



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년12월28일
(11) 등록번호 10-0933911
(24) 등록일자 2009년12월17일

(51) Int. Cl.

G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0016097

(22) 출원일자 2003년03월14일

심사청구일자 2007년11월14일

(65) 공개번호 10-2004-0002461

(43) 공개일자 2004년01월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00074565 2002년03월18일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP09222724 A*

KR1020000076585 A

JP2002006492 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지필름 가부시키가이샤

일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2쵸메 26방 3
0고

(72) 발명자

후지모리토루

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리400
0, 후지샤신필름가부시기가이샤나이

(74) 대리인

하상구, 하영옥

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이병진

(54) 포지티브 레지스트 조성물

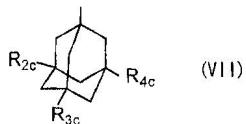
(57) 요 약

(A) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물; (B) 알칼리에 대해 불용성 또는 난용성이며, 산의 작용으로 알칼리가용성으로 되는 수지; 및 (D) 수산기 및 치환된 수산기로부터 선택된 3개 이상의 기를 갖는 쇄상 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물;
- (B) 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 가지며, 방향족기를 갖지 않고, 하기 일반식(VII)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위를 함유하는, 알칼리에 대해 불용성 또는 난용성이며, 산의 작용으로 알칼리가용성으로 되는 수지; 및
- (D) 수산기 및 치환된 수산기로부터 선택된 3개 이상의 기를 갖는 쇄상 당류 유도체를 함유하는 것을 특징으로 하는 ArF노광용 포지티브 레지스트 조성물.



(여기서, R_{2c}, R_{3c} 및 R_{4c}는 각각 수소원자 또는 수산기를 표시하고, 단 이들 중 적어도 하나는 수산기이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, (C) 염기성화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 ArF노광용 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 7

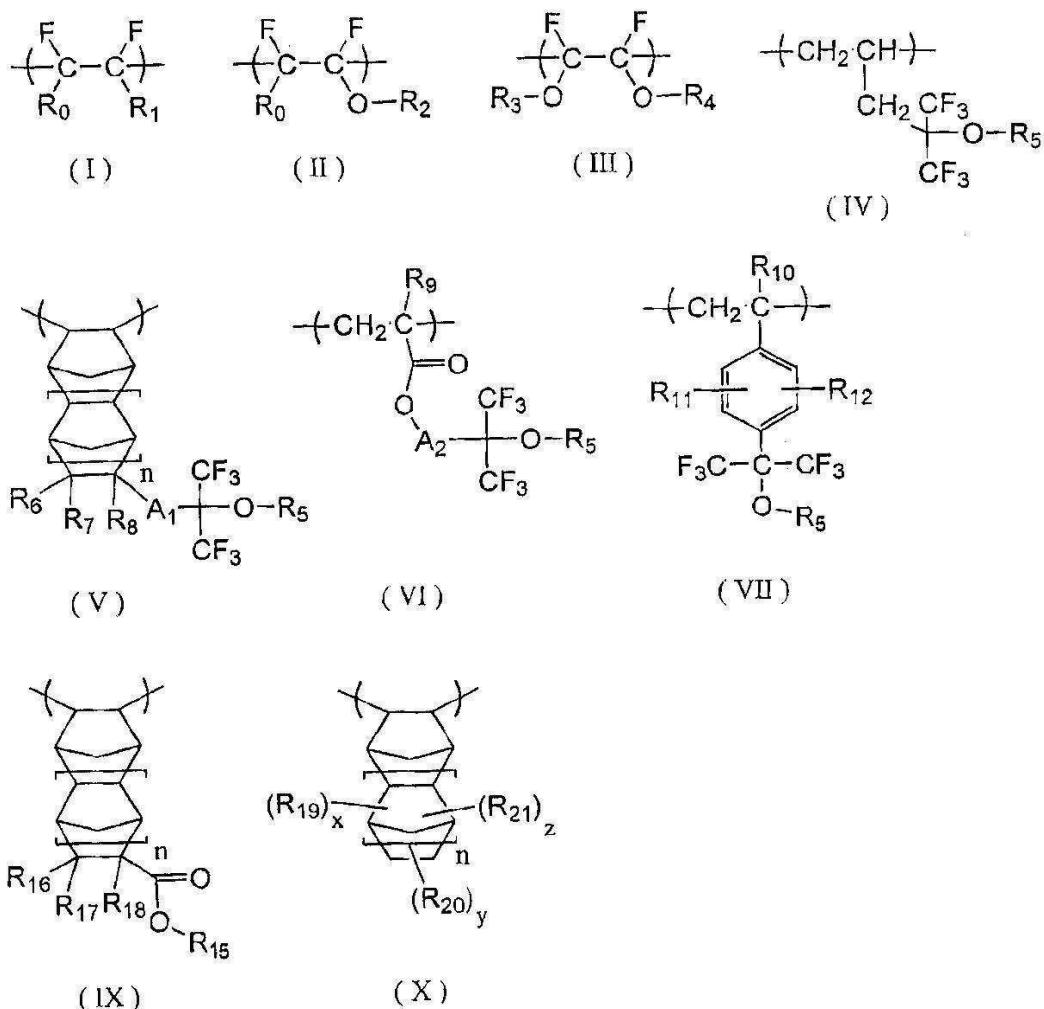
제1항에 있어서, (E) 불소 및 규소 중 하나 이상을 함유하는 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 ArF 노광용 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, (F) 수산기를 함유하는 용제와 수산기를 함유하지 않는 용제를 포함하는 혼합용제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 ArF노광용 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 9

- (A) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물;
- (B) 중합체 골격의 주체 및 측체 중 하나 이상에서 불소원자가 치환한 구조를 가지며, 알칼리에 대해 불용성 또는 난용성이며, 산의 작용으로 알칼리가용성으로 되는, 하기 일반식(I)~(VII), (IX), (X)으로 표시되는 반복단위 중 하나 이상을 함유하는 수지; 및
- (D) 수산기 및 치환된 수산기로부터 선택된 3개 이상의 기를 갖는 쇄상 당류 유도체를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(여기서 R_0 , R_1 은 각각 수소원자, 불소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 퍼플루오로알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; R_2 ~ R_4 는 각각 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 퍼플루오로알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; 일반식(I)에서 R_0 와 R_1 , 일반식(II)에서 R_0 와 R_2 , 또는 일반식(III)에서 R_3 과 R_4 가 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; R_5 는 수소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 퍼플루오로알킬기, 치환 또는 미치환의 단환 또는 다환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 아실기, 또는 치환 또는 미치환의 알콕시카르보닐기를 표시하며; R_6 , R_7 , R_8 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 퍼플루오로알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 시클로알킬기를 표시하며; R_{11} , R_{12} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 수산기, 할로겐원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 할로알킬기를 표시하며; R_{15} 는 불소원자를 함유하는 알킬기, 불소원자를 함유하는 단환 또는 다환의 시클로알킬기, 불소원자를 함유하는 알케닐기, 불소원자를 함유하는 아랄킬기, 또는 불소원자를 함유하는 아릴기를 표시하며; R_{16} , R_{17} , R_{18} 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 퍼플루오로알킬기, 치환 또는 미치환의 알콕시기 또는 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{15}$ 를 표시하며; R_{19} , R_{20} , R_{21} 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 불소원자, 불소원자를 함유하는 알킬기, 불소원자를 함유하는 단환 또는 다환의 시클로알킬기, 불소원자를 함유하는 알케닐기, 불소원자를 함유하는 아랄킬기, 불소원자를 함유하는 아릴기, 또는 불소원자를 함유하는 알콕시기를 표시하며, 단, R_{19} , R_{20} , R_{21} 중 적어도 하나는 수소원자 이외의 기이며; A_1 , A_2 는 각각 단결합,

치환 또는 미치환의 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 알케닐렌기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬렌기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴렌기, $-O-CO-R_{22}-$, $-CO-O-R_{23}-$ 또는 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ 를 표시하며; 여기서 R_{22} , R_{23} , R_{25} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아미드기, 우레탄기 또는 우레이드기를 보유하여도 좋은, 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 및 아릴렌기로부터 선택되는 2가의 기를 표시하며; R_{24} 는 수소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; n 은 0 또는 1을 표시하며; x , y , z 는 각각 1~4의 정수를 표시한다.)

청구항 10

제1항, 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브 레지스트 조성물을 기판에 도포하고, 도포 후의 기판을 노광하고, 현상하는 것에 의해 레지스트 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 IC등의 반도체 제조, 액정, 서멀헤드 등의 회로기판의 제조, 및 그외의 광제조 기술에 사용되는 포지티브 레지스트 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 250nm이하의 원자외선, 및 전자선 등에 의한 조사원으로 하는 경우에 바람직한 포지티브 레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <2> 화학증폭계 포지티브 레지스트 조성물은, 원자외광 등의 방사선의 조사에 의해 산을 발생시키고, 이 산을 촉매로 하는 반응에 의해, 활성방사선의 조사부와 비조사부의 현상용액에 대한 용해성을 변화시켜, 패턴을 기판상에 형성시키는 패턴형성재료이다.
- <3> KrF액시머레이저를 노광광원으로 하는 경우에는, 주로 248nm영역에서의 흡수가 적은, 폴리(히드록시스터렌)을 기체(基體) 골격으로 하는 수지를 주성분으로 사용하기 때문에, 고감도, 고해상도이며, 또한 양호한 패턴을 형성하고, 종래 나프토퀴논디아지드/노볼락수지계에 비해서 양호한 계로 되어 있다.
- <4> 그러나, 다른 단파장의 광원, 예컨대 ArF액시머레이저(193nm)를 노광광원으로 사용하는 경우는, 방향족기를 갖는 화합물이 본질적으로 193nm영역에 큰 흡수를 나타내기 때문에, 상기 화학증폭계에서도 충분하지는 않았다.
- <5> 또한, 193nm파장영역에 흡수가 작은 폴리머로서, 폴리(메타)아크릴레이트의 이용이 J.Vac.Sci.Technol., B9, 3357(1991).에 기재되어 있지만, 이 폴리머는 일반적으로 반도체 제조공정에서 행해지는 드라이에칭에 대한 내성이, 방향족기를 갖는 종래 폐놀수지에 비해서 낫다는 문제가 있었다.
- <6> 최근 미세화의 흐름, 및 고처리율을 향해서, 노광에 의한 에러를 감소시키는 것이 중요하게 되어져 오고 있다. 지금까지의 레지스트에서는, 노광마진이 좁고, 또한 라인가장자리 거침성(LER)이 약화하고, 고처리율화에 지장을 초래하였다.
- <7> 또한, 최근 미세화에 따라, 막두께에 대하여도 엄격한 가로세로비로 되어 있기 때문에, 패턴이 매우 붕괴되기 쉽게 되고, 특히 ArF용 레지스트나 EB(전자선)용 레지스트, 또는 VUV(진공자외선)용 레지스트, EUV(극단자외선)용 레지스트에서 그러한 경향이 현저하였다. 여기서, 패턴붕괴란 밀착이 부족하여 붕괴되는 것이나, 막의 강도가 부족하여 붕괴되는 것 등 모두를 포함하는 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 본 발명의 목적은 LER이 감소된 레지스트 패턴을 제공할 수 있는 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것에 있다.
- <9> 본 발명의 다른 목적은 패턴이 붕괴되는 것을 최소화하고, 특히 미세한 패턴에서의 포커스, 및 노광을 변동시켜도 패턴붕괴가 없는 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적은 본 발명에 의해 제공되는 하기 포지티브 레지스트 조성물에 의해 달성된다.

(1) (A) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물; (B) 알칼리에 대해 불용성 또는 난용성이며, 산의 작용으로 알칼리가용성으로 되는 수지; 및 (D) 수산기 및 치환된 수산기로부터 선택된 적어도 3개의 기를 갖는 쇄상 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

본 발명은 상기 (1)에 나타낸 조성물의 바람직한 실시형태로서 하기 조성물을 포함한다.

(2) (1)에 있어서, 상기 수지(B)는 적어도 하나의 폐놀성 수산기 구조를 가지며, 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상용액에서의 용해도가 증대하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(3) (1)에 있어서, 상기 수지(B)는 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 가지며, 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 혼상용액에서의 용해도가 증대하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(4) (1)에 있어서, 상기 수지(B)는 중합체 골격의 주쇄 및 측쇄 중 적어도 하나에서 불소원자가 치환한 구조를 가지며, 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상용액에서의 용해도가 증대하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레이스트 조성물.

(5) (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 쇄상 화합물(D)은 쇄상 당류 유도체인 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(6) (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, (C) 염기성화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(7) (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, (E) 불소 및 규소 중 적어도 하나를 함유하는 계면활성제를 더 함유하는 것을 투입으로 하는 포지티브 레지스트 조성을.

(8) (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, (F) 수산기를 함유하는 용제와 수산기를 함유하지 않는 용제를 포함하는 혼합용제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

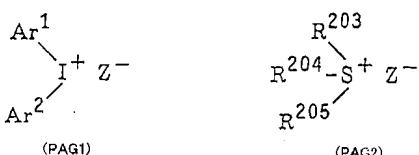
본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 성분(A)으로서 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(이하 광산발생제라 함)을 포함한다.

성분(A)으로서의 광산발생제는, 광양이온중합용 광개시제, 광리디칼중합용 광개시제, 색소류용 광표백제, 광변색제, 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 공지의 화합물 및 그들의 혼합물로부터 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 유용한 광산개시제의 예로서는 디아조늄염, 암모늄염, 포스포늄염, 요오드늄염, 술포늄염, 셀레노늄염 및 아르소늄염 등의 오늄염; 유기 할로겐화합물; 유기 금속/유기 할로겐 화합물; o-니트로벤질형 보호기를 갖는 광산개시제; 이미노술포네이트 등으로 대표되는 광분해에 의해 술폰산을 발생하는 화합물; 및 디술폰화합물이 예시된다.

또한, 상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 기, 또는 화합물을 폴리머의 주체 또는 측체에 도입한 화합물이 성분(A)으로서 사용할 수 있다. 이러한 중합에 의한 광산발생제의 예로서는, 미국특허 제3,849,137호, 독일특허 제3914407호, JP-A-63-26653호, JP-A-55-164824호, JP-A-62-69263호, JP-A-63-146038호, JP-A-63-163452호, JP-A-62-153853호, JP-A-63-146029호 등에 기재되어 있다. 또한 미국특허 제3,779,778호 및 유럽특허 제126,712호에 기재된 광에 의해 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

상기 광산발생제(A) 중에서도, 하기 화합물(A1)~(A4)이 특히 유효하다.

(A1) 하기 일반식(PAG1)으로 표시되는 요오드늄 및 하기 일반식(PAG2)으로 표시되는 술포늄염:



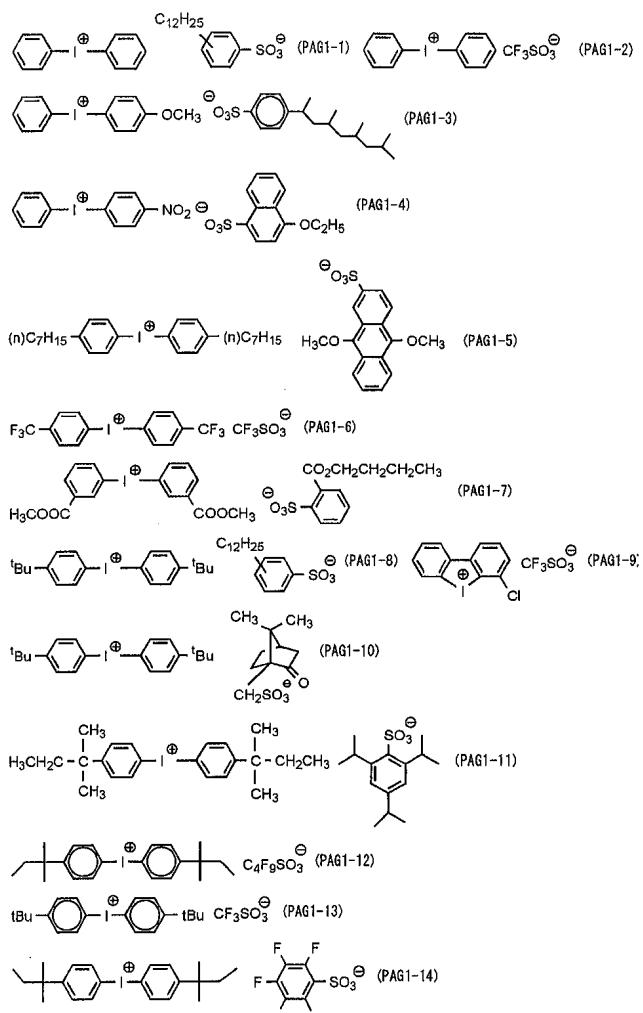
식중, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 치환 또는 미치환의 아릴기를 표기하며; Ar^1 와 Ar^2 는 단결합 또는 치환기를 통해 결합해 있어도 좋으며; R^{203} , R^{204} , R^{205} 는 각각 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; R^{203} , R^{204} 및 R^{205} 중 두개는 단결합 또는 치환기를 통해 결합해 있어도 좋으며; Z^- 는 쌍음이온을 나타낸다.

<27> Ar^1 및 Ar^2 로서의 치환 아릴기의 바람직한 치환기로서는 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 수산기, 메르캅토기 및 할로겐원자가 예시된다.

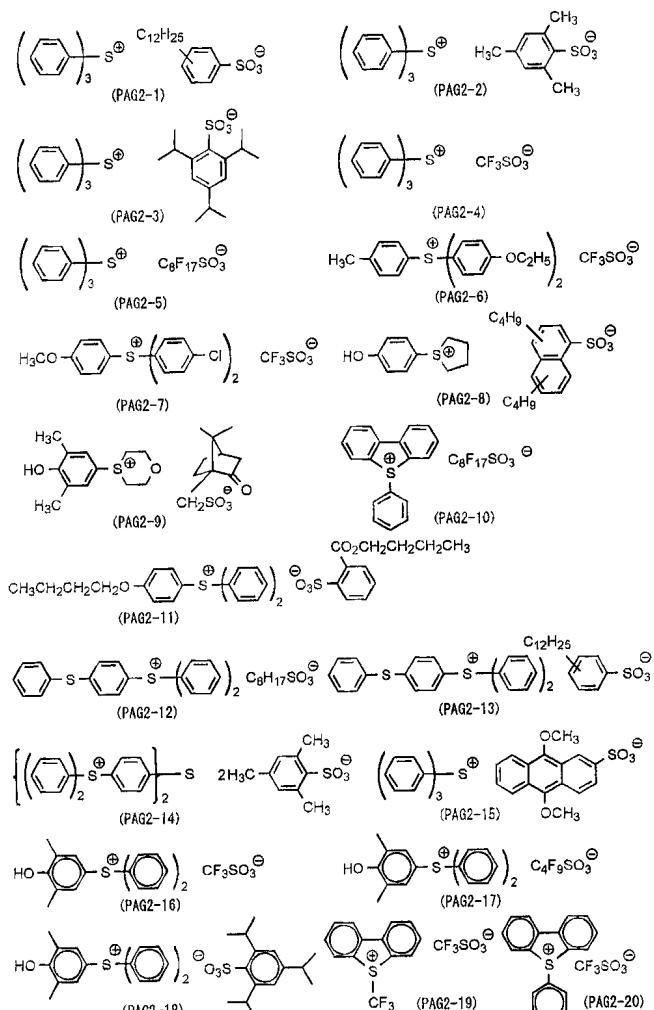
<28> R^{203} , R^{204} 및 R^{205} 로서는 각각 바람직하게는 탄소수 6~14개의 아릴기 또는 그 치환유도체, 또는 탄소수 1~8개의 알킬기 또는 그 치환유도체를 표시한다. 치환 아릴기의 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~8개의 알콕시기, 탄소수 1~8개의 알킬기, 니트로기, 카르복실기, 수산기, 및 할로겐원자가 예시된다. 치환 알킬기의 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~8개의 알콕시기, 카르복실기, 및 알콕시카르보닐기가 예시된다.

<29> 쌍음이온 Z^- 의 예로서는, BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , SiF_6^{2-} , ClO_4^- , 퍼플루오로알칸술폰산 음이온(예컨대, CF_3SO_3^-), 펜타플루오로벤zen술폰산 음이온, 축합다핵 방향족 술폰산 음이온(예컨대, 나프탈렌-1-술폰산 음이온), 안트라퀴논술폰산 음이온, 및 술폰산기 함유 염료 등을 예시할 수 있지만, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.

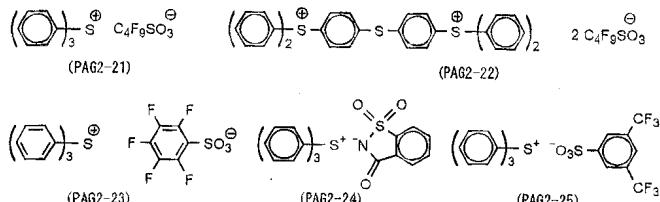
<30> 이하에 이들 화합물(A1)의 구체예를 나타낸다.



<31>



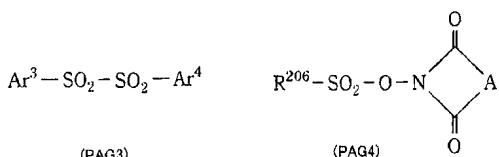
<32>



<33>

<34> 일반식(PAG1) 및 (PAG2)으로 표시되는 오늄염은 공지의 화합물이며, 미국특허 제2,807,648호 및 동4,247,473호 및 JP-A-53-101331에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.

<35> (A2) 하기 일반식(PAG3)으로 표시되는 디술폰산 유도체 및 하기 일반식(PAG4)으로 표시되는 이미노술포네이트 유도체:

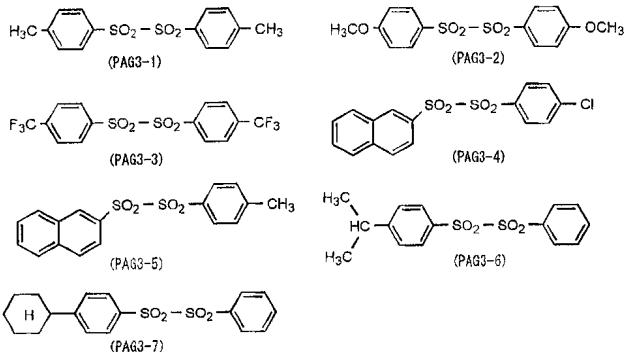


<36>

<37> 식중 Ar^3 및 Ar^4 는 각각 치환 또는 미치환 아릴기를 표시하며; R^{206} 은 치환 또는 미치환 알킬기, 또는 치환 또는 미치환 아릴기를 표시하며; A는 치환 또는 미치환 알킬렌기, 치환 또는 미치환 알케닐렌기, 또는 치환 또는 미치환 아릴렌기를 표시한다.

<38>

이하에 이들 화합물(A2)의 구체예를 나타낸다.



<39>

<40>

(A3) 일반식(PAG5)으로 표시되는 디아조디술폰 유도체:



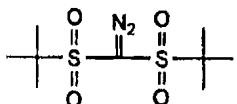
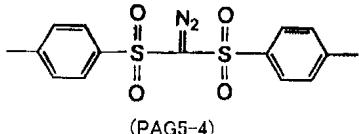
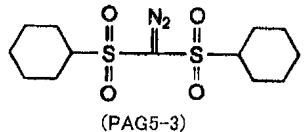
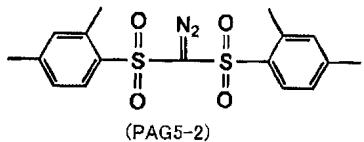
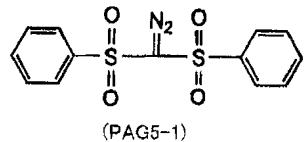
<41>

<42>

식중 R은 직쇄, 분기 또는 환상 알킬기, 또는 치환 또는 미치환 아릴기를 표시한다.

<43>

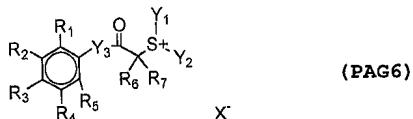
이하에 이들 화합물(A3)의 구체예를 나타낸다.



(PAG5-5)

<44>

(A4) 일반식(PAG6)으로 표시되는 화합물:



<46>

<47> 식중 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 니트로기, 할로겐원자, 알콕시카르보닐기 또는 아릴기를 표시하며; R_1 ~ R_5 중 적어도 2개는 서로 결합하여 환구조를 형성하여도 좋고; R_6 및 R_7 은 각각 수소원자, 알킬기, 시아노기 또는 아릴기를 표시하며; Y_1 및 Y_2 는 각각 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 또는 해테로원자를 함유하는 방향족기를 표시하며; Y_1 및 Y_2 는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋고; Y_3 은 단결합 또는 2가의 연결기를 표시하며; X^- 는 비구핵성 음이온을 표시하며; 단 R_1 ~ R_5 중 적어도 하나와 Y_1 및 Y_2 중 적어도 하나가 결합하여 환을 형성하거나, 또는 R_1 ~ R_5 중 적어도 하나와 R_6 및 R_7 중 적어도 하나가 결합하여 환을 형성한다.

<48>

일반식(PAG6)의 화합물로서는, R_1 ~ R_7 중 어느 하나 또는 Y_1 또는 Y_2 중 어느 하나의 위치에서 연결기를 통해 연결하여, 일반식(PAG6)의 구조를 2개 이상 갖는 화합물이 예시된다.

<49>

R_1 ~ R_7 의 알킬기는 치환 또는 미치환 알킬기이며, 바람직하게는 탄소수 1~5개의 알킬기이다. 미치환 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기가 예시된다.

<50>

R_1 ~ R_5 의 알콕시카르보닐기의 알콕시기 또는 알콕시부위로서는 치환 또는 미치환 알콕시기이며, 바람직하게는 탄소수 1~5개의 알콕시기이다. 미치환 알콕시기의 예로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부폭시기이다.

<51>

R_1 ~ R_7 , Y_1 및 Y_2 의 아릴기는 치환 또는 미치환 아릴기이며, 바람직하게는 탄소수 6~14개의 아릴기이다. 미치환 아릴기의 예로서는 페닐기, 툴릴기 및 나프틸기이다.

- <52> $R_1 \sim R_5$ 의 할로겐원자는 불소, 염소, 브롬 및 요오드가 예시된다.
- <53> Y_1 또는 Y_2 의 알킬기로서는 치환 또는 미치환 알킬기이며, 바람직하게는 탄소수 1~30의 알킬기이다. 미치환 알킬기의 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등의 직쇄 또는 분기 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기 및 보르닐기 등의 환상 알킬기가 예시된다.
- <54> Y_1 또는 Y_2 의 아랄킬기로서는 치환 또는 미치환 아랄킬기이며, 바람직하게는 탄소수 7~12개의 아랄킬기이다. 미치환 아랄킬기의 예로서는 벤질기, 페네틸기 및 쿠밀기가 예시된다.
- <55> "헤테로원자를 함유하는 방향족기"란, 질소원자, 산소원자 또는 황원자 등의 헤테로원자를 갖는 탄소수 6~14개를 갖는 아릴기와 같은 방향족기를 의미한다. Y_1 또는 Y_2 의 헤테로원자를 함유하는 방향족기로서는 치환 또는 미치환의 헤�테로원자를 함유하는 방향족기이다. 미치환의 것으로서는 예컨대, 푸란, 티오펜, 피롤, 피리딘 및 인돌 등으로부터 유도되는 복소환식 방향족탄화수소기가 예시된다.
- <56> Y_1 와 Y_2 가 결합하여 S^+ 와 함께 환을 형성하여도 좋다. Y_1 과 Y_2 가 형성한 기로서는 탄소수 4~10개의 알킬렌기, 바람직하게는 부틸렌기, 펜틸렌기 및 헥실렌기, 더욱 바람직하게는 부틸렌기 및 펜틸렌기가 예시된다. Y_1 , Y_2 및 S^+ 가 형성한 환은 부가적인 헤테로원자를 함유하여도 좋다.
- <57> 치환 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 아릴기 및 아랄킬기의 치환기로서는 니트로기, 할로겐원자, 카르복실기, 수산기, 아미노기, 시아노기, 및 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~5개)가 예시된다. 또한 치환 아릴기 또는 아랄킬기의 치환기로서는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~5개)가 예시된다. 치환 알킬기의 치환기로서는 할로겐원자가 바람직하다.
- <58> Y_3 의 2가의 연결기로서는, 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 알케닐렌기, -0-, -S-, -CO-, -CONR-(R은 수소원자, 알킬기, 아실기), 및 이들 중 2개 이상을 조합하여 형성되는 연결기가 예시된다.
- <59> X^- 의 "비구핵성 음이온"이란, 구핵반응을 일으키는 능력이 현저하게 낮은 음이온이고, 분자내 구핵반응에 의한 경시분해를 방지할 수 있는 음이온이다. 이로써 레지스트의 경시안정성이 향상한다. X^- 의 비구핵성 음이온으로서는 술폰산 음이온 및 카르복실산 음이온이 예시된다.
- <60> 술폰산 음이온으로서는, 알킬술폰산 음이온, 아릴술폰산 음이온, 장뇌술폰산 음이온이 예시된다. 카르복실산 음이온으로서는, 알킬카르복실산 음이온, 아릴카르복실산 음이온, 아랄킬카르복실산 음이온이 예시된다.
- <61> 알킬술폰산 음이온에 있어서의 알킬기로서는, 바람직하게는 탄소수 1~30개의 알킬기, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 헤실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 웬타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 에이코실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기, 또는 보르닐기 등을 예시할 수 있다. 아릴술폰산 음이온에 있어서의 아릴기로서는, 바람직하게는 탄소수 6~14의 아릴기, 예컨대, 페닐기, 톨릴기, 또는 나프틸기 등을 예시할 수 있다.
- <62> 상기 알킬술폰산 음이온 및 아릴술폰산 음이온에 있어서의 알킬기 또는 아릴기는 치환기를 가지고 있어도 좋다. 치환기의 구체예로서는 할로겐원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기 등을 예시할 수 있다. 할로겐원자로서는, 예컨대, 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 예시할 수 있다. 알킬기로서는, 예컨대, 바람직하게는 탄소수 1~15의 알킬기, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 헤실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 웬타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 또는 에이코실기 등을 예시할 수 있다. 알콕시기로서는, 예컨대, 바람직하게는 탄소수 1~5의 알콕시기, 예컨대, 메톡시기, 예톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등을 예시할 수 있다. 알킬티오기로서는, 예컨대, 바람직하게는 탄소수 1~15의 알킬티오기, 예컨대, 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 이소프로필티오기, n-부틸티오기, 이소부틸티오기, sec-부틸티오기, 펜틸티오기, 네오펜틸티오기, 헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기, 노닐티오기, 헤실티오기, 운데실티오기, 도데실티오기, 트리데실티오기, 테트라데실티오기, 웬타데실티오기, 헥사데실티오기, 헵타데실티오기, 옥타데실티오기, 노나데실티오기, 에이코실티오기 등을 예시할 수 있다. 이들 알킬기, 알콕시기 및 알킬

티오기는, 할로겐원자, 바람직하게는 불소원자로 치환되어 있어도 좋다.

