



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

G03F 7/039 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년08월23일

(11) 등록번호

10-0751771

(24) 등록일자

2007년08월17일

(21) 출원번호 10-2001-0086799
 (22) 출원일자 2001년12월28일
 심사청구일자 2006년09월04일

(65) 공개번호 10-2002-0055434
 (43) 공개일자 2002년07월08일

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00402591 2000년12월28일 일본(JP)

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

(72) 발명자 사사키토모야
 일본국시즈오카켄하이바라군요시다초카와시리4000후지샤신필름가부
 시끼가이샤나이

미즈타니카즈요시
 일본국시즈오카켄하이바라군요시다초카와시리4000후지샤신필름가부
 시끼가이샤나이

시라카와코지
 일본국시즈오카켄하이바라군요시다초카와시리4000후지샤신필름가부
 시끼가이샤나이

(74) 대리인 하상구
 하영욱

(56) 선행기술조사문헌
 JP08123031 A KR1019990007301 A
 KR1019990083155 A JP10274844 A

심사관 : 정현진

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 전자선 또는 X선 조사용 포지티브 레지스트 조성물

(57) 요약

전자선 또는 X선 조사용 포지티브 레지스트 조성물은 다음을 포함한다: (a) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물, (b1) 산의 작용에 의한 알칼리 혼상액 내의 용해도를 증가시키며, 산의 작용에 의해 p-에틸페놀 보다 이온화포텐셜값이 작은 화합물의 잔기를 포함하는 이탈기를 가지는 수지 및 (c) 용제.

특허청구의 범위

청구항 1.

(a) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물;

(b1) 산의 작용에 의해서 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증가하고, 산의 작용에 의해 이탈하는 기를 보유하며, 이 이탈기는 p-에틸페놀 보다 작은 이온화포텐셜값을 가진 화합물의 잔기를 포함하는 수지; 및

(c) 용제

를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선 조사용 포지티브 레지스트 조성물.

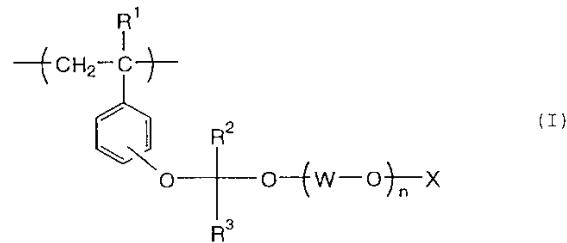
청구항 2.

(a) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물;

(b2) 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증가하고, 식(I)으로 나타낸 반복단위를 가지는 수지; 및

(c) 용제

를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자선 또는 X선 조사용 포지티브 레지스트 조성물.



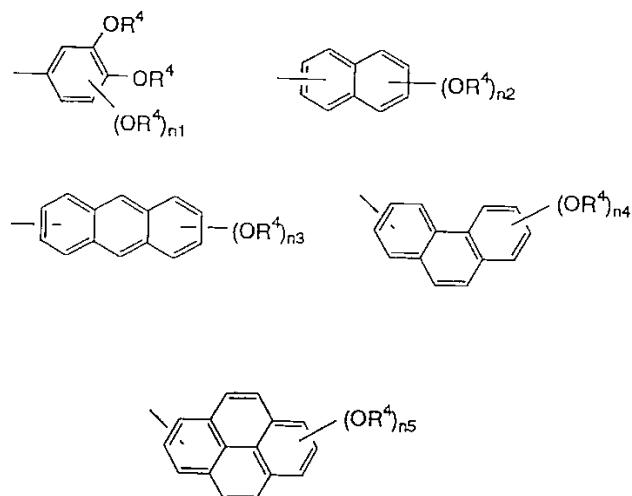
(식(I) 중에서, R¹은 수소원자 또는 메틸기를 표현하고, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소원자 또는 1 내지 4의 탄소수를 가진 알킬기를 표현하고, W는 2가의 유기기를 표현하고, X는 유기기로서, H-O-X로 표현되는 화합물의 이온화포텐셜값이 p-에틸페놀의 이온화포텐셜값보다 작은 것을 만족하는 유기기를 표현하고, 그리고 n은 1 내지 4의 정수를 표현하며, n이 2 내지 4를 일 때 복수의 W'는 같거나 다르다.)

청구항 3.

제2항에 있어서, 식(I) 중의 X는 식(II)로 표현되는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

-L-Y (II)

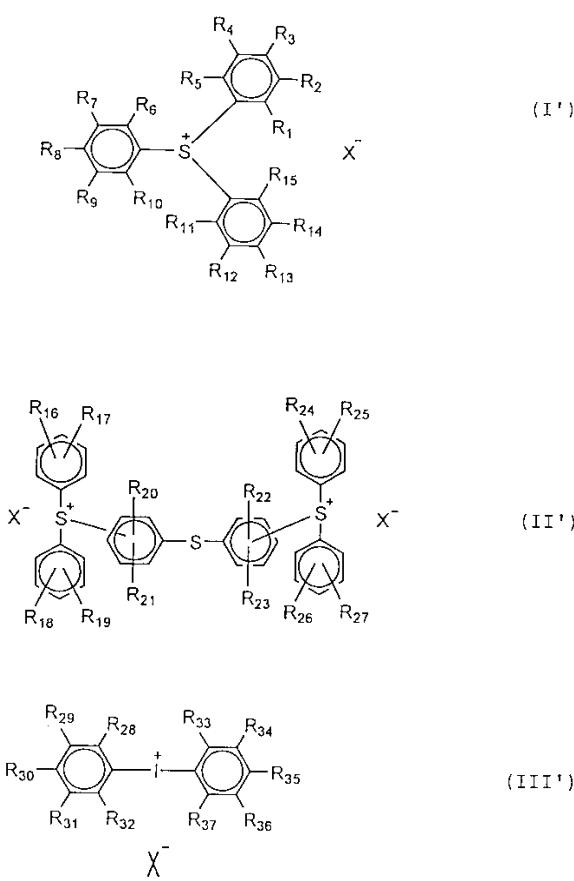
(식(II) 중에서, L은 단결합 또는 알킬렌기를 표현하고, Y는 하기 식으로부터 선택된 기를 표현한다:



식 중에서 R^4 는 1 내지 6의 탄소수를 가지는 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 표현하고, $n1$ 은 0 내지 3의 정수, $n2$ 는 0 내지 7의 정수, $n3$ 은 0 내지 9의 정수, $n4$ 는 0 내지 9의 정수 및 $n5$ 는 0 내지 9의 정수를 표현한다.)

청구항 4.

제1항에 있어서, 화합물(a)은 식(I'), (II') 또는 (III')으로 표현된 화합물을 1개 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(식 중에서, R_1 내지 R_{37} 은, 같거나 다르며, 각각 수소원자, 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알콕실기, 히드록실기, 할로겐원자 또는 $-S-R_{38}$ 기를 표현하고, R_{38} 은 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 아릴기를 표현하고, R_1 내지 R_{15} 중의 2개 이상, R_{16} 내기 R_{27} 중의 2개 이상, R_{28} 내지 R_{37} 중의 2개 이상이 결합하여, 단결합, 탄소, 산소, 황 및 질소로부터 선택된 1개 이상의 것을 포함하는 환을 형성할 수 있고, 그리고 X^- 는 술폰산의 음이온을 표현한다.)

청구항 5.

제4항에 있어서, X^- 는,

1개 이상의 불소원자;

1개 이상의 불소원자로 치환된 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알콕실기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실옥시기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐옥시기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐아미노기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아릴기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아랄킬기; 및

1개 이상의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기

로 구성되는 군으로부터 선택된 1 종류 이상의 요소를 각각 포함하는 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산 또는 안트라센술폰산의 음이온을 나타내는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 용제(c)는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 7.

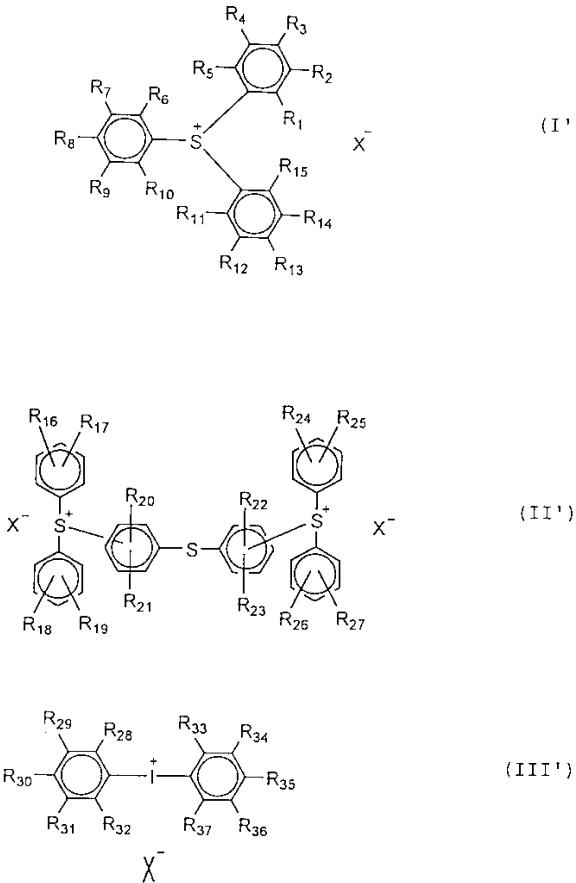
제1항에 있어서, (e) 유기염기성화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, (f) 불소원자와 실리콘원자 중에서 1개 이상을 포함하는 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 9.

제2항에 있어서, 화합물(a)는 식(I'), (II') 또는 (III')로 표현되는 화합물 중에서 1개 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(식 중에서, R_1 내지 R_{37} 은, 같거나 다르며, 각각은 수소원자, 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 히드록실기, 할로겐원자 또는 $-\text{S}-\text{R}_{38}$ 기를 표현하고; R_{38} 은 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 아릴기를 표현하고; R_1 내지 R_{15} 중의 2개 이상, R_{16} 내지 R_{27} 중의 2개 이상, R_{28} 내지 R_{37} 중의 2개 이상이 결합하여, 단결합, 탄소, 산소, 황 및 질소로부터 선택된 1개 이상의 것을 포함하는 환을 형성할 수 있고, 그리고 X^- 는 술폰산의 음이온을 표현한다.)

청구항 10.

제9항에 있어서, X^- 는,

1개 이상의 불소원자;

1개 이상의 불소원자로 치환된 칙쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕실기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실옥시기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐옥시기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐아미노기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아릴기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아랄킬기; 및

1개 이상의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기,

로 구성되는 군으로부터 선택된 1 종류 이상의 요소를 각각 포함하는 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산 또는 안트라센술폰산의 음이온을 나타내는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 11.

제2항에 있어서, 용제(c)는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 12.

제2항에 있어서, (e) 유기염기성화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 13.

제2항에 있어서, (f) 불소원자와 실리콘원자 중에서 1개 이상을 포함하는 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 14.

제1항에 기재된 포지티브 레지스트 조성물을 기판 상에 가하여 레지스트막을 형성하는 단계; 상기 레지스트막을 전자선 또는 X선 중 하나로 조사하는 단계; 및 상기 레지스트막을 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

청구항 15.

제2항에 기재된 포지티브 레지스트 조성물을 기판 상에 가하여 레지스트막을 형성하는 단계; 상기 레지스트막을 전자선 또는 X선 중 하나로 조사하는 단계; 및 상기 레지스트막을 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자선 또는 X선 조사용 포지티브 레지스트 조성물에 관한 것이고, 특히, 전자선 또는 X선의 조사로서 얻는 패턴 프로파일에 우수하고, 고감도인 전자선 또는 X선이 조사된 화학증폭계 포지티브 레지스트 조성물에 관한 것이다.

집적회로의 집적도는 점점 더 높아지고 있고, 하프 마이크로미터나 그 이하의 선폭으로 구성하는 초미세 패턴의 가공이 초LSI 등의 반도체 기판의 제조에 필요하다. 이 필요성을 만족시키기 위해, 광전사법을 위한 노광장치에 사용되는 파장은 점점 더 짧아지고, 지금은 원거리 자외선과 엑사이머레이저선(XeCl, KrF 및 ArF)의 사용이 검토되고 있다. 또한 전자선 또는 X선에 의한 초미세패턴형성이 검토되고 있다.

특히, 전자선 또는 X선은 차세대나 그 다음세대의 패턴형성기술로서 위치하므로, 고감도, 고해상도 및 각형 프로파일 형태를 얻을 수 있는 포지티브 또는 네가티브 레지스트의 조성물의 개발이 바람직하다.

또한, 전자선 또는 X선을 위한 포지티브 레지스트는 대기 중의 염기성 오염물질의 영향이나 조사장치 내외의 대기에 노출됨으로서 영향(막의 건조)을 받기가 쉬워서, 레지스트의 표면은 용해되기가 어렵다. 결과적으로, 라인패턴인 경우에는 레지스트가 T-탑 형태(표면이 T자모양의 처마를 형성한다)가 되며, 컨택트 홀 패턴인 경우에는 표면이 캐핑 형태(컨택트 홀 표면에 처마형성)가 되는 문제가 있다.

반면에, 캐핑 형태나 T-탑 형태를 방지하기 위해 친수적으로 만든 바인더는 막 감소의 문제가 있다.

화학증폭 레지스트 내의 전자선 또는 X선에 의한 오니옴염형산발생제로부터의 산발생의 메카니즘으로서, 방사선에너지의 대부분이 매트릭스 폴리머에 의해 흡수된 후에, 2차 전자가 방출되어, 오니옴염이 2차 전자에 의해 환원됨으로써 산이 발생하는 메카니즘이 Journal of Photopolymer Science and Technology Vol. 11, No.4, pp.577-580 (1998)에 나타나 있다.

전자선 또는 X선 노광의 전체 공정은 통상적으로 고진공 하에서 행해지지만, 레지스트가 노광후 고진공 하에 방치되면, 레지스트 성능의 안정성이 악영향을 받기도 한다.

이상의 관점으로부터, 감도, 해상도 및 진공 하에서의 PED (post exposure delay) 안정성이 우수한 레지스트가 바람직하다. PED 안정성은, 조사후에 가열조작이 행해지기까지의 시간동안 조사장치 내외에 도포막을 방치한 경우의 막의 안정성이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 고감도, 고해상도 및 PED 안정성이 우수한 전자선 또는 X선을 위한 포지티브 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

레지스트 조성물의 고성능을 얻기 위해 끊임없이 연구한 결과로서, 본 발명자는 고감도, 고해상도 및 진공 하에서의 안정성이 우수한 레지스트는 p-히드록시스티렌 단위(p-에틸페놀)의 이온화포텐셜값(IP: 약 8.9 eV) 보다 작은 IP 값을 갖는 구조를 포함하는 기를 보유하는 중합체를 사용함으로서 얻을 수 있다는 것을 발견했다. 따라서, 본 발명의 상기 목적은 하기 전자선 또는 X선을 위한 포지티브 레지스트 조성물로서 달성된다.

발명의 구성

(1) 전자선 또는 X선 조사용 포지티브 레지스트 조성물은 다음을 포함한다:

(a) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물;

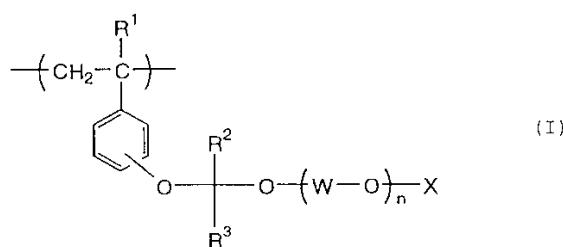
(b1) 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증가하고, 산의 작용에 의해 이탈하는 기를 보유하며, 이 이탈기는 p-에틸페놀 보다 작은 이온화포텐셜값을 가진 화합물의 잔기를 포함하는 수지; 및

(c) 용제.

