



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월10일
 (11) 등록번호 10-1384171
 (24) 등록일자 2014년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0098339
 (22) 출원일자 2007년09월28일
 심사청구일자 2012년06월28일
 (65) 공개번호 10-2008-0029918
 (43) 공개일자 2008년04월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-00268605 2006년09월29일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP01703326 A2
 JP2003149800 A
 JP2002049154 A

(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
 (72) 발명자
카미무라 소우
 일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름가부시킴가이샤 나이
와다 켄지
 일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름가부시킴가이샤 나이
카와니시 야스토모
 일본 카나가와켄 아시가라카미군 카이세이마치 우시지마 577후지필름 가부시킴가이샤 나이
 (74) 대리인
하상구, 하영욱

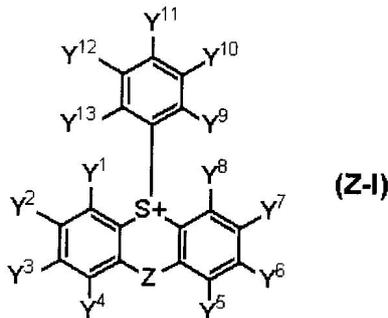
전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김현숙

(54) 발명의 명칭 **레지스트 조성물 및 이것을 사용한 패턴형성방법**

(57) 요약

(B)산의 작용하에서 분해할 수 있는 기를 갖고 중량 평균 분자량이 1,000~5,000이며, 산의 작용하에서 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가하는 폴리머; 및 (Z)일반식(Z-1)으로 표시되는 구조를 갖는 술포늄 양이온을 갖는 화합물을 함유하는 레지스트 조성물.



(여기서 Y¹~Y¹³은 각각 수소원자 또는 치환기를 독립적으로 나타내고, Y¹~Y¹³의 인접한 중끼리 서로 결합하여 환을 형성해도 좋고; 또한 Z는 단일결합 또는 2가 연결기를 나타낸다.)

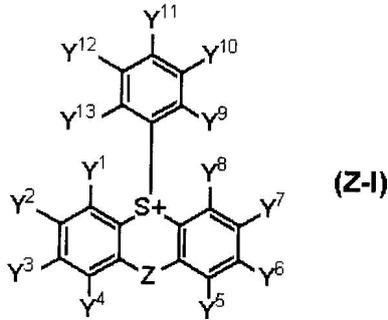
특허청구의 범위

청구항 1

(B)산의 작용하에서 분해할 수 있는 기를 갖고 중량 평균 분자량이 1,000~5,000이며, 산의 작용하에서 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가하는 폴리머;

(Z)일반식(Z-1)으로 표시되는 구조를 갖는 술포늄 양이온을 갖는 화합물; 및

(A)활성광선 또는 방사선의 조사시 하기 일반식(A-I)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 발생할 수 있는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



(여기서 Y¹~Y¹³은 각각 수소원자 또는 치환기를 독립적으로 나타내고, Y¹~Y¹³의 인접한 종끼리 서로 결합하여 환을 형성해도 좋고; 또한

Z는 단일결합 또는 2가 연결기를 나타낸다.)



(여기서, Q₁ 및 Q₂는 각각 1가 유기기를 독립적으로 나타내고, 단 Q₁ 및 Q₂ 중 하나 이상은 양성자 수용체 관능기를 갖고, Q₁와 Q₂는 결합하여 환을 형성해도 좋고 형성된 환은 양성자 수용체 관능기를 가져도 좋고; 또한

X₁ 및 X₂는 각각 -CO- 또는 -SO₂-를 독립적으로 나타낸다.)

청구항 2

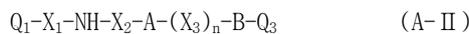
삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 X₁ 및 X₂ 중 하나 이상은 -SO₂-인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 일반식(A-I)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물은 하기 일반식(A-II)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



(여기서, Q₁ 및 Q₃는 각각 1가 유기기를 독립적으로 나타내고, 단 Q₁ 및 Q₃ 중 하나 이상은 양성자 수용체 관능기를 갖고, Q₁와 Q₃는 결합하여 환을 형성해도 좋고 형성된 환은 양성자 수용체 관능기를 가져도 좋고;

X₁, X₂ 및 X₃는 각각 -CO- 또는 -SO₂-를 독립적으로 나타내고;

A는 2가 연결기를 나타내고;

B는 단일결합, 산소원자 또는 -N(Q₄)-를 나타내고;

Q_x 는 수소원자 또는 1가 유기기를 나타내고;

B가 $-N(Q_x)-$ 인 경우, Q_3 와 Q_x 는 결합하여 환을 형성해도 좋고; 또한

n 은 0 또는 1을 나타낸다.)

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 X_1 , X_2 및 X_3 는 각각 $-SO_2-$ 인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 질소-함유 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 8

제 1 항에 기재된 레지스트 조성물로부터 레지스트막을 형성하는 단계; 및

상기 레지스트막을 노광 및 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

청구항 9

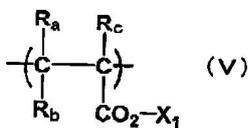
제 1 항에 있어서, 폴리머(B)가 방향족기를 갖는 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 방향족기를 갖는 반복단위가 히드록시스티렌 반복단위인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 폴리머(B)가 하기 일반식(V)으로 나타내어지는 반복단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



(여기서, $R_a \sim R_c$ 는 각각 수소원자, 불소원자, 염소원자, 시아노기 또는 알킬기를 독립적으로 나타내고;

X_1 은 수소원자 또는 유기기를 나타낸다.)

청구항 12

제 1 항에 있어서, 폴리머(B)의 중량 평균 분자량이 1,500~4,000인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 폴리머(B)의 중량 평균 분자량이 2,000~3,000인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 폴리머(B)가 단환 또는 다환의 지환 탄화 수소 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 폴리머(B)가 락톤기를 갖는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 VLSI 또는 고용량 마이크로칩의 제조 등의 초마이크로 리소그래피(lithography) 공정 또는 다른 포토 패브리케이션(photofabrication) 공정에서 사용하기에 적절한 레지스트 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전자빔, X선, EUV광 등을 사용한 고해상도 패턴을 형성할 수 있는 포토레지스트, 즉 전자빔, X선 또는 EUV광을 사용한 반도체 소자의 초미세 가공에 적절히 사용할 수 있는 레지스트 조성물, 및 이 레지스트 조성물을 사용한 패턴형성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] IC 및 LSI 등의 반도체 소자의 제조공정에 있어서, 포토레지스트 조성물을 사용한 리소그래피에 의한 미세 가공이 종래에 행해져 왔다. 최근 집적회로의 집적도의 증가와 함께, 서브 마이크론 및 쿼터 마이크론 영역에서의 초미세 패턴의 형성이 요구되고 있다. 이 요구에 대처하여, 노광과장이, 예를 들면 g선에서 i선까지, 더욱 KrF 엑시머 레이저광까지 짧아지는 추세이다.

[0003] 현재, 엑시머 레이저광 이외에 전자빔, X선 또는 EUV광을 사용한 리소그래피의 개발이 진행되고 있다. 무엇보다도, 광원으로서 EUV광을 사용한 리소그래피는 다음 세대 또는 그 다음 세대의 유망한 패턴형성기술로서 자리매김하였고, 그 연구가 활발히 이루어지고 있다. 사용되는 레지스트에 요구되는 성능은 고감도, 고해상도 및 양호한 라인 에지 러프니스이다. 그러나, 이들 성능은 트레이드 오프의 관계에 있고 이들 성능을 어떻게 동시에 만족시키느냐가 중요하다. 여기서 사용되는 라인 에지 러프니스란 레지스트 패턴과 기판 사이 계면에서의 에지가 레지스트 특성에 의해 라인방향에 대하여 수직방향으로 불규칙하게 변하여, 패턴을 바로 위에서 관찰했을 때 에지가 불균일한 외관을 보이는 것을 의미한다. 이 불균일은 마스크로서 레지스트를 사용하는 에칭단계에 의해 전이되어 전기적 특성을 열화시키고 수율저하를 초래한다. 특히, 0.25 μ m 이하의 초미세 영역에 있어서 라인 에지 러프니스는 해결되어야 할 매우 중요한 문제이다. 이러한 문제는 X선 또는 전자빔을 사용한 리소그래피에 있어서도 중요하다.

[0004] 상기 요구 이외에, 전자빔, X선 및 EUV 등의 광원을 사용하는 경우, 노광이 진공에서 행해지므로, 높은 에너지에 의해 분해되는 레지스트 재료 또는 용제 등의 비점이 낮은 화합물이 증발되어 노광장치를 오염시키고, 이 방출가스(outgas)가 중요한 문제이다. 최근, 방출가스의 저감에 대한 여러 연구가 진척되었고, 예를 들면 탐코트층을 형성하여 저분자량 화합물의 휘발을 억제하거나(예를 들면, 일본특허공개 2003-183227호 공보 참조), 또는 폴리머의 분해를 억제할 수 있는 라디칼 트래핑제를 첨가하는 것(예를 들면, 일본특허공개 평10-120610호 공보 참조) 등의 많은 시도가 이루어졌다. 방출가스의 저감은 산발생제에서도 요구된다.

[0005] 전자빔, X선 또는 EUV광을 사용한 리소그래피 공정에 적절한 레지스트로서, 감도 향상의 관점에서 산촉매 반응을 사용하는 화학증폭계 레지스트가 주로 사용되고, 종래의 레지스트에 있어서, 산발생제 및 알칼리 현상액에서는 불용성 또는 난용성이지만 산의 작용하에서 알칼리 현상액에서 가용성으로 되는 페놀 폴리머를 주로 함유하는 화학증폭계 레지스트 조성물이 연구되었다. 그러나, 기판을 위한 폴리머 화합물을 사용한 종래의 포토레지스트는 폴리머 화합물의 분자 형상이 패턴 프로파일 또는 라인 에지 러프니스에 반영되는 문제가 있다.

[0006] 한편, 미세 패턴 형성 및 낮은 라인 에지 러프니스의 관점에서, 최근 저분자 재료가 주목을 받고 있다. 특히, 바인더로서 간단한 분자를 사용한 분자 레지스트가 제안되었고, 예를 들면 특정 구조를 갖는 페놀계 화합물 유도체(예를 들면, 일본특허공개 2003-183227호 공보 및 일본특허공개 평10-120610호 공보 참조), 특정 구조를 갖는 칼릭사렌(예를 들면, 일본특허공개 평10-120610호 공보 및 일본특허공개 평11-322656호 공보 참조), 칼릭스레졸시나렌(예를 들면, 일본특허공개 평11-322656호 공보 및 일본특허공개 2003-321423호 공보 참조) 또는 모핵이 칼릭스레졸시나렌인 페놀계 덴드리머(예를 들면, 일본특허공개 평10-310545호 공보 참조)를 사용한 레지스트 조성물이 발표되어 있다.

[0007] 일본특허공개 2003-149800호 공보에서, 일반적인 분자량을 갖는 폴리스티렌계 수지를 함유하는 레지스트에 관하

여, 감도 및 해상도 뿐만 아니라 패턴 프로파일 및 에지 러프니스를 향상시키기 위한 시도와 함께 특정 슬포늄 염이 연구되었다.

[0008] 그러나, 단지 이러한 재료를 사용하는 경우, 초미세 영역에서 심각한 패턴 붕괴가 발생하는 것이 지적되었다. 이러한 문제를 해결하기 위한 효과적인 수단은 아직 발견되지 않고 있다.

[0009] 또한, 전자빔 또는 EUV를 사용한 리소그래피에 요구되는 특히 중요한 성능으로 여겨지는 방출가스의 억제 현은 현재 충분히 연구되지 않고 있다.

발명의 내용

[0010] 본 발명의 목적은 고에너지선, X선, 전자빔 및 EUV광 등의 활성광선 또는 방사선을 사용하는 경우, 반도체 소자의 미세 공정에 있어서 성능을 향상시키는 기술을 제공하는 문제를 해결하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 중량 평균 분자량이 특정량으로 감소된 폴리머를 초미세 영역에서 고해상도를 발현할 것으로 기대되는 저분자 화합물로서 사용하고, 이것에 의해 일반적으로 분자 레지스트에서 발견되는 패턴붕괴의 문제를 해결하고, 고해상도 및 감소된 패턴 붕괴를 유지하면서 라인 에지 러프니스(LER)의 감소 및 고감도를 실현하고, 또한 EUV 노광에 있어서도 양호한 감도 및 양호한 용해 콘트라스트가 달성되는 레지스트 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 목적은 이 레지스트 조성물을 사용한 패턴형성방법을 제공하는 것도 포함한다.

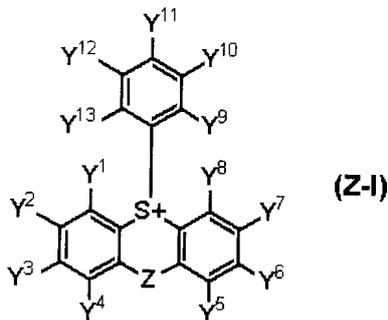
[0011] 본 발명은 이하와 같다.

[0012] 본 발명자들은 예의 연구하였고, 그 결과 산의 작용하에서 알칼리 가용성기를 생성할 수 있는 기를 포함하는 저분자량 폴리머, 특정 구조를 갖는 양이온성 부분을 갖고 활성광선 또는 방사선의 작용하에서 산을 발생하는 화합물, 및 활성광선 또는 방사선의 작용하에서 특정 구조를 갖는 화합물을 발생하는 화합물을 함유하는 레지스트 조성물에 의해 상술한 목적을 달성하였다.

[0013] 즉, 본 발명은 하기 구성에 의해 달성되었다.

[0014] (1) (B)산의 작용하에서 분해할 수 있는 기를 갖고 중량 평균 분자량이 1,000~5,000이며, 산의 작용하에서 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가하는 폴리머; 및

[0015] (Z)일반식(Z-1)으로 표시되는 구조를 갖는 슬포늄 양이온을 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.



[0016] 여기서 $Y^1 \sim Y^{13}$ 은 각각 수소원자 또는 치환기를 독립적으로 나타내고, $Y^1 \sim Y^{13}$ 의 인접한 종끼리 서로 결합하여 환을 형성해도 좋고; 또한

[0017] Z는 단일결합 또는 2가 연결기를 나타낸다.

[0018] (2) 상기 (1)에 있어서, (A)활성광선 또는 방사선의 조사시 하기 일반식(A-I)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 발생할 수 있는 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물:



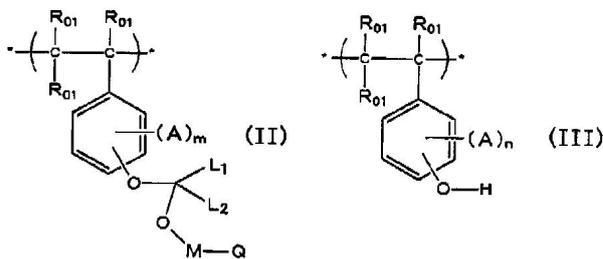
[0020] 여기서, Q_1 및 Q_2 는 각각 1가 유기기를 독립적으로 나타내고, 단 Q_1 및 Q_2 중 하나 이상은 양성자 수용체 관능기를 갖고, Q_1 와 Q_2 는 결합하여 환을 형성해도 좋고 형성된 환은 양성자 수용체 관능기를 가져도 좋고; 또한

- [0022] X_1 및 X_2 는 각각 $-CO-$ 또는 $-SO_2-$ 를 독립적으로 나타낸다.
- [0023] (3) 상기 (2)에 있어서, 상기 X_1 및 X_2 중 하나 이상은 $-SO_2-$ 인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.
- [0024] (4) 상기 (2) 또는 (3)에 있어서, 상기 일반식(A-I)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물은 하기 일반식(A-II)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물:
- [0025]
$$Q_1-X_1-NH-X_2-A-(X_3)_n-B-Q_3 \quad (A-II)$$
- [0026] 여기서, Q_1 및 Q_3 는 각각 1가 유기기를 독립적으로 나타내고, 단 Q_1 및 Q_3 중 하나 이상은 양성자 수용체 관능기를 갖고, Q_1 와 Q_3 는 결합하여 환을 형성해도 좋고 형성된 환은 양성자 수용체 관능기를 가져도 좋고;
- [0027] X_1 , X_2 및 X_3 는 각각 $-CO-$ 또는 $-SO_2-$ 를 독립적으로 나타내고;
- [0028] A는 2가 연결기를 나타내고;
- [0029] B는 단일결합, 산소원자 또는 $-N(Q_x)-$ 를 나타내고;
- [0030] Q_x 는 수소원자 또는 1가 유기기를 나타내고;
- [0031] B가 $-N(Q_x)-$ 인 경우, Q_3 와 Q_x 는 결합하여 환을 형성해도 좋고; 또한
- [0032] n은 0 또는 1을 나타낸다.
- [0033] (5) 상기 (4)에 있어서, 상기 X_1 , X_2 및 X_3 는 각각 $-SO_2-$ 인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.
- [0034] (6) 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 질소-함유 염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.
- [0035] (7) 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.
- [0036] (8) 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 기재된 레지스트 조성물로부터 레지스트막을 형성하는 단계; 및
- [0037] 상기 레지스트막을 노광 및 현상하는 단계
- [0038] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

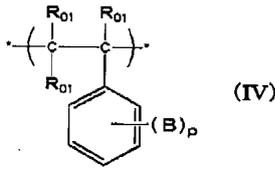
- [0039] 본 발명을 이하에 상세히 설명한다.
- [0040] 부수적으로, 본 발명에 있어서, 기(원자단)가 치환 또는 미치환인지 설명없이 표시된 경우, 그 기는 치환기를 갖지 않는 기 및 치환기를 갖는 기 모두를 포함한다. 예를 들면, "알킬기"는 치환기를 갖지 않는 알킬기(미치환 알킬기) 뿐만 아니라 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.
- [0041] 본 발명의 감광성 조성물, 바람직하게는 레지스트 조성물은 (B)알칼리 가용성기 및 산분해성기를 갖고 중량 평균 분자량이 1,000~5,000이며, 산의 작용하에서 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가하는 폴리머, (Z)일반식(Z-I)으로 표시되는 구조를 갖는 술포늄 양이온을 갖는 화합물 및 (A)활성광선 또는 방사선의 조사시 하기 일반식(A-I)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 발생할 수 있는 화합물을 함유한다.
- [0042] [1] (B)산의 작용하에서 분해할 수 있는 기를 갖고 중량 평균 분자량이 1,000~5,000이며, 산의 작용하에서 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가하는 폴리머(이하, "성분(B)"라고도 함)
- [0043] 본 발명의 감광성 조성물에 사용되는 산의 작용하에서 분해하여 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가할 수 있는 수지(산분해성 수지)는, 수지의 주쇄 및 측쇄 중 어느 하나 또는 모두에 산의 작용하에서 분해할 수 있는 기(이하, 산분해성기라고도 함)를 갖는 수지이다. 이들 중에서, 측쇄에 산분해성기를 갖는 수지가 바람직하다.
- [0044] 산의 작용하에서 분해할 수 있는 기는 $-COOH$ 또는 $-OH$ 의 수소원자를 산의 효과에 의해 제거되는 기로 치환함으로써 얻어지는 기이다.

- [0045] 본 발명에 있어서, 산분해성기는 아세탈기 또는 3급 에스테르기이다.
- [0046] 본 발명에 사용되는 수지는, 수지에 함유되는 알칼리 가용성기와 산분해성기 사이의 몰비가 통상 80/20~20/80이고, 바람직하게는 70/30~30/70, 보다 바람직하게는 60/40~40/60이다.
- [0047] 이러한 산의 작용하에서 분해할 수 있는 기가 측쇄로서 결합되어 있는 경우, 매트릭스 수지는 측쇄에 -OH 또는 -COOH를 갖는 알칼리 가용성 수지이다. 그 예로는 후술하는 알칼리 가용성 수지가 열거된다.
- [0048] 이러한 알칼리 가용성 수지의 알칼리 용해속도는 0.261N 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH)에서 측정(23℃에서)했을 때 바람직하게는 170A/sec 이상이고, 보다 바람직하게는 330A/sec 이상(A는 용스트롬이다)이다.
- [0049] 이러한 관점에서, 알칼리 가용성 수지는 o-, m- 또는 p-폴리(히드록시스티렌) 또는 그 코폴리머, 수소화 폴리(히드록시스티렌), 할로젠- 또는 알킬-치환 폴리(히드록시스티렌), 부분 0-알킬화 또는 0-아실화된 폴리(히드록시스티렌), 스티렌-히드록시스티렌 코폴리머, α-메틸스티렌-히드록시스티렌 코폴리머 및 수소화 노볼락 수지 등의 히드록시스티렌 구조단위를 갖는 알칼리 가용성 수지인 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 사용되는 산분해성기를 갖는 반복단위의 바람직한 예로는 tert-부톡시카르보닐옥시스티렌, 1-알콕시 에톡시스티렌 및 3급 알킬 (메타)아크릴레이트가 열거된다. 이들 중에서, 2-알킬-2-아다만틸 (메타)아크릴레이트 및 디알킬(1-아다만틸)메틸 (메타)아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0051] 본 발명에서 사용되는 성분(B)은 산분해성기 전구체를 알칼리 가용성 수지와 반응시키거나 또는 산분해성기-결합 알칼리 가용성 수지 모노머를 여러가지 모노머와 공중합시킴으로써 얻을 수 있고, 이것은 유럽특허 254853호, 일본특허공개 평2-25850호 공보, 일본특허공개 평3-223860호 공보 및 일본특허공개 평4-251259호 공보에 발표되어 있다.
- [0052] 본 발명의 레지스트 조성물을 KrF 엑시머 레이저광, 전자빔, X선 및 고에너지빔으로 50nm 이하의 파장(예를 들면, EUV)에서 조사하는 경우, 성분(B)로서의 수지는 방향족기를 갖는 반복단위를 포함하는 것이 바람직하고, 수지는 (B1)히드록시스티렌 반복단위를 갖는 수지가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 산분해성기로 보호된 히드록시스티렌/히드록시스티렌 코폴리머 또는 히드록시스티렌/3급 알킬(메타)아크릴레이트이다.
- [0053] 특히, (B1)히드록시스티렌 반복단위를 갖는 수지는 하기 일반식(II)으로 표시되는 반복단위 및 하기 일반식(III)으로 표시되는 반복단위를 포함하는 수지가 바람직하다:



- [0054]
- [0055] R₀₁은 각각 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 독립적으로 나타낸다.
- [0056] L₁ 및 L₂는 동일하거나 달라도 좋고, 각각 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기 또는 아랄킬기를 나타낸다.
- [0057] M은 단일결합 또는 2가 연결기를 나타낸다.
- [0058] Q는 알킬기, 시클로알킬기 또는 지환식 또는 방향족환기를 나타내고, 헤테로원자를 포함해도 좋다.
- [0059] Q, M 및 L₁ 중 2개 이상이 조합하여 5 또는 6원환을 형성해도 좋다.
- [0060] A는 할로젠원자, 시아노기, 아실기, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기 또는 알콕시카르보닐기를 나타내고, 아실기, 아실옥시기 또는 알콕시카르보닐기가 바람직하고, 이들은 카르보닐기를 갖는 기이다.
- [0061] m 및 n은 각각 0~4의 정수를 독립적으로 나타내고, 단 m 및 n은 동시에 0이 아닌 것이 바람직하다.

[0062] (B1)히드록시스티렌 반복단위를 포함하는 수지는 일반식(II)으로 표시되는 반복단위, 일반식(III)으로 표시되는 반복단위 및 일반식(IV)으로 표시되는 반복단위를 포함하는 수지이어도 좋다.



[0063]

[0064] R₀₁은 각각 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로겐원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 독립적으로 나타낸다.

[0065] B는 할로겐원자, 시아노기, 아실기, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다.

[0066] p는 0~5의 정수를 나타낸다.

[0067] 일반식(II)으로 표시되는 반복단위에서 벤젠환 상의 치환기는 산의 작용하에서 분해하여 히드록실기(알칼리 가용성기)를 발생할 수 있는 기(산분해성기)이고 산의 효과에 의해 분해하여 히드록시스티렌 단위를 생성하고 수지를 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가하는 수지로 변환시킨다.

[0068] R₀₁은 각각 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로겐원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 독립적으로 나타내고 바람직하게는 탄소수가 20개 이하이다.

[0069] R₀₁에서 알킬기 또는 시클로알킬기는 탄소수가 20개 이하인 것이 바람직하고, 그 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기 및 도데실기가 열거된다. 이들 기는 각각 치환기를 가져도 좋고, 치환기의 예로는 알콕시기, 히드록실기, 할로겐원자, 니트로기, 아실기, 아실옥시기, 아실아미노기, 술폰아미노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아랄킬티오기, 티오펜카르보닐옥시기, 티오펜메틸카르보닐옥시기 및 피롤리돈 잔기 등의 복소환 잔기가 열거된다. 치환기는 탄소수 8개 이하인 것이 바람직하다. CF₃기, 알콕시카르보닐메틸기, 알킬카르보닐옥시메틸기, 히드록시메틸기, 알콕시메틸기 등이 보다 바람직하다.

[0070] R₀₁에서 할로겐원자는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자가 열거되고 불소원자가 바람직하다.

[0071] R₀₁의 알콕시카르보닐기에 함유되는 알킬기에 관하여, R₀₁의 알킬기에 대해 상술한 것과 동일한 것이 바람직하다.

[0072] L₁ 및 L₂의 알킬기는, 예를 들면 탄소수가 1~8개인 알킬기이고, 그 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기 및 옥틸기가 열거된다.

[0073] L₁ 및 L₂의 시클로알킬기는, 예를 들면 탄소수가 3~15개인 시클로알킬기이고, 그 바람직한 구체예로는 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보닐기 및 아다만틸기가 열거된다.

[0074] L₁ 및 L₂의 아릴기는, 예를 들면 탄소수가 6~15개인 아릴기이고, 그 바람직한 구체예로는 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 및 안트릴기가 열거된다.

[0075] L₁ 및 L₂의 아랄킬기는, 예를 들면 탄소수가 6~20개인 아랄킬기이고, 그 예로는 벤질기 및 페네틸기가 열거된다.

[0076] M의 2가 연결기는, 예를 들면 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기, -OCO-, -COO-, -CON(R₀)- 또는 이들의 복수개를 포함하는 연결기가 열거된다. R₀는 수소원자 또는 알킬기이다.

[0077] Q의 알킬기 및 시클로알킬기는 각각 L₁ 및 L₂의 알킬기 및 시클로알킬기와 동일하다.

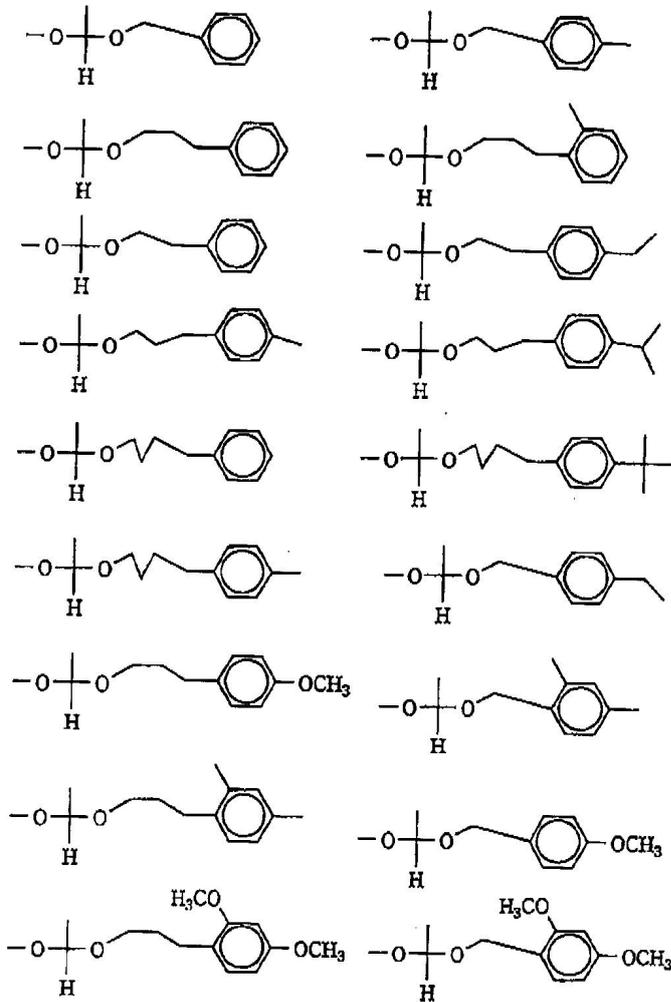
[0078] Q의 치환식 또는 방향족환기는 헤테로원자를 포함해도 좋고, 예를 들면 L₁ 및 L₂의 시클로알킬기 및 아릴기가 열거되고 바람직하게는 탄소수가 3~15개이다.

[0079] 헤테로원자를 포함해도 좋은 치환식 또는 방향족환기의 예로는 티란, 시클로티올란, 티오펜, 푸란, 피롤, 벤조티오펜, 벤조푸란, 벤조피롤, 티아진, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 티아졸 및 피릴리돈이

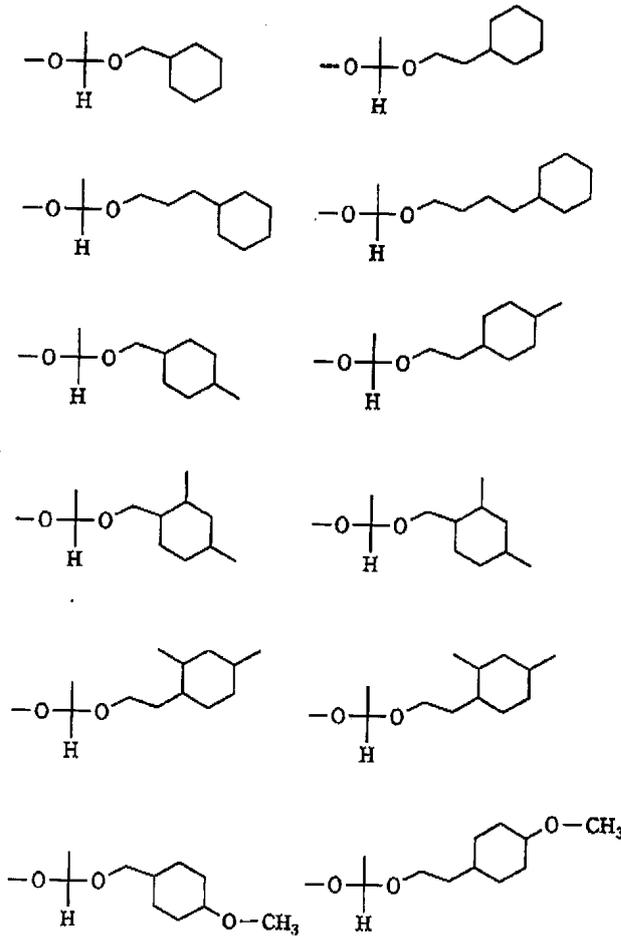
열거되지만, 지환식 또는 방향족환기는 여기에 한정되지 않고 일반적으로 복소환(탄소 및 헤테로원자로 형성된 환 또는 헤테로원자로 형성된 환)으로 불리는 구조를 갖는 것이면 어느 환을 사용해도 좋다.

[0080] Q, M 및 L₁ 중 2개 이상이 조합하여 형성될 수 있는 5 또는 6원환에 관하여, Q, M 및 L₁ 중 2개 이상이 조합하여, 예를 들면 프로필렌기 또는 부틸렌기를 형성함으로써 산소원자를 포함하는 5 또는 6원환을 형성하는 경우가 있다.

[0081] -M-Q로 표시되는 기는 탄소수가 1~30개인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~20개이고, 예를 들면 -OC(L₁)(L₂)O-M-Q로 표시되는 기가 하기에 열거된다.

