



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

G03F 7/039 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년06월04일

(11) 등록번호

10-0725118

(24) 등록일자

2007년05월29일

(21) 출원번호 10-2000-0076272
 (22) 출원일자 2000년12월14일
 심사청구일자 2005년12월14일

(65) 공개번호 10-2001-0062405
 (43) 공개일자 2001년07월07일

(30) 우선권주장 99-358022 1999년12월16일 일본(JP)

(73) 특허권자 후지필름 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고

(72) 발명자 아데가와유타카
 일본국시주오카켄하이바라군요시다쪼오카와시리4000후지샤신필름가
 부시기가이샤나이

(74) 대리인 하상구
 하영욱

(56) 선행기술조사문현
 KR1019990007041 A JP10293401A
 JP10055066A

심사관 : 김광철

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 전자선 또는 엑스선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물

(57) 요약

본 발명의 목적은 전자선 또는 X선의 사용에 대해서 감도와 해상성 · 레지스트형상특성을 만족하는 전자선 또는 X선용 네거티브 화학증폭계 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명은 (1) 중량평균분자량이 3,000을 초과하고, 1,000,000 이하인 알칼리 가용성 수지, (2) 산에 의해 가교되는 가교제 및 (3) 전자선 또는 X선의 조사로 산을 발생하는 화합물을 함유하는 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물에서 알칼리 가용성 수지가 특정의 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(1) 중량평균 분자량이 3,000을 초과하고, 1,000,000 이하인 알칼리 가용성 수지;

(2) 산에 의해 가교되는 가교제; 및

(3) 전자선 또는 X선의 조사로 산을 발생하는 화합물

을 함유하는 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지는 하기 조건(a) 및 (b)를 만족시키고;

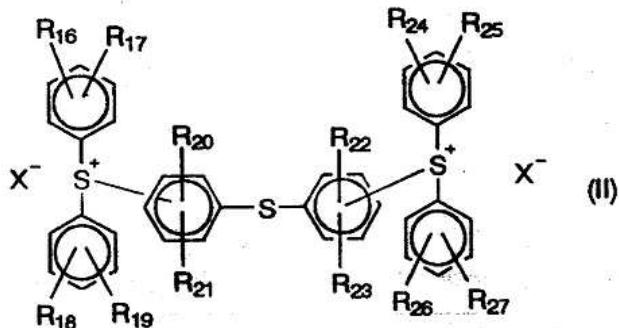
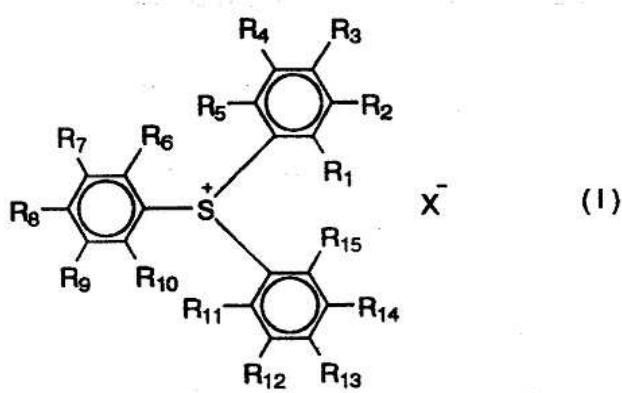
(a) 탄소수 6이상 20이하의 방향환 및 그 방향환에 직접 또는 연결기를 통하여 결합된 에틸렌성 불포화기를 보유하는 단량체로부터 유도되는 반복단위를 1종 이상 함유하는 것,

(b) 그 방향환의 π 전자와 방향환 상의 치환기의 비공유전자쌍의 전자수 사이에 다음의 관계가 성립하는 것,

$$N\pi + \frac{1}{2} N_{\text{lone}} \geq 10 \quad (\text{식 I})$$

(여기에서, $N\pi$ 는 π 전자총수를 나타내고, N_{lone} 은 그 치환기로서의 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄상, 분기상, 또는 환상의 알콕시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기, 아랄킬옥시기, 또는 수산기의 비공유 전자쌍의 총전자수를 표시한다. 2개 이상의 알콕시기 또는 수산기는 인접한 2개가 서로 결합하여 5원환 이상의 환구조를 형성하여도 좋다.)

상기 전자선 또는 X선의 조사로 산을 발생하는 화합물은 하기 일반식(I), 일반식 (II)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.



(일반식(I)~(II)에 있어서, R₁~R₂₇은 같거나 다르며, 수소원자, 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 히드록시기, 할로겐원자, 또는 -S-R₃₈기를 표시한다. R₃₈은 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 또한, R₁~R₁₅ 또는 R₁₆~R₂₇ 중 2개 이상이 결합하여 단결합, 탄소, 산소, 황, 및 질소로부터 선택되는 1종 또는 2종을 포함하는 환을 형성하여도 좋다.

X⁻는

1개 이상의 불소원자.

1개 이상의 불소원자로 치환된 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐아미노기,

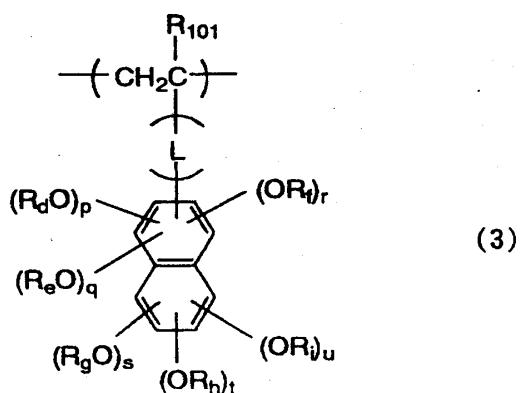
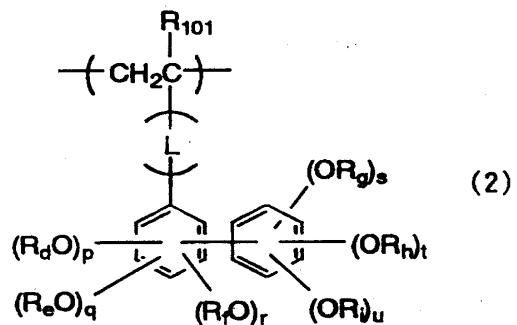
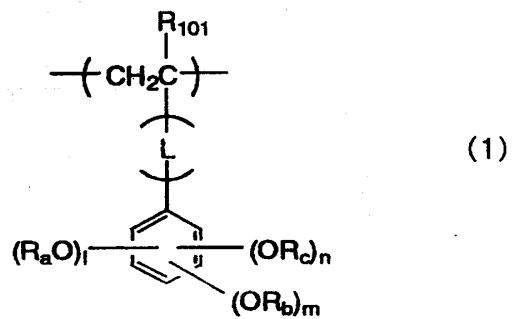
1개 이상의 불소원자로 치환된 아릴기,

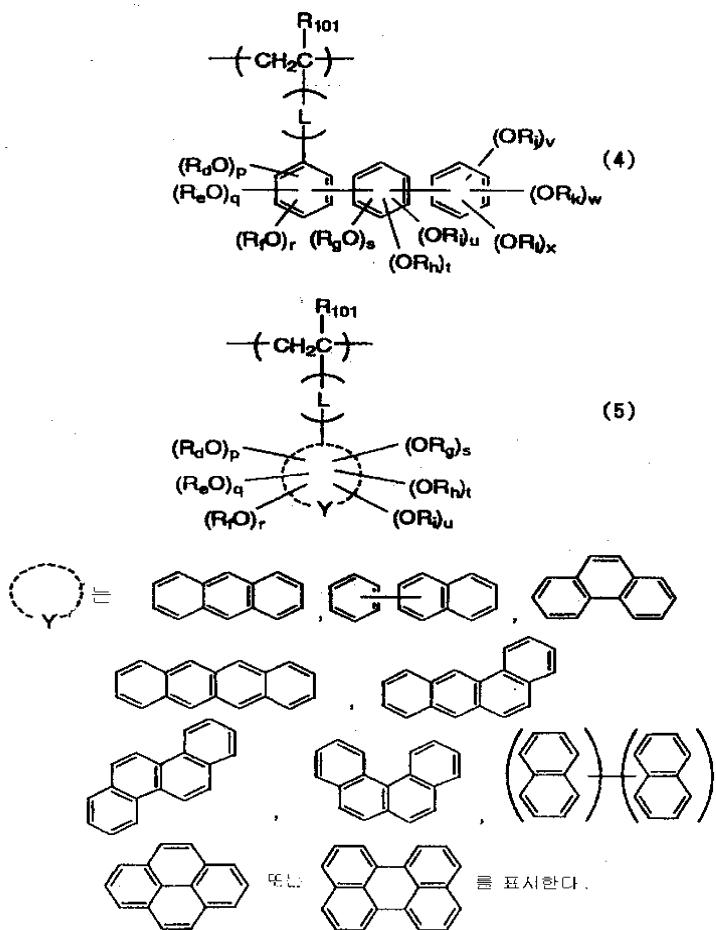
1개 이상의 불소원자로 치환된 아랄킬기, 및

1개 이상의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기로부터 선택된 1종 이상을 보유하는 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산, 또는 안트라센술폰산의 음이온을 표시한다.)

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 알칼리 가용성 수지는 구성성분으로 이하의 일반식(1)~(5)로 표시되는 반복단위의 1개 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.





(일반식(1)~(5)에 있어서, R_{101} 은 수소원자 또는 메틸기를 표시한다. L은 2가의 연결기를 표시한다. $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j, R_k, R_l$ 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상, 또는 환상의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아랄킬기, 또는 수소원자를 표시한다. 또한, 이들은 서로 연결되어 탄소수 24 이하의 5원 이상의 환을 형성하여도 좋다. $l, m, n, p, q, r, s, t, u, v, w, x$ 는 0~3까지의 정수를 표시하고, $l + m + n = 2,3, p + q + r = 0,1,2,3, s + t + u = 0,1,2,3, v + w + x = 0,1,2,3$ 을 만족한다.)

청구항 3.

제1항 또는 2항에 있어서, 상기 산에 의해 가교되는 가교체는, 문자내에 벤젠환을 1개~6개 보유하는 폐놀유도체이고, 히드록시메틸기 및 알콕시메틸기 중 하나 이상을 문자 내 전체에 2개 이상 보유하고, 그것이 하나 이상의 벤젠환 원자단에 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.

청구항 4.

제1항 또는 2항에 있어서, 상기 알칼리 가용성 수지의 문자량분포는 1.0~1.5인 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제1항 또는 2항에 있어서, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 불소원자와 규소원자 둘다를 함유하는 계면활성제 중 하나 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.

청구항 7.

제1항 또는 2항에 있어서, 용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 함유하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 초 LSI나 고용량 마이크로칩의 제조 등의 초마이크로 리소그래피 공정이나 그 외의 포토패브리케이션 공정에 바람직하게 사용되는 네거티브 레지스트 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 엑시머 레이저광을 포함한, X선, 전자선 등을 사용하여 매우 정밀하고 미세화한 패턴을 형성할 수 있는 네거티브 포토레지스트 조성물에 관한 것으로서, 특히 전자선 또는 X선 등의 고에너지선을 사용하는 반도체소자의 미세가공에 바람직하게 사용할 수 있는 네거티브 레지스트 조성물에 관한 것이다.

집적회로는 그 집적도가 더욱 더 증가하고 있어, 초 LSI 등의 반도체 기판의 제조에 있어서는 1/2 마이크론 이하의 선폭으로 이루어진 초미세 패턴의 가공이 필요로 되어 왔다. 이 필요성을 충족시키기 위해서 포토리소그래피에 사용되는 노광장치의 사용과장은 더욱 더 단파장화되어, 현재에는 원자외선이나 엑시머 레이저광(XeCl, KrF, ArF 등)이 검토되는 단계에 이르렀다. 더욱이, 전자선 또는 X선에 의해 보다 미세한 패턴형성이 검토되고 있는 실정이다.

특히, 전자선 또는 X선은 차세대 또는 그 다음 세대의 패턴형성기술로 자리잡고 있으며, 고감도, 고해상력이고 직사각형의 프로파일 형상을 달성할 수 있는 네거티브 레지스트의 개발이 요구되고 있다.

전자선 리소그래피는 가속된 전자선이 레지스트 재료를 구성하는 원자와 충돌산란을 일으키는 과정에서 에너지를 방출하여, 레지스트 재료를 감광시키는 것이다. 고가속화한 전자선을 사용하는 것으로 직진성이 증가되고, 전자산란의 영향이 작아지게 되어 고해상력으로 직사각형 형상의 패턴형성이 가능하지만, 한편으로는 전자선의 투과성이 높아져서, 감도가 저하하여 버린다. 이와같이, 전자선 리소그래피에 있어서는 감도와 해상성 · 레지스트 형상이 트레이드 오프의 관계에 있어, 이것을 어떻게 양립시킬 수 있는가 하는 것이 과제였다.

또한, X선 리소그래피도 마찬가지의 문제를 보유하고 있다.

종래부터, 화학증폭형 네거티브 레지스트에 대해서는 각종의 알칼리 가용성 수지가 제안되어왔다. 일본 특허공개 평 8-152717호 공보에는 부분 알킬에테르화한 폴리비닐페놀이, 일본 특허공개 평 6-67431호 공보, 일본 특허공개 평 10-10733호 공보에는 비닐페놀과 스티렌의 공중합체가, 일본 특허 2505033호 공보에는 노볼락수지가, 일본 특허공개 평 7-311463호 공보, 일본 특허공개 평 8-292559호 공보에는 단분산 폴리비닐페놀이 각각 개시되어 있지만, 이러한 알칼리 가용성 수지는 전자선 또는 X선 조사하에서의 감도와 해상성, 레지스트 형상의 특성을 양립시킬 수 있는 것은 아니었다.

또한, 종래부터 화학증폭형 네거티브 레지스트에 대해서는 각종의 전자선 또는 X선에 의해 산을 발생하는 화합물이 제안되어 있었다. 일본 특허공고 평 8-3635호 공보에는 유기 할로겐화합물이, 일본 특허공개 평 2-150848호 공보, 일본 특허공개 평 6-199770호 공보에 요오드늄염, 술포늄염이, 일본 특허공개 평 2-52348호 공보, 일본 특허공개 평 4-367864호 공보, 일본 특허공개 평 4-367865호 공보에는 Cl, Br을 함유하는 산발생제가, 일본 특허공개 평 4-210960호 공보, 일본 특허공개 평 4-217249호 공보에 디아조디술폰, 디아조술폰화합물, 일본 특허공개 평 4-226454호 공보에 트리아진 화합

물, 일본 특허공개 평 3-87746호 공보, 일본 특허공개 평 4-291259호 공보, 일본 특허공개 평 6-236024호 공보, US-5344742호 명세서에 솔포네이트 화합물이 각각 개시되어 있지만, 이러한 산발생제에서는 전자선 또는 X선 조사하에서의 감도와 해상성 · 레지스트 형상의 트레이드오프를 극복할 수 있는 것은 아니었다.

또한, 가교제에 대해서도 종래부터 메틸올멜라민, 레졸수지, 에폭시화된 노볼락 수지, 요소수지 등을 사용하고 있지만, 이러한 가교제는 열에 대해서 불안정하고, 레지스트액으로 할 때의 보존안정성에 문제가 있으며, 더욱이, 전자선 또는 X선 조사하에서의 고감도와 고해상성 및 직사각형의 레지스트 형상의 요구특성을 만족시킬 수 있는 것은 아니었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 전자선 또는 X선을 사용하는 마이크로 패브리케이션 본래의 성능향상 기술의 과제를 해결하는 것으로, 전자선 또는 X선을 사용할 경우에 감도와 해상성 · 레지스트 형상의 특성을 만족하는 전자선 또는 X선용 네거티브 형 화학증폭계 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성

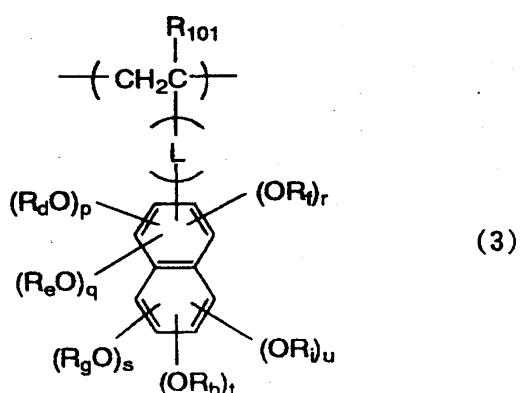
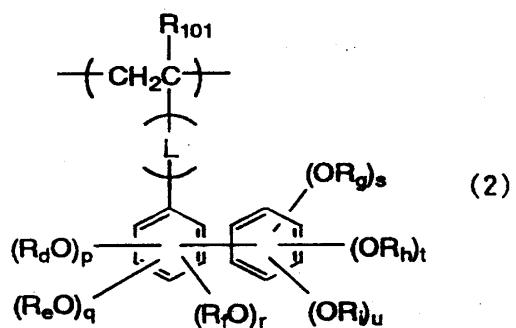
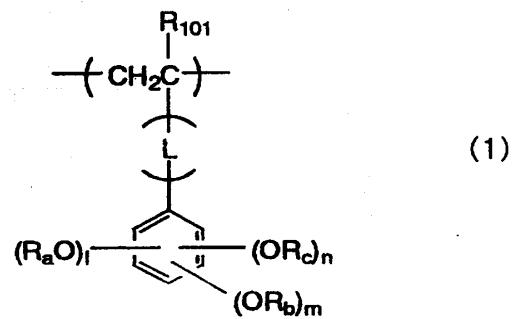
본 발명의 과제는 이하에 의해서 달성된다.