(2) 전자선 또는 X선 조사용 포지티브 레지스트 조성물은 다음을 포함한다:

(a) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물;

(b2) 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증가하고, 식(I)에 표현된 반복단위를 보유하는 수지:



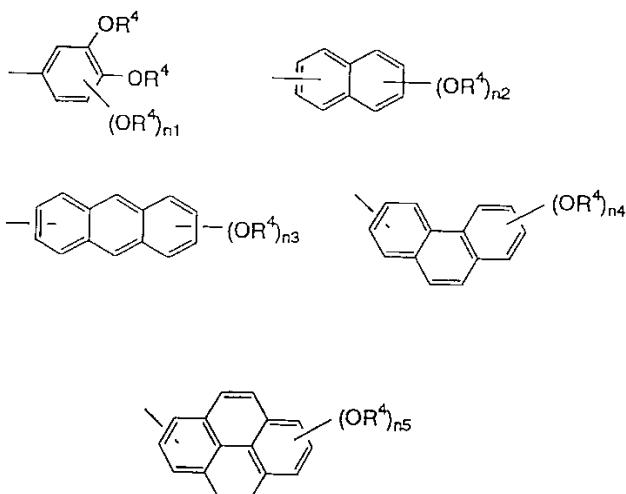
식(I) 중에서, R¹은 수소원자 또는 메틸기를 표현하고; R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소원자 또는 1 내지 4의 탄소수를 가진 알킬기를 표현하고; W는 2가의 유기기를 표현하고; X는 유기기로서 H-O-X로 표현되는 화합물의 이온화포텐셜값이 p-에틸페놀의 이온화포텐셜값보다 작은 것을 만족하는 유기기를 표현하고; 그리고 n은 1 내지 4의 정수를 표현하며 n이 2 내지 4를 일 때, 복수의 W는 같거나 다르다; 및

(c) 용제.

(3) (2)에 있어서, 식(I) 중의 X는 식(II)로 표현되는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물:

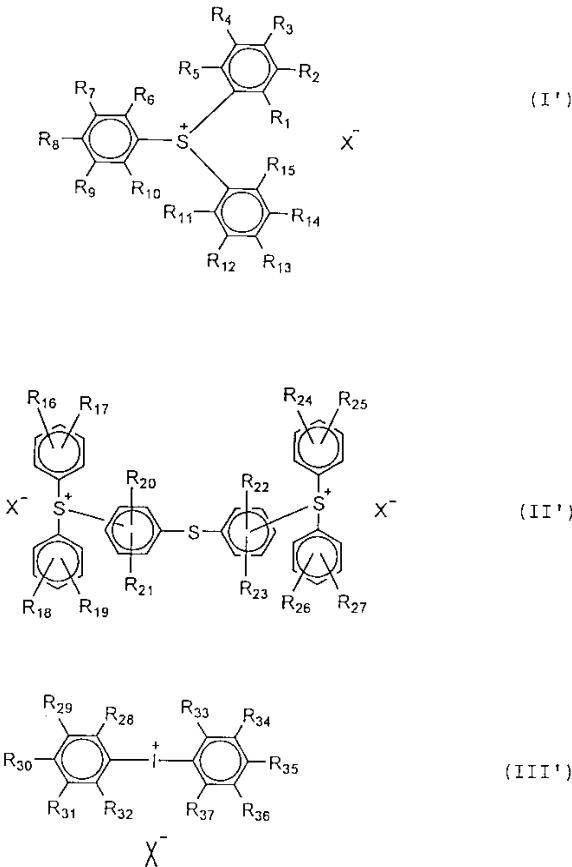
-L-Y (II)

(식(II) 중에서 L은 단결합 또는 알킬렌기를 표현하고, Y는 하기 식으로부터 선택된 기를 표현한다:



식 중에서, R^4 는 1 내지 6의 탄소수를 가지는 직쇄 또는 분기 알킬기를 표현하고, n_1 은 0 내지 3의 정수, n_2 는 0 내지 7의 정수, n_3 은 0 내지 9의 정수, n_4 는 0 내지 9의 정수 및 n_5 는 0 내지 9의 정수를 표현한다.)

(4) (1)에 있어서, 화합물(a)은 식(I'), (II') 또는 (III')으로 표현된 화합물을 1개 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.



(식 중에서 R_1 내지 R_{37} 은, 같거나 다르며, 각각 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕실기, 헤드록실기, 할로겐원자 또는 $-S-R_{38}$ 기를 표현하고, R_{38} 은 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 아릴기를 표현하고; R_1 내지 R_{15} 중의 2개 이상, R_{16} 내지 R_{27} 중의 2개 이상, R_{28} 내지 R_{37} 중의 2개 이상이 결합하여, 단결합, 탄소, 산소, 황 및 질소로부터 선택된 1개 이상의 것을 포함하는 환을 형성할 수 있고, 그리고 X^- 는 숀폰산의 음이온을 표현한다.)

(5) (4)에 있어서, X^- 는,

1개 이상의 불소원자;

1개 이상의 불소원자로 치환된 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕실기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실옥시기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 숀포닐기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐옥시기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐아미노기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아릴기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아랄킬기; 및

1개 이상의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기,

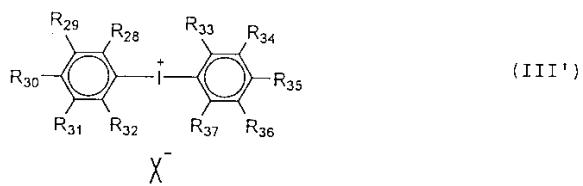
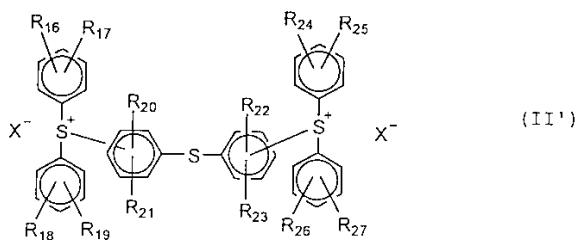
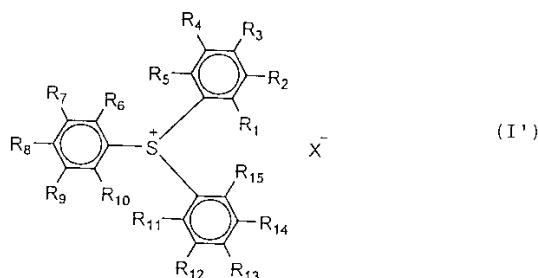
로 구성되는 군으로부터 선택된 1 종류 이상의 요소를 각각 포함하는 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산 또는 안트라센술폰산의 음이온을 나타내는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(6) (1)에 있어서, 용제(c)는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(7) (1)에 있어서, (e) 유기염기성화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(8) (1)에 있어서, (f) 불소원자와 실리콘원자 중에서 1개 이상을 포함하는 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(9) (2)에 있어서, 화합물(a)는 식(I'), (II') 또는 (III')으로 표현된 화합물 중에서 1개 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물:



(식 중에서, R_1 내지 R_{37} 은, 같거나 다르며, 각각은 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕실기, 히드록실기, 할로겐원자 또는 $-S-R_{38}$ 기를 표현하고; R_{38} 은 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기 또는 아릴기를 표현하고; R_1 내지 R_{15} 중의 2개 이상, R_{16} 내기 R_{27} 중의 2개 이상, R_{28} 내지 R_{37} 중의 2개 이상이 결합하여, 단결합, 탄소, 산소, 황 및 질소로부터 선택된 1개 이상의 것을 포함하는 환을 형성할 수 있고, 그리고 X^- 는 술폰산의 음이온을 표현한다.)

(10) (9)에 있어서, X^- 는,

1개 이상의 불소원자;

1개 이상의 불소원자로 치환된 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕실기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실옥시기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐옥시기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 술포닐아미노기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아릴기;

1개 이상의 불소원자로 치환된 아랄킬기; 및

1개 이상의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기,

로 구성되는 군으로부터 선택된 1 종류 이상의 요소를 각각 포함하는 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산 또는 안트라센술폰산의 음이온을 나타내는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(11) (2)에 있어서, 용제(c)는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(12) (2)에 있어서, (e) 유기염기성화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(13) (2)에 있어서, (f) 불소원자와 실리콘원자 중에서 1개 이상을 포함하는 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 레지스트 조성물.

(14) (1)에 기재된 포지티브 레지스트 조성물을 기판 상에 가하여 레지스트막을 형성하는 단계; 상기 레지스트막을 전자선 또는 X선 중 하나로 조사하는 단계; 및 상기 레지스트막을 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

(15) (2)에 기재된 포지티브 레지스트 조성물을 기판 상에 가하여 레지스트막을 형성하는 단계; 상기 레지스트막을 전자선 또는 X선 중 하나로 조사하는 단계; 및 상기 레지스트막을 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

이하, 본 발명에 따른 전자선 또는 X선 조사용 포지티브 레지스트 조성물 (이하, "포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물"이라고 한다)에 대해 설명한다.

[I] 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물 (이하, 성분(a)라 한다)

성분(a)로서는, 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 어떤 화합물이라도 사용될 수 있지만, 식(I'), (II') 또는 (III')으로 표현된 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

식(I'), (II') 또는 (III')에서, R₁ 내지 R₃₈에 표현된 직쇄상 또는 분기상 알킬기로서는, 치환기를 보유하여도 좋은, 1 내지 4의 탄소수를 가진 알킬기 (예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기 및 t-부틸기) 가 예시 될 수 있다. R₁ 내지 R₃₈에 표현된 환상 알킬기로서는, 치환기를 보유하여도 좋은, 3 내지 8의 탄소수를 가진 알킬기 (예를 들면, 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기) 가 예시 될 수 있다.

R₁ 내지 R₃₇에 표현된 직쇄상 또는 분기상 알콕실기로서는, 1 내지 4의 탄소수를 가진 알콕실기 (예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로포시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기 및 t-부톡시기) 가 예시 될 수 있다.

R₁ 내지 R₃₇에 표현된 환상 알콕실기로서는, 시클로펜틸옥시기 및 시클로헥실옥시기가 예시 될 수 있다.

R₁ 내지 R₃₇에 표현된 할로겐원자로서는, 불소, 염소, 브롬 및 요오드가 예시 될 수 있다.

R₃₈에 표현된 아릴기로서는, 치환기를 보유하여도 좋은 6 내지 14의 탄소수를 가지는 아릴기 (예를 들면, 페닐기, 툴릴기, 메톡시페닐기 및 나프틸기) 가 예시 될 수 있다.

치환기의 예로서는 1 내지 4의 탄소수를 가지는 알콕실기, 할로겐원자 (예를 들면, 불소, 염소, 브롬 및 요오드), 6 내지 10의 탄소수를 가지는 아릴기, 2 내지 6개의 탄소수를 가지는 알케닐기, 시아노기, 히드록실기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기가 바람직하다.

R₁ 내지 R₁₅에서 2개 이상, R₁₆ 내지 R₂₇에서 2개 이상, R₂₈ 내지 R₃₇에서 2개 이상이 결합함으로서 형성되며, 단결합, 탄소, 산소, 황 및 질소로부터 선택된 1개 이상을 포함하는 환의 예로서는, 퓨란 환, 디히드로퓨란 환, 피란 환, 트리히드로피란 환, 티오펜 환 및 피롤 환이 예시 될 수 있다.

식(I'), (II') 또는 (III')에 있어서, X⁻는 숀폰산의 음이온을 표현한다.

숀폰산 음이온의 예로서는, CF₃SO₃⁻와 같은 퍼플루오로알켄숀폰산 음이온, 펜타플루오로벤젠숀폰산 음이온, 나프탈렌-1-숀폰산 음이온과 같은 축합 다핵 방향족 숀폰산 음이온, 안트라퀴논숀폰산 음이온 및 숀폰산기-포함 염료 등이 예시 될 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

X⁻는 벤젠숀폰산 음이온, 나프탈렌숀폰산 음이온 또는 안트라센숀폰산 음이온으로 있는 것이 바람직하며, 각각은 1개 이상의 불소원자, 1개 이상의 불소원자로 치환된 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 1개 이상의 불소원자로 치환된 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕실기, 1개 이상의 불소원자로 치환된 아실기, 1개 이상의 불소원자로 치환된 아실옥시기, 1개 이상의 불소원자로 치환된 숀포닐기, 1개 이상의 불소원자로 치환된 숀포닐옥시기, 1개 이상의 불소원자로 치환된 포닐아미노기, 1개 이상의 불소원자로 치환된 아릴기, 1개 이상의 불소원자로 치환된 아랄킬기, 1개 이상의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기로부터 선택된 적어도 1기를 보유하고 있다.

상기 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기로서는 1 내지 12의 탄소수를 가지며, 1 내지 25개 불소원자로 치환된 알킬기가 바람직하다. 구체예로서는 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 헵타플루오로이소프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로도데실기 및 퍼플루오로시클로헥실기 등이 있다. 특히, 모든 치환기가 불소원자로 치환된 1 내지 4의 탄소수를 가진 퍼플루오로알킬기가 더욱 바람직하다.

상기 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕실기는 1 내지 12의 탄소수를 가지며 1 내지 25개 불소원자로 치환된 알콕실기가 바람직하다. 구체예로서는 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 헵타플루오로이소프로필옥시기, 퍼플루오로부톡시기, 퍼플루오로옥틸옥시기, 퍼플루오로도데실옥시기, 및 퍼플루오로시클로헥실옥시기 등이 있다. 특히, 모든 치환기가 불소원자로 치환된 1 내지 4의 탄소수를 가진 퍼플루오로알콕시기가 더욱 바람직하다.

상기 아실기는 2 내지 12의 탄소수를 가지며 1 내지 23개의 불소원자로 치환된 아실기가 바람직하다. 구체예로서는 트리플루오로아세틸기, 플루오로아세틸기, 웨타플루오로프로파오닐기 및 웨타플루오로벤조일기 등이 있다.

상기 아실옥시기는 2 내지 12의 탄소수를 가지며 1 내지 23개의 불소원자로 치환된 아실옥시기가 바람직하다. 구체예로서는 트리플루오로아세톡시기, 플루오로아세톡시기, 웨타플루오로프로파오닐옥시기 및 웨타플루오로벤조일옥시기 등이 있다.

상기 술포닐기는 1 내지 12의 탄소수를 가지며 1 내지 25개의 불소원자로 치환된 술포닐기가 바람직하다. 구체예로서는 트리플루오로메탄술포닐기, 웨타플루오로에탄술포닐기, 퍼플루오로부탄술포닐기, 퍼플루오로옥탄술포닐기, 웨타플루오로벤젠술포닐기 및 4-트리플루오로메틸벤젠술포닐기 등이 있다.

상기 술포닐옥시기는 1 내지 12의 탄소수를 가지며 1 내지 25개의 불소원자로 치환된 술포닐옥시기가 바람직하다. 구체예로서는 트리플루오로메탄술포닐옥시기, 퍼플루오로부탄술포닐기옥시기 및 4-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시기 등이 있다.

상기 술포닐아미노기는 1 내지 12의 탄소수를 가지며 1 내지 25개의 불소원자로 치환된 술포닐아미노기가 바람직하다. 구체예로서는 트리플루오로메탄술포닐아미노기, 퍼플루오로부탄술포닐아미노기, 퍼플루오로옥탄술포닐아미노기 및 웨타플루오로벤젠술포닐아미노기 등이 있다.

상기 아릴기는 6 내지 14의 탄소수를 가지며 1 내지 9개의 불소원자로 치환된 아릴기가 바람직하다. 구체예로서는 웨타플루오로페닐기, 4-트리플루오로메틸페닐기, 헵타플루오로나프틸기, 노나플루오로안트라닐기, 4-플루오로페닐기 및 2,4-디플루오로페닐기 등이 있다.

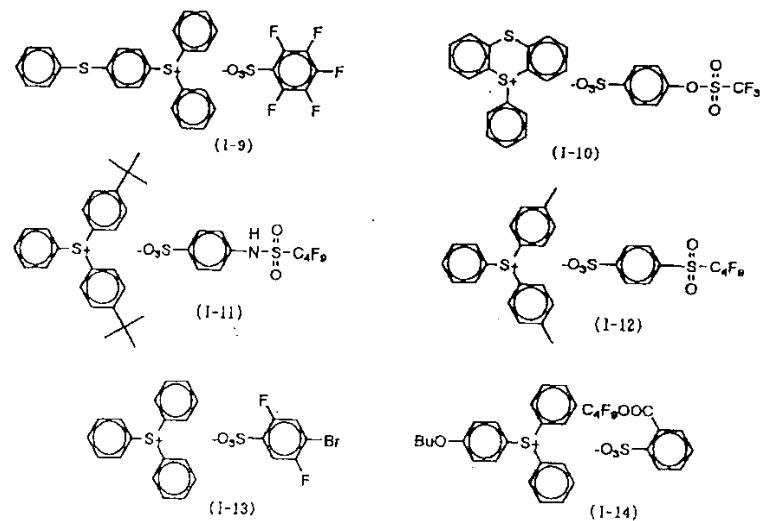
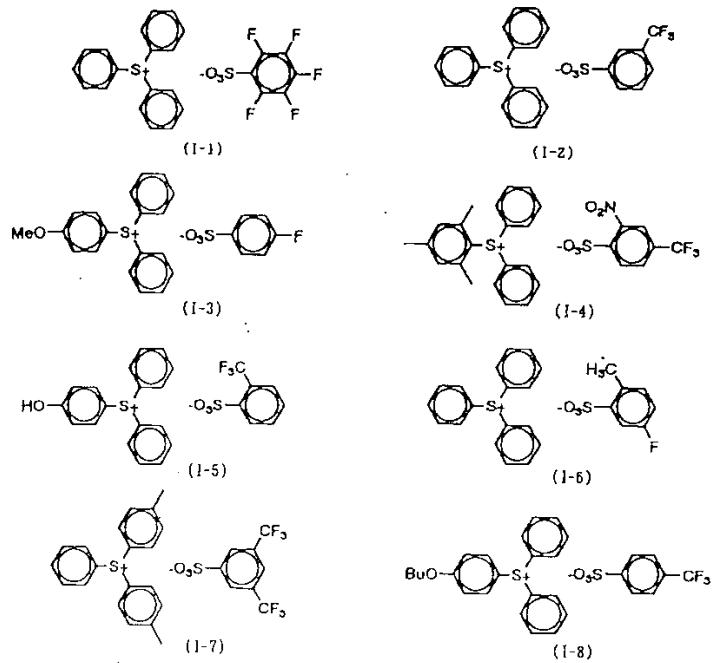
상기 아랄킬기는 7 내지 10의 탄소수를 가지며 1 내지 15개의 불소원자로 치환된 아랄킬기가 바람직하다. 구체예로서는 웨타플루오로페닐메틸기, 웨타플루오로페닐에틸기, 퍼플루오로벤질기 및 퍼플루오로페네틸기 등이 있다.

