

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0056772
		(43) 공개일자 2012년06월04일
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>G03F 7/039</i> (2006.01) <i>G03F 7/004</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-0119469</p> <p>(22) 출원일자 2011년11월16일 심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2010-262389 2010년11월25일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쪼메 6방 1고</p> <p>(72) 발명자 고바야시 도모히로 일본 니이가타켄 죠에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시 마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신 기노자이료기쥬츠겐큐쥬 나이 후쿠다 에이지 일본 니이가타켄 죠에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시 마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신 기노자이료기쥬츠겐큐쥬 나이 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 김진희, 강승욱</p>	

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **포지티브형 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법**

(57) 요약

본 발명은 자외선, 원자외선, 전자선, X선, 엑시머레이저, γ 선 또는 싱크로트론 방사선 조사의 고에너지선에 감응하여 산을 발생시키는 특정한 구조의 반복 단위와 산 불안정 단위를 가지며, 산에 의해 알칼리 용해성이 향상되는 고분자 화합물(A), 특정한 구조의 술포늄염(B)을 함께 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물에 관한 것이다.

본 발명은, 산 확산의 억제와 용해 콘트라스트 향상을 양립하고, 또한 케미컬 플레어 내성을 높임으로써, 미세 패턴, 특히 트렌치(홈) 패턴이나 홀(구멍) 패턴의 리소그래피 성능(형상, DOF, 엣지 조도)을 개선시킬 수 있다.

(72) 발명자

나가사와 다카유키

일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤 신기
노자이료기쥬츠겐큐쥬 나이

다니구치 료스케

일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤 신기
노자이료기쥬츠겐큐쥬 나이

오사와 요이치

일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤 신기
노자이료기쥬츠겐큐쥬 나이

사게하시 마사요시

일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤 신기
노자이료기쥬츠겐큐쥬 나이

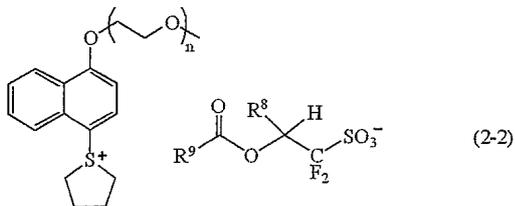
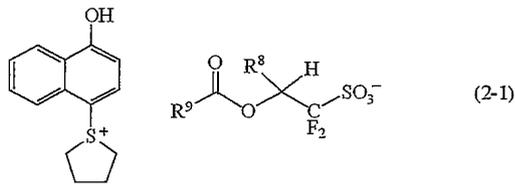
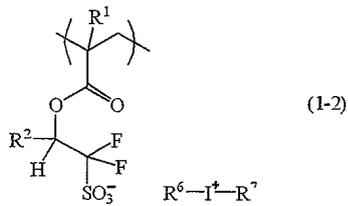
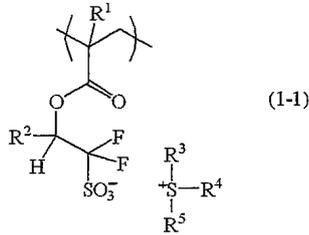
가와이 요시오

일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤 신기
노자이료기쥬츠겐큐쥬 나이

특허청구의 범위

청구항 1

자외선, 원자외선, 전자선, X선, 엑시머레이저, γ선 및 싱크로트론 방사선에서 선택되는 고에너지선에 감응하여 산을 발생시키는 하기 화학식 (1-1) 또는 화학식 (1-2) 중 어느 하나로 표시되는 구조의 반복 단위와 산 불안정 단위를 가지며, 산에 의해 알칼리 용해성이 향상되는 고분자 화합물(A), 및 하기 화학식 (2-1) 또는 화학식 (2-2) 중 어느 하나로 표시되는 술포늄염(B)를 함께 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료:



