



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월28일

(11) 등록번호 10-1487274

(24) 등록일자 2015년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

(21) 출원번호 10-2007-0007648

(22) 출원일자 2007년01월24일

심사청구일자 2012년01월02일

(65) 공개번호 10-2007-0077796

(43) 공개일자 2007년07월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00015348 2006년01월24일 일본(JP)

JP-P-2006-00064476 2006년03월09일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040104934 A\*

JP2004300403 A

US20050058938 A1

EP0877293 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지필름 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

타카하시 효우

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000, 후지필름가부시키키가이샤 나이

스기모토 나오야

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000, 후지필름가부시키키가이샤 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 7 항

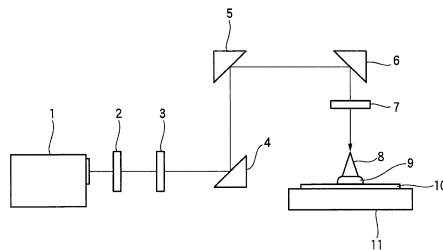
심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 포지티브 감광성 조성물 및 이것을 사용한 패턴형성방법

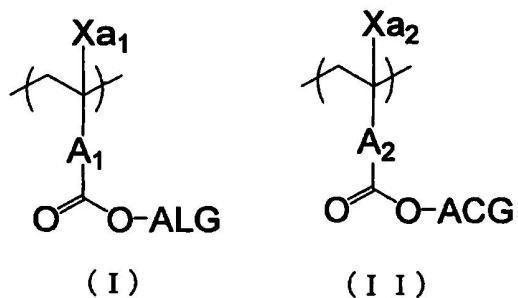
(57) 요약

포지티브 감광성 조성물은 (A)산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서의 분해속도가 증가하는 수지로서, 일반식(I) (뒷면에 계속)

대표도



으로 표시되는 산 분해성 반복단위 및 일반식(II)으로 표시되는 산 비분해성 반복단위를 함유하는 수지; 및 (B) 활성광선 및 방사선 중 어느 하나의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물을 함유한다:



식중, Xa<sub>1</sub>은 수소원자, 알킬기, 시아노기 및 할로겐원자 중 하나를 나타내고, A<sub>1</sub>은 단일결합 및 2가의 연결기 중 하나를 나타내고, ALG는 산 이탈 탄화수소기를 나타내고, Xa<sub>2</sub>는 수소원자, 알킬기, 시아노기 및 할로겐원자 중 하나를 나타내고, A<sub>2</sub>는 단일결합 및 2가의 연결기 중 하나를 나타내고, ACG는 산 비이탈 탄화수소기를 나타낸다.

(72) 발명자

**코다마 쿠니히코**

일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000, 후지필름가부시키키가이샤 나이

**야마모토 케이**

일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000, 후지필름가부시키키가이샤 나이

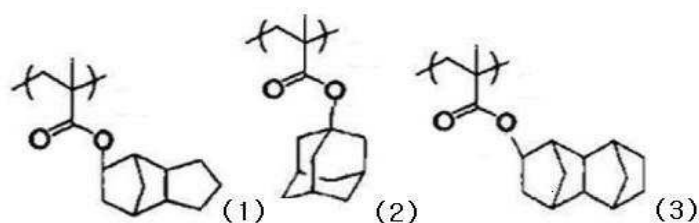
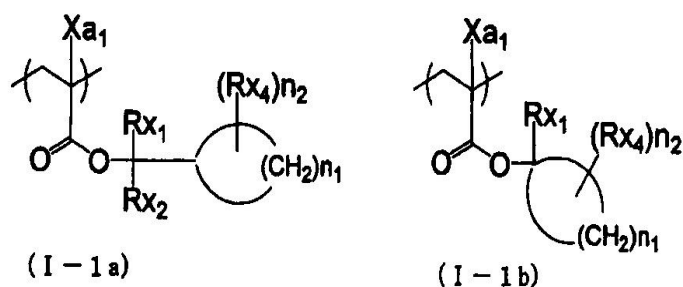
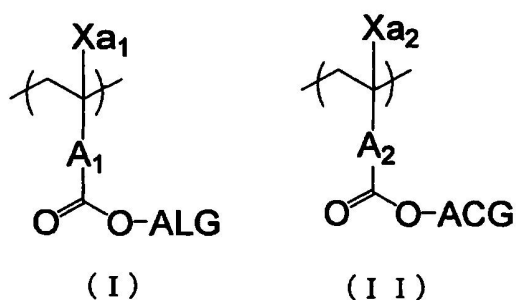
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(A)산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서의 분해속도가 증가하는 수지로서, 일반식(I)으로 표시되는 산 분해성 반복단위 및 일반식(II)으로 표시되는 산 비분해성 반복단위를 함유하는 수지; 및

(B)활성광선 및 방사선 중 어느 하나의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물을 함유하며,

상기 일반식(I)으로 표시되는 산 분해성 반복단위는 일반식(I-1a) 또는 (I-1b)로 표시되고, 상기 일반식(II)는 하기 화학식 (1)~(3) 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.



(식중,

Xa1은 수소원자, 알킬기, 시아노기 및 할로젠원자 중 하나를 나타내고,

A1은 단일결합 및 2가의 연결기 중 하나를 나타내고,

ALG는 산 이탈 탄화수소기를 나타낸다.

Xa2는 수소원자, 알킬기, 시아노기 및 할로젠원자 중 하나를 나타내고,

A2는 단일결합 및 2가의 연결기 중 하나를 나타내고,

ACG는 산 비이탈 탄화수소기를 나타낸다.

$Rx_1$  및  $Rx_2$ 는 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기를 나타내고,

$Rx_4$ 는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기를 나타내고,

$n_1$ 은 4 및 5 중 하나를 나타내고, 또한

$n_2$ 는 0~3 중 하나를 나타낸다.)

## 청구항 2

삭제

## 청구항 3

삭제

## 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 일반식(II)에 있어서의 ACG는 다환식 탄화수소 구조를 갖고, 일반식(I)에 있어서의 ALG는 다환식 탄화수소 구조를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.

## 청구항 5

삭제

## 청구항 6

삭제

## 청구항 7

삭제

## 청구항 8

삭제

## 청구항 9

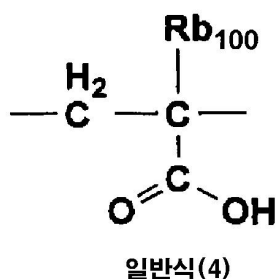
제1항에 있어서, 상기 수지(A)는 락톤기 함유 반복단위, 히드록시기 함유 반복단위, 시아노기 함유 반복단위 및 산기 함유 반복단위에서 선택되는 1종 이상의 반복단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.

## 청구항 10

삭제

## 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 수지 성분(A)는 하기 일반식(4)으로 표시되는 반복단위를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.



(식중,

Rb<sub>100</sub>은 수소원자 및 알킬기 중 하나를 나타낸다.)

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 염기성 화합물(C)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.

#### 청구항 13

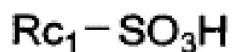
제1항에 기재된 포지티브 감광성 조성물로 감광층을 형성하는 단계; 및 상기 감광층을 노광하여 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

#### 청구항 14

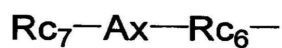
삭제

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 성분(B)로부터 발생한 산은 하기 일반식 (AC1)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 감광성 조성물.



(식중,



Rc<sub>1</sub>은 이고,

Rc<sub>6</sub>은 탄소수 4 이하의 퍼플루오로알킬렌기이거나, 또는 불소원자 1~4개 및 플루오로알킬기 1~3개 중 어느 일방 또는 양방으로 치환된 페닐렌기를 나타내고,

Rc<sub>7</sub>은 단환 또는 다환식 알킬기 또는 아릴기이며,

Ax는 단일결합 -O-, -CO<sub>2</sub>-, -S-, -SO<sub>3</sub>- 또는 -SO<sub>2</sub>N(Rd<sub>1</sub>)-인 연결기를 나타내고,

Rd<sub>1</sub>은 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, Rc<sub>7</sub>과 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.)

명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

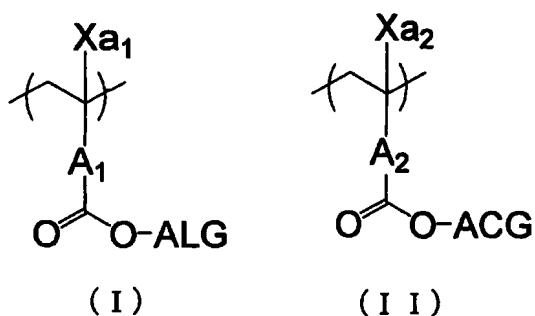
- [0003] 본 발명은 IC 등의 반도체의 제조, 또는 액정, 서멀헤드 등의 회로기판의 제조에 사용되고, 또한 그외의 포토패브리케이션 공정에 사용되는 포지티브 감광성 조성물, 및 이것을 사용한 패턴형성방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 파장 250nm 이하, 바람직하게는 220nm 이하의 원자외선 및 전자선 등의 노광광원 등의 조사를 사용하는 경우에 적합한 포지티브 감광성 조성물, 및 이것을 사용한 패턴형성방법에 관한 것이다.
- [0004] 화학중폭계 감광성 조성물은 원자외선 등의 활성광선 또는 방사선의 조사시 노광부에 산을 발생시키고, 이 산을 촉매로 하는 반응에 의해 활성광선 또는 방사선 조사부와 비조사부 사이의 현상액에 대한 용해도를 변화시켜, 기판 상에 패턴을 형성하는 패턴형성재료이다.
- [0005] KrF 엑시머 레이저를 노광광원으로서 사용하는 경우, 주로 248nm 영역에서의 흡수가 작은 폴리(히드록시스티렌)을 기본골격으로 갖는 수지를 주성분으로 사용하기 때문에, 이러한 화학중폭계 감광성 조성물은 고감도 및 고행상도를 갖고, 양호한 패턴을 형성하여, 종래의 나프토퀴논디아지드/노블락 수지계에 비해서 우수한 계이다.
- [0006] 한편, 보다 단파장의 광원, 예컨대 ArF 엑시머 레이저(193nm)를 노광광원으로서 사용하는 경우, 방향족기를 갖는 화합물은 본질적으로 193nm 영역에서 흡수가 크기 때문에, 상기 화학중폭계 감광성 조성물로는 충분하지 않았다.
- [0007] 이러한 이유 때문에, 지환식 탄화수소 구조를 갖는 수지를 함유하는 ArF 엑시머 레이저용 레지스트가 개발되어 왔다. 예컨대, 일본 특허공개 2003-167347호 및 일본 특허공개 2003-223001호에는 다환식 산분해성 반복단위 및 산비분해성 반복단위를 함유하는 수지를 함유하는 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 예컨대 선폭 100nm 이하의 미세패턴의 형성시, 해상성이 우수한 경우에도, 그 형성된 선패턴이 붕괴되어 소자의 제조시 결함이 되어 버리는 문제, 및 현상시 현상잔사 등에 의한 현상결함이 레지스트 폴리머의 소수성에 의해 야기되는 문제가 있다.
- [0008] 더욱이, 일본 특허공개 2004-334156호에는 지환식 탄화수소 구조를 갖는 2종 이상이 반복단위를 함유하는 산분해성 수지를 함유하는 레지스트 조성물이 개시되어 있다.
- [0009] 그러나, 종래의 레지스트 조성물은 여전히 불충분한 점을 갖고 있어, 해상력, 고립 DOF 및 PFE 온도 의존성에 관해서는 더욱 향상이 요구된다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0010] 즉, 예컨대 선폭 100nm 이하의 미세패턴의 형성이 필요로 되는 상황하에서, 특히 고립패턴의 형성시 디포커스 래티튜드(DOF)가 확보되기 어렵게 되어, 브로드한 DOF 성능을 갖는 레지스트 조성물이 요구되고 있다.
- [0011] 더욱이, 대형 웨이퍼를 사용하는 경우, 핫플레이트에 의한 노광후 베이킹(PEB)에서의 온도의 변동은 얻어지는 패턴에 영향을 미친다는 것을 이미 공지되어 있다. 따라서, PEB 온도 의존성의 개선이 요구되고 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

- [0012] (A)산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서의 분해속도가 증가하는 수지로서, 일반식(I)으로 표시되는 산 분해성 반복단위 및 일반식(II)으로 표시되는 산 비분해성 반복단위를 함유하는 수지; 및
- [0013] (B)활성광선 및 방사선 중 어느 하나의 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물을 함유하는 포지티브 감광성 조성물.



일반식(I)에 있어서,

$Xa_1$ 은 수소원자, 알킬기, 시아노기 및 할로겐원자 중 하나를 나타내고,

$A_1$ 은 단일결합 및 2가의 연결기 중 하나를 나타내고,

ALG는 산 이탈 탄화수소기를 나타낸다.

일반식(II)에 있어서,

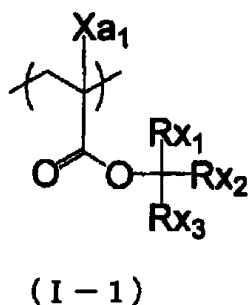
$Xa_2$ 은 수소원자, 알킬기, 시아노기 및 할로겐원자 중 하나를 나타내고,

$A_2$ 은 단일결합 및 2가의 연결기 중 하나를 나타내고,

ACG는 산 비이탈 탄화수소기를 나타낸다.

(2) (1)에 있어서, 상기 수지(A)는 일반식(I)으로 표시되는 반복단위 및 일반식(II)으로 표시되는 반복단위 중 하나 이상이 다환식 탄화수소 구조를 갖지 않는 수지( $A_1$ )인 포지티브 감광성 조성물.

(3) (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 일반식(I)으로 표시되는 산분해성 반복단위는 일반식(I-1)으로 표시되는 산 분해성 반복단위인 포지티브 감광성 조성물.



일반식(I-1)에 있어서,

$Xa_1$ 은 수소원자, 알킬기, 시아노기 및 할로겐원자 중 하나를 나타내고,

$Rx_1 \sim Rx_3$ 는 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 또는 다환식 알킬기를 나타내고, 단  $Rx_1 \sim Rx_3$  중 2개 이상은 서로 결합하여 단환식 및 다환식 알킬기 중 하나를 형성해도 좋다.

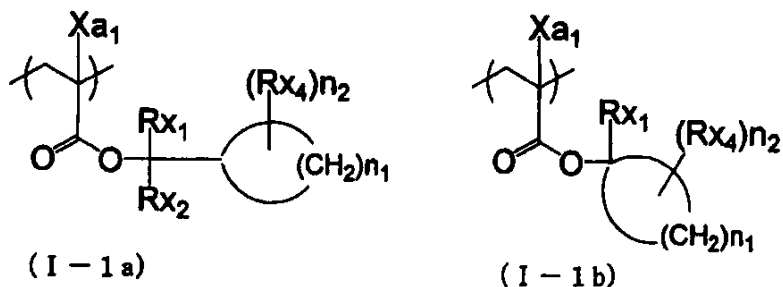
(4) (2)에 있어서, 일반식(II)에 있어서의 ACG는 다환식 탄화수소 구조를 갖고, 일반식(I)에 있어서의 ALG는 다 환식 탄화수소 구조를 갖지 않는 포지티브 감광성 조성물.

(5) (2)에 있어서, 일반식(I)에 있어서의 ALG는 다환식 탄화수소 구조를 갖고, 일반식(II)에 있어서의 ACG는 다 환식 탄화수소 구조를 갖지 않는 포지티브 감광성 조성물.

(6) (2)에 있어서, 일반식(I)에 있어서의 ALG와 일반식(II)에 있어서의 ACG는 모두 다환식 탄화수소 구조를 갖

지 않는 포지티브 감광성 조성물.

[0032] (7) (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 일반식(I)으로 표시되는 산분해성 반복단위는 일반식(I-1a) 및 (I-1b) 중 하나로 표시되는 산분해성 반복단위인 포지티브 감광성 조성물.



[0033]

[0034] 일반식(I-1a) 및 (I-1b)에 있어서,

[0035]  $Xa_1$ 은 수소원자, 알킬기, 시아노기 및 할로겐원자 중 하나를 나타내고,

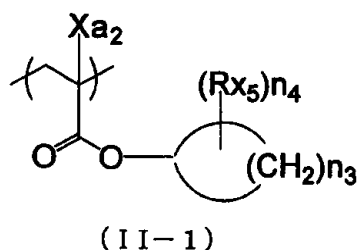
[0036]  $Rx_1$  및  $Rx_2$ 는 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기를 나타내고,

[0037]  $Rx_4$ 는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기를 나타내고,

[0038]  $n_1$ 은 4 및 5 중 하나를 나타내고, 또한

[0039]  $n_2$ 는 0~3을 나타낸다.

[0040] (8) (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 일반식(II)으로 표시되는 산 비분해성 반복단위는 일반식(II-1)으로 표시되는 산 비분해성 반복단위인 포지티브 감광성 조성물.



[0041]

[0042] 일반식(II-1)에 있어서,

[0043]  $Xa_2$ 는 수소원자, 알킬기, 시아노기 및 할로겐원자 중 하나를 나타내고,

[0044]  $Rx_5$ 는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기를 나타내고,

[0045]  $n_3$ 은 4 및 5 중 하나를 나타내고, 또한

[0046] 삭제

[0047] (9) (1)~(8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 성분(B)은 락톤기 함유 반복단위, 히드록시기 함유 반복단위, 시아노기 함유 반복단위 및 산기 함유 반복단위에서 선택되는 1종 이상의 반복단위를 더 포함하는 포지티브 감광성 조성물.

[0048] (9) (1)~(8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 수지(A)는 락톤기 함유 반복단위, 히드록시기 함유 반복단위, 시아노



기 함유 반복단위 및 산기 함유 반복단위에서 선택되는 1종 이상의 반복단위를 더 포함하는 포지티브 감광성 조성물.

[0049] (10) (1)에 있어서, 상기 수지(A)는 상기 일반식(I)으로 표시되는 반복단위가 일반식(1)으로 표시되는 반복단위 및 일반식(2)으로 표시되는 반복단위에서 선택되는 1종 이상의 반복단위이고; 상기 일반식(II)으로 표시되는 반복단위가 일반식(3)으로 표시되는 반복단위인 수지(A2)인 포지티브 감광성 조성물.

[0050] 일반식(1)~(3)에 있어서,

[0051]  $R_{100}$ 은 수소원자 및 알킬기 중 하나를 나타내고,

[0052]  $R_{101}$ 은 알킬기를 나타내고,

[0053]  $R_{102}$ 는 알킬기를 나타내고, 단 복수개의  $R_{102}$ 가 존재하는 경우 복수개의  $R_{102}$ 는 같거나 달라도 좋고, 또는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋고,

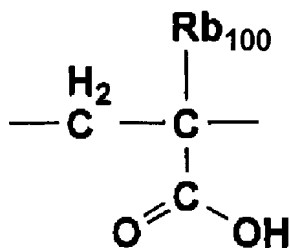
[0054]  $R_{103}$ 은 일반식(2)의 환상 구조에 결합되어 있는 제3 탄소원자를 함유하는 연결기를 나타내고,

[0055] A는 탄소원자와 수소원자를 함유하는 환상 구조를 갖는 비이탈기를 나타내고,

[0056] n은 0~5의 정수를 나타내고,

[0057] m은 0~(n+2)의 정수를 나타낸다.

[0058] (11) (10)에 있어서, 상기 수지 성분(A)는 하기 일반식(4)으로 표시되는 반복단위를 더 포함하는 포지티브 감광성 조성물.



일반식(4)

[0059]

[0060] 일반식(4)에 있어서,

[0061]  $R_{100}$ 은 수소원자 및 알킬기 중 하나를 나타낸다.

[0062] (12) (10) 또는 (11)에 있어서, 염기성 화합물(C)을 더 포함하는 포지티브 감광성 조성물.

[0063] (13) (1)~(12) 중 어느 하나에 기재된 포지티브 감광성 조성물로 감광층을 형성하는 단계; 및 상기 감광층을 노광하여 현상하는 단계를 포함하는 패턴형성방법.

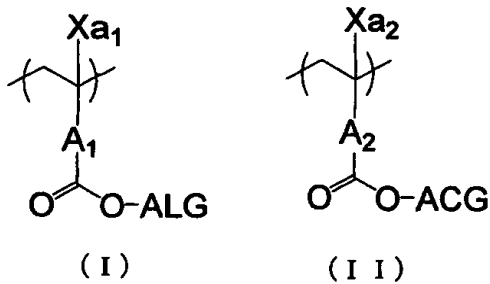
[0064] 본 발명에 따르면, 100nm 이하의 미세패턴의 형성시에도 패턴붕괴가 개선되고, 현상결합이 거의 없으며, 해상력, 고립 DOF 및 PEB 온도 의존성을 포함한 각종 성능이 우수한 포지티브 감광성 조성물 및 이것을 사용한 패턴형성방법을 제공할 수 있다.

[0065] 본 발명을 행하기 위한 최선의 형태에 대해서 이하에 설명한다.

[0066] 부수적으로, 본 명세서에 있어서 군(원자단)의 표현에 있어서, 구체적으로 "치환" 또는 "미치환"이라 나타내지 않은 표현은 치환기를 함유하지 않는 기와 치환기를 함유하는 기 모두를 포함하는 것을 의미한다. 예컨대, 여기서 여기에 나타내는 "알킬기"는 치환기를 함유하지 않은 알킬기(미치환 알킬기) 뿐만 아니라 치환기를 함유하는 알킬기(치환 알킬기)를 포함한다.

[0067] 부수적으로, 본 명세서에 있어서 군(원자단)의 표현에 있어서, 구체적으로 "치환" 또는 "미치환"이라 나타내지 않은 표현은 치환기를 함유하지 않는 기와 치환기를 함유하는 기 모두를 포함하는 것으로 해석된다. 예컨대, 여

기서 여기에 나타낸 바와 같이 "알킬기"는 치환기가 없는 알킬기(미치환 일킬기) 뿐만 아니라 치환기를 함유하는 알킬기(치환 알킬기)를 포함한다.



일반식(I)에 있어서,

Xa<sub>1</sub>은 수소원자, 알킬기, 시아노기 또는 할로젠원자를 나타내고,

A<sub>1</sub>은 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타내고,

ALG는 산 이탈기를 나타낸다.

일반식(II)에 있어서,

Xa<sub>2</sub>는 수소원자, 알킬기, 시아노기 또는 할로젠원자를 나타내고,

A<sub>2</sub>는 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 또한

ACG는 산 비이탈 탄화수소기를 나타낸다.

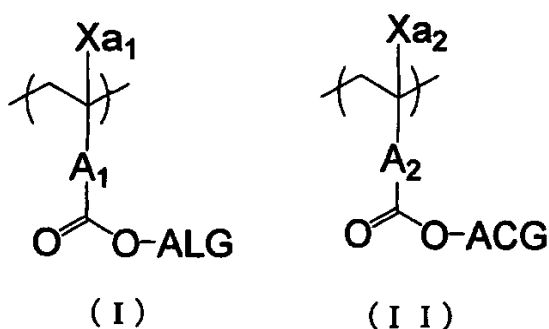
본 발명에 있어서, 상기 수지(A)를 사용함으로써, 패턴봉괴, 현상결함, 해상력, 고립 DOF 및 PEB 온도 의존성을 포함한 각종의 성능의 면에서 개선된 포지티브 감광성 조성물을 제공할 수 있다.

특히, 일반식(I)으로 표시되는 반복단위 및 일반식(II)으로 표시되는 반복단위 중 하나 이상이 다환식 탄화수소 구조를 갖지 않는 수지(A1)를 사용함으로써, 패턴봉괴 및 현상결함의 점에서 우수한 포지티브 감광성 조성물을 제공할 수 있다. 그 다음, 특히, 일반식(I)으로 표시되는 반복단위가 하기 일반식(1)으로 표시되는 반복단위 및 하기 일반식(2)으로 표시되는 반복단위에서 선택되는 1종 이상의 반복단위이고; 또한 일반식(II)으로 표시되는 반복단위가 하기 일반식(3)으로 표시되는 반복단위인 수지(A2)를 사용함으로써, 해상력, 고립 DOF 및 SEB 온도 의존성의 점에서 우수한 포지티브 감광성 조성물을 제공할 수 있다.

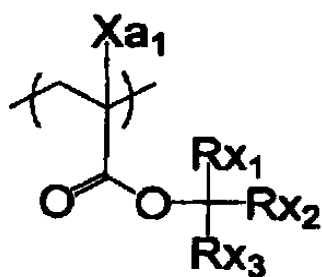
[1] 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서의 용해속도가 증가하는 수지(A):

산의 작용에 의해 알칼리 현상액에서의 용해속도가 증가하는 수지(A)는 하기 일반식(I)으로 표시되는 산 분해성 반복단위 및 하기 일반식(II)으로 표시되는 산 비분해성 반복단위를 함유하는 수지이다.

또한, 상기 수지(A)는 일반식(I)으로 표시되는 반복단위 및 일반식(II)으로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나는 다환식 탄화수소 구조를 갖지 않는 수지(A1)인 것이 바람직하다.



- [0083] 일반식(I)에 있어서,
- [0084]  $X_{a1}$ 은 수소원자, 알킬기, 시아노기 또는 할로젠원자를 나타내고,
- [0085]  $A_1$ 은 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, 또한
- [0086] ALG는 산 이탈 탄화수소기를 나타낸다.
- [0087] 일반식(II)에 있어서,
- [0088]  $X_{a2}$ 는 수소원자, 알킬기, 시아노기 또는 할로젠원자를 나타내고,
- [0089]  $X_{a2}$ 는 수소원자, 알킬기, 시아노기 또는 할로젠원자를 나타내고,
- [0090] ACG는 산 비이탈 탄화수소기를 나타낸다.
- [0091] 일반식(I)에 있어서,  $X_{a1}$ 은 수소원자, 알킬기, 시아노기 또는 할로젠원자를 나타낸다.  $X_{a1}$ 으로 표시되는 알킬기는 히드록시기 또는 할로젠원자로 치환되어 있어도 좋다.  $X_{a1}$ 은 바람직하게는 수소원자 또는 메틸기이다.
- [0092]  $A_1$ 은 단일결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기는 바람직하게는  $-CO_2-$ 와 알킬렌기가 서로 연결된  $-CO_2-(알킬렌기)-$ 이다.  $-CO_2-(알킬렌기)-$ 에 있어서의 알킬렌기의 예로는 메틸렌 또는 노르보르넨에서 2개의 수소원자를 제거함으로써 얻을 수 있는 2가의 연결기 및 아다만탄에서 2개의 수소원자를 제거함으로써 얻을 수 있는 2가의 연결기가 열거된다.
- [0093] ALG는 산 이탈 탄화수소기를 나타내고, 산의 작용에 의해 상기 일반식에서의 산소원자로부터 이탈하여 카르복실기를 생성되는 것이면 어느 기라도 ALG로서 사용될 수 있다. ALG는 바람직하게는 상기 일반식에 있어서 산소원자에 결합된 제3 탄소원자를 함유하는 탄화수소기이다.
- [0094] 일반식(I)으로 표시되는 산 분해성 반복단위는 바람직하게는 하기 일반식(I-1)으로 표시되는 산 분해성 반복단위이다.



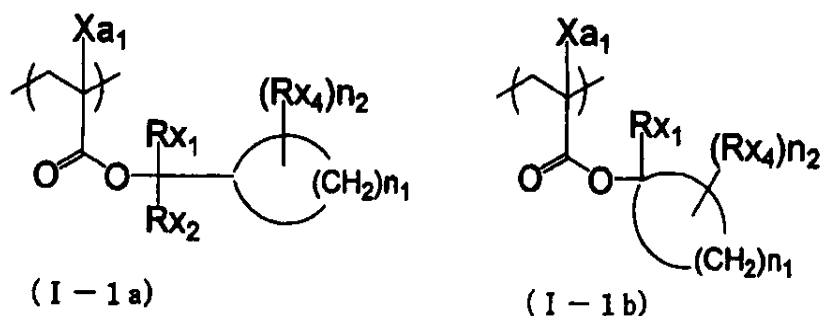
( I - 1 )

- [0095]
- [0096] 일반식(I-1)에 있어서,
- [0097]  $X_{a1}$ 은 수소원자, 알킬기, 시아노기 또는 할로젠원자를 나타내고,
- [0098]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 는 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 또는 다환식 알킬기를 나타내고, 단  $Rx_1 \sim Rx_3$  중 2개 이상은 서로 결합하여 단환식 또는 다환식 알킬기를 형성해도 좋다.
- [0099]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 는 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 또는 다환식 알킬기를 나타내고, 단  $Rx_1 \sim Rx_3$  중 2개 이상은 서로 결합하여 단환식 또는 다환식 알킬기를 형성해도 좋다.
- [0100]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 으로 표시되는 직쇄상 또는 분기상 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 및 t-부틸기 등의 탄소수 1~4개의 알킬기가 바람직하다.

[0101]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 으로 표시되는 단환식 또는 다환식 알킬기로는, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 탄소수 3~10개의 단환식 알킬기; 및 노르보르닐기, 테트라시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기 및 아다만틸기 등의 탄소수 7~15개의 다환식 알킬기가 바람직하다.

[0102]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 으로 표시되는 단환식 또는 다환식 알킬기로는, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 탄소수 3~10개의 단환식 알킬기; 및 노르보르닐기, 테트라시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기 및 아다만틸기 등의 탄소수 7~15개의 다환식 알킬기가 바람직하다.

[0103]  $Rx_1 \sim Rx_3$  중 2개 이상이 서로 결합하여 형성한 단환 또는 다환식 알킬기로는, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 탄소수 3~10개의 단환식 알킬기; 및 노르보르닐기, 테트라시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기 및 아다만틸기 등의 탄소수 7~15개의 다환식 알킬기가 바람직하다.  $Rx_1$ 가 메틸기 또는 에틸기이고,  $Rx_2$ 와  $Rx_3$ 이 서로 결합하여 상술한 단환 또는 다환식 알킬기를 형성하는 형태가 바람직하다.



[0104]

[0105] 일반식(I-1a) 및 (I-1b)에 있어서,

[0106]  $Xa_1$ 은 수소원자, 알킬기, 시아노기 또는 할로젠원자를 나타내고,

[0107]  $Rx_1$  및  $Rx_2$ 는 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기를 나타내고,

[0108]  $Rx_4$ 는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기를 나타내고,

[0109]  $n_1$ 은 4 또는 5를 나타내고, 또한

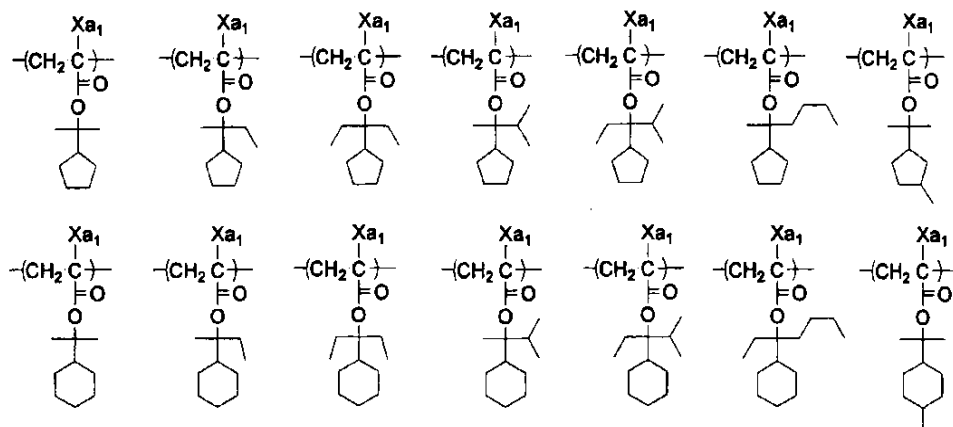
[0110]  $n_2$ 는 0~3을 나타낸다.

[0111] 일반식(I-1a) 및 (I-1b)에 있어서,  $Xa_1$ 은 일반식(I)에 있어서의  $Xa_1$ 과 동일하다.

[0112]  $Rx_1$  및  $Rx_2$ 로 표시되는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기로는, 상기 일반식(I-1)의  $Rx_1$  및  $Rx_2$ 에서 열거한 것들과 동일한 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기가 열거된다.

[0113]  $Rx_4$ 로 표시되는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기로는, 상기  $Rx_1$  및  $Rx_2$ 에서 열거한 것들과 동일한 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기가 열거된다.

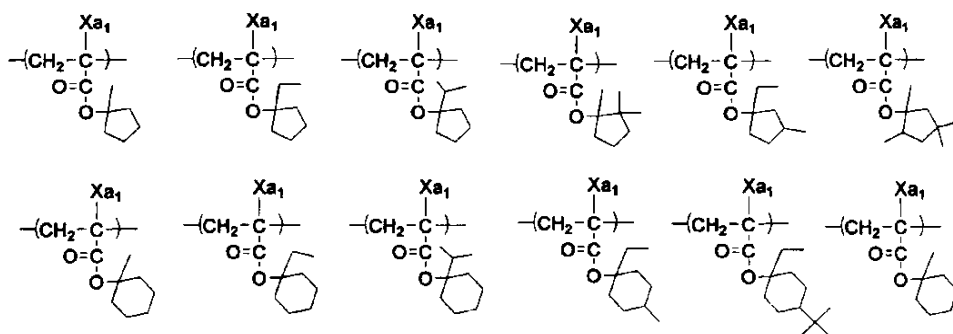
[0114] 일반식(I-1a)으로 표시되는 산 분해성 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0115]

[0116]

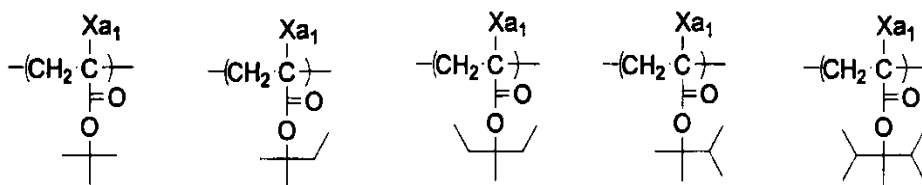
일반식(I-1b)으로 표시되는 산 분해성 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0117]

[0118]

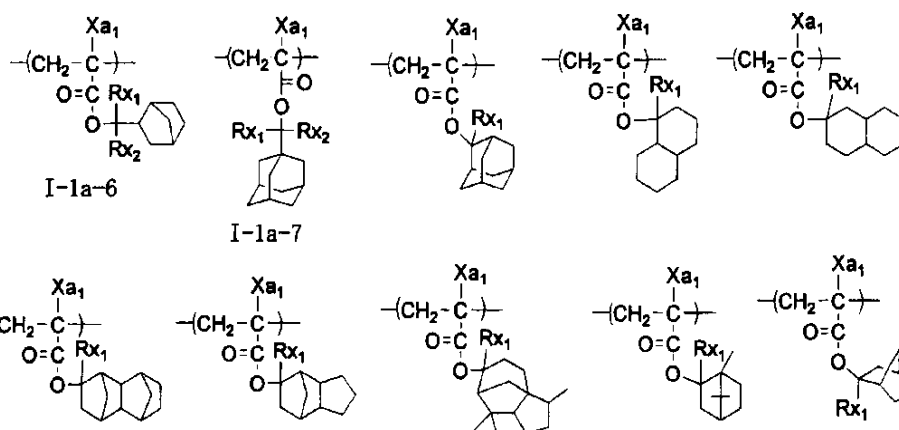
일반식(I)에 있어서 ALG로 표시되는 직쇄상 또는 분기상 탄화수소 구조를 갖는 산 분해성 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0119]

[0120]

일반식(I)에 있어서 ALG로 표시되는 다환식 탄화수소 구조를 갖는 산 분해성 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0121]

[0122]

상기 일반식(II)에 있어서,  $X_{a2}$ 의 예로는 일반식(I)에 있어서의  $X_{a1}$ 의 것들과 동일한 기가 열거된다.

[0123]

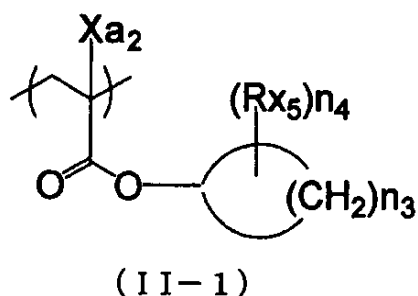
$A_2$ 의 예로는 일반식(I)에 있어서의  $A_1$ 의 것들과 동일한 기가 열거된다.

