



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월25일
(11) 등록번호 10-0890232
(24) 등록일자 2009년03월17일

(51) Int. Cl.

G03F 7/039 (2006.01) C08K 5/02 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0013291

(22) 출원일자 2002년03월12일

심사청구일자 2007년03월09일

(65) 공개번호 10-2002-0073095

(43) 공개일자 2002년09월19일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00069052 2001년03월12일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000077438 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자

후지필름 가부시기가이샤

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

코다마쿠니히코

일본국시주오카켄하이바라군요시다쨌오카와시리4000후지샤신필름가부시기가이샤나이

아오아이토시아이

일본국시주오카켄하이바라군요시다쨌오카와시리4000후지샤신필름가부시기가이샤나이

(74) 대리인

하상구, 하영욱

심사관 : 이병진

(54) 포지티브 감광성 조성물 및 이를 사용한 패턴 형성 방법

(57) 요약

(A)활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 탄소수 2~4의 불소치환 알칸술폰산을 발생하는 화합물과, (B)단환 또는 다환 지환탄화수소 구조를 보유하고, 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증대하는 수지와, (C)염기성 화합물 및 불소 및/또는 실리콘계 계면활성제를 함유하는 포지티브 감광성 조성물을 제공한다.

(56) 선행기술조사문헌

W02000008525 A1*

JP2000338673 A

JP11327149 A

EP1033624 A1

KR1020010089148 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

특허청구의 범위

청구항 1

- (A1) 탄소수 2~4의 불소치환 알칸술폰산의 술포늄염,
 (A2) 탄소수 2~4의 불소치환 알칸술폰산의 술포늄염으로서, 상기 (A1)과 방향환의 수가 다른 술포늄염,
 (B) 단환 또는 다환의 지환탄화수소 구조를 가지며, 방향환을 함유하지 않으며, 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액에서의 용해도가 증대하는 수지,
 (C) 염기성 화합물, 및
 (D) 불소 및/또는 실리콘 계면활성제
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (E) 히드록실기를 포함하는 용제 및 히드록실기를 포함하지 않는 용제의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

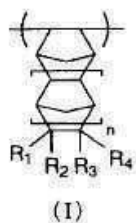
삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 수지(B)는 하기 식(I)로 표시되는 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.



(식(I)에서, $R_1 \sim R_4$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 카르복실기, 히드록실기, 치환 또는 미치환 알킬기, 치환 또는 미치환 알콕시카르보닐기 또는 산분해성기를 함유하는 기를 표시하고, n 은 0 또는 1을 의미한다.)

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 수지(B)는 (메타)아크릴레이트 구조단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 염기성 화합물(C)은 이미다졸 구조, 디아자비시클로 구조, 오늄히드록시드 구조 및 오늄카르복실레이트 구조에서 선택된 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 (A1) 및 (A2) 중에서 방향환의 수가 많은 술포늄염이 전체 술포늄염의 50중량% 이하인 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.

청구항 14

제1항에 기재된 포지티브 감광성 조성물에 의해 막을 형성하고, 상기 막을 노광, 현상하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은, IC와 같은 반도체장치의 제조공정, 액정 또는 열기록헤드의 회로기판의 제조, 또는 이외의 광제조공정에 사용되는 포지티브 감광성 조성물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 노광광원으로 250nm이하의 원자외선을 사용하는데 적당한 포지티브 감광성 조성물에 관한 것이다.
- <2> 화학적으로 증폭된 포지티브 레지스트조성물은, 원자외선과 같은 방사선을 조사시에 노광부에서 산을 발생시키고, 본 발명에서 이 산을 촉매로 하는 반응에 의해, 노광부와 비노광부 사이의 현상액에 대한 용해성을 변화시킴으로써, 기판 상에 패턴을 형성시키는 재료이다.
- <3> 상기 조성물은 248nm영역에서의 흡수가 작은 폴리(히드록시스티렌)을 기본골격으로 하는 수지를 주성분으로 형성되기 때문에, KrF 엑시머레이저가 노광광원으로 사용될 때, 고감도 및 고해상도를 가진 양호한 패턴이 형성된다. 그러므로 상기 조성물은 종래의 나프토퀴논 디아자이드/노보락 수지 레지스트 조성물에 비해서 우수하다.
- <4> 반면에 더욱 단파장인 ArF 엑시머레이저(193nm)를 노광광원으로 사용할 때, 방향족기를 포함하는 화합물은 본질적으로 193nm영역에서 큰 흡수를 나타내기 때문에 상술한 화학증폭계 조성물은 여전히 충분하지 않다.
- <5> J.Vac.Sci.Technol., B9,3357(1991)에서, 193nm파장영역에서 작은 흡수를 나타내는 폴리머로서, 폴리(메타)아크릴레이트의 이용이 기재되어 있다. 그러나 이 폴리머는 일반적으로 반도체 제조공정에서 행해지는 드라이에칭에 대한 내성이, 종래의 방향족기를 포함하는 페놀수지에 비해서 부족하다라는 단점이 수반된다.
- <6> 일본특허공개 2000-292917호, 일본특허공개 2000-275845호 및 EP1041442A호에는, 각각 특정의 술포늄염(탄소수 1~15인 음이온)과 트리아릴술포늄염이 혼합된 산발생제, 탄소수 4~8의 퍼플루오로알칸술포산의 트리페틸술포늄염과 2-알킬-2-아다만틸(메타)아크릴레이트의 조합, 및 특정의 요오드늄염(탄소수 4~8인 음이온)과 탄소수 4~8의 퍼플루오로알칸술포산의 트리페틸술포늄염 또는 요오드늄염이 혼합된 산발생제가 기재되어 있다.
- <7> 패턴의 더욱 미세화 경향을 만족시키기 위해, 변형조명이나 위상시프트 마스크를 이용한 것이 일반적이다. 변형조명은 라인앤드스페이스패턴의 형성에 사용되어져 오고, 반면에 하프톤 위상시프트 마스크는 콘택트홀의 형성에 사용되어져 왔다. 그러나, 하프톤 위상시프트 마스크가 사용될 때, 약간의 투과광에 의해 용해된 패턴부가

사이드로브의 문제를 야기시켰다.

<8> KrF엑시머레이저 레지스트의 경우에는, P-히드록시스티렌 수지가 산발생제, 특히 오늄염과 같은 이온성 화합물과 반응하여 산발생제의 용해성을 향상시킨다. 반면에 지환탄화수소 구조를 갖는 수지는 소수성이 매우 높기 때문에, 오늄염과 같은 이온성 화합물과의 상호작용이 발생하기 어렵고, 따라서 산의 용해성이 저하된다. 그러므로 이런 수지는 레지스트 용액이 보존중에 입자를 발생시키는 경향이 있다는 문제가 있다.

<9> 또한, 종래의 레지스트 조성물은 탈초점 관용도(defocus latitude)가 탈초점에 의한 라인 폭에 변동을 수반하기 때문에 바람직하지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<10> 따라서 본 발명의 목적은, 환형조명을 사용했을 때에 고해상도를 나타내고, 넓은 탈초점 관용도를 가지며, 그리고 하프톤 위상시프트 마스크를 통해 패턴형성했을 때에 사이드 로브(side lobe)를 거의 발생시키지 않는 포지티브 감광성 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 보존중에 입자를 거의 발생시키지 않는 포지티브 감광성 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<11> 하기 구성을 갖는 포지티브 감광성 조성물에 의해 본 발명의 상술한 목적이 달성될 수 있다.

<12> (1) (A) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 탄소수 2~4의 불소치환 알칸술폰산을 발생할 수 있는 화합물,

<13> 삭제

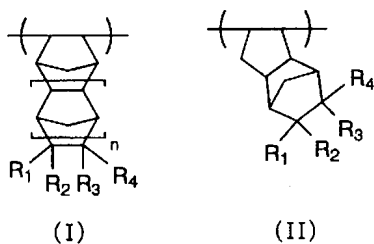
<14> (B) 단환 또는 다환의 지환탄화수소 구조를 가지며, 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액에서의 용해도가 증대하는 수지,

<15> (C) 염기성 화합물, 및

<16> (D) 불소 및/또는 실리콘 계면활성제를 포함하는 포지티브 감광성 조성물.

<17> (2) (1)항에 있어서, (E) 히드록실기를 포함하는 용제 및 히드록실기를 포함하지 않는 용제의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.

<18> (3) (1)항 또는 (2)항에 있어서, 상기 수지 (B)는 하기 식(I) 또는 (II)으로 표현되는 구조단위인 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물:



<19>

<20> 식(I) 또는 (II)에서, R₁~R₄는 각각 독립적으로 수소원자, 카르복실기, 히드록실기, 치환 또는 미치환 알킬기, 치환 또는 미치환 알콕시카르보닐기 또는 산분해성기를 갖는 기를 표현하고, n은 0 또는 1을 의미한다.

<21> (4) (1)항 내지 (3)항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지(B)는 (메타)아크릴레이트 구조단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.

<22> (5) (1)항 내지 (4)항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 염기성 화합물(C)은 이미다졸 구조, 디아자비시클로 구조, 오늄히드록시드 구조 및 오늄카르복실레이트 구조에서 선택된 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.

<23> 본 발명의 포지티브 감광성 조성물은 환형조명을 사용할 때에 고해상도를 나타내고, 넓은 탈초점 관용도를 가지

며, 패턴이 하프톤 위상시프트 마스크를 통해 형성될 때에 사이드로브를 거의 발생시키지 않고, 그리고 보존층에 입자를 거의 발생시키지 않는다.

본 발명의 포지티브 감광성 조성물은 하기에 상세하게 설명된다.

<24> <산발생제>

<25> 본 발명에 사용되는 산발생제는 활성광선 또는 방사선에 노광될 때 탄소수 2~4의 불소치환 알칸술폰산을 발생시키는 화합물(이하, "성분(A)" 또는 "술폰산발생제"로 칭함)이다.

<26> 탄소수 2~4의 불소치환 알칸술폰산으로서는, 예컨대, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 이소프로판술폰산, 부탄술폰산, 이소부탄술폰산 및 t-부탄술폰산과 같이, 수소원자의 일부 또는 전체가 불소원자로 치환된 알칸술폰산을 들 수 있다. 이들 중, 술폰산의 α 위치가 불소원자로 치환된 것이 감도를 고려할 때 바람직하다.

<27> 탄소수 1의 불소치환 알칸술폰산은 지나치게 큰 확산성으로 인해 노광잠상을 혼란시키기 때문에 바람직하지 않다. 반면에 탄소수 5 이상을 갖는 불소치환 알칸술폰산은 지나치게 작은 확산성으로 인해 산촉매반응의 진행이 느려지며, 따라서 감도를 저하시킨다. 또한, 탄소수 8 이상을 갖는 퍼플루오로알칸술폰산은 생체내에 독성이 축적되는 관점에서 바람직하지 않다.

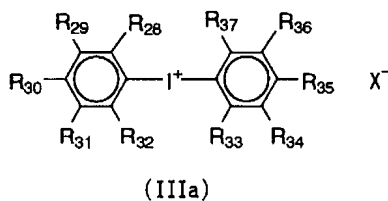
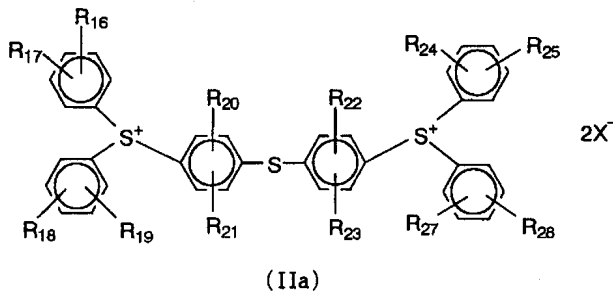
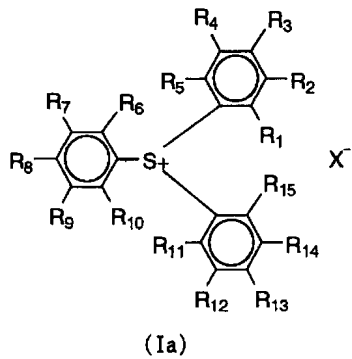
<28> 본 발명의 성분(A)으로서는, 불소치환 알칸술폰산의 술포늄염 또는 요오드늄염이 감도 및 해상도의 점에서 바람직하다.

<29> 보다 바람직하게는 술포늄염이고, 이것은 보존안정성을 더욱 향상시키기 때문이다.

<30> 본 발명의 성분(A)으로서는, 탄소수 4의 퍼플루오로알칸술폰산의 술포늄염이 특히 바람직하다.

<31> 술포늄염의 바람직한 예로서는, 트리아릴술포늄염, 페나실술포늄염 및 2-옥소알킬기를 함유하는 알킬술포늄염이다.

<32> 본 발명의 성분(A)으로서는, 하기 식(Ia)~(IIIa) 중 어느 한 식으로 표현되는 구조를 갖는 화합물이 바람직하다.



<33>

<34>

(식 중에서, $R_1 \sim R_{37}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 히드록시기, 할로겐원자 또는 $-S-R_{38}$ 기를 표현하고, R_{38} 은 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 아릴기를 표현하고, X^- 는 탄소수 2~4의 불소치환 알칸술폰산의 음이온을 표현한다).

<35>

식(Ia)~(IIIa)에서 $R_1 \sim R_{38}$ 로서, 직쇄상 또는 분기상 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기 또는 t-부틸기와 같은 탄소수 1~4개의 알킬기를 들 수 있고, 치환기를 보유하여도 좋다.

<36>

환상알킬기로서는, 시클로프로필기, 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기와 같은 탄소수 3~8개의 시클로알킬기가 예시되며, 치환기를 보유하여도 좋다.

<37>

$R_1 \sim R_{37}$ 의 알콕시기로서는, 메톡시, 에톡시, 히드록시에톡시, 프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시 또는 t-부톡시 등과 같은 탄소수 1~4개의 알콕시가 예시된다.

<38>

$R_1 \sim R_{37}$ 의 할로겐원자로서는, 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자가 예시된다.

<39>

R_{38} 의 아릴기로서는, 페닐기, 톨릴기, 메톡시페닐기 및 나프틸기와 같은 탄소수 6~14개의 아릴기가 예시된다. 이들 아릴기는 치환기를 보유하여도 좋다.

<40>

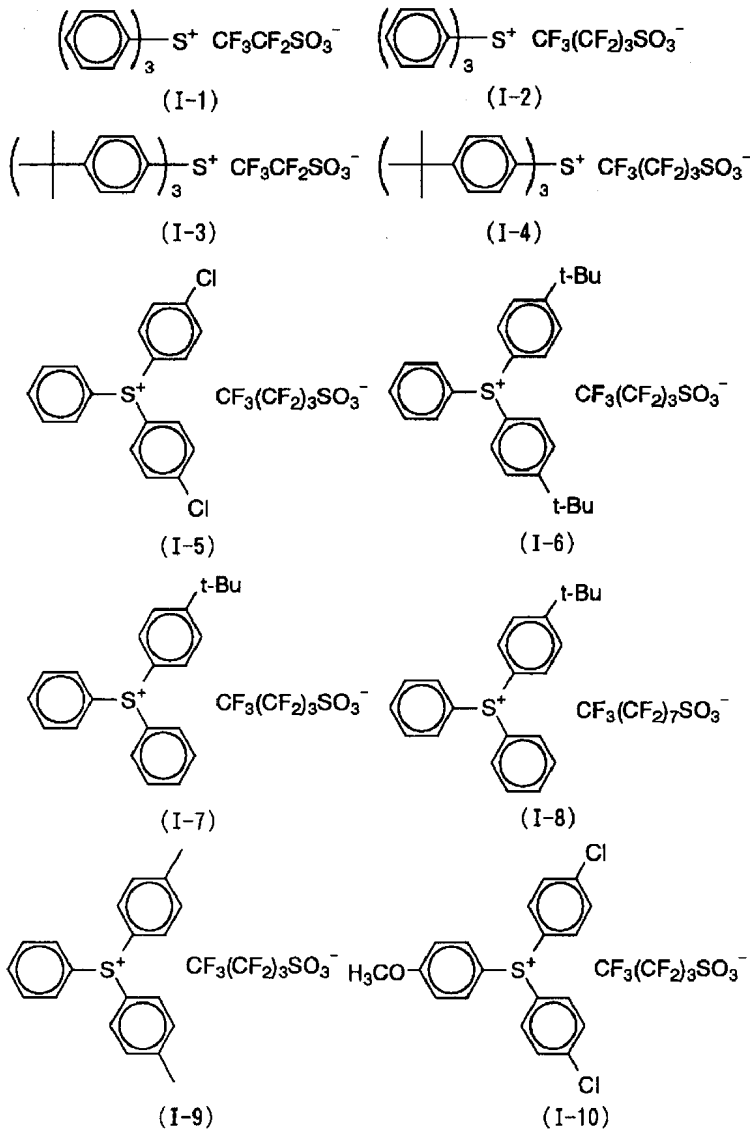
이들의 치환기로서 바람직하게는, 탄소수 1~4개의 알콕시기, 할로겐원자(불소, 염소 및 요오드), 탄소수 6~10개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알케닐기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기가 예시된다.

<41>

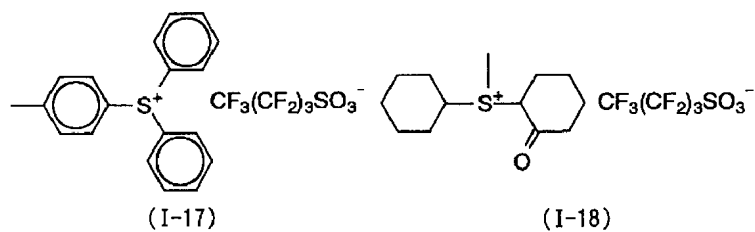
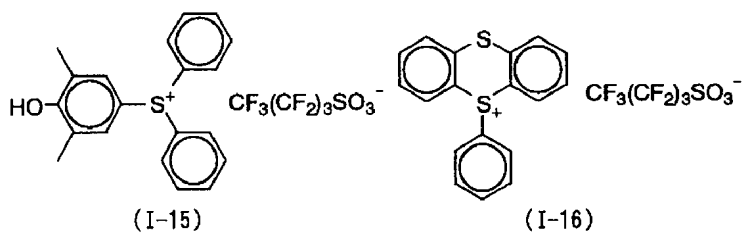
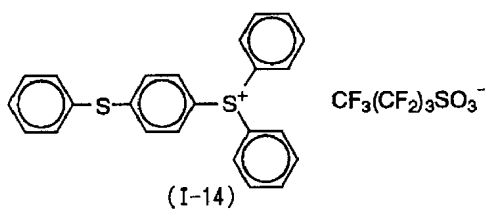
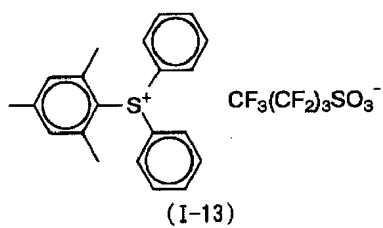
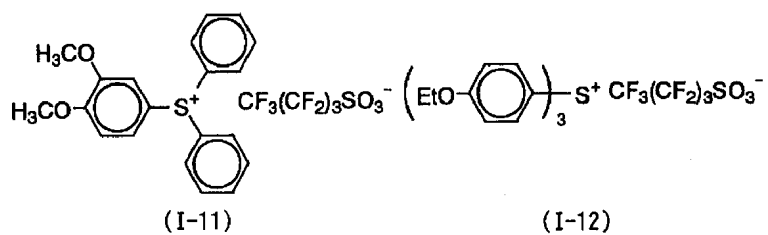
본 발명에서 사용되는, 식(Ia)~(IIIa)으로 표현되는 요오드늄화합물 또는 술포늄화합물은, 그 쌍음이온 X^- 로서, 상기 불소치환 알칸술폰산의 음이온을 보유한다.