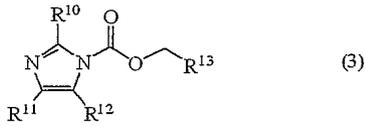
상기 식 (1-1) 및 (1-2) 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 상기 식 (1-1) 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내며, R³, R⁴ 및 R⁵ 중 어느 2개는 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋고, 상기 식 (1-2) 중, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기를 나타내고, 상기 식 (2-1) 및 (2-2) 중, R⁸은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R⁹는 헤테로 원자를 포함하더라도 좋은 탄소수 4~30의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가의 탄화수소기를 나타내며, 상기 식 (2-2) 중, n은 1~4의 정수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고분자 화합물(A)이 락톤환을 포함하는 구조의 반복 단위를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고분자 화합물(A) 및 술포늄염(B) 외에, 하기 화학식 (3)으로 표시되는 함질소 유기 화합물(C)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료:



식 중, R¹⁰은 수소 원자, 탄소수 1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6?15의 아릴기를 나타내고, R¹¹과 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1?10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6?15의 아릴기를 나타내며, R¹¹과 R¹²는 서로 결합하여 탄소수 6?14의 방향환을 형성하더라도 좋으며, R¹³은 탄소수 6?15의 아릴기를 나타낸다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 기재된 포지티브형 레지스트 재료를 기판 상에 도포하는 공정, 가열 처리 후, 고에너지선으로 노광하는 공정, 및 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 고에너지선을 파장 180?250 nm 범위의 것으로 하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 고에너지선으로 노광하는 공정을, 액체를 통해 노광하는 액침 노광에 의해 행하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 액침 노광에 있어서, 레지스트막과 액체 사이에 보호막을 형성하여 투영 렌즈 사이에 액체를 삽입하고, 이 액체를 통해 상기 기판을 노광하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 액침 노광에 있어서, 180?250 nm 범위 파장의 노광광을 이용하여, 상기 레지스트 재료 및 보호막을 도포한 기판과 투영 렌즈와의 사이에 액체를 삽입하여, 이 액체를 통해 상기 기판을 노광하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 액체로서 물을 이용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 반도체 소자 등의 제조 공정에 있어서의 미세 가공, 예컨대 파장 193 nm의 ArF 엑시머레이저를 광원으로 하는 리소그래피, 특히 투영 렌즈와 웨이퍼 사이에 물을 삽입하는 액침 포토리소그래피에서 이용하는 레지스트 재료 및 이것을 이용한 레지스트 패턴의 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, LSI의 고집적화와 고속도화에 따라, 패턴 룰의 미세화가 요구되고 있는 가운데, 현재 범용 기술로서 이용되고 있는 광 노광에서는, 빛의 파장에 유래하는 본질적인 해상도의 한계에 가까워지고 있다.

[0003] 지금까지 레지스트 패턴을 형성할 때에 사용하는 노광광으로서, 수은등의 g선(436 nm) 또는 i선(365 nm)이 널

리 이용되었다. 그리고, 한층 더 미세화를 위한 수단으로서, 노광광의 파장을 단파장화하는 방법이 유효하게 되어, 64 M비트(가공 치수가 0.25 μm 이하) DRAM(다이내믹 랜덤 액세스 메모리) 이후의 양산 프로세스에는, 노광광으로서 i선(365 nm) 대신에 단파장의 KrF 엑시머레이저(248 nm)가 이용되었다.

[0004] 그러나, 더욱 미세한 가공 기술(가공 치수가 0.2 μm 이하)을 필요로 하는 집적도 256 M 및 1 G 이상의 DRAM의 제조에는 보다 단파장의 빛이 필요하게 되어, ArF 엑시머레이저(193 nm)를 이용한 포토리소그래피가 본격적으로 검토되어 왔다.

[0005] 당초, ArF 리소그래피는 180 nm 노드의 디바이스 제작부터 적용될 것이었지만, KrF 리소그래피가 130 nm 노드 디바이스 양산까지 연명되어, ArF 리소그래피의 본격 적용은 90 nm 노드부터이다. 또한, NA를 0.9에까지 높은 렌즈와 조합하여 65 nm 노드 디바이스의 검토가 이루어지고 있다.