<63> 알킬카르복실산 음이온에 있어서의 알킬기로서는, 알킬су폰산 음이온에서의 알킬기와 같은 것을 예시할 수 있다. 아릴카르복실산 음이온에 있어서의 아릴기로서는, 아릴су폰산 음이온에서의 아릴기와 같은 것을 예시할 수 있다. 아랄킬카르복실산 음이온에 있어서의 아랄킬기로서는, 바람직하게는 탄소수 6~12의 아랄킬기, 예컨대, 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기, 나프틸에틸기 등을 예시할 수 있다.

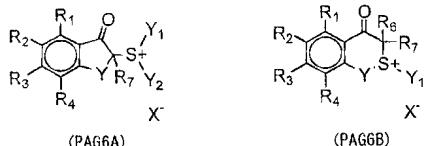
<64> 상기 알킬카르복실산 음이온, 아릴카르복실산 음이온 및 아랄킬카르복실산 음이온에 있어서의 알킬기, 아릴기 및 아랄킬기는, 치환기를 가지고 있어도 좋단. 치환기로서는, 예컨대, 아릴술폰산 음이온에서와 같은 할로겐원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기 등을 예시할 수 있다.

<65> 또한 비구핵성 음이온으로서는, 예컨대, 불소화인 음이온, 불소화봉소 음이온, 불소화안티몬 음이온 등을 예시 할 수 있다.

<66> 식(PAG6)에 있어서, $R_1 \sim R_5$ 중 적어도 하나와 Y_1 및 Y_2 중 적어도 하나가 결합하여 환을 형성하거나, 또는 $R_1 \sim R_5$ 중 적어도 하나와 R_7 및 R_8 중 적어도 하나가 결합하여 환을 형성하고 있다. 식(PAG6)에 나타내는 화합물은, 환을 형성함으로써, 입체구조가 고정되고, 광분해능이 향상한다.

<67> $R_1 \sim R_7$ 중 어느 하나 또는 Y_1 또는 Y_2 중 어느 하나의 위치에서 연결기를 통하여 결합하여, 식(PAG6)의 구조를 2개 이상 가지고 있어도 좋다.

<68> 식(PAG6)의 화합물은 하기 일반식(PAG6A) 또는 (PAG6B)인 것이 바람직하다.



<69>

<70> 식중, $R_1 \sim R_4$, R_7 , Y_1 , Y_2 및 X^- 는, 식(PAG6)중의 것과 동일하고; Y 는 단결합 또는 2가의 연결기를 표시한다.

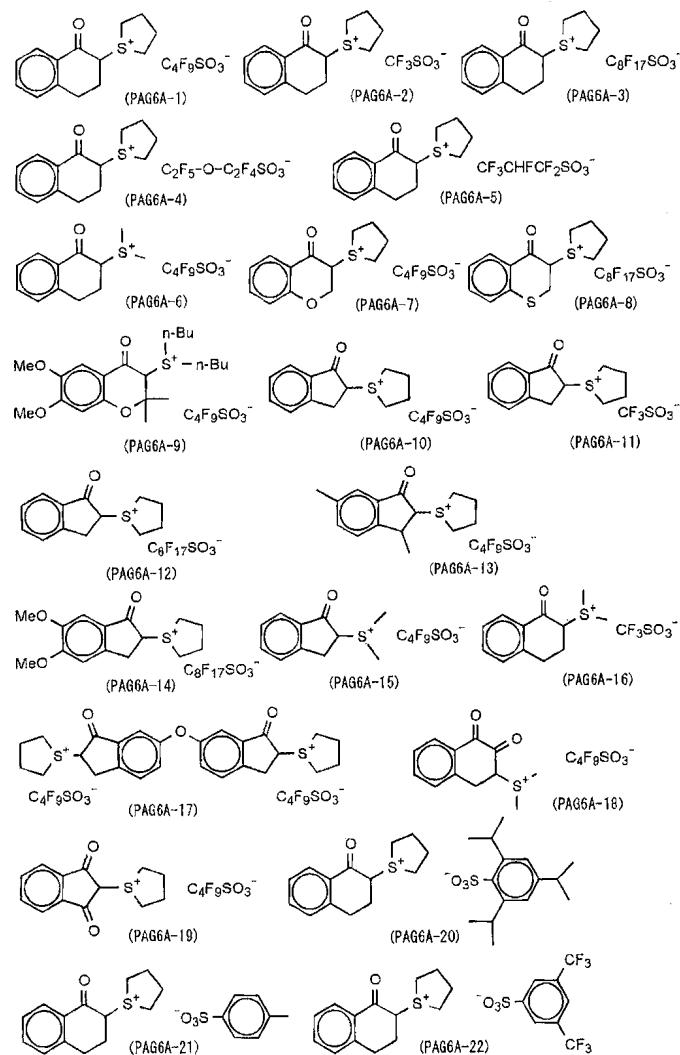
<71> 식(PAG6A) 및 (PAG6B)에 있어서, Y의 2가의 연결기로서는, 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 알케닐렌기, -O-, -S-, -CO-, -CONR-(R은 수소, 알킬기, 아실기임), 및 이들 중 2개 이상을 조합하여 형성되는 연결기가 바람직하다.

<72> 식(PAG6A)에 있어서, Y로서는, 알킬렌기, 산소원자를 함유하는 알킬렌기, 또는 황원자를 함유하는 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-$ 가 바람직하고, 가장 바람직하게는 에틸렌기, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-$ 와 같이 6원환을 형성하는 연결기이다. 일반식(PAG6A)에서의 Y함유 환이 6원환일 때, 6원환을 형성함으로써 카르보닐 평면과 $\text{C}-\text{S}^+$ 결합이 수직에 더욱 가깝게 되어, 케도상호작용에 의해 광분해효율이 향상한다.

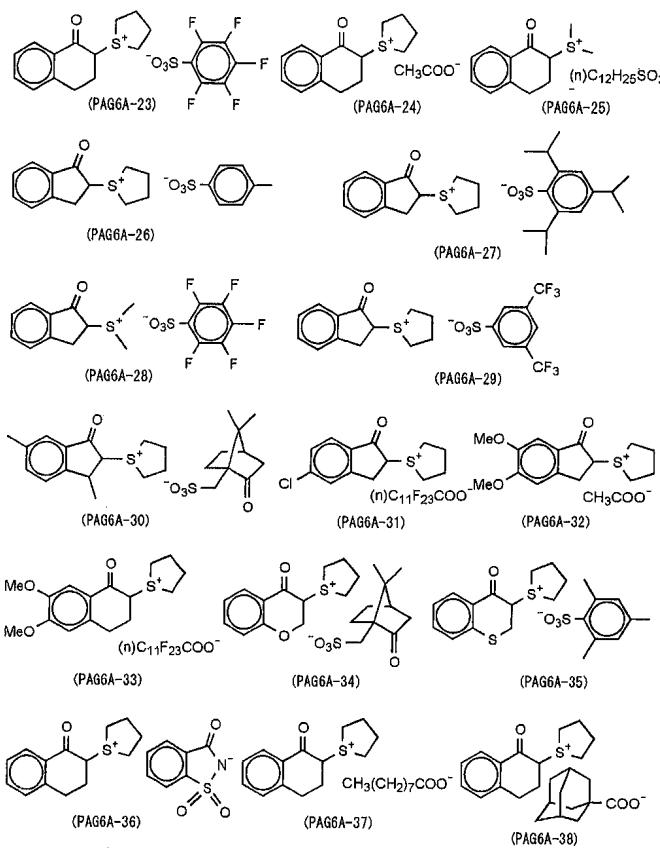
<73> 일반식(PAG6A)으로 표시되는 화합물은, 대응하는 α -할로환상 케톤과 술피드 화합물을 반응시키는 방법, 또는 대응하는 환상 케톤을 실릴에놀에테르로 변환한 후 이 에테르를 술폭시드와 반응시키는 방법에 의해 얻을 수 있다. 일반식(PAG6B)의 화합물은, 아릴알킬술피드에 α - 또는 β -할로겐화 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

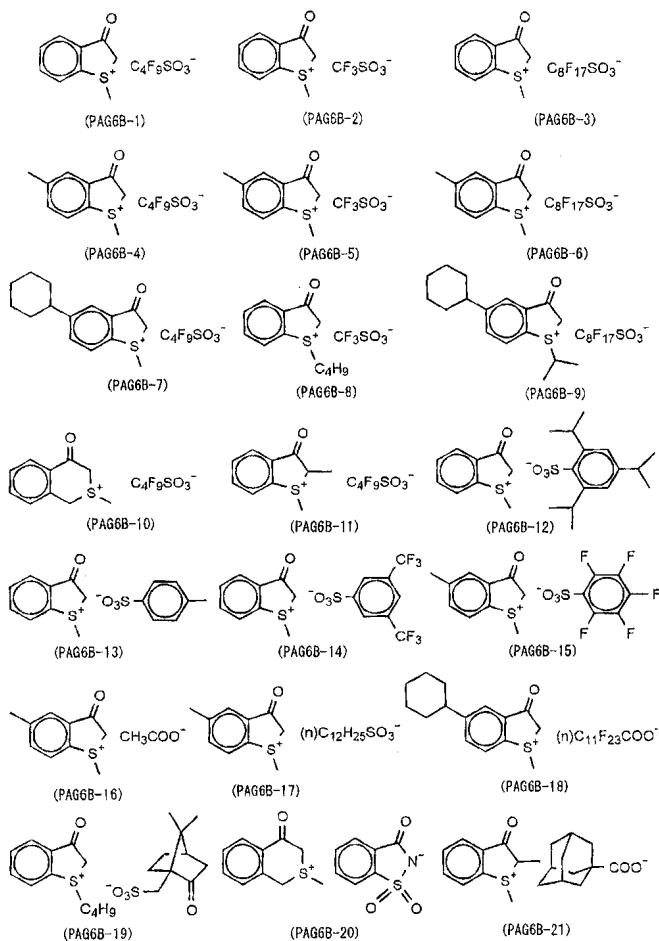
<74>

화합물(A4)의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



<75>





<77>

상기 일반식(PAG6A) 및 (PAG6B)의 산발생제의 구체예에 있어서, (PAG6A-1)~(PAG6A-30) 및 (PAG6B-1)~(PAG6B-12)가 바람직하다.

<78>

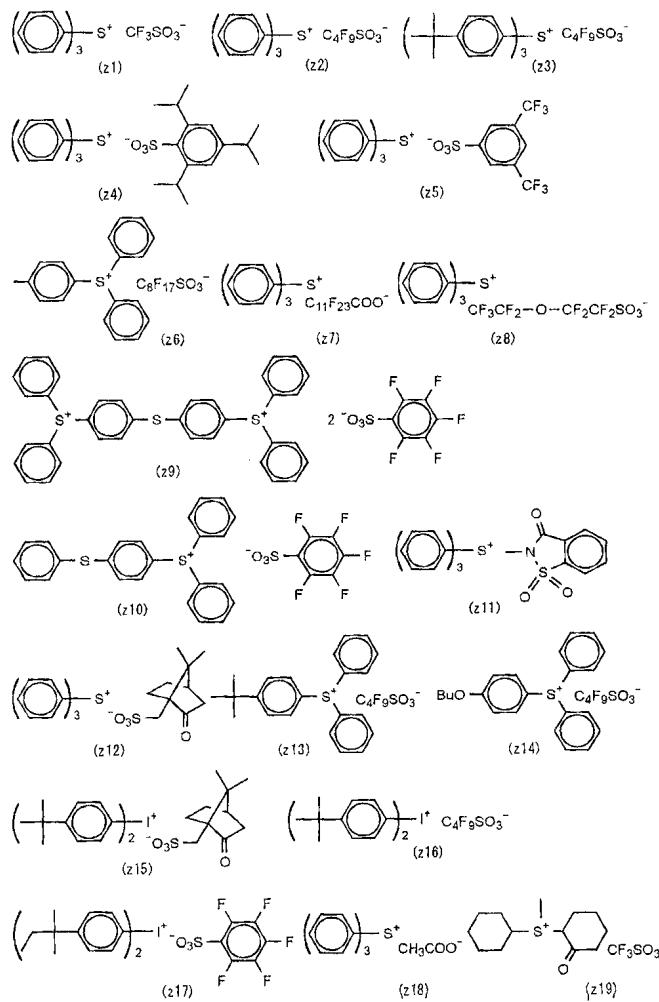
상기 일반식(PAG6)의 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.

<79>

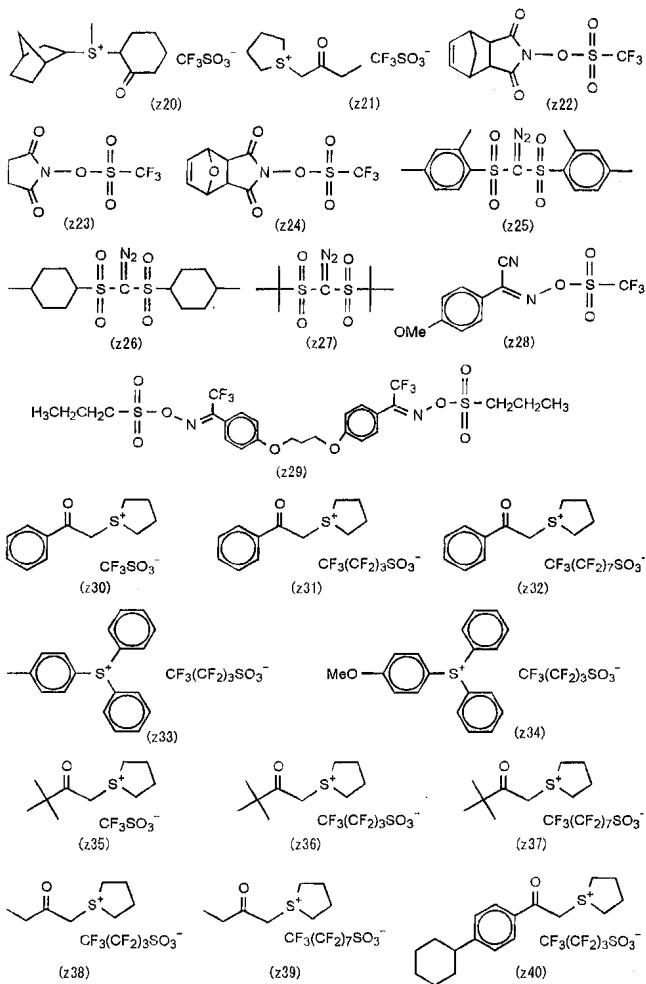
광산발생제(A)는 포지티브 레지스트 조성물의 전체 고형분에 기초하여, 0.1~20wt%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~20wt%, 더욱 바람직하게는 1~15wt%이다.

<81>

성분(A)로서의 상기 광산발생제 중에서도 하기 화합물이 특히 바람직하다.



<82>



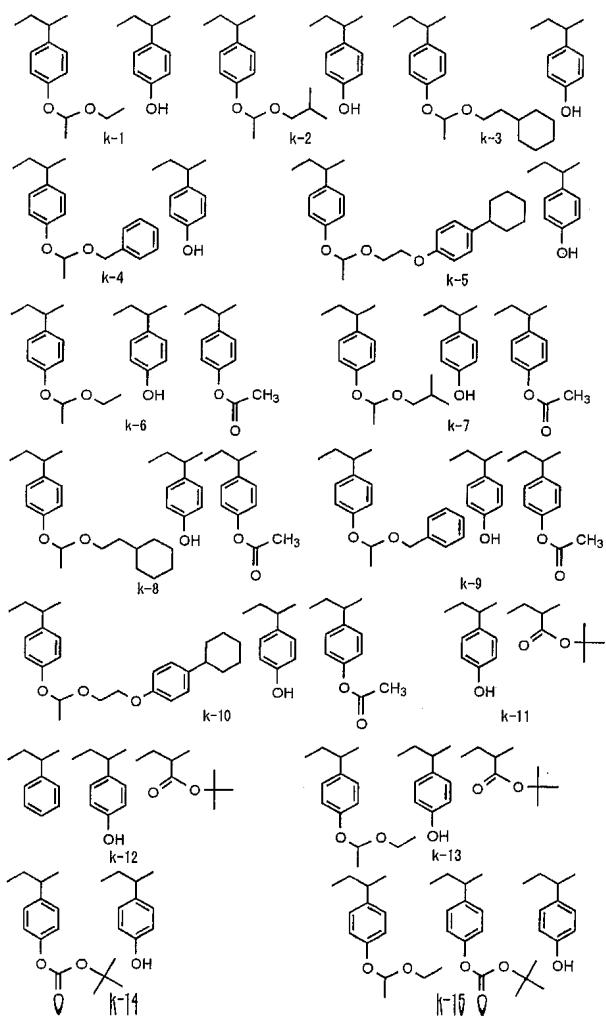
<83>

<84>

본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은, 성분(B)로서, 알칼리에 불용성 또는 난용성이며 산의 작용에 의해 알칼리 가용성으로 되는 수지(이하 산분해성 수지라 함)를 함유한다. 산분해성 수지(B)로서는 상술한 가용성 요구조건을 이행한다면 특히 한정되지 않는다. 알칼리가용성을 부여하는 관능기로서 폐놀성 수산기 또는 카르복실기가 바람직하다.

<85>

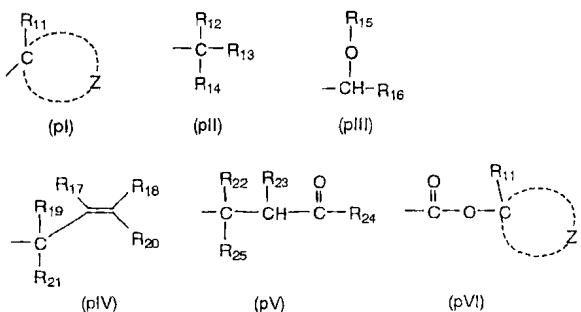
산분해성 수지(B)로서는, 적어도 하나의 폐놀성 수산기 구조를 가지며, 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리 현상용액에서의 용해도가 증대하는 수지가 바람직하다. 이러한 수지로서는 p-히드록시스티렌 단위를 적어도 갖는 수지를 예시할 수 있다. 폴리-p-히드록시스티렌의 일부분을 산분해성기로 보호한 것, p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트 공중합체, 또는 그들의 유도체가 보다 바람직하다. 유용한 산분해성 수지(B)를 이하에 나타낸다.



<86>

<87>

또한, 성분(B)로서 단환 또는 다환의 지환탄화수소 구조를 가지며, 산의 작용에 의해 알칼리 현상용액에서의 용해도가 증대하는 수지가 바람직하다. 특히, 일반식(pI)~일반식(pVI)으로 표시되는 지환식 탄화수소기를 부분구조로서 함유하는 단위, 또는 일반식(II-AB)으로 표시되는 단위의 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 수지인 것이 특히 바람직하다:

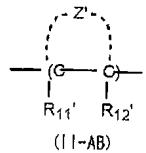


<88>

<89>

식중, R_{11} 은 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, 이소부틸기 또는 sec -부틸기를 표시하고; Z 는 인접 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하기 위한 원자단을 표시하며; $R_{12} \sim R_{16}$ 은 각각 탄소수 1~4개의 직쇄 또는 분기의 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 표시하고, 단, $R_{12} \sim R_{14}$ 중 적어도 하나, 및 R_{15} , R_{16} 중 적어도 하나는 지환식 탄화수소기를 표시하며; $R_{17} \sim R_{21}$ 은 각각 수소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄 또는 분기의 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 표시하고, 단, $R_{17} \sim R_{21}$ 중 적어도 하나는 지환식 탄화수소기를 표시하고, R_{19} , R_{21} 중 적어도 하나는 탄소수 1~4의 직쇄 또는 분기 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 표시하며; $R_{22} \sim R_{25}$ 는 각각 탄소수 1~4의 직쇄 또는 분기 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 표시하고, 단 $R_{22} \sim R_{25}$ 중 적어도 하나는 지

환식 탄화수소기를 표시하며; R_{23} 과 R_{24} 는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

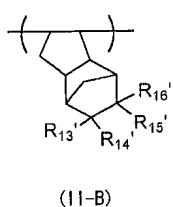
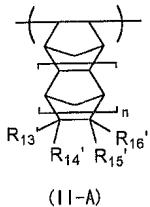


<90>

식중, R_{11}' , R_{12}' 는 각각 수소원자, 시아노기, 할로겐원자, 또는 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하며; Z' 는 결합한 2개의 탄소원자(C-C)를 함유하는, 치환 또는 미치환의 지환식구조를 형성하기 위한 원자단을 표시한다.

<92>

상기 일반식(II-AB)으로 표시되는 단위는, 하기 일반식(II-A) 또는 일반식(II-B)인 것이 바람직하다.

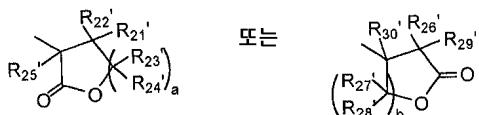


<93>

여기서, $R_{13}' \sim R_{16}'$ 는 각각 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, $-COOH$, $-COOR_5$, 산의 작용에 의해 분해하는 기, $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$, 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 환상 탄화수소기를 표시한다. 여기서, R_5 는 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 환상 탄화수소기, 또는 하기 $-Y$ 기를 표시하며; X 는 산소원자, 황원자, $-NH-$, $-NHSO_2-$ 또는 $-NHSO_2NH-$ 를 표시하며; A' 는 단결합 또는 2가의 연결기를 표시하며; R_{17}' 은 $-COOH$, $-COOR_5$, $-CN$, 수산기, 치환 또는 미치환의 알콕시기, $-CO-NH-R_6$, $-CO-NH-SO_2-R_6$ 또는 하기 $-Y$ 기를 표시하며; R_6 은 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 환상 탄화수소기를 표시하며; $R_{13}' \sim R_{16}'$ 중 2개 이상이 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; n 은 0 또는 1을 표시한다.

<95>

$-Y$ 기는 하기 식으로 표시된다:



<96>

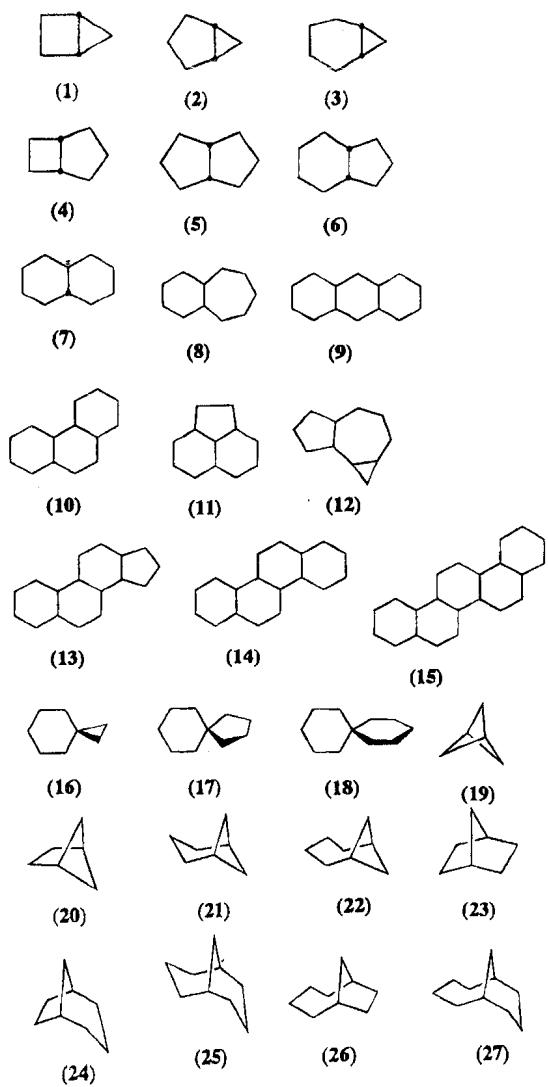
여기서, $R_{21}' \sim R_{30}'$ 는 각각 수소원자, 또는 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하며; a , b 는 각각 1 또는 2를 표시한다.

<98>

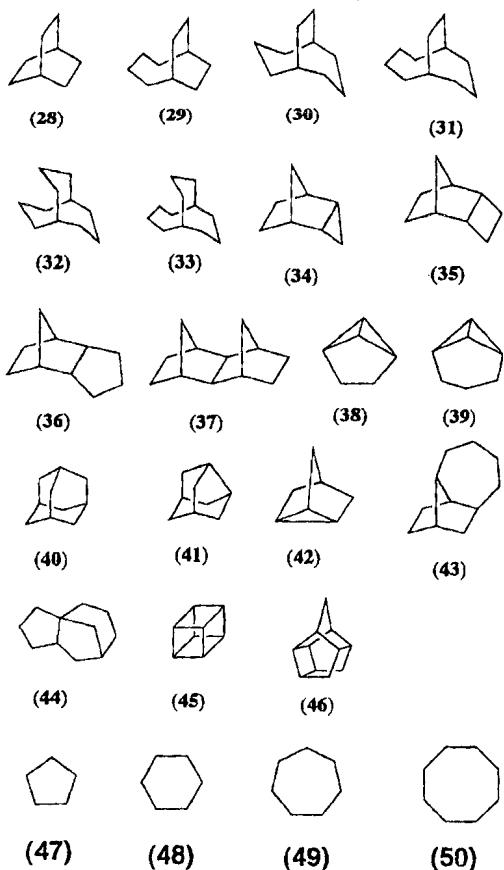
일반식(pI)~(pVI)에 있어서, $R_{12} \sim R_{25}$ 로서의 알킬기는 치환 또는 미치환의, 탄소수 1~4개의 직쇄 또는 분기의 알킬기를 표시하며, 예컨대 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등이 예시된다. 치환 알킬기의 치환기로서는, 탄소수 1~4개의 알콕시기, 할로겐원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 수산기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 니트로기 등을 예시할 수 있다.

<99>

$R_{11} \sim R_{25}$ 로 표시되는 지환식 탄화수소기 혹은 Z 와 인접 탄소원자가 형성하는 지환식 탄화수소기로서는, 단환식 또는 다환식이어도 좋으며, 탄소수 5 이상의 단환, 2환, 3환, 4환 등의 환상 구조를 갖는 기를 예시할 수 있다. 지환식 탄화수소기의 탄소수는 6~30개가 바람직하고, 7~25개가 특히 바람직하다. 이를 지환식 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 좋다. 지환식 탄화수소기의 지환식 부위의 구체예를 이하에 나타낸다.



<100>



<101>

이들 지환식 부위 중에서도, 아다만틸기, 노르아다만틸기, 데카릴기(decalyl), 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 노르보르닐기, 세드릴기(cedryl), 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기 및 시클로도데카닐기가 바람직하다. 보다 바람직하게는 아다만틸기, 데카릴기, 노르보르닐기, 세드릴기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기이다.

<103>

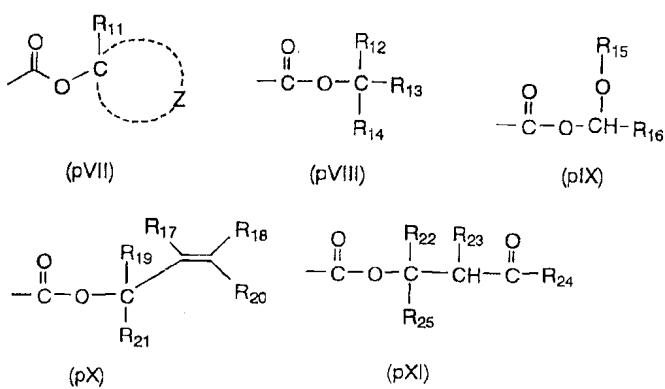
지환식 탄화수소기의 치환기로서는 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 수산기, 알콕시기, 카르복실기 및 알콕시카르보닐기가 예시된다. 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등의 저급알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기이다. 치환 알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자, 알콕시기를 예시할 수 있다. 상기 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로록시기, 부록시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 예시할 수 있다.

<104>

일반식(pI)~(pVI)으로 표시되는 구조는, 알칼리가용성기의 보호에 사용할 수 있다. 알칼리가용성기로서는 이 기술분야의 공지의 여러가지 기가 예시되며, 예컨대, 카르복실기, 술포기, 폐놀기 및 티올기를 들 수 있고, 카르복실기 및 술포기가 바람직하다.

<105>

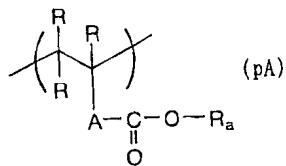
일반식(pI)~(pVI)의 구조로 보호된 알칼리가용성기로서는 바람직하게는 이하에 나타낸 것이 예시된다.