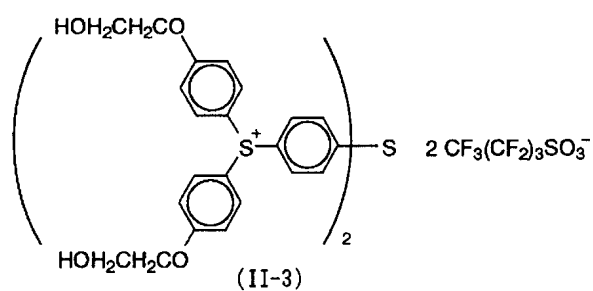
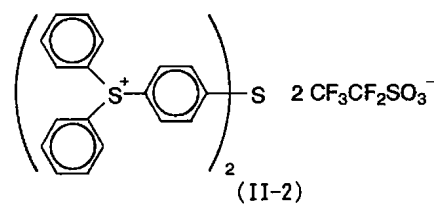
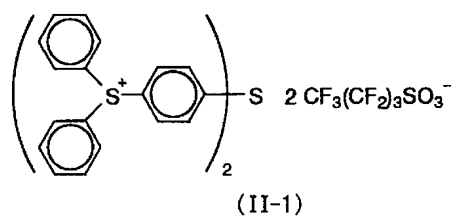
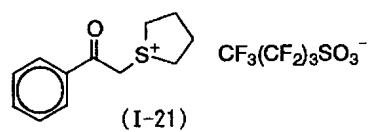
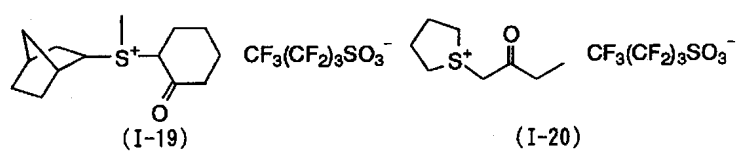
<42> 이들 음이온($-\text{SO}_3^-$)은 술폰산($-\text{SO}_3\text{H}$)에서 수소원자가 이탈된 음이온이다.

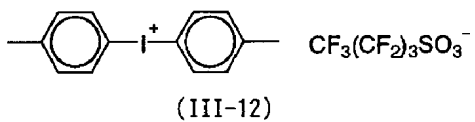
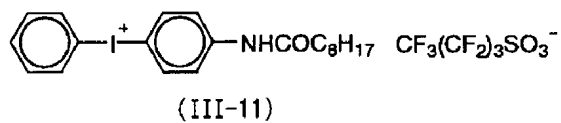
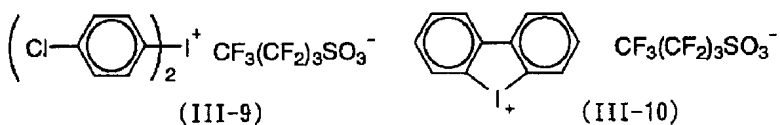
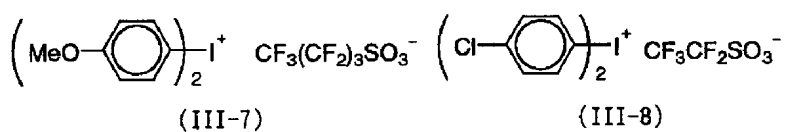
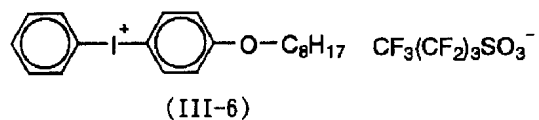
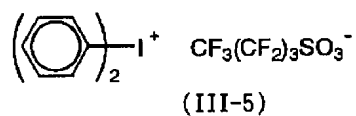
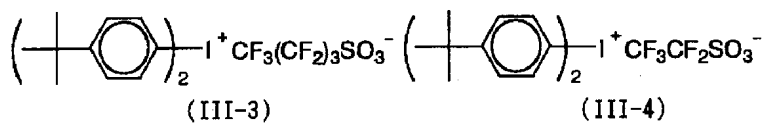
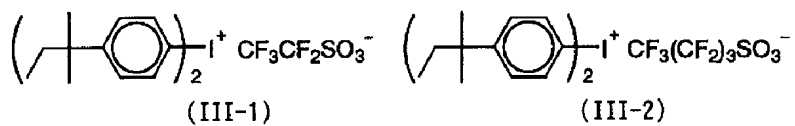
<43> 이하, 성분(A)의 구체예(식(Ia)~식(IIIa))으로 표현되는 화합물의 구체예를 포함)를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

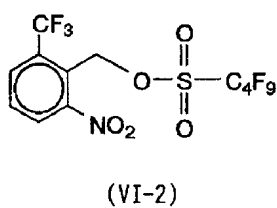
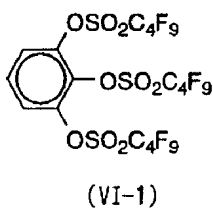
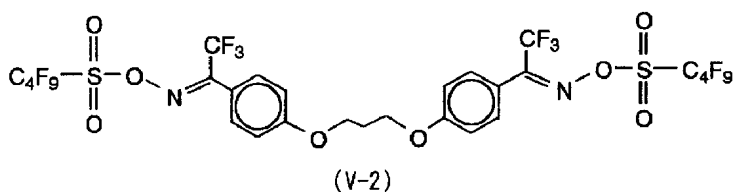
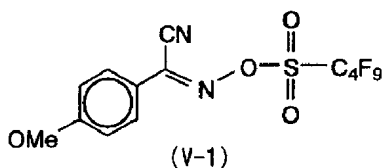
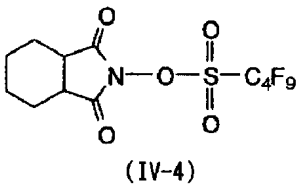
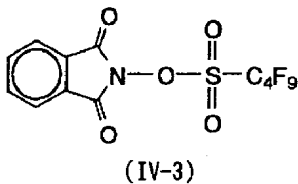
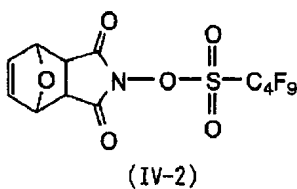
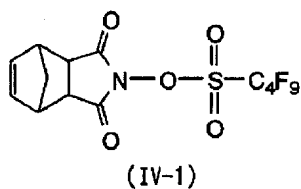


<44>









<48>

<49>

상기 예시된 성분(A)의 화합물은 단독으로 또는 조합시켜서 사용하여도 좋다.

<50>

이들 중 2종이상을 조합시켜서 사용될 경우는, 방향환의 수에 있어서 다른 술포늄염을 조합시키는 것이 바람직하고, 이는 필름 흡광도 및 산발생량을 제어할 수 있기 때문이다. 혼합비에 대하여, 방향환의 수가 많은 술포늄염의 양이 전체 술포늄염에 기초하여 50중량%이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30중량%이하이다.

<51>

성분(A)으로서 제공되는 식(IIIa)의 화합물은, 과요오드산염과 방향족 화합물을 반응시키고, 얻어진 요오드늄염을 대응하는 술포산과 염교환함으로써 합성될 수 있다.

<52>

식(Ia), 식(IIa)으로 표현되는 화합물은, 예컨대, 아릴마그네슘브로마이드 등과 같은 아릴그리냐르 시약과 치환 또는 미치환의 페닐술포시드를 반응시킨 후, 얻어진 트리아릴술포늄할라이드를 대응하는 술포산과 염교환함으로써 합성할 수 있다.

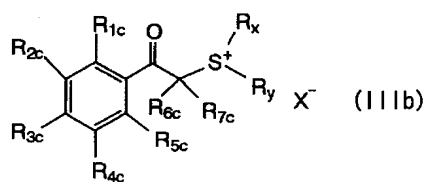
<53>

또한, 치환 또는 미치환의 페닐술포시드와 대응하는 방향족 화합물을 메탄술포산/디포스포러스펜타옥시드 또는 염화알루미늄과 같은 산촉매의 존재하에서 축합한 후, 얻어진 축합체를 염교환하는 방법; 디아릴요오드늄과 디아릴술포시드를 초산동 과 같은 촉매의 존재하에서 축합한 후, 얻어진 축합체를 염교환하는 방법 등에 의해 합성할 수 있다.

<54>

염교환은, 이러한 할라이드를 도입한 후 산화은 등의 은시약을 사용해서 술포산염으로 변환하는 방법, 또는 이온교환수지를 사용하는 방법에 의해 염교환할 수 있다. 염교환에 대해서, 술포산 또는 술포산염은 시판되는 것, 또는 시판되는 술포산할라이드의 가수분해 등에 의해 얻어진 것을 채용할 수 있다.

<55> 성분(A)으로서, 이하 식(IIIb)으로 표현되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.



<56>

<57> 식 중에서, $R_{1c} \sim R_{5c}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기 또는 할로젠원자를 표현한다;

<58> $R_{6c} \sim R_{7c}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 표현한다;

<59> R_x 및 R_y 는 각각 독립적으로 알킬기, 2-옥소알킬기, 알콕시카르보닐메틸기, 알릴기 또는 비닐기를 표현하고; 또는 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 중 2종 이상, 또는 R_x 과 R_y 가 서로 결합하여 환구조를 형성하고, 이 환구조는 산소원자, 황원자, 에스테르 결합 또는 아미도 결합을 함유하여도 좋다; 및

<60> 삭제

<61> X^- 는 탄소수 2~4의 불소치환 알칸술포산의 음이온을 표현한다.

<62> $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서 알킬기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이어도 좋고, 예컨대 탄소수 1~10의 알킬기이다. 바람직하게는 탄소수 1~5의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(메틸, 에틸, 직쇄상 또는 분기상 프로필기, 직쇄상 또는 분기상 부틸기, 또는 직쇄상 또는 분기상 펜틸기 등), 및 탄소수 3~8의 환상 알킬기(시클로펜틸기 및 시클로헥실기)가 예시된다.

<63> $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서 알콕시기는 직쇄상, 분기상 및 환상의 알콕시기 중 어느 것이어도 좋다. 예컨대 탄소수 1~10의 알콕시기, 바람직하게는 탄소수 1~5의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기(메톡시기, 에톡시기, 직쇄상 또는 분기상 프로폭시기, 직쇄상 또는 분기상 부톡시기 및 직쇄상 또는 분기상 펜톡시기 등) 및 탄소수 3~8의 환상 알콕시기(시클로펜틸옥시기 또는 시클로헥실옥시기 등)가 예시된다.

<64> 바람직하게는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 중 어느 하나가 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기를 표현하고, 더욱 바람직하게는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 의 탄소수의 합계가 2~15이다. 이것은 용제용해성을 향상시키는 것이 가능하게 하고, 따라서 보존시에 입자의 발생이 억제된다.

<65> R_{6c} 및 R_{7c} 로서의 알킬기는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 의 알킬기와 같은 것을 예시할 수 있고, R_{6c} 및 R_{7c} 의 알킬기는 탄소수 6~14의 아릴기(페닐 등)를 예시할 수 있다.

<66> R_x 및 R_y 로서의 알킬기는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 의 알킬기와 같은 것을 예시할 수 있다.

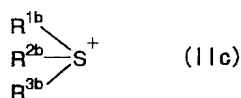
<67> R_x 및 R_y 로서 2-옥소알킬기는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알킬기의 2위치에 $>C=O$ 를 갖는 기를 예시할 수 있다.

<68> 알콕시카르보닐메틸기의 알콕시기는, $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알콕시기와 같은 것을 예시할 수 있다.

<69> R_x 및 R_y 가 결합해서 형성되는 기로서는, 부틸렌기, 펜틸렌기 등을 예시할 수 있다.

<70> X^- 는 탄소수 2~4의 불소치환 알칸술포산의 음이온을 표현한다.

<71> 또한, 본 발명의 성분(A)으로서, 이하 식(IIc)으로 표현되는 술포늄을 양이온으로 하고, 탄소수 2~4의 불소치환 알칸술포산을 음이온으로 하는 염을 사용하는 것도 바람직하다.



<72>

<73> 식 중에서, $R^{1b} \sim R^{3b}$ 는 각각 독립적으로 방향환을 함유하지 않는 유기기를 표현한다. "방향환"이란 용어는 헤테로 원자를 함유하는 방향환도 포함하는 것이다.

<74> $R^{1b} \sim R^{3b}$ 로서 방향환을 함유하지 않는 유기기의 예는, 일반적으로 탄소수 1~30, 바람직하게는 탄소수 1~20을 가진다.

<75> $R^{1b} \sim R^{3b}$ 는 각각 바람직하게는 알킬기, 2-옥소알킬기, 알콕시카르보닐메틸기, 알릴기 또는 비닐기가 예시되고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 2-옥소알킬기 또는 알콕시카르보닐메틸기가 더욱 바람직하고, 가장 바람직하게는 직쇄상, 분기상 2-옥소알킬기이다.

<76> $R^{1b} \sim R^{3b}$ 로서 알킬기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이어도 좋고, 바람직하게는 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 펜틸기 등) 및 탄소수 3~10의 환상 알킬기(시클로펜틸기, 시클로헥실기 또는 노르보르닐기 등)가 예시된다.

<77> $R^{1b} \sim R^{3b}$ 로서 2-옥소알킬기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이어도 좋고, 바람직하게는 알킬기의 2위치에 $>C=O$ 를 갖는 기가 예시된다.

<78> $R^{1b} \sim R^{3b}$ 로서 알콕시카르보닐메틸기의 알콕시기의 바람직한 예는, 탄소수 1~5의 알콕시기(메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 또는 펜톡시기 등)가 예시된다.

<79> $R^{1b} \sim R^{3b}$ 는 각각 할로젠원자, 알콕시기(예컨데, 탄소수 1~5), 히드록실기, 시아노기 또는 니트로기로 더 치환되어도 좋다.

<80> $R^{1b} \sim R^{3b}$ 중 2개가 결합하여 환구조를 형성하여도 좋고, 이 환구조는 환 내에 산소원자, 황원자, 에스테르결합, 아미도결합 또는 카르보닐기를 포함하여도 좋다. $R^{1b} \sim R^{3b}$ 중 2개가 결합해서 형성되는 기의 예로서는 알킬렌기(부틸렌기 및 펜틸렌기 등)가 예시된다.

<81> $R^{1b} \sim R^{3b}$ 중 어느 하나가 탄소-탄소 2중결합 또는 탄소-산소 2중결합을 갖는 것이 광반응성의 관점에서 바람직하다.

<82> 식(IIc)으로 표현되는 화합물의 $R^{1b} \sim R^{3b}$ 중 적어도 하나에, 식(IIc)으로 표현되는 다른 화합물의 $R^{1b} \sim R^{3b}$ 중 적어도 하나와 결합되어 있어도 좋다.

<83> 본 발명의 포지티브 감광성 조성물에 있어서, 성분(A)으로서 제공하는 화합물의 함량은, 조성물의 고형분에 기준으로 해서, 바람직하게는 0.1~20중량%, 더욱 바람직하게는 0.5~10중량%, 가장 바람직하게는 1~7중량%이다.

(A)성분의 산발생제와 조합하여 사용된 산발생 화합물

본 발명에서, 활성광선 또는 방사선으로 노광하여 분해된 화합물은 성분(A)의 산발생제와 병용하여 사용해도 좋다.

<84> 본 발명의 성분(A)과 병용할 수 있는 다른 광산발생제의 몰비(성분(A)/다른 산발생제)는, 통상 100/0~20/80, 바람직하게는 100/0~40/60, 더욱 바람직하게는 100/0~50/50이다.

<85> 이와 같은 광산발생제로서는, 광양이온중합의 광개시제, 광라디칼중합의 광개시제, 색소류의 광탈색제, 광변색제, 또는 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는 활성광선 또는 방사선의 노광에 의해 산을 발생할 수 있는 공지의 화합물 및 그들의 혼합물로부터 적절히 선택된다.

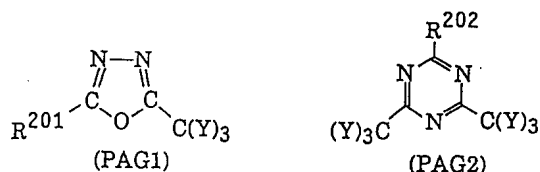
<86> 광산발생제의 구체예로서는, 디아조늄염, 암모늄염, 포스포늄염, 요오드늄염, 술포늄염, 셀레늄염, 아르소늄염 등과 같은 오늄염, 유기할로젠화합물, 유기금속/유기할로젠화합물, o-니트로벤질형 보호기를 갖는 광산발생제, 전형적으로 이미노술포네이트를 포함하는, 광분해하여 술포산을 발생하는 화합물 및 디술포화합물이 예시된다.

<87> 또한, 이들 활성광선 또는 방사선 노광에 의해 산을 발생할 수 있는 기 또는 화합물을 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 갖는 화합물, 미국특허 제3,849,137호, 독일특허 제3914407호, 일본특허공개 제26653/1998호, 일본특허공개 제164824/1980호, 일본특허공개 제69263/1987호, 일본특허공개 제146038/1988호, 일본특허공개 제163452/1988호, 일본특허공개 제153853/1987호, 및 일본특허공개 제146029/1988호 등에 기재한 화합물을 사용할 수 있다.

<88> 또한 미국특허 제3,779,778호 및 유럽특허 제126,712호 등에 기재된 광산발생화합물도 사용할 수 있다.

<89> 활성광선 또는 방사선의 노광에 의해 분해하여 산을 발생하고, 병용할 수 있는 상술한 화합물 중에서, 특히 유효한 것을 다음에 설명한다.

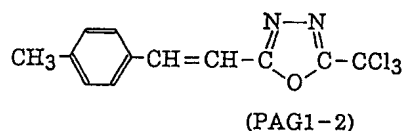
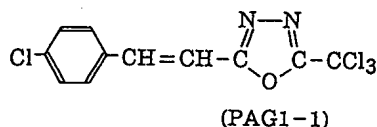
<90> (1) 트리할로메틸기에 의해 치환된 하기 식(PAG1)으로 표현되는 옥사졸 유도체 또는 트리할로메틸기로 치환된 하기 식(PAG2)으로 표현되는 S-트리아딘 유도체.



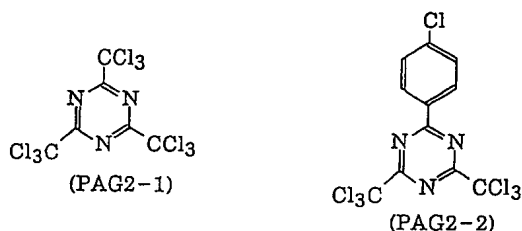
<91>

<92> 식 중에서, R²⁰¹은 치환 또는 미치환 아릴기 또는 알케닐기를 나타내고, R²⁰²는 치환 또는 미치환 아릴기, 알케닐기, 알킬기 또는 -C(Y)₃을 나타내고, 여기서 Y는 염소원자 또는 브롬원자를 표현한다.

<93> 구체적으로는 이하의 화합물을 예시할 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.

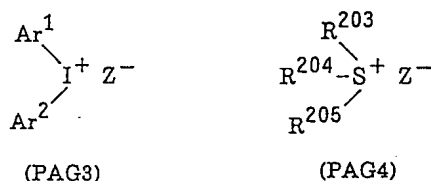


<94>



<95>

<96> (2) 하기 식(PAG3)으로 표현되는 요오드늄염 또는 식(PAG4)으로 표현되는 술포늄염.



<97>

<98> 식 중에서, Ar^1 , Ar^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환 아릴기를 표현한다. 바람직한 치환기로서는, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 히드록시기, 메르캅토기 및 할로젠원자가 예시된다.

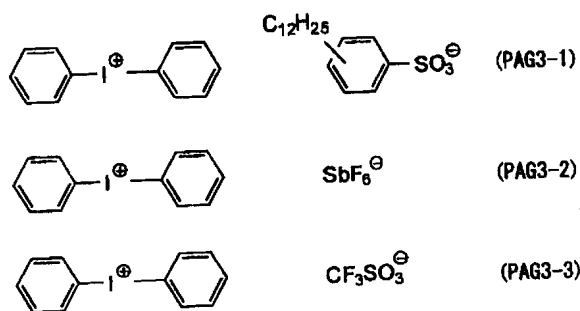
<99> R^{203} , R^{204} 및 R^{205} 는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환 알킬기 또는 아릴기를 표현하고, 바람직하게는 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 1~8의 알킬기 또는 그들의 치환유도체이다. 바람직한 치환기로서는, 아릴기에 대해서는 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알킬기, 니트로기, 카르복실기, 히드록실기 및 할로젠원자가 예시되고, 알킬기에 대해서는 탄소수 1~8의 알콕시기, 카르복실기 및 알콕시카르보닐기가 예시된다.