[0124]

ACG로 표시되는 산 비이탈 탄화수소기로는, 산의 작용에 의해 상기 일반식의 산소원자로부터 이탈하지 않는 탄화수소기이면 어느 것을 사용해도 좋다. ACG로는 탄소원자와 수소원자로만 이루어진 탄화수소기가 바람직하고, 극성 치환기를 함유하지 않는 탄화수소기가 더욱 바람직하다. ACG로 표시되는 산 비이탈 탄화수소기의 예로는 산의 작용에 의해 상기 일반식의 산소원자로부터 이탈하지 않는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환 또는 다환식 알킬기가 열거된다. 구체적으로, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 이소부틸기 및 네오펜틸기 등의 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 및 시클로헵틸기 등의 탄소수 3~10개의 단환식 기; 및 노르보르닐기, 테트라시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 아다만틸기, 디아만틸기 및 테트라히드로데칼린 등의 탄소수 7~15개의 알킬기가 바람직하다. 단환 또는 다환식 알킬기는 치환기로서 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 또는 다환식 알킬리로 더 치환되어 있어도 좋다.

[0125]

ACG로 표시되는 산 비이탈 탄화수소기로는, 산의 작용에 의해 상기 일반식의 산소원자로부터 이탈하지 않는 탄화수소기이면 어느 것을 사용해도 좋다. ACG로는 탄소원자와 수소원자로만 이루어진 탄화수소기가 바람직하고, 극성 치환기를 함유하지 않는 탄화수소기가 더욱 바람직하다. ACG로 표시되는 산 비이탈 탄화수소기의 예로는 산의 작용에 의해 일반식의 산소원자로부터 이탈하지 않는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환 또는 다환식 알킬기가 열거된다. 구체적으로, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 이소부틸기 및 네오펜틸기 등의 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 및 시클로헵틸기 등의 탄소수 3~10개의 단환식 기; 및 노르보르닐기, 테트라시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 아다만틸기, 디아만틸기 및 테트라히드로데칼린 등의 탄소수 7~15개의 알킬기가 바람직하다. 단환 또는 다환식 알킬기는 치환기로서 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 또는 다환식 알킬리로 더 치환되어 있어도 좋다.



[0126]

[0127]

일반식(II-1)에 있어서,

[0128]

$X_{a2}$ 는 수소원자, 알킬기, 시아노기 또는 할로겐원자를 나타내고,

[0129]  $R_{x5}$ 는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기를 나타내고,

[0130]  $R_{x4}$ 는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 단환식 알킬기를 나타내고,

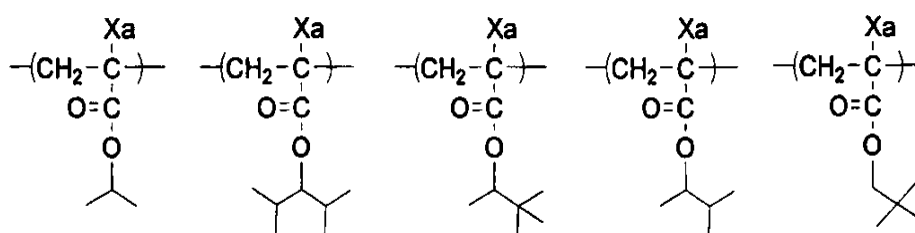
[0131] 삭제

[0132]  $n_4$ 는 0~3을 나타낸다.

[0133] 일반식(II-1)에 있어서,  $X_{a2}$ 로는 일반식(II)에 있어서의  $X_{a2}$ 과 동일하다.

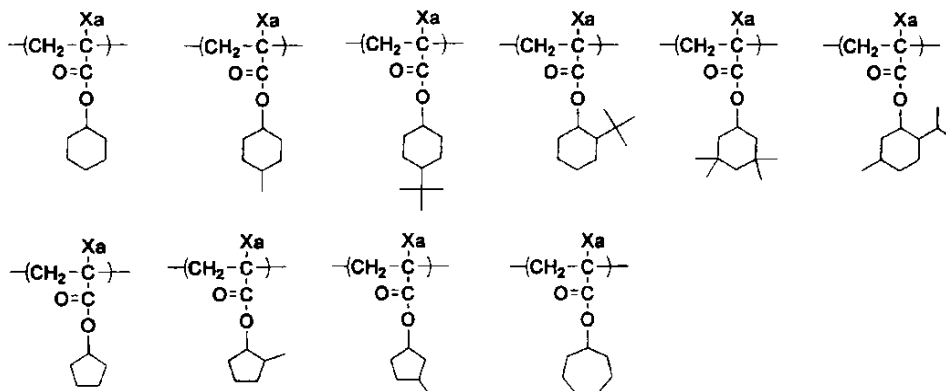
[0134] 일반식(II-1)에 있어서,  $X_{a2}$ 의 예로는 일반식(II)에 있어서의  $X_{a2}$ 의 것들과 동일한 기가 열거된다.

[0135] 상기 일반식(II)으로 표시되는 산 비분해성 반복단위에 있어서 ACG로 표시되는 직쇄상 또는 분기상 탄화수소 구조를 갖는 산 비분해성 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



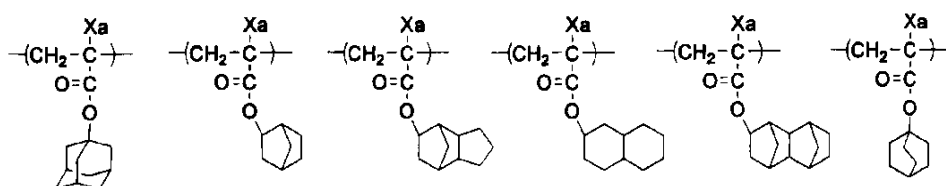
[0136]

[0137] 상기 일반식(II)으로 표시되는 반복단위에 있어서 ACG로 표시되는 단환식 탄화수소 구조를 갖는 산 비분해성 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0138]

[0139] 상기 일반식(II)으로 표시되는 산 비분해성 반복단위에 있어서 ACG로 표시되는 다환식 탄화수소 구조를 갖는 산 비분해성 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0140]

[0141] 수지(A)는 락톤기 함유 반복단위를 함유하는 것이 바람직하다.

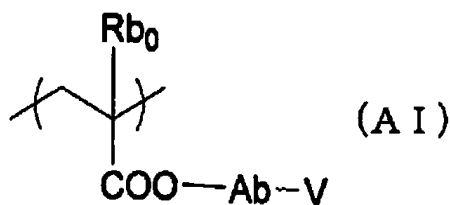
[0142] 락톤기로는 락톤을 갖는 것이면 어느 기를 사용해도 좋지만, 5~7원 락톤구조를 갖는 기가 바람직하다. 5~7원 락

톤구조는 다른 환구조와 축합하여 이환식 구조 또는 스피로 구조를 형성하는 것이 바람직하다. 하기 일반식 (LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 락톤구조를 갖는 기를 함유하는 반복단위가 더욱 바람직하다. 또한, 락톤구조를 갖는 기가 그 주쇄에 직접 결합되어 있어도 좋다. 락톤구조로서, (LC1-1), (LC1-4), (LC1-5), (LC1-6), (LC1-13) 및 (LC1-14)가 바람직하고, (LC1-4)가 특히 바람직하다. 특정 락톤구조를 사용함으로써, 선가장자리 조도 및 현상결합이 양호하게 된다.

[0143] 락톤기로는 락톤구조를 갖는 것이면 어느 기를 사용해도 좋고, 5~7원의 락톤구조를 갖는 기가 바람직하다. 5~7원의 락톤구조는 바람직하게는 이환식 구조 또는 스피로 구조를 형성하는 형태로 다른 환구조와 축합된다. 하기 일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 락톤구조를 갖는 기를 함유하는 반복단위가 더욱 바람직하다. 또한, 락톤구조를 갖는 기는 그 주쇄에 직접 결합되어 있어도 좋다. 락톤구조로서, (LC1-1), (LC1-4), (LC1-5), (LC1-6), (LC1-13) 및 (LC1-14)가 바람직하고, (LC1-4)가 특히 바람직하다. 특정 락톤구조를 사용함으로써, 선가장자리 조도 및 현상결합이 양호하게 된다.

[0144] 상기 락톤구조 부분은 치환기(Rb<sub>2</sub>)를 갖고 있어도 좋고, 또는 갖고 있지 않아도 좋다. 치환기(Rb<sub>2</sub>)의 바람직한 예로는 탄소수 1~8개의 알킬기, 탄소수 4~7개의 시클로알킬기, 탄소수 1~8개의 알콕시기, 탄소수 2~8개의 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 할로젠원자, 히드록시기, 시아노기 및 산분해성 기가 열거된다. 이들 중에서, 탄소수 1~4개의 알킬기, 시아노기 및 산분해성 기가 더욱 바람직하다. n<sub>2</sub>는 0~4의 정수를 나타낸다. n<sub>2</sub>가 2 이상인 경우, 복수개 존재하는 Rb<sub>2</sub>는 같거나 달라도 좋고; 또한 복수개 존재하는 Rb<sub>2</sub>는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.

[0145] 상기 락톤구조 부분은 치환기(Rb<sub>2</sub>)를 갖고 있어도 좋고, 또는 갖고 있지 않아도 좋다. 치환기(Rb<sub>2</sub>)의 바람직한 예로는 탄소수 1~8개의 알킬기, 탄소수 4~7개의 시클로알킬기, 탄소수 1~8개의 알콕시기, 탄소수 2~8개의 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 할로젠원자, 히드록시기, 시아노기 및 산분해성 기가 열거된다. 이들 중에서, 탄소수 1~4개의 알킬기, 시아노기 및 산분해성 기가 더욱 바람직하다. n<sub>2</sub>는 0~4의 정수를 나타낸다. n<sub>2</sub>가 2 이상의 정수인 경우, 복수의 Rb<sub>2</sub>는 같거나 달라도 좋고, 또한 복수의 Rb<sub>2</sub>는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.



[0146]

[0147] 일반식(AI)에 있어서,

[0148] Rb<sub>0</sub>는 수소원자, 할로젠원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다. Rb<sub>0</sub>으로 표시되는 알킬기가 가져도 좋은 치환기의 바람직한 예로는 히드록시기 및 할로젠원자가 열거된다.

[0149] Rb<sub>0</sub>으로 표시되는 할로젠원자의 예로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자가 열거된다.

[0150] Rb<sub>0</sub>는 바람직하게는 수소원자 또는 메틸기이다.

[0151] Ab는 단일결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환식의 지환식 탄화수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르복실기, 또는 그 조합으로 이루어진 2가의 연결기를 나타낸다. 그 중에서, 단일결합 및 -Ab<sub>1</sub>-CO<sub>2</sub>-으로 표시되는 2가의 연결기가 바람직하다. Ab<sub>1</sub>는 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기, 또는 단환 또는 다환식의 시클로알킬렌기를 나타내고, 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, 시클로헥실기, 아다만틸기 또는 노르보르닐기이다.

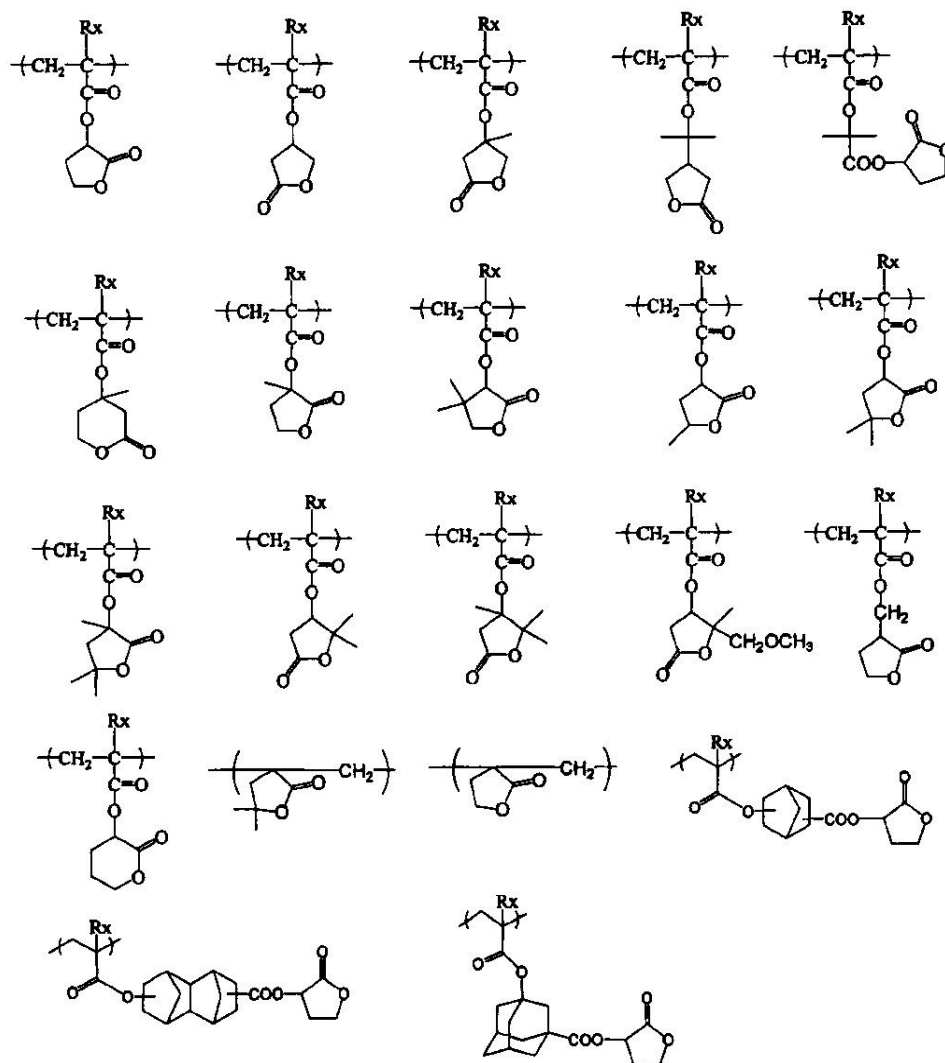
[0152] V는 일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 기를 나타낸다.

[0153] 락톤구조를 갖는 반복단위는 통상 광학 이성질체를 갖지만, 어느 광학 이성질체를 사용해도 좋다. 또한, 1종의 광학 이성질체를 단독으로 사용해도 좋고, 또는 복수의 광학 이성질체의 혼합물을 사용해도 좋다. 1종의 광학 이성질체를 주로 사용하는 경우, 그 광학순도(ee)는 바람직하게는 90 이상, 더욱 바람직하게는 95 이상이다.

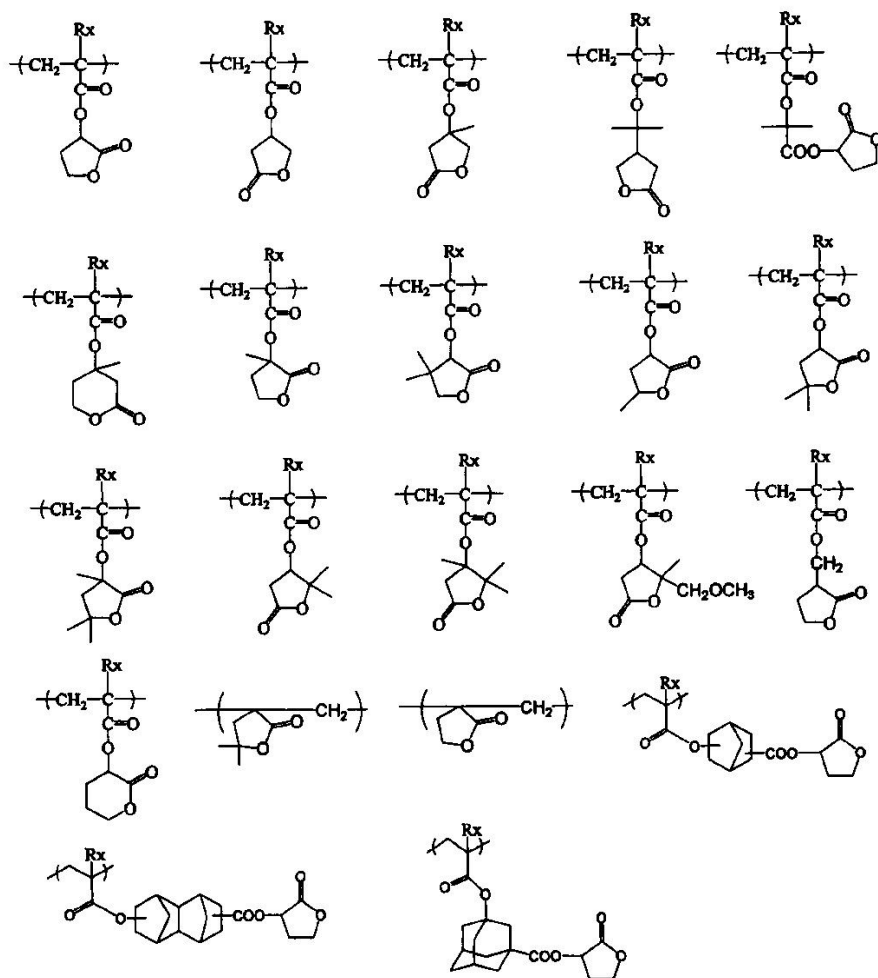


[0154] 상기 락톤구조를 갖는 기를 함유하는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

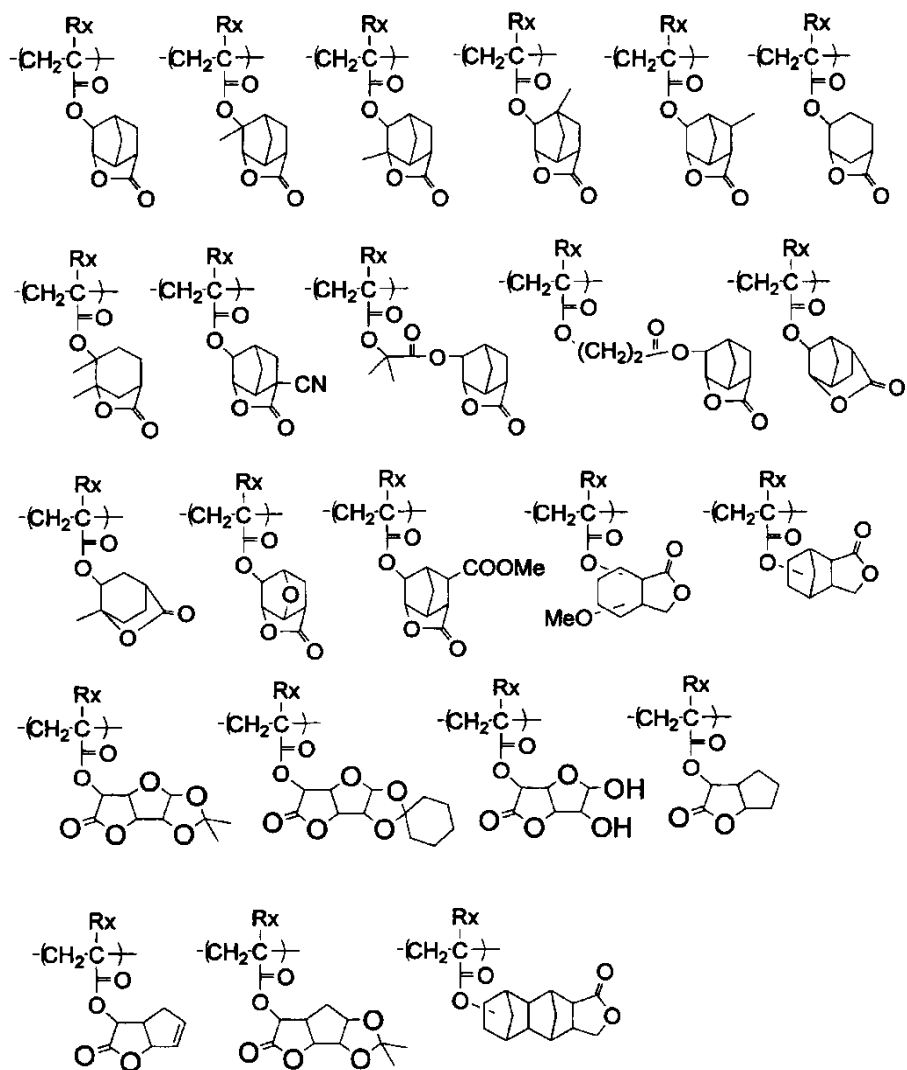
[0155] 상기 식중, Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH 또는 CF<sub>3</sub>를 나타낸다.



[0156]

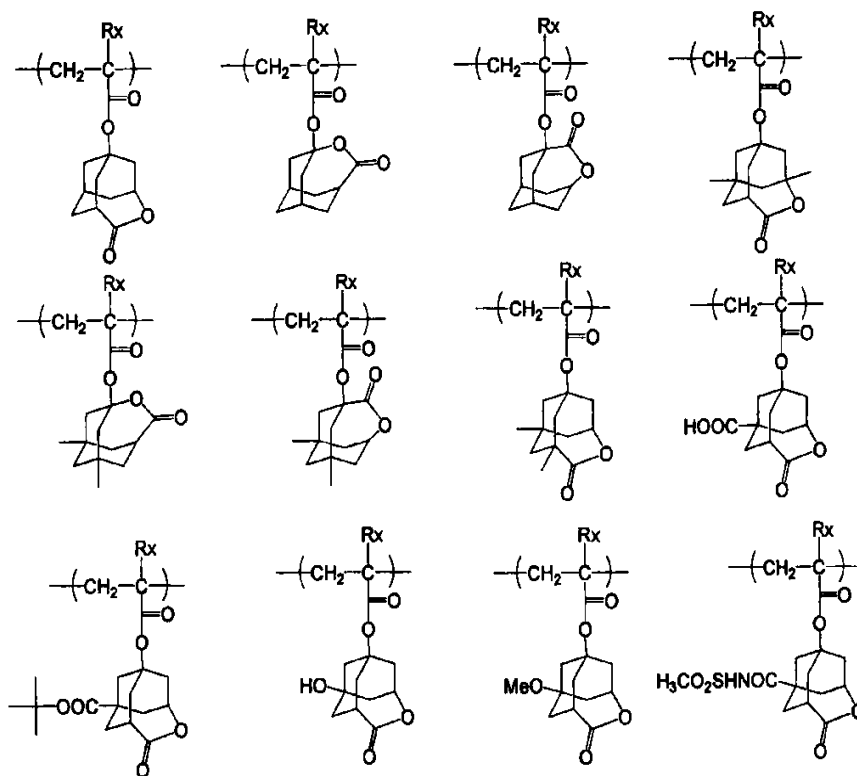


[0157]



[0158]

[0159] 상기 식중, Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH 또는 CF<sub>3</sub>를 나타낸다.



[0160]

[0161] 수지(A)는 히드록시기 또는 시아노기를 함유하는 반복단위를 갖는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 기관에 대한 밀착성 및 현상액과의 친화성이 개선된다.

[0162] 히드록시기 또는 시아노기를 갖는 반복단위는 바람직하게는 히드록시기 또는 시아노기로 치환된 지환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위이다. 히드록시기 또는 시아노기로 치환된 지환식 탄화수소 구조의 지환식 탄화수소 구조의 바람직한 예로는 아다만틸기, 디아다만틸기 및 노르보르난기가 열거된다. 히드록시기 또는 시아노기로 치환된 지환식 탄화수소 구조로는, 하기 일반식(VIIa)~(VIId)으로 표시되는 부분구조가 바람직하다.

[0163] 히드록시기 또는 시아노기를 갖는 반복단위는 바람직하게는 히드록시기 또는 시아노기 치환 지환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위이다. 히드록시기 또는 시아노기 치환 지환식 탄화수소 구조의 지환식 탄화수소 구조의 바람직한 예로는 아다만틸기, 디아다만틸기 및 노르보르난기가 열거된다. 히드록시기 또는 시아노기 치환 지환식 탄화수소 구조로는, 하기 일반식(VIIa)~(VIId)으로 표시되는 부분구조가 바람직하다.

[0164] 일반식(VIIa)~(VIId)에 있어서,

[0165] 일반식(VIIa)~(VIIc)에 있어서,

[0166] 일반식(VIIa)~(VIId)으로 표시되는 반복단위의 예로는 하기 일반식(AIIa)~ (AIIId)으로 표시되는 반복단위가 열거된다.

[0167] 일반식(VIIa)~(VIId)으로 표시되는 반복단위의 예로는 하기 일반식(AIIa)~ (AIIId)으로 표시되는 반복단위가 열거된다.

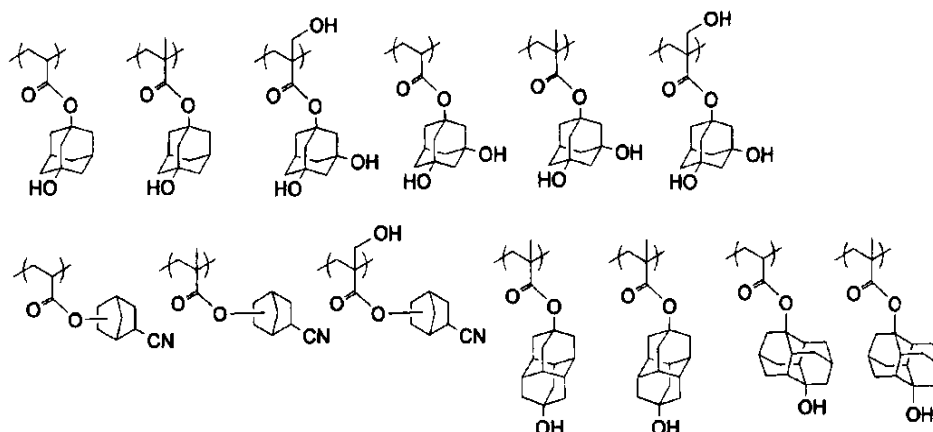
[0168] 일반식(AIIa)~(AIIId)에 있어서,

[0169] R<sub>1c</sub>는 수소원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 히드록시메틸기를 나타내고,

[0170] R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>는 일반식(VIIa)~(VIId)에 있어서의 R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>와 각각 동일한 의미를 갖는다.

[0171] 일반식(AIIa)~(AIIId)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은

아니다.



[0172]

[0173]

수지(A)는 알칼리 가용성 기를 포함하는 산기 함유 반복단위를 갖는 것이 바람직하다. 산기의 예로는 카르복실기, 술폰아미드기, 술폰일이미드기, 비스술폰일이미드기, 및 그  $\alpha$ -위치가 전자끄는기로 치환된 지방족 알콜기(바람직하게는 하기 일반식(F1)으로 표시되는 기)가 열거된다. 수지(A)는 카르복실기 함유 반복단위인 것이 더욱 바람직하다.

[0174]

수지(A)는 알칼리 가용성 기를 포함하는 산기 함유 반복단위를 함유하는 것이 바람직하다. 산기의 예로는 카르복실기, 술폰아미드기, 술폰일이미드기, 비스술폰일이미드기, 및 그  $\alpha$ -위치가 전자끄는기로 치환된 지방족 알콜기(바람직하게는 하기 일반식(F1)으로 표시되는 기)가 열거된다. 수지(A)는 카르복실기 함유 반복단위를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0175]

일반식(F1)에 있어서,

[0176]

$R_{50} \sim R_{55}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자 또는 알킬기를 나타내고, 단  $R_{50} \sim R_{55}$  중 하나 이상은 불소원자, 또는 하나 이상의 수소원자가 불소원자로 치환되어 있는 알킬기를 나타낸다.  $R_{50} \sim R_{55}$  모두가 불소원자를 나타내는 것이 바람직하다.

[0177]

성분(B)이 산기 함유 반복단위를 함유하는 경우, 콘택트홀 용도에서 해상성이 증가한다. 산기 함유 반복단위로, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의한 반복단위 등의 산기가 수지의 주쇄에 직접 결합되어 있는 반복단위, 산기가 수지 주쇄에 연결기를 통해 결합되어 있는 반복단위, 및 산기 함유 중합개시제 또는 쇄이동제가 중합시 사용되어 폴리머쇄의 말단에 도입된 반복단위 모두가 바람직하다. 상기 연결기는 단환 또는 다환식 탄화수소 구조를 가져도 좋다. 이들 중에서, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의한 반복단위가 가장 바람직하다.

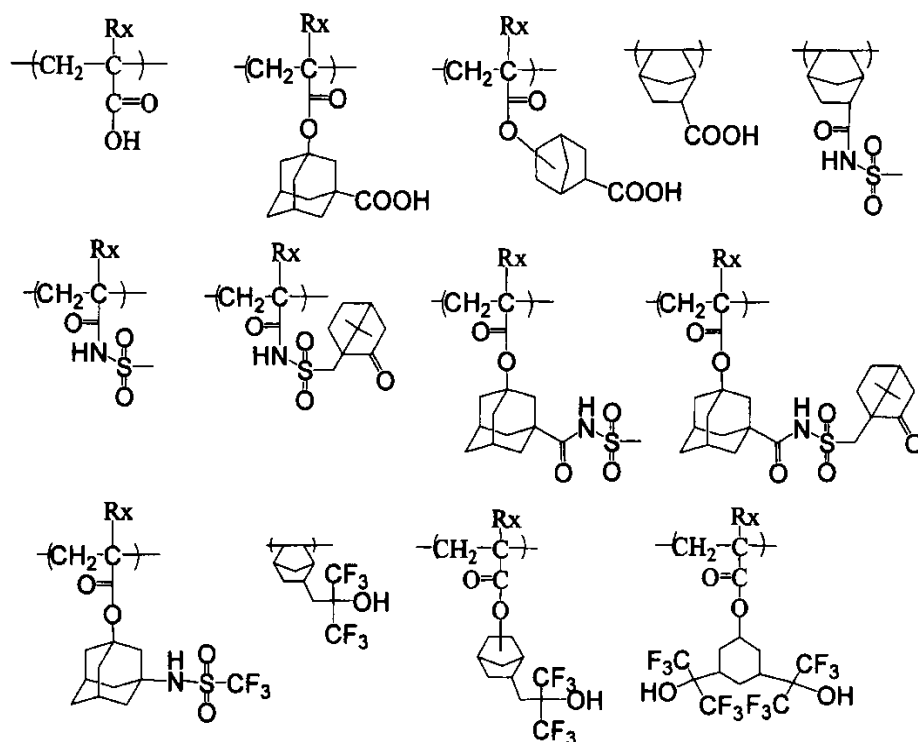
[0178]

수지(A)가 산기 함유 반복단위를 함유하는 경우, 콘택트홀 용도에서 해상도가 증가한다. 산기 함유 반복단위로, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의해 반복단위 등의 산기가 수지의 주쇄에 직접 결합되어 있는 반복단위, 산기가 수지 주쇄에 연결기를 통해 결합되어 있는 반복단위, 및 산기 함유 중합개시제 또는 쇄이동제가 중합시 사용되어 폴리머의 말단에 도입된 반복단위 모두가 바람직하다. 상기 연결기는 단환 또는 다환식 탄화수소 구조를 가져도 좋다. 이들 중에서, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의한 반복단위가 가장 바람직하다.

[0179]

산기 함유 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0180] 식중, Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> 또는 CH<sub>2</sub>OH를 나타낸다.



[0181]

[0182] 수지(A)는 상기 반복구조단위 이외에, 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기판에 대한 밀착성, 레지스트 프로파일, 및 레지스트에 대한 일반적인 요구특성인 해상력, 내열성 및 감도 등을 조절할 목적으로 각종의 반복구조단위를 함유할 수 있다.

[0183] 이러한 반복구조단위의 예로는 하기 모노머에 상응하는 반복구조단위가 열거되지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0184] 이렇게 함으로써, 성분(B)에 요구되는 특성, 특히 (1) 도포용제에 대한 용해성, (2) 제막성(유리전이점), (3) 알칼리 현상성, (4) 막손실(친수성/소수성 및 알칼리 가용성 기의 선택), (5) 미노광부의 기판에 대한 밀착성, 및 (6) 드라이 에칭 내성

[0185] 따라서, 성분(B)에 요구되는 특성, 특히 (1) 도포용제에 대한 용해성, (2) 제막성(유리전이점), (3) 알칼리 현상성, (4) 막손실(친수성/소수성 및 알칼리 가용성 기의 선택), (5) 미노광부의 기판에 대한 밀착성, 및 (6) 드라이 에칭 내성

[0186] 이러한 모노머의 예로는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 알릴화합물, 비닐에테르 및 비닐에스테르에서 선택되는 부가중합성 불포화 결합을 1개 갖는 화합물이 열거된다.

[0187] 이들 외에도, 상기 각종의 반복구조단위에 상응하는 모노머와의 공중합이 가능한 것이면 부가 중합성 불포화 화합물을 공중합하여도 좋다.

[0188] 수지(A)에 있어서, 각각의 반복구조단위의 함유 물비는 레지스트의 감광성 막의 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기판에 대한 밀착성, 레지스트 프로파일, 및 레지스트의 일반적인 요구성능인 해상력, 내열성 및 감도 등의 감광성 막의 특성을 조절하기 위해 적당히 결정된다.

[0189] 본 발명의 포지티브 감광성 조성물이 ArF 노광용인 경우, 상기 수지는 ArF 광에 대한 투과성의 관점에서 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0190] 수지(A)로는, 모든 반복단위가 (메타)아크릴레이트계 반복단위로 이루어진 것이 바람직하다. 이 경우, 모든 반복단위가 메타크릴레이트계 반복단위인 수지, 모든 반복단위가 아크릴레이트계 반복단위인 수지, 및 모든 반복단위가 메타크릴레이트계 반복단위와 아크릴레이트계 반복단위로 이루어진 수지 중 어느 것을 사용해도 좋고;

아크릴레이트계 반복단위가 전체 반복단위의 50몰% 이하를 차지하는 것이 바람직하다. 일반식(I)으로 표시되는 산분해성 반복단위를 20~50몰%, 일반식(II)으로 표시되는 산 비분해성 반복단위를 1~25몰%, 락톤기 함유 반복단위를 20~50몰%, 히드록시기 또는 시아노기 함유 반복단위를 5~30몰%, 산기 함유 반복단위를 0~15몰%, 및 그외의 반복단위를 0~20몰% 함유하는 공중합 폴리머가 더욱 바람직하다.

[0191] 수지(A)로는, 모든 반복단위는 (메타)아크릴레이트계 반복단위로 이루어진 것이 바람직하다. 이 경우, 모든 반복단위가 메타크릴레이트계 반복단위인 수지, 모든 반복단위가 아크릴레이트계 반복단위인 수지, 및 모든 반복단위가 메타크릴레이트계 반복단위와 아크릴레이트계 반복단위로 이루어진 수지 중 어느 것을 사용해도 좋고; 아크릴레이트계 반복단위는 전체 반복단위의 50몰% 이하를 차지하는 것이 바람직하다. 일반식(I)으로 표시되는 산분해성 반복단위를 20~50몰%, 일반식(II)으로 표시되는 산 비분해성 반복단위를 1~25몰%, 락톤기 함유 반복단위를 20~50몰%, 히드록시기 또는 시아노기 함유 반복단위를 5~30몰%, 산기 함유 반복단위를 0~15몰%, 및 그외의 반복단위를 0~20몰% 함유하는 공중합 폴리머가 더욱 바람직하다.

[0192] 수지(A)는 통상의 방법(예컨대, 라디칼 중합)에 의해 합성될 수 있다. 일반적인 합성방법의 예로는 모노머종 및 개시제를 용제에 용해시키고, 그 용액을 가열함으로써, 중합을 행하는 배치 중합법, 및 모노머종과 개시제를 함유하는 용액을 가열된 용제에 1~10시간에 걸쳐 적하하는 적하 중합법이 열거된다. 적하 중합법이 바람직하다. 반응용제의 예로는 에테르류(예컨대, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디이소프로필 에테르), 케톤류(예컨대, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤), 에스테르 용제(예컨대, 에틸아세테이트), 아미드 용제(예컨대, 디메틸포름아미드, 디에틸아세트아미드), 및 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 및 시클로헥산 등의 본 발명의 조성물을 용해시킬 수 있는 후술하는 용제가 열거된다. 상기 중합은 본 발명의 포지티브 감광성 조성물에 사용되는 용제와 동일한 용제를 사용하여 행하는 것이 바람직하다. 따라서, 보존시 입자발생이 억제될 수 있다.

[0193] 수지(A)의 중량평균 분자량은 GPC법에 의한 폴리스티렌 환산치로 바람직하게는 1,000~200,000이고, 더욱 바람직하게는 3,000~20,000이고, 가장 바람직하게는 5,000~15,000이다. 중량평균 분자량이 1,000~200,000으로 조절함으로써, 내열성 또는 드라이에칭 내성의 열화를 억제할 수 있고; 또한 점도의 증가에 의해 야기되는 현상성의 열화 또는 제막성의 열화를 방지할 수 있다.