<106>

<107> 여기서, $R_{11} \sim R_{25}$ 및 Z 는 각각 상기 정의와 동일하다.

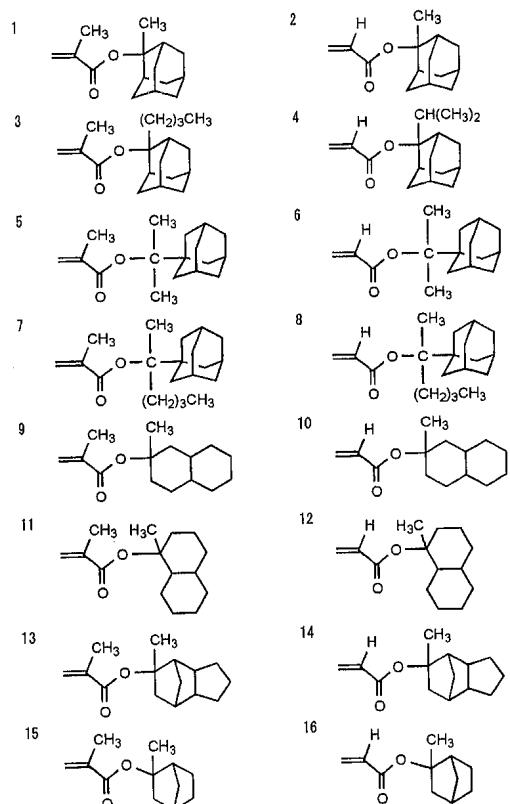
<108> 상기 수지에 있어서 일반식(pI)~(pVI)으로 표시되는 구조로 보호된 알칼리가용성기를 갖는 반복단위로서는, 하기 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위인 것이 바람직하다:



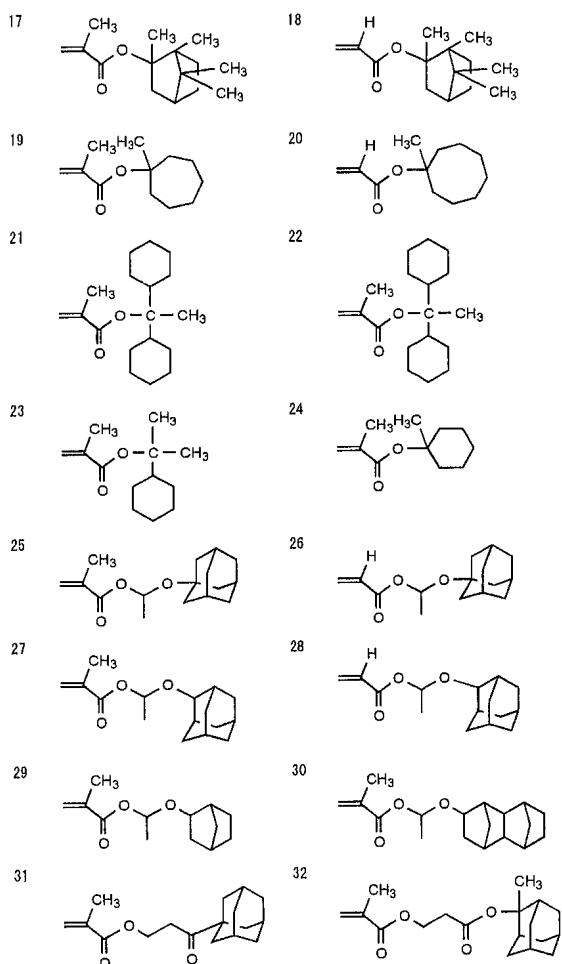
<109>

<110> 여기서, 복수의 R 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 또는 탄소수 1~4개의 치환 또는 미치환의 치화 또는 분기 알킬기를 표시하며; A 는 단결합 또는, 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 술폰아미드기, 우레탄기, 및 우레아기로 이루어지는 군에서 선택된 단독 또는 2개 이상의 기의 조합을 표시하며; R_a 는 상기 일반식(pI)~(pVI) 중 어느 하나의 기를 표시한다.

<111> 일반식(pA)의 반복단위에 상당하는 모노머의 구체예를 이하에 나타낸다.



<112>



<113>

<114> 일반식(II-AB)에 있어서, $R_{11'}$, $R_{12'}$ 는 각각 수소원자, 시아노기, 할로겐원자, 또는 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하며; Z' 는 결합한 2개의 탄소원자(C-C)를 함유하는, 치환 또는 미치환의 지환식구조를 형성하기 위한 원자단을 표시한다.

<115>

$R_{11'}$, $R_{12'}$ 에서의 할로겐원자로서는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 예시할 수 있다.

<116>

$R_{11'}$, $R_{12'}$, $R_{21'} \sim R_{30'}$ (일반식(II-A) 및 (II-B)에 있어서)에서의 알킬기로서는, 탄소수 1~10개의 직쇄 또는 분기 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6개의 직쇄 또는 분기 알킬기이고, 특히 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기이다.

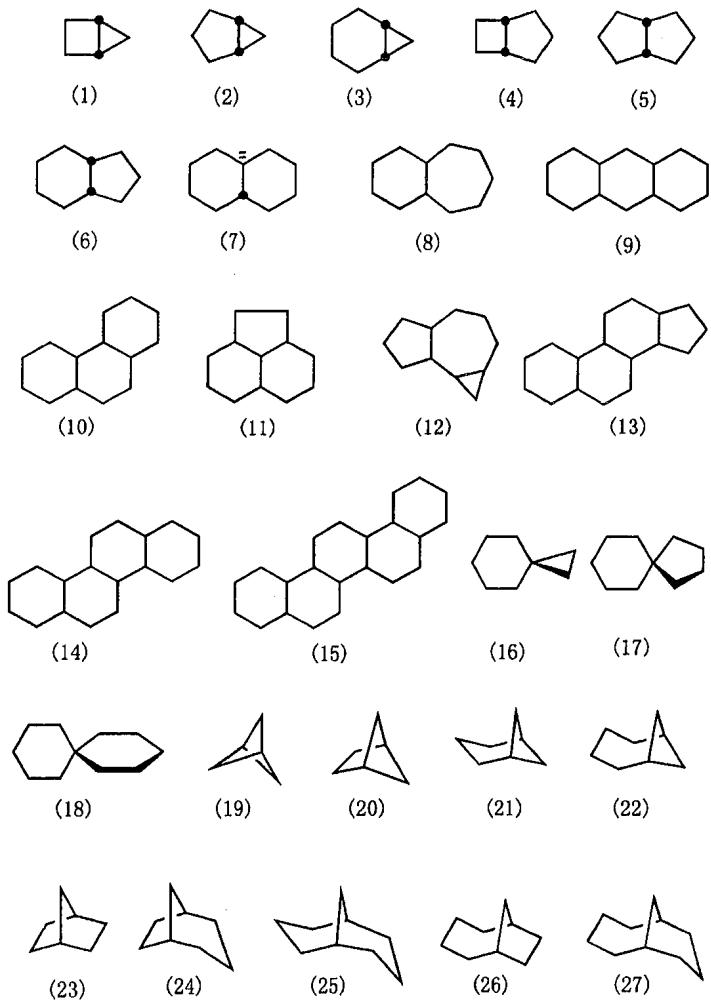
<117>

$R_{11'}$, $R_{12'}$, $R_{21'} \sim R_{30'}$ 에서의 치환 알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자, 카르복실기, 알콕시기, 아실기, 시아노기 및 아실옥시기가 예시된다. 할로겐원자로서는, 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자가 예시된다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것이 예시된다. 아실기로서는 포르밀기, 아세틸기가 예시된다. 아실옥시기로서는 아세톡시기가 예시된다.

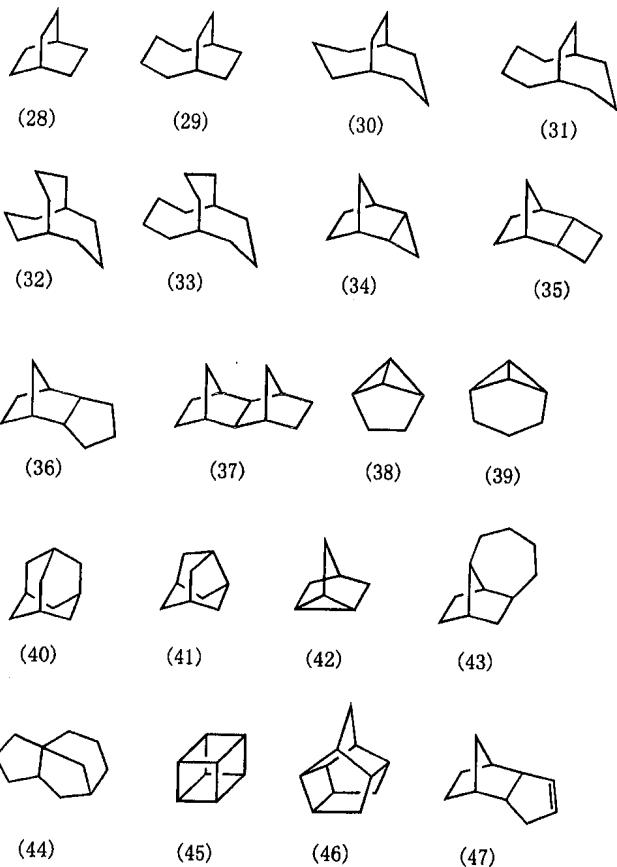
<118>

지환식구조를 형성하기 위한 원자단 Z' 는, 치환 또는 미치환의 지환식 탄화수소를 갖는 반복단위를 제공하는 것이다. 특히, Z' 는 유교식의 지환식 탄화수소의 반복단위를 제공하는 유교식 지환식구조를 형성하는 원자단이 바람직하다.

<119> Z' 에 의해 형성되는 지환식 탄화수소의 골격을 이하에 나타낸다.



<120>



<121>

<122> 상기 나타낸 유교식의 지환식 탄화수소의 골격 중에서도, (5)~(7), (9), (10), (13)~(15), (23), (28), (36), (37), (42), (47)가 바람직하다.

<123> 상기 지환식 탄화수소의 골격에는 치환기를 가지고 있어도 좋다. 그 치환기로서는, 상기 일반식(II-A) 및 (II-B) 중의 $R_{13}' \sim R_{16}'$ 로서 언급한 원자(수소원자 제외) 및 기가 예시된다.

<124> 상기 유교식의 지환식 탄화수소 골격을 갖는 반복단위 중에서도, 상기 일반식(II-A) 또는 (II-B)으로 표시되는 반복단위가 더욱 바람직하다.

<125> 상기 일반식(II-A) 및 (II-B)에 있어서, $R_{13}' \sim R_{16}'$ 는 각각 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, $-COOH$, $-COOR_5$, 산 분해성기, $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$, 또는 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 환상 탄화수소기를 표시한다. R_5 는 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 환상 탄화수소기, 또는 상기 나타낸 일반식으로 표시되는 $-Y$ 기를 표시한다. X 는, 산소원자, 황원자, $-NH-$, $-NHSO_2-$ 또는 $-NHSO_2NH-$ 를 표시한다. A' 는 단결합 또는 2가의 연결기를 표시한다. R_{17}' 는 $-COOH$, $-COOR_5$, $-CN$, 수산기, 치환 또는 미치환의 알콕시기, $-CO-NH-R_6$, $-CO-NH-SO_2-R_6$, 또는 $-Y$ 기를 표시한다. R_6 은, 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 환상 탄화수소기를 표시한다. $R_{13}' \sim R_{16}'$ 중 2개 이상이 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다. n 은 0 또는 1을 표시한다.

<126> 상기 $-Y$ 기에 있어서, $R_{21}' \sim R_{30}'$ 는 각각 수소원자, 또는 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하고; a , b 는 각각 1 또는 2를 표시한다.

<127> 산분해성기는 상기 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 에 함유되어도 좋고, 일반식(II-AB)의 Z' 의 치환기로서 함유하여도 좋다.

<128> 산분해성기는 $-C(=O)-X_1-R_0$ 로 표시되며, 여기서 R_0 는 3급알킬기(예컨대, t-부틸기, t-아밀기), 이소보르닐기, 1-알콕시에틸기(예컨대, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기 또는 1-시클로헥실옥시에틸기), 알콕시메틸기(예컨대, 1-메톡시메틸기 또는 1-에톡시메틸기), 3-옥소알킬기, 테트라히드로파라닐기, 테트라히드로푸라닐기, 트리알킬실릴에스테르기, 3-옥소시클로헥실에스테르기, 2-메틸-2-아다만틸기, 메발로닉락톤 잔기를

표시하며; X_1 은 상기 X 와 동일하다.

<129> $R_{13}' \sim R_{16}'$ 에서의 할로겐원자로서는 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자 등을 예시할 수 있다.

<130> R_5 , R_6 , $R_{13}' \sim R_{16}'$ 에서의 알킬기로서는, 탄소수 1~10개의 직쇄 또는 분기 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6개의 직쇄 또는 분기 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기이다.

<131> R_5 , R_6 , $R_{13}' \sim R_{16}'$ 에서의 환상 탄화수소기로서는 환상 알킬기, 유교식 탄화수소기이고, 예컨대, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 2-메틸-2-아다만틸기, 노르보르닐기, 보르닐기, 이소보르닐기, 트리시클로데카닐기, 디시클로펜테닐기, 에폭시노르보르닐기, 메틸기, 이소메틸기, 네오멘틸기, 테트라시클로도데카닐기 등을 예시할 수 있다.

<132> $R_{13}' \sim R_{16}'$ 중 2개 이상이 결합하여 형성된 환으로서는, 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등의 탄소수 5~12의 환이 예시된다.

<133> R_{17}' 에서의 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 예시할 수 있다.

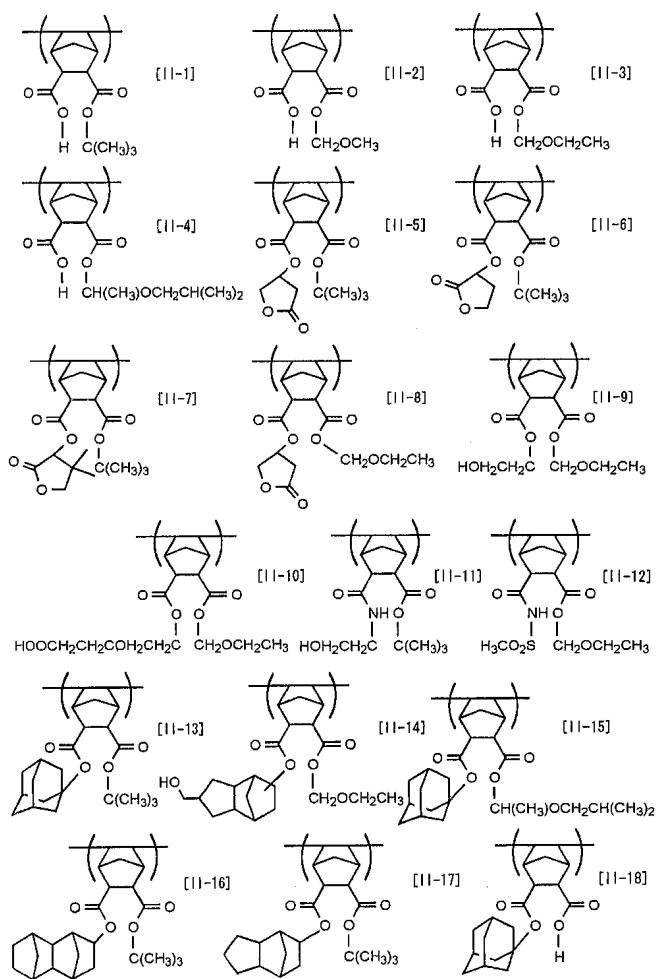
<134> 상기 알킬기, 환상 탄화수소기, 알콕시기에서의 치환기로서는, 수산기, 할로겐원자(예컨대, 염소원자, 브롬원자, 불소원자, 요오드원자), 카르복실기, 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것), 아실기(예컨대, 포르밀기, 아세틸기), 시아노기, 아실옥시기(예컨대, 아세톡시기), 알킬기, 환상 탄화수소기 등을 예시할 수 있다. 알킬기 및 환상 탄화수소기는 상기 언급한 것이 예시된다.

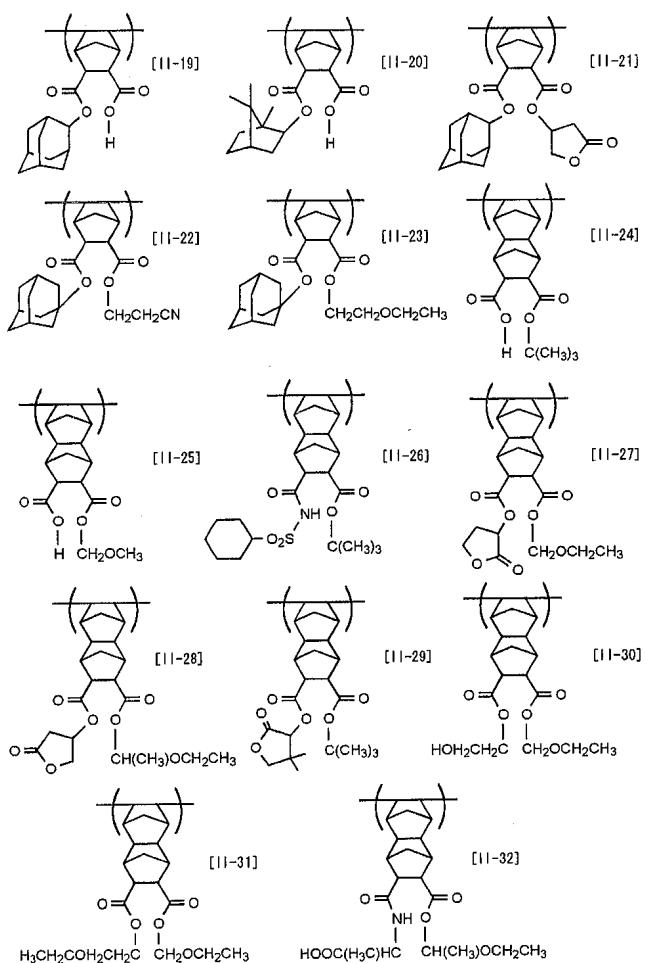
<135> 상기 A'의 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기, 숀폰아미드기, 우레탄기, 우레아기로 이루어지는 군에서 선택되는 단독 또는 2개 이상의 기의 조합이 예시된다. 상기 A'에 있어서의 치환 또는 미치환 알킬렌기로서는 $-[C(R_a)(R_b)]_r$ 으로 표시되는 기를 예시할 수 있다. 식중, R_a , R_b 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 할로겐원자, 수산기, 또는 알콕시기를 표시하며, r 은 1~10의 정수를 표시한다. 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 또는 부틸기 등의 저급알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 이소프로필기이다. 치환 알킬기의 치환기로서는, 수산기, 할로겐원자(예컨대, 염소, 브롬, 불소, 요오드), 및 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 또는 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것)를 예시할 수 있다.

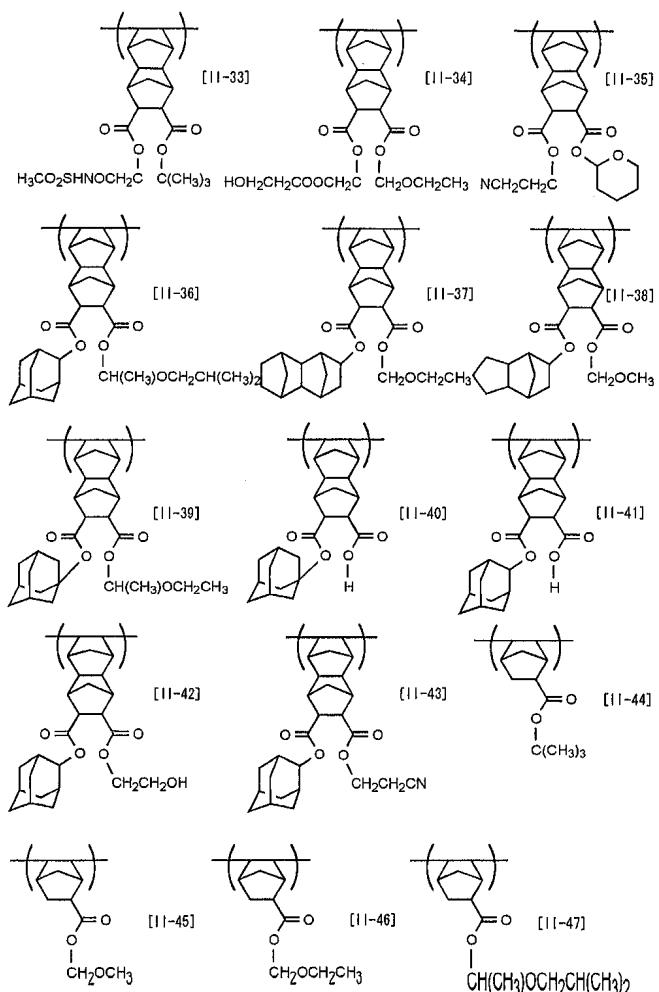
<136> 산의 작용에 의해 분해하는 기는, 일반식(pI)~일반식(pVI)으로 표시되는 치환식 탄화수소기를 함유하는 부분구조를 갖는 반복단위, 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위, 및 후기 코모노머로부터 유도되는 반복단위 중 적어도 하나에 결합될 수 있다.

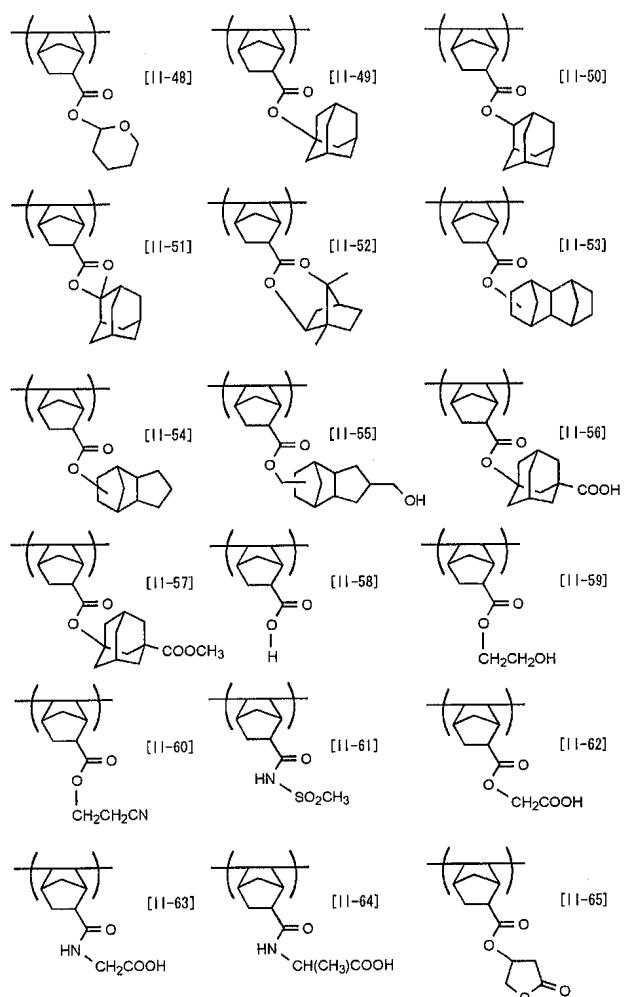
<137> 일반식(II-A) 또는 일반식(II-B)에 있어서의 $R_{13}' \sim R_{16}'$ 으로 표시되는 원자 또는 원자단은, 상기 일반식(II-AB)에 있어서의 (유교식) 치환식구조를 형성하기 위한 원자단 Z'의 치환기 모두 되는 것이다.

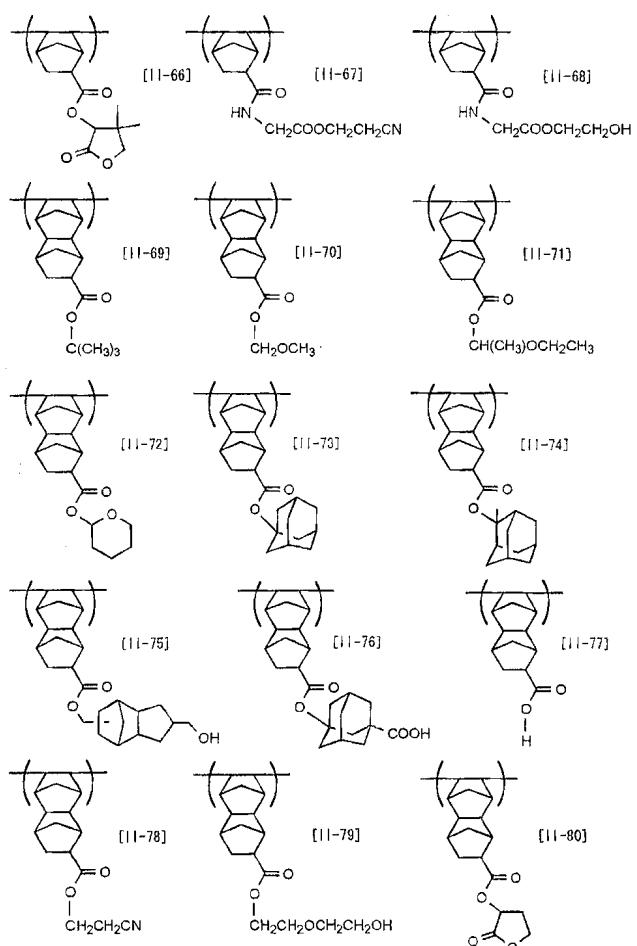
<138> 일반식(II-A) 또는 일반식(II-B)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들 구체예에 한정되는 것은 아니다.

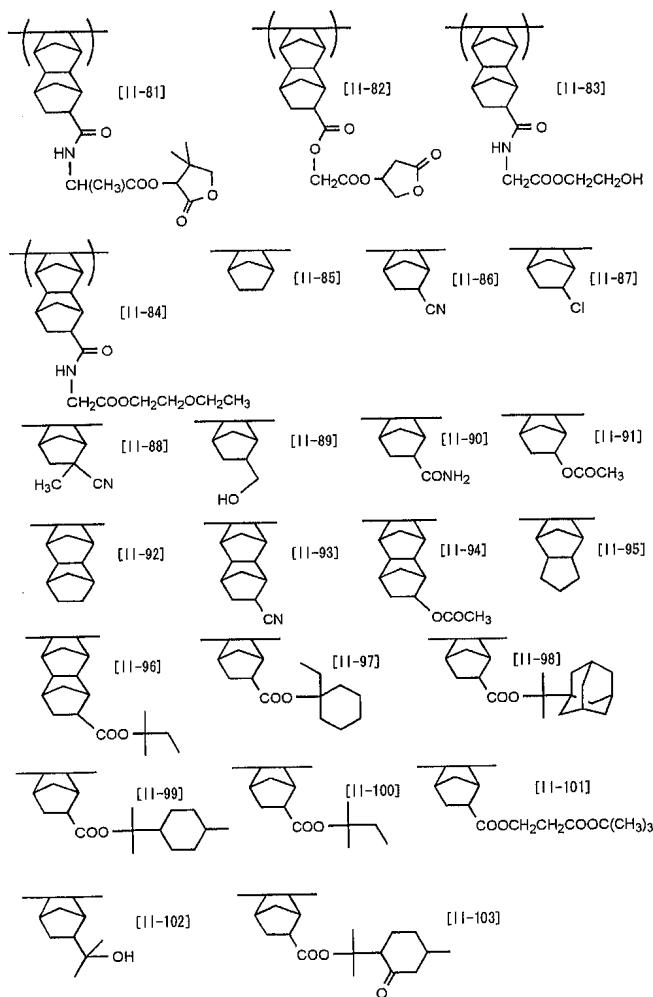








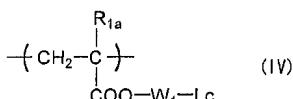




<144>

<145>

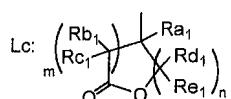
본 발명에 따른 산분해성 수지(B)는 하기 일반식(IV)으로 표시되는 락툰구조를 갖는 반복단위를 더 함유할 수 있다:



<146>

<147>

여기서, R_{1a} 는 수소원자 또는 메틸기를 표시하며; W_1 은 단결합 또는, 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기 및 에스테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 단독 또는 2개 이상의 조합을 표시하며; Lc 는 하기 식의 락툰구조를 표시한다:



<148>

<149>

여기서, Ra_1 , Rb_1 , Rc_1 , Rd_1 및 Re_1 은 각각 수소원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 표시하며; m 및 n 은 각각 0~3의 정수이고, 단 $m+n$ 은 2~6이다.

<150>

$\text{Ra}_1 \sim \text{Re}_1$ 에서의 탄소수 1~4개의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 및 t -부틸기를 들 수 있다.