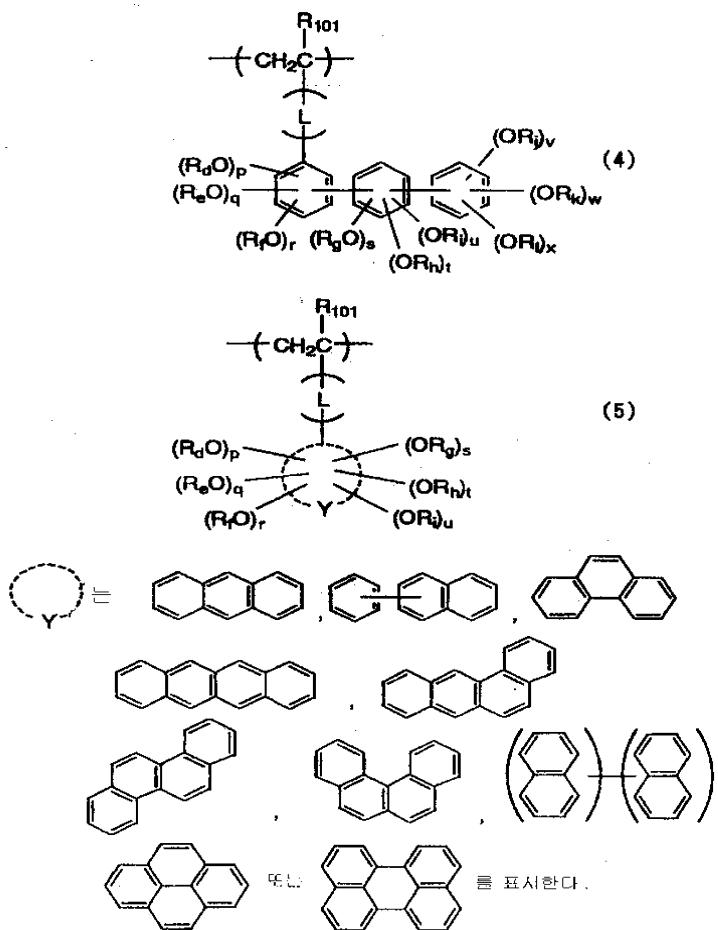
- (1) (1) 중량평균 분자량이 3,000을 초과하고, 1,000,000 이하인 알칼리 가용성 수지,
- (2) 산에 의해 가교되는 가교제, 및
- (3) 전자선 또는 X선의 조사로 산을 발생하는 화합물을 함유하는 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물에 있어서,
상기 알칼리 가용성 수지가 하기 조건(a) 및 (b)를 만족시키는 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.
 - (a) 탄소수 6이상 20이하의 방향환 및 그 방향환에 직접 또는 연결기를 통하여 결합된 에틸렌성 불포화기를 보유하는 단량체로부터 유도되는 반복단위를 1종 이상 함유하는 것,
 - (b) 그 방향환의 π 전자와 방향환 상의 치환기의 비공유전자쌍의 전자수 사이에 다음의 관계가 성립하는 것.

$$N\pi + \frac{1}{2} N_{\text{lone}} \geq 10 \quad (\text{식 I})$$

(여기에서, $N\pi$ 는 π 전자총수를 나타내고, N_{lone} 은 그 치환기로서의 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄상, 분기상, 또는 환상의 알콕시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기, 아랄킬옥시기, 또는 수산기의 비공유 전자쌍의 총전자수를 표시한다. 2개 이상의 알콕시기 또는 수산기는 인접한 2개가 서로 결합하여 5원환 이상의 환구조를 형성하여도 좋다.)

- (2) 상기 (1)에 있어서, 상기 알칼리 가용성 수지는 구성성분으로 이하의 일반식(1)~(5)로 표시되는 반복단위의 1개 이상을 함유하는 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.



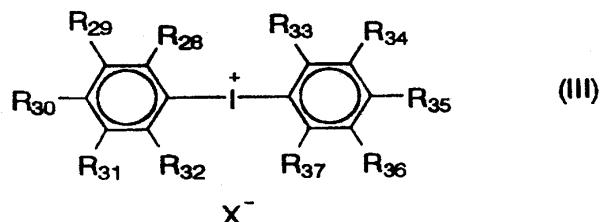
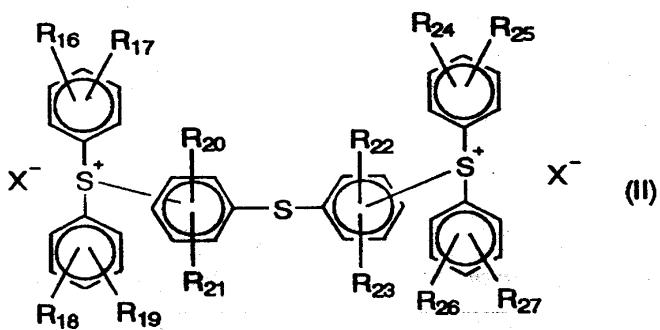
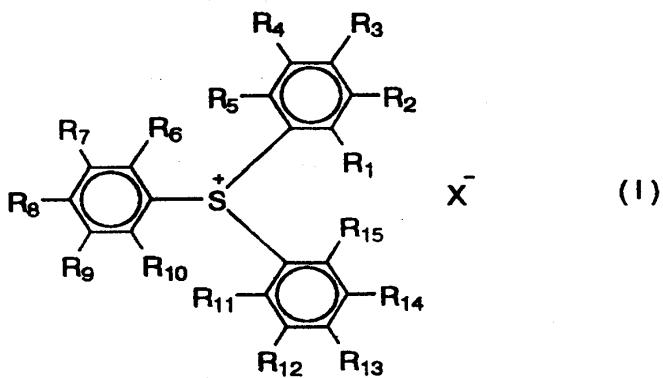


일반식(1)~(5)에 있어서, R_{101} 은 수소원자 또는 메틸기를 표시한다. L은 2가의 연결기를 표시한다. $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j, R_k, R_l$ 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상, 또는 환상의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아랄킬기, 또는 수소원자를 표시한다. 또한, 이들은 서로 연결되어 탄소수 24 이하의 5원 이상의 환을 형성해도 좋다. l, m, n, p, q, r, s, t, u, v, w, x는 0~3까지의 정수를 표시하고, $l + m + n = 2,3, p + q + r = 0,1,2,3, s + t + u = 0,1,2,3, v + w + x = 0,1,2,3$ 을 만족한다.

(3) 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 산에 의해 가교되는 가교제는 분자내에 벤젠환을 1개~6개 보유하는 폐놀유도체이고, 분자량은 1500이하, 히드록시메틸기 및/또는 알콕시메틸기를 분자내 전체에 2개 이상 보유하고, 그것이 적어도 어느 하나의 벤젠환 원자단에 결합되어 있는 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.

(4) 상기(1)~(3) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알칼리 가용성 수지의 분자량분포는 1.0~1.5인 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.

(5) 상기(1)~(4) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전자선 또는 X선으로 산을 발생하는 화합물은 하기 일반식(I)~일반식(III)으로 표시되는 화합물인 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.



일반식(I)~(III)에 있어서, $R_1 \sim R_{37}$ 은 같거나 다르며, 수소원자, 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 히드록시기, 할로겐원자, 또는 $-S-R_{38}$ 기를 표시한다. R_{38} 은 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 또한, $R_1 \sim R_{15}$, $R_{16} \sim R_{27}$ 또는 $R_{28} \sim R_{37}$ 중 2개 이상이 결합하여 단결합, 탄소, 산소, 황, 및 질소로부터 선택되는 1종 또는 2종을 포함하는 환을 형성하여도 좋다.

X^- 는

1개 이상의 불소원자;

1개 이상의 불소원자로 치환된 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐아미노기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아릴기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아랄킬기, 및

1개 이상의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기로부터 선택된 1종 이상을 보유하는 벤젠슬론산, 나프탈렌슬론산, 또는 안트라센슬론산의 음이온을 표시한다.

(6) 상기(1)~(5) 중 어느 한 항에 있어서, 불소 및/또는 실리콘을 포함하는 계면활성제를 함유하는 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.

(7) 상기(1)~(6) 중 어느 한 항에 있어서, 용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 함유하는 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물.

이하, 본 발명의 "전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물"(이하, 간단히 "네거티브 레지스트 조성물"이라고도 함)을 구성하는 화합물에 대해서 설명한다.

(1) 알칼리 가용성 수지

본 발명에 있어서의 알칼리 가용성 수지는 물에는 불용이고, 알칼리 수용액에는 가용인 수지(알칼리 가용성 수지라고 함)이다.

알칼리 가용성 수지의 알칼리 용해속도는 0.261N 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH)에서 측정(23°C)하여 20Å/초 이상인 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 200Å/초 이상의 것이다(Å은 옹스트롱).

본 발명에 사용되는 알칼리 가용성 수지는 하기 조건(a) 및 (b)를 더욱 만족한다.

(a) 탄소수 6이상 20이하의 방향환 및 그 방향환에 직접 또는 연결기를 통하여 결합된 에틸렌성 불포화기를 보유하는 단량체에서 유도되는 반복단위를 1종 이상 보유하는 것.

(b) 그 방향환의 π 전자와 방향환상의 치환기의 비공유 전자쌍의 전자수 사이에 식(I)의 관계가 성립하는 것.

여기에서, $N\pi$ 는 π 전자총수를 나타내고, N_{lone} 은 그 치환기로서의 탄소수 1 이상 12 이하의 직쇄상, 분기상, 또는 환상의 알콕시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기, 아랄킬옥시기, 또는 수산기의 비공유 전자쌍의 총전자수를 표시한다. 2개 이상의 알콕시기 또는 수산기는 인접한 2개가 서로 결합하여 5원환 이상의 환구조를 형성하여도 좋다.

특히, 식(I)중의 $N\pi + (1/2)N_{lone}$ 은 10~40의 범위인 것이 이차전자를 발생하기 쉬운 구조이기 때문에 바람직하다. 바람직한 방향환으로는 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 폐난트렌환, 비페닐 등을 들 수 있고, 바람직한 방향환 상의 치환기로는 수산기, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필기 등을 들 수 있다.

또한, π 전자총수 $N\pi$ 가 10 이상인 방향환(예를 들면, 나프탈렌환, 안트라센환, 또는 폐난트렌환, 비페닐 등의 방향환)이면, 이 방향환 상의 치환기는 비공유전자쌍을 보유하지 않는 기($N_{lone}=0$ 인 기)여도 좋은데, 예를 들면 수소, 포화 알킬기 등을 들 수 있다.

보다 구체적으로는, 본 발명의 알칼리 가용성 수지는 일반식(1)~(5)로 표시되는 반복단위를 구성성분으로 보유하는 것이 바람직하다.

일반식(1)~(5)에 있어서, R_{101} 은 수소원자 또는 메틸기를 표시한다. L은 2가의 연결기를 나타낸다. Ra, Rb, Rc, Rd, Re, Rf, Rg, Rh, Ri, Rj, Rk, Rl은 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상, 또는 환상의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아랄

길기, 또는 수소원자를 표시한다. 또한, 이들은 서로 연결되어 탄소수 24 이하의 5원 이상의 환을 형성하여도 좋다. l, m, n, p, q, r, s, t, u, v, w, x는 0~3까지의 정수를 표시하고, $l + m + n = 2,3$, $p + q + r = 0,1,2,3$, $s + t + u = 0,1,2,3$, $v + w + x = 0,1,2,3$ 을 만족한다.

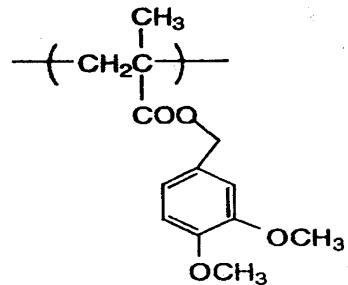
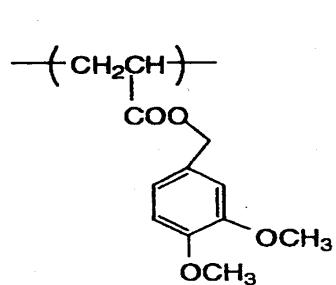
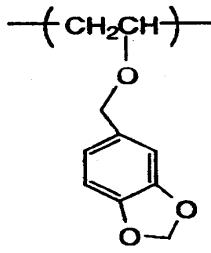
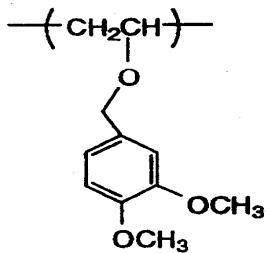
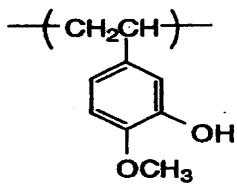
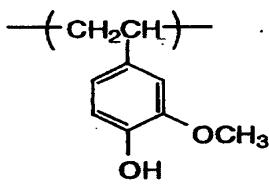
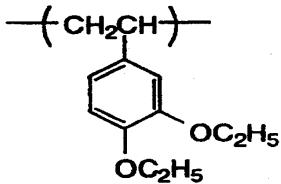
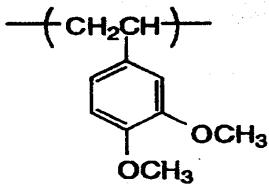
Ra, Rb, Rc의 예로는 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 알릴기, 벤질기, 폐닐기, 쿠밀기 등이 있다. 또한, 서로 연결되어 메틸치환디옥솔환, 에틸치환디옥솔환, 폐닐치환디옥솔환, 디메틸치환디옥솔환, 디옥산환을 형성하는 것도 예로 들 수 있다.

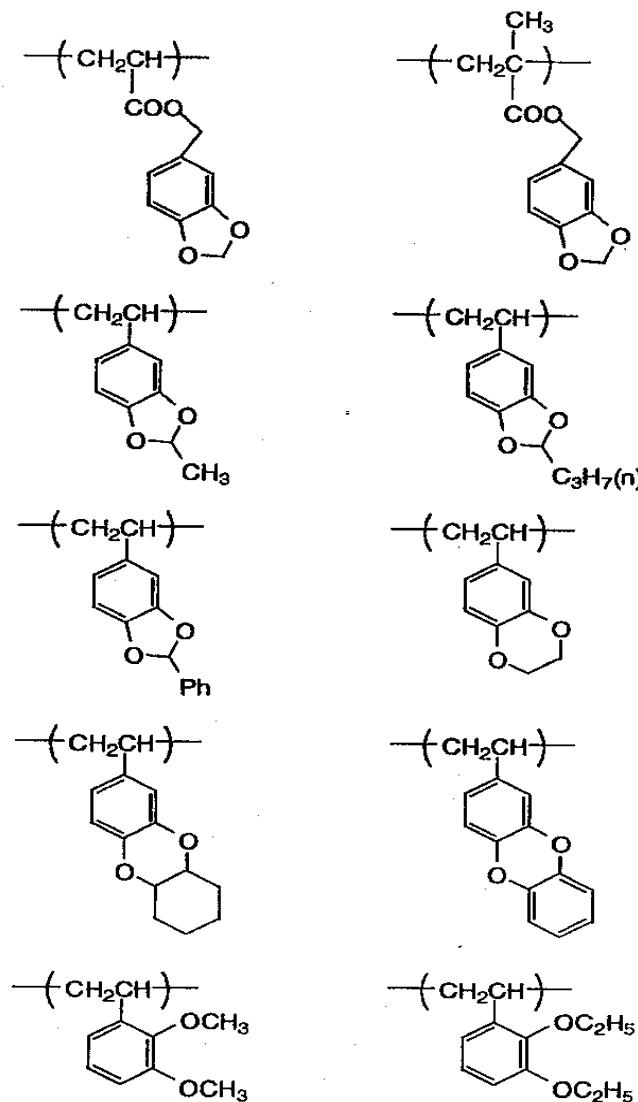
Rd, Re, Rf, Rg, Rh, Ri, Rj, Rk, Rl의 예로는 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 알릴기, 벤질기, 폐닐기, 쿠밀기 등이 있다. Rd~Rf, Rg~Ri, Rj~Rl은 디옥솔환, 메틸치환디옥솔환, 에틸치환디옥솔환, 폐닐치환디옥솔환, 디메틸치환디옥솔환, 디옥산환을 형성하는 것도 예로 들 수 있다.

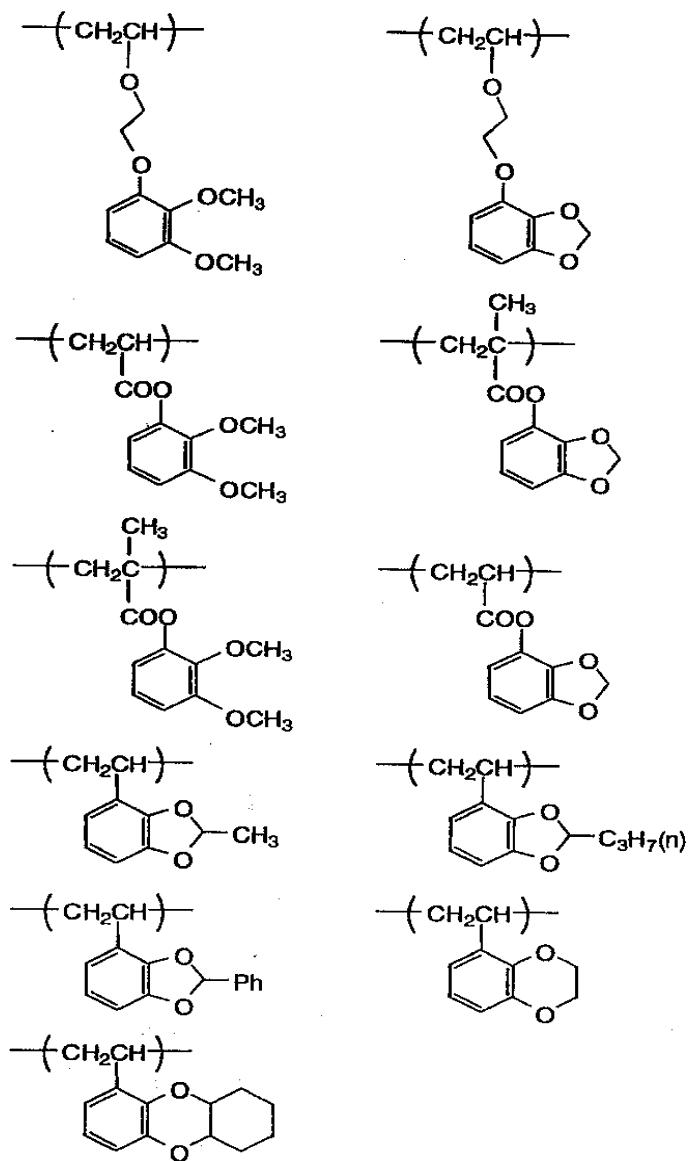
L의 예로는 단결합, $-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{COOCH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CONH}-$ 등을 들 수 있다.