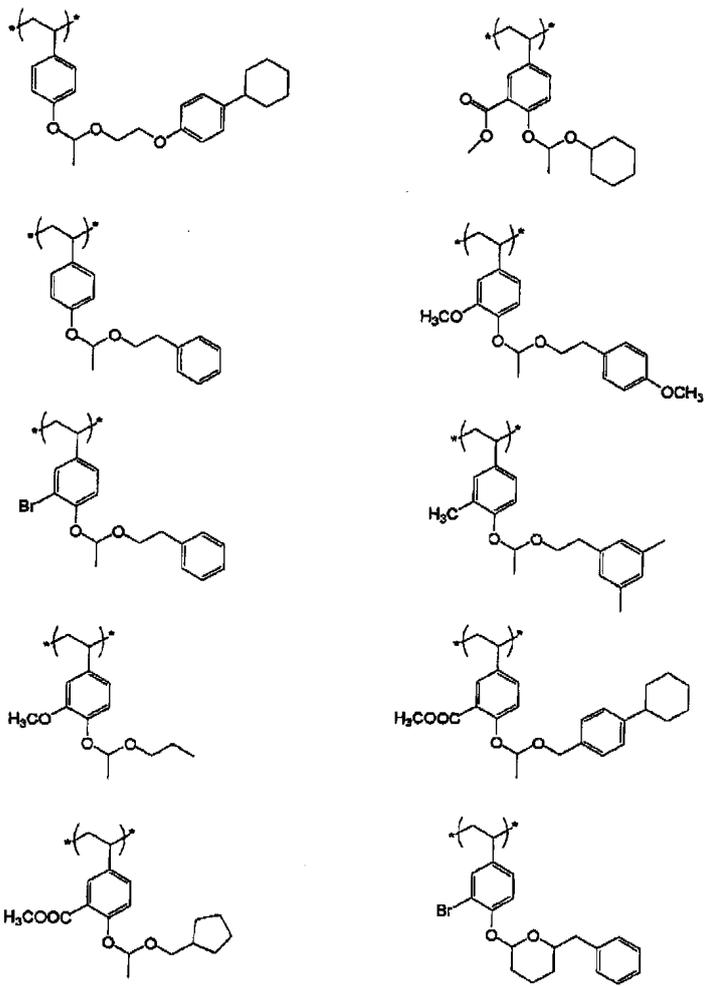


[0082]

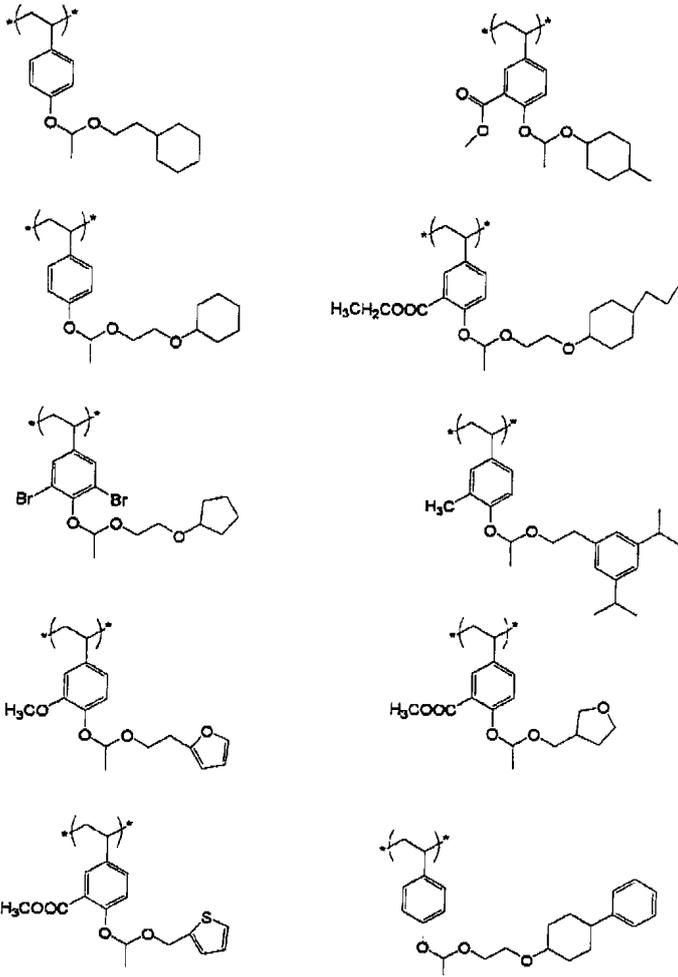


- [0083]
- [0084] A의 아실기는, 예를 들면 탄소수가 2~8개인 아실기이고, 그 바람직한 구체예로는 포르밀기, 아세틸기, 프로파노일기, 부타노일기, 피발로일기 및 벤조일기가 열거된다.
- [0085] A의 알킬기는, 예를 들면 탄소수가 1~8개인 알킬기이고, 그 바람직한 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기 및 옥틸기가 열거된다.
- [0086] A의 알콕시기는, 예를 들면 탄소수가 1~8인 상술한 알콕시기이고, 그 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기 및 시클로헥실옥시기가 열거된다.
- [0087] A의 아실옥시기 또는 알콕시카르보닐기로는 상술한 아실기 또는 알콕시기에 대응하는 기가 열거된다.
- [0088] 이들 기는 각각 치환기를 가져도 좋고, 치환기의 바람직한 예로는 히드록실기, 카르복실기, 할로젠원자(불소, 염소, 브롬, 요오드) 및 알콕시기(예를 들면 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시)가 열거된다. 환상 구조에 관하여, 치환기의 예로는 알킬기(바람직하게는 탄소수가 1~8개)가 더 열거된다.
- [0089] m 및 n은 각각 0~4의 정수를 독립적으로 나타내고, m 및 n은 0~2의 정수가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1이다.

[0090] 일반식(II)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 여기에 한정되지 않는다.

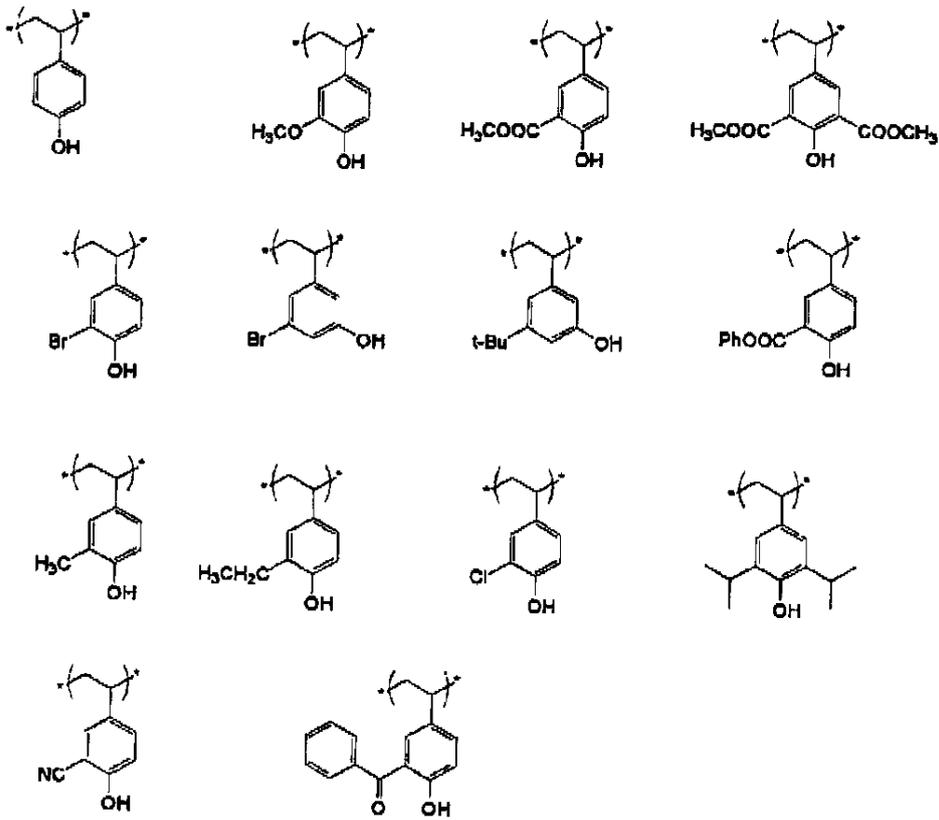


[0091]



[0092]

[0093] 일반식(III)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 여기에 한정되지 않는다.



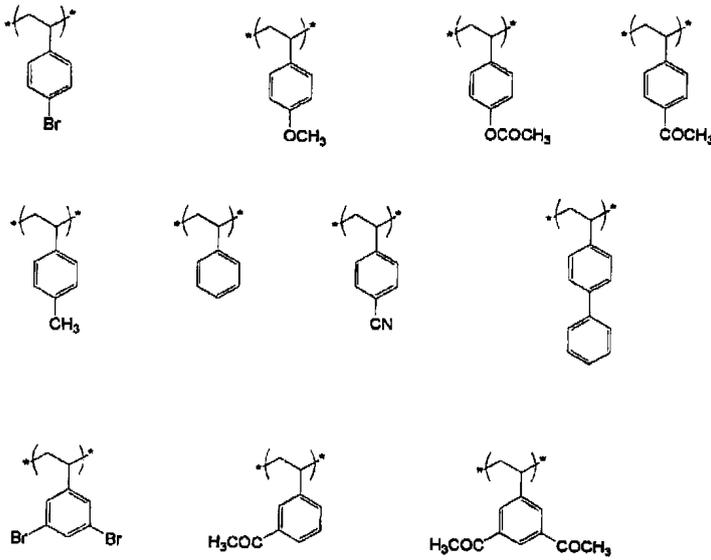
[0094]

[0095] 일반식(IV)에서 R₀₁은 각각 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 독립적으로 나타내고, 바람직하게는 탄소수가 20개 이하이고, 그 예는 일반식(II) 또는 (III)의 R₀₁와 동일하다.

[0096] 일반식(IV)에서 B의 아실기, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기 및 알콕시카르보닐기는 일반식(II)에서 A의 각각의 기와 동일하다.

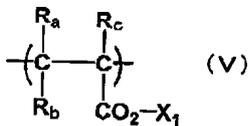
[0097] p는 1~5의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0~2의 정수이고, 보다 바람직하게는 1이다.

[0098] 일반식(IV)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.



[0099]

[0100] 수지(B)는 일반식(V)으로 표시되는 반복단위를 포함해도 좋다;



[0101]

[0102] R_a - R_c 는 각각 수소원자, 불소원자, 염소원자, 시아노기 또는 알킬기를 독립적으로 나타낸다.

[0103] X_1 은 수소원자 또는 유기기를 나타낸다.

[0104] R_a - R_c 의 알킬기는 탄소수가 1~5개인 알킬기가 바람직하고, 그 예로는 메틸기, 에틸기 및 프로필기가 열거된다.

[0105] X_1 의 유기기는 탄소수가 1~40개인 것이 바람직하고, 산분해성기 또는 비산분해성기이어도 좋다.

[0106] 비산분해성기의 경우, 그 예는 R_2 의 비산분해성기에서 유기기의 것과 동일하다(X_1 은 유기기이므로 할로젠원자는 포함되지 않는다). 다른 예로는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기, 알킬옥시기(-O- 3급 알킬기 제외), 아실기, 시클로알킬옥시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기, 알킬카르보닐옥시기, 알킬아미도메틸옥시기, 알킬아미도메틸기, 아릴아미도메틸기 및 아릴아미드기가 열거된다.

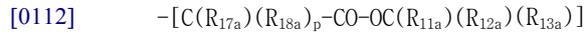
[0107] 비산분해성기는 아실기, 알킬카르보닐옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬아미드옥시기, 또는 알킬아미드기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 아실기, 알킬카르보닐옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬옥시기 또는 아릴옥시기이다.

[0108] 비산분해성기에 있어서, 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기 및 tert-부틸기 등의 탄소수가 1~4개인 알킬기가 바람직하고; 시클로알킬기는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로헥실기 및 아다만틸기 등의 탄소수가 3~10개인 시클로알킬기가 바람직하고; 알케닐기는 비닐기, 프로페닐기, 알릴기 및 부테닐기 등의 탄소수 2~4개의 알케닐기가 바람직하고; 아릴기는 페닐기, 자일릴기, 톨루일기, 쿠메닐기, 나프틸기 및 안트라센기 등의 탄소수 6~14개의 아릴기가 바람직하고; 또한 알콕시기는 메톡시기, 에톡시기, 히드록시메톡시기, 프로폭시기, 히드록시프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기 및 sec-부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 알콕시기가 바람직하다.

[0109] 산분해성기인 X_1 의 유기기의 예로는 $-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$, $-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 및 $-CO-OC(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 가 열거된다.

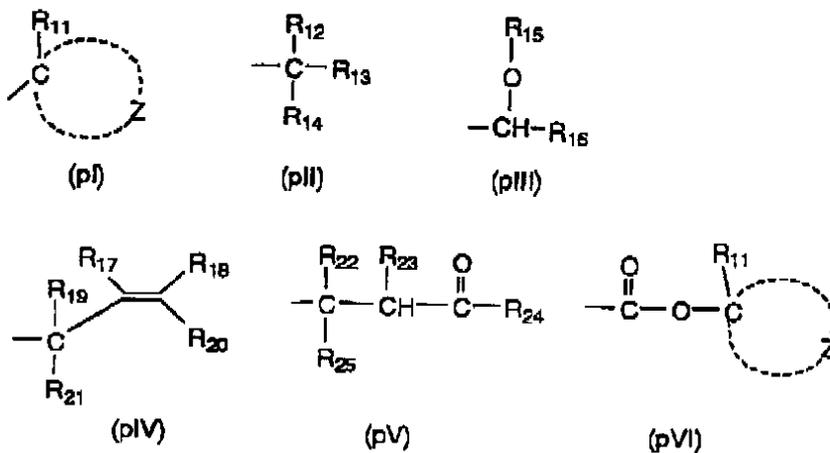
[0110] R_{11a}~R_{13a}는 각각 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 독립적으로 나타낸다. R_{14a} 및 R_{15a}는 각각 수소원자 또는 알킬기를 독립적으로 나타낸다. R_{16a}는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다. R_{11a}, R_{12a} 및 R_{13a} 중 2개, 또는 R_{14a}, R_{15a} 및 R_{16a} 중 2개가 조합하여 환을 형성해도 좋다.

[0111] 또한, 산분해성기를 갖는 기는 변성에 의해 X₁에 도입되어도 좋다. 그 안에 도입된 산분해성기를 갖는 X₁은, 예를 들면 하기 일반식으로 표시된다:



[0113] 여기서 R_{17a} 및 R_{18a}는 각각 수소원자 또는 알킬기를 독립적으로 나타내고, 또한 p는 1~4의 정수를 나타낸다.

[0114] X₁의 유기기는 지환식 구조, 방향족 환상구조 및 가교 지환식 구조 중에서 선택되는 하나 이상의 환상 구조를 갖는 산분해성기인 것이 바람직하고, 바람직하게는 방향족기(특히 페닐기)를 포함하는 구조, 또는 하기 일반식(pI)~(pVI) 중 어느 하나로 표시되는 지환식 또는 가교 지환식 구조를 포함하는 구조를 갖는다:



[0115] 일반식에서, R₁₁은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 또는 sec-부틸기를 나타내고, Z는 탄소원자와 함께 지환식 탄화수소기를 형성하는데 필요한 원자단을 나타낸다.

[0117] R₁₂~R₁₆은 각각 탄소수가 1~4개인 직쇄 또는 분기 알킬기 또는 지환식 탄화수소기를 독립적으로 나타내고, 단 R₁₂~R₁₄ 중 하나 이상 또는 R₁₅ 및 R₁₆ 중 어느 하나는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

[0118] R₁₇~R₂₁은 각각 수소원자, 탄소수가 1~4개인 직쇄 또는 분기 알킬기 또는 지환식 탄화수소기를 독립적으로 나타내고, 단 R₁₇~R₂₁ 중 하나 이상은 지환식 탄화수소기를 나타내고 R₁₉ 및 R₂₁ 중 어느 하나는 탄소수가 1~4개인 직쇄 또는 분기 알킬기 또는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

[0119] R₂₂~R₂₅는 각각 수소원자, 탄소수가 1~4개인 직쇄 또는 분기 알킬기 또는 지환식 탄화수소기를 나타내고, 단 R₂₂~R₂₅ 중 하나 이상은 지환식 탄화수소기를 나타내고, R₂₃과 R₂₄는 서로 조합하여 환을 형성해도 좋다.

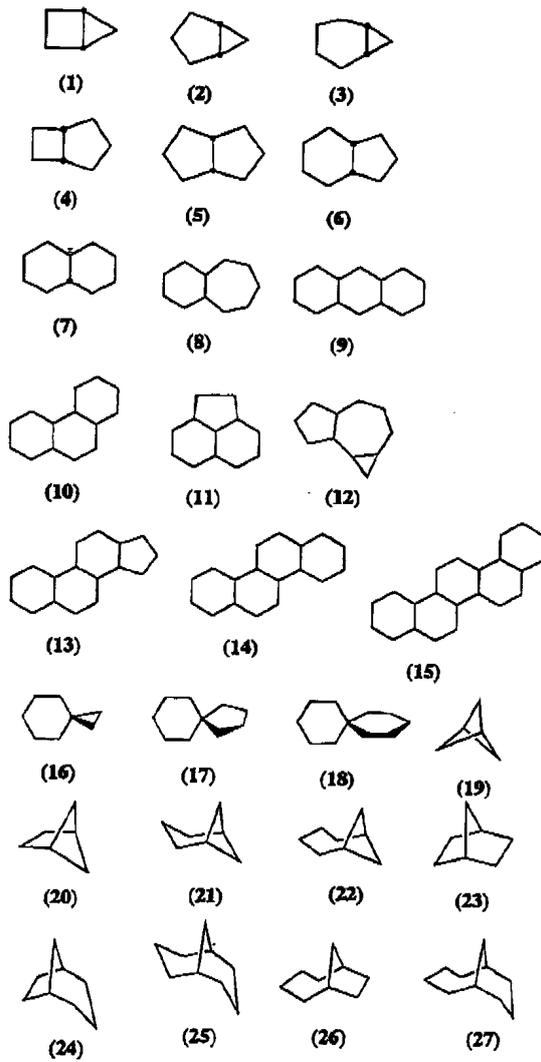
[0120] 일반식(pI)~(pVI)에서, R₁₂~R₂₅의 알킬기는 탄소수가 1~4개인 직쇄 또는 분기 알킬기이고, 치환되어도 좋고 치환되지 않아도 좋으며, 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 및 tert-부틸기가 열거된다.

[0121] 알킬기가 더 가져도 좋은 치환기의 예로는 탄소수가 1~4개인 알콕시기, 할로젠원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 히드록실기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기가 열거된다.

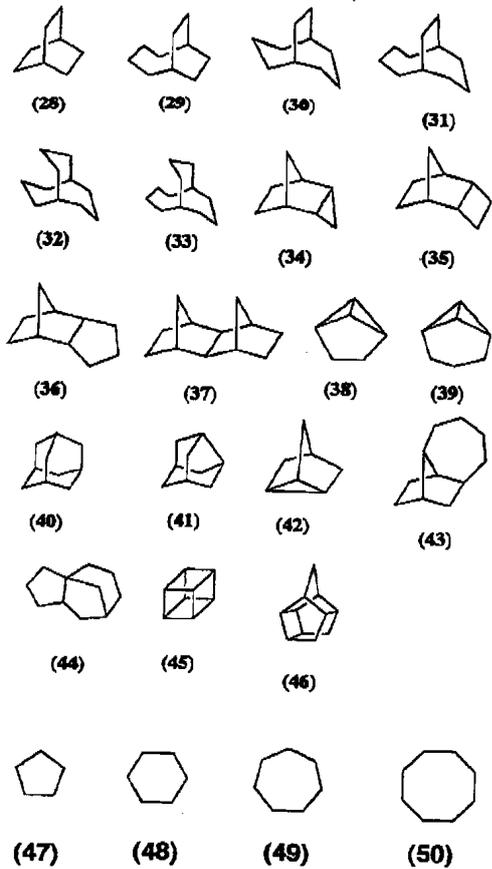
[0122] R₁₁~R₂₅의 지환식 탄화수소기 및 탄소원자와 함께 Z로 형성되는 지환식 탄화수소기는 단환 또는 다환이어도 좋다. 그 구체예로는 탄소수가 5개 이상이고 단환, 이환, 삼환 또는 사환 구조를 갖는 기가 열거된다. 그 탄소수는

6~30개가 바람직하고, 보다 바람직하게는 7~25개이다. 이들 지환식 탄화수소기는 각각 치환기를 가져도 좋다.

[0123] 지환식 탄화수소기에서 지환식 부분의 구조의 예를 이하에 나타낸다.



[0124]



[0125]

[0126]

이들 치환식 부분 중에서, 본 발명에서 바람직한 것은 아다만틸기, 노르아다만틸기, 데칼린 잔기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 노르보닐기, 세드롤기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기 및 시클로도데카닐기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 아다만틸기, 데칼린 잔기, 노르보닐기, 세드롤기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기 및 시클로도데카닐기이다.

[0127]

치환식 탄화수소기가 가져도 좋은 치환기의 예로는 알킬기, 할로겐원자, 히드록실기, 알콕시기, 카르복실기 및 알콕시카르보닐기가 열거된다. 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 및 부틸기 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 이소프로필기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다. 알콕시기의 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 탄소수가 1~4개인 알콕시기가 열거된다.

[0128]

알킬기, 알콕시기 및 알콕시카르보닐기는 각각 치환기를 더 가져도 좋고, 치환기의 예로는 탄소수가 1~4개인 알콕시기(예를 들면 메톡시, 에톡시, 부톡시), 히드록시기, 옥소기, 알킬카르보닐기(바람직하게는 탄소수가 2~5개), 알킬카르보닐옥시기(바람직하게는 탄소수가 2~5개), 알킬옥시카르보닐기(바람직하게는 탄소수가 2~5개) 및 할로겐원자(예를 들면, 염소, 브롬, 불소)가 열거된다.

[0129]

수지(B)에서, 알칼리 현상액과 양호한 현상도를 유지하기 위해서, 다른 적절한 중합성 모노머를 공중합하여 페놀성 히드록실기, 카르복실기, 술폰산기 및 헥사플루오로이소프로판올기(-C(CF₃)₂OH) 등의 알칼리-가용성기를 도입할 수 있고, 또는 막특성을 향상시키기 위해서, 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트 등의 다른 소수성 중합성 모노머를 공중합해도 좋다.

[0130]

일반식(II)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 수지를 구성하는 모든 반복단위를 기준으로 5~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~50몰%이고, 더욱 바람직하게는 10~40몰%이다.

[0131]

일반식(III)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 수지를 구성하는 모든 반복단위를 기준으로 40~90몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 45~80몰%이고, 더욱 바람직하게는 50~75몰%이다.

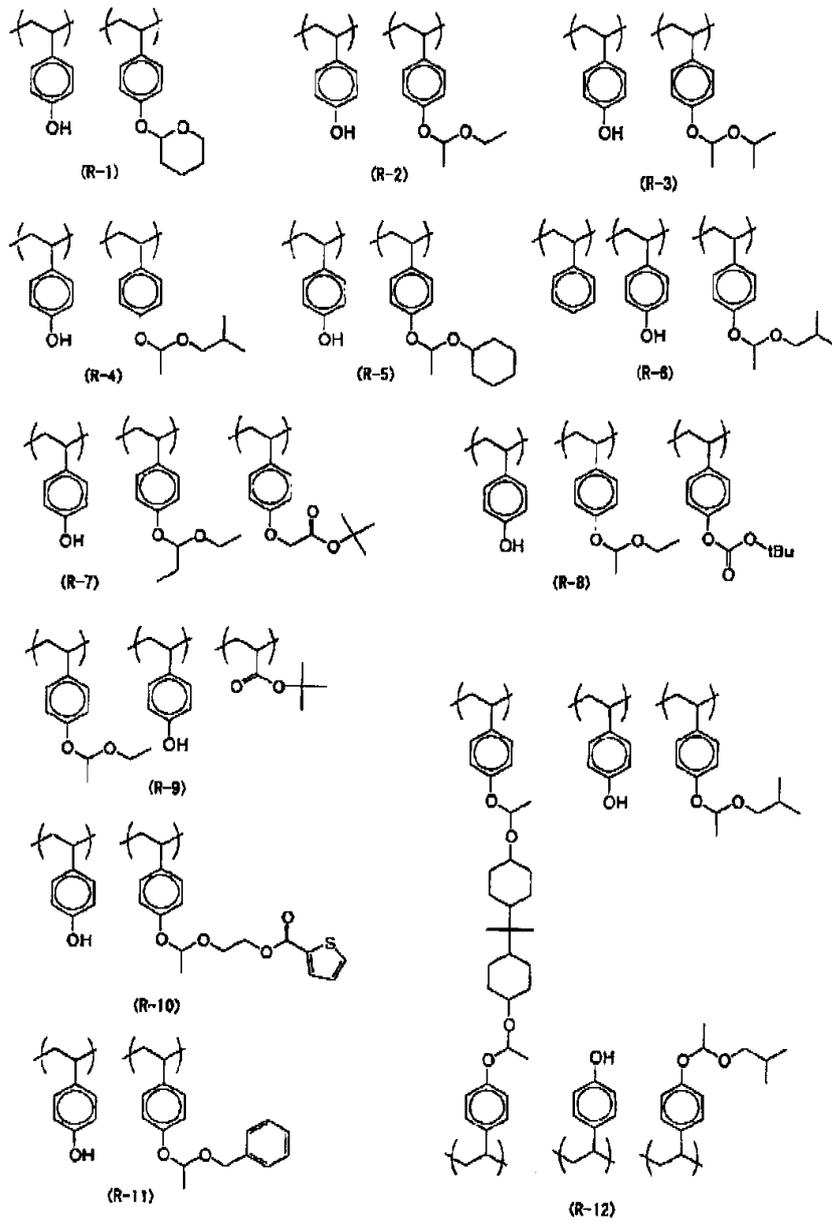
[0132]

일반식(IV)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 수지를 구성하는 모든 반복단위를 기준으로 5~50몰%가 바람직하

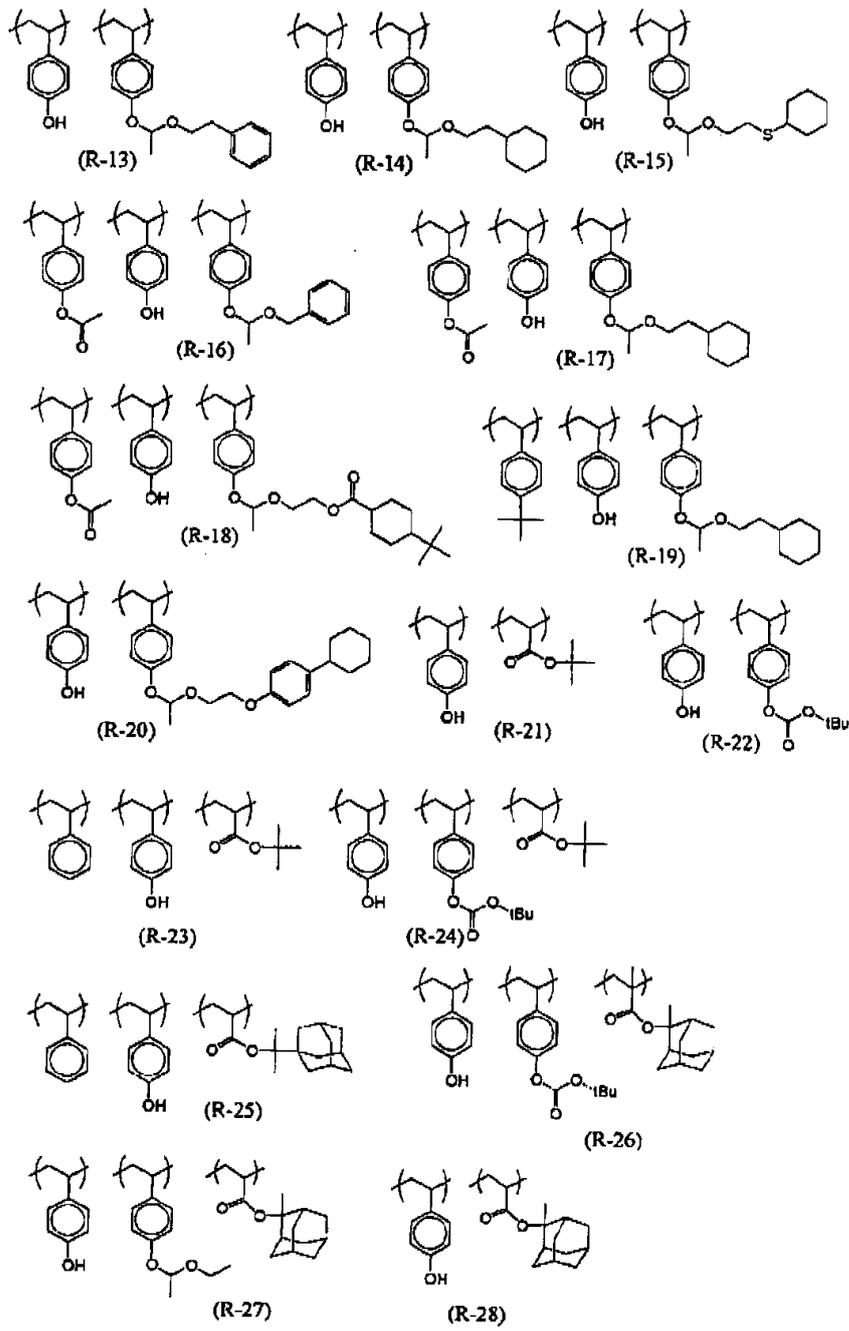
고, 보다 바람직하게는 10~40몰%이고, 더욱 바람직하게는 15~30몰%이다.

- [0133] 일반식(V)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 수지를 구성하는 모든 반복단위를 기준으로 0~30몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~20몰%이고, 더욱 바람직하게는 0~10몰%이다.
- [0134] 히드록실기, 카르복시기 및 술폰산기 등의 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위의 함유량은 수지를 구성하는 모든 반복단위를 기준으로 1~99몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~95몰%이고, 더욱 바람직하게는 5~90몰%이다.
- [0135] 산분해성기를 갖는 반복단위의 함유량은 수지를 구성하는 모든 반복단위를 기준으로 3~95몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~90몰%이고, 더욱 바람직하게는 10~85몰%이다.
- [0136] 수지(B1)의 중량 평균 분자량은, GPC법에 의한 폴리스티렌 환산값으로 1,000~5,000이고, 바람직하게는 1,500~4,000이고, 보다 바람직하게는 2,000~3,000이다. 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 경우, 붕괴의 관점에서 성능이 향상되고, 5,000 이하인 경우, 감도, 해상도 및 LER 관점에서의 성능이 향상된다.
- [0137] 수지(B1)의 분산도(M_w/M_n)는 1.0~3.0이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.05~2.0이고, 더욱 바람직하게는 1.1~1.7이다.
- [0138] 수지(B1)에 관하여, 2종 이상의 수지를 조합하여 사용해도 좋다.

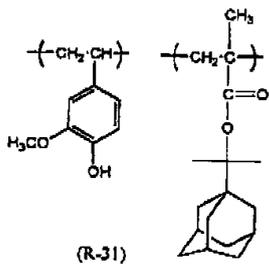
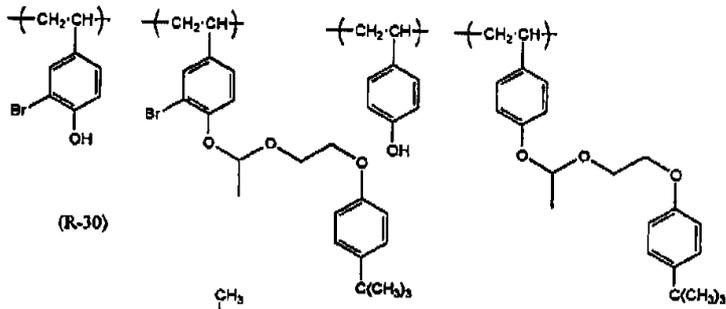
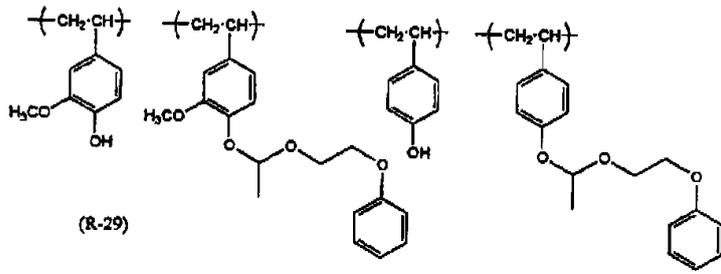
[0139] 수지(B1)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.