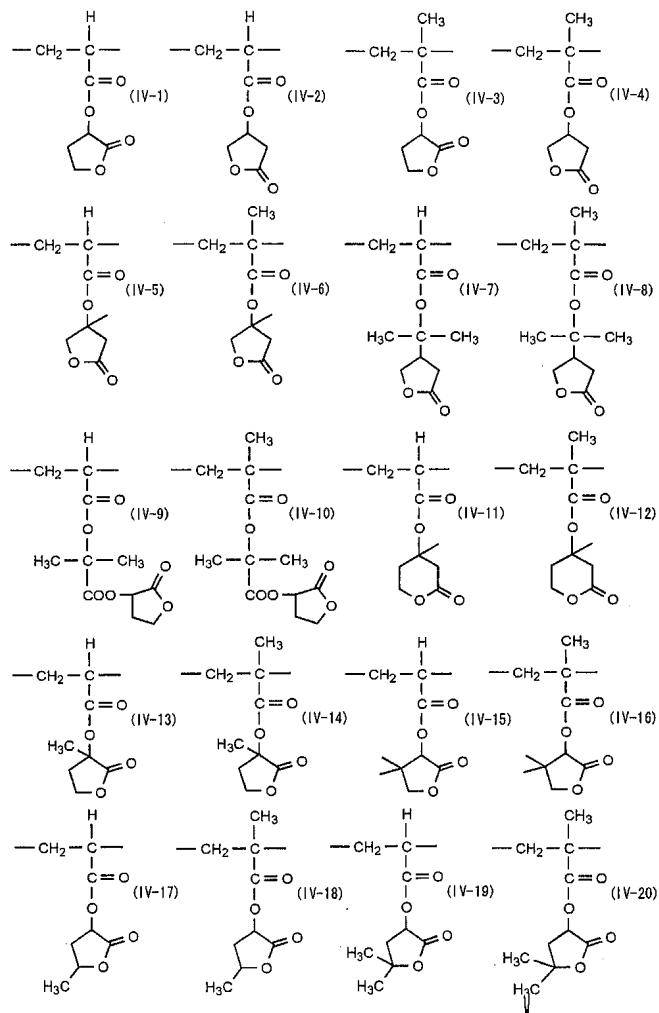
<151>

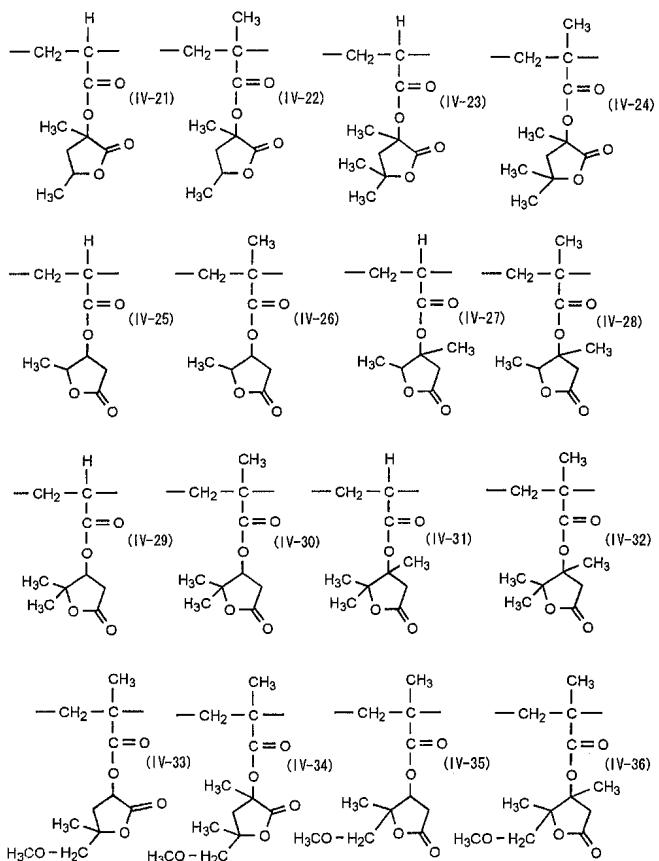
W_1 에서의 알킬렌기로서는 $-\text{[C}(\text{R}_f)(\text{R}_g)]\text{r}_1-$ 으로 표시되는 기를 들 수 있고, 여기서, R_f 및 R_g 는 같거나 다르더라도 좋고, 각각은 수소원자, 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 수산기 또는 알콕실기를 표시하며; r_1 은 1~10의 정수이다. 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 또는 부틸기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 이소프로필기가 보다 바람직하다. 치환 알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자 및 알콕실기를

들 수 있다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 또는 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 알콕시기를 들 수 있다. 할로겐원자로서는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자를 들 수 있다.

<152> 치환 알킬기의 치환기로서는, 카르복실기, 아실옥시기, 시아노기, 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 수산기, 알콕시기, 치환 알콕시기, 아세틸아미드기, 알콕시카르보닐기 및 아실기를 들 수 있다. 치환기로서의 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 시클로프로필기, 시클로부틸기 또는 시클로펜틸기 등의 저급 알킬기를 들 수 있다. 치환 알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자 및 알콕시기를 들 수 있다. 치환 알콕시기의 치환기로서는 알콕시기를 들 수 있다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 또는 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 저급 알콕시기를 들 수 있다. 아실옥시기로서는 아세톡시기를 들 수 있다. 할로겐원자로서는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자를 들 수 있다.

<153> 일반식(IV)의 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.





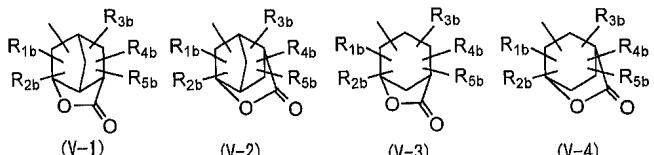
<155>

<156>

넓은 노광관용도(exposure latitude)의 관점에서, 반복단위(IV-17)~(IV-36)가 바람직하다. 향상된 LER의 관점에서, 아크릴레이트구조를 갖는 것이 바람직하다.

<157>

본 발명의 수지(B)는 하기 일반식(V-1)~(V-4)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위를 함유할 수 있다.



<158>

여기서, R_{1b} ~ R_{5b} 는 각각 수소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 알케닐기를 표시하고, R_{1b} ~ R_{5b} 중 2개가 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

<160>

R_{1b} ~ R_{5b} 에서의 알킬기로서는 직쇄 또는 분기 알킬기를 들 수 있고, 치환기를 보유하여도 좋다. 알킬기로서는 탄소수 1~12개를 함유하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~10개이다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 웬틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기 또는 테실기가 바람직하다.

<161>

R_{1b} ~ R_{5b} 에서의 시클로알킬기로서는, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 또는 시클로옥틸기 등의 탄소수 3~8개 알케닐기가 바람직하다.

<162>

R_{1b} ~ R_{5b} 에서의 알케닐기로서는, 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기 또는 헥세닐기 등의 탄소수 2~6개의 알케닐기가 바람직하다.

<163>

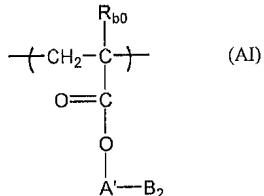
또한, R_{1b} ~ R_{5b} 중 두개가 서로 결합하여 형성한 링으로서는, 시클로프로판환, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환 또는 시클로옥탄환 등의 3~8원환을 들 수 있다.

<164>

일반식(V-1)~(V-4)에 있어서, R_{1b} ~ R_{5b} 는 환상골격을 구성하고 있는 탄소원자 중 어느 것과 결합하여도 좋다.

<165> 상기 알킬기, 시클로알킬기 또는 알케닐기에 함유되어 있어도 좋은 치환기의 바람직한 예로서는, 탄소수 1~4개의 알콕시기, 할로겐원자(예컨대, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드), 탄소수 2~5개의 아실기, 탄소수 2~5개의 아실옥시기, 시아노기, 수산기, 카르복실기, 탄소수 2~5개의 알콕시카르보닐기 및 니트로기를 들 수 있다.

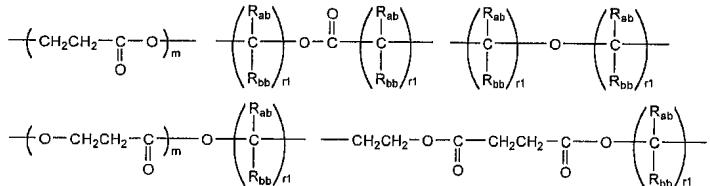
<166> 일반식(V-1)~(V-4)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위로서는, 상기 일반식(II-A) 또는 (II-B)으로 표시되는 단위가 예시되고, 여기서 $R_{13'} \sim R_{16'}$ 중 적어도 하나는 상기 일반식(V-1)~(V-4)으로 표시되는 기(예컨대, $R_{13'} \sim R_{16'}$ 중 적어도 하나는 $-COOR_5$ 이며, 여기서 R_5 는 일반식(V-1)~(V-4)으로 표시되는 기이다) 및 하기 일반식(AI)으로 표시되는 반복단위를 가진다:



<167>

여기서, R_{b0} 는 수소원자, 할로겐원자, 또는 탄소수 1~4개의 치환 또는 미치환 알킬기를 표시하며; A' 는 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 알킬렌기로부터 선택되는 2가의 연결기 또는 이들의 조합을 표시하며; B_2 는 일반식(V-1)~(V-4) 중 어느 하나로 표시되는 기를 나타낸다.

<169> R_{b0} 로서 치환 알킬기의 바람직한 치환기는, 일반식(V-1)~(V-4)에서 R_{1b} 로 표시되는 치환 알킬기의 바람직한 치환기로서 상기 언급한 것이 예시된다. R_{b0} 로서 할로겐원자는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자가 예시된다. R_{b0} 는 수산기가 바람직하다. A' 로서 연결기의 조합은 하기 기가 예시된다.



<170>

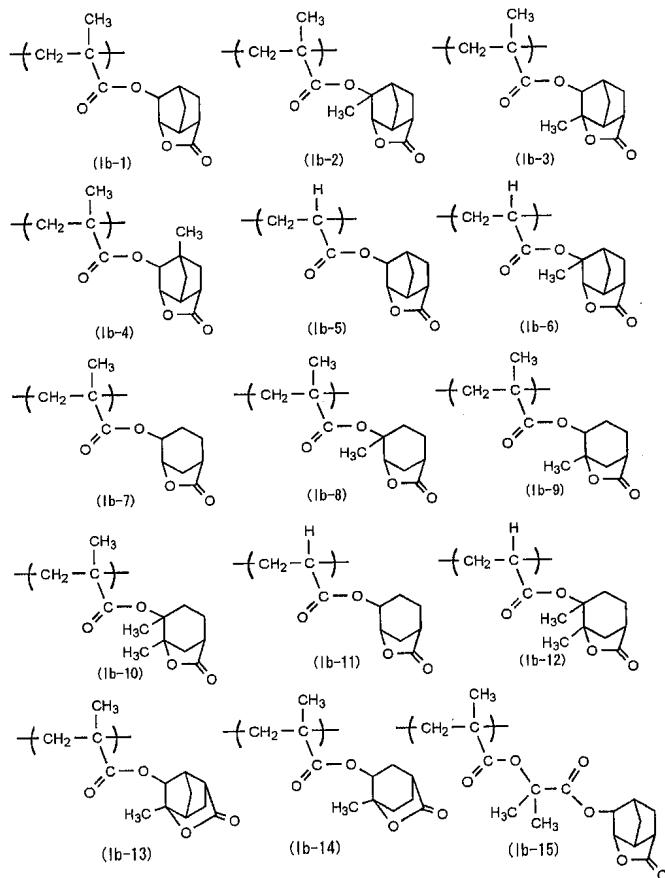
<171> 여기서, R_{ab} 및 R_{bb} 는 같거나 다르더라도 좋고, 각각 수소원자, 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 수산기 또는 알콕시기를 표시하며; m 은 1~3의 정수를 표시하며; r_1 은 1~10의 정수를 표시한다.

<172>

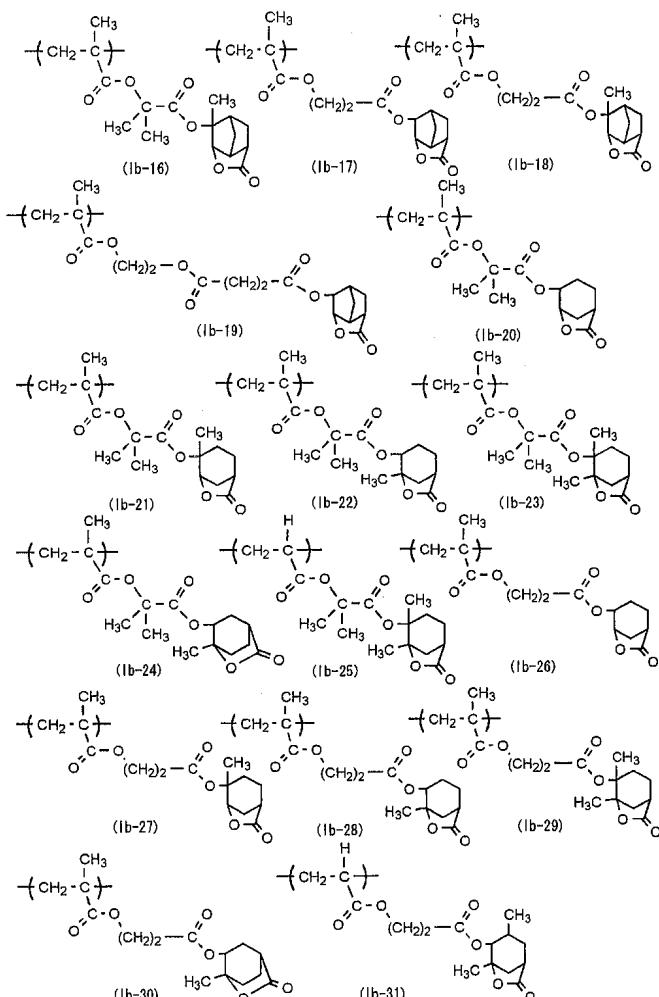
R_{ab} 또는 R_{bb} 로서 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 또는 부틸기 등의 저급알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 이소프로필기이다. 치환 알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자, 및 탄소수 1~4개의 알콕시기를 들 수 있다. R_{ab} 또는 R_{bb} 로서 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로록시기 또는 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 알콕시기를 들 수 있다. 할로겐원자로서는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자를 들 수 있다. m 은 1 또는 2가 바람직하다. r_1 은 1~4가 바람직하다.

<173>

일반식(AI)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



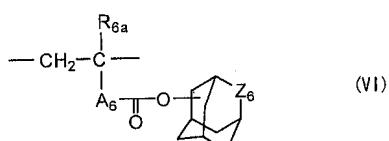
<174>



<175>

<176>

산분해성 수지(B)는 하기 일반식(VI)으로 표시되는 반복단위를 더 함유할 수 있다.



<177>

<178>

여기서, R_{6a} 는 수소원자, 탄소수 1~4개의 알킬기, 시아노기 또는 할로겐원자를 표시하며; A_6 은 단결합, 또는 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 단독 또는 2개 이상의 조합을 표시하며; Z_6 은 $-\text{O---C}(=\text{O})-$ 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O---}$ 를 표시한다.

<179>

일반식(VI)에 있어서, A_6 의 알킬렌기로서는, 하기 식으로 표시되는 기를 예시할 수 있다:

<180>

$-\text{[C}(\text{R}_{\text{nf}})(\text{R}_{\text{ng}})]\text{r}-$

<181>

여기서, R_{nf} 및 R_{ng} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 알킬기, 치환 알킬기, 할로겐원자, 수산기 또는 알콕시기를 표시하며; r 은 1~10의 정수를 표시한다. 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 또는 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기이다. 치환 알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자 및 알콕시기를 들 수 있다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로포시기 또는 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 알콕시기를 들 수 있다. 할로겐원자로서는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자를 들 수 있다.

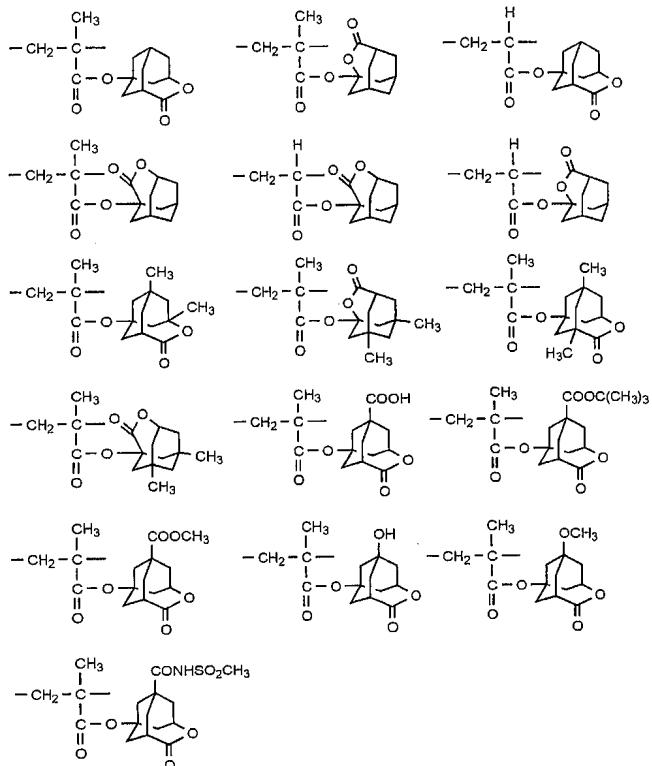
<182>

A_6 으로서의 시클로알킬렌기는 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기 또는 시클로옥틸렌기 등의 탄소수 3~10개의 시클로알킬렌기를 들 수 있다.

<183> Z_6 을 함유하는 유교식 지환식 환은 치환기를 보유하고 있어도 좋다. 치환기로서는, 예컨대, 할로겐원자, 알콕시기(탄소수 1~4개의 것이 바람직함), 알콕시카르보닐기(탄소수 1~5개의 것이 바람직함), 아실기(예컨대, 포르밀기 또는 벤조일기), 아실옥시기(예컨대, 프로필카르보닐옥시기 또는 벤조일옥시기), 알킬기(탄소수 1~4개의 것이 바람직함), 카르복실기, 수산기 및 알킬су포닐술파모일기(예컨대, $-\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$)를 들 수 있다. 치환기로서의 알킬기는 수산기, 할로겐원자, 알콕시기(탄소수 1~4개의 것이 바람직함) 등에 의해 더 치환되어 있어도 좋다.

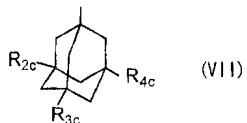
<184> 일반식(VI)에 있어서, A_6 과 유교식 지환식 환을 연결하는 에스테르기의 산소원자는 유교식 지환식 환의 탄소원자 중 어느 위치에 결합하고 있어도 좋다.

<185> 일반식(VI)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



<186>

<187> 산분해성 수지(B)는 하기 일반식(VII)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위를 함유하여도 좋다:

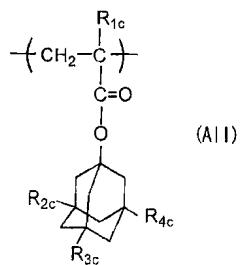


<188>

<189> 여기서 R_{2c} , R_{3c} 및 R_{4c} 는 각각 수소원자 또는 수산기를 표시하고, 단 이들 중 적어도 하나는 수산기이다.

<190> R_{2c} , R_{3c} 및 R_{4c} 중 하나 또는 두개가 수산기를 표시하는 것이 바람직하다. R_{2c} , R_{3c} 및 R_{4c} 중 하나가 수산기인 것이 특히 바람직하다.

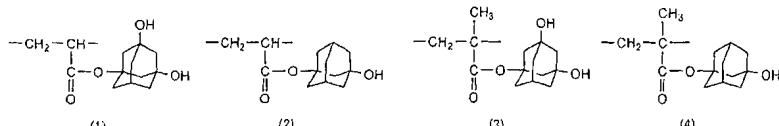
<191> 일반식(VII)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위는 일반식(II-A) 또는 (II-B)으로 표시되는 단위가 예시되고, 여기서 $R_{13'}$, $R_{14'}$, $R_{15'}$ 및 $R_{16'}$ 중 적어도 하나는 일반식(VII)의 기(예컨대, $R_{13'} \sim R_{16'}$ 중 적어도 하나는 $-\text{COOR}_5$ 이며, 여기서 R_5 는 일반식(VII)의 기이다) 및 일반식(AII)으로 표시되는 반복단위를 함유한다:



<192>

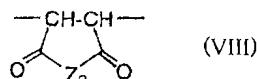
<193> 여기서 R_{1c} 는 수소원자 또는 메틸기를 표시하며; R_{2c} , R_{3c} , 및 R_{4c} 는 상기에 정의한 바와 같다.

<194> 상기 일반식(AII)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



<195>

<196> 산분해성 수지(B)는 하기 일반식(VIII)으로 표시되는 반복단위를 더 포함하여도 좋다.



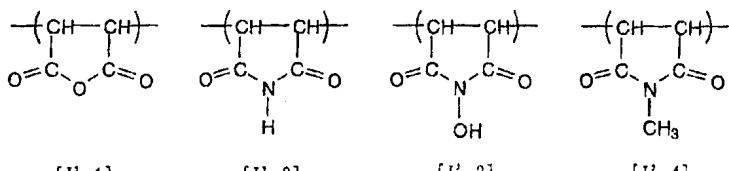
<197>

<198> 여기서 Z_2 는 $-O-$ 또는 $-N(R_{41})-$ 을 표시하며; R_{41} 은 수소원자, 수산기, 알킬기, 할로알킬기 또는 $-OSO_2-R_{42}$ 를 표시하며; R_{42} 는 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기 또는 장뇌잔기를 표시한다.

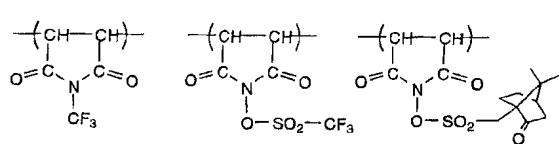
<199> R_{41} 또는 R_{42} 로서 알킬기는 탄소수 1~10개의 직쇄 또는 분기 알킬기인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~6개의 직쇄 또는 분기 알킬기, 특히 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 또는 t-부틸기이다. R_{41} 또는 R_{42} 로서 할로알킬기는 트리플루오로메틸기, 나노플로우로부틸기, 웬타데카를루오로옥틸기, 및 트리클로로메틸기가 예시된다. R_{42} 로서 시클로알킬기는 시클로펜틸기, 시클로헥실기 및 시클로옥틸기가 예시된다.

<200> R_{41} 또는 R_{42} 로서의 알킬기 및 할로알킬기, R_{42} 로서의 시클로알킬기 및 장뇌잔기는 치환기를 가져도 좋다. 치환기로서는 수산기, 카르복실기, 시아노기, 할로겐원자(예컨대, 염소, 브롬, 불소 또는 요오드), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~4개의 것, 예컨대 메톡시기, 에톡시기, 프로포시기 또는 부톡시기), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~5개의 것, 예컨대 포르밀기 또는 아세틸기), 아실옥시기(바람직하게는 탄소수 2~5개의 것, 예컨대 아세톡시기), 및 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~14개의 것, 예컨대 폐닐기)가 예시된다.

<201> 일반식(VIII)으로 표시되는 반복단위로서 하기 단위[I'-1]~[I'-7]가 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



202



2021

<204> 산부해설 수진(B)는 드라이에칭 내성 표준형상용액 결성 기관 밀착성 레지스트 프로파일 및 레지스트의 일

반적으로 필요한 특성인 해상력, 내열성, 감도 등을 향상시킬 목적으로 상기 반복단위 이외에 여러가지 반복단위를 더 함유할 수 있다. 다른 반복단위를 함유하는 유용한 코모노머로서는, 아크릴산에스테르류, 메타크릴산에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 알릴화합물, 비닐에스테르류 등의 부가중합성 불포화결합을 갖는 화합물이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 반복단위의 결합에 의해 산분해성 수지에 요구되는 여러가지 성능, 특히 도포용제에 대한 용해성, 제막성(유리전이점 조정에 의해 제어), 알칼리 현상성, 레지스트막 손실에 대한 내성(친수성 또는 소수성 조정에 의한 제어, 알칼리가용성기의 선택에 의한 제어), (비노광부의) 기판의 밀착성 및 드라이에칭 내성 등의 미세조정이 가능하게 된다.

<205> 아크릴산에스테르류로서는 바람직하게는 탄소수 1~10개의 알킬기를 함유하는 알킬에스테르류가 예시된다. 예컨대, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, t-옥틸아크릴레이트, 클로로에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2,2-디메틸히드록시프로필아크릴레이트, 5-히드록시펜틸아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노아크릴레이트, 펜타에리스리톨모노아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 메톡시벤질아크릴레이트, 푸르푸릴아크릴레이트, 및 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트가 예시된다.

<206> 메타크릴산에스테르류로서는 바람직하게는 탄소수 1~10개의 알킬기를 함유하는 알킬에스테르류가 예시된다. 예컨대, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 클로로벤질메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노메타크릴레이트, 펜타에리스리톨모노메타크릴레이트, 푸르푸릴메타크릴레이트, 및 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트가 예시된다.

<207> 아크릴아미드류로서는 아크릴아미드, 탄소수 1~10개의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헵틸기, 옥틸기, 시클로헥실기 또는 히드록시에틸기)를 갖는 N-알킬아크릴아미드류, 탄소수 1~10개의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기 또는 시클로헥실기)를 갖는 N,N-디알킬아크릴아미드류, N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드, 및 N-2-아세트아미도에틸-N-아세틸아크릴아미드가 예시된다.

<208> 메타크릴아미드류로서는 메타크릴아미드, 탄소수 1~10개의 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 에틸헥실기, 히드록시에틸기 또는 시클로헥실기)를 갖는 N-알킬메타크릴아미드류, N,N-디알킬메타크릴아미드류(알킬기로서 예컨대, 에틸기, 프로필기 및 부틸기), 및 N-히드록시에틸-N-메틸메타크릴아미드가 예시된다.

<209> 알릴화합물로서는 알릴에스테르류(예컨대, 알릴아세테이트, 알릴카프로에이트, 알릴카프릴레이트, 알릴라우레이트, 알릴팔미테이트, 알릴스테아레이트, 알릴벤조에이트, 알릴아세토아세테이트 및 알릴락테이트) 및 알릴옥시에탄올이 예시된다.

<210> 비닐에테르류로서는 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 헤실비닐에테르, 에틸헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 클로로에틸비닐에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필비닐에테르, 2-에틸부틸비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜비닐에테르, 디메틸아미노에틸비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르, 부틸아미노에틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 및 테트라히드로푸르푸릴비닐에테르 등의 알킬비닐에테르류가 예시된다.

<211> 비닐에스테르류로서는 비닐부티레이트, 비닐이소부티레이트, 비닐트리메틸아세테이트, 비닐디에틸아세테이트, 비닐발레레이트, 비닐카프로에이트, 비닐클로로아세테이트, 비닐디클로로아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐부톡시아세테이트, 비닐아세토아세테이트, 비닐락테이트, 비닐β-페닐부티레이트 및 비닐시클로헥실카르복실레이트가 예시된다.

<212> 그외 공중합성 모노머에는 디알킬이타코네이트류(예컨대, 디메틸이타코네이트, 디에틸이타코네이트 및 디부틸이타코네이트), 디알킬푸말레이트류(예컨대, 디부틸푸말레이트), 모노알킬푸말레이트류, 크로톤산, 이타콘산, 무수말레인산, 말레이미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 말레오니트릴이 더 함유된다. 게다가, 상기 여러가지 반복단위를 갖는 모노머와 공중합 가능한 어떠한 부가중합성 불포화화합물이라도 사용될 수 있다.

<213> 산분해성 수지(B)에 함유되는 반복단위들의 몰비는, 드라이에칭 내성, 표준현상용액 적성, 기판 밀착성, 레지스트 프로파일, 및 레지스트의 일반적으로 필요한 특성인 해상력, 내열성 및 감도를 고려하여 적절하게 결정된다.

<214> 산분해성 수지(B)는 하기 타입이 바람직하다.

<215> (B-1) 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)으로 표시되는 지환식 탄화수소기를 함유하는 부분

구조를 갖는 반복단위를 함유하는 수지(측쇄형)

(B-2) 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 수지(주쇄형)

주쇄형(B-2)으로는 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위를 함유하고 무수말레인산 유도체 구조 및 (페타)아크릴레이트 구조를 갖는 수지(하이브리드형)가 예시된다.

일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)으로 표시되는 지환식 탄화수소기를 함유하는 부분구조를 갖는 반복단위의 바람직한 함유량은 전체 반복단위에 기초하여 30~70mol%이고, 더욱 바람직하게는 35~65mol%이고, 특히 바람직하게는 40~60mol%이다.

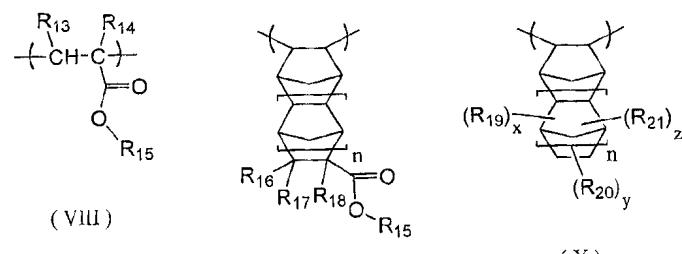
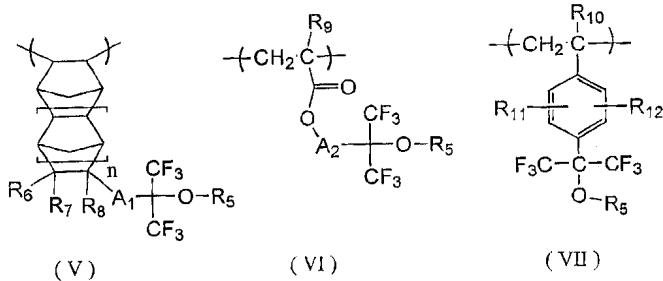
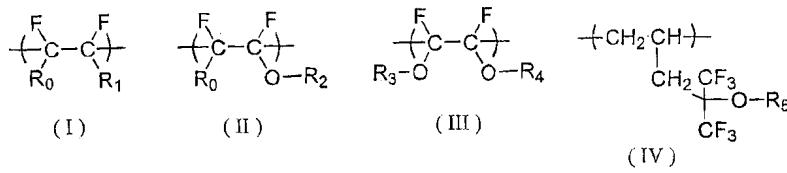
일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위의 바람직한 함유량은 전체 반복단위에 기초하여 10~60mol%이고, 더욱 바람직하게는 15~55mol%이고, 특히 바람직하게는 20~50mol%이다.

