



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월02일
 (11) 등록번호 10-1061485
 (24) 등록일자 2011년08월26일

(51) Int. Cl.

G03F 7/029 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0017030

(22) 출원일자 2004년03월12일

심사청구일자 2008년11월06일

(65) 공개번호 10-2004-0081388

(43) 공개일자 2004년09월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00068447 2003년03월13일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020020070808 A

A. V. Samet et al., "An improved steroselective synthesis of 5-acryl-2-amino-4-aryl-3-cyano-4,5-dihydrothiophenes", *Synthesis* 1997 p623-624.

JP2002236358 A

JP2003246774 A

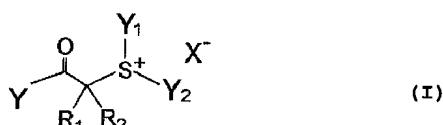
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김광철

(54) 감자극성 화합물 및 그것을 함유하는 감자극성 조성물

(57) 요 약

외부로부터의 자극에 의해 산 또는 라디칼을 발생할 수 있는 하기 일반식(I)으로 표시되는 화합물을 함유하는 감자극성 조성물:

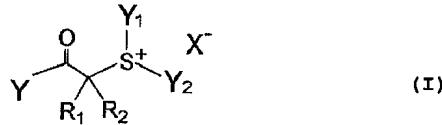


(여기서, Y는 가교된 환 구조를 갖는 기를 표시하고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 표시하고; R₁과 R₂는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 표시하고; Y₁과 Y₂는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; X⁻는 비친핵성 음이온을 표시한다.)

특허청구의 범위

청구항 1

외부로부터의 자극에 의해 산 또는 라디칼을 발생할 수 있는 하기 일반식(I)으로 표시되는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.



(여기서, Y는 아다만탄 구조, 노르보르난 구조, 또는 하기 식(37)의 구조를 갖는 기를 표시하고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 표시하고; R₁과 R₂는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 표시하고; Y₁과 Y₂는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; X⁻는 비친핵성 음이온을 표시한다.)



(37)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Y는 아다만탄 구조를 갖는 기인 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 상기 일반식(I)으로 표시되는 화합물(A); 및 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가하는 수지(B)를 함유하는 포지티브 감자극성 조성물인 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 수지(B)는 그 주쇄 또는 측쇄에 불소원자를 가지는 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 수지(B)는 헥사플루오로-2-프로판올 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 수지(B)는 히드록시스티렌 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 수지(B)는 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 수지(B)는 락톤 구조를 갖는 반복단위를 더 가지는 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

청구항 9

제3항에 있어서,

산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가하는 분자량 3000 이하의 용해억제제(C)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 상기 일반식(I)으로 표시되는 화합물(A);

알칼리 현상액에 가용인 수지(D); 및

산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가하는 분자량 3000 이하의 용해억제제(C)를 함유하는 포지티브 감자극성 조성물인 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 상기 일반식(I)으로 표시되는 화합물(A);

알칼리 현상액에 가용인 수지(D); 및

산의 작용에 의해 상기 수지(D)와 가교할 수 있는 가교제(E)를 함유하는 네가티브 감자극성 조성물인 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

염기성 화합물(F); 및

불소원자 및 규소원자 중 하나 이상을 함유하는 계면활성제(G) 중 하나 이상을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

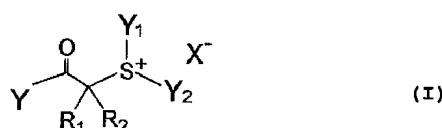
청구항 13

제12항에 있어서,

상기 염기성 화합물(F)은 이미다졸 구조, 디아자비시클로 구조, 오늄히드록시드 구조, 오늄카르복실레이트 구조, 트리알킬아민 구조, 아닐린 구조 및 피리딘 구조에서 선택된 구조를 갖는 화합물; 수산기 및 에테르 결합 중 하나 이상을 갖는 알킬아민 유도체; 또는 수산기 및 에테르 결합 중 하나 이상을 갖는 아닐린 유도체인 것을 특징으로 하는 감자극성 조성물.

청구항 14

하기 일반식(I)으로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물.



(여기서, Y는 아다만탄 구조, 노르보르난 구조, 또는 하기 식(37)의 구조를 갖는 기를 표시하고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 표시하고; R₁과 R₂는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 표시하고; Y₁과 Y₂는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; X⁻는 비친핵성 음이온을 표시한다.)



(37)

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 Y는 아다만탄 구조를 갖는 기인 것을 특징으로 하는 화합물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0001]

본 발명은 반도체소자(예컨대, IC) 또는 액정 표시장치나 서멀헤드용 인쇄회로기판의 제조, 평판인쇄판 화상 및 그외 광가공 공정에 사용되는 산 경화성 조성물 또는 라디칼 경화성 조성물로서 유용한 감자극성 화합물 및 그것을 함유하는 감자극성 조성물에 관한 것이다.

[0002]

감자극성 조성물은 활성광선, 방사선 또는 열 등의 외부로부터의 자극에 의해 산 또는 라디칼이 발생되고, 발생된 산 또는 라디칼의 작용에 의해 화학반응이 일어나 자극받은 부위의 물성이 변화된다. 바람직하게는, 조사부 또는 가열부와 비조사부 또는 비가열부 사이의 현상액 중에서의 용해성이 변화되어 기판 상에 패턴이 형성되는 패턴형성재료이다.

[0003]

이러한 감자극성 조성물에 사용하기 위해 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 여러가지 산발생제가 제안되어 있다. 예컨대, 일본특허공개-2002-116546, 일본특허공개-2001-187780, 유럽특허 1113334A, 일본특허공개 평10-133371, 및 일본특허공개 평10-73919에는 옥소알킬기 또는 환상 옥소알킬기를 갖는 솔포늄염이 개시되어 있다. 그들 중에서 하기 화합물이 있다.



[0004]

그러나, 이를 공지의 산발생 화합물은 열에 불안정하고, 시간 경과에 따라 열화되어 버리거나, 또는 지나치게 친수성이다. 이들을 함유하는 레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성은 테이퍼 프로파일(tapered profile) 또는 라운드 탑 프로파일(rounded top profile)이 얻어진다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0006]

본 발명의 목적은 고감도의 양호한 프로파일을 갖는 패턴을 형성할 수 있는 감자극성 조성물을 제공하는 것이다.

[0007]

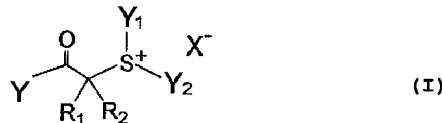
본 발명의 다른 목적은 200nm 이하의 노광 파장, 특히 ArF 엑시머 레이저(193nm) 또는 F₂ 엑시머 레이저(157nm)의 방사 파장에서 고감도의 양호한 프로파일을 갖는 패턴을 형성할 수 있는 감광성 조성물을 제공하는

것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 외부로부터의 자극에 의해 산 또는 라디칼이 발생하는 새로운 화합물을 제공하여 감자극성 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0009] 본 발명의 목적은 하기 일반식(I)으로 표시되는 화합물 및 그 화합물을 함유하는 감자극성 조성물에 의해 달성된다.



[0010]

[0011] (여기서, Y는 가교된 환 구조, 바람직하게는 아다만탄 구조를 갖는 기를 나타내고; R₁ 및 R₂는 각각 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고; R₁과 R₂는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; Y₁ 및 Y₂는 각각 알킬기 또는 아릴기를 나타내고; Y₁과 Y₂는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; X⁻는 비친핵성 음이온을 나타낸다.)

[0012]

본 발명은 그 범위내에 하기 실시형태를 포함한다.

[0013]

(1) 감자극성 조성물은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 일반식(I)의 화합물(A), 및 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가하는 수지(B)를 함유하는 포지티브 감자극성 조성물이다.

[0014]

(2) 상기 수지(B)는 그 주쇄 또는 측쇄에 불소원자를 가진다.

[0015]

(3) 상기 수지(B)는 헥사플루오로-2-프로판올 구조를 가진다.

[0016]

(4) 상기 수지(B)는 히드록시스티렌 구조를 가진다.

[0017]

(5) 상기 수지(B)는 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 가진다.

[0018]

(6) 상기 실시형태(5)의 수지(B)는 락톤 구조를 갖는 반복단위를 더 가진다.

[0019]

(7) 포지티브 감자극성 조성물은 분자량 3000 이하의 용해억제제(C)를 더 함유한다. 용해억제제는 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가한다.

[0020]

(8) 감자극성 조성물은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 일반식(I)의 화합물(A), 알칼리 현상액에 가용인 수지(D), 및 분자량 3000 이하의 용해억제제(C)를 함유하는 포지티브 감자극성 조성물이다. 용해억제제는 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가한다.

[0021]

(9) 감자극성 조성물은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 일반식(I)의 화합물(A), 알칼리 현상액에 가용인 수지(D), 및 산의 작용에 의해 수지(D)와 가교할 수 있는 가교제(E)를 함유하는 네가티브 감자극성 조성물이다.

[0022]

(10) 감자극성 조성물은 염기성 화합물(F) 및/또는 불소함유 계면활성제 및/또는 규소함유 계면활성제(G)를 더 함유한다.

[0023]

(11) 염기성 화합물(F)은 이미다졸 구조, 디아자비스클로 구조, 오늄히드록시드 구조, 오늄카르복실레이트 구조, 트리알킬아민 구조, 아닐린 구조 및 피리딘 구조에서 선택된 구조를 갖는 화합물(f1), 수산기 및/또는 에테르 결합을 갖는 알킬아민 유도체(f2), 또는 수산기 및/또는 에테르 결합을 갖는 아닐린 유도체(f3)이다.

[0024]

본 발명에 따른 감자극성 조성물은 외부로부터의 자극에 의해 산 또는 라디칼이 발생하는 일반식(I)의 화합물(이하, 화합물(A)라고 함)을 성분(A)으로서 함유한다.

[0025]

본 발명의 감자극성 조성물로서는 바람직하게는 포지티브 또는 네가티브인 감광성 조성물 및 감열성 조성물이 예시된다.

[0026]

본 발명의 포지티브 감광성 또는 감열성 조성물, 바람직하게는 포지티브 레지스트 조성물은, 활성광선 또는 방

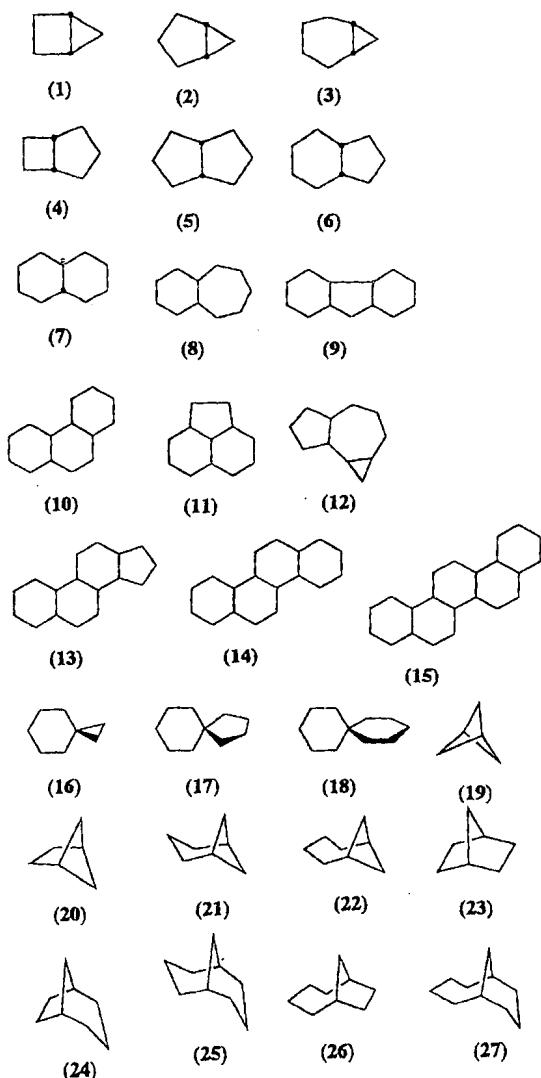
사선의 조사에 의해 산이 발생할 수 있는 화합물(A), 및 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가하는 수지(B)(이하, 수지(B))를 함유하며, 필요에 따라, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가하는 분자량 3000 이하의 용해억제제(C)(이하, 용해억제제(C))를 함유하는 조성물; 및 화합물(A), 알칼리 현상액에 가용인 수지(D), 및 용해억제제(C)를 함유하는 조성물을 포함한다.

[0027] 본 발명의 네가티브 감광성 또는 감열성 조성물, 바람직하게는 네가티브 레지스트 조성물은 화합물(A), 알칼리 현상액에 가용인 수지(D) 및 산의 작용에 의해 수지(D)와 가교하는 가교제(E)를 함유한다.

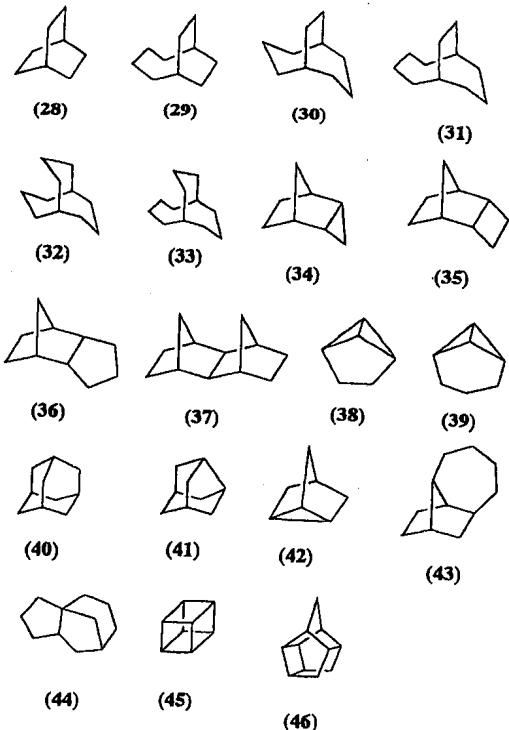
[0028] 일반식(I)으로 표시되는 화합물(A)은 외부로부터의 자극에 의해 산 또는 라디칼이 발생한다. 여기서 사용되는 "외부 자극"이란, 적외선, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선 및 전자선 등의 활성광선, 방사선, 열 및 초음파를 포함하는 것이다.

[0029] 일반식(I)에서, Y는 가교된 환 구조를 갖는 기를 나타내고; R₁ 및 R₂는 각각 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고; R₁와 R₂는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; Y₁ 및 Y₂는 각각 알킬기 또는 아릴기를 나타내고; Y₁와 Y₂는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; X⁻는 비친핵성 음이온을 나타낸다.

[0030] Y로 나타낸 기에 있어서 가교된 환 구조는 탄소수 5개 이상, 바람직하게는 탄소수 6~30개, 더욱 바람직하게는 탄소수 7~25개를 함유하는 가교된 모노시클로, 비시클로, 트리시클로, 또는 테트라시클로 구조가 예시된다. 가교된 환 구조는 치환기를 가지고 있어도 좋다. 가교된 환 구조의 예를 이하에 나타낸다.



[0031]



[0032]

[0033] 가교된 환 구조는 그 환내에 헤테로원자, 에스테르결합, 아미도결합 또는 이중결합을 가지고 있어도 좋다. 가교된 환 구조는 가교된 환상 탄화수소 구조인 것이 바람직하다.

[0034]

가교된 환 구조를 갖는 Y기는 아다만틸기 등의 아다만탄 구조를 갖는 기; 노르아다만틸기, 데칼린 잔기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 노르보르닐기, 및 세드를 잔기가 예시된다. 이 중에서도 아다만탄 구조를 갖는 기(예컨대, 아다만틸기), 데칼린 잔기, 노르보르닐기, 및 세드를 잔기가 바람직하다. 아다만탄 구조를 갖는 기(예컨대, 아다만틸기)가 더욱 바람직하다. 치환 또는 미치환 아다만틸기가 특히 바람직하다.

[0035]

가교된 환 구조를 갖는 기의 치환기로서는 알킬기, 치환 알킬기, 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기, 카르복실기 및 알콕시카르보닐기가 예시된다. 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기 또는 t-부틸기 등의 탄소수 1~5개의 직쇄 또는 분기상 알킬기가 바람직하다. 이를 알킬기 중에서 더욱 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 이소프로필기이다. 치환 알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로젠 원자 및 알콕시기가 예시된다. 상기 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로포록시기 또는 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 알콕시기가 예시된다.

[0036]

R_1 , R_2 , Y_1 및 Y_2 로서의 알킬기는 치환 또는 미치환이어도 좋으며, 직쇄, 분기 또는 환상이어도 좋다. 예로서는 탄소수 1~20개의 알킬기이며, 바람직하게는 탄소수 1~12개의 직쇄 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 직쇄 또는 분기상 프로필기, 직쇄 또는 분기상 부틸기, 및 직쇄 또는 분기상 펜틸기) 및 탄소수 3~8개의 시클로알킬기(예컨대, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기)이다. R_1 , R_2 , Y_1 및 Y_2 로서의 알킬기는 에테르 결합을 가지고 있어도 좋다.

[0037]

R_1 , R_2 , Y_1 및 Y_2 로 표시되는 아릴기는 치환 또는 미치환이어도 좋으며, 바람직하게는 폐닐기, 나프틸기 및 안트릴기 등의 탄소수 6~14개의 아릴기이다. 폐닐기 또는 나프틸기가 더욱 바람직하다.

[0038]

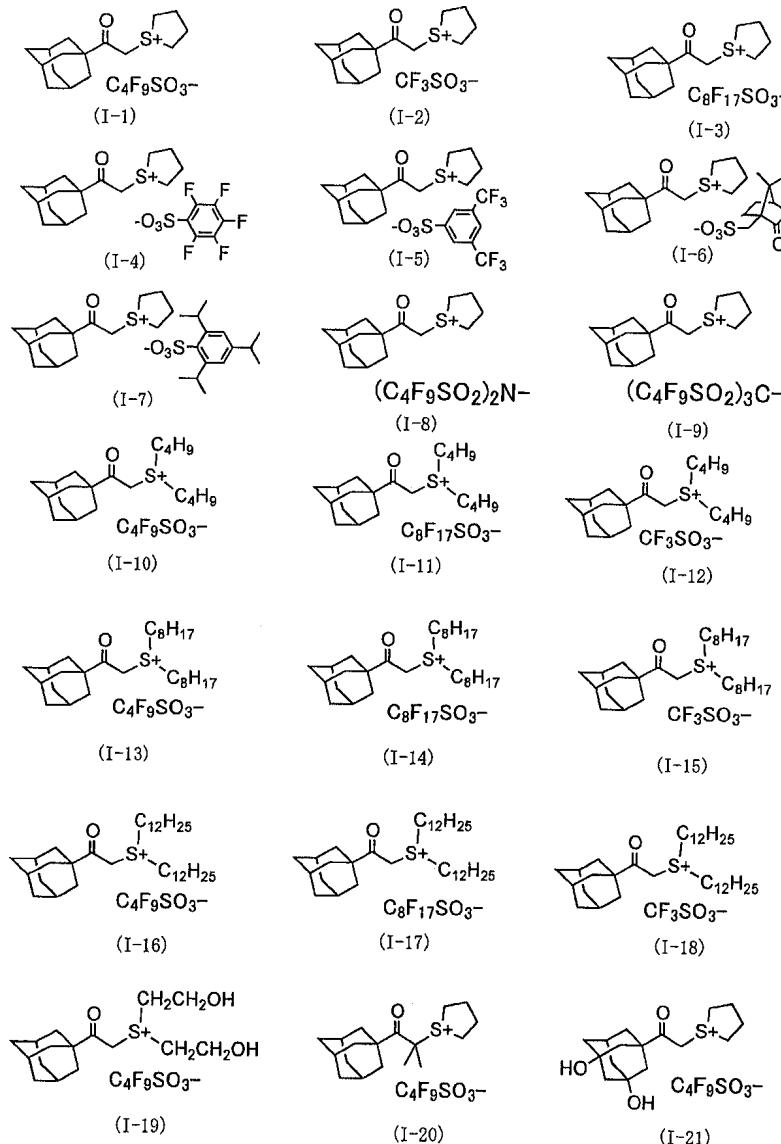
R_1 과 R_2 는 결합하여 환을 형성하여도 좋다. Y_1 과 Y_2 는 결합하여 S^+ 와 함께 환을 형성하여도 좋다. R_1 과 R_2 가 서로 결합함으로써 형성되는 기 및 Y_1 과 Y_2 가 서로 결합함으로써 형성되는 기로서는 탄소수 2~10개의 알킬렌기가 예시되고, 부틸렌기, 펜틸렌기 및 헥실렌기가 바람직하며, 부틸렌기 및 펜틸렌기가 더욱 바람직하다. R_1 과 R_2 가 서로 결합함으로써 형성되는 환 및 Y_1 과 Y_2 가 서로 결합함으로써 형성되는 환은 헤테로원자를 함유하여도 좋다.