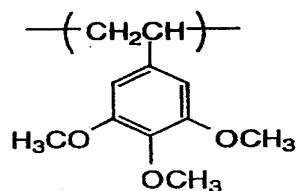
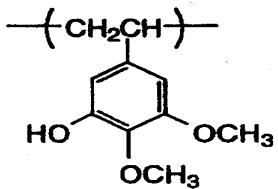
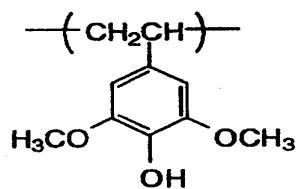
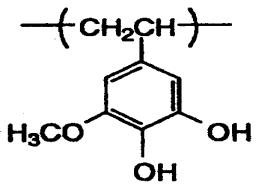
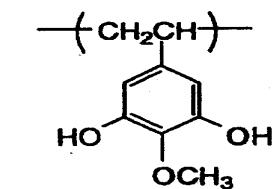
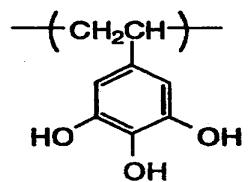
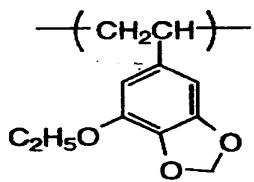
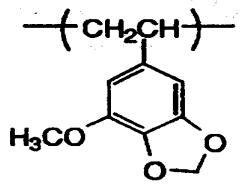
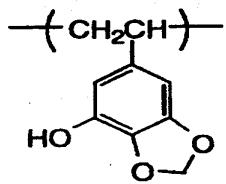
Y가 나타내는 각 방향환은 주쇄에 결합하는 결합수(結合手), 또는 치환기에 결합하는 결합수의 위치는 방향환상의 어느 것 이어도 좋다.

이러한 구조의 바람직한 구체예를 이하에 열거하지만, 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

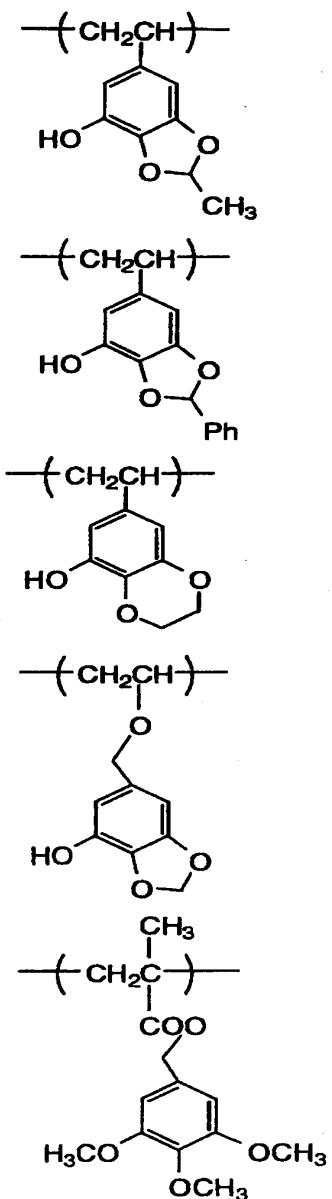
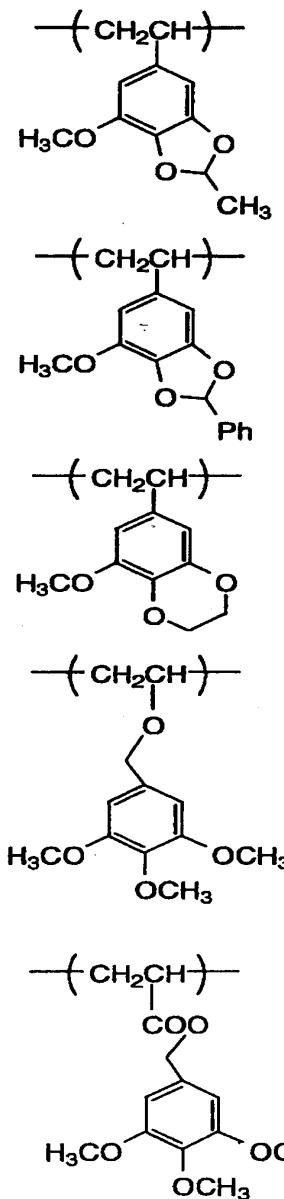


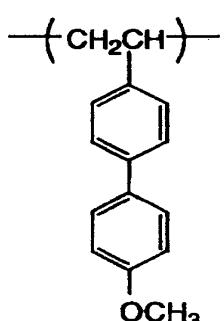
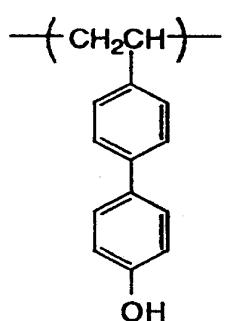
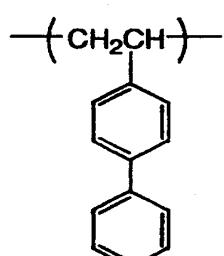
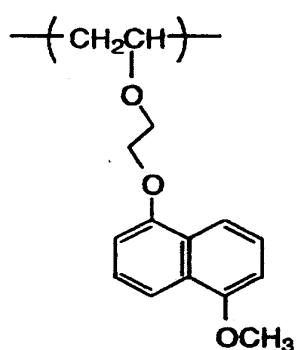
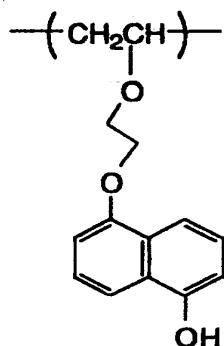
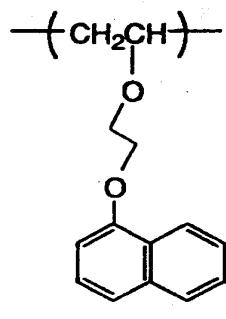


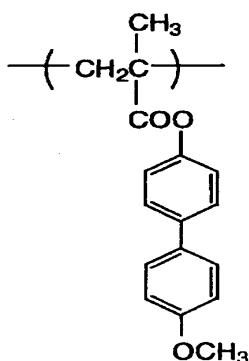
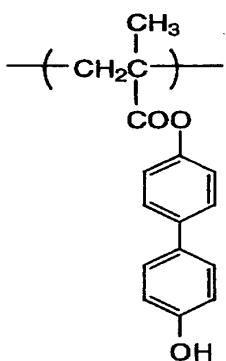
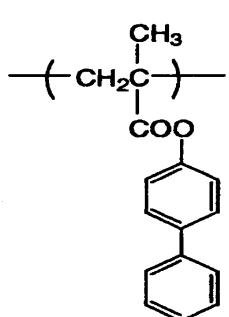
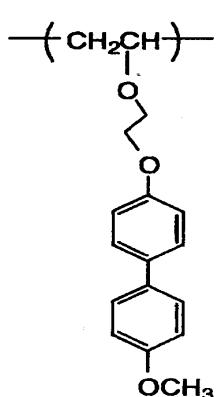
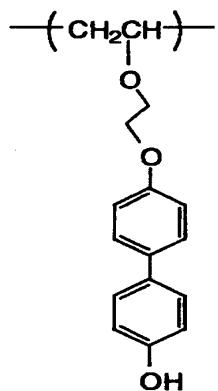
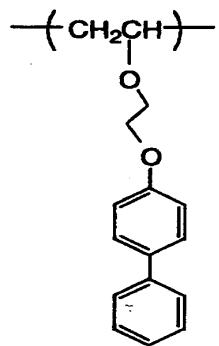


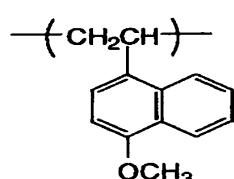
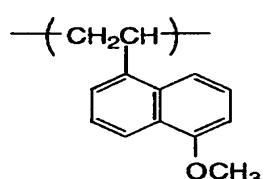
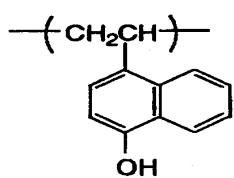
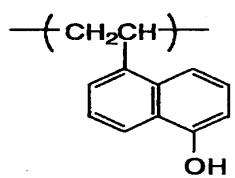
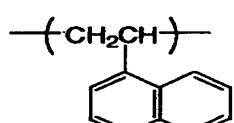
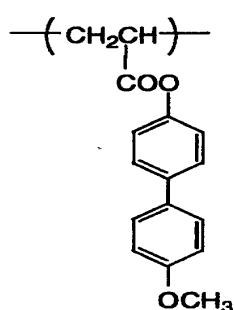
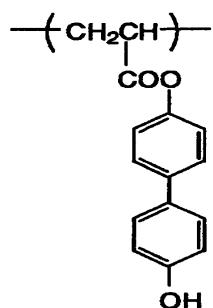
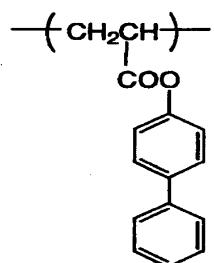


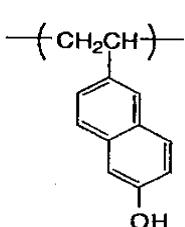
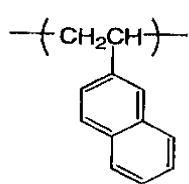
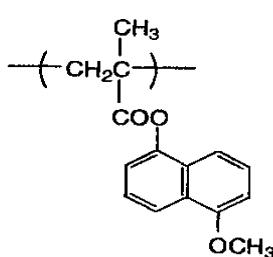
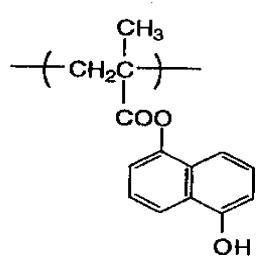
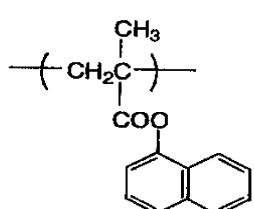
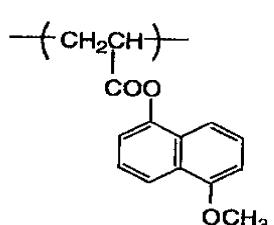
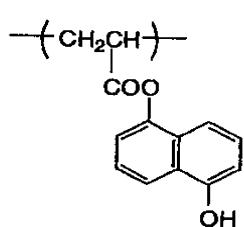
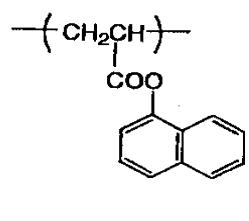
삭제

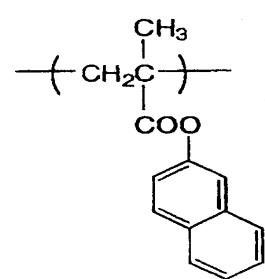
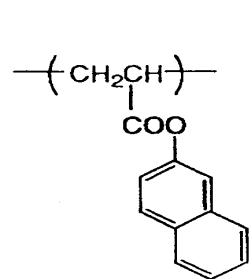
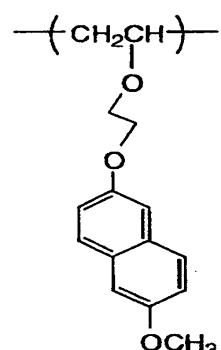
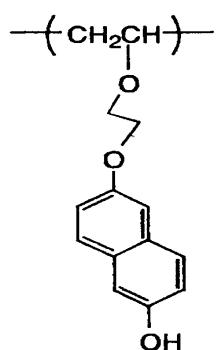
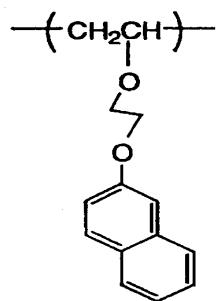
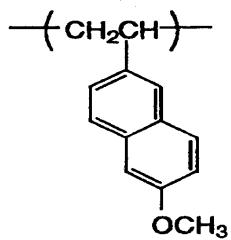




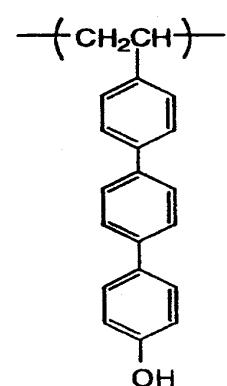
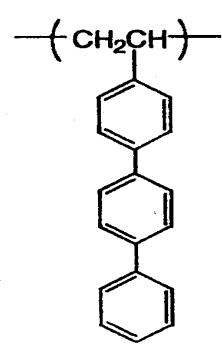
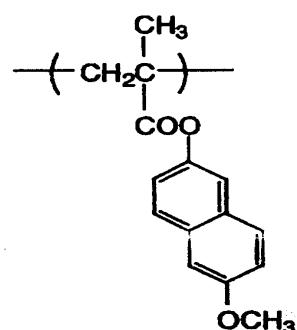
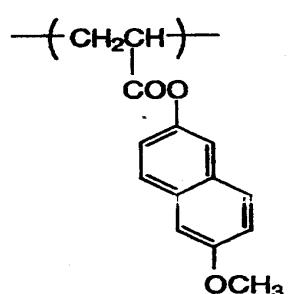
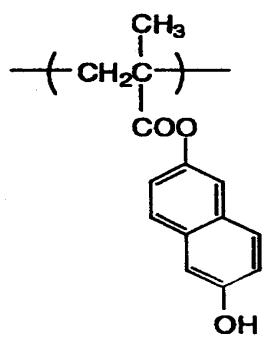
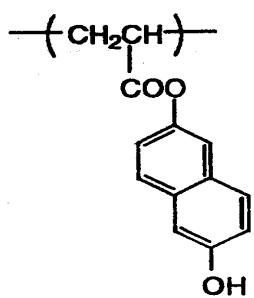


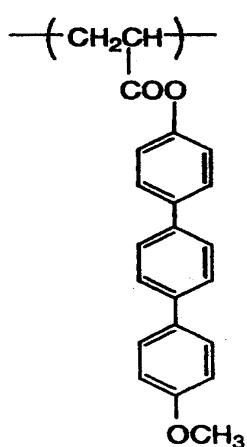
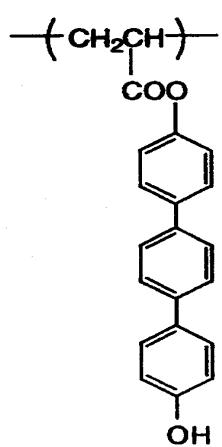
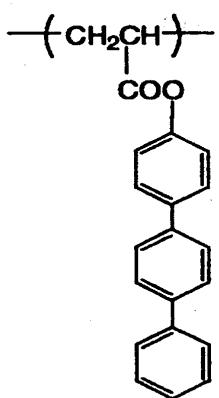
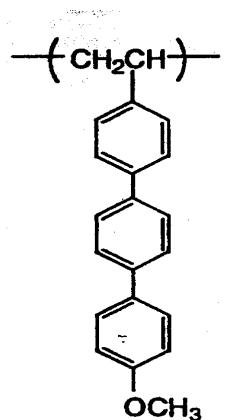


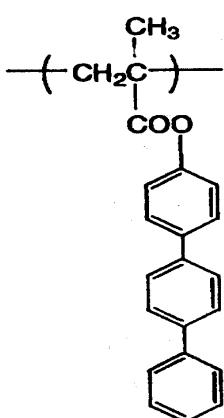
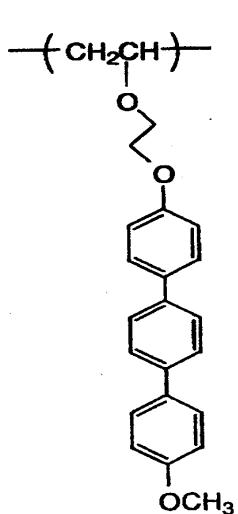
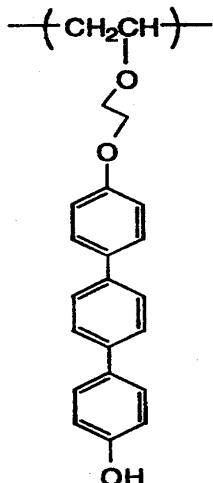
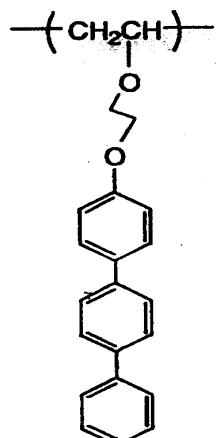


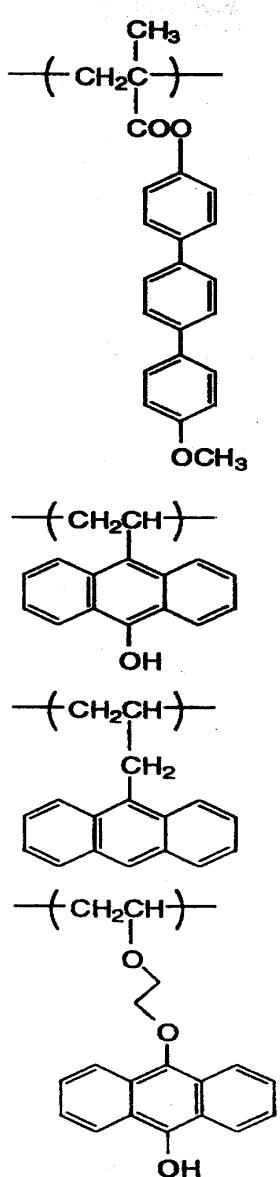
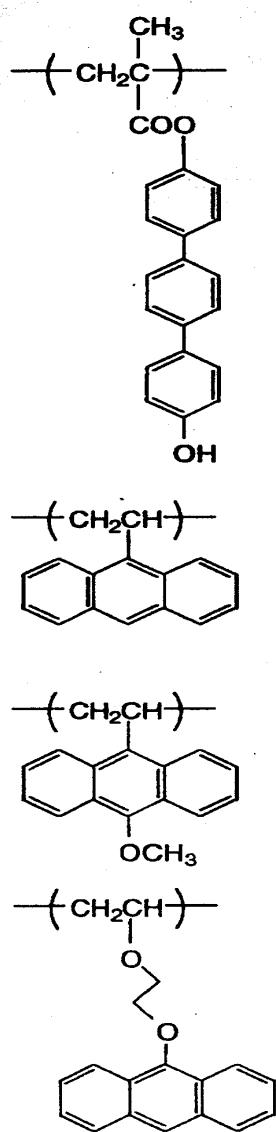