상술한 공중합성 모노머로부터 유도되는 다른 반복단위의 함유량은 소망하는 레지스트 성능에 따라서 적절하게 결정된다. 일반적으로, 다른 반복단위의 함유량은, 일반식(pI), (pII), (pIII), (pIV), (pV) 또는 (pVI)으로 표시되는 지환식 탄화수소기를 함유하는 부분구조를 갖는 반복단위와 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위의 전체몰수에 기초하여, 99mol%이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 90mol%이하이며, 특히 바람직하게는 80mol% 이하이다.

본 발명의 레지스트 조성물이 ArF레이저광에 노광용일 때, ArF레이저광에 대한 투명성을 확보하기 위해 산분해성 수지(B)는 방향족기를 가지지 않는 것이 바람직하다.

또한, 성분(B)로서 중합체 골격의 주쇄 및/또는 측쇄에 불소원자를 치환한 구조를 가지며, 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리현상용액에서의 용해도가 증대하는 산분해성 수지가 바람직하다. 이하 이러한 수지를 불소함유 수지라 한다. 바람직한 불소함유 수지(B)로서는, 그 주쇄에 퍼플루오로알킬렌기 및 퍼플루오로아릴렌기로부터 선택되는 불소함유 2가의 기를 적어도 하나 함유하는 수지와, 그 측쇄에 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알릴기, 헥사플루오로-2-프로판올기, 및 수산기가 보호된 헥사플루오로-2-프로판올기로부터 선택되는 불소함유 1가의 기를 적어도 하나 함유하는 수지가 예시된다.

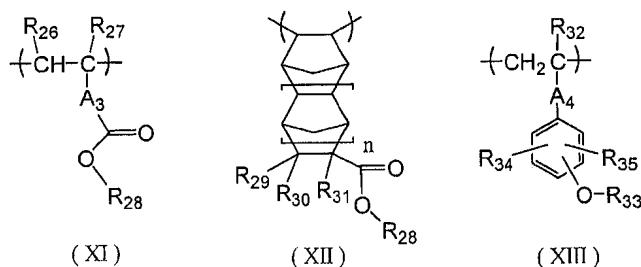
더욱 구체적으로, 불소함유 수지(B)로서는 하기 일반식(I)~(X)으로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나를 함유하는 수지를 예시할 수 있다.



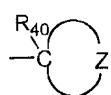
여기서 R_0 , R_1 은 각각 수소원자, 불소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 퍼플루오로알킬기.

치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; $R_2 \sim R_4$ 는 각각 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 퍼플루오로알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; 일반식(I)에서 R_0 와 R_1 , 일반식(II)에서 R_0 와 R_2 , 또는 일반식(III)에서 R_3 과 R_4 가 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; R_5 는 수소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 퍼플루오로알킬기, 치환 또는 미치환의 단환 또는 다환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 아실기, 또는 치환 또는 미치환의 알콕시카르보닐기를 표시하며; R_6 , R_7 , R_8 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 퍼플루오로알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 알콕시기를 표시하며; R_9 , R_{10} 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 할로알킬기를 표시하며; R_{11} , R_{12} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 수산기, 할로겐원자, 할로겐원자, 시아노기, 알콕시기, 아실기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 알케닐기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; R_{13} , R_{14} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 할로알킬기를 표시하며; R_{15} 는 불소원자를 함유하는 알킬기, 불소원자를 함유하는 단환 또는 다환의 시클로알킬기, 불소원자를 함유하는 알케닐기, 불소원자를 함유하는 아랄킬기, 또는 불소원자를 함유하는 아릴기를 표시하며; R_{16} , R_{17} , R_{18} 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 퍼플루오로알킬기, 치환 또는 미치환의 알콕시기 또는 $-CO-O-R_{15}$ 를 표시하며; R_{19} , R_{20} , R_{21} 은 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 불소원자, 불소원자를 함유하는 알킬기, 불소원자를 함유하는 단환 또는 다환의 시클로알킬기, 불소원자를 함유하는 알케닐기, 불소원자를 함유하는 아랄킬기, 불소원자를 함유하는 아릴기, 또는 불소원자를 함유하는 알콕시기를 표시하며, 단, R_{19} , R_{20} , R_{21} 중 적어도 하나는 수소원자 이외의 기이며; A_1 , A_2 는 각각 단결합, 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 알케닐렌기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬렌기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴렌기, $-O-CO-R_{22}-$, $-CO-O-R_{23}-$ 또는 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ 를 표시하며; 여기서 R_{22} , R_{23} , R_{25} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아미드기, 우레탄기 또는 우레이드기를 보유하여도 좋은, 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 및 아릴렌기로부터 선택되는 2가의 기를 표시하며; R_{24} 는 수소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; n 은 0 또는 1을 표시하며; x , y , z 는 각각 1~4의 정수를 표시한다.

산분해성 불소함유 수지(B)는 하기 일반식(XI), (XII) 또는 (XIII)으로 표시되는 반복단위를 적어도 하나 더 함유하는 것이 바람직하다:



식중, R_{26} , R_{27} , R_{32} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 할로알킬기를 표시하며; R_{28} , R_{33} 은 각각 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$, $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$, 또는 하기 일반식 (XIV)의 기를 표시한다.



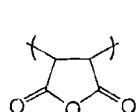
(XIV)

식중, R_{40} 을 치환 또는 미치환의 암킬기, 치환 또는 미치환의 시아노암킬기, 치환 또는 미치환의 암케닐기, 치환

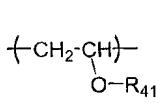
또는 미치환의 알키닐기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; Z는 인접 탄소원자와 함께 단환 또는 다환의 지환식기를 형성하기 위한 원자단을 표시하며; R₂₉, R₃₀, R₃₁은 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 퍼플루오로알킬기, 치환 또는 미치환의 알콕시기, 또는 -CO-O-R₂₈을 표시하며; R₃₄, R₃₅은 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 수산기, 할로겐원자, 시아노기, 알콕시기, 아실기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 알케닐기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉는 같거나 달라도 좋고, 각각은 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 알케닐기, 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; R₃₆, R₃₇, R₃₈ 중 2개, 또는 R₃₆, R₃₇, R₃₉ 중 2개가 결합하여 옥소기를 함유하여도 좋은 환을 형성하여도 좋으며; A₃, A₄는 각각 단결합, 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 알케닐렌기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬렌기, 치환 또는 미치환의 아릴렌기, -CO-R₂₂-, -CO-O-R₂₃- 또는 -CO-N(R₂₄)-R₂₅-를 표시하며(여기서 R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅는 상기 정의한 것과 동일함); n은 0 또는 1을 표시한다.

<231>

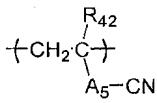
산분해성 불소함유 수지(B)의 친수성 또는 소수성, 유리전이점, 노광광에 대한 투과율 등을 제어하기 위해, 상기 불소함유 수지(B)는 일반식(XV)으로 표시되는 무수말레인산, 일반식(XVI)으로 표시되는 비닐에테르, 및 일반식(XVII)으로 표시되는 시아노기를 함유하는 비닐화합물에서 선택되는 반복단위를 적어도 하나 더 함유하여도 좋다:



(XV)



(XVI)



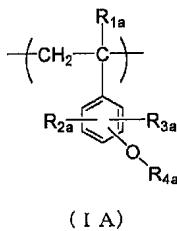
(XVII)

<232>

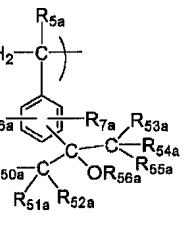
식중 R₄₁은 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; R₄₂는 수소원자, 시아노기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 치환 또는 미치환의 할로알킬기를 표시하며; A₅는 단결합, 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 알케닐렌기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬렌기, 치환 또는 미치환의 아릴렌기, -CO-R₂₂-, -CO-O-R₂₃- 또는 -CO-N(R₂₄)-R₂₅-를 표시한다(R₂₂~R₂₅는 상기 정의한 것과 동일함).

<234>

더욱 바람직한 산분해성 불소함유 수지(B)로서는, 일반식(IA)으로 표시되는 반복단위 적어도 하나와 일반식(IIA)으로 표시되는 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지, 및 일반식(IIA)으로 표시되는 반복단위 적어도 하나와 일반식(VIA)으로 표시되는 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지가 예시된다. 이들, 일반식(IA)으로 표시되는 반복단위 적어도 하나와 일반식(IIA)으로 표시되는 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지, 및 일반식(IIA)으로 표시되는 반복단위 적어도 하나와 일반식(VIA)으로 표시되는 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지는, 일반식(I)~(V)으로 표시되는 반복단위를 더 함유하여도 좋다.



(IA)

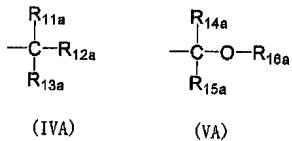


(IIA)

<235>

식중 R_{1a} 및 R_{5a}는 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 또는 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하며; R_{2a}, R_{3a}, R_{6a} 및 R_{7a}는 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 수산기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 알콕시기, 치환 또는 미치환의 아실기, 치환 또는 미치환의 아실옥시기, 치환 또는 미치환의 알케닐기, 치환 또는 미치환의 아릴기, 또는

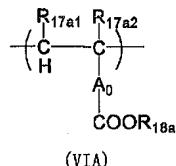
치환 또는 미치환의 아랄킬기를 표시하며; $R_{50a} \sim R_{55a}$ 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 불소원자, 또는 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하고, 단 $R_{50a} \sim R_{55a}$ 중 적어도 하나는, 불소원자, 또는 적어도 하나의 수소원자가 불소원자로 치환된 알킬기를 표시하며; R_{56a} 는 수소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 아실기, 또는 치환 또는 미치환의 알콕시카르보닐기를 표시하고, 수소원자인 것이 바람직하며; R_{4a} 는 하기 일반식(IVA) 또는 (VA)의 기를 표시한다.



<237>

<238>

식중, R_{11a} , R_{12a} 및 R_{13a} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 알케닐기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; R_{14a} 및 R_{15a} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 또는 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하며; R_{16a} 는 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; $R_{14a} \sim R_{16a}$ 중 2개가 결합하여 환을 형성하여도 좋다.



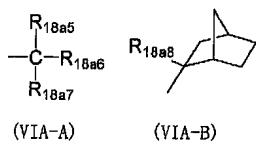
<239>

<240>

식중, R_{17a1} 및 R_{17a2} 는, 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 또는 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하며; R_{18a} 는, $-C(R_{18a1})(R_{18a2})(R_{18a3})$ 또는 $-C(R_{18a1})(R_{18a2})(OR_{18a4})$ 을 표시하며; $R_{18a1} \sim R_{18a4}$ 는 같거나 달라도 좋고, 수소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 알케닐기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시하며; R_{18a1} , R_{18a2} , R_{18a3} 중 2개 또는 R_{18a1} , R_{18a2} , R_{18a4} 중 2개가 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; A_0 는 단결합, 또는 치환 또는 미치환의 2가의 연결기를 표시하지만, 단결합인 것이 바람직하다.

<241>

일반식(VIA)에 있어서, R_{18a} 가 하기 일반식(VIA-A) 또는 일반식(VIA-B)으로 표시되는 기인 것이 바람직하다.



<242>

243

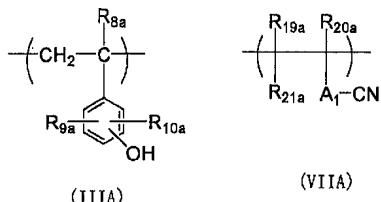
식중, R_{18a5} 및 R_{18a6} 은, 같거나 달라도 좋고, 각각은 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하며; R_{18a7} 은 치환 또는 미치환의 시클로알킬기를 표시하며; R_{18a8} 은 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 알케닐기, 치환 또는 미치환의 알키닐기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시한다.

<244>

또한 일반식(IA)에서의 R_{1a} , 일반식(IIA)에서의 R_{5a} , 및 일반식(VIA)에서의 R_{17a2} 중 적어도 하나가 트리플루오로메틸기인 것이 바람직하다.

<245>

또한 일반식(IA)의 반복단위 적어도 하나와 일반식(IIA)의 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지 및 일반식(IIA)의 반복단위 적어도 하나와 일반식(VIA)의 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지는 하기 일반식(IIIA) 및 (VIIA)으로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나를 함유하는 수지를 더 함유하여도 좋다:



<246>

식중 R_{8a} 는 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 또는 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하며; R_{9a} 및 R_{10a} 는, 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 알콕시기, 치환 또는 미치환의 아실기, 치환 또는 미치환의 아실옥시기, 치환 또는 미치환의 알케닐기, 치환 또는 미치환의 아릴기, 또는 치환 또는 미치환의 아랄킬기를 표시하며; R_{19a} 및 R_{20a} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 또는 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하며; R_{21a} 는 수소원자, 할로겐원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 또는 $-A_1-CN$ 기를 표시하며; A_1 은 단결합 또는 2가의 연결기를 표시한다.

<248>

불소함유 산분해성 수지(B)에 대해 상기에 나타낸 일반식에 있어서, 알킬기로서는 탄소수 1~8개의 알킬기가 예시되며, 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기이다. 시클로알킬기로서는 단환형이어도 좋고, 다환형이어도 좋다. 단환 시클로알킬기로서는 탄소수 3~8개의 것으로서, 바람직하게는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기를 예시할 수 있다. 다환 시클로알킬기로서는 탄소수 6~20개의 것으로서, 예컨대 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보로닐기, 캄파닐기, 디시클로펜틸기, α -피네닐기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데실기, 안드로스타닐기를 예시할 수 있다. 단, 상기 단환 또는 다환의 시클로알킬기 중의 탄소원자가, 산소원자 등의 혼테로원자로 치환되어 있어도 좋다.

<249>

페플루오로알킬기로서는 탄소수 4~12개의 것이 예시된다. 바람직한 구체예로서는 페플루오로부틸기, 페플루오로헥실기, 페플루오로옥틸기, 페플루오로옥틸에틸기, 페플루오로도데실기 등을 들 수 있다. 할로알킬기로서는 탄소수 1~4개의 것이 예시되며, 바람직하게는 클로로메틸기, 클로로에틸기, 클로로프로필기, 클로로부틸기, 브로모메틸기, 브로모에틸기이다.

<250>

아릴기로서는 탄소수 6~15개의 것이 예시된다. 바람직한 구체예로서는, 폐닐기, 톨릴기, 디메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 9,10-디메톡시안트릴기이다. 아랄킬기로서는 탄소수 7~12개의 것이 예시된다. 바람직한 구체예로서는 벤질기, 폐네틸기, 나프틸메틸기를 들 수 있다.

<251>

알케닐기로서는 탄소수 2~8개의 것이 예시된다. 바람직한 구체예로서는 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 시클로헥세닐기를 들 수 있다. 알콕시기로서는 탄소수 1~8개의 것이 예시된다. 바람직한 구체예로서는 메톡시기, 에톡시기, n-프로록시기, 이소프로록시기, 펜톡시기, 알릴옥시기, 옥톡시기를 들 수 있다. 아실기로서는 탄소수 1~10개의 것이 예시된다. 바람직한 구체예로서는 포르밀기, 아세틸기, 프로파노일기, 부타노일기, 피발로일기, 옥타노일기, 벤조일기를 들 수 있다. 아실옥시기로서는 예컨대 아세톡시기, 프로피오닐옥시기, 벤조일옥시기 등의 탄소수 2~12개의 것이 바람직하다.

<252>

알키닐기로서는 예컨대 에티닐기, 프로파닐기, 부티닐기 등의 탄소수 2~5개의 것이 바람직하다. 알콕시카르보닐기로서는 이소프로록시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기, t-아밀옥시카르보닐기, 1-메틸-1-시클로헥실옥시카르보닐기가 예시되고, 바람직하게는 2급의 알콕시카르보닐기, 보다 바람직하게는 3급의 알콕시카르보닐기가 예시된다.

<253>

할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자가 예시된다.

<254>

알킬렌기로서는 바람직하게는 치환 또는 미치환의, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8개의 것이 예시된다. 알케닐렌기로서는 에테닐렌기, 프로페닐렌기, 부테닐렌기 등의 탄소수 2~6개의 것이 바람직하다. 시클로알킬렌기로서는 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기 등의 탄소수 5~8개의 것이 바람직하다. 아릴렌기로서는 폐닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기 등의 탄소수 6~15개의 것이 바람직하다.

<255>

2가의 연결기로서는 치환 또는 미치환의 알킬렌기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬렌기, 치환 또는 미치환의 알케닐렌기, 치환 또는 미치환의 아릴렌기, $-O-CO-R_{22a}-$, $-CO-O-R_{23a}-$ 또는 $-CO-N(R_{24a})-R_{25a}-$ 가 예시되고, 여기서

R_{22a} , R_{23a} 및 R_{25a} 는, 같거나 달라도 좋고, 각각은 단결합, 또는 에테르기, 에스테르기, 아미드기, 우레탄기 또는 우레이도기를 함유하여도 좋은 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 아릴렌기를 표시하며; R_{24a} 는 수소원자, 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시한다.

<256> R_0 와 R_1 , R_0 와 R_2 , R_3 과 R_4 가 결합하여 형성한 환으로서는, 5~7원환이 예시되고, 예컨대 불소가 치환한, 펜탄환, 헥산환, 푸란환, 디옥소놀환, 1,3-디옥소란환 등이 예시된다.

<257> $R_{36} \sim R_{38}$ 중 2개, 또는 R_{36} , R_{37} , R_{39} 중 2개가 결합하여 형성한 환으로서는, 3~8원환이 예시되고, 예컨대, 시클로프로판환, 시클로펜탄환, 푸란환, 피란환 등이 예시된다.

<258> $R_{14a} \sim R_{16a}$ 중 2개, $R_{18a1} \sim R_{18a3}$ 중 2개, 및 R_{18a1} , R_{18a2} , R_{18a4} 중 2개가 결합하여 형성하는 환으로서는, 3~8원환이 바람직하고, 예컨대 시클로프로판환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 테트라메틸렌옥시드환, 펜타메틸렌옥시드환, 헥사메틸렌옥시드환, 푸란환, 피란환, 디옥소놀환, 1,3-디옥소란환 등을 예시할 수 있다.

<259> Z는 단환 또는 다환의 치환식기를 구성하는 원자단을 표시한다. Z에 의해 형성되는 단환 치환식기로서는 탄소수 3~8개의 것이 예시되고, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기가 바람직하다. Z에 의해 형성되는 다환 치환식기로서는 탄소수 6~20개의 것이 예시되고, 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기, 캄파닐기, 디시클로펜틸기, α -페네닐기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데실기, 안드로스탈닐기가 바람직하다.

<260> 또한 이들 기에 치환되는 치환기로서는, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기; 아미노기, 아미드기, 우레이도기, 우레탄기, 수산기 및 카르복실기 등의 활성수소를 갖는 기; 할로겐원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로포록시기, 부톡시기), 티오에테르기, 아실기(예컨대, 아세틸기, 프로파노일기, 벤조일기), 아실옥시기(예컨대, 아세톡시기, 프로파노일옥시기, 벤조일옥시기), 알콕시카르보닐기(예컨대, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로포록시카르보닐기), 시아노기, 니트로기 등을 예시할 수 있다. 여기서 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기로서는 상기에서 언급한 각각의 구체예가 예시된다. 알킬기는 불소원자 또는 시클로알킬기로 더 치환되어 있어도 좋다.

<261> 불소함유 수지(B)에 함유되는, 산의 작용에 의해 분해하여 알칼리가용성이 되는 산분해성기로서는, $-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$, $-O-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$, $-O-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$, $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$, $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$, $-COO-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 가 예시되고, 여기서 $R_{36} \sim R_{39}$ 는 상기와 같으며; R_{01} , R_{02} 는 각각 수소원자, 상기에서 나타낸 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환의 시클로알킬기, 치환 또는 미치환의 알케닐기, 치환 또는 미치환의 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환의 아릴기를 표시한다.

<262> 이러한 산분해성기의 바람직한 구체예로서는, t-부틸기, t-아밀기, 1-알킬-1-시클로헥실기, 2-알킬-2-아다만틸기, 2-아다만틸-2-프로필기, 2-(4-메틸시클로헥실)-2-프로필기 등의 3급알킬기의 에테르기 또는 에스테르기; 1-알콕시-1-에톡시기; 테트라히드로페라닐기 등의 아세탈기 또는 아세탈에스테르기; t-알킬카보네이트기; t-알킬카르보닐메톡시기 등이 예시된다.

<263> 불소함유 수지(B)에서의 일반식(I)~(X)으로 표시되는 반복단위의 전체 함유량은, 일반적으로 10~80mol%, 바람직하게는 30~70mol%, 더욱 바람직하게는 35~65mol%이다.

<264> 불소함유 수지(B)에 있어서, 일반식(XI)~(XIII)으로 표시되는 반복단위의 전체 함유량은, 일반적으로 0~70mol%, 바람직하게는 10~60mol%, 더욱 바람직하게는 20~50mol%이다.

<265> 일반식(XV)~(XVII)으로 표시되는 반복단위의 전체 함유량은, 일반적으로 0~70mol%, 바람직하게는 10~60mol%, 더욱 바람직하게는 20~50mol%이다.

<266> 불소함유 수지(B)로서는, 일반식(I)~(III)의 반복단위 적어도 하나와 일반식(IV)~(VI)의 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지, 일반식(IV)~(VI)의 반복단위 적어도 하나와 일반식(VIII)~(X)의 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지, 및 일반식(IV)~(VII)의 반복단위 적어도 하나와 일반식(XV)~(XVII)의 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지가 바람직하다. 이들 바람직한 수지는 157nm광에 대한 투과성을 충분히 높이고 드라이에칭 내성의 저하를 억제할 수 있다.

<267> 일반식(I)~(III)의 반복단위 적어도 하나와 일반식(IV)~(VI)의 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지에 있어

서, 일반식(I)~(III)의 반복단위 전체 함유량은 일반적으로 0~70mol%, 바람직하게는 10~60mol%, 더욱 바람직하게는 20~50mol%이며, 일반식(IV)~(VI)의 반복단위 전체 함유량은 일반적으로 10~80mol%, 바람직하게는 30~70mol%, 더욱 바람직하게는 35~65mol%이다.

<268> 일반식(IV)~(VI)의 반복단위 적어도 하나와 일반식(VIII)~(X)의 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지에 있어서, 일반식(IV)~(VI)의 반복단위 전체 함유량은 일반적으로 10~80mol%, 바람직하게는 30~70mol%, 더욱 바람직하게는 35~65mol%이며, 일반식(VIII)~(X)의 반복단위 전체 함유량은 일반적으로 0~70mol%, 바람직하게는 10~60mol%, 더욱 바람직하게는 20~50mol%이다.

<269> 일반식(IV)~(VII)의 반복단위 적어도 하나와 일반식(XV)~(XVII)의 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지에 있어서, 일반식(IV)~(VII)의 반복단위 전체 함유량은 일반적으로 10~80mol%, 바람직하게는 30~70mol%, 더욱 바람직하게는 35~65mol%이며, 일반식(XV)~(XVII)의 반복단위 전체 함유량은 일반적으로 0~70mol%, 바람직하게는 10~60mol%, 더욱 바람직하게는 20~50mol%이다.

<270> 일반식(IA)의 반복단위 적어도 하나와 일반식(IIA)의 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지에 있어서, 일반식(IA)의 반복단위 전체 함유량은 일반적으로 5~80mol%, 바람직하게는 10~75mol%, 더욱 바람직하게는 20~70mol%이며, 일반식(IIA)의 반복단위 전체 함유량은 일반적으로 5~80mol%, 바람직하게는 10~70mol%, 더욱 바람직하게는 20~65mol%이다.

<271> 일반식(IIA)의 반복단위 적어도 하나와 일반식(VIA)의 반복단위 적어도 하나를 함유하는 수지에 있어서, 일반식(IIA)의 반복단위 전체 함유량은 일반적으로 5~80mol%, 바람직하게는 10~70mol%, 더욱 바람직하게는 20~65mol%이며, 일반식(VIA)의 반복단위 전체 함유량은 일반적으로 5~80mol%, 바람직하게는 10~70mol%, 더욱 바람직하게는 20~65mol%이다.

<272> 이들 수지에 있어서 일반식(IIIA)의 반복단위 함유량은 일반적으로 1~40mol%, 바람직하게는 3~35mol%, 더욱 바람직하게는 5~30mol%이다. 이들 수지에 있어서 일반식(VIIA)의 반복단위 함유량은 일반적으로 1~40mol%, 바람직하게는 3~35mol%, 더욱 바람직하게는 5~30mol%이다.

<273> 산분해성 불소함유 수지(B)는, 레지스트 성능을 향상시키기 위해 상기와 같은 반복단위 이외에 여러가지 반복단위를 더 함유하여도 좋다. 다른 반복단위를 제공하는 유용한 코모노머로서는, 아크릴산에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴산에스테르류, 메타크릴아미드류, 알릴화합물, 비닐에테르류, 비닐에스테르류, 스티렌류, 크로톤산에스테르류 등의 부가중합성 불포화결합을 갖는 화합물이 예시된다.

<274> 아크릴산에스테르로서는 알킬에스테르류가 예시되며, 바람직하게는 알킬부위 및 아릴에스테르류에서 탄소수 1~10개를 갖는 것이다. 알킬에스테르류의 구체예로서는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, t-옥틸아크릴레이트, 클로로에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2,2-디메틸히드록시프로필아크릴레이트, 5-히드록시펜틸아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노아크릴레이트, 펜타에리스리톨모노아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 푸르푸릴아크릴레이트 및 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트를 들 수 있다. 아릴에스테르의 구체예로서는 폐닐아크릴레이트를 들 수 있다.

<275> 메타크릴산에스테르로서는 알킬에스테르류가 예시되며, 바람직하게는 알킬부위에 탄소수 1~10개를 갖는 것과 아릴에스테르류이다. 알킬에스테르류의 구체예로서는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 클로로벤질메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필메타크릴레이트, 트리메틸올프로판모노메타크릴레이트, 펜타에리스리톨모노메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 푸르푸릴메타크릴레이트 및 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트를 들 수 있다. 아릴에스테르류의 구체예로서는 폐닐메타크릴레이트, 크레실메타크릴레이트, 및 나프틸메타크릴레이트를 들 수 있다.

<276> 아크릴아미드류로서는 아크릴아미드, 탄소수 1~10개의 알킬부위(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헵틸기, 옥틸기, 시클로헥실기, 벤질기 또는 히드록시에틸기)를 갖는 N-알킬아크릴아미드류, 아릴부위로서 폐닐기, 톨릴기, 니트로페닐기, 나프틸기, 시아노페닐기, 히드록시페닐기, 카르복시페닐기 등을 갖는 N-아릴아크릴아미드류, 탄소수 1~10개의 알킬부위(예컨대, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기 또는 시클로헥실기)를 갖는 N,N-디알킬아크릴아미드류, 아릴부위로서 예컨대 폐닐기를 갖는 N,N-디아릴아크릴아미드류, N-메틸-N-페닐아크릴아미드, N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드, 및 N-2-아세트아미도에틸-N-아세틸아크

릴아미드가 예시된다.

<277> 메타크릴아미드류로서는 메타크릴아미드, 탄소수 1~10개의 알킬부위(메틸기, 에틸기, t-부틸기, 에틸헥실기, 히드록시에틸기, 시클로헥실기)를 갖는 N-알킬메타크릴아미드류, 아릴부위로서 예컨대 페닐기를 갖는 N-아릴메타크릴아미드류, 알킬부위로서 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 갖는 N,N-디알킬메타크릴아미드류, 아릴부위로서 페닐기 등을 갖는 N,N-디아릴메타크릴아미드류, N-히드록시에틸-N-메틸메타크릴아미드, N-메틸-N-페닐메타크릴아미드, N-에틸-N-페닐메타크릴아미드가 예시된다.

<278> 알릴화합물로서는 알릴에스테르류(예컨대, 알릴아세테이트, 알릴카프로에이트, 알릴카프릴레이트, 알릴라우레이트, 알릴팔미테이트, 알릴스테아레이트, 알릴벤조에이트, 알릴아세토아세테이트, 및 알릴락테이트) 및 알릴옥시에탄올이 예시된다.

<279> 비닐에테르류로서는 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 테실비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 클로로에틸비닐에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필비닐에테르, 2-에틸부틸비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜비닐에테르, 디메틸아미노에틸비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르, 부틸아미노에틸비닐에테르, 벤질비닐에테르 및 테트라하이드로푸르푸릴비닐에테르 등의 알킬비닐에테르류; 및 페닐비닐에테르, 톨릴비닐에테르, 클로로페닐비닐에테르, 2,4-디클로로페닐비닐에테르, 나프틸비닐에테르 및 안트라닐비닐에테르 등의 아릴비닐에테르류가 예시된다.

<280> 비닐에스테르류로서는 비닐부티레이트, 비닐이소부티레이트, 비닐트리메틸아세테이트, 비닐디에틸아세테이트, 비닐발래레이트, 비닐카프로에이트, 비닐클로로아세테이트, 비닐디클로로아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐부톡시아세테이트, 비닐페닐아세테이트, 비닐아세토아세테이트, 비닐락테이트, 비닐β-페닐부티레이트, 비닐시클로헥실카르복실레이트, 비닐벤조에이트, 비닐살리실레이트, 비닐클로로벤조에이트, 비닐테트라클로로벤조에이트 및 비닐나프토에이트가 예시된다.

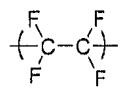
<281> 스티렌류로서는, 스티렌; 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 디에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 헥실스티렌, 시클로헥실스티렌, 데실스티렌, 벤질스티렌, 클로로메틸스티렌, 트리플루오로메틸스티렌, 에톡시메틸스티렌, 아세톡시메틸스티렌 등의 알킬스티렌류; 메톡시스티렌, 4-메톡시-3-메틸스티렌, 디메톡시스티렌 등의 알콕시스티렌류; 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 트리클로로스티렌, 테트라클로로스티렌, 웬타클로로스티렌, 브로모스티렌, 디브로모스티렌, 요오드스티렌, 플루오로스티렌, 트리플루오로스티렌, 2-브로모-4-트리플루오로메틸스티렌 및 4-플루오로-3-트리플루오로메틸스티렌 등의 할로겐스티렌류; 카르복시스티렌; 및 비닐나프탈렌이 예시된다.