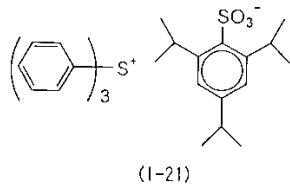
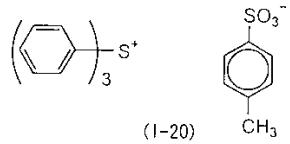
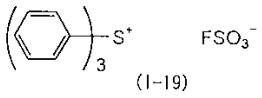
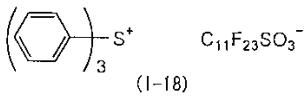
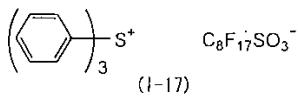
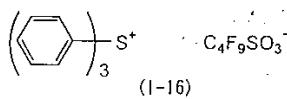
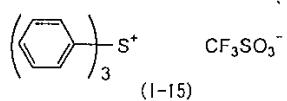
상기 알콕시카르보닐기는 2 내지 13의 탄소수를 가지며 1 내지 25개의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기가 바람직하다. 구체예로서는 트리플루오로메톡시카르보닐기, 웨타플루오로에톡시카르보닐기, 웨타플루오로페녹시카르보닐기, 퍼플루오로부톡시카르보닐기 및 퍼플루오로옥틸옥시카르보닐기 등이 있다.

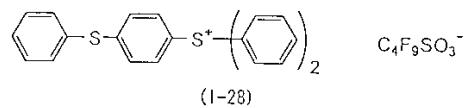
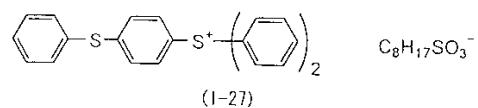
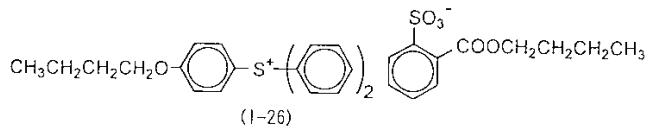
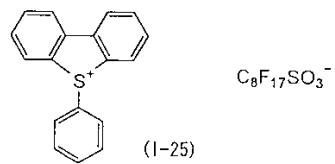
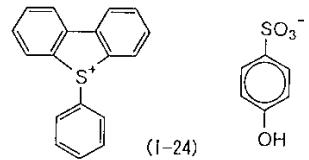
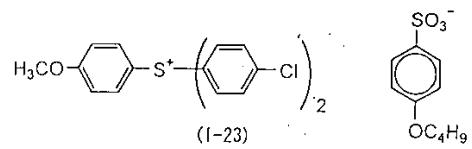
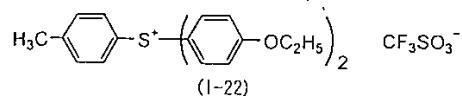
가장 바람직한 X^- 는 불소원자로 치환된 벤젠술폰산 음이온이며, 특히 웨타플루오로벤젠술폰산 음이온이 더욱 바람직하다.

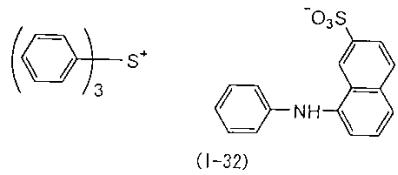
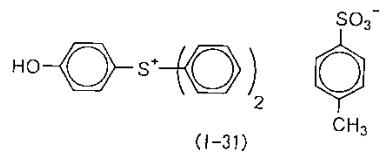
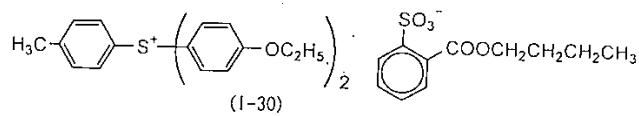
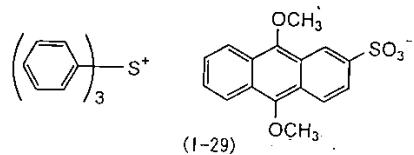
상기 불소-포함 치환기를 보유하는 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산 또는 안트라센술폰산은 더욱 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕실기, 아실기, 아실옥시기, 술포닐기, 술포닐옥시기, 술포닐아미노기, 아릴기, 아랄킬기, 알콕시카르보닐기 (이들의 탄소수의 범위는 기술한 바와 같음), 할로겐원자 (불소원자를 제외), 히드록실기 또는 니트로기로 치환되어도 좋다.

식 (I')에서 표현된 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다.

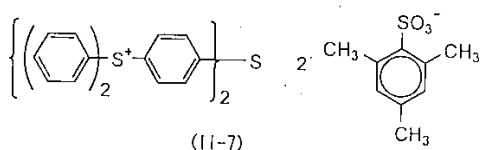
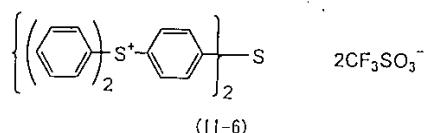
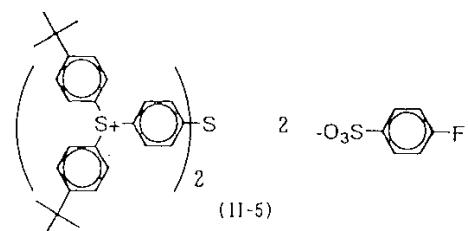
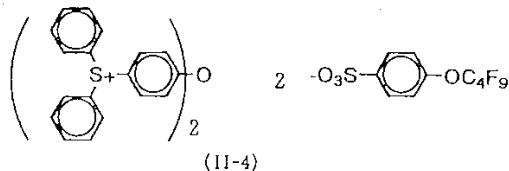
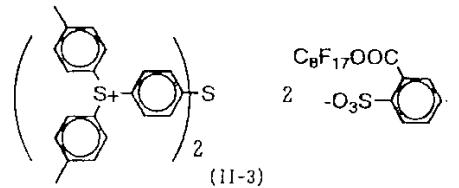
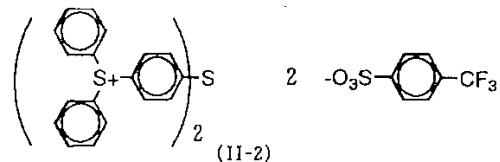
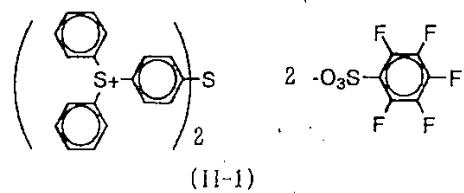




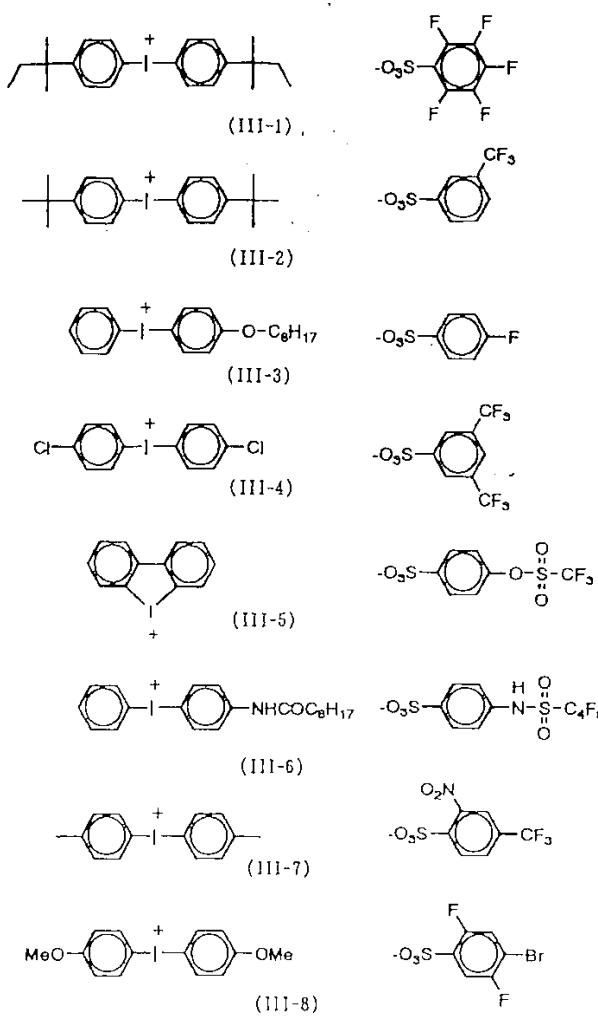


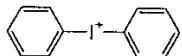
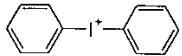
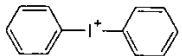
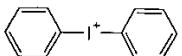
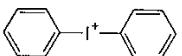
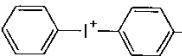
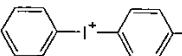
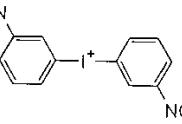
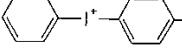
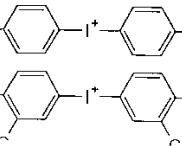
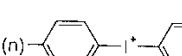
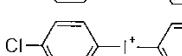


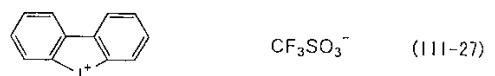
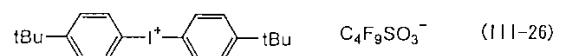
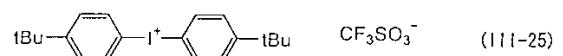
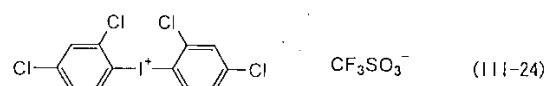
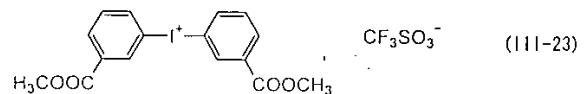
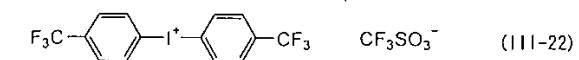
식 (II')에서 표현된 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다.

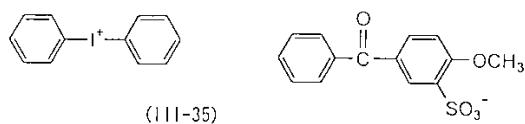
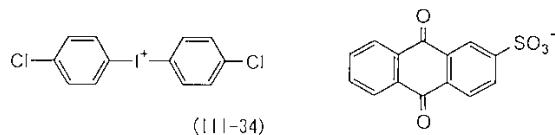
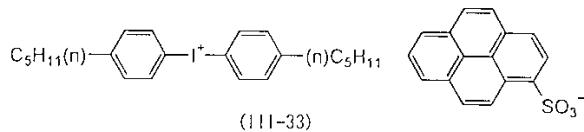
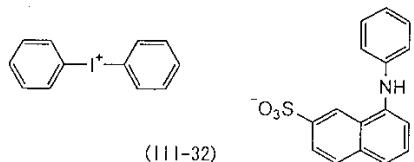
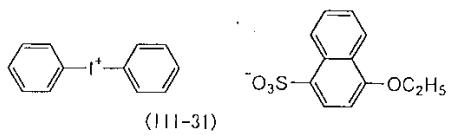
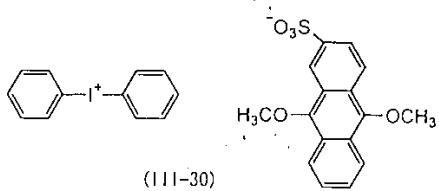


식 (III')에서 표현된 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다.

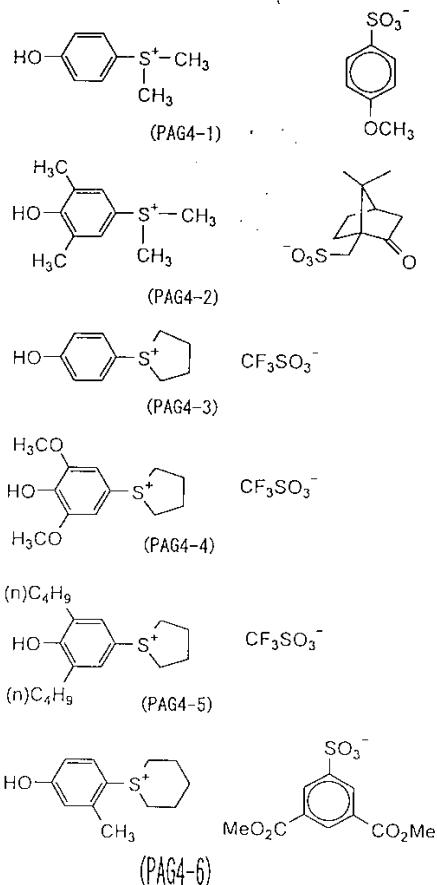


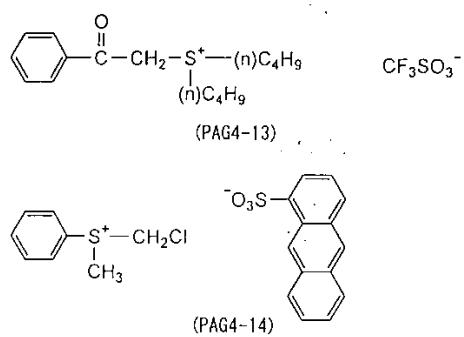
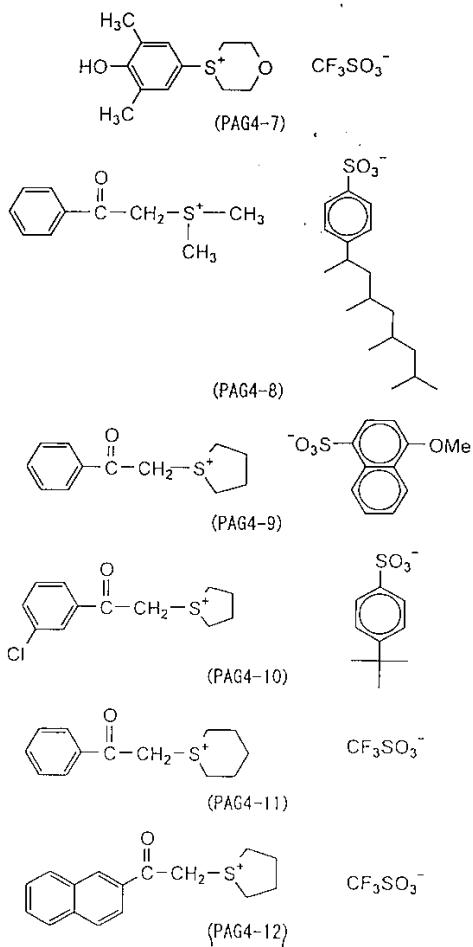
	CF_3SO_3^-	(III-9)
	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	(III-10)
	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$	(III-11)
	$\text{C}_{11}\text{F}_{23}\text{SO}_3^-$	(III-12)
	FSO_3^-	(III-13)
	CF_3SO_3^-	(III-14)
	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	(III-15)
	CF_3SO_3^-	(III-16)
	CF_3SO_3^-	(III-17)
	CF_3SO_3^-	(III-18)
	CF_3SO_3^-	(III-19)
	CF_3SO_3^-	(III-20)
	CF_3SO_3^-	(III-21)





식(I'), (II') 또는 (III')에서 표현된 화합물 이외의 산발생제의 구체예를 이하에 나타낸다.