- [0039] 상기 아릴기, 알킬기, 및 R_1 과 R_2 가 서로 결합하거나 Y_1 과 Y_2 가 서로 결합함으로써 형성되는 환 구조는 치환 또는 미치환이어도 좋다. 이들 기가 치환되어 있는 경우, 치환기로서는 니트로기, 할로겐 원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자 또는 요오드원자), 카르복실기, 수산기, 아미노기, 시아노기, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~5개), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~14개), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 2~7개), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~12개), 및 알콕시카르보닐옥시기(바람직하게는 탄소수 2~7개)가 예시된다. 아릴기 및 환 구조가 더 가지고 있어도 좋은 치환기로서는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20개)가 예시된다.
- [0040] Y_1 및 Y_2 는 각각 탄소수 4개 이상의 알킬기, 수산기를 갖는 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 알킬기가 바람직하며, 탄소수 6개 이상의 알킬기가 더욱 바람직하고, 탄소수 8개 이상의 알킬기가 특히 바람직하다.
- [0041] X^- 로 표시되는 비친핵성 음이온으로서는 술폰산 음이온, 카르복실산 음이온, 술포닐이미드 음이온, 비스(알킬술포닐)이미드 음이온 및 트리스(알킬술포닐)메티드 음이온이 예시된다. 비친핵성 음이온이란 친핵 반응을 유도하는 능력이 거의 없어, 화합물(A)이 분자내 친핵 반응에 의해 시간 경과에 따라 분해되는 것을 방지하는 음이온이다. 그리하여 비친핵성 음이온은 감자극성 조성물의 보존 안정성에 기여한다.
- [0042] 술폰산 음이온으로서는 알킬술폰산 음이온, 아릴술폰산 음이온 및 캠페술폰산 음이온이 예시된다. 카르복실산 음이온으로서는 알킬카르복실산 음이온, 아릴카르복실산 음이온 및 아랄킬카르복실산 음이온이 예시된다.
- [0043] 알킬술폰산 음이온의 알킬 부위로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 햅틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 햅타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 에이코실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기 또는 보르닐기 등의 탄소수 1~30개의 알킬기가 바람직하다. 아릴술폰산 음이온의 아릴 부위로서는 폐닐기, 틀릴기 또는 나프틸기 등의 탄소수 6~14개의 아릴기가 바람직하다.
- [0044] 상기 알킬술폰산 음이온 또는 아릴술폰산 음이온에서의 알킬 또는 아릴 부위는 니트로기, 할로겐원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 카르복실기, 수산기, 아미노기, 시아노기, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~5개), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~14개), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 2~7개), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~12개), 알콕시카르보닐옥시기(바람직하게는 탄소수 2~7개) 등에서 선택되는 치환기를 가지고 있어도 좋다. 아릴기 및 환 구조가 가지는 치환기로서는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~15개)가 더 예시된다.
- [0045] 알킬카르복실산 음이온의 알킬 부위의 예로서는 상기 알킬술폰산 음이온에서의 알킬 부위와 동일한 것을 예시할 수 있다. 아릴카르복실산 음이온의 아릴 부위의 예로서는 상기 아릴술폰산 음이온에서의 상기 아릴 부위와 동일한 것을 예시할 수 있다.
- [0046] 아랄킬카르복실산 음이온의 아랄킬 부위로서는 벤질기, 폐네틸기, 나프틸메틸기 또는 나프틸에틸기 등의 탄소수 6~12개의 아랄킬기가 바람직하다.
- [0047] 상기 알킬카르복실산 음이온, 아릴카르복실산 음이온 또는 아랄킬카르복실산 음이온에서의 알킬, 아릴 및 아랄킬 부위는, 예컨대, 할로겐원자, 알킬기 및 알콕시기 등의 상기 아릴술폰산 음이온에 대해 예시한 것들, 및 알킬티오기에서 선택되는 치환기를 가지고 있어도 좋다.
- [0048] 술포닐이미드 음이온으로서는 사카린 음이온이 예시된다.
- [0049] 비스(알킬술포닐)이미드 음이온 및 트리스(알킬술포닐)메티드 음이온에서의 알킬 부위로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기 또는 네오펜틸기 등의 탄소수 1~5개의 알킬기가 바람직하다. 상기 알킬기는 할로겐원자, 할로겐원자로 치환된 알킬기, 알콕시기 또는 알킬티오기 등의 치환기를 가지고 있어도 좋다. 폴루오로알킬기가 바람직한 치환기이다.
- [0050] 또한, 비친핵성 음이온으로서는 불소화인 음이온, 불소화붕소 음이온, 불소화안티몬 음이온이 예시된다.
- [0051] X^- 으로서의 바람직한 비친핵성 음이온은 α 위치에 불소원자를 갖는 알칸술폰산 음이온, 불소원자 또는 불소함유기로 치환된 아릴술폰산 음이온, 알킬 부위에 불소원자를 갖는 비스(알킬술포닐)이미드 음이온, 및 알킬 부위에 불소원자를 갖는 트리스(알킬술포닐)메티드 음이온이다. 탄소수 4~8개의 폴루오로알칸술폰산 음이온 및 불소로 치환된 벤젠술폰산 음이온이 더욱 바람직하다. 노나폴루오로부탄술폰산 음이온, 폴루오로옥탄술폰산 음이온

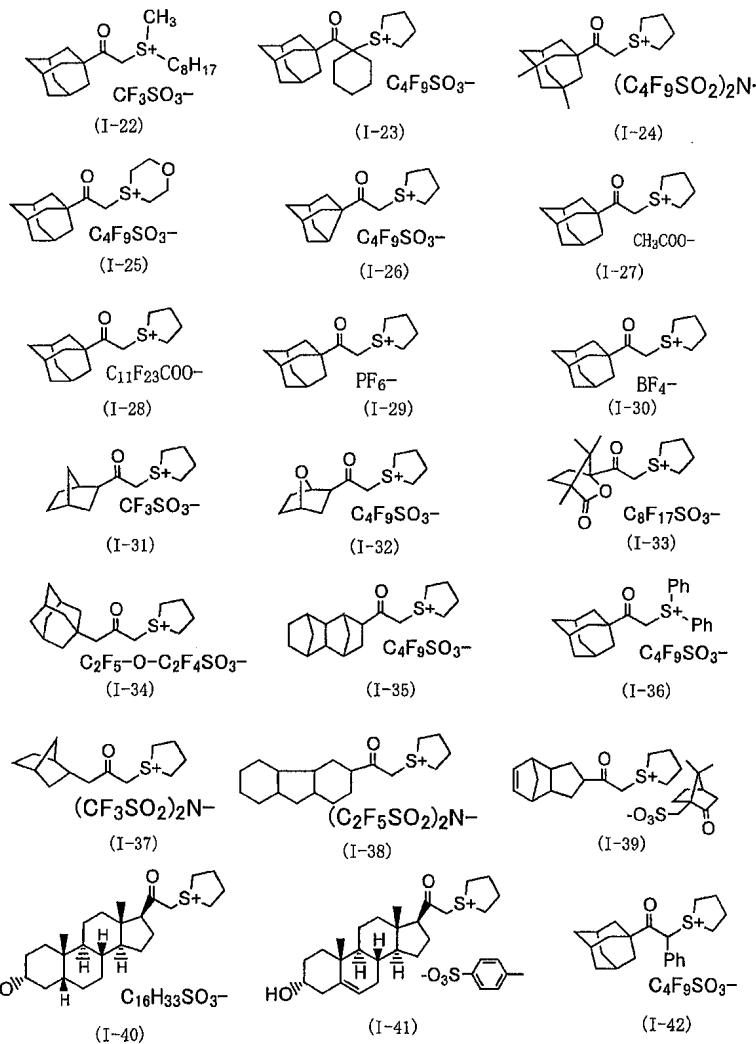
은, 펜타플루오로벤젠술폰산 을이온, 및 3,5-비스(트리플루오로메틸)벤젠술폰산 을이온이 가장 바람직하다.

[0052] 화합물(A)은 200nm 이하의 파장의 빛, 특히 ArF 엑시머 레이저(193nm) 및 F₂ 엑시머 레이저(157nm)에 대해 높은 투과성을 가지며, 높은 광산발생능을 나타낸다. 화합물(A)을 함유하는 감광성 조성물을 고감도 및 고해상도의 양호한 패턴 프로파일을 제공한다.

[0053] 화합물(A)의 바람직한 구체예를 이하에 나타내지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.



[0054]



[0055]

[0056]

[0057]

화합물(A)은, 은촉매의 존재 비존재하에 대응하는 2-할로겐 치환 케톤과 술피드 화합물을 반응시켜 술포늄염을 형성하고, 이것을 소망하는 음이온과 염교환함으로써 얻어진다. 그밖에, 화합물(A)은, 염기성 조건하에 대응하는 케톤 유도체와 트리알킬실릴 할로겐화물을 반응시켜 실릴에놀 에테르를 형성하고, 상기 실릴에놀 에테르와 술폭시드를 반응시켜 술포늄염을 형성하며, 이것을 소망하는 음이온과 염교환함으로써 합성된다.

[0058]

본 발명의 감자극성 조성물은 화합물(A)을 조성물의 고형분에 대해서 0.1~20중량% 함유하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1.0~15중량%, 특히 바람직하게는 3.0~10중량%이다.

[0059]

필요에 따라, 화합물(A)은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 광산발생제와 병용할 수 있다. 다른 광산발생제에 대한 화합물(A)의 몰비는 통상 100/0~20/80이고, 바람직하게는 100/0~40/60이고, 더욱 바람직하게는 100/0~50/50이다.

[0060]

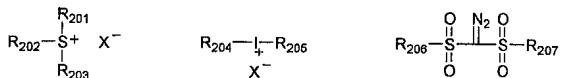
병용되는 광산발생제는 광양이온 중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 염료류의 광소색제, 광변색제, 마이크로레지스트에 사용되는 화합물로서 사용되는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 공지의 화합물, 및 그 혼합물에서 적절히 선택된다. 이러한 광산발생제로서는 디아조늄염, 포스포늄염, 술포늄염, 요오드늄염, 이미도술포네이트, 옥심술포네이트, 디아조술폰, 디술폰 및 o-니트로벤질술포네이트가 예시된다.

[0061]

그 주쇄 또는 측쇄에 상기 광산발생 화합물에서 유도되는 기를 갖는 중합체도 유용하다. 이러한 중합체는 미국 특허 제3,849,137호, 독일 특허 제3914407호, 일본특허공개 소63-26653, 일본특허공개 소55-164824, 일본특허 공개 소62-69263, 일본특허공개 소63-146038, 일본특허공개 소63-163452, 일본특허공개 소62-153853, 및 일본

특허공개 소63-146029에 개시되어 있다. 또한, 미국 특허 제3,779,778호 및 유럽 특허 제126,712호에 개시된 광산발생제를 채용할 수도 있다.

[0062] 화합물(A)과 병용할 수 있는 광산발생제 중에서도, 하기 일반식(ZI), (ZII), (ZIII)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



(ZI)

(ZII)

(ZIII)

[0063]

[0064] 상기 일반식(ZI)에서, R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 은 각각 유기기를 표시하고; X^- 는 비친핵성 음이온을 표시한다.

[0065] X^- 로 표시되는 비친핵성 음이온으로서는 일반식(I)에서의 X^- 로 표시되는 비친핵성 음이온이 예시된다.

[0066] R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 으로 표시되는 유기기의 탄소수는 통상 1~30개이고, 바람직하게는 탄소수 1~20개이다. 이들 중 2개가 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋고, 환내에 산소원자, 황원자, 에스테르결합, 아미드결합 또는 카르보닐기를 함유하여도 좋다. R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 중 2개로 형성되는 2가의 기로서는 알킬렌기, 예컨대, 부틸렌기 또는 펜틸렌기가 예시된다.

[0067] 유기기 R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 의 구체예는 후술하는 화합물(ZI-1), (ZI-2) 및 (ZI-3)의 설명에서 나타낼 것이다.

[0068] 화합물(A)과 부가적으로 병용되는 광산발생제로서는 일반식(ZI)으로 표시되는 구조를 2개 이상 갖는 화합물, 예컨대, 한 구조의 R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 중 적어도 하나가 다른 구조의 R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 중 적어도 하나와 결합한 2개의 일반식(ZI) 구조로 이루어진 화합물이 예시된다.

[0069] 일반식(ZI)의 화합물로서는 하기 화합물(ZI-1), 화합물(ZI-2) 및 화합물(ZI-3)이 바람직하다.

[0070] 화합물(ZI-1)은 일반식(ZI)의 R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 중 적어도 하나가 아릴기인 화합물, 즉, 아릴술포늄 양이온을 갖는 화합물, 즉 아릴술포늄 화합물이다. R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 모두가 아릴기이거나, 또는 이들 중 하나 또는 2개가 아릴기이고 나머지는 알킬기이다. 아릴술포늄 화합물로서는 트리아릴술포늄 화합물, 디아릴알킬술포늄 화합물 및 아릴디알킬술포늄 화합물이 예시된다.

[0071] 아릴술포늄 화합물의 아릴기는 폐닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 폐닐기가 더욱 바람직하다. 아릴술포늄 화합물은 2개 또는 3개의 아릴기를 가지며, 이 아릴기는 같거나 달라도 좋다.

[0072] 모노- 또는 디알킬아릴술포늄 화합물의 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 시클로프로필기, 시클로부틸기 또는 시클로헥실기 등의 탄소수 1~15개의 직쇄, 분기 또는 환상 알킬기가 바람직하다.

[0073] R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 으로서의 아릴기 및 알킬기는 알킬기(예컨대, 탄소수 1~15개), 아릴기(예컨대 탄소수 6~14개), 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~15개), 할로겐원자, 수산기 또는 폐닐티오기로 치환되어 있어도 좋다. 바람직한 치환기는 탄소수 1~12개의 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬기, 탄소수 1~12개의 직쇄, 분기 또는 환상의 알콕시기이다. 더욱 바람직한 치환기는 탄소수 1~4개의 알킬기 및 탄소수 1~4개의 알콕시기이다. 치환기가 R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 중 어느 하나 또는 모두에 치환되어 있어도 좋다. R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 이 모두 아릴기일 경우, 치환기는 아릴기의 p-위치에 있는 것이 바람직하다.

[0074] 화합물(ZI-2)은 일반식(ZI)의 R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 이 각각 방향환을 가지지 않는 유기기를 나타내는 화합물이다. 여기서 사용되는 "방향환"이란, 복소환식 방향환을 포함하는 것이다. 방향환을 가지지 않는 유기기의 탄소수는 통상 1~30개이고, 바람직하게는 탄소수 1~20개이다. 방향환을 가지지 않는 유기기의 바람직한 예는 알킬기, 2-옥소알킬기, 알콕시카르보닐메틸기, 알릴기, 및 비닐기이다. 직쇄, 분기 또는 환상 2-옥소알킬기 및 알콕시카르보닐메틸기가 더욱 바람직하다. 직쇄 또는 분기상 2-옥소알킬기가 특히 바람직하다.

[0075] R_{201} , R_{202} 또는 R_{203} 으로서의 알킬기는 직쇄, 분기 또는 환상이어도 좋으며, 탄소수 1~10개의 직쇄 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 또는 펜틸기) 및 탄소수 3~10개의 시클로알킬기(예컨대, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 또는 노르보닐기)가 바람직하다.

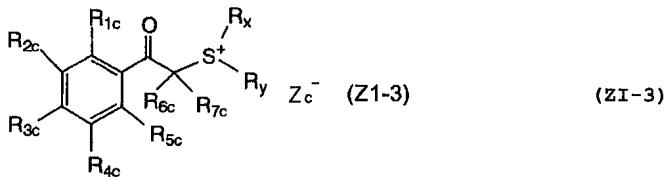
[0076] R_{201} , R_{202} 또는 R_{203} 으로서의 2-옥소알킬기는 직쇄, 분기 또는 환상이어도 좋으며, 2-위치에 $=C=O$ 를 갖는 상기 알킬기가 바람직하다.

[0077] R_{201} , R_{202} 또는 R_{203} 으로서의 알콕시카르보닐메틸기는 탄소수 1~5개의 알콕시기, 예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 또는 펜틸옥시기가 예시된다.

[0078] 방향환을 가지지 않는 유기기는 할로겐원자, 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~5개), 수산기, 시아노기, 또는 니트로기로 치환되어 있어도 좋다.

[0079] R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 중 2개가 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋고, 환내에 산소원자, 황원자, 에스테르결합, 아미드결합, 또는 카르보닐기를 함유하여도 좋다. R_{201} , R_{202} 및 R_{203} 중 2개로 형성되는 2가의 기로서는 알킬렌기, 예컨대, 부틸렌기 또는 펜틸렌기가 예시된다.

[0080] 화합물(ZI-3)은 하기 일반식(ZI-3)으로 표시되는 폐나실술포늄염을 갖는 화합물이다.



[0081]

[0082] (여기서, R_{1c} , R_{2c} , R_{3c} , R_{4c} , R_{5c} 는 각각 수소원자, 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐원자를 표시하고; R_{1c} , R_{2c} , R_{3c} , R_{4c} , R_{5c} 중 2개 이상이 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋고, 환내에 산소원자, 황원자, 에스테르결합, 아미드결합 또는 카르보닐기를 함유하여도 좋으며; R_{6c} 및 R_{7c} 는 각각 수소원자 또는 알킬기를 표시하고; R_x 및 R_y 는 각각 알킬기, 2-옥소알킬기, 알콕시카르보닐메틸기, 알릴기 또는 비닐기를 표시하고; R_x 와 R_y 가 서로 결합하여 환 구조를 형성하여도 좋고, 환내에 산소원자, 황원자, 에스테르결합, 아미드결합 또는 카르보닐기를 함유하여도 좋으며; Z_c^- 는 비친핵성 음이온을 표시하고, 일반식(I)에서 예시된 것들을 들 수 있다.)

[0083] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알킬기는 직쇄, 분기 또는 환상이어도 좋고, 탄소수 1~20개의 알킬기가 예시되고, 바람직하게는 탄소수 1~12개의 직쇄 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 펜틸기, 직쇄 또는 분기상 프로필기, 직쇄 또는 분기상 부틸기, 직쇄 또는 분기상 펜틸기) 및 탄소수 3~8개의 시클로알킬기(예컨대, 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기)가 예시된다.

[0084] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알콕시기는 직쇄, 분기 또는 환상이어도 좋고, 탄소수 1~10개의 알콕시기가 예시되고, 바람직하게는 탄소수 1~5개의 직쇄 또는 분기상 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 직쇄 또는 분기상 프로폭시기, 직쇄 또는 분기상 부톡시기, 직쇄 또는 분기상 펜톡시기), 및 탄소수 3~8개의 시클로알콕시기(예컨대, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기)가 예시된다.

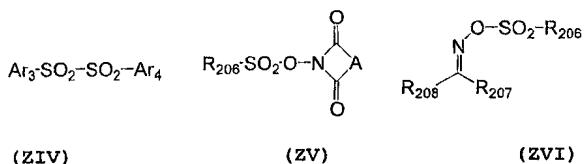
[0085] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 중 적어도 하나가 직쇄, 분기 또는 환상 알킬기, 또는 직쇄, 분기 또는 환상 알콕시기인 것이 바람직하다. $R_{1c} \sim R_{5c}$ 의 전체 탄소수가 2~15개인 것이 더욱 바람직하다. 이 경우, 화합물(ZI-3)은 용제 용해성이 향상되고, 보존시에 입자의 형성이 억제된다.

[0086] R_x 및 R_y 로서의 알킬기는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알킬기와 동일한 것을 예시할 수 있다.

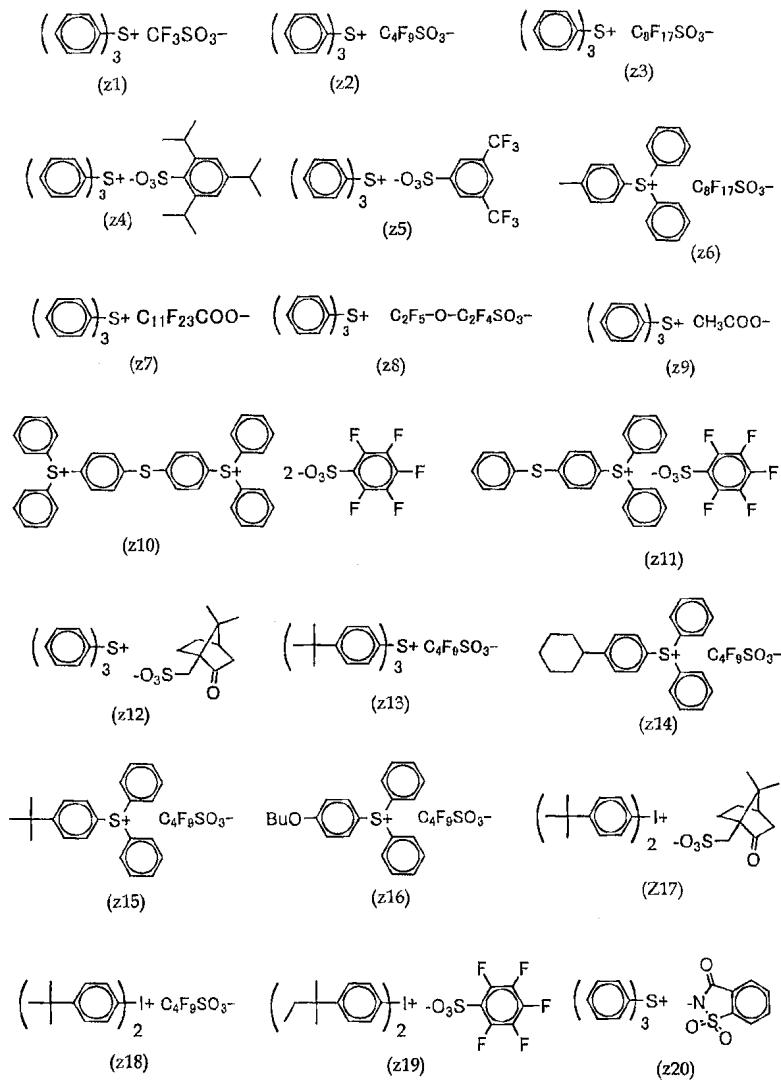
[0087] R_x 및 R_y 로서의 2-옥소알킬기는 2-위치에 $=C=O$ 를 갖는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알킬기를 예시할 수 있다.

[0088] R_x 및 R_y 로서의 알콕시카르보닐메틸기는 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 로서의 알콕시기를 갖는 기를 예시할 수 있다.

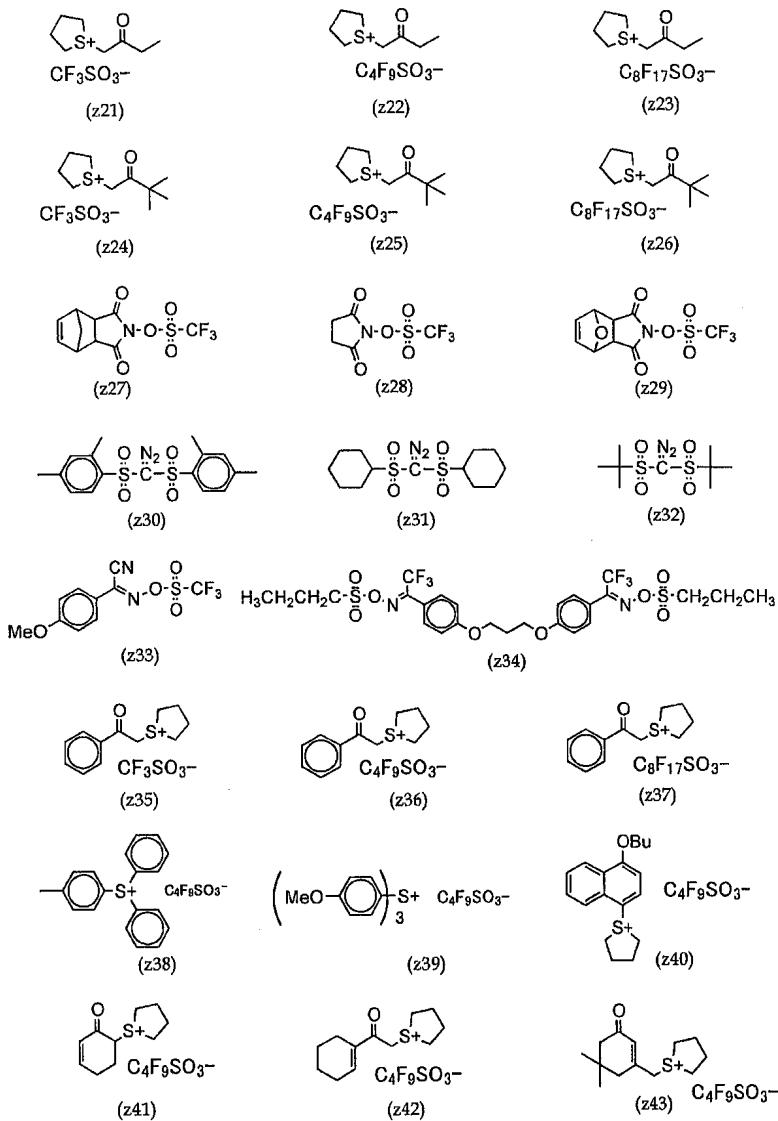
- [0089] R_x 와 R_y 가 결합하여 형성하는 기로서는 부틸렌기 및 펜틸렌기가 예시된다.
- [0090] R_x 및 R_y 는 각각 탄소수 4개 이상의 알킬기인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 탄소수 6개 이상의 알킬이며, 특히 바람직하게는 탄소수 8개 이상의 알킬기이다.
- [0091] 일반식(ZII) 및 (ZIII)에서, R_{204} , R_{205} , R_{206} , R_{207} 은 각각 치환 또는 미치환 아릴기, 치환 또는 미치환 알킬기를 표시하고; X^- 는 비친핵성 음이온을 표시한다.
- [0092] $R_{204} \sim R_{207}$ 로서의 아릴기는 폐닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 폐닐기이다.
- [0093] $R_{204} \sim R_{207}$ 로서의 알킬기는 직쇄, 분기 또는 환상이어도 좋고, 바람직하게는 탄소수 1~10개의 직쇄 또는 분기상 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기), 탄소수 3~10개의 시클로알킬기(예컨대, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보닐기)를 예시할 수 있다. 치환된 아릴기 또는 알킬기의 치환기로서는 알킬기(예컨대, 탄소수 1~15개), 아릴기(예컨대, 탄소수 6~15개), 알콕시기(예컨대, 탄소수 1~15개), 할로겐원자, 수산기, 폐널티오기를 예시할 수 있다.
- [0094] X^- 로서의 비친핵성 음이온은 일반식(I)에서의 X^- 의 비친핵성 음이온과 동일한 것을 예시할 수 있다.
- [0095] 화합물(A)과 병용할 수 있는 광산발생제 중에서, 하기 일반식(ZIV), (ZV) 및 (ZVI)으로 표시되는 화합물도 바람직하다.