<100> 삭제

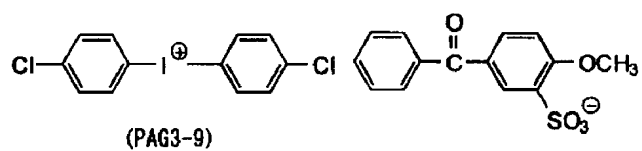
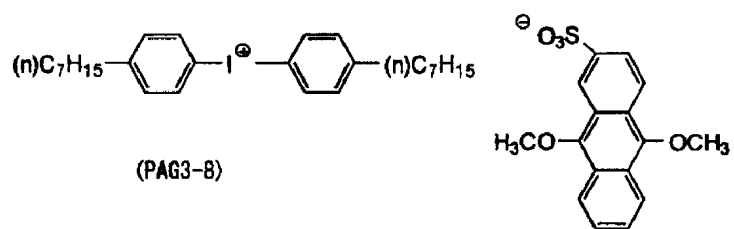
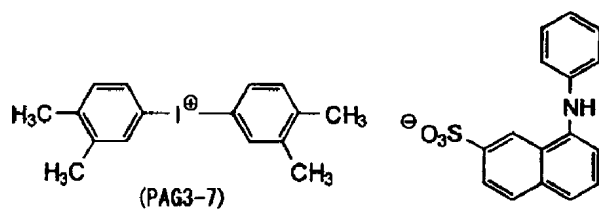
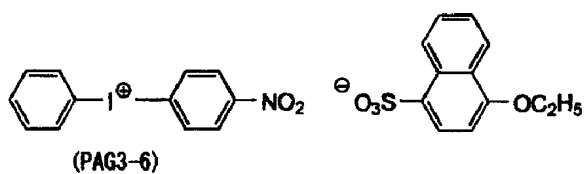
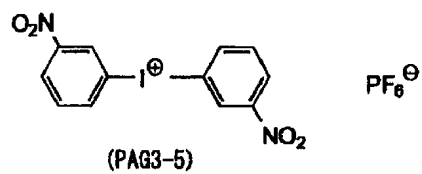
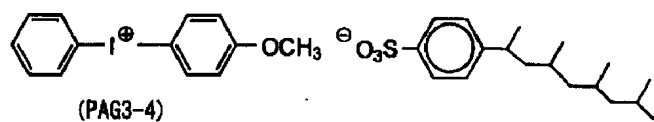
<101> Z^- 는 카운터 음이온을 표현하고, 예컨대 BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , SiF_6^{2-} , ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$ 와 같은 퍼플루오로알칸술포산 음이온(탄소수 2~4인 것은 제외), 펜타플루오로벤젠술포산 음이온, 나프탈렌-1-술포산 음이온과 같은 축합다핵 방향족 술포산 음이온, 안트라퀴논술포산 음이온 및 술포산기함유 염료 등을 예시할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

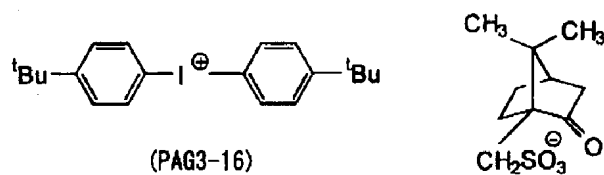
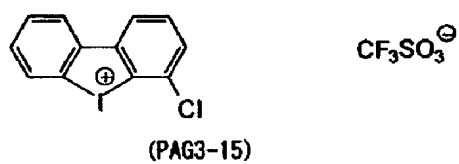
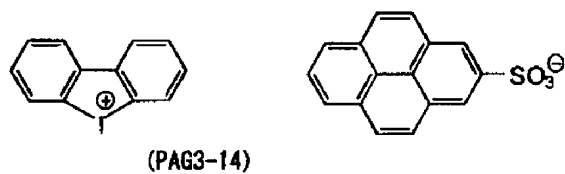
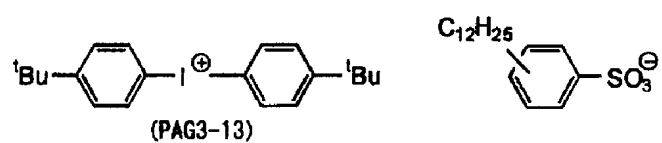
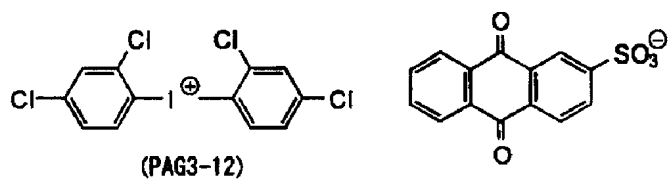
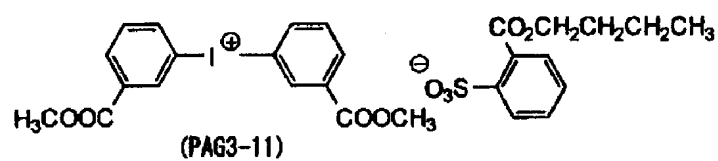
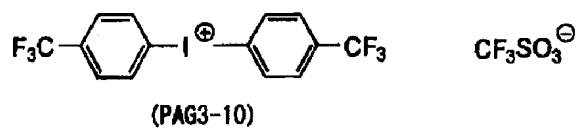
<102> 또한 R^{203} , R^{204} 및 R^{205} 중 2개, 또는 Ar^1 과 Ar^2 가 각각의 단결합 또는 치환기를 통해 결합하여도 좋다.

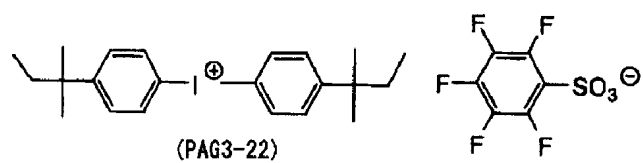
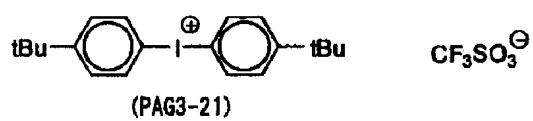
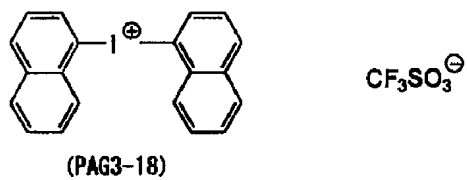
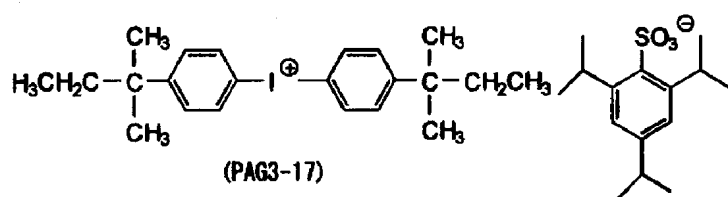
<103> 이하에 그 구체예가 기재되지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

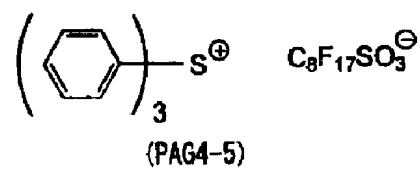
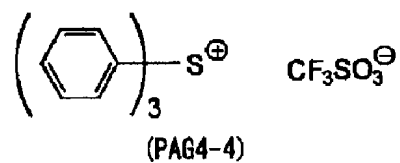
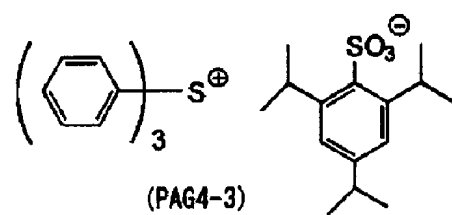
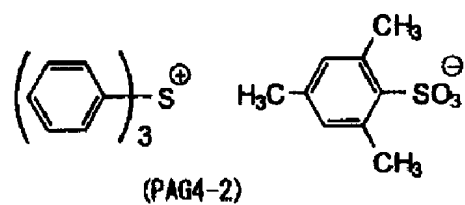
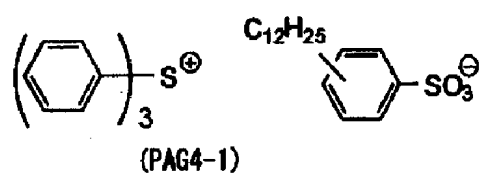


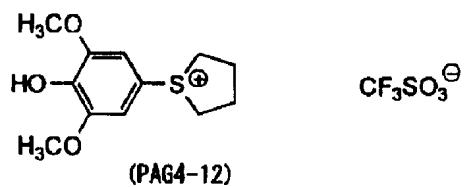
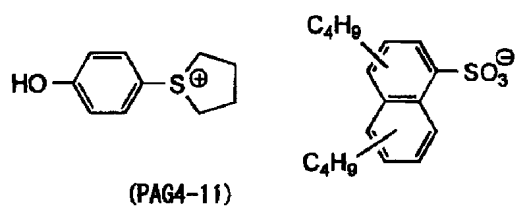
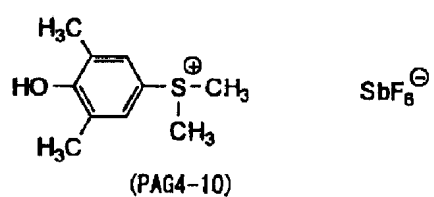
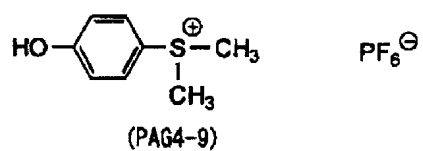
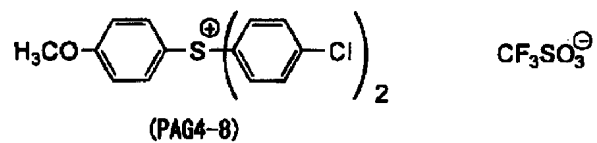
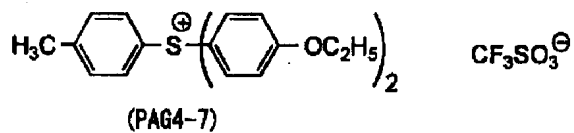
<104>

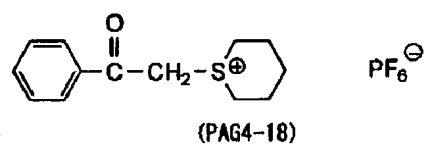
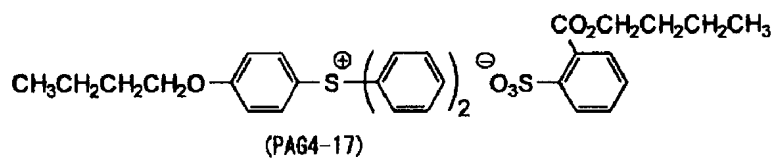
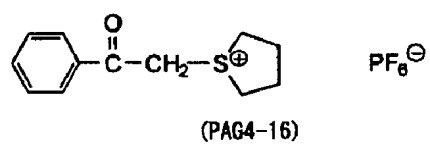
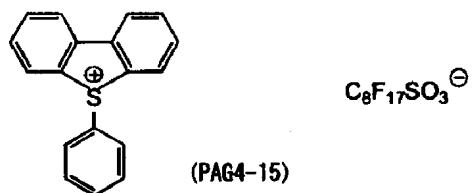
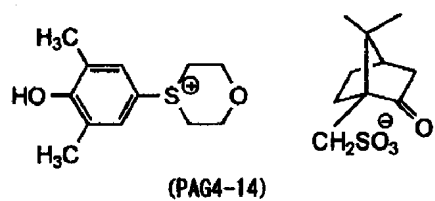
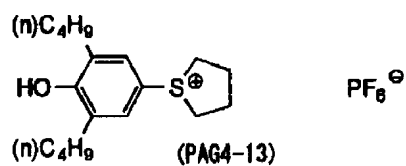


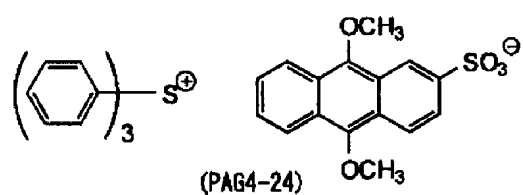
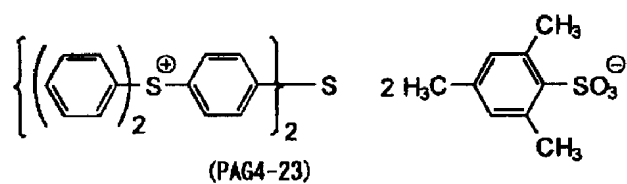
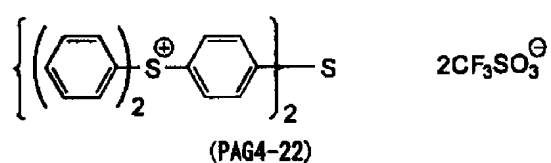
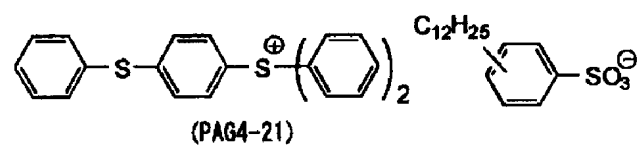
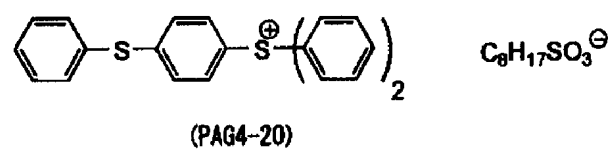
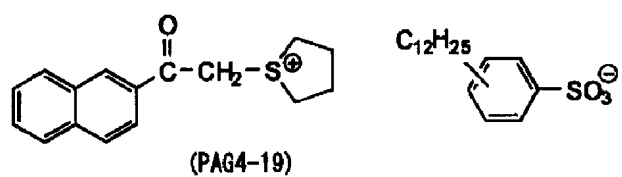


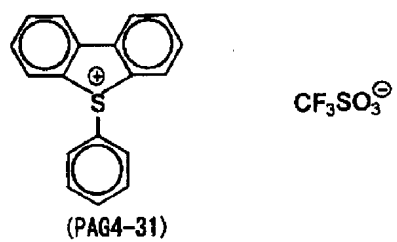
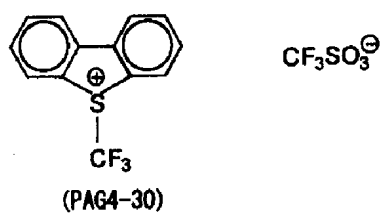
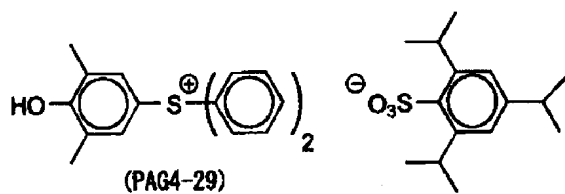
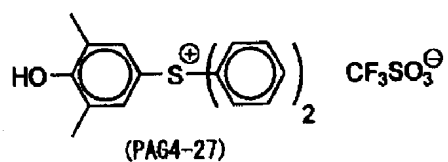




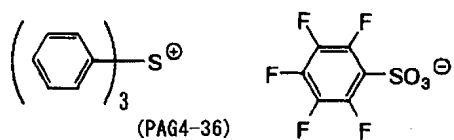
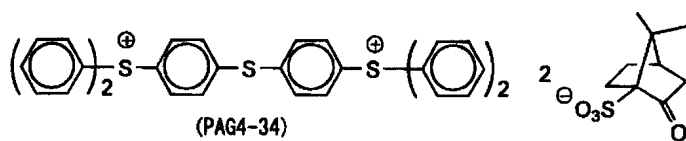
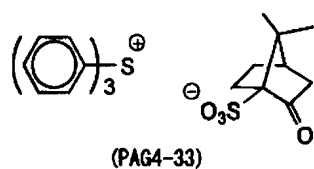




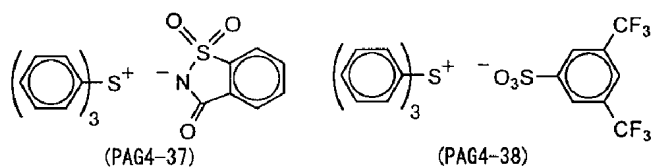




<112>



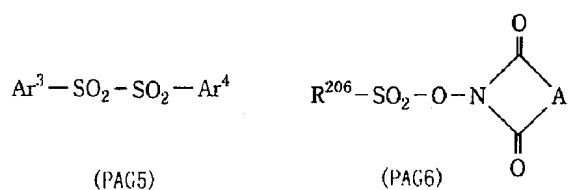
<113>



<114>

<115> 식(PAG3) 또는 (PAG4)으로 표현되는 오염염이 공지되어 있고, 예컨대 미국특허 제2,807,648호 또는 동4,247,473호, 또는 일본특허공개 제101,331/1978호 등에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.

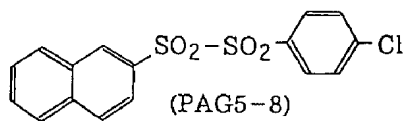
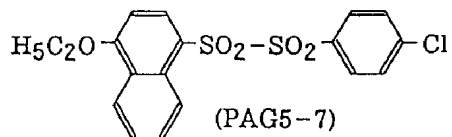
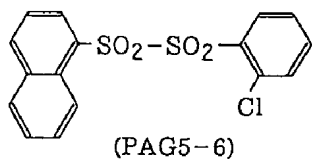
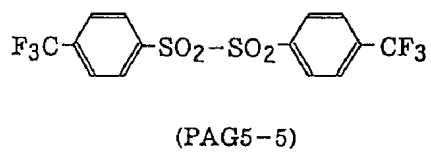
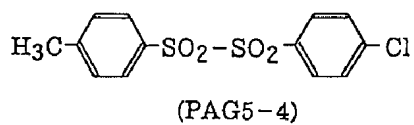
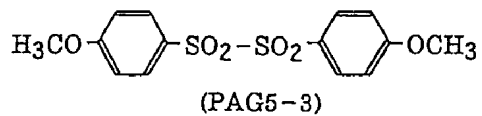
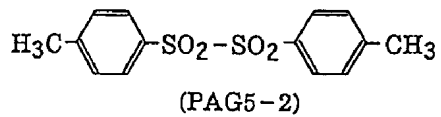
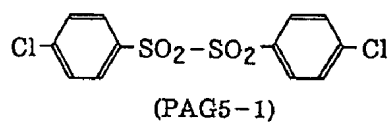
<116> (3) 식(PAG5)으로 표현되는 디술폰 유도체 및 식(PAG6)으로 표현되는 이미노술포네이트 유도체.



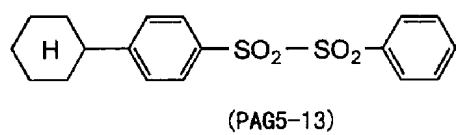
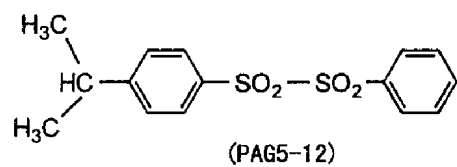
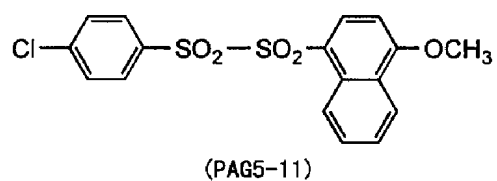
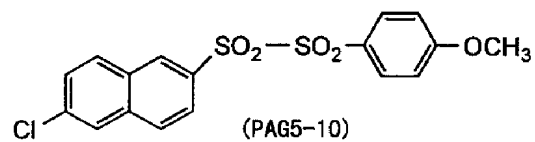
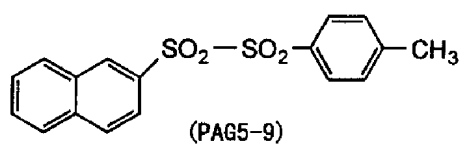
<117>

<118> 식 중에서, Ar³ 및 Ar⁴는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환 아릴기를 표현하고, R²⁰⁶은 치환 또는 미치환 알킬기 또는 치환 또는 미치환 아릴기를 표현하고, A는 치환 또는 미치환 알킬렌기, 치환 또는 미치환 알케닐렌기 또는 치환 또는 미치환 아릴렌기를 표현한다.

