의 범위로는, R₁~R₃₇로 표시되는 알킬기의 예로서 상기 열거한 알킬기를 들 수 있다.

<82> R₃₈로 표시되는 아릴기의 예로는 페닐기, 툴릴기, 메톡시페닐기, 나프틸기와 같은 탄소수 6~14개의 것을 들 수 있다.

<83> R₁~R₃₈로 표시되는 알킬기 내지 아릴기의 각각은 그 기의 일부에 치환기가 결합하여 탄소수가 증가해도 좋다. 또는, 이러한 기는 치환기를 보유하지 않아도 좋다. 또한, 필요에 따라 결합되어 있어도 좋은 치환기로는, 바람직하게는 탄소수 1~4개의 알콕시기, 탄소수 6~10개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알케닐기를 들 수 있으며, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 니트로기를 들 수 있다. 또한, 예를 들어, 불소원자, 염소원자, 요오드원자와 같은 할로겐원자가 결합되어 있어도 좋다.

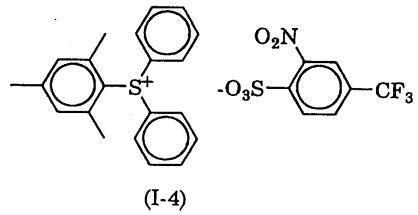
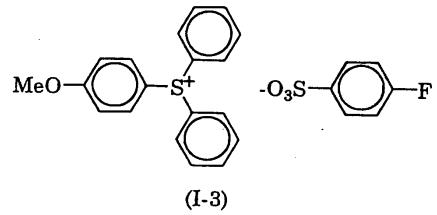
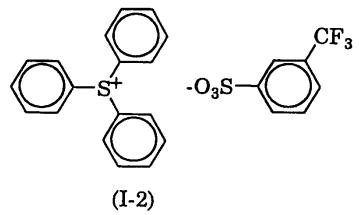
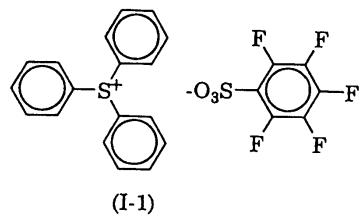
<84> 일반식(I)중의 R₁~R₁₅로 표시되는 기의 2개 이상은 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다. R₁~R₁₅로 표시되는 기의 말단이 서로 직접 결합하여 이러한 고리가 형성되어도 좋다. 탄소, 산소, 황 및 질소로부터 선택되는 1개 이상의 원자를 통하여 서로 간접적으로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다. R₁~R₁₅로 표시되는 기의 2개 이상이 서로 결합하여 형성하는 고리구조로는, 푸란환, 디히드로푸란환, 피란환, 트리히드로피란환, 티오펜환, 피롤환 등과 같은 동일한 고리구조를 들 수 있다. 일반식(II)에서 R₁₆~R₂₇로 표시되는 기에 대해서도 마찬가지이다. 즉, 이러한 기의 2개 이상이 서로 직접 또는 간접적으로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다. 일반식(III)에서 R₂₈~R₃₇로 표시되는 기에 대해서도 마찬가지이다.

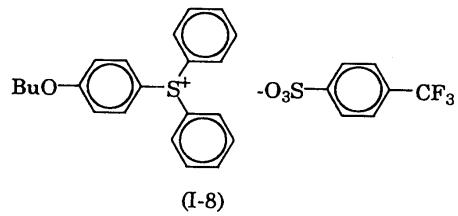
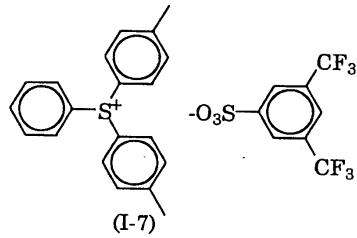
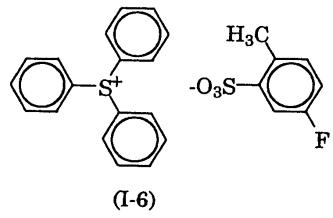
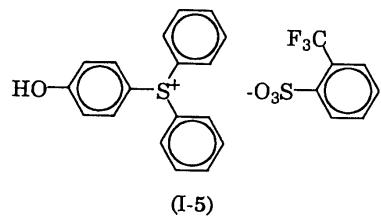
<85> 일반식(I)~(III)는 X⁻를 보유한다. 일반식(I)~(III)에서 X⁻는 산의 음이온이다. 음이온을 형성하고 있는 산은 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산 및 안트라센술폰산으로부터 선택되는 1종이다. 이러한 산에는 1개 이상의 불소원자가 치환되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 그 산은 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 술포닐기, 술포닐옥시기, 술포닐아미노기, 아릴기, 아랄킬기, 알콕시카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 유기기를 보유한다. 더욱 바람직하게는 상기 유기기는 1개 이상의 불소원자로 더 치환되어도 좋다. 상기 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산 또는 안트라센술폰산은 불소이외의 할로겐원자, 히드록시기, 니트로기 등으로 치환되어 있어도 좋다.

<86> X⁻를 형성하는 벤젠술포네이트 등에 결합되는 알킬기는 탄소수 1~12의 알킬기이다. 상기 알킬기는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋으며, 또는 환상이어도 좋고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 헵타플루오로에틸기, 헵타플루오로이소프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로데실기, 퍼플루오로시클로헥실기를 들 수

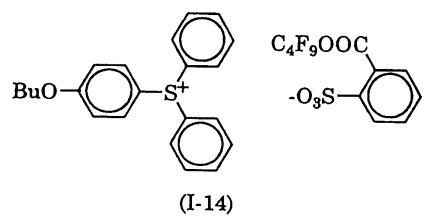
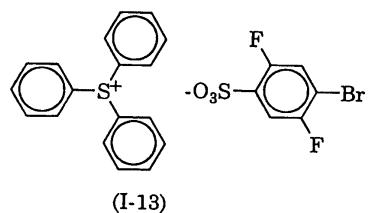
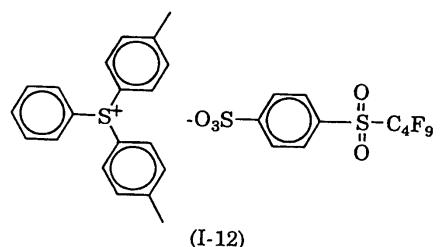
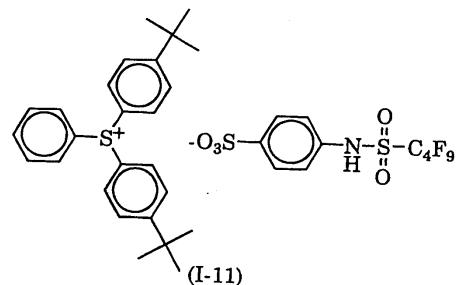
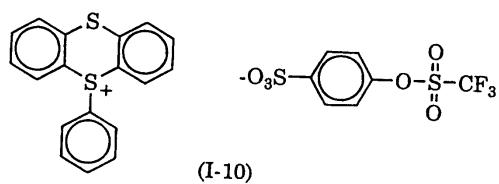
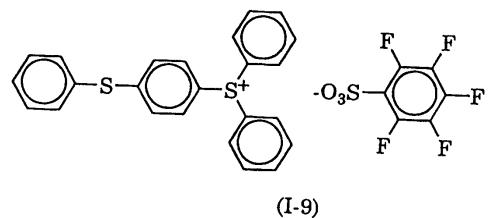
있다. 이 중에서도, 탄소수 1~4개의 알킬기가 완전히 불소화된 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

- <87> 알킬기와 함께 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합되는 알콕시기는, 탄소수가 1~12인 알콕시기이다. 이 알콕시기는, 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋으며, 또는 환상이어도 좋으며, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로메톡시기, 헬타플루오로이소프로필옥시기, 퍼플루오로부톡시기, 퍼플루오로옥틸옥시기, 퍼플루오로데실옥시기, 퍼플루오로시클로헥실옥시기 등을 들 수 있다. 이중에서도, 탄소수 1~4개의 알콕시기가 완전히 불소화된 퍼플루오로알콕시기가 바람직하다.
- <88> 알킬기와 함께 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합되는 아실기는, 탄소수 2~12이고, 1~23개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플루오로아세틸기, 플루오로아세틸기, 펜타플루오로프로피오닐기, 펜타플루오로벤조일기 등을 들 수 있다.
- <89> 알킬기와 함께 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합되는 아실옥시기는, 탄소수가 2~12이고, 1~23개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플루오로아세톡시기, 플루오로아세톡시기, 펜타플루오로프로피오닐옥시기, 펜타플루오로벤조일옥시기 등을 들 수 있다.
- <90> 알킬기와 함께 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합되는 술포닐기는, 탄소수가 1~12이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플루오로메탄술포닐기, 펜타플루오로에탄술포닐기, 퍼플루오로부탄술포닐기, 퍼플루오로옥탄술포닐기, 펜타플루오로벤젠술포닐기, 4-트리플루오로메틸벤젠술포닐기 등을 들 수 있다.
- <91> 알킬기와 함께 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합되는 술포닐옥시기는, 탄소수가 1~12이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플루오로메탄술포닐옥시기, 퍼플루오로부탄술포닐옥시기, 4-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시기 등이 있다.
- <92> 알킬기와 함께 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합되는 술포닐아미노기는, 탄소수가 1~12이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플루오로메탄술포닐아미노기, 퍼플루오로부탄술포닐아미노기, 퍼플루오로옥탄술포닐아미노기, 펜타플루오로벤젠술포닐아미노기 등이 있다.
- <93> 알킬기와 함께 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합되는 아릴기로는, 탄소수가 6~14이고, 1~9개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 펜타플루오로페닐기, 4-트리플루오로메틸페닐기, 헬타플루오로나프틸기, 노나플루오로안트라닐기, 4-플루오로페닐기, 2,4-디플루오로페닐기 등이 있다.
- <94> 알킬기와 함께 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합되는 아랄킬기로는, 탄소수가 7~10이고, 1~15개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 펜타플루오로페닐메틸기, 4-트리플루오로페닐에틸기, 퍼플루오로벤질기, 퍼플루오로페네틸기 등이 있다.
- <95> 알킬기와 함께 또는 단독으로 상기 벤젠술폰산 등에 결합되는 알콕시카르보닐기로는, 탄소수가 2~13이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플루오로메톡시카르보닐기, 펜타플루오로에톡시카르보닐기, 펜타플루오로페녹시카르보닐기, 퍼플루오로부톡시카르보닐기, 퍼플루오로옥틸옥시카르보닐기 등이 있다.
- <96> 이와 같은 음이온중에서, X^- 은 불소화된 벤젠술포네이트 음이온이 바람직하고, 펜타플루오로벤젠술포네이트 음이온이 더욱 바람직하다.
- <97> 상기 불소화된 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산, 또는 안트라센술폰산은 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 술포닐기, 술포닐옥시기, 술포닐아미노기, 아릴기, 아랄킬기, 또는 알콕시카르보닐기(각각은 상술한 범위내의 탄소수를 가짐), 할로겐(불소를 제외함), 히드록시기, 니트로기 등으로 더 치환되어도 좋다.
- <98> 이하에, 상기 일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물의 구체적인 예를 표시하지만, 본 발명이 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.