<282> 크로톤산에스테르류로서는 부틸크로토네이트, 헥실크로토네이트 및 글리세롤모노크로토네이트 등의 알킬크로토네이트류가 예시된다.

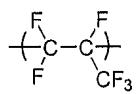
<283> 다른 공중합성 모노머에 예시되는 것으로서 디알킬이타코네이트류(예컨대, 디메틸이타코네이트, 디에틸이타코네이트, 및 디부틸이타코네이트), 디알킬푸말레이트류(예컨대, 디부틸푸말레이트), 디알킬말레이트(예컨대, 디메틸말레이트), 무수말레인산, 말레이아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 말레오니트릴이 있다. 상기 여러가지 반복단위를 갖는 모노머들과 공중합 가능한 부가중합성 불포화 화합물이라면 사용할 수 있다.

<284>

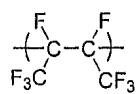
일반식(I)~(X)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



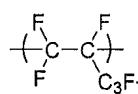
(F-1)



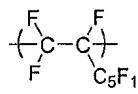
(F-2)



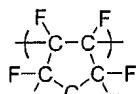
(F-3)



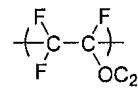
(F-4)



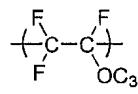
(F-5)



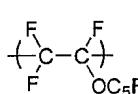
(F-6)



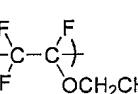
(F-7)



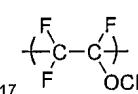
(F-8)



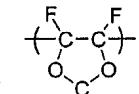
(F-9)



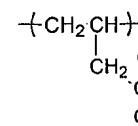
(F-10)



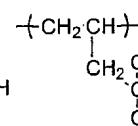
(F-11)



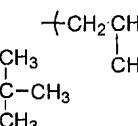
(F-12)



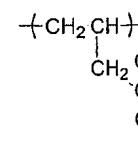
(F-13)



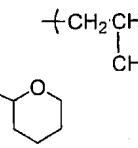
(F-14)



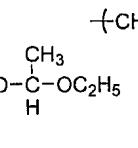
(F-15)



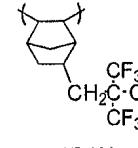
(F-16)



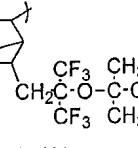
(F-17)



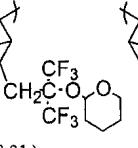
(F-18)



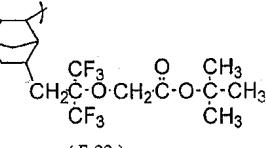
(F-19)



(F-20)



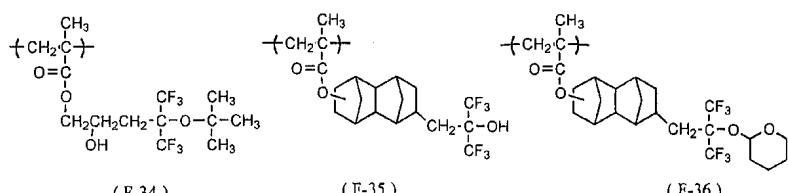
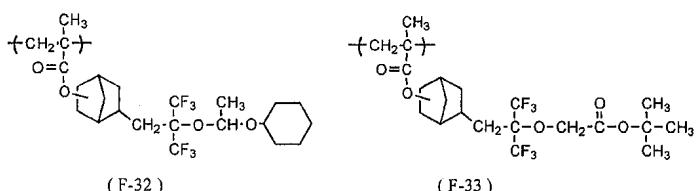
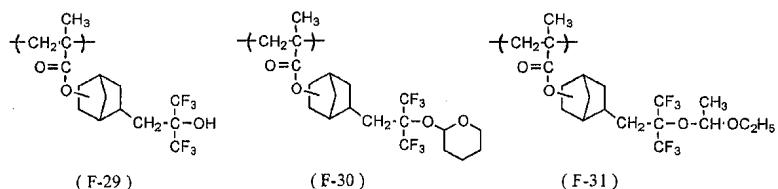
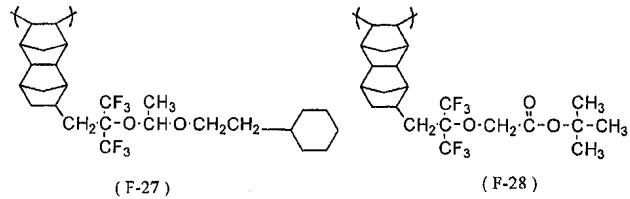
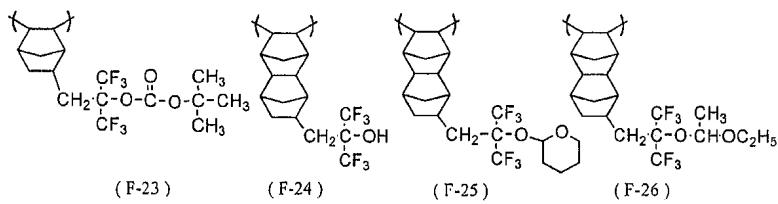
(F-21)

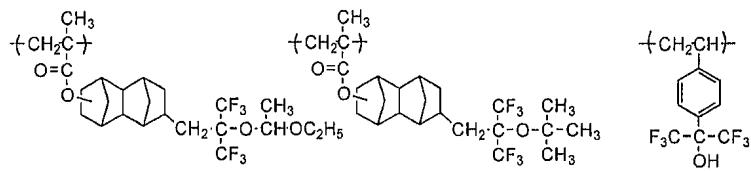


(F-22)



<285>

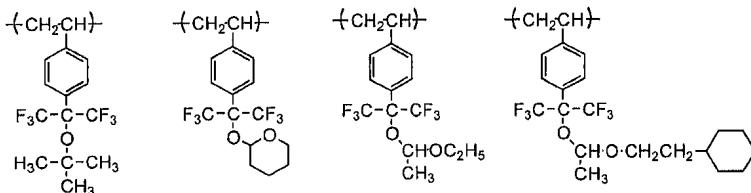




(F-37)

(F-38)

(F-39)

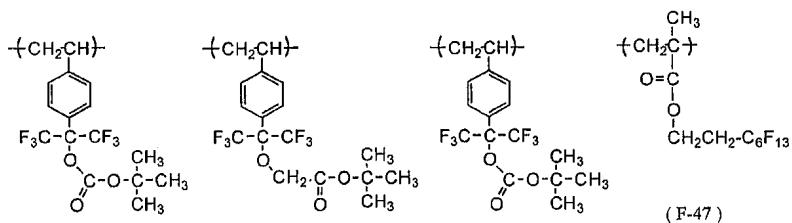


(F-40)

(F-41)

(F-42)

(F-43)

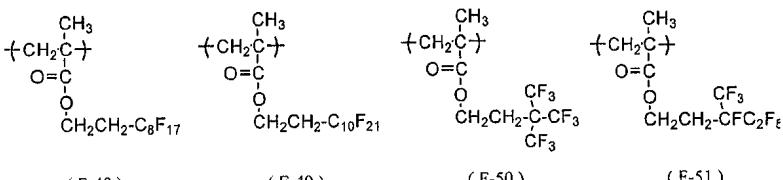


(F-44)

(F-45)

(F-46)

(F-47)

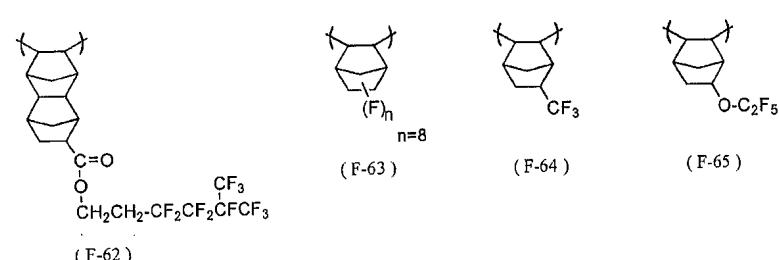
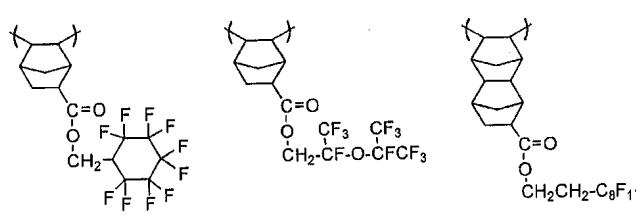
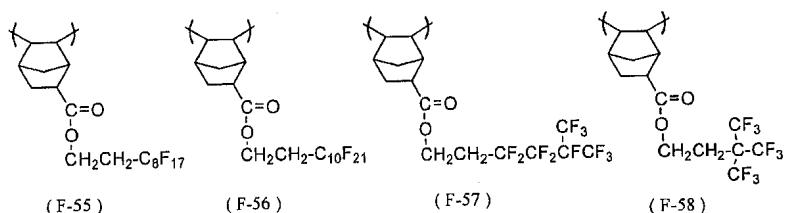
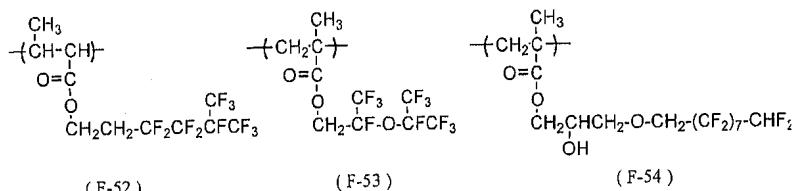


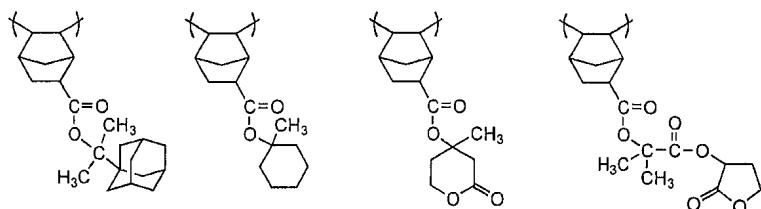
(F-48)

(F-49)

(F-50)

(F-51)



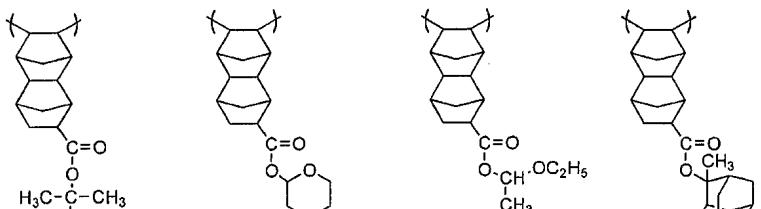


(B-21)

(B-22)

(B-23)

(B-24)

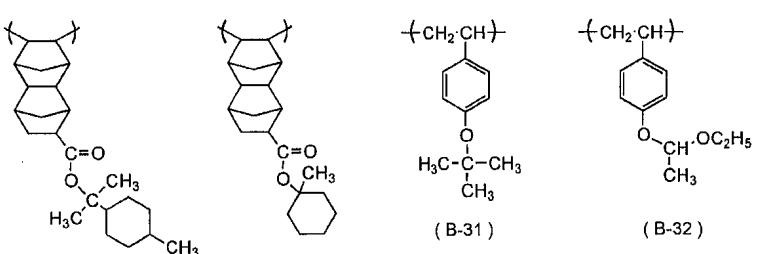


(B-25)

(B-26)

(B-27)

(B-28)

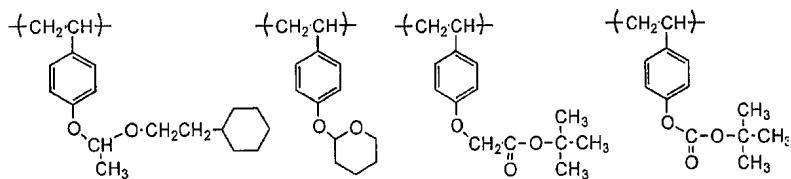


(B-29)

(B-30)

(B-31

(B-32)



(B-33)

(B-34)

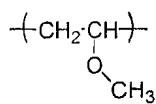
(B-35)

(B-36)

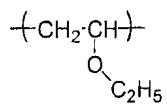
<291>

<292>

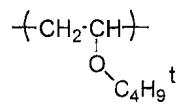
일반식(XVI)~(XVII)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



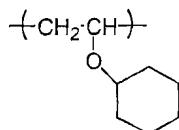
(C-1)



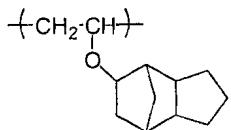
(C-2)



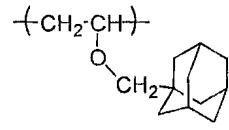
(C-3)



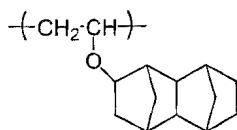
(C-4)



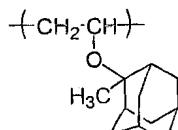
(C-5)



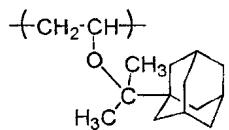
(C-6)



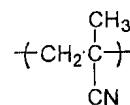
(C-7)



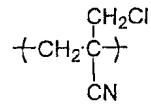
(C-8)



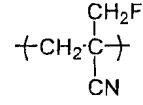
(C-9)



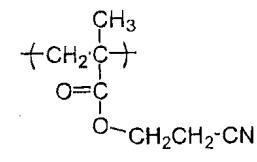
(C-10)



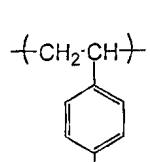
(C-11)



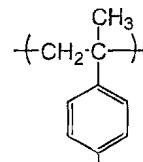
(C-12)



(C-13)



(C-14)

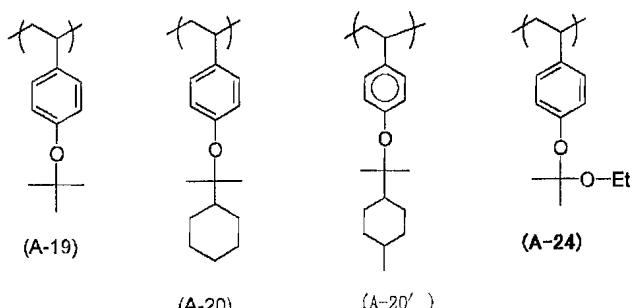
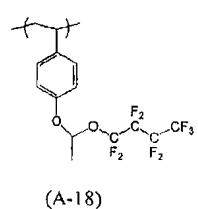
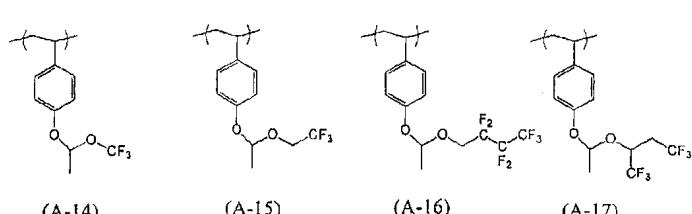
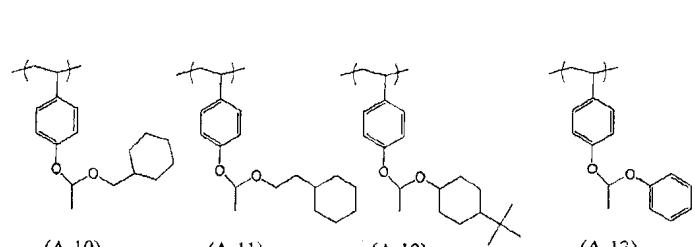
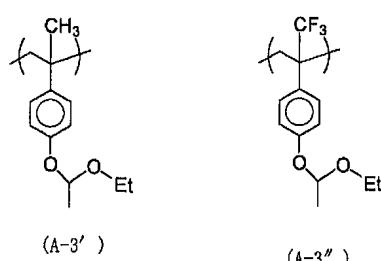
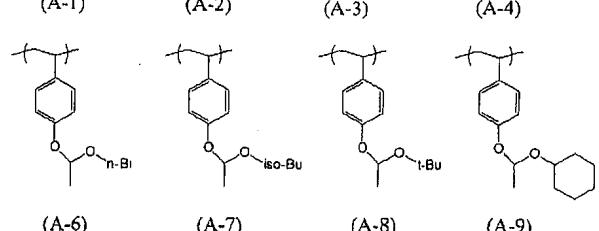
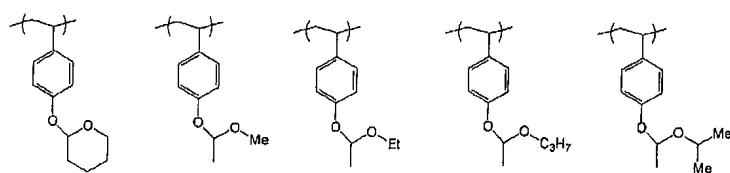


(C-15)

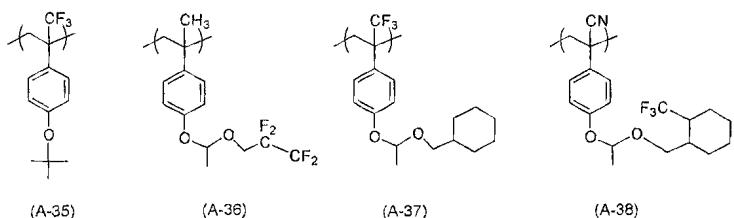
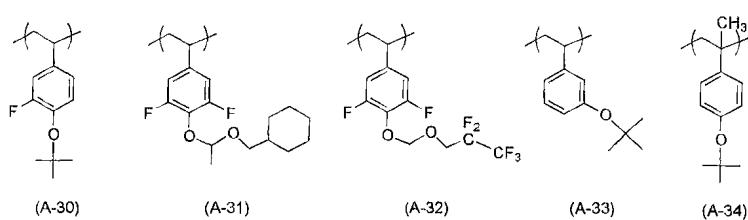
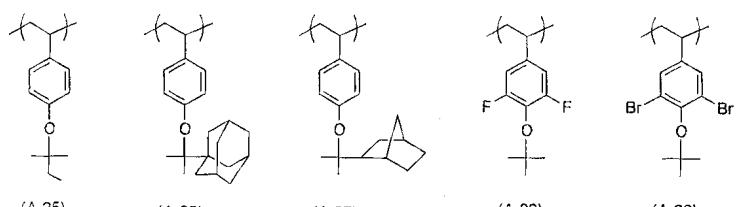
<293>

<294>

일반식(IA)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

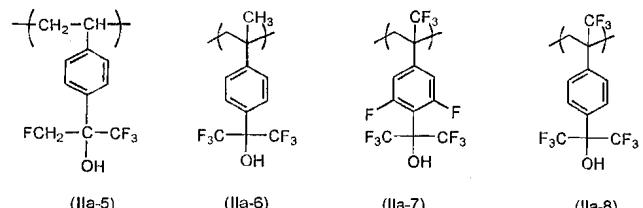
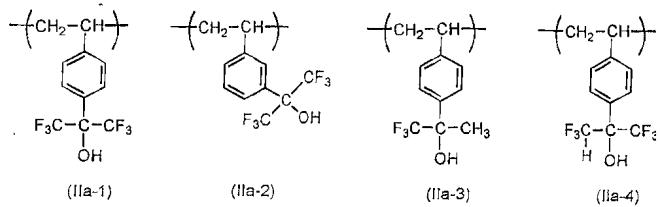


<295>



<297>

일반식(IIA)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 아래에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

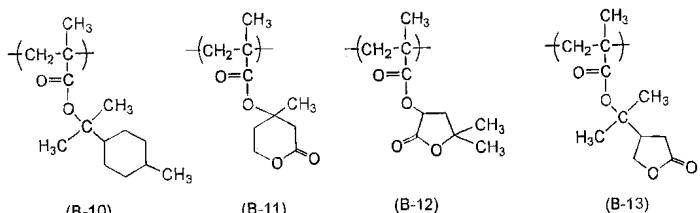
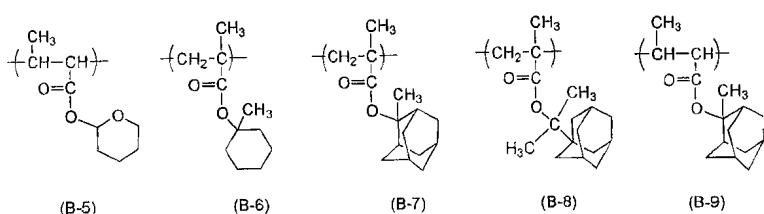
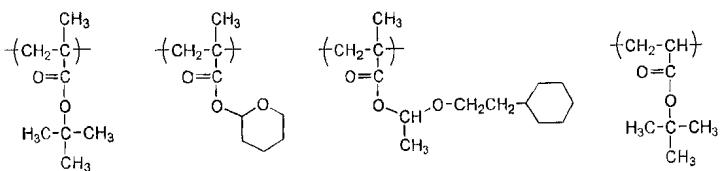


<299>

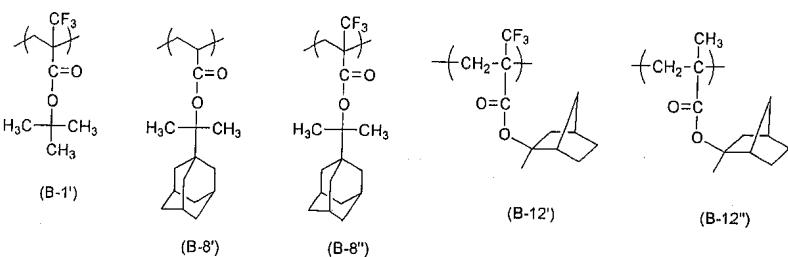
계다가, 일반식(IIA)의 반복단위의 예시로서 또한 상기에 나타낸 반복단위(F-40)~(F-45)를 들 수 있다.

<301>

일반식(VIA)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



<302>

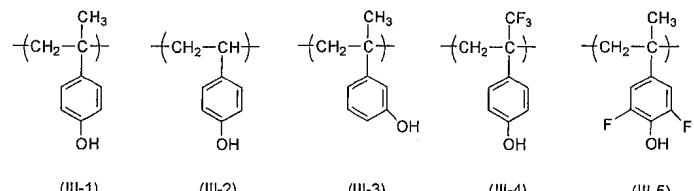


<303>

제다가, 일반식(VIA)의 반복단위의 예시로서 또한 상기에 나타낸 반복단위(F-47)~(F-54)를 들 수 있다.

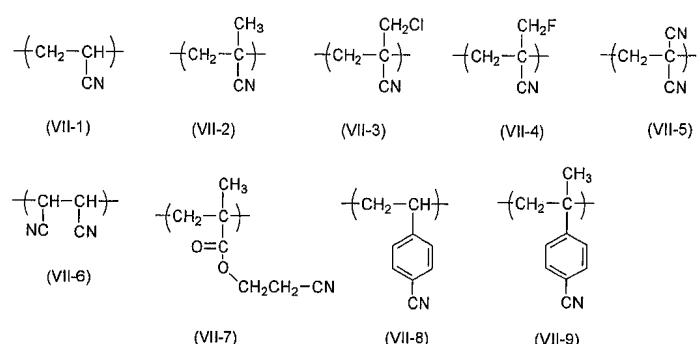
<305>

일반식(IIIA)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



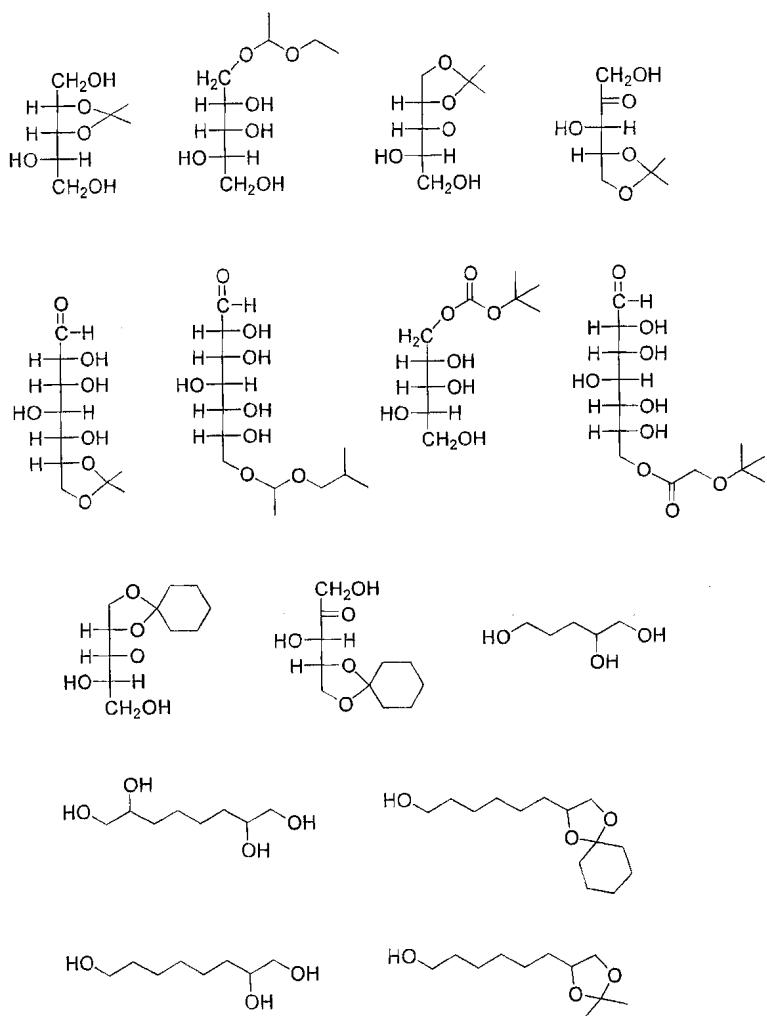
<306>

일반식(VIIA)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



<308>

- <309> 본 발명에 사용하는 산분해성 수지(B)는, 통상 방법, 예컨대 라디칼중합에 의해 합성할 수 있다. 일반적인 라디칼중합은 다음과 같이 실시된다. 모든 모노머를 반응용기에 일괄적으로 넣거나, 또는 반응도중에 일부 모노머를 첨가하여도 좋다. 필요에 따라, 모노머 혼합물과 본 발명의 조성물을 용해할 수 있는 반응용매를 첨가하여 모노머 혼합물을 균일하게 한다. 유용한 반응용매로서는, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 및 디이소프로필에테르 등의 에테르류; 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 에틸아세테이트 등의 에스테르류; 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 예시된다. 아조 개시제 또는 퍼옥시드 등의 시판되는 라디칼개시제를 계에 첨가하여 비활성가스(예컨대, 질소 또는 아르곤)분위기하에서, 필요에 따라 가열하면서 모노머의 중합을 개시한다. 필요에 따라, 후에 개시제를 추가하여도 좋고, 또는 개시제를 분할하여 첨가하여도 좋다. 반응종료 후, 반응계를 용매에 투입하여, 생성된 중합체를 분체 또는 고체형상으로 회수한다. 반응농도는 20wt%이상이고, 바람직하게는 30wt%이상, 보다 바람직하게는 40wt%이상이다. 반응온도는 10°C~150°C이고, 바람직하게는 30°C~120°C, 보다 바람직하게는 50~100°C이다.
- <310> 산분해성 수지(B)를 구성하는데 사용되는 상기 하나의 일반식으로 표시되는 반복단위 종류수는 1종이어도 좋고 1종을 초과하여도 좋다. 상기 산분해성 수지(A)는 단독으로 또는 2개 이상 조합하여 사용하여도 좋다.
- <311> 수지(B)의 중량평균분자량(M_w)은, 젤투파크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리스티렌 환산값으로 하여, 1,000~200,000이고, 더욱 바람직하게는 3,000~20,000이다. 중량평균분자량(M_w)이 1,000미만일 경우, 레지스트의 내열성 또는 드라이에칭 내성이 악화되기 쉽다. 중량평균분자량(M_w)이 200,000을 초과할 경우, 레지스트의 현상성이 악화하기 쉽고, 점도가 매우 높게 되기 때문에 제막성이 나빠진다.
- <312> 수지(B)의 분자량분포는 1~10이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1~5, 특히 바람직하게는 1~4이다. 분자량분포가 작을수록, 해상도, 레지스트 프로파일, 레지스트 패턴 측벽의 원활함 및 LER 등의 레지스트 성능이 향상된다.
- <313> 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물의 전체 수지 함유량은, 고형분에 기초하여, 40~99.99%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~99.97wt%이다.
- <314> 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 수산기 및 치환된 수산기로부터 선택되는 적어도 3개의 기를 갖는 쇄상화합물을 성분(D)으로서 함유한다(이하 성분(D)이라 함). 성분(D)로서는 수산기 및 치환된 수산기로부터 선택된 적어도 3개의 기를 갖는 쇄상 당류 유도체가 바람직하다. 여기서, "수산기 및 치환된 수산기로부터 선택된 적어도 3개의 기를 갖는 쇄상 당류 유도체"란 일반적인 당류의 개환(開環)구조 및 그 비슷한 구조를 갖는 화합물을 포함한다.
- <315> 이러한 화합물로서 트레이톨, 에리스리톨, 아도니톨, 아라비톨, 크실리톨, 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 덜시톨, 에리스롤, 크실룰로오스, 리불로오스, 데옥시리불로오스, 글루세로-구로-헵토스, 및 이하에 나타낸 화합물이 예시되지만 이들에 한정되는 것은 아니다.



<316>

<317> 이들 쇄상 당류 유도체의 일부는 성분(D)에 포함되는 모두 광학이성체를 가진다. 이들 화합물의 수산기는 아세탈기 및 이소프로파리텐기 등의 산분해성기, 또는 그외 치환기로 치환되어 있어도 좋다.