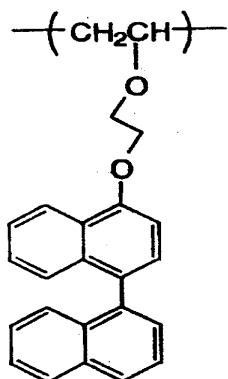
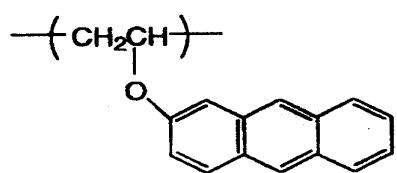
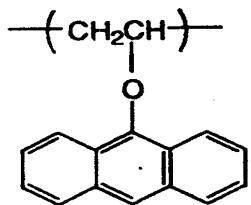
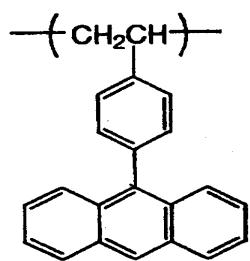
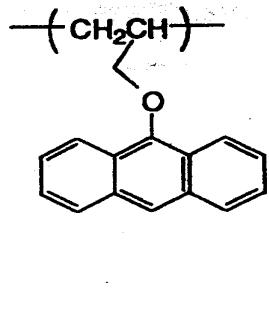
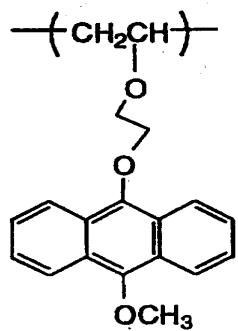
작제

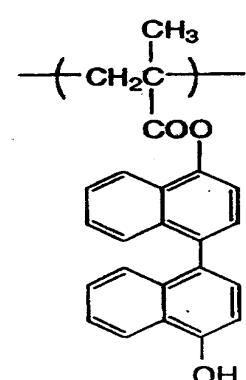
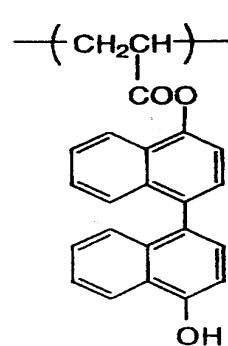
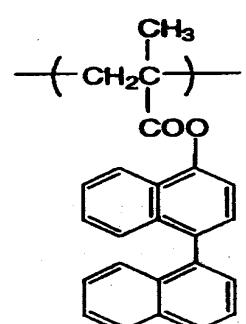
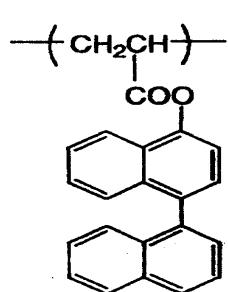
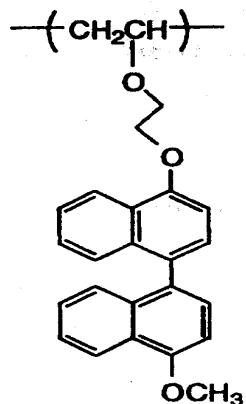
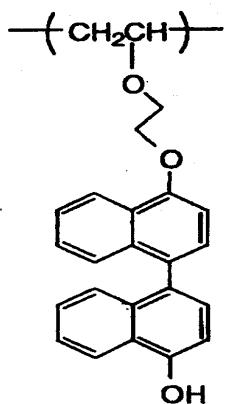


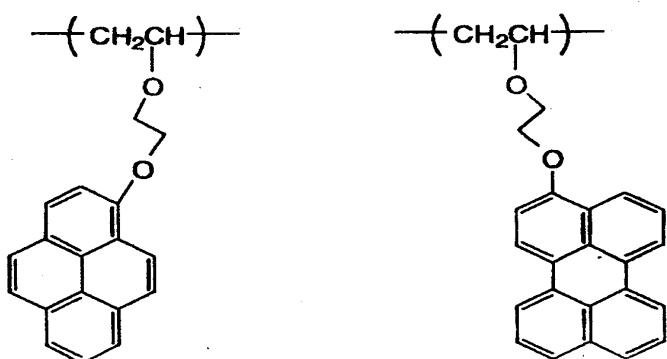
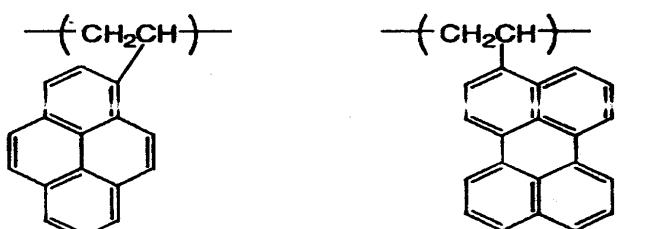
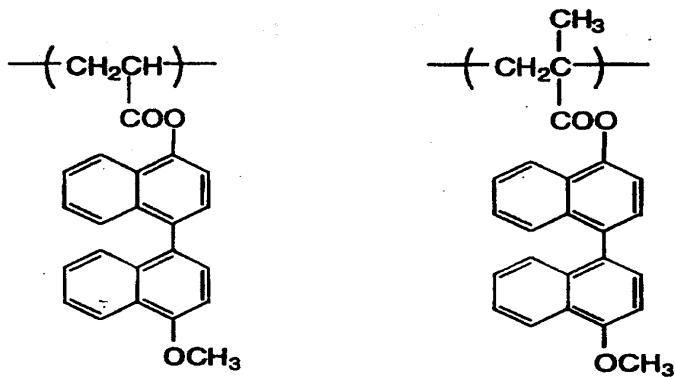












본 발명에 있어서의 알칼리 가용성 수지는 라디칼중합, 양이온중합, 음이온중합 등의 공지된 방법으로 합성할 수 있다. 대응하는 단량체를 조합시켜서 라디칼 중합을 행하는 것이 가장 간단하지만, 단량체에 의한 양이온중합, 음이온중합을 이용한 경우에, 보다 바람직하게 합성할 수 있다. 또한, 중합개시종에 의해서 단량체가 중합 이외의 반응을 일으키는 경우에는 적당한 보호기를 도입한 단량체를 중합하고, 중합후에 탈보호하는 것으로 원하는 중합체를 얻을 수 있다. 또한, 알콕시기를 보유하는 중합체에 대해서는 대응하는 수산기를 보유하는 중합체의 수산기를 에테르화 반응을 행함으로써도 원하는 중합체를 얻을 수 있다. 중합법에 대해서는 실험화학 강좌 28고분자합성, 신실험화학 강좌 19고분자화학[I] 등에 기재되어 있다.

또한, 본 발명의 알칼리 가용성 수지는 분자량이 3,000을 초과하고, 1,000,000 이하이다. 바람직한 것은 중량평균분자량이 3,000을 초과하고, 500,000 이하이다. 보다 바람직한 것은 중량평균 분자량이 3,000을 초과하고, 100,000 이하이다.

상기 합성방법에 의해 합성될 수 있는 알칼리 가용성 수지의 분자량분포(M_w/M_n)는 1.0~1.5인 것이 바람직하고, 이것으로 특히 레지스트를 고감도화할 수 있다. 또한, 이와 같은 분자량 분포의 알칼리 가용성 수지는 상기 합성방법에서 리빙 음이온중합을 이용하여 합성할 수 있다.

또한, 본 발명에 있어서는 다른 알칼리 가용성 수지를 병용하여도 좋다.

본 발명에 사용되는 다른 알칼리 가용성 수지로는 예를 들면 노볼락수지, 수소화 노볼락수지, 아세톤-피로갈룰수지, o-폴리히드록시스티렌, m-폴리히드록시스티렌, p-폴리히드록시스티렌, 수소화 폴리히드록시스티렌, 할로겐 또는 알킬 치환

폴리히드록시스티렌, 히드록시스티렌-N-치환말레이미드 공중합체, o/p 및 m/p-히드록시스티렌공중합체, 폴리히드록시스티렌의 수산기에 대한 일부 O-알킬화물(예를 들면, 5~30몰%의 O-메틸화물, O-(1-메톡시)에틸화물, O-(1-에톡시)에틸화물, O-2-테트라히드로파라닐화물, O-(t-부톡시카르보닐)메틸화물 등) 또는 O-아실화물(예를 들면, 5~30몰%의 o-아세틸화물, O-(t-부톡시)카르보닐화물 등), 스티렌-무수말레인산 공중합체, 스티렌-히드록시스티렌공중합체, a-메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체, 카르복실기 함유 메타크릴계 수지 및 그 유도체를 들 수 있지만, 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

특히 바람직한 다른 알칼리 가용성 수지는 노볼락 수지 및 o-폴리히드록시스티렌, m-폴리히드록시스티렌, p-폴리히드록시스티렌, 및 이들의 공중합체, 알킬 치환 폴리히드록시스티렌, 폴리히드록시스티렌의 일부 O-알킬화 또는 O-아실화물, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, a-메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체이다. 상기 노볼락 수지는 하기의 소정의 단량체를 주성분으로 하여, 산성촉매의 존재하에서 알데히드류와 부가축합을 시켜서 얻어진다.

소정의 단량체로는 폐놀, m-크레졸, p-크레졸, o-크레졸 등의 크레졸류, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 2,3-크실레놀 등의 크실레놀류, m-에틸페놀, p-에틸페놀, o-에틸페놀, p-t-부틸페놀, p-옥틸페놀, 2,3,5-트리메틸페놀 등의 알킬페놀류, p-메톡시페놀, m-메톡시페놀, 3,5-디메톡시페놀, 2-메톡시-4-메틸페놀, m-에톡시페놀, p-에톡시페놀, m-프로록시페놀, p-프로록시페놀, m-부톡시페놀, p-부톡시페놀 등의 알콕시페놀류, 2-메틸-4-이소프로필페놀 등의 비스알킬페놀류, m-클로로페놀, p-클로로페놀, o-클로로페놀, 디히드록시비페닐, 비스페놀A, 폐닐페놀, 레조르시놀, 나프톨 등의 히드록시 방향화합물을 단독이나 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있지만, 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

알데히드류로는 예를 들면 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 벤즈알데히드, 폐닐아세트알데히드, a-페닐프로필알데히드, β-페닐프로필알데히드, o-히드록시벤즈알데히드, m-히드록시벤즈알데히드, p-히드록시벤즈알데히드, o-클로로벤즈알데히드, m-클로로벤즈알데히드, p-클로로벤즈알데히드, o-니트로벤즈알데히드, m-니트로벤즈알데히드, p-니트로벤즈알데히드, o-메틸벤즈알데히드, m-메틸벤즈알데히드, p-메틸벤즈알데히드, p-에틸벤즈알데히드, p-n-부틸벤즈알데히드, 푸르푸랄, 클로로아세트알데히드 및 이들의 아세탈체, 예를 들면, 클로로아세트알데히드디에틸아세탈 등을 사용할 수 있지만, 이러한 것 중에서, 포름알데히드를 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 알데히드류는 단독으로나 2종 이상 조합시켜서 사용할 수 있다. 산성촉매로는 염산, 황산, 포름산, 초산, 옥살산 등을 사용할 수 있다.

이렇게 하여 얻어진 노볼락수지의 중량평균 분자량은 1,000~30,000의 범위인 것이 바람직하다. 1,000 미만에서는 노광부의 현상후의 막감소가 커지고, 30,000을 초과하면 현상속도가 감소하여 버린다. 특히 바람직한 것은 2,000~20,000의 범위이다.

또한, 노볼락수지 이외의 상기한 폴리히드록시스티렌, 및 그 유도체, 공중합체의 중량평균 분자량은 2,000 이상, 바람직하게는 2000~30000, 보다 바람직하게는 2000~20000이다.

여기에서, 중량평균 분자량은 엘투과 크로마토그래피의 폴리스티렌 환산치로 정의된다.

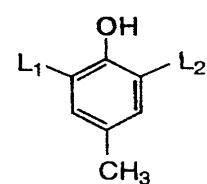
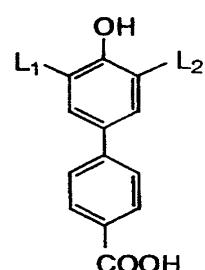
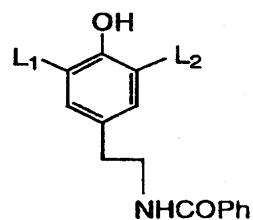
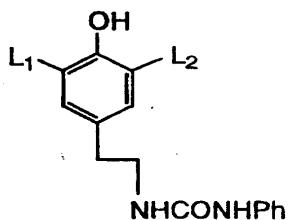
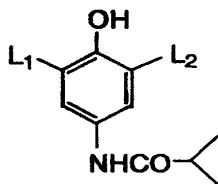
본 발명에 있어서 이러한 알칼리 가용성 수지는 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다. 알칼리 가용성 수지의 사용량은 레지스트 조성물의 전중량(용매를 제외함)을 기준으로 해서, 일반적으로 30~90중량%, 바람직하게는 50~80중량%이다.

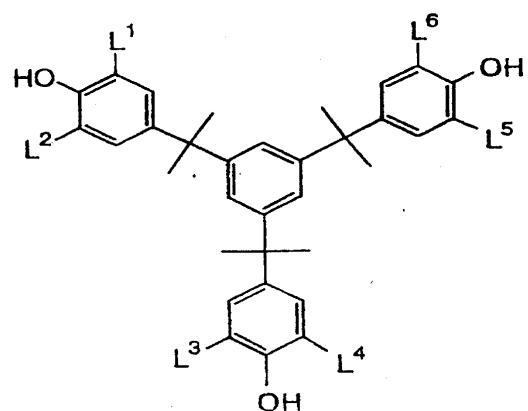
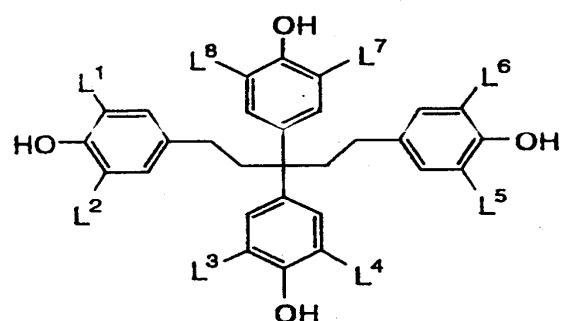
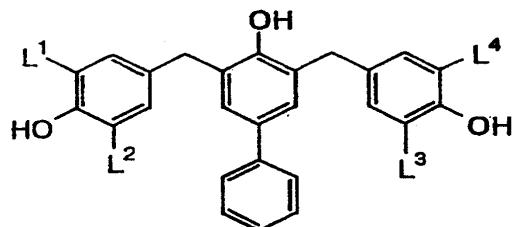
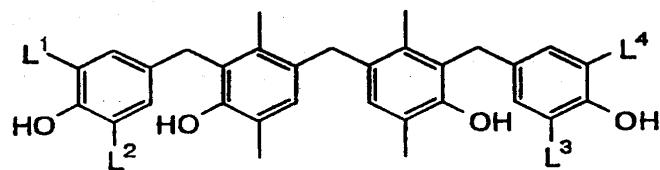
본 발명의 특징성분인 알칼리 가용성 수지만의 사용량은 레지스트 조성물의 전중량(용매를 제외함)을 기준으로 해서 30~90중량%, 바람직하게는 50~80중량%이다.

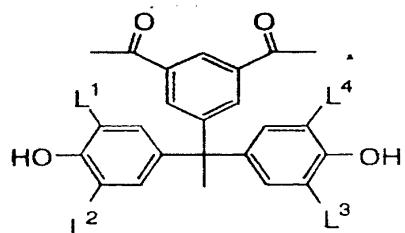
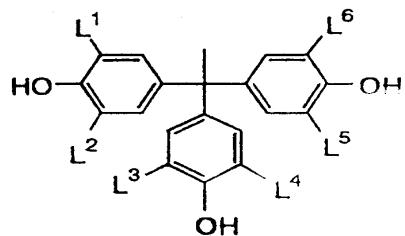
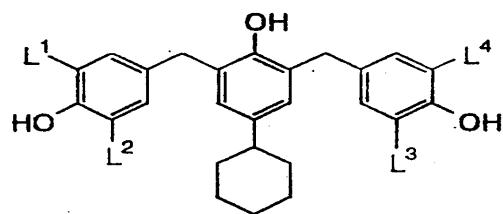
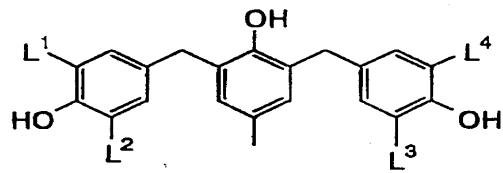
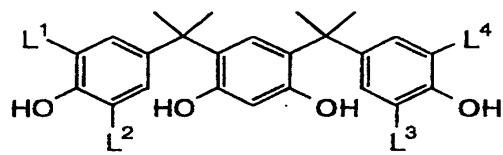
(2) 가교제

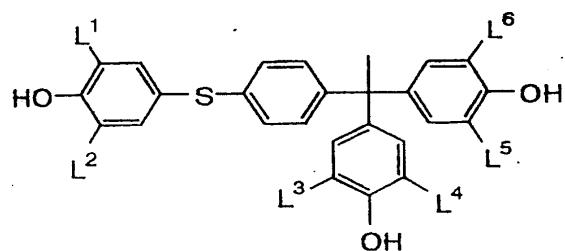
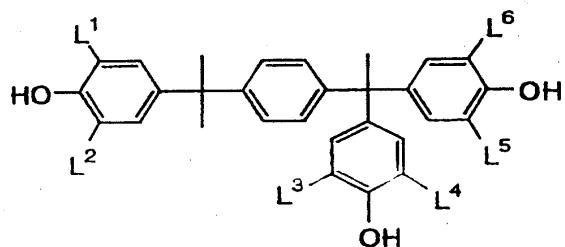
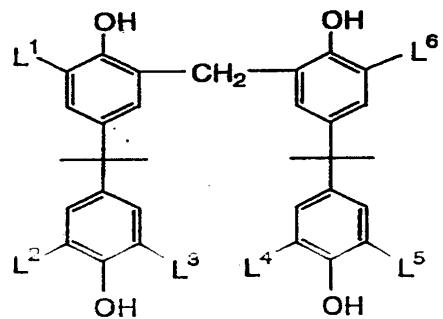
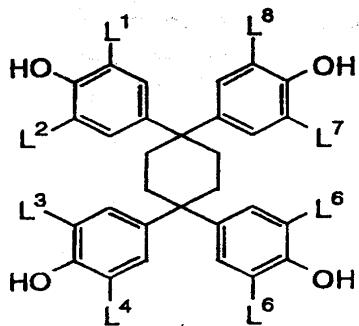
본 발명에서는 산에 의해 가교되는 화합물(이하, 이것을 산가교제 또는 단순히 가교제라고 함)로 폐놀유도체를 사용할 수 있다. 바람직하게는 분자량이 1500 이하, 분자내에 벤젠환을 1~6개 보유하고, 히드록시메틸기 및/또는 알콕시메틸기를 포함하여 2개 이상 보유하고, 그 히드록시메틸기, 알콕시메틸기를 그 내의 적어도 어느 하나의 벤젠환에 집중시키거나, 나누어서 결합하여 이루어진 폐놀유도체를 들 수 있다.