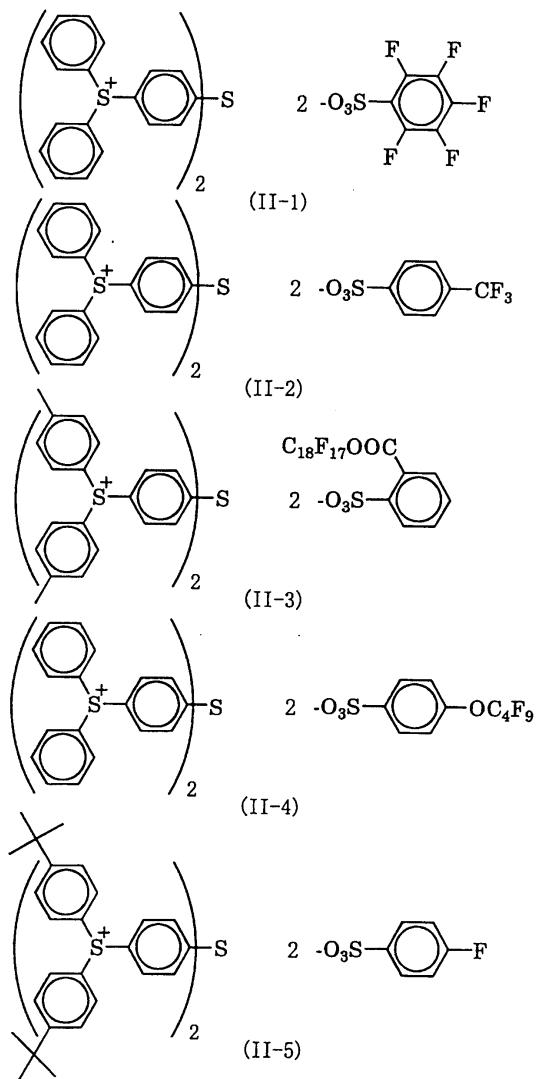


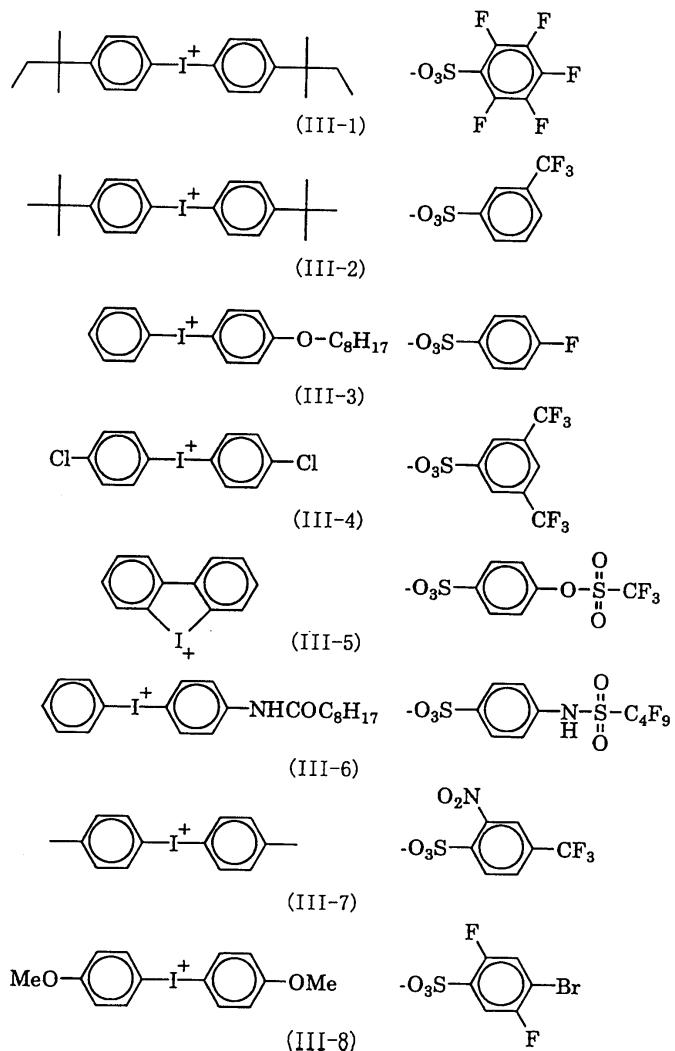
<100>



<101>

<102>





<104>

<105>

일반식(I) 및 (II)의 화합물은, 하기 방법으로 합성할 수 있다. 예를 들어 아릴마그네슘브로마이드와 같은 아릴그리나트 시약과 페닐술폭시드를 반응시킨다. 그 다음, 얻어진 트리아릴술포늄할라이드를 대응하는 술폰산과 염교환한다. 다른 방법으로는, 예를 들면 페닐술폭시드와 대응하는 방향족화합물을 메탄술폰산/오산화이인 또는 염화알루미늄 등의 산촉매를 사용하여 축합, 염교환한다. 또는, 이러한 화합물을 디아릴요오드늄염과 디아릴술피드를 초산동 등의 촉매를 사용하여 축합, 염교환하여 합성할 수 있다.

<106>

상기 일반식 (III)의 화합물은 과요오드산염을 사용하여 방향족 화합물을 반응시켜 합성할 수 있다.

<107>

본 발명에서, 상기 산발생제의 사용량은 전체 네거티브 레지스트 조성물의 고형분 함량을 기준으로 해서, 0.1~20중량%가 적당하고, 바람직하게는 0.5~10중량%, 보다 바람직하게는 1~7중량%이다.

108

(다른 광산발생제)

≤109≥

또한, 본 발명에서는 상기 일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물 이외에, 또는 이들 화합물과 함께 다른 산발생제를 사용하여도 좋다. 조사시 분해되어 산을 발생할 수 있는 다른 화합물을 일반식(I)~일반식(III)중 어느 하나로 표시되는 화합물과 함께 사용하는 경우에, 상기 조사시 분해되어 산을 발생할 수 있는 화합물의 사용량은 물비로 100/0~20/80, 바람직하게는 90/10~40/60이며, 보다 바람직하게는 80/20~50/50이다.

<110>

[3] 산의 작용에 의해 가교될 수 있는 가교체(산의 작용하에 가교되는 화합물; 이하, 산가교체 또는 간단히 가교체라고 함)

<111>

본 발명의 네거티브 레지스트 조성물에서는, 알칼리 가용성 수지와 산발생제와 함께, 가교체를 사용한다.

<112>

가교제로는, 페놀유도체를 사용할 수 있다.

