



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월25일
(11) 등록번호 10-0978026
(24) 등록일자 2010년08월19일

(51) Int. Cl.

G03F 7/039 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0024905

(22) 출원일자 2003년04월19일

심사청구일자 2008년04월07일

(65) 공개번호 10-2004-0002498

(43) 공개일자 2004년01월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00117801 2002년04월19일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP12231194 A*

JP13328964 A*

JP13350264 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지필름 가부시기가이샤

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

사사키도모야

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000, 후지샤신틸름가부시기가이샤나이

미즈타니가즈요시

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000, 후지샤신틸름가부시기가이샤나이

간나신이치

일본국시즈오카켄하이바라군요시다쵸카와시리4000, 후지샤신틸름가부시기가이샤나이

(74) 대리인

하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 권도훈

(54) 포지티브 레지스트 조성물

(57) 요약

(A1)특정한 일반식으로 표시되는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가하는 수지를 함유하는 포지티브 레지스트 조성물.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

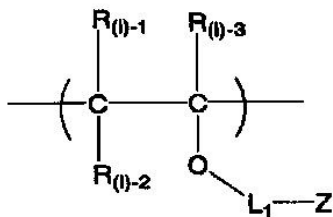
청구항 5

삭제

청구항 6

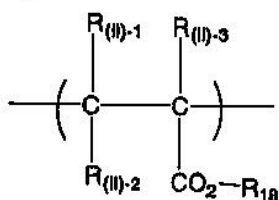
하기 일반식(I)으로 표시되는 반복단위를 함유하고, 또한 하기 일반식(IIa1) 및 (IIb1)으로 표시되는 반복단위 중 1개 이상을 더 함유하며, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서 용해도가 증가하는 수지(A1)를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(I)

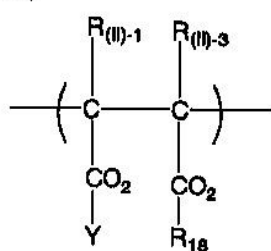


(식중, $R_{(I)-1} \sim R_{(I)-3}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고; L_1 은 2가의 알킬렌기, 2가의 시클로알킬렌기, 2가의 알케닐렌기 또는 2가의 아릴렌기, $-\text{O}-\text{CO}-R_{22a}-$, $-\text{CO}-\text{O}-R_{22b}-$ 또는 $-\text{CO}-\text{N}(R_{22c})-R_{22d}-$ 를 나타내고; 상기 R_{22a} , R_{22b} 및 R_{22d} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 단일결합, 또는 2가의 알킬렌기, 2가의 시클로알킬렌기, 2가의 알케닐렌기 또는 2가의 아릴렌기를 나타내고; 상기 R_{22c} 는 수소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기를 나타내고; Z 는 산분해성 기를 나타낸다)

(IIa1)



(IIb1)



(식중, $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고; R_{18} 은 $-\text{OC}(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 또는 $-\text{OC}(R_{14a})(R_{15a})(\text{OR}_{16a})$ 을 나타내고, 여기서

$R_{11a} \sim R_{13a}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내고; R_{14a} 및 R_{15a} 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고; R_{16a} 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내고; R_{11a} , R_{12a} 및 R_{13a} 중 2개 또는 R_{14a} , R_{15a} 및 R_{16a} 중 2개는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋고; Y는 수소원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기 또는 R_{18} 을 나타낸다)

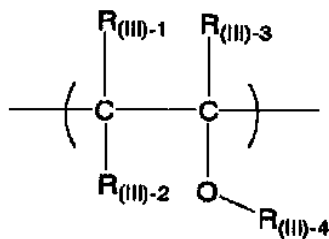
청구항 7

제6항에 있어서, 상기 일반식 (IIa1)으로 표시되는 반복단위에 있어서의 $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ 중 1개 이상 및 상기 일반식 (IIb1)으로 표시되는 반복단위에 있어서의 $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ 중 1개 이상은 불소원자를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 하기 일반식(III)으로 표시되는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(III)

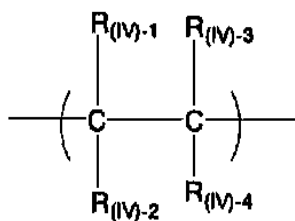


(식중, $R_{(III)-1} \sim R_{(III)-3}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고, 단, $R_{(III)-1} \sim R_{(III)-3}$ 중 2개 이상은 불소원자이고; $R_{(III)-4}$ 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타낸다)

청구항 9

제6항에 있어서, 하기 일반식(IV)으로 표시되는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(IV)



(식중, $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고, 단, $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ 중 2개 이상은 불소원자이다)

청구항 10

제6항에 있어서, 활성광선 및 방사선 중 하나의 작용에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물(B)을 더 함유하는 것

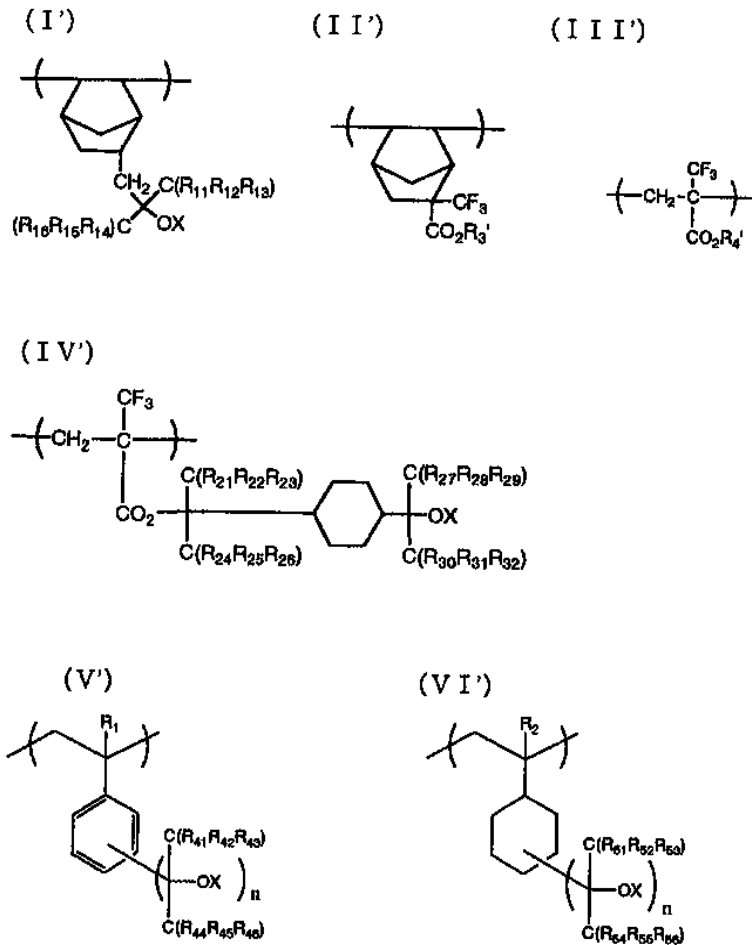
을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 수지(A1)이외에 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서 용해도가 증가하는 수지(A2)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 12

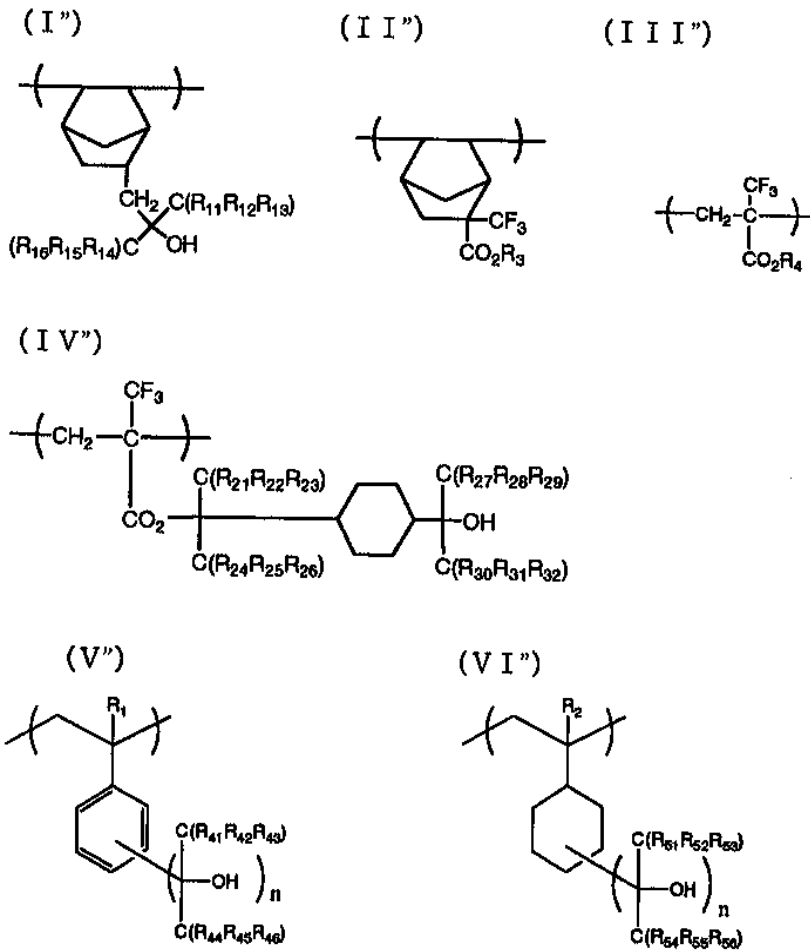
제11항에 있어서, 상기 수지(A2)는 하기 일반식(I')~(VI')으로 표시되는 것들로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(식중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고; X는 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 나타내고; R₃' 및 R₄'는 각각 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 나타내고; R₁₁~R₁₆, R₂₁~R₃₂, R₄₁~R₄₆ 및 R₅₁~R₅₆은 각각 수소원자, 불소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고, 단, R₁₁~R₁₆ 중 1개 이상, R₂₁~R₃₂ 중 1개 이상, R₄₁~R₄₆ 중 1개 이상, 또는 R₅₁~R₅₆ 중 1개 이상은 불소원자이고; n은 1~5의 정수를 나타낸다)

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 수지(A2)는 하기 일반식(I'')~(VI'')으로 표시되는 것들로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(식중, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고; R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기를 나타내고, 여기서 알킬기 및 아랄킬기는 각각 그 중앙부분에 $-O-$, $-S-$, $-CO_2-$, $-CO-$, $-SO_2-$ 또는 $-SO-$ 를 가져도 좋고; $R_{11} \sim R_{16}$, $R_{21} \sim R_{32}$, $R_{41} \sim R_{46}$ 및 $R_{51} \sim R_{56}$ 은 각각 수소원자, 불소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고, 단, $R_{11} \sim R_{16}$ 중 1개 이상, $R_{21} \sim R_{32}$ 중 1개 이상, $R_{41} \sim R_{46}$ 중 1개 이상, 또는 $R_{51} \sim R_{56}$ 중 1개 이상은 불소원자이고; n 은 1~5의 정수를 나타낸다)

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 성분(B)는 (B1)활성광선 및 방사선 중 하나의 작용에 의해 1개 이상의 불소원자를 함유하는 지방족 또는 방향족 술폰산을 발생할 수 있는 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, (B2)활성광선 및 방사선 중 하나의 조사에 의해, 불소원자 비함유 지방족 또는 방향족 술폰산, 또는 지방족 또는 방향족 카르복실산을 발생할 수 있는 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 초LSI, 고용량 마이크로칩의 제조 등의 마이크로리소그래피 프로세스 및 그 외의 포토패브리케이션 프로세스에 적합하게 사용되는 레지스트 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 우수한 감도 및 콘트라스트를 나타내는 포지티브 레지스트 조성물에 관한 것이다.
- [0002] 집적회로의 분야에 있어서 그 제품은 더욱 집적화되고 있다. 초LSI의 반도체 기관의 제조에 있어서는 1/4 마이크로 이하의 선폭을 갖는 초미세 패턴의 형성이 필요되어 왔다. 패턴의 미세화를 향상시키기 위한 방법 중 하나로서, 레지스트 패턴형성에 사용되는 노광광원의 파장의 시프트를 포함하는 방법이 알려져 있다.
- [0003] 64M 비트까지의 집적도의 반도체 소자의 제조에는 지금까지 고전압 수은증기램프의 i선(365nm)이 광원으로서 사용되어 왔다. 이 광원에 적당한 포지티브 레지스트 조성물로는, 노볼락 수지와 감광성 재료로서 나프토퀴논디아지드 화합물을 함유하는 다수의 조성물이 개발되어 왔다. 이들 조성물에 의해서, 약 0.3 μ m 이상의 선폭형성에서는 만족스러운 결과를 이루어왔다. 256M 비트 이상의 집적도의 반도체 소자의 제조에는 i선 대신에 KrF 엑시머 레이저광(248nm)이 노광광원으로서 사용되어 왔다.
- [0004] 더욱이, 1G 비트 이상의 집적도의 반도체 제조를 목적으로, 단파장의 광원인 ArF 엑시머 레이저광(193nm)의 사용이 검토되어 왔다. 0.1 μ m 이하의 선폭의 패턴을 형성을 목적으로, F₂ 엑시머 레이저광(157nm)의 사용이 검토되어 왔다.
- [0005] 이러한 광원의 단파장화 경향을 대처하기 위해, 레지스트 재료의 구성성분 및 그 화학적 구조가 크게 변화되어 왔다.
- [0006] KrF 엑시머 레이저광 노광용 레지스트 조성물로서, 248nm에서 흡수가 작은 폴리(히드록시스티렌)을 기본골격으로 하는 산분해성 기 보호수지를 주성분으로 하여, 원자외광 조사시 산을 발생하는 화합물(광산발생제)과 조합시킨 조성물, 소위 화학증폭형 레지스트가 개발되어 왔다.
- [0007] 더욱이, ArF 엑시머 레이저광(193nm) 노광용 레지스트 조성물로서, 193nm에서 흡수를 하지 않는 지환식 구조를 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 산분해성 수지를 함유하는 화학증폭형 레지스트가 개발되어 왔다.
- [0008] F₂ 엑시머 레이저광(157nm)에 대해서는, 상기 지환식 수지도 157nm에서의 흡수가 커서, 목적하는 0.1 μ m 이하의 선폭을 갖는 패턴을 제공하기에는 불충분하다는 것으로 판명되었다. 한편, 불소원자(퍼플루오로구조)가 도입되어 있는 수지는 157nm에서 충분한 투명성을 갖는다는 것이 Proc. SPIE, Vol.3678, p.13(1999)에 보고되어 있다. 유효한 불소함유 수지 구조가 Proc. SPIE, Vol.3999, p.330(2000), p.357(2000) 및 p.365(2000), WO-00/17712호 등에 제안되어 있다. 불소함유 수지를 함유하는 레지스트 조성물이 검토되어 왔다.
- [0009] 그러나, F₂ 엑시머 레이저광 노광용 불소함유 수지를 함유하는 레지스트 조성물은 감도 및 콘트라스트가 나쁘다. 따라서, 이들 문제의 해결이 소망되어 왔다.

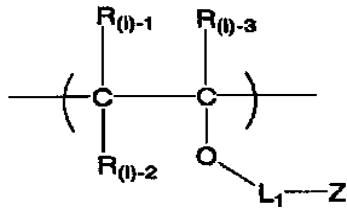
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은 160nm이하, 특히 F₂ 엑시머 레이저광(157nm)의 노광광원의 사용에 적합한 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것이다. 구체적으로, 본 발명의 목적은 157nm의 광원 사용시에 충분한 투명성을 나타내고, 감도 및 콘트라스트가 우수한 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명자들은 이들 여러 특성에 주의하여 예의검토하였다. 그 결과, 본 발명의 목적은 이하의 특정한 조성물을 사용함으로써 성공적으로 달성될 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명에 이르렀다.

발명의 구성 및 작용

- [0012] 구체적으로, 본 발명은 하기 구성이다.
- [0013] (1) 하기 일반식(I)으로 표시되는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서 용해도가 증가하는 수지(A1)를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(I)



[0014]

[0015]

(식중, $R_{(I)-1} \sim R_{(I)-3}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고; L_1 은 2가의 연결기를 나타내고; Z 는 산분해성 기를 나타낸다)

[0016]

(2) (1)에 있어서, 상기 산분해성 기 Z 는 $-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$, $-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$, $-O-CO-O(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$, $-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 및 $-CO-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

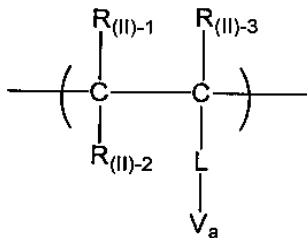
[0017]

(식중, $R_{11a} \sim R_{13a}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내고; R_{14a} 및 R_{15a} 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고; R_{16a} 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내고; R_{11a} , R_{12a} 및 R_{13a} 중 2개 또는 R_{14a} , R_{15a} 및 R_{16a} 중 2개는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다)

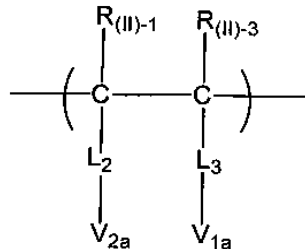
[0018]

(3) (1)에 있어서, 하기 일반식(IIa) 및 (IIb)으로 표시되는 반복단위 중 1개 이상을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(IIa)



(IIb)



[0019]

[0020]

(식중, $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고; L , L_2 및 L_3 는 각각 독립적으로 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타내고; V_a , V_{1a} 및 V_{2a} 는 각각 독립적으로 산분해성 기 또는 비산분해성 유기기를 나타낸다)

[0021]

(4) (3)에 있어서, 상기 일반식(IIa)에 있어서의 V_a 또는 일반식(IIb)에 있어서의 V_{1a} 및 V_{2a} 중 1개 이상은 산분해성 기인 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

[0022]

(5) (4)에 있어서, 상기 산분해성 기는 $-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$, $-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$, $-O-CO-O(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$, $-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 및 $-CO-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

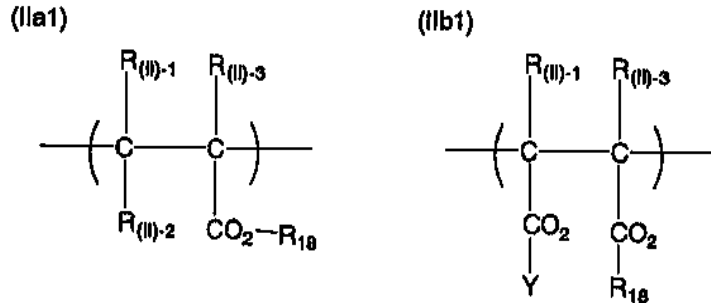
[0023]

(식중, $R_{11a} \sim R_{13a}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내고; R_{14a} 및 R_{15a} 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타

내고; R_{16a} 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내고; R_{11a} , R_{12a} 및 R_{13a} 중 2개 또는 R_{14a} , R_{15a} 및 R_{16a} 중 2개는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다)

[0024]

(6) (3)에 있어서, 상기 일반식(IIa) 및 (IIb)으로 표시되는 반복단위는 하기 일반식(IIa1) 및 (IIb1)으로 각각 표시되는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



[0025]

[0026]

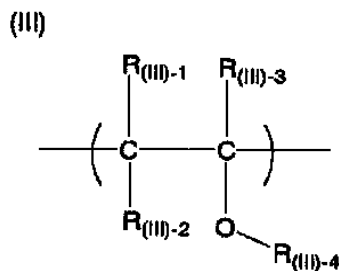
(식중, $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고; R_{18} 은 $-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 또는 $-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 을 나타내고, 여기서 $R_{11a} \sim R_{13a}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내고; R_{14a} 및 R_{15a} 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고; R_{16a} 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내고; R_{11a} , R_{12a} 및 R_{13a} 중 2개 또는 R_{14a} , R_{15a} 및 R_{16a} 중 2개는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋고; Y는 수소원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기 또는 R_{18} 을 나타낸다)

[0027]

(7) (3) 또는 (6)에 있어서, 상기 일반식(IIa) 또는 (IIa1)으로 표시되는 반복단위에 있어서의 $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ 중 1개 이상 및 일반식(IIb) 또는 (IIb1)으로 표시되는 반복단위에 있어서의 $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ 중 1개 이상은 불소원자를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

[0028]

(8) (1)에 있어서, 하기 일반식(III)으로 표시되는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



[0029]

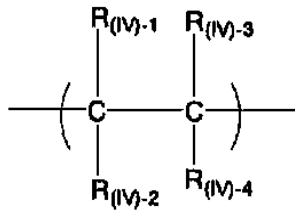
[0030]

(식중, $R_{(III)-1} \sim R_{(III)-3}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고, 단, $R_{(III)-1} \sim R_{(III)-3}$ 중 2개 이상은 불소원자이고; $R_{(III)-4}$ 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타낸다)

[0031]

(9) (1)에 있어서, 하기 일반식(IV)으로 표시되는 반복단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(IV)



[0032]

[0033] (식중, $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고, 단, $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ 중 2개 이상은 불소원자이다)

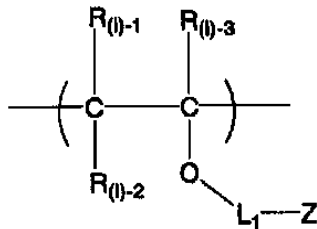
[0034]

(10) (A1)하기 일반식(I)으로 표시되는 반복단위를 함유하고, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서 용해도가 증가하는 수지, 및

[0035]

(B)활성광선 및 방사선 중 하나의 작용에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(I)



[0036]

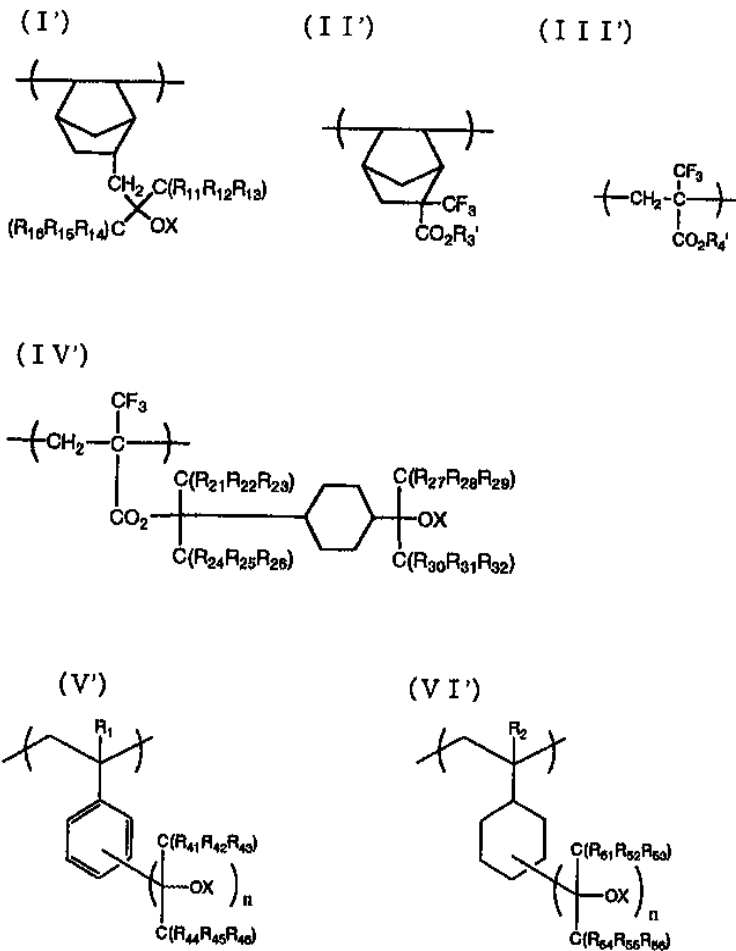
[0037] (식중, $R_{(I)-1} \sim R_{(I)-3}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고; L_1 은 2가의 연결기를 나타내고; Z는 산분해성 기를 나타낸다)

[0038]

(11) (10)에 있어서, 수지(A1)이외에 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서 용해도가 증가하는 수지(A2)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

[0039]

(12) (11)에 있어서, 상기 수지(A2)는 하기 일반식(I')~(VI')으로 표시되는 것들로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



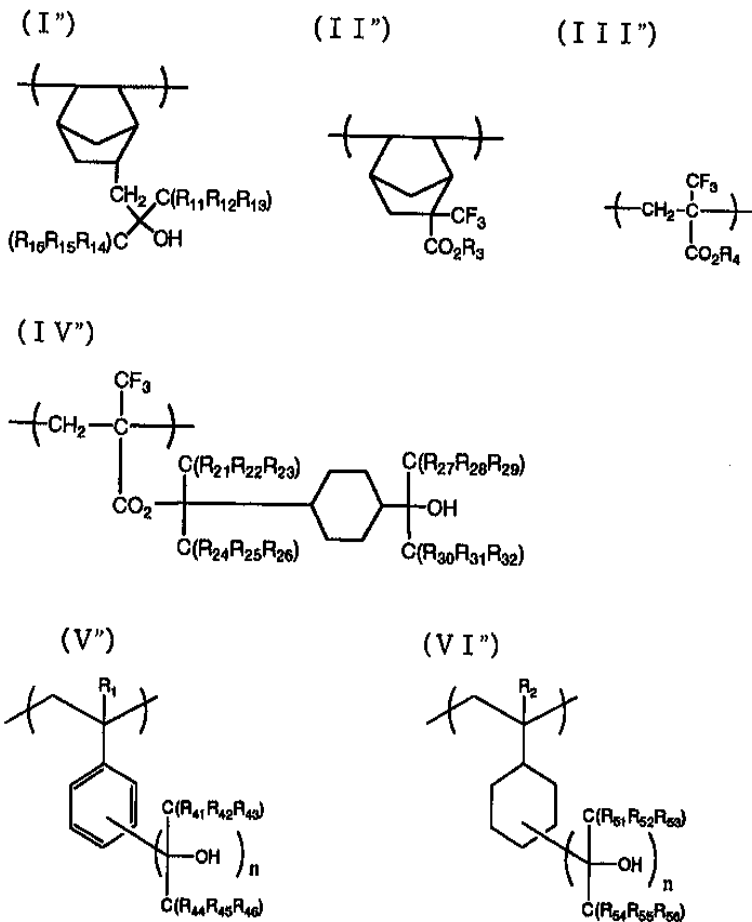
[0040]

[0041]

(식중, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고; X는 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 나타내고; R_3' 및 R_4' 는 각각 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 나타내고; $R_{11} \sim R_{16}$, $R_{21} \sim R_{32}$, $R_{41} \sim R_{46}$ 및 $R_{51} \sim R_{56}$ 은 각각 수소원자, 불소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고, 단, $R_{11} \sim R_{16}$ 중 1개 이상, $R_{21} \sim R_{32}$ 중 1개 이상, $R_{41} \sim R_{46}$ 중 1개 이상, 또는 $R_{51} \sim R_{56}$ 중 1개 이상은 불소원자이고; n은 1~5의 정수를 나타낸다)

[0042]

(13) (11)에 있어서, 상기 수지(A2)는 하기 일반식(I'')~(VI'')으로 표시되는 것들로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



[0043]

[0044]

(식중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고; R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기를 나타내고, 여기서 알킬기 및 아랄킬기는 각각 그 중앙부분에 -O-, -S-, -CO₂-, -CO-, -SO₂- 또는 -SO-를 가져도 좋고; R₁₁~R₁₆, R₂₁~R₃₂, R₄₁~R₄₆ 및 R₅₁~R₅₆은 각각 수소원자, 불소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고, 단, R₁₁~R₁₆ 중 1개 이상, R₂₁~R₃₂ 중 1개 이상, R₄₁~R₄₆ 중 1개 이상 또는 R₅₁~R₅₆ 중 1개 이상은 불소원자이고; n은 1~5의 정수를 나타낸다)

[0045]

(14) (10)에 있어서, 상기 성분(B)는 (B1)활성광선 및 방사선 중 하나의 작용에 의해 1개 이상의 불소원자를 함유하는 지방족 또는 방향족 술폰산을 발생할 수 있는 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

[0046]

(15) (14)에 있어서, (B2)활성광선 및 방사선 중 하나의 조사에 의해, 불소원자 비함유 지방족 또는 방향족 술폰산, 또는 지방족 또는 방향족 카르복실산을 발생할 수 있는 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

[0047]

이하, 본 발명에 대해서 상세히 설명한다.

[0048]

[1] 본 발명의 수지

[0049]

본 발명의 조성물에 함유된 수지(산분해성 수지)(A1)는 적어도 일반식(I)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 한다.

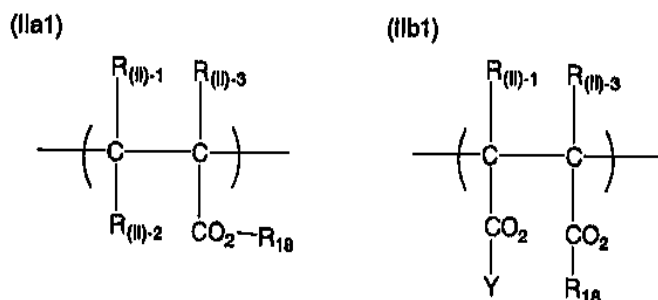
[0050]

일반식(I)에 있어서, R_{(I)-1}~R_{(I)-3}은 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타낸다. 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 바람직하게는 탄소수 1~20개, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~15개의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기이다. 알킬기의 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, i-프로필기, 부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 아밀기, i-아밀기, t-아밀기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기 및 2-에틸헥실기가 열거된다.