식(I'), (II') 또는 (III')에서 표현된 화합물은 단독 또는 2종 이상을 조합해서 사용하여도 좋다.

식 (I'), (II')에서 표현된 화합물은, 예를 들면 아릴마그네슘브로미드 등의 아릴그리나르 시약과, 치환 또는 미치환 폐닐술 폭시드를 반응시켜, 얻은 트리아릴술포늄할로젠화물을 대응하는 술폰산과 염교환반응하는 방법, 치환 또는 미치환 폐닐술 폭시드와 대응하는 방향족화합물을 메탄술폰산/디포스포러스펜톡시드 또는 알루미늄클로라이드 등의 산촉매를 이용해서 축합, 염교환하는 방법 또는 디아릴요오드늄염과 디아릴술피드를 코퍼아세테이트 등의 촉매를 이용해서 축합, 염교환하는 방법 등에 의해서 합성할 수 있다.

식 (III')에서 표현된 화합물은 방향족화합물을 과요오드산염을 이용해서 반응시켜 합성할 수 있다.

염교환반응에 사용하기 위한 술폰산 또는 술폰네이트는, 시판되는 술폰산클로라이드를 가수분해하는 방법, 방향족화합물을 클로로술폰산과 반응시키는 방법 또는 방향족화합물을 술파믹산과 반응시키는 방법에 의해 얻을 수 있다.

식(I'), (II') 또는 (III')에서 표현된 화합물의 구체적인 합성방법을 이하에 나타내었다.

펜타플루오로벤젠술폰산 테트라메틸암모늄염의 합성

펜타플루오로벤젠술폰닐클로라이드 25g을 냉장하의 메탄올 100ml에 용해시키고, 거기에 25%테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 100g을 서서히 첨가한다. 반응혼합물을 실온에서 3시간동안 섞어 줌으로써 펜타플루오로벤젠술폰산 테트라메틸암모늄염의 수용액이 얻어진다. 이 용액은 술폰염과 요오드염의 염교환에 사용된다.

트리페닐술폰염펜타플루오로벤젠술폰네이트의 합성

예시된 화합물 (I - 1)

디페닐술폰시드 50g을 벤젠 800ml에 용해시키고, 거기에 알루미늄클로라이드 200g을 첨가하고, 반응용액을 24시간동안 환류한다. 반응용액을 물 2l안에 서서히 부어서, 농축된 염산 400ml를 거기에 첨가하고, 이 용액을 70°C에서 10분동안 가열한다. 이 수용액을 에틸아세테이트 500ml로 세정하고 여과한다. 그 후에 요오드화암모늄 200g을 물 400ml에 용해한 것을 여과액에 첨가한다.

여과되어 나온 침전분말을 물로 세정한 후 에틸아세테이트로 세정하고, 건조함으로서 트리페닐술폰요오드 70g이 얻어진다.

이 트리페닐술폰요오드 30.5g을 메탄올 1000ml에 용해시키고, 이 용액에 실버옥사이드 19.1g을 첨가하고, 실온에서 4시간동안 섞어준다. 이 용액을 여과하여, 상기 합성된 펜타플루오로벤zen술폰산, 테트라메틸암모늄염의 과잉량의 용액을 여과액에 첨가한다. 반응용액을 농축해서, 디클로로메탄 500ml 내에 용해시키고, 이 용액을 15%테트라메틸암모늄수산화물 수용액과 물로 세정한다. 유기상을 무수황산나트륨으로 건조하고, 농축함으로서 트리페닐술폰염펜타플루오로벤zen술폰네이트가 얻어진다.

트리아릴술폰염펜타플루오로벤zen술폰네이트의 합성

예시된 화합물 (I - 9)와 (II - 9)의 후합

트리아릴술폰염 클로라이드 50g (Fluka 주식회사 제품, 50%트리페닐술폰염클로라이드 수용액) 을 물 500ml에 용해시키고, 펜타플루오로벤zen술폰산테트라메틸암모늄염의 과잉량의 수용액을 이 용액에 첨가함으로서 유상물질이 석출된다. 상층액을 경사분리법으로 제거하여 얻어진 유상물질은 물로 세정하고, 건조함으로서 트리아릴술폰염펜타플루오로벤zen술폰네이트 (주성분으로서 예시된 화합물 (I-9)과 (II-1)을 포함) 가 얻어진다.

디(4-t-아밀페닐) 요오드염펜타플루오로벤zen술폰네이트의 합성

(예시된 화합물 (III-1))

t-아밀벤젠 60g, 칼륨요오드산염 39.5g, 아세티 무수물 81g 및 디클로로메탄 170ml을 혼합해서, 이 혼합물에 농축된 술폰산 66.8g을 냉장하에 적하한다. 냉장하에서 2시간동안 혼합물을 섞어준 후에, 실온에서 10시간동안 계속해서 섞어준다. 냉장하에서, 물 500ml를 반응용액에 첨가함으로서 디클로로메탄을 추출한다. 유기상을 나트륨비카르보네이트와 물로 세정한 후, 농축함으로서 디(4-t-아밀페닐) 요오드염술페이트가 얻어진다. 술페이트를 펜타플루오로벤zen술폰산테트라메틸암모늄염의 과잉량의 용액에 첨가한다. 용액에 물 500ml를 가함으로서 디클로로메탄을 추출한다. 유기상을 5%테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액과 물로 세정하고, 농축함으로서 디(4-t-아밀페닐) 요오드염펜타플루오로벤zen술폰네이트가 얻어진다.

다른 화합물들도 비슷한 방법으로 합성될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 성분(a)은 상기 전자선 또는 X-선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물에 한정되지 않고, 광양자 중합 광개시제, 광라디칼 중합 광개시제, 염료의 광탈색제, 광탈색제, 마이크로레지스트에 사용되는 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 공지의 화합물 및 이들 화합물의 혼합물을 임의로 선택하여 사용할 수 있다.

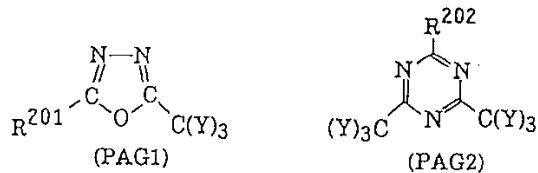
예를 들면, S.I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974) 및 T.S. Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980)에 기재된 디아조늄염; 미국특허 제4,069,055호, 동4,069,056호, 동27,992호 및 일본특허출원 평3-140140호에 기재된 암모늄염; D.C. Necker et al., Macromolecules, 17, 2468 (1984), C.S. Wen et al., Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p. 478, Tokyo, Oct. (1998), 미국특허 제4,069,055호 및 동4,069,056호에 기재된 포스포늄염; J.V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, p. 31 (1998), 유럽특허 제104143호, 미국특허 제339,049호, 동410,201호, JP-A-2-150848 ("JP-A"는 "일본특허공개"를 의미한다) 및 JP-A-2-296514에 기재된 요오드늄염; J.V. Crivello et al., Polymer, 17, 73 (1985), J.V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055 (1978), W.R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Bull., 14, 279 (1985), J.V. Crivello et al., Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981), J.V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1977), 유럽특허 제370693호, 동3902114호, 동233567호, 동297443호, 동297442호, 미국특허 제4,933,377호, 동161,811호, 동410,201호, 동339,049호, 동4,760,013호, 동4,734,444호, 동2,833,827호, 독일특허 제2,904,626호, 동3,604,580호 및 동3,604,581호에 기재된 술포늄염; J.V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977) 및 J.V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)에 기재된 셀레노늄염; C.S. Wen et al., Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p. 478, Tokyo, Oct. (1988)에 기재된 아르소늄염과 같은 오니뮴염; 미국특허 제3,905,815호, JP-B-46-4605 ("JP-B"는 "일본특허공고"를 의미한다), JP-A-48-36281, JP-A-55-32070, JP-A-60-239736, JP-A-61-169835, JP-A-61-169837, JP-A-62-58241, JP-A-62-212401, JP-A-63-70243 및 JP-A-63-298339에 기재된 유기할로겐 화합물; K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986), T.P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007 (1980), D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1896) 및 JP-A-2-161445에 기재된 유기금속/유기할로겐 화합물; S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753 (1987), E. Reichmanis et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985), Q.Q. Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987), B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973), D.H.R. Barton et al., J. Chem. Soc., 3571 (1965), P.M. Collins et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975), M. Rudinstei et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J.W. Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988), S.C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985), H.M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1998), P.M. Collins et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972), S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985), E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6), F.M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988), 유럽특허 제0290750호, 동046083호, 동156535호, 동271851호, 동0388343호, 미국특허 제3,901,710호, 동4,181,531호, JP-A-60-198538 및 JP-A-53-133022에 기재된 o-니트로벤질 보호기를 보유하는 광산발생제; N. Tunooka et al., Polymer Preprints, Japan, 35 (8), G. Berner et al., J. Rad. Curing, 13 (4), W.J. Mijs et al., Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo, H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37 (3), 유럽특허 제0199672호, 동84515호, 동199672호, 동044115호, 동0101122호, 미국특허 제618,564호, 동4,371,605호, 동4,431,774호, JP-A-64-18143, JP-A-2-245756 및 일본특허출원 평3-140109에 기재된 이미노술포네이트로 표현되는 광분해에 의해 술폰산을 발생하는 화합물; 및 JP-A-61-166544에 기재된 디술폰 화합물 등이 본 발명에 사용될 수 있다.

또한, 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 기 또는 화합물을, 플리머의 주체 또는 측체로 도입하는 화합물, 예를 들면, M.E. Woodhouse et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982), S.P. Pappas et al., J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986), S. Kondo et al., Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1998), Y. Yamada et al., Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972), J.V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1975), 미국특허 제3,849,137호, 독일특허 제3,914,407호, JP-A-63-26653, JP-A-55-164824, JP-A-62-69263, JP-A-63-146038, JP-A-63-163452, JP-A-62-153853 및 JP-A-63-146029 등에 기재된 화합물을 본 발명에 사용할 수 있다.

또한, V.N.R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A. Abad et al., Tetrahedron Lett., (47) 455 (1971), D.H.R. Borton et al., J. Chem. Soc., (C), 329 (1970), 미국특허 제3,779,778호 및 유럽특허 제126712호 등에 기재된 광에 의해 산을 발생시키는 화합물도 본 발명에 사용할 수 있다.

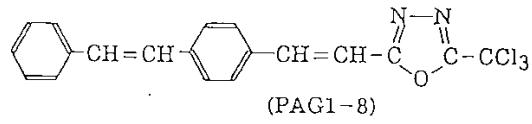
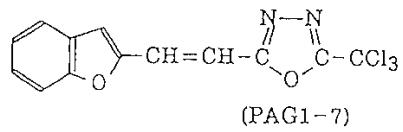
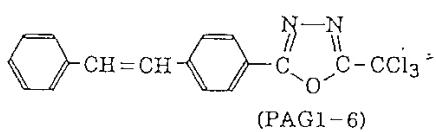
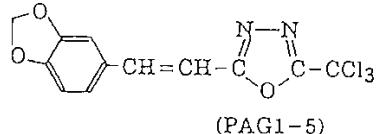
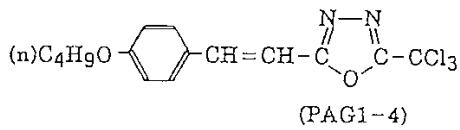
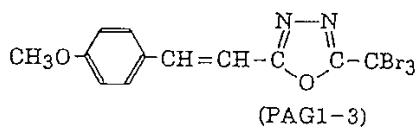
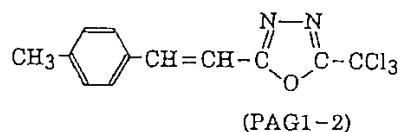
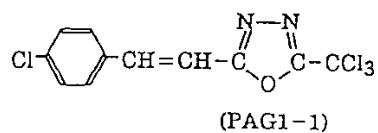
전자선 또는 X선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생하는 성분(a)과 결합에 사용될 수 있는 상기 화합물 중에, 본 발명에서 특히 유효하게 사용되는 것을 이하에 설명한다.

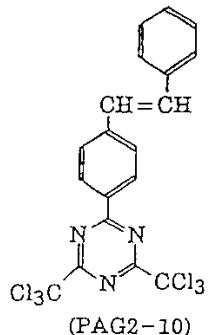
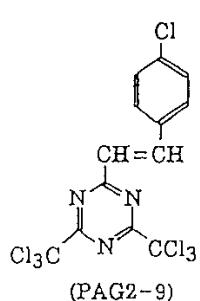
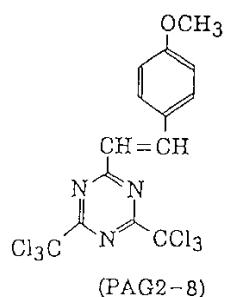
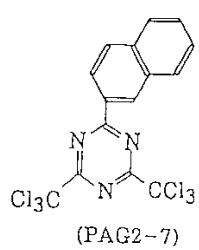
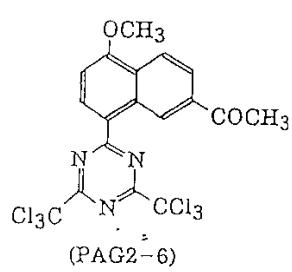
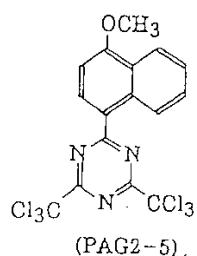
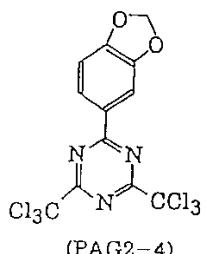
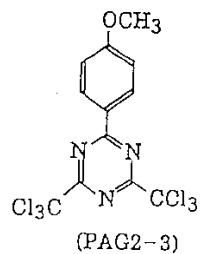
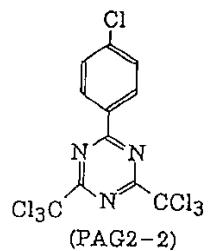
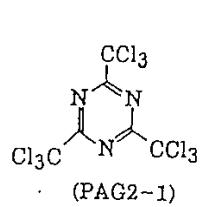
(1) 트리할로메틸기로 치환된 식(PAG1)에서 표현된 옥사졸 유도체 또는 식(PAB2)에서 표현된 S-트리아진 유도체



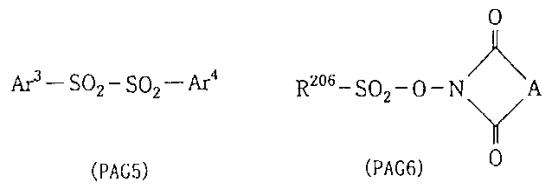
식 중에서 R^{201} 은 치환 또는 미치환 아릴기 또는 알케닐기를 표현하고, R^{202} 는 치환 또는 미치환 아릴기, 알케닐기, 알킬기 또는 $-C(Y)_3$ 를 표현하고 그리고 Y는 염소원자 또는 브롬원자를 표현한다.