113

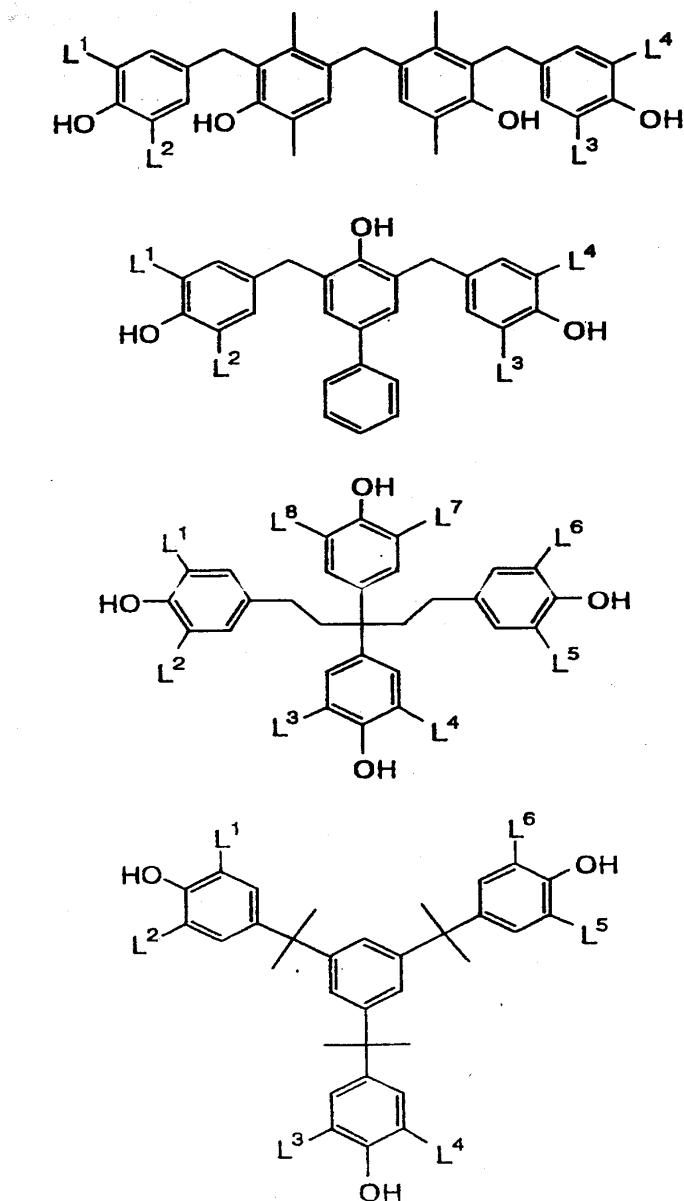
페놀 유도체의 바람직한 예는 분자량이 1,200 이하이고, 분자당 베젤화 원자단을 3~5개 포함하며, 또 히드록시

메틸기 또는 알콕시메틸기를 총 2개 이상 보유하며, 그 히드록시메틸기 또는 알콕시메틸기를 벤젠환에 모두 결합시키거나, 또는 복수의 벤젠환에 결합시켜서 이루어진 폐놀유도체가 있다. 이들 폐놀유도체를 사용함으로써, 본 발명의 효과를 보다 현저하게 할 수 있다.

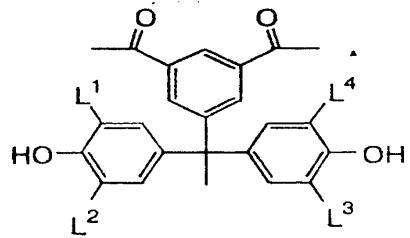
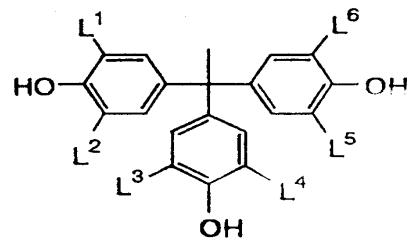
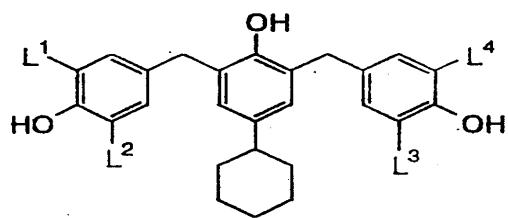
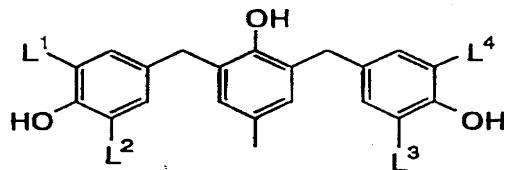
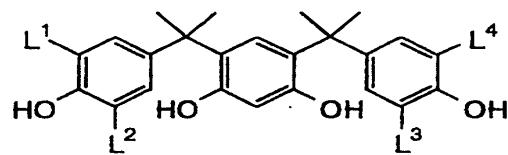
<114>

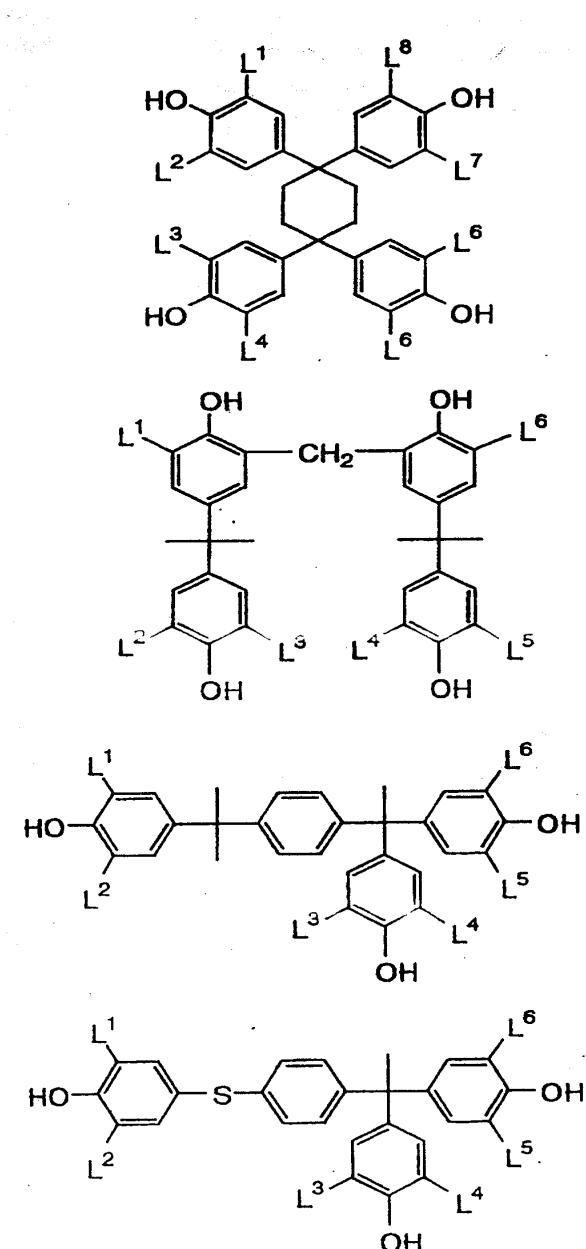
상기 벤젠환에 결합되는 알콕시메틸기로는 탄소수 6개 이하인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, n-프로포시메틸기, i-프로포시메틸기, n-부톡시메틸기, i-부톡시메틸기, sec-부톡시메틸기, t-부톡시메틸기가 바람직하다. 또한, 2-메톡시에톡시 및 2-메톡시-1-프로필기와 같은 알콕시화된 알콕시기를 사용하는 것도 바람직하다.

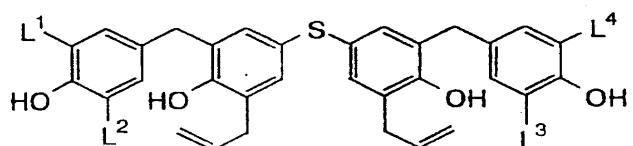
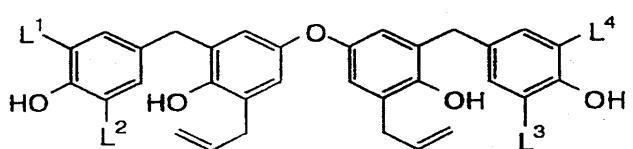
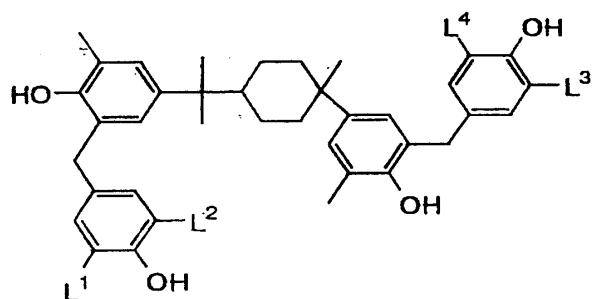
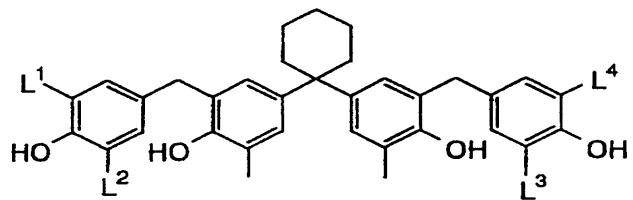
이러한 폐놀유도체중, 특히 바람직한 예를 이하에 열거한다.

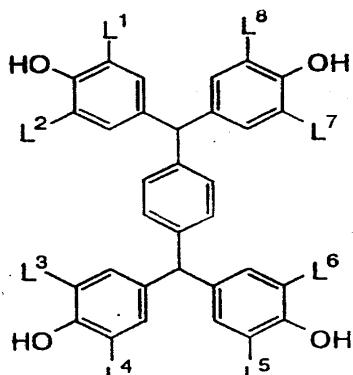
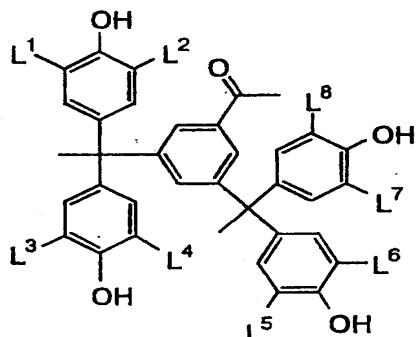
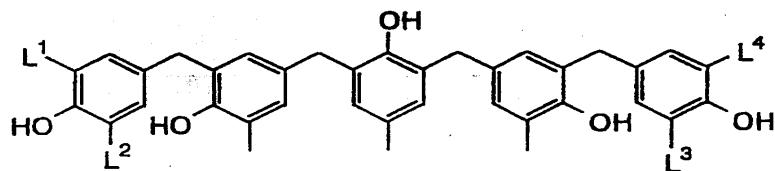


<115>









<119>

<120> (상기 식에서, $L^1 \sim L^8$ 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 히드록시메틸기, 메톡시메틸기 또는 에톡시메틸기를 표시한다.)