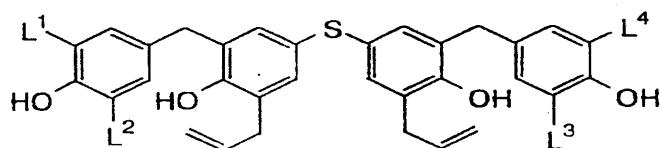
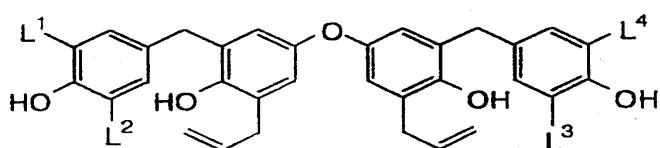
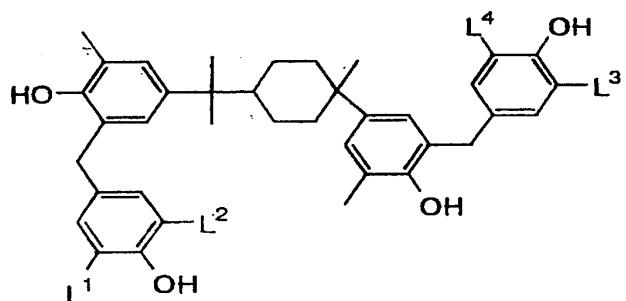
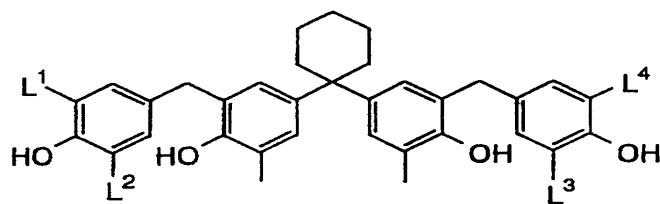
벤젠환에 결합하는 알콕시메틸기로는 탄소수 6개 이하의 것이 바람직하다. 구체적으로는 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, n-프로포시메틸기, i-프로포시메틸기, n-부톡시메틸기, i-부톡시메틸기, sec-부톡시메틸기, t-부톡시메틸기가 바람직하다. 또한, 2-메톡시에톡시기 및 2-메톡시-1-프로필기와 같이, 알콕시 치환된 알콕시기도 바람직하다. 이러한 페놀유도체 중 특히 바람직한 것을 이하에 표시한다.

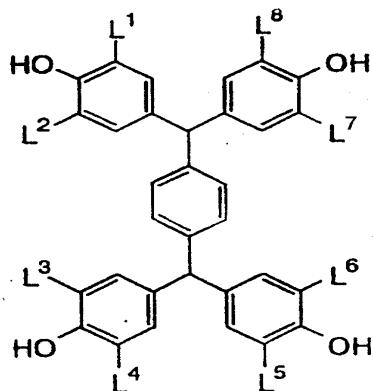
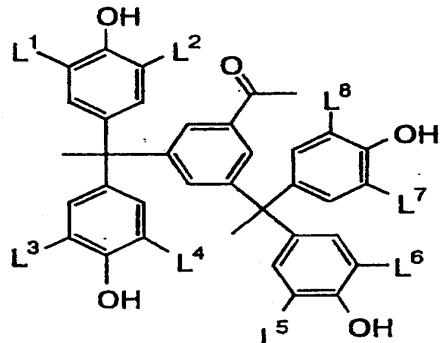
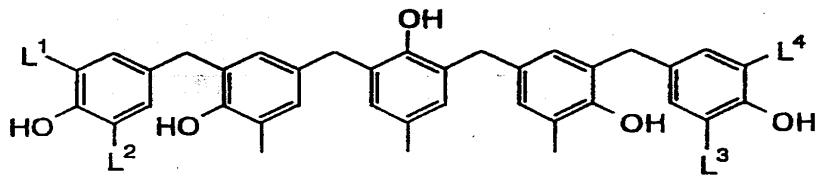












(식중, L¹~L⁸은 같거나 달라도 좋고, 히드록시메틸기, 메톡시메틸기 또는 에톡시메틸기를 표시한다.)

히드록시메틸기를 보유하는 폐놀유도체는 대응하는 히드록시메틸기를 보유하지 않는 폐놀화합물(상기 식에 있어서 L¹~L⁸이 수소원자인 화합물)과 포름알데히드를 염기촉매하에서 반응시킴으로써 얻을 수가 있다. 이 때, 수지화나 겔화를 방지하기 위해서, 반응온도를 60°C 이하에서 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 일본 특허공개 평 6-282067호 공보, 일본 특허공개 평 7-64285호 공보 등에 기재되어 있는 방법으로 합성할 수 있다.

알콕시메틸기를 갖는 폐놀유도체는 대응하는 히드록시메틸기를 보유하는 폐놀유도체와 알콜을 산촉매하에서 반응시켜서 얻을 수 있다. 이 때, 수지화나 겔화를 방지하기 위해서, 반응온도를 100°C 이하에서 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 유럽특허 EP632003A1 등에 기재되어 있는 방법으로 합성할 수 있다.

이와 같이 하여 합성된 히드록시메틸기 또는 알콕시메틸기를 갖는 폐놀유도체는 보존시의 안정성의 측면에서 특히 바람직 하지만, 알콕시메틸기를 갖는 폐놀유도체는 보존시의 안정성의 관점에서 특히 바람직하다. 히드록시메틸기 또는 알콕시메틸기를 포함하여 2개 이상을 보유하고, 어느 하나의 벤젠고리환에 집중시키거나 나누어서 결합시킨 폐놀유도체는 단독으로 사용하여도 좋고, 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용하여도 좋다.

이와 같은 폐놀유도체는 전체 레지스트 조성물 고형분 중, 3~70중량%, 바람직하게는 5~50중량%의 첨가량으로 사용된다. 가교제로서의 상기 폐놀유도체의 첨가량이 3중량% 미만이면 잔막율이 저하되고, 또 70중량%를 초과하면 해상력이 저하되고 레지스트 액의 보존시의 안정성의 측면에서 그다지 바람직하지 못하다.

본 발명에는 이하의 다른 가교제(i), (ii)를 사용할 수 있지만, 상기 가교제와 병용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 본 발명의 상기 가교제와 병용할 수 있는 다른 가교제의 비율은 몰비로 100/0~20/80, 바람직하게는 90/10~40/60, 보다 바람직하게는 80/20~50/50이다.

본 발명에 사용할 수 있는 전체 가교제의 양은 전체 고형분에 대하여 2~80중량%, 바람직하게는 5~75중량%, 특히 바람직하게는 10~70중량%의 범위이다. 가교제의 첨가량이 2중량% 미만이면 현상시의 막감소가 커지고, 또 80중량%를 초과하면 보존시의 안정성의 관점에서 바람직하지 못하다.

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

(ii) 에폭시화합물

이들의 가교제에 대해서는 이하에 상세하게 설명한다.

(i) N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기, 또는 N-아실옥시메틸기를 보유하는 화합물로는 유럽특허 공개(이하, 「EP-A」라고 기재함), 제 0,133,216호, 독일특허 제 3,634,671호, 동 제 3,711,264호에 개시된 단량체 및 소중합체-멜라민-포름알데히드 축합물 및 요소-포름알데히드 축합물, EP-A 제 0,212,482호에 개시된 알콕시 치환화합물 등에 개시된 벤조구아나민-포름알데히드 축합물 등이 열거된다.

보다 바람직한 예로는 예를 들면 2개 이상의 유리 N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기, 또는 N-아실옥시메틸기를 보유하는 멜라민-포름알데히드 유도체가 열거되고, 이중에서도 N-알콕시메틸 유도체가 특히 바람직하다.

(ii) 에폭시화합물로는 1개 이상의 에폭시기를 포함하고, 단량체, 이량체, 소중합체, 중합체 형상의 에폭시화합물을 들 수 있다. 예를 들면, 비스페놀A와 에피클로르히드린의 반응생성물, 저분자량 폐놀-포름알데히드 수지와 에피클로르히드린의 반응생성물 등이 있다. 그 외, 미국특허 제 4,026,705호 공보, 영국특허 제 1,539,192호 공보에 기재되어, 사용되고 있는 에폭시수지를 들 수 있다.

(3) 전자선 또는 X선에 의해서 산을 발생하는 화합물(이하, 산발생제라고 함)

본 발명에 바람직하게 사용되는 산발생제는 이하의 일반식(I)~일반식(III)로 표시된다.

일반식(I)~(III)에서, $R_1 \sim R_{37}$ 은 같거나 다르며, 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 히드록시기, 할로겐원자, 또는 $-S-R_{38}$ 기를 표시한다. R_{38} 은 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 또한, $R_1 \sim R_{15}$, $R_{16} \sim R_{27}$ 또는 $R_{28} \sim R_{37}$ 중 2개 이상이 결합하여 단결합, 탄소, 산소, 황, 및 질소로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 환을 형성하여도 좋다.

$R_1 \sim R_{38}$ 의 직쇄상, 분기상 알킬기로는 치환기를 보유하여도 좋은 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기와 같은 탄소수 1~4개의 것이 있다. 환상 알킬기로는 치환기를 보유하여도 좋은 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기와 같은 탄소수 3~8개의 것이 있다.

$R_1 \sim R_{37}$ 의 직쇄상, 분기상 알콕시기로는 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, t-부톡시기, 옥틸옥시기와 같은 탄소수 1~8개의 것이 있다.

환상 알콕시기로는 시클로펜틸옥시기, 예를 들면 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기가 있다.

$R_1 \sim R_{37}$ 의 할로겐원자로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 들 수 있다.

R_{38} 의 아릴기로는 예를 들면 폐닐기, 톨릴기, 메톡시페닐기, 나프틸기와 같은 치환기를 보유하여도 좋은 탄소수 6~14개의 것이 있다.

이러한 치환기로 바람직한 것은 탄소수 1~4개의 알콕시기, 할로겐원자(불소원자, 염소원자, 요오드원자), 탄소수 6~10개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알케닐기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 니트로기 등이 있다.

또한, $R_1 \sim R_{15}$, $R_{16} \sim R_{27}$ 또는 $R_{28} \sim R_{37}$ 중 2개 이상이 결합하여 형성되는 단결합, 탄소, 산소, 황, 및 질소로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 고리로는 예를 들면 푸란환, 디히드로푸란환, 피란환, 트리히드로피란환, 티오펜환, 피롤환 등을 들 수 있다.

일반식(I)~(III)에서, X^- 는 하기 식에서 선택되는 1종 이상을 보유하는 벤젠슬픈산, 나프탈렌슬픈산, 또는 안트라센슬픈산의 음이온이다.

1개 이상의 불소원자.

1개 이상의 불소원자로 치환된 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐아미노기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아릴기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아랄킬기, 및

1개 이상의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기.

상기 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기로는 탄소수가 1~12이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 헵타플루오로이소프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로도데실기, 퍼플루오로시클로헥실기 등을 들 수 있다. 이중에서도, 전체가 불소치환된 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

상기 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기로는 탄소수가 1~12이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 헵타플루오로이소프로필옥시기, 퍼플루오로부톡시기, 퍼플루오로옥틸옥시기, 퍼플루오로도데실옥시기, 퍼플루오로시클로헥실옥시기 등을 들 수 있다. 이중에서도, 전체가 불소로 치환된 탄소수 1~4의 퍼플루오로알콕시기가 바람직하다.

상기 아실기로는 탄소수가 2~12이고, 1~23개인 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로아세틸기, 플루오로아세틸기, 펜타플루오로프로피오닐기, 펜타플루오로벤조일기 등이 있다.

상기 아실옥시기로는 탄소수가 2~12이고, 1~23개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플루오로아세톡시기, 플루오로아세톡시기, 펜타플루오로프로피오닐옥시기, 펜타플루오로벤조일옥시기 등이 있다.

상기 술포닐기로는 탄소수 1~12이고, 1~25개인 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로메탄슬포닐기, 펜타플루오로에탄슬포닐기, 퍼플루오로부탄슬포닐기, 퍼플루오로옥탄슬포닐기, 펜타플루오로벤젠슬포닐기, 4-트리플루오로메틸벤젠슬포닐기 등을 들 수 있다.

상기 술포닐옥시기로는 탄소수가 1~12이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로메탄술포닐옥시기, 퍼플루오로부탄술포닐옥시기, 4-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시 등을 들 수 있다.

상기 한 술폰아미노기로는 탄소수가 1~12이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로메탄술포닐아미노기, 퍼플루오로부탄술포닐아미노기, 퍼플루오로옥탄술포닐아미노기, 펜타플루오로벤젠술포닐아미노기 등을 들 수 있다.

상기 아릴기로는 탄소수가 6~14이고, 1~9개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 펜타플루오로페닐기, 4-트리플루오로메틸페닐기, 헵타플루오로나프틸기, 노나플루오로안트라닐기, 4-플루오로페닐기, 2,4-디플루오로페닐기 등을 들 수 있다.

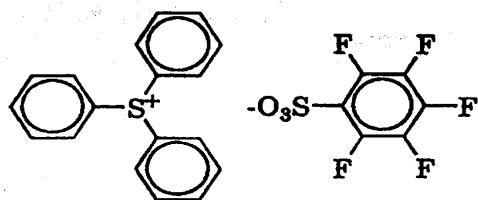
상기 아랄킬기로는 탄소수가 7~10이고, 1~15개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 펜타플루오로페닐메틸기, 펜타플루오로페닐에틸기, 퍼플루오로벤질기, 퍼플루오로페네틸기 등이 있다.

상기 알콕시카르보닐기로는 탄소수가 2~13이고, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플루오로메톡시카르보닐기, 펜타플루오로메톡시카르보닐기, 펜타플루오로페녹시카르보닐기, 퍼플루오로부톡시카르보닐기, 퍼플루오로옥틸옥시카르보닐기 등이 있다.

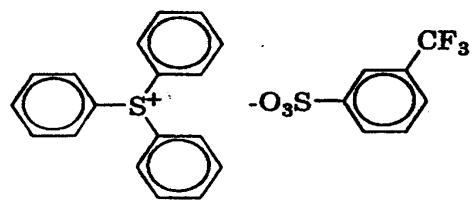
가장 바람직한 X⁻로는 불소치환 벤젠술폰산 음이온인데, 이중에서도 펜타플루오로벤젠술폰산 음이온이 특히 바람직하다.

또한, 상기 불소함유 치환기를 보유하는 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산, 또는 안트라센술폰산은 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 술포닐기, 술포닐옥시기, 술포닐아미노기, 아릴기, 아랄킬기, 알콕시카르보닐기(이들의 탄소수 범위는 상기한 것과 동일함), 할로겐(불소를 제외함), 수산기, 니트로기 등으로 더 치환되어도 좋다.

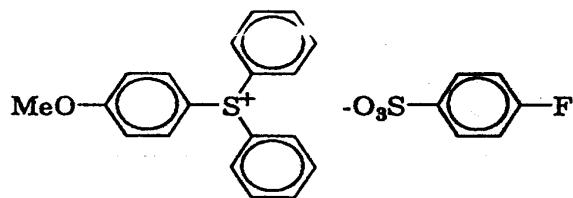
이하에, 일반식(I)~(III)으로 표시되는 화합물의 구체적인 예를 표시하지만, 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.