<318>

성분(D)에 있어서 수산기 및/또는 치환된 수산기의 수는, 3~10가 바람직하고, 4~10이 더욱 바람직하다. 분자당 수산기 및/또는 치환된 수산기를 10개 이상 가지면, 막두께 감소가 심하게 되는 경향이 있다.

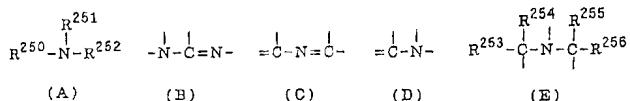
<319>

성분(D)은 단독 또는 2종 이상 혼합물로서 사용할 수 있다. 성분(D)은, 포지티브 레지스트 조성물의 고형분에 기초하여, 일반적으로 0.001~10wt%, 바람직하게는 0.01~5중량이다. 성분(D)의 0.001wt% 미만에서는 실제 효과가 없다. 성분(D)의 10wt%를 초과하면 감도의 저하 또는 비노광부의 현상성이 악화하는 경향이 있다.

<320>

본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은, (C) 염기성화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다. 성분(C)으로서 염기성화합물은 질소함유 염기성화합물이 예시된다. 질소함유 염기성화합물로서는, 유기아민, 염기성 암모늄염, 염기성 술포늄염 등의, 승화 성능과 레지스트 성능을 악화시키지 않는 것이 예시된다. 이들 질소함유 염기성화합물 중에도, 유기아민이 화상성능이 우수한 점에서 바람직하다. 예컨대 JP-A-63-149640, JP-A-5-249662, JP-A-5-127369, JP-A-5-289322, JP-A-5-249683, JP-A-5-289340, JP-A-5-232706, JP-A-5-257282, JP-A-6-242605, JP-A-6-242606, JP-A-6-266100, JP-A-6-266110, JP-A-6-317902, JP-A-7-120929, JP-A-7-146558, JP-A-7-319163, JP-A-7-508840, JP-A-7-333844, JP-A-7-219217, JP-A-7-92678, JP-A-7-28247, JP-A-8-22120, JP-A-8-110638, JP-A-8-123030, JP-A-9-274312, JP-A-9-166871, JP-A-9-292708, JP-A-9-325496, JP-T-508840, 미국특허 제5,525,453호, 동5,629,134호, 동5,667,938호 등에 기재된 염기성화합물을 사용할 수 있다.

<321> 특히, 질소함유 염기성화합물로서 구조(A)~(E)로 표시되는 것이 바람직하다.



<322>

<323> 여기서, R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 는, 같거나 달라도 좋고, 각각은 수소원자, 탄소수 1~20개의 알킬기, 탄소수 1~20개의 아미노알킬기, 탄소수 1~20개의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20개의 치환 또는 미치환 아릴기를 표시하고; R^{251} 과 R^{252} 은 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; R_{253} , R_{254} , R_{255} 및 R_{256} 은, 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~10개의 알킬기를 표시한다.

<324> 더욱 바람직한 질소함유 염기성화합물로서는, 한분자 중에 다른 화학적환경의 질소원자를 2개 이상을 가지는 질소함유 화합물 및 지방족 3차아민이 예시된다.

<325> 질소함유 염기성화합물의 바람직한 구체예로서는, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센, 1,4-디아지비시클로[2,2,2]옥탄, 4-디메틸아미노페리딘, 1-나프틸아민, 피페리딘류, 헥사메틸렌테트라민, 이미다졸류, 히드록시페리딘류, 페리딘류, 아닐린류, 히드록시알킬아닐린류, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 페리디늄 p-톨루엔술포네이트, 2,4,6-트리메틸페리디늄 p-톨루엔술포네이트, 테트라메틸암모늄 p-톨루엔술포네이트, 테트라부틸암모늄락테이트, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-이소옥틸아민, 트리스(에틸헥실)아민, 트리데실아민 및 트리도데실아민을 들 수 있다. 이들 중에서도, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센, 1,4-디아지비시클로[2,2,2]옥탄, 4-디메틸아미노페리딘, 1-나프틸아민, 피페리딘, 4-히드록시페페리딘, 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시페페리딘, 헥사메틸렌테트라민, 이미다졸류, 히드록시페리딘, 페리딘류, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리스(에틸헥실)아민, 트리도데실아민, N,N-디히드록시에틸아닐린 및 N-히드록시에틸-N-에틸아닐린 등의 유기아민이 특히 바람직하다.

<326> 이들 염기성화합물은, 단독 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다. 염기성화합물의 사용량은, 감광성 조성물의 고형분을 기준으로 하여, 통상, 0.001~10wt%이고, 바람직하게는 0.01~5wt%이다. 0.001wt%미만에서는 상기 염기성화합물의 첨가효과가 얻어지지 않고, 반면에, 10wt%를 초과하면 감도의 저하나 노광부의 현상성이 악화하는 경향이 있다.

<327> 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 (E) 불소함유 계면활성제, 규소함유 계면활성제, 및 불소와 규소를 모두 함유하는 계면활성제 중 적어도 하나를 더 함유하는 것이 바람직하다. 성분(E)의 혼합은, 250nm이하, 특히 220nm이하 파장의 노광광원을 사용할 때 고감도 및 고해상도로 현상결함이 없고 기판에 대한 밀착성이 양호한 레지스트 패턴을 형성하는 데 효과적이다.

<328> 불소 및/또는 규소함유 계면활성제의 구체예로서, 예컨대 JP-A-62-36663, JP-A-61-226746, JP-A-61-226745, JP-A-62-170950, JP-A-63-34540, JP-A-7-230165, JP-A-8-62834, JP-A-9-54432, JP-A-9-5988, 미국특허 제5,405,720호, 동5,360,692호, 동5,529,881호, 동5,296,330호, 동5,436,098호, 동5,576,143호, 동5,294,511호, 동5,824,451호에 기재되어 있는 계면활성제를 들 수 있다. 본 발명에 사용할 수 있는 시판되는 불소함유 및/또는 규소함유 계면활성제로서는, EFTOP시리즈 EF301 및 EF303(신 아키타 카세이사 제품); Florad시리즈 FC430 및 FC431(스미토모 3M사 제품); Megafac시리즈 F171, F173, F176, F189 및 R08(다이니폰 잉크 엔드 케미칼스사 제품); Surflon시리즈 S-382, SC101, 102, 103, 104, 105 및 106(아사히 가라스사 제품); 및 토로이솔 S-366(토로이 케미칼사 제품)을 들 수 있다. 또한, 폴리실록산 수지 KP-341(신-에츠 케미칼사 제품)을 규소함유 계면활성제로서 사용할 수도 있다.

<329> 성분(E)은 용매를 제외한 전체 레지스트 조성물에 기초하여, 통상 0.0001wt%~2wt%가 사용되고, 바람직하게는 0.001wt%~1wt%이다.

<330> 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은, 상기 성분을 소정 유기용제에 용해하여 사용한다. 적당한 유기용제로서는, 예컨대, 에틸렌디클로리드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ-부티롤락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 톨루엔, 에틸아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 메틸피루베이트, 에틸피루베

이트, 프로필피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로푸란 등을 예시 할 수 있다.

<331> 본 발명에 있어서, 유기용제로서는, 단독으로 사용하여도 혼합하여 사용하여도 좋지만, 구조 중에 수산기를 함유하는 용제와, 수산기를 함유하지 않는 용제를 혼합한 혼합용제를 사용하는 것이 바람직하며, 이로써 감광성 조성물의 보존시의 입자발생을 경감할 수 있다.

<332> 수산기를 함유하는 용제로서는, 예컨대, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸락테이트 등을 예시할 수 있다. 이들 중에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 에틸락테이트가 바람직하다.

<333> 수산기를 함유하지 않는 용제로서는, 예컨대, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵타논, γ-부티롤락톤, 시클로헥사논, 부틸아세테이트, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드 등을 예시할 수 있다. 이들 중에서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 2-헵타논, γ-부티롤락톤, 시클로헥사논, 및 부틸아세테이트가 바람직하다. 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트 및 2-헵타논이 특히 바람직하다.

<334> 수산기를 함유하는 용제와 수산기를 함유하지 않는 용제의 혼합비(중량)는, 1/99~99/1, 바람직하게는 10/90~90/10, 더욱 바람직하게는 20/80~60/40이다. 수산기를 함유하지 않는 용제를 50wt% 이상 함유하는 혼합용제가 도포균일성의 점에서 특히 바람직하다.

<335> 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은, 산분해성기를 함유하지 않는, (G) 물에 불용성이고 알칼리현상액에 가용성인 수지를 더 함유할 수 있고, 이로써 감도가 향상한다. 본 발명에 있어서는, 분자량 1,000~20,000정도의 노볼라수지류, 분자량 3,000~50,000정도의 폴리히드록시스테이트 수지를 이와 같은 수지로서 사용할 수 있지만, 이들은 250nm이하의 광에 대해서 흡수가 크기 때문에, 일부 수소첨가하여 사용하거나, 또는 전체 수지량의 30wt% 이하의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

<336> 또한, 알칼리가용성기로서 카르복실기를 함유하는 수지도 사용할 수 있다. 카르복실기를 함유하는 수지는 드라이에칭 내성을 향상시키기 위해 단환 또는 다환의 지환탄화수소 구조를 갖는 메타크릴산에스테르와 (메타)아크릴산의 공중합체 또는 말단에 카르복실기를 갖는 지환탄화수소기의 (메타)아크릴산에스테르의 수지 등을 예시할 수 있다.

<337> 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물에는, 필요에 따라 염료, 가소제, 상기 계면활성제(E), 광증감제, 및 현상용액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물 등을 더 함유시킬 수 있다.

<338> 현상용액에서의 용해성을 촉진시키기 위해 첨가할 수 있는 화합물로서는, 폐놀성 수산기를 2개 이상, 또는 카르복실기를 1개 이상 함유하는 저분자(분자량 1,000이하)화합물이다. 카르복실기를 갖는 경우는 지환족 또는 지방족화합물이 바람직하다.

<339> 현상용액에서의 용해성을 촉진시키는 화합물의 바람직한 첨가량은, 수지(B)에 대하여 2~50wt%이고, 더욱 바람직하게는 5~30wt%이다. 50wt%를 초과한 첨가량에서는, 현상잔사가 악화하고, 또한 현상시에 패턴이 변형한다는 새로운 결점이 발생하여 바람직하지 않다.

<340> 분자량 1000이하의 폐놀화합물은, 예컨대, JP-A-4-122938, JP-A-2-28531, 미국특허 제4,916,210, 유럽특허 제219294호 등에 기재된 방법을 참고로 하여, 당업자에 의해 용이하게 합성할 수 있다.

<341> 카르복실기를 갖는 지환족 또는 지방족화합물의 구체예로서는 콜산, 데옥시콜산, 리토콜산 등의 스테로이드 구조를 갖는 카르복실산 유도체, 아다만탄카르복실산 유도체, 아다만탄디카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 및 시클로헥산디카르복실산 등이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

<342> 성분(E)로서 불소 및/또는 규소함유 계면활성제 이외에, 상기 레지스트 조성물은 비이온성 계면활성제와 같은 다른 계면활성제를 함유할 수 있다. 적당한 비이온성 계면활성제로서는 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르 및 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류; 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀에테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르류; 에틸렌옥시드-프로필렌옥시드 불록 공중합체; 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄모노올레이트, 소르비탄트리올레이트 및 소르비탄트리스테아레이트 등의 소르비탄지방산에스테르류; 폴리옥시에틸렌 소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄트리올레이트 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄트리스테

아레이트 등의 폴리옥시에틸렌 소르비탄지방산에스테르류가 예시된다. 이들 계면활성제는 단독 또는 그들을 조합하여 사용할 수 있다.

<343> 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은, 소정 유기용제, 바람직하게는 상기 혼합용제에 용해하여, 기판 상에 도포되어 있는 코팅 조성물을 조제한다. 상기 코팅 조성물은, 레지스트막을 형성하기 위해, 이산화규소 피복을 가진 실리콘기판과 같은 기판상에 스피너 또는 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 도포되어 있다. 상기 레지스트막은 소정 마스크를 통해 노광된다. 노광하여 베이킹 후, 노광영역을 제거하기 위해 알칼리 현상용액으로 레지스트를 현상한다. 여기서 노광광으로는, 바람직하게는 250nm 이하, 보다 바람직하게는 220nm 이하 광장의 원자외선이다. 적당한 광으로서는, KrF 엑시머레이저광(248nm), ArF 엑시머레이저광(193nm), F₂ 엑시머레이저(157nm), X선, 전자선 등이 예시된다.

<344> 알칼리 현상용액으로서는 알칼리수용액이 예시된다. 알칼리로서는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류; 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1차 아민류; 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2차 아민류; 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3차 아민류; 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류; 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드 등의 제4급 암모늄염; 및 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다. 상기 알칼리성 수용액에 알콜류, 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수 있다.

실시예

<346> 이하 실시예를 참조하여 더욱 상세하게 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

합성예1 : 수지(1)의 합성(축쇄형)

<348> 2-에틸-2-아다만틸메타크릴레이트 및 부티롤락톤메타크릴레이트를 55/45의 몰비로 반응용기에 넣고, 메틸에틸케톤(MEK)과 테트라히드로포uran(THF)의 5/5(중량비) 혼합용제에 용해하여 20wt% 모노머용액 100mℓ를 조제하였다. 중합개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(V-65, 와코푸어케미칼사 제품)를 전체 모노머에 기초하여 2mol% 양을 첨가하였다. 질소분위기하 60℃에서 4시간동안 가열된 MEK 10mℓ에 얻어진 혼합물을 적하하였다. 적하종료후, 반응혼합물을 4시간동안 가열하였다. 반응계에 V-65 1mol%를 첨가하여, 4시간동안 교반하였다. 반응완료후, 반응혼합물을 실온에서 냉각하고, 중류수와 이소프로필알콜의 1/1혼합물 3ℓ에 넣어서 백색분체를 석출하여, 수지(1)를 회수하였다.

<349> C¹³-NMR분석 결과로서, 2-에틸-2-아다만틸메타크릴레이트 대 부티롤락톤메타크릴레이트의 공중합비는 46/54이었다. GPC측정에 의해 구한 수지(1)의 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(Mw)은 10,700이었다.

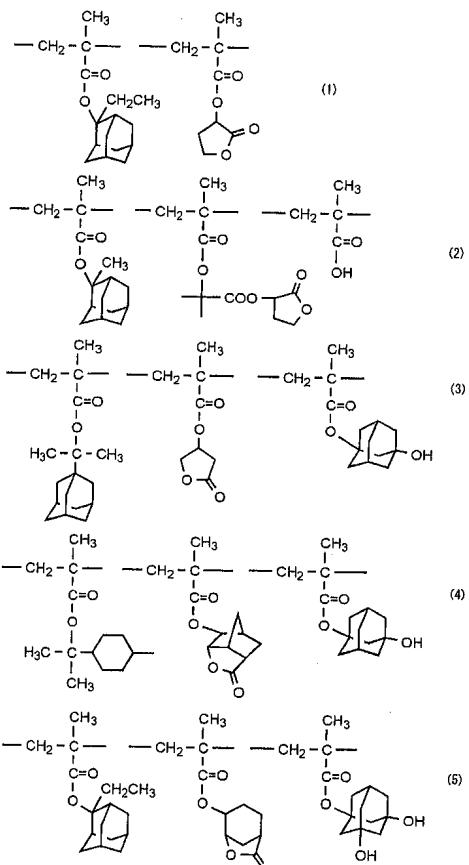
<350> 수지(1)과 동일한 방법으로 수지(2)~(12)를 합성하였다. 하기 표 1에 수지(2)~(12)의 공중합비 및 분자량을 나타내며, 표 1에서 반복단위의 순서는 구조식에서 왼쪽에서 오른쪽으로 반복단위의 순서이다.

표 1

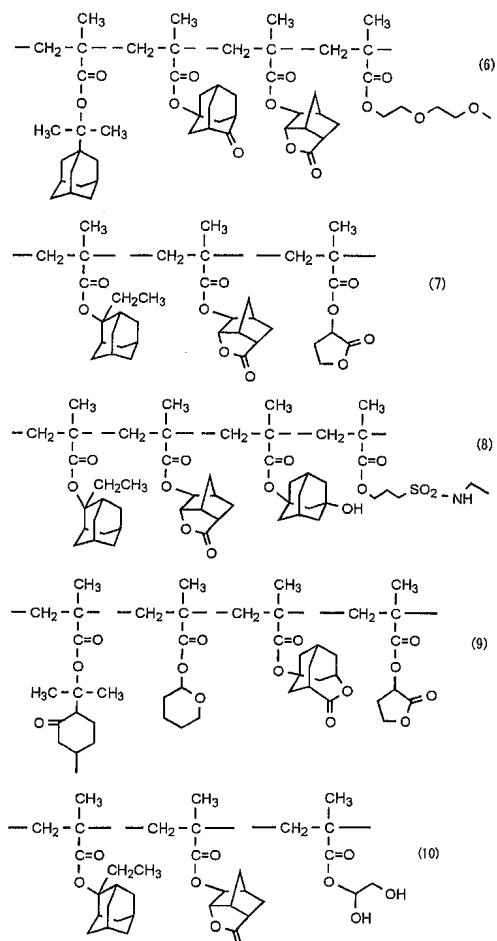
수지	반복단위1(mol%)	반복단위2(mol%)	반복단위3(mol%)	반복단위4(mol%)	Mw
2	53	40	7		13400
3	42	31	27		8300
4	42	30	28		10300
5	39	35	26		8900
6	46	22	30	2	12900
7	38	32	30		11300
8	38	31	29	2	11100
9	35	6	16	43	13200
10	46	42	12		9200
11	38	32	30		11300
12	42	18	38	2	13800

<352>

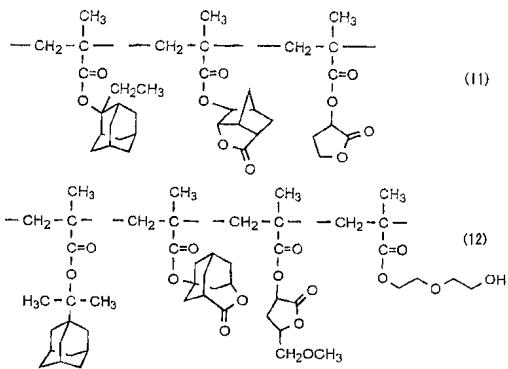
수지(1)~(12)의 구조를 이하에 나타낸다.



<353>



<354>



<355>

합성예2 : 수지(13)의 합성(주쇄형)

<357>

t-부틸노르보르넨카르복실레이트, 부티롤락톤노르보르넨카르복실레이트, 및 무수말레인산(몰비로 40/10/50) 및 THF(혼합물의 고형분:60wt%)를 분리플라스크에 넣고, 혼합물을 질소기류하 60°C에서 가열하였다. 반응온도가 안정해 질 때, 전체 모노머에 기초하여 라디칼개시제 V-601(와코푸어케미칼사 제품) 2mol%를 첨가하여 중합을 개시하였다. 12시간동안 가열하면서 반응을 계속하였다. 얻어진 반응혼합물을 THF로 두배로 희석하고 헥산/이소프로필알콜의 1/1혼합물에 넣었다. 석출된 백색분체를 여과하여 수집하고 건조하여 수지(13)를 얻었다.

<358>

GPC측정에 의해 구한 수지(13)의 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(Mw)은 8300이었다. NMR분석 결과로서, t-부틸노르보르넨카르복실레이트 / 부티롤락톤노르보르넨카르복실레이트 / 무수말레인산의 공중합비는 42/8/50이었다.

<359>

수지(13)와 동일한 방법으로 수지(14)~(17)를 합성하였다. 하기 표 2에 수지(14)~(17)의 공중합비 및 분자량을 나타내며, 표 2에서 반복단위의 순서는 구조식에서 왼쪽에서 오른쪽으로 반복단위의 순서이다.

표 2

수지	반복단위1 ^{*1} (mol%)	반복단위2 ^{*2} (mol%)	반복단위3 ^{*3} (mol%)	Mw
14	35	15	50	8200
15	31	19	50	7900
16	38	12	50	8900
17	40	10	50	9300

<361>

*1: 지환올레핀 단위

<362>

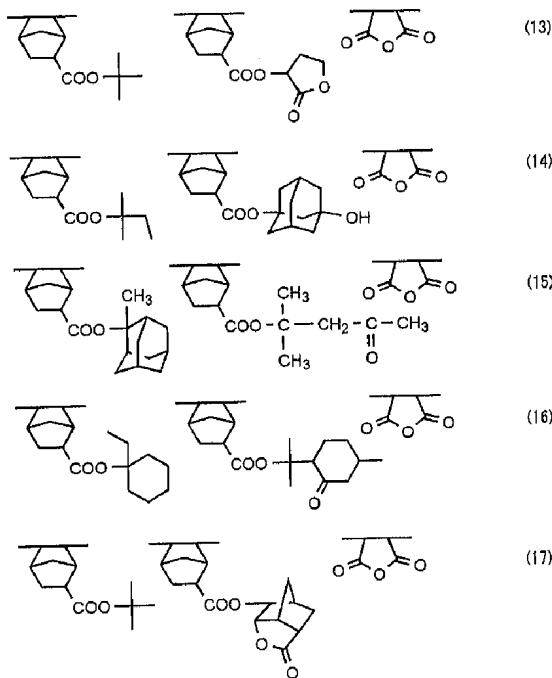
*2: 지환올레핀 단위

<363>

*3: 무수말레인산 단위

<364>

수지(13)~(17)의 구조를 이하에 나타낸다.



<365>

<366>

합성예3 : 수지(18)의 합성(하이브리드형)

<367>

노르보르넨, 무수말레인산, t-부틸아크릴레이트, 및 2-메틸시클로헥실-2-프로필 아크릴레이트를 35/35/20/10의 몰비로 반응용기에 넣고, THF에 용해하여 60%의 모노머용액을 조제하였다. 이 용액을 질소기류하 65°C에서 가열하였다. 반응온도가 안정해질 때에, 전체 모노머에 기초하여 라디칼개시제 V-601(와코푸어케미칼사 제품) 1mol%를 첨가하여 중합을 개시하였다. 8시간동안 가열한 후, 반응혼합물을 THF로 2배 희석하고, 반응혼합물의 5배 용량의 헥산에 넣었다. 석출된 백색분체를 여과하여 수집하고, MEK에 용해하고, 5배 용량의 헥산/t-부틸메틸에테르의 1/1혼합물에 재침전시켰다. 석출된 백색분체를 여과하여 수집하고 건조하여 수지(18)를 얻었다.

<368>

NMR분석 결과로서, 노르보르넨/무수말레인산/t부틸아크릴레이트/2-메틸시클로헥실-2-프로필아크릴레이트의 공중합비는 몰비로 32/39/19/10이었다. GPC측정에 의해 구한 수지(18)의 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(M_w)은 12100이었다.

<369>

수지(18)와 동일한 방법으로 수지(19)~(24)를 합성하였다. 하기 표 3에 수지(19)~(24)의 공중합비 및 분자량을 나타낸다.

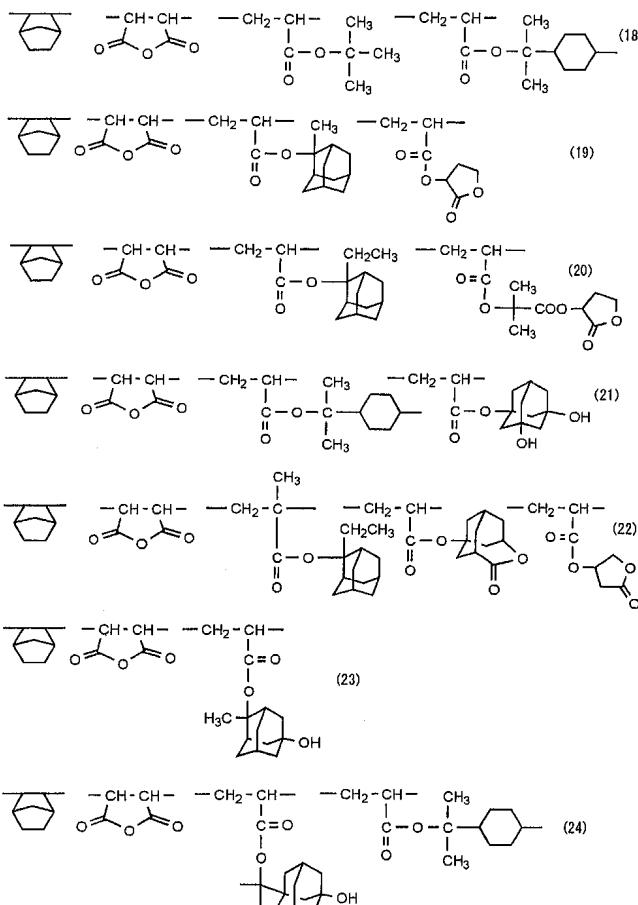
표 3

<370>

수지	노르보르넨 단위 (mol%)	산무수물 단위 (mol%)	(메타)아크릴레이트 단위(mol%)	M_w
19	16	21	36/27	13900
20	15	22	34/29	12300
21	18	24	32/26	13000
22	15	20	29/10/26	13100
23	20	22	58	14700
24	23	28	35/14	13300

<371>

수지(18)~(24)의 구조를 이하에 나타낸다.



<372>

<373>

합성예4 : 수지(25)의 합성(하이브리드형)

<374>

t-부틸노르보르넨카르복실레이트, 무수말레인산, 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트 및 노르보르넨락톤 아크릴레이트를 20/20/35/25의 몰비로 반응용기에 넣고, MEK와 THF의 1/1(중량비) 혼합용제에 용해하여 60%의 모노머용액을 조제하였다. 이 용액을 질소기류하 65°C에서 가열하였다. 반응온도가 안정해질 때, 전체 모노머에 기초하여 라디칼개시제 V-601(와코푸어케미칼사 제품) 3mol%를 첨가하여 중합을 개시하였다. 12시간 가열한 후, 반응 혼합물을 5배 용량의 헥산에 넣었다. 석출된 백색분체를 재차 MEK/THF의 1/1(중량비) 혼합용제에 용해하고, 5배 용량의 헥산과 t-부틸메틸에테르의 1/1혼합물에 재침전시켰다. 석출된 백색분체를 여과하여 수집하였다. 이러한 정제작업을 반복하고, 수집된 석출물을 건조하여 수지(25)를 얻었다.

<375>

NMR분석 결과로서, 노르보르넨/무수말레인산/2-메틸-2-아다만틸아크릴레이트 /노르보르넨락톤 아크릴레이트의 공중합비는 몰비로 18/23/34/25이었다. GPC측정(RI분석)에 의해 구한 수지(25)의 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(Mw)은 11600이었다.

<376>

수지(25)와 동일한 방법으로 수지(26)~(31)를 합성하였다. 하기 표 4에 수지(25)~(31)의 공중합비 및 분자량을 나타낸다.

표 4

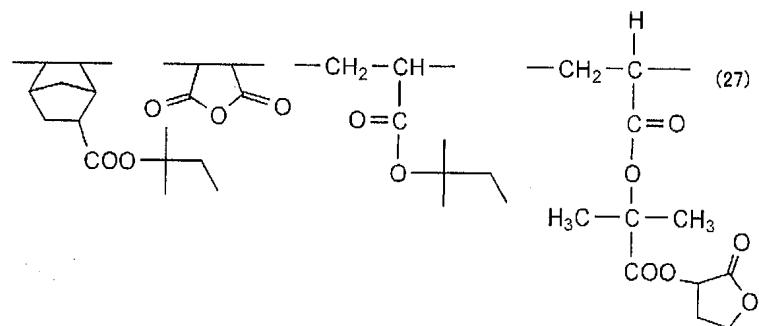
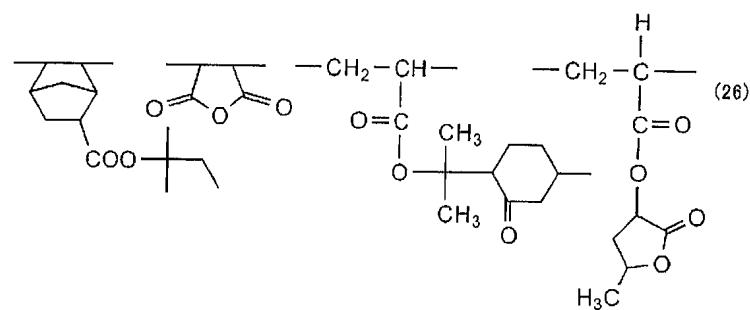
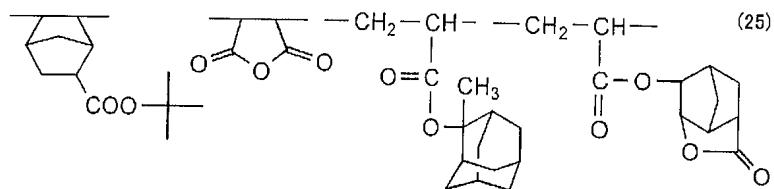
<377>

수지	노르보르넨 단위 (mol%)	산무수물 단위 (mol%)	(메타)아크릴레이트 단위(mol%)	Mw
26	24	29	31/16	12300
27	31	35	21/13	9200
28	30/6	42	22	7700
29	38	42	15/5	9300
30	19	24	40/17	9500

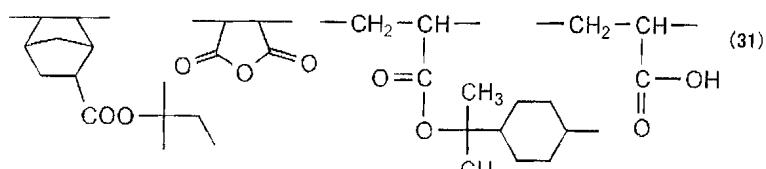
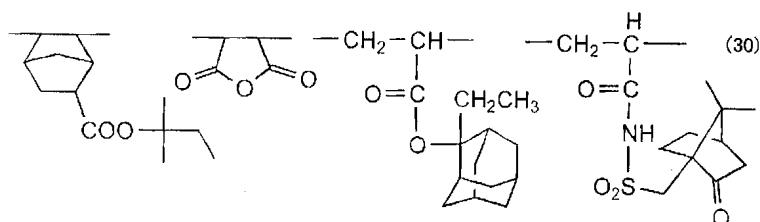
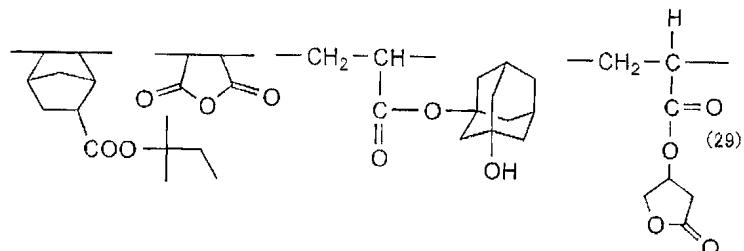
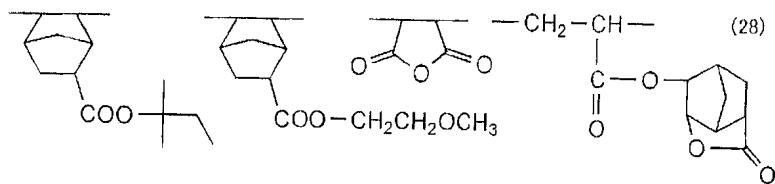
31	29	32	34/5	10400
----	----	----	------	-------

<378>

수지(25)~(31)의 구조를 이하에 나타낸다.