<121>

히드록시메틸기를 보유하는 폐놀유도체는, 히드록시메틸기가 없는 대응하는 폐놀화합물($L^1 \sim L^8$ 이 수소원자인, 상기 식중 어느 하나로 표시되는 화합물)과 포름알데히드를 염기성 촉매하에서 반응시킴으로써 얻을 수가 있다. 이 때, 수지화나 겔화를 방지하기 위해서, 반응온도를 60°C 이하로 하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 이러한 화합물은 일본국 특허공개 평 6-282067호 공보, 특허공개 평 7-64285호 공보 등에 기재되어 있는 방법으로 합성될 수 있다.

<122>

알콕시메틸기를 갖는 폐놀유도체는 히드록시메틸기를 보유하는 대응하는 폐놀유도체와 알콜을 산성 촉매하에서 반응시켜서 얻을 수 있다. 이 때, 수지화나 겔화를 방지하기 위해서, 반응온도를 100°C 이하로 하는 것이 좋다. 보다 구체적으로는, 이러한 화합물은 유럽특허 EP632003A1 등에 기재되어 있는 방법으로 합성될 수 있다.

<123>

이와 같이 하여 합성된 히드록시메틸기 또는 알콕시메틸기를 갖는 폐놀유도체는 보존시 안정성의 측면에서 바람직하다. 특히 알콕시메틸기를 갖는 폐놀유도체는 보존시의 안정성의 측면에서 바람직하다.

<124>

히드록시메틸기 또는 알콕시메틸기를 합하여 2개 이상을 보유하고, 이러한 히드록시메틸기 또는 알콕시메틸기를 벤젠환에 모두 결합시키거나 또는 분산시킨 이들 폐놀유도체는 단독으로 사용하여도 좋고, 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용하여도 좋다.

<125>

상기 폐놀유도체 이외에도, 하기 (i), (ii)의 화합물을 가교제로 사용할 수 있다.

(i) N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기, 또는 N-아실옥시메틸기를 보유하는 화합물, 및

<127>

(ii) 에폭시화합물

<128> 다음으로, 이러한 가교제에 대해서 하기 상세하게 설명한다.

- <129> (i) N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기, 또는 N-아실옥시메틸기를 갖는 화합물로는, 유럽특허공개 제0,133,216호, 독일특허 제3,634, 671호, 동 3,711,264호에 기재된 단량체, 소중합체-멜라민-포름알데히드 축합물 및 요소-포름알데히드 축합물, 및 유럽특허공개 제 0,212,482호에 기재된 알콕시화 화합물 및 벤조구아나민-포름알데히드 축합물을 들 수 있다.
- <130> 보다 바람직한 예로는, 2개 이상의 유리 N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기, 또는 N-아실옥시메틸기를 보유하는 멜라민-포름알데히드 유도체가 있다. 이중에서도, N-알콕시메틸 유도체가 특히 바람직하다.
- <131> (ii) 에폭시화합물로는, 1개 이상의 에폭시기를 포함하는, 에폭시 단량체, 이량체, 소중합체, 중합체 화합물을 들 수 있다. 예를 들면, 비스페놀A와 에피클로로 히드린의 반응생성물, 저분자량 페놀-포름알데히드 수지와 에피클로로 히드린의 반응생성물 등이 있다. 또한, 미국특허 제 4,026,705호 공보, 영국특허 제 1,539,192호 공보 등에 기재되어 있는 본 분야에 사용되는 에폭시수지를 사용할 수도 있다.
- <132> 본 발명에서는, 상기 페놀유도체를 사용하는 것이 바람직하다.
- <133> 상기 페놀유도체 이외에, 상기 다른 가교제(i), (ii)를 병용할 수 있다.
- <134> 상기 페놀유도체 이외에 사용할 수 있는 다른 가교제의 함량은 몰비로 0/100~80/20, 바람직하게는 10/90~60/40, 보다 바람직하게는 20/80~50/50이다.
- <135> 가교제는 전체 네거티브 레지스트 조성물의 고형분을 기준으로 해서, 3~70중량%, 바람직하게는 5~50중량%의 양으로 사용된다. 상기 가교제의 첨가량이 3중량% 미만이면 잔막율이 저하되는 반면, 70중량%를 초과하면 해상력이 저하되고, 또 레지스트액의 보존 안정성이 저하되어 바람직하지 못하다.
- <136> [4] 본 발명에 사용되는 용매
- <137> 본 발명의 조성물은, 상기 성분을 용매에 각각 용해하여 지지체 상에 도포한다.
- <138> 본 발명의 네거티브 포토레지스트 조성물은, (D)혼합용매를 함유한다.
- <139> 성분(D)은 프로필렌글리콜모노알킬에테르카르복실레이트로부터 선택되는 1종 이상(A군의 용매라고 함); 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 유산알킬, 초산에스테르, 쇄상케톤 및 알킬알콕시프로피오네이트로부터 선택되는 1종 이상(B군의 용매라고 함); 및/또는 γ -부티로락톤, 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트(C군의 용매라고 함)을 함유하는 혼합용매이다.
- <140> 따라서, (D)성분으로 A군 용매와 B군 용매의 조합, A군 용매와 C군 용매의 조합, 또는 A군 용매, B군 용매 및 C군 용매의 조합을 사용한다.
- <141> 프로필렌글리콜모노알킬에테르카르복실레이트로는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르프로피오네이트를 바람직하게 사용할 수 있다.
- <142> 프로필렌글리콜모노알킬에테르로는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르를 바람직하게 사용할 수 있다.
- <143> 유산알킬로는, 유산메틸, 유산에틸을 바람직하게 사용할 수 있다.
- <144> 초산에스테르로는, 초산부틸, 초산펜틸, 초산헥실을 바람직하게 사용할 수 있고, 보다 바람직하게는 초산부틸이다.
- <145> 쇄상케톤으로는 헵타논을 들 수 있다. 헵타논으로는 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 2-헵타논이다.
- <146> 알킬알콕시프로피오네이트로는, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 메틸 3-에톡시프로피오네이트를 바람직하게 사용할 수 있다.
- <147> 상기 A군 용매와 B군 용매의 중량비율(A:B)은, 90:10~15:85가 바람직하고, 보다 바람직하게는 85:15~20:80이며, 더욱 바람직하게는 80:20~25:75이다.
- <148> 상기 A군 용매와 C군 용매의 중량비율(A:C)은, 99.9:0.1~75:25가 바람직하고, 보다 바람직하게는 99:1~80:20이며, 더욱 바람직하게는 97:3~85:15이다.

<149> 이 3종의 용매를 조합시키는 경우에는, C군 용매의 사용중량비율은 전체 용매에 대하여 0.1~25중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~20중량%, 더욱 바람직하게는 3~17중량%이다.

<150> 본 발명에서, 상기 성분을 포함하는 레지스트 조성물의 고형분을, 상기 혼합용매에, 고형분 농도가 바람직하게는 3~25중량%, 보다 바람직하게는 5~22중량%이며, 더욱 바람직하게는 7~20중량%가 되도록 용해시킨다.

<151> 본 발명의 조성물은, 상기 성분을 본 발명의 (D)성분의 혼합용매에 각각 용해시킨 후, 기재 상에 도포한다. 본 발명에서는, (D)성분의 혼합용매에 다른 적당한 용매를 첨가시켜도 좋다. 이와 같은 용매의 바람직한 예로는, 에틸렌 디클로라이드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 톤투엔, 페루빈산메틸, 페루빈산에틸, 페루빈산프로필, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸су포시드, N,N,N',N'-테트라메틸우레아, N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로푸란, 메틸 β -메톡시이소부티레이트, 에틸 부티레이트, 프로필부티레이트가 열거된다. 이러한 용매의 1종 이상을 상기 성분(D)의 혼합용매와 혼합하여도 좋다. 이러한 용매의 첨가량은 (D)성분의 혼합용매 100중량부에 대하여, 일반적으로 100중량부 이하이다.

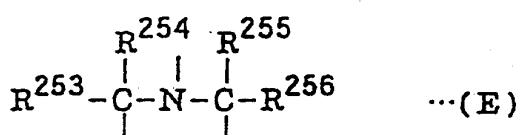
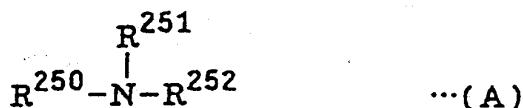
<152> [5] 본 발명의 조성물에 사용되는 다른 성분

<153> 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물은 필요에 따라서, 유기염기성 화합물, 계면활성제, 염료 등을 더 함유할 수 있다.

<154> 1. 유기염기성 화합물

<155> 본 발명에 사용할 수 있는 바람직한 유기염기성 화합물은, 페놀보다도 염기성이 강한 화합물이다. 질소함유 염기성 화합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

<156> 화학적 환경의 관점에서, 하기에 나타낸 바와 같은 구조(A)~(E)를 보유하는 질소함유 염기성 화합물이 바람직하다.