[0006] 다음 45 nm 노드 디바이스에는 노광광의 단파장화가 추진되어, 파장 157 nm의 F_2 리소그래피가 후보에 들었다. 그러나, 투영 렌즈에 고가의 CaF_2 단결정을 대량으로 이용함에 따른 스캐너의 비용 상승, 소프트 펠리클의 내구성이 매우 낮기 때문에 하드 펠리클 도입에 따른 광학계의 변경, 레지스트막의 에칭 내성 저하 등의 여러 가지 문제에 의해, F_2 리소그래피를 뒤로 미루고, ArF 액침 리소그래피를 조기 도입할 것이 제창되었다(비특허문헌 1: Proc. SPIE Vol. 4690 xxix 참조).

[0007] ArF 액침 리소그래피에 있어서, 투영 렌즈와 웨이퍼 사이에 물을 함침시키는 것이 제안되어 있다. 193 nm에 있어서의 물의 굴절율은 1.44로, NA 1.0 이상의 렌즈를 사용하여도 패턴 형성이 가능하여, 이론상은 NA를 1.35에까지 올릴 수 있다. NA의 향상분만큼 해상력이 향상되어, NA 1.2 이상의 렌즈와 강한 초해상 기술의 조합으로 45 nm 노드의 가능성이 보였다(비특허문헌 2: Proc. SPIE Vol. 5040 p. 724 참조).

[0008] 그러나, 회로 선폭의 축소에 따라, 레지스트 재료에 있어서는, 산 확산에 의한 콘트라스트 열화의 영향이 한층 더 심각하게 되어 왔다. 이것은, 패턴 치수가 산의 확산 길이에 가까워지기 때문이며, 마스크 충실성의 저하나 패턴 구형성의 열화를 초래한다. 따라서, 노광광의 단파장화 및 고NA화에 의한 혜택을 충분히 얻기 위해서는, 종래 재료 이상으로 용해 콘트라스트의 증대 또는 산 확산의 억제가 필요하게 된다.

[0009] 산 확산을 억제하기 위해서, 광산 발생제를 베이스 폴리머에 바운드하는 시도가 검토되고 있다. 그 중에서도, 광 조사 후에 발생하는 산이 바운드된 구조로 되는 설계에 있어서는, 산 확산이 강하게 억제되게 되어, 노광량 의존성이나 패턴 소멸 의존성이 개선되는 것이 알려져 있다(특허문헌 1: 일본 특허 공개 2008-133448호 공보).

[0010] 그러나, 산 확산이 강하게 억제되는 것은 산 촉매 반응(화학 증폭)이 억제되는 것으로도 이어져, 감도 저하나 용해 콘트라스트 저하에 의한 해상도 저하의 우려가 생긴다. 특히, 미세한 트렌치(홈) 패턴이나 홀(구멍) 패턴에 있어서는 광학 콘트라스트가 낮은 경향이 있기 때문에, 용해 콘트라스트 저하에 의한 초점 심도(DOF) 등의 리소그래피 성능의 열화가 우려된다.

[0011] 또한, ArF 리소그래피용의 광산 발생제로서는 술포늄염이 널리 사용되고 있는데, 술포늄염의 양이온 구조를 연구함으로써, 용해 콘트라스트를 향상시키는 시도가 여러 가지 이루어지고 있다. 예컨대, 4-알콕시나프틸-1-테트라히드로티오펜 양이온 등이 개발되어 있고(특허문헌 2: 일본 특허 제3632410호 공보), 복수의 산 불안정기를 갖는 수지 등을 조합시킨 레지스트 조성물(특허문헌 3: 일본 특허 제3995575호 공보)도 개시되어 있다.

[0012] 한편, 용해 콘트라스트 향상책의 폐해로서 패턴 형상에의 영향이 우려된다. 고콘트라스트화에 의해 패턴 구형화를 기대할 수 있지만, 레지스트막 베이크 프로세스 중에 있어서의 막 표층에서의 조성물 휘발이나 재부착(케미컬 플레어)에 의한 형상 변화가 현재화(顯在化)되기 쉬운 경향이 있다. 특히, 트렌치 패턴에 있어서는, 라인 & 스페이스 패턴에 비해서 케미컬 플레어에 의해 레지스트막 표층이 폐색되기 쉬운 경향이 있어, DOF 부족이나 엣지 조도가 문제가 될 것이 우려된다.