[0194] 분산도(중량평균 분자량/수평균 분자량)은 통상 1~5, 바람직하게는 1~3, 더욱 바람직하게는 1~2의 범위이다. 분자량 분포가 작을 수록, 현상도, 및 레지스트 형상이 우수하다. 또한, 레지스트 패턴의 측벽이 매끄럽고, 조도 특성도 우수하다.

[0195] 본 발명의 포지티브 감광성 조성물에 있어서, 수지(A)의 양은 조성물의 전체 고형분에 대해서 바람직하게는 60~99중량%, 더욱 바람직하게는 80~98중량%이다.

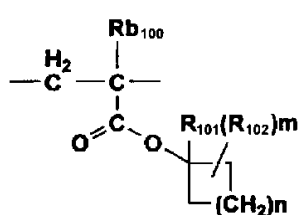
[0196] 또한, 본 발명에 있어서, 수지(A)는 단독으로 또는 복수종을 조합하여 사용해도 좋다.

[0197] [2] 수지(A1) 및 (A2):

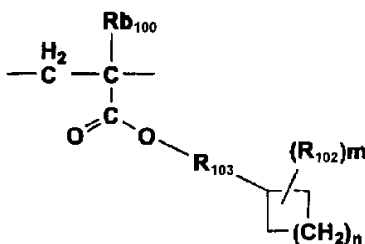
[0198] 패턴붕괴 및 현상결함의 점에서, 수지(A)는 일반식(I)으로 표시되는 반복단위 및 일반식(II)으로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나가 다환식 탄화수소 구조를 갖지 않는 수지(A1)인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 일반식(I)의 ALG와 일반식(II)의 ACG가 모두 다환식 탄화수소 구조를 갖지 않는 수지이다.

[0199] 더욱이, 현상력, 고립 DOF 및 PEB 온도 의존성의 점에서, 수지(A)는 바람직하게는 일반식(I)으로 표시되는 반복단위가 하기 일반식(1)으로 표시되는 반복단위 및 하기 일반식(2)으로 표시되는 반복단위에서 선택되는 1종 이상의 반복단위이고; 일반식(II)으로 표시되는 반복단위가 하기 일반식(3)으로 표시되는 반복단위인 수지(A2)이다.

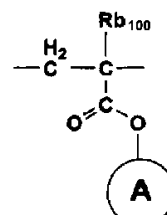
[0200] 또한, 수지(A2)에 있어서, 일반식(1)으로 표시되는 반복단위 및 일반식(2)으로 표시되는 반복단위에서 선택되는 1종 이상의 반복단위, 및 하기 일반식(3)으로 표시되는 반복단위 중 하나 이상은 다환식 탄화수소 구조를 갖지 않는 것이 바람직하고; 둘다 다환식 탄화수소 구조를 갖지 않는 것이 더욱 바람직하다.



일반식(1)



일반식(2)



일반식(3)

[0201]

[0202]

[0203]

[0204]

[0205]

[0206]

[0207]

[0208]

[0209]

[0210]

[0211]

[0212]

[0213]

[0214]

일반식(1)~(3)에 있어서,

R<sub>100</sub>은 수소원자 또는 알킬기를 나타내고,

R<sub>101</sub>은 알킬기를 나타내고,

R<sub>102</sub>는 알킬기를 나타내고, 단 복수개의 R<sub>102</sub>가 존재하는 경우 복수개의 R<sub>102</sub>는 같거나 달라도 좋고, 또는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋고,

R<sub>103</sub>은 일반식의 환상 구조에 결합되어 있는 제3 탄소원자를 함유하는 연결기를 나타내고,

A는 탄소원자와 수소원자로 이루어진 환상 구조를 갖는 비이탈기를 나타내고,

n은 0~5의 정수를 나타내고,

m은 0~(n+2)의 정수를 나타낸다.

일반식(1)~(3)에 있어서, R<sub>100</sub>으로 표시되는 알킬기는 바람직하게는 탄소수 1~5개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기이다. 그 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 및 t-펜틸기가 열거된다. R<sub>100</sub>으로 표시되는 알킬기는 불소원자, -O-Rb<sub>2</sub>기 등으로 치환되어도 좋다. 일반식에 있어서, Rb<sub>2</sub>는 수소원자, 알킬기, 아실기 또는 락톤기를 나타낸다. R<sub>100</sub>은 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 -CH<sub>2</sub>-O-Rb<sub>2</sub>기이다.

일반식(1)~(3)에 있어서, R<sub>100</sub>으로 표시되는 알킬기는 바람직하게는 탄소수 1~5개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기이다. 그 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 및 t-펜틸기가 열거된다. R<sub>100</sub>으로 표시되는 알킬기는 불소원자, -O-Rb<sub>2</sub>기 등으로 치환되어도 좋다. 일반식에 있어서, Rb<sub>2</sub>는 수소원자, 알킬기, 아실기 또는 락톤기를 나타낸다. R<sub>100</sub>은 바람직하게는 수소원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 -CH<sub>2</sub>-O-Rb<sub>2</sub>기이다.

R<sub>102</sub>로 표시되는 알킬기는 탄소수 1~12개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기이다. 그 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 직쇄상 또는 분기상 부틸기, 직쇄상 또는 분기상 펜틸기, 직쇄상 또는 분기상 헥실기, 직쇄상 또는 분기상 헵틸기, 직쇄상 또는 분기상 옥틸기, 직쇄상 또는 분기상 노닐기, 직쇄상 또는 분기상 데실기, 직쇄상 또는 분기상 운데실기, 및 직쇄상 또는 분기상 도데실기가 열거된다. R<sub>102</sub>로 표시되는 알킬기는 불소원자 등으로 치환되어 있어도 좋다.

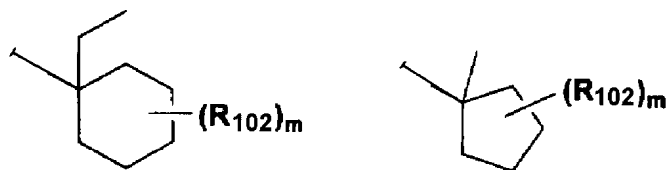
R<sub>103</sub>으로 표시되는 연결기의 예로는 -La-C\*(Ra)(Rb)-기가 열거된다. 식중, La는 단일결합 또는 알킬렌기를 나타내고; C\*는 제3 탄소원자를 나타내고; Ra 및 Rb는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. R<sub>103</sub>으로 표시되는 연결기에 있어서는, La는 단일결합을 나타내고, Ra 및 Rb는 각각 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고; 또한 La는 단일결합을 나타내고, Ra 및 Rb는 각각 메틸기를 나타내는 것이 더욱 바람직하다.

R<sub>103</sub>으로 표시되는 연결기의 예로는 -La-C\*(Ra)(Rb)-기가 열거된다. 식중, La는 단일결합 또는 알킬렌기를 나타내고; C\*는 제3 탄소원자를 나타내고; Ra 및 Rb는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. R<sub>103</sub>으로 표시되는 연결기에 있어서는, La는 단일결합을 나타내고, Ra 및 Rb는 각각 알킬기를 나타내는 것이



바람직하고; 또한 La는 단일결합을 나타내고, Ra 및 Rb는 각각 메틸기를 나타내는 것이 더욱 바람직하다.

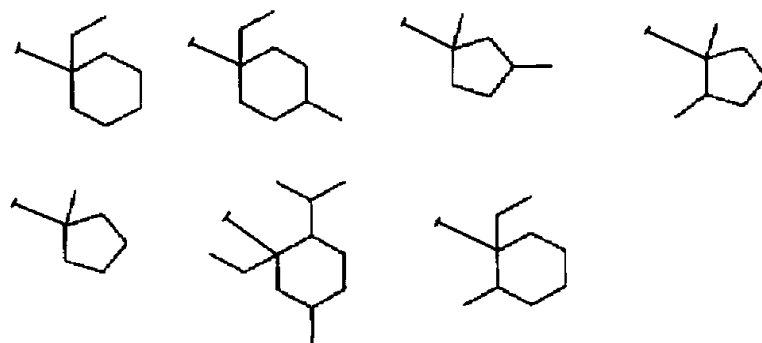
[0215] 일반식(1)에 있어서의 환상 구조로는 하기 구조가 바람직하다.



[0216]

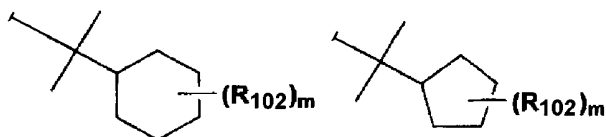
[0217] 상기 구조에 있어서, R<sub>102</sub>로는 메틸기, 에틸기 또는 프로필기인 것이 바람직하고; m은 0~2의 정수를 나타낸다.

[0218] 일반식(1)에 있어서의 환상 구조의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0219]

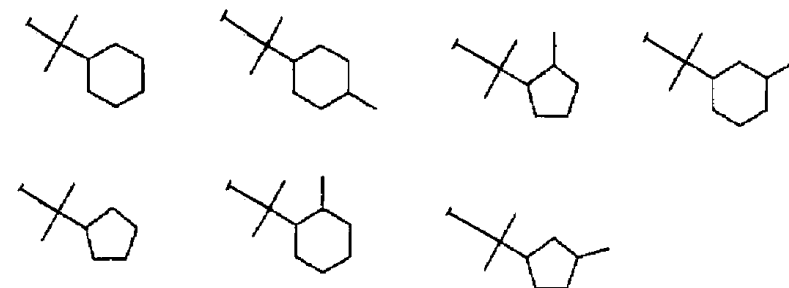
[0220] 일반식(2)에 있어서의 -R<sub>103</sub>- 환상 구조로는, 하기 구조가 바람직하다.



[0221]

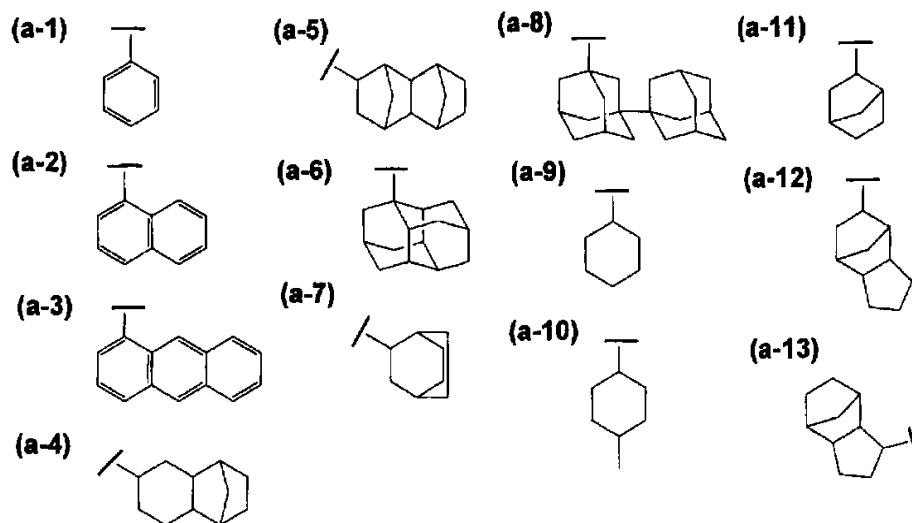
[0222] 상기 구조에 있어서, R<sub>102</sub>로는 메틸기, 에틸기 또는 프로필기인 것이 바람직하고; m은 0~2의 정수를 나타낸다.

[0223] 일반식(2)에 있어서의 -R<sub>103</sub>- 환상 구조의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0224]

[0225] 일반식(3)에 있어서 A로 표시되는 비이탈기의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

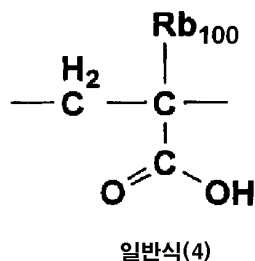


일반식(1)으로 표시되는 반복단위 및 일반식(2)으로 표시되는 반복단위는 각각 산분해성 기를 함유하고, 산의 작용에 의해 분해되어 카르복실기를 발생함으로써, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증가한다.

일반식(3)으로 표시되는 반복단위는 산의 작용에 의해 분해되지 않는다.

수지(A2)는 일반식(1) 및 (II)으로 표시되는 반복단위, 및 그 것에 포함될 수 있는 다른 반복단위를 포함할 수 있다. 또한, 수지(A2)는 후술한 바와 같은 반복단위를 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

수지(A2)는 하기 일반식(4)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 것이 바람직하다.



일반식(4)에 있어서,

R<sub>100</sub>은 수소원자 또는 알킬기를 나타낸다.

일반식(4)에 있어서, R<sub>100</sub>은 일반식(1)에서의 R<sub>100</sub>과 동일한 의미를 갖는다.

수지(A2)는 그 수지의 주쇄 또는 측쇄, 또는 주쇄와 측쇄 모두에 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용성 기를 생성하는 기(이하, "산분해성 기"라고 하는 경우도 있음)를 갖는다.

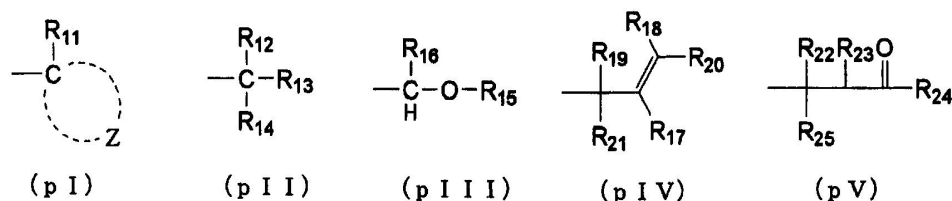
알칼리 가용성 기의 예로는 페놀성 히드록시기, 카르복실산기, 불소화 알콜기, 술폰산기, 술폰아미드기, 술폰닐이미드기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)메틸렌기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬카르보닐)메틸렌기, 비스(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬술폰닐)메틸렌기, 비스(알킬술폰닐)이미드기, 트리스(알킬카르보닐)메틸렌기 및 트리스(알킬술폰닐)메틸렌기가 열거된다.

알칼리 가용성 기의 바람직한 예로는 카르복실산기, 불소화 알콜기(바람직하게는 헥사플루오로이소프로판올) 및 술폰산기가 열거된다.

산분해성 기는 바람직하게는 이러한 알칼리 가용성 기의 수소원자가 산에 의해 이탈하는 기로 치환하여 얻을 수 있는 기이다.

[0239] 산분해성 기의 바람직한 예로는 쿠밀 에스테르기, 에놀 에스테르기, 아세탈 에스테르기 및 3급 알킬 에스테르기가 열거되고, 3급 알킬 에스테르기가 더욱 바람직하다.

[0240] 상기 수지(A2)는 하기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 지환식 탄화수소를 함유하는 부분구조를 갖는 반복단위 및 하기 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위의 군에서 선택되는 1종 이상을 더 함유하는 것이 바람직하다.



[0241]

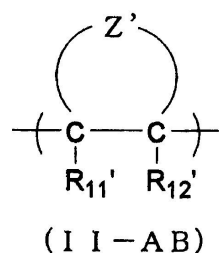
[0242] 일반식(pI)~(pV)에 있어서,

[0243] R<sub>11</sub>은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 또는 sec-부틸기를 나타내고; Z는 탄소 원자와 함께 다환식 시클로알킬기를 형성하는데에 필요한 원자단을 나타낸다.

[0244] R<sub>12</sub>~R<sub>16</sub>은 각각 독립적으로 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 다환식 시클로알킬기를 나타내고, 단 R<sub>12</sub>~R<sub>14</sub> 중 1개 이상, 또는 R<sub>15</sub> 및 R<sub>16</sub> 중 어느 하나는 다환식 시클로알킬기를 나타낸다.

[0245] R<sub>17</sub>~R<sub>21</sub>은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 다환식 시클로알킬기를 나타내고, 단 R<sub>17</sub>~R<sub>21</sub> 중 1개 이상은 다환식 시클로알킬기를 나타내고, R<sub>19</sub> 및 R<sub>21</sub> 중 어느 하나는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 다환식 시클로알킬기를 나타낸다.

[0246] R<sub>22</sub>~R<sub>25</sub>은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 다환식 시클로알킬기를 나타내고, 단 R<sub>22</sub>~R<sub>25</sub> 중 1개 이상은 다환식 시클로알킬기를 나타내고, R<sub>23</sub>과 R<sub>24</sub>는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.



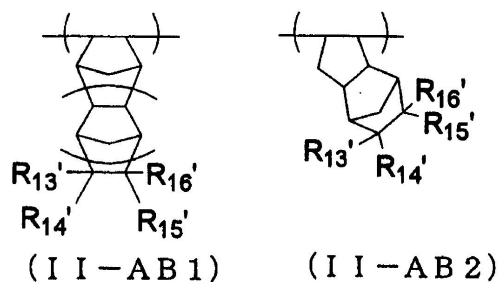
[0247]

[0248] 일반식(II-AB)에 있어서,

[0249] R<sub>11</sub>' 및 R<sub>12</sub>'은 각각 독립적으로 수소원자, 시아노기, 할로젠원자 또는 알킬기를 나타내고,

[0250] Z'는 결합된 2개의 탄소원자(C-C)와 함께 지환식 구조를 형성하는 원자단을 나타낸다.

[0251] 또한, 하기 일반식(II-AB)은 하기 일반식(II-AB1) 또는 (II-AB2)인 것이 더욱 바람직하다.



[0252]

[0253] 일반식(II-AB1) 및 (II-AB2)에 있어서,

[0254]  $R_{13}' \sim R_{16}'$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 시아노기,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}_5$ , 산의 작용에 의해 분해되는 기,  $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ , 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타내고, 단  $R_{13}' \sim R_{16}'$  중 적어도 2개는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.

[0255]  $R_{13}' \sim R_{16}'$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 시아노기,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}_5$ , 산의 작용하에 분해되는 기,  $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$ , 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타내고, 단  $R_{13}' \sim R_{16}'$  중 적어도 2개는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.

[0256] X는 산소원자, 황원자,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{NHSO}_2-$  또는  $-\text{NHSO}_2\text{NH}-$ 를 나타낸다.

[0257] A'는 단일결합 또는 2가 연결기를 나타낸다.

[0258]  $R_{17}'$ 는  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}_5$ ,  $-\text{CN}$ , 히드록시기, 알콕시기,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$  또는 락톤구조를 갖는 기를 나타낸다.

[0259]  $R_6$ 은 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0260] n은 0 또는 1을 나타낸다.

[0261] 일반식(pI)~(pV)에 있어서,  $R_{12} \sim R_{25}$ 로 표시되는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 및 sec-부틸기가 열거된다.

[0262]  $R_{11} \sim R_{25}$ 로 표시되는 다환식 시클로알킬기 또는 Z와 탄소원자가 형성하는 다환식 시클로알킬기의 구체예로는 탄소수 7개 이상의 이환, 삼환 또는 사환식 구조를 갖는 기가 열거된다. 그 탄소수는 7~30개가 바람직하고, 특히 바람직하게는 7~25개이다. 이러한 다환식 시클로알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0263] 다환식 시클로알킬기의 바람직한 예로는 아다만틸기, 노르아다만틸기, 테칼린잔기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 노르보르닐기 및 세드롤기가 열거된다. 이들 중에서, 아다만틸기, 노르보르닐기, 테트라시클로도데카닐기 및 트리시클로데카닐기가 더욱 바람직하다.

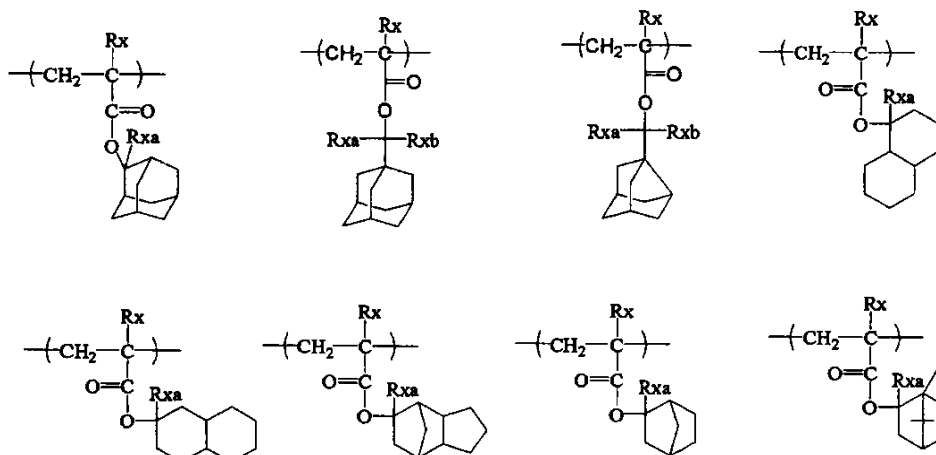
[0264] 이러한 알킬기 또는 다환식 시클로알킬기는 치환기를 더 가져도 좋다. 이러한 치환기의 예로는 알킬기(탄소수 1~4개의 알킬기), 할로겐원자, 히드록시기, 알콕시기(탄소수 1~4개의 알콕시기), 카르복실기 및 알콕시카르보닐기(탄소수 2~6개의 알콕시카르보닐기)가 열거된다. 상기 알킬기, 알콕시기 또는 알콕시카르보닐기 등이 더 가져도 좋은 치환기의 예로는 히드록시기, 할로겐원자 및 알콕시기가 열거된다.

[0265] 상기 수지에 있어서 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 구조의 각각은 알칼리 가용성 기를 보호하는데 사용될 수 있으므로, 산분해성 기를 구성한다.

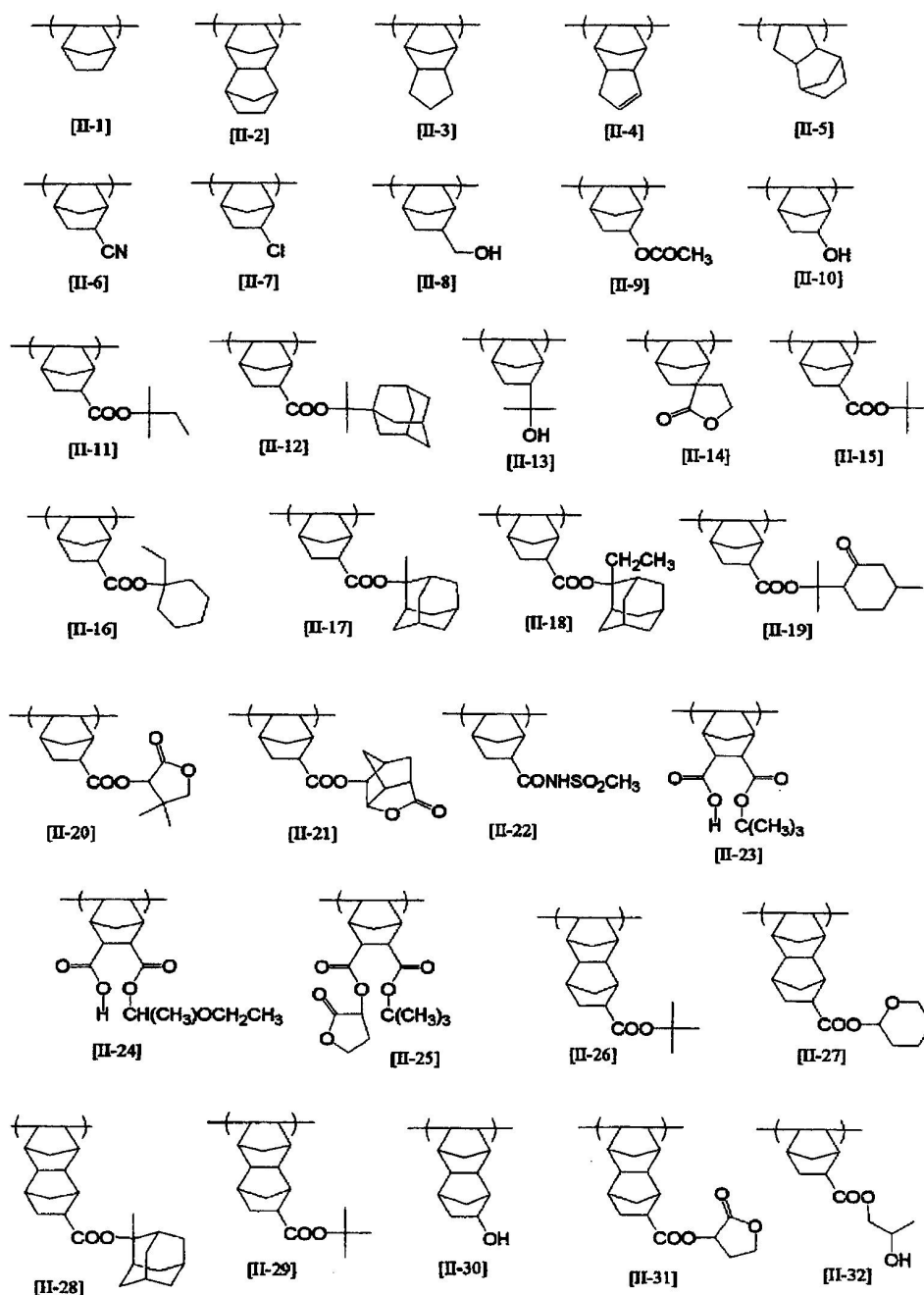
[0266] 상기 수지에 있어서 일반식(pI)~(pV)으로 표시되는 구조의 각각은 알칼리 가용성 기를 보호하는데 사용될 수 있으므로, 산분해성 기를 구성한다.

[0267] 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 각각의 구조에 의해 보호된 알칼리 가용성 기를 갖는 반복단위로는, 하기 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위가 바람직하다.

- [0268] 일반식(pA)에 있어서,
- [0269] R은 수소원자, 할로겐원자 또는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 나타내고, 복수개의 R은 같거나 또는 달라도 좋다.
- [0270] A는 단일결합, 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아마이드기, 술폰아마이드기, 우레탄기 및 우레아기에서 선택되는 단독기, 또는 2개 이상의 기의 조합을 나타내고, 바람직하게는 단일결합이다.
- [0271] A는 단일결합, 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아마이드기, 술폰아마이드기, 우레탄기 및 우레아기에서 선택되는 단독기, 또는 2개 이상의 기의 조합을 나타내고, 바람직하게는 단일결합이다.
- [0272] 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위로는 2-알킬-2-아다만틸 (메타)아크릴레이트 또는 디알킬(1-아다만틸)메틸 (메타)아크릴레이트에 의한 반복단위가 가장 바람직하다.
- [0273] 이하에, 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 나타낸다.



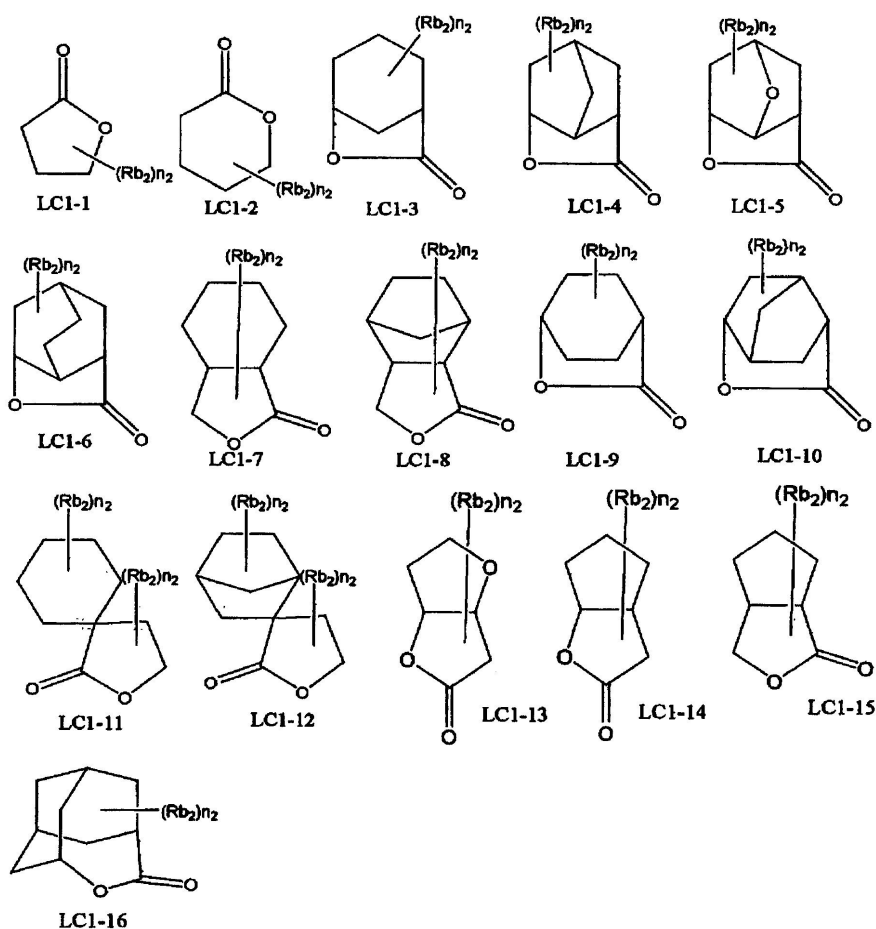
- [0274]
- [0275] 상기 식중, Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> 또는 CH<sub>2</sub>OH를 나타내고; Rxa 및 Rxb는 각각 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다.
- [0276] 상기 일반식(II-AB)에 있어서, R<sub>11</sub>' 및 R<sub>12</sub>'로 표시되는 할로겐원자의 예로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자가 열거된다.
- [0277] 상기 일반식(II-AB)에 있어서, R<sub>11</sub>' 및 R<sub>12</sub>'로 표시되는 할로겐 원자의 예로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자가 열거된다.
- [0278] 상기 Z'으로 표시되는 치환식 구조를 형성하는 원자단은 필요에 따라 치환되는 치환식 탄화수소의 반복단위를 형성하는 원자단이고, 바람직하게는 가교식 치환식 탄화수소의 반복단위를 형성할 수 있는 가교식 치환식 구조를 형성하는 원자단이다.
- [0279] 형성되는 치환식 탄화수소의 골격의 예로는 일반식(pI)~(pV)에 있어서의 R<sub>12</sub>~R<sub>25</sub>으로 표시되는 다환식 시클로알킬기에서와 동일한 골격이 열거된다.
- [0280] 상기 치환식 탄화수소의 골격은 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이러한 치환기의 예로는 상기 일반식(II-AB1) 또는 (II-AB2)에 있어서의 R<sub>13</sub>'~R<sub>16</sub>'가 열거된다.
- [0281] 수지(A2)에 있어서, 산의 작용에 의해 분해되는 기는 상기 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 치환식 탄화수소를 함유하는 부분구조를 갖는 반복단위, 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위 및 후술하는 공중합 성분의 반복단위 중 1종의 반복단위를 함유할 수 있다.
- [0282] 상기 일반식(II-AB1) 또는 (II-AB2)에 있어서, R<sub>13</sub>'~R<sub>16</sub>'으로 표시되는 각종의 치환기는 상기 일반식(II-AB)에 있어서의 치환식 구조를 형성하는 원자단 또는 가교식 치환식 구조를 형성하는 원자단 Z'의 치환기일 수 있다.
- [0283] 일반식(II-AB1) 또는 (II-AB2)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0284]

[0285]

상기 수지(A2)는 락톤환 함유 기를 갖는 것이 바람직하다. 락톤환 함유 기로는 락톤환을 갖는 것이면 어느 기를 사용할 수 있지만, 5원~7원 락톤구조를 갖는 기가 바람직하다. 5원~7원 락톤구조는 다른 환과 축합하여 이환식 구조 또는 스피로 구조를 형성하는 것이 바람직하다. 하기 일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 락톤구조를 갖는 기가 더욱 바람직하다. 또한, 락톤구조를 갖는 기가 그 주쇄에 직접 결합되어 있어도 좋다. 락톤구조로는, (LC1-1), (LC1-4), (LC1-5), (LC1-6), (LC1-13) 및 (LC1-14)가 바람직하다. 락톤구조를 사용함으로써, 선가장자리 조도 및 현상결합이 양호하게 된다.



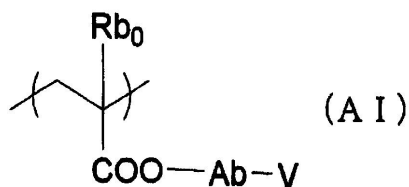
[0286]

[0287]

상기 락톤구조 부위는 치환기( $Rb_2$ )를 갖고 있어도 좋고, 또는 갖고 있지 않아도 좋다. 치환기( $Rb_2$ )의 바람직한 예로는 탄소수 1~8개의 알킬기, 탄소수 4~7개의 시클로알킬기, 탄소수 1~8개의 알콕시기, 탄소수 1~8개의 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 할로젠원자, 히드록시기, 시아노기 및 산분해성 기가 열거된다.  $n_2$ 는 0~4의 정수를 나타낸다.  $n_2$ 가 2 이상인 경우, 복수개 존재하는  $Rb_2$ 는 같거나 달라도 좋고; 또한 복수개 존재하는  $Rb_2$ 는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.

[0288]

일반식(LC1-1)~(LC1-13) 중 어느 하나로 표시되는 락톤구조를 갖는 기를 함유하는 반복단위의 예로는 일반식(II-AB1) 또는 (II-AB2)에 있어서의  $R_{13}'$ ~ $R_{16}'$  중 하나 이상이 일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 기(예컨대,  $-COOR_5$ 의  $R_5$ 는 일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 기임)를 갖는 반복단위, 및 하기 일반식(AI)으로 표시되는 반복단위가 열거된다.



[0289]

[0290]

일반식(AI)에 있어서,

[0291]

$Rb_0$ 는 수소원자, 할로젠원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다.  $Rb_0$ 으로 표시되는 알킬기가 가져도 좋은 치환기의 바람직한 예로는 히드록시기 및 할로젠원자가 열거된다.  $Rb_0$ 으로 표시되는 할로젠원자의 예로는 불소원

자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자가 열거된다. Rb<sub>0</sub>는 바람직하게는 수소원자 또는 메틸기이다.

[0292]

Ab는 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 단일결합, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르복실기, 또는 그 조합으로 이루어진 2가의 연결기를 나타낸다. 그 중에서, 단일결합 또는 -Ab<sub>1</sub>-CO<sub>2</sub>-으로 표시되는 2가의 연결기가 바람직하다. Ab<sub>1</sub>는 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기, 또는 단환 또는 다환의 시클로알킬렌기를 나타내고, 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, 시클로헥실기, 아다만틸기 또는 노르보르닐기이다.

[0293]

V는 일반식(LC1-1)~(LC1-16) 중 어느 하나로 표시되는 기를 나타낸다.