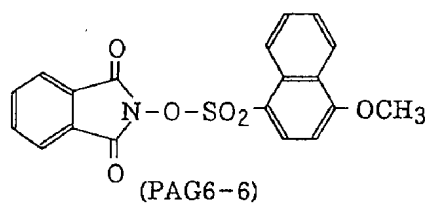
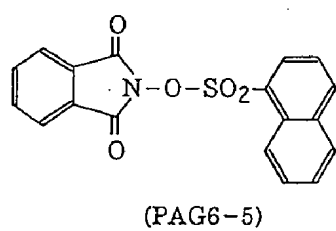
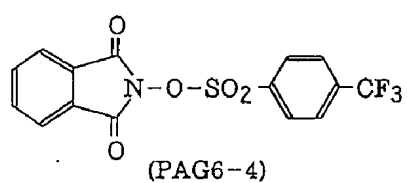
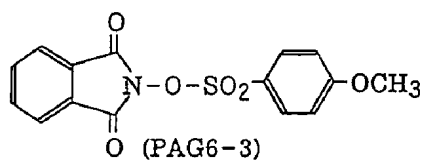
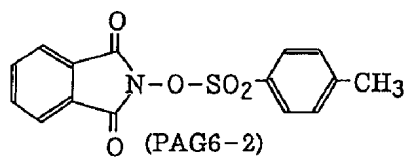
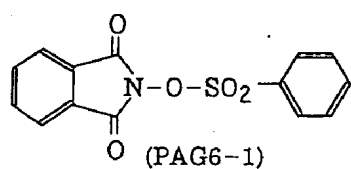
<119> 구체예로서는 이하에 나타내는 화합물이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

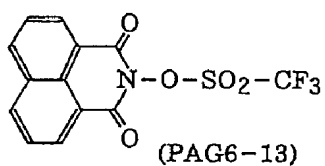
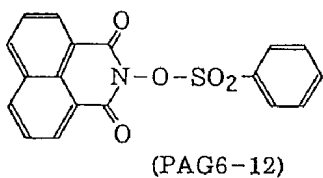
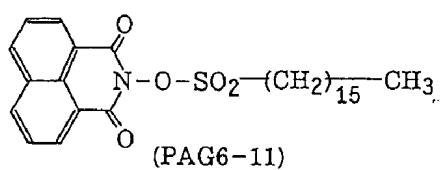
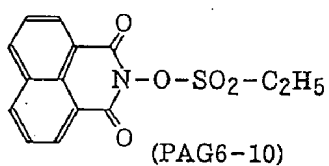
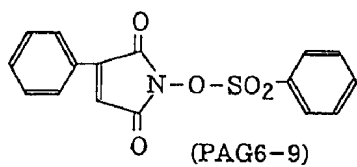
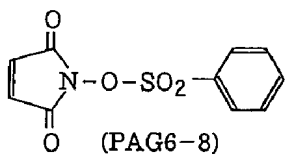
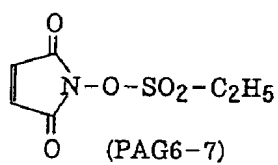


<120>



<121>

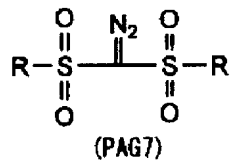




<123>

<124>

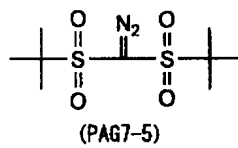
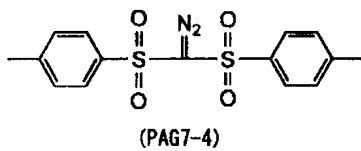
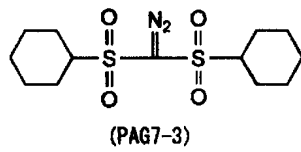
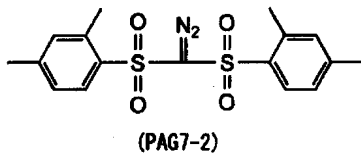
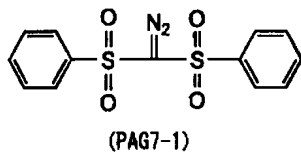
<125> (4) 식(PAG7)으로 표현되는 디아조디술폰 유도체.



<126>

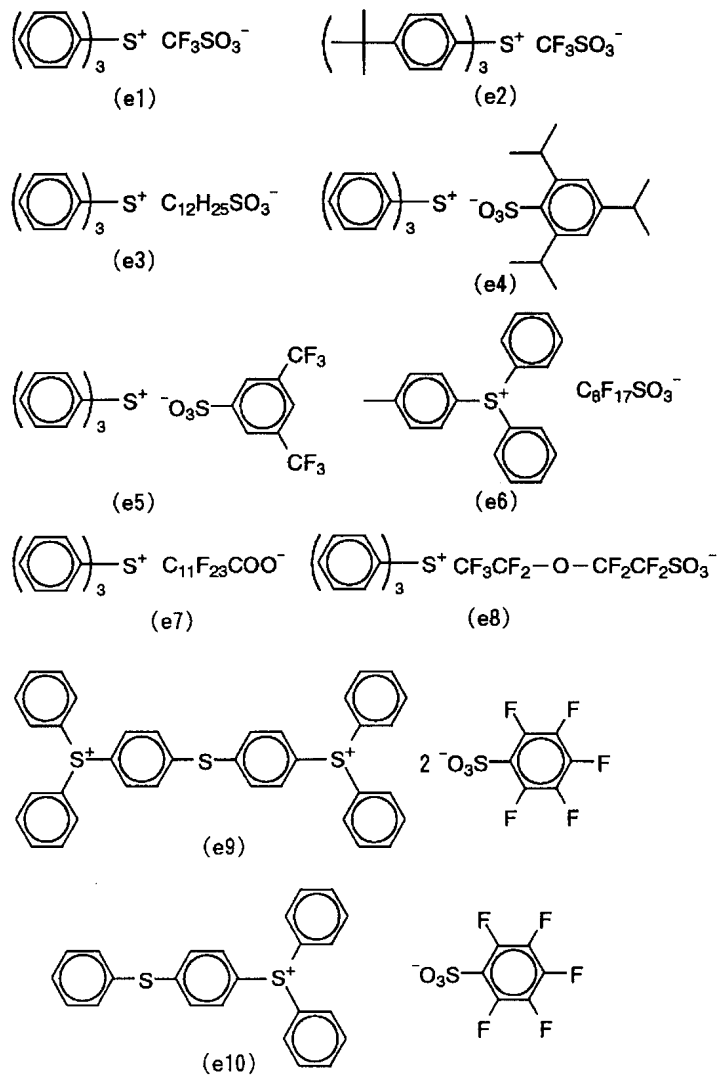
<127> 식 중에서, R은 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 치환하여 있어도 좋은 아릴기를 표현한다.

<128> 구체예로서는 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

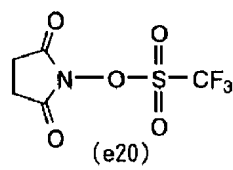
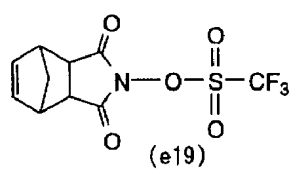
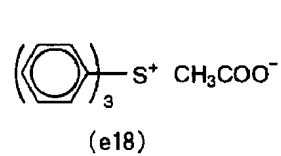
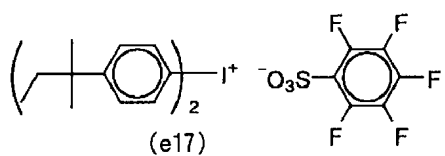
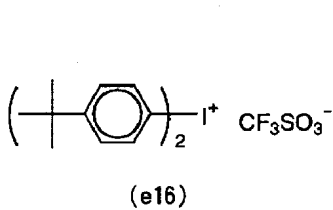
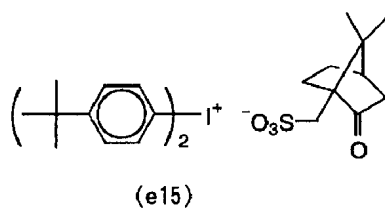
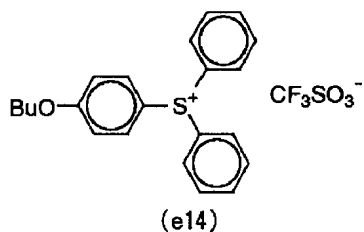
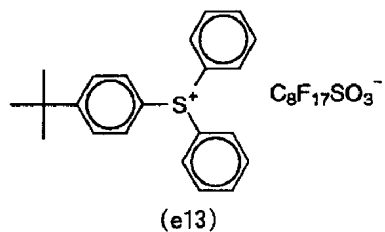
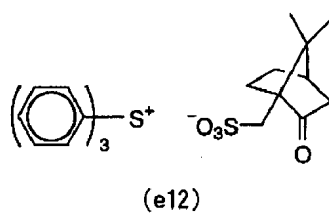
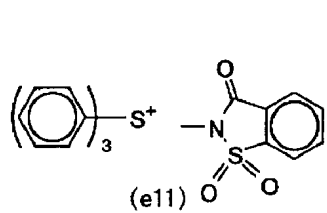


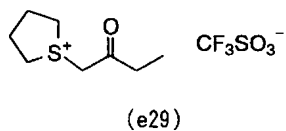
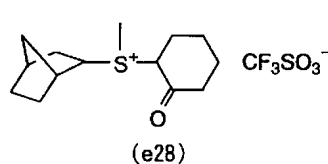
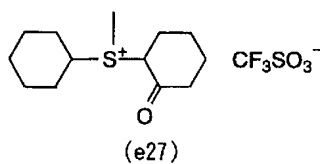
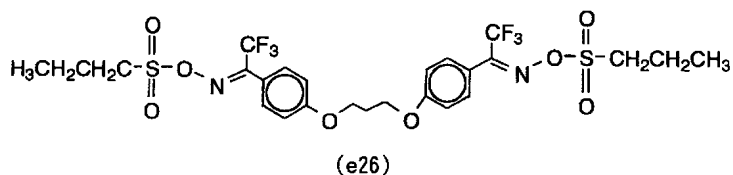
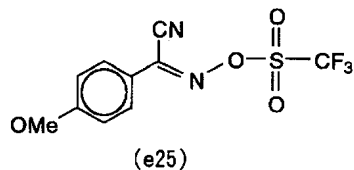
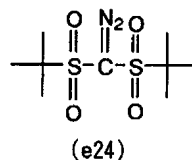
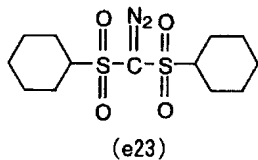
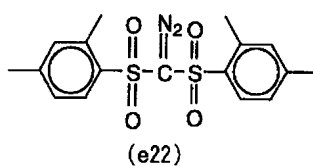
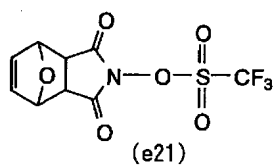
<129>

<130> 본 발명에 있어서, 병용할 수 있는 산발생제로서의 특히 바람직한 예는, 다음의 것을 예시할 수 있다.



<131>

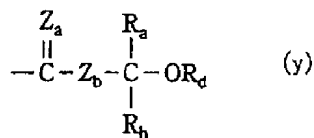
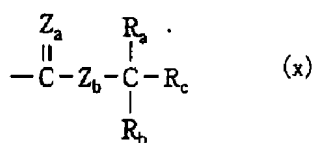




<133>
<134> <(B)산의 작용에 의해 알칼리현상액에 대한 용해도가 증대하는 수지>

<135> 본 발명에 있어서, (B)산의 작용에 의해 분해하여 알칼리현상액에 대한 용해도가 증대하는 수지(이하, 「산분해성수지」라 한다)는, 산의 작용에 의해 분해하는 기를 함유한다.

<136> 산의 작용에 의해 분해하는 기(이하 「산분해성기」라 한다)란, 예컨대, 산의 작용에 의해 가수분해하여 산을 형성하는 기 및 산의 작용에 의해 탄소양이온이 이탈하여 산을 형성하는 기가 예시된다. 바람직하게는 하기 식 (x), (y)으로 표현되는 기, 락톤구조를 갖는 산분해성기, 지환식구조를 갖는 산분해성기가 예시된다. 이런 기들은, 보존안정성을 향상시키는데 기여한다.



<137>

<138>

상기 식 중에서, R_a , R_b 및 R_c 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기 또는 알케닐기를 표현하고, 다만, 식(x)의 R_a , R_b 및 R_c 중 적어도 1개는 수소원자 이외의 기를 표현한다. R_d 는 치환기를 보유하고 있어도 좋은 알킬기, 시클로알킬기 또는 알케닐기를 표현한다. 또한, 식(x)의 R_a , R_b 및 R_c 중 2개, 또는 식(y)의 R_a , R_b 및 R_d 중 2개의 기를 서로 결합해서, 3~8개의 탄소원자를 갖는 환구조를 형성하여도 좋고, 상기 환구조에 이중원자를 함유해도 좋다. 이와 같은 환의 구체예로서는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 1-시클로헥세닐기, 2-테트라히드로푸라닐기 및 2-테트라히드로피라닐기 등이 예시된다.

<139>

Z_a 및 Z_b 는 각각 독립적으로 산소원자 또는 황원자를 표현한다.

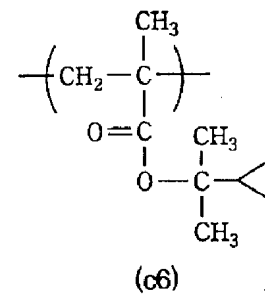
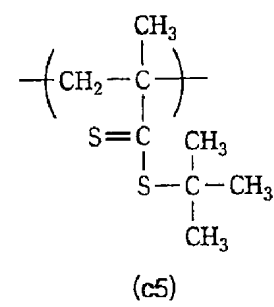
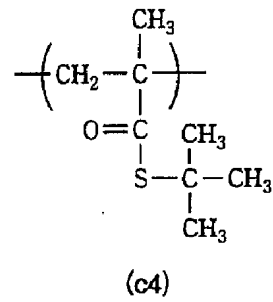
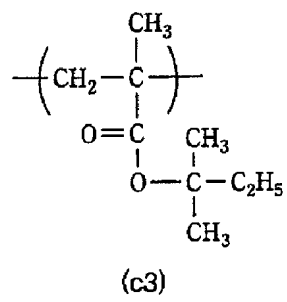
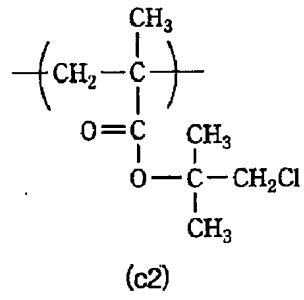
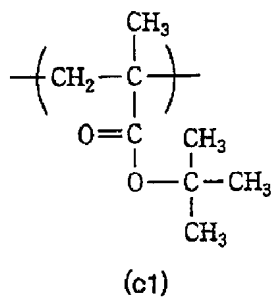
<140>

$R_a \sim R_d$ 의 알킬기로서는, 바람직하게는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기 및 옥틸기와 같은 탄소수 1~8개의 기가 예시된다. 시클로알킬기로서는, 바람직하게는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기와 같은 탄소수 3~8개의 기가 예시된다. 알케닐기로서는, 바람직하게는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 비닐기, 프로페닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 및 시클로헥세닐기와 같은 탄소수 2~6개의 기가 예시된다.

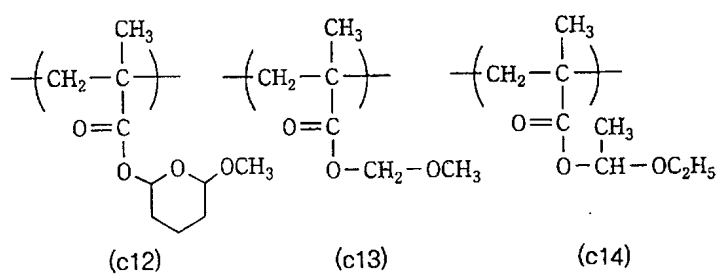
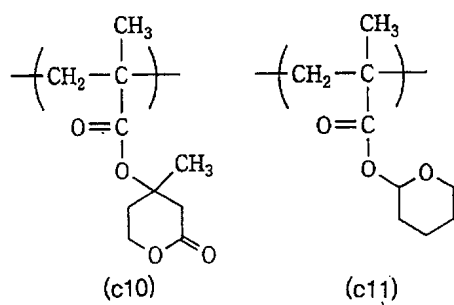
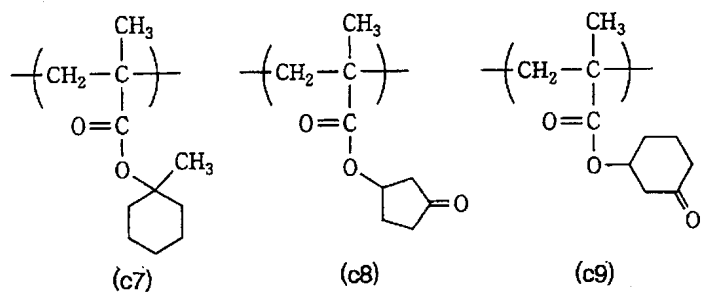
<141>

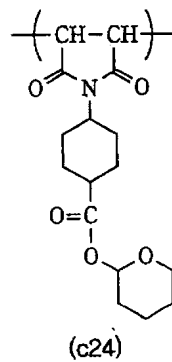
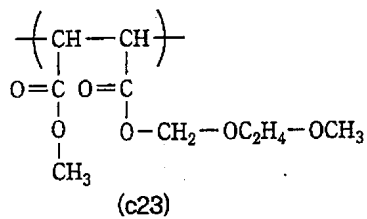
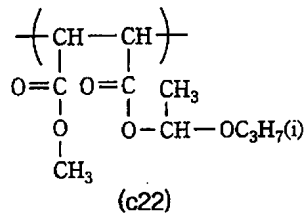
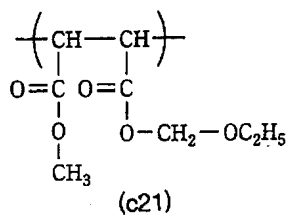
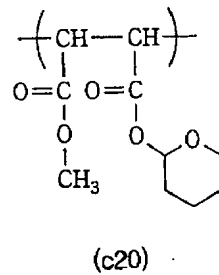
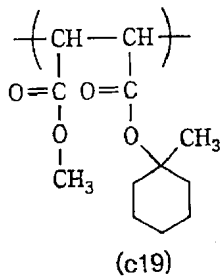
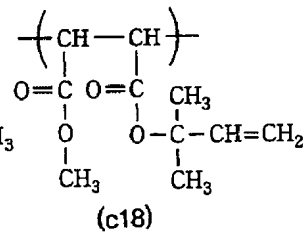
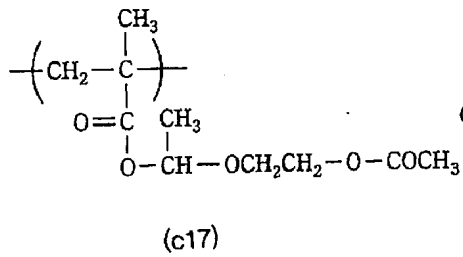
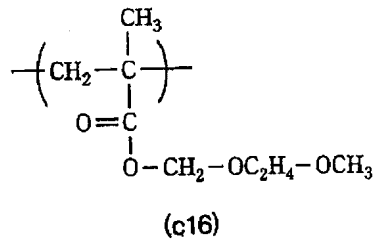
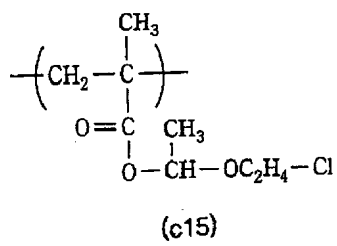
또한 상술한 치환기에 대하여 치환기의 바람직한 예로서는, 상세하게 히드록실기, 할로겐원자(불소, 염소, 브롬 또는 요오드), 니트로기, 시아노기, 아미드기, 술폰아미드기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기 또는 옥틸기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 히드록시메톡시기, 프로폭시기, 히드록시프로폭시기 또는 부톡시기 등의 알콕시기, 메톡시카르보닐기 또는 에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기, 포르밀기, 아세틸기 또는 벤조일기 등의 아실기, 아세톡시기 및 부티릴옥시기 등의 아실옥시기, 및 카르복시기가 예시된다.