- [0051] 알킬기에 치환되어 있어도 좋은 치환기로는 할로겐원자, 히드록시기, 알콕시기 및 시아노기가 열거된다. 할로겐 원자로는 불소원자, 염소원자 및 브롬원자가 열거된다. 알콕시기로는 바람직하게는 탄소수 1~10개(이하, $C_1 \sim C_{10}$ 으로 함), 더욱 바람직하게는 탄소수 1~6개의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기이 열거된다. 알콕시기의 구체 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, i-프로폭시기, 부톡시기, i-부톡시기 및 t-부톡시기가 열거된다.
- [0052] L_1 은 2개의 연결기를 나타낸다. 본 발명에 있어서, L_1 은 단일결합을 함유하지 않는다. L_1 의 연결기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.
- [0053] 2개의 연결기는 바람직하게는 2개의 알킬렌기, 2개의 시클로알킬렌기, 2개의 알케닐렌기 또는 2개의 아릴렌기, $-O-CO-R_{22a}-$, $-CO-O-R_{22b}-$ 또는 $-CO-N(R_{22c})-R_{22d}-$ 를 나타낸다. R_{22a} , R_{22b} 및 R_{22d} 는 같거나 달라도 좋고, 각각은 단일결합, 또는 2개의 알킬렌기, 2개의 시클로알킬렌기, 2개의 알케닐렌기 또는 2개의 아릴렌기를 나타낸다. R_{22c} 는 수소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기를 나타낸다.
- [0054] 알킬렌기의 바람직한 예로는 $C_1 \sim C_8$, 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬렌기, 예컨대 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기 및 옥틸렌기가 열거된다.
- [0055] 시클로알킬렌기의 바람직한 예로는 $C_3 \sim C_{10}$, 바람직하게는 $C_5 \sim C_8$ 의 시클로알킬렌기, 예컨대 시클로펜틸렌기 및 시클로헥실렌기가 열거된다.
- [0056] 알케닐렌기의 바람직한 예로는 $C_2 \sim C_8$, 바람직하게는 $C_2 \sim C_6$ 의 알케닐렌기, 예컨대 에테닐렌기, 프로페닐렌기 및 부테닐렌기가 열거된다.
- [0057] 아릴렌기의 바람직한 예로는 $C_6 \sim C_{20}$, 바람직하게는 $C_6 \sim C_{15}$ 의 아릴렌기, 예컨대 페닐렌기, 톨릴렌기 및 나프틸렌기가 열거된다.
- [0058] 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 바람직하게는 $C_1 \sim C_{15}$, 더욱 바람직하게는 $C_1 \sim C_{10}$ 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기이다. 알킬기의 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, i-프로필기, 부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 아밀기, i-아밀기, t-아밀기 및 헥실기가 열거된다.
- [0059] 시클로알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 바람직하게는 $C_3 \sim C_{10}$, 더욱 바람직하게는 $C_3 \sim C_7$ 의 시클로알킬기이다. 시클로알킬기의 구체예로는 시클로헥실기, 옥틸기 및 2-에틸헥실기가 열거된다.
- [0060] 아랄킬기로는 $C_7 \sim C_{12}$ 의 아랄킬기가 열거된다. 아랄킬기의 바람직한 구체예로는 벤질기, 페네틸기 및 나프틸메틸기가 열거된다.
- [0061] 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 통상의 $C_6 \sim C_{15}$ 의 아릴기이다. 아릴기의 구체예로는 페닐기, 톨릴기, 디메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기 및 9,10-디메톡시안트릴기가 열거된다.
- [0062] 이들 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이들 기에 치환될 수 있는 치환기로는 에테르기, 에스테르기, 아미드기, 우레탄기, 우레이도기, 할로겐원자 및 불소화 알킬기가 열거된다. 치환기를 갖고 있다면 그 치환기로는 불소원자 및 불소화 알킬기가 열거된다.
- [0063] Z는 산분해성 기를 나타내고, 이것은 산에 의해 분해되는 기이면 특별히 한정하지 않는다. 바람직한 산분해성 기로는 $-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$, $-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$, $-O-CO-O(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$, $-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 및 $-CO-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 가 열거된다.
- [0064] $R_{11a} \sim R_{13a}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기를 나타낸다.
- [0065] R_{14a} 및 R_{15a} 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타낸다.
- [0066] R_{16a} 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은

은 아케닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아탈킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아틸기를 나타낸다.

- [0067] R_{11a} , R_{12a} 및 R_{13a} 중 2개, 또는 R_{14a} , R_{15a} 및 R_{16a} 중 2개는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.
- [0068] Z로 표시되는 알킬기, 시클로알킬기, 아탈킬기 및 아틸기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기의 상세한 내용은 L_1 에 관하여 설명하였던 것과 같다.
- [0069] 알케닐기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 통상 C_2-C_6 , 바람직하게는 C_2-C_4 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알케닐기이고, 예컨대 에테닐기 및 2-메틸에테닐기가 열거된다.
- [0070] 알케닐기에 치환될 수 있는 치환기로는 할로젠원자, 히드록시기, 알콕시기 및 시아노기가 열거된다. 할로젠원자로는 불소원자, 염소원자 및 브롬원자가 열거된다. 알콕시기로는 통상 C_1-C_{10} , C_1-C_6 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기가 열거된다. 알콕시기의 구체예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, i-프로폭시기, 부톡시기, i-부톡시기 및 t-부톡시기가 열거된다.
- [0071] 본 발명에 있어서, L_1 또는 Z는 바람직하게는 불소원자를 함유한다.
- [0072] 본 발명에 사용되는 산분해성 수지는 바람직하게는 일반식(I)으로 표시되는 반복단위 이외에, 일반식(IIa) 및 (IIb)으로 표시되는 반복단위 중 1개 이상을 함유하는 수지이다.
- [0073] 일반식(IIa) 및 (IIb)에 있어서, $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ 은 일반식(I)에 있어서의 $R_{(I)-1} \sim R_{(I)-3}$ 과 동일한 의미이다.
- [0074] L , L_2 및 L_3 는 각각 독립적으로 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기는 일반식(I)에 있어서의 L_1 과 동일하다.
- [0075] V_a , V_{1a} 및 V_{2a} 는 각각 독립적으로 산분해성 기 또는 비산분해성 유기기를 나타낸다. 산분해성 기는 일반식(I)의 Z의 바람직한 산분해성 기와 동일하다.
- [0076] 비산분해성 유기기의 바람직한 예로는 $-R$, $-OR$, $-COOR$, $-CO-NH-R$ 및 $-CO-NRR'$ (여기서, R 및 R'는 각각 치환 또는 비치환 알킬기를 나타냄)이 열거된다. 알킬기로는 상기 예시한 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기가 열거된다. 이들 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.
- [0077] 본 발명에 있어서, 일반식(IIa)에 있어서의 V_a , 또는 일반식(IIb)에 있어서의 V_{1a} 및 V_{2a} 중 1개 이상은 산분해성 기인 것이 바람직하다.
- [0078] 일반식(IIa) 및 (IIb)으로 표시되는 반복단위는 각각 하기 일반식(IIa1) 및 (IIb1)으로 표시되는 반복단위인 것이 바람직하다.

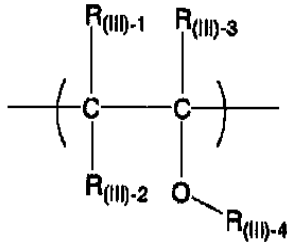


- [0079]
- [0080] 일반식(IIa1) 및 (IIb1)에 있어서, $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ 는 상기 정의한 것과 같다.
- [0081] R_{18} 은 $-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 또는 $-OC(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ (식중, $R_{11a} \sim R_{16a}$ 는 상기 정의한 것과 같음)으로 표시되는 기이다.
- [0082] Y는 수소원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기 또는 R_{18} 을 나타낸다. 알킬기로는 상기 예시한 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기가 열거된다. 이 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0083] 본 발명에 있어서, 일반식(IIa) 또는 (IIb1)으로 표시되는 반복단위에 있어서의 $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ 중 1개 이상, 및 일반식(IIb) 또는 (IIb1)으로 표시되는 반복단위에 있어서 $R_{(II)-1} \sim R_{(II)-3}$ 중 1개 이상은 불소원자를 함유한다.

[0084] 본 발명에 사용되는 산분해성 수지는 하기 일반식(III)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 것이 바람직하다.

(III)



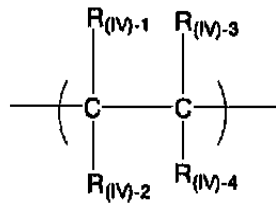
[0085]

[0086] 일반식(III)에 있어서, $R_{(III)-1} \sim R_{(III)-3}$ 은 일반식(I)에 있어서의 $R_{(I)-1} \sim R_{(I)-3}$ 과 동일한 의미이며, 단, $R_{(III)-1} \sim R_{(III)-3}$ 중 2개 이상은 불소원자이다.

[0087] $R_{(III)-4}$ 은 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타낸다. 알킬기로는 상기 예시한 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기가 열거된다. 이 알킬기도 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0088] 본 발명에 사용되는 산분해성 수지는 하기 일반식(IV)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 것이 바람직하다.

(IV)



[0089]

[0090] 일반식(VI)에 있어서, $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ 은 일반식(I)에 있어서의 $R_{(I)-1} \sim R_{(I)-4}$ 과 동일한 의미이며, 단 $R_{(IV)-1} \sim R_{(IV)-4}$ 중 2개 이상은 불소원자이다.

[0091] 본 발명에 사용되는 산분해성 수지(A1)에 있어서, 일반식(I)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 통상 2~90몰%, 바람직하게는 3~80몰%, 더욱 바람직하게는 5~75몰%이다.

[0092] 일반식(IIa)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 통상 1~90몰%, 바람직하게는 3~80몰%, 더욱 바람직하게는 5~75몰%이다.

[0093] 일반식(IIb)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 통상 1~90몰%, 바람직하게는 3~80몰%, 더욱 바람직하게는 5~75몰%이다.

[0094] 일반식(III)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 통상 1~80몰%, 바람직하게는 2~70몰%, 더욱 바람직하게는 3~60몰%이다.

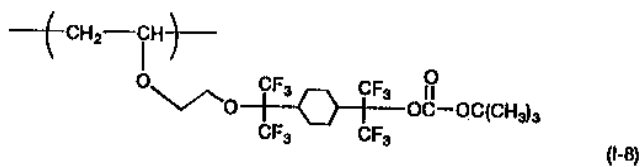
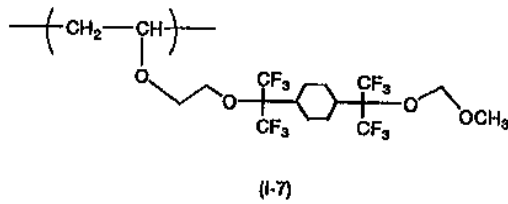
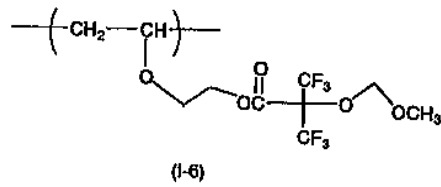
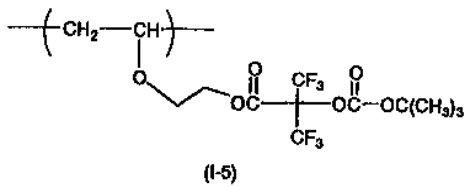
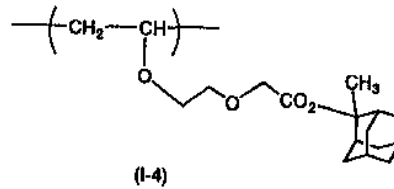
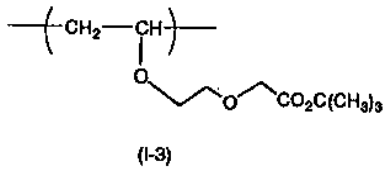
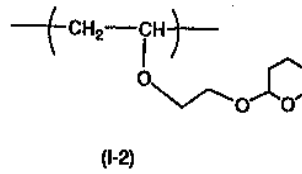
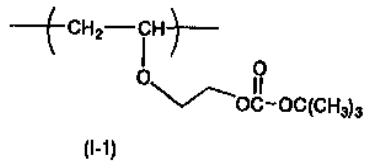
[0095] 일반식(IV)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 통상 1~80몰%, 바람직하게는 2~70몰%, 더욱 바람직하게는 3~60몰%이다.

[0096] 본 발명의 수지(A1)는 상기 반복구조단위 이외에도, 감광성을 향상시킬 목적으로 다른 중합성 모노머와 공중합시켜도 좋다.

[0097] 여기서 사용할 수 있는 공중합성 모노머로는 상기 화합물외에 아크릴산에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴산에스테르류, 메타크릴아미드류, 알릴화합물류, 비닐에테르류, 비닐에스테르류, 스티렌류 및 크로톤산에스테르류로 이루어진 군에서 선택되는, 분자당 1개의 부가중합성 불포화결합을 가지는 화합물이 열거된다.

[0098]

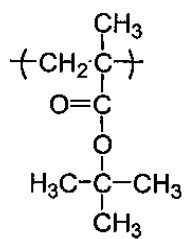
여기서 사용할 수 있는 상기 일반식(I)으로 표시되는 반복단위의 구체예로는 하기 화합물이 열거되지만, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.



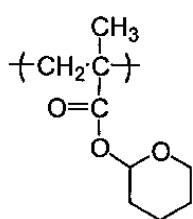
[0099]

[0100]

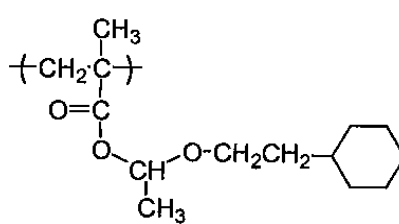
여기에 사용할 수 있는 상기 일반식(IIa) 및 (IIb)으로 표시되는 반복단위의 구체예로는 하기 화합물이 열거되지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.



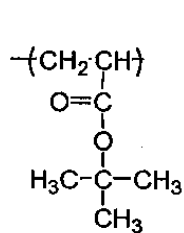
(B-1)



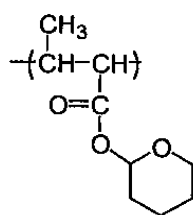
(B-2)



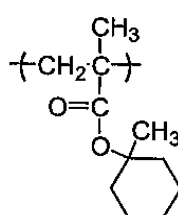
(B-3)



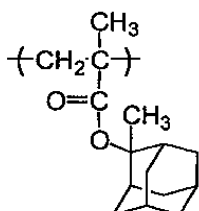
(B-4)



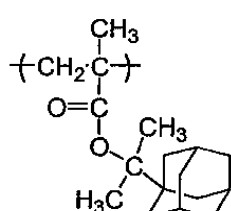
(B-5)



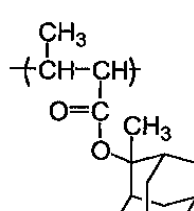
(B-6)



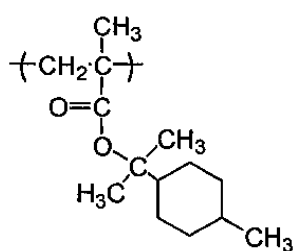
(B-7)



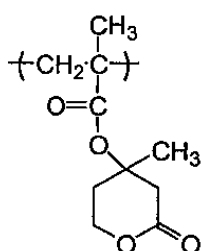
(B-8)



(B-9)

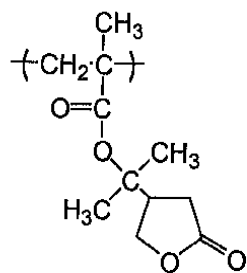


(B-10)

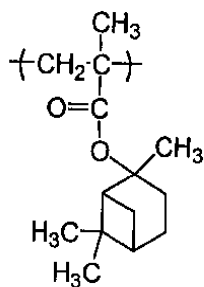


(B-11)

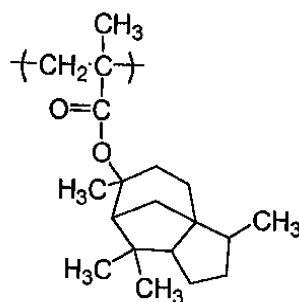
[0101]



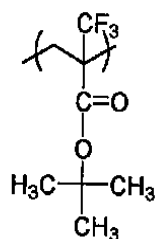
(B-13)



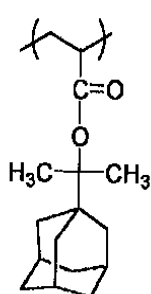
(B-14)



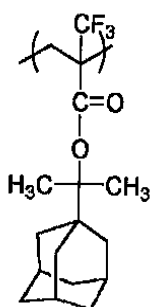
(B-15)



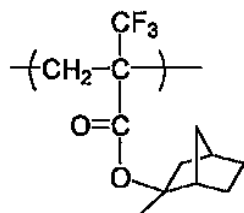
(B-1')



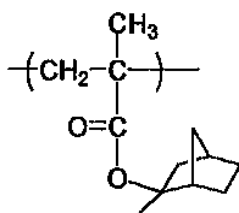
(B-8')



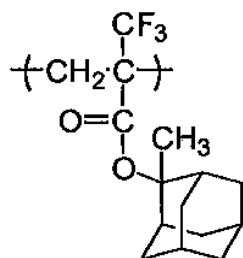
(B-8'')



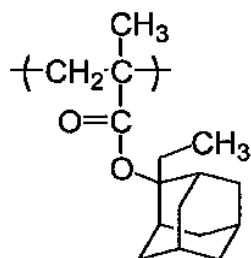
(B-12')



(B-12'')



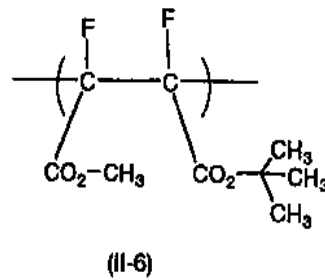
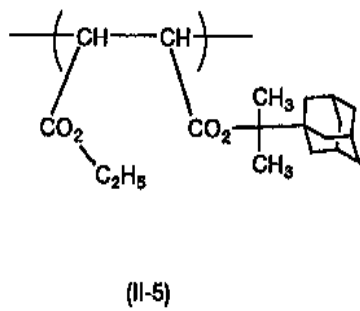
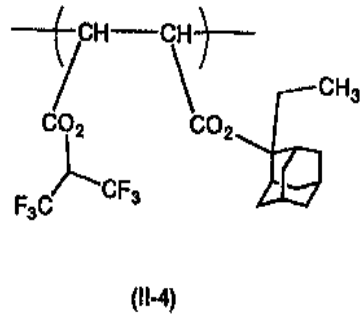
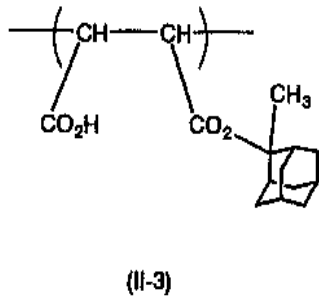
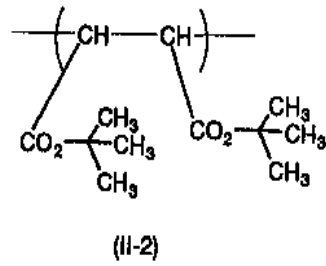
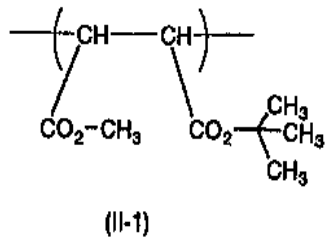
(B-7')



(F-54B)

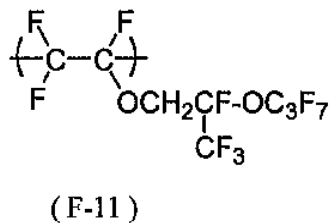
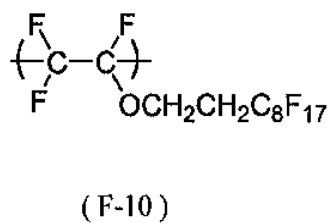
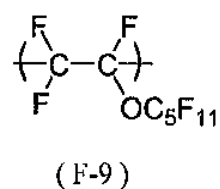
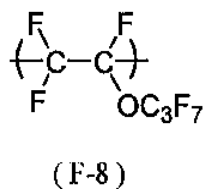
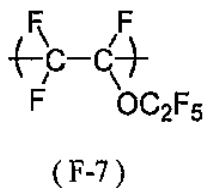
[0102]

[0103]



[0104]

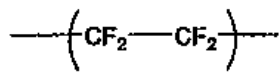
[0105] 여기에 사용될 수 있는 상기 일반식(III)으로 표시되는 반복단위의 구체예로는 하기 화합물이 열거되지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.



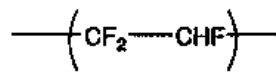
[0106]

[0107] 여기에 사용될 수 있는 상기 일반식(IV)으로 표시되는 반복단위의 구체예로는 하기 화합물이 열거되지만, 본 발

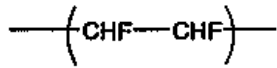
명은 이들에 한정되지 않는다.



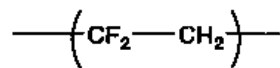
(IV-1)



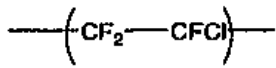
(IV-2)



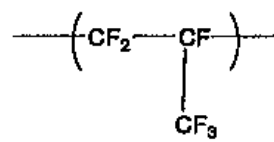
(IV-3)



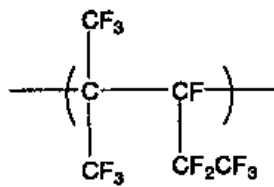
(IV-4)



(IV-5)



(IV-6)

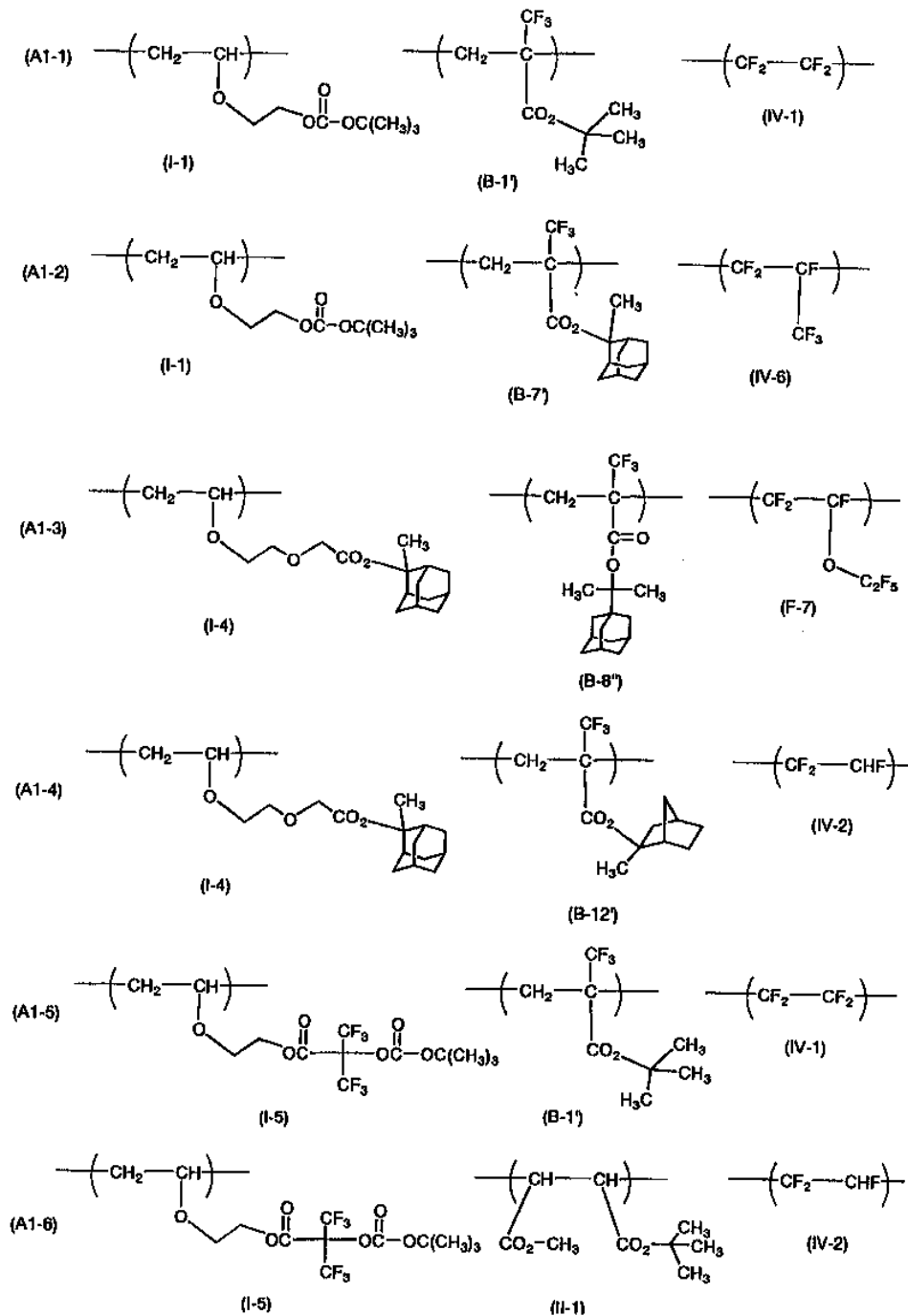


(IV-7)

[0108]

[0109]

본 발명의 산분해성 수지(A1)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.



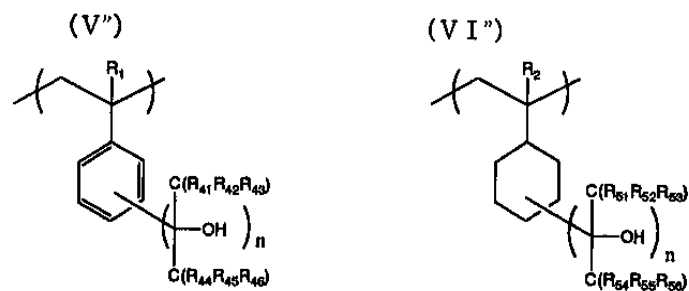
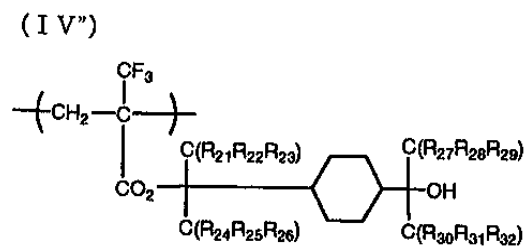
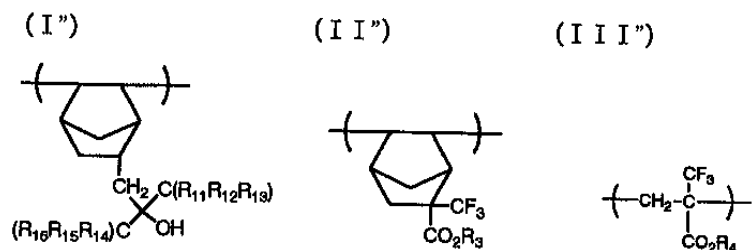
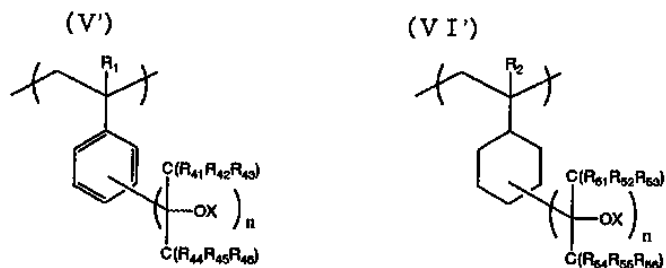
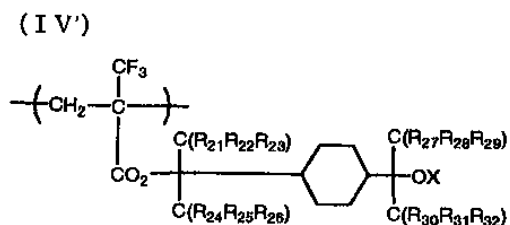
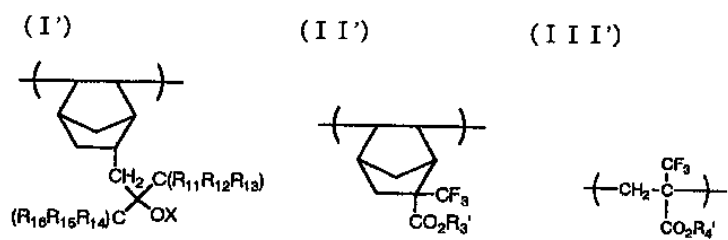
[0110]

[0111] 상기 반복단위를 갖는 본 발명의 수지(A1)의 분자량은 중량평균분자량으로 바람직하게는 1,000~200,000이고, 더욱 바람직하게는 3,000~200,000이다. 분자량의 분포(분포도)는 1~10, 바람직하게는 1~3, 더욱 바람직하게는 1~2이다. 분자량의 분포가 작을수록 도포성, 감도 및 콘트라스트가 양호하다. 본 발명에 있어서, 분자량이 1,000 이하인 수지의 비율은 20% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하이다. 수지(A1)에 잔존하는 비반응 모노머의 비율은 10% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 7% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하이다.