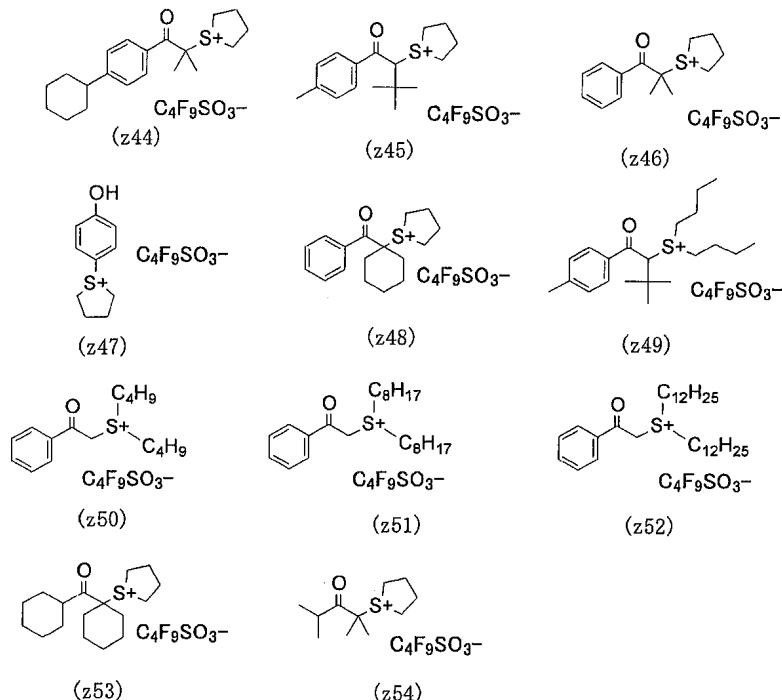
- [0096]
- [0097] (여기서, Ar_3 및 Ar_4 는 각각 치환 또는 미치환 아릴기를 표시하고; R_{206} , R_{207} , R_{208} 는 각각 치환 또는 미치환 알킬기, 또는 치환 또는 미치환 아릴기를 표시하고; A는 치환 또는 미치환 알킬렌기, 치환 또는 미치환 알케닐렌기, 또는 치환 또는 미치환 아릴렌기를 표시한다.)
- [0098] 화합물(A)과 병용할 수 있는 상기 광산발생제 중에서, 일반식(ZI), (ZII) 및 (ZIII)으로 표시되는 화합물이 더욱 바람직하다. 병용할 수 있는 광산발생제 중에서 특히 바람직한 것을 이하에 나타낸다.



[0099]



[0100]



[0101]

[0102]

본 발명의 포지티브 감자극성 조성물은 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가하는 수지(B)를 성분(B)으로서 함유한다. 수지(B)는 그 주쇄 및/또는 측쇄에 산에 의해 분해 가능한 기(이하, 산분해 성기라고 함)를 갖는 수지이다. 수지(B)는 그 측쇄에 산분해성기를 갖는 수지인 것이 바람직하다.

[0103]

산분해성기로서는 그 수소원자가 산에 의해 이탈 가능한 카르복실기(이하, 산이탈성기)로 치환된 기, 및 그 수소원자가 산이탈성기로 치환된 수산기가 바람직하다. 산분해성기로서는 실릴에테르기, 쿠밀에스테르기, 아세탈기, 테트라히드로피라닐에테르기, 에놀에테르기, 에놀에스테르기, 3급 알킬에테르기, 3급 알킬에스테르기, 및 3급 알킬카보네이트기가 바람직하다. 3급 알킬에스테르기, 3급 알킬카보네이트기, 쿠밀에스테르기, 아세탈기 및 테트라히드로피라닐 에테르기가 더욱 바람직하다.

[0104]

산분해성기가 측쇄에 결합된 모체 중합체는, 측쇄에 수산기 또는 카르복실기를 갖는 알칼리 가용성 수지이다. 알칼리 가용성 수지는 23°C에서 0.26N 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH)에서 측정한, 알칼리 용해속도가 170Å/sec 이상인 것이 바람직하며, 330Å/sec 이상인 것이 특히 바람직하다. 이러한 관점에서, 특히 바람직한 알칼리 가용성 수지는, o-, m- 및 p-히드록시스티렌의 단일중합체 또는 공중합체, 수소화 폴리(히드록시스티렌), 할로겐 또는 알킬치환 폴리(히드록시스티렌), 폴리(히드록시스티렌)의 일부 o-알킬화물 또는 o-아실화물, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, α -메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체, 및 수소화 노볼락수지 등의 히드록시스티렌 단위를 갖는 수지가 예시된다.

[0105]

알칼리 가용성 수지의 산분해 성기를 갖는 바람직한 반복 단위로서는 t-부톡시 카르보닐 옥시스티렌, 1-알콕시에톡시스티렌, 및 3-클로 알킬(메타)아크릴레이트가 예시된다.

[0106]

유럽 특허 제254853호, 일본특허공개2000-25850호, 일본특허공개2001-223860호, 및 일본특허공개2002-251259호에 개시되어 있는 바와 같이, 수지(B)는 알칼리 가용성 수지와 산분해성기의 전구체를 반응시키거나, 또는 산분해성기를 갖는 알칼리 가용성 수지 단량체와 여러가지 공단량체를 공중합함으로써 제조될 수 있다.

[0107]

수지(B)의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 합정되는 것은 아니다.

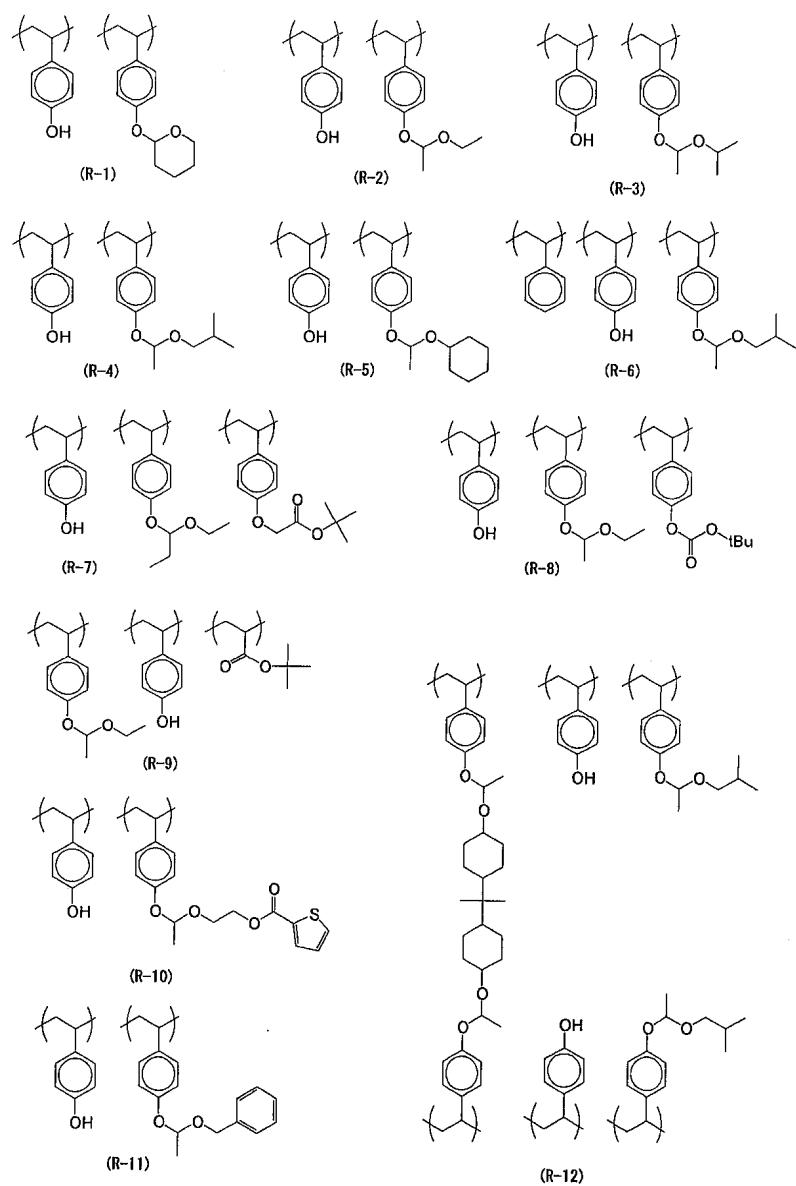
[0108]

1) p-t-부통시스템/ p-하드록시스템 공중합체

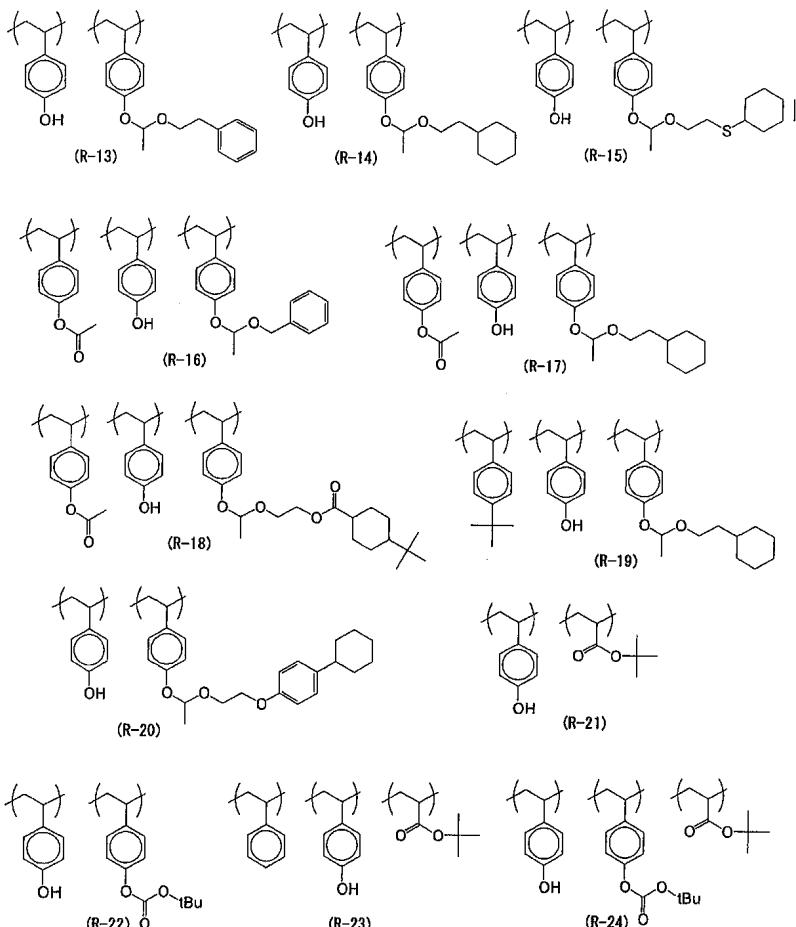
[0109]

2) p-(t-부틸시카르보닐울시)스티레/ p-히드록시스티레 공중합체

- [0110] 3) p-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/p-히드록시스티렌 공중합체,
- [0111] 4) p-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)-3-메틸스티렌/4-히드록시-3-메틸스티렌 공중합체,
- [0112] 5) p-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/p-히드록시스티렌(10% 수소화물) 공중합체,
- [0113] 6) m-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/m-히드록시스티렌 공중합체,
- [0114] 7) o-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/o-히드록시스티렌 공중합체,
- [0115] 8) p-(쿠밀옥시카르보닐메틸옥시)스티렌/p-히드록시스티렌 공중합체,
- [0116] 9) 쿠밀메타크릴레이트/메틸메타크릴레이트 공중합체,
- [0117] 10) 4-t-부톡시카르보닐스티렌/디메틸말레이트 공중합체,
- [0118] 11) 벤질메타크릴레이트/테트라하드로파라닐 메타크릴레이트 공중합체,
- [0119] 12) p-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/p-히드록시스티렌/스티렌 공중합체,
- [0120] 13) p-t-부톡시스티렌/p-히드록시스티렌/푸마로니트릴 공중합체,
- [0121] 14) t-부톡시스티렌/히드록시에틸 메타크릴레이트 공중합체,
- [0122] 15) 스티렌/N-(4-히드록시페닐)말레이미드/N-(4-t-부톡시카르보닐옥시페닐)말레이미드 공중합체,
- [0123] 16) p-히드록시스티렌/t-부틸메타크릴레이트 공중합체,
- [0124] 17) 스티렌/p-히드록시스티렌/t-부틸메타크릴레이트 공중합체,
- [0125] 18) p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트 공중합체,
- [0126] 19) 스티렌/p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트 공중합체,
- [0127] 20) p-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌/p-히드록시스티렌/N-메틸말레이미드 공중합체,
- [0128] 21) t-부틸메타크릴레이트/1-아다만틸메틸 메타크릴레이트 공중합체,
- [0129] 22) p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트/p-아세톡시스티렌 공중합체,
- [0130] 23) p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트/p-(t-부톡시카르보닐옥시)스티렌 공중합체,
- [0131] 24) p-히드록시스티렌/t-부틸아크릴레이트/p-(t-부톡시카르보닐메틸옥시)스티렌 공중합체,



[0132]



[0133]

[0134]

[0135]

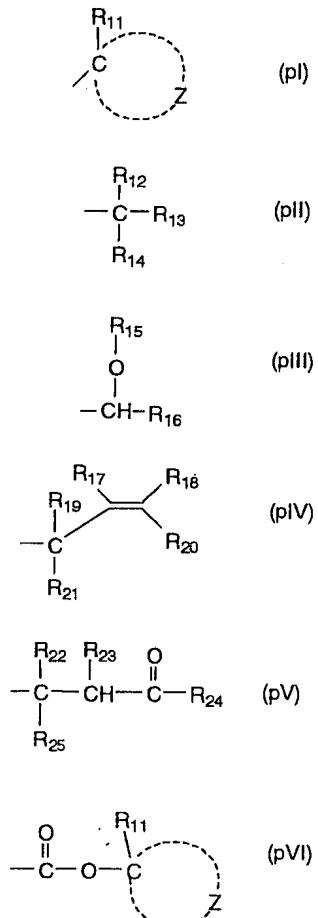
수지(B)내의 산분해성기의 함유율은, 산이탈성기로 보호되지 않은 알칼리 가용성기의 수(S)에 대한 산분해성기의 수(B)의 비율, 즉, $B/(B+S)$ 로 표시된다. 산분해성기의 함유율은 0.01~0.7이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05~0.50, 특히 바람직하게는 0.05~0.40이다.

[0136]

화합물(A) 및 수지(B)를 함유하는 포지티브 감자극성 조성물에 ArF 엑시머 레이저를 조사할 경우, 수지(B)는 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 가지며, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 혼상액 중에서의 용해도가 증가하는 수지인 것이 바람직하다.

[0137]

단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 가지며, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가하는 수지(이하, "지환식 탄화수소계 산분해성 수지"라고 함)는, 각기 하기 일반식(pI)~일반식(pVI)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 함유하는 부분 구조를 갖는 반복단위, 및 하기 일반식($II-AB$)으로 표시되는 반복단위로 이루어진 고온에서 선택되는 반복단위를 하나 이상 험유하는 것이 바람직하다.



[0138]

[0139] 일반식(pI) 및 (pVI)에서, R₁₁은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 또는 sec-부틸기를 표시하고; Z는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하는데 필요한 원자단을 표시한다.

[0140]

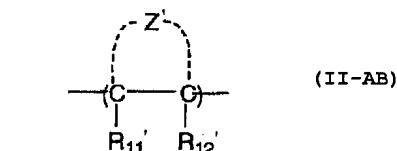
[0140] 일반식(pII) 및 (pIII)에서, R₁₂~R₁₆은 각각 탄소수 1~4개의 칙쇄 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 표시하고, 단, R₁₂~R₁₄ 중 적어도 하나, 및 R₁₅, R₁₆ 중 적어도 하나는 지환식 탄화수소기를 표시한다.

[0141]

[0141] 일반식(pIV)에서, R₁₇~R₂₁은 각각 수소원자, 탄소수 1~4개의 칙쇄 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 표시하고, 단, 이들 중 적어도 하나는 지환식 탄화수소기를 표시하고, R₁₉ 및 R₂₁ 중 적어도 하나는 탄소수 1~4개의 칙쇄 또는 분기상 알킬기 또는 지환식 탄화수소기를 표시한다.

[0142]

[0142] 일반식(pV)에서, R₂₂~R₂₅는 각각 수소원자, 탄소수 1~4개의 칙쇄 또는 분기상 알킬기, 또는 지환식 탄화수소기를 표시하고, 단, 이들 중 적어도 하나는 지환식 탄화수소기를 표시하고; R₂₃과 R₂₄는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

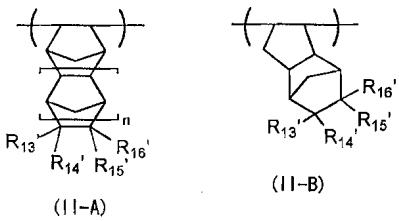


[0143]

[0144] (여기서, R₁₁', R₁₂')는 각각 수소원자, 시아노기, 할로겐원자, 또는 치환 또는 미치환 알킬기를 표시하고; Z'는 결합된 2개의 탄소원자와 함께 치환 또는 미치환 지환식 구조를 형성하는데 필요한 원자단을 표시한다.)

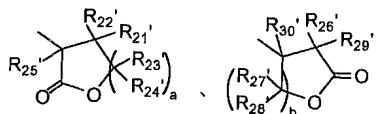
[0145]

[0145] 일반식(II-AB)의 반복단위로는 바람직하게 하기 일반식(II-A) 또는 (II-B)으로 표시되는 반복단위인 것이 예시된다.



[0146]

[0147] (여기서, $R_{13}' \sim R_{16}'$ 는 각각 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 카르복실기, $-COOR_5$, 산분해성기, $-C(=O)-X-A'$ - R_{17}' , 치환 또는 미치환 알킬기, 또는 치환 또는 미치환 환상 탄화수소기를 표시하고; R_5 는 치환 또는 미치환의 알킬기, 치환 또는 미치환 환상 탄화수소기, 또는 하기 $-Y$ 기를 표시하고; X 는 산소원자, 황원자, $-NH-$, $-NHSO_2-$ 또는 $-NHSO_2NH-$ 를 표시하고; A' 는 단일 결합 또는 2가의 연결기를 표시하고; $R_{13}' \sim R_{16}'$ 중 적어도 두개가 결합하여 환을 형성하여도 좋으며; n 은 0 또는 1을 표시하고; R_{17}' 은 카르복실기, $-COOR_5$, 시아노기, 수산기, 치환 또는 미치환 알콕시기, $-CO-NH-R_6$, $-CO-NH-SO_2-R_6$ 또는 하기 $-Y$ 기를 표시하고; R_6 은 치환 또는 미치환 알킬기, 또는 치환 또는 미치환 환상 탄화수소기를 표시하고; $-Y$ 기는 하기 식 중 하나를 가진다.



[0148]

[0149] (여기서, $R_{21}' \sim R_{30}'$ 은 각각 수소원자, 또는 치환 또는 미치환 알킬기를 표시하고; a 및 b는 각각 1 또는 2를 표시한다.)

[0150] 일반식(pI)~(pVI)에서, R₁₂~R₂₅로 표시되는 알킬기는 치환 또는 미치환의 탄소수 1~4개의 직쇄 또는 분기상 알킬기이며, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 및 t-부틸기가 예시된다. 치환 알킬기의 치환기로서는 탄소수 1~4개의 알콕시기, 할로겐원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자 또는 요오드원자), 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 수산기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기가 예시된다.

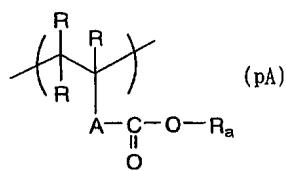
[0151] $R_{12} \sim R_{25}$ 로 표시되는 지환식 탄화수소기 및 Z와 인접하는 2개의 탄소원자로 이루어진 지환식 탄화수소기로서는 탄소수 5개 이상의, 모노시클로, 비시클로, 트리시클로, 또는 테트라시클로 구조를 갖는 단환식 또는 다환식 탄화수소기가 예시된다. 이를 지환식 탄화수소기는 탄소수 6~30개가 바람직하고, 탄소수 7~25개가 더욱 바람직하다. 지환식 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 좋다.

[0152] 바람직한 지환식 탄화수소기의 예로서는 아다만틸기, 노르아다만틸기, 테칼린 잔기, 트리시클로데카닐기, 테라시클로도데카닐기, 노르보르닐기, 세드롤 잔기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기 및 시클로도데카닐기이다. 아다만틸기, 테칼린 잔기, 노르보르닐기, 세드롤 잔기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기 및 시클로도데카닐기가 더욱 바람직하다.

[0153] 지환식 탄화수소기의 치환기로서는 치환 또는 미치환 알킬기, 할로겐원자, 수산기, 알콕시기, 카르복실기 및 알콕시카르보닐기가 예시된다. 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 또는 부틸기 등의 저급알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기가 더욱 바람직하다. 치환 알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자 및 알콕시기를 예시할 수 있다. 상기 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로록시기 및 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 저급 알콕시기를 예시할 수 있다.

[0154] 일반식(pI)~(pVI)으로 표시되는 구조는 알칼리 가용성기의 보호에 사용될 수 있다. 알칼리 가용성기로서는 카르복실기, 술포기, 페닐기 및 티올기 등의, 종래기술의 공지된 기가 예시되고, 카르복실기 및 술폰산기가 바람직하다. 일반식(pI)~(pVI)으로 표시되는 구조로 보호된 알칼리 가용성기로서는 그 수소원자가 일반식(pI)~(pVI)의 구조로 치환된 카르복실기를 갖는 구조가 예시된다.

[0155] 일반식(pI)~(pVI)의 구조로 보호된 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위는 하기 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위인 것이 바람직하다.