<157>

<158> 상기 식에서, R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 탄소수 1~6개의 알킬기, 탄소수 1~6개의 아미노알킬기, 탄소수 1~6개의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20개의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기를 나타내거나, R^{251} 과 R^{252} 은 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

<159> R^{253} , R^{254} , R^{255} 및 R^{256} 은 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~6개의 알킬기를 나타낸다.

<160> 더욱 바람직하게는 한 문자당 다른 화학적 환경을 갖는 2개 이상의 질소원자를 보유하는 화합물을 사용하는 것이다. 더욱 바람직하게는 치환되거나 치환되지 않은 아미노기와 질소함유원자 둘다를 포함하는 화합물 또는 알

킬아미노기를 보유하는 화합물을 사용하는 것이다.

<161> 이들 화합물의 바람직한 예로는, 치환되거나 치환되지 않은 구아닌, 치환되거나 치환되지 않은 아미노피리딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노알킬피리딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노페롤리딘, 치환되거나 치환되지 않은 인다졸, 이미다졸, 치환되거나 치환되지 않은 피라졸, 치환되거나 치환되지 않은 피라진, 치환되거나 치환되지 않은 피리미딘, 치환되거나 치환되지 않은 푸린, 치환되거나 치환되지 않은 이미다졸린, 치환되거나 치환되지 않은 피라졸린, 치환되거나 치환되지 않은 피페리딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노몰풀린, 치환되거나 치환되지 않은 아미노알킬몰풀린 등을 들 수 있다. 바람직한 치환기로는 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 히드록시기, 시아노기이다.

<162> 특히 바람직한 화합물로는 구아닌, 1,1-디메틸구아닌, 1,1,3,3-테트라메틸구아닌, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4,5-디페닐이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-디에틸아미노피리딘, 2-(아미노메틸)피리딘, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-아미노-5-메틸피리딘, 2-아미노-6-메틸피리딘, 3-아미노에틸피리딘, 4-아미노에틸피리딘, 3-아미노페롤리딘, 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-아미노몰풀린, N-(2-아미노에틸)몰풀린 등을 들 수 있지만, 본 발명이 이것들에 한정되는 것은 아니다.

<163> 이러한 질소함유 염기성 화합물은, 단독으로나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 조성물중의 유기염기성 화합물에 대한 산발생제의 몰비는 (산발생제)/(유기염기성 화합물)(몰비)=2.5~300인 것이 바람직하다. 몰비가 2.5 미만이면 감도가 낮아져서, 해상력이 저하되는 경우가 있는 반면, 300을 초과하면 노광후 가열처리까지의 시간 경과에서 레지스트 패턴이 매우 두꺼워지는 경우가 있다. (산발생제)/(유기염기성 화합물)의 몰비는, 바람직하게는 5.0~200, 보다 바람직하게는 7.0~150이다. 이러한 질소함유 염기성 화합물을 첨가하면, 레지스트막의 시간 경과에 따른 안정성(PCD 안정성 및 PED 안정성)을 개선하는 효과가 있다.

<164> 여기에서, PCD(Post Coating Delay)안정성이라는 것은, 기판에 레지스트 조성물을 도포하여 형성한 후, 조사장치내 또는 장치외에 방치한 도막의 안정성을 의미한다. 한편, PED(Post Exposure Delay) 안정성이라는 것은 조사후에 가열까지 조사장치내 또는 장치외에 방치한 도막의 안정성을 의미한다.

2. 계면활성제

<166> 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물은, 계면활성제를 함유할 수 있다. 계면활성제의 구체예로는, 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 공중합체류, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리올레이트, 소르비탄 트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, Ef top EF301, EF303, EF352(신 아키타 카세이 회사 제품), Megafac F171, F173(다이너폰 잉크 & 화학회사 제품), Florad FC430 및 431(스미토모 3M 회사 제품), 아사히가드 AG 710, Surflon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히 글래스 주식회사 제품) 등의 불소계 계면활성제, 오가노실록산 중합체 KP341(신에쓰 가가쿠 고교 주식회사 제품), 아크릴산계 또는 메타크릴산계 (공)중합체 폴리플로우 No. 75, No. 95(교에이 유시 카가쿠고교 주식회사 제품) 및 트로이졸 S-366(트로이 케미컬 주식회사 제품) 등을 들 수 있다.

<167> 불소원자 및 실리콘원자 중 하나 이상을 함유하는 계면활성제를 하나 이상 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 불소원자와 실리콘원자 모두를 함유하는 계면활성제를 사용하는 것도 바람직하다. 이러한 계면활성제로는 일본국 특허공개 소 62-36663호, 동 61-226746호, 동 61-226745호, 동 62-170950호, 동 63-34540호, 특허공개 평 7-230165호, 동 8-62834호, 동 9-54432호, 동 9-5988호, 미국특허 5405720호, 동 5360692호, 동 5529881호, 동 5296330호, 동 5436098호, 동 5576143호, 동 5296143호, 동 5294511호, 동 5824451호에 기재된 계면활성제를 들 수 있지만, 하기 시판되는 계면활성제를 그대로 사용할 수도 있다. 시판되는 계면활성제로는, 예를 들면

Eftop EF301 및 EF303(신 아키타 카세이 회사 제품), Florad FC430 및 FC431(스미토모 3M 회사 제품), Megafac F171, F173, F176, F189 및 R08(다이니폰 잉크 & 화학회사 제품), 및 Surflon S-382, SC101, 102, 103, 104, 105 및 106(아사히 글래스 회사 제품), 트로이콜 S-366(트로이 케미컬 주식회사 제품)등의 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제가 있다. 또한, 오르가노실록산 중합체 KP-341(신-에쓰 화학회사 제품)도 실리콘계 계면활성제로 사용될 수 있다.

<168> 이러한 계면활성제의 배합량은, 본 발명의 조성물중의 고형분 100중량부당 일반적으로 0.001~2중량부, 바람직하게는 0.01~1중량부이다. 이러한 계면활성제는 단독으로 첨가하여도 좋지만, 몇개를 조합시켜서 첨가할 수 있다. 이러한 계면활성제의 첨가로, 레지스트막의 면내균일성이 증가되며, 해상력이 향상되는 효과가 있다.

<169> 3. 염료

<170> 적당한 염료로는 유성염료 및 염기성 염료가 있다. 구체적으로는 오일옐로 #101, 오일옐로 #103, 오일핑크 #312, 오일그린 BG, 오일블루 BOS, 오일블루 #603, 오일블랙 BY, 오일블랙 BS, 오일블랙 T-505(이상, 오리엔트 카가쿠 고교 주식회사 제품), 크리스탈 바이올렛(CI42555), 메틸바이올렛(CI42535), 로다민B(CI45170B), 말라카이트그린(CI42000), 메틸렌블루(CI52015)등을 들 수 있다.

<171> 정밀집적 회로소자의 제조 등에서 레지스트막위에 패턴을 형성하기 위해서는, 기판(예: 실리콘/이산화실리콘 피복, 유리기판, ITO 기판 등의 투명기판 등)상에, 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물을 도포하고 나서, 전자선 또는 X선 묘화장치를 사용하여 조사하고, 가열, 현상, 세정, 및 건조한다. 이렇게 하여, 바람직한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

<172> 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물에 사용되는 현상액으로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1급 아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2급 아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3급 아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 콜린 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기 알칼리 수용액에 이소프로필알콜 등의 알콜류 또는 비이온계 계면활성제 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수 있다.

<173> 이러한 현상액중에서도 바람직한 것은 제4급 암모늄염이고, 더욱 바람직한 것은 테트라메틸암모늄히드록시드 또는 콜린이다.

<174> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명의 내용이 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

<175> 1. 구성재료의 합성예

<176> (1) 알칼리 가용성 수지

<177> 1) 3-t-부톡시스티렌 17.6g을 건조 THF 27g에 첨가한 후에, 질소기류하 70°C로 가열하였다. 반응온도가 안정되면, 와코 준야쿠 주식회사 제품인 아조계 라디칼 개시제 V-601을 상기 단량체에 대해서 2몰% 첨가하여, 반응을 개시하였다. 3시간 반응시킨 다음, 다시 V-601을 2몰% 첨가하고, 3시간 더 반응시켰다. 반응혼합물을 THF로 희석하고, 다량의 메탄올 중에 투입하였다. 이렇게 하여 석출된 중합체를 일반적인 방법으로 염산 산성용액하에서 분해하고, 헥산중에서 석출시키고 나서, 침전 및 정제과정을 2회 반복한 후, 중합체를 감압하에서 건조하여 중합체(P-1)를 얻었다. 그 다음, 용매로서 THF를 사용하여 GPC측정으로 중합체의 분자량(Mw: 폴리스티렌 환산) 및 분자량 분포(Mw / Mn)를 구하였다.

<178> 2) 다른 단량체를 사용한 것 이외에는, 거의 마찬가지로 하여 중합체(P-2) ~ (P-4), (P-6), (P-7), (P-11)을 얻었다.

<179> 3) 3-아세톡시스티렌 16.2g을 건조 THF 24g에 첨가한 후에, 질소기류하 70°C로 가열하였다. 반응온도가 안정되면 와코 준야쿠 주식회사 제품인 아조계 라디칼 개시제 V-601을 상기 단량체에 대해서 2몰% 첨가하여, 반응을 개시하였다. 3시간 반응시킨 다음, 다시 V-601을 2몰% 첨가하고, 3시간 더 반응시켰다. 반응혼합물을 THF로 희석하여, 다량의 메탄올 중에 투입하였다. 이렇게 하여 석출된 중합체를 일반적인 방법으로 염기성 조건하 용액에서 가수분해하고, 헥산중에서 석출시켰다. 침전 및 정제과정을 2회 더 반복한 후, 그 중합체를 감압하 건조하여 중합체(P-5)를 얻었다.