[0112] 본 발명의 산분해성 수지(A1)는 통상의 방법(예컨대, 라디칼중합)에 따라 합성될 수 있다. 이러한 통상의 합성 방법으로서, 모노머종을 한번에 또는 반응도중에 반응용기에 넣는 단계, 이 모노머종을, 필요에 따라 에테르(예컨대, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디이소프로필에테르), 케톤(예컨대, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤),

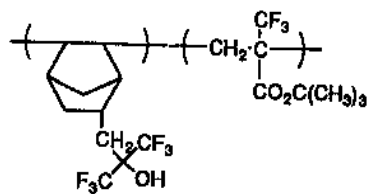
에스테르(예컨대, 에틸아세테이트) 및 후술하는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트와 같은 각종의 모노머를 용해시킬 수 있는 용제에 용해시켜서 균일용액으로 하는 단계, 및 질소 및 아르곤과 같은 불활성 가스 분위기하에서, 시판의 라디칼중합 개시제(예컨대, 아조계 개시제, 퍼옥시드)의 존재하에 반응 혼합물을 가열하여 중합을 개시하는 단계를 포함하는 방법을 사용해도 좋다. 개시제를 필요에 따라서 한번에 또는 분할하여 더 첨가한다. 반응종료 후, 반응 생성물을 용제에 투입한다. 그 후, 목적의 생성물을 분말 또는 고형체의 형태로 회수한다. 반응농도는 20중량% 이상, 바람직하게는 30중량% 이상, 더욱 바람직하게는 40중량% 이상이다. 반응온도는 10~150℃, 바람직하게는 30~120℃, 더욱 바람직하게는 50~100℃이다. 또는, 본 발명의 산분해성 수지(A1)는 사용되는 모노머에 따라서 음이온중합법에 의해 더욱 바람직하게 합성될 수 있다. 중합법의 상세에 대해서는, The Chemical Society of Japan편의 Maruzen의 "Institute of Experimental Chemistry 28: Synthesis of Polymers" 및 The Chemical Society of Japan편의 Maruzen의 "New Institute of Experimental Chemistry 19: Synthesis of Polymers"를 참조할 수 있다.

- [0113] 본 발명에 있어서, 성분(A1)의 수지에 함유되는 Na, K, Ca, Fe 및 Mg와 같은 금속성분의 양은 소량인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 수지에 함유되는 금속종의 성분은 300ppb 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200ppb 이하, 더욱 바람직하게는 100ppb 이하이다.
- [0114] [2] 레지스트 조성물
- [0115] 본 발명에 사용되는 산분해성 수지는 사용전 레지스트 조성물에 함유시키는 것이 바람직하다. 예컨대, 하기 배합의 레지스트 조성물을 조제할 수 있다.
- [0116] (A1)상기 산분해성 수지; 및
- [0117] (B)활성광선 및 방사선 중 하나의 작용에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물을 함유하는 포지티브 레지스트 조성물.
- [0118] 이 레지스트 조성물은 성분(A2)으로서, 수지(A1)이외에 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서 용해도가 증가하는 수지를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0119] (A2)산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서 용해도가 증가하는 수지는 한정하지 않지만, 하기 일반식(I')~(VI')으로 표시되는 것들로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 반복단위를 함유하는 수지가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 하기 일반식(I'')~(VI'')으로 표시되는 것들로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 반복단위를 함유하는 수지이다.

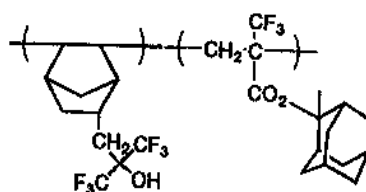


- [0122] 상기 일반식에 있어서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 시아노기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.
- [0123] X , R_3' 및 R_4' 는 각각 산의 작용시 분해되는 기를 나타낸다.
- [0124] "산의 작용시 분해되는 기"라는 용어는 상기 산분해성 수지와 동일한 의미이다.
- [0125] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아랄킬기를 나타내고, 여기서 알킬기 및 아랄킬기는 각각 그 중앙부분에 $-O-$, $-S-$, $-CO_2-$, $-CO-$, $-SO_2-$ 또는 $-SO-$ 를 갖는다.
- [0126] $R_{11} \sim R_{16}$, $R_{21} \sim R_{32}$, $R_{41} \sim R_{46}$ 및 $R_{51} \sim R_{56}$ 은 각각 수소원자, 불소원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기를 나타내고, 단, $R_{11} \sim R_{16}$ 중 1개 이상, $R_{21} \sim R_{32}$ 중 1개 이상, $R_{41} \sim R_{46}$ 중 1개 이상 또는 $R_{51} \sim R_{56}$ 중 1개 이상은 불소원자이다.
- [0127] 여기에 사용될 수 있는 알킬기, 아릴기 및 아랄킬기로는 상기 알킬기(직쇄상, 분기상 및 환상), 아릴기 및 아랄킬기가 열거된다.
- [0128] n 은 1~5의 정수를 나타낸다.
- [0129] 본 발명의 수지(A2)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.

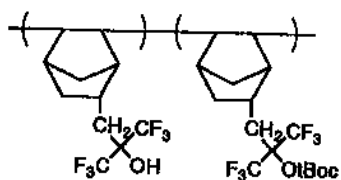
(A2-1)



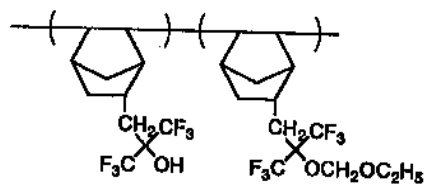
(A2-2)



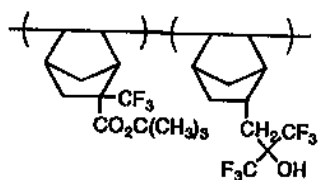
(A2-3)



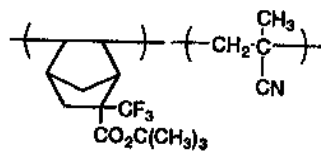
(A2-4)



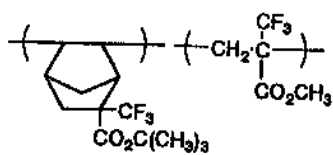
(A2-5)



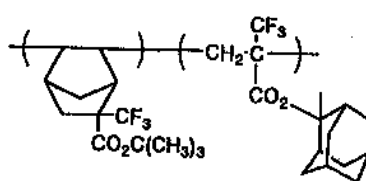
(A2-6)



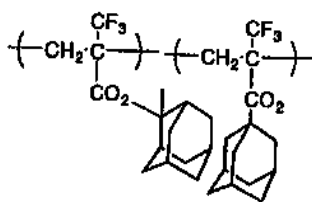
(A2-7)



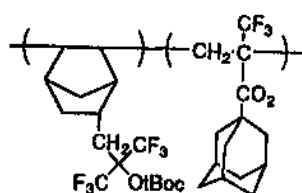
(A2-8)



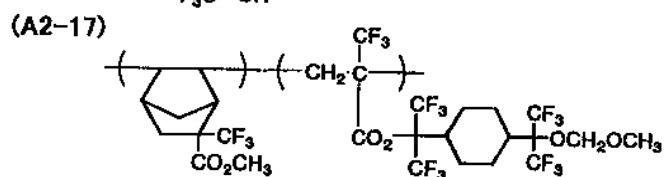
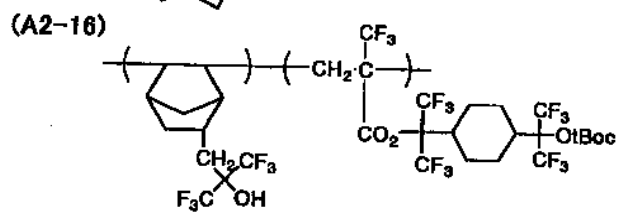
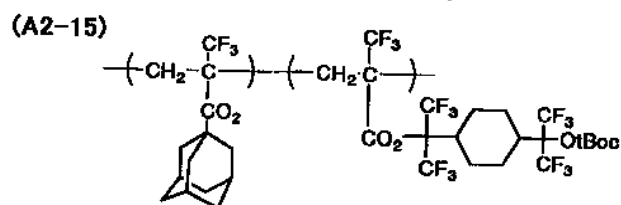
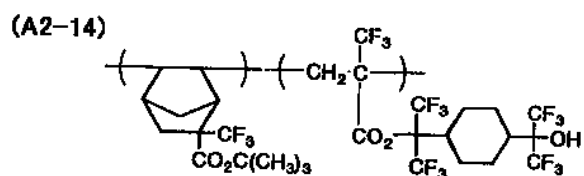
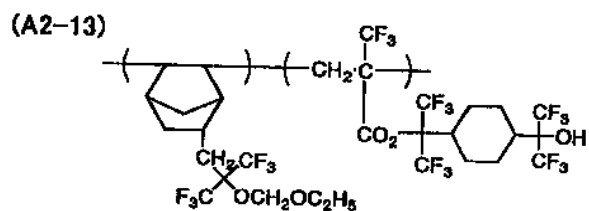
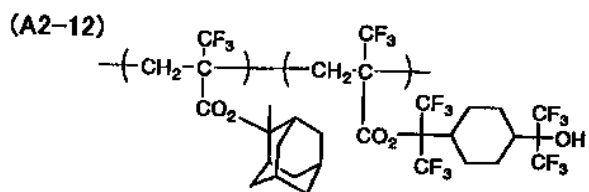
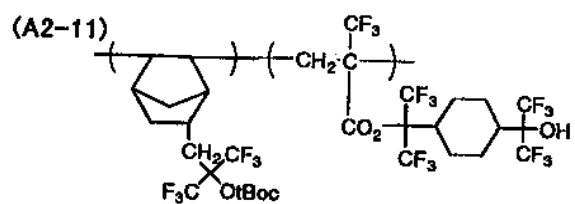
(A2-9)



(A2-10)

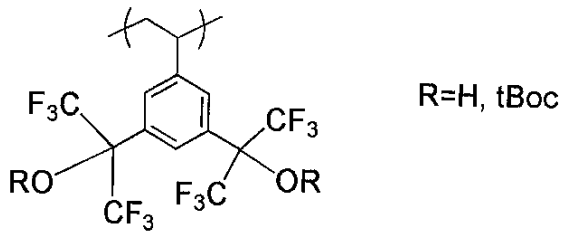


[0130]

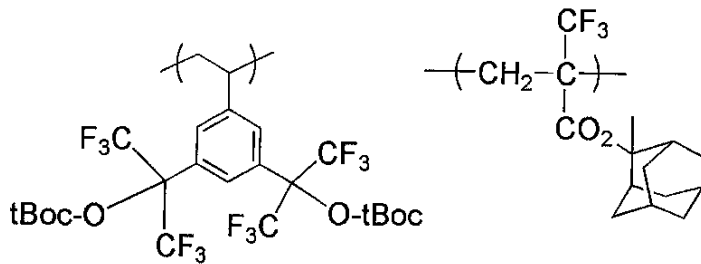


[0131]

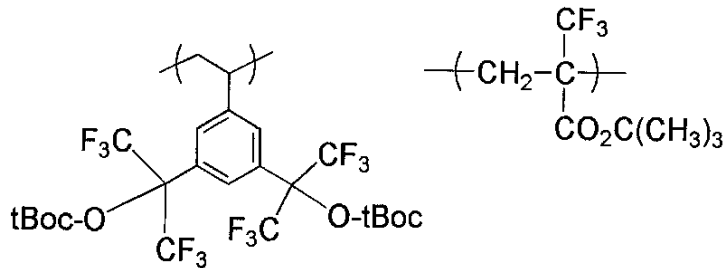
(A2-18)



(A2-19)

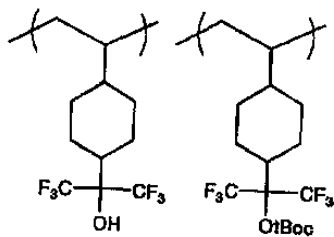


(A2-20)



[0132]

(A2-21)



[0133]

[0134]

본 발명의 레지스트 조성물에 있어서, 수지(A2)가 사용된다면, 수지(A1)와 수지(A2)의 중량비는 5/95~80/20이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10/90~70/30이다. 수지(A2)의 비율이 너무 작으면, 레지스트 조성물의 알칼리 용해도가 열화되는 경향이 있다. 반면, 수지(A2)의 비율이 너무 크면, 레지스트 조성물의 투과율이 열화하는 경향이 있다.

[0135]

레지스트 조성물에 있어서의 본 발명의 수지(A1)의 함유량은 조성물 중의 전체 고형분에 대해서 통상 50~99.5중량%이고, 바람직하게는 60~98중량%, 더욱 바람직하게는 65~95중량%이다.

[0136]

[3] (B)활성광선 및 방사선 중 하나의 작용에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물

[0137]

본 발명의 레지스트 조성물의 바람직한 실시형태에 있어서, (B)활성광선 및 방사선 중 하나의 작용에 의해 산을

발생할 수 있는 조성물은 바람직하게는 (B1)활성광선 및 방사선 중 하나의 작용에 의해 1개 이상의 불소원자를 함유하는 지방족 또는 방향족 술폰산을 발생할 수 있는 화합물인 것이 바람직하다.

- [0138] 본 발명에 있어서, 성분(B1)은 성분(B2)으로서, 활성광선 및 방사선 중 하나의 조사에 의해 불소원자 비함유 지방족 또는 방향족 술폰산, 또는 지방족 또는 방향족 카르복실산을 발생할 수 있는 화합물과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0139] 성분(B1)과 성분(B2)을 조합하여 사용함으로써, 도포성 및 콘트라스트를 향상시킬 수 있다.
- [0140] 성분(B1)의 지방족 또는 방향족 술폰산의 탄소수는 1~20개가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16개, 더욱 바람직하게는 탄소수 3~12개이다.
- [0141] 활성광선 및 방사선 중 하나의 작용에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물(성분(B1)과 성분(B2))은 활성광선 또는 방사선 조사시 분해되어 산을 발생하는 화합물(광산발생제)로서 일반적으로 사용된다.
- [0142] 구체적으로, 광양이온 중합개시제, 광라디칼 중합개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 공지된 광(파장 200~400nm의 자외선, 원자외선, 특히 g선, h선, i선, KrF 엑시머 레이저광), ArF 엑시머레이저광, F₂ 엑시머레이저광, 전자선, X선, 분자선 또는 이온빔의 조사시 산을 발생하는 화합물 및 이들의 혼합물이 적당히 선택될 수 있다.
- [0143] 이들 화합물의 예로는 S.I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974), T. S. Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980) 등에 기재된 디아조늄염, 미국특허 제4,069,055호, 동 4,069,056호, 동 Re27,992호, 일본특허 공개 평3-140140호 등에 기재된 암모늄염, D.C. Necker et al., Macromolecules, 17, 2468 (1984), C.S. Wen et al., Tech. Proc.conf. Rad. Curing ASIA, p.478, Tokyo, Oct.(1988), 미국특허 제4,069, 055호, 동 4,069,056호 등에 기재된 포스포늄염, J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307 (1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, p.31 (1988), 유럽특허 제104,143호, 동 339,049호, 동 제410, 201호, 일본특허공개 평2-150848호, 일본특허공개 평2-296514호 등에 기재된 요오드늄염, J. V. Crivello et al., Polymer J., 17, 73 (1985), J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978), W. R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984), J. V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279 (1985), J. V. Crivello et al., Macromolecules, 14(5), 1141 (1981), J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979), 유럽특허 제370,693호, 동 161,811호, 동 410,201호, 동 339,049호, 동 233,567호, 동 297,443호, 동 297,442호, 미국특허 제4,933,377호, 동 3,902,114호, 동 4,760,013호, 동 4,734,444호 및 동 2,833,827호, 독일특허 제2,904,626호, 동 3,604,580호 및 동 3,604,581호 등에 기재된 술포늄염, J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977), J. V. Crivello et al., Polymer J., 17, 73 (1985), J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 등에 기재된 셀레늄염, 미국특허 제3,905,815호, 일본특허공개 소46-4605호, 일본특허공개 소48-36281호, 동 55-32070호, 동 60-239736호, 동 61-169835호, 동 61-169837호, 동 62-58241호, 동 62-212401, 동 63-70243호, 동 63-298339호 등에 기재된 유기 할로젠화합물, K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986), T.P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007 (1980), D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986), 특허공개 평2-161445호에 기재된 유기금속/유기 할로젠 화합물, S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753(1987), E. Reichmanis et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985), Q. Q. Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987), B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973), D. H. R Barton et al., J. Chem. Soc., 3571 (1965), P. M. Collins et al J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975), M. Rudinstein et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J. W. Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988), S. C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985), H. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988), P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., J. Chem. Commun., 532 (1972), S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985), E. Reichmanis et al., J. Eletrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6), F. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988), 유럽특허 제 0,290,750호, 동 046,083호, 동 156,535호, 동 271,851호, 동 0,388,343호, 미국특허 제3,901,710호, 동 4,181,531호, 일본특허 공개 소60-198538호, 동 53-133022호 등에 기재된 o-니트로벤질형 보호기를 가진 광산발생제, M. TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35 (8), G. Berner et al., J. Rad. Curing, 13 (4), W. J. Mijs et al., Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo, H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37 (3), 유럽특허 제0,199,672호, 동 84,515호, 동 044,115호, 동 618,564호 및 동 0,101,122호, 미국특허 제4,371,605호, 동 4,431,774호, 일본특허공개 소64-18143호, 동 2-245756호, 동 3-140109호 등에 기재된 이미노술포네이트 등

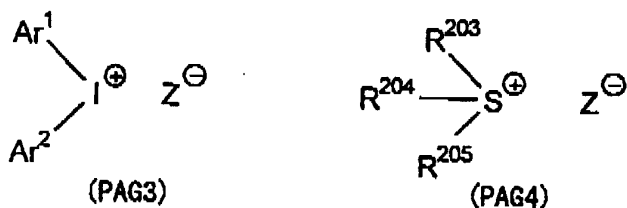
의 광분해되어 술폰산을 발생하는 화합물, 및 일본특허공개 소61-155544호에 기재된 디술폰화합물을 열거할 수 있다.

[0144] 성분(B1)과 성분(B2)의 조합의 바람직한 예를 이하에 나타낸다.

[0145] 성분(B1)으로서, 활성광선 또는 방사선의 조사시 1개 이상의 불소원자로 치환된 지방족 또는 방향족 술폰산을 발생하는 화합물과, 성분(B2)으로서, 음이온으로서 불소원자를 함유하고 있지 않은 지방족 또는 방향족 술폰산을 발생하는 화합물, 또는 불소원자를 갖고 있어도 좋은 지방족 또는 방향족 카르복실산을 갖는 이온성 화합물의 조합.

[0146] [a] 활성광선 및 방사선 중 하나의 작용에 의해 불소함유 술폰산을 발생할 수 있는 화합물(음이온으로서 불소함유 술폰산을 갖는 이온성 화합물)에 대해서 이하에 설명한다.

[0147] 화합물[a]로는 하기 일반식(PAG3)으로 표시되는 요오드늄염 및 하기 일반식(PAG4)으로 표시되는 술포늄염이 열거된다.



[0148]

[0149] 이들 일반식에 있어서, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타낸다. R^{203} , R^{204} 및 R^{205} 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0150] Z^- 는 1개 이상의 불소원자를 갖는 술폰산 음이온을 나타낸다.

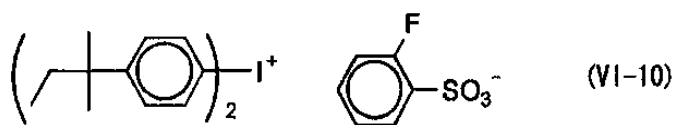
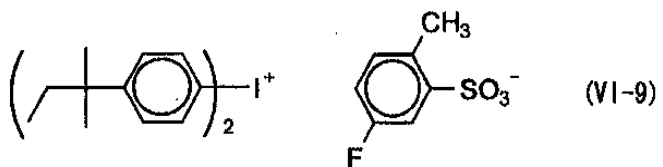
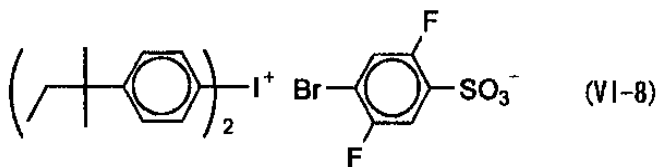
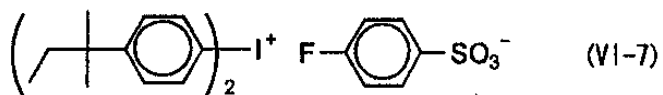
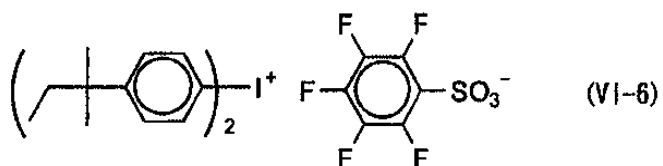
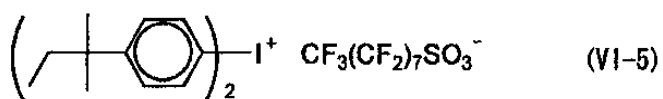
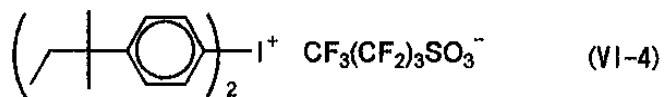
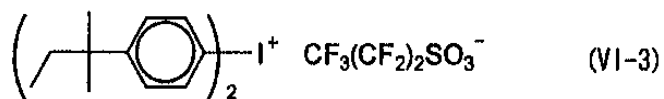
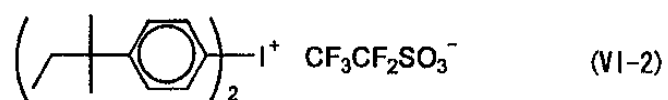
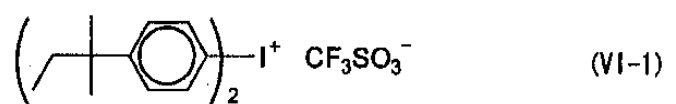
[0151] R^{203} , R^{204} 및 R^{205} 중 2개, 및 Ar^1 와 Ar^2 는 단일결합 또는 치환기를 통하여 서로 결합하여도 좋다.

[0152] Ar^1 , Ar^2 , R^{203} , R^{204} 또는 R^{205} 로 표시되는 아릴기의 바람직한 예로는 C_6 - C_{14} 의 아릴기가 열거된다. Ar^1 , Ar^2 , R^{203} , R^{204} 또는 R^{205} 로 표시되는 알킬기의 바람직한 예로는 C_1 - C_8 의 알킬기가 열거된다.

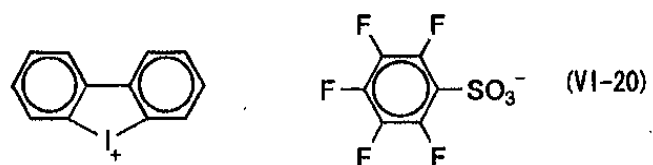
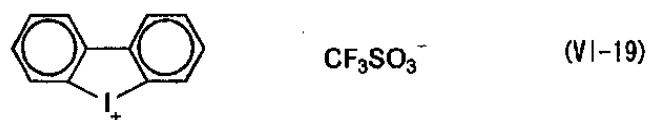
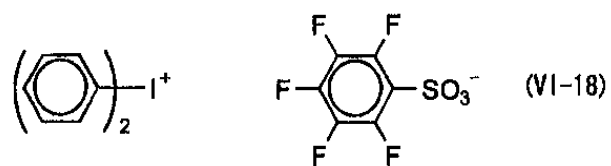
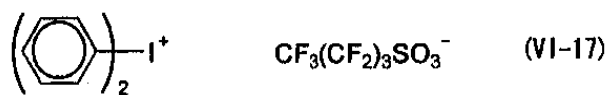
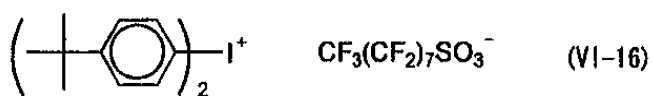
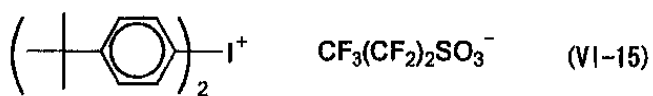
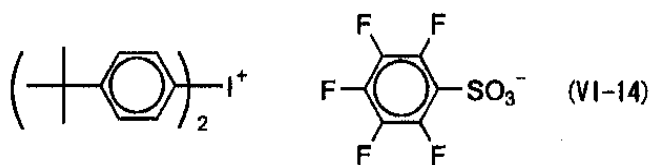
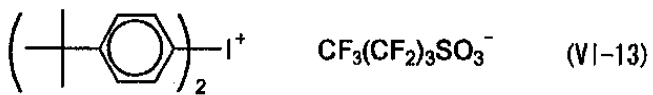
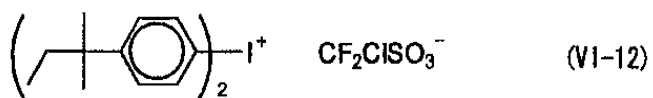
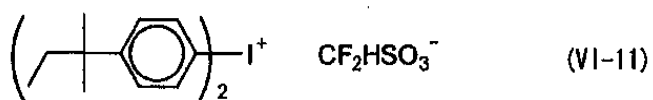
[0153] 아릴기의 바람직한 치환기로는 C_1 - C_8 의 알콕시기, C_1 - C_8 의 알킬기, C_2 - C_9 의 알콕시카르보닐기, C_2 - C_9 의 알킬카르보닐아미드기, 니트로기, 카르복실기, 히드록시기, 할로젠원자 및 페닐티오기가 열거된다. 알킬기의 바람직한 치환기로는 C_1 - C_8 의 알콕시기, C_6 - C_{14} 의 아릴기, C_6 - C_{15} 의 아릴카르보닐기, 카르복실기 및 할로젠원자가 열거된다.

[0154] Z^- 로 표시되는 술폰산 음이온의 바람직한 예로는 1개 이상의 불소원자를 가진 C_1 - C_{20} 의 지방족 탄화수소 및 C_5 - C_{20} 의 방향족 탄화수소가 열거된다. 이들 지방족 및 방향족 탄화수소는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기로는 불소원자로 치환되어 있어도 좋은 C_1 - C_{10} 의 알콕시기, 불소원자로 치환되어 있어도 좋은 C_1 - C_{11} 의 알콕시카르보닐기, 페닐아미노기, 페닐카르보닐기, 할로젠원자 및 히드록시기가 열거된다. 방향족 탄화수소기로는 C_1 - C_{15} 의 알킬기가 열거된다.

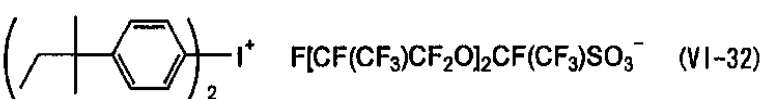
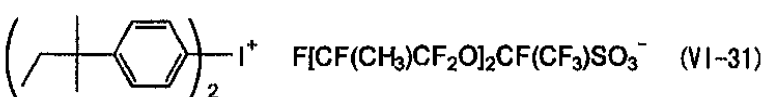
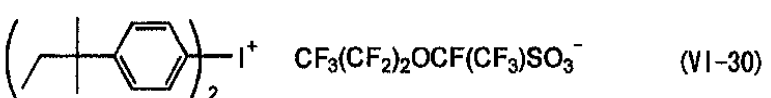
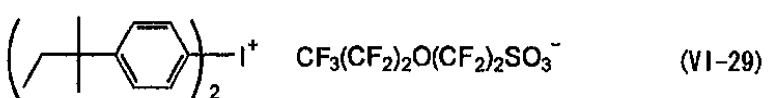
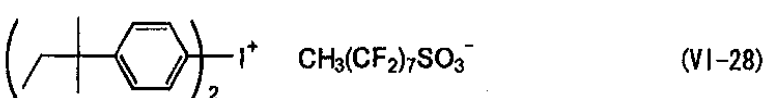
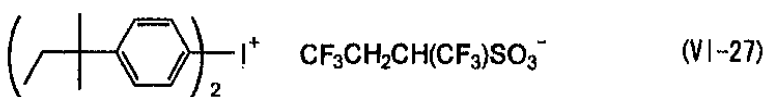
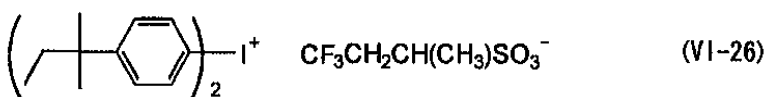
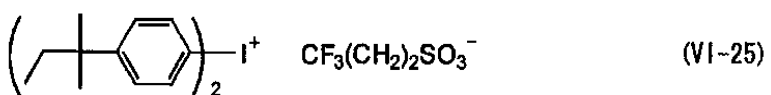
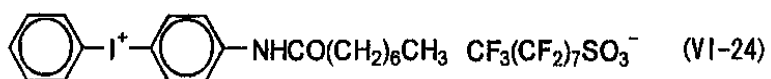
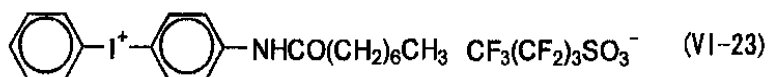
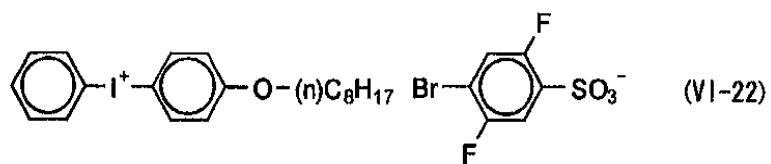
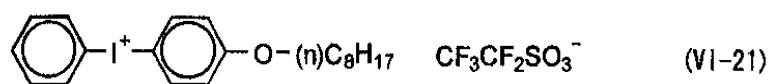
[0155] Z^- 의 술폰산 음이온의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.