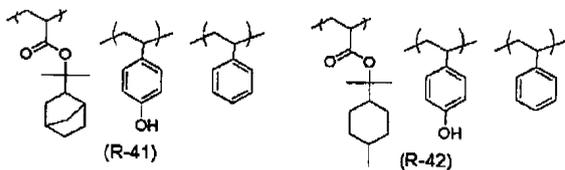
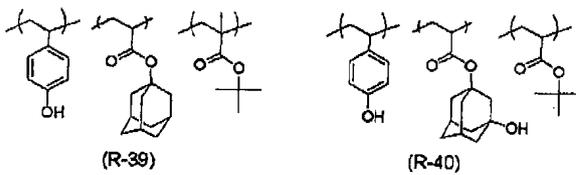
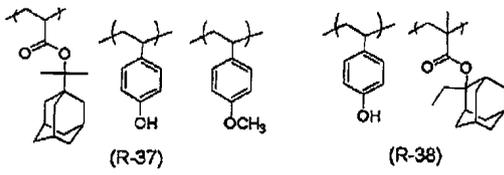
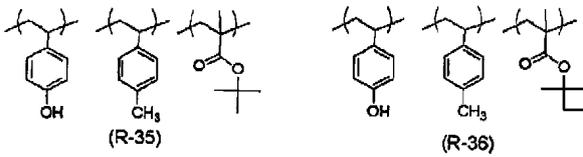
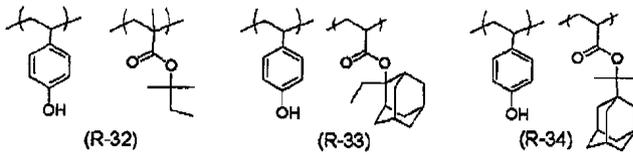
[0140]



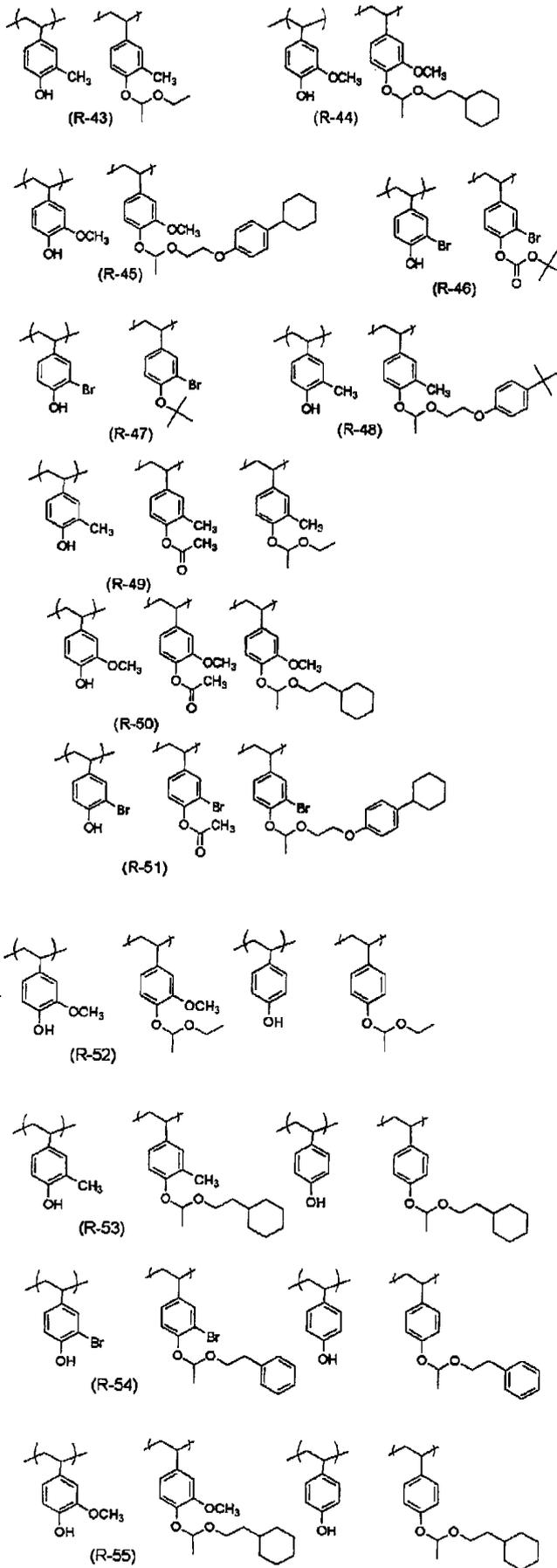
[0141]



[0142]

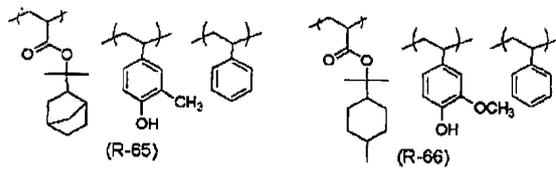
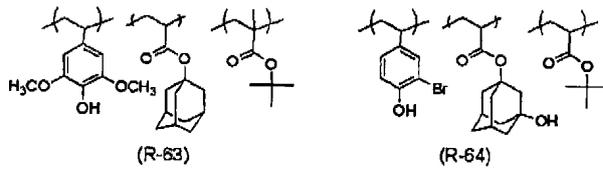
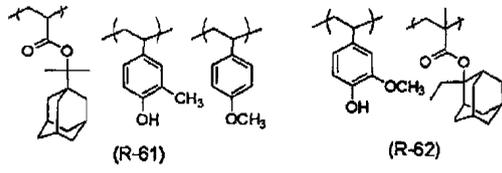
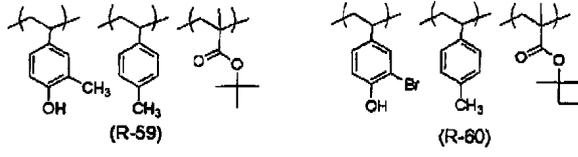
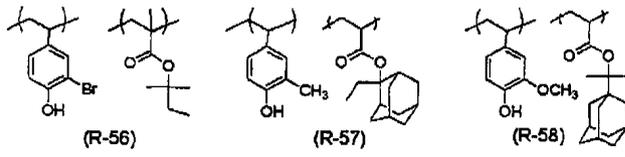


[0143]

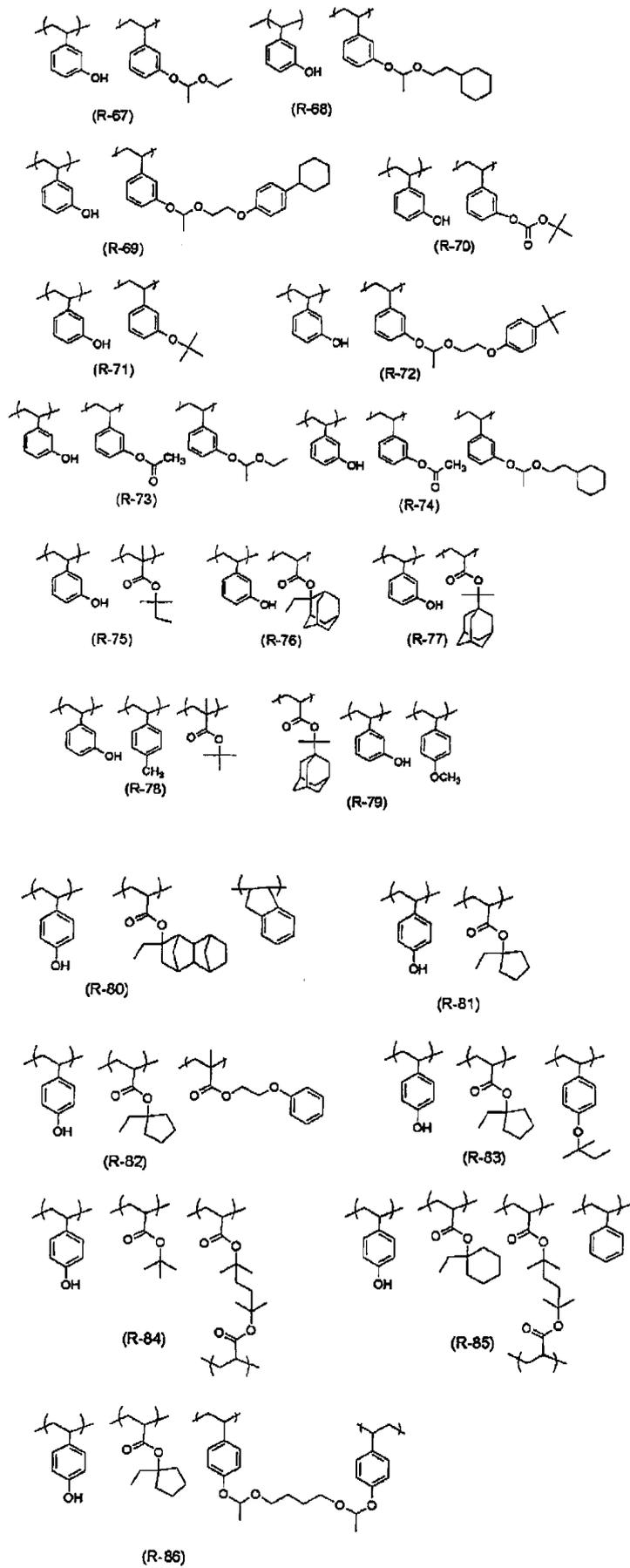


[0144]

[0145]

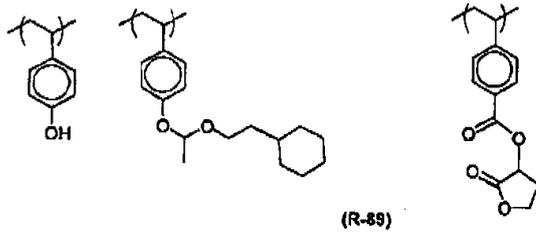
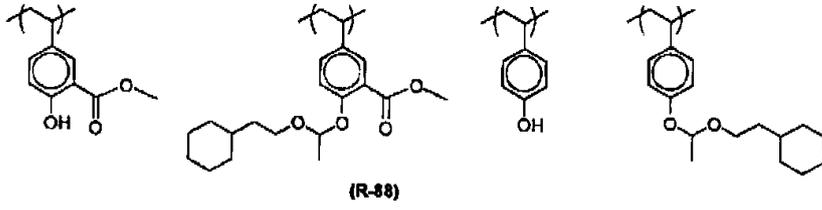
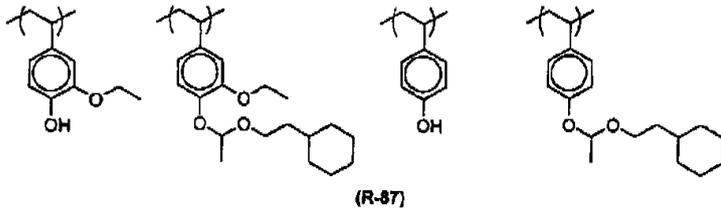


[0146]

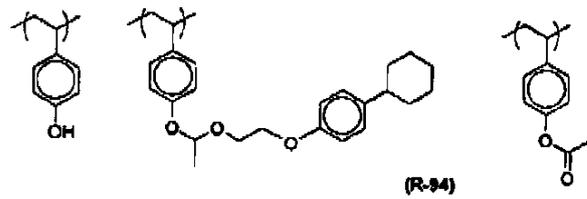
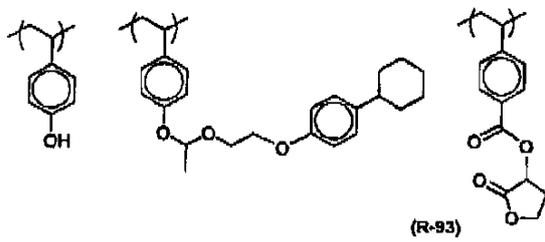
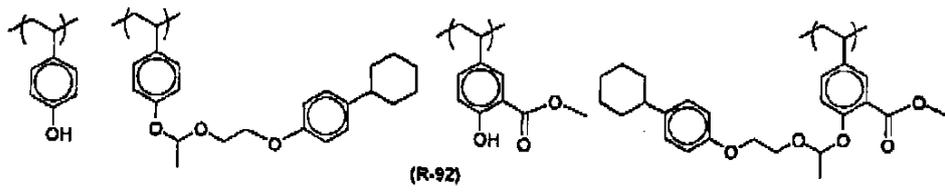
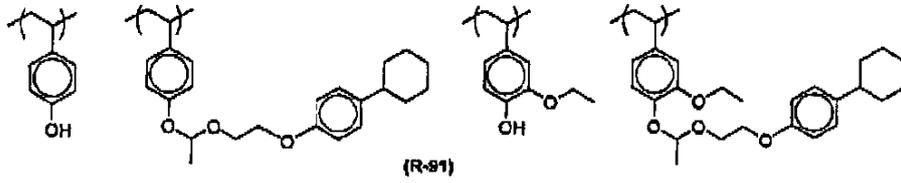
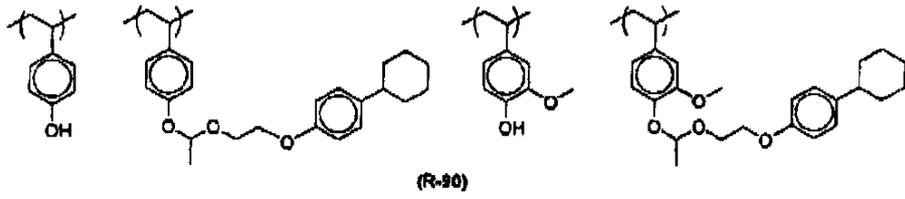


[0147]

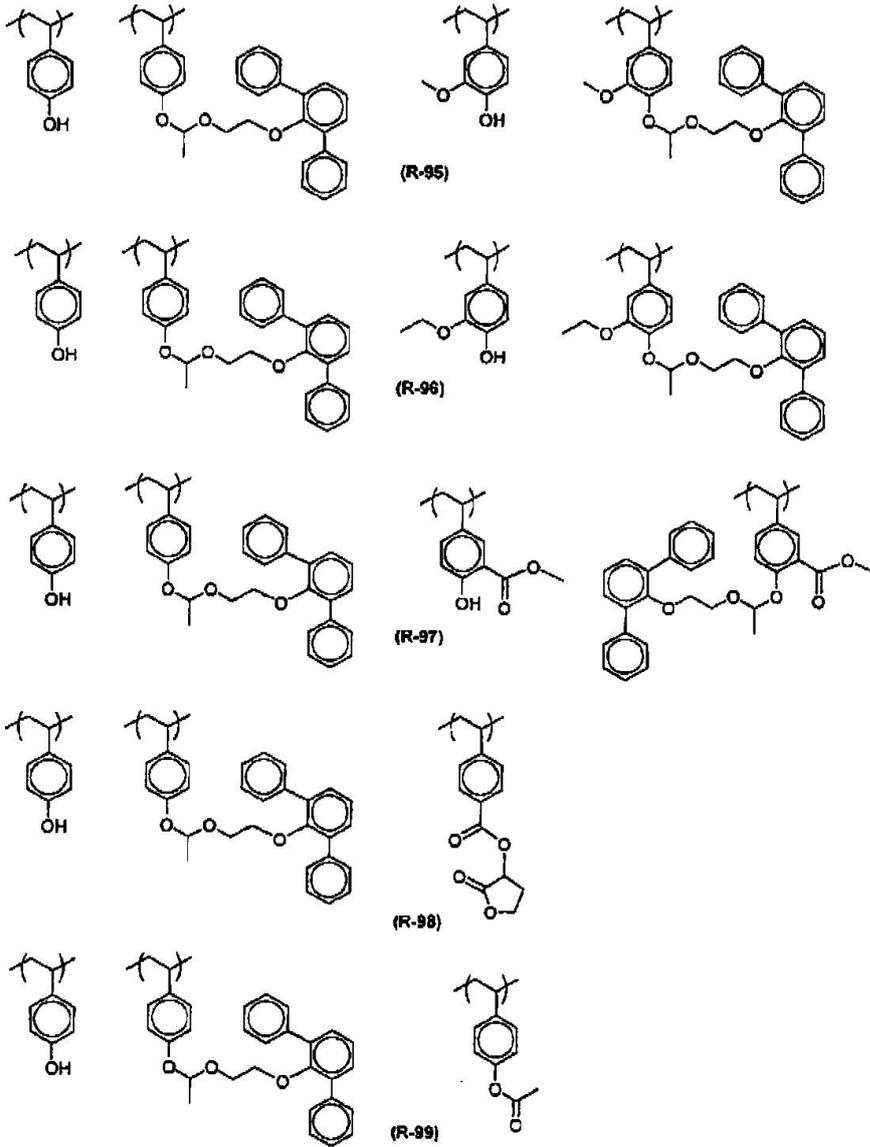
[0148]



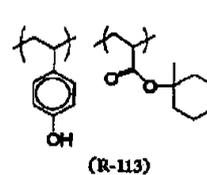
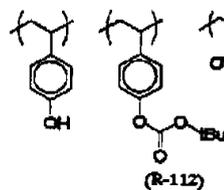
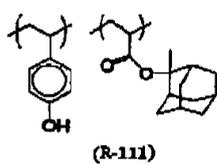
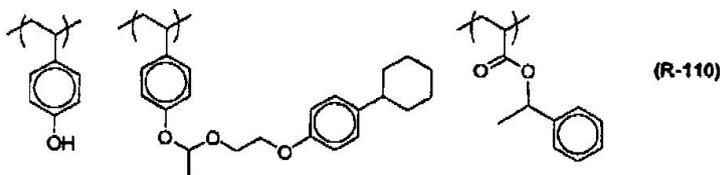
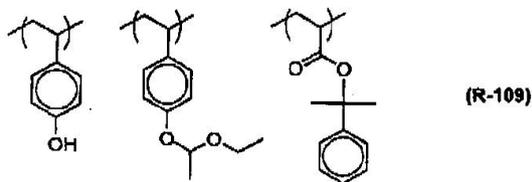
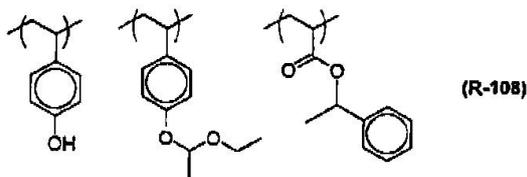
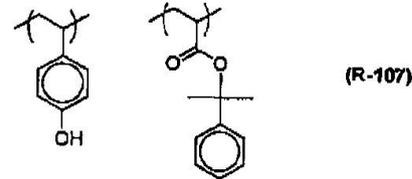
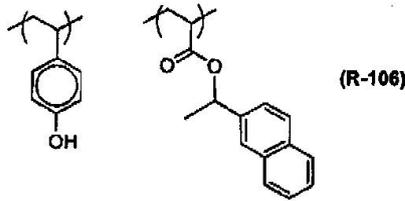
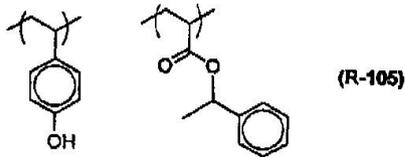
[0149]



[0150]



[0151]



[0153]

[0154]

[0155]

[0156]

[0157]

[0158]

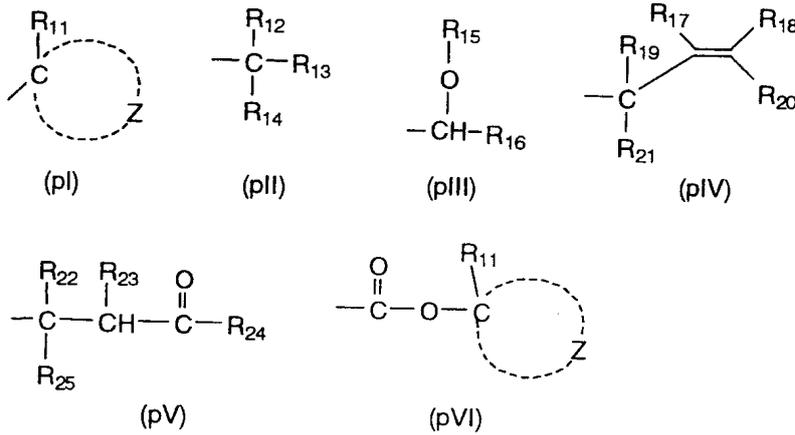
이들 구체예에서, "tBu"는 tert-부틸기를 나타낸다.

산의 작용하에서 분해할 수 있는 기의 함유량은 수지 중의 산분해성기의 수(B) 및 산의 효과에 의해 제거되는 기로 보호되지 않는 알칼리 가용성기의 수(S)를 사용하여 B/(B+S)로 표시된다. 상기 함유량은 0.01~0.7이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05~0.50, 더욱 바람직하게는 0.05~0.40이다.

성분(B)으로서 수지는 단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 갖고 산의 작용하에서 분해되어 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가하는 수지이어도 좋다.

단환 또는 다환의 지환식 탄화수소 구조를 갖고 산의 작용하에서 분해되어 알칼리 현상액에서의 용해도가 증가하는 수지(이하 "지환식 탄화수소계 산분해성 수지"라고도 함)는 하기 일반식(pI)~(pVI) 중 어느 하나로 표시

되는 지환식 탄화수소-함유 부분구조를 갖는 반복단위, 및 하기 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 반복단위를 함유하는 수지가 바람직하다:



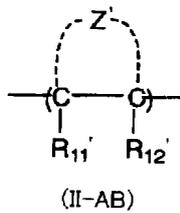
[0159]

[0160] 일반식(p I)~(pVI)에서, R₁₁은 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 또는 sec-부틸기를 나타내고, Z는 탄소원자와 함께 시클로알킬기를 형성하는데 필요한 원자단을 나타낸다.

[0161] R₁₂~R₁₆은 각각 탄소수가 1~4개인 직쇄 또는 분기 알킬기 또는 시클로알킬기를 독립적으로 나타내고, 단 R₁₂~R₁₄ 중 하나 이상 또는 R₁₅과 R₁₆ 중 어느 하나는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0162] R₁₇~R₂₁은 각각 수소원자, 탄소수가 1~4개인 직쇄 또는 분기 알킬기 또는 시클로알킬기를 독립적으로 나타내고, 단 R₁₇~R₂₁ 중 하나 이상은 시클로알킬기를 나타내고, R₁₉과 R₂₁ 중 하나는 탄소수가 1~4개인 직쇄 또는 분기 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0163] R₂₂~R₂₅은 각각 수소원자, 탄소수가 1~4개인 직쇄 또는 분기 알킬기 또는 시클로알킬기를 독립적으로 나타내고, 단 R₂₂~R₂₅ 중 하나 이상은 시클로알킬기를 나타내고, 또한 R₂₃과 R₂₄는 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.

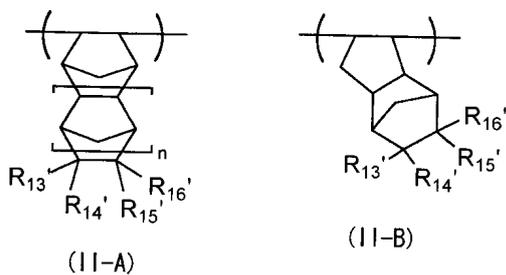


[0164]

[0165] 일반식(II-AB)에서, R₁₁' 및 R₁₂'는 각각 수소원자, 시아노기, 할로젠원자 또는 알킬기를 독립적으로 나타낸다.

[0166] Z'는 2개의 결합된 탄소원자(C-C)를 포함하는 지환식 구조를 형성하는 원자단을 나타낸다.

[0167] 일반식(II-AB)은 하기 일반식(II-A) 또는 (II-B)인 것이 바람직하다:



[0168]

[0169] 일반식(II-A) 및 (II-B)에서, R_{13'}~R_{16'}는 각각 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, -COOH, -COOR₅, 산의 작용하에 서 분해할 수 있는 기, -C(=O)-X-A'-R_{17'}, 알킬기 또는 시클로알킬기를 독립적으로 나타낸다.

[0170] R₅는 알킬기, 시클로알킬기 또는 이하에 나타낸 -Y기를 나타낸다.

[0171] X는 산소원자, 황원자, -NH-, -NHSO₂- 또는 -NHSO₂NH-를 나타낸다.

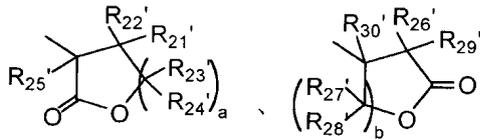
[0172] A'는 단일결합 또는 2가 연결기를 나타낸다.

[0173] R_{13'}~R_{16'} 중 2개 이상은 결합하여 환을 형성해도 좋다. n은 0 또는 1을 나타낸다.

[0174] R_{17'}는 -COOH, -COOR₅, -CN, 히드록실기, 알콕시기, -CO-NH-R₆, -CO-NH-SO₂R₆ 또는 이하에 나타낸 -Y기를 나타낸다.

[0175] R₆은 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

[0176] -Y기:



[0177]

[0178] -Y기에서, R_{21'}~R_{30'}은 각각 수소원자 또는 알킬기를 독립적으로 나타내고, a 및 b는 각각 1 또는 2를 나타낸다.

[0179] 일반식(pI)~(pVI)에서, R₁₂~R₂₅의 알킬기는 탄소수가 1~4개인 직쇄 또는 분기 알킬기이고, 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 및 tert-부틸기가 열거된다.

[0180] 상기 알킬기 및 알콕시기가 더 가져도 좋은 치환기의 예로는 탄소수가 1~4개인 알콕시기, 할로젠원자(예를 들면, 불소, 염소, 브롬, 요오드), 아실기, 알실옥시기, 시아노기, 히드록실기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기 및 니트로기가 열거된다.

[0181] R₁₁~R₂₅의 시클로알킬기 및 탄소원자와 함께 Z로 형성되는 시클로알킬기는 단환 또는 다환이어도 좋다. 그 구체예로는 단환, 2환, 3환 또는 탄소수가 5개 이상인 4환을 갖는 기가 열거된다. 그 탄소수는 6~30개가 바람직하고, 보다 바람직하게는 7~25개이다. 이들 시클로알킬기는 각각 치환기를 가져도 좋다.

[0182] 시클로알킬기의 바람직한 예로는 아다만틸기, 노르아다만틸기, 데칼린 잔기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 노르보닐기, 세드롤기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기 및 시클로도데카닐기가 열거된다. 이들 중에서, 아다만틸기, 데칼린 잔기, 노르보닐기, 세드롤기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기 및 시클로도데카닐기가 바람직하다.

[0183] 시클로알킬기의 치환기의 예로는 알킬기, 할로젠원자, 히드록실기, 알콕시기, 카르복실기 및 알콕시카르보닐기가 열거된다. 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필 및 부틸 등의 저급 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기로 이루어진 군에서 선택되는 알킬기이다. 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의, 탄소수가 1~4개인 알콕시기가 열거된다. 상기 알킬기, 알콕시기 및 알콕시카르보닐기가 더 가져도 좋은 치환기의 예로는 히드록실기, 할로젠원자 및 알콕시기가 열거된다.

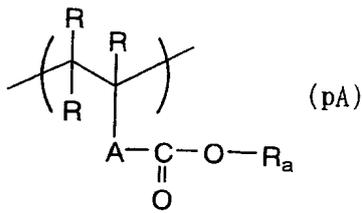
[0184] 일반식(pI)~(pVI)으로 표시되는 구조는 각각 수지에서 알칼리 가용성기의 보호를 위해 사용할 수 있다. 알칼리 가용성기의 예로는 이 기술분야에서 알려진 여러가지 기가 열거된다.

[0185] 그 구체예로는 카르복실산기, 술폰산기, 페놀기 및 티올기가 열거된다. 이들 중에서, 카르복실산기 및 술폰산기가 바람직하다.

[0186] 수지에서 일반식(pI)~(pVI) 중 어느 하나로 표시되는 구조로 보호되는 알칼리 가용성기의 바람직한 예로는 카르복실기의 수소원자가 일반식(pI)~(pVI) 중 어느 하나로 표시되는 구조로 치환된 구조가 열거된다.

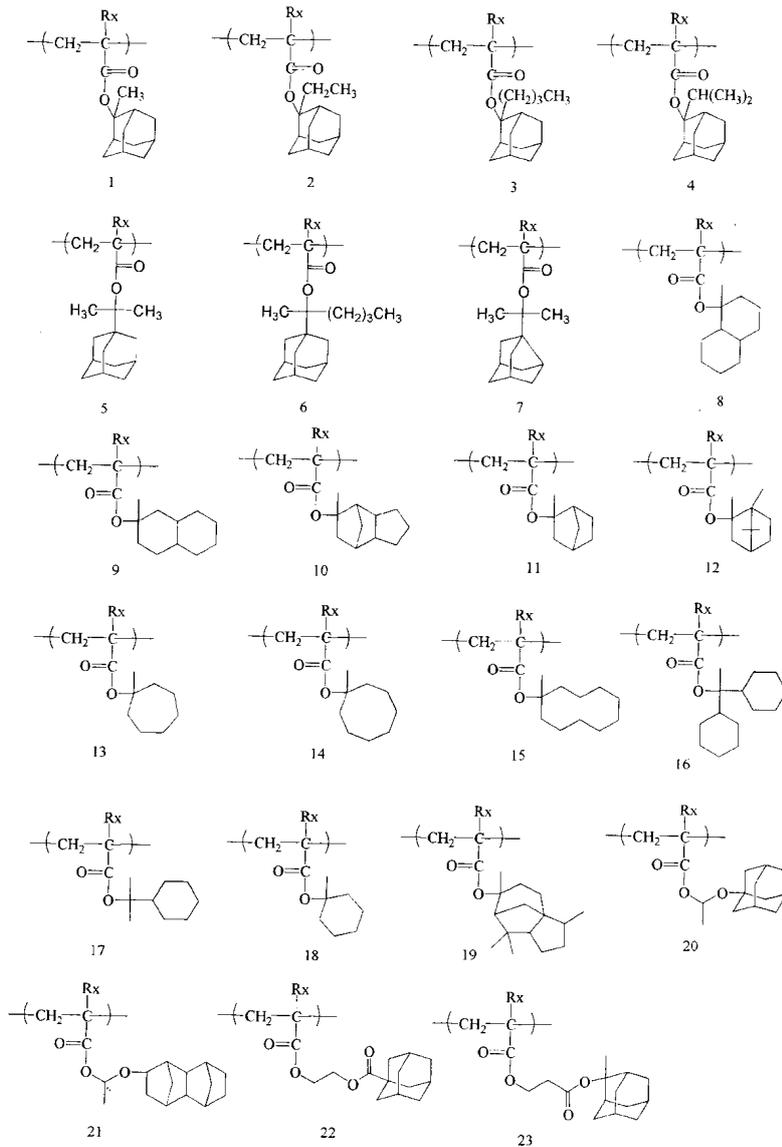
[0187] 일반식(pI)~(pVI) 중 어느 하나로 표시되는 구조로 보호된 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위는 하기 일반식

(pA)으로 표시되는 반복단위가 바람직하다.



- [0188]
- [0189] 일반식에서, R은 수소원자, 할로겐원자 또는 탄소수가 1~4개인 직쇄 또는 분기 알킬기를 나타내고, 복수의 R은 동일하거나 달라도 좋다.
- [0190] A는 단일결합, 또는 알킬렌기, 에테르기, 티오에티르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미도기, 술폰아미도기, 우레탄기 및 우레아기로 이루어지는 군에서 선택되는 단일기 또는 2개 이상 기의 조합을 나타낸다.
- [0191] Ra는 일반식(pI)~(pVI) 중 어느 하나의 기를 나타낸다.
- [0192] 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위는 2-알킬-2-아다만틸 (메타)아크릴레이트 또는 디알킬(1-아다만틸)메틸 (메타)아크릴레이트를 포함하는 반복단위가 더욱 바람직하다.
- [0193] 일반식(pA)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타낸다.

[0194] (일반식에서, Rx는 H, CH₃ 또는 CF₃이다.)



[0195]

[0196] 일반식(II-AB)에서, R₁₁' 및 R₁₂'는 각각 수소원자, 시아노기, 할로겐원자 또는 알킬기를 독립적으로 나타낸다.

[0197] Z'는 2개의 결합된 탄소원자(C-C)를 포함하는 지환식 구조를 형성하는 원자단을 나타낸다.