[0156]

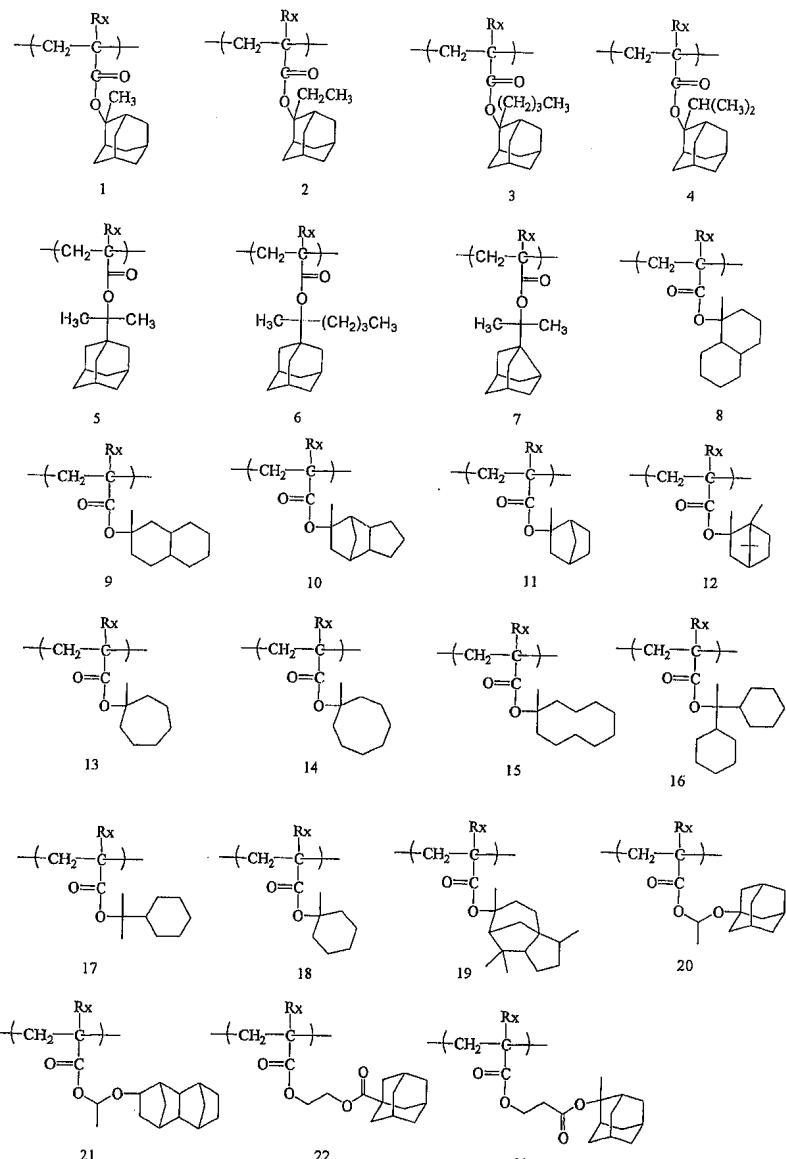
(여기서, 복수개의 R은 같거나 달라도 좋으며, 각각 수소원자, 할로겐원자, 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 1~4개의 직쇄 또는 분기상 알킬기를 표시하고; A는 단일 결합, 또는 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미도기, 술폰아미도기, 우레탄기, 우레아기 및 그 조합물에서 선택되는 2가의 연결기를 표시하고; Ra는 상기 일반식(pI)~(pVI)으로 표시되는 기 중 어느 하나를 표시한다.)

[0158]

일반식(pA)의 반복단위는 2-알킬-2-아다만틸-(메타)아크릴레이트 또는 디알킬(1-아다만틸)메틸-(메타)아크릴레이트에서 유도된 것이 바람직하다.

[0159]

일반식(pA)의 반복단위의 구체예를 이하에 나타낸다. 하기 일반식에 있어서, Rx는 H, CH₃ 또는 CF₃이다.



[0160]

일반식(II-B)에서, R₁₁' 및 R₁₂'는 각각 수소원자, 시아노기, 할로겐원자, 또는 치환 또는 미치환 알킬기를 표시

하고; Z'는 결합된 2개의 탄소원자와 함께 치환 또는 미치환 지환식 구조를 형성하는데 필요한 원자단을 표시한다.

[0162] R_{11}' 및 R_{12}' 으로 표시되는 할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자가 예시된다.

[0163] R_{11}' , R_{12}' 및 $R_{21}' \sim R_{30}'$ 으로 표시되는 알킬기는 탄소수 1~10개의 직쇄 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6개의 직쇄 또는 분기상 알킬기이고, 특히 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 또는 t-부틸기이다.

[0164] 치환 알킬기의 치환기로서는 수산기, 할로겐원자, 카르복실기, 알콕시기, 아실기, 시아노기 및 아실옥시기를 예시할 수 있다. 할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 예시할 수 있다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 알콕시기를 예시할 수 있다. 아실기로서는 포르밀기 및 아세틸기를 예시할 수 있다. 아실옥시기로서는 아세톡시기를 예시할 수 있다.

[0165] 지환식 구조를 형성하기 위한 원자단 Z'은 치환 또는 미치환의 지환식 탄화수소 반복단위를 수지에 형성하는 원자단이며, 가교된 지환식 탄화수소 반복단위를 수지에 형성하는 가교된 지환식 구조를 형성하는데 필요한 원자단이 바람직하다. Z'로 형성되는 지환식 탄화수소 골격은 일반식(pI)에서의 Z로 형성되는 것 또는 일반식(pII) ~ (pVI)에서의 $R_{12} \sim R_{25}$ 로서 예시된 것들이 예시된다. 지환식 탄화수소 골격은 예컨대, 일반식(II-A) 및 (II-B)에서의 R_{13}' , R_{14}' , R_{15}' 및 R_{16}' 에서 선택되는 치환기를 가지고 있어도 좋다.

[0166] 가교된 지환식 탄화수소 구조를 갖는 반복단위 중에서, 일반식(II-A) 또는 (II-B)으로 표시되는 것이 바람직하다.

[0167] 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에 있어서, 산분해성기는 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 부위에 존재할 수도 있고, 또는 일반식(II-AB)에서의 Z'의 치환기로서 존재할 수도 있다.

[0168] 산분해성기는 하기 일반식으로 표시된다.

[0169] $-C(=O)-X_1OR_0$

[0170] (여기서, X_1 은 X와 동일한 의미를 가지며; R_0 는 3급 알킬기(예컨대, t-부틸기 또는 t-아밀기), 이소보르닐기, 1-알콕시에틸기(예컨대, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기 또는 1-시클로헥실옥시에틸기), 알콕시메틸기(예컨대, 1-메톡시메틸기 또는 1-에톡시메틸기), 3-옥소알킬기, 테트라히드로파라닐기, 테트라히드로푸라닐기, 트리알킬실릴에스테르기, 3-옥소시클로헥실에스테르기, 2-메틸-2-아다만틸기, 메발로닉락톤 잔기 등을 표시한다.)

[0171] $R_{13}' \sim R_{16}'$ 으로 표시되는 할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 예시할 수 있다.

[0172] R_5 , R_6 및 $R_{13}' \sim R_{16}'$ 으로 표시되는 알킬기는 탄소수 1~10개의 직쇄 또는 분기상 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6개의 직쇄 또는 분기상 알킬기이고, 특히 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 또는 t-부틸기이다.

[0173] R_5 , R_6 및 $R_{13}' \sim R_{16}'$ 으로 표시되는 환상 탄화수소기로서는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 2-메틸-2-아다만틸기, 노르보르닐기, 보르닐기, 이소보르닐기, 트리시클로데카닐기, 디시클로펜테닐기, 노르보르난에폭시기, 멘틸기, 이소멘틸기, 네오멘틸기 및 테트라시클로도데카닐기 등의 시클로알킬기 및 가교된 탄화수소기를 예시할 수 있다.

[0174] $R_{13}' \sim R_{16}'$ 중 적어도 2개가 결합하여 형성하는 환으로서는 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵탄, 및 시클로옥탄 등의 탄소수 5~12개의 환이 예시된다.

[0175] R_{17}' 로 표시되는 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 알콕시기를 예시할 수 있다.

[0176] 상기 알킬기, 환상 탄화수소기 및 알콕시기는 치환기를 가지고 있어도 좋다. 치환기로서는 수산기, 할로겐원자, 카르복실기, 알콕시기, 아실기, 시아노기, 아실옥시기, 알킬기 및 환상 탄화수소기를 예시할 수 있다. 할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 예시할 수 있다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기,

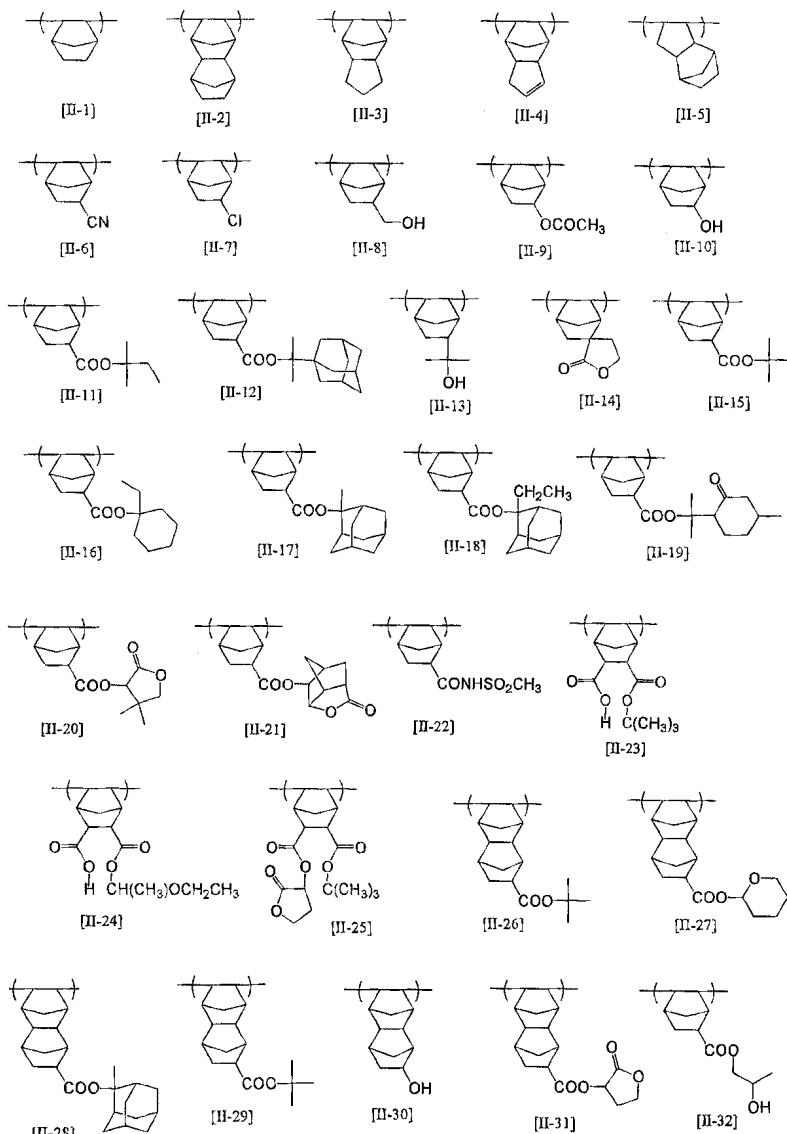
프로록시기 및 부록시기 등의 탄소수 1~4개의 알록시기를 예시할 수 있다. 아실기로서는 포르밀기 및 아세틸기를 예시할 수 있다. 아실옥시기로서는 아세톡시기를 예시할 수 있다. 알킬기 및 환상 탄화수소기로서는 상기 예시된 것들을 들 수 있다.

[0177] A'로 표시되는 2가의 연결기로서는 알킬렌기, 치환 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미도기, 솔폰아미도기, 우레탄기, 우레아기 및 그 조합이 예시된다.

[0178] 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에 있어서, 산분해성기는 일반식(pI)~(pVI)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 함유하는 부분 구조를 갖는 반복단위, 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위, 및 후술하는 부가 공단량체로부터 유도되는 반복단위 중 적어도 하나에 존재할 수 있다.

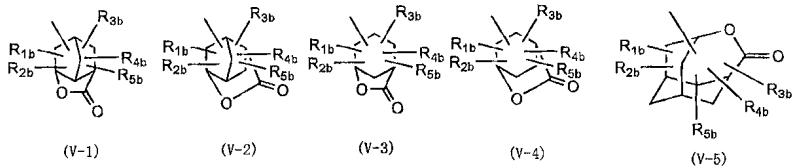
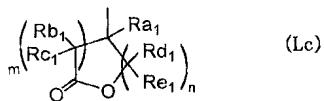
[0179] 일반식(II-A) 및 (II-B)에서의 R₁₃'~R₁₆'기는 일반식(II-AB)에서 지환식 구조, 바람직하게는 가교된 지환식 구조를 형성하는데 필요한 원자단 Z'의 치환기로서 사용된다.

[0180] 이하에 일반식(II-A) 또는 (II-B)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 나타내지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.



[0181]

[0182] 지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 락톤기, 특히 하기 일반식(Lc), (V-1), (V-2), (V-3), (V-4) 및 (V-5) 중 어느 하나로 표시되는 락톤 구조를 갖는 기를 함유하는 반복단위를 가지는 것이 바람직하다. 락톤 구조를 가지는 기가 수지의 주쇄에 직접 결합되어 있어도 좋다.



[0183]

[0184] 일반식(Lc)에서, Ra_1 , Rb_1 , Rc_1 , Rd_1 및 Re_1 은 각각 수소원자, 또는 치환 또는 미치환 알킬기를 표시하고; m 및 n 은 각각 0~3의 정수를 표시하며, 단, $m+n$ 은 2~6이다.

[0185]

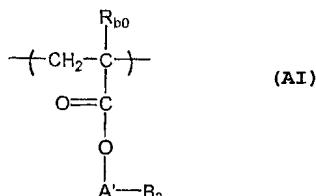
일반식(V-1)~(V-5)에서, R_{1b} ~ R_{5b} 는 각각 수소원자, 또는 치환 또는 미치환 알킬기, 치환 또는 미치환 시클로알킬기, 치환 또는 미치환 알콕시기, 치환 또는 미치환 알콕시카르보닐기, 치환 또는 미치환 알킬슬포닐이미노기, 또는 치환 또는 미치환 알케닐기를 표시하고; 이들 중 두개가 결합하여 환을 형성하여도 좋다.

[0186]

일반식(Lc)에서의 Ra_1 ~ Re_1 의 알킬기, 일반식(V-1)~(V-5)에서의 R_{1b} ~ R_{5b} 의 알킬기, 및 일반식(V-1)~(V-5)에서의 R_{1b} ~ R_{5b} 의 알콕시기, 알콕시카르보닐기 및 알킬슬포닐이미노기의 알킬 부위는 직쇄 또는 분기상이어도 좋으며, 치환 또는 미치환이어도 좋다.

[0187]

일반식(Lc) 및 일반식(V-1)~(V-5) 중 어느 하나로 표시되는 락톤 구조를 갖는 기를 함유하는 반복단위로서는, 그 R_{13}' ~ R_{16}' 중 적어도 하나가 일반식(Lc) 및 일반식(V-1)~(V-5)의 기인 일반식(II-A) 또는 일반식(II-B)의 반복단위(예컨대, $-COOR_5$ 의 R_5 가 일반식(Lc) 및 일반식(V-1)~(V-5)의 기인 반복단위), 및 하기 일반식(AI)으로 표시되는 반복단위를 예시할 수 있다.



[0188]

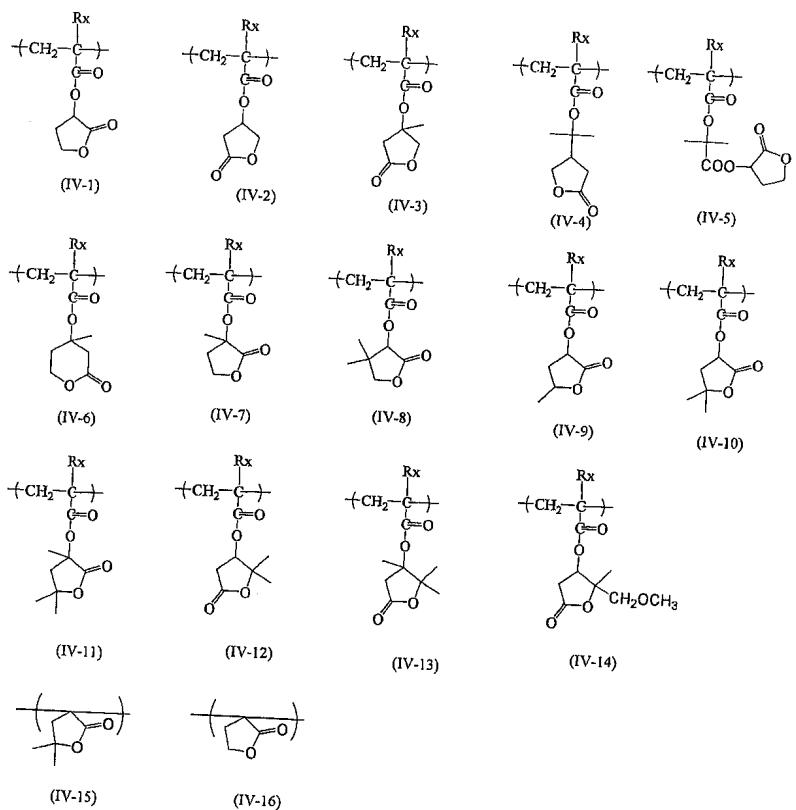
[0189] (여기서, R_{b0} 는 수소원자, 할로겐원자, 또는 탄소수 1~4개의 치환 또는 미치환의 알킬기를 표시하고; A' 는 단 일결합, 또는 에테르결합, 에스테르결합, 카르보닐기, 알킬렌기 및 그 조합에서 선택되는 2가의 연결기를 표시하고; B_2 는 일반식(Lc) 및 일반식(V-1)~(V-5) 중 어느 하나로 표시되는 기를 표시한다.)

[0190]

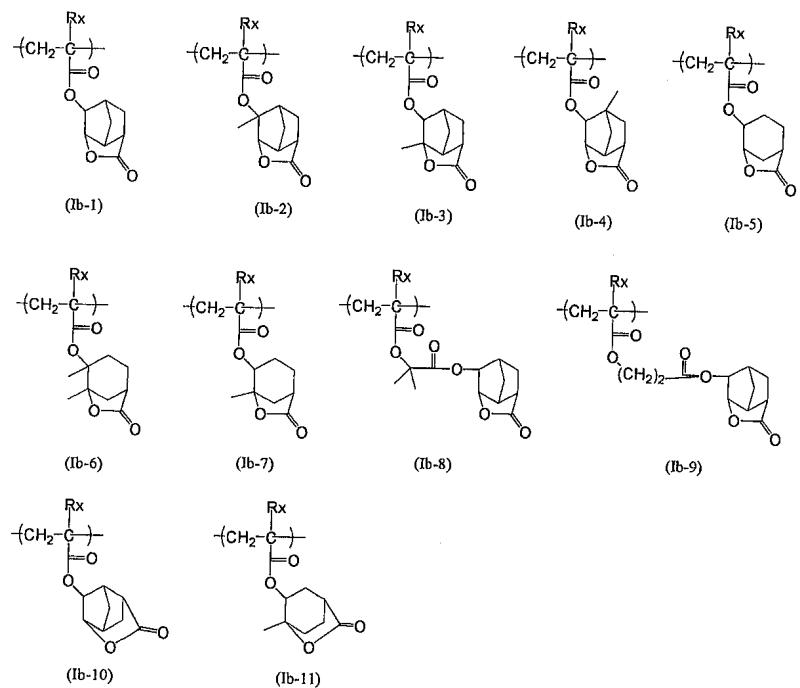
R_{b0} 의 치환 알킬기의 치환기로서는 일반식(V-1)~(V-5)에서의 R_{1b} 로서의 알킬기의 바람직한 치환기로서 예시된 것을 들 수 있다. R_{b0} 의 할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 예시할 수 있다. R_{b0} 는 수소원자인 것이 바람직하다.

[0191]

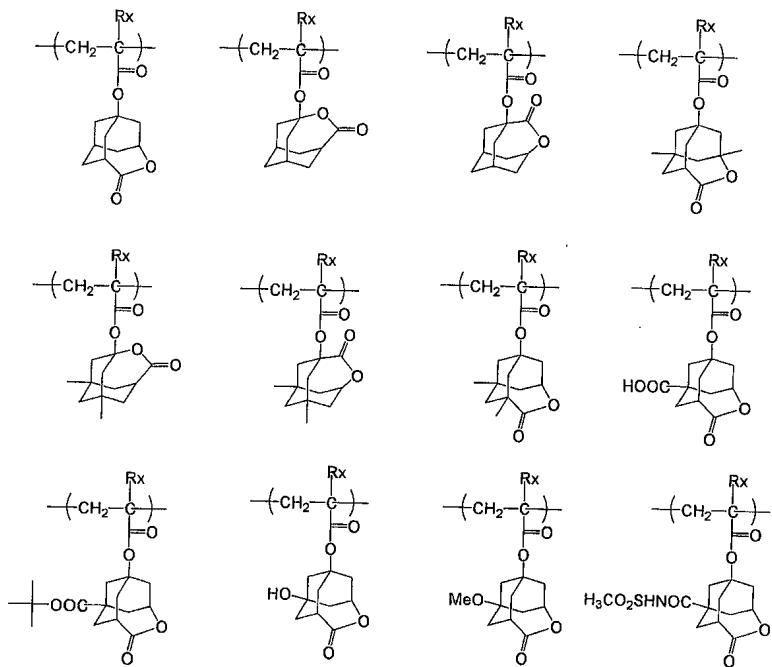
이하에 락톤 구조를 갖는 기를 함유하는 반복단위의 구체예를 나타내지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.



[0192]



[0193]



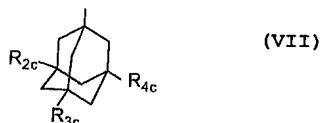
[0194]

[0195]

(여기서 Rx 는 H , CH_3 또는 CF_3 을 표시한다.)

[0196]

지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 하기 일반식(VII)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위를 더 함유하여도 좋다.



[0197]

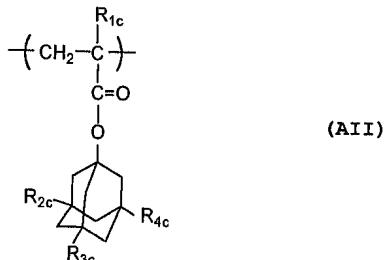
[0198]

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

[0199]

일반식(VII)의 기는 하나 또는 2개의 수산기를 함유하는 것이 바람직하고, 2개의 수산기를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0200]

일반식(VII)의 기를 갖는 반복단위로서는 그 $\text{R}_{13}' \sim \text{R}_{16}'$ 중 적어도 하나가 일반식(VII)의 기를 갖는 일반식(II-A) 또는 일반식(II-B)로 표시되는 반복단위(예컨대, $-\text{COOR}_5$ 에서의 R_5 가 일반식(VII)의 기인 반복단위), 및 하기 일반식(AII)으로 표시되는 반복단위를 예시할 수 있다.

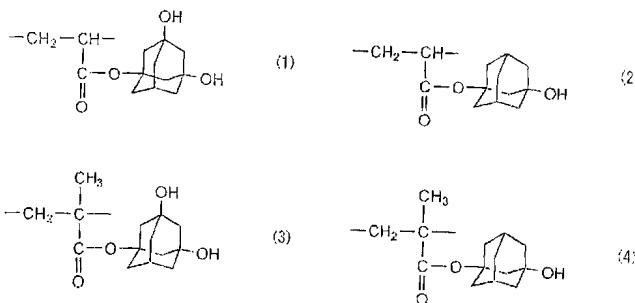
[0201]

[0202]

(여기서, R_{1c} 는 수소원자 또는 메틸기를 표시하고; $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ 는 각각 수소원자 또는 수산기를 표시하며, 단, $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ 중 적어도 하나는 수산기를 표시한다. $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ 중 2개가 수산기인 것이 바람직하다.)

[0203]

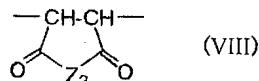
이하에 일반식(AII)의 반복단위의 구체예를 나타내지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.



[0204]

[0205]

지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 하기 일반식(VIII)으로 표시되는 반복단위를 더 함유할 수 있다.