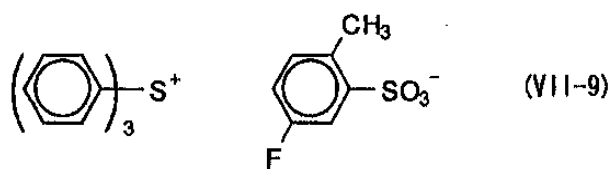
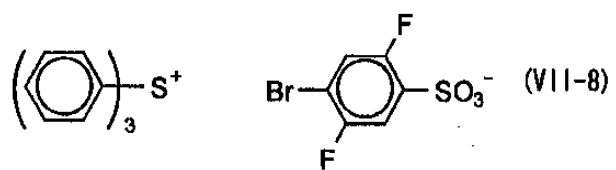
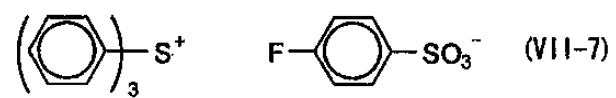
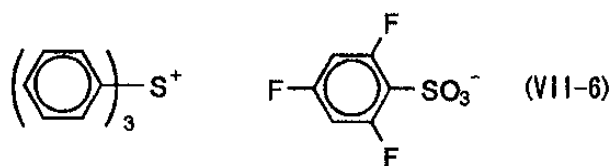
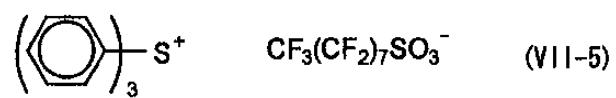
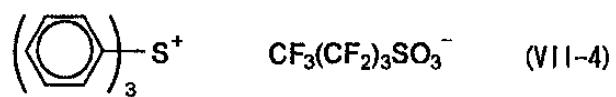
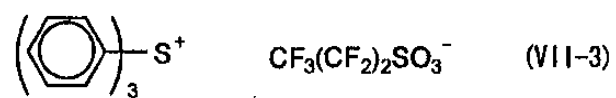
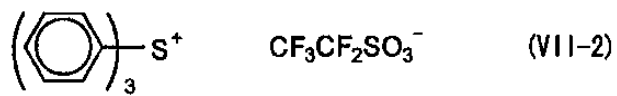
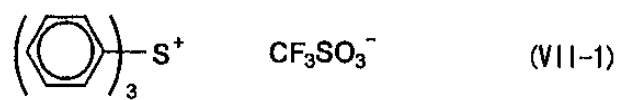
[0156]



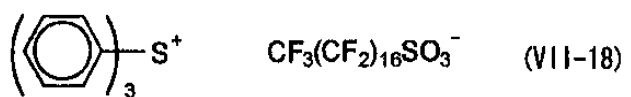
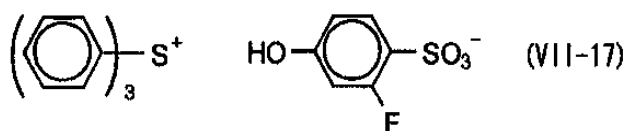
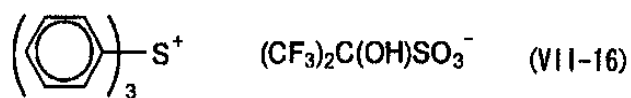
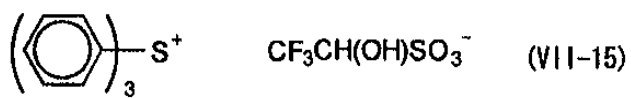
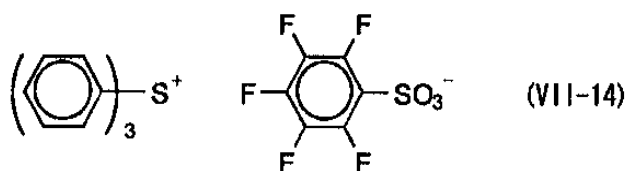
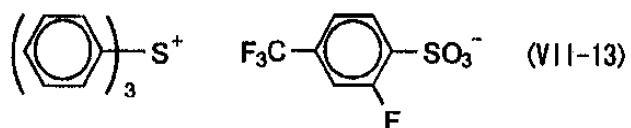
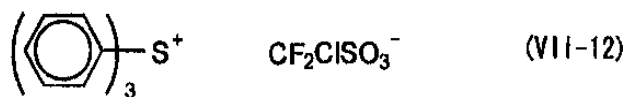
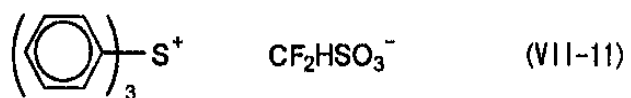
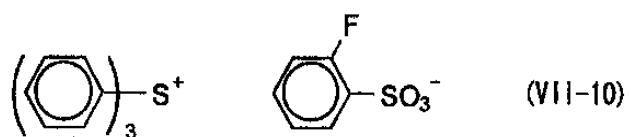
[0157]



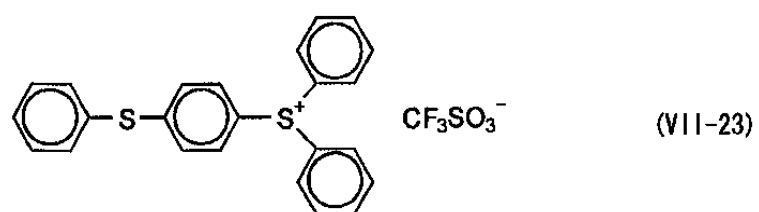
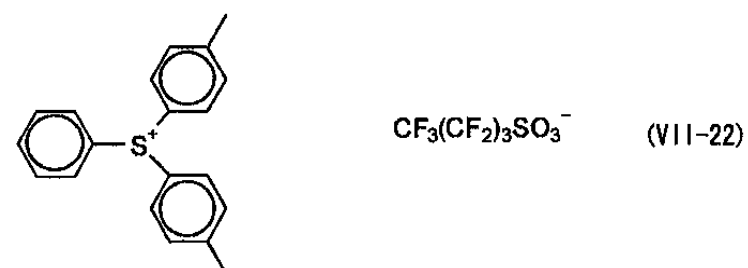
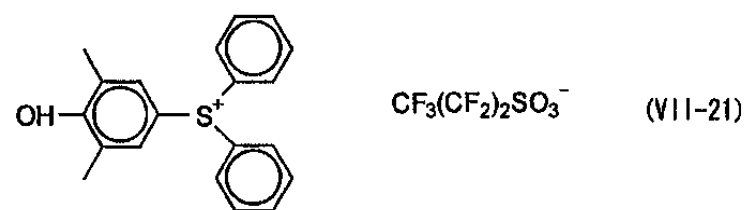
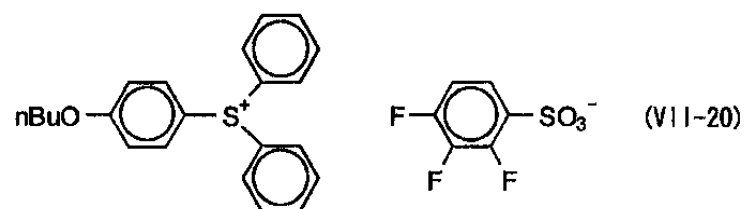
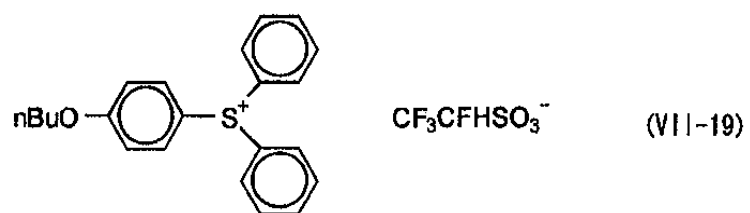
[0158]



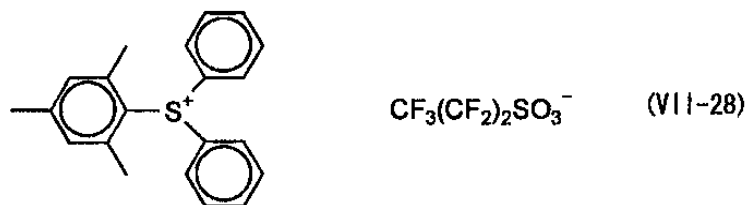
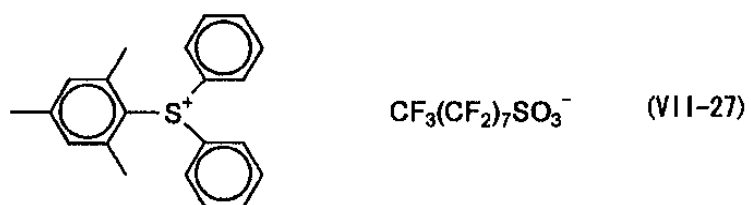
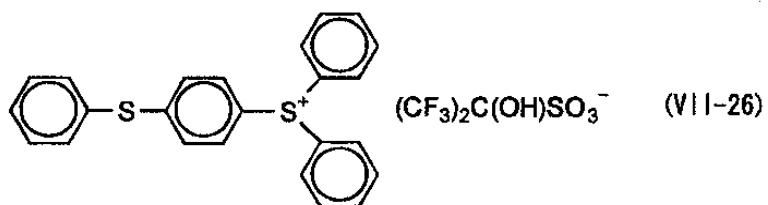
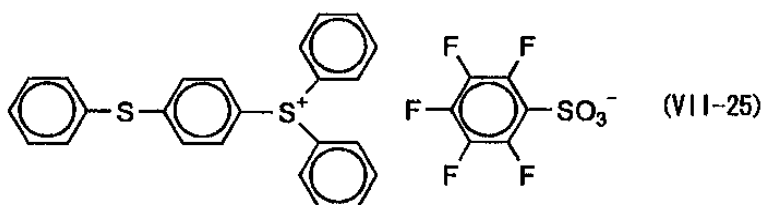
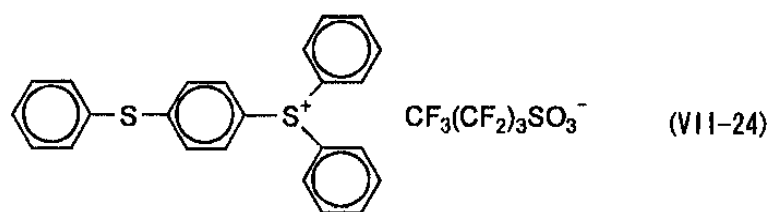
[0159]



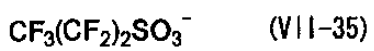
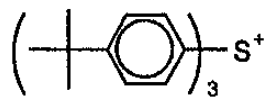
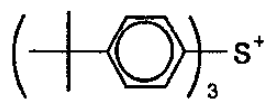
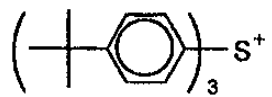
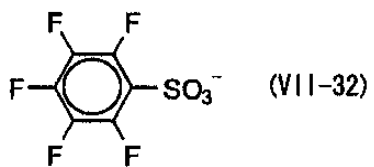
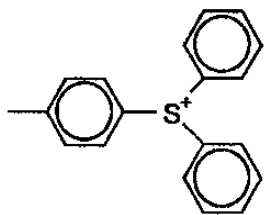
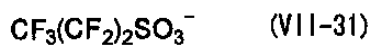
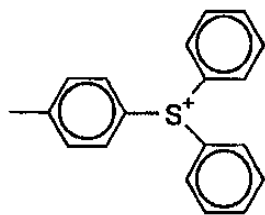
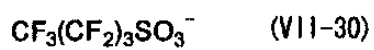
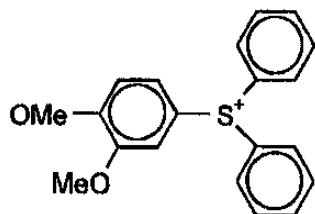
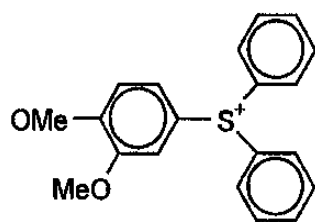
[0160]



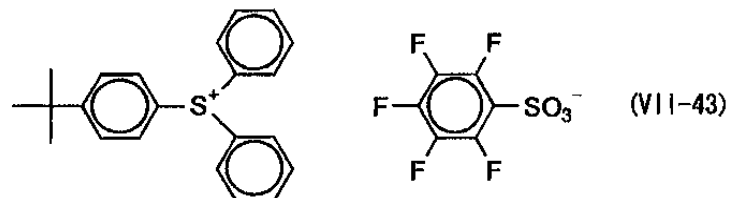
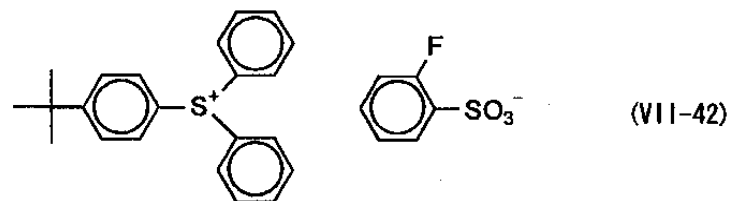
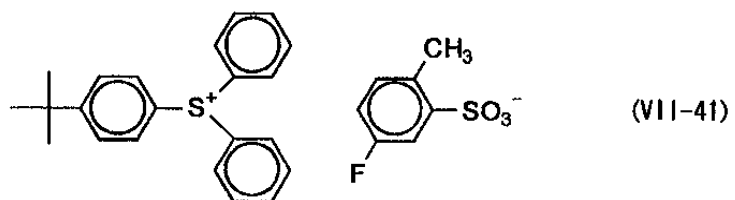
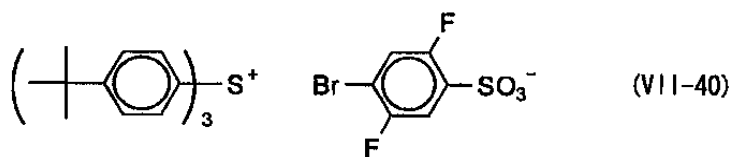
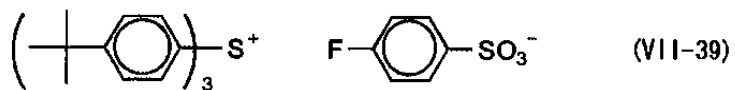
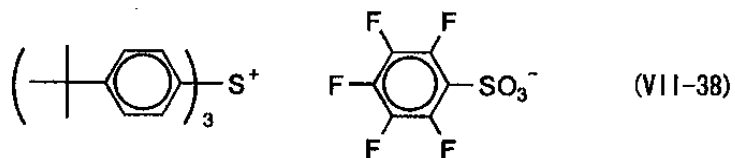
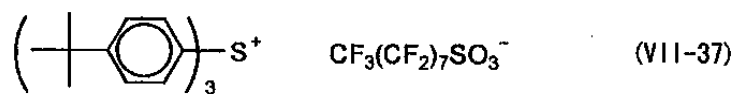
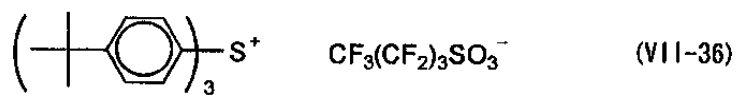
[0161]



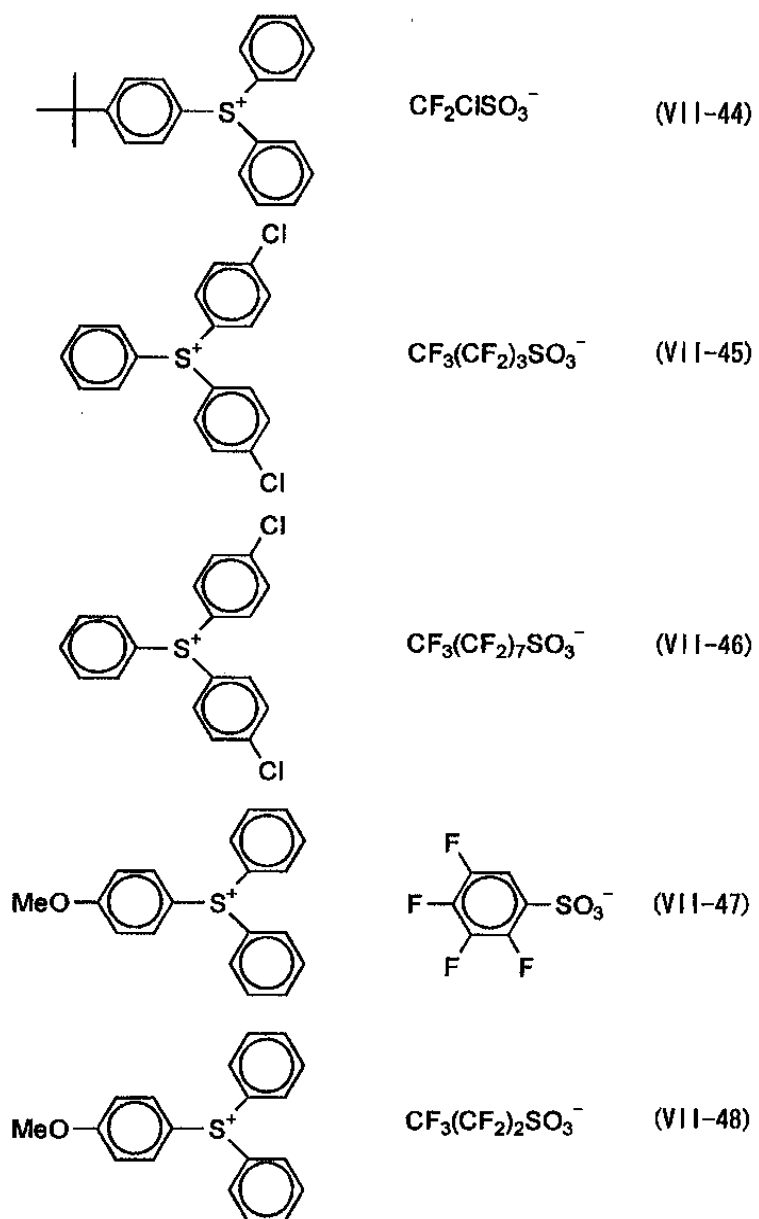
[0162]



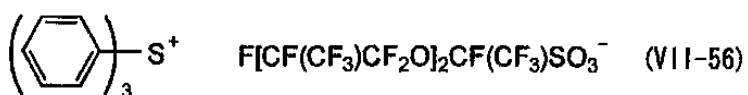
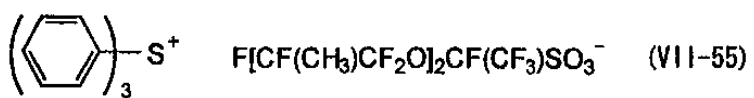
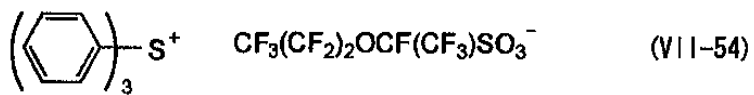
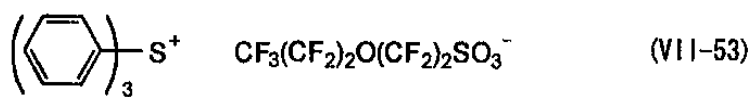
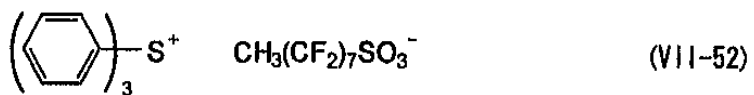
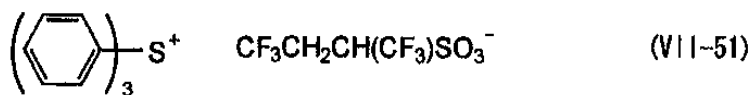
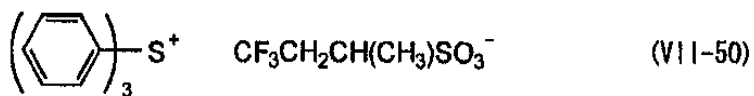
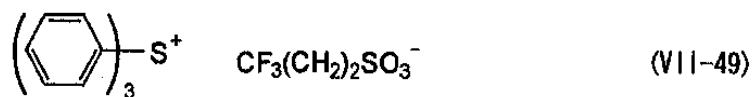
[0163]



[0164]



[0165]



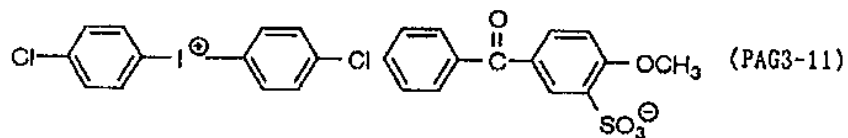
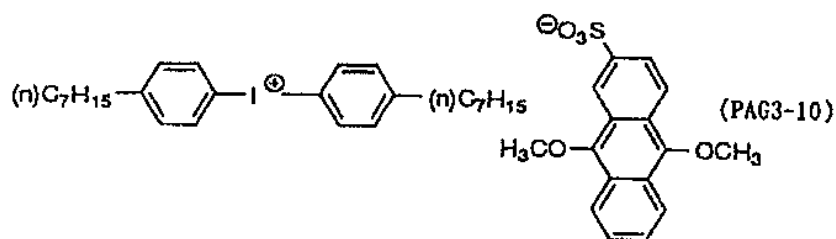
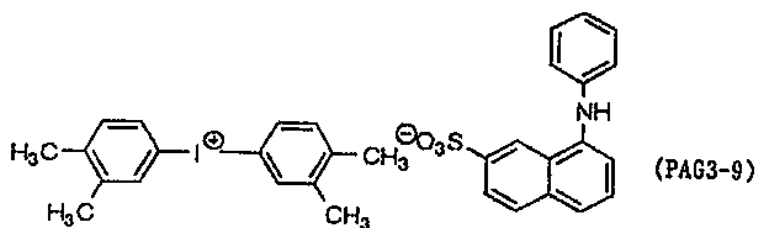
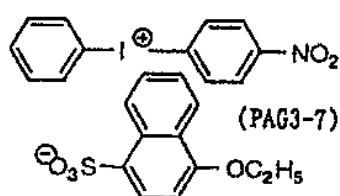
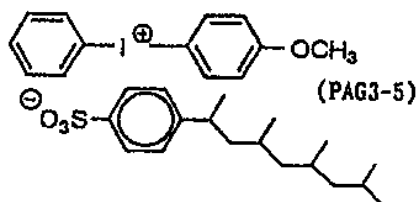
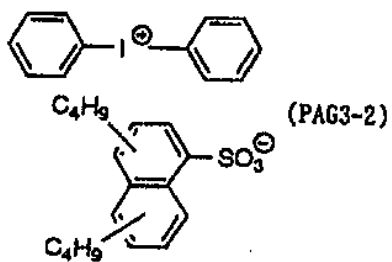
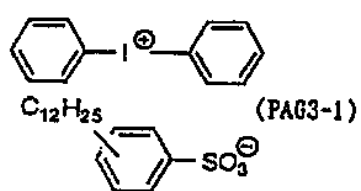
[0166]

[0167]

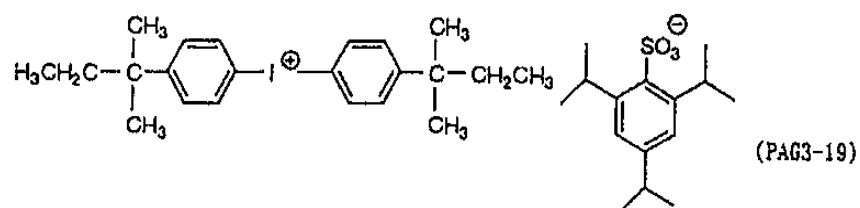
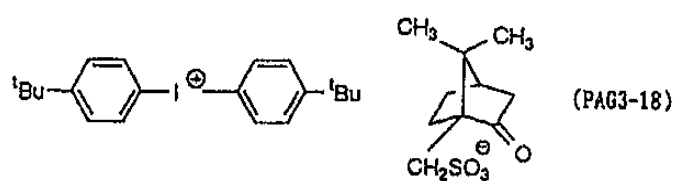
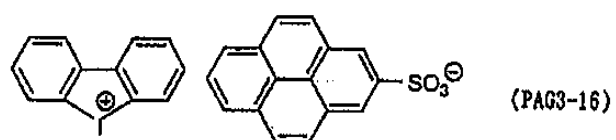
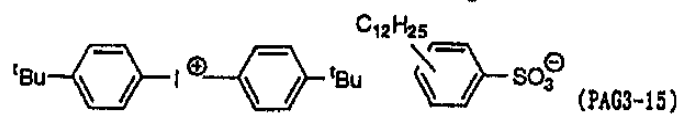
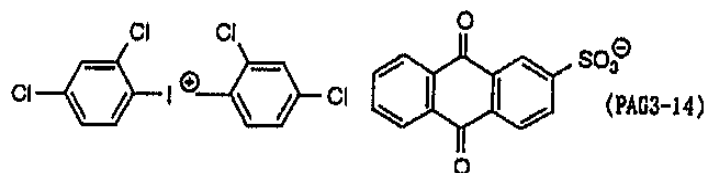
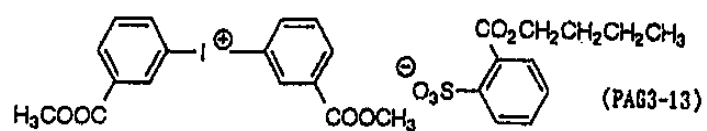
[b] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 불소 비함유 술폰산을 발생하는 화합물 및 음이온으로서, 불소 비함유 술폰산을 갖는 이온성 화합물이 사용되어도 좋다. 이온성 화합물로는 일반식(PAG3) 및 (PAG4)의 요오드늄염 및 술포늄염이 열거되고, 식중 Z⁻는 불소원자 비함유 술폰산 음이온이다.