구체예를 이하에 나타내지만 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



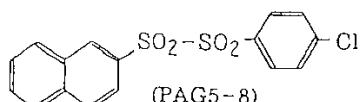
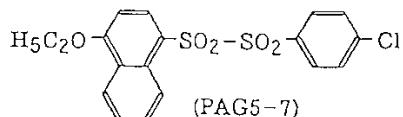
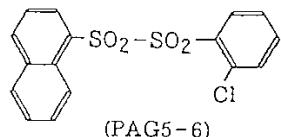
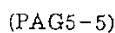
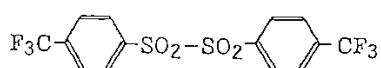
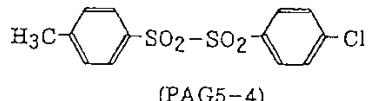
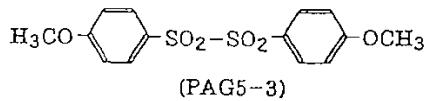
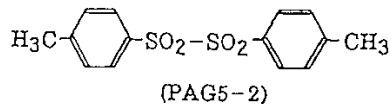
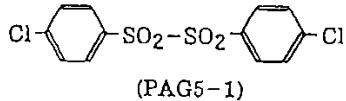


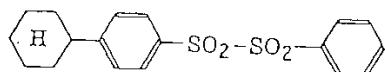
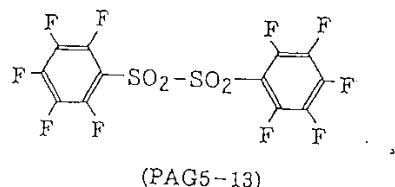
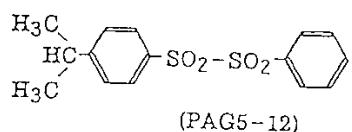
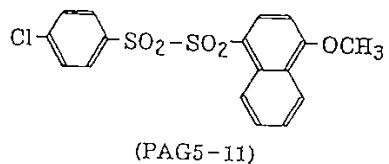
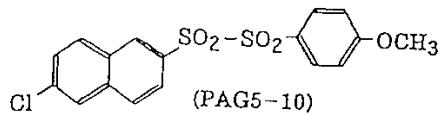
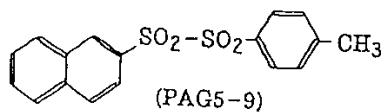
(2) 식(PAG5)에서 표현된 디슬폰 유도체 또는 식(PAG6)에서 표현된 이미노술포네이트 유도체

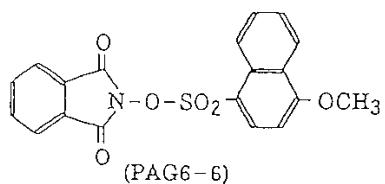
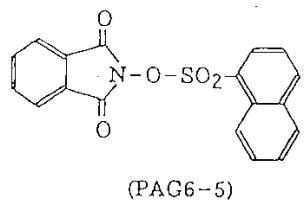
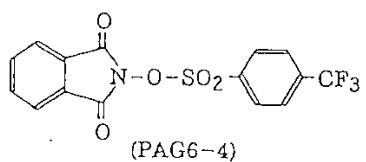
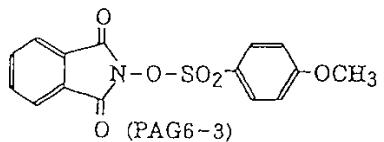
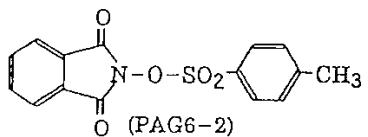
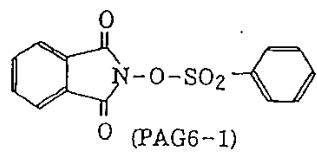


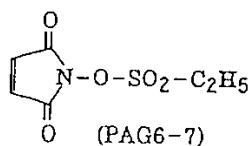
식 중에서 AR^3 및 AR^4 는 각각 치환 또는 미치환 아릴기를 표현하고, R^{206} 은 치환 또는 미치환 알킬기 또는 아릴기를 표현하고 그리고 A는 치환 또는 미치환 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 아릴렌기를 표현한다.

구체예를 이하에 나타내지만 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

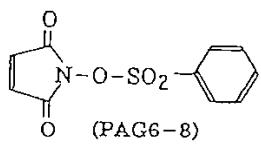




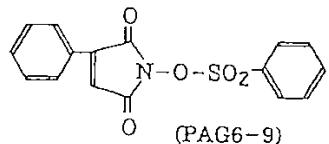




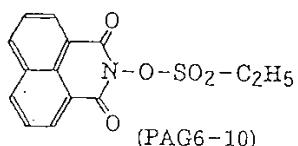
(PAG6-7)



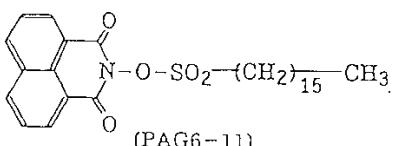
(PAG6-8)



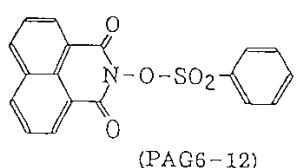
(PAG6-9)



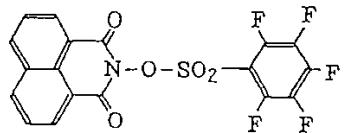
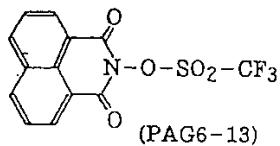
(PAG6-10)



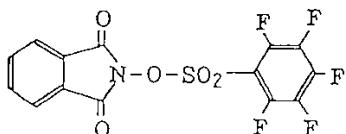
(PAG6-11)



(PAG6-12)



(PAG6-14)



(PAG6-15)

성분(a)은 단독 또는 2종 이상을 조합해서 사용하여도 좋다. 성분(a)의 총함량은, 본 발명에 따른 전자선 또는 X선을 위한 레지스트 조성물의 전고형분에 대해 통상적으로 0.1 내지 20 중량%이며, 0.5 내지 10 중량%가 바람직하며, 1 내지 7 중량%가 더욱 바람직하다.

[II] 산분해성 수지

본 발명에서 사용되는 수지는, p-에틸페놀의 이온화포텐셜값 (Ip 값) 보다 작은 Ip를 가지는 화합물의 잔기를 포함하는 이탈기를 보유하고, 산의 작용에 의해 알칼리현상액에서의 용해도가 증가하는 수지이다.

여기서 Ip 값은, MOPAC에 의한 분자궤도계산으로 산출된 값을 가르킨다. MOPAC에 의한 분자궤도계산은, James J.P. Stewart, *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, Vol. 4, No. 1, pp. 1 to 105 (1990)에 기재된 기법에 의한 계산이다. 분자궤도계산은 예를 들면, CAChe (OxfordMolecular 주식회사의 소프트웨어)를 사용함으로서 행해 질 수 있다. 또한, PM3 파라미터가 이 계산에 사용되는 것이 바람직하다.

Ip 값은 8.9미만이 바람직하고, 8.6이하가 더욱 바람직하며, 8.2이하가 매우 바람직하다. Ip 값의 하한은 특별히 제한되지는 않지만, 2이상이 바람직하고, 3이상이 더욱 바람직하며, 4이상이 매우 바람직하다.

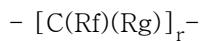
본 발명에서, p-에틸페놀의 Ip 값보다 작은 Ip 값을 가지는 화합물의 잔기는, p-에틸페놀의 Ip 값보다 작은 Ip 값을 가지는 화합물로부터 수소원자 하나를 제거함으로서 얻는 기이다.

본 발명에서 사용되는 수지는, 상기 기재된 이탈기를 보유하는 반복단위로서, 식(I)에서 표현된 반복단위를 가지는 것이 바람직하다. 식(I)에서, R¹은 수소원자 또는 메틸기를 표현하고, R² 및 R³은 각각 수소원자 또는 1 내지 4의 탄소수를 가지는 알킬기를 표현하고, W는 2가의 유기기를 표현하고, X는 H-O-X로 표현되는 화합물의 Ip값이 p-에틸페놀의 Ip값보다 작은 것을 만족하는 유기기를 표현하고, 또한 n은 1 내지 4의 정수를 표현하고, 1 또는 2가 바람직하며, n이 2 내지 4일 때, 복수의 W는 같거나 다르다.

식(I)에서의 이탈기는, R²가 R³와 공통으로 결합하고 있는 탄소원자로부터 X까지의 기에 상당한다.

W로 표현된 2가의 유기기는 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미도기, 숀론 아미도기, 우레탄기 및 우레아기 중에서 선택된 단기 또는 2종 이상의 결합을 나타낸다.

알킬렌기로서, 하기 식으로 표현된 기를 예시할 수 있다:



상기 식 중 Rf 및 Rg는, 각각 수소원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 알콕실기를 표현하고, 양자는 같거나 다르다. 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 또는 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하며, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기가 더욱 바람직하다. 치환된 알킬기의 치환기로서는 알콕실기를 예시할 수 있다. 알콕실기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 또는 부톡시기 등과 같이 1 내지 4의 탄소수를 가지는 알콕실기를 예시할 수 있다. r은 1 내지 10의 정수를 표현한다.

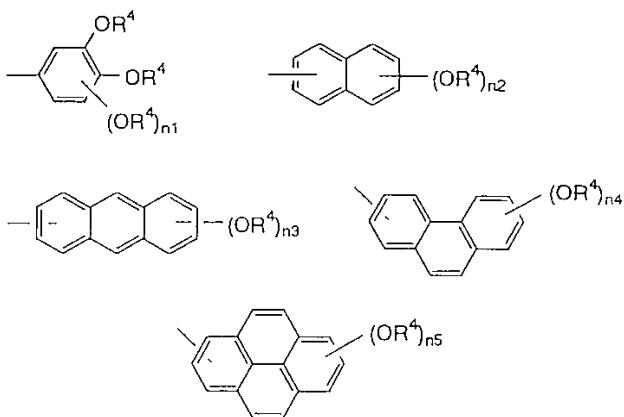
시클로알킬렌기로서는, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기 및 시클로옥틸렌기 등과 같이 3 내지 10의 탄소수를 가지는 시클로알킬렌기를 예시할 수 있다.

R^2 및 R^3 으로 표현된 1 내지 4의 탄소수를 가지는 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, s-부틸기 및 t-부틸기를 예시할 수 있다.

식(I)에서 X는 식(II)로 표현되는 것이 바람직하다.

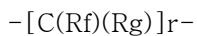


상기 식 중에서, L은 알킬렌기를 표현하고, Y는 하기 기로부터 선택된 기를 표현한다:



식 중에서, R⁴는 1 내지 6의 탄소수를 가지는 직쇄상 또는 분기상 알킬기를 표현한다.

L로 표현되는 알킬렌기로서는 하기 식으로 표현된 기를 예시 할 수 있다:



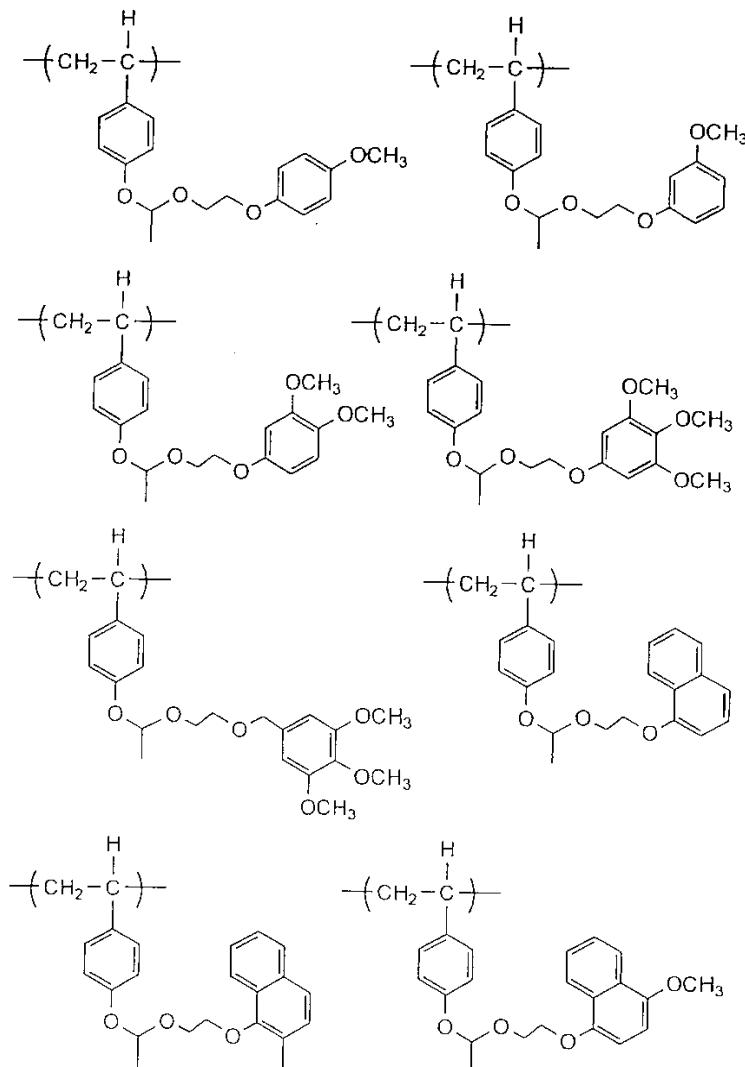
상기 식 중 Rf 및 Rg는, 각각 수소원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 알콕실기를 표현하고, 양자는 같거나 다르다. 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 또는 부틸기 등과 같은 1 내지 4의 탄소수를 가지는 알킬기가 바람직하며, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기가 더욱 바람직하다. 치환된 알킬기의 치환기로서는 알콕실기 (1 내지 4의 탄소수를 가지는 것이 바람직하다)를 예시할 수 있다. 알콕실기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 또는 부톡시기 등과 같이 1 내지 4의 탄소수를 가지는 알콕실기를 예시할 수 있다. r은 1 내지 10의 정수를 표현한다.

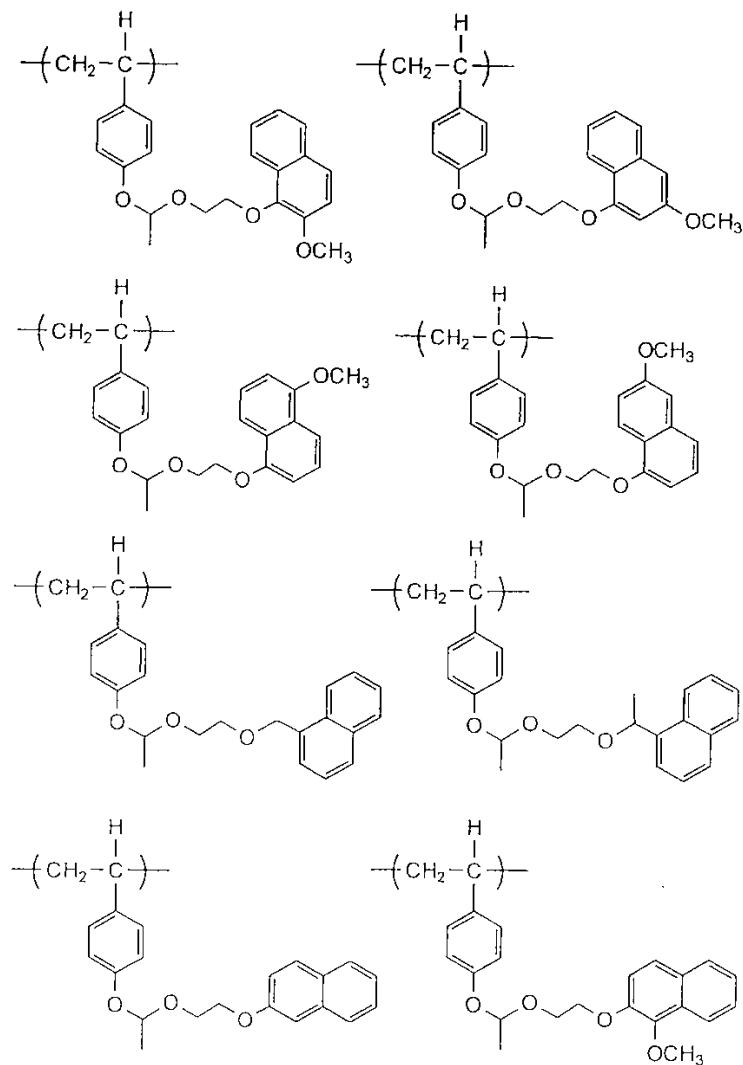
R^4 로 표현된 1 내지 6의 탄소수를 가지는 직쇄상 또는 분기상 알킬기의 예로서는 치환기를 보유하여도 좋은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 및 헥실기 등이 있다. 치환기의 예로서는 할로겐원자, 알콕실기, 알콕시카르보닐기, 아실기 및 아실옥시기 등이 있으며, 10 이하의 탄소수를 가지는 것이 바람직하다.