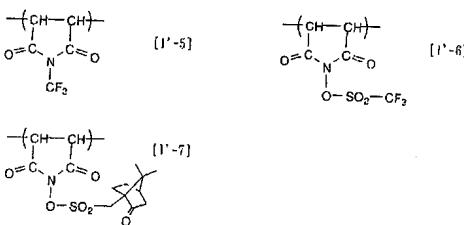
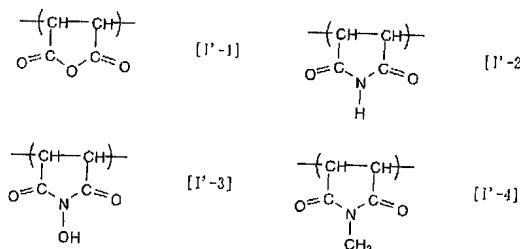
[0206]

[0207]

(여기서, Z_2 는 $-O-$ 또는 $-N(R_{41})-$ 을 표시하고; R_{41} 은 수소원자, 수산기, 알킬기, 할로알킬기 또는 $-OSO_2-R_{42}$ 를 표시하고; R_{42} 는 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기 또는 캠페 잔기를 표시한다.)

[0208]

이하에 일반식(VIII)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 나타내지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.



[0210]

성분(B)로서의 지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기판 밀착성, 레지스트 프로파일, 및 그외에 레지스트에 일반적으로 요구되는 특징인 해상도, 내열성 및 감도 등을 조절하기 위해, 상기 반복단위 이외에 여러가지 반복단위를 더 함유할 수 있다.

[0211]

이러한 특성을 제공하는 반복단위로서는 아크릴산에스테르류, 메타크릴산에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 알릴 화합물, 비닐에테르류, 및 비닐에스테르류 등의 분자당 부가중합성 불포화 결합을 1개 가지는 화합물로부터 유도된 것이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 필요에 따라 이러한 반복단위를 결합시킴으로써, 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에 필요한 성능, 특히, (1) 도포용제에 대한 용해성, (2) 제막성(유리 전이 온도), (3) 알칼리 현상액에 의한 현상성, (4) 막 두께의 손실(친수성 또는 소수성, 및 알칼리 가용성), (5) 비노광부에서의 기판에 대한 밀착성, 및 (6) 드라이 에칭 내성을 미세하게 조절할 수 있다. 지환식 탄화수

소계 산분해성 수지는 상기 여러가지 반복단위와 공중합할 수 있는 다른 부가중합성 불포화 화합물의 반복단위를 더 함유하여도 좋다.

[0212] 반복단위의 공중합비는 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기판 밀착성, 레지스트 프로파일, 및 레지스트에 일반적으로 요구되는 특징인 해상도, 내열성 및 감도 등의 상기 특성을 고려하여 적절히 결정된다.

[0213] 지환식 탄화수소계 산분해성 수지의 바람직한 실시형태로서는 (i) 일반식(pI)~(pVI)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 함유하는 부분 구조를 갖는 반복단위를 함유하는 수지(측쇄형), 및 (ii) 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위를 함유하는 수지(주쇄형)가 예시된다. (ii)의 수지로서는 일반식(II-AB)의 반복단위, 말레산 무수물 유도체 단위, 및 (메타)아크릴레이트 단위를 함유하는 수지(하이브리드형)가 예시된다.

[0214] 지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 산분해성기를 갖는 반복단위를 전체 반복단위에 대해서 10~60몰%의 비율로 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~50몰%, 특히 바람직하게는 25~40몰%이다. 수지에 있어서의 일반식(pI)~(pVI)의 지환식 탄화수소를 함유하는 부분 구조를 갖는 반복단위의 함유량은, 전체 반복단위에 대해서 30~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~65몰%, 특히 바람직하게는 40~60몰%이다. 수지에 있어서의 일반식(II-AB)의 반복단위의 함유량은, 전체 반복단위에 대해서 10~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15~55몰%, 특히 바람직하게는 20~50몰%이다.

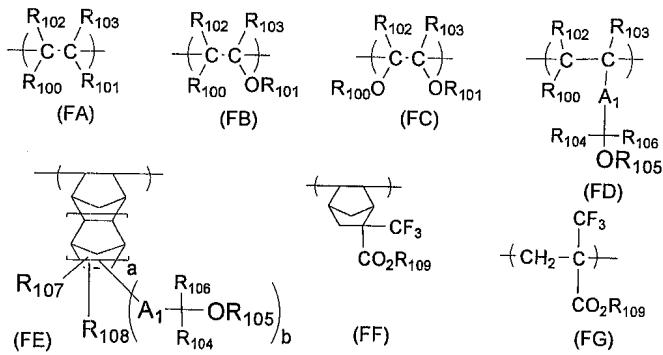
[0215] 수지에 있어서의 다른 공단량체 단위의 함유량은 조성물의 소망하는 성능에 따라서 적절히 결정된다. 일반적으로, 다른 공단량체 단위의 전체 함유량은, 일반식(pI)~(pVI)의 지환식 탄화수소를 함유하는 부분 구조를 갖는 반복단위와 일반식(II-AB)의 반복단위의 총 몰수에 대해서 99몰% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 90몰% 이하, 특히 바람직하게는 80몰% 이하이다.

[0216] 본 발명의 감자극성 조성물을 ArF 엑시머 레이저에 노광하는 경우, ArF 엑시머 레이저에 대한 투과성의 관점에서 수지(B)가 방향족기를 가지지 않는 것이 바람직하다.

[0217] 지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 통상의 방법, 예컨대, 라디칼중합에 의해 합성될 수 있다. 일반적으로 다음과 같이 제조된다. 단량체를 일괄적으로 또는 나누어서 반응 용기에 넣는다. 필요에 따라, 상기 단량체를 에테르류(예컨대, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 및 디이소프로필에테르), 케톤류(예컨대, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤), 또는 에스테르류(예컨대, 에틸아세테이트) 등의 적절한 반응용제, 또는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 후술하는 본 발명의 조성물을 용해시킬 수 있는 용제에 균일하게 용해시킨다. 반응계는 불활성 가스(예컨대, 질소 및 아르곤) 분위기하에서 필요에 따라 가열하면서 시판되는 라디칼 개시제(예컨대, 아조 개시제 또는 퍼옥시드)를 사용하여 중합한다. 필요에 따라, 개시제를 분할하여 첨가하거나, 또는 중합의 진행에 따라 부가적인 양의 개시제를 첨가한다. 반응 종료후, 반응혼합물을 빈용제(poor solvent)에 넣어 얹어지는 중합체를 분말 또는 고형 형태로 회수한다. 반응계의 단량체 농도는 20중량% 이상이고, 바람직하게는 30중량% 이상, 더욱 바람직하게는 40중량% 이상이다. 반응 온도는 10°C~150°C이며, 바람직하게는 30°C~120°C, 특히 바람직하게는 50°C~100°C이다.

[0218] 포지티브 감자극성 조성물을 F₂ 엑시머 레이저로 노광하는 경우, 수지(B)는 주쇄 및/또는 측쇄에 불소가 치환된 구조를 가지며, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가하는 것이 바람직하다. 이러한 수지(B)를 불소함유 수지라고 한다. 불소함유 수지는 (i) 1-위치가 불소원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 수산기, 또는 (ii) 1-위치가 불소원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 산분해성기로 보호된 수산기를 함유하는 것이 바람직하다. 불소함유 수지는 헥사플루오로-2-프로판을 구조 또는 그 수산기가 산분해성기로 보호된 헥사플루오로-2-프로판을 구조를 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 불소함유 수지는 원자외선, 특히 F₂ 엑시머 레이저(파장: 157nm)에 대해 향상된 투과성을 나타낸다.

[0219] 성분(B)로서의 불소함유 수지는 하기 일반식(FA), (FB), (FC), (FD), (FE), (FF) 및 (FG)으로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나를 가지는 것이 바람직하다.



[0220]

[0221] 일반식(FA), (FB), (FC) 및 (FD)에서, R₁₀₀, R₁₀₁, R₁₀₂ 및 R₁₀₃은 각각 수소원자, 불소원자, 알킬기, 플루오로알킬기 또는 아릴기를 표시한다.

[0222]

[0222] 일반식(FD) 및 (FE)에서, R₁₀₄ 및 R₁₀₆은 각각 수소원자, 불소원자 또는 플루오로알킬기를 표시하며, 단, 이들 중 적어도 하나는 불소원자 또는 플루오로알킬기이고; R₁₀₅는 수소원자, 알킬기, 플루오로알킬기, 아실기, 알콕시카르보닐기 또는 산분해성기를 표시하고; A₁은 단일결합, 또는 예컨대, 직쇄, 분기 또는 환상 알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기, -OCO-, -COO-, -CON(R₂₄)- 및 그 조합에서 선택되는 2가의 기를 표시하고; R₂₄는 수소원자 또는 알킬기를 표시한다. R₁₀₄ 및 R₁₀₆이 둘다 트리플루오로메틸기인 것이 바람직하다.

[0223]

[0223] 일반식(FE)에서, R₁₀₇ 및 R₁₀₈은 각각 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 플루오로알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 또는 산분해성기를 표시하고; a는 0 또는 1을 표시하고; b는 0, 1 또는 2를 표시한다.

[0224]

[0224] 일반식(FF) 및 (FG)에서, R₁₀₉는 수소원자, 알킬기, 플루오로알킬기 또는 산분해성기를 표시한다.

[0225]

[0225] 일반식(FA)~(FG)으로 표시되는 반복단위는 단위당 불소원자를 적어도 하나 함유하며, 3개 이상 함유하는 것이 바람직하다.

[0226]

[0226] 일반식(FA)~(FG)에서, 알킬기로서는 탄소수 1~8개의 알킬기가 예시되며, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기 및 옥틸기가 바람직하다. 시클로알킬기로서는 탄소수 3~8개의 단환식 기, 바람직하게는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 및 시클로옥틸기; 및 탄소수 6~20의 다환식 기, 바람직하게는 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기, 캠페릴기, 디시클로펜틸기, α-페네닐기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데실기 및 안드로스스타닐기가 예시된다. 단환식 또는 다환식 시클로알킬기의 탄소원자는 산소원자와 같은 혼용으로 원자로 치환되어 있어도 좋다.

[0227]

[0227] 플루오로알킬기로서는 탄소수 4~12개의 플루오로알킬기, 바람직하게는 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로옥틸에틸기 및 퍼플루오로도데실기가 예시된다.

[0228]

[0228] 할로알킬기로서는 탄소수 1~4개의 할로알킬기, 바람직하게는 클로로메틸기, 클로로에틸기, 클로로프로필기, 클로로부틸기, 브로모메틸기 및 브로모에틸기가 예시된다.

[0229]

[0229] 아릴기로서는 탄소수 6~15개의 아릴기, 바람직하게는 페닐기, 툴릴기, 디메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기 및 9,10-디메톡시안트릴기가 예시된다.

[0230]

[0230] 아랄킬기로서는 탄소수 7~12개의 아랄킬기, 바람직하게는 벤질기, 폐네틸기 및 나프틸메틸기가 예시된다.

[0231]

[0231] 알케닐기로서는 탄소수 2~8개의 알케닐기, 바람직하게는 비닐기, 알릴기 및 부테닐기, 및 시클로헥세닐기가 예시된다.

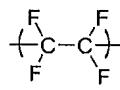
[0232]

[0232] 알콕시기로서는 탄소수 1~8개의 알콕시기, 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기, n-프로포시기, 이소프로포시기, 부톡시기, 펜틸옥시기, 알릴옥시기 및 옥틸옥시기가 예시된다.

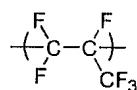
[0233]

[0233] 아실기로서는 탄소수 1~10개의 아실기, 바람직하게는 포르밀기, 아세틸기, 프로파노일기, 부타노일기, 피발로일기, 옥타노일기 및 벤조일기가 예시된다.

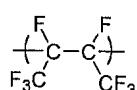
- [0234] 아실옥시기로서는 아세톡시기, 프로피오닐옥시기 또는 벤조일옥시기 등의 탄소수 2~12개의 아실옥시기가 바람직하다.
- [0235] 알키닐기로서는 에티닐기, 프로피닐기 또는 부티닐기 등의 탄소수 2~5개의 알키닐기가 바람직하다.
- [0236] 알콕시카르보닐기로서는 이소프로록시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기, t-아밀옥시카르보닐기 및 1-메틸-1-시클로헥실옥시카르보닐기가 예시되며, 바람직하게는 2급 또는 3급 알콕시카르보닐기, 보다 바람직하게는 3급 알콕시카르보닐기이다.
- [0237] 할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자가 예시된다.
- [0238] 알킬렌기로서는 치환기를 가지고 있어도 좋은, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기 또는 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8개의 알킬렌기가 바람직하다.
- [0239] 알케닐렌기로서는 치환기를 가지고 있어도 좋은, 에테닐렌기, 프로페닐렌기 또는 부테닐렌기 등의 탄소수 2~6개의 알케닐렌기가 바람직하다.
- [0240] 시클로알킬렌기로서는 치환기를 가지고 있어도 좋은, 시클로펜틸렌기 또는 시클로헥실렌기 등의 탄소수 5~8개의 시클로알킬렌기가 바람직하다.
- [0241] 아릴렌기로서는 치환기를 가지고 있어도 좋은, 페닐렌기, 톨릴렌기 또는 나프탈렌기 등의 탄소수 6~15개의 아릴렌기가 바람직하다.
- [0242] 이들 기는 치환기를 가지고 있어도 좋다. 적당한 치환기로서는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아미노기, 아미도기, 우레이도기, 우레тан기, 활성 수소를 함유하는 기(예컨대, 수산기 또는 카르복실기), 할로겐원자(예컨대, 불소원자, 염소원자, 브롬원자 또는 요오드원자), 알콕시기(예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 또는 부톡시기), 티오에테르기, 아실기(예컨대, 아세틸기, 프로파노일기 또는 벤조일기), 아실옥시기(예컨대, 아세톡시기, 프로파노일옥시기 또는 벤조일옥시기), 알콕시카르보닐기(예컨대, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 또는 프로폭시카르보닐기), 시아노기, 및 니트로기가 예시된다. 치환기로서의 알킬기, 시클로알킬기 및 아릴기는 상기에 예시된 것을 들 수 있다. 또한, 치환기로서의 알킬기는 불소원자 또는 시클로알킬기로 치환되어 있어도 좋다.
- [0243] 불소함유 수지에 있어서, 산분해성기(산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용성을 나타낼 수 있는 기)로서는 $-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$, $-O-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$, $-O-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$, $-O-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$, $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 및 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 가 예시되고, 여기서 $R_{36} \sim R_{39}$ 는 각각 치환 또는 미치환 알킬기, 치환 또는 미치환 시클로알킬기, 치환 또는 미치환 아릴기, 치환 또는 미치환 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환 알케닐기를 표시하며; R_{01} 및 R_{02} 는 각각 수소원자, 치환 또는 미치환 알킬기, 치환 또는 미치환 시클로알킬기, 치환 또는 미치환 알케닐기, 치환 또는 미치환 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환 아릴기를 표시한다. 이러한 산분해성기로서는 3급 알킬기(예컨대, t-부틸기, t-아밀기, 1-알킬-1-시클로헥실기, 2-알킬기-2-아다만틸기, 2-아다만틸-2-프로필기 또는 2-(4-메틸시클로헥실)-2-프로필기)의 에테르기 또는 에스테르기, 아세탈기 또는 아세탈에스테르기(예컨대, 1-알콕시-1-에톡시기 또는 테트라히드로파라닐기), t-알킬카르보네이트기 및 t-알킬카르보닐메톡시기가 예시된다.
- [0244] 일반식(FA)~(FG)으로 표시되는 반복단위를 이하에 나타내지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.



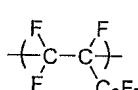
(F-1)



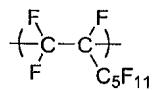
(F-2)



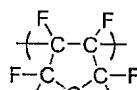
(F-3)



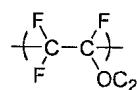
(F-4)



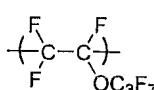
(F-5)



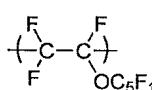
(F-6)



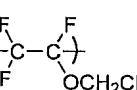
(F-7)



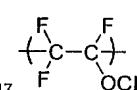
(F-8)



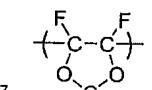
(F-9)



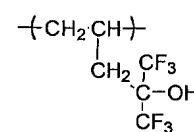
(F-10)



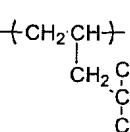
(F-11)



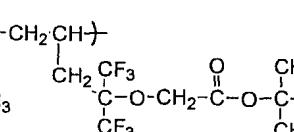
(F-12)



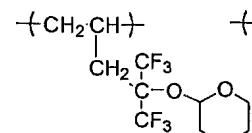
(F-13)



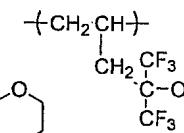
(F-14)



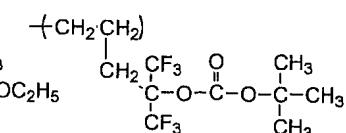
(F-15)



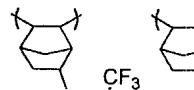
(F-16)



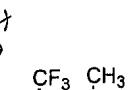
(F-17)



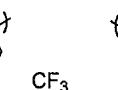
(F-18)



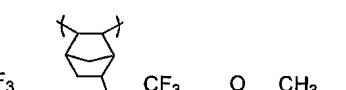
(F-19)



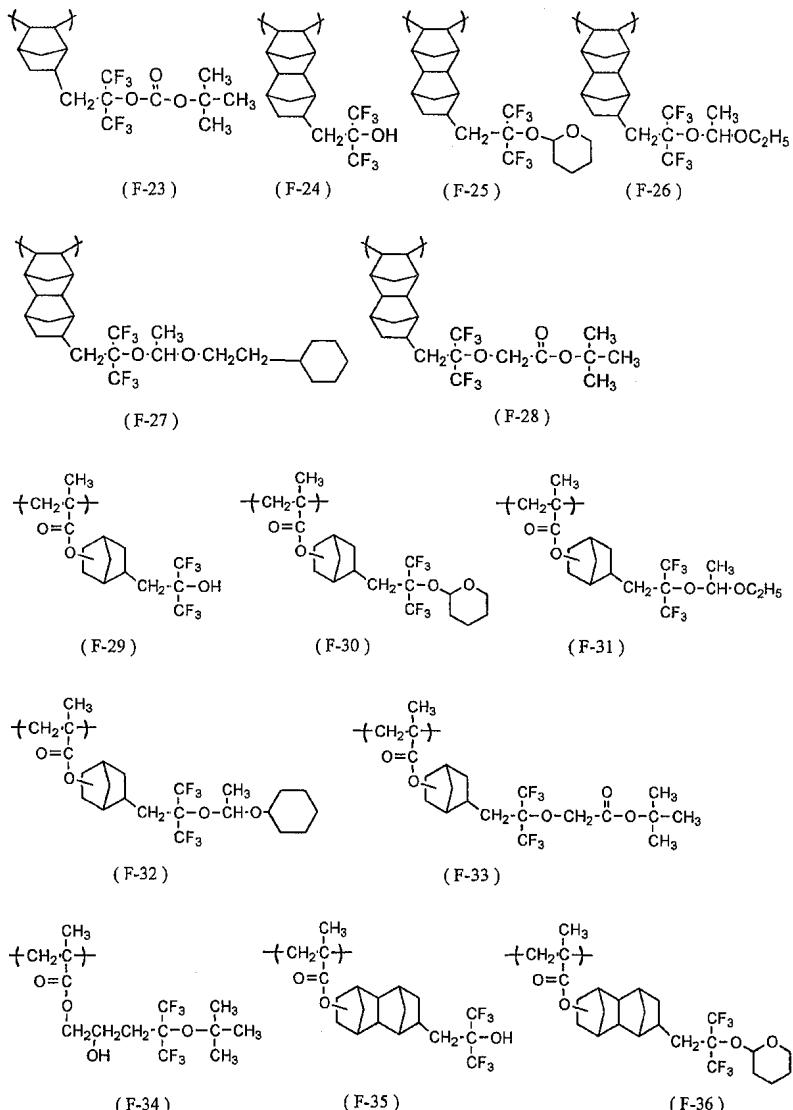
(F-20)



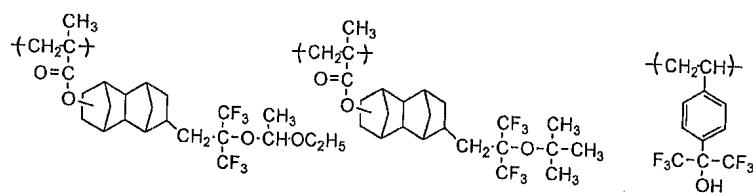
(F-21)



(F-22)



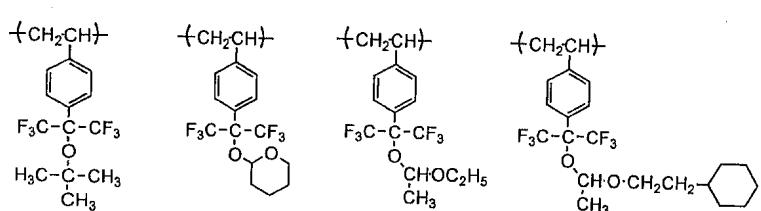
[0246]



(F-37)

(F-38)

(F 30)

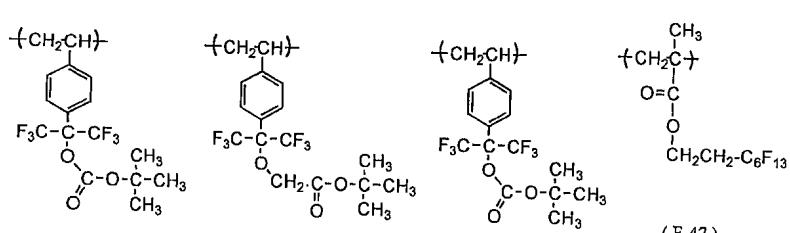


(F-40)

(F-41)

(E-42)

(E 42)

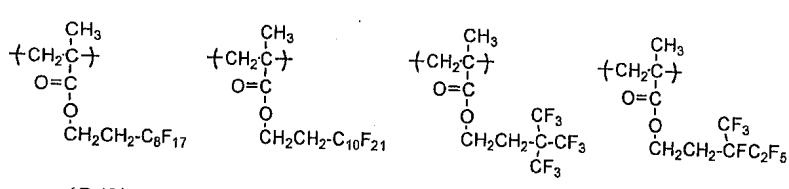


(F-44)

(F-45)

(E 45)

(F-47)



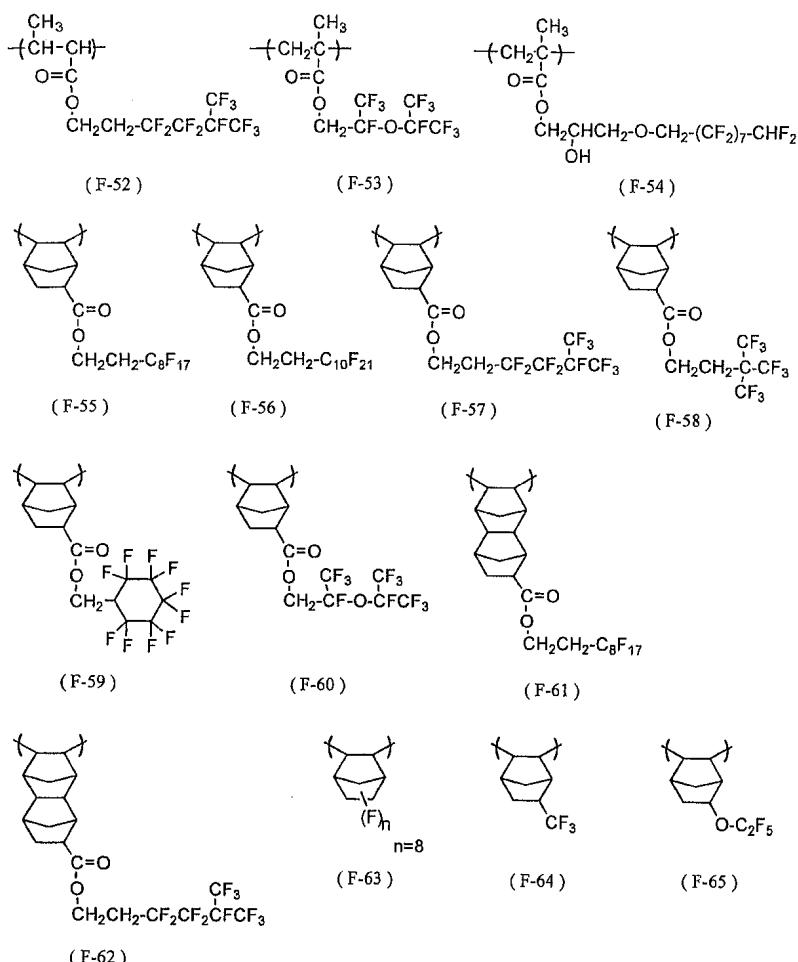
(F-48)

(F-49)

(F-50)

(F-51)

[0247]



[0248]

[0249] 성분(B)로서의 불소함유 수지는 일반식(FA)~(FG)의 반복단위를, 수지를 구성하는 전체 반복단위에 대해서 통상 10~80몰%, 바람직하게는 30~70몰%, 더욱 바람직하게는 35~65몰% 함유한다.