[0168]

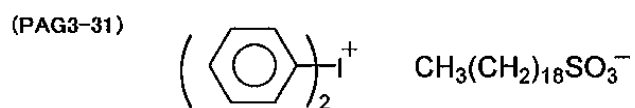
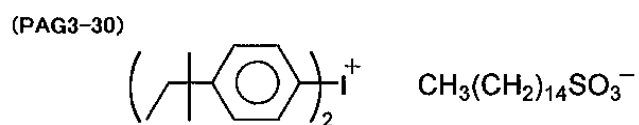
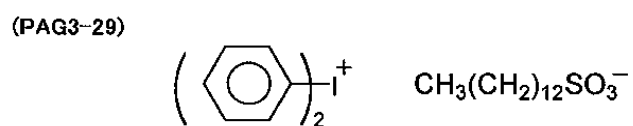
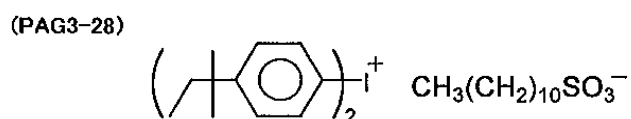
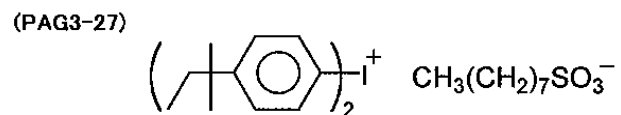
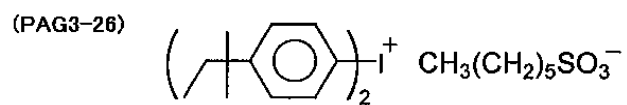
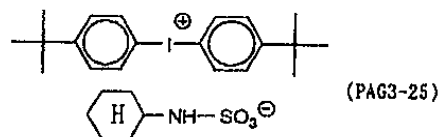
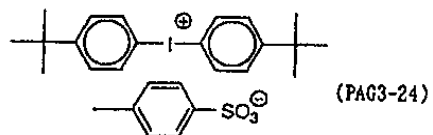
요오드늄 및 술포늄염의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

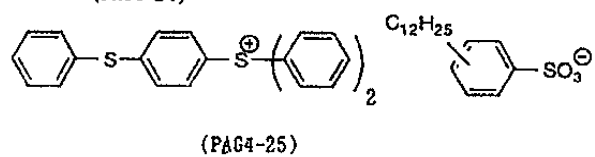
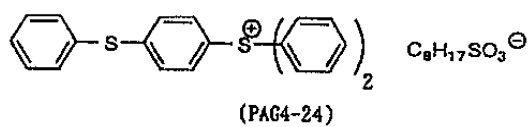
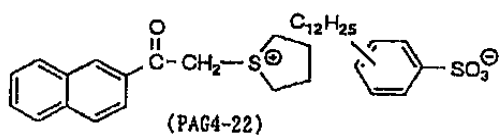
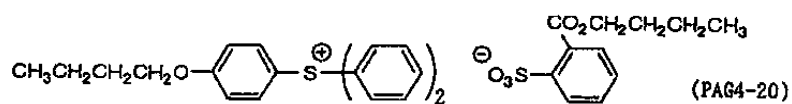
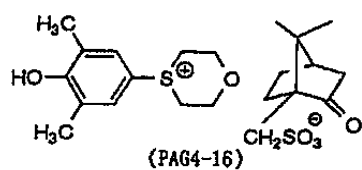
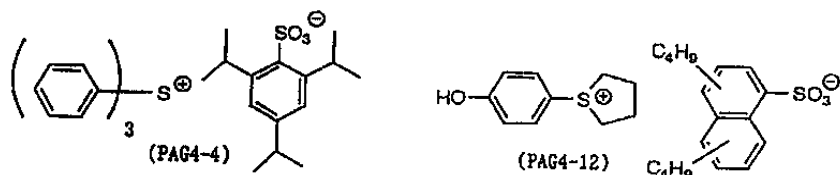
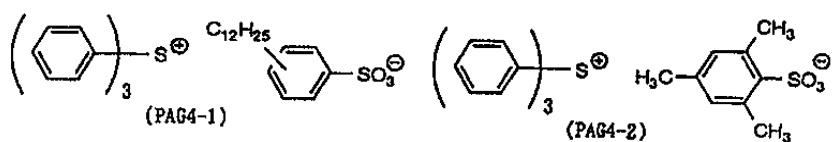


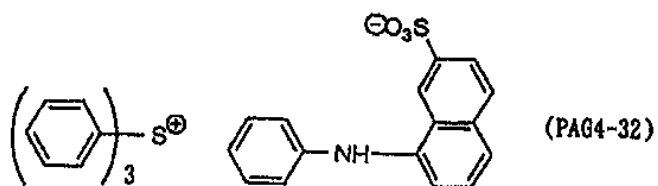
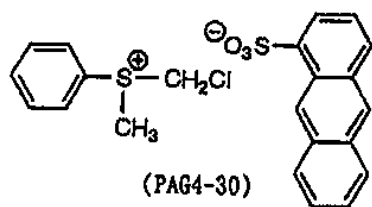
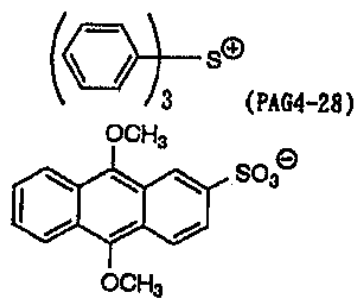
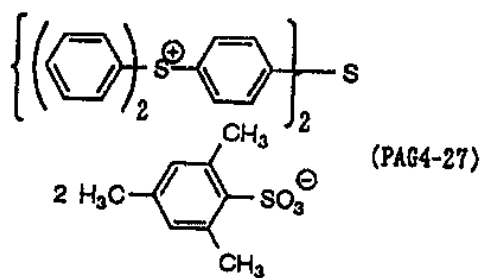
[0169]



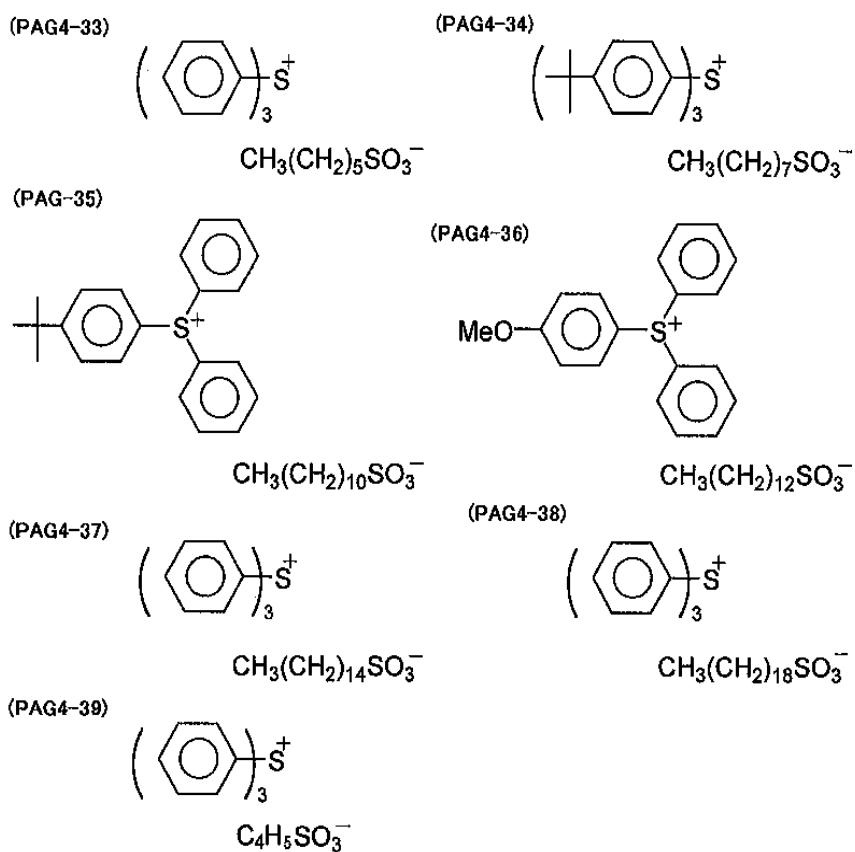
[0170]







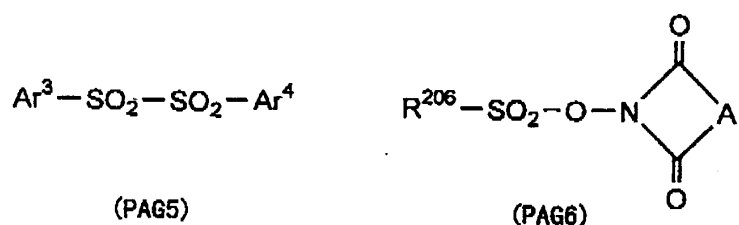
[0173]



[0174]

[0175]

또한, 하기 일반식(PAG5)으로 표시되는 디설폰 유도체 및 하기 일반식(PAG6)으로 표시되는 이미노설포네이트 유도체를 예시할 수 있다.

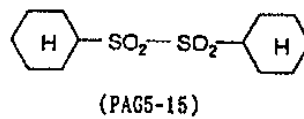
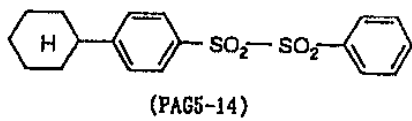
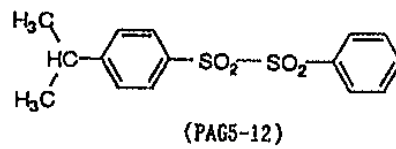
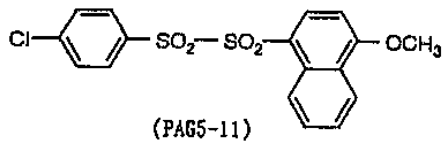
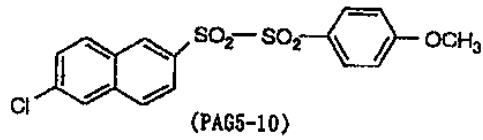
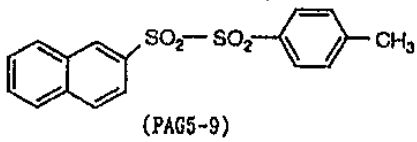
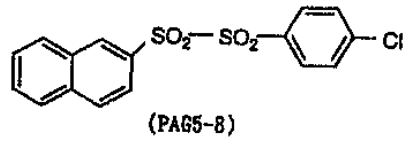
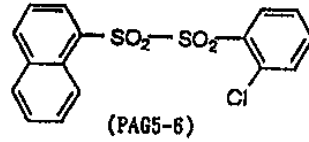
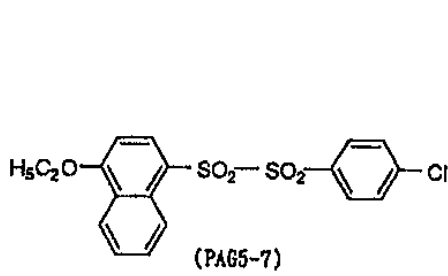
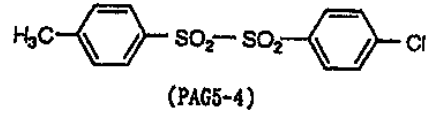
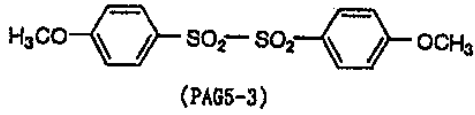
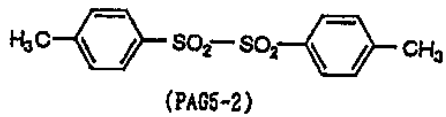
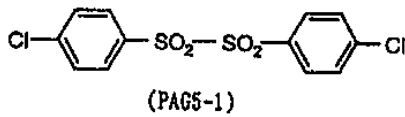


[0176]

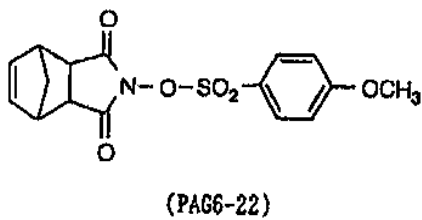
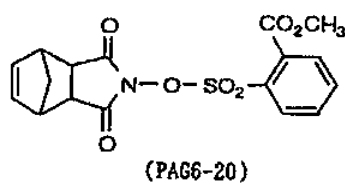
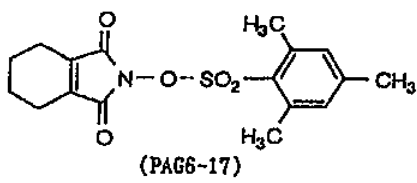
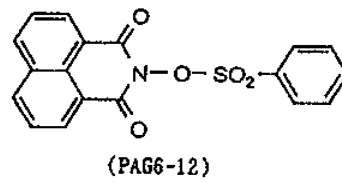
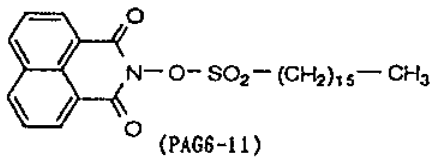
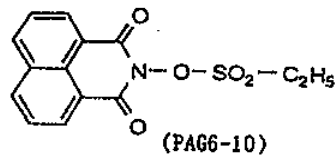
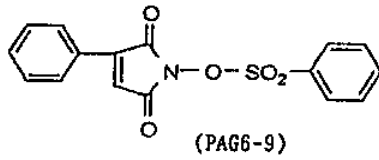
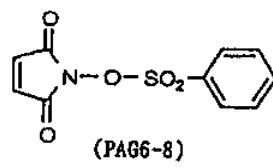
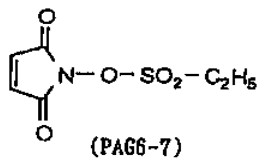
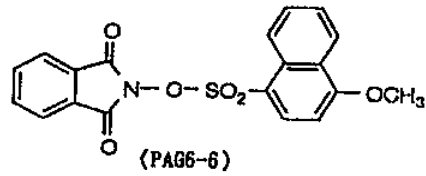
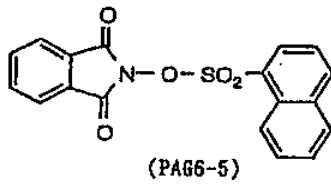
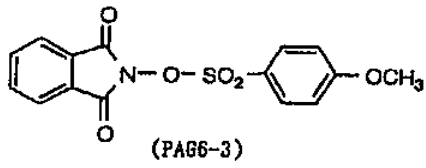
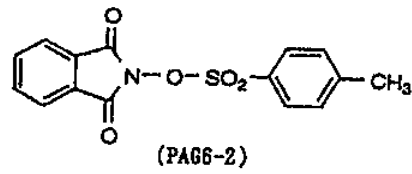
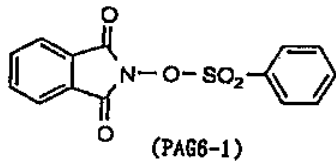
[0177]

이들 일반식에 있어서, Ar^3 및 Ar^4 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타낸다. R^{206} 은 치환 또는 비치환의 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. A는 치환 또는 비치환의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.

[0178] 이들 화합물의 구체예로는 이하에 예시하는 화합물이 열거되지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.



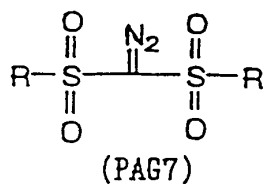
[0179]



[0180]

[0181]

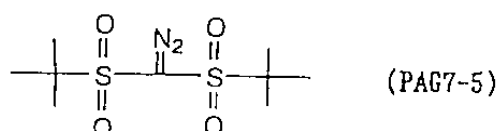
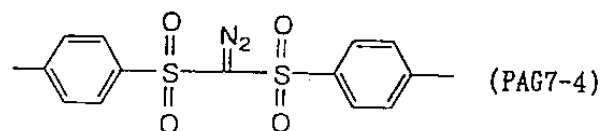
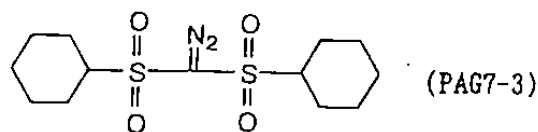
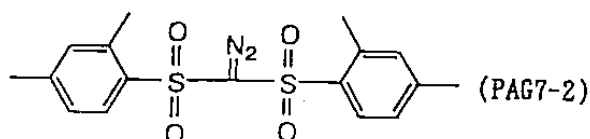
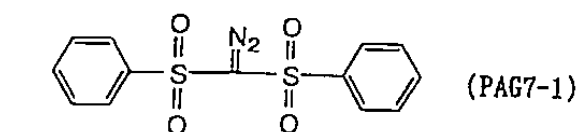
[0182] 더욱이, 하기 일반식(PAG7)으로 표시되는 디아조디술폰 유도체를 예시할 수 있다.



[0183]

[0184] 상기 일반식에 있어서, R은 치환기를 갖고 있어도 좋은, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0185] 디아조디술폰 유도체의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.



[0186]

[0187] 상기 [a] 및 [b]에서 설명한 화합물은 방향족 화합물과 과요오드산염을 반응시킨 후, 얻어진 요오드늄염을 대응하는 술폰산으로 염교환함으로써 합성될 수 있다.

[0188]

또한, 이들 화합물은 아릴마그네슘브로마이드 등의 아릴그리나르 시약과 치환 또는 비치환의 페닐술폰시드를 반응시킨 후, 얻어진 트리아릴술포늄할라이드를 대응하는 술폰산과 염교환시킴으로써 합성될 수 있다. 또는 치환 또는 비치환의 페닐술폰시드와 그것의 대응하는 방향족 화합물을 메탄술폰산/디포스포러스펜타옥사이드 및 알루미늄클로라이드 등의 산촉매의 존재하에서 축합, 염교환하는 단계를 포함하는 방법, 또는 디아릴요오드늄염과 디아릴술폰시드를 아세트산동 등의 촉매의 존재하에서 축합, 염교환을 행하는 단계를 포함하는 방법을 사용해도 좋다.

[0189]

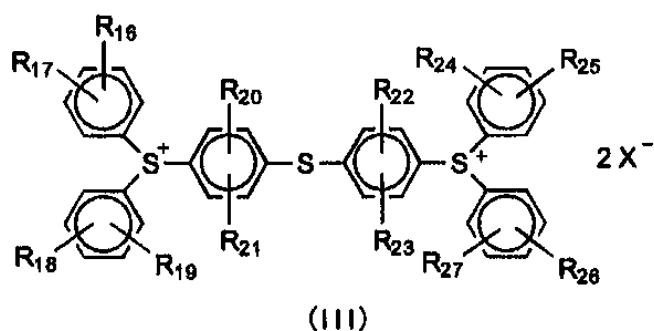
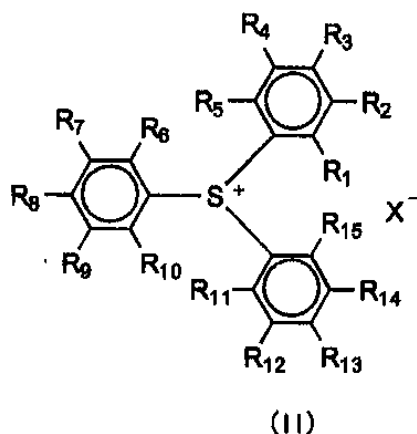
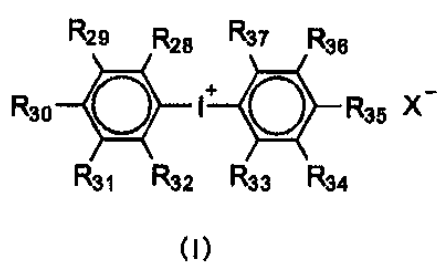
염교환은 출발물질을 할라이드염으로 유도한 후, 산화은 등의 은시약의 존재하에서 술폰산염으로 변환하는 단계를 포함하는 방법 또는 이온교환수지를 사용함으로써 달성될 수 있다. 염교환에 사용되는 술폰산 또는 술폰산염으로서, 시판품을 사용해도 좋다. 또는, 술폰산 또는 술폰산염을 시판의 술폰산할라이드를 가수분해함으로써 얻을 수 있다.

[0190]

[c] 활성광선 또는 방사선 중 하나의 작용에 의해 불소함유 산을 발생하는 화합물 및 음이온으로서 불소함유 카

트복실산을 가진 이온성 화합물에 대해서 이하에 설명한다.

- [0191] 불소치환 지방족 카르복실산으로는 아세트산, 프로피온산, n-부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 트리메틸아세트산, 카프론산, 헵톤산, 카프릴산, 펠라곤산, 카르린산, 라우린산, 미리스틴산, 팔미틴산, 스테아린산, 운테칸산 및 도데칸산 등의 지방족 카르복실산의 불소치환물이 열거된다. 이들 불소치환 지방족 카르복실산은 치환기로서 히드록시기, 알콕시기 및 할로젠원자를 가져도 좋다. 바람직하게는, 이들 불소치환 지방족 카르복실산은 그 지방족쇄중에 산소원자, 황원자, 카르보닐기, 카르복실기 및 술폰기 등의 연결기를 함유한다.
- [0192] 불소치환 지방족 카르복실산의 바람직한 예로는 하기 일반식으로 표시되는 것들이 열거된다.
- [0193] $L-(CH_2)_p(CF_2)_q(CH_2)_r-COOH$
- [0194] 상기 일반식에 있어서, L은 수소원자 또는 불소원자를 나타낸다. 첨자 p 및 r은 각각 독립적으로 0~15의 정수를 나타내고, 첨자 q는 1~15의 정수를 나타낸다. 일반식에 있어서의 알킬쇄의 수소원자 또는 불소원자는 불소원자로 치환되어 있어도 좋은 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~5개), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~5개) 또는 히드록시기로 치환되어 있어도 좋다.
- [0195] 상기 불소치환 지방족 카르복실산은 바람직하게는 탄소수 2~20개, 더욱 바람직하게는 탄소수 4~20개의 포화 지방족 카르복실산의 불소치환물인 것이 바람직하다. 불소치환 지방족 카르복실산의 탄소수가 4개 이상이면, 얻어진 카르복실산의 분해성의 확산성이 저하하여, 노광에서 후가열까지의 시간경과에 따른 선평변화를 억제할 수 있다. 특히, C₄-C₈의 직쇄상 또는 분기상 포화 지방족 카르복실산의 불소치환물이 바람직하다.
- [0196] 불소치환 방향족 카르복실산은 바람직하게는 C₇-C₂₀, 보다 바람직하게는 C₇-C₁₅, 더욱 바람직하게는 C₇-C₁₁의 방향족 카르복실산의 불소치환물인 것이 바람직하다. 불소치환 방향족 카르복실산의 구체예로는 벤조산, 치환 벤조산, 나프토산, 치환 나프토산, 아트라센카르복실산 및 치환 안트라센카르복실산(이들 방향족기의 치환기로는 알킬기, 알콕시기, 히드록시기, 할로젠원자, 아릴기, 아실기, 아실옥시기, 니트로기, 알킬티오기 및 아릴티오기가 열거됨) 등의 방향족 카르복실산의 불소치환물이 열거된다. 이들 불소치환 방향족 카르복실산 중에서, 벤조산 및 치환 벤조산의 불소치환물이 바람직하다.
- [0197] 이들 불소치환 지방족 또는 방향족 카르복실산은 불소원자로 치환된 카르복실기 이외의 골격에 1개 이상의 수소원자를 갖고, 특히 불소원자로 치환된 카르복실기 이외의 골격에 전부 수소원자를 갖는다(퍼플루오로포화 지방족 카르복실산 또는 퍼플루오로방향족 카르복실산). 이것에 의해, 얻어진 생성물은 고감도를 나타낸다.
- [0198] 불소치환 지방족 또는 방향족 카르복실산의 바람직한 예로는 상기 불소치환 지방족 또는 방향족 카르복실산을 반대음이온으로서 갖는 오늄염 화합물(술포늄, 요오드늄염), 및 이미드카르복실레이트 화합물 또는 카르복실산 에스테르기를 가진 니트로벤질에스테르 화합물이 열거된다.
- [0199] 보다 바람직하게는, 하기 일반식(I)~(III)으로 표시되는 화합물이 사용된다. 이것으로, 얻어진 생성물은 높은 감도, 해상력 및 노광마진을 나타낸다. 활성광선 또는 방사선 조사시, 이들 화합물은 하기 일반식(I)~(III)에 있어서의 X⁻에 대응하는 1개 이상의 불소원자로 치환된 포화 지방족 또는 방향족 카르복실산을 발생하여, 광산발생제로서 작용한다.



[0200]

[0201]

상기 일반식에 있어서, $R_1 \sim R_{37}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 히드록시기, 할로젠원자 또는 $-S-R_{38}$ 기(여기서, R_{38} 은 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 아릴기를 나타냄)를 나타내고; X^- 는 1개 이상의 불소원자로 치환된 지방족 또는 방향족 카르복실산 음이온을 나타낸다.

[0202]

X^- 는 퍼플루오로지방족 카르복실산 또는 퍼플루오로방향족 카르복실산의 음이온인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 탄소수 4개 이상의 불소치환 알킬카르복실의 음이온이다.

[0203]

일반식(I)~(III)에 있어서의 $R_1 \sim R_{38}$ 로 표시되는 직쇄상 또는 분기상 알킬기로는 치환기를 갖고 있어도 좋은, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기 및 t-부틸기 등의 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기가 열거된다. 환상 알킬기로는 치환기를 갖고 있어도 좋은, 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 $C_3 \sim C_6$ 의 환상 알킬기가 열거된다.

[0204]

$R_1 \sim R_{37}$ 로 표시되는 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기 및 t-부톡시기 등의 $C_1 \sim C_4$ 의 알콕시기가 열거된다.

[0205]

$R_1 \sim R_{37}$ 로 표시되는 할로젠원자로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자가 열거된다.

[0206]

R_{38} 로 표시되는 아릴기로는 페닐기, 톨릴기, 메톡시페닐기 및 나프틸기 등의 $C_6 \sim C_{14}$ 의 아릴기가 열거된다. 이들 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0207]

이들 치환기의 바람직한 예로는 $C_1 \sim C_4$ 의 알콕시기, 할로젠원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자), $C_6 \sim C_{10}$ 의 아릴기, $C_2 \sim C_6$ 의 알케닐기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기가 열거된다.

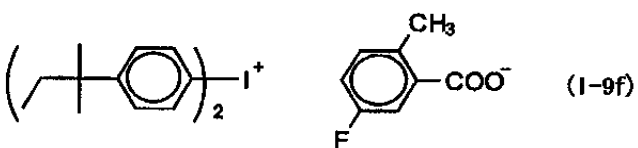
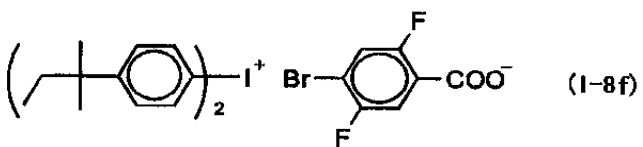
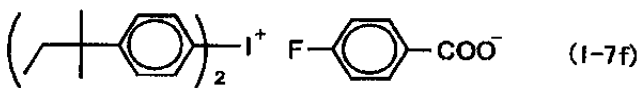
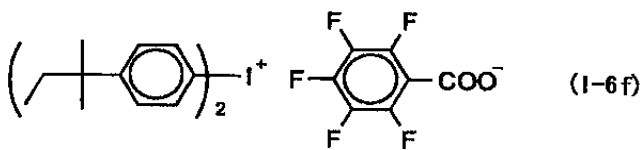
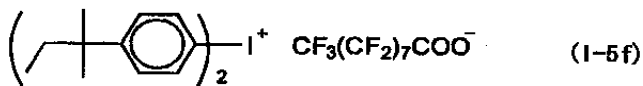
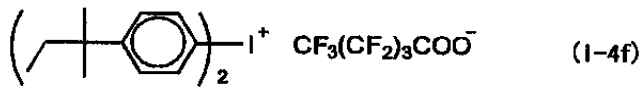
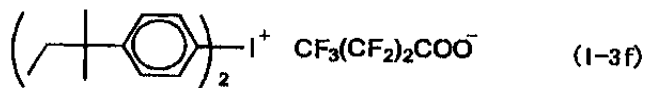
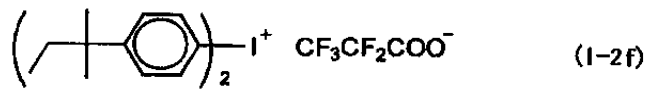
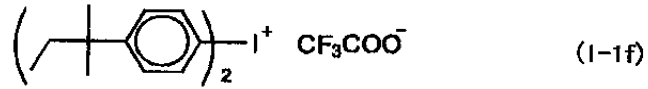
[0208]

일반식(I)~(III)으로 표시되는 요오드늄 화합물 또는 술포늄화합물은 각각 반대음이온 X^- 로서 1개 이상의 불소원자로 치환된 포화 지방족 또는 방향족 카르복실산의 음이온을 갖는다. 이들 음이온은 카르복실산($-COOH$)으로

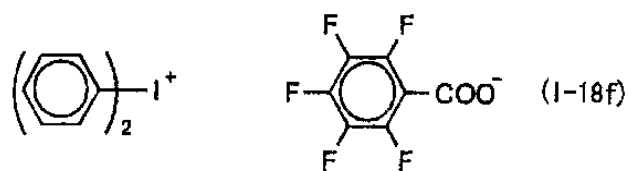
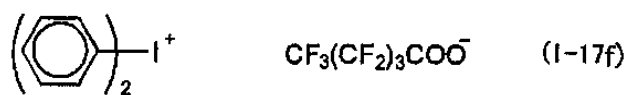
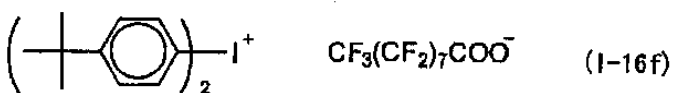
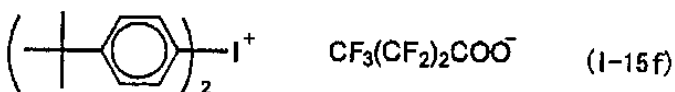
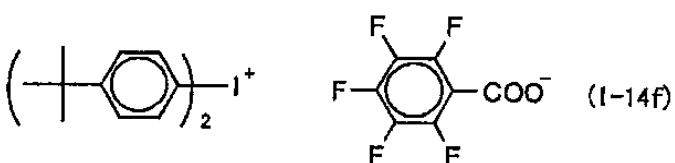
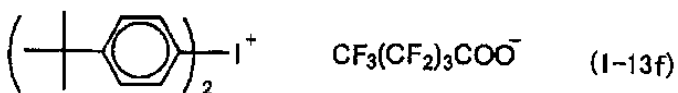
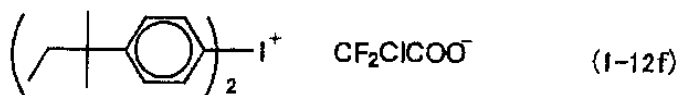
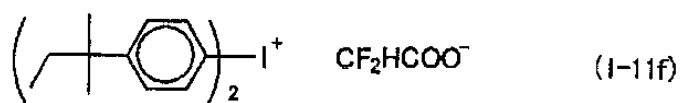
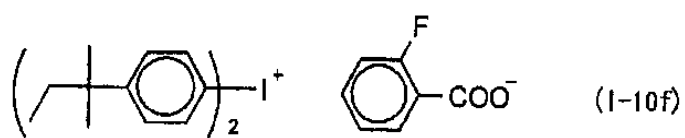
부터 수소원자를 제거함으로써 얻어진 음이온($-\text{COO}^-$)이다.