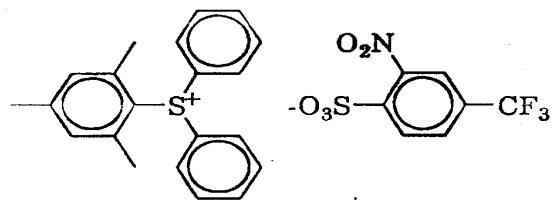
(I-1)



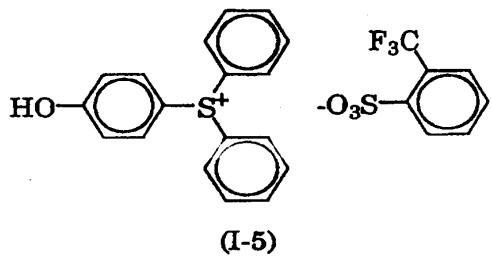
(I-2)



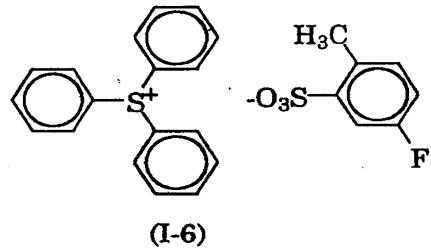
(I-3)



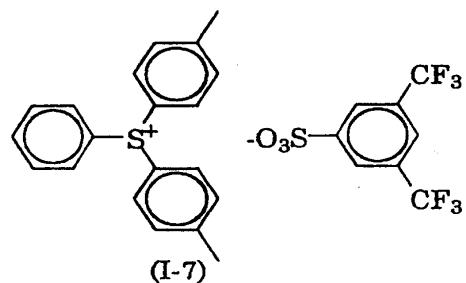
(I-4)



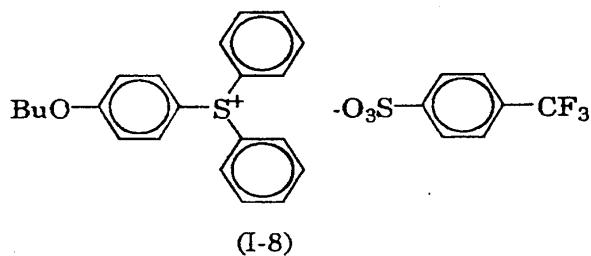
(I-5)



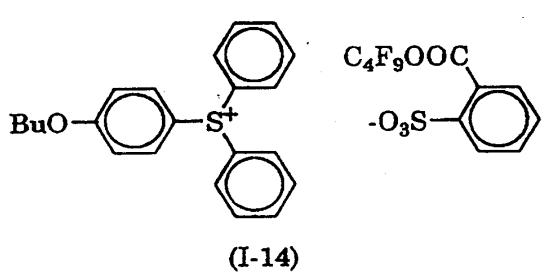
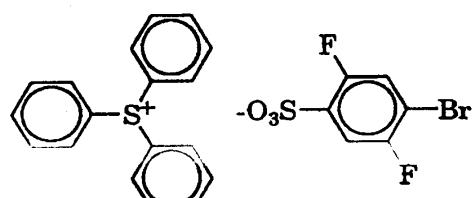
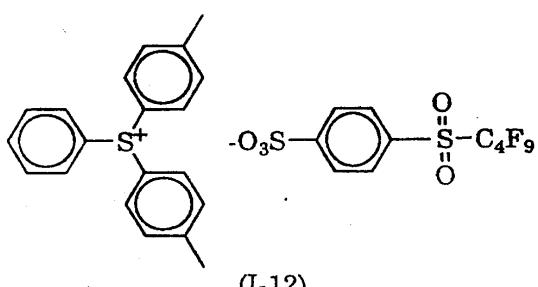
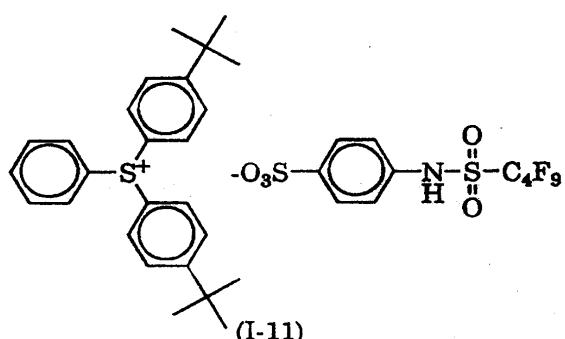
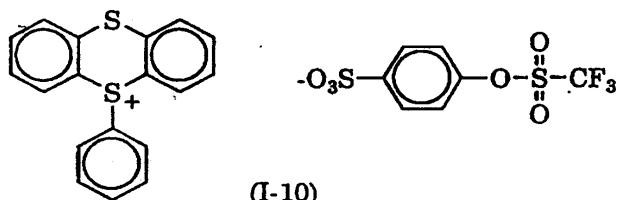
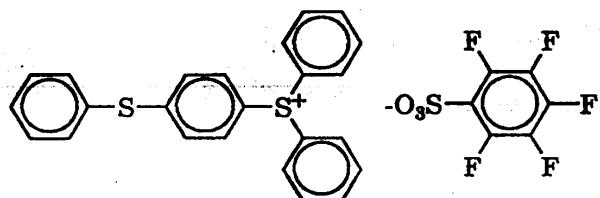
(I-6)

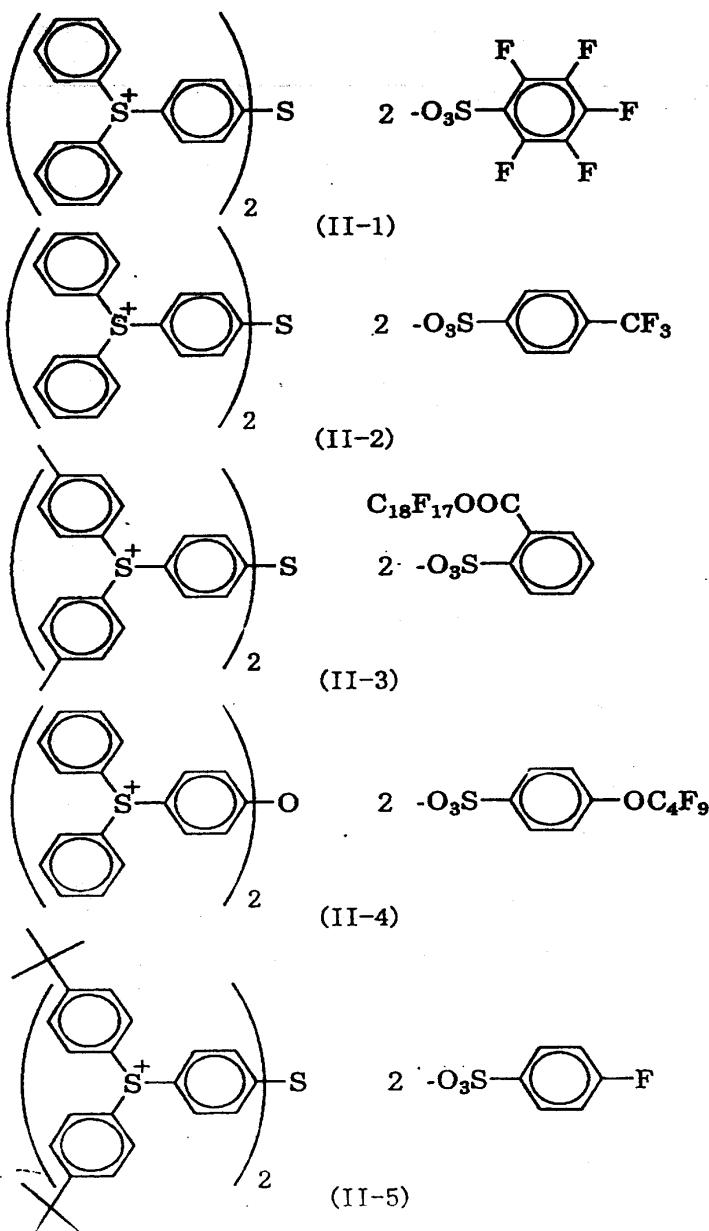


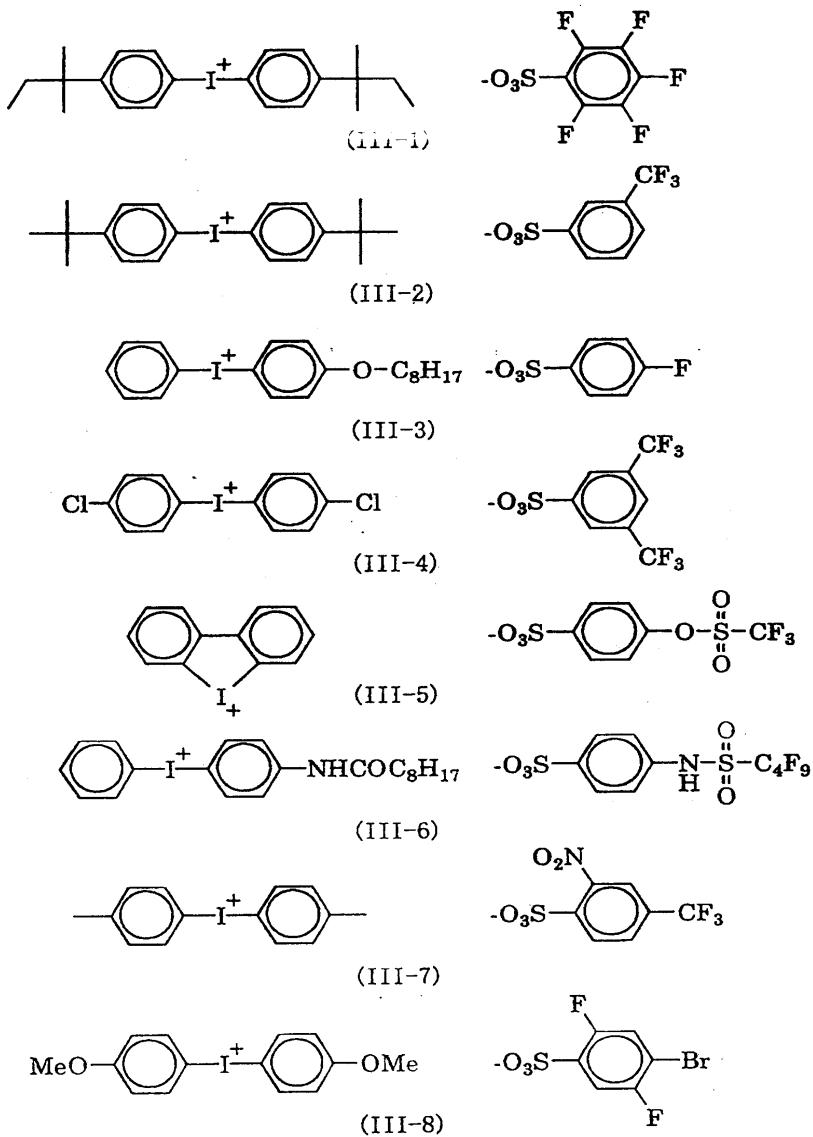
(I-7)



(I-8)







일반식(I), 일반식(II)의 화합물은, 예를 들면 아릴마그네슘브로마이드 등의 아릴 그리냐르 시약과 치환 또는 무치환의 폐닐술폭사이드를 반응시켜서, 얻어진 트리아릴술포늄할라이드를 대응하는 술폰산과 염교환하는 방법이나 치환 또는 무치환의 폐닐술폭사이드와 대응하는 방향족화합물을 메탄술폰산/오산화이인 또는 염화알루미늄 등의 산촉매를 사용하여 축합, 염교환하는 방법, 디아릴요오드늄염과 디아릴술피드를 초산동 등의 촉매를 사용하여 축합, 염교환하는 방법 등으로 합성 할 수 있다.

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

일반식(I)~(III)으로 표시되는 화합물의 조성물 중의 함유량은 전체 네거티브 레지스트 조성물의 고형분에 대하여, 0.1~20중량%가 적당하고, 바람직하게는 0.5~10중량%, 보다 바람직하게는 1~10중량%이다.

(기타 전자선 또는 X선에 의해 산을 발생하는 화합물)

본 발명에 있어서, 상기 일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물 이외에, 하기의 다른 방사선의 조사로 분해되어 산을 발생하는 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 상기 일반식(I)~(III)으로 표시되는 화합물과 하기 다른 방사선의 조사로 분해되어 산을 발생하는 화합물을 병용할 수도 있다.

본 발명의 일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물과 병용할 수 있는 전자선 또는 X선에 의해 산을 발생하는 화합물의 비율은, 물비로 100/0~20/80, 바람직하게는 90/10~40/60, 보다 바람직하게는 80/20~50/50이다.

또한, 전자선 또는 X선의 조사로 산을 발생하는 화합물의 조성물 중의 함유량은 전체 네거티브 레지스트 조성물의 고형분에 대하여, 0.1~20중량%가 적당하고, 바람직하게는 0.5~10중량%, 보다 바람직하게는 1~10중량%이다.

이와 같은 기타 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물로는 양이온중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 또는 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는 공지된 빛에 의해 산을 발생하는 화합물 및 이러한 혼합물을 적당하게 선택하여 사용할 수 있다.

예를 들면, S.I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974), T. S. Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980) 등에 기재된 디아조늄염, 미국 특허 제 4,069,055호, 동 4,069,056호 및 동 Re27,992호, 일본 특허공개 평 3-140140호 등에 기재된 암모늄염, D.C. Necker et al., Macromolecules, 17, 2468 (1984), C.S. Wen et al., Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p.478, Tokyo, Oct.(1988), 미국 특허 제 4, 069, 055호 및 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), 유럽 특허 제 104,143호, 동 제 339,049호, 동 410, 201호, 일본 특허공개 평 2-150,848호, 일본 특허공개 평 2-296,514호 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), 유럽 특허 제 370,693호, 동 161,811호, 동 410,201호, 동 339,049호, 동 233,567호, 동 297,443호, 동 297,442호, 미국특허 제 3,902,114호, 동 4,933,377호, 동 4,760,013호, 동 4,734,444호, 동 2,833,827호, 독일 특허 제 2,904,626호, 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., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 등에 기재된 셀레노늄염, C.S. Wen et al., Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p. 478, Tokyo, Oct. (1988) 등에 기재된 아르소늄염 등의 오늄염; 미국 특허 제 3,905,815호, 일본 특허공고 소 46-4605호, 일본 특허공개 소 48-36281호, 일본 특허공개 소 55-32070호, 일본 특허공개 소 60-239736호, 일본 특허공개 소 61-169835호, 일본 특허공개 소 61-169837호, 일본 특허공개 소 62-58241호, 일본 특허공개 소 62-212401, 일본 특허공개 소 63-70243호, 일본 특허공개 소 63-298339호 등에 기재된 유기 할로겐화합물; 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), 일본 특허공개 평 2-161445 호 등에 기재된 유기금속/유기 할로겐화물; 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. Rudinstei 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., Chem. Commun., 532 (1972), S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985), E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6), F. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988), 유럽 특허 제 0,290,750호, 동 046,083 호, 동 156,535호, 동 271,851호, 동 0,388,343호, 미국 특허 제 3,901,710호, 동 4,181,531호, 일본 특허공개 소 60-198538호, 일본 특허공개 소 53-133022호 등에 기재된 o-나트로벤질형 보호기를 갖는 광산 발생제; 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), 유럽 특허 제 0,199,672호, 동 84,515호, 동 044,115호, 동 618,564호, 동 0,101,122호, 미국 특허 제 4,371,605호, 동 4,431,774호, 일본 특허공개 소 64-18143 호, 일본 특허공개 평 2-245756호, 일본 특허공개 평 3-140109호 등에 기재된 이미노설포네이트 등으로 대표되는 광분해되어 술폰산을 발생하는 화합물, 일본 특허공개 소 61-166544호 등에 기재된 디술폰화합물을 들 수 있다.

또한, 이러한 빛에 의해서 산을 발생하는 기, 또는 화합물을 중합체의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물, 예를 들면 M. E. Woodhouse et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982), S. P. Pappas et al., J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986), S. Kondo et al., Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988), Y. Yamada et al., Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972), J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979), 미국특허 제 3,849,137호, 독일특허 제 3914407호, 일본 특허공개 소 63-26653호, 일본 특허공개 소 55-164824호, 일본 특허공개 소 62-69263호, 일본 특허공개 소 63-146038호, 일본 특허공개 소 63-163452호, 일본 특허공개 소 62-153853호, 일본 특허공개 소 63-146029호 등에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

또, V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980), A. Abad et al., Tetra hedron Lett., (47), 4555(1971), D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329(1970), 미국특허 제 3,779,778호, 유럽특허 제 126,712호 등에 기재된, 빛에 의해서 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

(4) 본 발명의 조성물에 사용되는 기타 성분

본 발명의 네거티브 레지스트 조성물에는 필요에 따라서 유기염기성 화합물, 염료, 계면활성제 등을 더 함유시킬 수 있다.

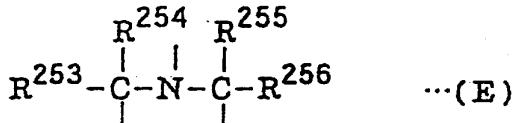
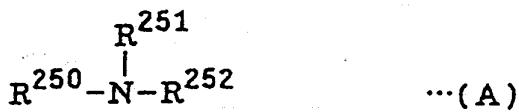
(4)-1 염료

바람직한 염료로서는 유성염료 및 염기성염료이다. 구체적으로는 오일엘로-#101, 오일엘로-#103, 오일핑크 #312, 오일그린 BG, 오일블루-BOS, 오일블루-#603, 오일블랙BY, 오일블랙BS, 오일블랙T-505(이상, 오리엔트 카가쿠 고교 가부시키가이샤 제품), 크리스탈 바이올렛(CI42555), 메틸바이올렛(CI42535), 로다민B(CI45170B), 말라카이트 그린(CI42000), 메틸렌블루(CI52015) 등을 들 수 있다.

(4)-2 유기 염기성 화합물

본 발명에 사용할 수 있는 바람직한 유기염기성 화합물은 폐놀보다도 염기성이 강한 화합물이다. 이중에서도 질소함유 염기성 화합물이 바람직하다.

바람직한 화학적환경으로, 하기 식(A)~(E)의 구조를 들 수 있다.



여기서, R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 은 같거나 다를 수도 있으며, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 아미노알킬기, 탄소수 1~6의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기를 표시하고, 여기서 R^{251} 과 R^{252} 은 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

식중, R^{253} , R^{254} , R^{255} 및 R^{256} 은 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~6의 알킬기를 표시한다.

더욱 바람직한 화합물은 한 문자내에 다른 화학적환경을 갖는 질소원자를 2개 이상 보유하는 질소함유 염기성 화합물이고, 특히 바람직한 것은 치환되거나 치환되지 않은 아미노기와 질소원자를 포함하는 환구조 모두를 함유하는 화합물 또는 알킬아미노기를 보유하는 화합물이다.

바람직한 구체예로는, 치환되거나 치환되지 않은 구아닌, 치환되거나 치환되지 않은 아미노피리딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노알킬피리딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노피롤리딘, 치환되거나 치환되지 않은 인다졸, 이미다졸, 치환되거나 치환되지 않은 피라졸, 치환되거나 치환되지 않은 피라진, 치환되거나 치환되지 않은 피리미딘, 치환되거나 치환되지 않은 푸린, 치환되거나 치환되지 않은 이미다졸린, 치환되거나 치환되지 않은 피라졸린, 치환되거나 치환되지 않은 피페

라진, 치환되거나 치환되지 않은 아미노몰풀린, 치환되거나 치환되지 않은 아미노알킬몰풀린 등을 들 수 있다. 바람직한 치환기는 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 수산기, 시아노기이다.

특히 바람직한 화합물로는 구아닌, 1,1-디메틸구아닌, 1,1,3,3-테트라메틸구아닌, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4,5-디페닐이미다졸, 2,4,5-트리페닐, 이미다졸, 2-아미노페리딘, 3-아미노페리딘, 4-아미노페리딘, 2-디메틸아미노페리딘, 4-디메틸아미노페리딘, 2-디에틸아미노페리딘, 2-(아미노메틸)페리딘, 2-아미노-3-메틸페리딘, 2-아미노-4-메틸페리딘, 2-아미노-5-메틸페리딘, 2-아미노-6-메틸페리딘, 3-아미노에틸페리딘, 4-아미노에틸페리딘, 3-아미노페리를, 피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-피페리디노피페리딘, 2-이미노피페리딘, 1-(2-아미노에틸)-피페리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-톨릴피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노페리미딘, 4,6-디히드록시페리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노몰풀린, N-(2-아미노에틸)몰풀린 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.