[0250] 수지(B)로서의 불소함유 수지는 포지티브 레지스트 조성물로서의 성능을 개선하기 위해 다른 여러가지 반복단위를 더 함유할 수 있다. 그 목적을 위해 사용될 수 있는 공단량체로서는 아크릴산에스테르류, 메타크릴산에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 알릴 화합물류, 비닐에테르류, 비닐에스테르류, 스티렌류 및 크로뮴 산에스테르류 등의 분자당 부가중합성 불포화 결합을 하나 가지는 화합물이 예시된다.

[0251] 불소함유 수지는 불소함유 반복단위 이외에, 드라이 에칭 내성의 개선, 알칼리 용해성의 조절, 기판 밀착성의 개선 등을 위해 다른 공단량체 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 목적을 위해 사용되는 바람직한 다른 공단량체 단위로서는,

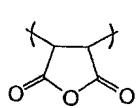
[0252] (1) 일반식(p I)~(pVI)으로 표시되는 지환식 탄화수소를 함유하는 부분 구조를 갖는 반복단위 및 일반식(II-B)으로 표시되는 반복단위, 구체적으로는 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위 1~23 및 반복단위(II-1)~(II-32), 바람직하게는 Rx가 CF_3 인 반복단위 1~23;

[0253] (2) 일반식(Lc) 및 (V-1)~(V-5)으로 표시되는 락톤구조를 갖는 반복단위, 구체적으로는 반복단위(IV-1)~(IV-16) 및 (Ib-1)~(Ib-11); 및

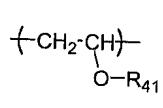
[0254] (3) 말레산 무수물, 비닐에테르 및 시아노기를 함유하는 비닐 화합물로부터 각각 유도되는 하기 일반식(XV), (XVI) 및 (XVII)으로 표시되는 반복단위, 구체적으로는 반복단위(C-1)~(C-15)가 예시된다.

[0255]

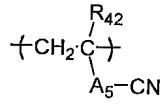
이들 반복단위는 불소원자를 함유하여도 좋으며, 불소원자를 함유하지 않아도 좋다.



(XV)



(XVI)



(XVII)

[0256]

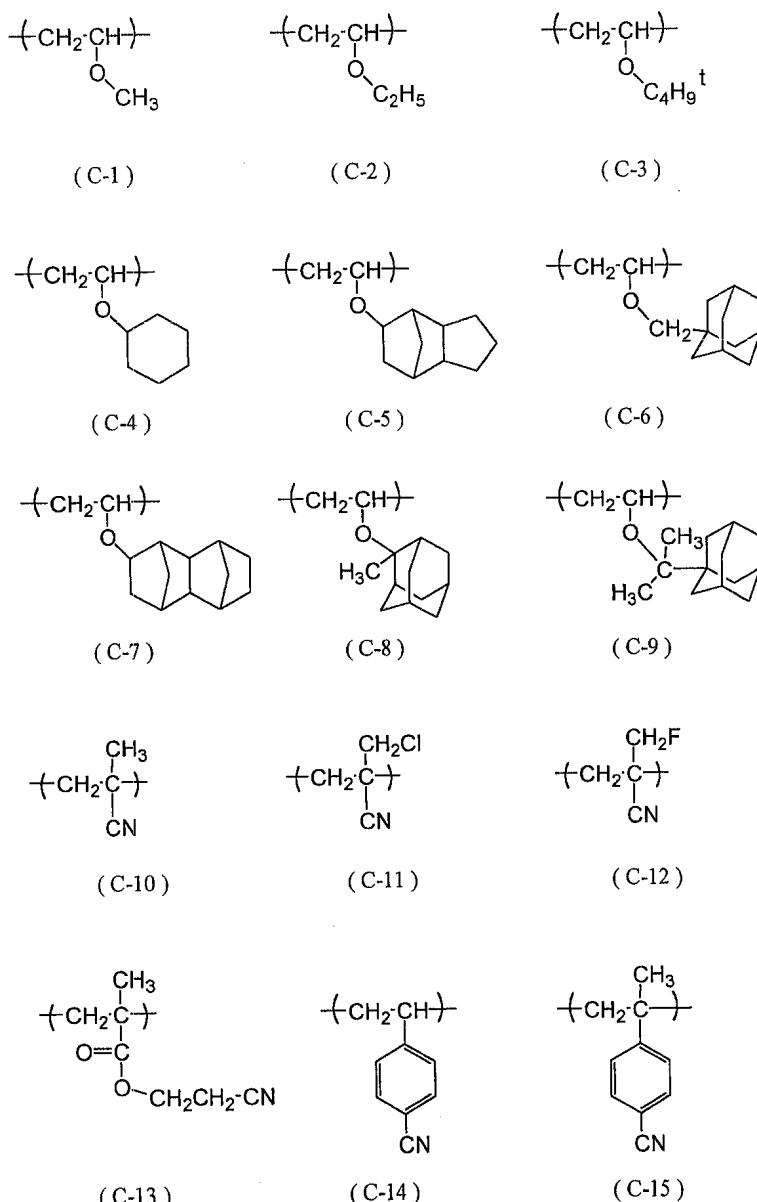
(여기서, R_{41} 은 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시하고; R_{42} 는 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 알킬기 또는 할로알킬기를 표시하고; A_5 는 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기, $-O-CO-$ $R_{22}-$, $-CO-O-R_{23}-$, 또는 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ 를 표시하고; R_{22} , R_{23} 및 R_{25} 는 같거나 달라도 좋으며, 각각은 단일 결합, 또는 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 및 아릴렌기에서 선택되는 2가의 연결기를 표시하며, 2가의 연결기는 에테르기, 에스테르기, 아미도기, 우레탄기 또는 우레이도기를 함유하여도 좋으며; R_{24} 는 수소원자, 치환 또는 미치환 알킬기, 치환 또는 미치환 시클로알킬기, 치환 또는 미치환 아랄킬기, 또는 치환 또는 미치환 아릴기를 표시한다.

[0258]

이들 치환기의 예는 상기 일반식(FA)~(FG)에 대해 설명한 것과 동일하다.

[0259]

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



[0260]

[0261] 일반식(XV)~(XVII)의 공단량체 단위 등의 다른 공단량체 단위의 전체량은 불소함유 수지를 구성하는 전체 반복 단위에 대해서 통상 0~70몰%이고, 바람직하게는 10~60몰%, 더욱 바람직하게는 20~50몰%이다.

[0262] 성분(B)으로서의 불소함유 수지는 어느 반복단위에도 산분해성기를 가질 수 있다. 산분해성기를 함유하는 반복 단위의 함유량은 10~70몰%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20~60몰%, 특히 바람직하게는 30~60몰%이다.

[0263] 불소함유 수지는 지환식 탄화수소계 산분해성 수지와 동일하게 라디칼중합에 의해 합성될 수 있다.

[0264] 수지(B)의 중량 평균 분자량은 GPC법(이하, 동일)에 의해 폴리스티렌 환산값으로 1,000~200,000이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 1,000 미만인 수지는 내열성이 저하되고, 드라이 에칭 내성이 저하되는 경향이 있다. 중량 평균 분자량이 200,000을 초과하는 수지는, 지나치게 높은 점도 때문에 제막성이 열화되고 현상성의 열화되는 경향이 있다.

[0265] 감자극성 조성물에 있어서의 수지(B)의 함유량은 전체 고형분에 대해서 40~99.99중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~99.97중량%이다.

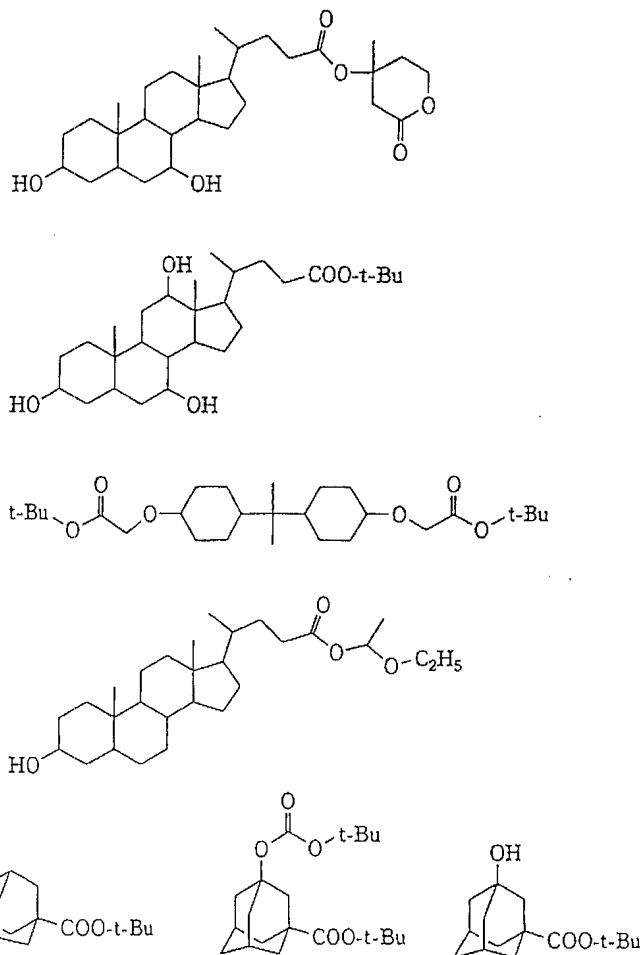
[0266] 감자극성 조성물의 성분(C)으로서 사용되는 용해액제제(C)는 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중에서의 용해도가 증가하는 분자량 3000 이하의 화합물이다. 용해액제제(C)는 220nm 이하의 파장을 갖는 빛에 대한 투과성을 저하시키지 않으므로 바람직하다. 이러한 관점에서, 용해액제제(C)는 Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)에 기재되어 있는 산분해성기를 함유하는 콜산 유도체와 같은, 산분해성기를 함유하는 지환식 또는 지방족 화합물이 바람직하다. 산분해성기의 예 및 지환식 구조의 예는 상기 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에 대해 설명한 것과 동일하다.

[0267] 본 발명의 감자극성 조성물에 KrF 엑시머 레이저 또는 전자선을 조사할 경우, 용해액제제(C)는 폐놀 화합물의 폐놀성 수산기가 산분해성기로 치환됨으로써 유도되는 폐놀 구조를 함유하는 것이 바람직하다. 폐놀 화합물은 분자당 폐놀 구조를 1~9개 함유하는 것이 바람직하며, 2~6개 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0268] 용해액제제(C)의 중량 평균 분자량은 300~3,000이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 500~2,500이다.

[0269] 용해액제제(C)의 첨가량은 감자극성 조성물의 전체 고형분에 대해서, 3~50중량%가 바람직하며, 보다 바람직하게는 5~40중량%이다.

[0270] 이하에 적당한 용해액제제(C)의 예를 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0271]

[0272] 성분(D)로서 사용될 수 있는 알칼리 현상액에 가용인 수지(이하, 알칼리 가용성 수지(D)라고 함)의 알칼리 용해 속도는 23°C에서 0.26N TMAH에서 측정시 20Å/초 이상인 것이 바람직하며, 200Å/초 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0273] 알칼리 가용성 수지(D)로서는 노볼락 수지, 수소화 노볼락 수지, 아세톤-페로갈룰 수지, 폴리(o-, m- 또는 p-히드록시스티렌), 수소화 폴리(히드록시스티렌), 폴리(할로겐- 또는 알킬-치환 히드록시스티렌), 히드록시스티렌-

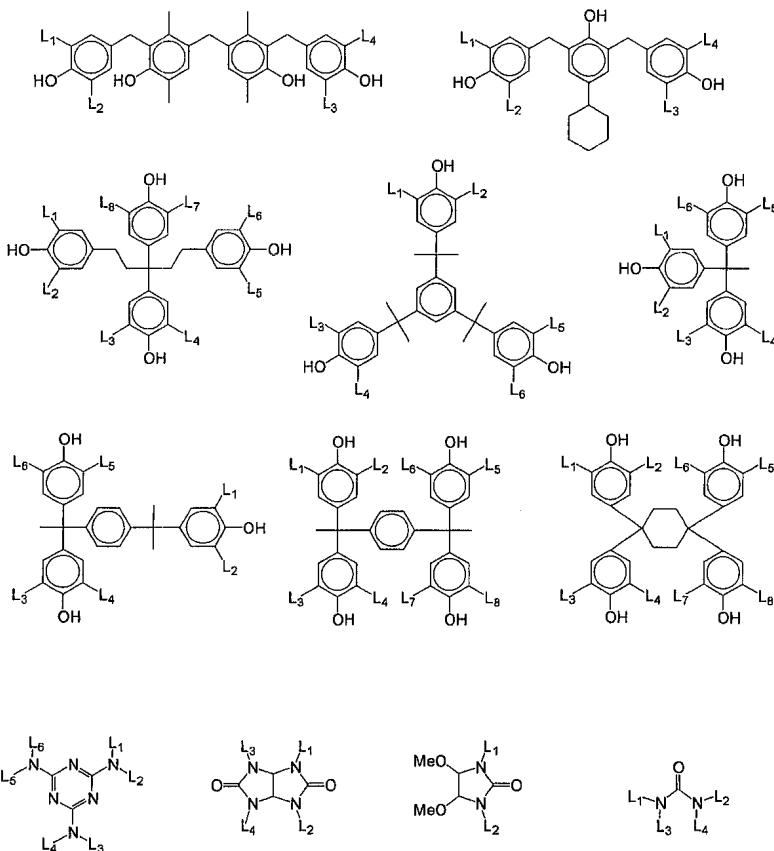
N-치환 말레이미드 공중합체, o/p- 및 m/p-히드록시스티렌 공중합체, 폴리(히드록시스티렌)의 수산기에 대한 일부 0-알킬화물(예컨대, 5~30몰%의 0-메틸화물, 0-(1-메톡시)에틸화물, 0-(1-에톡시)에틸화물, 0-2-테트라하이드로페라닐화물 또는 0-(t-부톡시카르보닐)메틸화물), 폴리(히드록시스티렌)의 수산기에 대한 일부 0-아실화물(예컨대, 5~30몰%의 0-아세틸화물 또는 0-(t-부톡시)카르보닐화물), 스티렌-말레산 무수물 공중합체, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, α-메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체, 카르복실기를 함유하는 메타크릴계 수지 및 그 유도체, 및 폴리비닐알콜 유도체를 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0274] 특히 바람직한 알칼리 가용성 수지(D)로서는 노볼락 수지, o-, m- 또는 p-히드록시스트린의 단일중합체 또는 공중합체, 폴리(알킬-치환 히드록시스티렌), 폴리(히드록시스티렌)의 일부 0-알킬화물 또는 0-아실화물, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, 및 α-메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체가 예시된다. 노볼락 수지는 산 촉매의 존재하에 소정 단량체와 알데하يد를 부가축합에 의해 얻어질 수 있다.

[0275] 알칼리 가용성 수지(D)의 중량 평균 분자량은 2000 이상이며, 바람직하게는 5,000~200,000이고, 특히 바람직하게는 5,000~100,000이다.

[0276] 상기 알칼리 가용성 수지는 단독으로 또는 그 2개 이상을 조합하여 성분(D)으로서 사용될 수 있다. 성분(D)의 사용량은 감자극성 조성물의 전체 고형분에 대해서 통상 40~97중량%이고, 바람직하게는 60~90중량%이다.

[0277] 본 발명에 따른 네가티브 감자극성 조성물은 성분(E)으로서 산의 작용에 의해 알칼리 가용성 수지(D)와 가교할 수 있는 가교제(이하, 가교제(E)라고 함)를 함유한다. 가교제(E)는 특별히 한정되지 않지만, (1) 폐놀 유도체의 히드록시메틸화물, 알콕시메틸화물 또는 아실옥시메틸화물, (2) N-히드록시메틸기, N-알콕시메틸기 또는 N-아실옥시메틸기를 갖는 화합물, 및 (3) 에폭시기를 함유하는 화합물이 예시된다. 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기의 탄소수는 6개 이하가 바람직하다. 특히 바람직한 가교제(E)를 이하에 나타낸다.



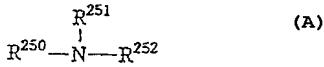
[0278]

[0279] (여기서, L₁~L₈은 같거나 달라도 좋고, 각각 수소원자, 히드록시메틸기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기 또는 탄소

수 1~6개의 알킬기를 표시한다.)

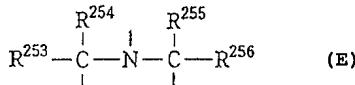
[0280] 가교제(E)는 네가티브 감자극성 조성물의 사용량은 전체 고형분에 대해서 통상 3~70중량%이고, 바람직하게는 5~50중량%이다.

[0281] 본 발명의 감자극성 조성물은 노광으로부터 가열까지의 시간경과에 인한 성능변화를 저감시키기 위해, 성분(F)으로서 염기성 화합물(이하, 염기성 화합물(F)이라고 함)을 더 함유하는 것이 바람직하다. 바람직한 염기성 화합물(F)로서는 하기 구조식(A)~(E)으로 표시되는 것들을 예시할 수 있다.



[0282]

[0283] (여기서, R^{250} , R^{251} 및 R^{252} 는 각각 수소원자, 탄소수 1~20개의 알킬기, 탄소수 1~20개의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20개의 치환 또는 미치환 아릴기를 표시하며; R^{250} 과 R^{251} 는 서로 결합하여 환을 형성하여도 좋고; 상기 알킬기 및 알킬기를 함유하는 기는 그 알킬쇄 중에 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 가지고 있어도 좋다.)



[0284]

[0285] (여기서, R^{253} , R^{254} , R^{255} 및 R^{256} 은 각각 탄소수 1~6개의 알킬기를 표시한다.)

[0286] 더욱 바람직한 염기성 화합물(F)로서는 치환 또는 미치환 구아닌, 치환 또는 미치환 아미노페롤리딘, 치환 또는 미치환 피라졸, 치환 또는 미치환 피라졸린, 치환 또는 미치환 피페라진, 치환 또는 미치환 아미노몰폴린, 치환 또는 미치환 아미노알킬몰폴린, 및 치환 또는 미치환 피페리딘을 예시할 수 있다. 특히 바람직한 염기성 화합물(F)로서는 이미다졸 구조, 디아자비시클로 구조, 오늄히드록시드 구조, 오늄카르복실레이트 구조, 트리알킬아민 구조, 아닐린 구조, 및 피리딘 구조에서 선택되는 구조를 갖는 화합물; 수산기 및/또는 에테르 결합을 갖는 알킬아민 유도체; 및 수산기 및/또는 에테르 결합을 갖는 아닐린 유도체를 예시할 수 있다.

[0287]

이미다졸 구조를 갖는 화합물로서는, 이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸 및 벤즈이미다졸 등이 예시된다. 디아자비시클로 구조를 갖는 화합물로서는 1,4-디아자비시클로[2,2,2]옥탄, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]논-5-엔 및 1,8-디아자비시클로[5,4,0]운데카-7-엔 등이 예시된다. 오늄히드록시드 구조를 갖는 화합물로서는, 트리아릴술포늄히드록시드, 폐나실술포늄히드록시드 및 2-옥소알킬기를 갖는 술포늄히드록시드, 구체적으로는 트리페닐술포늄히드록시드, 트리스(t-부틸페닐)술포늄히드록시드, 비스(t-부틸페닐)요오드늄히드록시드, 폐나실티오페늄히드록시드 및 2-옥소프로필티오페늄히드록시드가 예시된다. 오늄카르복실레이트 구조를 갖는 화합물은, 음이온이 카르복실레이트로 치환된 오늄히드록시드 구조를 갖는 화합물에 대응하며, 예컨대 아세테이트, 아다만탄-1-카르복실레이트 및 퍼플루오로알킬카르복실레이트가 예시된다. 트리알킬아민 구조를 갖는 화합물로서는 트리(n-부틸)아민 및 트리(n-옥틸)아민이 예시된다. 아닐린 구조를 갖는 화합물로서는 2,6-디이소프로필아닐린 및 N,N-디메틸아닐린이 예시된다. 수산기 및/또는 에테르 결합을 갖는 알킬아민 유도체로서는 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 및 트리스(메톡시에톡시에틸)아민을 예시할 수 있다. 수산기 및/또는 에테르 결합을 갖는 아닐린 유도체로서는 N,N-비스(히드록시에틸)아닐린을 예시할 수 있다.

[0288]

이들 염기성 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 염기성 화합물의 첨가량은, 감자극성 조성물의 전체 고형분에 대해서 통상 0.001~10중량%이고, 바람직하게는 0.01~5중량%이다. 0.001중량% 미만이

면 효과가 거의 없다. 그 양이 10중량%를 초과하면 감도가 저하하거나 또는 현상성이 열화될 수 있다.

[0289] 본 발명의 감자극성 조성물은 성분(G)으로서, 불소함유 계면활성제 및/또는 규소함유 계면활성제(불소함유 계면활성제, 규소함유 계면활성제, 또는 불소 및 규소함유 계면활성제)를 더 함유하는 것이 바람직하다. 불소함유 및/또는 규소함유 계면활성제를 첨가함으로써, 250nm 이하, 특히 220nm 이하의 파장을 갖는 광원의 사용시에, 기판에 대한 밀착성이 양호하고 현상성 결함이 저감된 양호한 감도 및 해상도의 레지스트 패턴이 형성된다.