[0294]

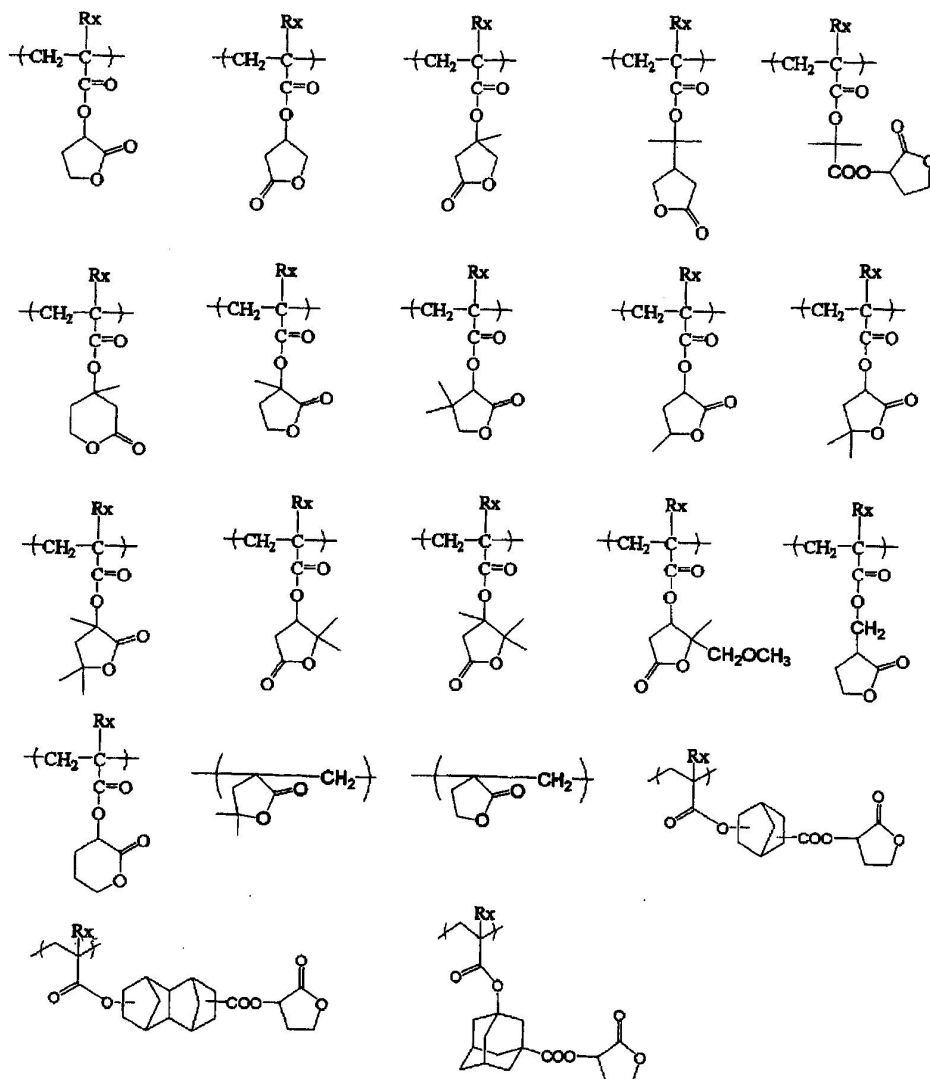
락톤구조를 갖는 반복단위에는 통상적으로 광학 이성질체가 존재하지만, 어느 광학 이성질체를 사용해도 좋다. 1종의 광학 이성질체를 단독으로 사용해도 좋고, 또는 복수의 광학 이성질체의 혼합물을 사용해도 좋다. 1종의 광학 이성질체를 주로 사용하는 경우, 그 광학순도(ee)는 바람직하게는 90 이상, 더욱 바람직하게는 95 이상이다.

[0295]

락톤구조를 갖는 기를 함유하는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0296]

식 중, R<sub>x</sub>는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH 또는 CF<sub>3</sub>을 나타낸다.

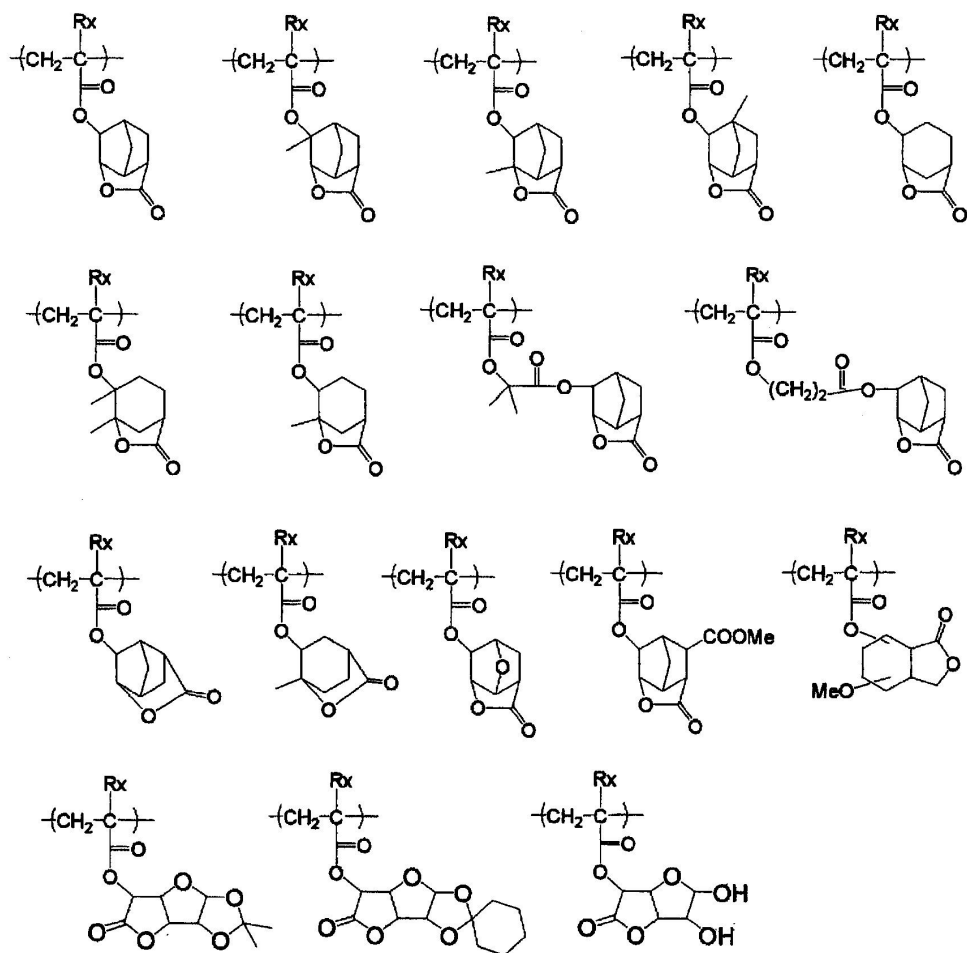


[0297]



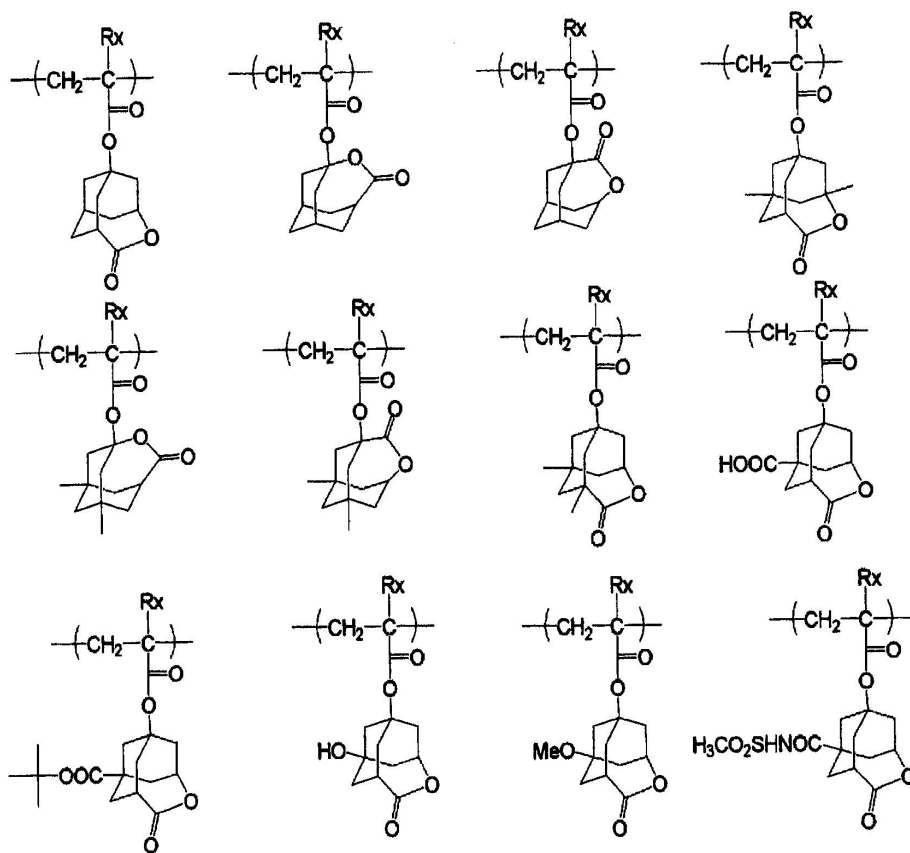
[0298]

식 중,  $R_x$ 는 H,  $CH_3$ ,  $CH_2OH$  또는  $CF_3$ 을 나타낸다.



[0299]

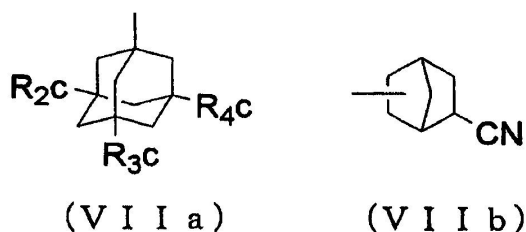
[0300] 식 중, R<sub>x</sub>는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH 또는 CF<sub>3</sub>을 나타낸다.



[0301]

[0302] 수지(A2)는 극성기로 치환된 지환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위를 갖는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 기관에 대한 밀착성 및 현상액에 대한 친화도가 개선된다. 극성기로는 히드록시기 또는 시아노기가 바람직하다.

[0303] 극성기로 치환된 지환식 탄화수소 구조의 바람직한 예로는 하기 일반식(VIIa) 및 (VIIb)으로 표시되는 구조가 열거된다.



[0304]

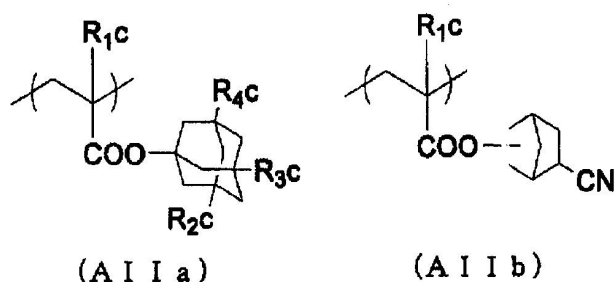
[0305] 일반식(VIIa)에 있어서,

[0306] R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, 히드록시기 또는 시아노기를 나타내고, 단 R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub> 중 하나 이상은 히드록시기 또는 시아노기를 나타낸다. R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub> 중 1종 또는 2종이 히드록시기이고, 나머지가 수소원자인 것이 바람직하고; R<sub>2c</sub>~R<sub>4c</sub> 중 2종이 히드록시기이고, 나머지가 수소원자인 것이 더욱 바람직하다.

[0307] 일반식(VIIa)으로 표시되는 기는 바람직하게는 디히드록시체 또는 모노히드록시체이고, 더욱 바람직하게는 디히드록시체이다.

[0308] 일반식(VIIa) 또는 (VIIb)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위의 예로는 상기 일반식(II-AB1) 또는 (II-AB2)에 있

어서의  $R_{13}' \sim R_{16}'$  중 하나 이상이 일반식(VIIa) 또는 (VIIb)으로 표시되는 기(예컨대,  $-\text{COOR}_5$ 의  $R_5$ 는 일반식(VIIa) 또는 (VIIb)으로 표시되는 기를 나타냄)를 갖는 반복단위, 및 하기 일반식(AIIa) 또는 (AIIb)으로 표시되는 반복단위가 열거된다.

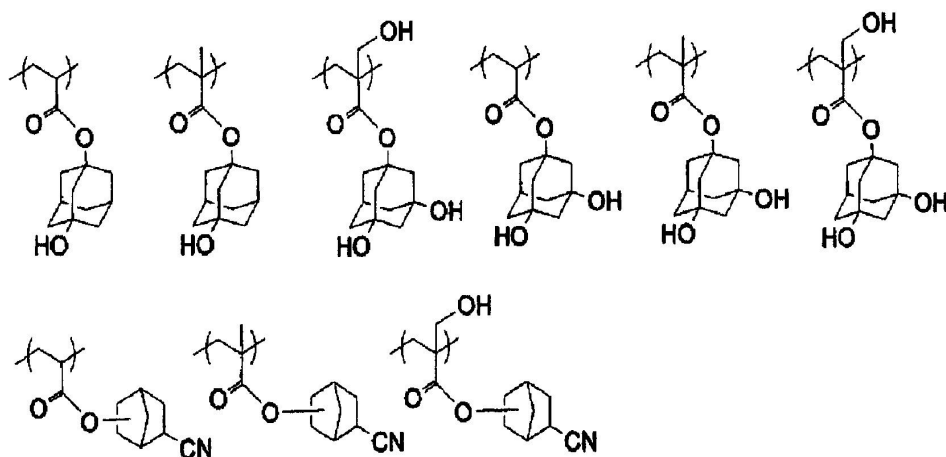


일반식(AIIa) 및 (AIIb)에 있어서,

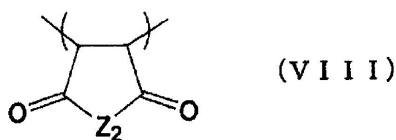
$R_{1c}$ 는 수소원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 히드록시메틸기를 나타내고,

$R_{2c} \sim R_{4c}$ 는 일반식(VIIa)에서의  $R_2c \sim R_4c$ 와 각각 동일한 의미를 갖는다.

일반식(AIIa) 또는 (AIIb)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

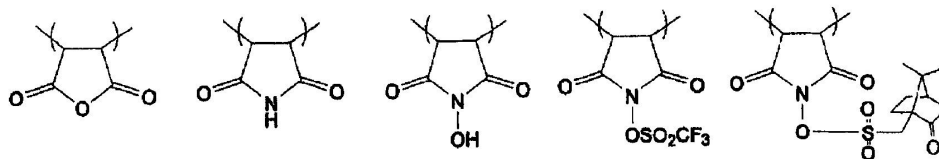


본 발명의 수지(A2)는 하기 일반식(VIII)으로 표시되는 반복단위를 함유해도 좋다.



일반식(VIII)에 있어서,  $Z_2$ 는  $-\text{O}-$  또는  $-\text{N}(\text{R}_{41})-$ 을 나타낸다.  $\text{R}_{41}$ 은 수소원자, 히드록시기, 알킬기 또는  $-\text{OSO}_2-$   $\text{R}_{42}$ 를 나타낸다.  $\text{R}_{42}$ 는 알킬기, 시클로알킬기 또는 캄포잔기를 나타낸다.  $\text{R}_{41}$  및  $\text{R}_{42}$ 으로 표시되는 알킬기는 할로젠원자(바람직하게는 불소원자) 등으로 치환되어 있어도 좋다.

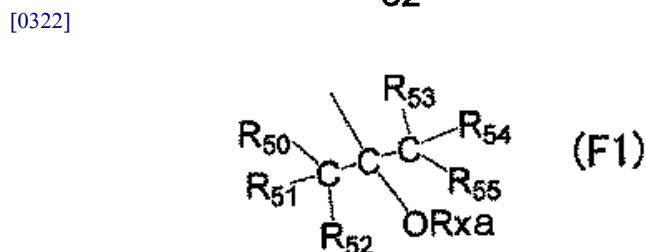
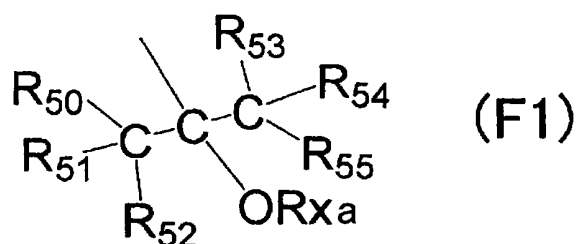
[0318] 일반식(VIII)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0319]

[0320] 수지(A2)는 바람직하게는 알칼리 가용성 기를 갖는 반복단위를 함유하고, 더욱 바람직하게는 카르복실기를 함유하는 반복단위를 함유한다. 상기 수지(A2)가 알칼리 가용성 기를 갖는 반복단위를 함유하는 경우, 콘택트홀 용도에서의 해상도가 증가한다. 카르복실기 함유 반복단위로, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의한 반복단위 등의 카르복실기가 수지의 주쇄에 직접 결합되어 있는 반복단위, 및 카르복실기가 수지의 주쇄에 연결기를 통해 결합되어 있는 반복단위가 모두 바람직하다. 상기 연결기는 단환 또는 다환식 탄화수소 구조를 가져도 좋다. 이들 중에서, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의한 반복단위가 가장 바람직하다.

[0321] 수지(A2)는 바람직하게는 알칼리 가용성 기 함유 반복단위, 더욱 바람직하게는 카르복실기 함유 반복단위를 함유한다. 상기 수지(A2)가 알칼리 가용성기 함유 반복단위를 함유함으로써, 콘택트홀 용도에서의 해상도가 증가한다. 카르복실기 함유 반복단위로, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의한 반복단위 등의 카르복실기가 수지 주쇄에 직접 결합되어 있는 반복단위, 및 카르복실기가 수지 주쇄에 연결기를 통해 결합되어 있는 반복단위 모두가 바람직하다. 상기 연결기는 단환 또는 다환식 탄화수소 구조를 가져도 좋다. 이들 중에서, 아크릴산 또는 메타크릴산이 가장 바람직하다.



[0322]

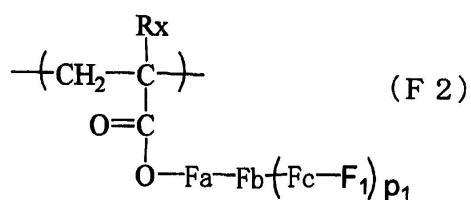
[0323] R<sub>50</sub>~R<sub>55</sub>는 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자 또는 알킬기를 나타내고, 단 R<sub>50</sub>~R<sub>55</sub> 중 하나 이상은 불소원자, 또는 하나 이상의 수소원자가 불소원자로 치환되어 있는 알킬기를 나타낸다.

[0324] R<sub>x</sub>a는 수소원자 또는 유기기(바람직하게는 산분해성 보호기, 알킬기, 시클로알킬기, 아실기 또는 알콕사카르보닐기)를 나타낸다.

[0325] R<sub>x</sub>a는 수소원자 또는 유기기(바람직하게는 산분해성 보호기, 알킬기, 시클로알킬기, 아실기 또는 알콕사카르보닐기)를 나타낸다.

[0326] R<sub>x</sub>a로 표시되는 유기기의 바람직한 예로는 산분해성 보호기, 필요에 따라 치환되는 알킬기, 필요에 따라 치환되는 시클로알킬기, 필요에 따라 치환되는 아실기, 필요에 따라 치환되는 알킬카르보닐기, 필요에 따라 치환되는 알콕사카르보닐기, 필요에 따라 치환되는 알콕시카르보닐메틸기, 필요에 따라 치환되는 알콕시메틸기, 및 필요에 따라 치환되는 1-알콕시에틸기가 열거된다.

[0328] 일반식(F1)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위로 하기 일반식(F2)으로 표시되는 반복단위가 바람직하다.



[0329]

[0330] 상기 일반식(F2)에 있어서,

[0331] Rx는 수소원자, 할로겐원자 또는 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다. Rx로 표시되는 알킬기가 가져도 좋은 치환기의 바람직한 예로는 히드록시기 및 할로겐원자가 열거된다.

[0332] Fa는 단일결합, 또는 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기를 나타내고, 단일결합이 바람직하다.

[0333] Fb는 단환 또는 다환식 탄화수소기를 나타낸다.

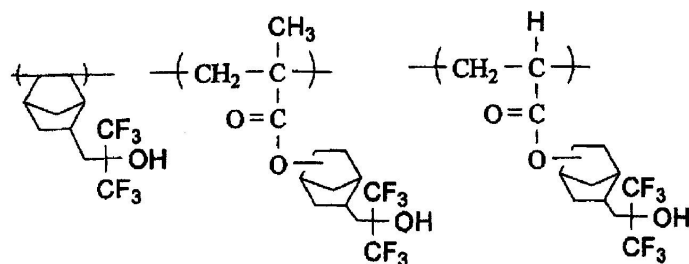
[0334] Fc는 단일결합, 또는 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기(바람직하게는 단일결합 또는 메틸렌기)를 나타낸다.

[0335] F<sub>1</sub>은 일반식(F1)으로 표시되는 기를 나타낸다.

[0336] p<sub>1</sub>은 1~3을 나타낸다.

[0337] Fb으로 표시되는 환상 탄화수소기로는 시클로펜틸기, 시클로헥실기 또는 노르보르닐기가 바람직하다.

[0338] 일반식(F1)의 구조를 갖는 반복단위의 구체예를 이하에 나타낸다.



[0339]

[0340] 수지(A2)는 상기 반복단위 이외에, 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기관에 대한 밀착성, 레지스트 프로파일, 및 레지스트에 대한 일반적인 요구특성인 해상력, 내열성 및 감도 등을 조절할 목적으로 각종의 반복구조단위를 함유할 수 있다.

[0341] 이러한 반복구조단위의 예로는 하기 모노머에 상응하는 반복구조단위가 열거되지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0342] 이것에 의해서, 수지(A2)에 요구되는 특성, 특히 (1) 도포용제에 대한 용해성, (2) 제막성(유리전이점), (3) 알칼리 현상성, (4) 막손실(친수성, 소수성 또는 알칼리 가용성 기의 선택), (5) 미노광부의 기관에 대한 밀착성, 및 (6) 드라이 에칭 내성 등을 미세하게 조정할 수 있게 된다.

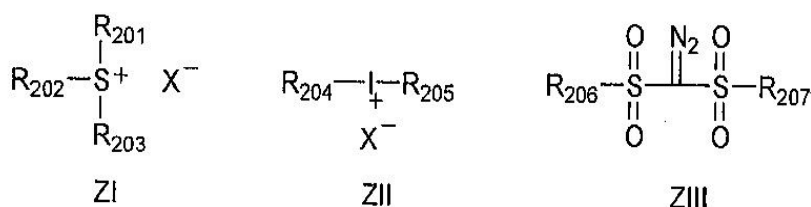
[0343] 따라서, 수지에 요구되는 특성, 특히 (1) 도포용제에 대한 용해성, (2) 제막성(유리전이점), (3) 알칼리 현상성, (4) 막손실(친수성/소수성 및 알칼리 가용성 기의 선택), (5) 미노광부의 기관에 대한 밀착성, 및 (6) 드라이 에칭 내성 등을 미세하게 조정할 수 있다.

[0344] 그 외에도, 상기 각종의 반복구조단위에 상응하는 모노머와의 공중합이 가능한 것이면 부가 중합성 불포화 화합물을 공중합하여도 좋다.

[0345] 수지(A2)에 있어서, 각각의 반복구조단위의 함유 물비는 레지스트의 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기관에 대한 밀착성, 레지스트 프로파일, 및 레지스트의 일반적인 요구특성인 해상력, 내열성 및 감도를 조절하기 위해 적당히 결정된다.

- [0346] 본 발명의 수지(A2)의 바람직한 실시형태는 다음과 같다;
- [0347] (1) 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 지환식 탄화수소를 함유하는 부분구조를 갖는 반복단위를 함유하는 수지(측쇄형), 바람직하게는 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 구조를 갖는 (메타)아크릴레이트 반복단위를 함유하는 수지.
- [0348] (2) 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 수지(주쇄형). 그러나, (2)에 있어서 다음의 것이 더 열거된다:
- [0349] (3) 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위, 무수 말레인 유도체 및 (메타)아크릴레이트에 의한 반복단위를 함유하는 수지(혼성형).
- [0350] 수지(A2)에 있어서, 일반식(1)으로 표시되는 반복단위 및 일반식(2)으로 표시되는 반복단위로 이루어진 군에서 선택되는 반복단위의 함유량은 전체 반복구조단위에 대해서 바람직하게는 5~90몰%, 보다 바람직하게는 5~70몰%, 더욱 바람직하게는 10~60몰%이다.
- [0351] 수지(A2)에 있어서, 일반식(3)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위에 대해서 바람직하게는 1~50몰%, 보다 바람직하게는 2~40몰%, 더욱 바람직하게는 5~30몰%이다.
- [0352] 수지(A2)에 있어서, 일반식(4)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위에 대해서 바람직하게는 1~20몰%, 보다 바람직하게는 2~15몰%, 더욱 바람직하게는 3~15몰%이다.
- [0353] 수지(A2)에 있어서, 산분해성 기를 갖는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위에 대해서 바람직하게는 10~60몰%, 보다 바람직하게는 20~50몰%, 더욱 바람직하게는 25~40몰%이다.
- [0354] 수지(A2)에 있어서, 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 지환식 탄화수소를 함유하는 부분구조를 갖는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위에 대해서 바람직하게는 25~70몰%, 보다 바람직하게는 35~65몰%, 더욱 바람직하게는 40~60몰%이다.
- [0355] 수지(A2)에 있어서, 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위에 대해서 바람직하게는 10~60몰%, 보다 바람직하게는 15~55몰%, 더욱 바람직하게는 20~50몰%이다.
- [0356] 수지(A2)에 있어서, 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 전체 반복단위에 대해서 바람직하게는 10~60몰%, 보다 바람직하게는 15~55몰%, 더욱 바람직하게는 20~50몰%이다.
- [0357] 본 발명의 조성물을 ArF 노광에 사용하는 경우, 상기 수지는 ArF 광에 대한 투과성의 관점에서 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0358] 수지(A2)로는, 모든 반복단위가 (메타)아크릴레이트계 반복단위로 이루어진 것이 바람직하다. 이 경우, 모든 반복단위가 메타크릴레이트계 반복단위인 수지, 모든 반복단위가 아크릴레이트계 반복단위인 수지, 및 모든 반복단위가 메타크릴레이트계 반복단위와 아크릴레이트계 반복단위의 혼합물로 이루어진 수지 중 어느 것을 사용해도 좋고; 또한 아크릴레이트계 반복단위가 전체 반복단위의 50몰% 이하를 차지하는 것이 바람직하다. 일반식(1)으로 표시되는 반복단위와 일반식(2)으로 표시되는 반복단위로 이루어진 군에서 선택되는 반복단위를 10~60몰%, 일반식(3)으로 표시되는 반복단위를 5~30몰%, 일반식(4)으로 표시되는 반복단위를 3~15몰%, 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 지환식 탄화수소를 함유하는 부분구조를 갖는 반복단위를 25~50%, 상기 락톤 구조를 갖는 반복단위를 25~50%, 및 극성기로 치환된 상기 지환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위를 5~30%의 함유량으로 함유하는 공중합 폴리머; 및 일반식(F1)으로 표시되는 구조를 갖는 반복단위를 5~20% 더 함유하는 공중합 폴리머가 더욱 바람직하다.
- [0359] 수지(A2)는 통상의 방법(예컨대, 라디칼 중합)에 의해 합성될 수 있다. 일반적인 합성방법의 예로는 모노머종 및 개시제를 용제에 용해시키고, 그 용액을 가열함으로써 중합을 행하는 배치 중합법; 및 모노머종과 개시제의 용액을 가열된 용제에 1~10시간에 걸쳐 적하하는 적하 중합법이 열거되고, 적하 중합법이 바람직하다. 반응용제의 예로는 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 및 디이소프로필 에테르 등의 에테르류; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 에틸아세테이트 등의 에스테르 용제; 디메틸포름아미드, 디에틸아세트아미드 등의 아미드 용제; 및 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 및 시클로헥산 등의 본 발명의 조성물을 용해시킬 수 있는 후술하는 용제가 열거된다. 상기 중합은 본 발명의 조성물에 사용되는 용제와 동일한 용제를 사용하여 행하는 것이 더욱 바람직하다. 이렇게 함으로써, 보존시 입자발생이 억제될 수 있다.

- [0360] 상기 중합반응은 질소 및 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 중합 개시제로는 시판의 라디칼 개시제(예컨대, 아조계 개시제, 퍼옥사이드)를 사용하여 중합이 개시된다. 상기 라디칼 개시제로는 아조계 개시제가 바람직하고; 에스테르기, 시아노기 또는 카르복실기를 갖는 아조계 개시제가 바람직하다. 상기 개시제의 바람직한 예로는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴 및 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)가 열거된다. 상기 개시제는 필요에 따라 추가적으로 또는 분할하여 첨가되고; 반응 종료 후, 반응 혼합물을 용제에 넣고, 분말 또는 고체 회수 등의 방법으로 소망하는 폴리머를 회수한다. 반응농도는 5~50중량%, 바람직하게는 10~30중량%이다. 반응온도는 통상 10~150℃이고, 바람직하게는 30~120℃, 더욱 바람직하게는 50~100℃이다.
- [0361] 수지(A2)의 중량평균 분자량은 GPC법에 의한 폴리스티렌 환산치로 바람직하게는 3,000~30,000이고, 더욱 바람직하게는 4,500~15,000이고, 특히 바람직하게는 4,000~10,000이다. 이러한 분자량 범위가 감도의 향상 및 스캐의 억제에 있어서 바람직하다. 또한, 중량평균 분자량은 내열성 및 트라이에칭 내성의 점에서 3,000 이상이 바람직하다.
- [0362] 수지(A2)의 분산도(Mw/Mn)는 1.3~4.0이 바람직하고, 1.5~3.0이 더욱 바람직하다.
- [0363] 수지(A2)의 배합량은 조성물 중의 전체 고형분에 대해서 40~99.99중량%가 바람직하고, 50~99.97중량%가 더욱 바람직하다.
- [0364] [3] (B)활성광선 또는 방사선 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물:
- [0365] 본 발명의 포지티브 조성물은 활성광선 또는 방사선 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물("산발생제"라고도 함)을 함유한다.
- [0366] 이러한 산발생제로는, 광양이온 중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 마이크로레지스트 등에 사용되는 활성광선 또는 방사선 조사시 산을 발생할 수 있는 공지의 화합물, 및 그 혼합물에서 적당히 선택하여 사용될 수 있다.
- [0367] 산발생제의 예로는 디아조늄염, 포스포늄염, 술포늄염, 요오도늄염, 이미도술포네이트, 옥심술포네이트, 디아조디술포, 디술포 및  $\alpha$ -니트로벤질술포네이트가 열거된다.
- [0368] 이러한 활성광선 또는 방사선 조사시 산을 발생할 수 있는 기 또는 화합물이 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 도입되어 있는 화합물로는, 예컨대, 미국특허 제3,849,137호, 독일특허 제3,914,407호, 일본 특허공개 소63-26653호, 일본 특허공개 소55-164824호, 일본 특허공개 소62-69263호, 일본 특허공개 소63-146038호, 일본 특허공개 소63-163452호, 일본 특허공개 소62-153853호 및 일본 특허공개 소63-146029호에 기재된 화합물을 사용할 수도 있다.
- [0369] 또한, 미국특허 제3,779,778호 및 유럽특허 제126,712호에 기재된 광에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물도 사용될 수 있다.
- [0370] 활성광선 또는 방사선 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물 중에서, 하기 일반식(ZI), (ZII) 및 (ZIII)으로 표시되는 화합물을 바람직한 화합물로서 열거할 수 있다.

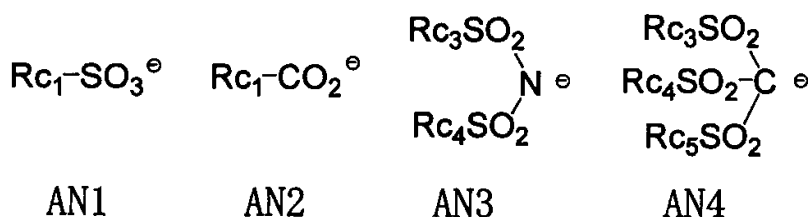


- [0371]
- [0372] 상기 일반식(ZI)에 있어서,
- [0373]  $\text{R}_{201}$ ,  $\text{R}_{202}$  및  $\text{R}_{203}$ 은 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.
- [0374]  $\text{X}^-$ 는 비친핵성 음이온을 나타내고, 바람직하게는 술포산 음이온, 카르복실산 음이온, 비스(알킬술포닐)아미드 음이온, 트리스(알킬술포닐)메티드 음이온,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  또는  $\text{SbF}_6^-$ 를 나타내고, 탄소원자를 갖는 유기 음이온이 바



람직하다.

[0375] 바람직한 유기 음이온의 예로는 하기 일반식(AN1)~(AN4)으로 표시되는 유기 음이온이 열거된다.



[0376]

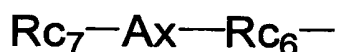
[0377] 상기 일반식(AN1)~(AN2)에 있어서,

[0378] Rc<sub>1</sub>은 유기기를 나타낸다.

[0379] Rc<sub>1</sub>로 표시되는 유기기의 예로는 탄소수 1~30개의 유기기가 열거된다. 그 바람직한 예로는 필요에 따라 치환되는 알킬기 또는 아릴기, 및 복수의 이들 기가 단일 결합, 또는 -O-, -CO<sub>2</sub>-, -S-, -SO<sub>3</sub>- 및 -SO<sub>2</sub>N(Rd<sub>1</sub>)- 등의 연결기를 통해 서로 연결된 기가 열거된다. Rd<sub>1</sub>은 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, 결합된 알킬기 또는 아릴기와 함께 환구조를 형성해도 좋다.

[0380] Rc<sub>1</sub>으로 표시되는 유기기로는 그 1위치가 불소원자 또는 플루오로알킬기로 치환되어 있는 알킬기, 및 불소원자 또는 플루오로알킬기로 치환되어 있는 페닐기가 더욱 바람직하다. 불소원자 또는 플루오로알킬기를 함유함으로써, 광조사시 발생된 산의 산도가 증가하여 감도가 향상된다. Rc<sub>1</sub>의 탄소수가 5개 이상인 경우, 탄소원자 중 적어도 하나는 모든 수소원자가 불소원자로 치환되어 있어 않고 수소원자만이 존재하는 것이 바람직하고; 수소원자수가 많은 것이 더욱 바람직하다. 탄소수가 5개 이상인 퍼플루오로알킬기가 존재하지 않는 경우, 자연생태에 대한 독성이 감소한다.

[0381] Rc<sub>1</sub>의 특히 바람직한 형태는 하기 일반식으로 표시되는 기이다.



[0382]

[0383] 상기 일반식 중,

[0384] Rc<sub>6</sub>는 바람직하게는 탄소수 4개 이하, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~3개의 퍼플루오로알킬렌기, 또는 불소원자 1~4개 및/또는 플루오로알킬기 1~3개로 치환된 페닐렌기를 나타낸다.

[0385] Ax는 연결기(바람직하게는 단일결합 -O-, -CO<sub>2</sub>-, -S-, -SO<sub>3</sub>- 또는 -SO<sub>2</sub>N(Rd<sub>1</sub>)-)을 나타낸다. Rd<sub>1</sub>은 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, Rc<sub>7</sub>과 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.

[0386] Rc<sub>7</sub>은 수소원자, 불소원자, 또는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 단환 또는 다환식 알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다. 알킬기, 환상 알킬기 및 아릴기는 각각 치환되어 있어도 좋다. 상기 치환기는 불소원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0387] Ax는 연결기(바람직하게는 단일결합 -O-, -CO<sub>2</sub>-, -S-, -SO<sub>3</sub>- 또는 -SO<sub>2</sub>N(Rd<sub>1</sub>)-)을 나타낸다. Rd<sub>1</sub>은 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, Rc<sub>7</sub>과 결합하여 환구조를 형성해도 좋다.

[0388] Rc<sub>3</sub>, Rc<sub>4</sub> 및 Rc<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.

[0389] Rc<sub>3</sub>, Rc<sub>4</sub> 및 Rc<sub>5</sub>으로 표시되는 유기기의 바람직한 예로는 Rc<sub>1</sub>로 표시되는 유기기에서 바람직한 예로서 열거한 것들과 동일한 유기기가 열거된다.

[0390] Rc<sub>3</sub>와 Rc<sub>4</sub>는 결합하여 환을 형성해도 좋다. Rc<sub>3</sub>와 Rc<sub>4</sub>가 결합하여 형성하는 기의 예로는 알킬렌기 및 아릴렌기가



열거된다. 이들 중에서, 탄소수 2~4개의 퍼플루오로알킬렌기가 바람직하다.  $R_{C3}$ 와  $R_{C4}$ 가 결합하여 환을 형성하는 경우, 광조사시 발생하는 산의 산도가 증가하여 감도가 향상되므로, 바람직하다.

[0391] 일반식(ZI)에 있어서,

[0392]  $R_{201}$ ,  $R_{202}$  및  $R_{203}$ 으로 표시되는 유기기의 탄소수는 통상 1~30개, 바람직하게는 1~20개이다.

[0393] 또한,  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  중 2종이 결합하여 환구조를 형성해도 좋고; 그 환은 산소원자, 황원자, 에스테르 결합, 아미드 결합 또는 카르보닐기를 가져도 좋다.  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  중 2종이 결합하여 형성하는 기의 예로는 알킬렌기(예컨대, 부틸렌기 및 펜틸렌기)가 열거된다.

[0394]  $R_{201}$ ,  $R_{202}$  및  $R_{203}$ 으로 표시되는 유기기의 구체예로는 후술하는 화합물(ZI-1), (ZI-2) 및 (ZI-3)에 상응하는 기가 열거된다.

[0395] 또한, 상기 화합물은 일반식(ZI)으로 표시되는 구조를 복수개 갖는 화합물이어도 좋다. 예컨대, 상기 화합물은 일반식(ZI)으로 표시되는 화합물의  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  중 1개 이상이 일반식(ZI)으로 표시되는 다른 화합물의  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  중 1개 이상에 결합된 구조를 갖는 화합물이어도 좋다.