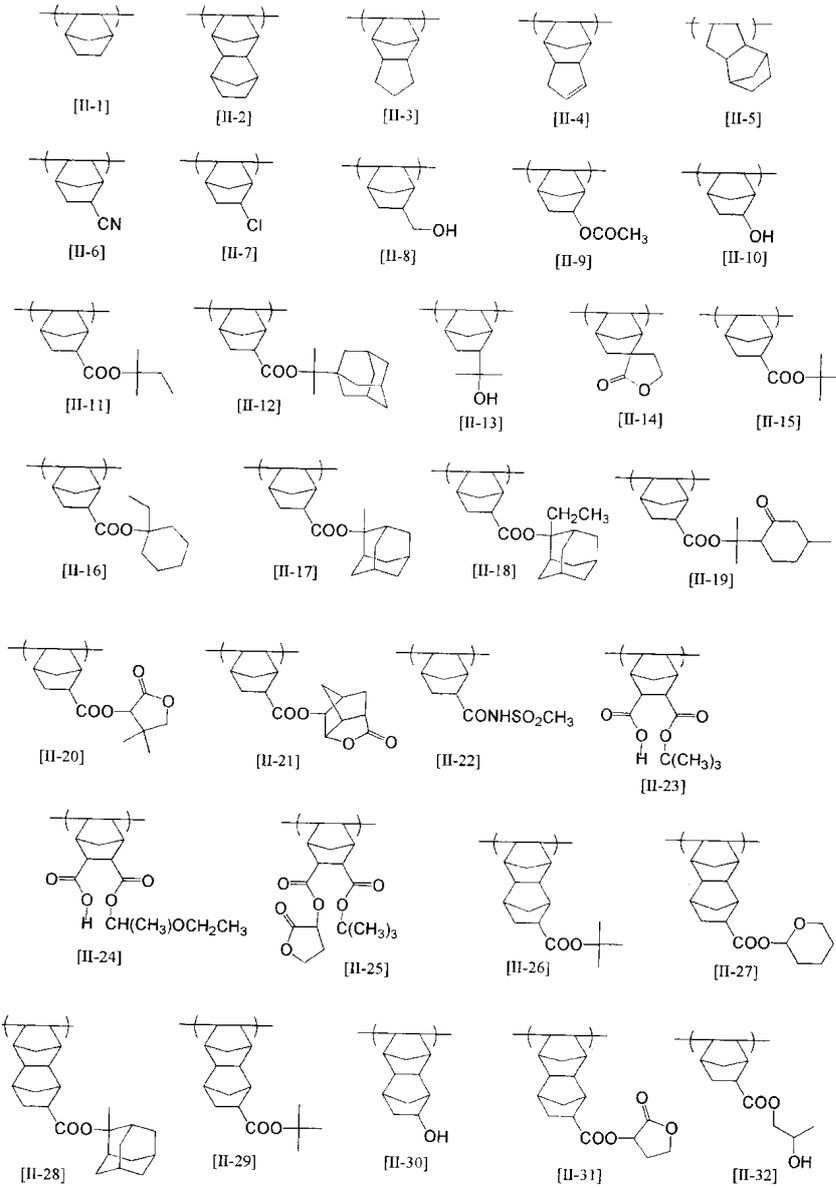
[0198] R₁₁' 및 R₁₂'의 할로겐원자의 예로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자가 열거된다.

[0199] R₁₁', R₁₂' 및 R₂₁'~R₃₀'의 알킬기는 탄소수가 1~10개인 직쇄 또는 분기 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수가 1~6개인 직쇄 또는 분기 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 또는 tert-부틸기이다.

[0200] 알킬기가 더 가져도 좋은 치환기의 예로는 히드록실기, 할로겐원자, 카르복실기, 알콕시기, 아실기, 시아노기 및 아실옥시기이 열거된다. 할로겐원자의 예로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자가 열거되고; 알콕시기의 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기 및 부톡시기 등의 탄소수가 1~4개인 알콕시기이 열거되고; 아실기의 예로는 포르밀기 및 아세틸기이 열거되고; 아실옥시기의 예로는 아세톡시기이 열거된다.

[0201] Z'로 표시되는 지환식 구조를 형성하는 원자단은 수지에서 치환기를 가져도 좋은 지환식 탄화수소의 반복단위를 형성하는 원자단이고, 이들 원자단 중에서 가교 지환식 구조를 형성하여 가교 지환식 탄화수소 반복단위를 형성하는 원자단이 바람직하다.

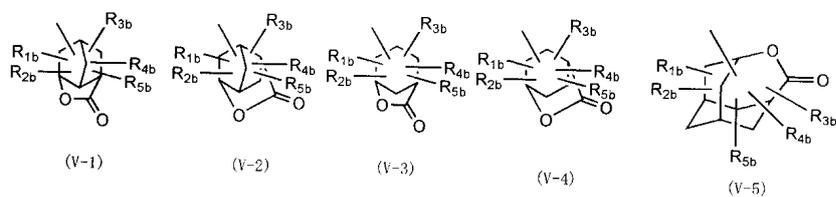
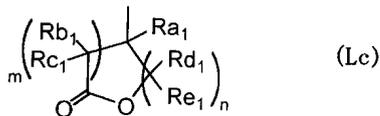
- [0202] 형성되는 지환식 탄화수소의 골격의 예는 일반식(p I)~(pVI)에서 R₁₁~R₂₅의 지환식 탄화수소기의 것과 동일하다.
- [0203] 지환식 탄화수소 골격은 치환기를 가져도 좋고, 치환기의 예로는 일반식(II-A) 및 (II-B)에서의 R_{13'}~R_{16'}가 열거된다.
- [0204] 가교 지환식 탄화수소를 갖는 반복단위 중에서, 일반식(II-A) 및 (II-B)으로 표시되는 반복단위가 보다 바람직하다.
- [0205] 본 발명에서 사용되는 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에서, 산분해성기는 -C(=O)-X-A'R_{17'}에 함유되어도 좋고, 또는 일반식(II-AB)에서 Z'의 치환기로서 함유되어도 좋다.
- [0206] 산분해성기의 구조는 -C(=O)-X₁-R₀로 표시된다.
- [0207] 이 일반식에서, R₀는 tert-부틸기 및 tert-아밀기 등의 3급 알킬기, 이소보로닐기, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기 및 1-시클로헥실옥시에틸기 등의 1-알콕시에틸기, 1-메톡시메틸기 및 1-에톡시메틸기 등의 알콕시메틸기, 3-옥소알킬기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기, 트리알킬실릴에스테르기, 3-옥소시클로헥실에스테르기, 2-메틸-2-아다만틸기, 메발론 락톤 잔기 등을 나타내고, X₁은 상기 X와 동일한 의미이다.
- [0208] R_{13'}~R_{16'}의 할로겐원자의 예로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자가 열거된다.
- [0209] R₅, R₆ 및 R_{13'}~R_{16'}의 알킬기는 탄소수가 1~10개인 직쇄 또는 분기 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수가 1~6개인 직쇄 또는 분기 알킬기, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 또는 tert-부틸기이다.
- [0210] R₅, R₆ 및 R_{13'}~R_{16'}의 시클로알킬기는, 예를 들면 단환 알킬기 또는 가교 탄화수소이고, 그 예로는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 2-메틸2-아다만틸기, 노르보닐기, 보로닐기, 이소보로닐기, 트리시클로데카닐기, 디시클로펜테닐기, 노르보난 에폭시기, 멘틸기, 이소멘틸기, 네오멘틸기 및 테트라시클로도데카닐기가 열거된다.
- [0211] R_{13'}~R_{16'} 중 2개 이상이 조합되어 형성되는 환으로는 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵탄 및 시클로옥탄 등의 탄소수 5~12개인 환이 열거된다.
- [0212] R_{17'}의 알콕시기는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 탄소수가 1~4개인 알콕시기가 열거된다.
- [0213] 알킬기, 시클로알킬기 및 알콕시기가 더 가져도 좋은 치환기의 예로는 히드록실기, 할로겐원자, 카르복실기, 알콕시기, 아실기, 시아노기, 아실옥시기, 알킬기 및 시클로알킬기가 열거된다. 할로겐원자의 예로는 염소원자, 브롬원자, 불소원자 및 요오드원자가 열거되고; 알콕시기의 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 탄소수가 1~4개인 알콕시기가 열거되고; 아실기의 예로는 포르밀기 및 아세틸기가 열거되고; 아실옥시기의 예로는 아세톡시기가 열거된다.
- [0214] 알킬기 및 환상 탄화수소기의 예로는 상술한 것이 열거된다.
- [0215] A'의 2가 연결기는 알킬렌기, 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 에스테르기, 아미도기, 술폰아미도기, 우레탄기 및 우레아기로 이루어진 군에서 선택되는 단일기 또는 2개 이상 기의 조합이 열거된다.
- [0216] 본 발명에서 사용되는 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에서, 산의 작용하에서 분해할 수 있는 기는 일반식(p I)~(pVI) 중 어느 하나로 표시되는 지환식 탄화수소-함유 부분구조를 갖는 반복단위, 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위 및 후술하는 공중합 성분의 반복단위 중에서 하나 이상의 반복단위에 함유되어도 좋다.
- [0217] 일반식(II-A) 및 (II-B)에서 R_{13'}~R_{16'}의 여러가지 치환기는 일반식(II-AB)에서 지환식 구조를 형성하는 원자단의 치환기 또는 가교 지환식 구조를 형성하는 원자단 Z가 되어도 좋다.
- [0218] 일반식(II-A) 및 (II-B)으로 표시되는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.



[0219]

[0220]

본 발명의 지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 락톤기를 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 하기 일반식(Lc)으로 또는 하기 일반식(V-1)~(V-5) 중 어느 하나로 표시되는 락톤 구조를 갖는 기를 포함하는 반복단위이다. 또한, 락톤 구조를 갖는 기는 주쇄에 직접 결합되어도 좋다.



[0221]

[0222]

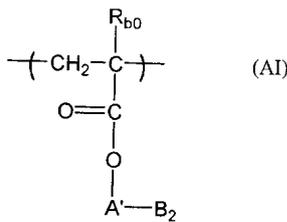
일반식(Lc)에서, Ra₁, Rb₁, Rc₁, Rd₁ 및 Re₁은 각각 수소원자 또는 알킬기를 독립적으로 나타내고, m과 n은 각각

0~3의 정수를 독립적으로 나타내고, 또한 m+n은 2~6이다.

[0223] 일반식(V-1)~(V-5)에서, R_{1b}~R_{5b}는 각각 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알킬술폰닐이미노기 또는 알케닐기를 나타내고, R_{1b}~R_{5b} 중 2개가 결합하여 환을 형성해도 좋다.

[0224] 일반식(Lc)에서 Ra₁~Re₁의 알킬기 및 일반식(V-1)~(V-5)에서 R_{1b}~R_{5b}의 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기 및 알킬술폰닐이미노기의 알킬기로는 직쇄 또는 분기 알킬기가 열거되고, 치환기를 가져도 좋다. 알킬기가 가져도 좋은 치환기의 바람직한 예로는 히드록실기, 할로겐원자, 카르복실기, 알콕시기, 아실기, 시아노기, 아실옥시기 및 시클로알킬기가 열거된다.

[0225] 일반식(Lc)으로 또는 일반식(V-1)~(V-5) 중 어느 하나로 표시되는 락톤구조를 갖는 기를 포함하는 반복단위의 예로는 일반식(II-A) 또는 (II-B)에서 R_{13'}~R_{16'} 중 하나 이상이 일반식(V-1)~(V-5) 중 어느 하나로 또는 일반식(Lc)으로 표시되는 기(예를 들면, -COOR₅의 R₅는 일반식(V-1)~(V-5) 중 어느 하나 또는 일반식(Lc)으로 표시되는 기이다)를 갖는 반복단위, 및 하기 일반식(AI)으로 표시되는 반복단위가 열거된다:



[0226]

[0227] 일반식(AI)에서, R_{b0}는 수소원자, 할로겐원자 또는 탄소수가 1~4개인 알킬기를 나타낸다. R_{b0}의 알킬기가 가져도 좋은 치환기의 구체예로는 일반식(V-1)~(V-5)에서 R_{1b}의 알킬기가 가져도 좋은 치환기의 바람직한 예로서 상술한 것이 열거된다.

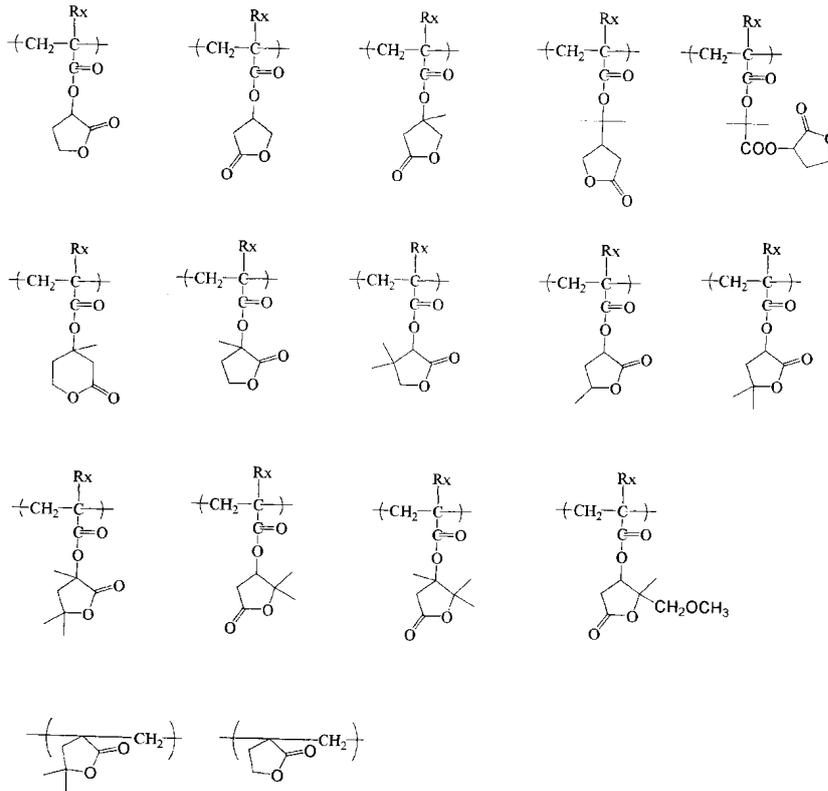
[0228] R_{b0}의 할로겐원자의 예로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자가 열거된다. R_{b0}은 할로겐원자가 바람직하다.

[0229] A'는 단일결합, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 알킬렌기 또는 그 조합을 포함하는 2가기를 나타낸다.

[0230] B₂는 일반식(Lc)으로 또는 일반식(V-1)~(V-5) 중 어느 하나로 표시되는 기를 나타낸다.

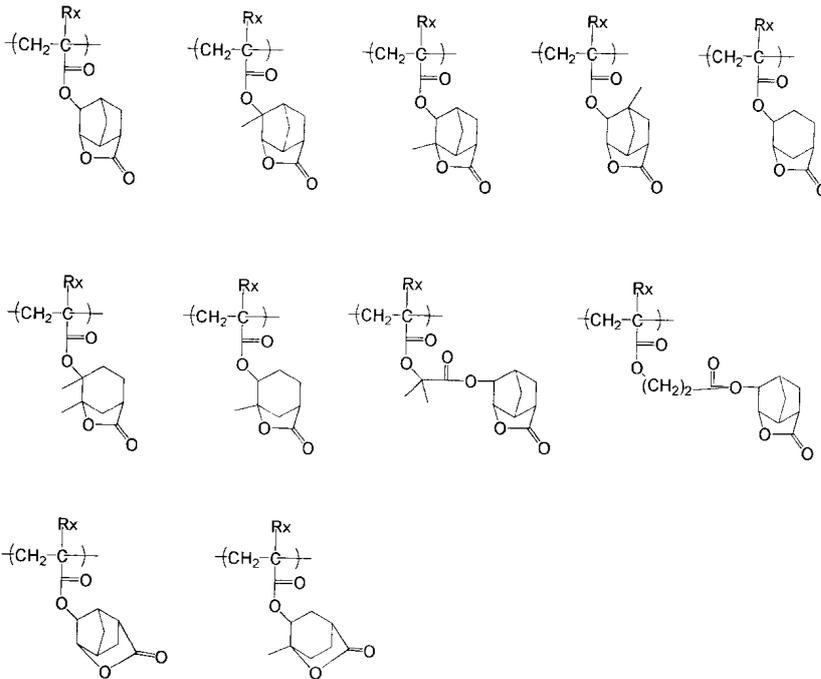
[0231] 락톤구조를 갖는 기를 포함하는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0232] (일반식에서, Rx는 H, CH₃ 또는 CF₃이다.)



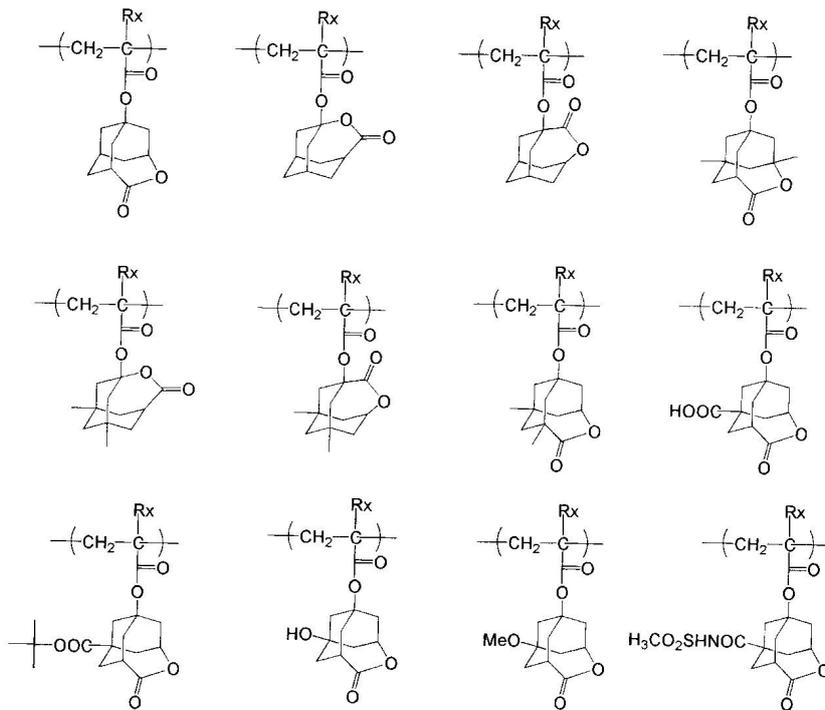
[0233]

[0234] (일반식에서, Rx는 H, CH₃ 또는 CF₃이다.)



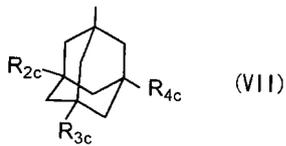
[0235]

[0236] (일반식에서, Rx는 H, CH₃ 또는 CF₃이다.)



[0237]

[0238] 본 발명에서 사용되는 지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 하기 일반식(VII)으로 표시되는 아다만탄구조를 갖는 기를 포함하는 반복단위를 가져도 좋다:

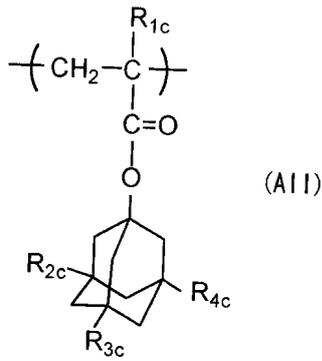


[0239]

[0240] 일반식(VII)에서, R_{2c}~R_{4c}는 각각 수소원자 또는 히드록실기를 독립적으로 나타내고, 단 R_{2c}~R_{4c} 중 하나 이상은 히드록실기를 나타낸다.

[0241] 일반식(VII)으로 표시되는 기는 디히드록시체 또는 모노히드록시체인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 디히드록시체이다.

[0242] 일반식(VII)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위의 예로는 일반식(II-A) 또는 (II-B)에서 R_{13'}~R_{16'} 중 어느 하나가 일반식(VII)으로 표시되는 기를 갖는 반복단위(예를 들면, -COOR₅의 R₅는 일반식(VII)으로 표시되는 기이다), 및 하기 일반식(AII)으로 표시되는 반복단위가 열거된다:



[0243]

[0244]

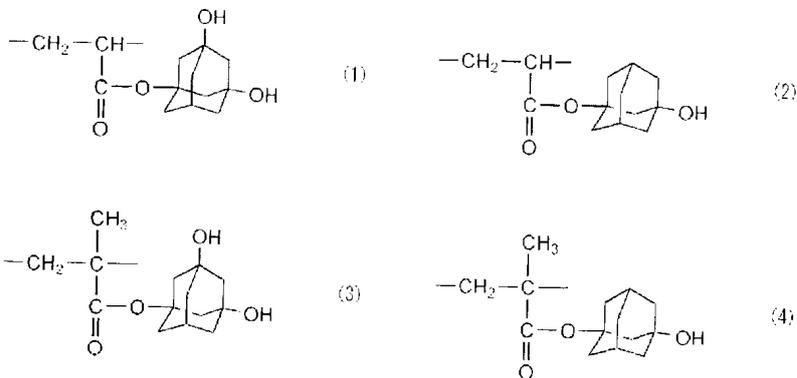
일반식(AII)에서, R_{1c}는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0245]

R_{2c}~R_{4c}는 각각 수소원자 또는 히드록실기를 독립적으로 나타내고, 단 R_{2c}~R_{4c}중 하나 이상은 히드록실기를 나타낸다. R_{2c}~R_{4c} 중 2개가 히드록실기인 반복단위가 바람직하다.

[0246]

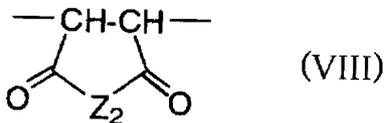
일반식(AII)으로 표시되는 구조를 갖는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.



[0247]

[0248]

본 발명에 사용되는 지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 하기 일반식(VIII)으로 표시되는 반복단위를 가져도 좋다:



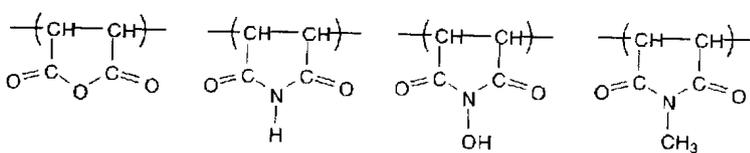
[0249]

[0250]

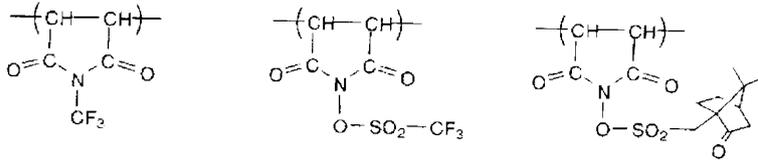
일반식(VIII)에서, Z₂는 -O- 또는 -N(R₄₁)-을 나타낸다. R₄₁은 수소원자, 히드록실기, 알킬기 또는 -OSO₂-R₄₂를 나타낸다. R₄₂는 알킬기, 시클로알킬기 또는 캠프 잔기를 나타낸다. R₄₁ 및 R₄₂의 알킬기는 할로겐원자(바람직하게는 불소원자) 등으로 치환되어도 좋다.

[0251]

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



[0252]



- [0253]
- [0254] 본 발명에 사용되는 지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위를 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 카르복실기를 갖는 반복단위이다. 이러한 반복단위를 포함함으로써, 콘택트홀을 형성하는데 사용함에 있어서 해상도가 증가한다. 카르복실기를 갖는 반복단위로서, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의한 반복단위 등의, 카르복실기가 수지 주쇄에 직접 결합된 반복단위, 및 카르복실기가 연결기를 통해 수지 주쇄에 결합된 반복단위가 열거되고, 모두 바람직하다. 연결기는 단환 또는 다환의 탄화수소 구조를 가져도 좋다. 아크릴산 및 메타크릴산이 더욱 바람직하다.
- [0255] 본 발명에서 지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기관에 대한 밀착성, 레지스트 프로파일, 및 해상력, 내열성 및 감도 등의 레지스트에 일반적으로 요구되는 성능을 조정할 목적으로, 상기 반복구조단위 이외에 각종 반복구조단위를 포함할 수 있다.
- [0256] 이러한 반복구조단위의 예로는 후술하는 모노머에 대응하는 반복구조단위가 열거되지만, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0257] 이들 반복구조단위를 포함함으로써, 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에 요구되는 성능, 특히 (1) 도포용제에서의 용해도, (2) 막형성 특성(유리전이점), (3) 알칼리 현상도, (4) 막손실(소수성, 친수성 또는 알칼리 가용성기의 선택), (5) 기관에 대한 미노광부의 밀착 및 (6) 드라이 에칭 내성 등을 적절히 조절할 수 있다.
- [0258] 모노머의 예로는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 알릴 화합물, 비닐 에테르 및 비닐 에스테르에서 선택되는 하나의 첨가중합성 불포화 결합을 갖는 화합물이 열거된다.
- [0259] 이들 이외에, 상술한 각종 반복구조단위에 대응하는 모노머와 공중합가능한 첨가중합성 불포화 화합물을 공중합해도 좋다.
- [0260] 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에서, 포함되는 각 반복구조단위의 몰비는 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기관에 대한 밀착성, 및 해상력, 내열성 및 감도 등의 레지스트에 일반적으로 요구되는 성능을 조절하기 위해 적절히 결정된다.
- [0261] 본 발명에서 사용되는 지환식 탄화수소계 산분해성 수지의 바람직한 실시형태로서, 하기 수지가 열거된다.
- [0262] (1) 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 지환식 탄화수소-함유 부분구조를 갖는 반복단위를 포함하는 수지(측쇄형), 및
- [0263] (2) 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위를 포함하는 수지(주쇄형)
- [0264] (2)의 수지는 더 열거되고, 예를 들면
- [0265] (3) 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위, 무수 말레산 유도체 및 (메타)아크릴레이트 구조를 갖는 수지(혼성형).
- [0266] 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에 있어서, 산분해성기를 갖는 반복단위의 함유량은 총 반복구조단위에서 10~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~50몰%, 더욱 바람직하게는 25~40몰%이다.
- [0267] 본 발명에서, 하나 이상의 메타크릴산 에스테르 반복단위 및 하나 이상의 아크릴산 에스테르 반복단위는 산분해성기를 갖는 반복단위로서 포함되는 것이 바람직하다. 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르의 몰비는 일반적으로 10/90~90/10이고, 바람직하게는 20/80~80/20, 보다 바람직하게는 30/70~70/30이고, 더욱 바람직하게는 40/60~60/40이다.
- [0268] 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에서, 일반식(pI)~(pV) 중 어느 하나로 표시되는 지환식 탄화수소-함유 부분구조를 갖는 반복단위의 함유량은 총 반복구조단위를 기준으로 30~70몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 35~65몰%, 더욱 바람직하게는 40~60몰%이다.
- [0269] 지환식 탄화수소계 산분해성 수지에서, 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위의 함유량은 총 반복구조단위를 기

준으로 10~60몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15~55몰%, 더욱 바람직하게는 20~50몰%이다.

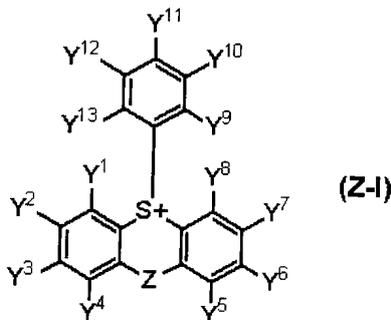
[0270] 수지에서, 더 공중합되는 성분으로서 모노머를 기준으로 한 반복구조단위의 함유량은 소망의 레지스트 성능에 따라 임의로 설정할 수도 있지만 일반적으로 그 함유량은 일반식(I)~(pVI) 중 어느 하나로 표시되는 지환식 탄화수소-함유 부분구조를 갖는 반복구조단위와 일반식(II-AB)으로 표시되는 반복단위의 총 몰수를 기준으로 99 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90몰% 이하, 더욱 바람직하게는 80몰% 이하이다.

[0271] 본 발명에 사용하는 지환식 탄화수소계 산분해성 수지는 종래의 방법(예를 들면, 라디칼 중합)에 따라 합성할 수 있다. 예를 들면, 일반적인 합성방법에 있어서, 모노머종을 반응용기에 일괄적으로 또는 반응 과정에서 넣고, 필요에 따라 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 에스테르류(예를 들면, 디이소프로필 에테르) 및 케톤류(예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤) 등의 반응 용제, 에틸 아세테이트 등의 에스테르 용제, 또는 후술하는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 등의 본 발명의 조성물을 용해하여 균일한 용액을 제조할 수 있는 용제에 용해하고, 그 다음 필요에 따라 질소 또는 아르곤 등의 불활성 가스 분위기에서 시판의 라디칼 개시제(예를 들면, 아조계 개시제, 과산화물)를 사용하여 중합을 개시한다. 개시제는 필요에 따라 일괄적으로 또는 나누어서 첨가한다. 반응의 종료 후, 반응물을 용제에 넣고, 분말 또는 고체 회수 등의 방법으로 소망의 폴리머를 회수한다. 반응 농도는 20질량% 이상이고, 바람직하게는 30질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 40질량% 이상이고, 반응온도는 10~150℃이고, 바람직하게는 30~120℃, 보다 바람직하게는 50~100℃이다.(본 명세서에서 질량비는 중량비와 같다.)

[0272] 본 발명의 감광성 조성물에 있어서, 성분 B는 탄소수 4개 이상의 산분해성기를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10개 이상, 더욱 바람직하게는 12개 이상이다.

[0273] 성분(B)의 화합물로서, 1종을 단독으로 사용해도 좋고 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0274] [2] (Z)일반식(Z-I)으로 표시되는 구조를 갖는 술포늄 양이온을 갖는 화합물(이하 "화합물(Z)" 또는 "성분(Z)"라고도 함)



[0275]

[0276] 일반식(Z-I)에서, Y¹-Y¹³은 각각 수소원자 또는 치환기를 독립적으로 나타내고, 인접한 종끼리 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다.

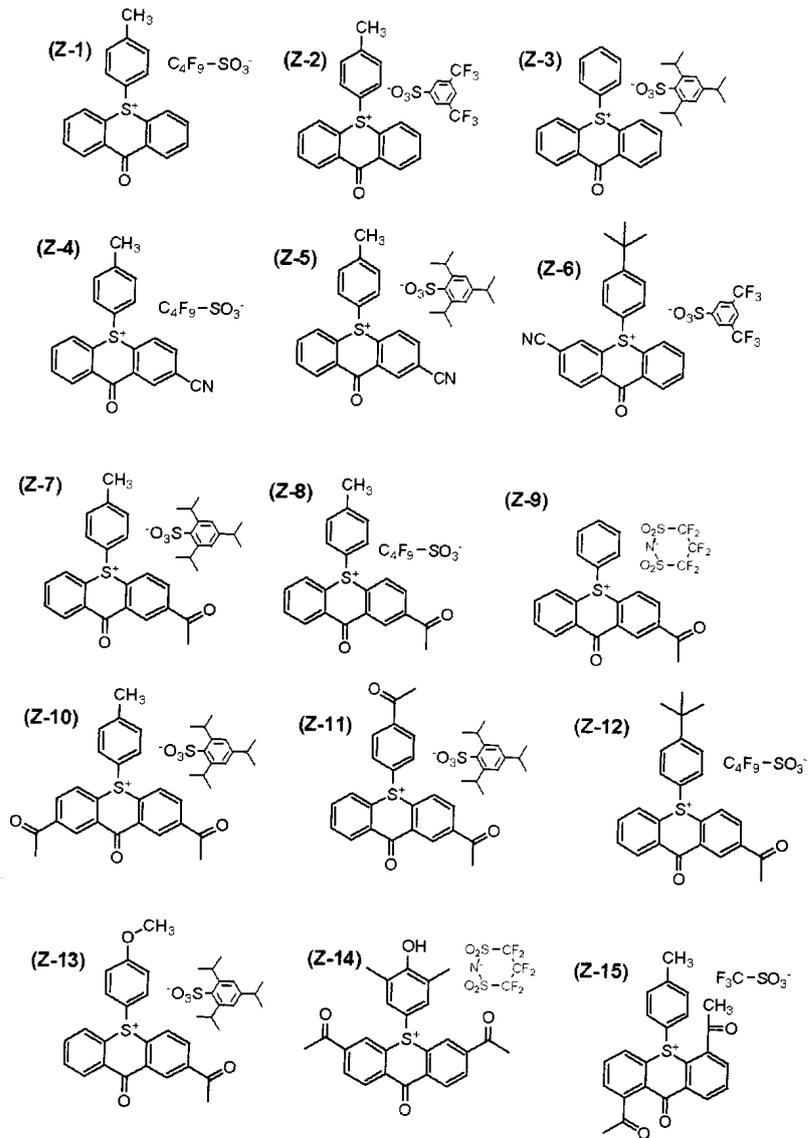
[0277] Z는 단일결합 또는 2가 연결기를 나타낸다.