[0290] 적당한 불소함유 및/또는 규소함유 계면활성제로서는, 예컨대 일본특허공개 소62-366663호, 일본특허공개 소61-226746호, 일본특허공개 소61-226745호, 일본특허공개 소62-170950호, 일본특허공개 소63-34540호, 일본특허공개 소7-230165호, 일본특허공개 소8-62834호, 일본특허공개 소9-54432호, 일본특허공개 소9-5988호, 일본특허공개 소2002-277862호, 미국 특허 제5,405,720호, 미국 특허 제5,360,692호, 미국 특허 제5,529,881호, 미국 특허 제5,296,330호, 미국 특허 제5,436,098호, 미국 특허 제5,576,143호, 미국 특허 제5,294,511호 및 미국 특허 제5,824,451호에 기재된 계면활성제를 예시할 수 있다. 시판되는 불소함유 및/또는 규소함유 계면활성제도 이용되며, EFTOP 시리즈 EF301 및 EF303(신 아키타 케미컬사 제품); Fluorad 시리즈 FC430 및 FC431(스미토모 3M사 제품); Megafac 시리즈 F171, F173, F176, F189 및 R08(다이니폰 잉크 앤드 케미컬사 제품); Surfion 시리즈 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 및 SC106(아사히 글래스사 제품); 및 Troy Sol S-366(트로이 케미컬 인더스트리스사 제품)를 예시할 수 있다. 또한, 폴리실록산 중합체 KP-341(신-에츠 케미컬사 제품)도 규소함유 계면활성제로서 사용할 수 있다.

[0291] 상기 공지의 계면활성제 이외에, 성분(G)으로서 텔로머화법 또는 올리고머화법에 의해 플루오로 지방족 화합물로부터 얻어지는, 플루오로 지방족기를 갖는 중합성 계면활성제도 사용할 수 있다. 플루오로 지방족 화합물은, 일본특허공개2002-90991호에 기재된 방법에 의해 합성될 수 있다.

[0292] 플루오로 지방족기를 갖는 중합체는, 플로오로 지방족기를 함유하는 단량체와 폴리(옥시알킬렌)아크릴레이트 및/또는 폴리(옥시알킬렌)메타크릴레이트의 공중합체가 바람직하며, 단량체 단위가 랜덤하게 분포되어 있어도 좋고 또는 블록으로 분포되어 있어도 좋다. 폴리(옥시알킬렌)기로서는 폴리(옥시에틸렌)기, 폴리(옥시프로필렌)기 및 폴리(옥시부틸렌)기가 예시된다. 폴리(옥시알킬렌)기는 폴리(옥시에틸렌/옥시프로필렌/옥시에틸렌) 및 폴리(옥시에틸렌/옥시프로필렌) 등의, 동일 쇄내에 블록으로 연결된 다른 쇄길이의 알킬렌 부위를 갖는 단위이어도 좋다. 플로오로 지방족기를 함유하는 단량체와 폴리(옥시알킬렌) (메타)아크릴레이트의 공중합체는 3개 이상의 반복단위, 즉, 2개 이상의 다른 플루오로 지방족기를 함유하는 단량체 단위 및/또는 2개 이상의 다른 폴리(옥시알킬렌) (메타)아크릴레이트 단량체 단위를 가지고 있어도 좋다.

[0293] 플루오로 지방족기를 함유하는 공중합체로서는 Megafac 시리즈 F178, F-470, F-473, F-475, F-476 및 F-472(다이니폰 잉크 앤드 케미컬사 제품); C₆F₁₃기를 함유하는 (메타)아크릴레이트와 폴리(옥시알킬렌) (메타)아크릴레이트의 공중합체; C₆F₁₃기를 함유하는 (메타)아크릴레이트, 폴리(옥시에틸렌) (메타)아크릴레이트 및 폴리(옥시프로필렌) (메타)아크릴레이트의 공중합체; C₈F₁₇기를 함유하는 (메타)아크릴레이트와 폴리(옥시알킬렌) (메타)아크릴레이트의 공중합체; 및 C₈F₁₇기를 함유하는 (메타)아크릴레이트, 폴리(옥시에틸렌) 아크릴레이트 및 폴리(옥시프로필렌) (메타)아크릴레이트의 공중합체를 예시할 수 있다.

[0294] 불소함유 및/규소함유 계면활성제의 사용량은 감자극성 조성물의 전체 고형분에 대해서 0.0001~2중량%인 것이 바람직하며, 특히 바람직하게는 0.001~1중량%이다.

[0295] 본 발명의 감자극성 조성물은 상기 성분들을 유기용제에 용해시켜 용액의 형태로 사용된다. 유용한 유기용제로서는 에틸렌디클로라이드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ-부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 톨루엔, 에틸아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 메틸피루베이트, 에틸피루베이트, 프로필피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸су폴시드, N-메틸피롤리돈 및 테트라하이드로푸란을 예시할 수 있다.

[0296] 이들 유기용제는 단독으로 사용하여도 좋고, 혼합하여 사용하여도 좋다. 수산기를 함유하는 용제와 수산기를 함유하지 않는 용제의 혼합물이, 용액 형태의 조성물의 보존시에 입자의 발생을 저감시키기 위해 바람직하다.

[0297] 수산기를 함유하는 용제로서는, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 및 에틸락테이트를 예시할 수

있다. 이들 중에서, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 및 에틸락테이트가 바람직하다. 수산기를 함유하지 않는 용제로서는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시 프로피오네이트, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 시클로헥사논, 부틸아세테이트, N-메틸파롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드 및 디메틸솔포시드를 예시할 수 있다. 이들 중에서, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 에틸에톡시 프로피오네이트, 2-헵타논, γ -부티로락톤, 시클로헥사논 및 부틸아세테이트가 바람직하다. 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시 프로피오네이트 및 2-헵타논이 더욱 바람직하다.

[0298] 수산기를 함유하지 않는 용제에 대한 수산기를 함유하는 용제의 혼합 중량비는 1/99~99/1이며, 바람직하게는 10/90~90/10, 더욱 바람직하게는 20/80~60/40이다. 도포 균일성의 관점에서, 수산기를 함유하지 않는 용제를 50중량% 이상 함유하는 혼합용제가 바람직하다.

[0299] 필요에 따라, 감자극성 조성물은 염료, 가소제, 상기 성분(G) 이외의 계면활성제, 광증감제, 및 현상액 중에서의 용해성을 촉진시키는 화합물(이하, 용해 촉진제라고 함) 등의 첨가제를 함유할 수 있다.

[0300] 본 발명에서 사용할 수 있는 용해 촉진제는 분자내에 폐놀성 수산기를 2개 이상 또는 카르복실기를 1개 이상 함유하는 분자량 1,000 이하의 저분자화합물이다. 카르복실기를 함유하는 용해 촉진제는 지환식 또는 지방족 화합물이 바람직하다. 용해 촉진제의 첨가량은, 산분해성 수지(B) 또는 알칼리 가용성 수지(D) 중에서 2~50중량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5~30중량%이다. 첨가량이 50중량%를 초과하면, 용해 촉진제는 스컴 발생의 증가 또는 현상시의 패턴 변형을 야기시킬 수 있다.

[0301] 용해 촉진제로서 유용한 저분자 폐놀화합물은 일본특허공개 평4-122938호, 일본특허공개 평2-28531호 및 미국 특허 제4,916,210호, 유럽 특허 제219294호에 기재된 방법을 참고하여 용이하게 합성할 수 있다.

[0302] 카르복실기를 갖는 저분자 지환식 또는 지방족 화합물의 예로서는 콜산, 데옥시콜산 및 리토콜산 등의 스테로이드 구조를 갖는 카르복실산 유도체, 아다만탄 카르복실산 유도체, 아다만탄 디카르복실산, 시클로헥산 카르복실산 및 시클로헥산 디카르복실산이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0303] 상기 성분(G)(불소함유 및/또는 규소함유 계면활성제) 이외의 다른 계면활성제로서는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록 공중합체, 소르비탄 지방산 에스테르류 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온성 계면활성제를 예시할 수 있다. 이들 계면활성제는 단독으로 첨가할 수도 있고, 또는 조합하여 첨가할 수도 있다.

[0304] 본 발명의 감자극성 조성물을 사용하여, 상기 여러가지 성분들을 적당한 용제, 바람직하게는 상기 혼합용제에 용해시킨다. 이와 같이 희석된 조성물을 정밀 집적회로 소자의 제조에 사용되는 기판(예컨대, 이산화규소 피복 규소 웨이퍼) 등의 소정 기판에 스피너, 코터 등의 적당한 도포기술에 의해 도포한다.

[0305] 얻어진 도포막에 소정 패턴의 마스크를 통해 활성광선 또는 방사선을 조사하고, 베이킹하고, 현상하여 양호한 패턴을 형성한다. 유용한 활성광선으로서는 적외선, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선 및 전자선이 예시되며, 바람직하게는 250nm 이하, 특히 220nm 이하의 파장을 갖는 원자외선이고, 구체적으로는 KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F₂ 엑시머 레이저(157nm), X선 및 전자선이다. ArF 엑시머 레이저광 및 F₂ 엑시머 레이저광이 특히 바람직하다. 본 발명에 있어서, X선 및 전자선도 "활성광선"에 포함된다.

[0306] 알칼리 현상액에 의해 다음과 같이 현상한다. 알칼리 현상액은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨 또는 암모니아수 등의 무기 알칼리류; 에틸아민 또는 프로필아민 등의 1차 아민류; 디에틸아민 또는 디-n-부틸아민 등의 2차 아민류; 트리에틸아민 또는 메틸디에틸아민 등의 3차 아민류; 디메틸에탄올아민 또는 트리에탄올아민 등의 알콜아민류; 테트라메틸암모늄 히드록시드 또는 테트라에틸암모늄 히드록시드 등의 4급 암모늄염; 피롤 또는 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 수용액이다. 알칼리 현상액은 알콜류 또는 계면활성제를 적당량 함유하여도 좋다. 알칼리 현상액의 농도는 통상 0.1~20중량%이며, 알칼리 현상액의 pH는 통상 10.0~15.0이다.

[0307] (실시예)

[0308] 이하, 실시예를 참고하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 내용이 이것에 한정되는 것은 아니다. 실시예에 있어서, 모든 퍼센트는 특별한 언급이 없는 한 중량 기준이다.

[0309] 화합물(A)의 합성:

[0310] 합성 예 1 (화합물(I-1)의 합성)

- [0311] 아세토니트릴 100mℓ에 1-아다만틸 브로모메틸 케톤 15.4g과 테트라하이드로티오펜 7.9g을 용해시키고, 4시간 동안 실온에서 반응시켰다. 석출된 분말을 여과에 의해 회수하고, 아세토니트릴로 세정하여 2-(1-아다만틸)-2-옥소에틸테트라하이드로티오페늄 브로마이드 7.5g을 얻었다. 이 2-(1-아다만틸)-2-옥소에틸테트라하이드로티오페늄 브로마이드 7.5g을 에탄올 200mℓ에 용해시키고, 그 용액에 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 7.7g을 물/아세토니트릴 혼합용제에 용해시킨 용액을 첨가하였다. 혼합용액을 농축하여 건조하였다. 얻어진 분말을 물로 세정하고, 아세톤(80mℓ)과 증류수(80mℓ)의 혼합용제로부터 재결정하여 화합물(I-1) 10g을 얻었다.
- [0312] $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6, 300\text{MHz})$: δ 1.6-2.1(m, 15H), 8 2.05-2.3(m, 4H), 8 3.3-3.6(m, 4H), 8 4.8(s, 2H)
- [0313] 합성예 2 (화합물(I-2)의 합성)
- [0314] 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 대신에 트리플루오로메탄술폰산 나트륨을 사용한 이외에는, 합성예 1과 동일한 방식으로 화합물(I-2)을 합성하였다.
- [0315] 합성예 3 (화합물(I-3)의 합성)
- [0316] 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 대신에 퍼플루오로옥타술폰산 칼륨을 사용한 이외에는, 합성예 1과 동일한 방식으로 화합물(I-3)을 합성하였다.
- [0317] 합성예 4 (화합물(I-4)의 합성)
- [0318] 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 대신에 펜타플루오로벤젠술폰산 테트라메틸암모늄을 사용한 이외에는, 합성예 1과 동일한 방식으로 화합물(I-4)을 합성하였다.
- [0319] 합성예 5 (화합물(I-5)의 합성)
- [0320] 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 대신에 3,5-비스트리플루오로메틸벤젠술폰산 테트라메틸암모늄을 사용한 이외에는, 합성예 1과 동일한 방식으로 화합물(I-5)을 합성하였다.
- [0321] 합성예 6 (화합물(I-6)의 합성)
- [0322] 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 대신에 10-캠퍼술폰산 나트륨을 사용한 이외에는, 합성예 1과 동일한 방식으로 화합물(I-6)을 합성하였다.
- [0323] 합성예 7 (화합물(I-7)의 합성)
- [0324] 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 대신에 2,4,6-트리이소프로필벤젠술폰산 테트라메틸암모늄을 사용한 이외에는, 합성예 1과 동일한 방식으로 화합물(I-7)을 합성하였다.
- [0325] 합성예 8 (화합물(I-8)의 합성)
- [0326] 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 대신에 비스(노나플루오로부탄술포닐)이미드 리튬을 사용한 이외에는, 합성예 1과 동일한 방식으로 화합물(I-8)을 합성하였다.
- [0327] 합성예 9 (화합물(I-9)의 합성)
- [0328] 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 대신에 트리스(노나플루오로부탄술포닐)메티드 리튬을 사용한 이외에는, 합성예 1과 동일한 방식으로 화합물(I-9)을 합성하였다.
- [0329] 합성예 10 (화합물(I-13)의 합성)
- [0330] 아세토니트릴 100mℓ에 1-아다만틸 브로모메틸 케톤 5.0g과 옥틸술피드 7.5g을 용해시키고, 거기에 테트라플루오로붕산 은 4.5g을 첨가하여, 3시간 동안 환류시켰다. 반응혼합물을 여과하고, 여액을 농축하였다. 얻어진 유상물질을 디이소프로필에테르로 세정하여 테트라플루오로붕산 2-(1-아다만틸)-2-옥소에틸디옥틸술포늄 9.5g을 얻었다. 이 생성물의 전체량을 클로로포름 200mℓ에 용해시키고, 그 용액에 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 6.4g을 물/아세토니트릴 혼합용제에 용해시킨 용액을 첨가한 후, 잘 교반하였다. 반응혼합물을 액체/액체 분리하고, 수상(水相)을 클로로포름 100mℓ로 추출하였다. 유기층을 물로 세정하고 농축하여 화합물(I-13) 10.2g을 얻었다.
- [0331] 합성예 11 (화합물(I-14)의 합성)
- [0332] 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 대신에 퍼플루오로옥타술폰산 칼륨을 사용한 이외에는, 합성예 10과 동일한 방식으로 화합물(I-14)을 합성하였다.

[0333] 합성예 12 (화합물(I-15)의 합성)

[0334] 노나플루오로부탄술폰산 칼륨 대신에 트리플루오로메탄술폰산 나트륨을 사용한 이외에는, 화합물(I-13)과 동일한 방식으로 화합물(I-15)을 합성하였다.

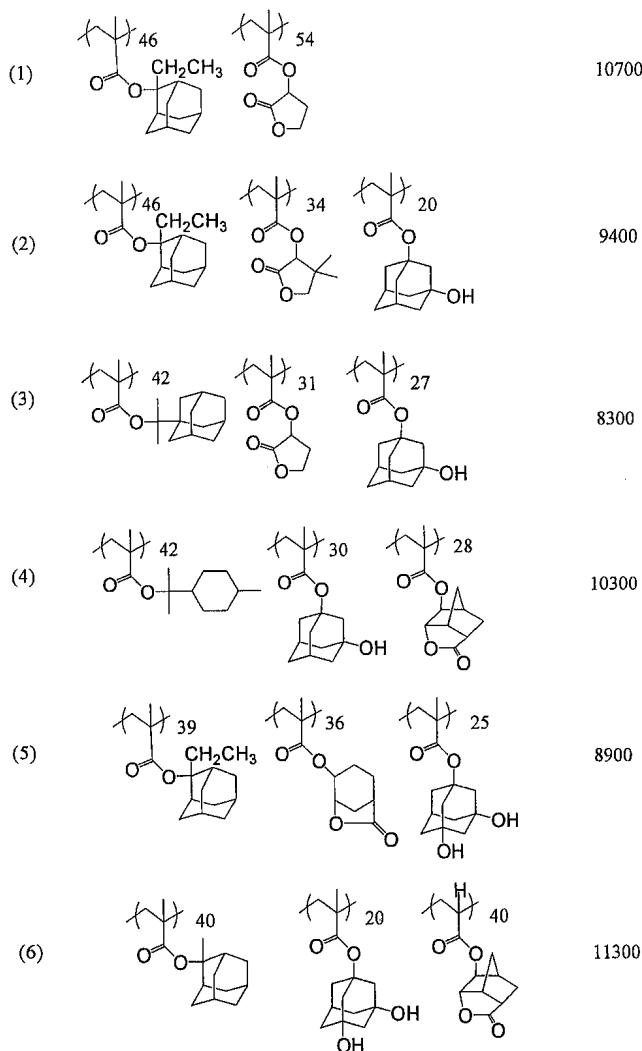
[0335] 합성예 13 (화합물(I-10)~(I-12)의 합성)

[0336] 옥틸су페드 대신에 부틸су페드를 사용한 이외에는, 화합물(I-13)~(I-15)과 동일한 방식으로 화합물(I-10)~(I-12)을 합성하였다.

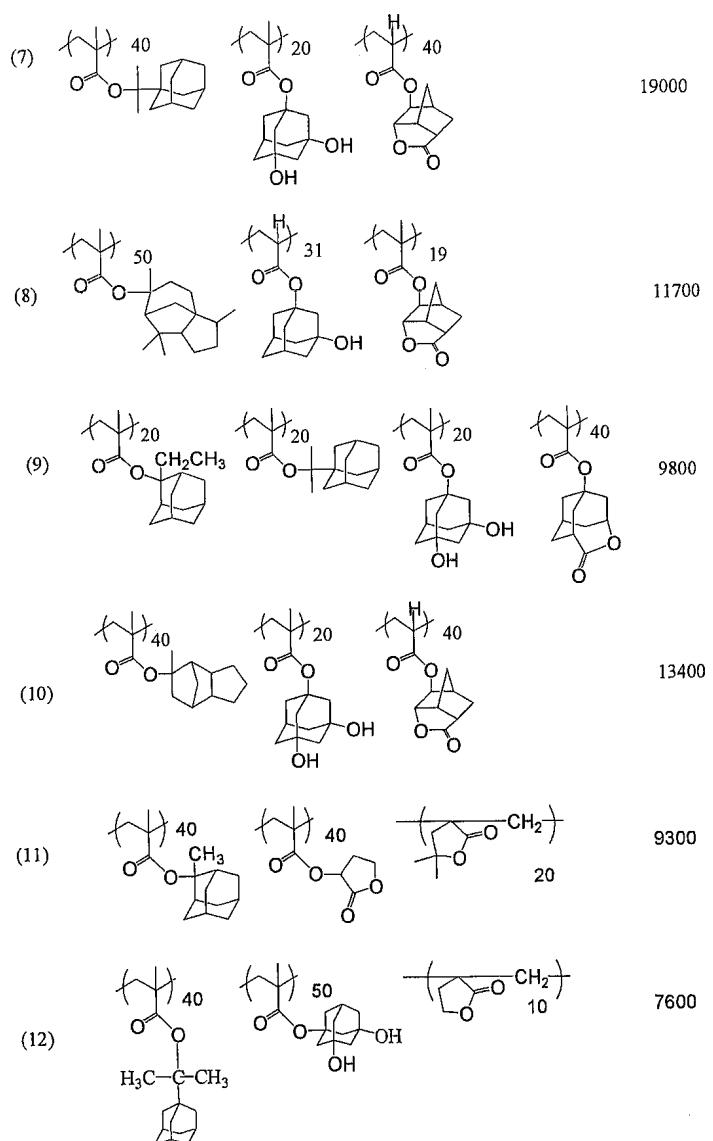
[0337] 합성예 14 (화합물(I-16)~(I-18)의 합성)

[0338] 옥틸су페드 대신에 도데실су페드를 사용한 이외에는, 화합물(I-13)~(I-15)과 동일한 방식으로 화합물(I-16)~(I-18)을 합성하였다.

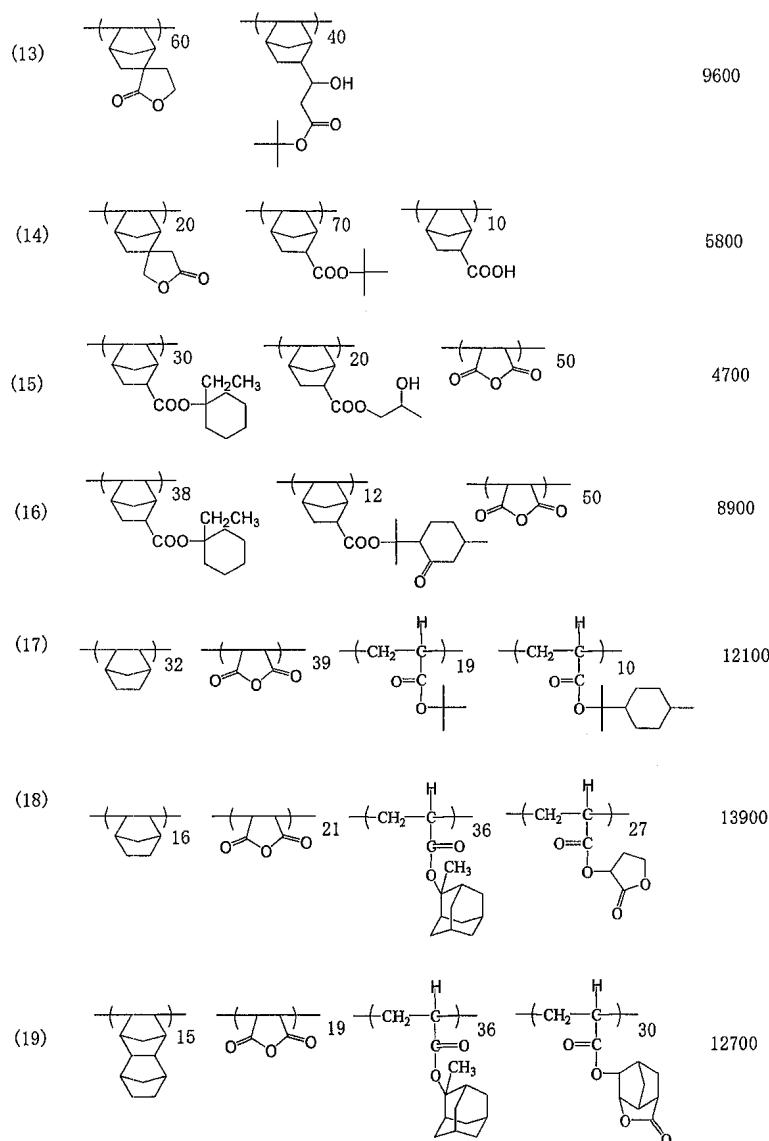
[0339] 실시예에 사용되는 지환식 탄화수소계 산분해성 수지(1)~(22)의 구조 및 중량 평균 분자량(M_w)을 이하에 나타낸다.