[0396] 더욱 바람직한 성분(ZI)의 예로는 이하에 나타내는 화합물(ZI-1), (ZI-2) 및 (ZI-3)이 열거된다.

[0397] 화합물(ZI-1)은 상기 일반식(ZI)의  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  중 1개 이상이 아릴기인 아릴술포늄 화합물, 즉 양이온으로서 아릴 술포늄을 갖는 화합물이다.

[0398] 아릴술포늄 화합물에 있어서,  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  모두가 아릴기이어도 좋고;  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  중 일부가 아릴기이고, 그 나머지가 알킬기 또는 시클로알킬기이어도 좋다.

[0399] 아릴술포늄 화합물의 예로는 트리아릴술포늄 화합물, 디아릴알킬술포늄 화합물, 아릴디알킬술포늄 화합물, 디아릴시클로알킬술포늄 화합물 및 아릴디시클로알킬술포늄 화합물이 열거된다.

[0400] 아릴술포늄 화합물의 아릴기로는 아릴기(예컨대 페닐기 및 나프틸기) 및 헤테로아릴기(예컨대 인돌 잔기 및 피롤 잔기)가 바람직하고; 페닐기 및 인돌 잔기가 더욱 바람직하다. 상기 아릴술포늄 화합물이 2개 이상의 아릴기를 갖는 경우, 이들 2개 이상의 아릴기는 같거나 달라도 좋다.

[0401] 아릴술포늄 화합물에 필요에 따라서 함유되는 알킬기로는 탄소수 1~15개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기 및 tert-부틸기가 바람직하다.

[0402] 아릴술포늄 화합물에 필요에 따라서 함유되는 시클로알킬기로는 탄소수 3~15개의 시클로알킬기, 예컨대 시클로프로필기, 시클로부틸기 및 시클로헥실기가 바람직하다.

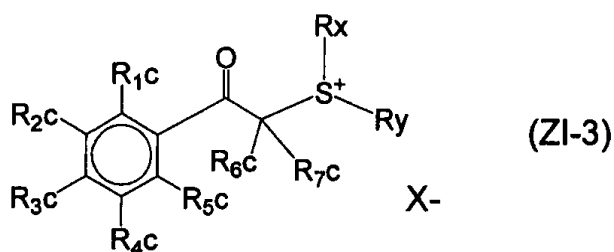
[0403]  $R_{201}$ ~ $R_{203}$ 으로 표시되는 아릴기, 알킬기 및 시클로알킬기는 알킬기(예컨대, 탄소수 1~15개의 알킬기), 시클로알킬기(예컨대, 탄소수 3~15개의 시클로알킬기), 아릴기(예컨대, 탄소수 6~14개의 아릴기), 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~15개의 알콕시기), 할로젠원자, 히드록시기 및 페닐티오기 등의 치환기를 각각 가져도 좋다. 이들 치환기 중에서, 탄소수 1~12개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 탄소수 3~12개의 시클로알킬기, 및 탄소수 1~12개의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기가 바람직하고; 탄소수 1~4개의 알킬기 및 탄소수 1~4개의 알콕시기가 특히 바람직하다. 상기 치환기는 3개의  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  중 어느 하나에 치환되어 있어도 좋고, 또는 이들 3개의  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  모두에 치환되어 있어도 좋다. 또한,  $R_{201}$ ~ $R_{203}$ 의 각각이 아릴기인 경우, 치환기는 아릴기의 p-위치에 치환되어 있는 것이 바람직하다.

[0404] 다음에, 화합물(ZI-2)에 대해서 설명한다.

[0405]  $R_{201}$ ~ $R_{203}$ 으로 표시되는 아릴기, 알킬기 및 시클로알킬기는 알킬기(예컨대, 탄소수 1~15개의 알킬기), 시클로알킬기(예컨대, 탄소수 3~15개의 시클로알킬기), 아릴기(예컨대, 탄소수 6~14개의 아릴기), 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~15개의 알콕시기), 할로젠원자, 히드록시기 및 페닐티오기 등의 치환기를 각각 가져도 좋다. 이들 치환기 중에서, 탄소수 1~12개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 탄소수 3~12개의 시클로알킬기, 및 탄소수 1~12개의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기가 바람직하고; 탄소수 1~4개의 알킬기 및 탄소수 1~4개의 알콕시기가 특히 바람직하다. 상기 치환기는 3개의  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  중 어느 하나에 치환되어 있어도 좋고, 또는 이들 3개의  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  모

두에 치환되어 있어도 좋다. 또한,  $R_{201} \sim R_{203}$ 의 각각이 아릴기인 경우, 치환기는 아릴기의 p-위치에 치환되어 있는 것이 바람직하다.

- [0406]  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로 표시되는 방향환을 함유하지 않는 유기기의 탄소수는 통상 1~30개, 바람직하게는 1~20개이다.
- [0407]  $R_{201} \sim R_{203}$ 은 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알릴기 또는 비닐기인 것이 바람직하고; 직쇄상, 분기상 또는 환상 2-옥소알킬기, 또는 알콕시카르보닐메틸기인 것이 더욱 바람직하고; 직쇄상 또는 분기상 2-옥소알킬기인 것이 가장 바람직하다.
- [0408]  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로 표시되는 알킬기는 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 펜틸기)이다.  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로 표시되는 알킬기는 직쇄상 또는 분기상 2-옥소알킬기 또는 알콕시카르보닐메틸기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0409]  $R_{201} \sim R_{203}$ 은 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알릴기 또는 비닐기인 것이 바람직하고; 더욱 바람직하게는 직쇄상, 분기상 또는 환상 2-옥소알킬기 또는 알콕시카르보닐메틸기이고; 가장 바람직하게는 직쇄상 또는 분기상 2-옥소알킬기이다.
- [0410]  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로 표시되는 알킬기는 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 펜틸기)이다.  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로 표시되는 알킬기는 직쇄상 또는 분기상 2-옥소알킬기 또는 알콕시메틸기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0411]  $R_{201} \sim R_{203}$ 으로 표시되는 알콕시카르보닐메틸기에 있어서의 알콕시기는 바람직하게는 탄소수 1~5개의 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 및 펜톡시기)이다.
- [0412]  $R_{201} \sim R_{203}$ 의 각각은 할로겐원자, 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~5개의 알콕시기), 히드록시기, 시아노기 또는 니트로기로 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0413] 화합물(ZI-3)은 하기 일반식(ZI-3)으로 표시되는 화합물이고, 페나실술포늄염 구조를 갖는 화합물이다.



- [0414]
- [0415] 일반식(ZI-3)에 있어서,
- [0416]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 나타낸다.
- [0417]  $R_{6c}$  및  $R_{7c}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.
- [0418]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기 또는 할로겐 원자를 나타낸다.
- [0419]  $R_{1c} \sim R_{5c}$  중 2종 이상, 또는  $R_x$ 와  $R_y$ 는 서로 결합하여 환구조를 형성해도 좋다. 이 환구조는 산소원자, 황원자, 에스테르결합 또는 아미드결합을 함유해도 좋다.  $R_{1c} \sim R_{5c}$  중 2개 이상, 또는  $R_x$ 와  $R_y$ 이 서로 결합하여 형성하는 기의 예로는 부틸렌기 및 펜틸렌기가 열거된다.
- [0420]  $X^-$ 는 비친핵성 음이온을 나타내고, 그 예로는 일반식(ZI)에 있어서의  $X^-$ 와 동일한 비친핵성 음이온이 열거된다.
- [0421]  $R_{1c} \sim R_{7c}$ 로 표시되는 알킬기의 예로는 탄소수 1~20개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 바람직하게는 탄소수 1~12개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 직쇄상 또는 분기상 프로필기, 직쇄상 또는 분기상 부

틸기, 및 직쇄상 또는 분기상 펜틸기)가 열거된다.

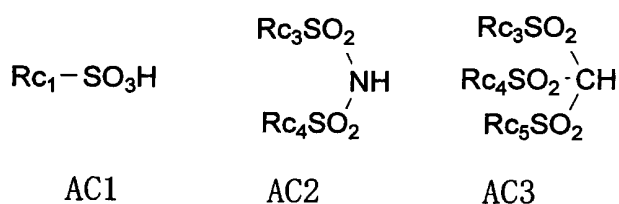
- [0422]  $R_{1c} \sim R_{7c}$ 로 표시되는 시클로알킬기는 바람직하게는 탄소수 3~8개의 시클로알킬기(예컨대, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기)이다.
- [0423]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로 표시되는 알콕시기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 좋다. 그 예로는 탄소수 1~10개의 알콕시기, 바람직하게는 탄소수 1~5개의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 직쇄상 또는 분기상 프로폭시기, 직쇄상 또는 분기상 부톡시기, 직쇄상 또는 분기상 펜톡시기) 및 탄소수 3~8개의 환상 알콕시기(예컨대, 시클로펜틸옥시기 및 시클로헥실옥시기)가 열거된다.
- [0424]  $R_{1c} \sim R_{5c}$  중 어느 하나는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 또는 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기인 것이 바람직하고;  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 의 총 탄소수가 2~15개인 것이 더욱 바람직하다. 이리케 함으로써, 용제에 대한 용해도가 향상되어, 보존시 입자발생이 억제된다.
- [0425]  $R_x$  및  $R_y$ 로 표시되는 알킬기의 예로는  $R_{1c} \sim R_{7c}$ 로 표시되는 알킬기와 동일한 알킬기를 열거할 수 있다.  $R_x$  및  $R_y$ 로 표시되는 알킬기로는 직쇄상 또는 분기상 2-옥소알킬기 또는 알콕시카르보닐메틸기가 더욱 바람직하다.
- [0426]  $R_x$  및  $R_y$ 로 표시되는 시클로알킬기의 예로는  $R_{1c} \sim R_{7c}$ 로 표시되는 시클로알킬기와 동일한 시클로알킬기를 열거할 수 있다.  $R_x$  및  $R_y$ 로 표시되는 시클로알킬기로는 환상 2-옥소알킬기가 더욱 바람직하다.
- [0427]  $R_x$  및  $R_y$ 로 표시되는 알킬기의 예로는  $R_{1c} \sim R_{7c}$ 로 표시되는 알킬기와 동일한 알킬기를 열거할 수 있다.  $R_x$  및  $R_y$ 로 표시되는 알킬기로는 직쇄상 또는 분기상 2-옥소알킬기 또는 알콕시메틸기가 더욱 바람직하다.
- [0428] 알콕시카르보닐메틸기의 알콕시기의 예로는  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로 표시되는 알콕시기에서와 동일한 알콕시기가 열거된다.
- [0429]  $R_x$  및  $R_y$  각각은 바람직하게는 탄소수 4개 이상의 알킬기, 보다 바람직하게는 탄소수 6개 이상의 알킬기, 더욱 바람직하게는 탄소수 8개 이상의 알킬기이다.
- [0430] 일반식(ZII) 및 (ZIII)에 있어서,
- [0431]  $R_{204} \sim R_{207}$ 는 각각 독립적으로 아릴기, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.
- [0432]  $R_{204} \sim R_{207}$ 로 표시되는 아릴기는 바람직하게는 페닐기 또는 나프틸기이고, 더욱 바람직하게는 페닐기이다.
- [0433]  $R_{204} \sim R_{207}$ 로 표시되는 알킬기는 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 펜틸기)이다.
- [0434]  $R_{204} \sim R_{207}$ 로 표시되는 시클로알킬기는 바람직하게는 탄소수 3~10개의 시클로알킬기(예컨대, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 및 노르보닐기)이다.
- [0435]  $R_{204} \sim R_{207}$  각각은 치환기를 가져도 좋다.  $R_{204} \sim R_{207}$  각각이 가져도 좋은 치환기의 예로는 알킬기(예컨대, 탄소수 1~15개의 알킬기), 시클로알킬기(예컨대, 탄소수 3~15개의 시클로알킬기), 아릴기(예컨대, 탄소수 6~15개의 아릴기), 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~15개의 알콕시기), 할로젠원자, 히드록시기 및 페닐티오기가 열거된다.
- [0436]  $X^-$ 는 비친핵성 음이온을 나타내고, 그 예로는 일반식(ZI)의  $X^-$ 의 비친핵성 음이온의 것과 동일하다.
- [0437] 활성광선 또는 방사선 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물 중에서, 하기 일반식(ZIV), (ZV) 및 (ZVI)으로 표시되는 화합물을 바람직한 화합물로서 열거할 수 있다.
- [0438]  $X^-$ 는 비친핵성 음이온을 나타내고, 그 예로는 일반식(ZI)의  $X^-$ 의 비친핵성 음이온의 것과 동일하다.
- [0439] 일반식(ZIV)~(ZVI)에 있어서,
- [0440]  $Ar_3$  및  $Ar_4$ 는 각각 독립적으로 아릴기를 나타낸다.
- [0441]  $R_{206}$ 는 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0442]  $R_{207}$  및  $R_{208}$ 은 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 전자끄는기를 나타낸다.  $R_{207}$ 는 바람직하게는 아릴기를 나타내고,  $R_{208}$ 은 바람직하게는 전자끄는기이고, 더욱 바람직하게는 시아노기 또는 플루오로알킬기를 나타낸다.

[0443] A는 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.

[0444] 상기 활성광선 또는 방사선 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물 중에서, 일반식(ZI)~(ZIII)으로 표시되는 화합물이 바람직하고; 일반식(ZI)으로 표시되는 화합물이 더욱 바람직하고; (ZI-1)~(ZI-3)으로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다.

[0445] 또한, 활성광선 또는 방사선 조사시 산을 발생할 수 있는 하기 일반식(AC1)~(AC3)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



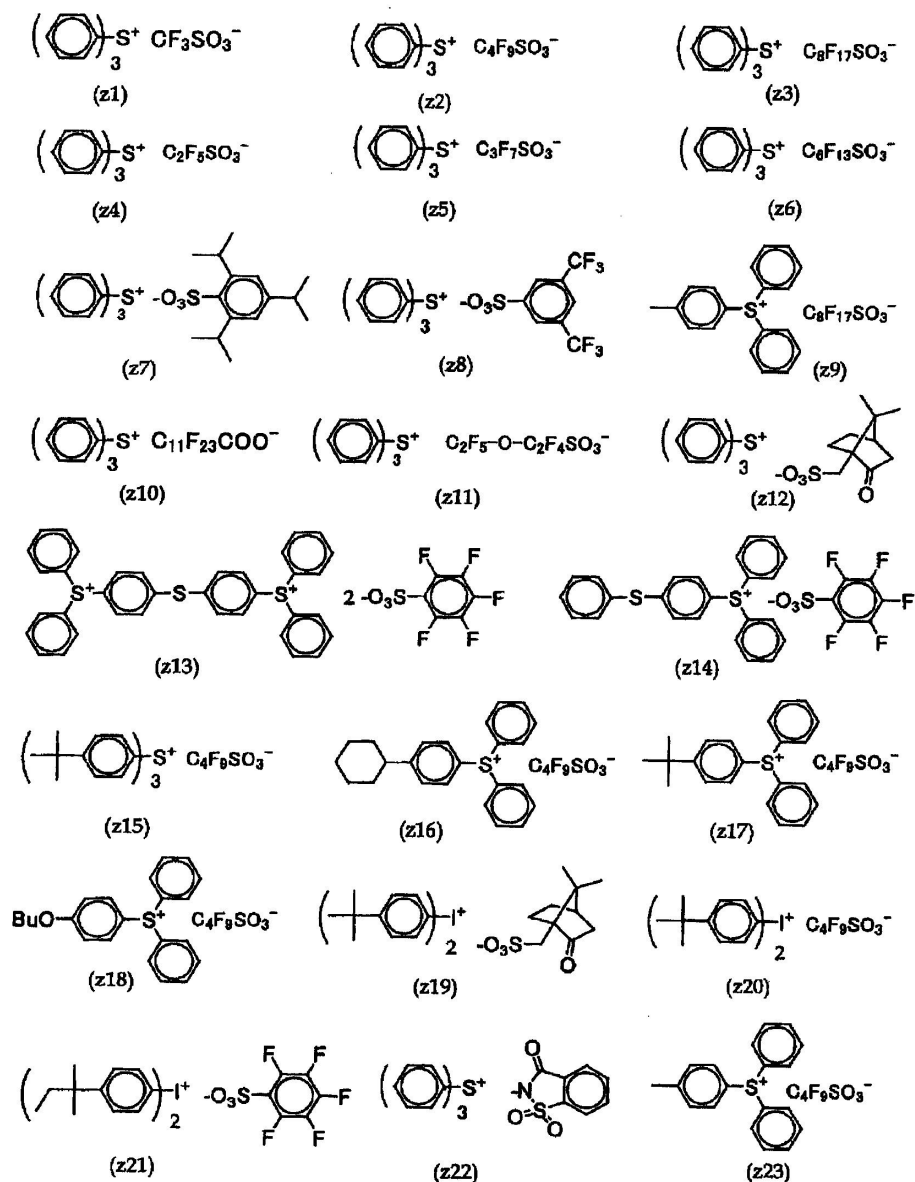
[0446]

[0447] 또한, 활성광선 또는 방사선 조사시 발생하는 산은 하기 일반식(AC1)으로 표시되는 산이 바람직하고, 활성광선 또는 방사선 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물은 하기 일반식(AC2) 또는 (AC3)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

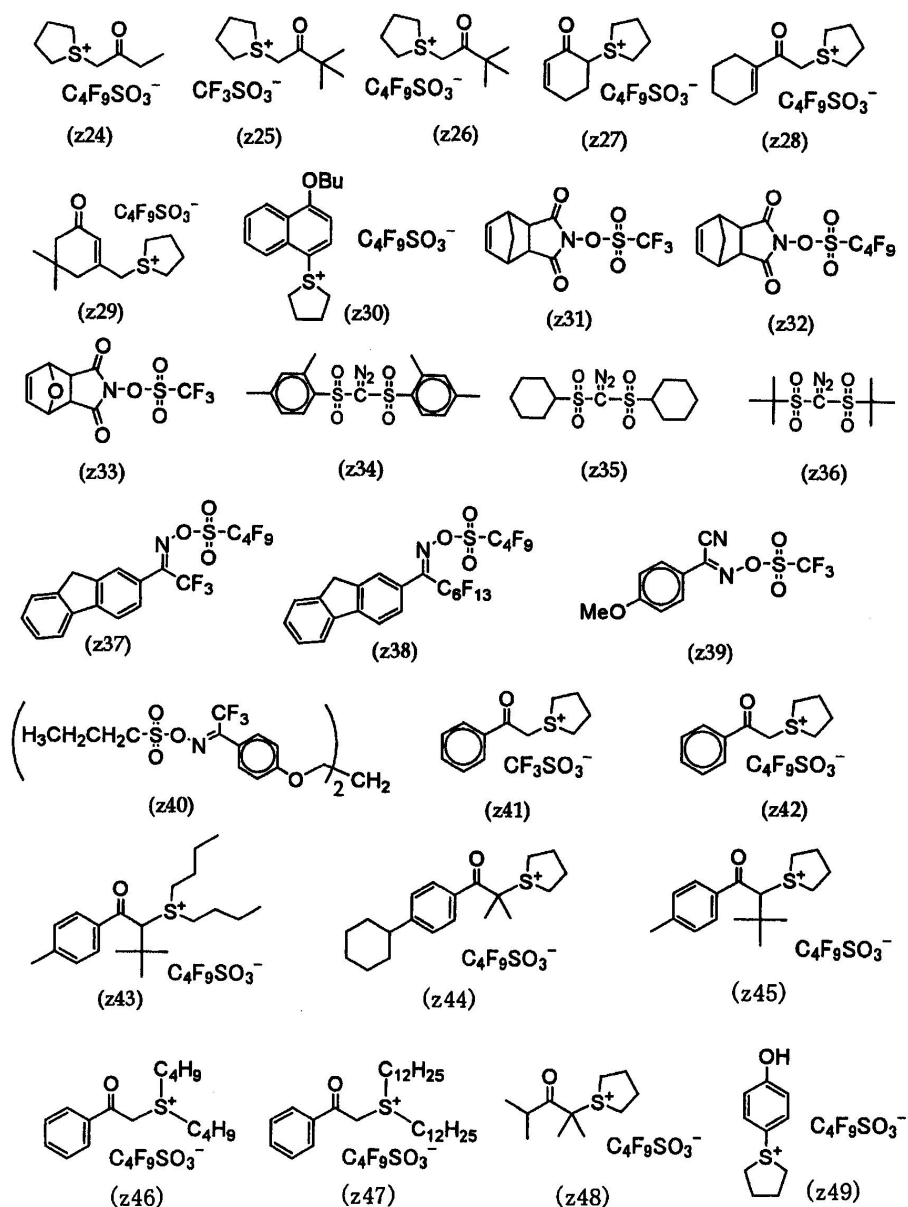
[0448] 즉, 특히 바람직한 산발생제의 형태는 일반식(ZI)의 구조에 있어서  $X^-$ 가 상기 일반식(AN1), (AN3) 및 (AN4)에서 선택되는 음이온인 화합물이다.

[0449]

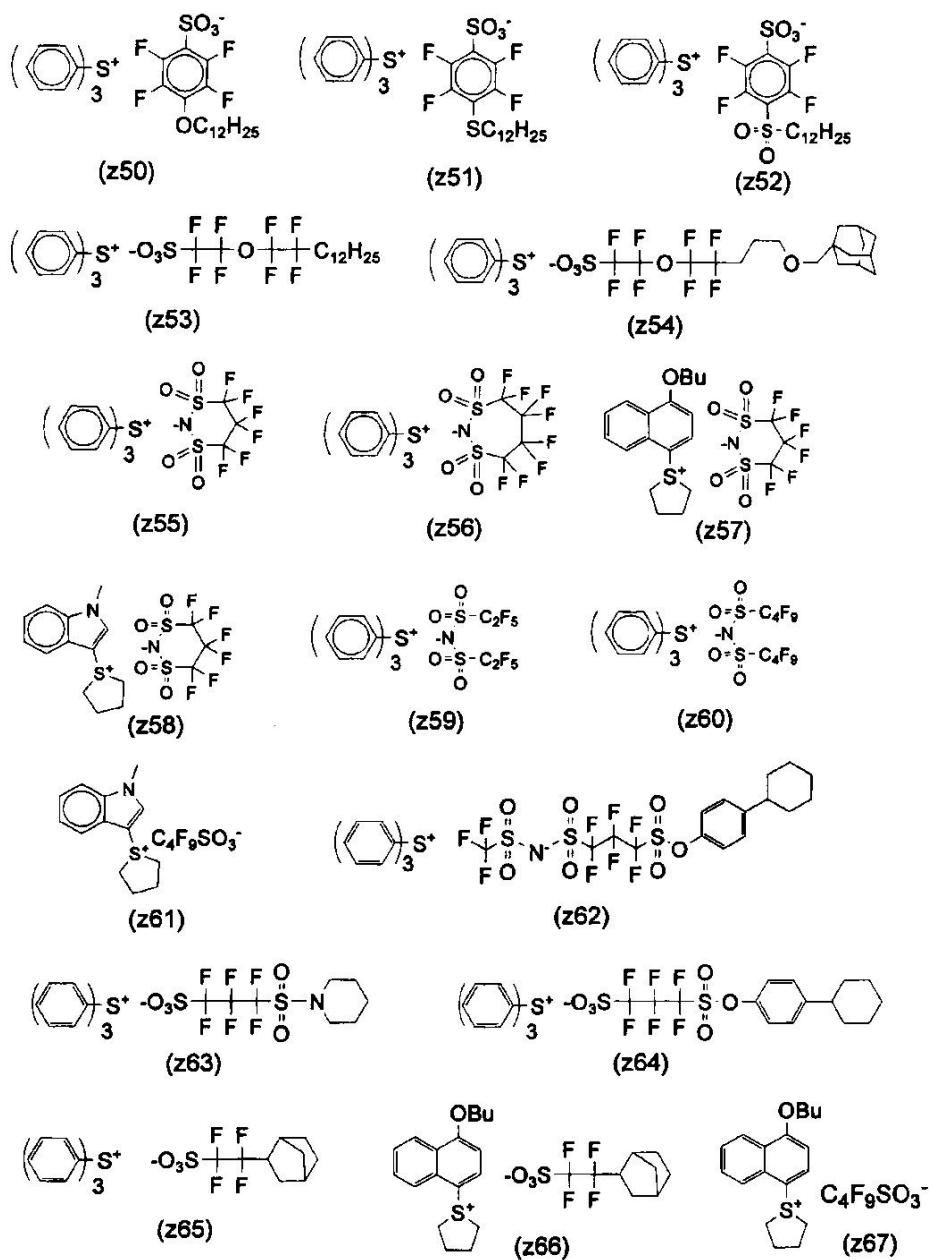
활성광선 또는 방사선 조사시 산을 발생할 수 있는 화합물의 특히 바람직한 예를 이하에 나타낸다.



[0450]

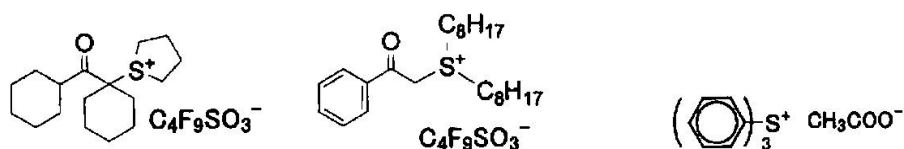
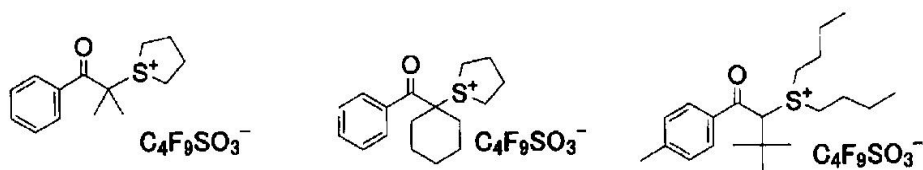
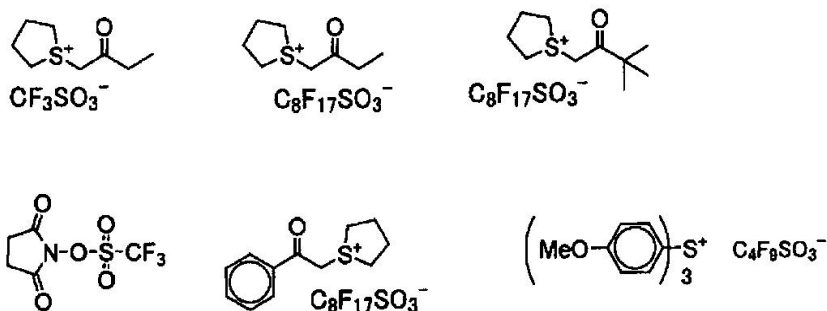


[0451]



[0452]





[0453]

[0454]

상기 산발생제는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 그 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 2종 이상의 산발생제를 조합하여 사용하는 경우, 수소원자를 제외한 총 원자의 수가 2 이상 다른 2종의 유기산을 발생할 수 있는 화합물을 조합하는 것이 바람직하다.

[0455]

조성물 중의 산발생제의 함유량은 포지티브 감광성 조성물의 전체 고형분에 대해서 바람직하게는 0.1~20중량%, 보다 바람직하게는 0.5~10중량%, 더욱 바람직하게는 1~7중량%이다.

[0456]

본 발명에 따른 수지(A)를 함유하는 포지티브 감광성 조성물(조성물 A)을 적당히 함유하는 각각의 성분에서 후술한다. 한편, 수지(A)로서 바람직한 수지(A1)를 포함하는 포지티브 감광성 조성물(조성물 A1)에 있어서, 각각의 성분은 조성물 A에서 열거한 것들과 동일하다.

[0457]

[4] 산의 작용에 의해 분해되는 기를 갖지 않은 수지(B2):

[0458]

본 발명의 포지티브 조성물은 산의 작용에 의해 분해되는 기를 갖지 않은 수지(B2)를 함유할 수 있다.

[0459]

여기서 말하는 "산의 작용에 의해 분해되는 기를 갖지 않음"이란 본 발명의 포지티브 감광성 조성물은 통상 사용되는 화상형성 공정시 산의 작용에 의한 용해성을 갖지 않거나 또는 용해성이 매우 작으며, 또한 산분해에 의한 화상형성에 실질적으로 기여하는 기를 함유하지 않는 것을 의미한다. 이러한 수지의 예로는 알칼리 가용성 기를 갖는 수지, 및 알칼리의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액에 대한 용해성을 향상시키는 기를 함유하는 수지가 열거된다.

[0460]

본 발명의 포지티브 조성물은 산의 작용에 의해 분해되는 기를 갖지 않은 수지(B2)를 함유할 수 있다.

[0461]

상기 수지에 함유된 알칼리 가용성 기로는 카르복실기, 페놀성 히드록시기, 1 또는 2-위치의 탄소원자가 전자끄는기로 치환되어 있는 지방족 히드록시기, 전자끄는기로 치환된 아미노기(예컨대, 술폰아미드기, 술폰아미드기 및 비스술폰아미드기), 및 전자끄는기로 치환된 메틸렌기 또는 메틸기(예컨대, 케톤기 및 에스테르기에서 선택되는 2개 이상의 기로 각각 치환된 메틸렌기 또는 메틸기)가 바람직하다.

[0462]

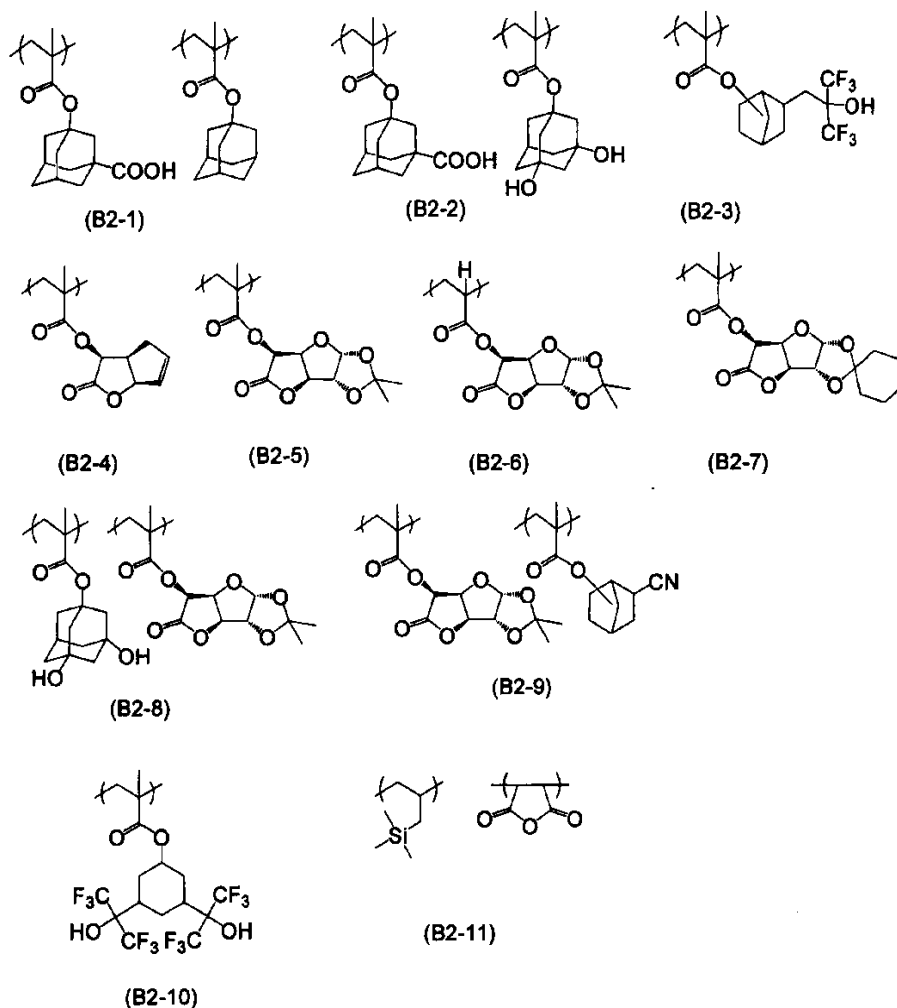
수지(B2)에 함유되는 알칼리의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키는 기는 바람직하게는 락톤기 또는 산무수물기이고, 더욱 바람직하게는 락톤기이다.



[0463] 상기 수지에 함유된 알칼리 가용성 기로는 카르복실기, 페놀성 히드록시기, 1 또는 2-위치가 전자끄는기로 치환되어 있는 지방족 히드록시기, 전자끄는기로 치환된 아미노기(예컨대, 술폰아미드기, 술폰이미드기, 비스-술폰일이미드기), 및 전자끄는기로 치환된 메틸렌 또는 메틴기(예컨대, 케톤기 및 에스테르기에서 선택되는 2개 이상의 기로 각각 치환된 메틸렌기 또는 메틴기)가 바람직하다.

[0464] 다른 반복단위의 예로는, 극성 관능기(예컨대, 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기 및 에스테르기)를 함유하는 반복단위, 단환 또는 다환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위, 및 규소원자, 할로겐원자 또는 플루오로알킬기를 함유하는 반복단위, 또는 이들 관능기를 복수개 함유하는 반복단위가 열거된다.

[0465] 바람직한 수지(B2)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0466] 성분(B2)의 수지의 첨가량은 수지(A)에 대해서 통상 0~50중량%이고, 바람직하게는 0~30중량%, 더욱 바람직하게는 0~20중량%이다.

[0468] [5] 알칼리 가용성 기, 친수성 기 및 산분해성 기 중 적어도 하나를 함유하고, 분자량이 3,000 이하인 용해제어 화합물(C):

[0469] 본 발명의 포지티브 감광성 조성물에, 알칼리 가용성 기, 친수성 기 및 산분해성 기(산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용성 기 또는 친수성 기를 방출하는 기) 중 적어도 하나를 함유하고, 분자량이 3,000 이하인 용해제어 화합물(이하, "성분(C)" 또는 "용해제어 화합물"이라고 함)을 첨가해도 좋다.

[0470] 용해제어 화합물로는, 알칼리 가용성 기(예컨대, 카르복실기, 술폰일이미드기, 및  $\alpha$ -위치가 플루오로알킬기로 치환된 히드록시기)를 함유하는 화합물, 히드록시기 또는 친수성 기(예컨대, 락톤기, 시아노기, 아미드기, 피롤리돈기 및 술폰아미드기)를 함유하는 화합물, 및 산분해성 기를 갖는 화합물이 바람직하다. 산분해성 기로는, 카르복실기 또는 히드록시기가 산분해성 보호기로 보호된 기가 바람직하다. 용해제어 화합물로는, 220nm 이하에

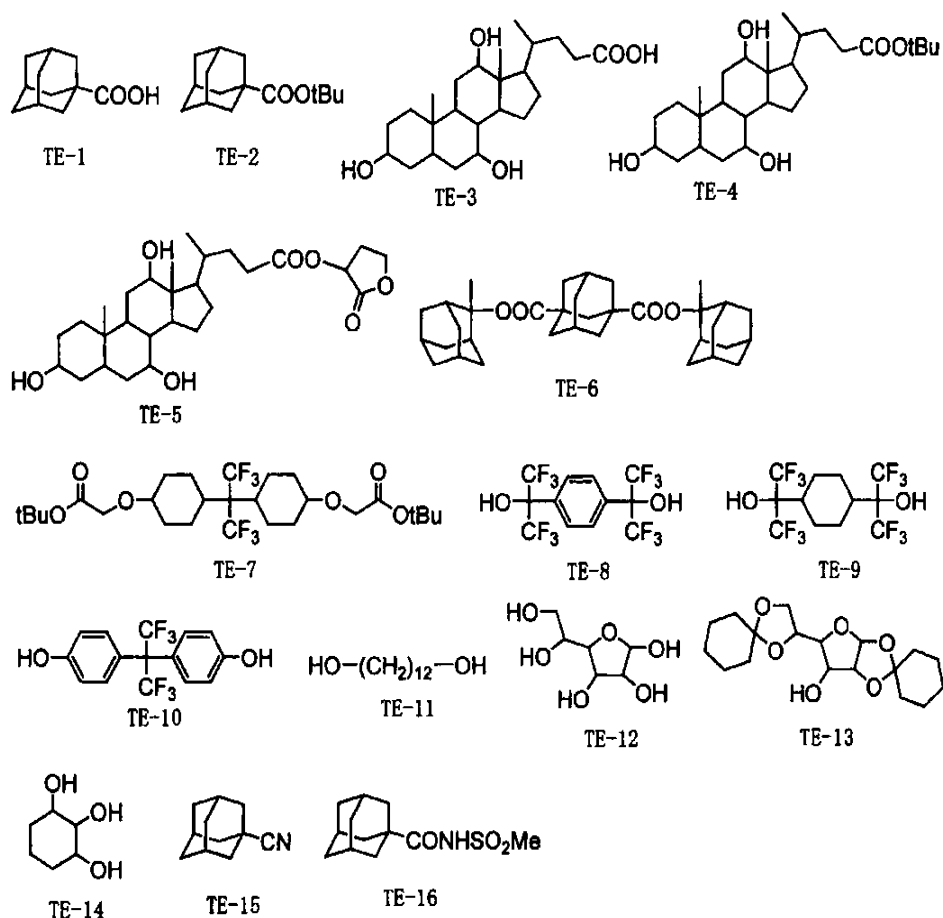
서의 투과성이 저하되지 않기 위해서, 방향환을 갖지 않은 화합물을 사용하거나, 또는 방향환 함유 화합물을 조성물의 고형분에 대해서 20중량% 이하의 첨가량으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0471] 용해제어 화합물의 바람직한 예로는 아다만탄 (디)-카르복실산, 노르보르난 카르복실산 및 콜산 등의 지환식 탄화수소 구조를 갖는 카르복실산 화합물, 또는 산분해성 보호기로 그 카르복실산을 보호함으로써 얻을 수 있는 화합물; 및 당 등의 폴리를 또는 산분해성 보호기로 그 히드록시기를 보호함으로써 얻을 수 있는 화합물이 열거된다.