[0278] 일반식(Z-I)에서 Y¹-Y¹³로 표시되는 치환기는 특별히 제한되지 않고 어느 치환기를 가져도 좋지만, 그 예로는 할로겐원자, 알킬기, 시클로알킬기(비시클로알킬기 및 트리시클로알킬기 포함), 알케닐기(시클로알케닐기 및 비시클로알케닐기 포함), 알키닐기, 아릴기, 복소환기, 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시기(시클로알콕시기 포함), 아릴옥시기, 실릴옥시기, 복소환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일옥시기, 알콕시카르보닐옥시기(시클로알콕시카르보닐옥시기 포함), 아릴옥시카르보닐옥시기, 아미노기(아닐리노기 포함), 암모니오기, 아실아미노기, 아미노카르보닐아미노기, 알콕시카르보닐아미노기(시클로알콕시카르보닐아미노기 포함), 아릴옥시카르보닐아미노기, 술포아미노기, 알킬-, 시클로알킬- 또는 아릴-술포닐아미노기, 메르캅토기, 알킬티오기(시클로알킬티오기 포함), 아릴티오기, 복소환 티오기, 술포아미노기, 술포기, 알킬-, 시클로알킬- 또는 아릴-술포닐기, 알킬-, 시클로알킬- 또는 아릴-술포닐기, 아실기, 아릴옥시카르보닐기, 알콕시카르보닐기(시클로알콕시카르보닐기 포함), 카바모일기, 아릴 또는 복소환 아조기, 이미도기, 포스포노기, 포스포닐기, 포스포닐옥시기, 포스포닐아미노기, 포스포노기, 실릴기, 히드라지노기, 우레이도기, 보론산기(-B(OH)₂), 포스페이트기(-OPO(OH)₂), 술페이트기(-OSO₃H) 및 다른 공지된 치환기가 예시된다.

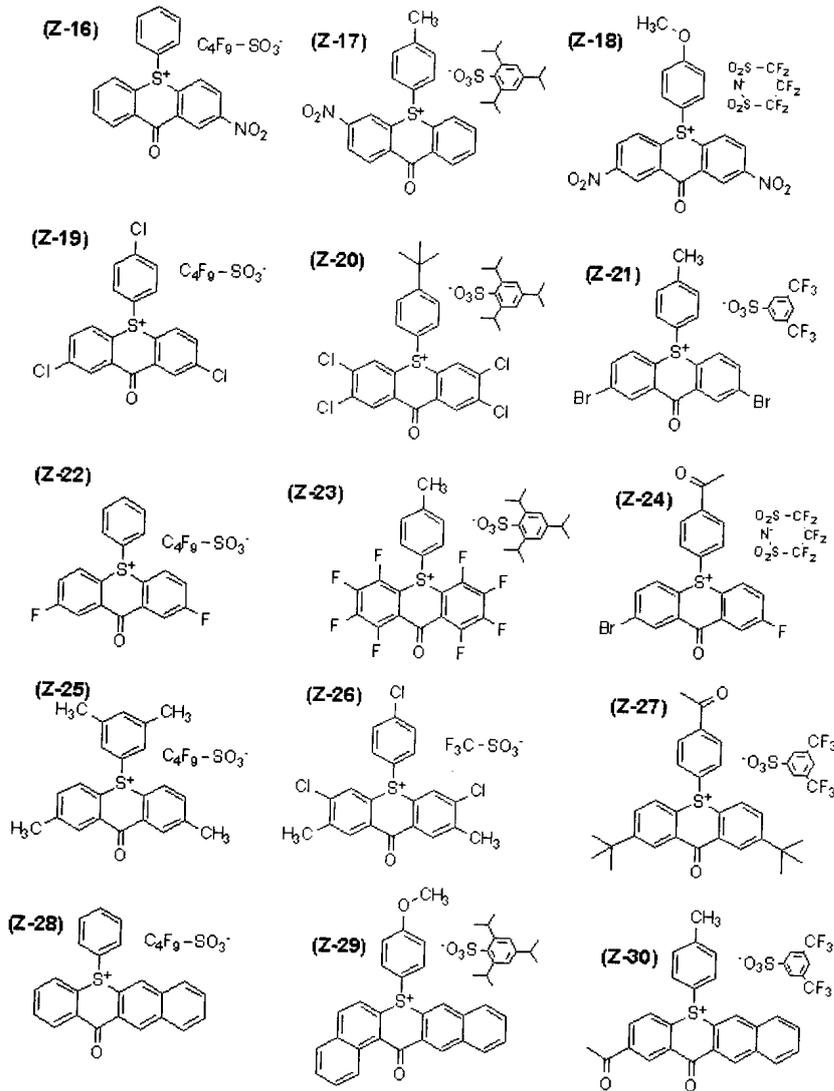
- [0279] 이들 기가 가져도 좋은 추가적인 치환기로서, 알콜성 히드록실기가 바람직하다.
- [0280] $Y^1\sim Y^{13}$ 는 각각 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 시클로알킬기(비시클로알킬기 및 트리시클로알킬기 포함), 알케닐기(시클로알케닐기 및 비시클로알케닐기 포함), 알킬닐기, 아릴기, 시아노기, 히드록실기, 카르복실기, 알콕시기(시클로알콕시기 포함), 아릴옥시기, 아실옥시기, 카바모일옥시기, 아실아미노기, 아미노카르보닐아미노기, 알콕시카르보닐아미노기(시클로알콕시카르보닐아미노기 포함), 아릴옥시카르보닐아미노기, 술포모일아미노기, 알킬-, 시클로알킬- 또는 아릴-술포닐아미노기, 알킬티오기(시클로알킬티오기 포함), 아릴티오기, 술포모일기, 알킬-, 시클로알킬- 또는 아릴-술포닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알콕시카르보닐기(시클로알콕시카르보닐기 포함), 카바모일기, 이미도기, 실릴기 또는 우레이도기인 것이 바람직하다.
- [0281] $Y^1\sim Y^{13}$ 는 각각 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 시클로알킬기(비시클로알킬기 및 트리시클로알킬기 포함), 시아노기, 히드록실기, 알콕시기(시클로알콕시기 포함), 아실옥시기, 아실아미노기, 아미노카르보닐아미노기, 알콕시카르보닐아미노기(시클로알콕시카르보닐아미노기 포함), 알킬-, 시클로알킬- 또는 아릴-술포닐아미노기, 알킬티오기(시클로알킬티오기 포함), 술포모일기, 알킬-, 시클로알킬-, 또는 아릴-술포닐기, 알콕시카르보닐기(시클로알콕시카르보닐기 포함) 또는 카바모일기가 보다 바람직하다.
- [0282] $Y^1\sim Y^{13}$ 는 각각 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기(비시클로알킬기 및 트리시클로알킬기 포함), 시아노기, 히드록실기, 알콕시기(시클로알콕시기 포함) 또는 알킬술포닐기가 더욱 바람직하다.
- [0283] $Y^1\sim Y^{13}$ 중 인접하는 것이 서로 결합하여 형성되는 환으로는, 예를 들면 방향족 또는 비방향족 탄화수소환, 복소환 및 이들 환이 더 결합하여 형성되는 다환의 축합환이 열거된다. 그 예로는, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 펜안트라센환, 플루오렌환, 트리페닐렌환, 나프타센환, 비페닐환, 피롤환, 푸란환, 티오펴환, 이미다졸환, 옥사졸환, 티아졸환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 피리다진환, 인돌리진환, 인돌환, 벤조푸란환, 벤조티오펴환, 이소벤조푸란환, 퀴놀리딘환, 퀴놀린환, 프탈라진환, 나프티리딘환, 퀴녹살린환, 퀴녹사졸린환, 이소퀴놀린환, 카르바졸환, 펜안트리딘환, 아크리딘환, 펜안트롤린환, 티안트렌환, 크로멘환, 크산텐환, 페녹틴환, 페노티아진환 및 페나진환이 예시된다.
- [0284] Z의 2가 연결기의 예로는 알킬렌기, 아릴렌기, 에테르기, 티오에테르기, 아미노기, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 카르보닐기, 술피드기, 술포기, 술포시드기, $-\text{COO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{SO}_2\text{NH}-$, $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{OCF}_2\text{O}-$, $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$, $-\text{SS}-$, $-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$, $-\text{COCF}_2\text{CO}-$, $-\text{COCO}-$, $-\text{OCOO}-$ 및 $-\text{OSO}_2\text{O}-$ 가 열거된다.
- [0285] Z는 단일결합, 알킬렌기(바람직하게는 메틸렌기), 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 술피드기, 술포기, $-\text{COO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{SO}_2\text{NH}-$, $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 또는 $-\text{COCO}-$ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는, 단일결합 에테르기, 티오에테르기, 카르보닐기, 술피드기 또는 술포기이고, 더욱 바람직하게는 단일결합 또는 술포기이다.
- [0286] 성분(Z)로서 화합물은 카운터 음이온을 갖는다. 카운터 음이온은 유기 음이온이 바람직하다. 유기 음이온은 하나 이상의 탄소원자를 갖는 음이온을 나타낸다. 유기 음이온은 비친핵성 음이온이 바람직하다. 비친핵성 음이온은 친핵성 반응을 유도하는 능력이 매우 낮은 음이온이고, 이 음이온은 내부분자 친핵성 반응에 의한 에이징에서의 분해를 억제할 수 있다.
- [0287] 비친핵성 음이온의 예로는 술포네이트 음이온, 카르복실레이트 음이온, 술포닐이미드 음이온, 비스(알킬술포닐)이미드 음이온 및 트리스(알킬술포닐)메틸 음이온이 열거된다.
- [0288] 비친핵성 술포네이트 음이온의 예로는 지방족 술포네이트 음이온, 방향족 수포네이트 음이온 및 캄포 술포네이트 음이온이 열거된다. 비친핵성 카르복실레이트 음이온의 예로는 지방족 카르복실레이트 음이온, 방향족 카르복실레이트 음이온 및 아랄킬카르복실레이트 음이온이 열거된다.
- [0289] 지방족 술포네이트 음이온에서 지방족 부분은 알킬기 또는 시클로알킬기이어도 좋고, 바람직하게는 탄소수가 1~30개인 알킬기 또는 탄소수가 3~30개인 시클로알킬기이고, 그 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 에이코실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보닐기 및 보로닐기가 열거된다.
- [0290] 방향족 술포네이트 음이온에서 방향족기는 탄소수가 6~14개인 아릴기가 바람직하고, 그 예로는 페닐기, 톨릴기

및 나프틸기가 열거된다.

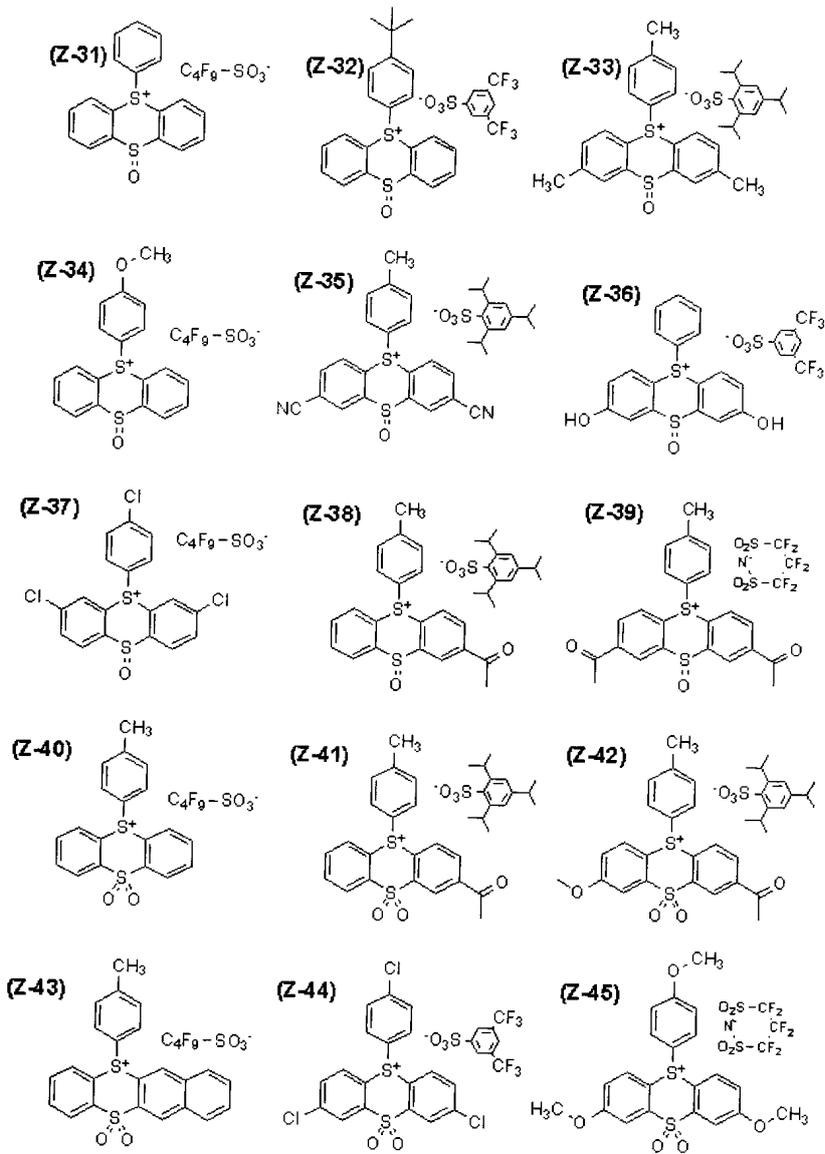
- [0291] 지방족 술포네이트 음이온 및 방향족 술포네이트 음이온에서 알킬기, 시클로알킬기 및 아릴기를 위한 치환기의 예로는, 니트로기, 할로겐 원자(예를 들면 불소, 염소, 브롬 및 요오드), 카르복실기, 히드록실기, 아미노기, 시아노기, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~5개), 시클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~15개), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~14개), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 2~7개), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~12개), 및 알콕시카르보닐옥시기(바람직하게는 탄소수 2~7개)가 열거된다. 각 기에서 아릴기 또는 환구조를 위한 것으로서, 치환기의 예로는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~15개)가 더 열거된다.
- [0292] 지방족 카르복실레이트 음이온에서 지방족 부분의 예로서 지방족 술포네이트 음이온에서와 동일한 알킬기 및 시클로알킬기가 열거된다.
- [0293] 방향족 카르복실레이트 음이온에서 방향족기의 예로는 방향족 술포네이트 음이온에서와 동일한 아릴기가 열거된다.
- [0294] 아랄킬카르복실레이트 음이온에서 아랄킬기는 탄소수가 6~12개인 아랄킬기가 바람직하고, 그 예로는 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기 및 나프틸에틸기가 열거된다.
- [0295] 지방족 카르복실레이트 음이온, 방향족 카르복실레이트 음이온 및 아랄킬카르복실레이트 음이온에서 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 아랄킬기를 위한 치환기의 예로는 방향족 술포네이트 음이온에서와 동일한 할로겐원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기 및 알킬티오기가 열거된다.
- [0296] 술포닐이미드 음이온의 예로는 사카린 음이온이 열거된다.
- [0297] 비스(알킬술포닐)이미드 음이온 및 트리스(알킬술포닐)메틸 음이온에서 알킬기는 탄소수가 1~5개인 알킬기가 바람직하고, 그 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 네오펜틸기가 열거된다. 이 알킬기를 위한 치환기의 예로는 할로겐원자, 할로겐 원자로 치환된 알킬기, 알콕시기 및 알킬티오기가 열거된다.
- [0298] 비친핵성 음이온의 다른 예로는 불소화 인, 불소화 붕소 및 불소화 안티모니가 열거된다.
- [0299] 성분(Z)으로서 화합물의 카운터 음이온은 술포네이트 음이온이 바람직하고, 보다 바람직하게는 방향족 술포네이트 음이온이다.
- [0300] 카운터 음이온의 바람직한 구체예로는 메탄술포네이트 음이온, 트리플루오로메탄술포네이트 음이온, 펜타플루오로에탄술포네이트 음이온, 헥사플루오로프로판술포네이트 음이온, 퍼플루오로부탄술포네이트 음이온, 퍼플루오로헥산술포네이트 음이온, 퍼플루오로옥탄술포네이트 음이온, 펜타플루오로벤젠술포네이트 음이온, 3,5-비스트리플루오로메틸벤젠술포네이트 음이온, 2,4,6-트리이소프로필벤젠술포네이트 음이온, 퍼플루오로에톡시에탄술포네이트 음이온, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-도데실옥시벤젠술포네이트 음이온, p-톨루엔술포네이트 음이온, 펜타플루오로벤젠술포네이트 음이온 및 캄포술포네이트 음이온이 열거된다.
- [0301] 성분(Z)으로서 화합물에서 일반식(Z-I)으로 표시되는 술포늄 양이온과 함께 존재하는 카운터 음이온은 1가이어도 좋고 또는 2가 이상이어도 좋다. 카운터 음이온이 2가 이상인 경우, 성분(Z)으로서 화합물은 일반식(Z-I)으로 표시되는 2개 이상의 술포늄 양이온을 가져도 좋다.
- [0302] 성분(Z)으로서 화합물의 함유량은 포지티브 레지스트 조성물의 전체 고체 함유량을 기준으로 1~20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~10질량%, 더욱 바람직하게는 1~7질량%이다.
- [0303] 성분(Z)으로서 화합물은 활성광선 또는 방사선 조사시 산을 발생할 수 있는 산발생제이다.
- [0304] 성분(Z)으로서 1종의 화합물을 사용해도 좋고, 또는 그 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0305] 일반식(Z-I)으로 표시되는 술포늄염(Z)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.



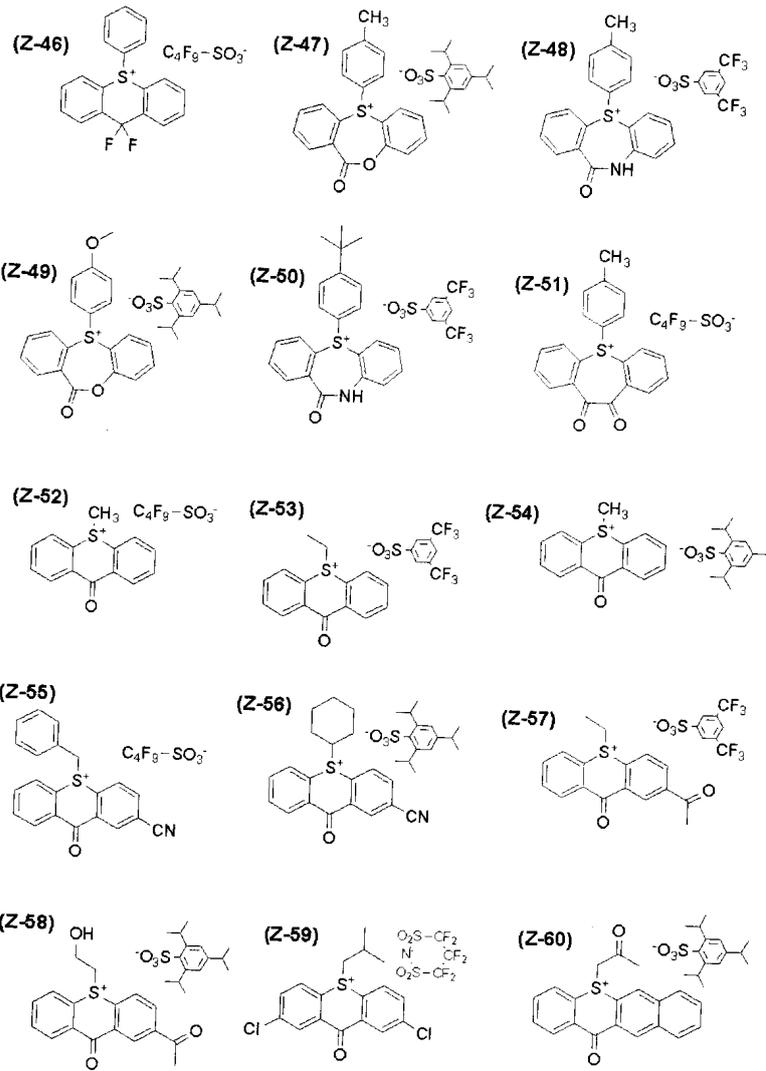
[0306]



[0307]

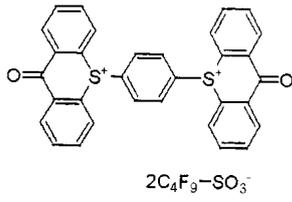


[0308]

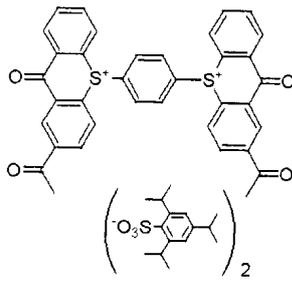


[0309]

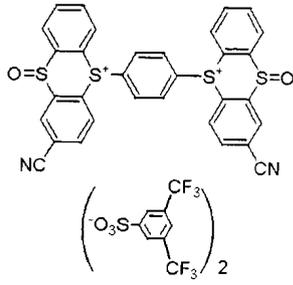
(Z-61)



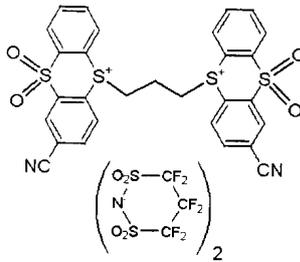
(Z-62)



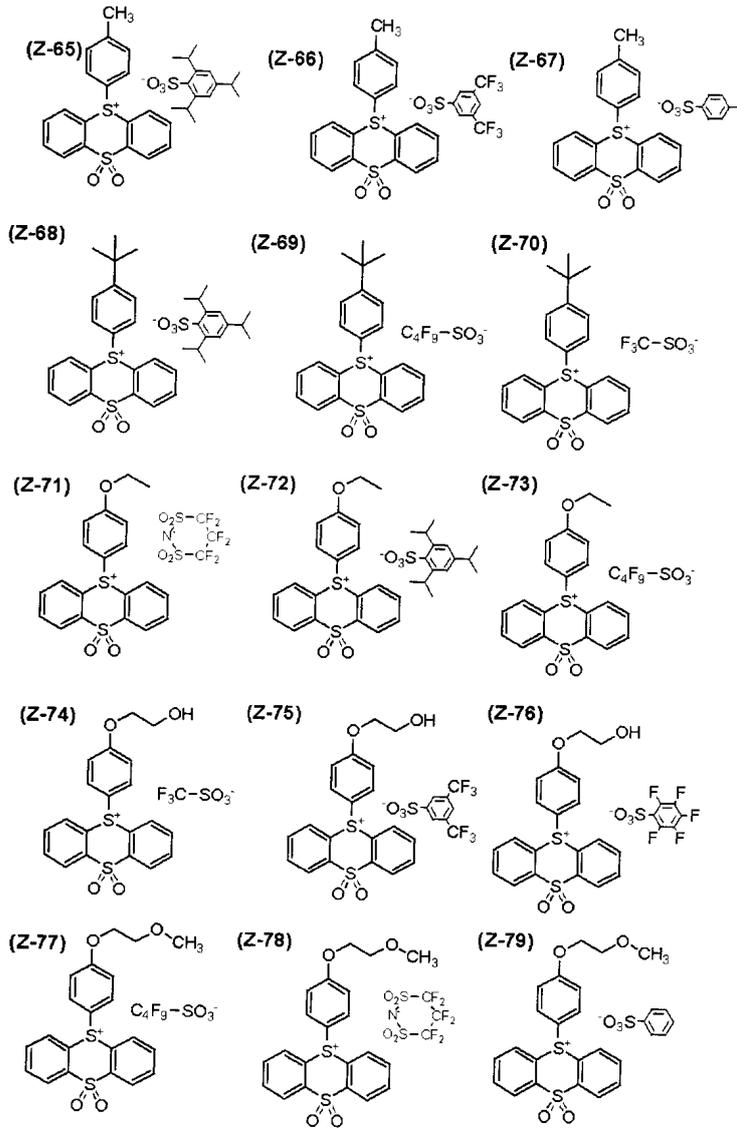
(Z-63)



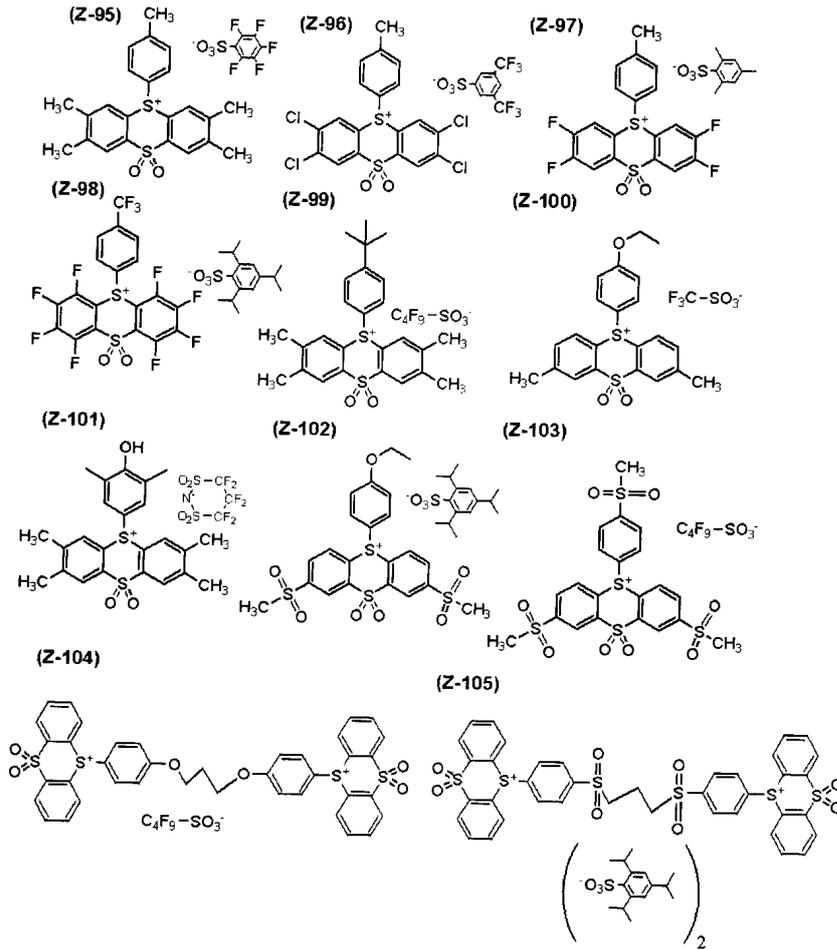
(Z-64)



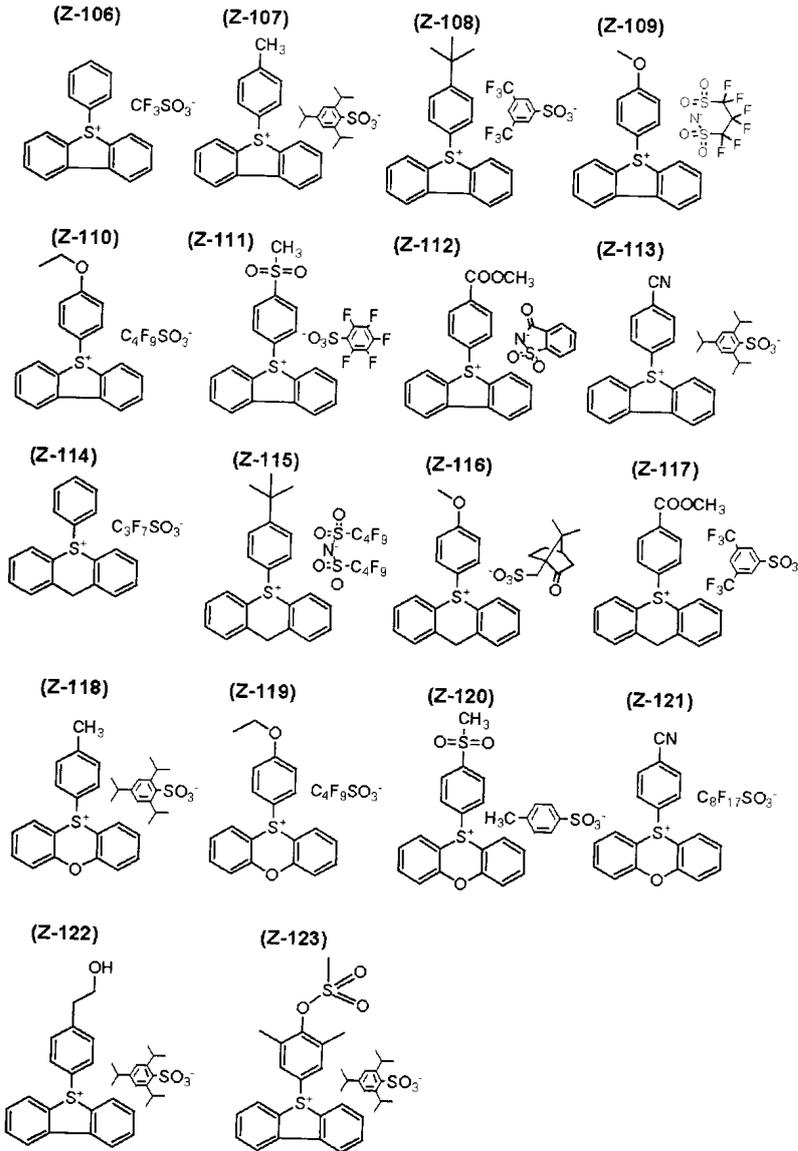
[0310]



[0311]



[0313]



[0314]

[0315] [3] (A)활성광선 또는 방사선 조사시 하기 일반식(A-I)으로 표시되는 화합물을 발생할 수 있는 화합물(이하 " 화합물(A)"라고도 함)



[0317] 일반식(A-I)에서, Q₁ 및 Q₂는 각각 1가 유기기를 독립적으로 나타내고, 단 Q₁ 및 Q₂ 중 어느 하나는 양성자 수용체 관능기를 갖는다. Q₁와 Q₂는 결합하여 환을 형성해도 좋고 형성된 환은 양성자 수용체 관능기를 가져도 좋다.

[0318] X₁ 및 X₂는 각각 -CO- 또는 -SO₂-를 독립적으로 나타낸다.

[0319] 일반식(A-I)에서 Q₁ 및 Q₂의 1가 유기기는 탄소수가 1~40개인 1가 유기기인 것이 바람직하고, 그 예로는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 및 알케닐기가 열거된다. 양성자 수용체 관능기가 존재하는 경우, 양성자 수용체 관능기는쇄 중에 또는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 및 알케닐기 등의 1가 유기기의 측쇄로서 말단에 존재해도 좋다.

[0320] 치환기를 더 가져도 좋은 Q₁ 및 Q₂의 알킬기는 탄소수가 1~30개인 직쇄 또는 분기 알킬기가 바람직하고, 산소원

자, 황원자 또는 질소원자를 알킬쇄에 함유해도 좋다. 그 구체예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-도데실기, n-테트라데실기 및 n-옥타데실기 등의 직쇄 알킬기; 및 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 네오펜틸기 및 2-에틸헥실기 등의 분기 알킬기가 열거된다.