<142> 이하 산분해성기를 함유하는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



<143>





<145>

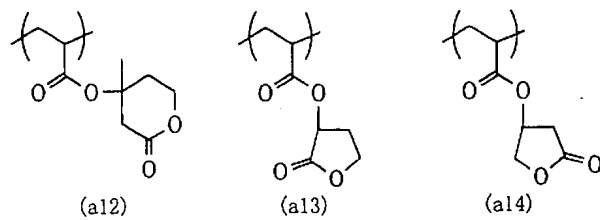
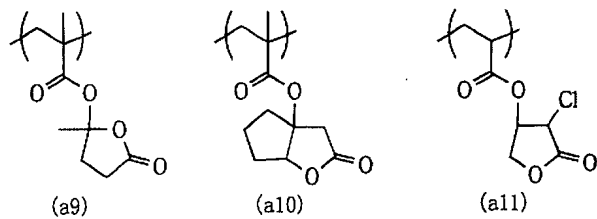
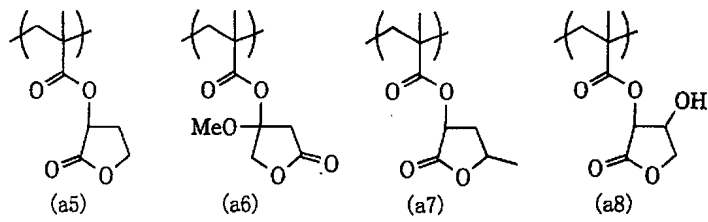
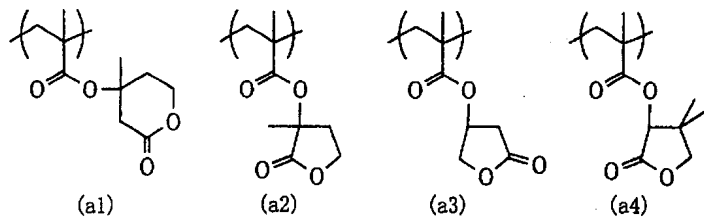
<146>

<147> 상기 반복단위 중에서, (c1), (c7) 및 (c11)은 산분해성에 특히 우수하다.

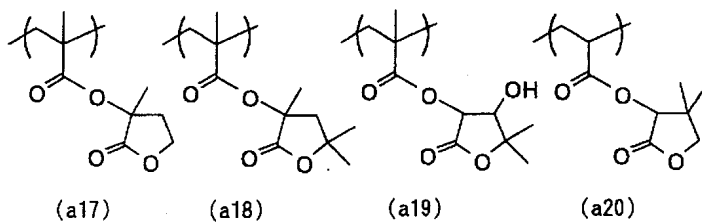
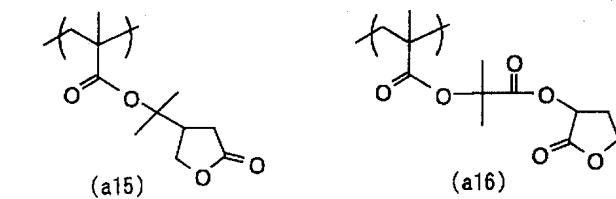
<148> 본 발명에 있어서, 산분해성 수지가 락톤구조를 포함하는 것이 바람직하다.

<149> 여기서 락톤구조로서는, 수지의 측쇄 상에 존재하는 것이 바람직하다. 구체예로서는, 측쇄에 락톤구조를 포함하는 하기에 나타낸 반복단위(a1)~(a20)가 예시된다.

<150> 상기와 같이, 지환족탄화수소 구조 또는 락톤구조는 산분해성을 가져도 좋고, 가지지 않아도 좋다.



<151>



<152>

<153> 상기 (a1)~(a20) 중, 예컨대 (a1), (a12) 및 (a15) 등은 통상 산분해성을 나타내기 때문에 바람직하다.

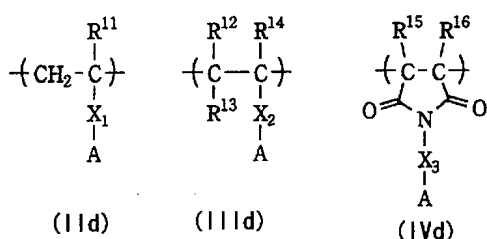
<154> 산분해성 수지에 포함되는 단환 또는 다환의 지환식탄화수소 구조중에서, 단환 지환식 탄화수소구조로서는, 탄

소수 3이상, 바람직하게는 탄소수 3~8의 기를 예시할 수 있고, 더 구체적으로는 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄 또는 시클로헥산 등의 지환식 탄화수소 골격을 예시할 수 있고, 다환 지환식 탄화수소구조로서는, 탄소수 5개이상, 바람직하게는 탄소수 7~25개의 지환식골격을 갖는 기를 예시할 수 있고, 더 구체적으로는 비시클로, 트리시클로 또는 테트라시클로 골격 등의 지환탄화수소골격을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는, 후술하는 구조로 예시된 것이 포함된다.

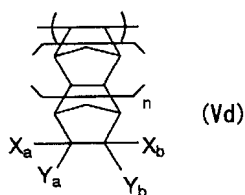
<155> 지환탄화수소기에서 포함되어도 좋은 산분해성기로서는, 산분해성 구조의 형태로 결합되고, 산의 작용에 의해 분해하여 지환탄화수소기가 이탈하여도 좋고, 또는 지환탄화수소기에 상기 식(x) 또는 (y)으로 표현되는기가 직접 또는 연결기를 통해 결합하고 있어도 좋다.

<156> 단환 또는 다환의 지환탄화수소기를 수지의 측쇄에 가질 때, 수지의 주쇄는 3차에스테르기를 통해 지환식 탄화수소기에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

<157> 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소구조를 갖는 반복단위로서는, 하기 식(IIId)~(Vd)으로 표현되는 구조단위가 바람직하다.



<158>



<159>

<160> 식(IIId)~(IVd)에 대해서 설명하고, 계속해서 식(Vd)에 대해서 설명할 것이다.

<161> 식(IIId)~(IVd) 중, 반복단위의 주쇄에 결합하고 있는 치환기, 즉 R^{11} , R^{12} 및 $R^{14} \sim R^{16}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 알킬기 또는 할로알킬기를 표현한다. R^{11} , R^{12} 및 $R^{14} \sim R^{16}$ 은, 같아도 좋고, 달라도 좋다.

<162> R¹¹, R¹² 및 R¹⁴~R¹⁶으로 표현되는 상기 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기 및 sec-부틸기와 같은 탄소수 1~4개의 탄화수소기를 예시할 수 있다.

<163> 할로알킬기로서는, 탄소수 1~4개의 알킬기의 일부 또는 전부의 수소원자를 할로겐원자로 치환하여 있는 알킬기를 예시할 수 있다. 불소원자, 염소원자 또는 브롬원자가 할로겐원자로서 바람직하다. 할로알킬기의 구체예로서는, 예컨대 플루오로메틸기, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 플루오로에틸기, 클로로에틸기 및 브로모에틸기 등이 예시된다.

<164> 이들의 알킬기 및 할로알킬기는, 할로젠원자 이외의 치환기를 더 보유하여도 좋다.

<165> 치환기 R¹³은 시아노기, -CO-OR²³ 또는 -CO-NR²⁴R²⁵를 표현한다.

<166> 상술한 식 중에서, R²³은 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기 또는 산분해성기를 표현한다. 산분해성기는 상술한 기와 같다. 예컨대 상기 기재된 반복구조단위를 갖는 화합물이 바람직하다. R²³으로서는, 알킬기, 시클로

알킬기 및 알케닐기는, 치환기를 더 보유하여도 좋다.

- <167> 상기 식에 있어서, 상기 R^{24} 및 R^{25} 는 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기 또는 알케닐기를 표현한다. 알킬기, 시클로알킬기 또는 알케닐기는 치환기를 보유하여도 좋다. R^{24} 및 R^{25} 는, 같아도 좋고, 달라도 좋다. 이들은 서로 결합하여 질소원자와 함께 환을 형성하여도 좋다. 환을 형성했을 때, 5~8원환이 바람직하고, 구체예로는 피롤리딘, 피페라딘 및 피페라진 골격 등이 예시된다.
- <168> $R^{23} \sim R^{25}$ 중 어느 하나로 표현되는 알킬기로서는, 탄소수 1~8의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기 및 옥틸기 등이 예시된다. 시클로알킬기로서는, 탄소수 3~8의 시클로알킬기가 바람직하고, 구체적으로는 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등이 예시된다. 알케닐기로서는, 탄소수 2~6의 알케닐기가 바람직하고, 구체적으로는 비닐기, 프로페닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 및 시클로헥세닐기 등이 예시된다. 알킬기, 시클로알킬기 또는 알케닐기는, 치환기를 보유하여도 좋다.
- <169> 식(IIId)~(IVd)에 있어서, X_1-A , X_2-A 및 X_3-A 으로 나타낸 치환기에 있어서, $X_1 \sim X_3$ 은 각각 단결합 또는 2가의 기를 표현한다. 2가의 기로서는, 예컨대 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, -O-, -SO₂-, -O-CO- R^{26} -, -CO-O- R^{27} - 및 -CO-NR²⁸- R^{29} - 등이 예시된다. $X_1 \sim X_3$ 은 같아도 좋고, 달라도 좋다.
- <170> $X_1 \sim X_3$ 중, 알킬렌기, 알케닐렌기 및 시클로알킬렌기는, R^{11} , R^{12} 및 $R^{14} \sim R^{16}$ 으로 표현되는 알킬기, 알케닐기 및 시클로알킬기와 같은 골격을 갖는 2가의 기가 각각 예시된다.
- <171> $X_1 \sim X_3$ 의 -O-CO- R^{26} -, -CO-O- R^{27} - 및 -CO-NR²⁸- R^{29} -에 있어서 R^{26} , R^{27} 및 R^{29} 는, 각각 독립적으로 단결합 또는 2가의 기를 표현한다. 2가의 기로서는, 예컨대 알킬렌기, 알케닐렌기 및 시클로알킬렌기가 예시된다. 이 경우, 알킬렌기, 알케닐렌기 및 시클로알킬렌기는, R^{11} , R^{12} 및 $R^{14} \sim R^{16}$ 으로 표현되는 알킬기, 알케닐기 및 시클로알킬기와 같은 골격을 갖는 2가의 각각의 기를 예시할 수 있다. 이들 기에는 더욱, 에테르기, 에스테르기, 아미드기, 우레탄기 또는 우레이드기 등과 결합해서 전체로 2가의 기를 형성하고 있어도 좋다. R^{26} , R^{27} 및 R^{29} 는 같아도 좋고, 달라도 좋다.
- <172> $X_1 \sim X_3$ 으로 표현되는 기 중에서, -CO-NR²⁸- R^{29} -의 R^{28} 은, 상기 $R^{23} \sim R^{25}$ 와 같이, 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기 또는 알케닐기를 표현한다. 이들 알킬기, 시클로알킬기 또는 알케닐기는, 치환기를 더 보유하여도 좋다. R^{28} 은, R^{24} 또는 R^{25} 중 어느 하나와 같아도 좋고, 달라도 좋다.
- <173> R^{28} 로 표현되는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기의 구체예로서는, $R^{23} \sim R^{25}$ 의 각각으로 표현되는 알킬기, 시클로알킬기 및 알케닐기의 구체예와 같다.
- <174> X_1 , X_2 또는 X_3 을 통해 반복단위의 주쇄에 간접적으로 결합하고 있는 치환기A는, 단환 또는 다환탄화수소기를 표현한다.
- <175> A로 표현되는 단환형의 탄화수소기로서는, 탄소수 3이상, 바람직하게는 탄소수 3~8의 지환식 골격을 예시할 수 있다. 이들의 구체예로서는, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄 및 시클로헥산과 같은 환상탄화수소 구조가 예시된다.
- <176> A로 표현되는 다환의 탄화수소기로서는 탄소수 5이상, 바람직하게는 탄소수 7~25의 지환식 골격을 갖는 기가 예시된다. 구체예로서는 비시클로, 트리시클로 및 테트라시클로 골격이 예시된다. 이들 단환 또는 다환 탄화수소 골격은 탄소수를 증가시키기 위해 치환기를 더 보유하고 있어도 좋다.
- <177> 다환형의 지환식기의 바람직한 치환기로서는, 히드록실기, 할로젠원자, 니트로기, 시아노기, 아미드기, 술폰아미드기 및 R^{23} 으로 예시한 알킬기를 그대로 예시할 수 있다.
- <178> 할로젠원자로서는, 불소, 염소, 브롬 및 요오드가 예시된다. 또한 치환기로서 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 아

실기, 아실옥시기, 및 카르복실기가 예시된다.

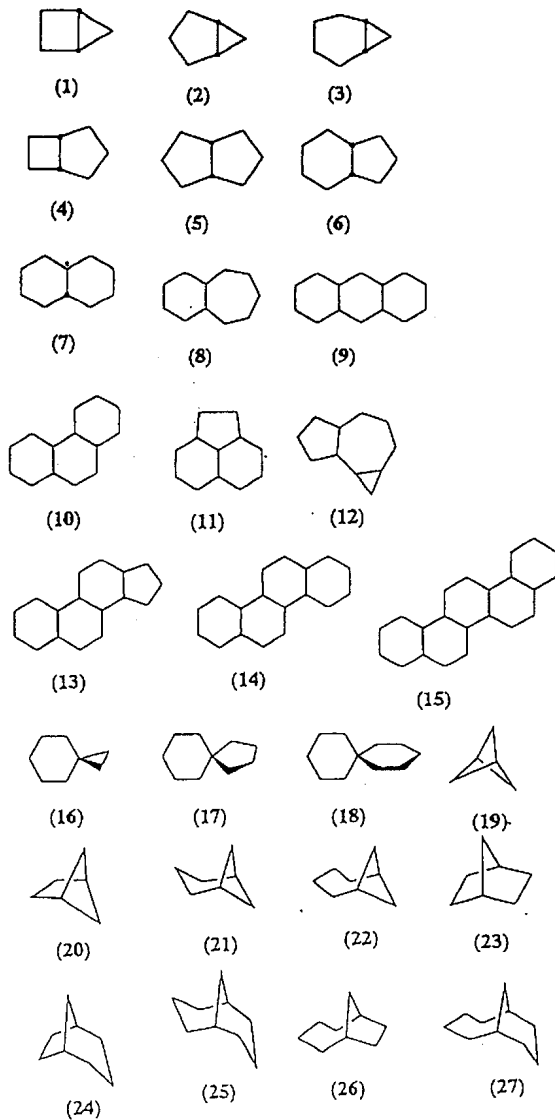
<179> 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, 히드록시프로폭시기 및 부톡시기와 같은 탄소수 1~8의 알콕시기이 예시된다.

<180> 알콕시카르보닐기로서는 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기가 예시된다.

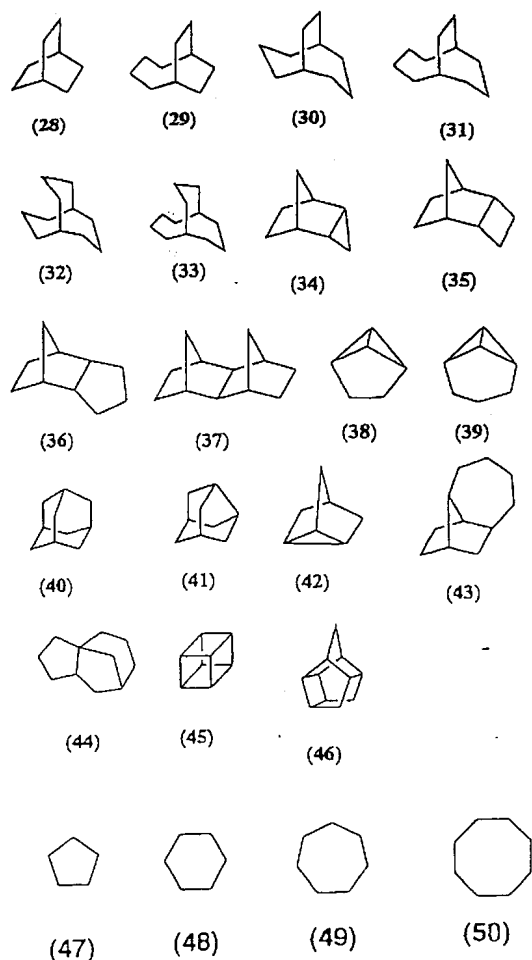
<181> 아실기로서는, 포르밀기, 아세틸기 및 벤조일기가 예시된다.

아실옥시기로서는 아세톡시기 및 부티릴옥시기 등이 예시되고, A로 나타낸 상기 다환 또는 단환형의 탄화수소기 중에서 다환 또는 단환형 지환식 부분의 대표적인 구조의 구체예를 하기에 나타낼 것이다.

<182> 삭제



<183>



<184>

<185> 상기, 식(Vd)에 n 은 0 또는 1을 의미한다.

<186> 삭제

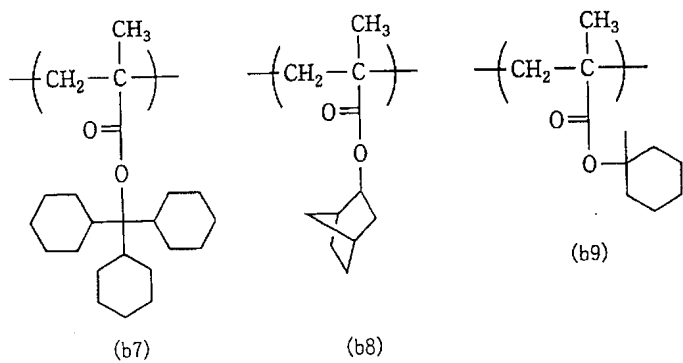
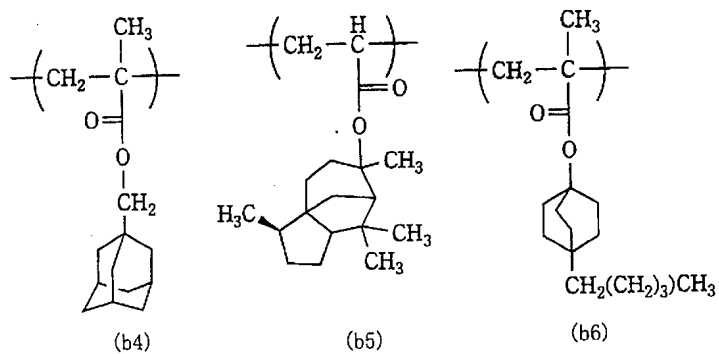
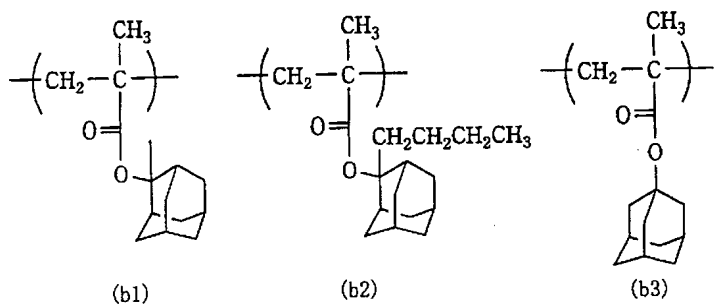
<187> X_a 및 X_b 는 각각 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 표현한다.