<180> 4) 상기 1)과 마찬가지로 하여 얻은 중합체(P-1) 12g을, 건조 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 용해

하고, β -시클로헥실에틸비닐에테르 1.0g, p-톨루엔술폰산 10mg을 첨가하였다. 실온에서 그 혼합물을 1시간 교반한 후, 트리에틸아민을 첨가하였다.

<181> 상기 액체 반응 혼합물을 물에 끓고, 이렇게 하여 석출한 분체를 여과하여 회수하고 나서, 감압건조하여 중합체(P-9)를 얻었다.

<182> 5) 상기 4)와 유사한 방법으로, 상응하는 시약을 사용하여 (P-8), (P-10)을 얻었다.

<183> 6) 3-히드록시스티렌 11.3g, 4-t-부톡시스티렌 5.3g을 건조 THF 30g에 첨가한 다음, 질소기류하 70°C로 가열하였다. 반응온도가 안정되면, 와코준야쿠 주식회사 제품인 아조계 라디칼 개시제 V-601을 상기 단량체에 대해서 2몰% 첨가하여, 반응을 개시하였다. 3시간 반응시킨 후, 다시 V-601을 2몰% 첨가하고, 3시간 더 반응시켰다. 반응혼합물을 THF로 희석하고, 다량의 메탄을 중에 투입하여, 중합체를 석출시켰다. 그리고, 침전 및 정제과정을 2회 반복한 후, 그 중합체를 감압하 건조하여 중합체(P-12)를 얻었다.

<184> 7) 상기 6)과 마찬가지로 하여, 중합체(P-13)을 얻었다.

<185> 8) 3-t-부톡시스티렌 17.6g을 -78°C의 탈기건조 THF중에서, s-부틸리튬을 개시제로 사용하여, 리빙 음이온 중합하였다. 3시간 반응시킨 다음, 탈기한 메탄을 사용하여 반응을 종료하였다. 그후, 반응 혼합물을 다량의 메탄을 중에 투입하였다. 이렇게 하여 석출된 분체를 여과하고 수집한 후 감압하 건조시켜 수지를 얻었다. 침전 및 정제과정을 2회 반복한 후, 이러한 수지의 t-부톡시기를 염산을 사용한 산성조건하에서 일반적인 방법으로 분해하여 중합체(P-21)를 얻었다.

<186> 9) 개시제의 양을 조절하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 중합체(P-22)를 얻었다.

<187> 10) 단량체로서, 각각 10중량%, 20중량%, 30중량%의 4-t-부톡시스티렌을 각각 사용하고 개시제의 양을 조절하는 것을 제외하고는, 상기 8)과 동일한 방법으로, 중합체(P-23)~(P-28)을 얻었다.

<188> 11) 3-t-부톡시스티렌/4-t-부톡시스티렌(60/40(중량비))의 혼합물을 단량체 원료로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 1)과 동일한 방법으로 중합체를 얻었다. 그런 다음, 이 중합체를 아세톤 희석 용액으로부터 분별침전하여, 중합체(P-29)를 얻었다.

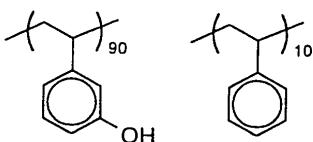
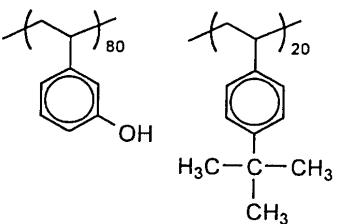
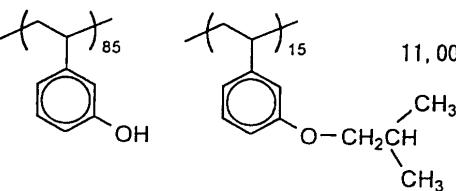
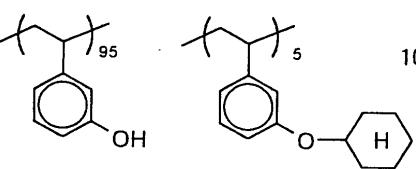
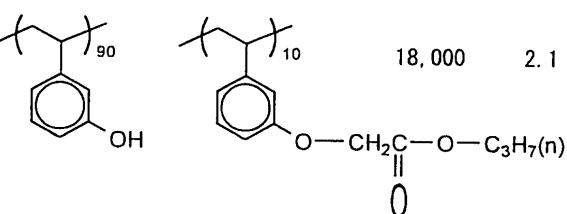
<189> 12) 개시제의 양을 조절하는 것을 제외하고는, 11)과 동일한 방법으로 중합체(P-30)를 얻었다.

<190> 13) 단량체의 20몰%를 3,4-디-t-부톡시스티렌으로 치환하고, 개시제의 양을 조절하는 것을 제외하고는, 8)과 동일한 방법으로 중합체(P-31), (P-32)를 얻었다.

<191> 14) 개시제의 양을 조절하는 것을 제외하고는, 8)와 동일한 방법으로 얻은 중합체를 각각 일반적인 방법으로 보호하여, 중합체(P-33), (P-34), (P-37)~(P-40)을 얻었다.

<192> 15) 상기 10)에서와 같이 단량체의 일부를 치환하고, 개시제의 양을 조절하는 것을 제외하고는, 8)과 동일한 방법으로 중합체(P-35), (P-36), (P-41)~(P-44)를 얻었다.

	Mw	Mw/Mn
P-1	10,000	1.7
P-2	8,000	1.8
P-3	12,000	2.0
P-4	9,000	2.2
P-5	10,000	1.9

		Mw	Mw/Mn
P-6		13,000	2.3
P-7		15,000	2.3
P-8		11,000	1.8
P-9		10,000	2.0
P-10		18,000	2.1

		Mw	Mw/Mn
P-11		16,000	1.6
P-13	<195>		

		Mw	Mw/Mn
P-21		5,500	1.1
P-22		11,000	1.1
P-23		7,000	1.1
P-24		13,000	1.1
P-25		8,000	1.2
P-26		15,000	1.2

		Mw	Mw/Mn
P-27		8,500	1.3
P-28		16,000	1.3
P-29		9,000	1.35
P-30		17,000	1.35
P-31		4,500	1.1
P-32		10,000	1.1

		Mw	Mw/Mn
P-33		3,000	1.1
P-34		6,000	1.1
P-35		3,200	1.2
P-36		6,500	1.2
P-37		2,700	1.1
P-38		5,500	1.1

		Mw	Mw/Mn
P-39		2,300	1.1
P-40		4,800	1.1
P-41		2,100	1.2
P-42		4,300	1.2
P-43		3,800	1.1
P-44		7,700	1.1

<199>

<200> (2) 산발생제

<201> 1) 테트라메틸암모늄 펜타플루오로벤젠술포네이트의 합성

<202> 펜타플루오로벤젠술포닐클로라이드 25g을 얼음냉각하에 메탄올 100ml에 용해시키고, 이것에 25%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 100g을 천천히 첨가하였다. 실온에서 3시간 교반하여 테트라메틸암모늄 펜타플루오로벤젠술포네이트의 용액을 얻었다. 이 용액을 술포늄염과 요오드늄염의 염교환에 사용하였다.

<203> 2) 트리페닐술포늄펜타플루오로벤젠술포네이트의 합성

<204> 디페닐술포시드 50g을 벤젠 800ml에 용해시키고, 이것에 염화알루미늄 200g을 첨가한 후, 얻어지 혼합물을 24시간 환류하였다. 그 다음, 액체 반응 혼합물을 얼음 2ℓ에 천천히 주입하고, 여기에 진한염산 400ml를 첨가한 후, 그 혼합물을 70℃로 10분간 가열하였다. 얻어진 수용액을 초산에틸 500ml로 세정하고, 여과한 후에, 요오드화암모늄 200g을 물 400ml에 용해한 것을 첨가하였다. 이렇게 하여 석출된 분체를 여과하여 회수한 다음, 수세한 후 계속하여 초산에틸로 세정하고 건조하여 트리페닐술포늄요오디드 70g을 얻었다.

<205> 트리페닐술포늄요오디드 30.5g을 메탄올 1000ml에 용해시키고, 이 용액에 산화은 19.1g을 첨가하고, 그 혼합물을 실온에서 4시간 교반하였다. 용액을 여과하고, 여기에 과잉량의 테트라메틸암모늄 펜타플루오로벤젠술포네이트 용액을 첨가하였다. 상기 액체 반응 혼합물을 농축한 후, 디클로로메탄 500ml에 용해시켰다. 얻어진 용액을 5%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 및 물로 세정하였다. 유기상을 무수황산나트륨으로 건조한 후, 농축하여 트리페닐술포늄펜타플루오로벤젠술포네이트(I-1)를 얻었다.