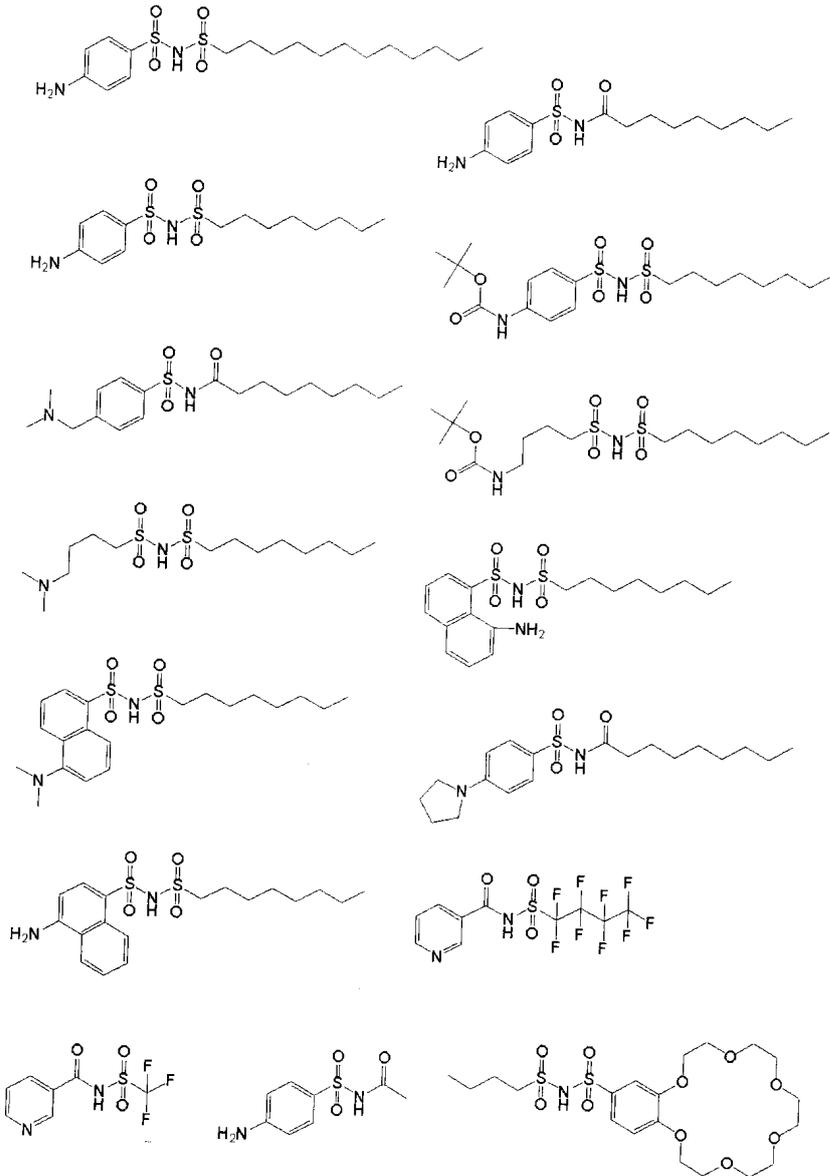
- [0321] 치환기를 가져도 좋은 Q₁ 및 Q₂의 시클로알킬기로는 탄소수가 3~20개인 시클로알킬기가 바람직하고, 산소원자 또는 질소원자를 환에 함유해도 좋다. 그 구체예로는 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보닐기 및 아다만틸기가 열거된다.
- [0322] 치환기를 가져도 좋은 Q₁ 및 Q₂의 아릴기는 탄소수가 6~14개인 아릴기가 바람직하고, 그 예로는 페닐기 및 나프틸기가 열거된다.
- [0323] 치환기를 가져도 좋은 Q₁ 및 Q₂의 아랄킬기는 탄소수가 7~20개인 아랄킬기가 바람직하고, 그 예로는 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기 및 나프틸에틸기가 열거된다.
- [0324] 치환기를 가져도 좋은 Q₁ 및 Q₂의 알케닐기로는 상기 알킬기의 임의의 위치에 이중결합을 갖는 기가 열거된다.
- [0325] 이들 기가 각각 더 가져도 좋은 치환기의 예로는 할로젠원자, 히드록실기, 니트로기, 시아노기, 카르복시기, 카르보닐기, 시클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~10개), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~14개), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~10개), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~20개), 아실옥시기(바람직하게는 탄소수 2~10개), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 2~20개) 및 아미노아실기(바람직하게는 탄소수 2~10개)가 열거된다.
- [0326] 아릴기, 시클로알킬기 등에서 환상 구조에 관하여, 치환기의 예로는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10개)가 더 열거된다. 아미노아실기에 관하여, 치환기의 예로는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10개)가 더 열거된다. 치환기를 갖는 알킬기의 예로는 퍼플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로프로필기 및 퍼플루오로부틸기 등의 퍼플루오로알킬기가 열거된다.
- [0327] Q₁ 및 Q₂의 어느 하나의 1가 유기기는 양성자 수용체 관능기를 갖는다. 양성자 수용체 관능기는 양성자 또는 고립 전자쌍을 갖는 관능기와 정전기적으로 상호작용할 수 있는 기이고, 그 예로는 환상 폴리에테르 등의 마이크로환상 구조를 갖는 관능기, 및 π-콘주게이션에 영향이 적은 고립 전자쌍을 갖는 질소원자를 함유하는 관능기가 열거된다. π-콘주게이션에 영향이 적은 고립 전자쌍을 갖는 질소원자의 예로는 하기 일반식 중 어느 하나로 표시되는 부분구조를 갖는 질소원자가 열거된다.



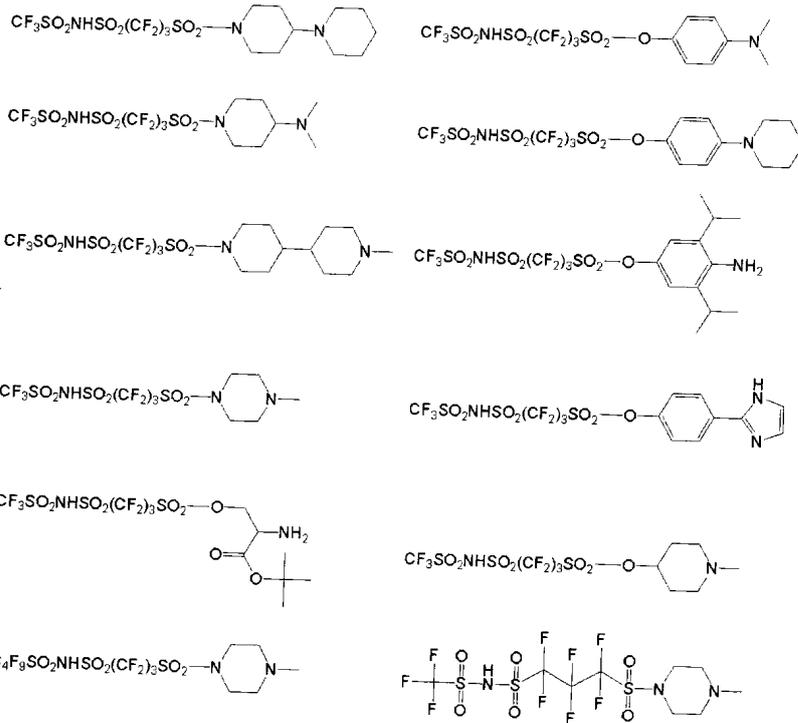
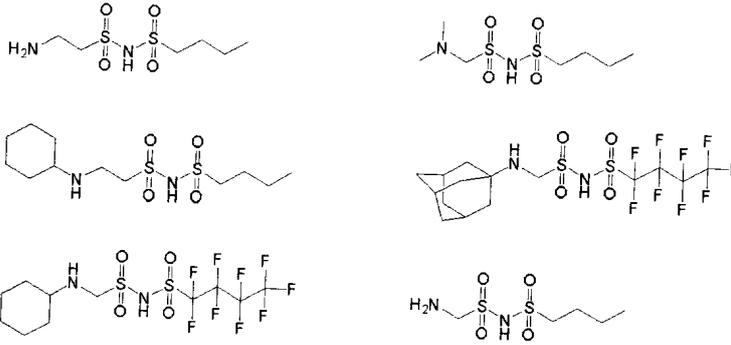
- [0328]
- [0329] 양성자 수용체 관능기의 부분구조의 바람직한 예로는 크라운 에테르 구조, 아자-크라운 에테르 구조, 3급 아민 구조, 2급 아민 구조, 1급 아민 구조, 피리딘 구조, 이미다졸 구조, 피라진 구조 및 아닐린 구조가 열거된다. 그 탄소수는 4~30개가 바람직하다. 이러한 구조를 갖는 기의 예로는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 및 알케닐기가 열거된다. 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 및 알케닐기는 상술한 것과 동일하다.
- [0330] 이들 기는 각각 치환기를 더 가져도 좋다.
- [0331] 상술한 기가 각각 더 가져도 좋은 치환기의 예로는 할로젠원자, 히드록실기, 니트로기, 시아노기, 카르복시기, 카르보닐기, 시클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~10개), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~14개), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~10개), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~20개), 아실옥시기(바람직하게는 탄소수 2~10개), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 2~20개), 및 아미노아실기(바람직하게는 탄소수 2~10개)가 열거된다. 아릴기, 시클로알킬기 등에서 환상 구조에 관하여, 치환기의 예로는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20개)가 더 열거된다. 아미노아실기에 관하여, 치환기의 예로는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20개)가 더 열거된다.
- [0332] 양성자 수용체 관능기는 산에 의해 분해될 수 있는 결합을 갖는 유기기로 치환되어도 좋다. 산에 의해 분해될 수 있는 결합을 갖는 유기기의 예로는 아미도기, 에스테르기(바람직하게는 3급 알킬옥시카르보닐기), 아세탈기(바람직하게는 1-알킬옥시-알킬옥시기), 카바모일기 및 카르보네이트기가 열거된다.

- [0333] Q₁와 Q₂가 결합하여 환구조를 형성하고 형성된 환이 양성자 수용체 관능기를 갖는 경우, 그 구조의 예로는 Q₁ 또는 Q₂의 유기기가 알킬렌기, 옥시기, 이미노기 등에 의해 더 결합된 구조가 열거된다.
- [0334] 일반식(A-I)에서, X₁ 및 X₂ 중 어느 하나 이상은 -SO₂-인 것이 바람직하다.
- [0335] 일반식(A-I)으로 표시되는 화합물은 하기 일반식(A-II)으로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0336]
$$Q_1-X_1-NH-X_2-A-(X_3)_n-B-Q_3 \quad (A-II)$$
- [0337] 일반식(A-II)에서, Q₁ 및 Q₃는 각각 1가 유기기를 독립적으로 나타내고, 단 Q₁ 및 Q₃ 중 어느 하나는 양성자 수용체 관능기를 갖는다. Q₁와 Q₃는 결합하여 환을 형성해도 좋고 형성된 환은 양성자 수용체 관능기를 가져도 좋다.
- [0338] X₁, X₂ 및 X₃는 각각 -CO- 또는 -SO₂-를 독립적으로 나타낸다.
- [0339] A는 2가 연결기를 나타낸다.
- [0340] B는 단일결합, 산소원자 또는 -N(Q_x)-를 나타낸다.
- [0341] Q_x는 수소원자 또는 1가 유기기를 나타낸다.
- [0342] B가 -N(Q_x)-인 경우, Q₃와 Q_x는 결합하여 환을 형성해도 좋다.
- [0343] n은 0 또는 1을 나타낸다.
- [0344] Q₁은 일반식(A-I)에서 Q₁과 동일한 의미를 갖는다.
- [0345] Q₃의 유기기의 예로는 일반식(A-I)에서 Q₁ 및 Q₂의 유기기의 것과 동일하다.
- [0346] A의 2가 연결기는 탄소수가 1~8개이고 불소원자를 함유하는 2가 연결기인 것이 바람직하고, 그 예로는 탄소수가 1~8개, 바람직하게는 2~6개, 보다 바람직하게는 2~4개인 불소원자-함유 알킬렌기, 및 불소원자-함유 페닐렌기가 열거되고 불소원자-함유 알킬렌기가 바람직하다. 알킬렌쇄는 산소원자 및 황원자 등의 연결기를 포함해도 좋다. 알킬렌기는 수소원자수의 30~100%가 불소원자로 대체된 알킬렌기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 퍼플루오로 알킬렌기, 더욱 바람직하게는 퍼플루오로에틸렌기, 퍼플루오로프로필렌기 또는 퍼플루오로부틸렌기이다.
- [0347] Q_x의 1가 연결기는 탄소원자수 4~30개의 유기기가 바람직하고, 그 예는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 및 알케닐기가 열거된다. 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 및 알케닐기의 예로는 Q₁ 및 Q₂에서 상술한 것과 동일하다.
- [0348] 일반식(A-II)에서, X₁, X₂ 및 X₃는 각각 -SO₂-인 것이 바람직하다.

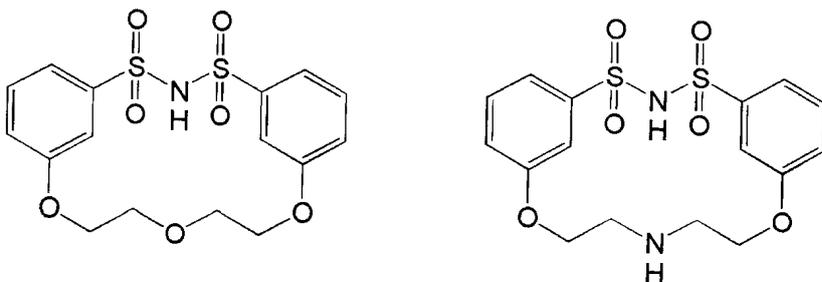
[0349] 일반식(A-I)으로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.



[0350]



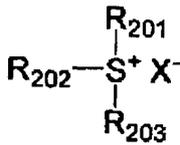
[0351]



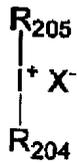
[0352]

[0353] 활성광선 또는 방사선의 조사시 일반식(A-I)으로 표시되는 화합물을 발생할 수 있는 화합물은 일반식(A-I)으로 표시되는 화합물의 술포늄염 화합물, 또는 일반식(A-I)으로 표시되는 화합물의 요오드늄염 화합물이 바람직하다.

[0354] 활성광선 또는 방사선의 조사시 일반식(A-I)으로 표시되는 화합물을 발생할 수 있는 화합물은 하기 일반식(A1) 또는 (A2)으로 표시되는 화합물이 보다 바람직하다:



(A1)

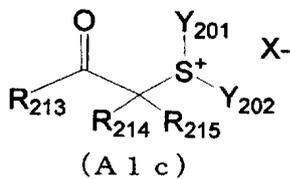


(A2)

- [0355]
- [0356] 일반식(A1)에서, R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃은 각각 유기기를 독립적으로 나타낸다.
- [0357] X⁻는 일반식(A-I)으로 표시되는 화합물의 음이온을 나타낸다. 일반식(A-I)으로 표시되는 화합물의 음이온에서, 일반식(A-I)에 나타낸 질소원자는 네거티브 이온이 된다.
- [0358] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃의 유기기의 탄소수는 일반적으로 1~30개이고, 바람직하게는 1~20개 이다.
- [0359] R₂₀₁~R₂₀₃ 중 2개가 서로 결합하여 환구조를 형성해도 좋고, 그 환은 산소원자, 황원자, 에스테르 결합, 아미도 결합 또는 카르보닐기를 포함해도 좋다. R₂₀₁~R₂₀₃ 중 2개가 결합하여 형성된 기의 예로는 알킬렌기(예를 들면, 부틸렌기, 펜틸렌기)가 열거된다.
- [0360] R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃의 유기기의 구체예로는 후술하는 화합물(A1a), (A1b) 및 (A1c)에서 대응하는 기가 열거된다.
- [0361] 화합물은 일반식(A1)으로 표시되는 구조를 복수개 갖는 화합물이어도 좋다. 예를 들면, 화합물은 일반식(A1)으로 표시되는 화합물에서 R₂₀₁~R₂₀₃ 중 하나 이상이 일반식(A1)으로 표시되는 다른 화합물에서 R₂₀₁~R₂₀₃ 중 하나 이상에 결합된 구조를 갖는 화합물이어도 좋다.
- [0362] 성분(A1)은 후술하는 화합물(A1a), (A1b) 및 (A1c)이 보다 바람직하다.
- [0363] 화합물(A1a)은 일반식(A1)에서 R₂₀₁~R₂₀₃ 중 하나 이상이 아릴기인 아릴술포늄 화합물, 즉 양이온으로서 아릴술포늄을 갖는 화합물이다.
- [0364] 아릴술포늄 화합물에서, R₂₀₁~R₂₀₃ 모두 아릴기이어도 좋고 또는 R₂₀₁~R₂₀₃ 중 일부는 아릴기이고 나머지는 알킬기 또는 시클로알킬기이어도 좋다.
- [0365] 아릴술포늄 화합물의 예로는 트리아릴술포늄 화합물, 디아릴알킬술포늄 화합물, 디아릴시클로알킬술포늄 화합물, 아릴디알킬-술포늄 화합물, 아릴디시클로알킬술포늄 화합물 및 아릴알킬시클로알킬술포늄 화합물이 열거된다.
- [0366] 아릴술포늄 화합물에서 아릴기는 페닐기 및 나프틸기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 페닐기이다. 아릴기는 산소원자, 질소원자 또는 황원자 등을 함유하는 복소환 구조를 갖는 아릴기이어도 좋다. 복소환 구조를 갖는 아릴기의 예로는 피롤 잔기(피롤로부터 하나의 수소원자를 제거함으로써 형성되는 기), 푸란 잔기(푸란으로부터 하나의 수소를 제거함으로써 형성되는 기), 티오펜 잔기(티오펜으로부터 하나의 수소를 제거함으로써 형성되는 기), 인돌 잔기(인돌로부터 하나의 수소원자를 제거함으로써 형성되는 기), 벤조푸란 잔기(벤조푸란으로부터 하나의 수소원자를 제거함으로써 형성되는 기) 및 벤조티오펜 잔기(벤조티오펜으로부터 하나의 수소를 제거함으로써 형성되는 기)가 열거된다. 아릴술포늄 화합물이 2개 이상의 아릴기를 갖는 경우, 이들 2개 이상의 아릴기는 동일하거나 또는 달라도 좋다.
- [0367] 필요에 따라 아릴술포늄 화합물에 존재하는 알킬기는 탄소수가 1~15개인 직쇄 또는 분기 알킬기인 것이 바람직하고, 그 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기 및 tert-부틸기가 열거된다.
- [0368] 필요에 따라 아릴술포늄 화합물에 존재하는 시클로알킬기는 탄소수가 3~15개인 시클로알킬기인 것이 바람직하고, 그 예로는 시클로프로필기, 시클로부틸기 및 시클로헥실기가 열거된다.
- [0369] R₂₀₁~R₂₀₃의 아릴기, 알킬기 및 시클로알킬기는 각각 치환기로서, 알킬기(예를 들면, 탄소수가 1~15개인 알킬기), 시클로알킬기(예를 들면, 탄소수가 3~15개인 시클로알킬기), 아릴기(예를 들면, 탄소수가 6~14개인 아릴기), 알콕시기(예를 들면, 탄소수가 1~15개인 알콕시기), 할로젠원자, 히드록실기 또는 페닐티오기가 열거

된다. 치환기는 탄소수가 1~12개인 직쇄 또는 분기 알킬기, 탄소수가 3~12개인 시클로알킬기 또는 탄소수가 1~12개인 직쇄, 분기 또는 환상 알콕시기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수가 1~4개인 알킬기 또는 탄소수가 1~4개인 알콕시기가이다. 치환기는 3개의 R₂₀₁~R₂₀₃ 중 어느 하나에 치환되어 있어도 좋고, 또는 이들 3개 모두에 치환되어 있어도 좋다. R₂₀₁~R₂₀₃이 아릴기인 경우, 아릴기의 p-위치에 치환기가 치환되어 있는 것이 바람직하다.

- [0370] 화합물(A1b)을 후술한다.
- [0371] 화합물(A1b)은 일반식(A1)에서 R₂₀₁~R₂₀₃이 각각 방향족환을 갖지 않는 유기기를 독립적으로 나타내는 경우의 화합물이다. 여기서 사용되는 방향족환은 헤테로 원자를 갖는 방향족환을 포함한다.
- [0372] R₂₀₁~R₂₀₃의 방향족환이 없는 유기기는 일반적으로 탄소원자가 1~30개이고, 바람직하게는 1~20개이다.
- [0373] R₂₀₁~R₂₀₃는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 알릴기 또는 비닐기를 나타내는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 직쇄 또는 분기 2-옥소알킬기, 2-옥소시클로알킬기 또는 알콕시카르보닐메틸기이고, 특히 바람직하게는 직쇄 또는 분기 2-옥소알킬기이다. R₂₀₁~R₂₀₃의 알킬기는 직쇄 또는 분기 중 어느 것이어도 좋고, 탄소수가 1~20개인 직쇄 또는 분기 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기)가 바람직하다. R₂₀₁~R₂₀₃의 알킬기는 직쇄 또는 분기 2-옥소알킬기 또는 알콕시카르보닐메틸기인 것이 보다 바람직하다.
- [0374] R₂₀₁~R₂₀₃의 시클로알킬기는 탄소수가 3~10개인 시클로알킬기(예를 들면, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보닐기)가 바람직하다. R₂₀₁~R₂₀₃의 시클로알킬기는 2-옥소시클로알킬기인 것이 보다 바람직하다.
- [0375] R₂₀₁~R₂₀₃의 직쇄 또는 분기 2-옥소알킬기는 쇠에 이중결합을 가져도 좋고 상기 알킬기의 2-위치에 >C=O를 갖는 기인 것이 바람직하다.
- [0376] R₂₀₁~R₂₀₃의 2-옥소시클로알킬기는 쇠에 이중결합을 가져도 좋고 상기 시클로알킬기의 2-위치에 >C=O를 갖는 기인 것이 바람직하다.
- [0377] R₂₀₁~R₂₀₃의 알콕시카르보닐메틸기에서 알콕시기는 탄소수가 1~5개인 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜톡시기)가 바람직하다.
- [0378] R₂₀₁~R₂₀₃은 각각 할로젠원자, 알콕시기(예를 들면, 탄소수가 1~5개인 알콕시시기), 알콕시카르보닐기(예를 들면, 탄소수가 1~5개인 알콕시카르보닐기), 히드록실기, 시아노기 또는 니트로기로 더 치환되어도 좋다.
- [0379] 화합물(A1c)은 하기 일반식(A1c)으로 표시되는 화합물이고, 이것은 아릴아실술포늄염 구조를 갖는 화합물이다.

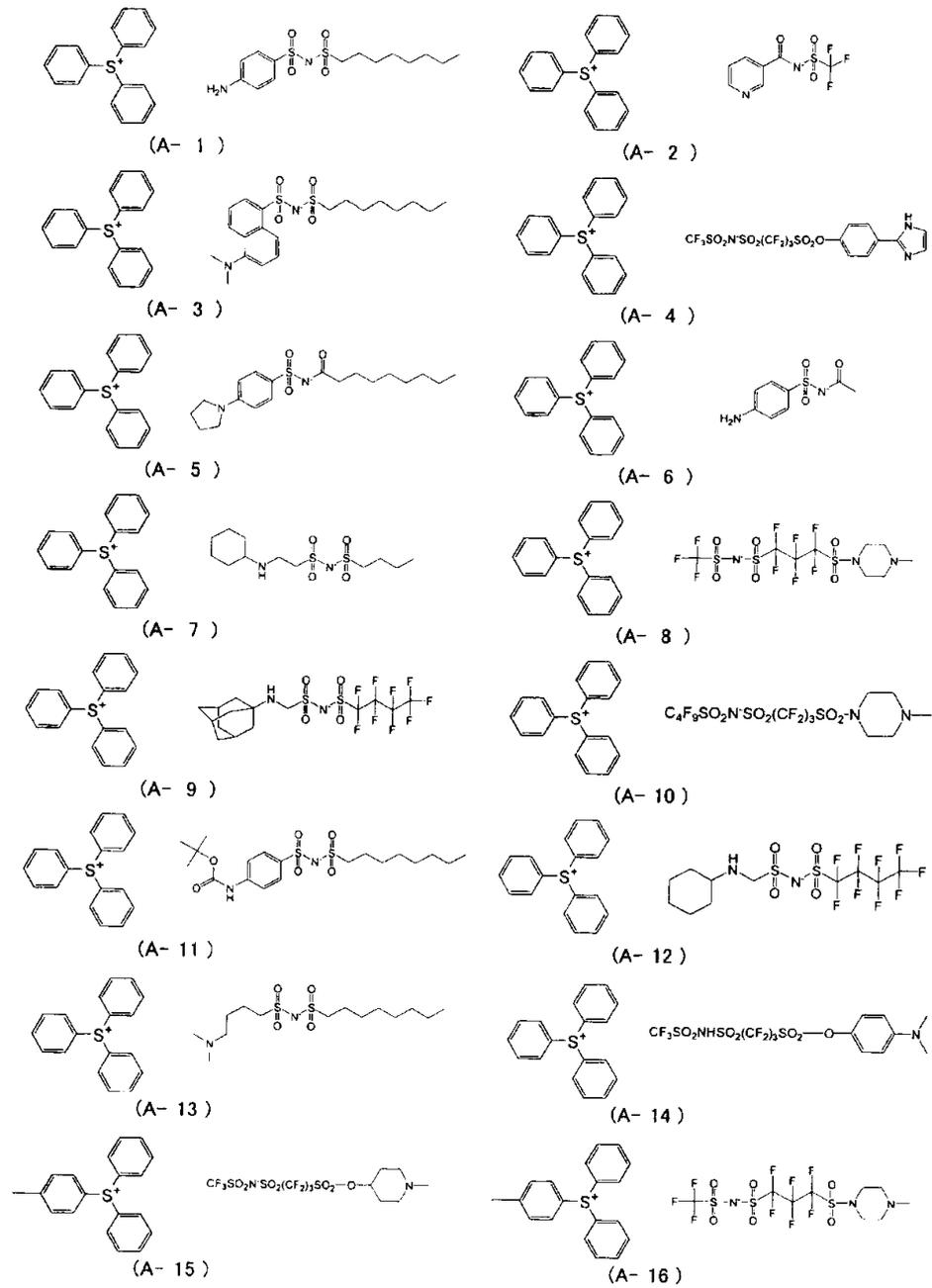


- [0380]
- [0381] 일반식(A1c)에서, R₂₁₃는 아릴기를 나타내고 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하다.
- [0382] R₂₁₃의 아릴기가 가져도 좋은 치환기의 바람직한 예로는 알킬기, 알콕시기, 아실기, 니트로기, 히드록실기, 알콕시카르보닐기 및 카르복시기가 열거된다.
- [0383] R₂₁₄ 및 R₂₁₅는 각각 수소원자, 알킬기 또는 시클로알킬기를 독립적으로 나타낸다.
- [0384] Y₂₀₁ 및 Y₂₀₂는 각각 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 비닐기를 독립적으로 나타낸다.
- [0385] X⁻는 일반식(A- I)으로 표시되는 화합물의 음이온을 나타낸다.
- [0386] R₂₁₃과 R₂₁₄가 서로 결합하여 환구조를 형성해도 좋고, R₂₁₄와 R₂₁₅가 서로 결합하여 환구조를 형성해도 좋고, 또한

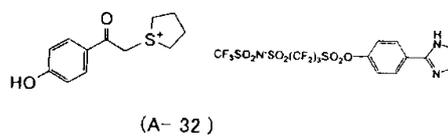
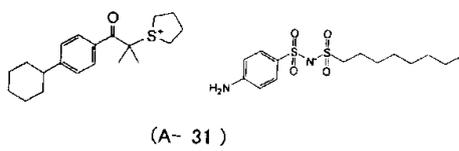
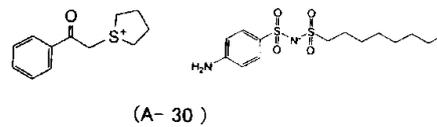
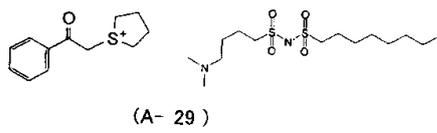
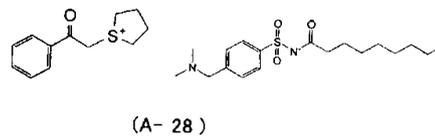
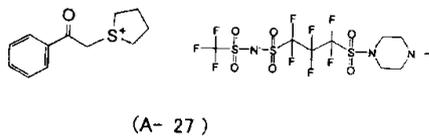
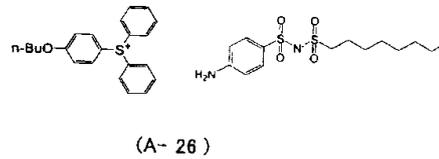
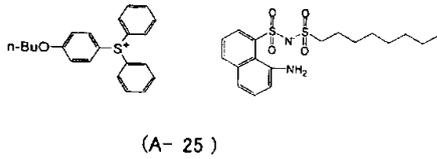
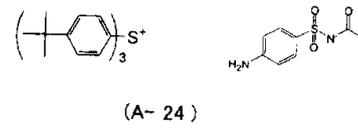
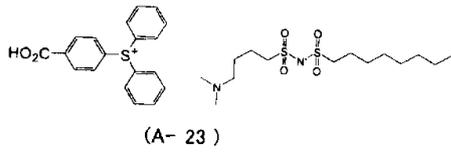
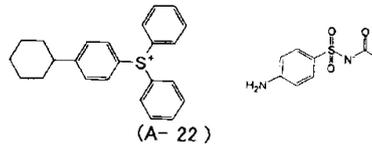
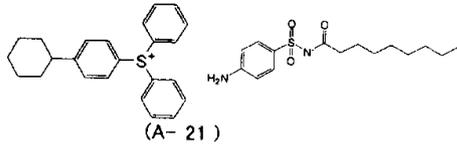
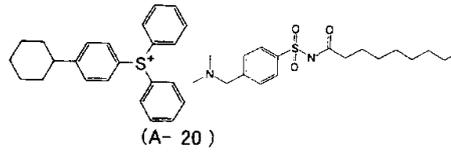
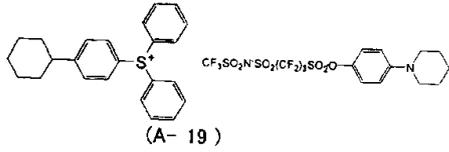
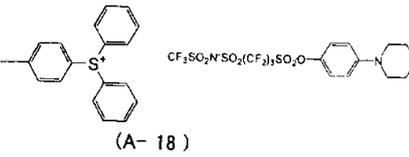
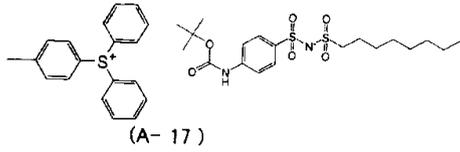
Y_{201} 과 Y_{202} 가 서로 결합하여 환구조를 형성해도 좋다. 형성되는 환구조는 산소원자, 황원자, 에스테르 결합 또는 아미드 결합을 가져도 좋다. R_{213} 과 R_{214} , R_{214} 와 R_{215} , Y_{201} 과 Y_{202} 의 각 쌍이 조합하여 형성되는 기의 예로는 부틸렌기 및 펜틸렌기가 열거된다.