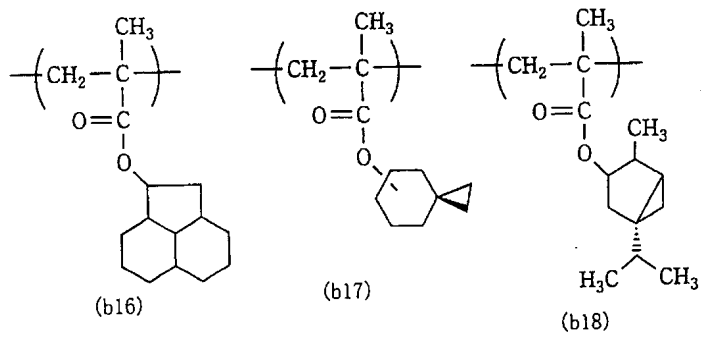
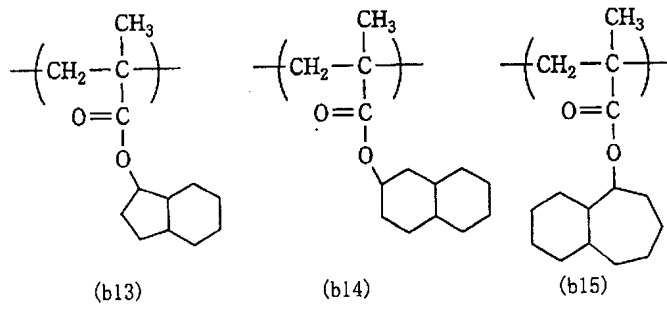
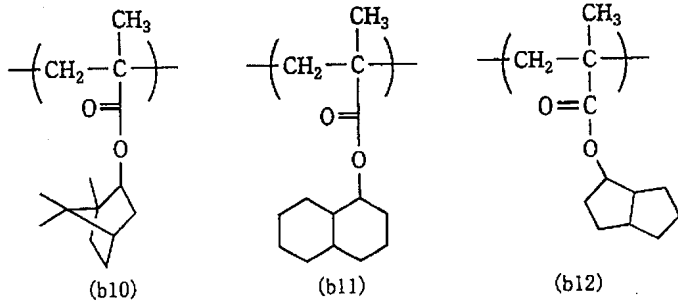
<188> Y_a 및 Y_b 는 각각 수소원자, 히드록실기 또는 $-COOX_c$ 로 나타내는 기를 표현하고, 여기서, X_c 는 1개의 상태로서, 수소원자 또는 알킬기를 표현한다.

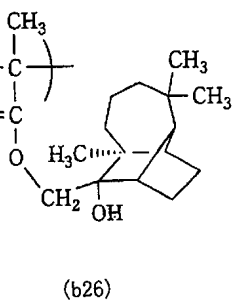
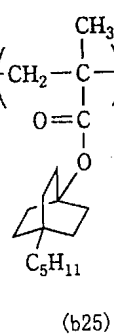
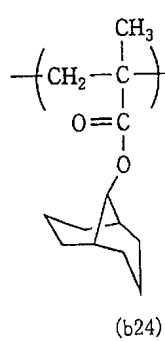
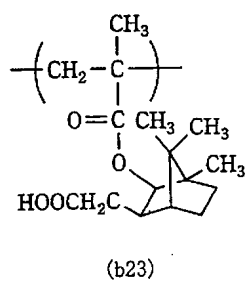
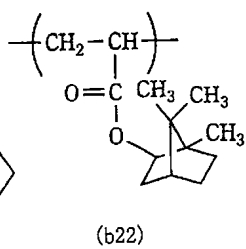
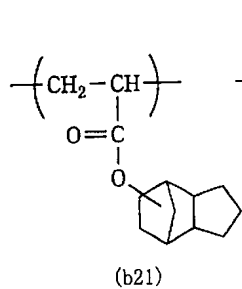
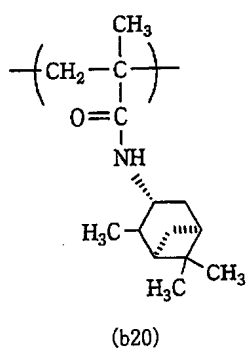
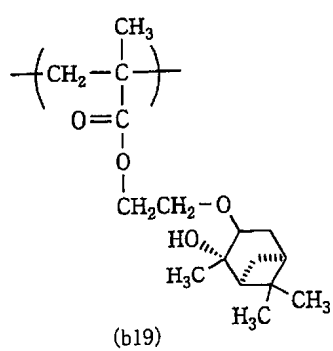
<189> 이 알킬기로서는, 탄소수 1~8의 알킬기, 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기를 예시할 수 있다. 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, tert-부틸기 등이 예시된다. 이들 알킬기는, 수소원자의 일부 또는 전부를 히드록실기, 할로겐원자 또는 시아노기로 치환해도 좋다.

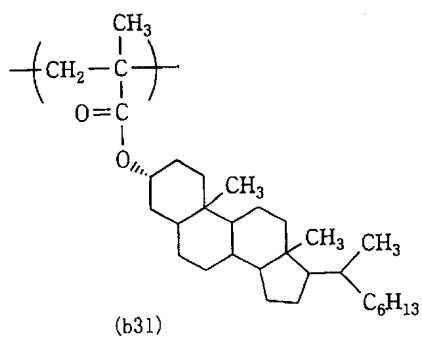
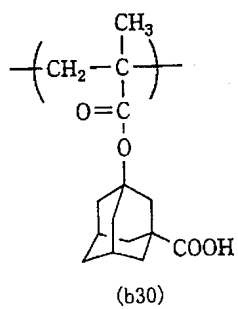
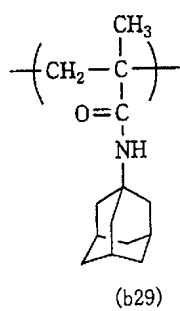
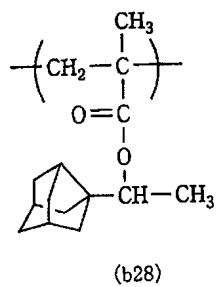
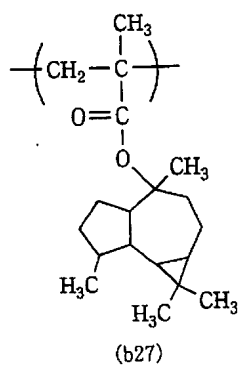
<190> X_c 의 다른 형태로서는, $-COOX_c$ 전체로서 산분해성기를 구성할 수 있는 기를 표현한다. 구체예로서는, 상기한 식 (x), (y)으로 표현되는 기를 예시할 수 있다. 또한, 락톤구조를 갖는 산분해성기 및 지환식구조를 갖는 산분해성기도 예시될 수 있다.

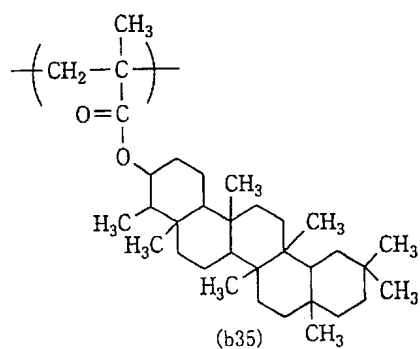
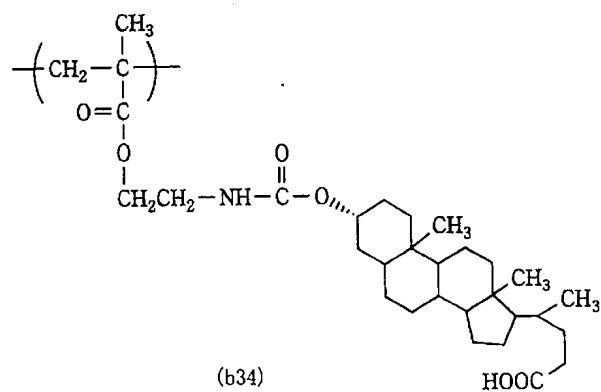
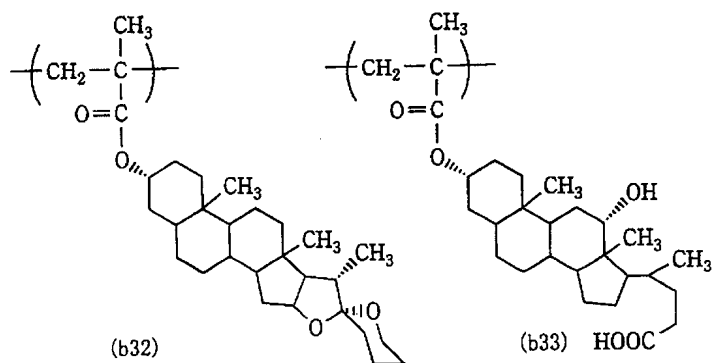
<191> 이하 식(IIId)~(Vd)으로 표현되는 반복구조단위가 구체적으로 예시되지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

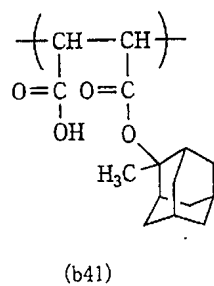
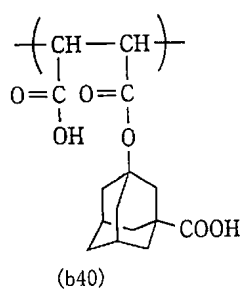
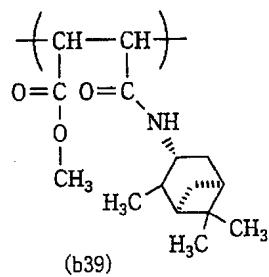
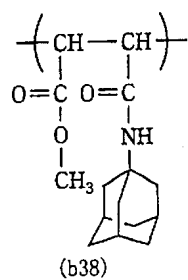
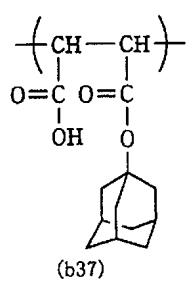
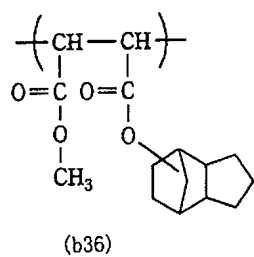


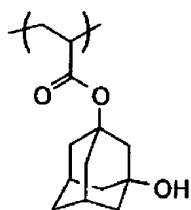




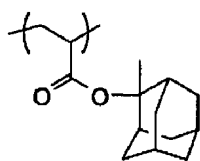




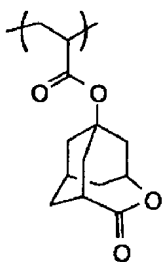




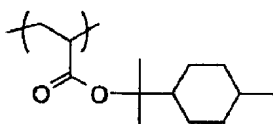
(b42)



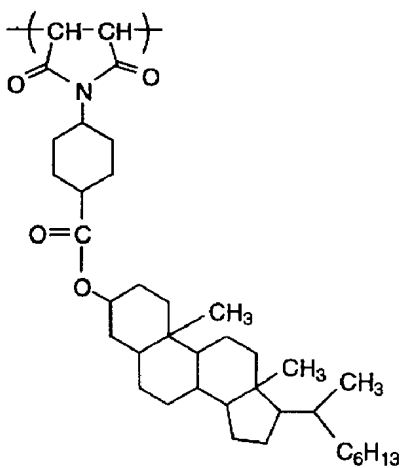
(b43)



(b44)

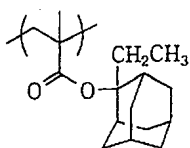


(b45)

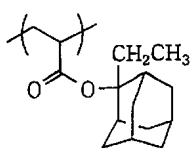


(b46)

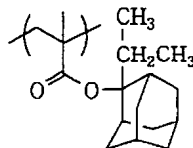
<198>



(b-47)

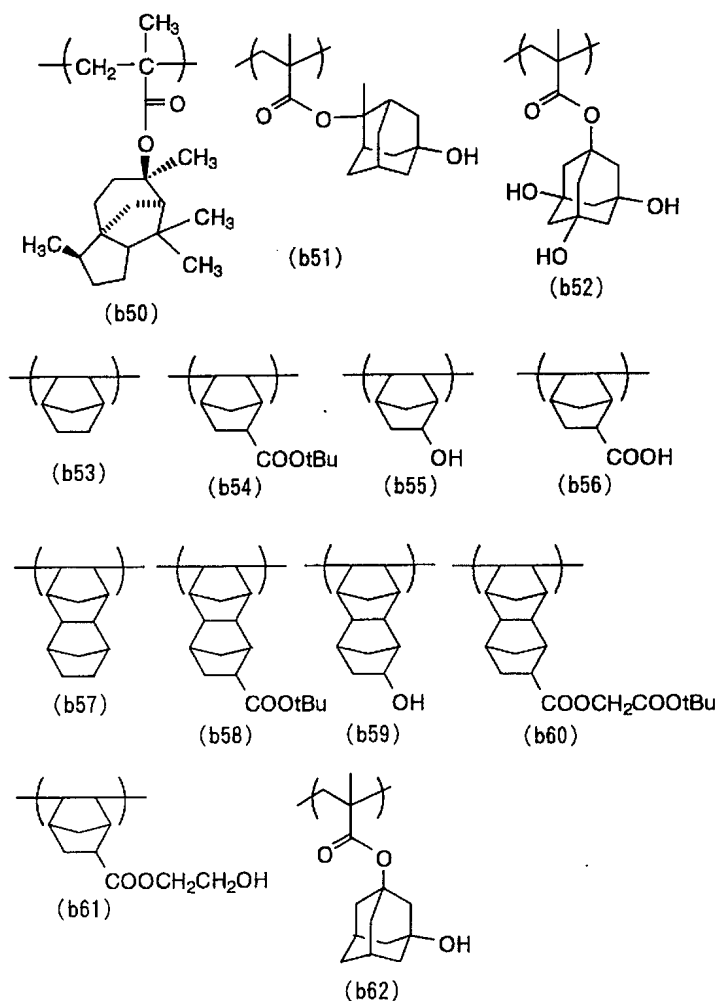


(b-48)

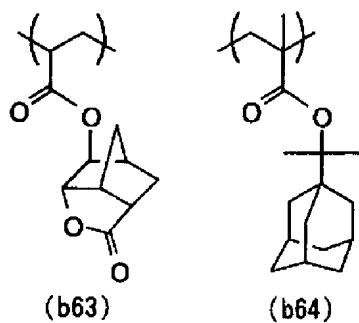


(b-49)

<199>



<200>



<201>

<202>

이들 구체에 중에도, 예컨대 (b1), (b2), (b5), (b9), (b47), (b48), (b49), (b50), (b54), (b58) 및 (b60) 등은, 통상, 산분해성을 갖기 때문에 바람직하다. 특히, 산분해성 구조를 통해 아다만틸기가 수지주쇄에 연결된 (b1), (b47), (b48), 및 (b49)가 바람직하다. 반복단위를 사용하면, 드라이에칭내성 및 해상도를 향상시킬 수 있다.

<203>

이런 산분해성 수지에는, 카르복실기를 더 포함하여도 좋다.

<204>

카르복실기는, 상기 반복구조단위 중에 포함되어도 좋고, 다른 반복구조단위 중에 포함되어도 좋다.

<205>

또한 카르복실기는 반복 구조단위 중 복수의 위치에 함유되어도 좋다.

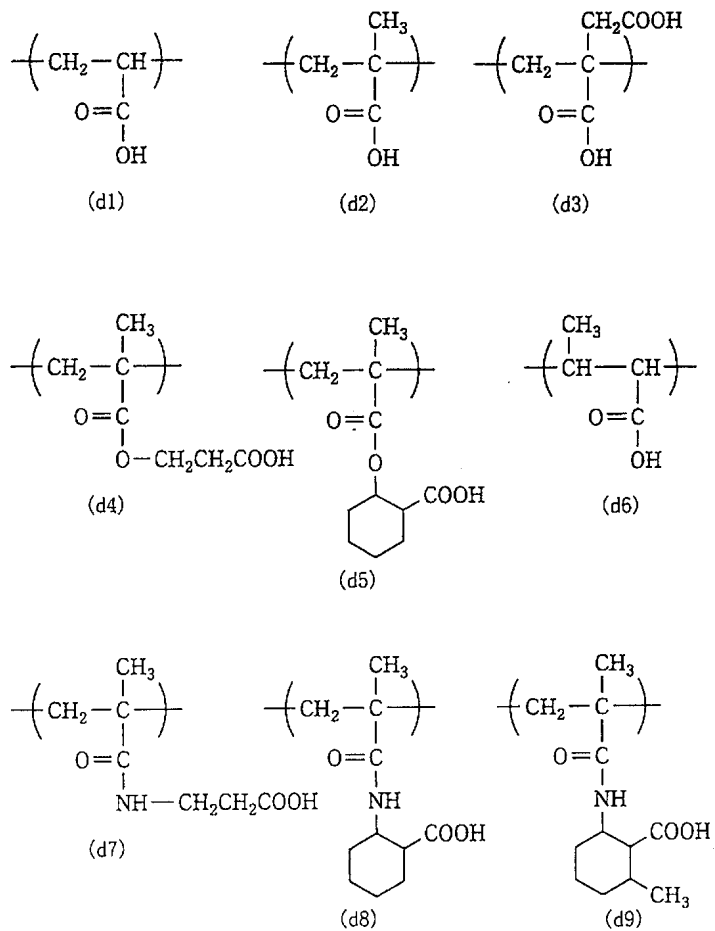
<206>

본 발명의 포지티브 감광성 조성물에 함유되는 산분해성 수지의 상기 카르복실기를 갖는 전체 반복구조단위의

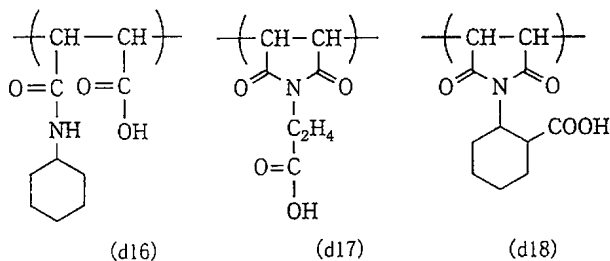
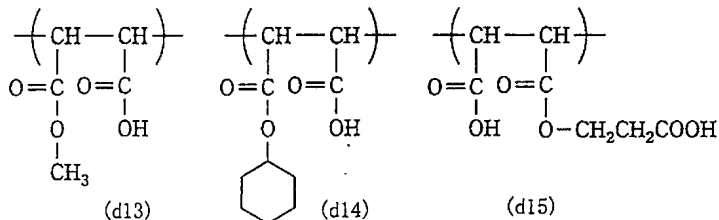
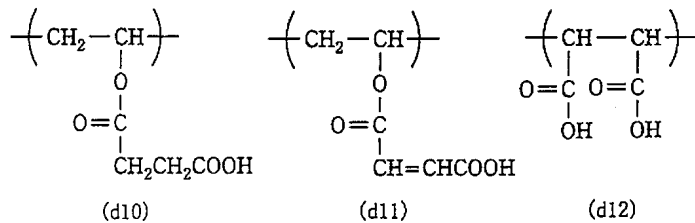
함유량은, 알칼리 현상성, 기관밀착성, 또는 감도 등의 조성물의 성능에 의해 조정될 수 있다. 산분해성 수지의 전체 반복구조단위에 대해 바람직하게는 0~60몰%, 보다 바람직하게는 0~40몰%, 또한 더욱 바람직하게는 0~20몰%이다.

<207>

이하에 카르복실기를 포함하는 반복구조단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.



<208>



<209>

<210> 산분해성 수지의 성능을 향상시킬 목적으로, 공중합에 의해 220nm이하의 투과성 및 드라이에칭 내성을 현저하게 손상하지 않는 범위에서, 또한 다른 중합성 모노머를 공중합시켜도 좋다.

<211> 사용할 수 있는 공중합모노머로서는, 예컨대, 아크릴산에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴산에스테르류, 메타크릴아미드류, 알릴화합물, 비닐에테르류, 비닐에스테르류, 스티렌류 및 크로톤산에스테르류 등에서 선택되는 부가중합성 불포화결합을 1개 갖는 화합물이 예시된다.

<212> 아크릴산 에스테르의 구체예로서는, 예컨대 알킬아크릴레이트(알킬기의 탄소수는 1~10인 것이 바람직하다. 예컨대, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, t-옥틸아크릴레이트, 클로로에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필아크릴레이트, 5-히드록시펜틸아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노아크릴레이트, 펜타에리스리톨모노아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 메톡시벤질아크릴레이트, 푸르푸릴아크릴레이트 및 테트라히드록시푸르푸릴아크릴레이트), 아릴아크릴레이트류 및 메톡시메톡시에틸아크릴레이트가 예시된다.

<213> 메타크릴산에스테르의 구체예로서는, 알킬메타크릴레이트(알킬기의 탄소수는 1~10의 것이 바람직하다. 예컨대, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필메타크릴레이트, 트리메틸올프로판모노메타크릴레이트, 펜타에리스리톨모노메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 푸르푸릴메타크릴레이트, 및 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트), 아릴메타크릴레이트류(예컨대, 페닐메타크릴레이트 또는 나프틸메타크릴레이트) 및 메톡시메톡시에틸메타크릴레이트가 예시된다.