[0472] 본 발명의 용해제어 화합물의 분자량은 3,000 이하이고, 바람직하게는 300~3,000이고, 더욱 바람직하게는 500~2,500이다.

[0473] 용해제어 화합물의 첨가량은 포지티브 감광성 조성물의 고형분에 대해서 바람직하게는 3~40중량%, 더욱 바람직하게는 5~20중량%이다.

[0474] 용해제어 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

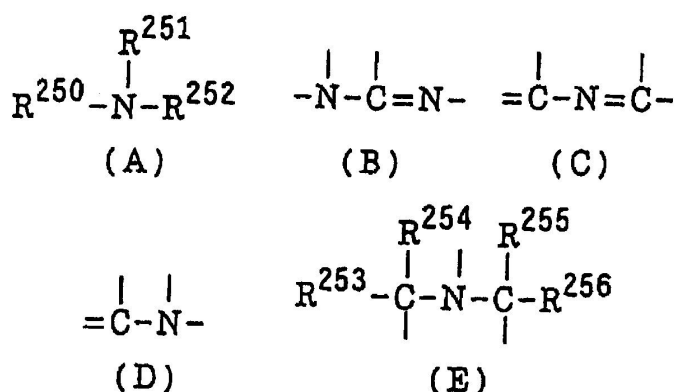


[6] 염기성 화합물(D):

노광에서 가열까지의 경시에 따른 성능변동을 저감시키거나 또는 노광에 의해 발생된 산의 층내 확산을 제어하기 위해서, 본 발명의 포지티브 감광성 조성물은 염기성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

사용할 수 있는 염기성 화합물의 예로는 질소함유 염기성 화합물 및 오늄염 화합물이 열거된다.

질소함유 염기성 화합물 구조에 있어서, 하기 일반식(A)~(E) 중 어느 하나로 표시되는 부분구조를 갖는 화합물이 바람직하게 열거될 수 있다.



[0480]

[0481] 일반식(A)에 있어서,  $\text{R}^{250}$ ,  $\text{R}^{251}$  및  $\text{R}^{252}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~20개의 알킬기, 탄소수 3~20개의 시클로알킬기 또는 탄소수 6~20개의 아릴기를 나타내고;  $\text{R}^{250}$ 과  $\text{R}^{251}$ 은 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다. 이러한 기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환된 알킬기 또는 시클로알킬기로는 탄소수 1~20개의 아미노알킬기, 탄소수 3~20개의 아미노시클로알킬기, 탄소수 1~20개의 히드록시알킬기 및 탄소수 3~20개의 히드록시시클로알킬기가 바람직하다.

[0482]

또한, 이들 기는 그 알킬쇄에 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 함유해도 좋다.

[0483]

일반식(E)에 있어서,  $\text{R}^{253}$ ,  $\text{R}^{254}$ ,  $\text{R}^{255}$  및  $\text{R}^{256}$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1~6개의 알킬기 또는 탄소수 3~6개의 시클로알킬기를 나타낸다.

[0484]

상기 화합물의 바람직한 예로는 구아니딘, 아미노피롤리딘, 피라졸, 피라졸린, 피페라진, 아미노몰포린, 아미노알킬몰포린 및 피페리딘이 열거되고; 이들 화합물 각각은 치환기를 가져도 좋다. 이러한 화합물의 더욱 바람직한 예로는 이미다졸 구조, 디아자비시클로 구조, 오늄히드록시드 구조, 오늄카르복실레이트 구조, 트리알킬아민 구조, 아닐린 구조 또는 피리딘 구조를 갖는 화합물; 히드록시기 및/또는 에테르 결합을 갖는 알킬아민 유도체; 및 히드록시기 및/또는 에테르결합을 갖는 아닐린 유도체가 열거된다.

[0485]

이미다졸 구조를 갖는 화합물의 예로는 이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸 및 벤즈이미다졸이 열거된다. 디아자비시클로 구조를 갖는 화합물의 예로는 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔 및 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데세-7-엔이 열거된다. 오늄히드록시드 구조를 갖는 화합물의 예로는 트리알킬술포늄 히드록시드, 펜아실술포늄히드록시드 및 2-옥소알킬기를 갖는 술포늄히드록시드가 열거되고; 그 구체예로는 트리페닐술포늄히드록시드, 트리스(tert-부틸페닐)술포늄히드록시드, 비스(tert-부틸페닐)요오드늄히드록시드, 펜아실티오펴늄히드록시드 및 2-옥소프로필티오펴늄히드록시드가 열거된다. 오늄카르복실레이트 구조를 갖는 화합물의 예로는 오늄히드록시드 구조를 갖는 화합물의 음이온 부분이 카르복실레이트로 변환된 화합물, 예컨대 아세테이트, 아다만탄-1-카르복실레이트 및 퍼플루오로알킬카르복실레이트가 열거된다. 트리알킬아민 구조를 갖는 화합물의 예로는 트리(n-부틸)아민 및 트리(n-옥틸)아민이 열거된다. 아닐린 화합물의 예로는 2,6-디이소프로필아닐린 및 N,N-디메틸아닐린이 열거된다. 히드록시기 및/또는 에테르결합을 갖는 알킬아민 유도체의 예로는 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 및 트리스(메톡시에톡시에틸)아민이 열거된다. 히드록시기 및/또는 에테르결합을 갖는 아닐린 유도체의 예로는 N,N-비스(히드록시에틸)아닐린이 열거된다.

[0486]

이러한 염기성 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 염기성 화합물의 사용량은 포지티브 감광성 조성물의 고형분에 대해서 통상 0.001~10중량%, 바람직하게는 0.01~5중량%이다. 충분히 높은 첨가효과를 얻기 위해서는 그 사용되는 염기성 화합물의 양은 0.001중량% 이상이 바람직하고, 감도 및 미노광부의 현상성의 관점에서는 그 사용되는 염기성 화합물의 양은 10중량% 이하가 바람직하다.

[0487]

[7] 불소 및/또는 규소계 계면활성제(E):

[0488]

본 발명의 포지티브 감광성 조성물은 불소 및/또는 규소계 계면활성제(예컨대, 불소계 계면활성제, 규소계 계면활성제, 또는 불소원자와 실리콘원자를 모두 함유하는 계면활성제) 중 어느 1종 또는 2종 이상을 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0489]

본 발명의 포지티브 감광성 조성물이 불소 및/또는 규소계 계면활성제를 함유하는 경우, 250nm 이하, 특히

220nm 이하의 노광광원의 사용시, 감도 및 해상도가 우수하고, 밀착성이 개선되고, 또한 현상결함이 거의 없는 레지스트 패턴을 제공할 수 있다.

[0490] 이러한 불소 및/또는 규소계 계면활성제의 예로는 일본 특허공개 소62-36663호, 특허공개 소61-226746호, 특허공개 소61-226745호, 특허공개 소62-170950호, 특허공개 소63-34540호, 특허공개 평7-230165호, 특허공개 평8-62834호, 특허공개 평9-54432호, 특허공개 평9-5988호 및 특허공개 2002-277862호 공보, 미국특허 제5,405,720호, 미국특허 제5,360,692호, 미국특허 제5,529,881호, 미국특허 제5,296,330호, 미국특허 제5,436,098호, 미국특허 제5,576,143호, 미국특허 제5,294,511호 및 미국특허 제5,824,451호 공보에 기재된 계면활성제가 열거된다. 또한, 하기 시판의 계면활성제를 그대로 사용해도 좋다.

[0491] 사용될 수 있는 시판의 계면활성제의 예로는 EFTOP EF301 및 EFTOP EF303(Shin-Akita Kasei Co., Ltd. 제품), FLUORAD FC430 및 FLUORAD FC431(Sumitomo 3M Limited 제품), MEGAFAC F171, MEGAFAC F173, MEGAFAC F176, MEGAFAC F189 및 R08(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품), SURFLON S-382, SURFLON SC101, SURFLON SC102, SURFLON SC103, SURFLON SC104, SURFLON SC105 및 SURFLON SC106(Asahi Glass Co., Ltd. 제품), 및 TROYSOL S-366(Troy Chemical Corp. 제품) 등의 불소계 계면활성제 또는 규소계 계면활성제가 열거된다. 또한, 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품)도 규소계 계면활성제로서 사용될 수 있다.

[0492] 또한, 이들 공지된 계면활성제 이외에, 텔로머화법("텔로머법"이라고도 함) 또는 올리고머화법("올리고머법"이라고도 함)에 의해 제조된 불소 지방족 화합물로부터 유도된 불소 지방족기를 갖는 폴리머를 사용한 계면활성제를 사용해도 좋다. 불소 지방족 화합물은 일본 특허공개 2002-90991호 공보에 기재된 방법에 의해 합성될 수 있다.

[0493] 불소 지방족기를 갖는 폴리머로는 불소 지방족기 함유 모노머와 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트 및/또는 (폴리(옥시알킬렌))메타크릴레이트의 코폴리머가 바람직하고; 이들 폴리머는 불규칙하게 분포되어도 좋고, 또는 블록 공중합되어도 좋다. 또한, 폴리(옥시알킬렌)기의 예로는 폴리(옥시에틸렌)기, 폴리(옥시프로필렌)기 및 폴리(옥시부틸렌)기가 열거된다. 폴리(옥시에틸렌/옥시프로필렌/옥시에틸렌 블록 연결체) 및 폴리(옥시에틸렌/옥시프로필렌 블록 연결체) 등의 동일 쇠 내에 쇠길이가 서로 다른 알킬렌을 갖는 단위를 사용해도 좋다. 또한, 불소 지방족기 함유 모노머와 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 코폴리머는 2원 코폴리머 뿐만 아니라, 2종 이상의 다른 불소 지방족기 함유 모노머 또는 2종 이상의 다른 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)를 동시에 공중합하여 얻어진 3원 이상의 코폴리머이어도 좋다.

[0494] 시판의 계면활성제의 예로는 MEGAFAC F178, MEGAFAC F-470, MEGAFAC F-473, MEGAFAC F-475, MEGAFAC F-476 및 MEGAFAC F-472(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품)가 열거된다. 계면활성제의 다른 예로는  $C_6F_{13}$ 기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 코폴리머;  $C_6F_{13}$ 기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트), (폴리(옥시에틸렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트) 및 (폴리(옥시프로필렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 코폴리머;  $C_8F_{17}$ 기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 코폴리머, 및  $C_8F_{17}$ 기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트), (폴리(옥시에틸렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트) 및 (폴리(옥시프로필렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 코폴리머가 열거된다.

[0495] 불소 및/또는 규소계 계면활성제의 사용량은 포지티브 감광성 조성물의 전체량(용제 제외)에 대해서 바람직하게는 0.0001~2중량%, 더욱 바람직하게는 0.001~1중량%이다.

[0496] [8] 용제(F)

[0497] 본 발명의 포지티브 감광성 조성물은 소정의 용제에 상기 성분을 용해하여 사용된다.

[0498] 사용될 수 있는 용제의 예로는 에틸렌디클로라이드, 시클로헥산, 시클로펜타, 2-헵타,  $\gamma$ -부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 톨루엔, 에틸아세테이트, 메틸라테이트, 에틸라테이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 메틸피루베이트, 에틸피루베이트, 프로필피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈 및 테트라히드로푸란 등의 유기용제가 열거된다.

[0499] 본 발명에 있어서, 상기 용제는 단독으로 또는 혼합물로서 사용되어도 좋지만, 관능기가 서로 다른 2종 이상의 용제를 함유하는 혼합용제를 사용하는 것이 바람직하다. 이것에 함으로써, 원료의 용해도가 향상되어, 경사에서

의 입자 발생이 억제될 수 있을 뿐만 아니라 우수한 패턴 프로파일이 얻어질 수 있다. 용제에 함유되는 관능기의 바람직한 예로는 에스테르기, 락톤기, 히드록시기, 케톤기 및 카보네이트기가 열거된다. 관능기가 서로 다른 혼합용제로는 하기 혼합용제(S1)~(S5)가 바람직하다.

- [0500] (S1) 히드록시기 함유 용제와 히드록시 비함유 용제를 혼합함으로써 얻어지는 혼합용제.
- [0501] (S2) 에스테르 구조를 갖는 용제와 케톤 구조를 갖는 용제를 혼합함으로써 얻어지는 혼합용제.
- [0502] (S3) 에스테르 구조를 갖는 용제와 락톤 구조를 갖는 용제 혼합함으로써 얻어지는 혼합용제.
- [0503] (S4) 에스테르 구조를 갖는 용제, 락톤 구조를 갖는 용제 및 히드록시기 함유 용제를 혼합함으로써 얻어지는 혼합용제.
- [0504] (S5) 에스테르 구조를 갖는 용제, 카보네이트 구조를 갖는 용제 및 히드록시기 함유 용제를 혼합함으로써 얻어지는 혼합용제.
- [0505] 이렇게 함으로써, 조성물의 보존시 입자의 발생을 저감시킬 수 있고, 또한 도포시 결함발생을 억제할 수 있다.
- [0506] 히드록시기 함유 용제의 예로는 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 및 에틸락테이트가 열거된다. 이들 용제 중에서, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 및 에틸락테이트가 바람직하다.
- [0507] 히드록시기 비함유 용제의 예로는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시 프로피오네이트, 2-헥타논,  $\gamma$ -부티로락톤, 시클로헥사논, 부틸아세테이트, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드 및 디메틸술폰이 열거된다. 이들 중에서, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시 프로피오네이트, 2-헥타논,  $\gamma$ -부티로락톤, 시클로헥사논 및 부틸아세테이트가 특히 바람직하고; 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시 프로피오네이트, 2-헥타논 및 시클로헥사논이 가장 바람직하다.
- [0508] 케톤 구조를 갖는 용제의 예로는 시클로헥사논 및 2-헥타논이 열거되고, 시클로헥사논이 바람직하다.
- [0509] 에스테르 구조를 갖는 용제의 예로는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시 프로피오네이트 및 부틸 아세테이트가 열거되고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트가 바람직하다.
- [0510] 락톤 구조를 갖는 용제의 예로는  $\gamma$ -부티로락톤이 열거된다.
- [0511] 카보네이트 구조를 갖는 용제의 예로는 프로필렌 카보네이트 및 에틸렌 카보네이트가 열거되고, 프로필렌 카보네이트가 바람직하다.
- [0512] 히드록시기 함유 용제와 히드록시기 비함유 용제의 혼합비(중량비)는 1/99~99/1이고, 바람직하게는 10/90~90/10이고, 더욱 바람직하게는 20/80~60/40이다. 히드록시기 비함유 용제를 50중량% 이상 함유하는 혼합용제가 도포 균일성의 관점에서 특히 바람직하다.
- [0513] 에스테르 구조를 갖는 용제와 케톤 구조를 갖는 용제의 혼합비(중량비)는 1/99~99/1이고, 바람직하게는 10/90~90/10이고, 더욱 바람직하게는 40/60~80/20이다. 에스테르 구조를 갖는 용제를 50중량% 이상 함유하는 혼합용제가 도포 균일성의 관점에서 특히 바람직하다.
- [0514] 에스테르 구조를 갖는 용제와 락톤 구조를 갖는 용제의 혼합비(중량비)는 70/30~99/1이고, 바람직하게는 80/20~99/1이고, 더욱 바람직하게는 90/10~99/1이다. 에스테르 구조를 갖는 용제를 70중량% 이상 함유하는 혼합용제가 도포 균일성의 관점에서 특히 바람직하다.
- [0515] 에스테르 구조를 갖는 용제, 락톤 구조를 갖는 용제, 및 히드록시기 함유 용제를 혼합하는 경우, 에스테르 구조를 갖는 용제를 30~80중량%의 양으로 함유하고; 락톤 구조를 갖는 용제를 1~20중량%의 양으로 함유하고; 히드록시기 함유 용제를 10~60중량% 함유의 양으로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0516] 에스테르 구조를 갖는 용제, 카보네이트 구조를 갖는 용제, 및 히드록시기 함유 용제를 혼합하는 경우, 에스테르 구조를 갖는 용제를 30~80중량%의 양으로 함유하고; 카보네이트 구조를 갖는 용제를 1~20중량%의 양으로 함유하고; 히드록시기 함유 용제를 10~60중량%의 양으로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0517] 이러한 용제의 바람직한 실시형태는 알킬렌글리콜 모노에테르 카르복실레이트(바람직하게는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트)를 함유하는 용제이고, 더욱 바람직하게는 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트와 다른 용제의 혼합용제이다. 이 경우, 다른 용제는 히드록시기, 케톤기, 락톤기, 에스테르기, 에테르기 및



카보네이트기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 함유하는 용제에서 선택되는 1종 이상의 용제이다. 혼합용제는 특히 바람직하게는 에틸락테이트,  $\gamma$ -부티로락톤, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 부틸아세테이트 및 시클로헥사논에서 선택되는 1종 이상과 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트의 혼합용제이다.

[0518] 최적의 용제를 선택함으로써, 현상결합성이 향상될 수 있다.

[0519] [9] 그외 첨가제:

[0520] 본 발명의 포지티브 감광성 조성물에는 염료, 가소제, 상기 성분(E) 이외의 계면활성제, 광흡수제, 및 현상액에 대한 용해도를 촉진시킬 수 있는 화합물을 필요에 따라 더 함유시켜도 좋다.

[0521] 본 발명에 사용될 수 있는 현상액에 대한 용해를 촉진시킬 수 있는 화합물은 2개 이상의 페놀성 OH기 또는 1개 이상의 카르복실기를 함유하고, 분자량이 1,000 이하인 저분자량 화합물이다. 카르복실기를 함유하는 경우, 지환식 또는 지방족 화합물이 바람직하다.

[0522] 용해를 촉진시킬 수 있는 화합물의 첨가량은 성분(B)에 대해서, 바람직하게는 2~50중량%, 더욱 바람직하게는 5~30중량%이다. 상기 용해를 촉진시킬 수 있는 화합물의 첨가량이 50중량% 이하인 것이 현상잔사의 억제 및 현상시의 패턴변형의 방지의 관점에서 바람직하다.

[0523] 이러한 분자량 1,000 이하의 페놀 화합물은, 예컨대 일본 특허공개 평4-122938호, 특허공개 평2-28531호, 미국 특허 4,916,210호 및 유럽특허 219,294호에 기재된 방법을 참고하여 당업자에 의해 용이하게 합성될 수 있다.

[0524] 카르복실기 함유 지환식 또는 지방족 화합물의 구체예로는 콜산, 테옥시콜산 및 리토콜산 등의 스테로이드 구조를 갖는 카르복실산 유도체, 아다만탄 카르복실산 유도체, 아다만탄 디카르복실산, 시클로헥산카르복실산 및 시클로헥산 디카르복실산이 열거된다. 그러나, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0525] 본 발명에 있어서, 상기 불소 및/또는 규소계 계면활성제(E) 이외의 계면활성제를 첨가할 수도 있다. 이러한 계면활성제의 구체예로는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블럭 코폴리머류, 소르비탄 지방산 에스테르류 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온성 계면활성제가 열거된다.

[0526] 이러한 계면활성제는 단독으로 사용되어도 좋고, 또는 이들의 일부를 조합하여 사용해도 좋다.

[0527] [10] 수지(A2)를 함유하는 포지티브 감광성 조성물 A2:

[0528] 수지(A2)를 함유하는 포지티브 감광성 조성물 A2에는, 각 성분을 상기 조성물에서 열거한 바와 같이 사용될 수 있지만, 하기 성분을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0529] 성분 A2에 있어서, 하기 염기성 화합물(C)을 함유시키는 것이 바람직하다.

[0530] (D)산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가하는, 분자량 3,000 이하의 용해억제 화합물(이하, "용해억제제"이라고도 함)

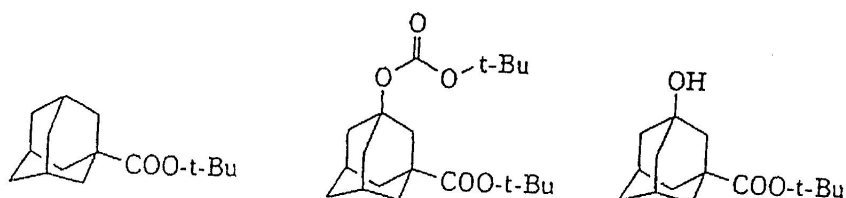
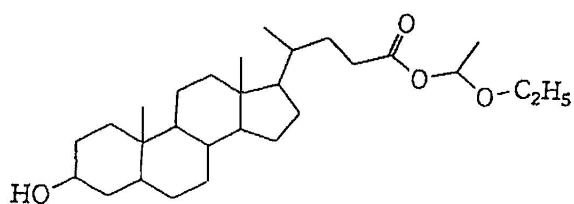
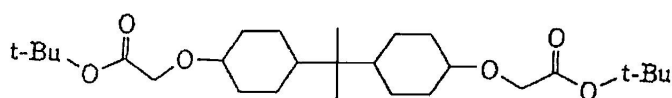
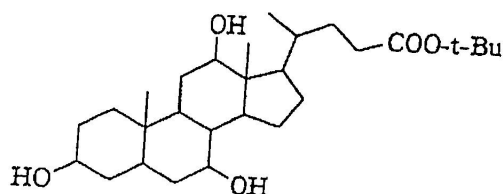
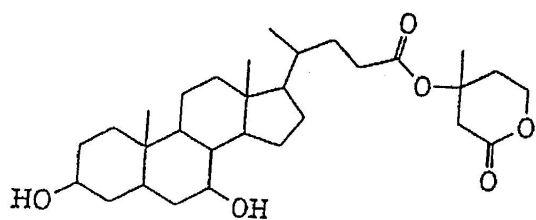
[0531] 조성물 A2은 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가하는, 분자량 3,000 이하의 용해억제 화합물(이하, "용해억제제"이라고도 함)을 함유하는 것이 바람직하다.

[0532] 220nm 이하에서 투과성이 저하되지 않게 하기 위해서, 상기 용해억제 화합물은 Proceeding of SPIE, 2724, 355(1996)에 기재된 산분해성 기를 갖는 콜산 유도체 등의 산분해성 기를 갖는 지환식 또는 지방족 화합물인 것이 바람직하다. 산분해성 기 및 지환식 구조로는 상기 수지(A2)에서 기재한 것과 동일한 것을 열거할 수 있다.

[0533] 본 발명에 사용되는 용해억제제의 분자량은 3,000 이하, 바람직하게는 300~3,000, 더욱 바람직하게는 500~2,500이다.

[0534] 용해억제제의 첨가량은 조성물 A2의 전체 고형분에 대해서, 바람직하게는 1~30중량%이고, 더욱 바람직하게는 2~20중량%이다.

[0535] 용해억제제의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0536]

[0537]

(E) 계면활성제

[0538]

조성물 A2는 계면활성제(E)를 더 함유하는 것이 바람직하다. 조성물 A2는 불소 및/또는 규소계 계면활성제(예컨대, 불소계 계면활성제, 규소계 계면활성제, 또는 불소원자와 실리콘원자를 모두 함유하는 계면활성제) 중 어느 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0539]

조성물 A2가 상기 계면활성제(E)를 함유하는 경우, 250nm 이하, 특히 220nm 이하의 노광광원의 사용시, 감도 및 해상도가 우수하고, 밀착성이 개선되고, 또한 현상결함이 거의 없는 레지스트 패턴을 제공할 수 있다.

[0540]

이러한 불소계 및/또는 규소계 계면활성제의 예로는 일본 특허공개 소62-36663호, 특허공개 소61-226746호, 특허공개 소61-226745호, 특허공개 소62-170950호, 특허공개 소63-34540호, 특허공개 평7-230165호, 특허공개 평8-62834호, 특허공개 평9-54432호, 특허공개 평9-5988호 및 특허공개 2002-277862호 공보, 미국특허 제 5,405,720호, 미국특허 제5,360,692호, 미국특허 제5,529,881호, 미국특허 제5,296,330호, 미국특허 제 5,436,098호, 미국특허 제5,576,143호, 미국특허 제5,294,511호 및 미국특허 제5,824,451호 공보에 기재된 계면활성제가 열거된다. 또한, 하기 시판의 계면활성제를 그대로 사용해도 좋다.

[0541]

사용될 수 있는 시판의 계면활성제의 예로는 EFTOP EF301 및 EFTOP EF303(Shin-Akita Kasei Co., Ltd. 제품),

FLUORAD FC430, FLUORAD FC431 및 FLUORAD FC4430(Sumitomo 3M Limited 제품), MEGAFAC F171, MEGAFAC F173, MEGAFAC F176, MEGAFAC F189, MEGAFAC F113, MEGAFAC F110, MEGAFAC F177, MEGAFAC F120 및 MEGAFAC R08(Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 제품), SURFLON S-382, SURFLON SC101, SURFLON SC102, SURFLON SC103, SURFLON SC104, SURFLON SC105 및 SURFLON SC106(Asahi Glass Co., Ltd. 제품), TROYSOL S-366(Troy Chemical Corp. 제품), GF-300 및 GF-150(Toagosei Chemical Industry Co., Ltd. 제품), SURFLON S-393(Seimi Chemical Co., Ltd. 제품), EFTOP EF121, EFTOP EF122A, EFTOP EF122B, EFTOP RF122C, EFTOP EF125M, EFTOP EF135M, EFTOP EF351, EFTOP EF352, EFTOP EF801, EFTOP EF802 및 EFTOP EF601(Jemco Inc. 제품), PF636, PF656, PF632 및 PF6520(OMNIVA 제품), FTX-204D, FTX-208G, FTX-218G, FTX-230G, FTX-204D, FTX-208D, FTX-212D, FTX-218 및 FTX-222D(Neos Co., Ltd. 제품) 등의 불소계 계면활성제 또는 규소계 계면활성제가 열거된다. 또한, 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품)도 규소계 계면활성제로서 사용될 수도 있다.

[0542] 또한, 이들 공지된 계면활성제 이외에, 텔로머화법("텔로머법"이라고도 함) 또는 올리고머화법("올리고머법"이라고도 함)에 의해 제조된 불소 지방족 화합물로부터 유도된 불소 지방족기를 갖는 폴리머를 사용한 계면활성제를 사용해도 좋다. 불소 지방족 화합물은 일본 특허공개 2002-90991호 공보에 기재된 방법에 의해 합성될 수 있다.

[0543] 불소 지방족기를 갖는 폴리머로는 불소 지방족기 함유 모노머와 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트 및/또는 (폴리(옥시알킬렌)메타크릴레이트의 코폴리머가 바람직하고; 이들 폴리머는 불규칙하게 분포되어도 좋고, 또는 블록 공중합되어도 좋다. 또한, 폴리(옥시알킬렌)기의 예로는 폴리(옥시에틸렌)기, 폴리(옥시프로필렌)기 및 폴리(옥시부틸렌)기가 열거된다. 폴리(옥시에틸렌/옥시프로필렌/옥시에틸렌 블록 연결체) 및 폴리(옥시에틸렌/옥시프로필렌 블록 연결체) 등의 동일 쇠 내에 쇠길이가 서로 다른 알킬렌을 갖는 단위를 사용해도 좋다. 또한, 불소 지방족기 함유 모노머와 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 코폴리머는 2원 코폴리머 뿐만 아니라, 2종 이상의 다른 불소 지방족기 함유 모노머 또는 2종 이상의 다른 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)를 동시에 공중합하여 얻어진 3원 이상의 코폴리머이어도 좋다.

[0544] 시판의 계면활성제의 예로는 MEGAFAC F178, MEGAFAC F-470, MEGAFAC F-473, MEGAFAC F-475, MEGAFAC F-476 및 MEGAFAC F-472(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품)가 열거된다. 상기 계면활성제의 다른 예로는  $C_6F_{13}$ 기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체;  $C_3F_7$ 기를 갖는 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트), (폴리(옥시에틸렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트) 및 (폴리(옥시프로필렌)아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)의 공중합체가 열거된다.

[0545] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 불소계 및/또는 규소계 계면활성제 이외의 다른 계면활성제를 사용해도 좋다. 그 구체예로는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류(예컨대, 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르), 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르류(예컨대, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르), 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 공중합체류, 소르비탄지방산 에스테르류(예컨대, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리올레이트, 소르비탄 트리스테아레이트), 및 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르류(예컨대, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트) 등의 비이온성 계면활성제가 열거된다.

[0546] 이러한 계면활성제를 단독으로 사용하여도 좋고, 또는 그 복수종을 조합하여 사용해도 좋다.

[0547] (E)계면활성제의 사용량은 조성물 A2의 전체량(용제 제외)에 대해서 바람직하게는 0.01~10중량%이고, 더욱 바람직하게는 0.1~5중량%이다.

[0548] (F)유기용제:

[0549] 상기 각각의 성분을 용해시켜 조성물 A2를 제조하는데 사용될 수 있는 용제의 예로는 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트, 알킬렌글리콜 모노알킬에테르, 락트산 알킬에테르, 알킬알콕시프로피오네이트, 탄소수 4~10개의 환상 락톤, 탄소수 4~10개의 환을 함유해도 좋은 모노케톤 화합물, 알킬렌 카보네이트, 알킬알콕시아세테이트 및 알킬피루베이트가 열거된다.

[0550] 알킬렌글리콜 모노알킬에테르 카르복실레이트의 바람직한 예로는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모



노부틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 프로피오네이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 프로피오네이트, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트가 열거된다.

[0551] 알킬렌글리콜 모노알킬에테르의 바람직한 예로는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜 모노에틸에테르가 열거된다.

[0552] 락트산 알킬에스테르의 바람직한 예로는 메틸락테이트, 에틸락테이트, 프로필락테이트 및 부틸락테이트가 열거된다.

[0553] 알킬 알콕시프로피오네이트의 바람직한 예로는 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 메틸 3-에톡시프로피오네이트 및 에틸 3-메톡시프로피오네이트가 열거된다.

[0554] 탄소수 4~10개의 환상 락톤의 바람직한 예로는  $\beta$ -프로피오락톤,  $\beta$ -부티로락톤,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\alpha$ -메틸  $\gamma$ -부티로락톤,  $\beta$ -메틸- $\gamma$  부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\gamma$ -옥탄산 락톤 및  $\alpha$ -히드록시- $\gamma$ -부티로락톤이 열거된다.

[0555] 환을 함유해도 좋은 탄소수 4~10개의 케톤 화합물의 바람직한 예로는 2-부타논, 3-메틸부타논, 피나콜론, 2-펜타논, 3-펜타논, 3-메틸-2-펜타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-메틸-3-펜타논, 4,4-디메틸-2-펜타논, 2,4-디메틸-3-펜타논, 2,2,4,4-테트라메틸-3-펜타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 5-메틸-3-헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-메틸-3-헵타논, 5-메틸-3-헵타논, 2,6-디메틸-4-헵타논, 2-옥타논, 3-옥타논, 2-노나논, 3-노나논, 5-노나논, 2-데카논, 3-데카논, 4-데카논, 5-헥센-2-온, 3-헵텐-2-온, 시클로펜타논, 2-메틸시클로펜타논, 3-메틸시클로펜타논, 2,2-디메틸시클로펜타논, 2,4,4-트리메틸시클로펜타논, 시클로헥사논, 3-메틸시클로헥사논, 4-메틸시클로헥사논, 4-에틸시클로헥사논, 2,2-디메틸시클로헥사논, 2,6-디메틸시클로헥사논, 2,2,6-트리메틸시클로헥사논, 시클로헵타논, 2-메틸시클로헵타논 및 3-메틸시클로헵타논이 바람직하게 열거된다.

[0556] 알킬렌 카보네이트의 바람직한 예로는 프로필렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트 및 부틸렌 카보네이트가 열거된다.

[0557] 알킬알콕시 아세테이트의 바람직한 예로는 2-메톡시에틸 아세테이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트, 3-메톡시-3-메틸부틸 아세테이트 및 1-메톡시-2-프로필 아세테이트가 열거된다.

[0558] 알킬 피루베이트의 바람직한 예로는 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트 및 프로필 피루베이트가 열거된다.

[0559] 바람직하게 사용될 수 있는 용제의 예로는 상온상압 하에서 비점 130℃ 이상의 용제가 열거된다. 그 구체예로는 시클로펜타논,  $\gamma$ -부티로락톤, 시클로헥사논, 에틸 락테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 피루베이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아세테이트 및 프로필렌 카보네이트가 열거된다.

[0560] 본 발명에 있어서, 용제는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상의 용제를 조합하여 사용해도 좋다.

[0561] 본 발명에 있어서, 유기용제로서 구조 중에 히드록시기를 함유하는 용제와 히드록시기를 함유하지 않은 용제의 혼합용제를 사용해도 좋다.

[0562] 히드록시기를 함유하는 용제의 예로는 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 및 에틸렌락테이트를 열거할 수 있다. 이들 용제 중에서, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 및 에틸락테이트가 특히 바람직하다.

[0563] 히드록시기를 함유하지 않은 용제의 예로는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시 프로피오네이트, 2-헵타논,  $\gamma$ -부티로락톤, 시클로헥사논, 부틸아세테이트, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드 및 디메틸술폰사이드를 열거할 수 있다. 이들 용제 중에서, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시 프로피오네이트, 2-헵타논,  $\gamma$ -부티로락톤, 시클로헥사논 및 부틸아세테이트가 특히 바람직하고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시 프로피오네이트 및 2-헵타논이 가장 바람직하다.

[0564] 히드록시기를 함유하는 용제와 히드록시기를 함유하지 않은 용제의 혼합비(중량비)는 1/99~99/1이고, 바람직하게는 10/90~90/10, 더욱 바람직하게는 20/80~60/40이다. 히드록시기를 함유하는 많은 용제를 50중량% 이상 함유하는 혼합용제가 도포 균일성의 점에서 특히 바람직하다.