이러한 질소함유 염기성 화합물은 단독이나 2종 이상이 조합되어 사용된다. 전자선 또는 X선에 의해 산을 발생하는 화합물과 유기 염기성화합물의 조성물 중의 사용비율이

(전자선 또는 X선에 의해 산을 발생하는 화합물)/(유기 염기성 화합물)(몰비)=2.5~300

인 것이 바람직하다. 그 몰비가 2.5미만에서는 저감도로 되고, 해상력이 저하하는 경우가 있으며, 또한 300을 초과하면 노광후 가열처리까지의 시간경과에서 레지스트패턴의 크기가 커지게 되고, 해상력도 저하하는 경우가 있다. (전자선 또는 X선에 의해 산을 발생하는 화합물)/(유기 염기성화합물)(몰비)는 바람직하게는 5.0~200, 보다 바람직하게는 7.0~150이다.

(4)-3 용제류

본 발명의 네거티브 레지스트 조성물은 상기 각 성분을 용해하는 용매에 용해시켜 지지체상에 도포한다. 여기서 사용되는 용매로는, 에틸렌디클로라이드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ-부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 톨루엔, 초산에틸, 유산메틸, 유산에틸, 메톡시프로파온산메틸, 에톡시프로파온산에틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산프로필, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭사이드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란 등이 바람직하다. 이러한 용매는 단독으로나 혼합하여 사용한다. 특히 바람직한 용매는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트/프로필렌글리콜모노메틸에테르의 혼합용매이다.

(4)-4 계면활성제류

본 발명의 네거티브 레지스트 조성물은 바람직하게는 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 함유할 수 있다.

본 발명의 네거티브 레지스트 조성물에는 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 불소원자와 규소원자 둘다를 함유하는 계면활성제 중 어느 하나 또는 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명의 네거티브 레지스트 조성물이 상기 성분과 함께 상기 계면활성제를 함유함으로써, 패턴의 선폭이 한층 좁은 경우에 특히 유효하여, 현상결합이 한층 더 개량된다.

이들 계면활성제로서, 예를 들면 일본 특허공개 소 62-36663호, 일본 특허공개 소 61-226746호, 일본 특허공개 소 61-226745호, 일본 특허공개 소 62-170950호, 일본 특허공개 소 63-34540호, 일본 특허공개 평 7-230165호, 일본 특허공개 평 8-62834호, 일본 특허공개 평 9-54432호, 일본 특허공개 평 9-5988호에 기재된 계면활성제를 들 수 있지만, 하기 시판되는 계면활성제를 그대로 사용할 수도 있다.

사용 가능한 시판되는 계면활성제로는, 예를 들면 Eftop EF301 및 EF303(신 아키타 카세이 가부시키가이샤 제품), Florad FC430 및 431(수미토모 3M 가부시키가이샤 제품), Megafac F171, F173, F176, F189 및 R08(다이니폰 잉크 가부시키가이샤 제품), 및 Surflon S-382, SC101, 102, 103, 104, 105 및 106(아사히 글래스 가부시키가이샤 제품), 트로이졸 S-366(트로이 케미컬 가부시키가이샤 제품) 등의 불소계 계면 활성제 또는 실리콘계 계면 활성제가 있다. 또한, 폴리실록산 중합체 KP-341(신-에쓰 카가쿠 고교 가부시키가이샤 제품)도 실리콘 계면 활성제로 사용할 수 있다.

상기 계면활성제의 배합량은, 본 발명의 조성물 중의 고형분을 기준으로 해서, 일반적으로는 0.001중량%~2중량%, 바람직하게는 0.01중량%~1중량%이다. 이러한 계면활성제는 1종 단독으로나 2종 이상을 조합하여 첨가해도 좋고, 또한 몇개를 조합하여 첨가할 수도 있다.

상기 기타의 사용가능한 계면활성제로는, 구체적으로는 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌 · 폴리옥시프로필렌 블록 공중합체류, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리올레이트, 소르비탄 트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제 등을 들 수 있다.

이러한 기타 계면활성제의 배합량은 본 발명의 조성물 중의 고형분 100중량부에 대하여, 일반적으로 2중량부 이하이고, 바람직하게는 1중량부 이하이다.

정밀집적회로소자의 제조 등에 있어서, 레지스트막상으로의 패턴형성공정은 기판(예: 실리콘/이산화실리콘피복, 유리기판, ITO기판 등의 투명기판 등)상에, 본 발명의 네거티브 레지스트 조성물을 도포하고, 다음에 전자선 또는 X선 묘화장치를 사용하여 조사를 실시하고, 가열, 현상, 린스, 건조하여 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

본 발명의 네거티브 레지스트 조성물에 사용되는 현상액으로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류, 테트라메틸암모늄 히드록사이드, 테트라에틸암모늄 히드록사이드, 콜린 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알콜 등의 알콜류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수 있다.

이러한 현상액중에서도 바람직한 것은 제4 암모늄염, 더욱 바람직한 것은 테트라메틸암모늄히드록사이드, 콜린이다.

1. 구성소재의 합성예

(1) 알칼리 가용성 수지의 합성

(1-1) 3,4-디메톡시스티렌 16.4g(0.1몰), 4-t-부톡시스티렌 158.7g(0.9몰)을 건조 THF에 용해하고, 질소기류하 70°C로 가열하고, 와코준야쿠 가부시키가이샤 제품인 아조계 라디칼 개시제 V-601을 상기 단량체 총몰수의 2%로 첨가하였다. 8시간 반응시킨 후, 반응액을 THF로 희석하고, 헥산중에서 침전시키고 정제하여 중합체를 얻었다. 일반적인 방법으로 산으로 분해시켜 (P-1)를 취출하였다. GPC측정법으로, 중량평균 분자량(Mw), 분자량분포(Mw/Mn)을 결정하였다.

(1-2) 상기와 같은 방법 및, 보호된 단량체(예: 4-벤질옥시스티렌)를 사용하여 $\text{BF}_3 \cdot \text{EtO}_2$ 에 의한 양이온 중합을 적절히 사용하여 (P-1'), (P-1''), (P-2)~(P-51)을 합성하였다.

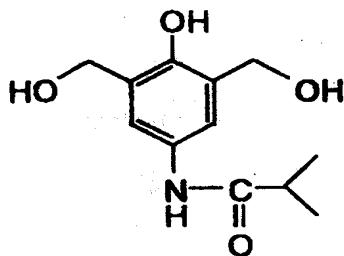
(1-3) 3,4-디메톡시스티렌 1.64g(0.01몰), 4-t-부톡시스티렌 15.9g(0.09몰)을 건조 THF에 용해하고, 밀봉관 중 -78°C에서 1mmol의 s-부틸리튬을 사용하여, 유리밀봉을 깨뜨리고 반응을 개시하였다. 다량의 헥산중에 침전시킨 분체를 모아서 정제하였다. 일반적인 방법으로 산으로 처리하여 (P-1'')을 얻었다.

(2) 가교제의 합성

(2-1) 가교제 [HM-0]의 합성

p-아미노페놀(1몰), 초산나트륨(1몰)을 아세톤(1리터)과 함께 플라스크에 주입하고, 이소락산클로라이드(1몰)를 얼음냉각하에서 적하한다. 5시간후, 얼음물중에 투입하고 결정을 석출시키고, 결정을 여과수집하여 HM-0-X를 수율 80%로 얻었다.

이 HM-0-X(0.8몰)과 KOH(0.8몰), 물 500ml, 37%의 포르말린 수용액(4.8몰)을 플라스크에 주입하고, 50°C에서 5시간 가열후 초산으로 중화하고, 용매를 갑압농축하여 얻어진 유상물을 초산부틸/메탄올=1/1에 용해하고, SiO₂ 컬럼크로마토그래피로 분리하여, 목적물 HM-0(L₁=L₂=CH₂OH)을 무색결정으로 전 수율 50%로 얻었다.



[HM-0]

(2-2) 가교제 [HM-1]의 합성

1-[α-메틸-α-(4-히드록시페닐)에틸]-4-[α,α-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠(혼슈카가쿠 고교 가부시키가이샤 제품 Trisp-PA)을 10% 수산화칼륨 수용액에 첨가하고, 교반, 용해하였다. 다음에, 이 용액을 교반시키면서 37% 포르말린 수용액 60ml를 실온하에서 1시간에 걸쳐서 천천히 첨가하였다. 실온하에서 6시간 더 교반한 다음, 희석 황산 수용액에 투입하였다. 석출물을 여과하고, 충분하게 물로 세정한 다음, 메탄올 30ml로 재결정함으로써 하기 구조의 히드록시메틸기를 갖는 폐놀유도체 [HM-1]의 백색분말 20g을 얻었다. 순도는 92%였다(액체 크로마토그래피법).

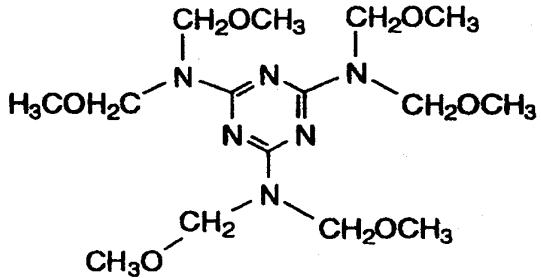
(2-3) 가교제 [MM-1]의 합성

상기 합성예에서 얻어진 히드록시메틸기를 갖는 폐놀유도체 [HM-1] 20g을 1L의 메탄올에 첨가하고, 가열교반하여 용해하였다. 다음에, 이 용액에 농축 황산 1ml를 첨가하고, 12시간 가열환류하였다. 반응종료후, 반응액을 냉각하고, 탄산칼륨 2g을 가하였다. 이 혼합물을 충분하게 농축한 다음, 초산에틸 300ml를 첨가하였다. 이 용액을 물로 세정한 후, 농축건고시킴으로써 하기 구조의 메톡시메틸기를 갖는 폐놀유도체 [MM-1]의 백색고체 22g을 얻었다. 순도는 90%였다(액체 크로마토그래피법).

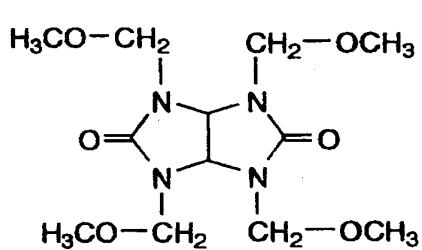
마찬가지로 하여, 아래에 표시한 가교제 AL-1 및 AL-2에 대해서도 합성하였다.

(기타 가교제)

AL-1



AL-2



(3) 전자선 또는 X선에 의해 산을 발생하는 화합물

(3-1) 펜타플루오로벤젠술폰산 테트라메틸암모늄염의 합성

펜타플루오로벤젠술포닐클로라이드 25g을 얼음냉각하에서 메탄올 100ml에 용해하고, 이것에 25% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액 100g을 천천히 첨가하였다. 실온에서 3시간 교반하여 펜타플루오로벤zen술폰산테트라메틸암모늄염의 용액을 얻었다. 이 용액을 술포늄염, 요오드늄염과의 염교환에 사용하였다.

(3-2) 트리페닐술포늄펜타플루오로벤젠술포네이트의 합성

디페닐술포닐사이드 50g을 벤젠 800ml에 용해시키고, 이것에 염화알루미늄 200g을 첨가하여 24시간 환류하였다. 반응액을 얼음 2L에 천천히 주입하고, 이것에 농축 염산 400ml를 가하고 70°C에서 10분간 가열하였다. 이 수용액을 초산에틸 500ml로 세정하고, 여과한 후에 요오드화암모늄 200g을 물 400ml에 용해한 것을 첨가하였다. 석출된 분체를 여과수집하고, 물로 세정한 후에 초산에틸로 세정, 건조하여 트리페닐술포늄요오다이드 70g을 얻었다.

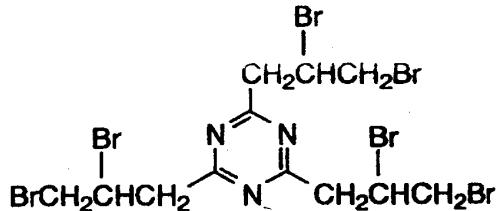
트리페닐술포늄요오다이드 30.5g을 메탄올 1000ml에 용해시키고, 이 용액에 산화은 19.1g을 첨가하여, 실온에서 4시간 교반하였다. 용액을 여과하고, 이것에 과잉량의 펜타플루오로벤zen술폰산 테트라메틸암모늄염의 용액을 첨가하였다. 반응액을 농축하고, 이것을 디클로로메탄 500ml에 용해하고, 이 용액을 5%의 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액, 및 물로 세정하였다. 유기상을 무수황산나트륨으로 건조한 후, 농축하여 트리페닐술포늄펜타플루오로벤zen술포네이트(I-1)을 얻었다.

(3-3) 디(4-t-아밀페닐)요오드늄펜타플루오로벤zen술포네이트의 합성

t-아밀벤젠 60g, 요오드산칼륨 39.5g, 무수초산 81g, 디클로로메탄 170ml를 혼합하고, 얼음냉각하에서 이것에 진한황산 66.8g을 천천히 적하하였다. 얼음냉각하에서 2시간 교반한 다음, 실온에서 10시간 교반하였다. 반응액에 얼음냉각하에서, 물 500ml를 첨가하고, 이것을 디클로로메탄으로 추출하여 유기상을 탄산수소나트륨, 물로 세정한 후 농축하여 디(4-t-아밀페닐)요오드늄황산염을 얻었다. 이 황산염을 과잉량의 펜타플루오로벤zen술폰산 테트라메틸암모늄염의 용액에 첨가하였다. 이 용액에 물 500ml를 첨가하고, 이것을 디클로로메탄으로 추출, 유기상을 5% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액 및 물로 세정한 후 농축하여 디(4-t-아밀페닐)요오드늄펜타플루오로벤zen술포네이트(III-1)를 얻었다.

이하에 표시한 산발생제 PAG-1 및 PAG-2에 대해서도 상기와 동일한 방법을 사용하여 합성할 수 있다.

(기타 산발생제)

PAG-1 : Ph_3S^+ CF_3SO_3^- **PAG-2 :**

2. 실시예 [실시예 1-1~실시예 1-66, 비교예 1-101~비교예 1-108]

(1) 레지스트의 도포 형성

본 발명을 구성하는 알칼리 가용성 수지와 비교용 알칼리 가용성 수지를 사용하여 하기 표1과 2에 표시한 조성을 갖는 포토레지스트 조성을 용액을 조정하였다.

각 시료용액을 $0.1\mu\text{m}$ 의 필터로 여과한 다음, 스픬코터를 이용하여 실리콘 웨이퍼상에 도포하고, 120°C , 90초간 진공흡착형의 핫플레이트에서 건조하여, 막두께 $0.3\mu\text{m}$ 의 레지스트막을 얻었다.

[표 1]

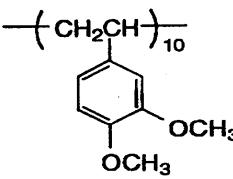
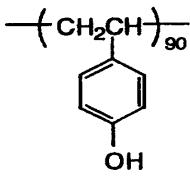
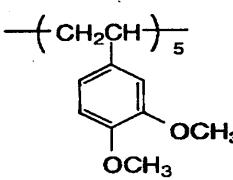
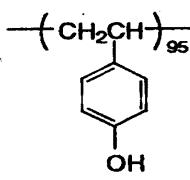
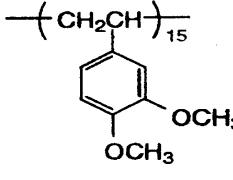
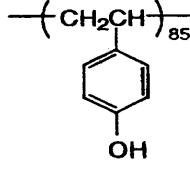
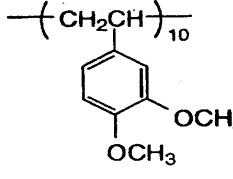
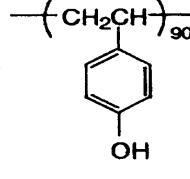
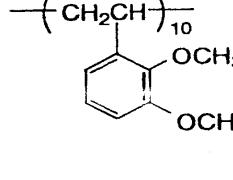
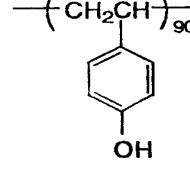
	수지 (g)	산발생제 (g)	가교제 (g)	계면활성제 (mg)	용제 (g)
실시예 1-1	P-1 (1.05)	I-1 (0.07)	MM-1 (0.28)	TROYSOL S-366 (0.001)	프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (8.5)
1-2	P-1' (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-3	P-1'' (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-4	P-2 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-5	P-3 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-6	P-4 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-7	P-5 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-8	P-6 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-9	P-7 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-10	P-8 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-11	P-9 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-12	P-10 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-13	P-11 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-14	P-12 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-15	P-13 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-16	P-14 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-17	P-15 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-18	P-16 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-19	P-17 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-20	P-18 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-21	P-19 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-22	P-20 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-23	P-21 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-24	P-22 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-25	P-23 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-26	P-24 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-27	P-25 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-28	P-26 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-29	P-27 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-30	P-28 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-31	P-29 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-32	P-30 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-33	P-31 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-34	P-32 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-35	P-33 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-36	P-34 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-37	P-35 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-38	P-36 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-39	P-37 (1.05)	상동	상동	상동	상동

[표 2]