<206> 3) 디(4-t-아밀페닐)요오드늄펜타플루오로벤zen슬포네이트의 합성

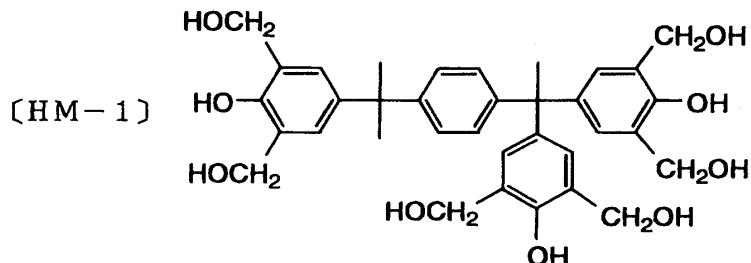
<207> t-아밀벤젠 60g, 요오드산칼륨 39.5g, 무수초산 81g, 디클로로메탄 170mℓ을 혼합하고, 여기에 얼음냉각하에서 진한 황산 66.8g을 천천히 적하하였다. 얼음냉각하에서 2시간 교반한 다음, 상기 혼합물을 실온에서 10시간 더 교반하였다. 상기 액체 반응 혼합물에 얼음냉각하면서 물 500mℓ를 첨가하고, 이 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기상을 탄산수소나트륨 및 물로 세정한 후 농축하여 디(4-t-아밀페닐)요오드늄슬레이트를 얻었다. 이 슬레이트를 과잉량의 테트라메틸암모늄 펜타플루오로벤zen슬포네이트 용액에 첨가하였다. 이 용액에 물 500mℓ를 첨가하고, 이 용액을 디클로로메탄으로 추출하였다. 그 다음, 유기상을 5% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 및 물로 세정한 후 농축하여 (4-t-아밀페닐)요오드늄펜타플루오로벤zen슬포네이트(III-1)를 얻었다.

<208> 기타 화합물에 대해서도 상기한 것과 동일한 방법을 사용하여 합성할 수 있다.

<209> (3) 가교제

<210> 가교제[HM-1]의 합성

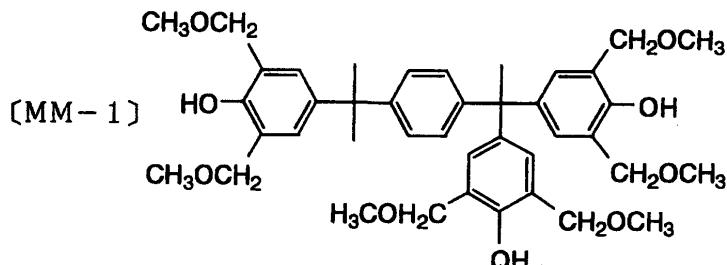
<211> 1-[α -메틸- α -(4-히드록시페닐)에틸]-4-[α , α -비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠 20g(혼슈 카가쿠 고교 주식회사 제품 Trisp-PA)을 10% 수산화칼륨 수용액에 첨가하고, 교반하여 용해하였다. 이 용액을 교반하면서 이것에 37% 포르말린 수용액 60mℓ를 실온에서 1시간에 걸쳐서 천천히 첨가하였다. 실온하에서 6시간 더 교반시킨 후, 이 혼합물을 회석 황산 수용액에 투입하였다. 석출물을 여과수집하고, 충분히 물로 세정한 후, 메탄을 30mℓ로 재결정하여 하기 나타낸 히드록시메틸기를 갖는 폐놀유도체[HM-1]의 백색분말 20g을 얻었다. 이 생성물의 순도는 92% 였다(액체 크로마토그래피법).



<212>

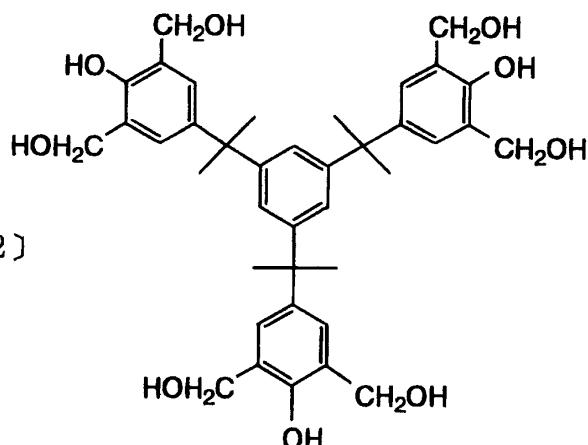
<213> 가교제[MM-1]의 합성

<214> 상기 합성예에서 얻어진 히드록시메틸기를 갖는 폐놀유도체[HM-1] 20g을 1L의 메탄올에 첨가하고, 가열교반하여 용해하였다. 이 용액에 진한 황산 1mℓ를 첨가하고, 12시간 가열환류하였다. 반응종료후, 액체 반응 혼합물을 냉각하고 탄산칼륨 2g을 첨가하였다. 이 얻어진 혼합물을 충분히 농축시킨 후, 초산에틸 300mℓ를 첨가하였다. 이 용액을 물로 세정한 후, 농축건조하여, 하기 구조의 메톡시메틸기를 갖는 폐놀유도체 22g을 백색고체로 얻었다. 이 생성물의 순도는 90%였다(액체 크로마토그래피법).

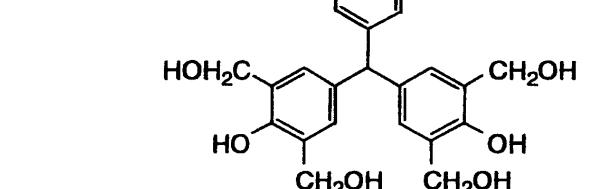
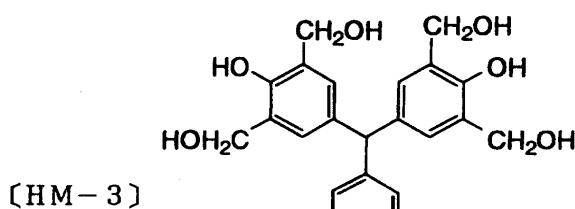
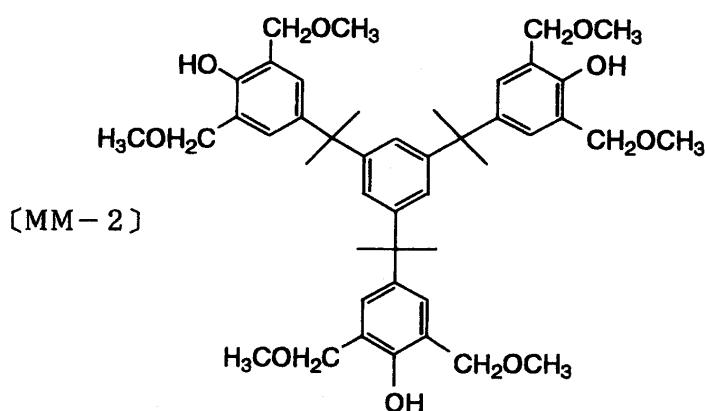


<215>

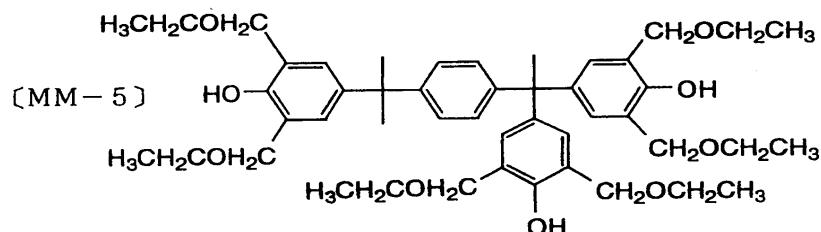
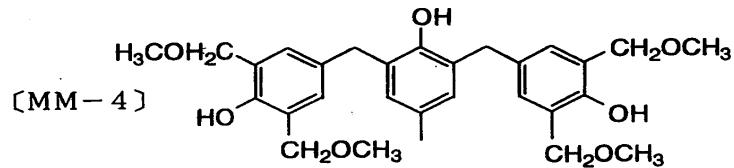
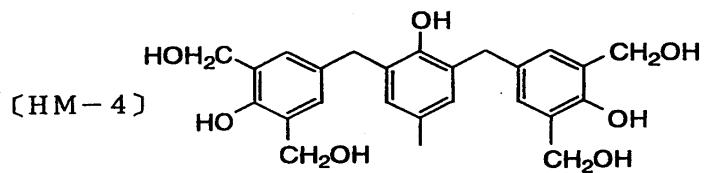
<216> 동일한 방법으로 이하에 표시한 폐놀유도체를 합성하였다.



<217>



<218>



<219>

2. 실시예

<220>

(1) 레지스트의 도포

<221>

상기 합성예로부터 선택된 본 발명을 구성하는 화합물 또는 비교 화합물을 사용하여, 하기 표1에 표시한 조성을 갖는 포토레지스트 조성을 용액을 제조하였다.

<222>

각 시료용액을 $0.1\mu\text{m}$ 의 필터로 여과하고 나서, 스펀코터를 이용하여 실리콘 웨이퍼상에 도포하고, 110°C , 90초간 진공흡착형 핫플레이트에서 건조하여, 막두께 $0.3\mu\text{m}$ 인 레지스트막을 얻었다.