- [0565] (G)알칼리 가용성 수지:
- [0566] 조성물 A2는 산분해성 기를 함유하지 않고, 물에 불용이고 알칼리에 가용인 수지(G)를 함유할 수 있어, 감도가 향상된다.
- [0567] 본 발명에 있어서, 이러한 알칼리 가용성 수지로서 분자량 1,000~20,000 정도의 노블락 수지 및 분자량 3,000~50,000 정도의 폴리히드록시스티렌 유도체를 사용할 수 있다. 이러한 수지는 250nm 이하의 광에 대한 흡수가 크기 때문에, 일부 수소첨가하여 사용하거나, 또는 전체 수지량의 30중량% 이하의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0568] 카르복실기를 알칼리 가용성 기로서 함유하는 수지도 사용할 수 있다. 드라이 에칭 내성을 향상시키기 위해서, 카르복실기를 함유하는 수지는 단환 또는 다환식의 지환식 탄화수소기를 함유하는 것이 바람직하다. 그 구체예로는 산분해성을 나타내지 않는 지환식 탄화수소 구조를 갖는 메타크릴산 에스테르와 (메타)아크릴산의 코폴리머 및 말단에 카르복실기를 갖는 지환식 탄화수소기의 (메타)아크릴산 에스테르의 수지가 열거된다.
- [0569] (H)카르복실산 오늄염:
- [0570] 조성물 A2는 (H)카르복실산 오늄염을 함유해도 좋다. 카르복실산 오늄염의 예로는 카르복실산 술포늄염, 카르복실산 요오드늄염 및 카르복실산 암모늄염을 열거된다. (H)카르복실산 오늄염으로는 요오드늄염 및 술포늄염이 특히 바람직하다. 또한, 본 발명의 (H)카르복실산 오늄염의 카르복실레이트 잔기는 방향족기 또는 탄소-탄소 2중 결합을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 음이온부로는 탄소수 1~30개의 직쇄상 또는 분기상의 단환 또는 다환식 알킬카르복실레이트의 음이온이다. 또한, 알킬기의 일부 또는 전부가 불소원자로 치환되어 있는 카르복실산의 음이온이 더욱 바람직하다. 이것에 의해, 220nm 이하의 광에 대한 투과성이 확보되어, 감도 및 해상력이 증가하고, 소밀의존성 및 노광마진이 개선된다.
- [0571] 불소치환 카르복실산 음이온의 예로는 플루오로아세트산, 디플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산, 펜타플루오로프로피온산, 헥사플루오로부티르산, 노나플루오로펜탄산, 퍼플루오로도데칸산, 퍼플루오로트리데칸산, 퍼플루오로시클로hex산카르복실산 및 2,2-비스트리플루오로메틸프로피온산의 음이온이 열거된다.
- [0572] 이러한 (H)카르복실산 오늄염은 술포늄히드록시드, 요오드늄히드록시드 또는 암모늄히드록시드, 및 카르복실산을 적당한 용제 중에서 산화은과 반응시킴으로써 합성할 수 있다.
- [0573] 조성물 A2 중의 (H)카르복실산 오늄염의 함유량은 조성물 A2의 전체 고형분에 대하여 0.1~20중량%, 바람직하게는 0.5~10중량%, 더욱 바람직하게는 1~7중량%이다.
- [0574] (다른 첨가제)
- [0575] 조성물 A2에는 염료, 가소제, 광흡수제, 및 현상액에 대한 용해도를 촉진시킬 수 있는 화합물을 필요에 따라 더 첨가해도 좋다.
- [0576] 본 발명에 사용될 수 있는 현상액에 대한 용해도를 촉진시킬 수 있는 화합물은 2개 이상의 페놀성 OH기 또는 1개 이상의 카르복실기를 함유하고, 분자량이 1,000 이하인 저분자량 화합물이다. 카르복실기를 함유하는 경우, 지환식 또는 지방족 화합물이 바람직하다. 산과의 반응시 히드록시기 또는 카르복실기를 발생할 수 있는 화합물도 바람직하다.
- [0577] 이러한 용해성을 촉진시킬 수 있는 화합물의 첨가량은 수지(A2)에 대해서, 바람직하게는 2~50중량%, 더욱 바람직하게는 5~30중량%이다. 상기 용해성을 촉진시킬 수 있는 화합물의 첨가량이 50중량% 이하인 것이 현상잔사의 억제 및 현상시의 패턴변형의 방지의 관점에서 바람직하다.
- [0578] 이러한 분자량 1,000 이하의 페놀 화합물은, 예컨대 일본 특허공개 평4-122938호, 특허공개 평2-28531호, 미국 특허 4,916,210호 및 유럽특허 219,294호에 기재된 방법을 참고하여 당업자에 의해 용이하게 합성될 수 있다.
- [0579] 카르복실기 함유 지환식 또는 지방족 화합물의 구체예로는 콜산, 데옥시콜산 및 리토콜산 등의 스테로이드 구조를 갖는 카르복실산 유도체, 아다만탄 카르복실산 유도체, 아다만탄 디카르복실산, 시클로hex산카르복실산 및 시클로hex산 디카르복실산이 열거된다. 그러나, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0580] 가소제로는, 시판의 가소제 이외에, 사용되는 폴리머와 상용가능하고 또한 층의 연화점을 저하시키는 효과를 갖는 분자량 1,000 이하의 화합물을 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 이러한 화합물의 분자량은 바람직하게는 750 이하이고, 더욱 바람직하게는 상용성의 관점에서 500 이하이다. 대기압에서의 비점이 300℃ 이상이고 용점

이 20℃ 이하인 화합물이 바람직하다. 그 구체예로는 디이소부틸프탈레이트, 트리카레실 포스페이트, 트리에틸렌글리콜 디페닐에테르, 디에틸렌글리콜 디벤조에이트 및 트리에틸렌글리콜 디아세테이트가 열거된다.

[0581] 광흡수제로는, 노광과장에서 흡수를 가지며 노광시 산을 발생하지 않는 화합물을 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 광원의 파장이 193nm인 경우, 방향환 함유 화합물이 바람직하다. 그 구체예로는 벤젠 유도체, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 푸란 유도체, 티오펜 유도체 및 인돌 유도체가 열거된다.

[0582] (레지스트 조성물의 물성)

[0583] 해상력을 향상시키는 관점에서, 조성물 A2의 두께는 바람직하게는 30~250nm, 더욱 바람직하게는 30~200nm로 하여 사용된다. 포지티브 감광성 조성물의 고형분 농도를 적당한 범위내로 설정함으로써 조성물 A2를 이러한 두께로 할 수 있어, 도포특성 및 제막성이 향상된다.

[0584] 조성물 A2 중의 전체 고형분의 농도는 통상 1~10중량%, 보다 바람직하게는 1~8중량%, 더욱 바람직하게는 1.0~7.0중량%이다.

[0585] [11] 패턴형성방법:

[0586] 본 발명의 포지티브 감광성 조성물은 상기 각 성분을 소정의 용제, 바람직하게는 상기 혼합용제에 용해시키고, 그 용액을 필터를 통해 여과시킨 다음, 여액을 다음의 방법으로 소정의 지지체 상에 도포함으로써 사용된다. 여과에 사용되는 필터로는, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌 또는 나일론제의 크기 0.1마이크론 이하, 보다 바람직하게는 0.05마이크론 이하, 더욱 바람직하게는 0.03마이크론 이하의 필터가 바람직하다.

[0587] 예컨대, 포지티브 감광성 조성물을 정밀 집적회로 소자의 제조에 사용되는 기관(예컨대, 실리콘/이산화실리콘 피복 기관) 상에 스핀코팅 또는 코팅 등의 적당한 도포방법으로 도포한 후 건조하여, 감광층을 형성한다.

[0588] 상기 감광층에 소정의 마스크를 통하여 활성광선 또는 방사선을 조사하고, 바람직하게는 베이킹(가열) 후 현상 및 린스하였다. 이렇게 하여, 우수한 패턴을 얻을 수 있다.

[0589] 활성광선 또는 방사선의 예로는 적외선, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선 및 전자선이 열거된다. 이들 중에서, 파장 250nm 이하의 원자외선이 바람직하고, 220nm 이하의 원자외선이 더욱 바람직하다. 그 구체예로는 KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F<sub>2</sub> 엑시머 레이저(157nm), X선 및 전자선이 열거된다. 이들 중에서, ArF 엑시머 레이저, F<sub>2</sub> 엑시머 레이저, EUV(13nm) 및 전자선이 바람직하다.

[0590] 상기 현상공정에 있어서는 알칼리 현상액을 다음과 같은 방법으로 사용된다. 사용될 수 있는 알칼리 현상액의 예로는 무기 알칼리류(예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨 및 암모니아수), 제1급 아민류(예컨대, 에틸아민 및 n-프로필아민), 제2급 아민류(예컨대 디에틸아민 또는 디-n-부틸아민), 제3급 아민류(예컨대 트리에틸아민 및 메틸디에틸아민), 알콜아민류(예컨대, 디메틸에탄올아민 및 트리에탄올아민), 제4급 암모늄염류(예컨대 테트라메틸암모늄 히드록시드 및 테트라에틸암모늄 히드록시드), 및 환상 아민류(예컨대 피롤 및 피페리딘) 등의 알칼리 수용액이 열거된다.

[0591] 또한, 상기 알칼리 현상액에 알콜 및 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용해도 좋다.

[0592] 알칼리 현상액의 알칼리 농도는 통상 0.1~20중량%이다.

[0593] 알칼리 현상액의 pH는 통상 10.0~15.0이다.

[0594] 린스액으로는, 순수가 사용될 수 있고, 그것에 적당량의 계면활성제를 첨가하여 사용할 수 있다.

[0595] 또한, 현상처리 또는 린스처리 후 패턴 상에 부착된 현상액 또는 린스액을 초임계 유체로 제거처리할 수 있다.

[0596] 상기 활성광선 또는 방사선 조사시, 레지스트 층(감광층)과 렌즈 사이에 공기보다 굴절률이 높은 액체(액침 매체)를 채워 노광(액침 노광)을 행해도 좋다. 이렇게 하여, 해상도가 향상될 수 있다. 액침 매체로는 공기보다 굴절률이 높은 액체이면 어느 것이라도 사용할 수 있지만, 순수가 바람직하다. 또한, 액침 노광시 액침 매체와 레지스트 층이 서로 직접적으로 접촉하지 않게 하기 위해서, 상기 레지스트 층 상에 오버코트층을 더 형성해도 좋다. 이렇게 하여, 레지스트 층의 조성물이 액침 매체에 용리되는 것이 억제되어, 현상결함을 저감시킬 수 있다.

[0597] 액침 노광에 사용되는 액침액에 대해서 이하에 설명한다.

[0598] 액침액으로는 노광과장에 대해 투명하고, 또한 레지스트 상에 투영되는 광학상의 변형이 최소 수준으로 제어하

기 위해서 굴절률의 온도계수가 가능한 한 작은 액체가 바람직하다. 특히, 노광광원이 ArF 엑시머 레이저(파장: 193nm)인 경우, 상술한 관점 이외에, 입수 용이성 및 취급 용이성의 점에서 물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0599] 또한, 굴절률이 1.5 이상인 매체도 굴절률을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 사용할 수도 있다. 이러한 매체는 수용액이어도 좋고, 또는 유기용제이어도 좋다.

[0600] 액침액으로서 물을 사용하는 경우, 물의 표면장력을 감소시킬 뿐만 아니라 계면활성력을 증대시키기 위해서, 웨이퍼 상의 레지스트 층을 분해하지 않고, 렌즈소자의 하면의 광학코팅에 대해 무시할 수 있는 정도의 영향을 미치는 첨가제(액체)를 적은 비율로 첨가하여도 좋다. 이러한 첨가제로는 물과 실질적으로 동일한 굴절률을 갖는 지방족 알콜이 바람직하다. 그 구체예로는 메틸알콜, 에틸알콜 및 이소프로필알콜이 열거된다. 물과 실질적으로 동일한 굴절률을 갖는 알콜을 첨가함으로써, 물 중의 알콜성분이 증발되어 그 함유농도가 변화되는 경우에도, 전체 액체의 굴절률 변화를 유리하게 극히 작게 할 수 있다. 한편, 193nm의 광이 통과하지 않는 물질 또는 굴절률이 물과 크게 다른 불순물이 혼합되어 있는 경우, 이것은 레지스트 상에 투영되는 광학상의 변형을 야기한다. 따라서, 사용되는 물은 증류수인 것이 바람직하다. 이온교환 필터 등을 통해 더 여과시킨 순수를 사용해도 좋다.

[0601] 물은 전기저항이 18.3MΩcm 이상인 것이 바람직하고, TOC(유기물질의 농도)는 20ppb 이하인 것이 바람직하고, 또한 탈기처리된 물인 것이 바람직하다.

[0602] 또한, 액침액의 굴절률이 증가함으로써 리소그래피 성능을 높일 수 있다. 이러한 관점에서, 물에 굴절률을 높일 수 있는 첨가제를 첨가해도 좋고, 또는 물 대신에 중수(D<sub>2</sub>O)를 사용해도 좋다.

[0603] 물은 전기저항이 18.3MΩcm 이상인 것이 바람직하고, TOC(총유기탄소)는 20ppb 이하인 것이 바람직하고, 또한, 탈기처리된 물인 것이 바람직하다.

[0604] 탑코트에 있어서, 193nm의 방사선에 대한 투과성의 관점에서 방향환을 함유하지 않는 폴리머가 바람직하다. 그 구체예로는 탄화수소 폴리머, 아크릴산에스테르 폴리머, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산, 폴리비닐에테르, 실리콘 함유 폴리머 및 불소함유 폴리머가 열거된다. 불순물이 탑코트로부터 액침액에 용리되면, 광학렌즈가 오염되는 관점에서, 탑코트에 함유된 폴리머의 잔류 모노머 성분의 양은 작은 것이 바람직하다.

[0605] 탑코트를 박리할 때는, 현상액을 사용하여도 좋고, 또는 박리제를 별도로 사용해도 좋다. 박리제로는, 레지스트로의 침투성이 낮은 용제가 바람직하다. 박리공정을 레지스트의 현상공정과 동시에 행할 수 있다는 점에서는, 알칼리 현상액에 의해 박리될 수 있는 것이 바람직하다. 알칼리 현상액에 의한 박리의 점에서, 탑코트는 산성인 것이 바람직하다. 그러나, 레지스트와의 비혼합성의 관점에서, 탑코트는 중성이어도 좋고 또는 알칼리성이어도 좋다.

[0606] 탑코트와 액침액 사이의 굴절률 차가 작은 경우에는 해상력이 향상된다. ArF 엑시머 레이저(파장: 193nm)로 노광에 있어서, 액침액으로서 물을 사용하는 경우, ArF 액침 노광용 탑코트의 굴절률은 액침액의 굴절률과 근접한 것이 바람직하다. 탑코트의 굴절률이 액침액의 굴절률과 근접하게 하는 점에서, 탑코트는 불소원자를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 투과성 및 굴절률의 점에서, 박막인 것이 바람직하다.

[0607] 상기 탑코트는 레지스트와 혼합되지 않고, 또한 액침액과도 혼합되지 않는 것이 바람직하다. 이러한 점에서, 액침액이 물인 경우, 탑코트 용제는 레지스트 용제에 거의 용해되지 않고 물에 불용인 매체인 것이 바람직하다. 또한, 액침액이 유기용제인 경우, 탑코트는 수용성이어도 또는 수불용성이어도 좋다.

[0608] 본 발명의 포지티브 감광성 조성물이 레지스트 층으로 형성되는 경우, 레지스트 층에 대한 물의 후퇴 접촉각은 65° 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 후퇴 접촉각은 상온 및 대기압에서의 후퇴 접촉각이다. 후퇴 접촉각은 레지스트 층을 기울여서 액적이 떨어지기 시작할 때의 후퇴 접촉각이다. 일반적으로, 후퇴 접촉각은 슬라이딩각과 실질적으로 상관되고, 이것은 후퇴 접촉각이 클수록 또 슬라이딩각이 작을 수록, 발수도가 양호하다.

[0609] **실시예**

[0610] 이하, 본 발명에 대해서 하기 실시예를 참조하여 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0611] 합성예 1(수지(RA-1)의 합성)

[0612] 3구 플라스크에 시클로헥산은 8.6g을 넣고, 질소기류 하에서 80℃로 가열하였다. 이것에 노르보르난 락톤 메타크릴레이트 7.8g, 3-히드록시아다만틸 메타크릴레이트 3.5g, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 8.2g, 시클로헥

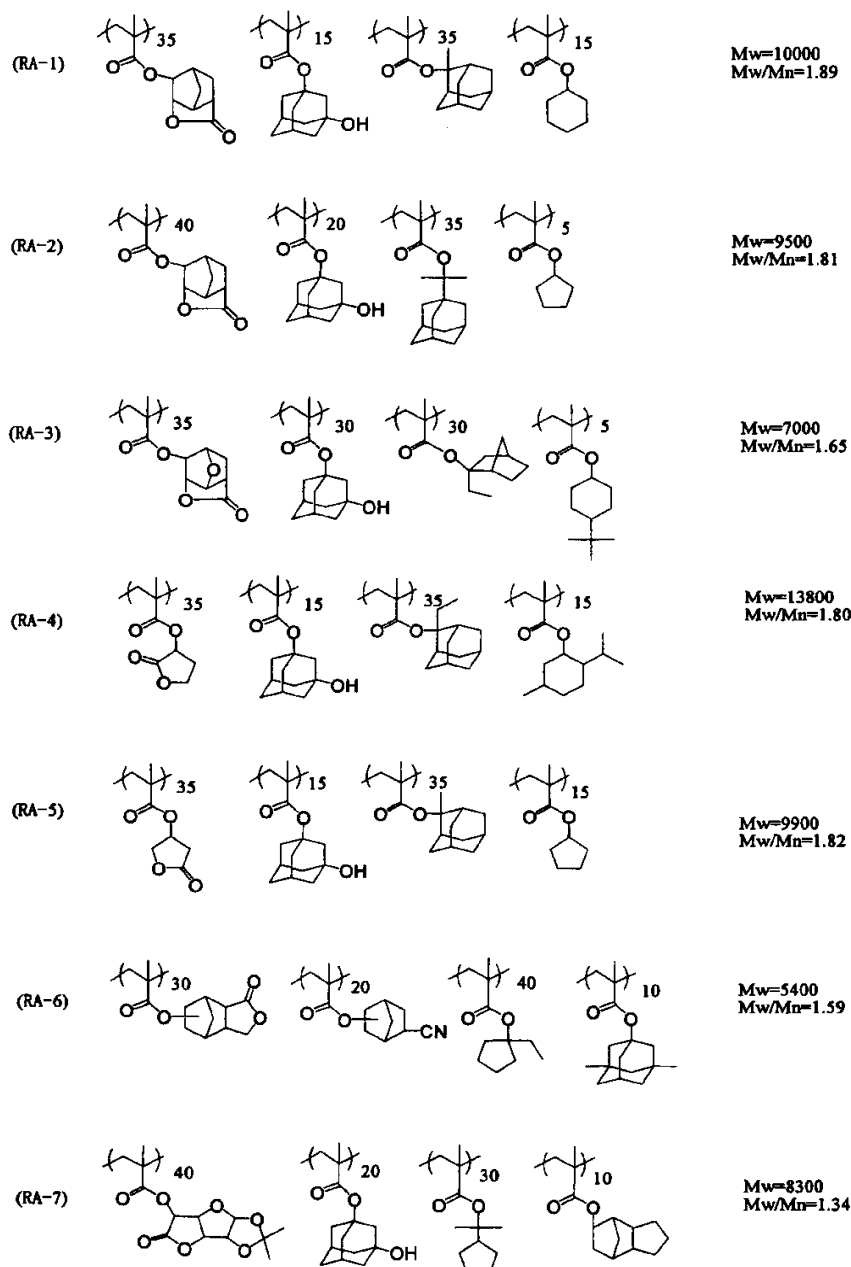
실 메타크릴레이트 2.5g, 및 시클로헥사논 79g 중에 용해된 모노머 기준으로 5몰%의 개시제 V-601(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품)의 용액을 6시간에 걸쳐서 적하였다. 적하종료 후, 그 혼합물을 80℃에서 2시간 더 반응시켰다. 반응액을 냉각방치한 후, 얻어진 반응액을 헥산 700mL와 에틸아세테이트 300mL의 혼합용액에 20분에 걸쳐 적하하고, 석출된 분말을 여과수집하고 건조하여 수지(RA-1)를 19g 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 수지의 중량평균 분자량은 폴리스티렌 환산치로 10,000이었고, 분산도(Mw/Mn)는 1.89이었다.

[0613]

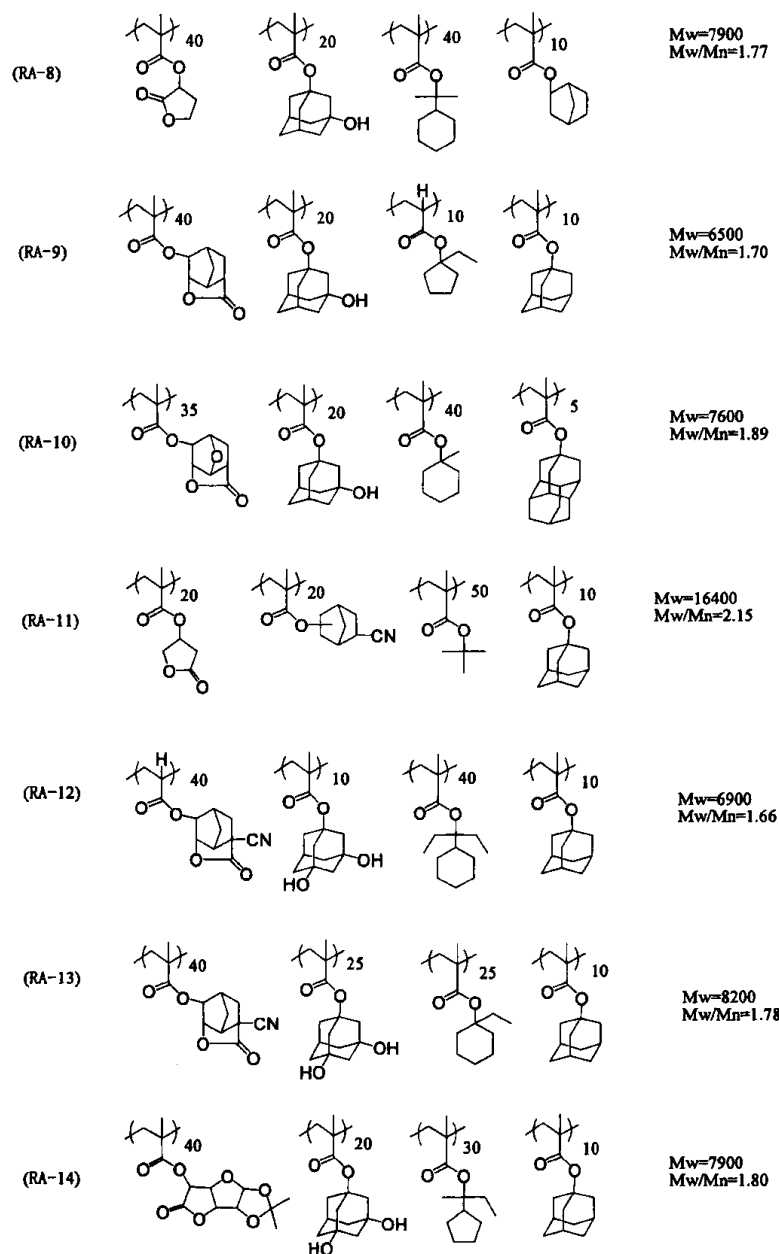
다른 수지도 동일한 방법으로 합성하였다.

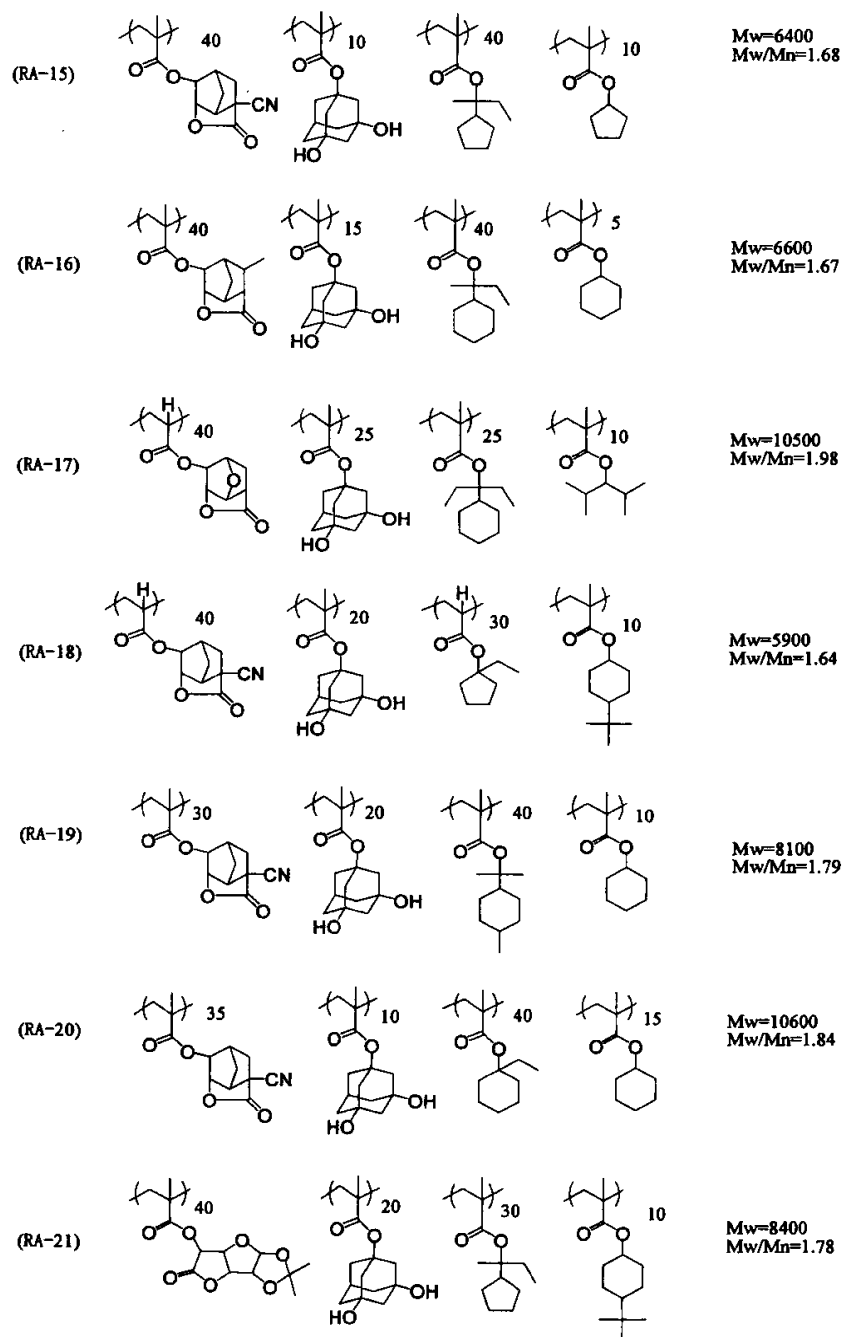
[0614]

하기 실시예 및 비교예에 사용된 각각의 수지의(RA-1)~(RA-21) 및 (RX-1)~(RX-5)의 구조, 중량평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)를 이하에 나타낸다.



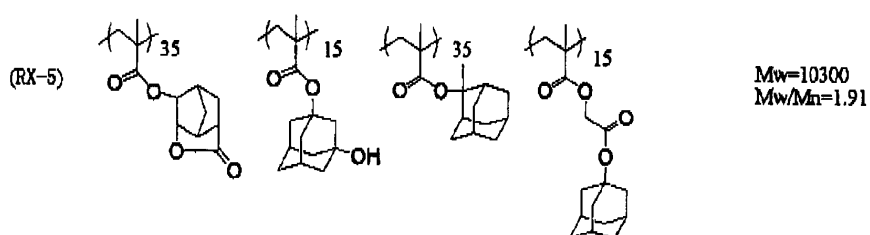
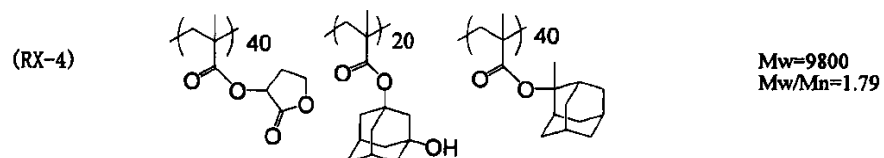
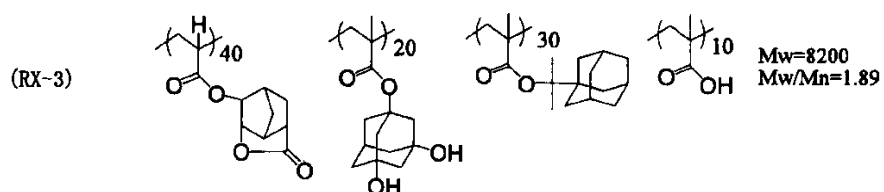
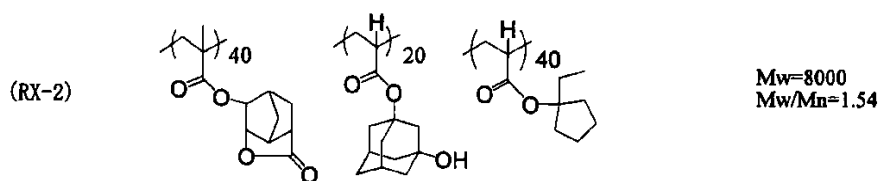
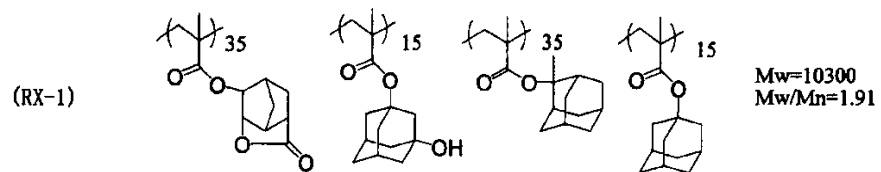
[0615]





[0617]





[0618]

[0619]

[0620]

(실시에 1~25, 비교예 1 및 2)

[0621]

(패턴붕괴 및 현상결함의 평가)

[0622]

용제에 하기 표 1a 및 1b에 나타낸 성분을 용해시켜 고형분 농도 9중량%의 용액을 제조하고, 0.03 $\mu$ m 폴리에틸렌 필터로 여과하여, 포지티브 레지스트 용액을 제조하였다. 제조된 포지티브 레지스트 용액을 하기 방법으로 평가하였다. 얻어진 결과도 표 1 및 1b에 나타낸다.



표 1a

	산발생제 (g)	수지 (10g)	접기성 화합물 (g)	계면활성제 (g)	용제	패턴용액 (수)	현상결합 (nm)	고립 DOF (μm)	해상력 (nm)	PEB 온도 의존성 (nm/°C)
실시예 1	z2 (0.3)	RA-1	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	SI/S5 = 60/40	60	2600	0.275	65	3.1
실시예 2	z23 (0.3)	RA-2	TPA (0.05)	W-2 (0.02)	SI/S5 = 60/40 80/5/15	60	3200	0.275	65	3.4
실시예 3	z63 (0.2)	RA-3	TEA (0.02)	W-1 (0.01)	SI/S6 = 95/5	60	3300	0.275	65	3.2
실시예 4	z23 (0.3)	RA-4	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	SI/S5 = 60/40	60	2300	0.275	65	3.1
실시예 5	z15 (0.2)	RA-5	PEA (0.02)	W-4 (0.01)	SI/S5 = 80/20	60	3100	0.275	65	3.6
실시예 6	z1 (0.2)	RA-6	DIA (0.02)	W-4 (0.01)	SI/S4/S6 = 80/5/15	60	1300	0.275	65	3.2
실시예 7	z16 (0.3)	RA-7	TMEA (0.03)	W-3 (0.03)	SI/S5 = 60/40	60	1100	0.275	65	3.5
실시예 8	z55 (0.3)	RA-8	TBAH (0.04)	W-1 (0.005)	SI/S6 = 80/20	58	1200	0.275	65	3.0
실시예 9	z51 (0.5)	RA-9	DBA (0.03)	W-3 (0.02)	SI/S5 = 60/40	58	1600	0.275	65	3.3
실시예 10	z5 (0.3)	RA-10	TPSA (0.05)	W-3 (0.01)	SI/S5 = 60/40	58	1400	0.275	65	3.2
실시예 11	z44 (0.6)	RA-11	TPA (0.03)	W-4 (0.01)	SI/S3 = 60/40	55	1500	0.25	68	3.9
실시예 12	z2 (0.2)	RA-12	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	SI/S5 = 60/40	55	900	0.275	65	3.1
실시예 13	z23 (0.4)	RA-13	PEA (0.01)	W-2 (0.02)	SI/S5 = 60/40	55	890	0.275	65	3.3
실시예 14	z65 (0.2)	RA-14	PEA (0.04)	W-4 (0.01)	SI/S3 = 60/40	55	1000	0.275	65	3.5
실시예 15	z23 (0.1)	RA-15	DIA (0.02)	W-2 (0.02)	SI/S5 = 60/40	55	150	0.3	62	2.7

표 1b

	산발생제 (g)	수지 (10 g)	염기성 화합물 (g)	계면활성제 (g)	용제	페턴분리 (수)	현상결합 (nm)	고립 DOF (μm)	해상력 (nm)	PEB 온도 의존성 (nm/°C)
실시예 16	255 (0.2) 251 (0.2)	RA-16	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-2 (0.01)	SI/S3 = 60/40	50	580	0.3	62	2.6
실시예 17	223 (0.2) 255 (0.4)	RA-17	DIA (0.02) TEA (0.02)	W-4 (0.01)	SI/S3 = 60/40	50	300	0.3	62	2.9
실시예 18	262 (0.4) 22 (0.1)	RA-18	PBI (0.02) PEA (0.01)	W-4 (0.01)	SI/S5/S7 = 59/40/1	50	130	0.3	62	2.6
실시예 19	262 (0.3) 267 (0.1)	RA-19	DIA (0.02) PEA (0.02)	W-4 (0.01)	SI/S5/S7 = 59/40/1	50	140	0.3	62	2.3
실시예 20	265 (0.3)	RA-20	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	S3 = 100	50	150	0.3	62	2.6
실시예 21	264 (0.3) 223 (0.05)	RA-21	DIA (0.01)	W-4 (0.01)	SI/S4/S6 = 70/5/25	50	260	0.3	62	2.8
실시예 22	238 (0.2) 28 (0.15)	RA-15 (5) RX-2 (5)	PEA (0.02) DBA (0.02)	W-4 (0.01)	SI/S3 = 60/40	50	110	0.3	62	2.4
실시예 23	223 (0.3) 255 (0.1)	RA-19 (5) RX-3 (5)	PEA (0.04)	W-4 (0.01)	SI/S3 = 60/40	50	120	0.3	62	2.8
실시예 24	255 (0.2) 24 (0.2)	RA-18 (5) RX-4 (5)	DIA (0.02) DBA (0.02)	W-4 (0.01)	SI/S3 = 60/40	50	110	0.3	62	2.2
실시예 25	22 (0.3)	RX-1 (10)	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	SI/S5 = 60/40	68	26000	0.3	65	3.7
비교예 1	22 (0.3)	RP-1	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	SI/S5 = 60/40	70	76000	0.225	70	6.7
비교예 2	22 (0.3)	RP-2	DIA (0.03)	W-4 (0.01)	SI/S5 = 60/40	70	56000	0.225	70	7.2

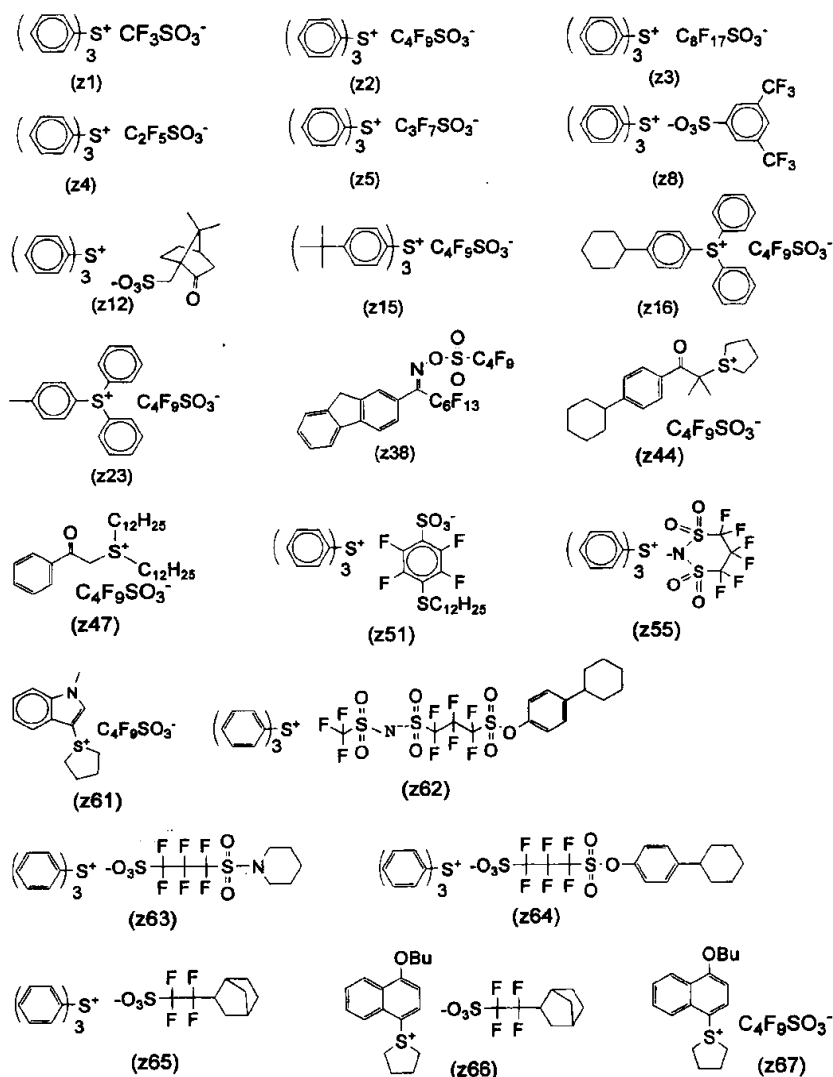
(산발생제)

[0624]

[0625]

[0626]

표 1에 나타낸 산발생제를 이하에 나타낸다.