[0013] 따라서, 미세한 트렌치 패턴이나 홀 패턴에 있어서 양호한 리소그래피 성능을 발휘하게 하기 위해서, 산 확산을 적절히 억제하는 동시에 용해 콘트라스트가 높고, 또한 케미컬 플레어의 영향을 받기 어려운 레지스트 재료의 개발이 요망된다.

선행기술문헌

[0014] [특허문헌]

- [0015] 특허문헌 1: 일본 특허 공개 2008-133448호 공보
- [0016] 특허문헌 2: 일본 특허 제3632410호 공보
- [0017] 특허문헌 3: 일본 특허 제3995575호 공보
- [0018] [비특허문헌]
- [0019] 비특허문헌 1: Proc. SPIE Vol. 4690 xxix
- [0020] 비특허문헌 2: Proc. SPIE Vol. 5040 p.724

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 본 발명은 이러한 문제점에 감안하여 이루어진 것으로, 산 확산의 억제와 용해 콘트라스트 향상을 양립하고, 또한 케미컬 플레어 내성을 높임으로써, 미세 패턴, 특히 트렌치 패턴이나 홀 패턴의 리소그래피 성능(형상, DOF, 엣지 조도)을 개선하는 포지티브형 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

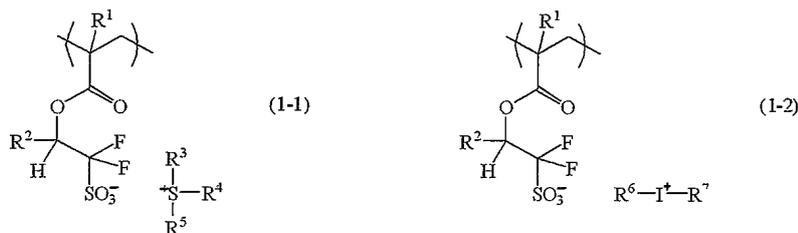
[0022] 본 발명자들은, 상기한 문제를 해결하기 위해서 예의 검토 및 연구를 거듭한 결과, 고에너지선의 조사에 의해 산을 발생시키는 특정한 구조의 반복 단위와 산 불안정 단위를 가지며, 산에 의해 알칼리 용해성이 향상되는 고분자 화합물(A), 특정한 구조의 술포늄염(B)을 함께 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료가, 미세 패턴, 특히 트렌치 패턴이나 홀 패턴에 있어서 매우 높은 해상성을 보여, 형상, DOF, 조도가 개선되는 것을 지견하기에 이르렀다.

[0023] 고분자 화합물(A)에 있어서 노광 후에 생기는 발생 산의 저확산성과 술포늄염(B)에 의한 고투명성 및 고용해 콘트라스트 특성에 의해, 광학 콘트라스트가 낮은 조건 하에 있어서도 높은 잠상 콘트라스트를 확보할 수 있는 동시에, 고분자 화합물(A)에 있어서의 발생 산이 고분자 화합물 중에 고정화되어 있으므로, 레지스트막 표층의 산 휘발에 의한 케미컬 플레어가 억제됨으로써, 양호한 리소그래피 성능이 발휘된 것으로 생각된다.

[0024] 즉, 본 발명은, 고에너지선의 조사에 의해 특정한 구조의 산을 발생시키는 반복 단위 및 산 불안정 단위를 가지며, 산에 의해 알칼리 용해성이 향상되는 고분자 화합물(A), 특정한 구조의 술포늄염(B)을 함께 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료 및 이것을 이용한 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0025] 본 발명의 포지티브형 레지스트 재료는, 자외선, 원자외선, 전자선, X선, 엑시머레이저, γ 선 및 싱크로트론 방사선에서 선택되는 고에너지선의 조사에 의해 산을 발생시키는 특정한 구조의 반복 단위와 산 불안정 단위를 가지며, 산에 의해 알칼리 용해성이 향상되는 고분자 화합물(A) 및 특정한 구조의 술포늄염(B)을 함께 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료를 제안하는 것이다(청구항 1).