<214> 아크릴아미드류의 구체예로서는, 아크릴아미드, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헵틸기, 옥틸기, 시클로헥실기, 벤질기 또는 히드록시에틸기 등과 같이 탄소수 1~10의 알킬기를 갖는 N-알킬아크릴아미드, N-아릴아크릴아미드류, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기 또는 시클로헥실기 등과 같이 탄

소수 1~10의 알킬기를 갖는 N,N-디알킬아크릴아미드류, N,N-아릴아크릴아미드류, N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드 및 N-2-아세트아미드에틸-N-아세틸아크릴아미드가 예시된다.

<215> 메타크릴아미드류의 구체예로서는, 메타크릴아미드, 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 에틸헥실기, 히드록시에틸기 또는 시클로헥실기 등과 같이 탄소수 1~10의 알킬기를 갖는 N-알킬메타크릴아미드, N-아릴메타크릴아미드류, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기 등 같은 알킬기를 갖는 N,N-디알킬메타크릴아미드류, N-히드록시에틸-N-메틸메타크릴아미드, N-메틸-N-페닐메타크릴아미드 및 N-에틸-N-페닐메타크릴아미드가 예시된다.

<216> 알릴화합물의 구체예로서는, 알릴에스테르류(예컨대, 알릴아세테이트, 알릴카프로에이트, 알릴카프릴레이트, 알릴라우레이트, 알릴팔미테이트, 알릴스테아레이트, 알릴벤조에이트, 알릴아세토아세테이트 및 알릴락테이트) 및 알릴옥시에탄올류가 예시된다.

<217> 크로톤산에스테르류의 구체예로서는, 알킬크로토네이트류(예컨대, 부틸크로토네이트, 헥실크로토네이트 및 글리세롤모노크로토네이트 등)을 들 수 있다.

공단량체의 다른 예는 이타콘산디알킬류(예컨대, 이타콘산디메틸, 이타콘산디에틸 또는 이타콘산디부틸 등), 디알킬말레이트류(예컨대 디메틸 말레이트), 푸말레이트류(예컨대, 디부틸푸말레이트), 무수말레인산, 말레이미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 말레오니트릴이 예시된다.

<218> 삭제

<219> 게다가, 일반적으로 공중합할 수 있는 다른 부가중합성 불포화화합물이 포함되어도 좋다.

<220> 상기 공단량체중에서 메톡시에톡시에틸메타크릴레이트, 메톡시에톡시에틸아크릴레이트는 이들 중에서 특히 바람직하다.

<221> 산분해성 수지(B) 중에서 다른 중합성 모노머에서 유래하는 반복구조단위의 함유량은, 전체 반복구조단위에 대해, 50몰%이하가 바람직하고, 30몰%이하가 더욱 바람직하다.

<222> 본 발명에 있어서의 산분해성 수지는, 상기 식(I) 또는 (II)으로 표현되는 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다.

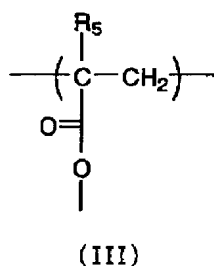
<223> 식(I) 또는 (II) 중에서, R₁~R₄는, 각각 독립적으로 수소원자, 카르복실기, 히드록실기, 치환 또는 미치환 알킬기, 치환 또는 미치환 알콕시카르보닐기 또는 이 산분해성기를 함유하는 기를 표현하고, n은 0 또는 1을 의미한다.

<224> 알킬기 또는 알콕시카르보닐기의 알킬기 부분으로서, 탄소수 1~7의 알킬기가 바람직하고, 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기 및 n-헵틸기가 예시된다.

<225> 알킬기 또는 알콕시카르보닐기 등의 치환기로서는, 예컨대, 히드록실기 및 알콕시카르보닐기 등이 예시된다.

<226> 식(I)으로 표현되는 구조단위의 구체예로서는, 상기 구조단위(b53)~(b61)가 예시된다.

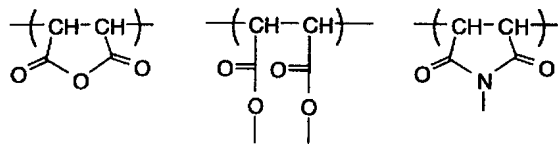
<227> 본 발명의 산분해성 수지는, 하기 식(III)으로 표현되는 (메타)아크릴레이트 구조단위를 포함하는 것이 바람직하다.



<228>

<229> 식(III)에서, R₅는 수소원자 또는 메틸기를 표현한다.

- <230> 또한, (메타)아크릴레이트 구조단위는, 지환탄화수소 구조, 락톤구조 또는 카르복실기를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- <231> 지환탄화수소 구조를 갖는 (메타)아크릴레이트 구조단위의 구체예로서는, 상기 (b1)~(b19), (b21)~(b28), (b30)~(b37), (b40)~(b45), (b47)~(b52), 및 (b62)~(b64)의 구조단위가 예시된다.
- <232> 락톤구조를 갖는 (메타)아크릴레이트 구조단위의 구체예로서는, 상기 (a1)~(a20), (b44) 및 (b63)의 구조단위가 예시된다.
- <233> 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트 구조단위의 구체예로서는, 상기 (d1)~(d6) 및 (d10)~(d16)의 구조단위가 예시된다.
- <234> 본 발명에서의 산분해성 수지중에서, 지환탄화수소 구조와 락톤구조의 양쪽 구조를 갖는 구조단위(b44) 및 (b63)를 함유하는 것은 드라이에칭 내성을 향상시키기 때문에 바람직하다.
- <235> 본 발명에서의 산분해성 수지중에서, 식(I) 또는 (II)으로 표현되는 구조단위 및 하기 무수말레인산 또는 무수말레인산 유도체의 구조단위를 함유하는 수지가 바람직하다.



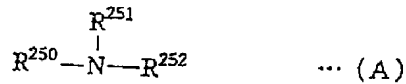
- <236>
- <237> 무수말레인산 유도체 구조단위의 구체예로서는, 예컨대, 상기 (d17), (d18)의 구조단위를 예시할 수 있다.
- <238> 본 발명에서의 산분해성 수지중에서, 식(I) 또는 (II)으로 표현되는 구조단위, 무수말레인산 또는 무수말레인산 유도체 구조단위 및 (메타)아크릴레이트 구조단위를 함유하는 수지도 바람직하다.
- <239> 또한, 본 발명에서의 산분해성 수지중에서, 식(I) 또는 (II)으로 표현되는 구조단위 및 무수말레인산 또는 무수말레인산 유도체의 구조단위를 함유하는 수지와, (메타)아크릴레이트 구조단위를 함유하는 수지의 혼합물도 바람직하다.
- <240> 드라이에칭 내성의 관점에서, 본 발명에서의 산분해성 수지로서는, 전체의 반복단위에 단환 또는 다환의 지환탄화수소 구조를 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- <241> 친수성과 드라이에칭 내성의 균형의 관점에서, 본 발명에서의 산분해성 수지로서는, 아다만틸기를 갖는 반복단위, 히드록시아다만틸기를 갖는 반복단위 및 락톤구조를 갖는 반복단위를 함유하는 수지가 특히 바람직하다.
- <242> 활성광선 또는 방사선에 대한 투명성 확보하기 위해, 산분해성 수지(B)가 방향환을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 수지에 방향기의 도입에 의해 조사선에 대한 투명성이 저하할 때, 노광광이 레지스트필름 저부에 거의 도달하기 않고, 필연적으로 테이퍼라 불리우는 패턴프로파일의 형성이 이루어진다.
- <243> 비록 산분해성 수지(B)에서, 산분해성기를 갖는 반복구조단위의 함유량은, 드라이에칭 내성과 알칼리현상성의 균형을 고려하여 조정되지만, 함유량은 전체 반복단위에 대해 10몰% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15몰% 이상, 더욱 바람직하게는 20몰% 이상이다.
- <244> 비록 환상탄화수소기를 포함하는 구조단위(바람직하게는 식(II)~(IV)으로 표현되는 반복구조단위)의 함유량은, 드라이에칭 내성과 알칼리현상성의 균형을 고려하여 조정되지만, 함유량은 전체 반복구조단위에 대해 20몰% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~80몰%, 더욱 바람직하게는 35~70몰%, 또한 더욱 바람직하게는 40~60몰%이다.
- <245> 또한, 산분해성 수지(B)에서, 락톤구조를 갖는 반복구조단위의 함유량은, 드라이에칭 내성과 알칼리 현상성의 균형을 고려하여 조정되지만, 함유량은 전체 반복구조단위에 대해 5몰% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10몰% 이상, 더욱 바람직하게는 20몰% 이상이다.
- <246> 본 발명에서, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리현상액에 대한 용해도가 증대하는 수지(B)의 함량은, 용제를 제외한 전체조성물 또는 고형분에 대해, 20~99.8중량%이고, 바람직하게는 50~99.5중량%이다.
- <247> 산분해성 수지(B)의 중량평균 분자량은, GPC법으로 측정된 폴리스티렌에 대하여, 1000~100000의 범위에 있는

것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2000~50000, 더욱 바람직하게는 3000~30000이다. 분산도는 1.0~5.0이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0~3.0이다.

<248> <(C)염기성 화합물>

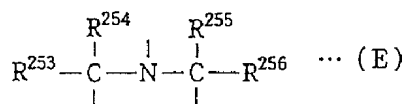
<249> 본 발명의 포지티브 감광성 조성물은, 노광으로부터 가열까지의 시간경과에 의해 나타나는 성능변화를 억제하기 위해, (C)염기성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

<250> 염기성 화합물은 하기 식(A)~(E)으로 표현되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.



<251>

<252> 식 중에서, R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 는, 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 아미노알킬기, 탄소수 1~6의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20의 치환 또는 미치환 아릴기를 표현하고, 또는 R^{250} 과 R^{251} 은 서로 결합해서 환을 형성하여도 좋다.



<253>

<254> 식 중에서, R^{253} , R^{254} , R^{255} 및 R^{256} 은, 각각 독립적으로 탄소수 1~6의 알킬기를 표현한다

<255> 염기성 화합물의 바람직한 구체예로서는, 치환 또는 미치환 구아니딘, 치환 또는 미치환 아미노피리딘, 치환 또는 미치환 아미노알킬피리딘, 치환 또는 미치환 아미노피롤리딘, 치환 또는 미치환 인다졸, 치환 또는 미치환 피라졸, 치환 또는 미치환 피라진, 치환 또는 미치환 피리미딘, 치환 또는 미치환 푸린, 치환 또는 미치환 이미다졸린, 치환 또는 미치환 피라졸린, 치환 또는 미치환 피페라진, 치환 또는 미치환 아미노몰포린, 및 치환 또는 미치환 아미노알킬몰포린류, 모노-, 디- 또는 트리알킬아민류, 치환 또는 미치환 아닐린, 치환 또는 미치환 피페리딘, 및 모노- 또는 디에탄올아민 등이 예시된다. 이들 화합물에 대한 바람직한 치환기로서는, 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 히드록실기 및 시아노기 등이 예시된다.

<256> 또한, 이미다졸 유도체, 디아자비시클로운데센, 디아자비시클로노넨 또는 아미노피리딘 유도체와 같이 다른 환경에서 존재하는 적어도 2개의 질소원자를 갖는 염기성 화합물도 바람직하다. 또한, 트리에탄올아민과 같이 히드록실기를 포함하는 알킬아민류, 테트라부틸암모늄히드록시드와 같이 탄소수 1~8의 알킬기를 갖는 테트라알킬암모늄히드록시드류, 및 술포늄, 요오드늄 및 암모늄 카르복실레이트와 같은 오늄카르복실레이트도 바람직하다.

<257> 염기성 화합물의 특히 바람직한 예로서는, 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-피페리디노리딘, 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, 트리(n-부틸)아민, 트리(n-옥틸)아민, N-페닐디에탄올아민, N-히드록시에틸피페리딘, 2,6-디이소프로필아닐린 및 n-시클로헥실-N'-몰포리노에틸티오요소 등이 예시된다. 그러나 본 발명에 사용된 염기성 화합물은 이들로 제한되지 않는다.

<258> 보다 바람직한 화합물로서는, 치환 또는 미치환 구아니딘, 치환 또는 미치환 아미노피롤리딘, 치환 또는 미치환 피라졸, 치환 또는 미치환 피라졸린, 치환 또는 미치환 피페라진, 치환 또는 미치환 아미노몰포린, 치환 또는 미치환 아미노알킬몰포린류 및 치환 또는 미치환 피페리딘 등이 예시된다. 또한, 이미다졸 구조, 디아자비시클로 구조, 오늄히드록시드 구조, 오늄 카르복실레이트 구조 또는 트리알킬아민 구조를 갖는 화합물 및 아닐린 화합물도 바람직하다. 특히, 이미다졸 구조, 디아자비시클로 구조, 오늄히드록시드 구조 또는 오늄카르복실레이트 구조를 갖는 화합물이 바람직하다.

<259> 이미다졸 구조를 갖는 화합물로서는, 이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸 및 벤지미다졸이 예시된다. 디아자비시클로 구조를 갖는 화합물로서는, 1,4-디아자비시클로[2,2,2]옥탄, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔 및 1,8-디아자비시클로 [5.4.0]운데카-7-엔이 예시된다. 오늄히드록시드 구조를 갖는 화합물로서는, 트리아릴술포늄히드록시드류, 페나실술포늄히드록시드, 및 트리페닐술포늄히드록시드, 트리스(t-부틸페닐)술포늄히드록시드, 비스(t-부틸페닐)요오드늄히드록시드, 페나실티오펜늄히드록시드 및 2-옥소프로필티오펜늄히드록시드와 같은 2-옥소알킬을 포함하는 술포늄히드록시드류가 예시된다. 오늄카르복실레이트 구조를 갖는 화합물은 오늄히드록시드 구조를 갖는 화합물의 음이온부가 카르복실레이트로 대체된 화합물이고, 구체예로서는 아세테이트, 아다만탄-1-카르복실레이트 및 퍼플루오로알킬카르복실레이트가 예시된다. 트리알킬아민 구조를 갖는 화합물로서는 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민 등과 같은 미치환 알킬아민류, 트리에탄올아민 및 N-히드록시에틸피페리딘 등과 같은 히드록실기로 치환된 알킬아민류가 예시된다. 아닐린화합물로서는, 2,6-디이소프로필아닐린 및 N,N-디메틸아닐린 등이 예시된다. 그러나, 본 발명은 이들 예로 한정되는 것은 아니다. 오늄히드록시드 구조 및 오늄카르복실레이트 구조에 있어서, 오늄은 술포늄, 요오드늄 및 암모늄에서 선택된 것이 바람직하다.

<260> 이들 염기성 화합물(C)은, 단독 또는 조합하여 사용하여도 좋다. 염기성 화합물(C)의 함량은, 감광성 조성물의 고형분을 기준으로 해서, 통상, 0.001~10중량%, 바람직하게는 0.01~5중량%이다. 0.001중량%미만에서는 상기 염기성화합물의 충분한 효과가 얻어지지 않는다. 한편, 10중량%를 초과하면, 감도의 저하나 비노광부에서의 현상성이 악화하는 경향이 있다.

<261> <(D)불소 및/또는 실리콘 계면활성제>

<262> 본 발명의 포지티브 감광성 조성물은, 불소 및/또는 실리콘 계면활성제(불소 계면활성제, 실리콘 계면활성제 및 불소원자와 실리콘원자를 둘다 포함하는 계면활성제) 중 1종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.

<263> 상기 계면활성제(D)의 첨가에 의해, 본 발명의 포지티브 감광성 조성물은 250nm이하, 특히 220nm이하의 노광광원이 사용될 때, 고감도 및 고해상도로, 우수한 밀착성을 가지며 현상성에 결함이 적은 레지스트패턴을 제공한다.

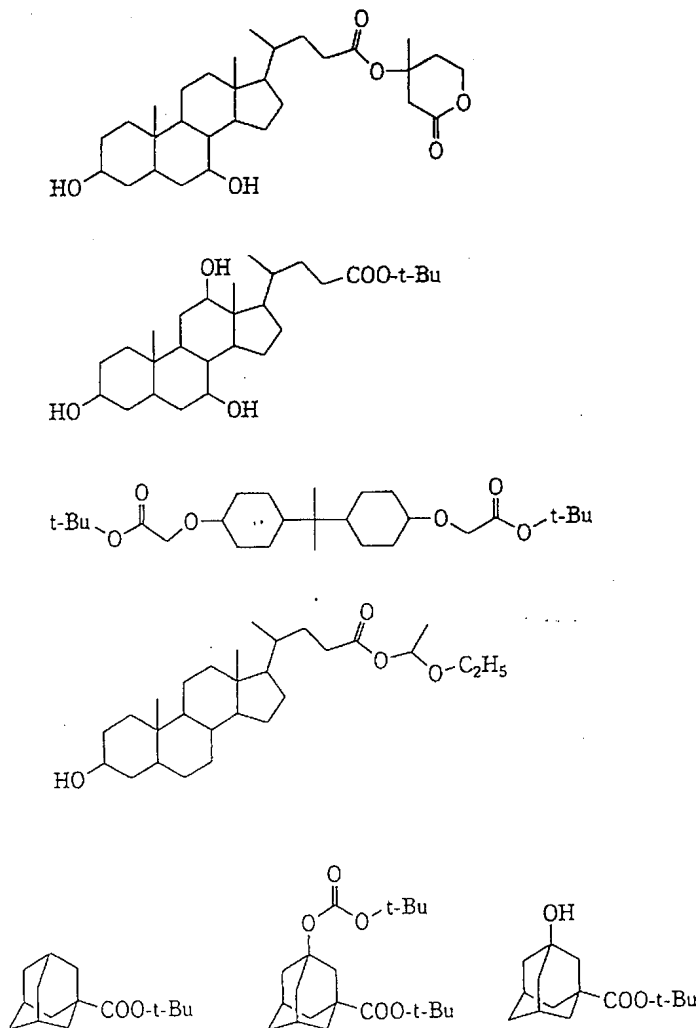
<264> 상기 계면활성제(D)의 구체예로서, 일본특허공개 제36663/1987호, 동226746/1986호, 동226745/1986호, 동170950/1987호, 동34540/1988호, 동230165/1995호, 동62834/1996호, 동54432/1997호, 동5988/1997호, 및 미국 특허 제5405720호, 동5360692호, 동5529881호, 동5296330호, 동5436098호, 동5576143호, 동5294511호 및 동5824451호에 기재된 계면활성제를 예시할 수 있다. 하기 시판되는 계면활성제를 그대로 사용할 수 있다.

<265> 사용할 수 있는 시판되는 계면활성제로서, 예컨대 "ETOP EF301 및 EF303"(신아키타카세이 가부시키키가이샤 제품) "Florad FC430 및 EC431"(스미토모3M 가부시키키가이샤 제품), "Megaface F171, F173, F176, F189 및 R08"(다이니폰잉크 가부시키키가이샤 제품), "Surflon S-382, SC101, 102, 103, 104, 105 및 106"(아사히글래스 가부시키키가이샤 제품) 및 "Troysol S-366"(트로이케미컬 가부시키키가이샤 제품)과 같은 불소 또는 실리콘 계면활성제를 사용할 수 있다. 또한, 폴리실록산폴리머 "KP-341"(신에즈케미컬 가부시키키가이샤 제품)도 실리콘 계면활성제로서 사용할 수 있다.

<266> 계면활성제의 첨가량은, 포지티브 감광성 조성물 총량(용제를 제외)에 대해서, 바람직하게는 0.0001~2중량%, 보다 바람직하게는 0.001~1중량%이다.