- [0387] R_{214} , R_{215} , Y_{201} 및 Y_{202} 의 알킬기는 탄소수가 1~20개인 직쇄 또는 분기 알킬기가 바람직하다. Y_{201} 및 Y_{202} 의 알킬기는 알킬기의 2-위치에 $>C=O$ 를 갖는 2-옥소알킬기, 알콕시카르보닐알킬기(바람직하게는 탄소수가 2~20개인 알콕시기) 또는 카르복시알킬기가 보다 바람직하다.
- [0388] R_{214} , R_{215} , Y_{201} 및 Y_{202} 의 시클로알킬기는 탄소수가 3~20개인 시클로알킬기가 바람직하다.
- [0389] Y_{201} 및 Y_{202} 의 아릴기는 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하다.
- [0390] Y_{201} 및 Y_{202} 는 각각 탄소수가 4개 이상인 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4~6개, 더욱 바람직하게는 4~12개이다.
- [0391] R_{214} 및 R_{215} 중 어느 하나 이상은 알킬기인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 R_{214} 및 R_{215} 모두 알킬기이다.
- [0392] 일반식(A2)에서, R_{204} 및 R_{205} 는 각각 아릴기, 알킬기 또는 시클로알킬기를 독립적으로 나타낸다.
- [0393] \bar{X} 는 일반식(A-1)으로 표시되는 화합물의 음이온을 나타낸다.
- [0394] R_{204} 및 R_{205} 의 아릴기는 페닐기 또는 나프틸기인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 페닐기이다. R_{204} 및 R_{205} 의 아릴기는 산소원자, 질소원자, 황원자 등을 갖는 복소환 구조를 갖는 아릴기이어도 좋다. 복소환 구조를 갖는 아릴기의 예로는 피롤 잔기(피롤로부터 하나의 수소원자를 제거함으로써 형성되는 기), 푸란 잔기(푸란으로부터 하나의 수소를 제거함으로써 형성되는 기), 티오펜 잔기(티오펜으로부터 하나의 수소를 제거함으로써 형성되는 기), 인돌 잔기(인돌로부터 하나의 수소원자를 제거함으로써 형성되는 기), 벤조푸란 잔기(벤조푸란으로부터 하나의 수소원자를 제거함으로써 형성되는 기) 및 벤조티오펜 잔기(벤조티오펜으로부터 하나의 수소를 제거함으로써 형성되는 기)가 열거된다.
- [0395] R_{204} 및 R_{205} 의 알킬기는 직쇄 또는 분기 중 어느 것이어도 좋고 바람직하게는 탄소수가 1~10개인 직쇄 또는 분기 알킬기(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸)이다.
- [0396] R_{204} 및 R_{205} 의 시클로알킬기는 탄소수가 3~10개인 시클로알킬기(예를 들면, 시클로펜틸, 시클로헥실, 노르보닐)이다.
- [0397] R_{204} 및 R_{205} 는 각각 치환기를 가져도 좋고, R_{204} 및 R_{205} 가 각각 가져도 좋은 치환기의 예로는 알킬기(예를 들면, 탄소수가 1~15개인 알킬기), 시클로알킬기(예를 들면, 탄소수가 3~15개인 시클로알킬기), 아릴기(예를 들면, 탄소수가 6~15개인 아릴기), 알콕시기(예를 들면, 탄소수가 1~15개인 알콕시기), 할로젠원자, 히드록실기 및 페닐티오기가 열거된다.
- [0398] 화합물(A)은 일반식(A1)으로 표시되는 화합물이 바람직하고, 보다 바람직하게는 일반식(A1a)~(A1c) 중 어느 하나로 표시되는 화합물이다.

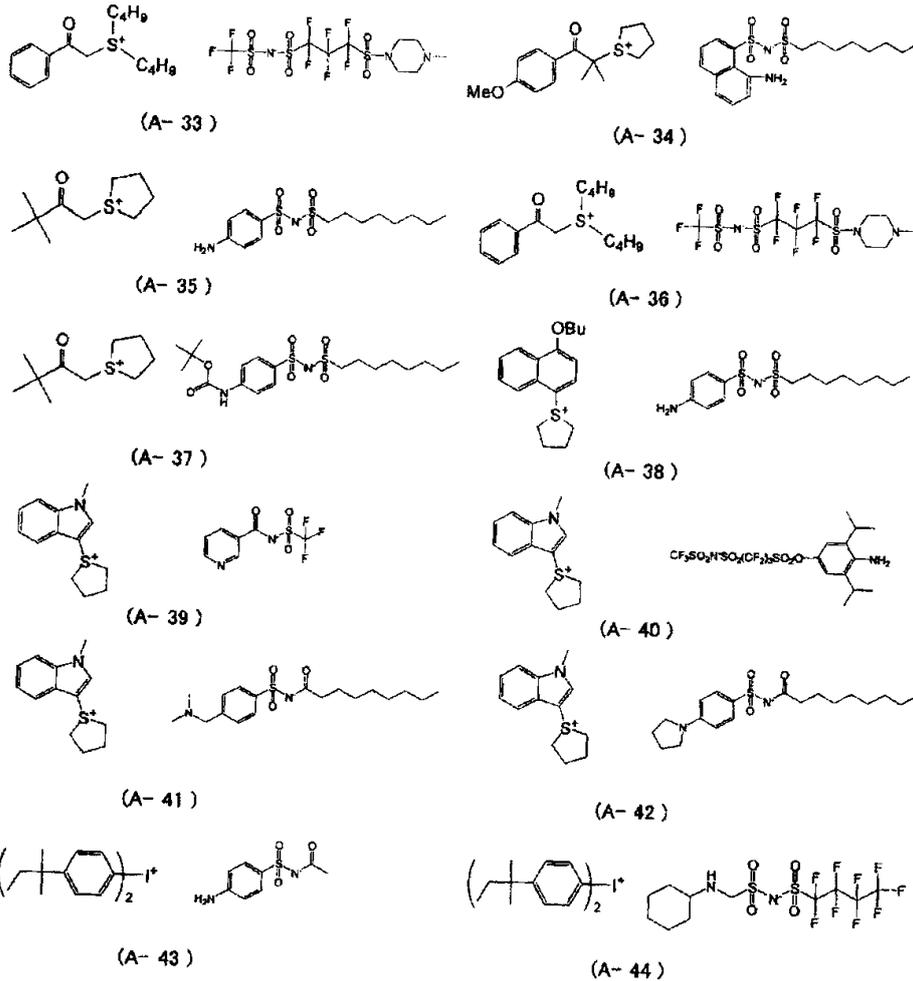
[0399] 화합물(A)의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.



[0400]



[0401]



[0402]

[0403] 화합물(A)의 1종을 단독으로 사용해도 좋고 또는 그 2종을 조합하여 사용해도 좋다.

[0404] 본 발명의 포지티브 레지스트 조성물에서 화합물(A)의 함유량은 조성물의 고체 함유량을 기준으로 0.1~20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~10질량%이다.

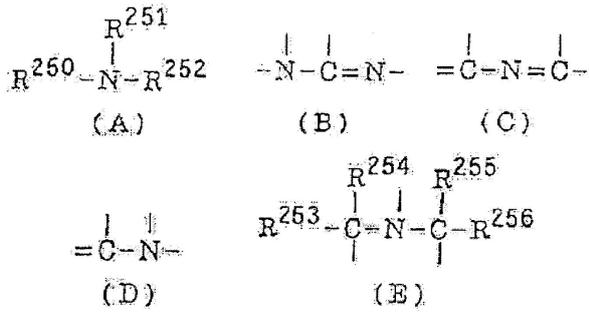
[0405] 화합물(A)은 일반적인 술폰산 에스테르화 반응 또는 술폰아미드화 반응을 사용하여 용이하게 합성할 수 있다. 예를 들면, 이 화합물은 비스-술폰닐 할라이드 화합물의 하나의 술폰닐 할라이드 부분을 일반식(A-I)으로 표시되는 부분구조를 갖는 아민, 알콜 등과 선택적으로 반응시켜서 술폰아미드 결합 또는 술폰산 에스테르 결합을 형성한 다음 다른 술폰닐 할라이드 부분을 가수분해하는 방법, 또는 일반식(A-I)으로 표시되는 부분구조를 갖는 아민, 또는 알콜로 환상 무수 술폰산을 개환하는 방법에 의해 얻을 수 있다. 일반식(A-I)으로 표시되는 부분구조를 갖는 아민 또는 알콜은 아민 또는 알콜을 염기성 조건하에서 무수물(예를 들면, (R'O₂C)₂O, R'O₂CCl) 또는 산염화물 화합물과 반응시켜서 합성할 수 있다.

[0406] <기타 성분>

[0407] [4] (G)질소-함유 염기성 화합물

[0408] 본 발명에 있어서, 해상도 또는 보관 안정성 등의 성능을 향상시키는 관점에서 (G)질소-함유 염기성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0409] 질소-함유 염기성 화합물의 바람직한 구조로는 하기 일반식(A)~(E)으로 표시되는 구조가 열거된다.



- [0410]
- [0411] 이들 일반식에서, R²⁵⁰, R²⁵¹ 및 R²⁵²는 각각 수소원자, 탄소수가 1~20개인 알킬기, 탄소수가 3~20개인 시클로알킬기, 또는 탄소수가 6~20개인 아릴기를 나타내고, R²⁵⁰과 R²⁵¹은 서로 결합하여 환을 형성해도 좋다. 이들 기는 각각 치환기를 가져도 좋다. 치환기를 갖는 알킬기 및 시클로알킬기는 탄소수가 1~20개인 아미노알킬기, 탄소수가 3~20개인 아미노시클로알킬기, 탄소수가 1~20개인 히드록시알킬기 또는 탄소수가 3~20개인 히드록시시클로알킬기가 바람직하다.
- [0412] 그 알킬기는 산소원자, 황원자 또는 질소원자를 함유해도 좋다.
- [0413] R²⁵³, R²⁵⁴, R²⁵⁵ 및 R²⁵⁶은 각각 탄소수가 1~6개인 알킬기, 또는 탄소수가 3~6개인 시클로알킬기를 독립적으로 나타낸다.
- [0414] 화합물의 바람직한 예로는 구아니딘, 아미노피롤리딘, 피라졸, 피라졸린, 피페라진, 아미노모르폴린, 아미노알킬모르폴린 및 피페리딘이 열거되고, 이들 화합물은 치환기를 가져도 좋다. 보다 바람직한 화합물의 예로는 이미다졸 구조, 디아자비시클로 구조, 오늄 히드록시드 구조, 오늄 카르복실레이트 구조, 트리알킬아민 구조, 아닐린 구조 또는 피리딘 구조를 갖는 화합물, 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 알킬아민 유도체; 및 히드록실기 및/또는 에테르결합을 갖는 아닐린 유도체가 열거된다.
- [0415] 이미다졸 구조를 갖는 화합물의 예로는 이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸 및 벤즈이미다졸이 열거된다. 디아자비시클로 구조를 갖는 화합물의 예로는 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔 및 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔이 열거된다. 오늄 히드록시드 구조를 갖는 화합물의 예로는 트리아릴술포늄 히드록시드, 펜아실술포늄 히드록시드 및 2-옥소알킬기를 갖는 술포늄 히드록시드가 열거되고, 구체적으로 트리페닐술포늄 히드록시드, 트리스(tert-부틸페닐)술포늄 히드록시드, 비스(t-부틸페닐)요오드늄 히드록시드, 펜아실티오페늄 히드록시드 및 2-옥소프로필티오페늄 히드록시드가 열거된다. 오늄 카르복실레이트 구조를 갖는 화합물은 오늄 히드록시드 구조를 갖는 화합물의 음이온 부분이 카르복실레이트로 변환된 화합물이고, 그 예로는 아세테이트, 아다만탄-1-카르복실레이트 및 퍼플루오로알킬 카르복실레이트가 열거된다. 트리알킬아민 구조를 갖는 화합물의 예로는 트리(n-부틸)아민 및 트리(n-옥틸)아민이 열거된다. 아닐린 화합물의 예로는 2,6-디이소프로필아닐린 및 N,N-디메틸아닐린이 열거된다. 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 알킬아민 유도체의 예로는 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 및 트리스(메톡시에톡시에틸)아민이 열거된다. 히드록실기 및/또는 에테르 결합을 갖는 아닐린 유도체의 예로는 N,N-비스(히드록시에틸)아닐린이 열거된다.
- [0416] 이들 염기성 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 또는 그 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 그러나, 사용하는 성분(B)의 양이 0.05질량% 이상이면, 염기성 물질을 사용해도 좋고, 사용하지 않아도 좋다. 염기성 화합물을 사용하는 경우, 그 사용량은 레지스트 조성물의 고체 함유량을 기준으로 일반적으로 0.001~10질량%이고, 바람직하게는 0.01~5질량%이다. 충분히 높은 첨가효과를 얻기 위해서 첨가량은 0.001질량% 이상이 바람직하고, 비노광 영역의 감도 및 현상성의 관점에서 10질량% 이하가 바람직하다.
- [0417] [5] (H)불소- 및/또는 규소-함유 계면활성제
- [0418] 본 발명의 레지스트 조성물은 불소- 및/또는 규소-함유 계면활성제(불소-함유 계면활성제, 규소-함유 계면활성제, 또는 불소원자 및 규소원자를 모두 함유하는 계면활성제) 중 어느 하나를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0419] 본 발명의 레지스트 조성물이 불소- 및/또는 규소-함유 계면활성제를 함유하는 경우, 250nm 이하, 특히 220nm 이하의 노광광원을 사용할 때 양호한 감도, 해상도 및 밀착성을 보유하고 현상 결함이 적은 레지스트 패턴을 얻

을 수 있다.

- [0420] 불소- 및/또는 규소-함유 계면활성제의 예로는 일본특허공개 소62-36663호, 소61-226746호, 소61-226745호, 소62-170950호, 소63-34540호, 평7-230165호, 평8-62834호, 평9-54432호, 평9-5988호, 2002-277862호 공보, 및 미국특허 5,405,720호, 5,360,692호, 5,529,881호, 5,296,330호, 5,436,098호, 5,576,143호, 5,294,511호 및 5,824,451호에 기재된 계면활성제가 열거된다. 이하의 시판의 계면활성제를 그대로 사용해도 좋다.
- [0421] 사용할 수 있는 시판의 계면활성제의 예로는 EFtop EF301 및 EF303(Shin-Akita Kasei K.K 제품), Florad FC 430 및 431(Sumitomo 3M Inc. 제품), Megafac F171, F173, F176, F189 및 R08(Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 제품), Surfion S-382, SC 101, 102, 103, 104, 105 및 106(ASAHI GLASS CO., LTD. 제품), Troy sol S-366(Troy Chemical 제품) 등의 불소-함유 계면활성제 및 규소-함유 계면활성제가 열거된다. 또한, 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품)을 규소-함유 계면활성제로서 사용할 수도 있다.
- [0422] 이들 공지된 계면활성제 이외에, 텔로머리제이션 공정(텔로머 공정이라고도 함) 또는 올리고머리제이션 공정(올리고머 공정이라고 함)에 의해 제조된 플루오로-지방족 화합물로부터 유도되는 플루오로-지방족기를 갖는 폴리머를 사용한 계면활성제를 사용해도 좋다. 플루오로-지방족 화합물은 일본특허공개 2002-90991호 공보에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.
- [0423] 플루오로-지방족기를 갖는 폴리머는 플루오로-지방족기-함유 모노머와 (폴리(옥시알킬렌)) 아크릴레이트 및/또는 (폴리(옥시알킬렌)) 메타크릴레이트의 코폴리머가 바람직하고, 이 폴리머는 불규칙하게 분산되어도 좋고 블록 공중합되어도 좋다. 폴리(옥시알킬렌)기의 예로는, 폴리(옥시에틸렌)기, 폴리(옥시프로필렌)기, 및 폴리(옥시부틸렌)기가 열거된다. 또한, 폴리(옥시알킬렌)기는 블록-연결된 폴리(옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및 옥시에틸렌), 및 블록-연결된 폴리(옥시에틸렌 및 옥시프로필렌) 등의, 동일한 쇠에 쇠장이 다른 알킬렌을 갖는 단위이어도 좋다. 플루오로-지방족기-함유 모노머와 폴리(옥시알킬렌) 아크릴레이트 (또는 메타크릴레이트)의 코폴리머는 2량체 뿐만 아니라 2종 이상의 다른 플루오로-지방족기-함유 모노머 또는 2종 이상의 다른 (폴리(옥시알킬렌))아크릴레이트(또는 메타크릴레이트)를 동시에 공중합함으로써 얻어지는 3량체 또는 더 높은 코폴리머이어도 좋다.
- [0424] 그 예로는 Megafac F178, F-470, F-473, F-475, F-476 및 F-472(Dainippon Ink & Chemicals Inc. 제품) 등의 시판의 계면활성제가 열거되고, C₆F₁₃기-함유 아크릴레이트 (또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시알킬렌)) 아크릴레이트 (또는 메타크릴레이트)의 코폴리머, C₆F₁₃기-함유 아크릴레이트 (또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시에틸렌)) 아크릴레이트 (또는 메타크릴레이트) 및 (폴리(옥시프로필렌)) 아크릴레이트 (또는 메타크릴레이트)의 코폴리머, C₈F₁₇기-함유 아크릴레이트 (또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시알킬렌)) 아크릴레이트 (또는 메타크릴레이트)의 코폴리머, 및 C₈F₁₇기-함유 아크릴레이트 (또는 메타크릴레이트)와 (폴리(옥시-에틸렌)) 아크릴레이트 (또는 메타크릴레이트) 및 폴리(옥시프로필렌) 아크릴레이트 (또는 메타크릴레이트)의 코폴리머가 더 열거된다.
- [0425] 사용되는 불소- 및/또는 규소-함유 계면활성제의 양은 레지스트 조성물의 총량(용제 제외)을 기준으로 0.0001~2 질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.001~1질량%이다.
- [0426] [6] 유기 용제
- [0427] 본 발명의 레지스트 조성물은 소정의 유기용제에 상술한 성분을 용해하여 사용된다.
- [0428] 사용할 수 있는 유기 용제의 예로는 에틸렌 디클로라이드, 시클로헥산, 시클로펜타논, 2-헵타논, γ-부티로락톤, 메틸 에틸 케톤, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 2-메톡시에틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 메톡시프로피오네이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 프로필 피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 술폰, N-메틸피롤리돈 및 테트라히드로푸란이 열거된다.
- [0429] 본 발명에 사용되는 용제는 하나 이상의 락톤 구조를 갖는 용제인 것이 바람직하다.
- [0430] 케톤 구조를 갖는 용제로는 직쇄 케톤 용제 및 환상 케톤 용제가 열거된다. 총 탄소수가 5~8개인 화합물이 양호한 도포성의 관점에서 바람직하다.
- [0431] 직쇄 케톤 용제의 예로는 2-헵타논, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤이 열거되고, 2-헵타논이

바람직하다.

- [0432] 환상 케톤 용제의 예로는 시클로펜타논, 3-메틸-2-시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-메틸시클로헥사논, 2,6-디메틸시클로헥사논, 시클로헥타논, 시클로옥타논 및 이소포론이 열거되고, 시클로헥사논 및 시클로헥타논이 바람직하다.
- [0433] 용제는 케톤 구조를 갖는 단일 용제로서 또는 다른 용제와 혼합 용제로서 사용하는 것이 바람직하다. 혼합 용제(조합에 사용되는 용제)의 예로는 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르 카르복실레이트, 알킬 락테이트, 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르, 알킬 알콕시프로피오네이트 및 락톤 화합물이 열거된다.
- [0434] 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르 카르복실레이트의 예로는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로피오네이트 및 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트가 열거된다.
- [0435] 알킬 락테이트의 예로는 메틸 락테이트 및 에틸 락테이트가 열거된다.
- [0436] 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르의 예로는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르가 열거된다.
- [0437] 알킬 알콕시프로피오네이트의 예로는 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 메톡시프로피오네이트, 메틸 에톡시프로피오네이트, 에틸 에톡시프로피오네이트가 열거된다.
- [0438] 락톤 화합물의 예로는 γ -부티로락톤이 열거된다.
- [0439] 조합에 사용되는 용제는 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르 카르복실레이트, 알킬 락테이트 또는 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르가 바람직하고, 보다 바람직하게는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트이다.
- [0440] 케톤계 용제 및 조합에 사용되는 용제를 사용함으로써, 기관에 대한 밀착성, 현상성, DOF 등이 개선된다.
- [0441] 조합에 사용되는 용제 및 케톤계 용제의 비(질량비)는 10/90~95/5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20/80~80/20, 더욱 바람직하게는 30/70~70/30이다.
- [0442] 막두께의 균일성 또는 현상결함에 대한 내성을 향상시키는 관점에서, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 등의 비점이 200℃ 이상인 고비점 용제를 혼합해도 좋다.
- [0443] 고비점 용제의 첨가량은 전체 용제를 기준으로 일반적으로 0.1~15질량%이고, 바람직하게는 0.5~10질량%, 보다 바람직하게는 1~5질량%이다.
- [0444] 본 발명에서, 고체 함유량 농도가 일반적으로 1~20질량%, 바람직하게는 1~10질량%, 보다 바람직하게는 1~8질량%인 레지스트 조성물은 단일 용제를 사용하여 제조되고, 바람직하게는 2 이상의 용제를 사용하여 제조된다.
- [0445] [7] 기타 첨가제
- [0446] 필요에 따라, 본 발명의 레지스트 조성물은, 예를 들면 염료, 가소제, 성분(H) 이외의 계면활성제, 감광제 및 현상액에서 용해를 촉진시킬 수 있는 화합물을 더 함유해도 좋다.
- [0447] 본 발명에서, (H)불소- 및/또는 규소-함유 계면활성제 이외의 계면활성제를 첨가해도 좋다. 그 구체예로는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 알릴 에테르, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머, 소르비탄 지방산 에스테르 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르 등의 비이온성 계면활성제가 열거된다.
- [0448] 이들 계면활성제 중 하나를 단독으로 사용해도 좋고, 또는 그 몇 종을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0449] [8] 패터닝성방법
- [0450] 본 발명의 레지스트 조성물은 소정의 유기 용제, 바람직하게는 상술한 혼합용제에 상술한 성분을 용해하고, 하기와 같이 얻어진 용액을 소정의 지지체 상에 도포하여 사용한다.
- [0451] 예를 들면, 레지스트 조성물을 정밀 집적회로 소자의 제조에 사용되는 기관(예를 들면, 규소/규소 디옥사이드 기관) 상에 스피너 또는 코터 등의 적절한 도포법으로 도포하고 건조하여 감광성막을 형성한다.
- [0452] 형성되는 감광성막은 소정의 마스크를 통해 활성광선 또는 방사선으로 조사하고, 바람직하게는 베이킹(가열)한 다음 현상하여 양호한 패터를 얻을 수 있다.
- [0453] 활성광선 또는 방사선의 조사시, 노광은 감광성막과 렌즈 사이에 공기보다 굴절률이 높은 액체를 채워서 행해도

좋다(액침 노광). 이 노광에 의해 해상도가 증가할 수 있다.

- [0454] 활성광선 또는 방사선의 예로는 적외선, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선 및 전자빔이 열거된다. 이들 중에서, 바람직하게는 파장이 250nm 이하, 보다 바람직하게는 220nm 이하인 원자외선이다. 구체적으로, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F₂ 엑시머 레이저(157nm), X선, 전자빔 등이 사용된다. ArF 엑시머 레이저(248nm), EUV(13nm) 및 전자빔이 보다 바람직하다.
- [0455] 현상 단계에서, 이하와 같은 알칼리 현상액이 사용된다. 레지스트 조성물에 사용할 수 있는 알칼리 현상액은 무기 알칼리(예를 들면, 소듐 히드록시드, 포타슘 히드록시드, 소듐 카르보네이트, 소듐 실리케이트, 소듐 메타실리케이트, 수성 암모니아), 1급 아민류(예를 들면 에틸아민, n-프로필아민), 2급 아민류(예를 들면 디에틸아민, 디-n-부틸아민), 3급 아민류(예를 들면 트리에틸아민, 메틸디에틸아민), 알콜 아민류(예를 들면 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민), 4급 암모늄염(예를 들면 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드) 및 환상 아민류(예를 들면 피롤, 피페리딘) 등의 알칼리성 수용액이다.
- [0456] 알칼리 현상액에, 알콜 및 계면활성제를 적당량으로 첨가해도 좋다.
- [0457] 알칼리 현상액의 알칼리 농도는 일반적으로 0.1~20질량%이다.
- [0458] 알칼리 현상액의 pH는 일반적으로 10.0~15.0이다.
- [0459] [실시예]
- [0460] 본 발명을 실시예를 참조하여 하기에 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 여기에 제한되는 것은 아니다.
- [0461] <화합물(Z)>
- [0462] <합성예 1: 10-톨릴-9-옥소티옥산테늄 노나플루오로부탄술포네이트(Z-1)의 합성>
- [0463] 티옥산텐-9-온(10g)을 40ml의 트리플루오로아세트산에 교반하고, 여기에 5.4ml의 수성 30% 과산화수소와 10.8ml의 트리플루오로아세트산을 혼합하여 제조한 용액을 얼음냉각하에서 점차 첨가했다. 얻어진 용액을 얼음냉각하에서 30분간 교반한 다음 상온에서 1시간 동안 교반했다. 얻어진 반응용액을 물에 붓고, 석출된 결정을 여과하여 회수했다. 얻어진 결정을 아세트니트릴로부터 재결정화하여 4.6g의 술포시드체를 얻었다. 이어서, 3g의 술포시드체를 20ml의 톨루엔에서 교반하고, 여기에 3.7ml의 무수 트리플루오로아세트산 및 2.2ml 노나플루오로부탄술포산을 얼음냉각하에서 첨가했다. 얻어진 반응용액을 점차 가열하여 상온으로 한 다음 1시간 동안 교반했다. 반응용액에 디이소프로필 에테르를 첨가하여 결정을 석출한 다음 에틸 아세테이트 및 디이소프로필 에테르의 혼합 용제로부터 재결정화하여 3.9g의 10-톨릴-9-옥소티옥산테늄 노나플루오로부탄술포네이트(Z-1)를 얻었다.
- [0464] ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): σ 2.39(s, 3H), 7.34(d, 2H), 7.72(m, 2H), 7.95(m, 4H), 8.28(m, 2H), 8.63(d, 2H).
- [0465] <합성예 2: 10-톨릴-9-옥소티옥산테늄 3,5-비스트리플루오로메틸벤젠술포네이트(Z-2)의 합성>
- [0466] 이 화합물은 합성예 1에서 얻은 10-톨릴-9-옥소티옥산테늄 노나플루오로부탄술포네이트(Z-1)를 사용하여 합성했다. 10-톨릴-9-옥소티옥산테늄 노나플루오로부탄술포네이트(1.5g)를 메탄올/물(=1/1) 용액에 용해하고, 얻어진 용액을 이온교환 수지(수성 NaOH를 사용하여 음이온이 OH로 대체된 Amberlite IRA402C1)에 통과시켰다. 여기에 1g의 3,5-비스트리플루오로메틸벤젠술포산을 첨가한 후, 용액을 클로로포름으로 추출하여 카운터염으로 변화된 화합물로서 1.7g의 10-톨릴-9-옥소티옥산테늄 3,5-비스트리플루오로메틸벤젠술포네이트(Z-2)를 얻었다.
- [0467] ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): σ 2.37(s, 3H), 7.34(d, 2H), 7.79(m, 3H), 7.93(m, 4H), 8.34(m, 4H), 8.62(d, 2H).
- [0468] <합성예 3: 2-아세틸-10-톨릴-9-옥소티옥산테늄 노나플루오로부탄술포네이트(Z-8)의 합성>
- [0469] 티오살리실산(15g) 및 20g의 4-브로모아세트페논을 12g의 소듐 카르보네이트 및 0.2g의 구리촉매의 존재하에서 200ml의 디메틸포름아미드에 170℃에서 6시간 동안 교반한 다음, 얻어진 반응 용액을 염산 수용액에 넣고 여과했다. 회수한 결정을 아세트니트릴로부터 재결정화하여 16g의 술포시드를 얻었다. 이어서, 얻어진 10g의 술포시드를 100g의 폴리인산에서 60℃에서 5시간 동안 교반한 다음 냉수에 넣었다. 여과하여 결정을 회수하고, 탄산수소나트륨 수용액 및 물로 세정한 다음, 에탄올로부터 재결정화하여 5g의 2-아세틸-9H-티옥산-9-온을 얻었다. 또한, 얻어진 3g의 2-아세틸-9H-티옥산-9-온을 12ml의 트리플루오로아세트산에서 얼음냉각하에서 교반하고, 여기에

1.4ml의 수성 30% 과산화수소 및 2.7ml의 트리플루오로아세트산을 함유하는 혼합용액을 점차 첨가했다. 첨가 후, 용액을 얼음냉각하에서 30분 동안 교반한 다음, 상온에서 1시간 동안 교반하여 반응을 종료하였다. 얻어진 반응 용액을 물에 넣고 에틸 아세테이트 및 탄산수소나트륨 수용액으로 액체분리를 실시하고, 감압하에서 증류하여 유기층을 제거하여 3.6g의 술폭시드체를 얻었다. 이 술폭시드체를 15g의 톨루엔에 교반하고, 여기에 3.3ml의 무수 트리플루오로아세트산 및 1.9ml의 노나플루오로부탄술포산을 얼음냉각하에서 첨가한 다음, 얼음냉각하에서 30분 동안 교반한 후 상온에서 1시간 동안 교반했다. 얻어진 반응 용액을 디이소프로필 에테르를 첨가하여 결정화하고, 얻어진 결정을 에틸 아세테이트 및 디이소프로필 에테르의 혼합 용제로부터 재결정화하여 1g의 2-아세틸-10-톨릴-9-옥스티옥산테늄 노나플루오로부탄술포네이트(Z-8)를 얻었다.

[0470] $^1\text{H-NMR}(400\text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$: σ 2.39(s, 3H), 2.74(s, 3H), 7.37(d, 2H), 7.72(m, 2H), 7.97(m, 2H), 8.19(m, 1H), 8.39(m, 2H), 8.67(d, 1H), 9.09(s, 1H).

[0471] <합성예 4: (Z-40)의 합성>

[0472] 티안트렌(20g)을 300ml의 아세트산에서 환류하고, 여기에 36ml의 희석한 질산을 점차 적하첨가했다. 반응을 5시간 동안 진행한 후, 얻어진 반응 용액을 1.2리터의 물에 넣어서 결정을 석출했다. 여과하여 결정을 회수한 다음 아세토니트릴로 재결정화하여 12g의 티안트렌-S-옥시드를 얻었다.

[0473] $^1\text{H-NMR}(400\text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$: σ 7.42(t, 2H), 7.56(t, 2H), 7.63(d, 2H), 7.93(d, 2H).

[0474] 이어서, 2g의 티안트렌-S-옥시드를 10ml의 톨루엔에 용해하고 얼음냉각하고, 여기에 2.8ml의 무수 트리플루오로아세트산 및 1.2ml의 노나플루오로부탄술포산을 첨가한 다음 1시간 동안 교반했다. 또한, 여기에 디이소프로필 에테르를 첨가하고 상청액을 제거한 후 잔류물을 실리카겔 컬럼(클로로포름/메탄올=19/1)을 통해 정제하여 4.4g의 5-(p-톨릴)티안트레늄 노나플루오로부탄술포네이트를 얻었다.

[0475] $^1\text{H-NMR}(400\text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$: σ 2.34(s, 3H), 7.08(d, 2H), 7.22(d, 2H), 7.78(m, 6H), 8.65(d, 2H).

[0476] 그 후, 2g의 5-(p-톨릴)티안트레늄 노나플루오로부탄술포네이트를 6ml의 트리플루오로아세트산에 부유시키고, 여기에 0.75ml의 수성 30% 과산화수소를 상온에서 적하첨가했다. 얻어진 용액을 80°C에서 1시간 동안 교반한 다음 물 및 클로로포름을 첨가하여 액체분리를 실시했다. 감압하에서 증류하여 클로로포름층을 제거하고, 잔류물을 실리카겔 컬럼(클로로포름/메탄올=19/1)을 통해 정제하여 1.2g의 (Z-40)을 얻었다.

[0477] $^1\text{H-NMR}(400\text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$: σ 2.47(s, 3H), 7.47(d, 2H), 7.66(d, 2H), 7.98(t, 2H), 8.04(t, 2H), 8.40(d, 2H), 8.43(d, 2H).

[0478] <합성예 5: (Z-73)의 합성>

[0479] 티안트렌-S-옥시드(1g) 및 1.1ml의 에톡시벤젠을 혼합하여 얼음냉각하고, 여기에 1.2ml의 무수 트리플루오로아세트산 및 0.71ml의 노나플루오로부탄술포산을 첨가한 다음 15분 동안 교반했다. 이어서, 여기에 디이소프로필 에테르를 첨가하고 상청액을 제거한 후, 잔류물은 클로로포름 및 물을 첨가하여 액체분리를 실시했다. 감압하에서 증류하여 클로로포름층을 제거하여 2.5g의 5-(p-에톡시벤젠)티안테늄 노나플루오로부탄술포네이트를 얻었다.

[0480] $^1\text{H-NMR}(400\text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$: σ 1.38(t, 3H), 4.00(q, 2H), 6.92(d, 2H), 7.29(d, 2H), 7.75(m, 6H), 8.56(d, 2H).

[0481] 그 후, 2.5g의 5-(p-에톡시벤젠)티안테늄 노나플루오로부탄술포네이트를 10ml의 트리플루오로아세트산에 부유시키고 얼음냉각하고, 여기에 0.89ml의 수성 30% 과산화수소를 적하첨가한 다음, 1시간 동안 교반했다. 반응 후, 얻어진 반응 용액을 물에 넣고 클로로포름을 첨가하여 액체분리를 실시했다. 클로로포름층을 감압하에서 증류하여 제거하고, 잔류물을 디이소프로필 에테르 및 에틸 아세테이트의 혼합 용제로부터 재결정화하여 1.3g의 (Z-73)을 얻었다.