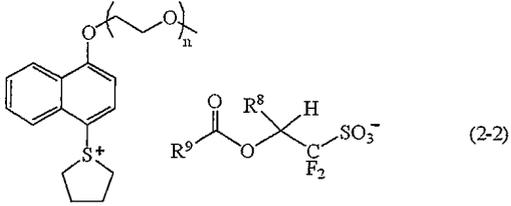
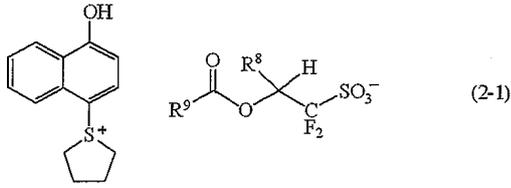
[0026] 본 발명의 고분자 화합물(A)에 포함되는 산을 발생시키는 반복 단위는, 하기 화학식 (1-1) 또는 화학식 (1-2) 중 어느 하나로 표시된다(청구항 1).



[0027]

[0028] (식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R²은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. 상기 식 (1-1) 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1?10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6?18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타낸다. R³, R⁴ 및 R⁵ 중 어느 2개는 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋다. 상기 식 (1-2) 중, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6?18의 아릴기를 나타낸다)

[0029] 또한, 상기 술포늄염(B)은 하기 화학식 (2-1) 또는 화학식 (2-2) 중 어느 하나로 표시된다(청구항 1).

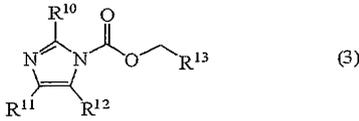


[0030]

[0031] (식 중, R⁸은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. R⁹는 헤테로 원자를 포함하더라도 좋은 탄소수 4?30의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가의 탄화수소 기를 나타낸다. 상기 식 (2-2) 중, n은 1?4의 정수를 나타낸다)

[0032] 상기 고분자 화합물(A)은 상기 식 (1-1) 또는 식 (1-2) 중 어느 하나로 표시되는 고에너지선의 조사에 의해 산을 발생시키는 반복 단위와 산 불안정 단위에 더하여, 락톤환을 포함하는 구조의 반복 단위를 더 함유하는 것이 바람직하다(청구항 2).

[0033] 또한, 상기 고분자 화합물(A) 및 술포늄염(B) 이외에, 하기 화학식 (3)으로 표시되는 함질소 유기 화합물(C)을 더 포함하는 것이 바람직하다(청구항 3).



[0034]

[0035] (식 중, R¹⁰은 수소 원자, 탄소수 1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6?15의 아릴기를 나타낸다. R¹¹과 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1?10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6?15의 아릴기를 나타낸다. R¹¹과 R¹²는 서로 결합하여 탄소수 6?14의 방향환을 형성하더라도 좋다. R¹³은 탄소수 6?15의 아릴기를 나타낸다)

[0036] 또한 본 발명은, 상기 포지티브형 레지스트 재료를 기판 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후, 고에너지선으로 노광하는 공정과, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다(청구항 4).

[0037] 물론, 노광 후 가열 처리를 가한 후에 현상하더라도 좋고, 에칭 공정, 레지스트 제거 공정, 세정 공정 등 그 밖의 각종 공정이 이루어지더라도 좋은 것은 물론이다.

[0038] 이 경우, 상기 고에너지선은, 파장 180?250 nm 범위의 것으로 하는 것이 바람직하다(청구항 5).

[0039] 또한, 상기 고에너지선으로 노광하는 공정을 액체를 통해 노광하는 액침 노광에 의해 행할 수 있으며(청구항 6), 상기 액침 노광에 있어서, 레지스트막과 액체 사이에 보호막을 형성하여 투영 렌즈 사이에 액체를 삽입하여, 그 액체를 통해 상기 기판을 노광할 수 있다(청구항 7).

[0040] 상기 액침 노광에 있어서, 180?250 nm 범위 파장의 노광광을 이용하여, 상기 레지스트 재료 및 보호막을 도포한 기판과 투영 렌즈와의 사이에 액체를 삽입하여, 이 액체를 통해 상기 기판을 노광할 수 있다(청구항 8). 또한, 상기 액체로서 물을 이용할 수 있다(청구항 9).