<379>



<380>

합성예5 : 수지(F1)의 합성

<382>

1ℓ 오토클레이브 내에 노르보르넨 9.4g(0.10mol), t-부틸노르보르넨-2-카르복실레이트 19.4g(0.10mol)의 1,1,2-트리클로로트리플루오로에틸렌 150ml용액을 넣고, 상기 오토클레이브를 질소분위기하 200psi로 가압하였다. 상기 혼합물에 테트라플루오로에틸렌 20g(0.20mol)을 첨가하고, 교반하면서 혼합물을 50℃에서 가열하였다. 상기 반응혼합물에 디(4-t-부틸시클로헥실)페옥시디카르복실레이트 1.2g의 1,1,2-트리클로로트리플루오로에틸렌 15ml 용액을 20분에 걸쳐서 첨가하고, 또한 20시간동안 계속 교반하였다. 반응종료후, 반응혼합물을 메탄을 2ℓ에 강력하게 교반하면서 첨가하였다. 석출된 백색 수지를 여과하여 수집하고 진공하에 건조하여 수지(F1) 23.5g을 얻었다.

<383>

GPC분석에 의해, 수지(F1)의 중량평균분자량(Mw)은 6,200이었다. C¹³-NMR측정에 의해, 수지(F1)의 조성을 조사한 바, 몰비로 구조예 (F-1)/노보르넨/ (B-16)=45/30/25이었다.

<384>

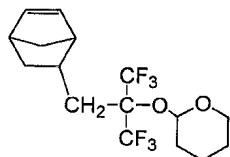
합성예6 : 수지(F2)의 합성

<385>

하기 단량체(a) 14.3g(0.04mol), 무수말레인산 3.9g(0.04mol), t-부틸아크릴레이트 2.6g(0.02mol)을 MEK 100ml에 용해하여, 상기 용액을 질소기류하 70℃에서 가열하였다. 혼합물에 중합개시제V-601(와코푸어케미칼사 제품) 0.2g을 첨가하고, 3시간동안 교반하였다. V-601 0.2g을 더 첨가하고, 4시간동안 계속 교반하였다. 반응혼합물을 메틸t-부틸에테르 1ℓ에 강력하게 교반하면서 첨가하여 백색 수지를 석출하였다. 석출된 백색 수지를 여과하여 수집하고 진공하에 건조하여 수지(F2) 12.1g을 얻었다.

<386>

GPC분석에 의해, 수지(F2)의 중량평균분자량(Mw)은 8,900이었다. 또한 C¹³-NMR측정에 의해, 수지(F2)의 조성을 조사한 바, 몰비로 구조예 (F-21)/무수말레인산/(B-4)=39/38/23이었다.

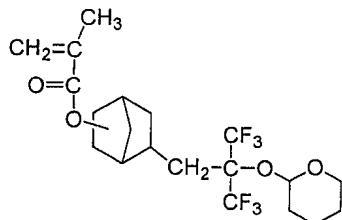


<387> 단량체(a):

<388> 합성예7 : 수지(F3)의 합성

하기 단량체(b) 6.7g(0.015mol), 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 1.4g(0.006mol), 및 메발로닉락톤메타크릴레이트 1.8g(0.009mol)을 1-메톡시-2-프로판을 30m1에 용해하였다. 상기 용액에 중합개시제 V-65(와코푸어케미칼사 제품) 0.1g, 단량체(b) 15.6g(0.035mol), 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 3.3g(0.014mol), 및 메발로닉락톤메타크릴레이트 4.2g(0.021mol)의 1-메톡시-2-프로판을 70m1용액을 질소기류하 70°C에서 2시간동안 교반하면서 적하하였다. 적하후, 혼합물을 개시제 0.1g을 더 첨가하고, 2시간동안 교반하였다. 반응온도를 90°C로 승온하여 1시간동안 계속 교반하였다. 반응혼합물을 방냉후, 이온교환수/메탄올의 1/1혼합물 1ℓ에 강력하게 교반하면서 첨가하여 백색 수지를 석출하였다. 얻어진 수지를 여과하여 수집하고 감압하에 건조하여 수지(F3) 15.8g을 얻었다.

<390> GPC분석에 의해, 수지(F3)의 중량평균분자량(M_w)은 10,200이었다. C^{13} -NMR측정에 의해, 수지(F3)의 조성을 조사한 바, 몰비로 구조예 (F-30)/(B-7)/(B-11)=48/21/31이었다.



<391> 모노머(b):

<392> 하기 표 5에 나타낸 수지(F4)~(F12)는 합성예5~7에서와 동일한 방법으로 합성하였다.

표 5

수지	조성(반복단위와 몰비)	M_w
F4	(F-1)/(B-20)/(B-23)=45/25/30	5,800
F5	(F-1)/(F-21)/(B-16)=48/33/19	4,500
F6	(F-22)/무수말레인산/(B-8)=42/39/19	8,700
F7	(F-30)/(F-48)/(B-2)=42/17/41	12,600
F8	(F-50)/(B-7)/(B-11)=31/25/34	9,200
F9	(F-55)/무수말레인산/(B-4)=40/37/23	7,400
F10	(F-16)/무수말레인산/(B-8)=43/34/23	6,300
F11	(F-26)/무수말레인산/(B-12)=40/33/27	8,900
F12	(F-31)/(F-42)/(B-8)=44/18/38	11,600

<394> 합성예8 : 수지(F13)의 합성

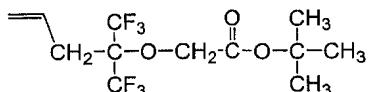
1ℓ 오토클레이브 내에 노르보르넨 9.4g(0.10mol), 단량체(a)(합성예6 참조) 35.8g(0.10mol)의 1,1,2-트리클로로트리플루오로에틸렌 150m1용액을 넣고, 상기 오토클레이브를 질소분위기하 200psi로 가압하였다. 상기 혼합물을 테트라플루오로에틸렌 20g(0.20mol)을 첨가하고, 혼합물을 교반하면서 50°C에서 가열하였다. 이 반응혼합물에 디(4-t-부틸시클로헥실)페옥시카르복실레이트 1.2g의 1,1,2-트리클로로트리플루오로에틸렌 15m1용액을 20분에 걸쳐서 첨가하고, 20시간동안 교반하였다. 반응종료후, 반응혼합물을 메탄올 2ℓ 중에 강력하게 교반하면서 첨가하였다. 석출된 백색 수지를 여과하여 수집하고 진공하에 건조하여 수지(F13) 37.4g을 얻었다.

<396> GPC분석에 의해, 수지(F13)의 중량평균분자량(M_w)은 8,800이었다. C^{13} -NMR측정에 의해, 수지(F13)의 조성을 조사한 바, 몰비로 구조예 (F-1)/(F-21)/노르보르넨=48/30/22이었다.

합성 예9 : 수지(F14)의 합성

단량체(a) 대신에, 하기 단량체(c) 32.2g(0.04mol)을 사용하는 것을 제외하고, 합성예8과 동일한 방식으로 하여 수지(F14) 34.1g을 얻었다.

GPC분석에 의해, 수지(F14)의 중량평균분자량(M_w)은 7,400이었다. C^{13} -NMR측정에 의해, 수지(F14)의 조성을 조사한 바, 몰비로 구조예 (F-1)/(F-15)/노르보르넨=49/25/26이었다.



모노머(c):

표 6에 나타낸 수지(F15)~(F22)는 합성예8 및 9와 동일한 방식으로 합성하였다.

丑 6

수지	조성(반복단위와 몰비)	Mw
F15	(F-1)/(F-16)/노르보르넨=45/26/29	8,700
F16	(F-1)/(F-20)/(B-4)=48/30/22	9,300
F17	(F-2)/(F-22)/(B-4)=42/39/19	7,900
F18	(F-7)/(F-20)/노르보르넨=35/33/32	6,400
F19	(F-12)/(F-21)/노르보르넨=23/38/39	5,800
F20	(F-1)/(F-25)/(B-4)=48/23/29	7,200
F21	(F-1)/(F-16)/(B-16)=34/26/40	9,500
F22	(F-1)/(F-15)/(B-16)/노르보르넨=38/21/21/20	10,900

합성예10 : 수지(F23)의 합성

단량체(a)(합성예6 참조) 14.3g(0.04mol), 무수말레인산 3.9g(0.04mol), 및 퍼플루오로옥틸에틸노르보르넨-2-카르복실레이트 11.7g(0.02mol)을 MEK 100m1에 용해하여, 상기 용액을 질소기류하 70°C에서 가열하였다. 상기 혼합물에 중합개시제 V-601(와코푸어케미칼사 제품) 0.2g을 첨가하고, 3시간동안 교반하였다. 상기 혼합물에 V-601 0.2g을 더 첨가하고, 4시간동안 계속 교반하였다. 반응혼합물을 메틸t-부틸에테르 1ℓ에 강력하게 교반하면서 첨가하여 백색의 수지를 석출하였다. 석출된 수지를 여과하여 수집하고 진공하에 건조하여 수지(F23) 16.2g을 얻었다.

GPC분석에 의해, 수지(F23)의 중량평균분자량(M_w)은 8,700이었다. C^{13} -NMR측정에 의해, 수지(F23)의 조성을 조사한 바, 몰비로 구조예 (F-21)/(F-55)/무수말레인산=42/18/40이었다.

합성예11 : 수지(F24)의 합성

단량체(b)(합성예7 참조) 6.7g(0.015mol), 페플루오로옥틸에틸 메타크릴레이트 2.7g(0.005mol), 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 1.2g(0.005mol), 및 메발로닉락톤메타크릴레이트 1.0g(0.005mol)을 1-메톡시-2-프로판을 30ml에 용해하였다. 상기 모노머용액에 중합개시제 V-65(와코푸어 케미칼사 제품) 0.1g, 단량체(b) 15.6g(0.035mol), 페플루오로옥틸에틸 메타크릴레이트 6.4g(0.012mol), 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 2.8g(0.012mol), 및 메발로닉락톤메타크릴레이트 2.4g(0.012mol)의 1-메톡시-2-프로판을 70ml 용액을 질소기류 하 70°C에서 2시간에 걸쳐서 교반하면서 적하하였다. 적하후, 혼합물에 개시제 0.1g을 더 첨가하고, 2시간동안 교반하였다. 반응온도를 90°C로 승온시키고, 1시간동안 계속 교반하였다. 반응혼합물을 방냉후, 이온교환수와 메탄올의 1/1혼합물 1ℓ에 강력하게 교반하면서 첨가하여 백색 수지를 석출하였다. 얻어진 수지를 여과하여 수집하고 감압하에 건조하여 수지(F24) 21.5g을 얻었다.

GPC분석에 의해, 수지(F24)의 중량평균분자량(M_w)은 10,500이었다. ^{13}C -NMR측정에 의해, 수지(F24)의 조성을 조사한 바, 몰비로 구조예 (F-30)/(F-48)/(B-7)/(B-11)=48/15/18/19이었다.

하기 표 7에 나타낸 수지(F25)~(F32)는 합성예10 및 11과 동일한 방법으로 합성하였다.

표 7

수지	조성(반복단위와 몰비)	Mw
F25	(F-15)/(F-58)/무수말레인산=30/24/46	9,700
F26	(F-16)/(F-55)/(B-4)/무수말레인산=26/14/22/38	10,600
F27	(F-21)/(F-60)/(B-4)/무수말레인산=28/14/21/37	8,500
F28	(F-21)/(F-64)/무수말레인산=37/23/40	9,400
F29	(F-25)/(F-55)/(B-4)/무수말레인산=21/18/25/36	7,800
F30	(F-30)/(F-50)/(B-2)/(B-12)=45/16/15/24	10,400
F31	(F-30)/(F-53)/(B-8)/(B-11)=40/18/25/17	9,700
F32	(F-30)/(F-54)/(B-7)/(B-13)=38/15/31/16	9,900

<411> 합성예12 : 수지(F33)의 합성

<412> 4-[비스(트리플루오로메틸)-히드록시메틸]스티렌 13.5g(0.05mol)과 메타크릴로니트릴 3.4g(0.05mol)을 N,N-디메틸아세트아미드 100ml에 용해하고, 상기 용액을 질소기류하 70°C에서 가열하였다. 상기 용액에 중합개시제 V-65(와코푸어 케미칼사 제품) 0.1g을 첨가하고, 3시간동안 교반하였다. 또한 V-65 0.1g을 더 첨가하고, 4시간동안 교반하였다. 상기 반응혼합물을 메탄올/메틸t-부틸에테르 1ℓ에 강력하게 교반하면서 첨가하여 백색 수지를 석출하였다. 석출된 수지를 여과하여 수집하고 진공하에서 건조하였다. 상기 수지를 THF 100ml에 용해하고, 에틸비닐에테르 2.9g(0.04mol)을 첨가하고, p-톨루엔솔폰산을 촉매량 더 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 8시간동안 교반후, 반응혼합물에 트리에틸아민을 p-톨루엔솔폰산 촉매의 2배량 첨가하고 반응을 정지시켰다. 상기 반응혼합물을 초순수 3ℓ에 강력하게 교반하면서 첨가하였다. 석출된 수지를 여과하여 수집하고 건조하여 수지(F33) 14.1g을 얻었다.

<413> GPC분석에 의해, 수지(F33)의 중량평균분자량(Mw)은 10,900이었다. C¹³-NMR측정에 의해, 수지(F33)의 조성을 조사한 바, 몰비로 구조예 (F-39)/(F-42)/(C-10=16/36/48이었다.

<414> 하기 표 8에 나타내는 수지(F34)~(F40)는 합성예12와 동일한 방법으로 합성하였다.

표 8

수지	조성(반복단위와 몰비)	Mw
F34	(F-39)/(F-41)/(C-10)=14/38/48	11,100
F35	(F-44)/(C-10)=53/47	9,800
F36	(F-42)/(C-12)=55/45	10,700
F37	(F-39)/(F-43)/(C-10)=13/39/48	12,600
F38	(F-1)/(F-21)/(C-5)=40/35/25	6,800
F39	(F-19)/무수말레인산/(C-8)=35/33/32	8,300
F40	(F-1)/(B-4)/(C-8)=43/34/23	7,400

<416> 합성예13 : 수지(F42)의 합성

<417> 환류관 및 질소도입관을 구비한 100ml의 삼구 플라스크 속에, 4-(2-히드록시헥산플루오로이소프로필)스티렌(센트랄그라스사 제품) 및 4-(1-메톡시에톡시)스티렌(토쇼사 제품)을 각각 50/50의 몰비로 넣고, THF를 첨가하여 30wt% 모노머용액 30g을 조제하였다. 상기 용액을 질소기류하 65°C에서 교반하면서 가열하였다. 중합개시제 V-65(와코푸어 케미칼사 제품)를 모노머 전체량에 기초하여 5.0mol% 첨가하고, 상기 모노머를 질소기류하 8시간동안 교반하면서 중합하였다. 얻어진 반응혼합물에 헥산 200ml를 첨가하고, 석출된 수지를 수집하여 수지(F42)를 얻었다. 수지(F42)의 공중합비는 C¹³-NMR에 의해 49/51이었다.

<418> GPC분석(THF로)에 의해, 수지(F42)의 폴리스티렌 환산 중량평균분자량(Mw)은 10,200이며, 분자량 분산도는 2.20이며, 1000이하의 Mw를 갖는 저분자 성분의 비율은 15wt%이었다.

<419> 하기 표 9에 나타낸 수지(F41)~(F50)는 합성예13과 동일한 방법으로 합성하였다.

표 9

수지	조성(반복단위와 몰비)	MW
F41	(IIa-1)/(A-1)=48/52	8,900
F42	(IIa-1)/(A-2)=49/51	10,200
F43	(IIa-1)/(A-3')=53/47	5,800
F44	(IIa-1)/(A-10)=61/39	9,200
F45	(IIa-1)/(A-19)=64/36	8,500
F46	(IIa-1)/(A-34)=60/40	8,600
F47	(IIa-1)/(A-35)=51/49	8,800
F48	(IIa-1)/(A-36)=50/50	8,400
F49	(IIa-1)/(A-19)=64/36	10,100
F50	(IIa-3)/(A-20)=61/39	9,200

<421>

합성예14 : 수지(k-1)의 합성

<422>

플라스크 속에서, 폴리-p-히드록시스티렌(VP15000, 니폰소다사 제품)을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(이하, PGMEA) 400g에 용해하고, 상기 용액을 감압하 증류하여 물과 PGMEA를 공비(共沸)제거하였다. 물 함유율이 충분히 낮게 된 것을 확인한 후, 에틸비닐에테르25.0g과 p-톨루엔솔폰산0.02g을 첨가하고, 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응혼합물에 트리에틸아민 0.03g을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 액액분리(liquid-liquid separation)를 위해 물(400ml)과 에틸아세테이트(800ml)를 첨가하였다. 유기층을 물로 세정하고 감압하에 증류하여 에틸아세테이트, 물, 공비분의 PGMEA를 제거하여, 30% PGMEA용액의 형태로 수지(k-1)(구조는 앞서 나타내었음)를 얻었다.

<423>

합성예14와 동일한 방법으로, 수지(k-2)~(k-15)를 합성하였다(구조는 앞서 나타내었음). 하기 표 10에 상기 수지(k-1)~(k-15)의 조성 및 분자량을 나타내며, 표 10에서 반복단위의 순서는 구조식에서 왼쪽에서 오른쪽으로 반복단위의 순서이다.

표 10

수지	MW	조성
k-1	17,000	40/60
k-2	17,000	27/73
k-3	17,000	23/77
k-4	17,000	35/65
k-5	17,000	20/80
k-6	17,000	35/55/10
k-7	17,000	27/63/10
k-8	17,000	18/72/10
k-9	17,000	30/60/10
k-10	17,000	20/75/ 5
k-11	12,000	70/30
k-12	13,000	10/60/30
k-13	14,000	15/60/25
k-14	17,000	35/65
k-15	17,000	30/10/60

<425>

실시예1~49 및 비교예1~10

<426>

수지(B) 1.03g, 소정량의 광산발생제(A), 유기염기성화합물(C) 1.65mg, 및 전체조성물에 기초하여 100ppm의 계면활성제를 하기 표 11a, 11b 및 12에 나타낸 바와 같이 배합하고, 11wt% 용액이 되도록 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트와 프로필렌글리콜모노메틸에틸에테르의 7/3(중량비) 혼합용제에 용해하였다. 상기 용액을 0.1μm의 마이크로필터로 여과하여, 포지티브 레지스트 조성물을 조제하였다.

표 11a

실시예	수지 (B)	광산발생제 (A) (mg)	화합물 (D)	염기성 화합물 (C)	계면 활성제
1	1	z34 (16)	D-1	C-1	W-1
2	2	z34/z31 (16/32)	D-2	C-2	W-2
3	3	z33 (16)	D-3	C-3	W-3
4	4	z33 (20)	D-4	C-4	W-4
5	5	z34 (16)	D-5	C-5	W-1
6	6	z33/z40 (16/32)	D-6	C-6	W-2
7	7	z14 (20)	D-7	C-7	W-3
8	8	z33/z31 (16/32)	D-1	C-8	W-4
9	9	z33/z31 (16/32)	D-2	C-9	W-1
10	10	z33/z31 (16/32)	D-3	C-2	W-2
11	11	z33/z31 (16/32)	D-4	C-3	W-3
12	12	z33/z31 (16/32)	D-5	C-4	W-4
13	13	z33/z31 (16/32)	D-6	C-10	W-1
14	14	z33/z31 (16/32)	D-7	C-6	W-1
15	15	z33/z31 (16/32)	D-1	C-7	W-2
16	16	z33/z31 (16/32)	D-2	C-8	W-3
17	17	z13 (16)	D-3	C-1	W-4
18	18	z13 (16)	D-4	C-2	W-1
19	19	z13 (16)	D-5	C-3	W-2
20	20	z13 (16)	D-6	C-4	W-3
21	21	z13/z19 (20/40)	D-7	C-5	W-4
22	22	z13/z29 (16/32)	D-1	C-6	W-1
23	23	z3 (16)	D-2	C-7	W-2
24	24	z13 (16)	D-3	C-9	W-1
25	25	z5 (16)	D-4	C-1	W-2

표 11b

실시예	수지 (B)	광산발생제 (A) (mg)	화합물 (D)	염기성 화합물 (C)	계면 활성제
26	26	z5 (16)	D-5	C-2	W-3
27	27	z5/z22 (16/32)	D-6	C-3	W-4
28	28	z33/z26 (16/32)	D-7	C-4	W-1
29	29	z33/z27 (16/32)	D-1	C-5	W-2
30	30	z13/z27 (16/48)	D-2	C-10	W-3
31	31	z33/z31 (16/32)	D-3	C-7	W-4
32	1-1	PAG2-1 (24)	D-1	C-8	W-1
33	k-2	PAG2-3 (24)	D-2	C-1	W-2
34	1-3	PAG2-4 (24)	D-3	C-2	W-3
35	k-4	PAG2-26 (24)	D-4	C-3	W-4
36	k-5	PAG2-29 (24)	D-5	C-4	W-1
37	k-8	PAG2-3/PAG2-24 (24/12)	D-6	C-7	W-2
38	k-9	PAG2-4/PAG5-3 (24/24)	D-7	C-8	W-3
39	k-10	PAG2-18/PAG5-3 (24/24)	D-1	C-1	W-4
40	k-11	PAG2-21/PAG6A-1 (24/24)	D-2	C-2	W-1
41	k-12	PAG2-23/PAG6A-23 (24/12)	D-3	C-3	W-2
42	k-13	PAG2-1/PAG6A-10 (24/24)	D-4	C-4	W-3
43	F1	z34/z31 (16/32)	D-1	C-6	W-1
44	F27	z33 (20)	D-2	C-4	W-2
45	F42	z33/z31 (16/32)	D-3	C-7	W-3
46	F50	z13 (16)	D-4	C-1	W-4
47	F25	z13/z19 (20/40)	D-5	C-3	W-2
48	F33	PAG2-1/PAG2-30 (24/12)	D-6	C-2	W-3
49	F18	PAG2-1 (24)	D-7	C-9	W-1

<428>

표 12

비교예	수지 (B)	광산발생제 (A) (mg)	화합물 (D)	염기성 화합물 (C)	계면 활성제
1	10	z33/z31 (16/32)	-	C-2	W-2
2	11	z33/z31 (16/32)	-	C-3	W-3
3	12	z33/z31 (16/32)	-	C-4	W-4
4	13	z33/z31 (16/32)	-	C-5	W-1
5	k-1	PAG2-1 (24)	-	C-8	W-1
6	k-8	PAG2-3/PAG2-24 (24/6)	-	C-7	W-2
7	k-12	PAG2-23/PAG6A-23 (24/12)	-	C-3	W-2
8	F1	z34/z31 (16/32)	-	C-7	W-3
9	F27	z33 (20)	-	C-1	W-4
10	F42	PAG2-1 (24)	-	C-3	W-2

<429>

<430> 성분(D)와 (C), 및 실시예와 비교예에서 사용되는 계면활성제를 이하에 나타낸다.

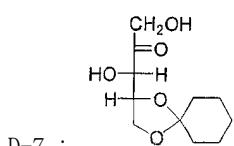
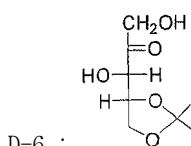
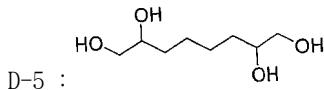
<431> 성분(D):

<432> D-1 : 스레이틀

<433> D-2 : 소르비톨

<434> D-3 : 만니톨

<435> D-4 : 테옥시리불로오스



<439> 성분(C)(염기성화합물):

<440> C-1 : 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨

<441> C-2 : 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센

<442> C-3 : 4-디메틸아미노피리딘

<443> C-4 : 트리페닐이미다졸

<444> C-5 : 디이소프로필아닐린

<445> C-6 : 트리부틸아민

<446> C-7 : 트리옥틸아민

<447> C-8 : 트리도데실아민

<448> C-9 : N,N-비스(히드록시에틸)아닐린

<449> C-10 : 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘을 표시한다.

<450> 계면활성제:

<451> W-1: Megafac F176(다이니폰 잉크 주식회사 제품인 불소함유 계면활성제)

<452> W-2: Megafac R08(다이니폰 잉크 주식회사 제품인 불소 및 규소함유 계면활성제)

<453> W-3: 폴리실록산 KP-341(신에츠 가가코고교 주식회사 제품인 규소함유 계면활성제)

<454> W-4: 토로이솔 S-366(토로이 케미칼 주식회사 제품)

<455> 반사방지막 ARC-25(브러워사이언스사 제품)를 스픬코터를 이용하여 규소웨이퍼에 30nm도포하고 건조하였다. 상기 반사방지막에 상기 조제된 포지티브 레지스트 조성물을 도포하고, 115°C에서 90초간 건조하여 0.4μm레지스트 막을 형성하였다.

<456> 웨이퍼상의 레지스트막을 ArF액시머레이저광(193nm)(실시예1~31과 비교예1~4), KrF액시머레이저광(248nm)(실시예32~39와 비교예5,6), 전자선(실시예40~42와 비교예7), 또는 F2액시머레이저광(157nm)(실시예43~49와 비교예8~10)에 노광하였다. 노광후 115°C에서 90초간 가열처리를 행한 후, 상기 레지스트막을 2.38% 테트라메틸암모늄히드록시드 혼상용액으로 혼상하고, 증류수로 헹구고, 건조하여 레지스트패턴을 형성하였다. 레지스트패턴 프로파일에 대하여 이하와 같이 LER 및 패턴붕괴를 평가하였다. 평가결과를 표 13에 나타낸다.

<457> 1) LER

<458> 측장주사형전자현미경(CD-SEM)을 사용하였다. 고립패턴(선폭:0.15 μ m)의 불규칙성을 모니터영역내 1곳 이상에서 측정하였다. 위치 변이(3 σ)를 LER의 지표로 하였다. 3 σ 값이 작을수록 LER이 작아지는 것을 의미한다.

<459> 2) 패턴붕괴

<460> 패턴프로파일을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 패턴붕괴가 나타나지 않는 것 또는 거의 나타나지 않는 것을 "양호"라 표시하고, 패턴붕괴가 나타나는 것을 "불량"이라고 표시하였다.

표 13

실시예	LER (nm)	패턴붕괴	실시예	LER (nm)	패턴붕괴
1	4.2	양호	31	3.9	양호
2	3.9	양호	32	4.2	양호
3	4.1	양호	33	4.5	양호
4	3.8	양호	34	4.2	양호
5	7.1	양호	35	4.4	양호
6	4.3	양호	36	7.1	양호
7	4.8	양호	37	4.1	양호
8	4.2	양호	38	4.3	양호
9	3.9	양호	39	4.2	양호
10	4.2	양호	40	4.4	양호
11	4.4	양호	41	4.1	양호
12	7.2	양호	42	4.2	양호
13	3.9	양호	43	6.1	양호
14	4.2	양호	44	5.9	양호
15	4.2	양호	45	6.3	양호
16	4.4	양호	46	6.2	양호
17	4.1	양호	47	8.2	양호
18	4.2	양호	48	5.9	양호
19	7.1	양호	49	6.0	양호
20	3.9	양호	비교예		
21	3.9	양호	1	13.5	불량
22	4.2	양호	2	14.1	불량
23	4.3	양호	3	13.9	불량
24	4.1	양호	4	14.2	불량
25	4.3	양호	5	13.8	불량
26	7.1	양호	6	14.2	불량
27	4.2	양호	7	14.1	불량
28	4.2	양호	8	15.2	불량
29	4.4	양호	9	14.9	불량
30	4.5	양호	10	15.3	불량

<461>

<462> 표 13의 결과로부터 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 LER 및 패턴붕괴가 감소된 레지스트 프로파일을 제공하는데 우수하다는 것이 판명되었다.

<463> 본 발명은 LER 및 패턴붕괴가 감소된 레지스트 패턴을 형성하는 포지티브 레지스트 조성물을 제공한다.

<464> 본 출원은 2002년 3월 18일에 출원된 일본특허출원JP2002-74565호에 기초한 것이며, 그 전반적인 내용이 본 명세서에 포함되어 있다.

발명의 효과

<465> 본 발명은 LER 및 패턴붕괴가 감소된 레지스트 패턴을 형성하는 포지티브 레지스트 조성물을 제공한다.