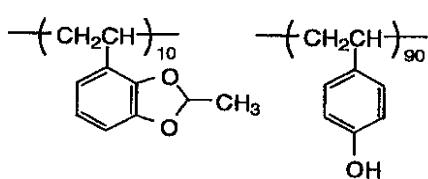
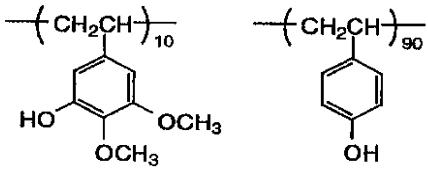
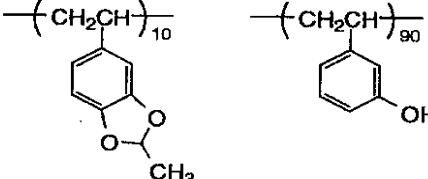
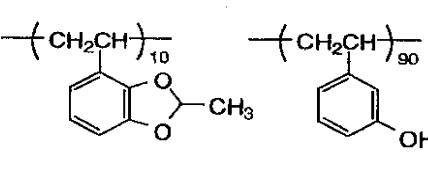
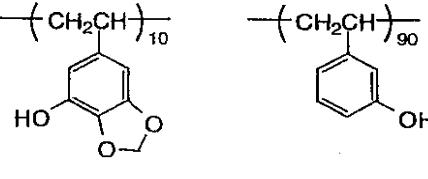
	수지 (g)	산발생제 (g)	가교제 (g)	계면활성제 (mg)	용제 (g)
실시예 1-40	P-38 (1.05)	I-1 (0.07)	MM-1 (0.28)	TROYSOL S-366 (0.001)	프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (0.5)
1-41	P-39 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-42	P-40 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-43	P-41 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-44	P-42 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-45	P-43 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-46	P-44 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-47	P-45 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-48	P-46 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-49	P-47 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-50	P-48 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-51	P-49 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-52	P-50 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-53	P-51 (1.05)	상동	상동	상동	상동
1-54	P-1 (1.05)	상동	MM-2 (0.28)	상동	상동
1-55	P-1 (1.05)	상동	MM-3 (0.28)	상동	상동
1-56	P-1 (1.05)	상동	MM-4 (0.28)	상동	상동
1-57	P-1 (1.05)	상동	MM-5 (0.28)	상동	상동
1-58	P-1 (1.05)	상동	MM-0 (0.28)	상동	상동
1-59	P-1 (1.05)	상동	MM-1/HM-1 (0.14/0.14)	상동	상동
1-60	P-1 (1.05)	상동	MM-2/HM-2 (0.14/0.14)	상동	상동
1-61	P-1 (1.05)	상동	MM-3/HM-3 (0.14/0.14)	상동	상동
1-62	P-1 (1.05)	상동	MM-4/HM-4 (0.14/0.14)	상동	상동
1-63	P-1 (1.05)	상동	MM-5/HM-5 (0.14/0.14)	상동	상동
1-64	P-1 (1.05)	PAG-1	MM-1 (0.28)	상동	상동
1-65	P-1 (1.05)	PAG-2	MM-1 (0.28)	상동	상동
1-66	P-1 (1.05)	I-1 (0.07)	AL-1 (0.28)	상동	상동
1-67	P-1 (1.05)	I-1 (0.07)	AL-2 (0.28)	상동	상동
비교예 1-101	P-101 (1.05)	I-1 (0.07)	MM-1 (0.28)	상동	상동
1-102	P-102 (1.05)	I-1 (0.07)	MM-1 (0.28)	상동	상동
1-103	P-101 (1.05)	PAG-1	MM-1 (0.28)	상동	상동
1-104	P-102 (1.05)	PAG-2	MM-1 (0.28)	상동	상동
1-105	P-101 (1.05)	I-1 (0.07)	AL-1 (0.28)	상동	상동
1-106	P-102 (1.05)	I-1 (0.07)	AL-2 (0.28)	상동	상동
1-107	P-101 (1.05)	PAG-1	AL-1 (0.28)	상동	상동
1-108	P-102 (1.05)	PAG-2	AL-2 (0.28)	상동	상동

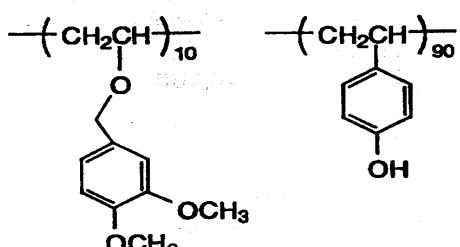
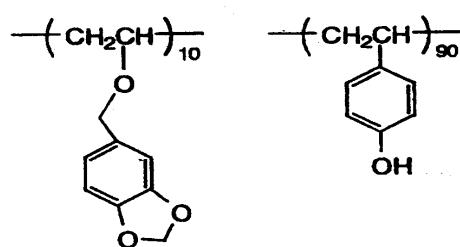
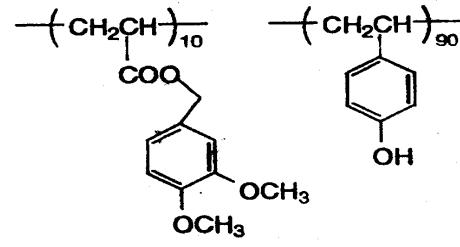
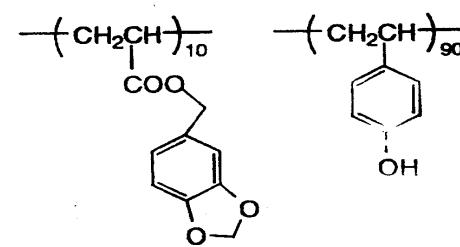
표1 및 표2에서 사용된 부호는 하기 내용을 표시한다.

〈본 발명을 구성하는 알칼리 가용성 수지〉

		Mw	Mw/Mn
(P-1)	 	12,000	1.88
(P-1')	 	11,900	1.89
(P-1'')	 	12,500	1.92
(P-1''')	 	10,500	1.12
(P-2)	 	11,500	1.79

		Mw	Mw/Mn	
(P-3)			10,200	1.69
(P-4)			12,000	2.33
(P-5)			12,400	2.29
(P-6)			10,800	2.15
(P-7)			12,400	1.69

		Mw	Mw/Mn
(P-8)		10,100	2.15
(P-9)		12,500	2.23
(P-10)		11,600	2.14
(P-11)		9,300	2.54
(P-12)		11,800	1.63

		Mw	Mw/Mn
(P-13)		12,700	1.80
(P-14)		12,800	2.06
(P-15)		11,800	1.99
(P-16)		13,000	2.53

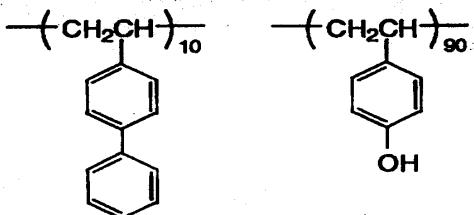
삭제

삭제

		Mw	Mw/Mn
(P-17)		9,900	2.53
(P-18)		10,900	2.42
(P-19)		11,700	2.18
(P-20)		9,800	2.02

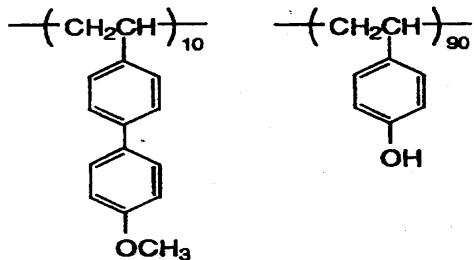
Mw Mw/Mn

(P-21)



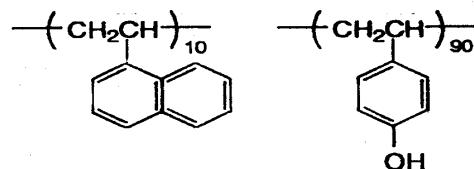
11,800 2.00

(P-22)



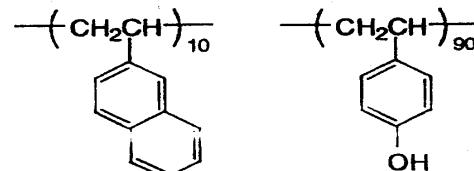
12,500 1.65

(P-23)



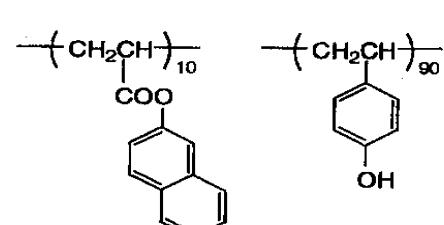
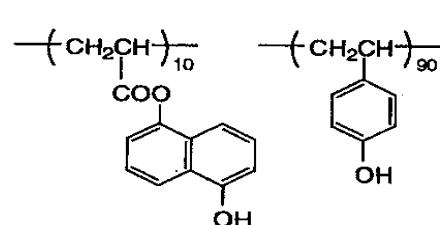
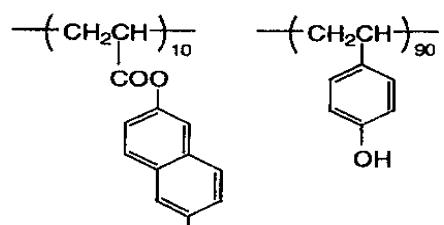
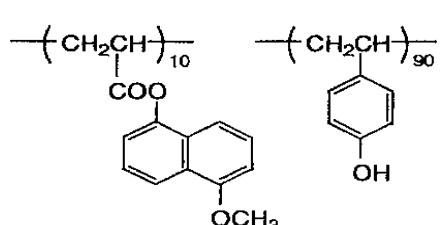
12,900 2.54

(P-24)



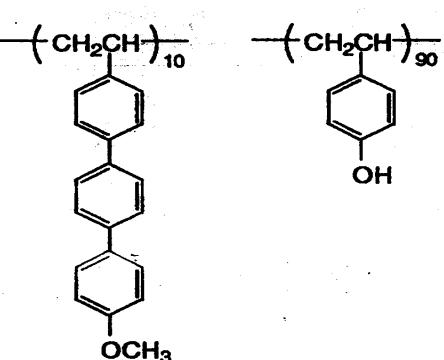
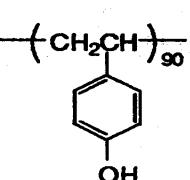
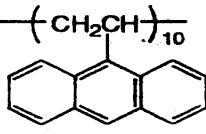
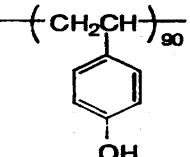
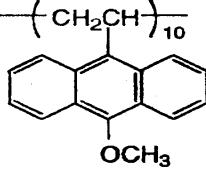
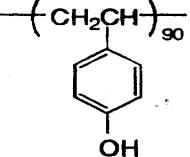
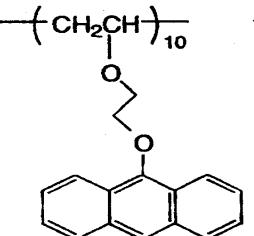
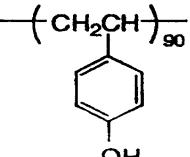
9,000 2.25

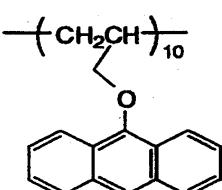
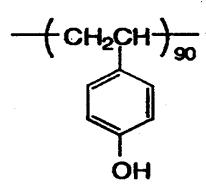
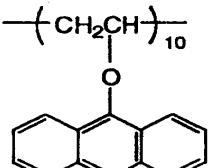
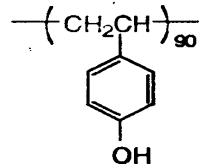
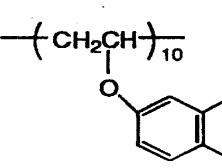
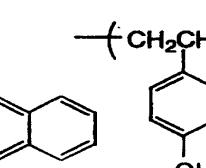
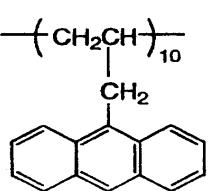
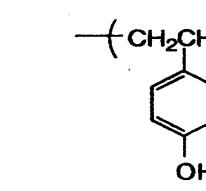
		Mw	Mw/Mn
(P-25)		9,700	2.53
(P-26)		11,600	2.10
(P-27)		10,400	2.17
(P-28)		10,700	2.33
(P-29)		13,100	2.28

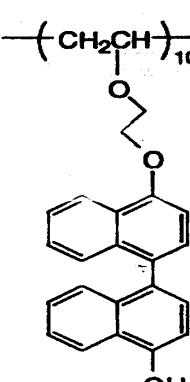
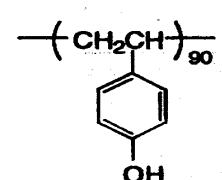
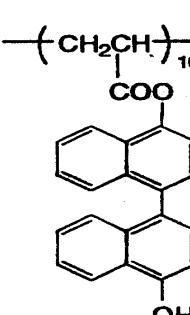
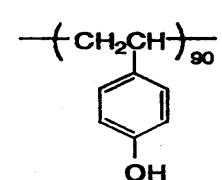
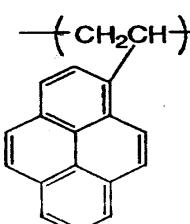
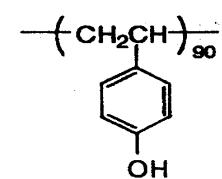
		Mw	Mw/Mn
(P-30)		10,300	2.49
(P-31)		11,400	1.68
(P-32)		11,600	2.43
(P-33)		13,000	1.77

		Mw	Mw/Mn
(P-34)		12,600	2.29
(P-35)		12,700	1.69
(P-36)		10,100	1.89

삭제

		Mw	Mw/Mn	
(P-37)			12,700	1.76
(P-38)			9,000	1.90
(P-39)			9,800	1.90
(P-40)			10,700	2.22

		Mw	Mw/Mn	
(P-41)			12,400	2.03
(P-42)			10,600	2.38
(P-43)			12,000	1.88
(P-44)			8,800	1.73

		Mw	Mw/Mn
(P-45)	 	8,900	1.62
(P-46)	 	11,600	1.81
(P-47)	 	9,500	2.32

		Mw	Mw/Mn
(P-48)		9,900	2.20
(P-49)		10,400	2.23
(P-50)		9,900	2.32
(P-51)		10,900	2.28

〈비교용 알칼리 가용성 수지〉

P-101: 폴리-(p-히드록시스티렌)

Mw:10,000 Mw/Mn=1.4

P-102: 노볼락수지

m-크레졸/p-크레졸=45/55(몰비)

Mw 6,500

(2) 레지스트 패턴의 작성

이 레지스트막에 전자묘화장치(가속전압 50kV)을 사용하여 조사율 행하였다. 조사후에 각각 110°C의 진공흡착형 핫플레이트에서 60초간 가열하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH)수용액에서 60초간 침지하고, 30초간 물로 세정하여 건조하였다. 얻어진 패턴의 단면의 형상을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다.

또한, 감도는 $0.20\mu\text{m}$ 라인(라인:스페이스=1:1)을 해상할 때의 최소 조사에너지를 감도로 하고, 그 조사량에서의 한계해상력(라인과 스페이스가 분리해상)을 해상력으로 하였다. $0.20\mu\text{m}$ 라인(라인:스페이스=1:1)이 해상되지 않는 것에 대해서는 한계해상력을 해상력으로 하였다.

성능평가 결과를 표3과 4에 표시하였다.

[표 3]

실시예 1-1	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상력 (μm)	프로파일
1-2	9	0.10	직사각형
1-3	9	0.10	직사각형
1-4	10	0.11	직사각형
1-5	12	0.12	직사각형
1-6	8	0.10	직사각형
1-7	9	0.10	직사각형
1-8	10	0.11	직사각형
1-9	8	0.09	직사각형
1-10	10	0.10	직사각형
1-11	9	0.09	직사각형
1-12	9	0.09	직사각형
1-13	9	0.10	직사각형
1-14	10	0.10	직사각형
1-15	10	0.11	직사각형
1-16	9	0.12	직사각형
1-17	8	0.10	직사각형
1-18	8	0.10	직사각형
1-19	8	0.10	직사각형
1-20	7	0.10	직사각형
1-21	8	0.10	직사각형
1-22	8	0.11	직사각형
1-23	7	0.11	직사각형
1-24	7	0.11	직사각형
1-25	7	0.11	직사각형
1-26	8	0.10	직사각형
1-27	9	0.11	직사각형
1-28	9	0.10	직사각형
1-29	8	0.10	직사각형
1-30	8	0.10	직사각형
1-31	8	0.10	직사각형
1-32	8	0.09	직사각형
1-33	7	0.09	직사각형
1-34	7	0.10	직사각형
1-35	7	0.09	직사각형
1-36	8	0.10	직사각형
1-37	8	0.10	직사각형
1-38	8	0.09	직사각형

[표 4]

	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상력 (μm)	프로파일
실시예 1-39	9	0.10	직사각형
1-40	9	0.10	직사각형
1-41	8	0.10	직사각형
1-42	9	0.11	직사각형
1-43	8	0.11	직사각형
1-44	9	0.10	직사각형
1-45	9	0.10	직사각형
1-46	8	0.09	직사각형
1-47	8	0.10	직사각형
1-48	9	0.11	직사각형
1-49	10	0.11	직사각형
1-50	9	0.10	직사각형
1-51	10	0.11	직사각형
1-52	9	0.10	직사각형
1-53	8	0.09	직사각형
1-54	8	0.10	직사각형
1-55	8	0.10	직사각형
1-56	8	0.11	직사각형
1-57	9	0.10	직사각형
1-58	7	0.11	직사각형
1-59	8	0.12	직사각형
1-60	8	0.11	직사각형
1-61	8	0.11	직사각형
1-62	8	0.11	직사각형
1-63	10	0.11	직사각형
1-64	15	0.15	대략 직사각형
1-65	15	0.16	대략 직사각형
1-66	17	0.16	대략 직사각형
1-67	18	0.16	대략 직사각형
비교예 1-101	30	0.23	대략 직사각형
1-102	43	0.22	역 테이퍼
1-103	29	0.18	역 테이퍼
1-104	40	0.21	역 테이퍼
1-105	31	0.20	역 테이퍼
1-106	35	0.22	역 테이퍼
1-107	35	0.23	역 테이퍼
1-108	40	0.25	역 테이퍼

[평가결과의 설명]

표3, 4의 결과는 본 발명의 조성물이 고감도, 고해상력이고 직사각형의 프로파일을 나타내고, 우수한 성능을 보유하는 것을 나타내고 있다.

[실시예2]

상기 수지(P-1'')를 사용하고, 그 외에는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 평가하였다. 그 결과, 레지스트 조성물의 감도가 약간 높아졌다.

[실시예3]

실시예 1 및 2에서, 전자선 또는 X선의 조사로 산을 발생하는 화합물을 (I-9), (II-1), (III-1)로 바꾸어 마찬가지로 실시하였더니, 동일한 효과가 얻어졌다. 또한, 실시예1 및 2에서 계면활성제를 Megafac R08, Megafac F176, 폴리실록산중합체 KP-341로 바꾸어 마찬가지로 행하였더니, 동일한 효과가 얻어졌다. 또한, 실시예 1 및 2에서 용제를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트/프로필렌글리콜모노메틸에테르=80/20(부피/부피)로 변경하여 마찬가지로 실시하였더니, 동일한 효과가 얻어졌다.

또한, X선 투영장치를 사용한 실시에 있어서도 동일한 효과가 얻어졌다.

이것으로부터, 본 발명의 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물은 전자선 또는 X선 리소그래피에 바람직하다는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 전자선 또는 X선용 화학증폭계 네거티브 레지스트 조성물에 의해, 감도, 해상력이 우수하고, 또 직사각형의 프로파일을 갖는 네거티브 감광성 조성물을 제공할 수 있다.