발명의 효과

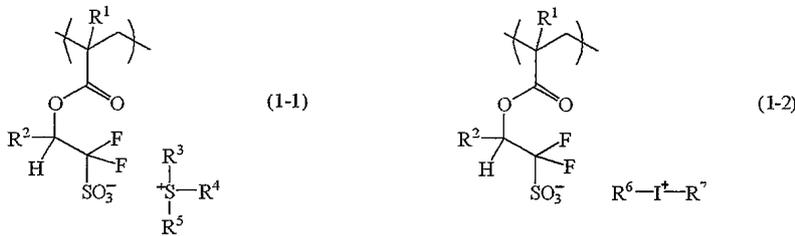
[0041] 본 발명은, 미세 패턴, 특히 트렌치 패턴이나 홀 패턴의 리소그래피 성능(형상, DOF, 엣지 조도)을 개선시키는 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하, 본 발명의 실시 형태에 관해서 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명의 포지티브형 레지스트 재료는, 자외선, 원자외선, 전자선, X선, 엑시머레이저, γ 선 및 싱크로트론 방사선에서 선택되는 고에너지선에 감응하여 산을 발생시키는 화학식 (1-1) 또는 화학식 (1-2) 중 어느 하나로 표시되는 구조의 반복 단위와 산 불안정 단위를 가지며, 산에 의해 알칼리 용해성이 향상되는 고분자 화합물(A) 및 화학식 (2-1) 또는 화학식 (2-2) 중 어느 하나로 표시되는 술포늄염(B)을 함께 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0044] 상기 고분자 화합물(A)에 포함되는 산을 발생시키는 반복 단위는, 하기 화학식 (1-1) 또는 화학식 (1-2)로 표시된다.

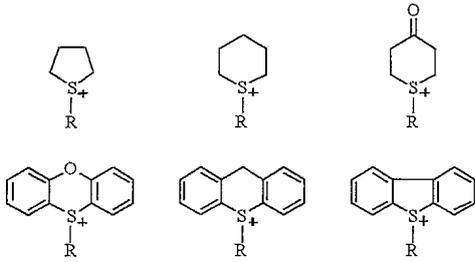


[0045]

[0046] (식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R²는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. 상기 식 (1-1) 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1?10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6?18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타낸다. R³, R⁴ 및 R⁵ 중 어느 2개는 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋다. 상기 식 (1-2) 중, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6?18의 아릴기를 나타낸다)

[0047] 상기 식 (1-1), 식 (1-2) 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R²는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. 상기 식 (1-1) 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1?10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6?18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타낸다.

[0048] 상기 알킬기로서 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 상기 옥소알킬기로서 구체적으로는, 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기, 2-옥소프로필기, 2-옥소에틸기, 2-시클로펜틸-2-옥소에틸기, 2-시클로헥실-2-옥소에틸기, 2-(4-메틸시클로헥실)-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 상기 알케닐기로서 구체적으로는, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다. 상기 아릴기로서 구체적으로는, 페닐기, 나프틸기, 티에닐기, 4-히드록시페닐기 등의 히드록시페닐기, 4-메톡시페닐기, 3-메톡시페닐기, 2-메톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 4-tert-부톡시페닐기, 3-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-n-부틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기 등의 알킬페닐기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기 등의 알킬나프틸기, 메톡시나프틸기, 에톡시나프틸기 등의 알콕시나프틸기, 디메틸나프틸기, 디에틸나프틸기 등의 디알킬나프틸기, 디메톡시나프틸기, 디에톡시나프틸기 등의 디알콕시나프틸기 등을 들 수 있다. 상기 아랄킬기로서 구체적으로는, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등을 들 수 있다. 상기 아릴옥소알킬기로서 구체적으로는, 2-페닐-2-옥소에틸기, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸기, 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸기 등의 2-아릴-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 기의 수소 원자의 일부가, 불소 원자나 수산기로 치환되어 있더라도 좋다. R³, R⁴ 및 R⁵ 중 어느 2개는 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋으며, 그 경우에는 하기 식으로 표시되는 기 등을 들 수 있다.