[0209] 이하에 음이온의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

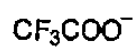
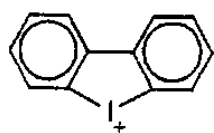
[0210] 일반식(I)으로 표시되는 광산발생제의 구체예 (I-1f)~(I-36f):



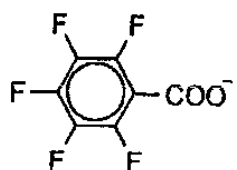
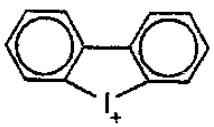
[0211]



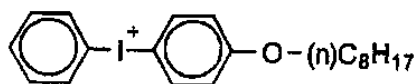
[0212]



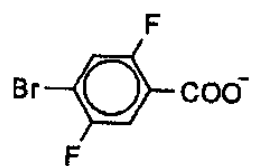
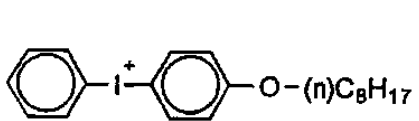
(I-19f)



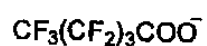
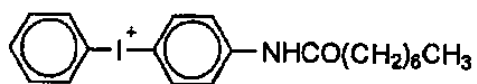
(I-20f)



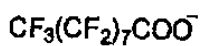
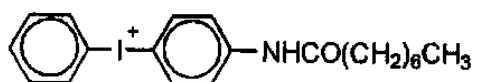
(I-21f)



(I-22f)

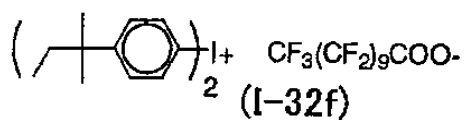
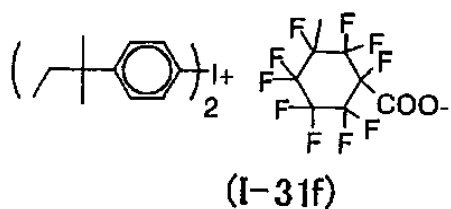
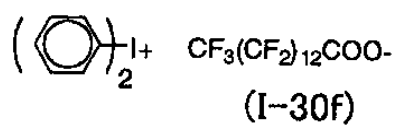
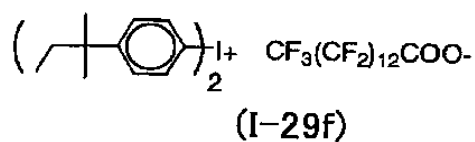
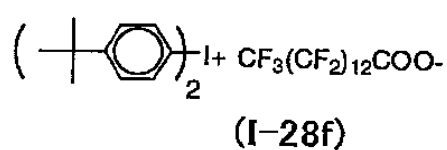
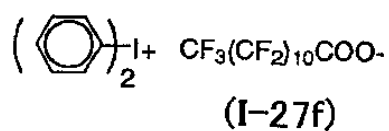
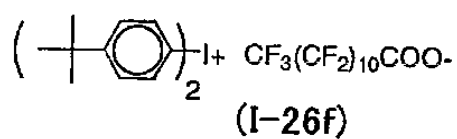
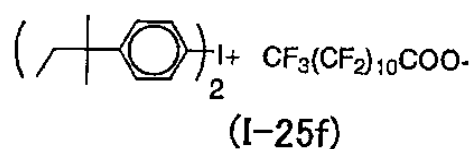


(I-23f)

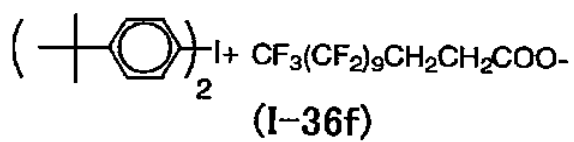
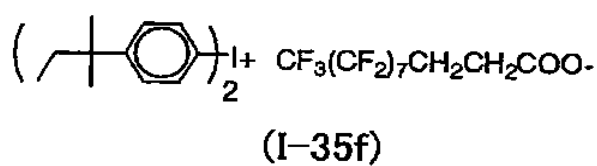
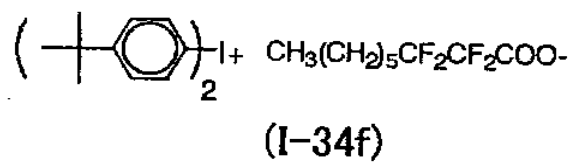
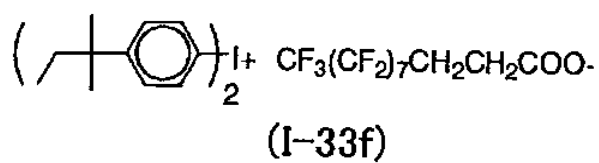


(I-24f)

[0213]

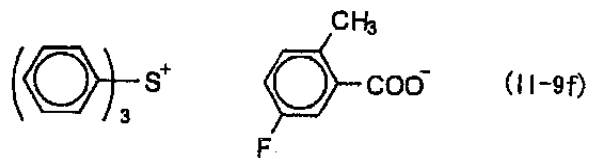
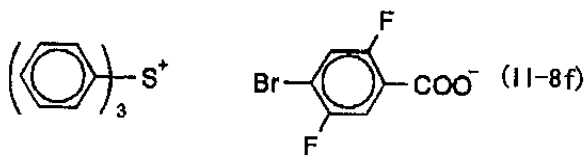
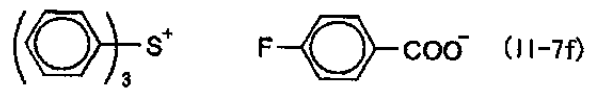
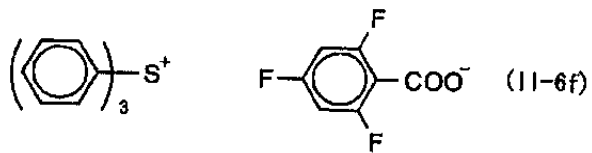
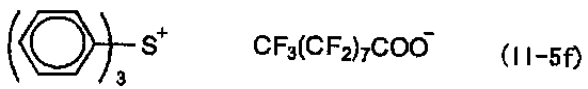
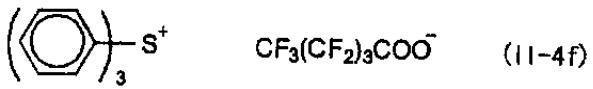
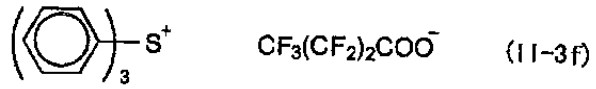
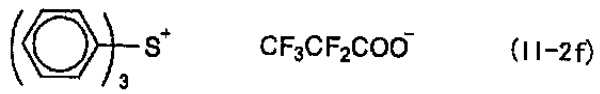
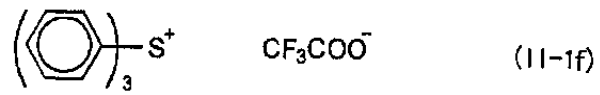


[0214]

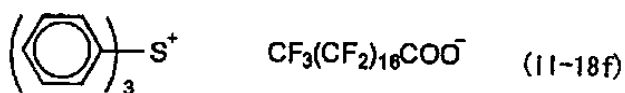
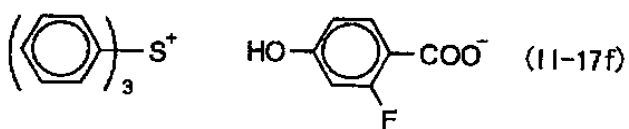
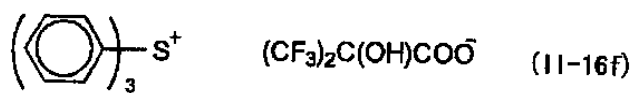
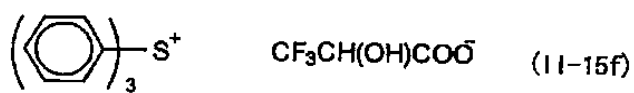
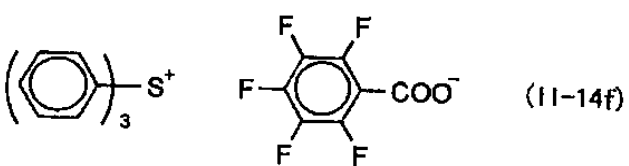
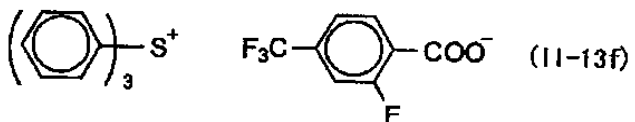
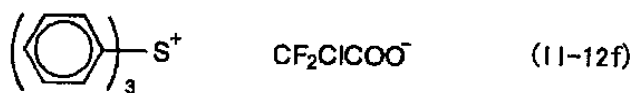
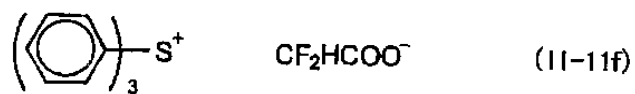
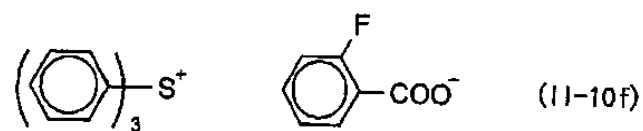


[0215]

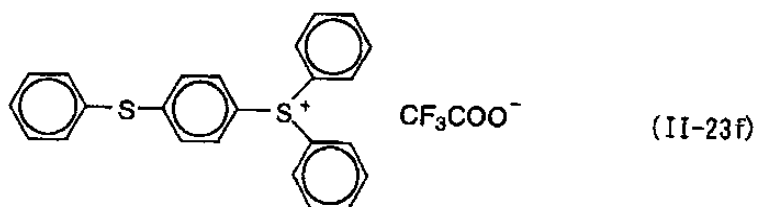
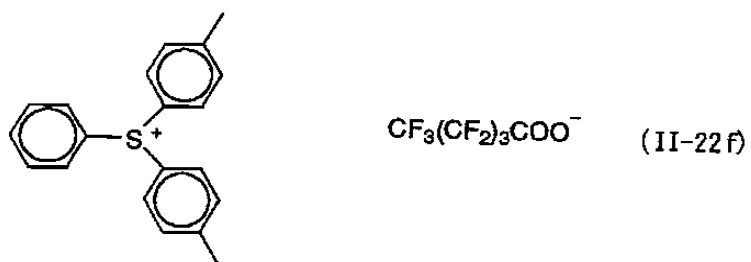
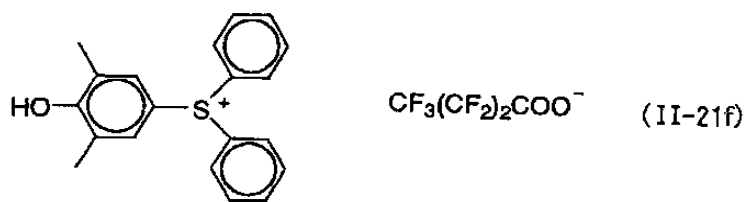
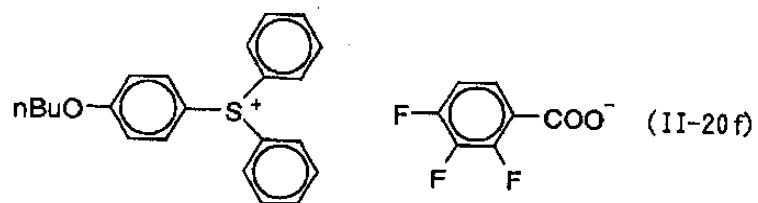
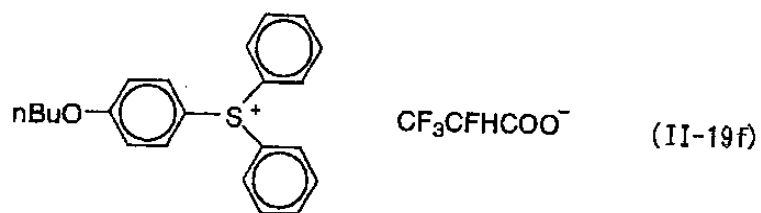
[0216] 일반식(II)으로 표시되는 광산발생제의 구체예(II-1f)~(II-67f):



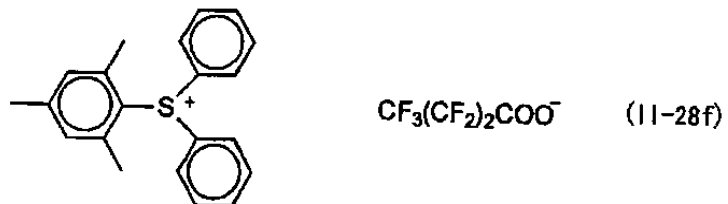
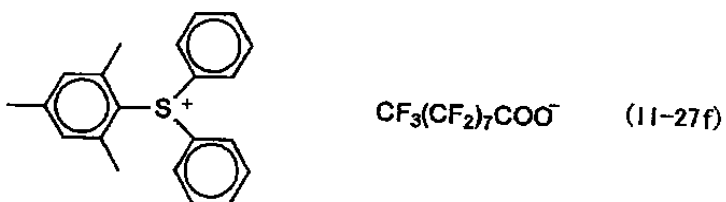
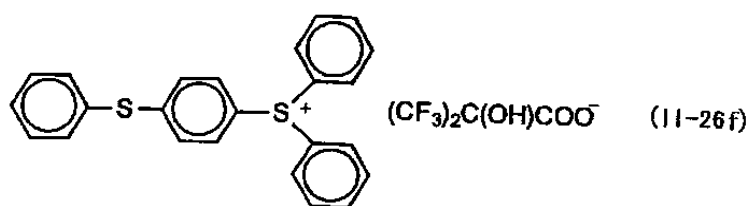
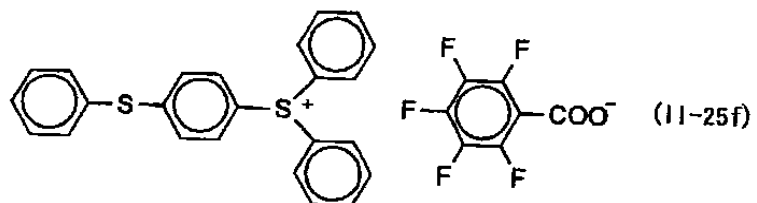
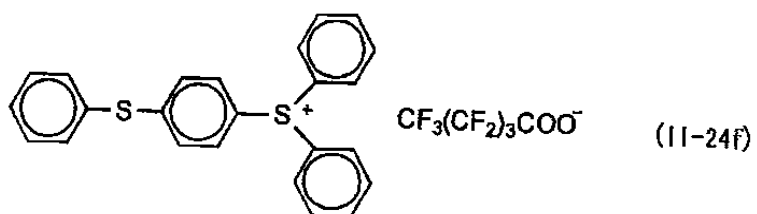
[0217]



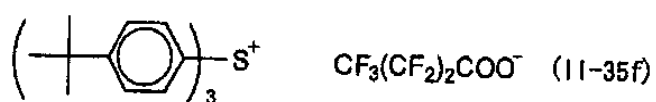
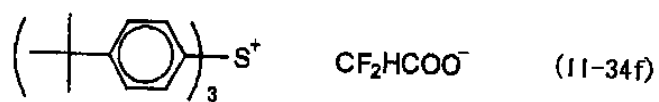
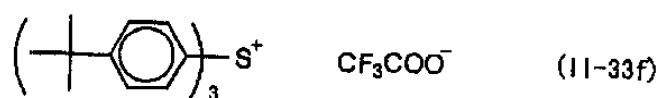
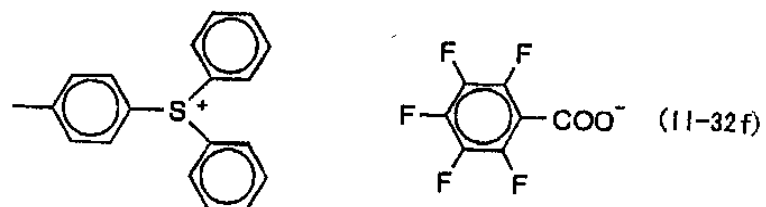
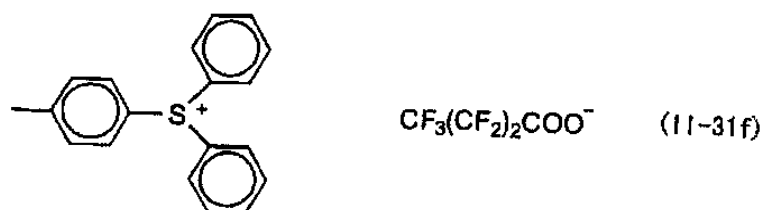
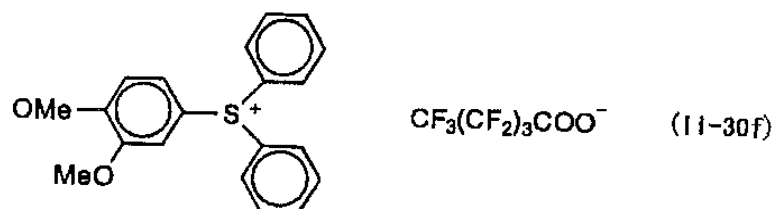
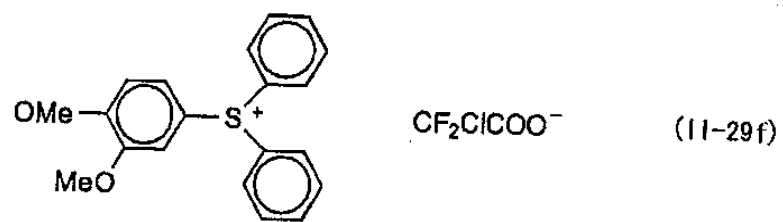
[0218]



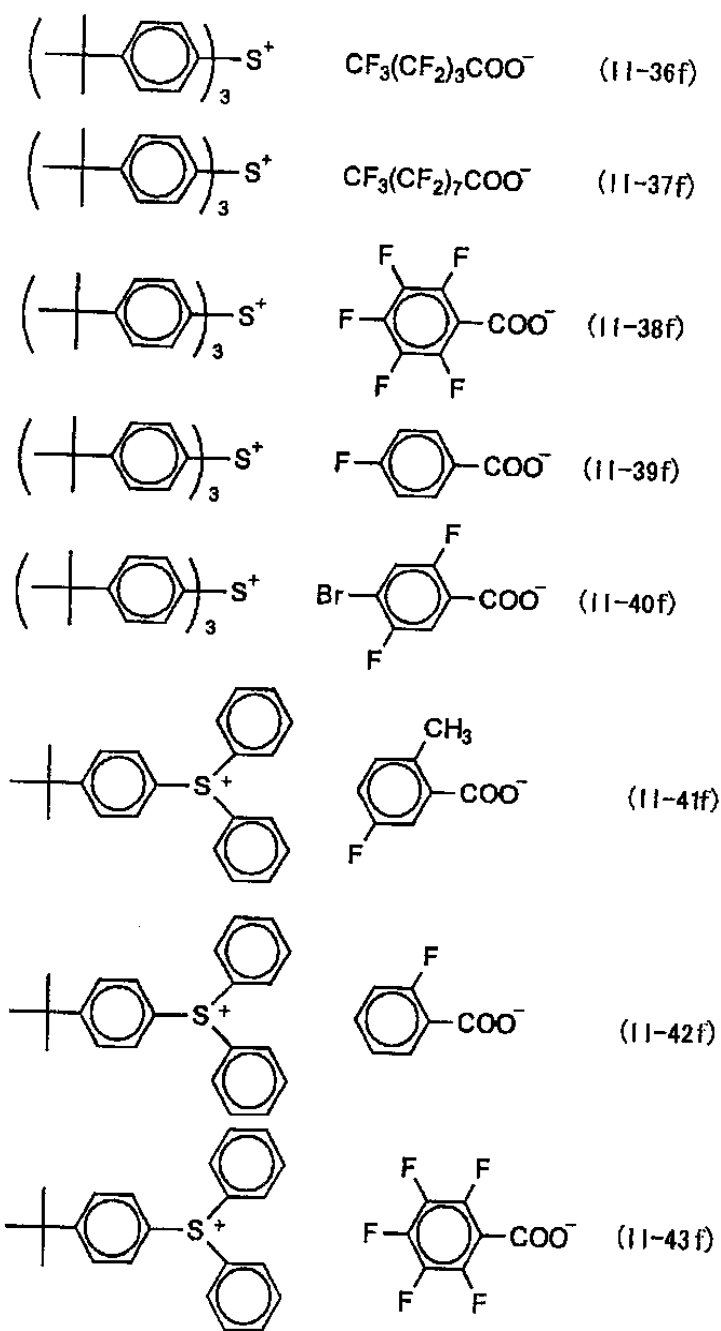
[0219]



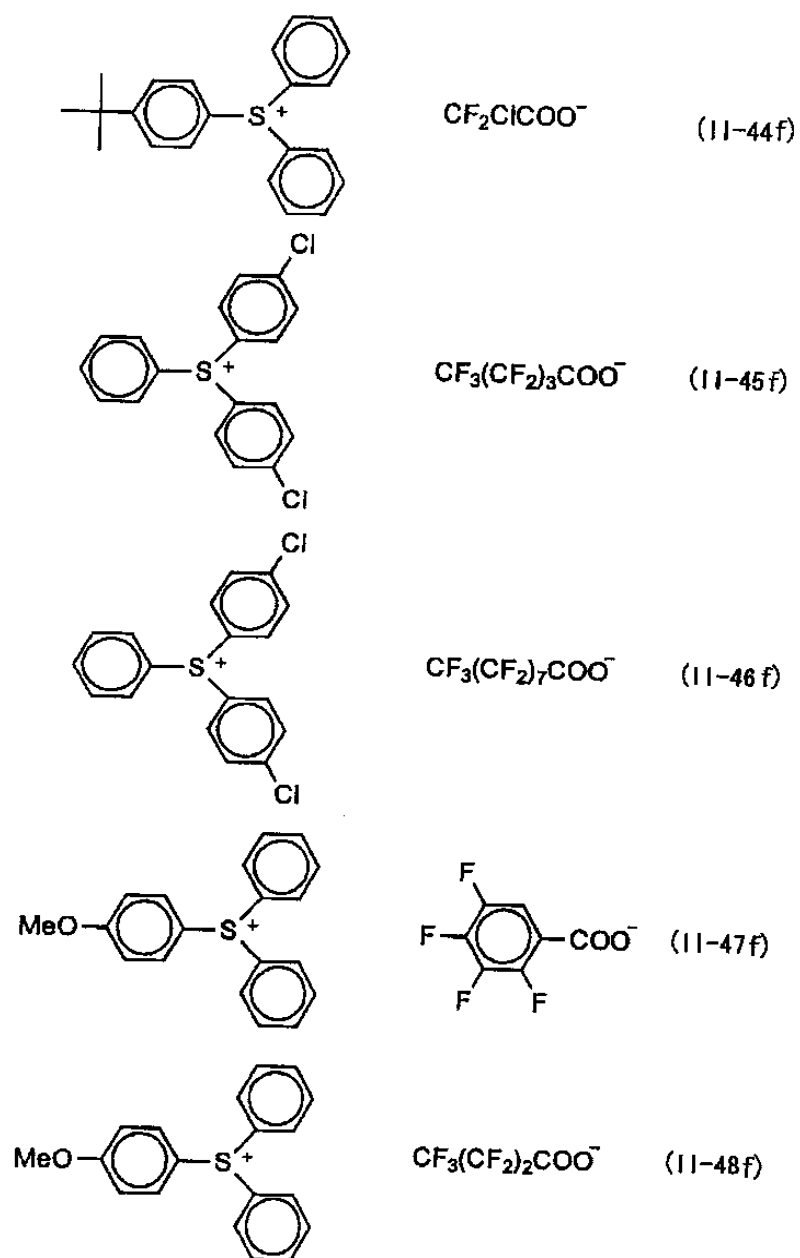
[0220]



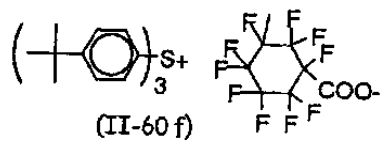
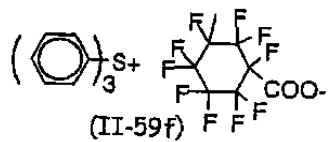
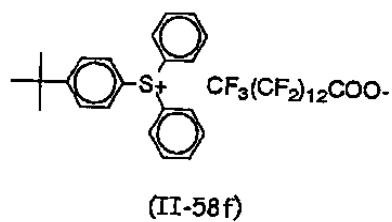
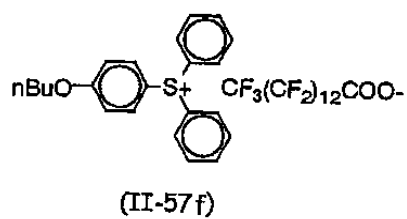
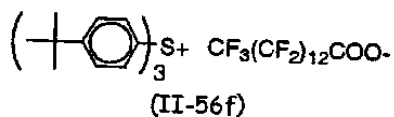
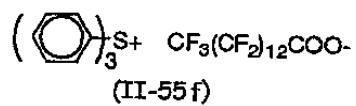
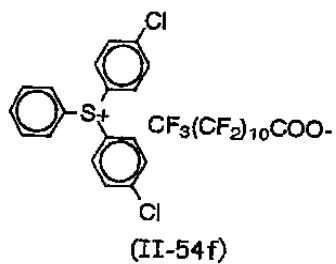
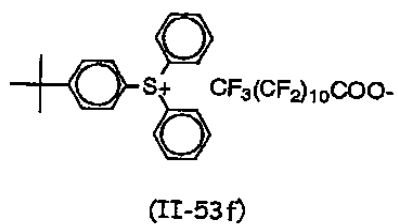
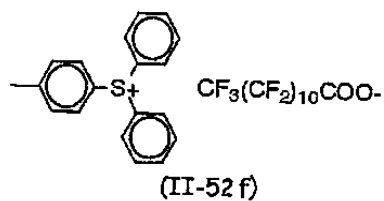
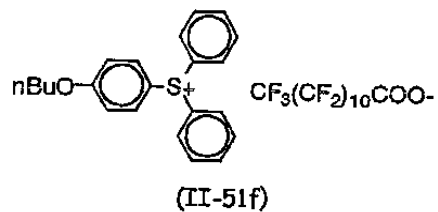
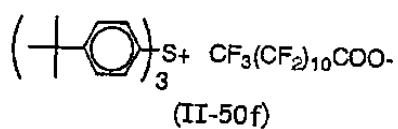
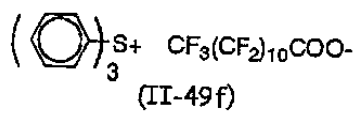
[0221]



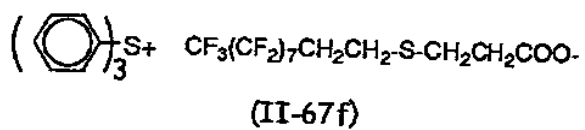
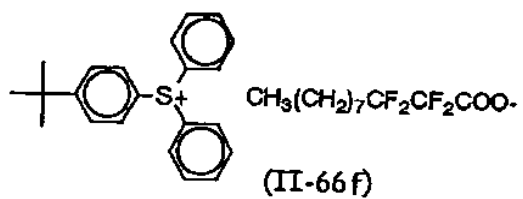
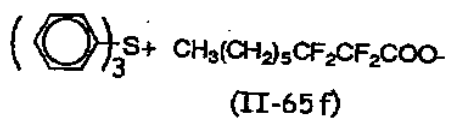
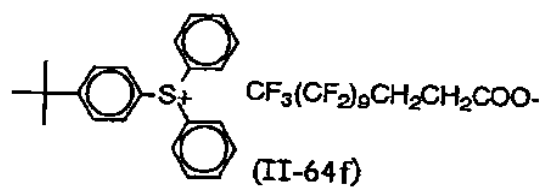
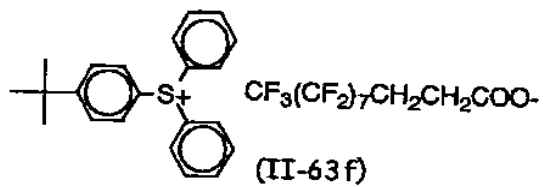
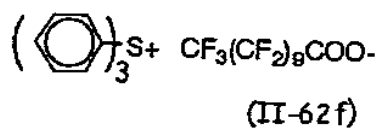
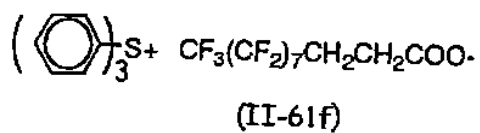
[0222]