표 1

	수지 (0.98g)	산발생제 (0.06g)	가교제 (0.31g)	유기염기성화합물 (0.0018g)	계면활성제 (100ppm*)	용제 (8.65g)
실시예 1	P-1	I-1	MM-1	1	S-1	a1/b4=80/20
2	P-2	I-2	MM-4	"	"	a1/b5=70/30
3	P-4	I-7	MM-3	없음	"	a1/b1=60/40
4	P-6	I-8	CL-1	1	"	a1/c3=95/5
5	P-7	I-9	MM-2	"	"	a1/c1=93/7
6	P-9	II-1	MM-3	"	"	a1/c2=90/10
7	P-11	II-4	MM-1	"	"	a2/b4=80/20
8	P-12	III-1	CL-2	없음	"	a2/b5=70/30
9	P-21	III-3	MM-4	1	"	a2/c1=95/5
10	P-23	I-1	MM-1	"	"	a1/b4/c1=75/20/5
11	P-33	II-2	MM-3	"	"	a1/b4/c2=80/15/5
12	P-38	III-2	MM-2	"	"	a1/b4/c3=72/20/8
13	P-40	PAG-1	MM-4	"	"	a1/b1/c1=70/25/5
14	P-41	PAG-2	MM-3	"	"	a1/b1/c2=75/20/5
15	중합체-1	I-2	MM-1	"	"	a1/b1/c3=72/20/8
16	중합체-2	II-1	MM-2	"	"	a2/b4/c1=85/30/5
비교예						
1	중합체-1	PAG-1	MM-1	1	S-1	a1
2	중합체-2	I-1	CL-1	"	"	a1

* 고령분에 대한 상대량

<224>

<225> 표1에서, 사용된 기호는 하기 내용을 나타낸다.

<226>

<수지>

<227>

중합체-1: 폴리(p-히드록시스티렌)

<228>

 $M_w = 10,000$, $M_w/M_n = 1.4$

<229>

중합체-2: 노볼락 수지

<230>

m-크레졸/p-크레졸 = 45/55(몰비)

<231>

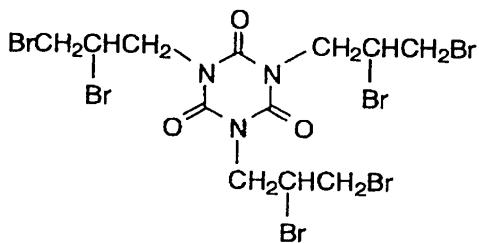
 $M_w = 6,500$

<232>

<산발생제>

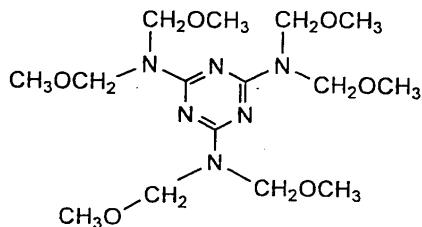
<233>

PAG-1: $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

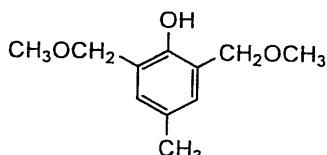


가교제

CL-1:



CL-2:



<234>

P2:

<235> 사용된 용매는 다음과 같다.

<236> a1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

<237> a2: 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로파이오네이트

<238> b1: 유산에틸

<239> b2: 초산부틸

<240> b3: 2-헵타논

<241> b4: 프로필렌글리콜모노메틸에테르

<242> b5: 에틸 3-에톡시프로파이오네이트

<243> c1: γ-부티로락тон

<244> c2: 에틸렌카보네이트

<245> c3: 프로필렌카보네이트

<246> 사용된 유기염기성 화합물은 다음과 같다.

<247> 1: 2,4,5-트리페닐이미다졸

<248> 2: 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔

<249> 3: 4-디메틸아미노페리딘

<250> 4: 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔

<251> 5: N-시클로헥실-N'-몰폴리노티오우레이

<252> 사용된 계면활성제는 다음과 같다.

<253> S-1: 트로이졸 S-366(트로이 케미컬 주식회사 제품)

<254> S-2: Megafac F176(다이니폰 잉크 & 케미컬 주식회사 제품)

<255> S-3: Megafac R08(다이니폰 잉크 & 케미컬 주식회사 제품)

<256> S-4: 폴리실록산 폴리머 KP-341(신에쓰 카가쿠 고교 주식회사 제품)

<257> S-5: Surflon S-382(아사히 글래스 주식회사 제품)

<258> (2) 레지스트 패턴의 형성

<259> 이들 레지스트막에 전자선 묘화장치(가속전압 50KeV)를 사용하여 조사하였다. 조사후에, 각각의 막을 110°C의 진공흡착형 핫플레이트에서 90초간 가열하고, 2.38중량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH)수용액에 60초간 침지시키고, 30초간 물로 세정하여 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 패턴의 단면형상을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다.

<260> 감도는, $0.20\mu\text{m}$ 라인(라인:스페이스 = 1: 1)을 해상할 경우의 최소노광량으로 하고, 그 조사량에서의 한계해상력(스페이스로부터 라인의 분리해상)을 해상도로 하였다. $0.20\mu\text{m}$ 라인(라인:스페이스 = 1: 1)이 해상되지 않는 것에 대해서는 한계해상력을 해상도로 하고, 그 때의 노광량을 감도로 하였다.

<261> 현상결함, 도포성 및 용해성의 평가는 다음과 같이 평가하였다.

<262> [현상결함]

<263> 이렇게 하여 얻은 레지스트 패턴에 대해서 KLA-Tenchor 제품인 KLA-2112로 현상결함수를 측정하고, 얻어진 1차 데이터값을 현상결함수로 하였다.

<264> [도포성(면내균일성)]

<265> 각 레지스트 용액을 8인치 실리콘 웨이퍼상에 도포하고, 상기한 레지스트층의 형성과 동일한 방법으로 가공하여, 면내균일성 측정용 레지스트막을 얻었다. 그 다음, 도막두께를 다이니폰 스크린 Mfg. 제품인 Lambda A를 사용하여 웨이퍼 직경방향을 따라서 시계방향으로 균등하게 36개소 측정하였다. 얻어진 데이터의 표준편차(SD)를 구하고, 그 SD 값의 3배가 50 미만인 샘플을 A로 평가하고, SD 값의 3배가 50 이상인 샘플을 B로 평가하였다.

<266> [용매용해성]

<267> 용매용해성은 다음 방법으로 측정한 초기 입자수와 보존후의 입자 증가수를 기초로 하여 평가하였다. 즉, 상기 제조한 각각의 네거티브 포토레지스트 조성물 용액 중의 입자수를 리온사 제품의 입자 카운터를 사용하여 용액을 제조한 직후(초기 입자수)와, 23°C에서 1주간 방치한 후(보존후 입자수)에 측정하였다. 초기 입자수 및 입자 증가수(즉, (보존후 입자수)-(초기 입자수)에 대해 평가하였다. 레지스트 조성물 용액 1ml 등 $0.3\mu\text{m}$ 이상의 입자의 수를 측정하였다.

<268> 표1에 나타낸 레지스트의 평가 데이터를 표2에 나타낸다.

표 2

	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상도 (μm)	프로파일	현상 결함수	도포성 (면내균일성)	초기 입자수	입자 증가수
실시예 1	11	0.08	직사각형	70	A	5	1
2	18	0.06	"	75	A	3	1
3	12	0.10	"	60	A	4	2
4	29	0.11	약간 테이퍼	80	A	7	3
5	21	0.09	직사각형	63	A	3	2
6	25	0.09	"	74	A	4	2
7	23	0.08	"	58	A	5	1
8	29	0.13	약간 테이퍼	77	A	8	2
9	8	0.09	직사각형	71	A	3	0
10	9	0.10	"	69	A	4	1
11	11	0.09	"	55	A	4	2
12	13	0.10	"	79	A	5	1
13	16	0.13	약간 테이퍼	75	A	7	3
14	20	0.12	"	80	A	8	2
15	30	0.10	직사각형	71	A	8	1
16	33	0.14	약간 테이퍼	68	A	9	3
비교예							
1	37	0.20	테이퍼	179	B	21	25
2	45	0.22	"	431	B	25	34

* 고령분에 대한 상대량

<269>

<270> 표2의 결과로부터, 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물은, 비교예에 비해서 특성이 모두 우수하다는 것을 알 수 있다.

<271>

실시예에서 사용한 유기염기성 화합물 1을 화합물 2, 3, 4 및 5로 변경하여 얻어진 샘플은 각각 동일한 성능을 나타내었다.

<272>

또한, 실시예에서 사용한 계면활성제를 S-1을 S-2, S-3, S-4 및 S-5로 변경하여 얻어진 샘플은 각각 동일한 성능을 나타내었다.

<273>

〈등배 X선 노광에 의한 패터닝〉

<274>

상기 실시예 1, 비교예 1과 2의 각 레지스트 조성물을 사용하여, 상기 실시예 1에서와 마찬가지의 방법으로 막 두께 $0.40\mu\text{m}$ 인 레지스트막을 얻었다. 그 다음, 등배 X선 노광장치(캡; 20nm)를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예와 마찬가지로 하여 패터닝하고, 상기 실시예와 동일한 방법으로 레지스트 성능(감도, 해상도, 및 패턴형상)을 평가하였다. 평가결과는 표3에 표시한다.

표 3

레지스트 조성물	감도(mJ/cm^2)	해상도(μm)	패턴형상
실시예 1	95	0.09	직사각형
비교예 1	140	0.16	역 테이퍼 형상
비교예 2	170	0.14	역 테이퍼 형상

<276>

상기 표3으로부터, 본 발명의 레지스트 조성물은 X선 노광시에서도 대단히 우수한 성능을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

<277>

본 발명의 화학증폭계의 전자선 및 X선용 네거티브 레지스트 조성물에 의해서, 감도 및 해상도가 우수하고, 또한 직사각형의 프로파일 및 우수한 성능(현상결함, 도포성, 즉 웨이퍼 면내균일성, 및 용매용해성)을 보유하는

네거티브 감광성 조성물을 제공할 수 있다.