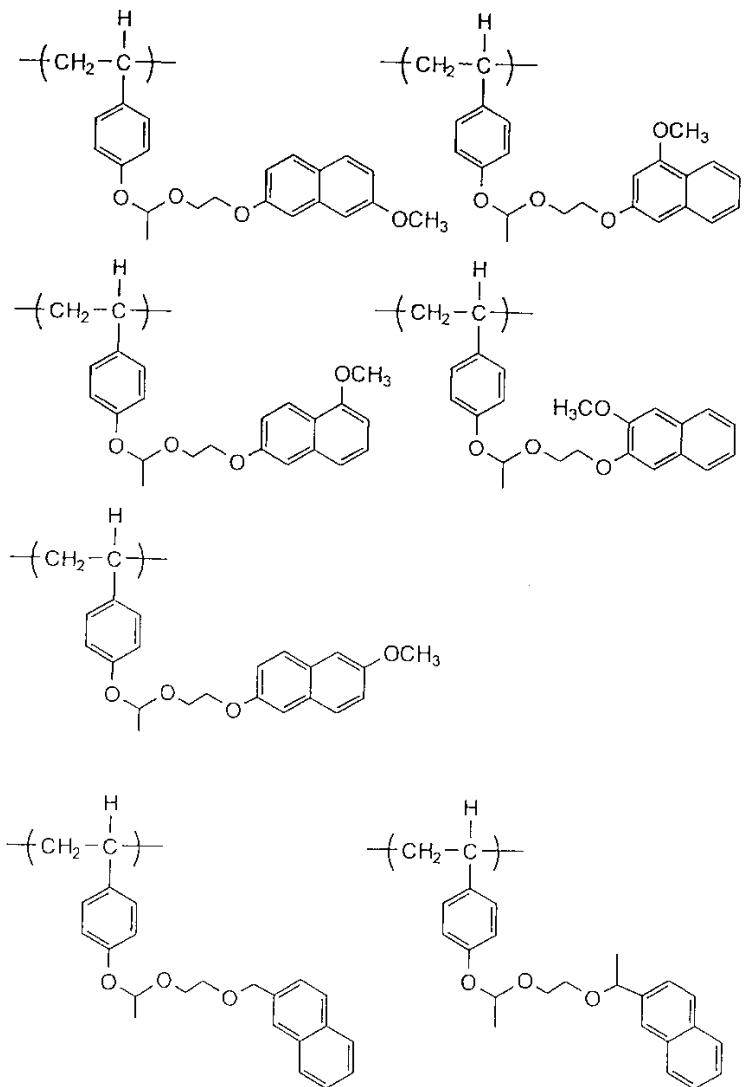
이탈기를 보유하는 반복단위의 단량체로서는 p-히드록시스틸렌, m-히드록시스틸렌, 비닐벤조산 및 스틸렌술폰산 등으로 표현되는 치환 스틸렌류, (메타)아크릴산에스테르, (메타)아크릴산아미드, 무수말레산, 푸마르산에스테르류, 말레이이미드류, 알릴 화합물, 비닐에테르류 및 비닐에스테르류 등으로부터 선택되는 부가중합성 불포화결합을 1개 이상 가진 화합물이 예시될 수 있다.

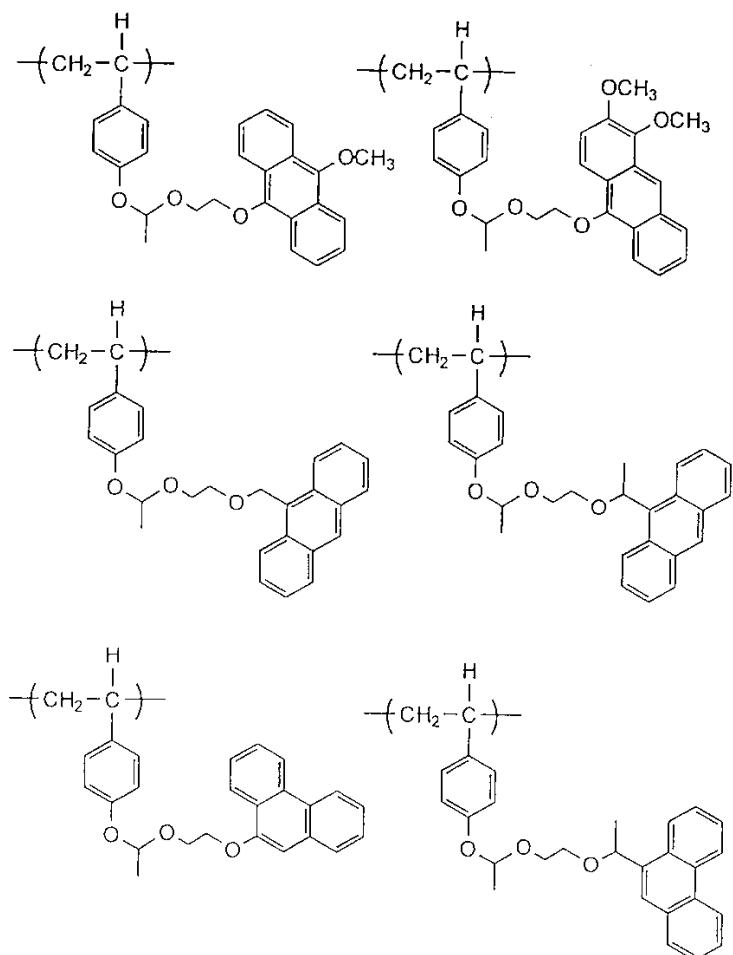
본 발명의 이탈기를 보유하는 반복단위의 단량체로서는 예를 들면, 상기 부가중합성 불포화결합을 가진 단량체의 촉제에 이탈기를 보유한 비닐에테르를 첨가함으로서 합성될 수 있다.

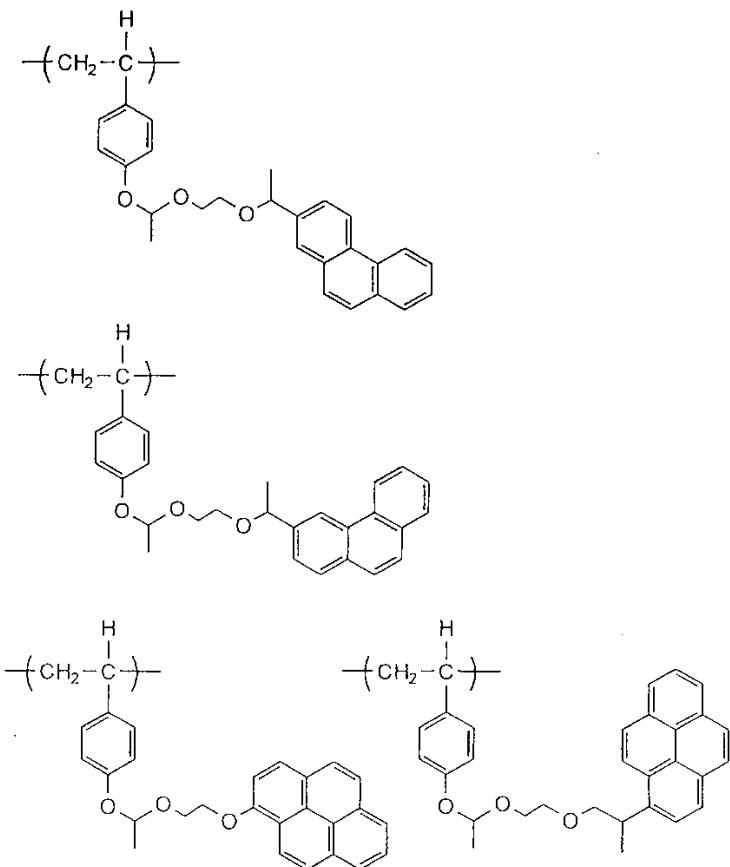
본 발명에 사용되는 이탈기를 보유한 반복단위의 구체예를 이하 나타내지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.











본 발명에 따른 산분해성 수지는, 본 발명의 특정 이탈기를 보유하는 반복단위의 단량체를, 필요에 의해, 다른 이탈기 (산분해성기)를 보유하는 반복단위의 단량체와 산분해성기를 보유하지 않는 단량체와 함께 중합함으로서 합성될 수 있다.

즉, 본 발명의 레지스트 조성물은 드라이 에칭 내성, 표준현상액 적성, 기판 밀착성, 레지스트 프로파일 및 레지스트에 일 반적으로 필요한 특성, 예를 들면 해상도, 내열성, 감도 등을 조절하는 목적으로 여러가지 반복구조단위를 함유할 수 있다.

이런 반복구조단위로서는, 이하에 나타낸 단량체에 상당하는 반복구조단위를 예시 할 수 있지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

이들 단량체를 포함하기 때문에, 산분해성 수지에 요구되는 성능, 특히 하기의 성능들을 미조정하는 것이 가능하다.

- (1) 도포용제에 대한 용해성,
 - (2) 막형성 특성 (유리전이점),
 - (3) 알칼리 현상성,
 - (4) 막감소 (친수성/소수성, 알칼리 가용성기의 선택),
 - (5) 미노팡부의 기판에의 밀착성, 및
 - (6) 드라이 에칭 내성.

이와 같은 단량체로서는 예를 들면, 아크릴산에스테르류, 메타크릴산에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 알릴 화합물, 비닐에테르류 및 비닐에스테르류 등으로부터 선택된 부가중합성 불포화결합을 1개 보유한 화합물이 예시될 수 있다.

구체적으로는, 하기 단량체들이 예시될 수 있다.

아크릴산에스테르류 (1 내지 10의 탄소수를 가지는 알킬기를 보유한 알킬 아크릴레이트가 바람직하다):

메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, t-옥틸아크릴레이트, 클로로에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2,2-디메틸히드록시프로필아크릴레이트, 5-히드록시펜틸아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노아크릴레이트, 펜타에리스리톨모노아크릴리에트, 벤질아크릴레이트, 메톡시벤질아크릴레이트, 푸르푸릴아크릴레이트 및 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트 등.

메타크릴산에스테르류 (1 내지 10의 탄소수를 가지는 알킬기를 보유한 알킬메타크릴레이트가 바람직하다.):

메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 클로로벤질메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸메타크릴레이트, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필메타크릴레이트, 트리메틸올프로판모노메타크릴레이트, 펜타에리스리톨모노메타크릴레이트, 푸르푸릴메타크릴레이트 및 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트 등.

아크릴아미드류 :

아크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드 (알킬기로서는 1 내지 10의 탄소수를 가지는 것, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 햅틸기, 옥틸기, 시클로헥실기, 히드록시에틸기 등이 있다), N,N-디알킬아크릴아미드 (알킬기로서는 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소부틸기, 에틸헥실기, 시클로헥실기 등이 있다), 및 N-히드록시에틸-N-메틸아크릴아미드, N-2-아세트아미도에틸-N-아세틸아크릴아미드 등.

메타크릴아미드류 :

메타크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드 (알킬기로서는 1 내지 10의 탄소수를 가지는 것, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 에틸헥실기, 히드록시에틸기, 시클로헥실기 등이 있다), N,N-디알킬메타크릴아미드 (알킬리로서는 예를 들면, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등이 있다) 및 N-히드록시에틸-N-메틸메타크릴아미드 등.

알릴 화합물류 :

알릴에스테르류 (예를 들면, 알릴아세테이트, 알릴캡로에이트, 알릴캡릴레이트, 알릴라우레이트, 알릴팔미테이트, 알릴스테아레이트, 알릴벤조에이트 및 알릴아세토아세테이트, 알릴락테이트 등이 있다) 및 알릴옥시에탄올 등.

비닐에테르류 :

알킬비닐에테르, 예를 들면, 헥실비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 테실비닐에테르, 에틸헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르, 에톡시에틸비닐에테르, 클로로에틸비닐에테르, 1-메틸-2,2-디메틸프로필비닐에테르, 2-에틸부틸비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 디에틸렌글리콜비닐에테르, 디메틸아미노에틸비닐에테르, 디에틸아미노에틸비닐에테르, 부틸아미노에틸비닐에테르, 벤질비닐에테르 및 테트라히드로푸르푸릴비닐에테르 등.

비닐에스테르류 :

비닐부티레이트, 비닐이소부티레이트, 비닐트리메틸아세테이트, 비닐디에틸아세테이트, 비닐발레레이트, 비닐캡로에이트, 비닐클로로아세테이트, 비닐디클로로아세테이트, 비닐메톡시아세테이트, 비닐부톡시아세테이트, 비닐아세토아세테이트, 비닐락테이트, 비닐-β-페닐부티레이트 및 비닐시클로헥실카르복실레이트 등.

디알킬이타코네이트류 :

디메틸이타코네이트, 디에틸이타코네이트 및 디부틸이타코네이트 등.

푸말산의 모노알킬에스테르류 또는 디알킬에스테르류 :

디부틸푸말레이트.

기타 :

크로톤산, 이타콘산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 및 말레이일로니트릴 등.

상기 화합물 이외에, 상기 여러가지 반복구조단위에 상당하는 단량체와 공중합 가능한 부가중합성 불포화화합물이 사용될 수 있다.

산분해성 수지에 있어서는, 각 반복구조단위의 성분의 몰비는 레지스트의 드라이 에칭 내성, 표준현상액 적성, 기판 밀착성, 레지스트 프로파일 및 레지스트에 일반적으로 필요한 특성, 예를 들면 해상도, 내열성, 감도 등을 조절하기 위해 적절히 조정한다.

본 발명에 사용되는 산분해성 수지는 라디칼중합, 양이온중합 및 음이온중합과 같은 공지의 방법에 의해 합성될 수 있다. 대응하는 단량체를 조합하는 라디칼중합이 가장 간단하지만, 어떤 단량체에 있어서는, 양이온중합이나 음이온중합을 행하는 경우에 더욱 바람직할 수 있다. 중합개시종에 따라 단량체가 중합 이외의 반응을 일으키는 경우에는, 적당한 보호기를 도입한 단량체를 중합하고, 중합 후에 보호기를 해제하는 것에 의해 바람직한 중합체를 얻을 수 있다. 중합에 대해서는, Jikken Kagaku Koza 28, Kobunshi Gosei 및 Shin Jikken Kagaku Koza 19, Kobunshi Kagaku [1]에 기재되어 있다.

산분해성 수지에 있어서 본 발명의 이탈기를 가지는 반복단위 단량체의 성분은 통상적으로 5 내지 40mol%이며, 10 내지 25mol%가 바람직하다.

본 발명에 따른 산분해성 수지는 분자량이 3,000 보다 크고 1,000,000 이하이며, 분자량이 3,000 보다 크고 500,000 이하인 것이 바람직하며, 분자량이 3,000 보다 크고 100,000 이하인 것이 매우 바람직하다.

상기 합성방법에 의해 합성될 수 있는 산분해성 수지의 분자량 분포(M_w/M_n)는 1.0 내지 1.5가 바람직하다. 특히, 레지스트의 감도는 분자량 분포의 상기 범위에 의해 높아질 수 있다. 이와 같은 분자량 분포의 수지는, 리빙 음이온중합을 이용함으로서 합성될 수 있다.

[III] 용제

본 발명의 조성물의 상기 기재된 성분은, 용제에 용해되고 기판상에 도포된다. 본 발명에 사용되는 바람직한 용제의 예로서는, 에틸렌디클로라이드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 툴루엔, 에틸아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 메틸피루베이트, 에틸피루베이트, 프로필피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸су폴시드, N-메틸피롤리돈 및 테트라히드로푸란 등이 있다. 이들 용제를 단독 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다.

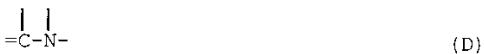
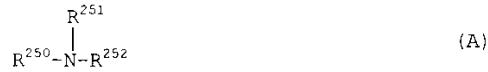
본 발명에 있어서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA)를 사용하는 것이 우수한 면내 균일성을 얻을 수 있어, 특히 바람직하다. 이 경우 본 발명의 조성물에 있어서 용제의 전량에 대한 PGMEA 함유량은 10 중량% 이상이 바람직하며, 20 중량% 이상이 더욱 바람직하다.

본 발명의 조성물은 조성물 (하기에서 설명되는 다른 첨가제도 포함한다)의 고형분의 농도가 일반적으로 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 내지 15 중량% 범위 내에 있기 위해서 용제에 용해된다.

[IV] 유기염기성 화합물

본 발명에 사용되는 유기염기성 화합물은 페놀 보다 더 강염기인 화합물이다. 질소-포함 염기성 화합물을 유기염기성 화합물로서 사용하는 것이 바람직하다.

특히 하기 식(A) 내지 (E)에 표현된 구조를 포함하는 질소-포함 염기성 화합물이 바람직하다.



식 중에서 R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 은 같거나 다르며, 각각은 수소원자, 1 내지 6의 탄소수를 가지는 알킬기, 1 내지 6의 탄소수를 가지는 알킬아미노기, 1 내지 6의 탄소수를 가지는 히드록실알킬기 또는 6 내지 20의 탄소수를 가지는 치환 또는 미치환 아릴기를 표현하고, R^{251} 및 R^{252} 는 서로 결합해서 환을 형성하여도 좋다.

식 중에서 R^{253} , R^{254} , R^{255} 및 R^{256} 은 같거나 다르며, 각각은 1 내지 6의 탄소수를 가지는 알킬기를 표현한다.

더욱 바람직한 화합물은 1 분자 중에 다른 화학적 환경의 질소원자를 2개 이상 보유한 질소-포함 염기성 화합물이며, 특히 바람직한 화합물은 치환 또는 미치환 아미노기와 질소원자를 포함하는 환구조를 둘 다 포함하는 화합물 또는 알킬아미노기를 보유한 화합물이다. 바람직한 화합물의 구체예로서는 치환 또는 미치환 구아닌, 치환 또는 미치환 아미노피리딘, 치환 또는 미치환 아미노알킬피리딘, 치환 또는 미치환 아미노피롤리딘, 치환 또는 미치환 인다졸, 치환 또는 미치환 피라졸, 치환 또는 미치환 피라진, 치환 또는 미치환 피리미딘, 치환 또는 미치환 푸린, 치환 또는 미치환 이미다졸린, 치환 또는 미치환 피라졸린, 치환 또는 미치환 피페라진, 치환 또는 미치환 아미노몰포린 및 치환 또는 미치환 아미노알킬몰포린 등이 있다. 바람직한 치환기의 예로서는 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕실기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 히드록실기 및 시아노기 등이 있다.