- <267> <(E)유기용제>
- <268> 본 발명의 감광성 조성물은, 상기 성분을 소정의 유기용제에 용해해서 사용한다.
- <269> 사용할 수 있는 유기용제로서는, 예컨대, 에틸렌디클로라이드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 톨루엔, 에틸아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 메틸피루베이트, 에틸피루베이트, 프로필피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈 및 테트라히드로푸란 등이 예시된다.
- <270> 본 발명에서는, 유기용제로서 히드록실기를 포함하는 용제와 히드록실기를 포함하지 않는 용제를 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이것은 레지스트액의 보존시의 입자발생을 억제할 수 있게 한다.
- <271> 히드록실기를 포함하는 용제로서는, 예컨대, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 및 에틸락테이트 등이 예시되고, 이 중에서 에틸렌글리콜모노알킬에테르류 및 프로필렌글리콜모노알킬에테르류가 바람직하다. 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 에틸락테이트가 더욱 바람직하다.
- <272> 히드록실기를 포함하지 않는 용제로서는, 예컨대, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 시클로헥사논, 부틸아세테이트, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드 및 디메틸술폰 등이 예시된다. 케톤 또는 에스테르기(직쇄상 또는 환상)를 포함하는 용제로서는, 예컨대, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 시클로헥사논 또는 부틸아세테이트가 바람직하다.
- 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르와 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트의혼합물은 본 발명에 사용되는 유기용제의 바람직한 예이다.
- <273> 히드록실기를 포함하는 용제와 히드록실기를 포함하지 않는 용제의 혼합비(중량)는, 1/99~99/1, 바람직하게는 10/90~90/10, 더욱 바람직하게는 20/80~50/50이다. 히드록실기를 포함하지 않는 용제를 50중량%이상 함유하는 혼합용제가 도포균일성의 점에서 특히 바람직하다.
- <274> <(F)산분해성 용해저지 화합물>
- <275> 본 발명의 포지티브 감광성 조성물은, 산의 작용에 의해 분해해서 알칼리현상액 중에서의 용해성을 증대시키는 기를 보유하고, 분자량 3000이하의 (F)용해저지 저분자량 화합물(이하, 「산분해성 용해저지 화합물(F)」이라 한다)을 함유하는 것이 바람직하다.
- <276> 특히 220nm이하의 투과성의 저하를 방지하기 위해, "Proceeding of SPIE, 2724, 355(1996)"에 기재되어 있는 산분해성기를 함유하는 콜산 유도체와 같은 산분해성기를 함유하는 지환족 또는 지방족 화합물이 산분해성 용해저지 화합물(F)로서 바람직하다. 산분해성기 및 지환식 구조로서는 상기 산분해성 수지에서 설명한 것과 같은 것이 예시된다.
- <277> (F)산분해성 용해저지 화합물의 첨가량은, 포지티브 감광성 조성물의 전체조성물의 고형분에 대해서, 바람직하게는 3~50중량%이고, 더욱 바람직하게는 5~40중량%이다.

<278> 산분해성 용해저지 화합물(F)의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



<279>

<280> <(G)알칼리 가용성 수지>

<281> 본 발명의 포지티브 감광성 조성물은, 산분해성기를 함유하지 않고, 물에 용해되지 않고 알칼리 현상액에 가용성인 수지를 포함하여도 좋다. 이 수지의 첨가에 의해 조성물의 감도가 향상될 수 있다.

<282> 본 발명에서는, 분자량 약1000~20000정도의 노볼락수지류 및 분자량 3000~ 50000정도의 폴리히드록시스티렌 유도체를 이와 같은 수지로서 사용할 수 있다. 이들은 250nm이하의 광에 대해서 흡수가 크기 때문에, 일부 수소 첨가해서 사용하거나 또는 전체 수지량의 30중량%이하의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

<283> 또한, 카르복실기를 알칼리 가용성기로서 갖는 수지도 사용할 수 있다. 카르복실기를 함유하는 수지는 드라이에칭 내성을 향상하기 위해 단환 또는 다환의 지환탄화수소기를 보유하고 있는 것이 바람직하다. 구체예로는, 산분해성을 나타내지 않는 지환식 탄화수소구조를 갖는 메타크릴산에스테르/(메타)아크릴산 공중합체 및 말단에 카르복실기를 갖는 지환식 탄화수소기를 함유하는 (메타)아크릴산에스테르의 수지가 예시된다.

<284> <다른 첨가제>

<285> 본 발명의 포지티브 감광성 조성물에는, 필요에 따라서 또한 염료, 가소제, 상기 성분(D) 이외의 계면활성제, 광증감제 및 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물 등을 사용할 수 있다.

<286> 본 발명에서 사용할 수 있는 현상액에 있어서 용해촉진성 화합물은, 페놀성 OH기를 2개이상 또는 카르복실기를 1개 이상 갖는 분자량 1,000이하의 화합물이다. 화합물이 카르복실기를 갖는 경우, 상기와 같은 이유로 지환족 또는 지방족 화합물이 바람직하다.

- <287> 이들 용해촉진성 화합물의 바람직한 첨가량은, 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상액중에 용해성을 증가시키는 수지(B)를 기준으로 하여, 2~50중량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5~30중량%이다. 50중량%를 초과한 첨가량에서는, 현상잔사가 증가하고, 또한 현상시에 패턴이 변형한다라는 다른 결점이 발생해서 바람직하지 않다.
- <288> 이와 같은 분자량 1000이하의 페놀화합물은, 예컨대, 일본특허공개 제1229938/1992호, 동28531/1990호, 미국특허 제4916210호 또는 유럽특허 제219294호 등에 기재된 방법을 참고로 해서, 당업자에서 용이하게 합성할 수 있다.
- <289> 카르복실기를 함유하는 지환족 또는 지방족 화합물의 구체예로서는 콜산, 데옥시콜산, 리토콜산 등과 같이 스테로이드구조를 갖는 카르복실산 유도체, 아다만탄카르복실산 유도체, 아다만탄디카르복실산, 시클로헥산카르복실산 및 시클로헥산디카르복실산 등이 예시되지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- <290> 본 발명에서는, 상기 불소 및/또는 실리콘 계면활성제(D) 이외의 계면활성제가 첨가되어도 좋다. 구체예에는, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르 및 폴리옥시에틸렌올레일에테르와 같은 폴리옥시 에틸렌 알킬 에테르; 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르 및 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르와 같은 폴리옥시에틸렌 알킬아릴 에테르; 및 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌블록코폴리머류; 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄모노올레이트, 소르비탄트리올레이트 및 소르비탄트리스테아레이트와 같은 소르비탄 지방산 에스테르; 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트와 같은 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산에스테르류 등의 비이온 계면활성제가 예시된다.
- <291> 이들 계면활성제는 단독 또는 조합하여 사용하여도 좋다.
- <292> <사용방법>
- <293> 본 발명의 감광성 조성물은, 상기 성분을 소정의 유기용제, 바람직하게는 상기 혼합용제에 용해하고, 다음과 같은 소정의 지지체상에 도포해서 사용한다.
- <294> 즉, 상기 감광성 조성물을 정밀집적회로소자의 제조에 사용되도록 한 기판(예: 실리콘/실리콘디옥사이드 피복)상에 스피너 또는 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 도포한다.
- <295> 도포후, 얻은 감광층을 소정의 마스크를 통해서 광으로 노광하고, 베이킹하여 현상한다. 이와 같이 하여, 양호한 레지스트패턴을 얻을 수 있다. 여기서 노광광으로서, 바람직하게는 250nm이하, 보다 바람직하게는 220nm이하의 파장의 원자외선이 사용된다. 구체적으로는, KrF엑시머(248nm), ArF엑시머(193nm), F₂엑시머(157nm), X선, 전자빔 등이 예시된다.
- <296> 현상단계에서는, 현상액을 다음과 같이 사용한다. 감광성 조성물의 현상액으로서, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산염나트륨, 메타규산염나트륨 또는 암모니아수와 같은 무기알칼리; 에틸아민 또는 n-프로필아민과 같은 일차아민; 디에틸아민 또는 디-n-부틸아민과 같은 이차아민; 트리에틸아민 또는 메틸디에틸아민과 같은 삼차아민; 디메틸에탄올아민 또는 트리에탄올아민과 같은 알콜아민; 테트라메틸암모늄히드록시드 또는 테트라에틸암모늄히드록시드와 같은 사차암모늄염; 및 피롤 또는 피페리딘과 같은 환상 아민 등과 같은 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다.
- <297> 또한, 상기 알칼리성 수용액에 알콜류, 또는 계면활성제를 적당량 첨가해서 조제된 현상액을 사용할 수도 있다.
- <298> 이하, 실시예에 대해서 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 실시예에 의해 조금도 제한되지 않는다.
- <299> <수지의 합성예>
- <300> [수지(P1)의 합성(a1)/(b1)=50/50]
- <301> N,N-디메틸아세트아미드 30.0g 중에 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 5.0g, 메발로닉락톤메타크릴레이트 4.23g 및 중합개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 0.534g(와코순야쿠 제품;"V-65 ")을 용해시켜서 얻어진 용액을 질소기류하 60℃까지 가열한 N,N-디메틸아세트아미드 7.0g넘게 적하하였다. 또한 60℃에서 2시간반응시킨 후, V-65를 0.267g가하고, 또한 2시간반응시켰다. 반응액을 탈이온수 1000ml에 따른다. 석출한 분체를

여과하였다. 이 분체를 THF안에 용해시키고, 그 용액을 헥산 1500ml에 따랐다. 얻어진 분체를 건조해서 수지 (P1)를 얻었다.

<302> 얻어진 수지의 중량평균분자량 5500이고 분포도(Mw/Mn) 1.9이었다. 중량평균분자량 및 분포도는, DSC법으로 폴리스티렌 기준으로 환산값이었다.

<303> [수지(P2)~(P19)의 합성]

<304> 거의 비슷한 방법으로, 표 1에 나타난 수지(P2)~(P19)가 연속적으로 합성되었다. 이들 수지 각각의 분자량 및 분포도를 표 1에 나타낸다.

<305> (표1)

수지	모노머(비율)	분자량(분포도)
(P1)	a1/b1(50/50)	5500(1.9)
(P2)	a1/b1/ 메타크릴산 (45/45/10)	9000(1.9)
(P3)	a4/b47(55/45)	16700(1.8)
(P4)	a4/b5(60/40)	4600(2.2)
(P5)	a5/b47/ 메타크릴산 (45/45/10)	8700(2.1)
(P6)	a5/b1(50/50)	5600(1.7)
(P7)	a18/b1(50/50)	23000(2.3)
(P8)	a16/b1(50/50)	12300(2.2)
(P9)	a16/b1/ 메타크릴산 (45/45/10)	14100(1.9)
(P10)	b54/ 무수말레인산 (50/50)	3600(2.0)
(P11)	b54/b55/b56/ 무수말레인산 (15/25/10/50)	5400(1.9)
(P12)	a1/b1/디에틸렌글리콜모노메틸에테르메타크릴레이트 (47.5/47.5/5)	10100(2.4)
(P13)	b53/ 무수말레인산/t-부틸아크릴레이트 (40/40/20)	11000(1.8)
(P14)	b53/ 무수말레인산/t-부틸아크릴레이트/a20 (36/36/18/10)	13000(1.9)
(P15)	b1/b62/a5(40/30/30)	11000(1.8)
(P16)	b53/ 무수말레인산 /b43/b42(30/30/30/10)	11000(1.9)
(P17)	b54/ 무수말레인산 /b48/b44(30/30/10/20)	13000(2.1)
(P18)	b53/ 무수말레인산 /b45(35/35/30)	8500(1.7)
(P19)	b63/b64/b52(25/50/25)	10500(1.8)

<306> <레지스트 조정>

<307> [실시예1~24 및 비교예1~2]

<308> 실시예1~24 및 비교예 1 및 2 각각에 있어서, 표 2에 나타내는 소재를 용해시켜 고형분농도 15중량%용액을 조정하고, 이것을 0.1mm의 테플론필터를 통해 여과하여 감광성 조성물을 조정하였다. 이 조성물을 하기 방법으로 평가하고, 결과를 표 3에 나타내었다.

	수지 (g)	산발생제 (g)	염기성 화합물(g)	계면활성제 (0.02g)	기타 (g)	용제 (중량비율)
실시예 1	P1(4) P10(6)	I-4(0.2)	DBN(0.02)	W-1	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 2	P2(10)	I-7(0.3)	TPI(0.02)	W-1	-	PGMEA/PGME(95/5)
실시예 3	P3(10)	I-17(0.2)	DIA(0.01)	W-1	-	PGMEA/PGME(5/5)
실시예 4	P4(4.5) P13(4.5)	I-13(0.3)	TPI(0.02)	W-1	콜산 t-Bu(1)	GBL/PGME(8/2)
실시예 5	P5(10)	I-21(0.5)	TPI(0.02)	W-2	-	HP/EL(9/1)
실시예 6	P6(10)	I-20(1)	DBN(0.02)	W-2	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 7	P7(10)	I-17(0.1) e1(0.1)	TEA(0.01)	W-2	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 8	P8(10)	I-2(0.2) e23(0.6)	TBAH(0.01)	W-2	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 9	P9(10)	II-3(0.1) I-4(0.2)	DBN(0.02)	W-2	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 10	P10(10)	V-2(0.4)	TPI(0.02)	W-3	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 11	P11(10)	VI-2(0.3)	TPI(0.02)	W-3	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 12	P12(10)	I-14(0.1) II-1(0.1)	DBN(0.02)	W-3	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 13	P13(10)	I-17(0.2) e18(0.05)	TEA(0.01)	W-3	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 14	P14(10)	I-10(0.2)	TPI(0.02)	W-3	-	GBL/PGME(8/2)
실시예 15	P15(10)	I-11(0.15)	TBAH(0.01)	W-4	-	HP/EL(9/1)
실시예 16	P16(10)	I-4(0.2) e29(0.2)	DBN(0.02)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 17	P17(10)	I-4(0.1) I-21(0.2) e18(0.1)	TPI(0.02)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 18	P17(10)	I-21(0.3) e13(0.1)	DBN(0.02)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 19	P18(10)	I-21(0.4) e1(0.2)	TEA(0.01)	W-4	-	EL/EEP(8/2)
실시예 20	P19(10)	I-4(0.1) I-3(0.1)	TPI(0.02)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 21	P15(5) P16(5)	I-4(0.1) I-20(0.8)	TPI(0.02)	W-4	-	EL/EEP(8/2)
실시예 22	P15(10)	I-1(0.2)	DBN(0.02)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 23	P16(10)	I-4(0.2) e19(0.4)	TBAH(0.03)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
실시예 24	P15(5) P16(5)	I-17(0.15) I-20(0.2) e11(0.05)	DBN(0.01) TPI(0.01)	W-4	-	PGMEA/PGME(8/2)
비교예 1	P1(4) P10(6)	PAG-A(0.2)	DBN(0.02)	W-1	-	PGMEA/PGME(8/2)
비교예 2	P2(10)	I-7(0.3)	TPI(0.02)	-	-	PGMEA/PGME(95/5)

<309>

<310> (표2의 설명)

<311> DBN : 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨

<312> DIA : 2,6-다이소프로필아닐린

<313> TPI : 2,4,5-트리페닐이미다졸

<314> TEA : 트리에탄올아민

<315> TBAH : 테트라부틸암모늄히드록사이드

<316> W-1 : "MEGAFACE F176"(다이니폰잉크 가부시키가이샤 제품)(불소계)

<317> W-2 : "MEGAFACE R08"(다이니폰잉크 가부시키가이샤 제품)(불소 및 실리콘계)

<318> W-3 : 폴리실록산폴리머 "KP-341"(신에츠카가쿠고우교우 가부시키가이샤 제품)(실리콘계)

<319> W-4 : "Troysol S-366"(트로이케미컬 가부시키가이샤 제품)(불소계)

<320> PGMEA : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

<321> PGME : 프로필렌글리콜모노메틸에테르

<322> EL : 에틸락테이트

- <323> EEP : 에틸에톡시프로피오네이트
- <324> GBL : γ -부티로락톤
- <325> HP : 2-헵타논
- <326> PAG-A : 트리스(t-부틸페닐)술포늄퍼플루오로옥탄술포네이트
- <327> <화상평가법>
- <328> (1) DOF의 평가(탈초점 관용도)
- <329> 반사방지 필름"DUV-42"(브류와사이언스사 제품)을, 스핀코터에 의해 헥사메틸디실라잔 처리를 실시한 실리콘기판에 두께600Å로 균일하게 도포하였다. 이 기판을 100℃에서 90초간 핫플레이트 상에서 건조하고, 다음으로 190℃에서 240초간 가열건조하였다. 각각의 감광성 조성물은 스핀코터에 의해 이 기판에 도포하고, 다음으로 120℃에서 90초간 건조하여, 0.5 μ m의 레지스트필름을 형성하였다. 이 레지스트필름을 마스크를 통해 ArF엑시머레이저스텝퍼(ISI사 제품 NA=0.6 (δ =0.75, 2/3 환형조명)를 사용하여 노광하였다. 노광 직후, 레지스트 막을 120℃에서 90초간 핫플레이트 상에서 가열하였다. 이 레지스트 막을 2.38%테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에서 23℃에서 60초간 현상하고, 30초간 순수로 씻어내고 건조하여, 레지스트라인패턴을 얻었다. 0.13 μ m의 라인앤드스페이스(1/1)를 재현하는데 충분한 노광량에서는 0.13 μ m의 탈초점 관용도를 관찰하였다.
- <330> (2) 사이드로브마진 평가
- <331> 반사방지 필름"DUV-42"(브류와사이언스사 제품)을, 스핀코터에 의해 헥사메틸디실라잔 처리를 실시한 실리콘기판에 두께600Å로 균일하게 도포하였다. 이 기판을 100℃에서 90초간 핫플레이트 상에서 건조하고, 다음으로 190℃에서 240초간 가열건조하였다. 각각의 감광성 조성물은 스핀코터에 의해 이 기판에 도포하고, 다음으로 120℃에서 90초간 건조하여, 0.50 μ m의 레지스트필름을 형성하였다. 이 레지스트필름을 6%투과율을 갖는 하프톤 위상시프트 마스크를 통해 ArF엑시머레이저스텝퍼(ISI사 제품 NA=0.6)를 사용하여 노광하였다. 노광 직후, 레지스트 막을 120℃에서 90초간 핫플레이트 상에서 가열하였다. 이 레지스트 막을 2.38%테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에서 23℃에서 60초간 현상하고, 30초간 순수로 씻어내고 건조하여, 컨택트홀패턴을 얻었다.
- <332> 충격비(duty ratio) 1:2의 마스크사이즈 0.20 μ m의 치수가 0.18 μ m인 컨택트홀을 개구하는데 충분한 노광량을 최적노광량Eop로 하고, 최적노광량 보다 더 많이 노광했을 때에 사이드로브가 발생하는 노광량Es의 관계를 이하 식으로, 이것을 사이드로브마진으로 산출하였다. 값이 클수록 사이드로브 내성이 높아진다.
- <333> 사이드로브마진(%)=[(Es-Eop)/Eop] $\times$ 100
- <334> (3) 입자 평가
- <335> 조제한 감광성 조성물을 4℃에서 1주간 방치한 후, 리온 가부시키가이샤 제품인 입자 카운터에 의해 그 조성물 중에 존재하는 입자지름0.2 μ m이상의 입자수를 계산하였다.

	DOF (μm)	사이드로브 마진 (%)	입자
실시예 1	0.8	27	<5
실시예 2	0.7	23	<5
실시예 3	0.7	24	<5
실시예 4	0.9	29	<5
실시예 5	0.7	25	<5
실시예 6	0.7	21	<5
실시예 7	0.7	22	<5
실시예 8	0.7	22	<5
실시예 9	0.7	24	<5
실시예 10	0.9	30	<5
실시예 11	0.8	27	<5
실시예 12	0.7	20	<5
실시예 13	0.8	25	<5
실시예 14	0.8	26	<5
실시예 15	0.7	23	<5
실시예 16	0.8	28	<5
실시예 17	0.9	30	<5
실시예 18	0.8	28	<5
실시예 19	0.8	27	<5
실시예 20	0.9	30	<5
실시예 21	0.9	30	<5
실시예 22	0.7	22	<5
실시예 23	0.8	26	<5
실시예 24	0.8	27	<5
비교예 1	0.5	16	<5
비교예 2	0.7	12	68

<336>

<337> 표 3에 나타낸 결과에 의해 실시예1~24의 조성물은 명백해지는 것은 다음과 같다.

<338> 탈초점 관용도가 넓고, 사이드로브 내성에 우수하고, 입자도 거의 생기지 않았다. 한편, 비교예1~2의 조성물의 경우는, 탈초점 관용도, 사이드로브내성, 입자의 발생에 있어서, 실시예의 조성물과 비교해서 떨어진다는 것이 명백하다.

<339> 삭제

발명의 효과

<340> 본 발명에 따른 포지티브 감광성 조성물은, 환형조명을 사용했을 때에 고해상도이고, 탈초점 관용도가 넓고, 하프톤 위상시프트 마스크를 사용해서 패턴형성했을 때에 사이드로브가 발생하기 어렵고, 또한 경시보존시에 입자가 발생하기 어렵다.