[0627]

표 1a 및 1b에 나타낸 약호는 다음과 같다.

[0628]

(염기성 화합물)

[0629]

TPI: 2,4,5-트리페닐이미다졸

[0630]

TPSA: 트리페닐술포늄 아세테이트

[0631]

DIA: 2,6-디이소프로필아닐린

[0632]

TEA: 트리에탄올아민

[0633]

TPA: 트리펜틸아민

[0634]

DBA: N,N-디부틸아닐린

[0635]

PBI: 2-페닐벤즈이미다졸

[0636]

TMEA: 트리스(메톡시에톡시에틸)아민

[0637]

PEA: N-페닐디에탄올아민

[0638]

(계면활성제)

[0639]

- [0640] W-1: MEGAFAC F176(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품)(불소계 계면활성제)
- [0641] W-2: MEGAFAC R08(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품)(불소계 및 실리콘계 계면활성제)
- [0642] W-3: 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품)(실리콘계 계면활성제)
- [0643] W-4: TROYSOL S-366(Troy Chemical Corp. 제품)
- [0644] (용제)
- [0645] S1: 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트
- [0646] S2: 2-헵탄
- [0647] S3: 시클로헥사논
- [0648] S4:  $\gamma$ -부티로락톤
- [0649] S5: 프로필렌글리콜 메틸에테르
- [0650] S6: 에틸라테이트
- [0651] S7: 프로필렌 카보네이트
- [0652] (평가)
- [0653] 헥사메틸디실라잔 처리를 한 실리콘 기판 상에 반사방지막(DUV-42, Brewer Science Inc. 제품)을 스핀코터로 두께 600Å로 균일하게 도포하고, 핫플레이트에서 100℃에서 90초간 가열한 후, 190℃에서 240초간 더 가열건조하였다. 그 다음, 각각의 포지티브 레지스트 용액을 스핀코터로 도포하고, 110℃에서 90초간 건조하여, 두께 160nm의 레지스트 층을 형성하였다.
- [0654] 이 레지스트 층을 마스크를 통해서 ArF 엑시머 레이저 스텝퍼(ASML 제품; NA=0.75, NA=0.75, 2/3 구형상)를 사용하여 노광하고, 노광직후 120℃에서 90초간 핫플레이트에서 가열하였다. 또한, 얻어진 레지스트 층을 2.38중량% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액으로 23℃에서 60초간 현상하고, 30초간 순수로 린스한 후 건조하여, 라인 패턴을 얻었다.
- [0655] 패턴부피의 평가방법:
- [0656] 80nm의 라인 앤드 스페이스 1:1 마스크 패턴을 재현하는 노광량을 최적 노광량으로 하여, 최적 노광량으로부터 노광량을 더욱 증가시킴으로써 형성된 선패턴의 선폴을 저감시켜서, 패턴이 붕괴없이 해상될 때의 선폴으로 패턴부피를 정의하였다. 그 값이 작은 경우, 미세패턴을 붕괴없이 해상하는 것을 의미하고, 패턴부피가 거의 발생하지 않아서 해상력이 높다.
- [0657] 현상결합의 평가방법:
- [0658] 상기 포지티브 레지스트 조성물을 헥사메틸디실라잔 처리된 6인치의 실리콘 기판 상에 스핀코터를 사용하여 균일하게 도포하고, 120℃에서 90초간 가열건조하여 두께 0.20 $\mu$ m의 레지스트 층을 형성하였다. 이 레지스트 층을 노광없이 110℃에서 90초간 핫플레이트 상에서 가열하였다. 또한, 얻어진 레지스트 층을 2.38중량% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액으로 23℃에서 60초간 현상하고, 30초간 순수로 린스한 후 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 샘플 웨이퍼를 KLA2112 장치(KLA Tencor Corporation 제품)로 현상결합수(한계치 12, 화소 사이즈=0.39)를 측정하였다.
- [0659] (고립 선패턴의 형성시 DOF, 해상력 및 PEB 온도 의존성의 평가)
- [0660] 용제에 표 1a 및 1b에 나타난 성분을 용해시켜 고형분 농도 7중량%의 용액을 제조하고, 0.1 $\mu$ m의 폴리에틸렌 필터로 여과하여, 포지티브 레지스트 용액을 제조하였다. 얻어진 포지티브 레지스트 용액을 다음의 방법으로 평가하였다. 평가결과를 표 1a 및 1b에 나타낸다.
- [0661] 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사방지막 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd. 제품)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹하여 두께 78nm의 반사 방지막을 형성하였다. 그 위에 상기 제조된 포지티브 레지스트액을 도포하고, 115℃에서 60초간 베이킹하여, 두께 150nm의 레지스트 층을 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 웨이퍼를 ArF 엑시머 레이저 스캐너(ASMI 제품, PAS5500/1100, NA 0.75,  $\sigma_o/\sigma_I=0.85/0.55$ )를 사용하여 패턴노광을 행하였다. 노광 후, 레지스트 층을 120℃에서 60초간 가열한 후, 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액(2.38질량%)으

로 30초간 현상하였다. 순수로 린스한 후, 스핀건조하여 레지스트 패턴을 얻었다.

- [0662] 용제에 표 1a 및 1b에 나타난 성분을 용해시켜 고형분 농도 7중량%의 용액을 제조하고, 0.1 $\mu$ m의 폴리에틸렌 필터로 여과하여, 포지티브 레지스트 용액을 제조하였다. 얻어진 포지티브 레지스트 용액을 다음의 방법으로 평가하였다. 평가결과를 표 1a 및 1b에 나타낸다.
- [0663] 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사방지막 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd. 제품)를 도포하고, 그 도포막을 205℃에서, 60초간 베이킹하여 두께 78nm의 반사 방지막을 형성하였다. 그 위에 상기 제조된 포지티브 레지스트액을 도포하고, 115℃에서, 60초간 베이킹하여, 두께 150nm의 레지스트 층을 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 웨이퍼를 ArF 엑시머 레이저 스캐너(ASMI 제품, PAS5500/1100, NA 0.75,  $\sigma_o/\sigma_i=0.85/0.55$ )를 사용하여 패턴노광을 행하였다. 노광 후, 레지스트 층을 120℃에서 90초간 가열한 후, 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액(2.38질량%)으로 30초간 현상하였다. 순수로 린스한 후, 스핀건조하여 레지스트 패턴을 얻었다.
- [0664] (해상력)
- [0665] 해상력은 선패턴 80nm가 재현되는 최소 노광량에서 해상될 수 있는 선패턴의 폭(nm), 즉 임계 해상력을 나타낸다.
- [0666] (PEB 온도 의존성)
- [0667] 120℃에서 90초간의 후가열에서의 마스크 사이즈 80nm의 라인 앤드 스페이스 1/1을 재현할 때의 노광량을 최적 노광량으로 하고; 이 최적 노광량으로 노광을 행하고; 앞선 후가열온도에 대해 +2℃ 및 -2℃(즉 122℃ 및 118℃)의 2개의 온도에서 후가열을 각각 행한 다음; 각각 얻어진 라인 앤드 스페이스를 측정하여, 선폭  $L_1$  및  $L_2$ 를 각각 구하였다. PEB 온도 의존성을 PEB 온도변화 1℃ 당 선폭의 변동으로 정의하고, 다음 식에 의해 계산하였다.
- [0668] 
$$\text{PEB 온도 의존성}(\text{nm}/^\circ\text{C}) = |L_1 - L_2| / 4$$
- [0669] 120℃에서 90초간의 후가열에서의 마스크 사이즈 80nm의 라인 앤드 스페이스 1/1을 재현할 때의 노광량을 최적 노광량으로 하고; 이 최적 노광량으로 노광을 행하고; 앞선 후가열온도에 대해 +2℃ 및 -2℃(즉 122℃ 및 118℃)의 2개의 온도에서 후가열을 각각 행한 다음; 각각 얻어진 라인 앤드 스페이스를 측정하여, 선폭  $L_1$  및  $L_2$ 를 각각 구하였다. PEB 온도 의존성을 PEB 온도변동 1℃ 당 선폭의 변동으로 정의하고, 다음 식에 의해 계산하였다.
- [0670] 표 1a 및 1b로부터, 본 발명의 포지티브 감광성 조성물은 패턴붕괴, 현상결함, 고립 선패턴의 형성시의 DOF, 해상력 및 PEB 온도 의존성이 개선된 것을 알 수 있다.
- [0671] (액침 노광)
- [0672] (포지티브 감광성 조성물(포지티브 레지스트 용액)의 제조)
- [0673] 실시예 1~25 및 비교예 1의 각각의 성분을 용제에 용해시켜 고형분 농도 7중량%의 용액을 제조하고, 0.03 $\mu$ m 폴리에틸렌 필터를 통해 여과하여 포지티브 레지스트 용액을 제조하였다. 이 제조된 포지티브 레지스트 용액을 하기 방법으로 평가하였다.
- [0674] (포지티브 감광성 조성물(포지티브 레지스트 용액)의 제조)
- [0675] 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사방지막 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd. 제품)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹하여, 78nm의 반사 방지막을 형성하였다. 그 위에 상기 제조된 포지티브 레지스트 용액을 도포하고, 115℃에서 60초간 베이킹하여, 150nm의 레지스트 층을 형성하였다.
- [0676] 이렇게 하여 얻어진 웨이퍼를 순수를 액침액으로 사용하여 2광 간섭노광(습식 노광)하였다. 또한, 상기 2광 간섭노광(습식노광)에 있어서, 도 1에 나타내듯이 반사방지막과 레지스트막을 보유한 웨이퍼(10)를 웨이퍼 스테이지(11) 상에 형성하고, 프리즘(8) 및 함침액(순수)(9)을 통해, 레이저(1), 조리개(2), 셔터(3), 반사경(4, 5, 6) 및 집광렌즈(7)를 통해 노광하였다. 상기 레이저(1)의 파장은 193nm이었고, 65nm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성할 수 있는 프리즘(8)을 사용하였다. 노광 직후, 상기 레지스트 층을 115℃에서 90초간 가열한 후, 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수용액(2.38%)으로 60초간 현상하였다. 순수로 린스한 후, 스핀 건조하여 얻어진 레지스트 패턴을 주사형 전자현미경(S-9260, Hitachi Ltd. 제품)으로 관찰하였다. 실시예 1~24의 각각의 포지티브 레지스트 용액을 사용한 경우에는, 65nm의 라인 앤드 스페이스 패턴이 패턴붕괴없이 해상되었다. 실시예 25의

포지티브 레지스트 용액을 사용한 경우에는, 65nm의 라인 앤드 스페이트가 해상되었지만, 패턴에 패턴붕괴가 부분적으로 관찰되었다.

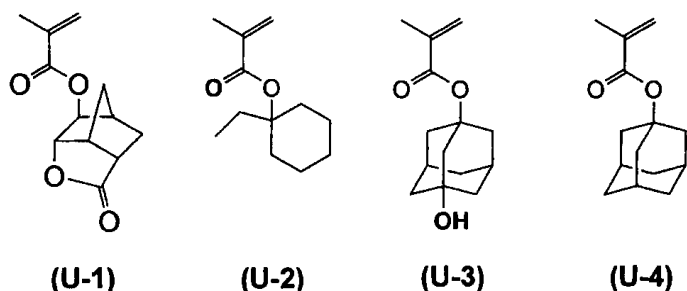
[0677] 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사방지막 ARC29A(Nissan Chemical Industries, Ltd. 제품)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹하여, 78nm의 반사 방지막을 형성하였다. 그 위에 상기 제조된 포지티브 레지스트 용액을 도포하고, 115℃에서 60초간 베이킹하여, 두께 150nm의 레지스트층을 형성하였다.

[0678] 이렇게 하여 얻어진 웨이퍼를 순수를 액침액으로 사용하여 2광 간섭노광(습식 노광)하였다. 또한, 상기 2광 간섭노광(습식노광)에 있어서, 도 1에 나타내듯이 반사방지막과 레지스트막을 보유한 웨이퍼(10)를 웨이퍼 스테이지(11) 상에 설치하고, 프리즘(8) 및 액침액(순수)(9)을 통해, 레이저(1), 조리개(2), 셔터(3), 반사경(4, 5, 6) 및 집광렌즈(7)를 통해 노광하였다. 상기 레이저(1)의 파장은 193nm이었고, 65nm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성할 수 있는 프리즘(8)을 사용하였다. 노광 직후, 상기 레지스트 층을 115℃에서 90초간 가열한 후, 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액(2.38%)으로 60초간 현상하였다. 순수로 린스한 후, 스핀 건조하여 얻어진 레지스트 패턴을 주사형 전자현미경(S-9260, Hitachi Ltd. 제품)으로 관찰하였다. 실시예 1~24의 각각의 포지티브 레지스트 용액을 사용한 경우에는, 65nm의 라인 앤드 스페이스 패턴이 패턴붕괴없이 해상되었다. 한편, 실시예 25의 포지티브 레지스트 용액을 사용한 경우에는, 65nm의 라인 앤드 스페이트가 해상되었지만, 패턴에 패턴붕괴가 부분적으로 관찰되었다.

[0679] 합성예 2(수지(RB-1)의 합성)

[0680] 하기 모노머(U-1), (U-2), (U-3) 및 (U-4)를 테트라히드로푸란에 몰비로 45/30/20/5의 비율로 용해시켜, 고형분 농도 50중량%의 용액을 제조하였다. 이 용액을 3구 플라스크에 넣고, 질소기류 하에서 80℃에서 가열하였다. 반응온도가 안정화되는 시점에서, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품의 라디칼 개시제 V-601을 5몰% 첨가하여 반응을 개시하였다. 6시간 가열후, 반응 혼합물을 테트라히드로푸란으로 2배 희석하고, 그 반응용액의 5배량의 헥산을 첨가하여, 백색분말을 석출시켰다. 석출된 분말을 여과수집하고 건조하여 소망의 수지(RB-1) 얻었다.

[0681] 본 발명의 하기 수지(RB-2)~(RB-21) 및 비교의 수지(RP-1)~(RP-3)를 동일한 방법으로 얻었다. 용해에 사용되는 용제가 테트라히드로푸란에 한정되는 것은 아니다. 동일한 수지를, 예컨대 시클로헥산 또는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 사용하여 얻을 수도 있다.



[0682]

[0683] (실시예 1B~18B, 비교예 1B~2B)

[0684] (평가)

[0685] 용제에 하기 표 2a~2h에 나타낸 성분을 용해시켜 고형분 농도 7중량%의 용액을 제조하고, 0.03μm 폴리에틸렌 필터로 여과하여, 포지티브 레지스트 조성물을 제조하였다. 제조된 포지티브 레지스트 조성물을 상기 실시예 1~25 및 비교예 1~2에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

[0686] (고립 선패턴의 형성시 DOF, 해상력 및 PEB 온도 의존성의 평가)

[0687] 용제에 하기 표 2a~2h에 나타낸 성분을 용해시켜 고형분 농도 9중량%의 용액을 제조하고, 0.03μm 폴리에틸렌 필터로 여과하여, 포지티브 레지스트 조성물을 제조하였다. 제조된 포지티브 레지스트 조성물을 상기 실시예 1~25 및 비교예 1~2에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

[0688] 얻어진 결과를 표 2a~2h에 나타낸다.

표 2a

	수지		산발생제 1		산발생제 2		염기성 화합물 1	
	수지 No.	중량부	화합물 No.	중량부	화합물 No.	중량부	화합물 No.	중량부
실시예 1B	RB-1	95.8	PAG-1	3	PAG-3	0.5	N-1	0.25
실시예 2B	RB-2	96.7	PAG-2	2.5			N-2	0.3
실시예 3B	RB-3	94.8	PAG-7	4			N-5	0.25
실시예 4B	RB-4	95.4	PAG-3	2.3	PAG-7	1.5	N-3	0.3
실시예 5B	RB-5	65.2	PAG-3	2.5	PAG-8	1.5	N-5	0.3
	RP-3	30						
실시예 6B	RB-6	94.8	PAG-4	4.7				
실시예 7B	RB-7	65.3	PAG-1	3.5	PAG-5	0.2	N-2	0.4
	RB-17	30						
실시예 8B	RB-8	94.9	PAG-5	4.5			N-7	0.15
실시예 9B	RB-9	96.5	PAG-2	2.5	PAG-5	0.1	N-6	0.25
실시예 10B	RB-10	42.4	PAG-6	6			N-3	0.5
	RB-18	50						

표 2b

	수지		신발생제 1		신발생제 2		염기성 화합물 1	
	수지 No.	중량부	화합물 No.	중량부	화합물 No.	중량부	화합물 No.	중량부
실시에 1B	RB-11 RB-19	71.9 25	PAG-2	2			N-1	0.1
실시에 12B	RB-12	92.9	PAG-2	3.5	PAG-6	2	N-3	0.4
실시에 13B	RB-13	96.5	PAG-2	2.5	PAG-5	0.1	N-6	0.25
실시에 14B	RB-14 RB-20	42.4 50	PAG-6	6			N-3	0.5
실시에 15B	RB-15 RB-21	71.9 25	PAG-2	2			N-1	0.1
실시에 16B	RB-16	92.9	PAG-2	3.5	PAG-6	2	N-3	0.4
실시에 17B	RB-1	95.8	PAG-1	3	PAG-3	0.5	N-1	0.25
실시에 18B	RB-1	95.8	PAG-1	3	PAG-3	0.5	N-1	0.25
비교예 1B	RP-1	94.6	PAG-1	4.5			N-8	0.4
비교예 2B	RP-2	93.5	PAG-1	5	PAG-2	0.5	N-3	0.4



표 2c

	염기성 화합물 2		침기제		계면활성제	
	화합물 No.	중량부	화합물 No.	중량부	화합물 No.	중량부
실시예 1B					W-1	0.5
실시예 2B					W-2	0.5
실시예 3B			AD-1	0.5	W-2	0.5
실시예 4B					W-2	0.5
실시예 5B					W-2	0.5
실시예 6B					W-1	0.5
실시예 7B	N-1	0.1			W-1	0.5
실시예 8B					W-4	0.5
실시예 9B	N-3	0.15			W-2	0.5
실시예 10B	N-1	0.15			W-4	1

표 2d

	염기성 화합물 2		첨가제		계면활성제	
	화합물 No.	증량부	화합물 No.	증량부	화합물 No.	증량부
실시예 11B					W-2	1
실시예 12B	N-6	0.25			W-4	1
실시예 13B	N-3	0.15			W-2	0.5
실시예 14B	N-1	0.15			W-4	1
실시예 15B					W-2	1
실시예 16B	N-6	0.25			W-4	1
실시예 17B					W-1	0.5
실시예 18B					W-1	0.5
비교예 1B					W-2	0.5
비교예 2B	N-1	0.1			W-2	0.5

표 2e

문제					
	문제 1	종량부	문제 2	종량부	문제 3
실시예 1B	SL-1	1140	SL-6	760	
실시예 2B	SL-1	1354	SL-5	531	SL-8
실시예 3B	SL-1	1354	SL-6	531	SL-8
실시예 4B	SL-1	1369	SL-4	531	
실시예 5B	SL-1	1369	SL-4	531	
실시예 6B	SL-1	1656	SL-6	244	
실시예 7B	SL-1	1641	SL-6	244	SL-8
실시예 8B	SL-1	1438	SL-6	442	SL-7
실시예 9B	SL-1	1369	SL-4	531	
실시예 10B	SL-1	1369	SL-6	531	

표 2f

용제					
	용제 1	증량부	용제 2	증량부	용제 3
실시예 11B	SL-2	1369	SL-6	531	
실시예 12B	SL-3	1765	SL-7	135	
실시예 13B	SL-1	1369	SL-4	531	
실시예 14B	SL-1	1369	SL-6	531	
실시예 15B	SL-2	1369	SL-6	531	
실시예 16B	SL-3	1765	SL-7	135	
실시예 17B					
실시예 18B					
비교예 1B	SL-1	1420	SL-4	480	
비교예 2B	SL-1	1550	SL-5	350	

표 2g

성능 평가				
페턴종괴	현상결합 (수)	고립 DOF ( $\mu\text{m}$ )	해상력 (nm)	PEB 온도 의존성 ( $\text{nm}/^\circ\text{C}$ )
실시에 1B	60	2200	65	3.2
실시에 2B	60	2300	65	3.1
실시에 3B	60	3000	65	2.9
실시에 4B	60	1900	65	3.2
실시에 5B	60	2400	65	3.3
실시에 6B	60	1300	75	3.5
실시에 7B	60	1800	65	3.3
실시에 8B	60	1900	65	3.5
실시에 9B	60	2000	65	3.4
실시에 10B	60	1900	65	3.2

표 2h

	성능 평가			
	패턴응괴	현상결합 (수)	고립 DOF ( $\mu\text{m}$ )	해상력 (nm)
실시에 11B	60	1800	0.3	65
실시에 12B	60	2600	0.3	65
실시에 13B	60	3100	0.3	65
실시에 14B	60	3100	0.3	65
실시에 15B	60	2500	0.3	65
실시에 16B	60	1700	0.3	65
실시에 17B	68	9600	0.3	65
실시에 18B	68	11200	0.25	68
비교예 1B	70	87000	0.15	75
비교예 2B	70	91000	0.15	75
				PEB 온도 의존성 ( $\text{nm}/^{\circ}\text{C}$ )
				3.1
				3.2
				2.3
				2.4
				2.5
				2.3
				3.4
				3.9
				5.3
				5.4

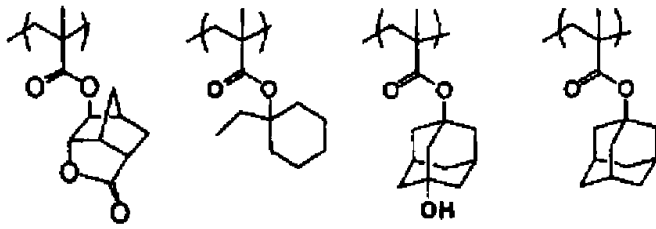
표 2a~2h의 수지(RB-1)~(RB-21) 및 (RP-1)~(RP-3)의 각각의 구조, 중량평균 분자량, 분산도, 몰비(좌측부터 반복단위의 순서에 해당함)를 표 3에 나타낸다.

표 3

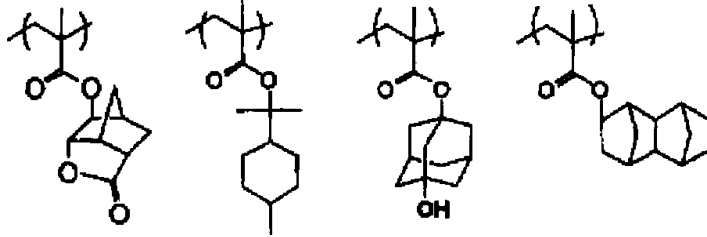
수지	구조 No.	Mw	Mw/Mn	조성비			
				45	30	20	5
RB-1	A-1	8300	1.95	45	30	20	5
RB-2	A-2	7500	1.85	40	30	25	5
RB-3	A-3	8700	1.96	50	20	20	10
RB-4	A-4	9500	1.83	35	35	25	5
RB-5	A-5	9500	1.9	35	35	20	10
RB-6	A-6	9900	1.82	40	30	25	5
RB-7	A-7	6800	1.87	50	20	20	10
RB-8	A-8	8300	2.01	45	35	15	5
RB-9	A-9	9400	1.9	50	20	20	10
RB-10	A-10	7600	1.84	40	30	25	5
RB-11	A-11	7900	1.98	40	35	20	5
RB-12	A-12	7100	1.98	40	35	20	5
RB-13	A-13	9200	1.89	40	40	10	10
RB-14	A-14	8600	1.71	45	40	5	10
RB-15	A-15	8010	1.77	45	40	5	10
RB-16	A-16	7300	1.8	45	40	5	10
RB-17	A-8	8100	2.06	45	35	15	5
RB-18	A-10	5600	1.79	40	30	25	5
RB-19	A-3	5600	1.79	50	20	20	10
RB-20	A-10	5600	1.79	40	30	25	5
RB-21	A-3	5600	1.79	50	20	20	10
RP-1	P-1	7700	1.94	60	20	20	10
RP-2	P-2	7910	1.91	45	20	20	15
RP-3	P-1	8100	2.06	40	20	40	

[0699] 수지 구조(A-1)~(A-16) 및 (P-1)~(P-2)를 이하에 나타낸다.

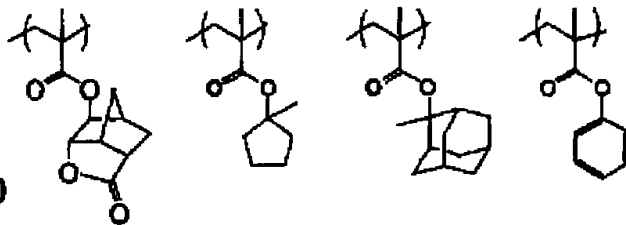
(A-1)



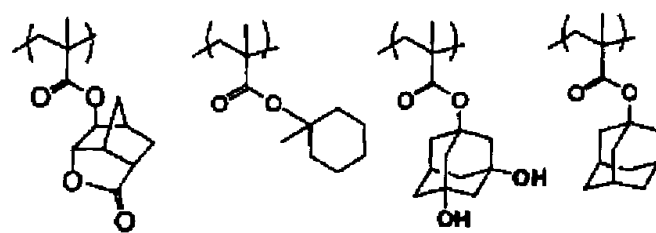
(A-2)



(A-3)

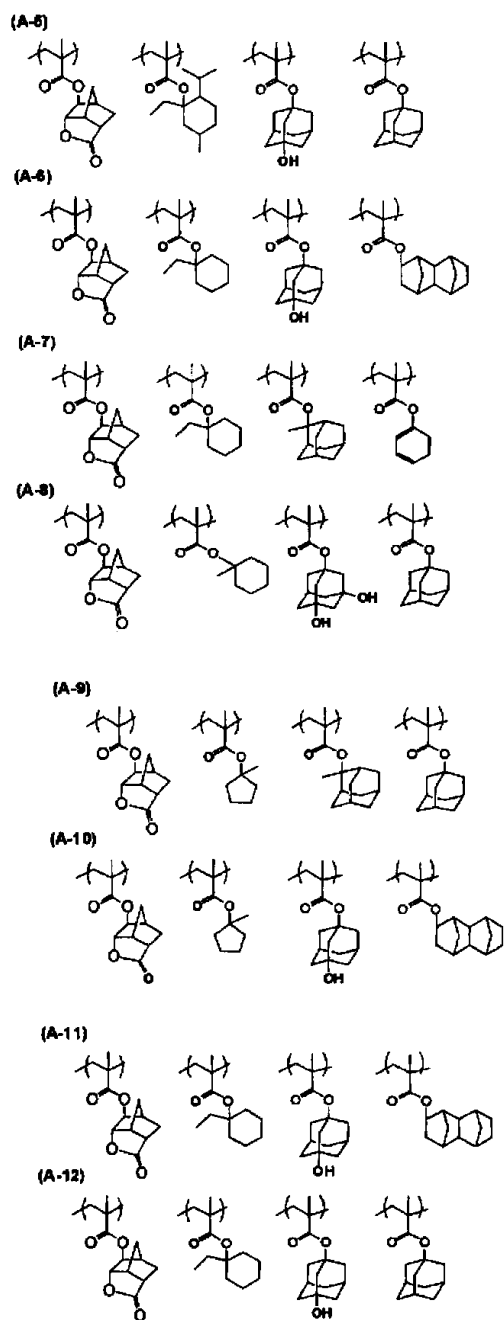


(A-4)



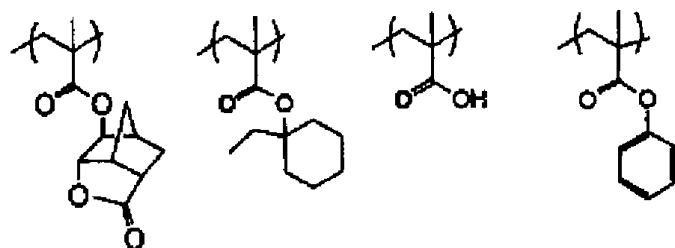
[0700]



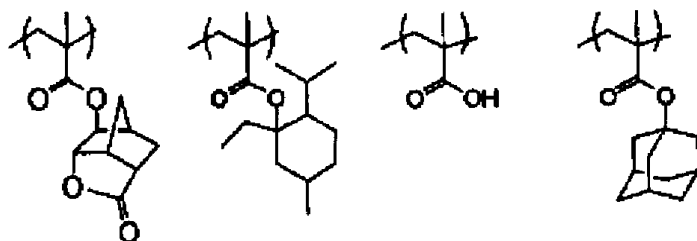


[0701]

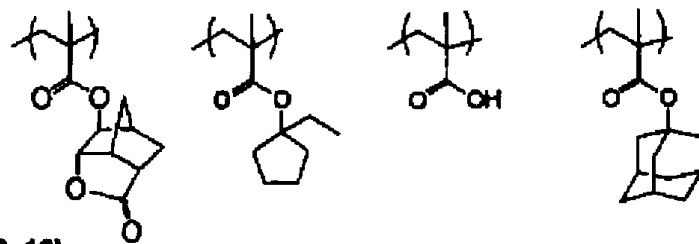
(A-13)



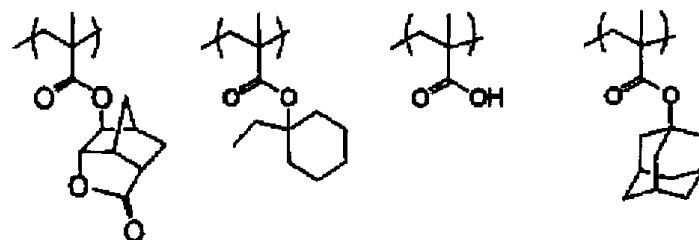
(A-14)



(A-15)

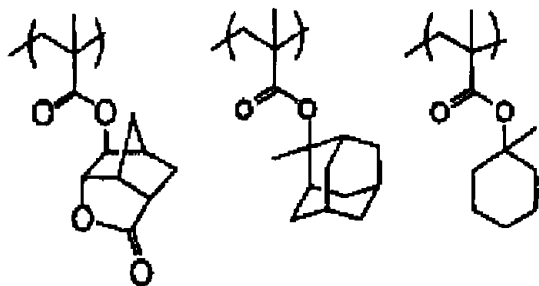


(A-16)

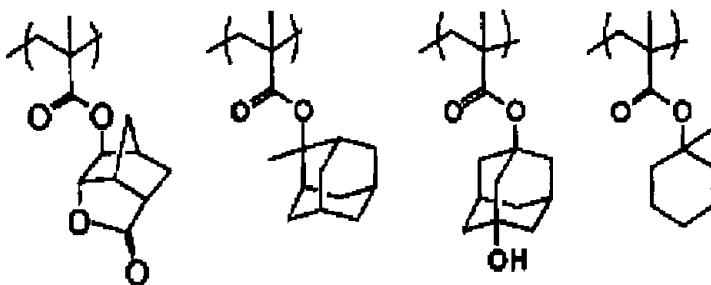


[0702]

(P-1)



(P-2)



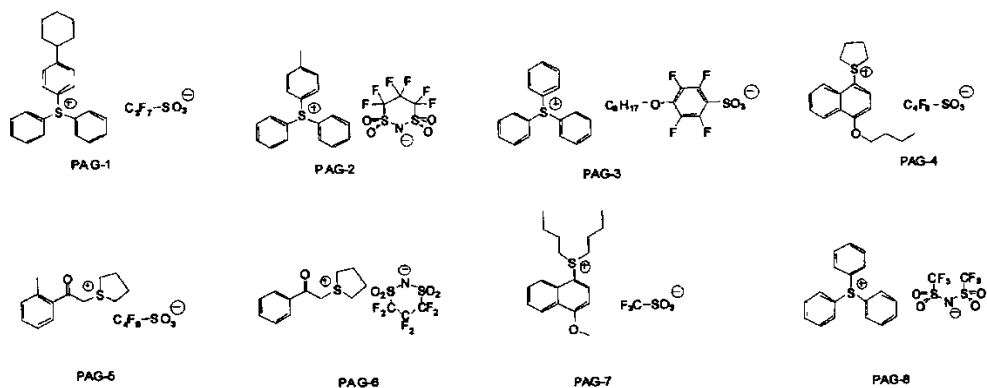
[0703]

[0704]

표 2a~2h의 기호는 다음과 같다.

[0705]

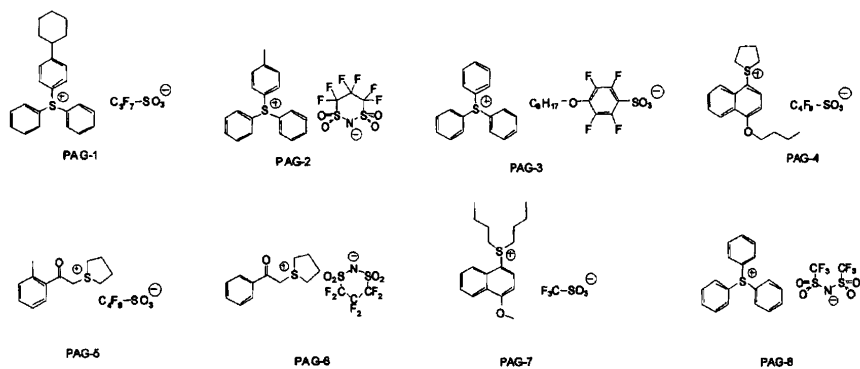
(염기성 화합물)



[0706]

[0707]

(산발생제)



- [0708] N-2: 트리-n-옥틸아민
- [0709] N-3: N,N-디히드록시에틸아닐린
- [0710] N-4: 2,4,5-트리페닐이미다졸
- [0711] N-5: 2,6-디이소프로필아닐린
- [0712] N-6: 히드록시안티피린
- [0713] N-7: 트리스메톡시메톡시에틸아민
- [0714] N-8: 트리에탄올아민
- [0715] (계면활성제)
- [0716] W-1: MEGAFAC F176(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품)(불소계 계면활성제)
- [0717] W-2: MEGAFAC R08(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품)(불소계 및 실리콘계 계면활성제)
- [0718] W-4: TROYSOL S-366(Troy Chemical Corp. 제품)
- [0719] 삭제

[0720] a군

[0721] (용제)

a군

[0722] SL-2: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 프로피오네이트

[0723] SL-2: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 프로피오네이트

SL-3: 2-헵탄

[0724] b군

[0725] SL-4: 에틸락테이트

[0726] SL-5: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르

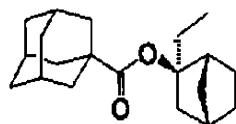
[0727] SL-6: 시클로헥사논

[0728] c군

[0729] SL-7:  $\gamma$ -부티로락톤

[0730] SL-8: 프로필렌글리콜

[0731] (첨가제)



**AD-1**

[0732]

[0733] 표 2a~2h로부터, 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물은 패턴붕괴 및 현상결함 이외에 해상력, 고립 DOF 및 PEB 온도 의존성이 특히 우수한 것을 알 수 있다.

[0734] 본 출원은 2006년 1월 24일 출원한 일본 특허출원 2006-015348호, 2006년 3월 9일에 출원한 일본 특허출원 2006-064476호에 기초하여 외국 우선권을 주장하며, 그 내용을 참조하여 원용한다.

### 발명의 효과

[0735]

본 발명에 의하면 패턴붕괴 및 현상결함 이외에 해상력, 고립 DOF 및 PEB 온도 의존성이 특히 우수한 포지티브 감광성 조성물을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0001]

본 발명은 하기 도면을 참조함으로써 더욱 잘 이해될 수 있다.

[0002]

도 1은 2광속 간섭실험장치의 개략도이다.

### 도면

#### 도면1