특히 바람직한 화합물의 예로서는 구아닌, 1,1-디메틸구아닌, 1,1,3,3-테트라메틸구아닌, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4,5-디페닐이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-디에틸아미노피리딘, 2-(아미노-메틸)피리딘, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-아미노-5-메틸피리딘, 2-아미노-6-메틸피리딘, 3-아미노에틸피리딘, 4-아미노에틸피리딘, 3-아미노피롤리딘, 피페라진, N-(2-아미노에틸)피페라진, N-(2-아미노에틸)피페리딘, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-피페리디노피페리딘, 2-이미노피페리딘, 1-(2-아미노에틸)피롤리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-톨릴피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노몰포린, N-(2-아미노에틸)몰포린, 디아자비시클로논엔 및 디아자비시클로운데켄 등이 있지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

이들 질소-포함 염기성 화합물은 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용될 수 있다. 질소-포함 염기성 화합물의 첨가량은, 본 발명에 따른 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(a)에 대해 통상적으로 0.01 내지 10 mol%이며, 0.1 내지 5 mol%가 바람직하다. 첨가량이 0.01 mol% 미만이면 질소-포함 염기성 화합물의 첨가효과를 얻지 못한다. 반면에, 사용량이 10 mol%를 초과하면 레지스트는 감도 저하 및 비노광부의 현상성의 악화를 수반한다.

[V] 불소원자 또는 실리콘원자 중 적어도 하나를 포함하는 계면활성제

본 발명에서 불소원자 또는 실리콘원자 중 적어도 하나를 포함하는 계면활성제가 사용되는 것이 바람직하다. 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물은 불소포함 계면활성제, 실리콘포함 계면활성제 및 불소원자와 실리콘원자를 둘 다 포함하는 계면활성제 중의 어느 하나 또는 둘 이상을 포함 할 수 있다.

이들 계면활성제로서는 예를 들면, JP-A-62-36663, JP-A-61-226746, JP-A-61-226745, JP-A-62-170950, JP-A-63-34540, JP-A-7-230165, JP-A-8-62834, JP-A-9-54432, JP-A-9-5988, 미국특허 제5,405,720호, 동5,360,692호, 동5,529,881호, 동5,296,330호, 동5,436,098호, 동5,576,143호, 동5,294,511호 및 동5,824,451호에 나타나 있다. 하기 설명되는 시판되는 계면활성제도 그대로 사용될 수 있다.

시판되는 계면활성제의 예로서는 Eftop EF301 및 EF303 (Shin-Akita 화학 주식회사의 제품), Florad FC430 및 FC431 (Sumitomo 3M 주식회사의 제품, 한정), Megafac F171, F173, F176, F189 및 R08 (Dainippon 잉크&화학 주식회사의 제품), Surflon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 및 SC106 (Asahi Glass 주식회사의 제품) 및 Troysol S-366 (Troy 화학 주식회사의 제품) 등의 실리콘포함 계면활성제 및 불소포함 계면활성제가 있다. Polysiloxane polymer KP-341 (Shin-Etsu 화학 산업의 제품) 도 실리콘포함 계면활성제로 사용될 수 있다.

불소원자 또는 실리콘원자 중 어느 하나도 포함하지 않는 계면활성제도 본 발명에 사용될 수 있다. 이런 계면활성제의 구체예로서는 폴리옥시에틸렌알킬에테르류 (예를 들면, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르 및 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등), 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류 (예를 들면, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르 및 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등), 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블럭공중합체, 소르비탄지방산에스테르류 (예를 들면, 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄모노올리에이트, 소르비탄트리올리에이트 및 소르비탄트리스테아레이트 등) 및 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르류 (예를 들면, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올리에이트 및 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테아레이트 등), 아크릴산 또는 메타크릴산 (co)polymers polyflow No. 75 및 No. 95 (Kyoei-Sha Oils 및 Fats 화학 주식회사) 등이 있다.

계면활성제의 배합량은 본 발명의 레지스트 조성물의 전조성물의 고형분에 대해 통상적으로 0.001 내지 2 중량%이며, 0.01 내지 1 중량% 가 바람직하다.

이들 계면활성제는 단독 또는 2종 이상을 조합해서 사용될 수 있다.

반도체의 진보를 더욱 추구하기 위해, 고해상도와 같은 레지스트의 본질적인 성능뿐만 아니라, 감도, 도포성, 최소 도포 필요량, 기판의 밀착성, 내열성 및 조성물의 보존 안정성 등과 같은 여러 가지 관점으로부터 고성능의 조성물이 요구되고 있다.

최근에는 얻어지는 완성된 칩의 절대량을 증가시키기 위해 큰 규모의 웨이퍼를 사용해서 디바이스를 작성하는 경향이 있다.

그러나, 큰 규모의 웨이퍼에 도포하면, 도포성, 특히 면내 막두께의 균일성의 저하가 우려되므로, 큰 규모의 웨이퍼의 막두께의 면내 균일성의 향상이 요구된다. 이 균일성은 웨이퍼 내에 다수점에서 물의 막두께를 측정해서, 측정값의 표준편차를 구하고, 이 표준편차를 3배함으로써 확인할 수 있다. 이 값이 작을수록, 면내 균일성이 높아진다고 말할 수 있다. 표준편차를 3배함으로써 얻는 이 값은 100 이하가 바람직하고, 50 이하가 더욱 바람직하다.

또한, 광전사법용 마스크 제조에 있어서도 CD 리니어리티가 가장 중요하고, 블랭크 내의 면내 막두께의 균일성의 향상이 요구된다.

본 발명의 레지스트 조성물은 용제에 용해된 후에 여과될 수 있다. 이런 목적으로 사용되는 필터는 레지스트 분야에 사용되는 것들 중에서 선택되며, 구체적으로는 폴리에틸렌, 나일론 또는 폴리술폰 등을 포함하는 것이 이 필터에 사용된다.

더욱 구체예로서는 마이크로가드, 마이크로가드 플러스, 마이크로가드 미니챔-D, 마이크로가아드 미니챔-D PR, 밀리포어 옵티마이저 DEV/DEV-C 및 밀리포어 옵티마이저 16/14 (MILLIPORE 주식회사 제품) 및 울티보어 N66, 포시딘 및 나일론 팔콘 (Pole 주식회사 제품) 등이 있다. 필터의 기공직경은 하기 방법에 의해 확인 할 수 있다. 즉, PSL 표준입자 (직경

0.100 μm 의 입자직경을 가지는 폴리스틸렌 락텍스 비이즈)는 초순수 중에 분산되어, 튜브펌프를 통해 일정한 흐름속도로 필터의 1차측에 연속적으로 흐르고, 철련지농도(challenge concentration)는 입자카운터에 의해 측정된다. 입자의 90%이상을 포착할 수 있는 것이 기공직경 0.1 μm 인 필터에 사용될 수 있다.

본 발명의 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물을 정밀집적회로소자의 제조에 사용되는 기판 (예를 들면, 실리콘/실리콘 디옥시드 도포된 기판) 또는 광전사법용 마스크의 제조에 사용되는 기판 (예를 들면, 글라스/Cr 도포된 기판) 상에서, 스피너 또는 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 도포 후, 도포된 기판을 소정의 마스크를 통해 노광해서, 소성하고 현상하는 것에 의해 양호한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다.

본 발명의 조성물의 현상액으로는, 나트륨히드록시드, 칼륨히드록시드, 나트륨카르보네이트, 나트륨실리케이트, 나트륨메타실리케이트 및 암모니아수 등과 같은 무기알칼리류, 에틸아민 및 n-프로필아민 등과 같은 제1아민류, 디에틸아민 및 디-n-부틸아민 등과 같은 제2아민류, 트리에틸아민 및 메틸디에틸아민 등과 같은 제3아민류, 디메틸에탄올아민 및 트리에탄올아민 등과 같은 알콜아민류, 테트라메틸암모늄히드록시드 및 테트라에틸암모늄히드록시드 등과 같은 제4암모늄염 및 피롤 및 피페리딘 등과 같은 시클릭아민류 등의 알칼리성 수용액이 있다.

상기 알칼리성 수용액은 알콜류 및 계면활성제를 적당량 더 첨가할 수 있다.

실시예

본 발명은 하기 실시예로서 더 상세히 설명되지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

1. 구성재료의 합성예

(1) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물

(1-1) 펜타플루오로벤젠술포산테트라메틸암모늄염의 합성

펜타플루오로벤젠술포닐클로라이드 25g을 빙냉하에 메탄올 100ml에 용해시키고, 25%테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 100g을 이 용액에 서서히 첨가한다. 반응용액을 실온에서 3시간동안 섞어줌으로써, 펜타플루오로벤젠술포산테트라메틸암모늄염이 얻어진다. 이 용액은 술포늄염과 요오드늄염의 염교환에 사용된다.

(1-2) 트리페닐술포늄펜타플루오로벤젠술포네이트의 합성

디페닐술포록시드 50g을 벤젠 800ml에 용해시키고, 알루미늄클로라이드 200g을 상기 용액에 첨가하고 이 용액을 24시간동안 환류시킨다. 반응용액을 얼음 2ℓ에 서서히 부어서, 농축된 염산 400ml를 여기에 첨가하고, 반응용액을 70℃에서 10분동안 가열한다. 이 수용액은 에틸아세테이트 500ml로 세정되고 여과된다. 그 후, 암모늄요오드 200g을 물 400ml에 용해시킨 것을 여과액에 첨가한다. 여과되어 나온 침전 분말을 물로 세정한 후 에틸아세테이트로 세정하고, 건조함으로써 트리페닐술포늄요오드 70g이 얻어진다.

트리페닐술포늄요오드 30.5g을 메탄올 1,000ml에 용해시키고, 실버옥시드 19.1g을 이 용액에 첨가해서, 실온에서 4시간동안 섞어준다. 이 용액을 여과하고, 상기 펜타플루오로벤zen술포산테트라메틸암모늄염의 과잉량의 용액을 여과액에 첨가한다. 반응용액을 농축해서 디클로로메탄 500 ml에 용해시키고, 5%테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 및 물로 세정한다. 유기상을 무수나트륨술포네이트로 건조후 농축함으로써 트리페닐술포늄펜타플루오로벤zen술포네이트(I-1)가 얻어진다.

(1-3) 디(4-t-아밀페닐)요오드늄펜타플루오로벤zen술포네이트의 합성

t-아밀벤젠 60g, 칼륨요오드산염 39.5g, 무수초산 81g 및 디클로로메탄 170ml를 혼합하고, 농축된 술포산 66.8g을 빙냉하에서 이 혼합물에 서서히 적하한다. 빙냉하에서 2시간동안 이 혼합물을 섞어준 후에, 실온에서 10시간동안 계속해서 섞어준다. 빙냉하에서 물 500ml를 이 반응용액에 첨가함으로써, 디클로로메탄을 추출한다. 유기상을 나트륨비카르보네이트와 물로 세정하고, 농축함으로써 디(4-t-아밀페닐)요오드늄술페이트가 얻어진다. 이 술페이트를 펜타플루오로벤zen술포산테트라메틸암모늄염의 과잉량의 용액에 첨가한다. 물 500ml를 이 용액에 첨가함으로써, 디클로로메탄을 추출한다. 유기상을 5%테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 및 물로 세정하고 농축함으로써, 디(4-t-아밀페닐)요오드늄펜타플루오로벤zen술포네이트(III-1)가 얻어진다.

다른 산발생제도 비슷한 방법에 의해 합성될 수 있다.

(2) 수지의 합성

합성예1 : 비닐에테르1의 합성

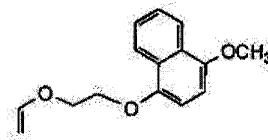
4-메톡시-1-나프탈 25g 및 클로로에틸비닐에테르 22.9g을 DMAc 140mℓ에 용해시키고, 수산화나트륨 6.90g을 이 용액에 첨가해서 120℃에서 2시간동안 섞어준다. 그 후 염화나트륨염을 여과하고, 에틸아세테이트와 물을 여기에 첨가해서 이 용액을 분리한다. 유기상으로부터 에틸아세테이트를 증류해서 메탄올로 재결정을 행함으로써 비닐에테르 1이 얻어진다. 수율은 84%이다.

합성예2 내지 14 : 비닐에테르2 내지 14의 합성

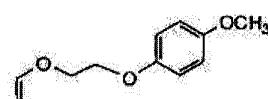
반응은 첨가되는 알콜을 변경하는 이외에는 합성예1과 동일한 방식으로 행하며, 실리카겔 칼럼크로마토그래피 또는 메탄올 재결정에 의해 비닐에테르2 내지 14가 얻어진다.

합성예15 : 비닐에테르15의 합성

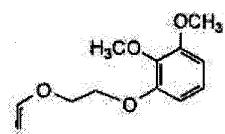
건조된 플라스크 내에 9-하드록시메틸안트라센 25g을 무수 THF 100mℓ에 용해시키고, 이 용액을 질소가스 하에서 0℃로 냉각한다. 나트륨히드리드 3.17g을 이 용액에 첨가해서 잠시 섞어준다. 그 후 클로로에틸비닐에테르 19.2g을 0℃온도로 유지하면서 적하한다. 적하종료 후, 이 용액을 실온에서 2시간동안 섞어준다. 포화 암모늄클로라이드 수용액을 첨가한 후에, 에틸아세테이트와 물을 여기에 첨가해서 이 용액을 분리한다. 유기상으로부터 용제를 증류하고, 반응용액을 실리카겔 칼럼크로마토그래피에 의해 정제함으로써 비닐에테르15가 얻어진다. 수율은 88%이다.



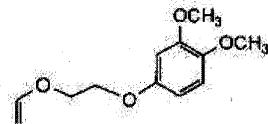
비닐 에테르 1



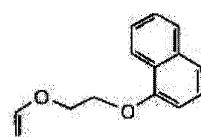
비닐 에테르 2



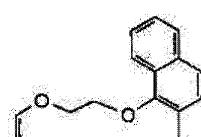
비닐 에테르 3



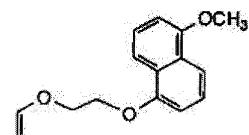
비닐 에테르 4



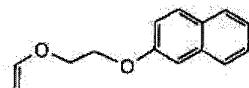
비닐 에테르 5



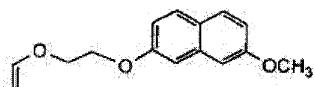
비닐 에테르 6



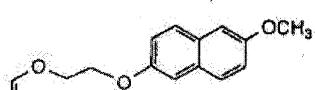
비닐 에테르 7



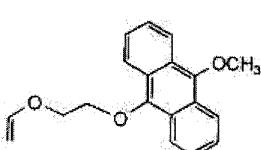
비닐 에테르 8



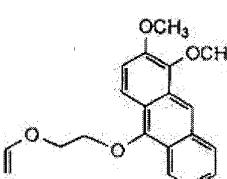
비닐 에테르 9



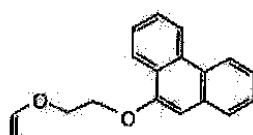
비닐 에테르 10



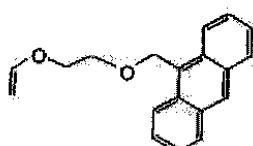
비닐 에테르 11



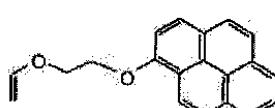
비닐 에테르 12



비닐 에테르 13



비닐 에테르 14



비닐 에테르 15

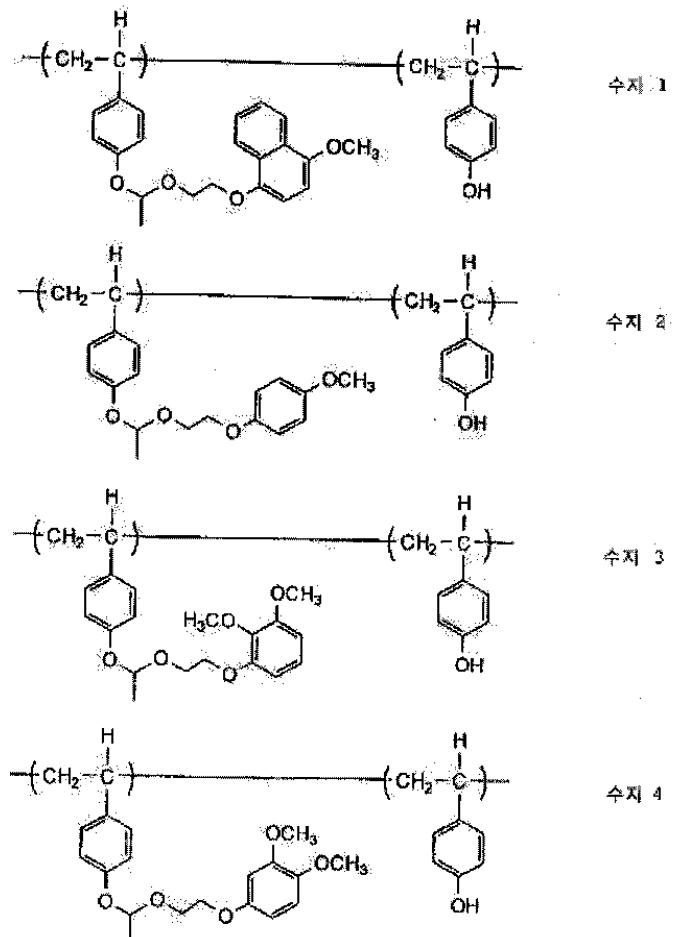
합성 예 16 : 수지 1의 합성

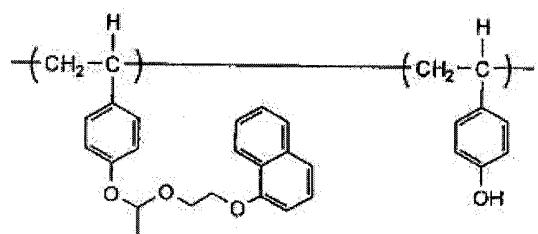
풀리(p-히드록시스틸렌) (VP-8000, Nippon Soda 주식회사의 제품) 50g을 무수 THF 200g에 용해시킨다. 화합물 1 15.25g 및 p-톨루엔су폰산 80mg을 여기에 첨가해서 실온에서 18시간동안 섞어준다. 반응용액을 초순수 5ℓ에 격하게 섞어주면서 적하해서 재침전시킨다. 얻어진 수지는 진공 건조기에서 70℃에서 12시간동안 건조함으로써 수지1이 얻어진다. VP-8000의 중량평균 분자량은 GPC측정 폴리스틸렌을 표준 샘플로서 9,800이다.