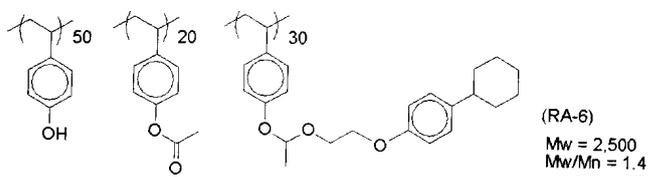
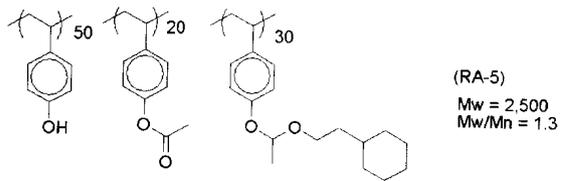
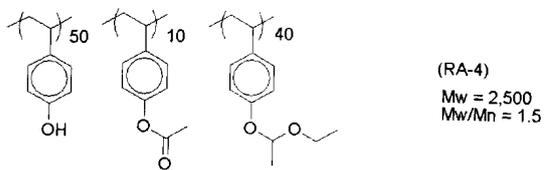
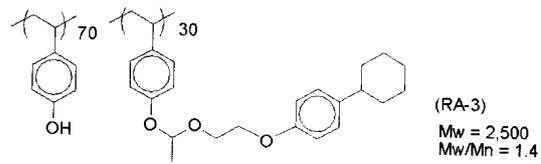
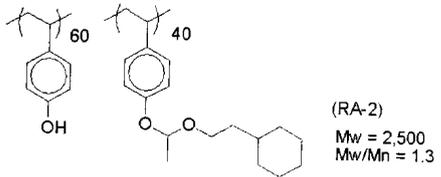
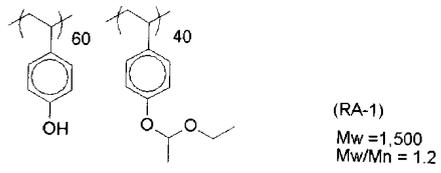
[0482] $^1\text{H-NMR}(400\text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$: σ 1.47(t, 3H), 4.20(q, 2H), 7.26(d, 2H), 7.91(m, 6H), 7.98(m, 2H), 8.39(d, 2H).

[0483] 상기 얻어진 것을 제외한 화합물(Z-1)~(Z-105)을 동일한 방법으로 합성했다. 화합물(Z-106)~(Z-122)을, 예를 들

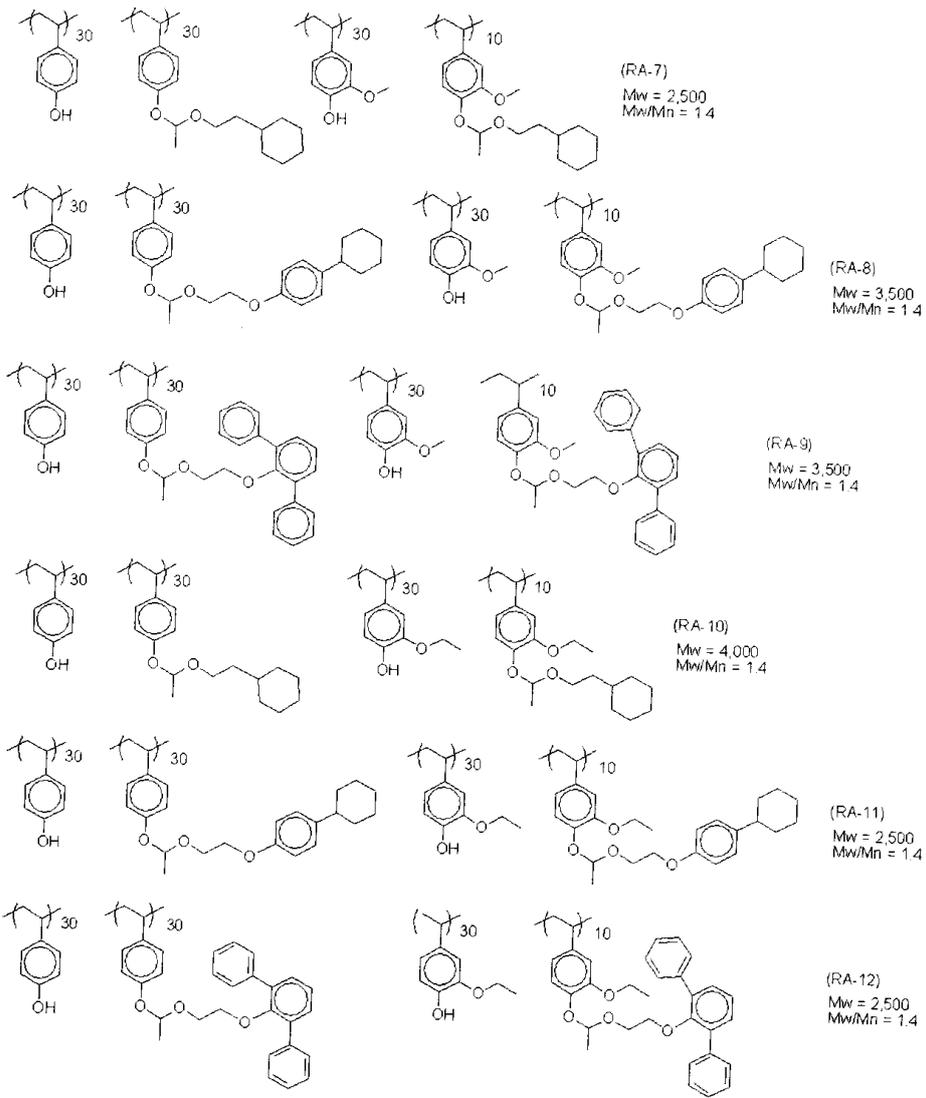
면 일본특허공개 2003-149800호 공보에 기재된 공지의 방법으로 합성했다.

[0484] <화합물(B)>

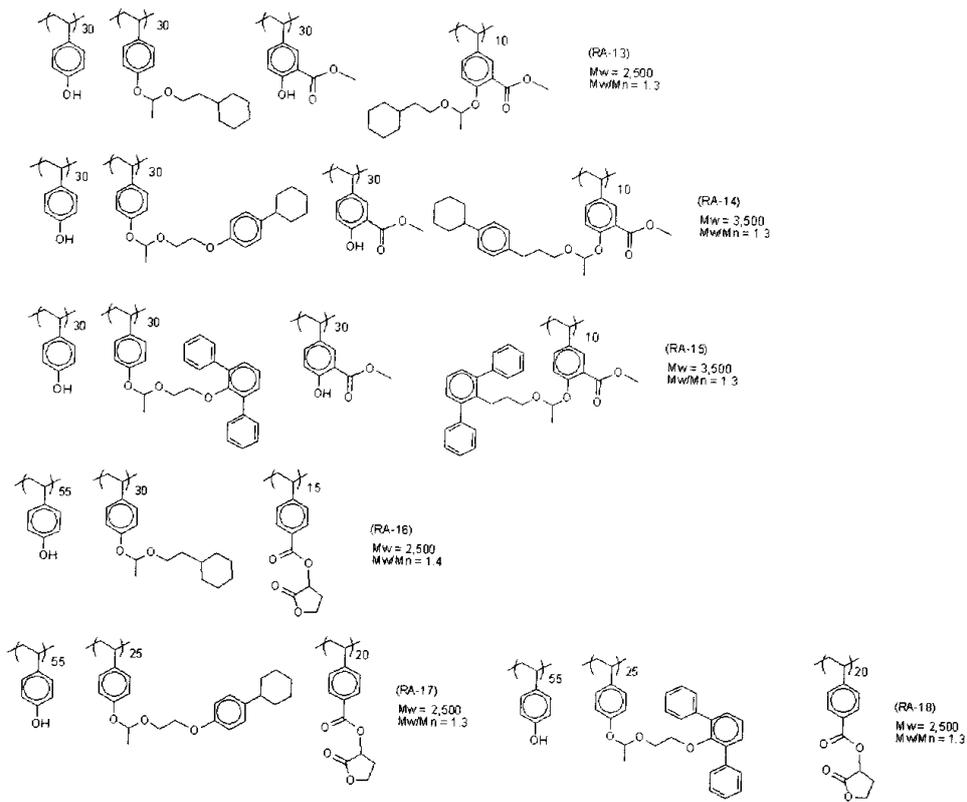
[0485] 실시예에서 사용된 화합물(B)의 구조, 중량 평균 분자량, 분산도 및 조성비(몰비)를 이하에 나타낸다.



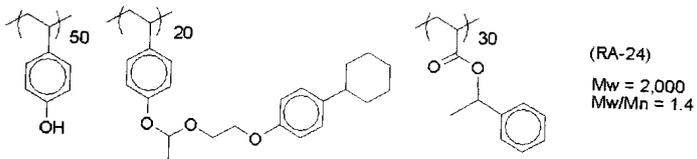
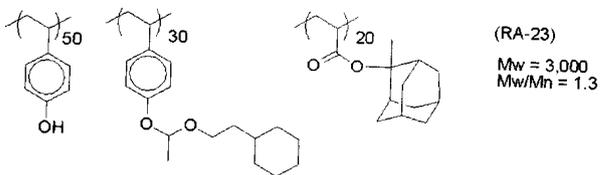
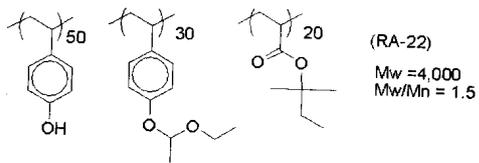
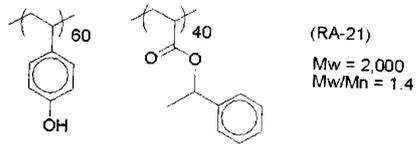
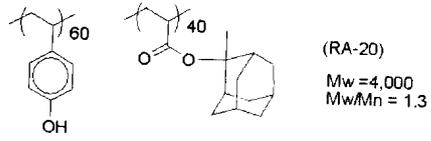
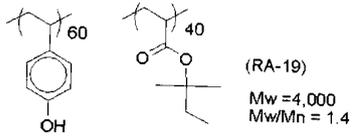
[0486]



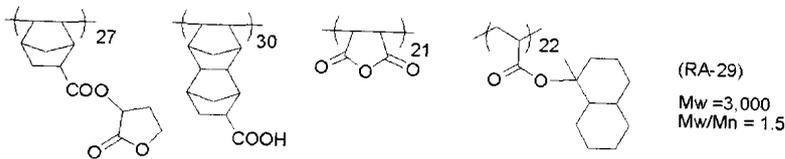
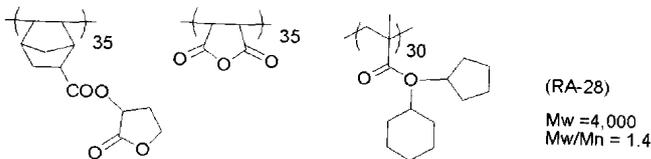
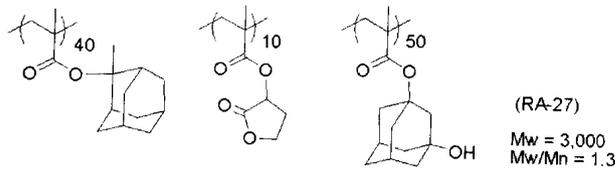
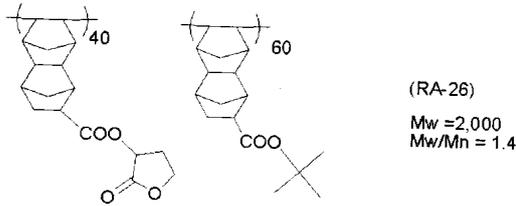
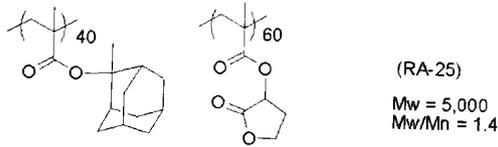
[0487]



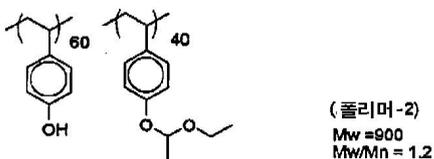
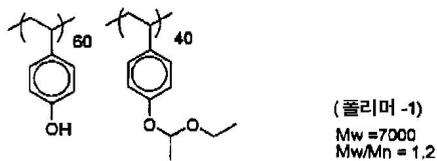
[0488]



[0489]



[0490]



[0491]

[0492]

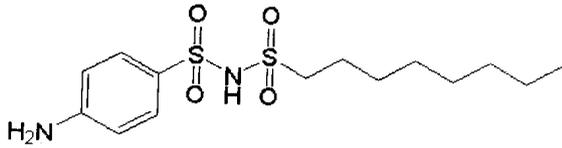
<화합물(A)>

[0493]

(화합물 A-1의 합성예):

[0494]

100ml 적하깔때기 및 질소 인렛튜브가 구비된 1,000ml 체적의 3-목 플라스크에, 34.4g(200mmol)의 술폰아미드를 넣은 다음 200ml의 10% NaOH에 용해하고, 얻어진 용액을 얼음냉각하에서 교반했다. 이어서, 55.3g(200mmol)의 1-옥탄술폰닐 클로라이드를 적하깔때기를 통해 1시간 동안 적하첨가했다. 적하첨가 후, 혼합 용액을 얼음냉각하에서 1시간 동안 교반한 다음 얼음배스를 제거하고, 용액을 상온에서 3시간 동안 더 교반했다. 그 후, 여기에 농축된 염산을 적하첨가하여 반응 용액이 중성으로 되게 하고, 여과하여 석출된 백색의 고체를 회수했다. 이 고체를 물/메탄올로 재결정화하여 판형상 결정으로서 하기 화합물 45.1g을 얻었다.



[0495]

[0496] 개별적으로, 16.1g(46.9mmol)의 트리페닐술포늄 브로마이드 및 12.4g(53.5mmol)의 산화은을 150ml의 메탄올에 첨가한 다음, 상온에서 2시간 동안 교반했다. 여과하여 은염을 제거한 후, 16.34g(46.9mmol)의 상기 화합물을 여과액에 첨가하고, 이 용액을 1시간 동안 더 교반했다. 이어서, 용제를 제거하고 잔류물에 200ml의 클로로포름을 첨가한 후, 유기층을 물로 세정했다. 그 다음 용제를 제거하고, 잔류물을 건조하여 20.9g의 백색 고체를 얻었다.

[0497] ¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD): δ 0.93(t, 3H), 1.34-1.46(m, 10H), 1.81(quin, 2H), 3.24(t, 2H), 6.78(d, 2H), 7.66-7.78(m, 17H).

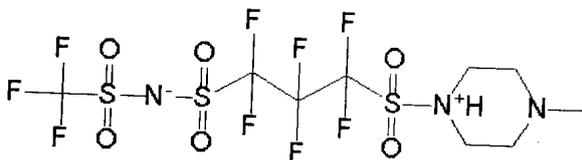
[0498] (화합물 A-6의 합성예)

[0499] 트리페닐술포늄 브로마이드(8.01g(23.34mmol)) 및 5.68g(24.51mmol)의 산화은을 100ml의 메탄올에 첨가한 다음 상온에서 2시간 동안 교반했다. 여과하여 은염을 제거한 후, 상기 화합물로서 5.0g(23.34mmol)의 술포세트아미드를 여과액에 첨가하고, 이 용액을 1시간 동안 더 교반했다. 그 후, 용제를 제거한 다음, 잔류물을 건조하여 10.0g의 백색 고체를 얻었다.

[0500] ¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD): δ 1.84(s, 3H), 6.63(d, 2H), 7.63(d, 2H), 7.78-7.87(m, 15H).

[0501] (화합물 A-8의 합성예):

[0502] 질소기류에서, 5.0g(15.8mmol)의 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술포닐 디플루오라이드 및 50ml의 THF를 함유하는 혼합물을 얼음냉각하고, 여기에 1.66g(16.6mmol)의 1-메틸피페라진, 10ml의 트리에틸아민 및 50ml의 THF를 함유하는 혼합 용액을 60분 동안 적하첨가했다. 얻어진 용액을 얼음냉각하에서 1시간 동안 교반하고 상온에서 1시간 동안 더 교반했다. 그 후, 유기층을 물로 세정하고, 암모늄 클로라이드 포화수용액 및 물을 이 순서대로 첨가한 다음 소듐 술포이트로 건조했다. 용제를 농축한 후, 잔류물에 2.36g(15.8mmol)의 트리플루오로메탄술포나미드 및 10ml의 트리에틸아민을 첨가하고, 이 혼합물을 압력-저항 유리튜브로 이송하고 밀봉된 튜브에서 100℃에서 20시간 동안 교반했다. 이어서, 100ml의 클로로포름을 첨가하고, 유기층을 물로 세정한 다음 소듐 술포이트로 건조하여 갈색 오일을 얻었다. 여기에 25ml의 메탄올 및 60ml의 1.5N-HCl을 첨가하여 이 오일이 중성으로 되게 하고, 석출된 백색 고체를 여과하여 회수하여 5.65g의 하기 화합물을 얻었다.



[0503]

[0504] 상기 얻어진 고체(4.0g)를 100ml의 메탄올 및 40ml의 1M-NaOH를 함유하는 혼합 용제에 용해하고, 2.61g(7.61mmol)의 트리페닐술포늄 브로마이드를 첨가한 후, 용액을 상온에서 3시간 동안 교반했다. 그 후, 여기에 200ml의 클로로포름을 첨가하고, 유기층을 물로 세정하여, 용제를 제거하고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 클로로포름/메탄올=10/1)로 정제하여 백색 고체로서 목적하는 화합물(4.56g)을 얻었다.

[0505] ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 2.32(s, 3H), 2.50(m, 4H), 3.55(m, 4H), 7.65-7.80(m, 15H).

[0506] ¹⁹F-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ -118.5(m, 2F), -112.3(m, 2F), -111.1(m, 2F), -78.6(m, 3H).

[0507] 다른 화합물을 동일한 방법으로 합성했다.

[0508] [실시예]

- [0509] i) 레지스트 조성물의 제조(실시에 1)
- [0510] 성분 B(RA-1) 1.255g
- [0511] 산발생제(Z-4) 0.0759g
- [0512] 성분 A(A-38) 0.02g
- [0513] 계면활성제(W-4) 0.002g
- [0514] 이들 성분을 하기 표 1에 나타낸 용제에 용해하여 고체 함유량 농도가 6.5질량%인 용액을 제조하고, 이 용액을 0.1 μ m 폴리테트라플루오로에틸렌제 필터로 여과하여 레지스트 용액을 얻었다. 다른 실시예 및 비교예의 레지스트 용액을 상기와 동일한 방법으로 얻었다.
- [0515] (ii) 패턴의 제조 및 평가(EB)
- [0516] 헥사메틸디실라잔 처리를 한 규소 웨이퍼 상에 스핀 코터를 사용하여 상기 얻어진 포지티브 레지스트 용액을 균일하게 도포하고 120 $^{\circ}$ C에서 90초간 건조하여 두께가 0.15 μ m인 포지티브 레지스트막을 형성했다. 그 다음 이 레지스트막을 전자빔 화상기록 장치(HL 750, Hitachi Ltd. 제품, 가속전압: 50KeV)를 사용하여 전자빔을 조사하였다. 조사 후, 레지스트막을 110 $^{\circ}$ C에서 90초간 베이킹하고, 2.38질량% 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH) 수용액에 60초간 침지하고, 물로 30초간 린스하고 건조했다. 얻어진 패턴을 하기 방법으로 평가했다.
- [0517] [감도]
- [0518] 얻어진 패턴의 단면 프로파일을 주사전자 현미경(S-4800, Hitachi, Ltd. 제품)을 사용하여 관찰하였다. 150-nm 라인(라인:스페이스=1:1)이 해상할 때의 최소 조사 에너지를 감도로 정의했다.
- [0519] [해상도]
- [0520] 패턴붕괴의 부분 발생에서 불구하고, 상기 감도를 부여하는 조사량으로 라인 앤드 스페이스가 분리 및 해상되는 경우의 라인 사이즈(라인:스페이스=1:1)를 임계 해상 사이즈로 하고 해상도로 정의했다.
- [0521] [라인 에지 러프니스(LER)]
- [0522] 상기 감도를 부여하는 조사량에서 150-nm의 라인 패턴의 세로방향으로 5 μ m-에지의 영역에 대하여, 에지가 존재하는 기준 라인으로부터의 거리를 주사전자 현미경(S-9220, Hitachi, Ltd. 제품)으로 임의의 30군데에서 측정했다. 결과를 기준으로, 표준편차를 결정하고 3 σ 를 산출했다. 값이 작을수록 성능이 좋다.
- [0523] [붕괴 전 치수]
- [0524] 라인 앤드 스페이스가 패턴 붕괴를 전혀 일으키지 않으면서 상기 감도를 부여하는 노광량으로 분리 및 해상된 경우의 라인 사이즈(라인:스페이스=1:1)를 붕괴 전 치수로 정의하고 붕괴 억제를 위한 지표로서 사용했다. 값이 작을수록 성능이 좋다.
- [0525] [방출가스]
- [0526] 150-nm 라인(라인:스페이스=1:1)을 해상하기 위한 최소 조사 에너지를 조사하는 경우 막두께의 변동율에 의해 방출가스를 평가했다.
- [0527] 방출가스 = ((노광 전 막두께)-(노광 후 막두께))/(노광 전 막두께) \times 100
- [0528] 여기서, 노광 후 막두께는 노광 직후의 막두께, 즉 PEB 및 알칼리 현상 단계에 진입하기 전의 막두께를 나타낸다. 값이 작을수록 성능이 좋다.

1

실시예	성분 B (1.255g)	산발생제 (0.0759g)	성분 A (0.02g)	염기성 화합물 (g)	계면활성제 (0.002g)	용제 (질량비)	겉도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상도 (nm)	LER (nm)	블리 전 치수 (nm)	병축각 ($^\circ$)
1	RA-1	Z-4	A-38	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.1	87.5	3
2	RA-2	Z-4	A-43	없음	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	62.5	6.2	75	2.8
3	RA-3	Z-4	A-8	없음	W-3	S-1/S-4 (8/2)	10	62.5	6.3	75	2.4
4	RA-4	Z-5	A-9	없음	W-3	S-1/S-4 (8/23)	10	62.5	6.4	75	3
5	RA-4	Z-5	A-9 (0.002g)	N3 (0.002g)	W-3	S-1/S-4 (8/22)	11	62.5	6.2	75	3
6	RA-5	Z-4	A-8	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	62.5	6.4	75	2.8
7	RA-6	Z-4	A-21	없음	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	75	6.4	87.5	2.4
8	RA-7	Z-4	A-16	없음	W-3	S-1/S-4 (8/2)	10	62.5	6.4	75	3
9	RA-8	Z-4	A-38	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.4	75	3
10	RA-9	Z-4	A-43	없음	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	75	6.4	75	3.1
11	KA-10	Z-4	A-21	없음	W-3	S-1/S-4 (8/2)	11	75	6.4	87.5	3
12	RA-11	Z-4	A-16	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	62.5	6.4	75	3
13	RA-12	Z-4	A-38	없음	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	62.5	6.4	75	3
14	RA-13	Z-4	A-21	없음	W-3	S-1/S-4 (8/2)	11	62.5	6.4	75	2.8
15	RA-14	Z-5	A-22	없음	W-3	S-1/S-4 (8/2)	11	62.5	6.4	75	3
16	RA-15	Z-4	A-9 (0.01g)	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	11	62.5	6.4	75	3.1
17	RA-15	Z-4	A-9 (0.01g)	N1 (0.002g)	W-4	S-1/S-2 (8/2)	11	62.5	6.7	75	3.1
18	RA-16	Z-4	A-21	없음	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	75	6.4	87.5	3
19	RA-17	Z-4	A-16	없음	W-3	S-1/S-4 (8/2)	10	75	6.7	87.5	3.1

실험예	성분 B (1.255 g) (0.0759 g)	신발생제 (0.0759 g)	성분 A (0.02 g)	염기성 화합물 (g)	계면활성제 (0.002 g)	용제 (질량비)	강도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상도 (nm)	LPR (nm)	통과 전 치수 (nm)	방출률 (%)
20	RA-18	Z-55	A-8	없음	W-3	S-1/S-2 (8/2)	11	62.5	6.4	75	3
21	RA-19	Z-2	A-21	없음	W-1	S-1/S-3 (6/4)	10	75	6.3	87.5	2.9
22	RA-20	Z-66	A-16	없음	W-1	S-1/S-4 (8/2)	10	75	6.4	87.5	2.9
23	RA-21	Z-4	A-16	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	11	62.5	6.4	75	2.8
24	RA-22	Z-4	A-21	없음	W-3	S-1/S-3 (6/4)	10	75	6.3	87.5	2.9
25	RA-23	Z-4	A-8	없음	W-3	S-1/S-4 (8/2)	10	75	6.3	87.5	3
26	RA-24	Z-5	A-9	없음	W-4	S-1/S-4 (8/2)	11	75	6.4	87.5	3
27	RA-25	Z-55	A-9	없음	W-3	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.4	87.5	2.8
28	RA-26	Z-2	A-16	없음	W-1	S-1/S-3 (6/4)	10	62.5	6.5	75	3
29	RA-27	Z-66	A-38	없음	W-1	S-1/S-4 (8/2)	10	62.5	6.5	75	3
30	RA-28	Z-66	A-43	없음	W-1	S-1/S-4 (8/2)	10	62.5	6.5	75	2.7
31	RA-29	Z-55	A-21	없음	W-3	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.7	87.5	3
32	RA-3 (0.6 g) RA-28 (0.55 g)	Z-4	A-38	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	11	75	6.2	87.5	3
33	RA-29	Z-55 (0.04 g) Z-4 (0.0359 g)	A-21	없음	W-3	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.4	87.5	3
34	RA-20	Z-55 (0.04 g) Z-4 (0.0359 g)	A-1 (0.01 g) A-2 (0.01 g)	없음	W-1	S-1/S-4 (8/2)	10	75	6.5	87.5	3
35	RA-3 (0.6 g) RA-28 (0.55 g)	Z-4	A-38	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	11	75	6.2	87.5	3
36	RA-29	Z-114	A-21	없음	W-3	S-1/S-2 (8/2)	12	75	7.3	100	4.9
37	RA-6	Z-122	A-1	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.5	75	3

표 3

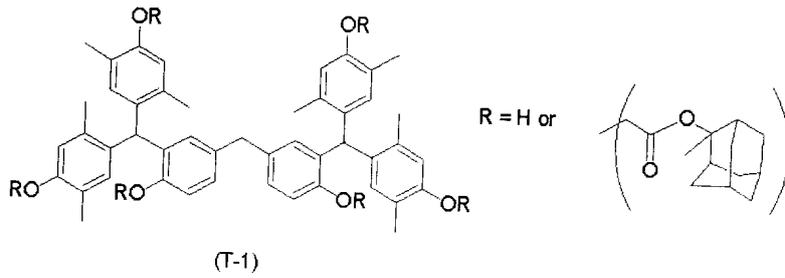
비교예	수지 (1.255 g)	신발생제 (0.0759 g)	성분 A (0.02 g)	열기성 화합물 (g)	계면활성제 (0.002 g)	용제 (진량비)	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상도 (nm)	LER (nm)	분해 전 치수 (nm)	병축각 (%)
1	T-1	PAG-R	없음	N-3 (0.004 g)	W-4	S-1/S-2 (8/2)	13	75	7.2	200	10
2	T-1	Z-4	A-38	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	9	75	6.5	200	4.3
3	T-2	PAG-R	없음	N-3 (0.004 g)	W-4	S-1/S-2 (8/2)	13	75	7.5	200	14
4	T-2	Z-4	A-38	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	9	75	6.5	200	3
5	RA-1	PAG-R	A-38	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.1	87.5	15
6	RA-1	Z-4	없음	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	15	87.5	6.1	87.5	4.3
7	폴리머-1	Z-4	A-1	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	15	100	8	75	8
8	폴리머-2	Z-122	A-1	없음	W-4	S-1/S-2 (8/2)	10	75	6.5	200	3

표 1-3에서의 약칭은 이하의 나타낸다.

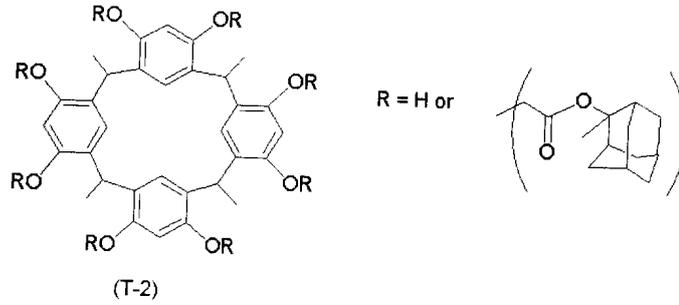
[0531]

[0532]

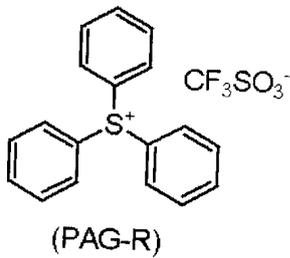
[0533] <수지>



[0534]



[0535] <산발생제>



[0536]

[0537] <염기성 화합물>

[0538] N-1: 트리옥틸아민

[0539] N-2: 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨

[0540] N-3: 2,4,6-트리페닐이미다졸

[0541] <계면활성제>

[0542] W-1: Megafac F176(Dainippon Ink & Chemicals Inc. 제품)

[0543] W-2: Megafac R08(Dainippon Ink & Chemicals Inc. 제품)

[0544] W-3: Troysol S-366(Troy Chemical 제품)

[0545] W-4: 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르

[0546] <용제>

[0547] S-1: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트

[0548] S-2: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르

[0549] S-3: 에틸 락테이트

[0550] S-4: 시클로헥사논

[0551] 표 1~3으로부터 본 발명의 레지스트 조성물은 비교예의 레지스트 조성물에 비하여 해상도, LER 및 패턴 붕괴의

관점에서 그 성능 열화없이 방출가스에 대처하는 성능을 향상시키는 것에 성공한 것을 알 수 있다.

[0552] 각 실시예 1, 2, 4, 6 및 8과 비교예 1 및 2의 레지스트 조성물을 사용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 레지스트막을 얻었다. 얻어진 레지스트막을 0~20mJ의 범위 내에서 0.5mJ씩 노광량을 변화시켜서 EUV광(파장: 13.5nm)으로 표면노광하고 110℃에서 90초간 베이킹했다. 그 후, 각 노광량에서 용해속도를 2.38질량% 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH) 수용액을 측정하여 감도 곡선을 얻었다. 감도 곡선에서 레지스트의 용해속도가 포화되었을 때의 노광량을 감도로 정의하고, 감도 곡선의 직선부분의 기울기로부터 용해 콘트라스트(γ 값)를 산출했다. γ 값이 클수록 용해 콘트라스트는 보다 우수하다. 얻어진 결과를 각각 실시예 38~42 및 비교예 9 및 10의 결과로서 나타낸다.

[0553] 평가 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

		감도. (mJ/cm ²)	γ 값
실시예	38	10	7.9
	39	9	8.5
	40	9	7.8
	41	9.5	8.7
	42	10	8.7
비교예	9	16	6.7
	10	17	7.0

[0554]

[0555] 표 4의 결과로부터 본 발명의 조성물은 EUV 노광에서도 양호한 감도 및 양호한 용해 콘트라스트를 보이는 것을 알 수 있다.

[0556] 본 발명에 따르면, 낮은 라인 에지 러프니스 및 적은 패턴 붕괴의 발생을 확보하는 감광성 조성물, 및 상기 감광성 조성물을 사용한 패턴형성방법을 제공할 수 있다.

[0557] 본 명세서에 언급된 모든 공보, 특허출원, 기술표준은 각 개별의 공보, 특허출원 또는 기술표준이 구체적으로 또 개별적으로 표시되어 참조로서 인용되는 한 그 동일한 정도로 여기에 참조하여 인용되어 있다.