[0223]

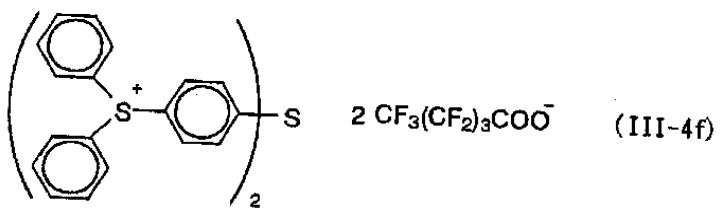
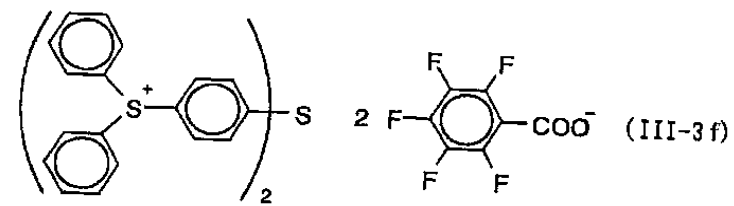
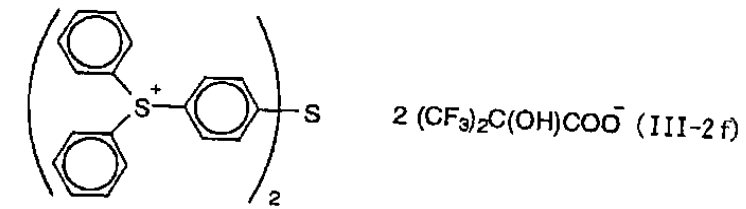
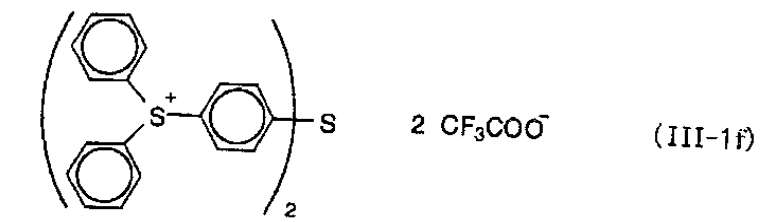


[0224]



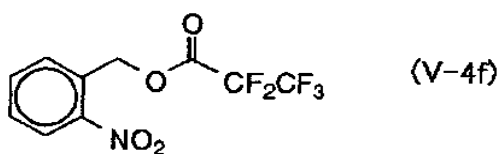
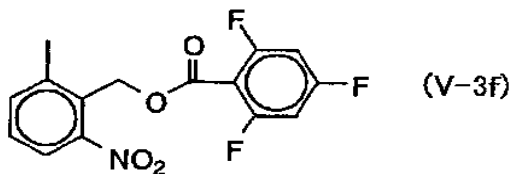
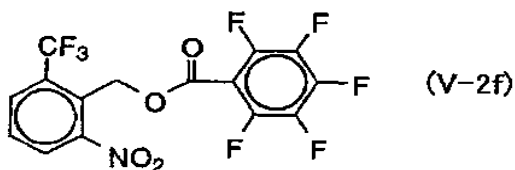
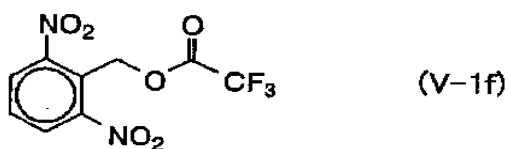
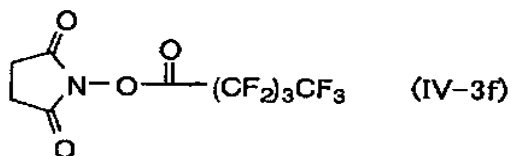
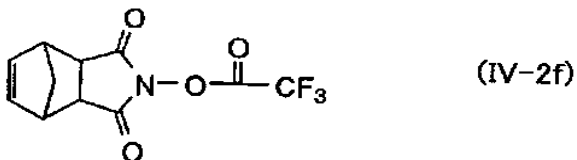
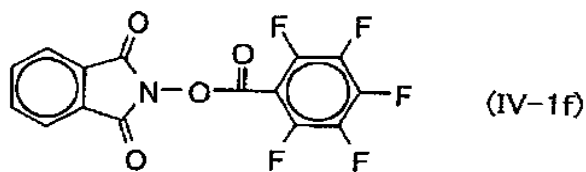
[0225]

[0226] 일반식(III)으로 표시되는 광산발생제의 구체예 (III-1f)~(III-4f):



[0227]

[0228] 그 외의 광산발생제의 구체예 (IV-1f)~(V-4f):



[0229]

[0230] 일반식(I)으로 표시되는 화합물은 방향족 화합물과 과요오드늄염을 반응시키킨 후, 이렇게 하여 얻어진 요오드늄염을 대응하는 카르복실산과 염교환시킴으로써 합성될 수 있다.

[0231] 일반식(II) 및 (III)으로 표시되는 화합물은, 각각 예컨대 아릴마그네슘브로마이드 등의 아릴그리냐르 시약과 치환 또는 비치환의 페닐술폭시드를 반응시킨 후, 이렇게 하여 얻어진 트리아릴술포늄할라이드를 대응하는 카르복실산과 염교환시킴으로써 합성될 수 있다. 또는, 치환 또는 비치환의 페닐술폭시드와 그것의 대응하는 방향족 화합물을 메탄술폰산/디포스포러스펜타옥시드 및 알루미늄클로라이드 등의 산촉매의 존재하에서 축합, 염교환하는 단계를 포함하는 방법, 또는 디아릴요오드늄염과 디아릴술폭시드를 아세트산동 등의 촉매의 존재하에서 축합, 염교환하는 단계를 포함하는 방법을 사용해도 좋다.

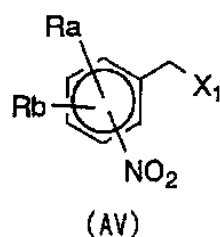
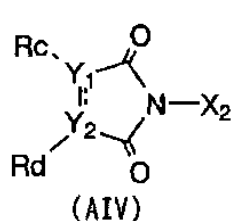
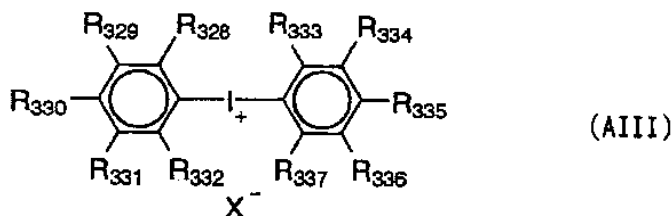
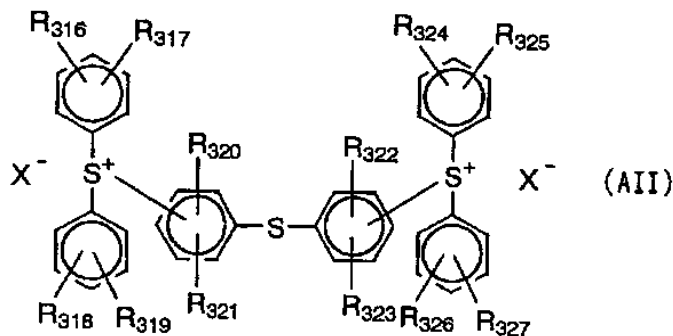
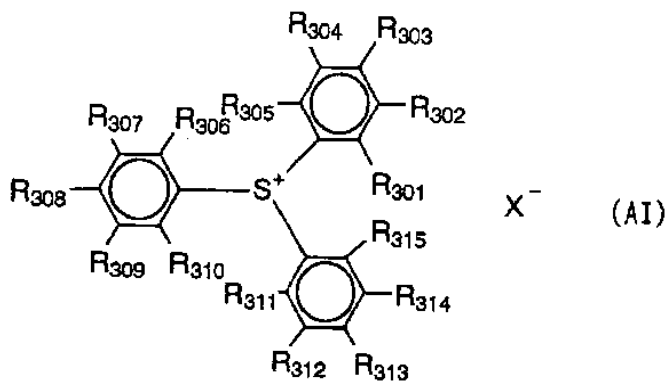
[0232] 염교환은 출발물질을 할라이드염으로 유도한 후, 산화은 등의 은시약의 존재하에서 카르복실레이트로 변환하는 단계를 포함하는 방법 또는 이온교환수지를 사용함으로써 달성될 수 있다. 염교환에 사용되는 카르복실산 또는 카르복실산염으로는 시판품을 사용해도 좋다. 또는, 카르복실산 또는 카르복실산염을 시판의 카르복실산 할라이

드를 가수분해함으로써 얻을 수 있다.

[0233] 음이온부인 불소치환 카르복실산으로는, 텔로머화법(telomerization method)("텔로머법"이라고도 함) 또는 올리고머화법(oligomerization method)("올리고머법"이라고도 함)에 의해 제조된 불소지방족 화합물에서 유도된 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 불소지방족 화합물의 제조방법의 상세는, 노부오 이시카와 감수, "Synthesis and Function of Fluorin Compound(불소화합물의 합성과 기능)"의 CMC(1997), pp.117-118 및 휴들릭키, 밀로스 및 파블라쓰, 애틸라 이. 감수, "Chemistry of Organic Fluorin Compound II(유기불소 화합물 화학 II)", 미국화학회 발행(1995), 모노그래프 187, pp.747-752을 참조할 수 있다. 텔로머화법은 요오드화물 등의 연쇄이동상수가 큰 알킬할라이드를 텔로젠으로 하여 테트라플루오로에틸렌 등의 불소함유 비닐화합물의 라디칼 중합을 하여 텔로머를 합성하는 단계를 포함한다. 텔로머법에 의한 합성은 탄소쇄 길이가 다른 복수의 화합물의 혼합물을 제공할 수 있고, 이 혼합물은 그대로 사용해도 좋고, 또는 정제후 사용해도 좋다.

[0234] [d] 활성광선 및 방사선 중 하나의 작용에 의해 불소 비함유 카르복실산을 발생하는 화합물 및 불소 비함유 카르복실산을 갖는 이온성 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0235] 하기 일반식(AI)~(AV)으로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.



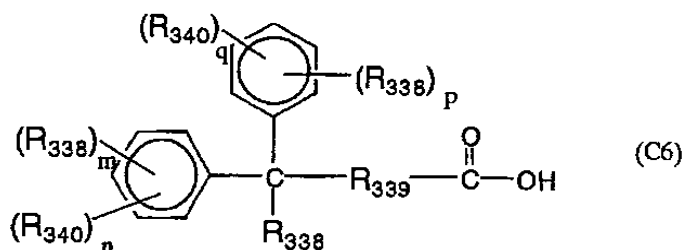
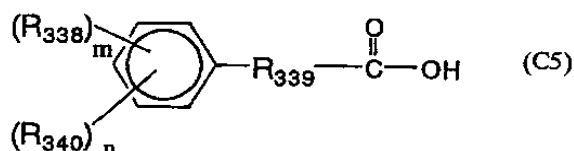
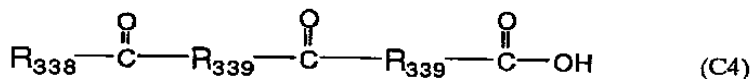
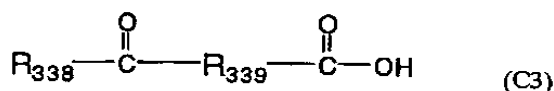
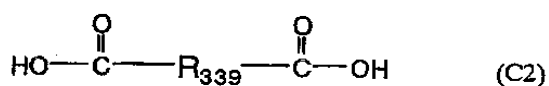
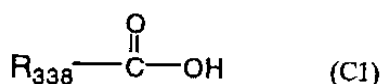
[0236]

[0237] 이들 일반식에 있어서, R₃₀₁~R₃₃₇은 각각 독립적으로 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 직쇄상, 분기

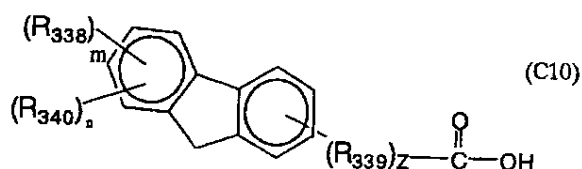
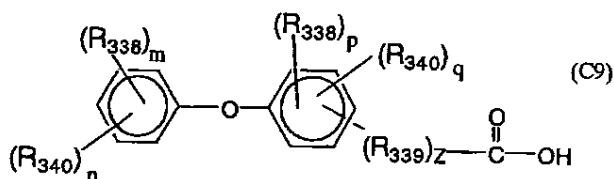
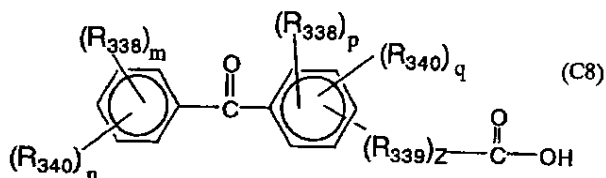
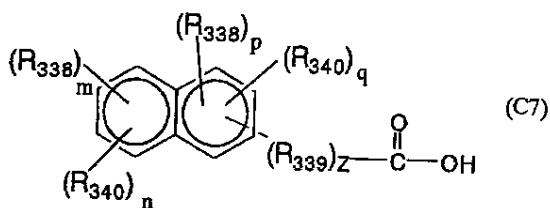
상 또는 환상 알콕시기, 히드록시기, 할로겐원자 또는 $-S-R_0$ 를 나타낸다. R_0 는 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다.

[0238]

R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 수소원자, 니트로기, 할로겐원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알콕시기를 나타낸다. R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 할로겐원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타낸다. R_c 와 R_d 는 서로 결합하여 방향족환, 단환 또는 다환의 탄화수소(그 환중에 산소원자 및 질소원자가 함유되어 있어도 좋음)를 형성해도 좋다. Y_1 및 Y_2 는 각각 탄소원자를 나타낸다. Y_1-Y_2 결합은 단일결합 또는 이중결합이어도 좋다. X^- 는 하기 일반식 중 어느 하나로 표시되는 카르복실산 화합물에서 유도된 음이온을 나타낸다. X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 하기 일반식 중 어느 하나로 표시되는 카르복실산 화합물의 카르복실부분을 에스테르화함으로써 얻어진 기를 나타낸다.



[0239]



[0240]

[0241]

이들 일반식에 있어서, R_{338} 은 C_1 - C_{30} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기(여기서, 그쇄 중에 산소원자 및 질소원자를 함유하고 있어도 좋음), C_2 - C_{20} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알케닐기, C_2 - C_{20} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬닐기, 탄소수 C_1 - C_{20} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 상기 알킬기의 수소원자의 적어도 일부를 할로젠원자 및/또는 히드록시기로 치환하여 얻어진 기, 상기 알케닐기의 수소원자의 적어도 일부를 할로젠원자 및/또는 히드록시기로 치환하여 얻어진 기, 또는 C_6 - C_{20} 의 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타낸다. 아릴기의 치환기로는 알킬기, 니트로기, 히드록시기, 알콕시기, 아실기, 알콕시카르보닐기 및 할로젠원자가 열거된다.

[0242]

R_{339} 는 단일결합, C_2 - C_{20} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬렌기(여기서, 그쇄 중에 산소원자 및 질소원자를 함유하고 있어도 좋음), C_2 - C_{20} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알케닐렌기, 상기 알킬렌기의 수소원자의 적어도 일부를 할로젠원자 및/또는 히드록시기로 치환하여 얻어진 기, 상기 알케닐렌기의 수소원자의 적어도 일부를 할로젠원자 및/또는 히드록시기로 치환하여 얻어진 기, 또는 C_2 - C_{20} 의 치환 또는 비치환의 알콕시알킬렌기를 나타낸다. 복수의 R_{338} 및 R_{339} 은 서로 같거나 달라도 좋다.

[0243]

R_{340} 은 히드록시기 또는 할로젠원자를 나타낸다. 복수의 R_{340} 은 서로 같거나 달라도 좋다. m , n , p 및 q 는 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타내고, 단 $m + n \leq 5$ 이고, $p + q \leq 5$ 의 관계를 만족한다. z 는 0 또는 1이다.

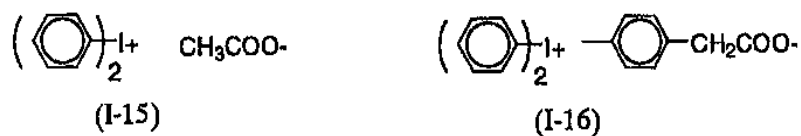
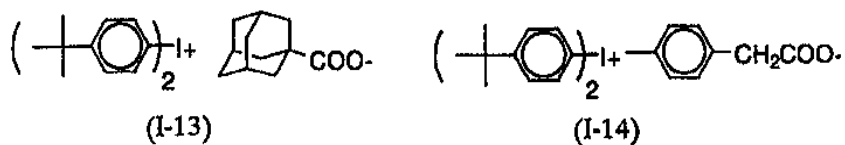
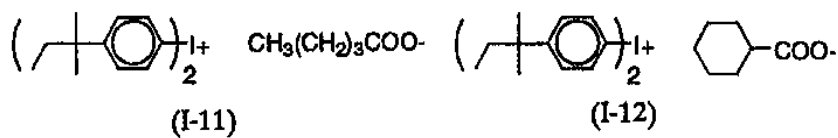
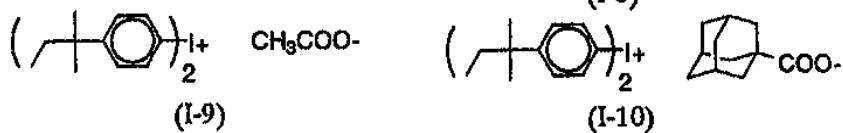
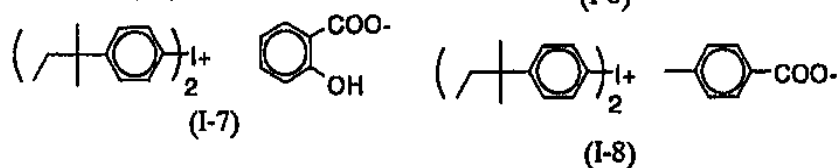
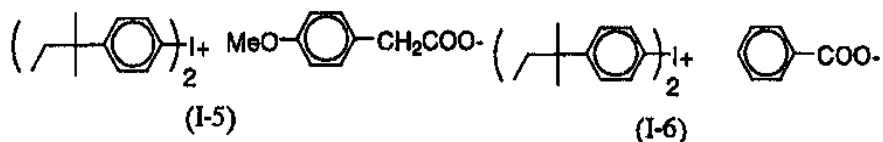
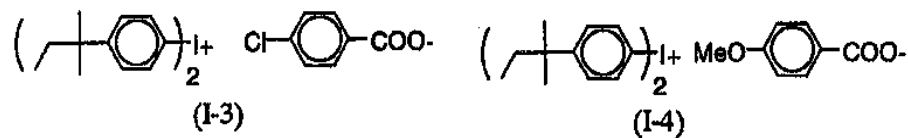
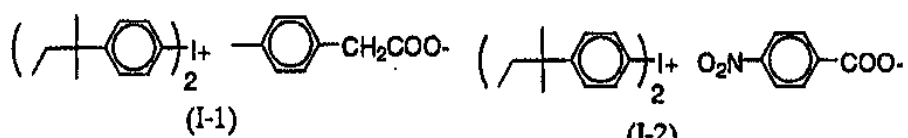
[0244]

일반식(AI)~(AV)에 있어서, R_{301} ~ R_{337} , R_a , R_b , R_c , R_d 및 R_0 로 표시되는 직쇄상 또는 분기상 알킬기로는 치환기를 갖고 있어도 좋은, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n -부틸기, sec -부틸기 및 $tert$ -부틸기 등의 C_1 - C_4 의 알킬기가 열거된다.

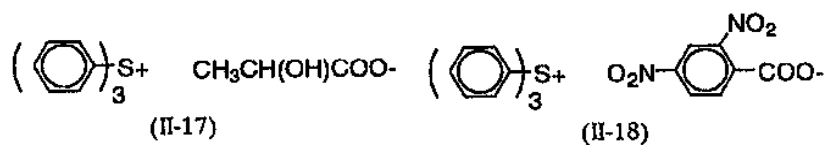
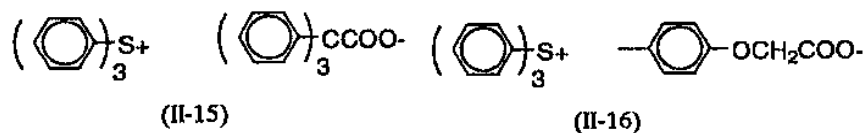
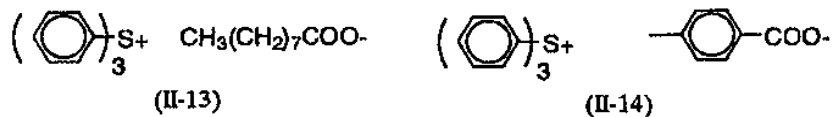
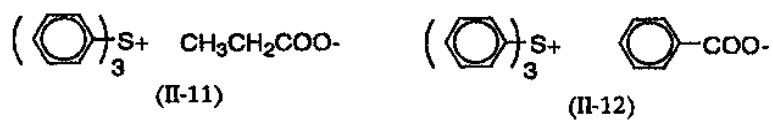
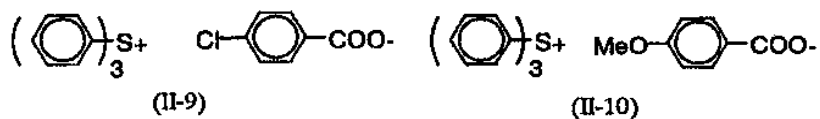
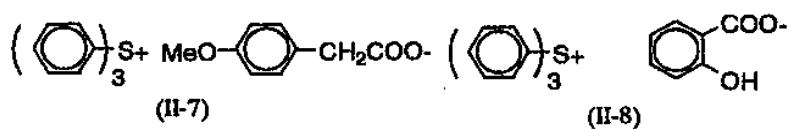
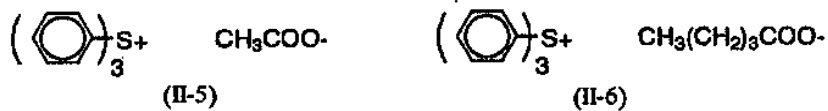
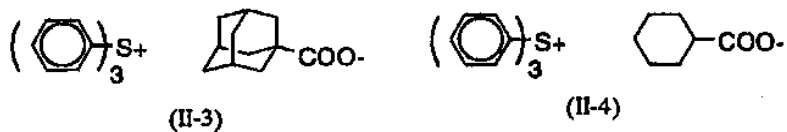
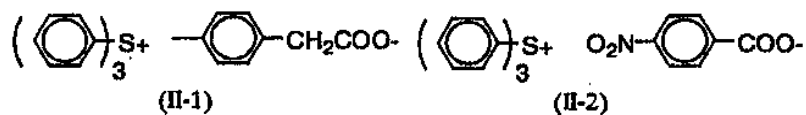
[0245]

환상 알킬기로는 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 C_3 - C_8 의 환상 알킬기가 열거된다.

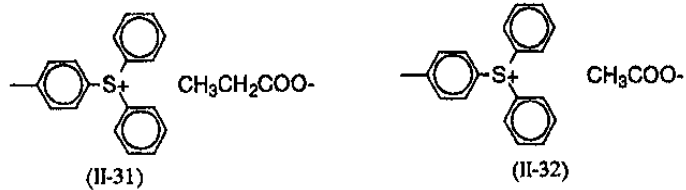
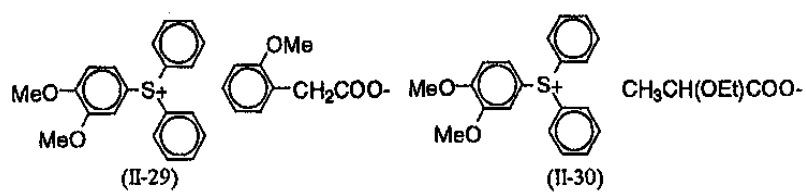
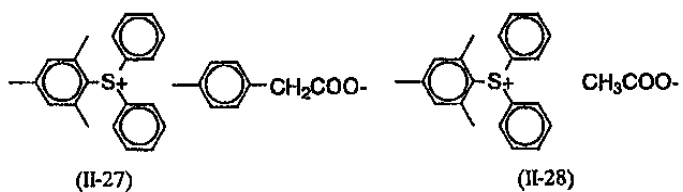
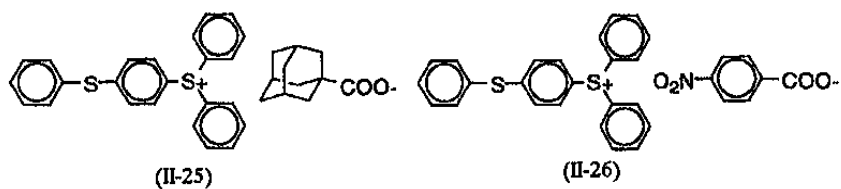
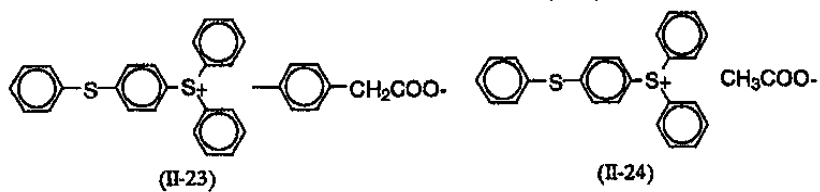
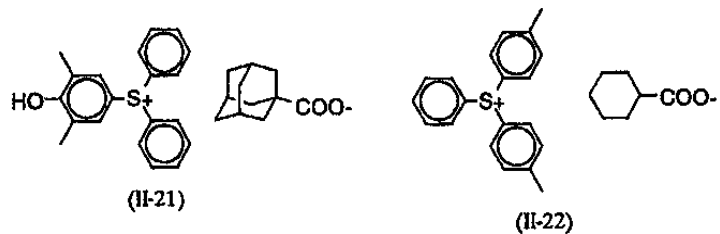
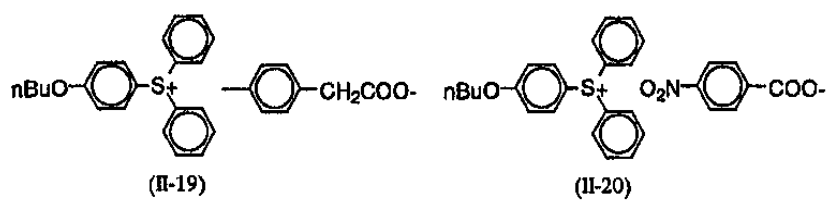
- [0246] $R_{301} \sim R_{337}$, R_a 및 R_b 로 표시되는 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로톡시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 C_1-C_4 의 알콕시기가 열거된다.
- [0247] $R_{301} \sim R_{337}$, R_a , R_b , R_c 및 R_d 로 표시되는 할로겐원자로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자가 열거된다.
- [0248] R_0 , R_c 및 R_d 로 표시되는 아릴기로는 치환기를 갖고 있어도 좋은, 페닐기, 톨릴기, 메톡시페닐기 및 나프틸기 등의 C_6-C_{14} 의 아릴기가 열거된다.
- [0249] 이들 기의 치환기로는 바람직하게는 C_1-C_4 의 알콕시기, 할로겐원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 요오드원자), C_6-C_{10} 의 아릴기, C_2-C_6 의 알케닐기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기가 열거된다.
- [0250] R_c 와 R_d 가 결합하여 형성하는 방향족환, 단환 또는 다환의 탄화수소(이 환 중에 산소원자 및 질소원자가 함유되어 있어도 좋음)으로는 벤젠 구조, 나프탈렌 구조, 시클로헥산 구조, 노르보르넨 구조 및 옥사비시클로 구조가 열거된다.
- [0251] 일반식 (AI)~(AIII)으로 표시되는 술포늄 화합물 또는 요오드늄 화합물은 각각 반대음이온으로서, 상기 일반식 (C1)~(C10)으로 표시되는 1개 이상의 카르복실산 화합물에 있어서의 카르복실기($-COOH$)를 음이온($-COO^-$)으로 변환시킴으로써 얻어진 화합물을 갖는다.
- [0252] 본 발명에 사용되는 일반식(AIV)~(AV)으로 표시되는 화합물은 각각 치환기로서, 상기 일반식(C1)~(C10)으로 표시되는 1개 이상의 카르복실산 화합물의 카르복실기($-COOH$)를 에스테르기($-COO-$)로 변환시킴으로써 얻어진 X_1 또는 X_2 을 함유한다.
- [0253] R_{338} 로 표시되는 C_1-C_{30} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기(그 채 중에 산소원자 및 질소원자가 함유되어 있어도 좋음)로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 도데실기, 1-에톡시에틸기 및 아다만틸기 등이 열거된다.
- [0254] C_2-C_{20} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알케닐기로는 에테닐기, 프로페닐기, 이소프로페닐기 및 시클로헥세닐기 등이 열거된다.
- [0255] C_2-C_{20} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기로는 아세틸렌기 및 프로페닐렌기 등이 열거된다.
- [0256] C_1-C_{20} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 부톡시기, 시클로헥실옥시기, 이소부톡시기 및 도데실옥시기 등이 열거된다.
- [0257] C_6-C_{20} 의 치환 또는 비치환의 아릴기로는 페닐기, 나프틸기 및 안트라닐기 등이 열거된다.
- [0258] 아릴기의 치환기로는 알킬기, 니트로기, 히드록시기, 알콕시기, 아실기, 알콕시카르보닐기 및 할로겐원자 등이 열거된다.
- [0259] R_{339} 로 표시되는 C_1-C_{20} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬렌기(그 채 중에 산소원자 및 질소원자가 함유되어 있어도 좋음)로는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기, 에톡시에틸렌기 및 시클로헥실렌기 등이 열거된다.
- [0260] C_2-C_{20} 의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알케닐렌기로는 비닐렌기 및 아릴렌기 등이 열거된다.
- [0261] 이들 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