합성예17 내지 30

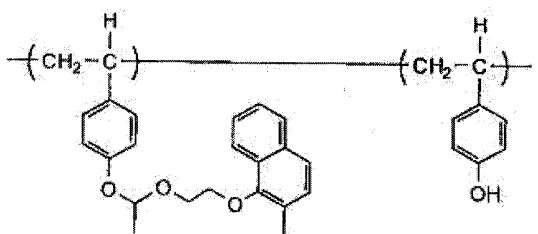
수지2 내지 15는, 첨가되는 비닐에테르류를 변경하는 이외에는 합성예16과 동일한 방식으로 행해진다.

상기 합성된 수지 및 비교를 위해 사용된 수지를 이하에 나타내었다.

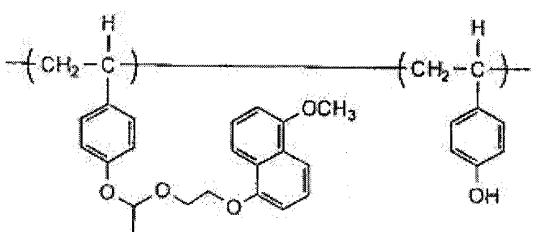




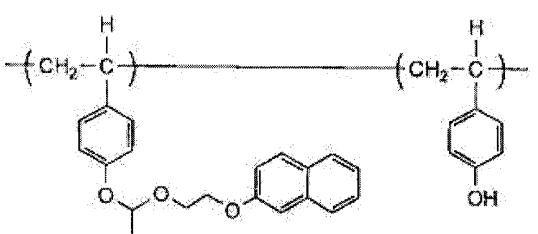
수지 5



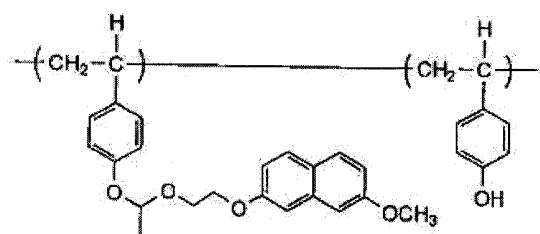
수지 6



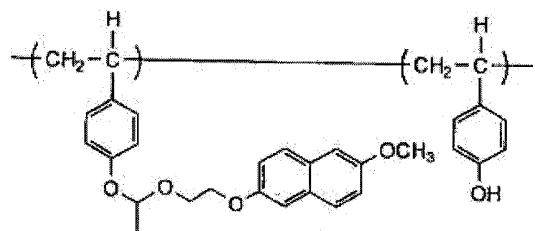
수지 7



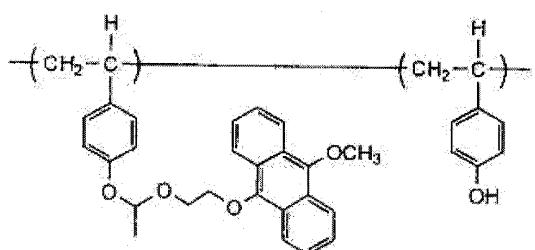
수지 8



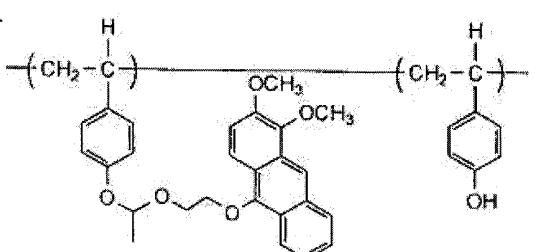
수지 9



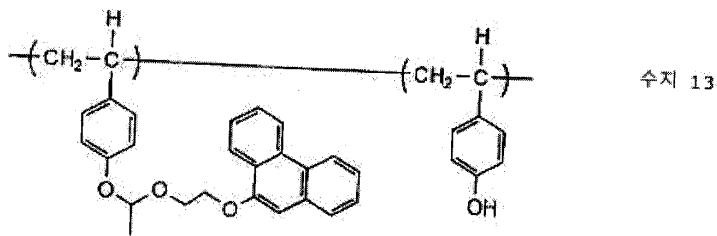
수지 10



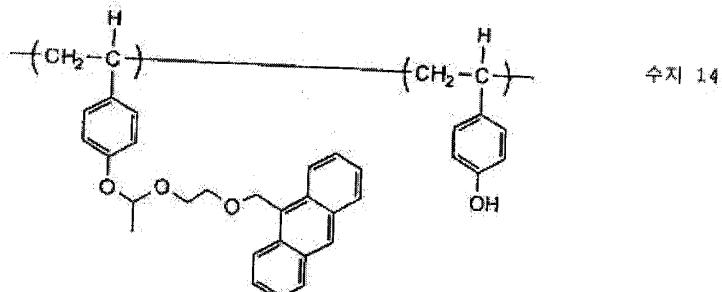
수지 11



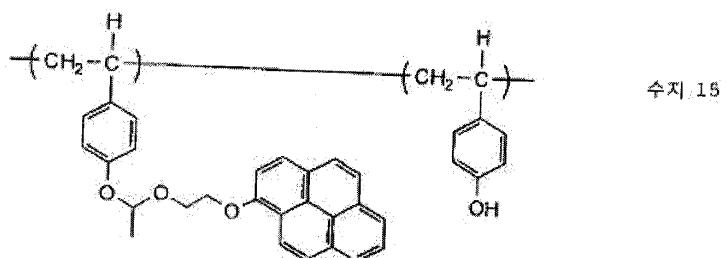
수지 12



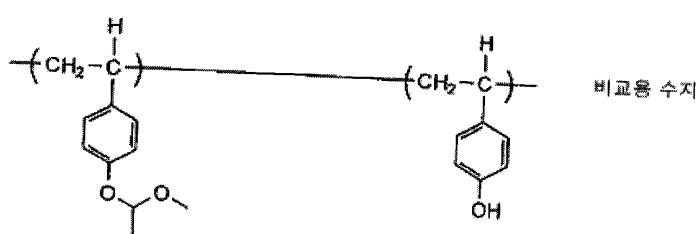
수지 13



수지 14



수지 19



비교용 수지

상기 수지의 각각에 있어서 상기 식(I)의 H-O-X 대응부분의 I_p 값을 하기에 나타내었다. 소프트웨어 CAChe4.1.1 (옥스퍼드 분자 주식회사 제품)의 MOPAC (PM3 파라미터)를 사용하여 산출하였다 (단위 : eV).

수지1 : 8,237

수지2 : 8,717

수지3 : 8 783

수지4 : 8 505

수지5 : 8 543

수지6 : 8 469

수지7 : 8 293

수지8 : 8.722

수지9 : 8.715

수지10 : 8.477

수지11 : 7.698

수지12 : 8.029

수지13 : 8.500

수지14 : 8.109

수지15 : 8.015

비교용 수지 : 11.132 (계산대상 화합물 ; 메탄올)

이탈기를 보유하는 반복단위의 비율 및 각 수지의 중량평균 분자량을 이하에 나타낸다

수지	이탈기를 보유하는 반복단위의 비율 (mol%)	중량평균 분자량
수지 1	14.8	9,800
수지 2	14.2	9,800
수지 3	13.3	9,700
수지 4	14.5	9,800
수지 5	13.1	9,600
수지 6	14.2	9,700
수지 7	14.7	9,400
수지 8	14.4	9,700
수지 9	13.4	9,500
수지 10	14.2	9,800
수지 11	13.1	9,600
수지 12	13.8	9,400
수지 13	13.5	9,200
수지 14	13.2	9,700
수지 15	13.4	9,900
비교용 수지	14.6	9,500

2. 실시예 (실시예1 내지 15 및 비교예1)

(1) 레지스트의 도포

수지1 12g, 산발생제(I-1) 0.11g, 질소-포함 염기성화합물B-1 0.0065g 및 계면활성제W-1 0.0022g 을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 19.5g에 용해시킨다. 이 용액을 기공직경 $0.1\mu\text{m}$ 인 테플론 필터를 통하여 여과함으로써 실시예1의 레지스트 용액을 준비한다.

실시예2 내지 15의 레지스트 용액 및 비교예1은, 표1에 나타낸 바와 같이 각 성분의 종류를 변경하는 이외에는 실시예1에서와 같은 방식으로 조제한다.

각 샘플의 용액을 스픈 코터로 실리콘 웨이퍼 상에서 도포하고, 진공흡착형 핫플레이트 상에서 120°C로 90초동안 건조함으로써 $0.5\mu\text{m}$ 의 막두께를 가지는 레지스트막이 얻어진다.

(2) 레지스트 패턴의 형성

전자선묘사장치(가압 전압 : 50 KV)를 사용하는 각 레지스트막에 조사를 행한다.

조사 후, 각 레지스트막은 진공흡착형 핫플레이트 (110°C로 60초동안)로 가열되고, 2.38%테트라메틸암모늄히드록시드 (TMAH) 수용액에 60초동안 침지하고, 30초동안 물로 헹구고 건조한다.

얻어지는 컨택트 홀패턴 및 라인 앤 스페이스패턴의 단면형태를 주사전자현미경에 의해 관찰한다.

(3) 감도 및 해상도의 평가

0.20 μ m 라인 (라인/스페이스 : 1/1)을 해상하기 위해 요구되는 최소조사량을 감도라고 하고, 그 조사량에 있어서 한계해상도를 해상도 (라인과 스페이스는 분리되고 해상된다)라고 한다. 0.20 μ m 라인 (라인/스페이스 : 1/1)이 해상되지 않을 때, 한계해상도를 해상도로 하고, 그 때의 조사량을 감도로 한다.

PED 안정성의 평가를 이하에 나타내었다.

레지스트 패턴은, 레지스트 패턴이 형성될 때 전자선묘사장치 안에서 120분동안 레지스트를 방치하는 단계를 추가하는 이외에 상기 방법(2)와 같은 방식으로 형성된다. 상기 방법(3) (이 경우, 레지스트는 레지스트막 형성 후에 즉시 조사된다)에서의 최소 조사량과 같은 조사량으로 얻을 수 있는 최소 패턴크기가 얻어지며, PED 안정성은 상기 값과 방법(3)에서 얻어지는 한계해상도와의 차이로서 평가된다.

◎ : 한계해상도와의 차이가 1%미만.

○ : 한계해상도와의 차이가 3%미만.

×: 한계해상도와의 차이가 3%이상.

[표 1]

실시예 No	수지	산발생제	질소포함 염기성화합물	계면활성제
1	1	(I-1)	B-1	W-1
2	2	(I-1)	B-1	W-1
3	3	(I-3)	B-1	W-1
4	4	(I-3)	B-2	W-1
5	5	(I-5)	B-2	W-1
6	6	(I-5)	B-2	W-2
7	7	(I-9)	B-3	W-2
8	8	(I-9)	B-3	W-2
9	9	(I-16)	B-3	W-3
10	10	(I-16)	B-3	W-3
11	11	(I-21)	B-3	W-4
12	12	(I-21)	B-4	W-5
13	13	(I-21)	B-5	W-1
14	14	(III-1)	B-5	W-1
15	15	(III-1)	B-5	W-1
비교예1	비교용 수지	(I-1)	B-1	W-1

작제

표1에 사용된 약호를 이하에 나타낸다.

유기염기성화합물에 관한 약호를 이하에 나타내었다.

B-1 : 2,4,5-트리페닐이미다졸

B-2 : 1,5-디아자비시클로[4,3,0]노나-5-엔

B-3 : 4-디메틸아미노페리딘

B-4 : 1,8-디아자비시클로[5,4,0]운데카-7-엔

B-5 : N-시클로헥실-N'-몰포리노에틸티오우레아

계면활성제에 관한 약호를 이하에 나타낸다.

W-1 : 트로이졸 S-366 (Troy 화학 주식회사 제품)

W-2 : 메가팍 F176 (Dainippon 잉크&화학 주식회사 제품)

W-3 : 메가팍 R08 (Dainippon 잉크&화학 주식회사 제품)

W-4 : 폴리실록산 polymer KP-341 (Shin-Etsu 화학 주식회사 제품)

W-5 : 셀프론 S-382 (Asahi Glass 주식회사 제품)

[표 2]

실시예 No.	감도 (μC/cm ²)	해상도 (μm)	PED 안정성
1	1.0	0.04	◎
2	2.0	0.05	◎
3	1.5	0.04	○
4	1.0	0.06	◎
5	1.0	0.07	◎
6	1.0	0.07	○
7	1.0	0.05	◎
8	2.0	0.06	◎
9	1.5	0.05	◎
10	1.5	0.04	◎
11	0.5	0.05	○
12	0.5	0.04	◎
13	1.0	0.07	○
14	0.5	0.06	◎
15	0.5	0.06	◎
비교예1	4.5	0.14	×

삭제

표2의 결과로부터, 본 발명에 따른 포지티브 레지스트 조성물은 고감도, 고해상도 및 PED 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

실시예1 내지 15에 있어서 용제를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트/프로필렌글리콜모노메틸에테르 (질량비 80/20)로 변경하는 이외에 같은 절차가 반복되고, 같은 결과가 얻어진다.

(4) 근접 X선 노광에 의한 패턴화

실시예1 및 11과 비교예1의 각 레지스트 조성물을 사용하면서, 상기 방법(1)과 같은 방법으로 막두께가 0.40㎛인 레지스트막을 얻는다. 근접 X선 노광장치(캡 간격 : 20㎚)를 사용하는 이외에 상기 방법(1)과 같은 방법으로 패턴화가 행해지고, 레지스트 성능은 상기 방법(3)과 같은 방법으로 평가된다. 평가 결과를 표3에 나타낸다

[표 3]

레지스트 조성물	감도(mJ/cm ²)	해상도(㎛)	PED 안정성
실시예1	60	0.10	◎
실시예11	70	0.09	○
비교예1	190	0.18	×

작제

표3의 결과로부터 본 발명의 레지스트 조성물은 X선 조사에 있어서도 지극히 우수한 성능을 나타낸다는 것이 명백하다.

본 발명을 상세하게 설명하고 구체예를 언급하였지만, 본 발명의 취지와 범위에서 벗어남이 없이 다양한 변화와 변형이 행해질 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 전자선 또는 X선 조사용 포지티브 레지스트 조성물은 고감도, 고해상도 및 우수한 PED 안정성을 나타낸다.