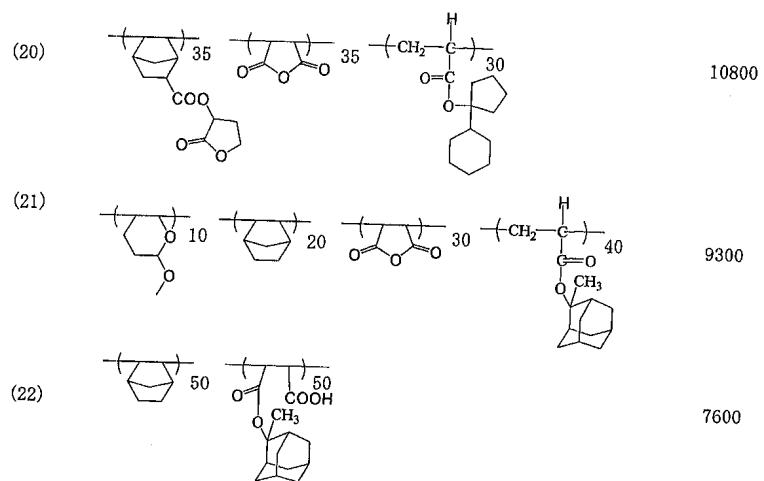
[0340]



[0341]



[0342]

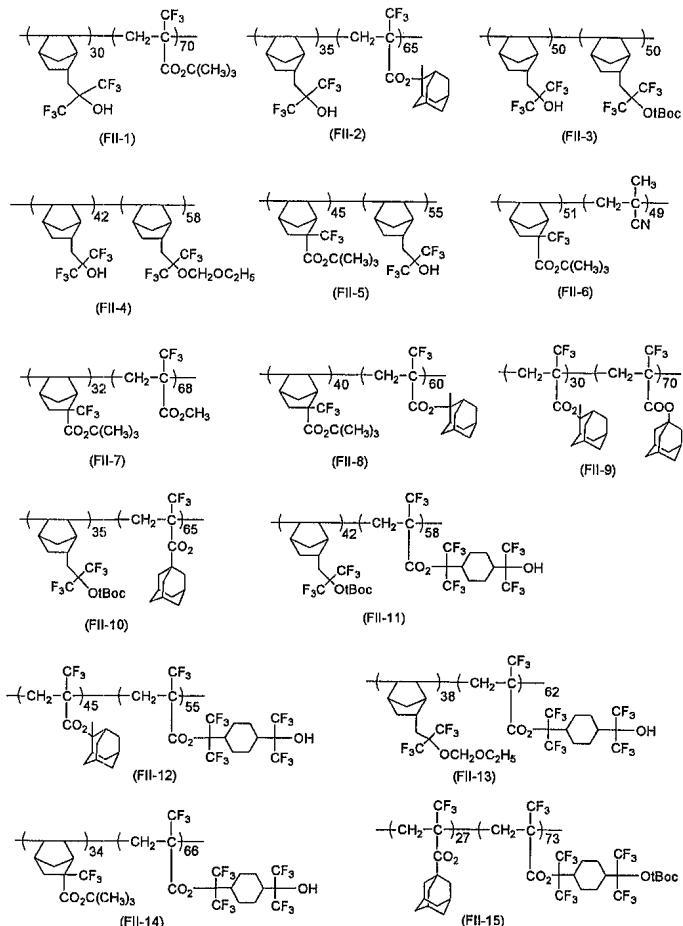


[0343]

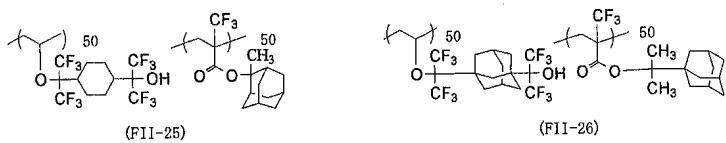
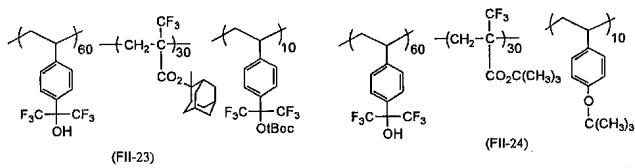
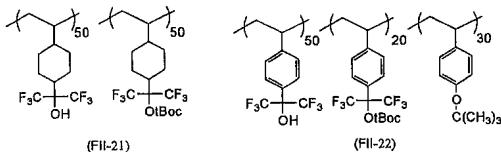
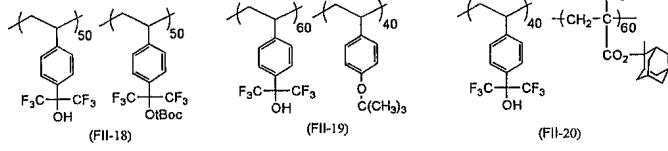
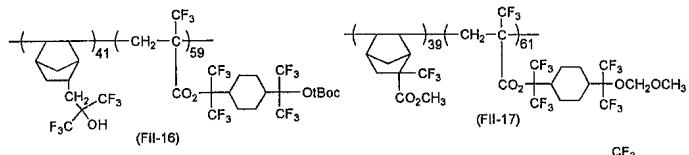
[0344]

실시예에 사용되는 불소합유 수지(FII-1)~(FII-40)의 구조를 이하에 나타낸다. 표 1에 수지(FII-1)~(FII-26)의 중량 평균 분자량(M_w), 분자량 분포(M_w/M_n), 및 올리고머(분자량(M)<1000) 함유량을 나타낸다. 표 2에 수

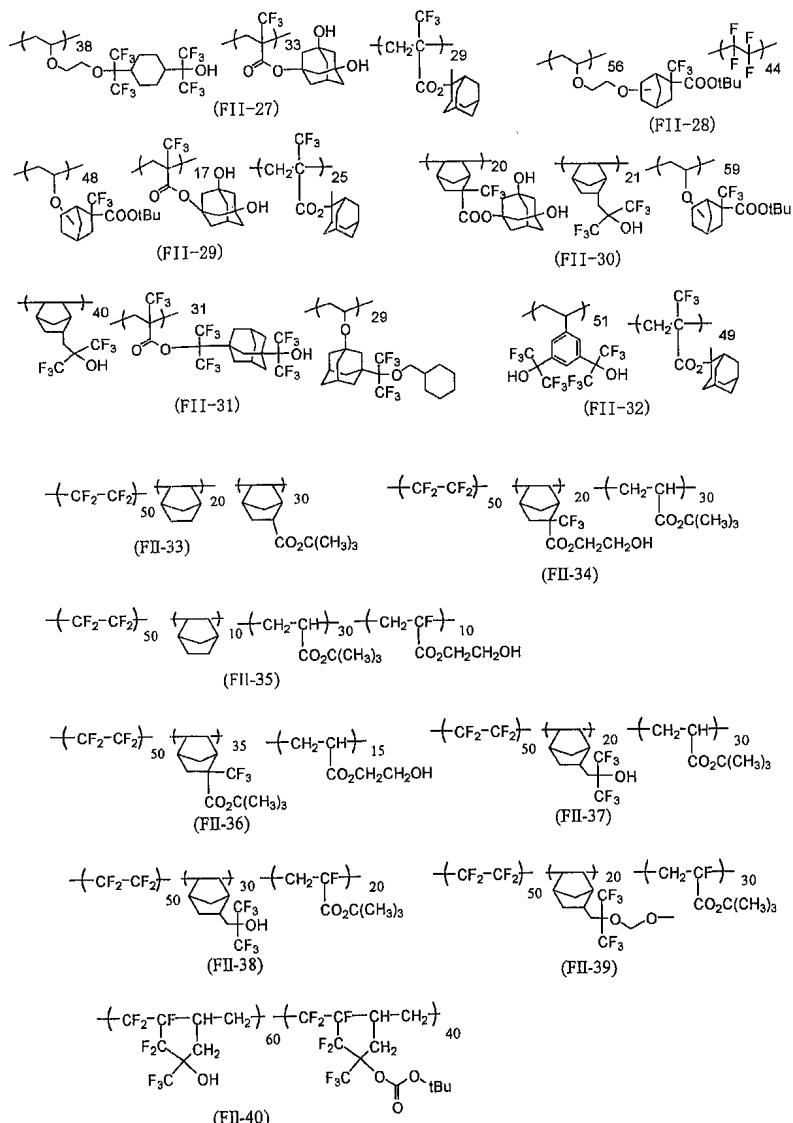
지(FII-27)~(FII-40)의 중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를 나타낸다.



[0345]



[0346]



[0347]

표 1

수지	Mw	Mw/Mn	올리고머의 함유량 (M<1000) (%)
(FII-1)	15200	1.45	5
(FII-2)	24000	1.75	8
(FII-3)	18200	1.85	7
(FII-4)	16500	1.46	6
(FII-5)	9500	1.58	8
(FII-6)	19500	2.02	8
(FII-7)	6500	1.85	7
(FII-8)	28400	1.68	9
(FII-9)	28600	1.44	5
(FII-10)	12800	1.65	8
(FII-11)	16800	1.68	9
(FII-12)	28400	1.58	6
(FII-13)	19800	1.69	8
(FII-14)	8700	1.95	8
(FII-15)	15200	1.46	7
(FII-16)	19500	1.65	4
(FII-17)	16900	1.42	8
(FII-18)	15900	1.85	9
(FII-19)	15000	1.55	4
(FII-20)	12500	1.88	8
(FII-21)	25000	1.68	9
(FII-22)	16000	1.54	7
(FII-23)	14600	1.95	5
(FII-24)	17500	1.48	5
(FII-25)	16500	1.52	6
(FII-26)	14600	1.63	5

[0348]

표 2

수지	Mw	Mw/Mn
(FII-27)	8300	1.55
(FII-28)	8300	1.62
(FII-29)	8000	1.52
(FII-30)	9200	1.71
(FII-31)	10200	1.47
(FII-32)	7900	1.35
(FII-33)	6800	1.60
(FII-34)	7400	1.59
(FII-35)	8300	1.70
(FII-36)	4800	1.55
(FII-37)	4700	1.51
(FII-38)	6400	1.69
(FII-39)	9600	1.70
(FII-40)	4600	1.68

[0349]

실시예 1~20 및 비교예 1 및 2

[0350]

레지스트 제조:

[0351]

표 3에 나타낸 성분(표 3에 사용된 약어는 표 아래에 열거)을 표 3에 나타낸 용제에 용해시켜 고형분 12%를 갖는 용액을 제조하고, 이것을 세공지름 0.1μm의 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 폴리에틸렌 필터를 통해 여과하여 포지티브 레지스트 용액을 제조하였다. 얻어진 포지티브 레지스트 용액을 후술하는 시험방법에 따라 감도 및 프로파일에 대해 평가하였다. 얻어진 결과를 표 4에 나타낸다.

표 3

	수지 (B)	화합물 (A)	부가적인 신발생제	염기성화합물 (F)	제면활 성제 (G) (0.03g)	용제 (중량HI)	용액약제 (C)
실시예 1	(2)/10g	(I-2)/70.5g	-	DBN/0.02g	W-1	A1=100	-
실시예 2	(3)/10g	(I-3)/0.5g	-	TPSA/0.02g	W-1	A1=100	-
실시예 3	(6)/10g	(I-1)/0.4g	-	TPSA/0.02g	W-2	A1=100	-
실시예 4	(7)/10g	(I-13)/0.1g	(z38)/0.15g+(z50)/0.2g	HEP/0.01g	W-2	A3/B1=80/20	-
실시예 5	(9)/10g	(I-5)/0.3g	(z27)/0.2g	TOA/0.03g	W-3	A2/B1=90/10	-
실시예 6	(11)/10g	(I-17)/0.2g	(z35)/0.2g	TPAH/0.01g	W-3	A4/B1=90/10	ICB/1g
실시예 7	(13)/10g	(I-20)/0.6g	-	TPA/0.007g	W-4	A1/B1=50/50	-
실시예 8	(14)/10g	(I-13)/0.8g	(z18)/0.15g+(z49)/0.2g	DBN/0.02g	W-4	A1/B1=90/10	-
실시예 9	(15)/8g+	(I-34)/0.5g	(z34)/0.1g+(z52)/0.2g	TPI/0.03g	W-1	A5/B2=90/10	-
실시예 10	(18)/10g	(I-8)/0.4g	(z3)/0.2g	TPI/0.02g	W-1	A1/B1=95/5	-
실시예 11	(19)/10g	(I-1)/0.5g	(z18)/0.1g+(z32)/0.2g	DIA/0.02g	W-2	A1/B1=90/10	-
실시예 12	(20)/10g	(I-13)/0.5g	(z38)/0.15g	DIA/0.01g	W-2	A1/B1=95/5	-
실시예 13	(21)/10g	(I-13)/0.1g	(z14)/0.15g+(z51)/0.2g	TPI/0.03g	W-3	A1/B1=95/5	-
실시예 14	(22)/10g	(I-19)/0.2g	(z38)/0.2g+(z54)/0.1g	DBN/0.02g	W-3	A1/B1=95/5	-
실시예 15	(1)/5g+	(I-35)/0.2g	(z2)/0.1g+(z31)/0.1g	DIA/0.02g	W-4	A1/B1=80/20	-
실시예 16	(4)/5g+	(I-13)/0.2g	(z6)/0.1g+(z22)/0.1g	TPA/0.01g	W-4	A1=100	-
실시예 17	(5)/10g	(I-10)/0.1g	-	TPI/0.03g	W-4	A1=100	-
실시예 18	(7)/7g+	(I-16)/0.5g	(z44)/0.4g	DCMA/0.01g	W-4	A1=100	-
실시예 19	(10)/10g	(I-31)/0.3g	(z38)/0.15g+(z40)/0.2g	TPI/0.02g	W-4	A1/B1=95/5	-
실시예 20	(12)/5g+	(I-15)/0.3g	(z40)/0.3g+(z42)/0.1g	TPI/0.03g	W-4	A1/B1=95/5	-
비교예 1	(2)/10g	(PAG-A)/0.5g	-	DBN/0.02g	W-1	A1=100	-
비교예 2	(2)/10g	(PAG-B)/0.5g	-	DBN/0.02g	W-1	A1=100	-

[0353]

DBN ; 1,5-디아자비시클로[4,3,0]논-5-엔

[0354]

TPI ; 2,4,5-트리페닐이미다졸

[0355]

TPSA ; 트리페닐솔포늄아세테이트

[0356]

HEP ; N-히드록시에틸페리딘

[0357]

DIA ; 2,6-디이소프로필아닐린

[0358]

DCMA ; 디시클로헥실메틸아민

[0359]

TPA ; 트리페닐아민

[0360]

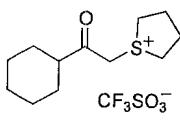
TOA ; 트리-n-옥틸아민

[0361]

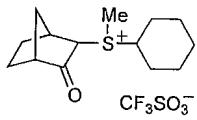
HAP ; 히드록시안티페린

[0362]

- [0363] TBAH ; 테트라부틸암모늄히드록시드
- [0364] TMEA ; 트리스(메톡시에톡시에틸)아민
- [0365] PEA ; N-페닐디에탄올아민
- [0366] W-1: Megafac F176(다이니폰 잉크 앤드 케미컬사 제품; 불소함유)
- [0367] W-2: Megafac R08(다이니폰 잉크 앤드 케미컬사 제품; 불소함유 및 규소함유)
- [0368] W-3: 폴리실록산 중합체 KP-341(신-에츠 케미컬사 제품; 규소함유)
- [0369] W-4: Troy Sol S-366(트로이 케미컬 인더스트리스사 제품)
- [0370] A1: 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트
- [0371] A2: 2-헵타논
- [0372] A3: 에틸에톡시프로피오네이트
- [0373] A4: γ-부티로락тон
- [0374] A5: 시클로헥사논
- [0375] B1: 프로필렌글리콜 메틸에테르
- [0376] B2: 에틸락테이트
- [0377] LCB : t-부틸리토콜레이트



PAG-A



PAG-B

[0378]

평가:

[0379]

DUV-42(브레워 사이언스사 제품인 반사방지막)를 헥사메틸디실라잔 처리한 규소기판에 스핀코터로 600Å 두께로 균일하게 도포하고, 100°C에서 90초간 핫플레이트 상에서 건조하고, 190°C에서 240초간 베이킹하였다. 그 위에 실시예 및 비교예에서 제조된 각각의 포지티브 레지스트 용액을 스핀코터로 도포하고, 120°C에서 90초간 건조하여 0.30μm 두께의 레지스트막을 형성하였다.

[0380]

상기 레지스트막을 라인 앤드 스페이스 패턴(line and space pattern)을 갖는 마스크를 통해 ArF 엑시머 레이저 스텝퍼(NA=0.6, ISI사 제품)로 노광하고, 노광 직후 120°C에서 90초간 핫플레이트 상에서 베이킹하였다. 2.38% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 23°C에서 60초간 현상하고, 30초간 순수(pure water)로 세정하고, 건조하여 규소기판 상에 라인 패턴을 형성하였다.

[0381]

(1) 감도

[0382]

레지스트의 감도는 0.15μm 폭의 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴을 재현하는데 필요한 최소 노광량을 나타낸다.

[0383]

(2) 프로파일

[0384]

주사형 전자현미경에 의해 0.15μm 폭의 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴의 레지스트 프로파일을 관찰하였다. 직사 각형 프로파일은 A, 약간의 테이퍼 형상 또는 스커트 형상의 프로파일은 B, 완전한 테이퍼 형상 또는 스커트 형상의 프로파일은 C로 평가하였다.

표 4

	감도 (mJ/cm ²)	프로파일
실시예 1	21	A
실시예 2	23	A
실시예 3	16	A
실시예 4	19	A
실시예 5	25	A
실시예 6	18	A
실시예 7	20	A
실시예 8	22	A
실시예 9	17	A
실시예 10	19	A
실시예 11	23	A
실시예 12	15	A
실시예 13	17	A
실시예 14	25	A
실시예 15	20	A
실시예 16	23	A
실시예 17	15	A
실시예 18	24	A
실시예 19	21	A
실시예 20	19	A
비교예 1	27	B
비교예 2	15	C

[0386]

표 4의 결과로부터, 실시예 1~20의 포지티브 레지스트 조성물이 고감도의 우수한 프로파일을 갖는 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 것이 명백해졌다.

[0387]

실시예 21~40 및 비교예 3 및 4

[0388]

레지스트 제조:

[0389]

표 5에 나타낸 성분을 표 5에 나타낸 용제에 용해시키고, 이 용액을 세공지름 0.1μm의 폴리테트라플루오로에틸렌 필터를 통해 여과하여, 고형분 농도 10%를 갖는 포지티브 레지스트 용액을 제조하였다.

[0390]

평가:

[0391]

실시예 21~40 및 비교예 3 및 4의 각 포지티브 레지스트 용액을 헥사메틸디실라잔 처리한 규소 웨이퍼에 스판코터로 도포하고, 120°C에서 90초간 진공 밀착형 핫플레이트 상에서 건조하여 0.1μm 두께의 레지스트막을 형성하였다.

[0392]

상기 레지스트 막을 VUVES-4500(F₂ 엑시머 레이저 포토레지스트 평가용 노광계, 리토 테크 재팬사 제품)을 사용하여 노광하고, 베이킹하고, 현상하였다. 노광 후 베이킹을, 120°C에서 90초간 핫플레이트 상에서 수행하였다. 2.38% 테트라메틸암모늄하드록시드 수용액으로 60초간 현상하였다. 현상후, 웨이퍼를 순수로 세정하였다. 큰 패턴(1cm × 1cm)을 해상하는데 필요한 노광량(감도)을 얻었다. 결과를 표 6에 나타낸다.

표 5

	수지 (B)	화합물 (A)	부기적인 산발생제	염기성화합물 (F)	(G) (0.0 3g)	용제 (중량비)	(C)
실시01	21	FII-1/10g	(I-2)/0.5g	-	DBN/0.02g	W-1	A1=100
실시01	22	FII-2/10g	(I-3)/0.5g	-	TMEK/0.02g	W-1	A1=100
실시01	23	FII-8/8g+FII-33/2g	(I-1)/0.4g	-	TPSA/0.02g	W-2	A1=100
실시01	24	FII-11/4g+FII-34/6g	(I-13)/0.1g	(z38)/0.15g+(z50)/0.2g	HEP/0.01g	W-2	A3/B1=80/20
실시01	25	FII-12/3g+FII-35/7g	(I-5)/0.3g	(z27)/0.2g	TOA/0.03g	W-3	A2/B1=90/10
실시01	26	FII-13/10g	(I-17)/0.2g	(z35)/0.2g	TPAH/0.01g	W-3	A4/B1=90/10
실시01	27	FII-14/9g+FII-39/1g	(I-20)/0.6g	-	TPA/0.007g	W-4	A1/B1=50/50
실시01	28	FII-16/10g	(I-13)/0.8g	(z18)/0.15g+(z49)/0.2g	DBN/0.02g	W-4	A1/B1=90/10
실시01	29	FII-18/5g+FII-1/5g	(I-34)/0.5g	(z34)/0.1g+(z252)/0.2g	TPI/0.03g	W-1	A5/B2=90/10
실시01	30	FII-20/5g+FII-5/5g	(I-8)/0.4g	(z3)/0.2g	TPI/0.02g	W-1	A1/B1=95/5
실시01	31	FII-27/5g+FII-32/5g	(I-1)/0.5g	(z18)/0.1g+(z32)/0.2g	DIA/0.02g	W-2	A1/B1=90/10
실시01	32	FII-28/5g+FII-27/5g	(I-13)/0.5g	(z38)/0.15g	DIA/0.01g+	W-2	A1/B1=95/5
실시01	33	FII-29/8g+FII-3/2g	(I-13)/0.1g	(z14)/0.15g+(z51)/0.2g	TPI/0.03g	W-3	A1/B1=95/5
실시01	34	FII-30/5g+FII-31/5g	(I-19)/0.2g	(z38)/0.2g+(z54)/0.1g	DIA/0.02g	W-3	A1/B1=95/5
실시01	35	FII-38/10g	(I-35)/0.2g	(z2)/0.1g+(z31)/0.1g	DIA/0.02g	W-4	A1/B1=80/20
실시01	36	FII-40/5g+FII-1/5g	(I-13)/0.2g	(z6)/0.1g+(z22)/0.1g	TPA/0.01g	W-4	A1=100
실시01	37	FII-19/3g+FII-28/7g	(I-10)/0.1g	-	TPI/0.03g	W-4	A1=100
실시01	38	FII-11/5g+FII-3/5g	(I-16)/0.5g	(z44)/0.4g	DCMA/0.01g	W-4	A1=100
실시01	39	FII-32/4g+FII-30/6g	(I-31)/0.3g	(z38)/0.15g+(z40)/0.2g	TPI/0.02g	W-4	A1/B1=95/5
실시01	40	FII-5/7g+FII-28/3g	(I-15)/0.3g	(z40)/0.3g+(z42)/0.1g	TPI/0.03g	W-4	A1/B1=95/5
비교01	3	FII-1/10g	(PAG-B) / 0.5g	-	DBN/0.02g	W-1	A1=100
비교01	4	FII-1/10g	(PAG-B) / 0.5g	-	DBN/0.02g	W-1	A1=100

(G) 를소함유 재민활성제 및/또는 규소함유 재민활성제

(C) 용해액제제

표 6

	감도 (mJ/cm ²)		감도 (mJ/cm ²)
실시예 21	4	실시예 32	5
실시예 22	6	실시예 33	8
실시예 23	8	실시예 34	7
실시예 24	5	실시예 35	4
실시예 25	7	실시예 36	8
실시예 26	3	실시예 37	4
실시예 27	5	실시예 38	3
실시예 28	2	실시예 39	6
실시예 29	6	실시예 40	7
실시예 30	8	비교예 3	11
실시예 31	3	비교예 4	10

[0395]

표 6으로부터, 실시예 21~40의 포지티브 레지스트 조성물은 감도가 우수한 것이 명백해졌다.

[0396]

실시예에 있어서 활성광선으로서 ArF 엑시머 레이저 및 F₂ 엑시머 레이저를 사용하였지만, KrF 엑시머 레이저 및 전자선을 사용하는 경우에도 유사한 결과가 얻어졌다. 본 발명의 감자극성 조성물은 극자외선에 노광되는 경우에도 동일한 효과를 나타낸다고 생각된다.

발명의 효과

[0398]

본 발명은 고감도로 우수한 프로파일을 형성할 수 있는 감자극성 조성물을 제공한다.

[0399]

본 출원은 2003년 3월 13일에 출원된 일본특허 2003-68447호에 기초한 것이며, 그 전체 내용이 참조로서 여기에 통합되어 있다.