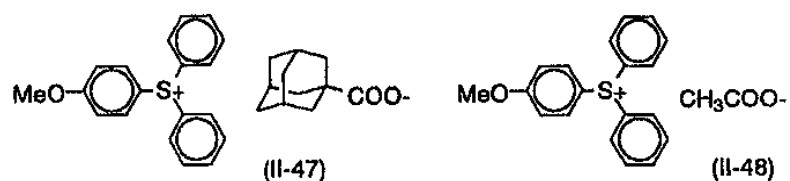
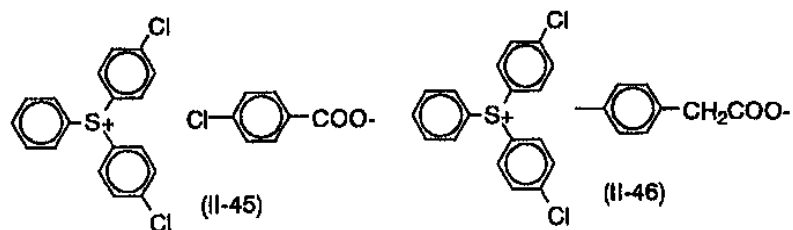
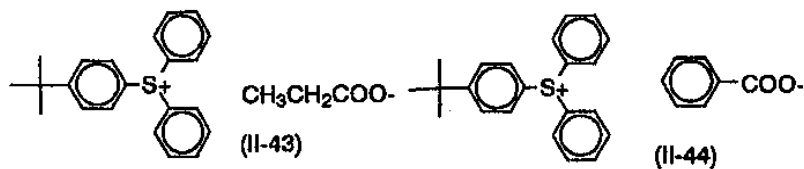
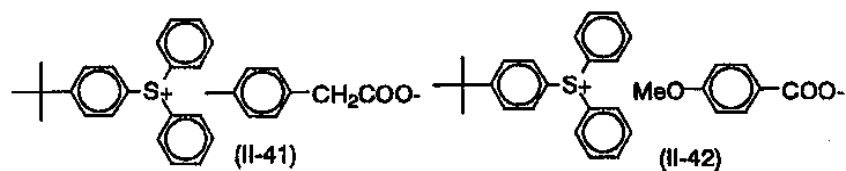
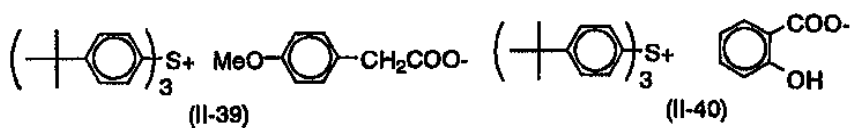
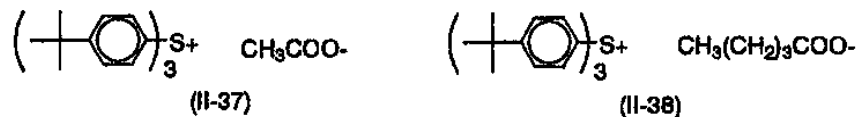
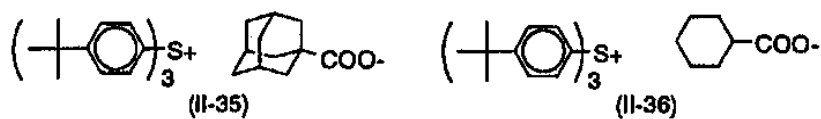
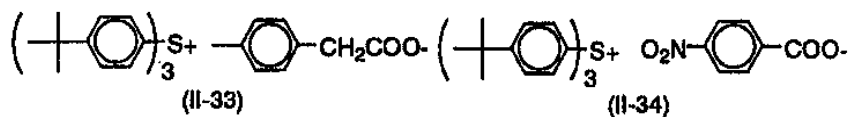
[0262]



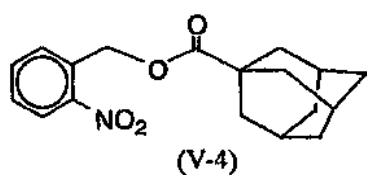
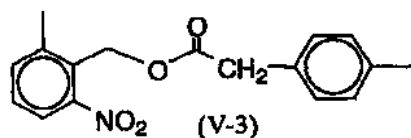
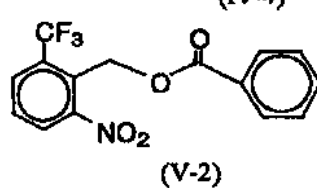
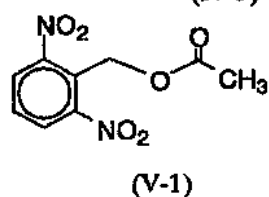
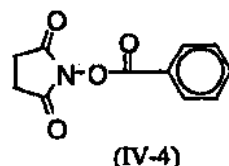
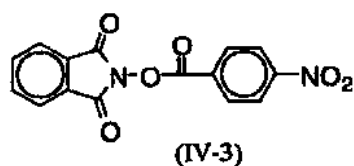
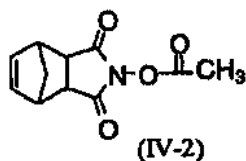
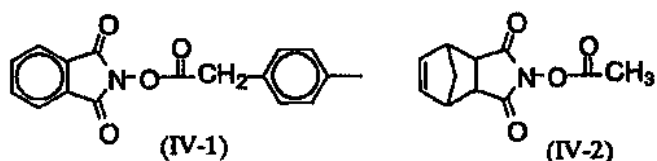
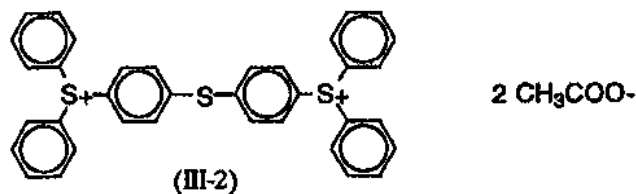
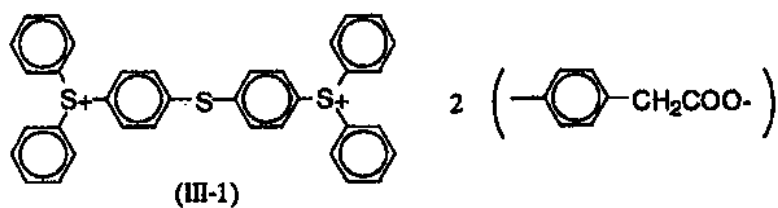
[0263]



[0264]



[0265]



[0266]

[0267]

상기 광산발생제, 예컨대 일반식(AI), (AII) 및 (AIII)으로 표시되는 화합물은 미국특허 제3,734,928호, *Macromolecules*, Vol.10, 1307(1977), *J. Org. Chem.*, Vol.55, 4222(1990), *J. Radiat. Curing*, Vol.5(1), 2(1978) 등에 기재된 방법에 의해 반대음이온을 교환함으로써 합성할 수 있다. 일반식(AIV) 및 (AV)으로 표시되는 화합물은 염기조건 하에서 N-히드록시이미드 화합물과 카르복실산클로라이드를 반응시키거나, 또는 염기조건 하에서 니트로벤질알콜과 카르복실산클로라이드를 반응시킴으로써 얻어질 수 있다.

[0268]

성분 B1과 성분 B2의 중량비는 통상 1/1~50/1, 바람직하게는 1/1~10/1, 특히 바람직하게는 2/1~5/1이다.

[0269]

성분 B1과 성분 B2의 합계량은 조성물의 전체 고형분에 대해서 0.5~20중량%, 바람직하게는 0.75~15중량%, 더욱 바람직하게는 1~10중량%이다.

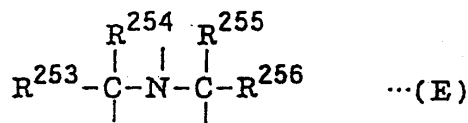
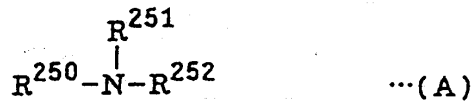
[0270]

복수의 성분 B1과 성분 B2는 본 발명의 조성물에 함유되어 있어도 좋다.

[0271]

[4] 용제

- [0272] 본 발명의 레지스트 조성물은 상기 여러 성분을 용해시킬 수 있는 용제에 용해된 후, 지지체에 도포된다.
- [0273] 여기서 사용할 수 있는 바람직한 용제로는 1-메톡시-2-프로판올아세테이트, 1-메톡시-2-프로판올, 에틸렌디클로라이드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 메틸피루베이트, 프로필피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈 및 테트라히드로푸란 등이 열거된다. 이들 용제들 중에서 특히 바람직한 것은 1-메톡시-2-프로판올아세테이트 및 1-메톡시-2-프로판올이다. 이들 용제는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0274] [5] 계면활성제
- [0275] 본 발명의 레지스트 조성물은 계면활성제, 특히 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 조합하여 함유한다. 구체적으로는, 본 발명의 레지스트 조성물은 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 및 불소원자와 실리콘원자 모두를 함유하는 계면활성제 중 1개 또는 2종 이상을 조합하여 함유하는 것이 바람직하다. 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 첨가함으로써, 현상결함억제 및 도포성향상의 효과를 발휘할 수 있다.
- [0276] 이들 계면활성제로는 일본특허공개 소62-36663호, 동 61-226746호, 동 61-226745호, 동 62-170950호, 동 63-34540호, 일본특허공개 평7-230165호, 동 8-62834호, 동 9-54432호 및 동 9-5988호, 미국특허 제5,405,720호, 동 5,360,692호, 동 5,529,881호, 동 5,296,330호, 동 5,436,098호, 동 5,576,143호, 동 5,296,143호, 동 5,294,511호 및 동 5,824,451호에 기재된 계면활성제가 열거된다. 하기 시판의 계면활성제를 그대로 사용해도 좋다.
- [0277] 이들 시판의 계면활성제로는 EFTOP EF301, EF303, EF352(신 아키타 카세이사 제품), Florad FC430, FC431(스미모토 3M사 제품), Megafac F171, F173, F176, F189, R08(다이니폰 잉크 & 케미컬사 제품), Asahi Gurard AG710, Surflon S-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(아사히 글래스사 제품), 및 Troysol S-366(트로이 케미컬사 제품) 등의 불소계 및 실리콘계 계면활성제를 열거할 수 있다. 또는, Type KP-341 폴리실록산(신에츠 케미컬사 제품)을 실리콘계 계면활성제로서 사용해도 좋다.
- [0278] 계면활성제의 배합량은 본 발명의 조성물 중의 전체 고형분에 대해서, 통상 0.01~2중량%, 바람직하게는 0.01~1중량%이다. 이들 계면활성제는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 몇 개를 조합하여 사용해도 좋다.
- [0279] [6] 산화산억제제
- [0280] 본 발명의 레지스트 조성물은 활성광선 또는 방사선의 조사에서 가열처리까지의 시간경과에 따른 성능의 변화(예컨대, 패턴의 T-톱(T-top)형상 형성, 감도변화, 패턴선평의 변화), 도포후 시간경과에 따른 성능변화, 및 활성광선 또는 방사선 조사후 열처리시, 산의 과잉 확산(해상도 열화)을 억제할 목적으로 배합되는 산화산억제제를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 산화산억제제로는, 예컨대 염기성 질소를 함유하고, 짝산의 pKa가 4 이상인 유기염기성 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0281] 산화산억제제의 구체예로는 하기 일반식(A)~(E)로 표시되는 구조가 열거된다.



[0282]

[0283] 상기 식중, R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 수소원자, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 의 알킬기, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 의 아미노알킬기, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 의 히드록시알킬기 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 의 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타낸다. R^{251} 과 R^{252} 이 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

[0284]

R^{253} , R^{254} , R^{255} 및 R^{256} 은 같거나 또는 달라도 좋고, 각각은 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 의 알킬기를 나타낸다.

[0285]

더욱 바람직하게는, 산화산억제제는 분자당 화학적 환경이 다른 질소원자를 2개 이상 갖는 질소함유 염기성 화합물이고, 특히 바람직하게는 치환 또는 비치환의 아미노기를 함유하는 환구조 및 질소원자를 함유하는 환구조 모두를 함유하는 화합물, 또는 알킬아미노기를 가진 화합물이다.

[0286]

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

[0287]

이들 화합물의 특히 바람직한 예로는 구아니딘, 1,1-디메틸구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4,5-디페닐이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-디에틸아미노피리딘, 2-(아미노메틸)피리딘, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-아미노-5-메틸피리딘, 2-아미노-6-메틸피리딘, 3-아미노에틸피리딘, 4-아미노에틸피리딘, 3-아미노피롤리딘, 피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-피페리디노피페리딘, 2-이미노피페리딘, 1-(2-아미노에틸)피롤리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-톨릴피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노몰포린 및 N-(2-아미노에틸)몰포린 등을 열거할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0288]

이들 질소함유 염기성 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

[0289]

조성물에 있어서 산발생제와 유기염기성 화합물의 혼합비(몰비)는 2.5~300인 것이 바람직하다. 산발생제와 유기염기성 화합물의 몰비가 2.5 미만이면, 얻어진 조성물은 감도의 저하 및 해상력의 열화가 나타난다. 한편, 산발생제와 유기염기성 화합물의 몰비가 300을 초과하면, 노광후 가열처리까지의 시간경과에 따라 레지스트 패턴의

두께가 증가하고, 해상력도 열화하는 경우가 있다.

- [0290] 산발생제/유기염기성 화합물의 물비는 바람직하게는 5.0~200이고, 더욱 바람직하게는 7.0~150이다.
- [0291] 정밀집적회로 소자의 제조에 있어서, 레지스트막 상으로의 패턴형성은 기판(예컨대, 실리콘/이산화실리콘피막, 유리기판 및 ITO기판 등의 투명기판 등)에 감광성 수지 조성물을 도포하는 단계, 그 도포된 기판을 활성화광선 또는 방사선 묘화장치를 사용하여 조사하는 단계, 및 기판을 가열, 현상, 린스 및 건조하여 양호한 레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 행해질 수 있다.
- [0292] 본 발명의 레지스트 조성물용 현상액으로는 무기알칼리(예컨대, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수), 1차 아민(예컨대, 에틸아민, n-프로필아민), 2차 아민(예컨대, 디에틸아민, 디-n-부틸아민), 3차 아민(예컨대, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민), 알콜아민(예컨대, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민), 제4급 암모늄염(예컨대, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 콜린) 및 환상 아민(예컨대, 피롤, 피페리딘) 등의 알칼리 수용액이 사용되어도 좋다. 또한, 상기 알칼리 수용액을 이소프로필알콜 등의 알콜과 비이온성 계면활성제 등의 계면활성제를 조합하여 적당량 함유해도 좋다.
- [0293] 이들 현상액 중에서 바람직한 것은 제4급 암모늄염이다. 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄 히드록시 및 콜린이 사용된다.
- [0294] **실시예**
- [0295] 본 발명에 대해서 하기 실시예로 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0296] (1) 수지(A1)의 합성에
- [0297] t-부톡시카르보닐이 보호된 에틸렌글리콜 모노비닐에테르[반복단위의 구체예(I-1)에 대응하는 모노머] 17.42g(0.1mol), α-트리플루오로메틸-5-부틸아크릴레이트[반복단위의 구체예(B-1')에 대응하는 모노머] 14.71g(0.075mol), 테트라히드로푸란 20g, 및 중합개시제로서 아조비스부티로니트릴(AIBN) 1.23g(0.0075mol)을 오토클레이브에 넣었다. 오토클레이브 중의 공기를 질소로 대체하였다. 그 다음, 오토클레이브를 기밀하게 밀봉하였다. 감압하 드라이아이스로 냉각하면서 반응기에 테트라플루오로에틸렌[반복단위의 구체예(IV-1)에 대응하는 모노머]을 도입하였다. 그 후, 반응 혼합물을 60℃로 가열하고, 12시간 반응시켰다. 반응용기를 실온으로 냉각하여 고점도의 폴리머 용액을 얻었다. 이 폴리머 용액을 메탄올에 적하하였다. 얻어진 분말을 회수한 다음, 감압하에서 건조하여 수지(A1-1)을 19.02g 얻었다. 이렇게 얻어진 분말의 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 중량평균분자량은 7,600이고, 분산도는 1.56이었다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR에 의해서 측정된 반복단위 (I-1)(B-1')/(IV-1)의 물비는 42/33/25이었다.
- [0298] 예시한 수지 (A1-2)~(A1-10)은 사용되는 모노머를 변경한 것 이외는 상기와 마찬가지로 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 각종 수지의 조성, 중량평균분자량 및 분산도를 하기 표1에 나타낸다.

표 1

폴리머	모노머 조성	조성비 (몰비)	중량평균 분자량	분산도
(A1-1)	(I-1)/(B-1')/(IV-1)	42/33/25	7,600	1.56
(A1-2)	(I-1)/(B-7')/(IV-6)	40/31/29	7,400	1.54
(A1-3)	(I-4)/(B-8'')/(F-7)	30/43/27	8,600	1.53
(A1-4)	(I-4)/(B-12')/(IV-2)	38/41/29	8,200	1.6
(A1-5)	(I-5)/(B-1')/(IV-1)	41/30/29	7,900	1.58
(A1-6)	(I-5)/(II-1)/(IV-2)	52/29/20	7,100	1.57
(A1-7)	(I-6)/(B-1')/(IV-6)	51/28/21	6,800	1.54
(A1-8)	(I-6)/(B-7')/(IV-1)	47/32/21	7,600	1.55
(A1-9)	(I-7)/(B-8'')/(F-7)	50/38/12	7,800	1.53
(A1-10)	(I-7)/(B-1')/(IV-2)	54/26/20	8,600	1.59

[0299]

[0300]

(2) 산발생제의 합성

[0301]

(B1) 트리페닐술포늄 노나플루오로부탄술포네이트의 합성

[0302]

메탄올 500ml에 트리페닐술포늄요오드화물 20g을 용해시켰다. 그 다음, 이 용액에 산화은 12.5g을 첨가하였다. 그 다음, 혼합물을 실온에서 4시간 교반하였다. 그 다음, 반응액을 여과하여 은화합물을 제거하였다. 그 다음, 이 용액에 노나플루오로부탄술포산 14.9g을 첨가하였다. 그 다음, 용액을 농축하였다. 그 다음, 얻어진 유상 물질에 디이소프로필에테르 300ml를 첨가하였다. 그 다음, 혼합물을 충분히 교반하였다. 그 다음, 디이소프로필에테르를 디캔트하여 제거하였다. 이 과정을 2회 반복하였다. 얻어진 유상 물질을 감압하에서 건조하여 목적물을 18g 얻었다.

[0303]

(B2) 트리페닐술포늄 4-도데실벤젠술포네이트(PAG4-1)의 합성

[0304]

메탄올 500g에 트리페닐술포늄요오드화물 10g을 용해시켰다. 이 용액에 산화은 4.4g을 첨가하였다. 그 혼합물을 실온에서 4시간 교반하였다. 이 반응액을 여과하여 은화합물을 제거하였다. 이 용액에 4-도데실벤젠술포산 4.67g을 첨가하였다. 그 다음, 용액을 농축하였다. 그 얻어진 유상 물질에 디이소프로필에테르 300ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 충분히 교반하였다. 그 다음, 디이소프로필에테르를 디캔트하여 제거하였다. 이 과정을 2회 반복하였다. 얻어진 유상 물질을 감압하에서 건조하여 목적물을 6g 얻었다.

[0305]

(3) 수지(A1)의 투과율 측정

[0306]

이렇게 하여 얻어진 수지(A1-1)~(A1-10) 및 하기 구조를 갖는 비교수지(1)를 다음의 방법으로 투과율을 측정하였다.

[0307]

각각의 각종 수지 1.36g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 8.5g에 용해시켰다. 이 용액을 구멍지름 0.1 μ m의 테플론 필터를 통해 여과시켰다. 이 용액을 스핀코터를 사용하여 불소화칼슘디스크에 도포한 후, 120℃에서 5분간 가열건조하여 두께 0.1 μ m의 막을 얻었다. 이 도포층을 Type CAMS-507 스펙트로미터(Acton사 제품)를 사용하여 흡수를 측정하였다. 157nm에서의 투과율을 산출하였다.

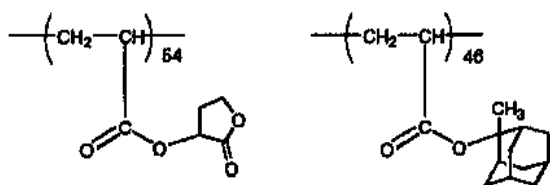
[0308]

그 결과는 다음과 같다.

丑 2

실시예 No.	수지 (A1)	157 nm에서의 두께 0.1 μm막의 투과율 (%)
(T-1)	(A1-1)	75
(T-2)	(A1-2)	74
(T-3)	(A1-3)	69
(T-4)	(A1-4)	73
(T-5)	(A1-5)	68
(T-6)	(A1-6)	71
(T-7)	(A1-7)	72
(T-8)	(A1-8)	76
(T-9)	(A1-9)	75
(T-10)	(A1-10)	78
(Th-1)	비교수지 (1)	25

비교수지(1)



이 투과율의 결과로부터 본 발명의 수지에 의해 형성된 도포층은 157nm에서 충분한 투명성을 갖는 것을 알 수 있다.

(4) 현상액의 접촉각 측정

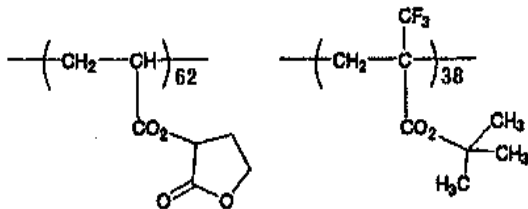
이렇게 하여 얻어진 수지 (A1-1)~(A1-10) 및 하기 구조를 갖는 비교수지 각각 1.2g, 트리페닐술포늄의 노나플루오로부탄술포네이트 0.024g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 19.6g에 용해시켰다. 이 용액을 구멍지름 0.1 μ m의 테플론 필터를 통해 여과시켜 레지스트 용액을 조제하였다. 이 각종의 레지스트 조성물을 스펀코터를 사용하여 핵사메틸디실라잔 처리된 실리콘웨이퍼에 도포하였다. 그 웨이퍼를 120℃에서 60초간 가열건조하여 두께 0.1 μ m의 레지스트층을 형성하였다. 2.38중량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 사용하여 이들 레지스트층의 접촉각을 각각 측정하였다.

그 결과는 다음과 같다.

표 3

실시예 No.	수지	접촉각(도)
(S-1)	A1-1	41
(S-2)	A1-2	46
(S-3)	A1-3	44
(S-4)	A1-4	47
(S-5)	A1-5	42
(S-6)	A1-6	50
(S-7)	A1-7	46
(S-8)	A1-8	44
(S-9)	A1-9	42
(S-10)	A1-10	49
(Sh-1)	비교수지 (2)	63

비교수지(2)



상기 결과로부터, 본 발명의 수지를 함유하는 레지스트 조성물은 향상된 현상성을 나타낼 수 있다는 것을 기대할 수 있다. 이들 결과는 수지 중의 극성기와 현상액의 친화성의 관계에 의하는 것으로 추정한다.

(5) 화상형성성의 평가

이렇게 얻어진 수지(A1-1)~(A1-10), 및 상기 비교수지(1) 단독 또는 필요에 따라 조합한 수지(A1)과 (A2)의 혼합물(수지(A1)에 대한 수지(A2)의 양은 15중량%)과 조합한 비교수지(1) 각각 1.2g, (B1)트리페닐술포늄의 노나플루오로부탄술포네이트 0.024g, 필요에 따라 성분(B2) 0.006g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 19.6g에 용해시켰다. 이 용액을 구멍지름 0.1 μ m의 테플론 필터를 통해 여과시켰다. 이 각종의 조성물을 스핀코터를 사용하여 헥사메틸디실라잔 처리된 실리콘웨이퍼에 각각 도포하였다. 그 웨이퍼를 120℃에서 60초간 가열 건조하여 두께 0.1 μ m의 레지스트층을 형성하였다.

이렇게 하여 얻어진 레지스트층에 대해서, 157nm 레이저노광/용해거동해석장치 Type VUVES-4500(리소테크재팬사 제품)을 사용하여 157nm에서의 노광에 따른 노광부/비노광부의 감도 및 용해 콘트라스트를 평가하였다.

여기서 사용되는 용어"감도"란, 노광된 웨이퍼를 130℃에서 90초간 가열건조하고, 이 웨이퍼를 2.38중량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 23℃에서 60초간 현상하고, 이 웨이퍼를 순수로 30초간 세정한 후, 건조시킨 직후, 얻어진 층의 두께측정을 했을때, 0에 이르는 최소 노광량을 나타낸다.

여기서 사용되는 용어"콘트라스트"란 노광-용해 속도커브의 기울기($\tan\theta$)를 나타낸다.

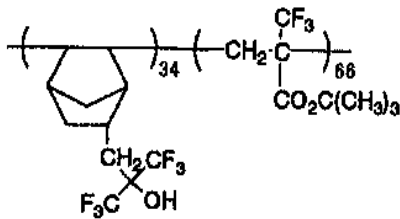
그 결과는 다음과 같다. 사용된 수지(A2)의 구조를 다음과 같다.

표 4

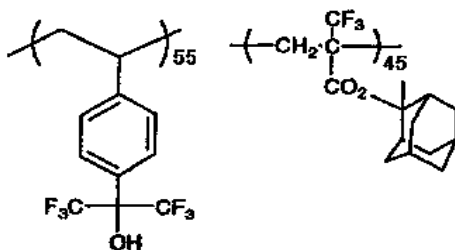
실시예 No.	수지 (A1)	수지 (A2) *	(B2) 성분	감도 (mJ/cm ²)	콘트라스트
(J-1)	(A1-1)	없음	없음	2.4	6.3
(J-1-2)	(A1-1)	(A2-a)	없음	2	6.7
(J-1-3)	없음	(A2-a)	없음	2.5	6.4
(J-1-4)	(A1-1)	없음	(PAG4-1)	2.3	6.5
(J-2)	(A1-2)	없음	없음	1.8	6.8
(J-3)	(A1-3)	없음	없음	2.7	6.4
(J-4)	(A1-4)	없음	없음	2.1	6.6
(J-5)	(A1-5)	없음	없음	2.2	6.7
(J-6)	(A1-6)	없음	없음	2.4	6.6
(J-7)	(A1-7)	없음	없음	2.5	6.4
(J-8)	(A1-8)	없음	없음	2.2	6.7
(J-9)	(A1-9)	없음	없음	2.3	6.6
(J-10)	(A1-10)	없음	없음	2.7	6.2
(J-10-1)	(A1-10)	(A2-b)	없음	2.2	6.8
(Jh-1)	비교수지 (1)	없음	없음	8.5	5.2

*: 수지를 혼합할 경우에는, 수지(A1)에 대해 수지(A2)를 15중량% 첨가.

수지(A2-a)



수지(A2-b)



각종 실시예와 Jh-1의 비교로부터, 본 발명에 따른 산분해성 수지를 함유하는 레지스트 조성물은 우수한 감도 및 콘트라스트를 나타내는 것을 알 수 있다.

또한, 수지(A2) 및 수지(B2)를 첨가함으로써 감도 및 콘트라스트 중 어느 하나 또는 모두를 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 충분한 투명성을 나타내고, 또한 우수한 감도 및 콘트라스트를 나타내는 포지티브 레지스트 조성물을 제공할 수 있다.