[0049]

[0050]

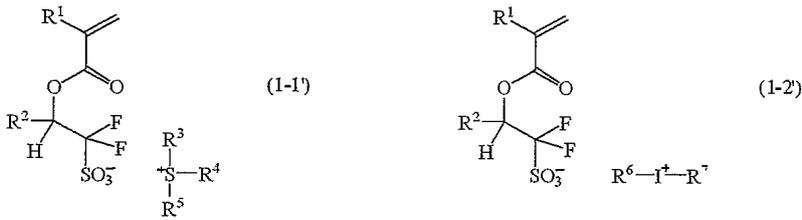
(식 중, R은, 상기 R³, R⁴ 및 R⁵로서 예시한 기와 같은 것을 나타낸다)

[0051]

상기 식 (1-2) 중, R⁶ 및 R⁷은 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6?18의 아릴기를 나타낸다. 상기 R⁶ 및 R⁷로서의 아릴기는, 상기 R³, R⁴ 및 R⁵로서 예시한 아릴기와 같은 것을 들 수 있다.

[0052]

상기 식 (1-1), 식 (1-2)로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 (1-1'), 화학식 (1-2')로 표시되는 단량체를, 산 불안정 단위를 갖는 중합성 단량체 등 기타 단량체와 공중합함으로써 얻을 수 있다.



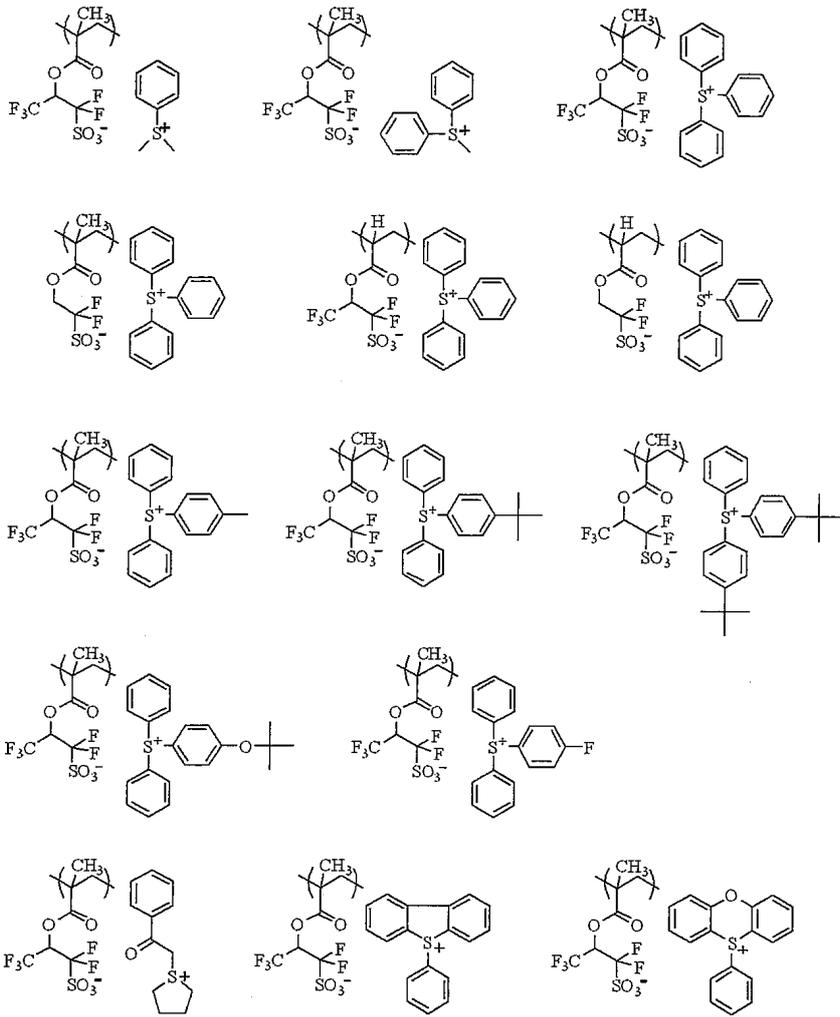
[0053]

[0054]

(식 중, R¹?R⁷은 상기와 같다)

[0055]

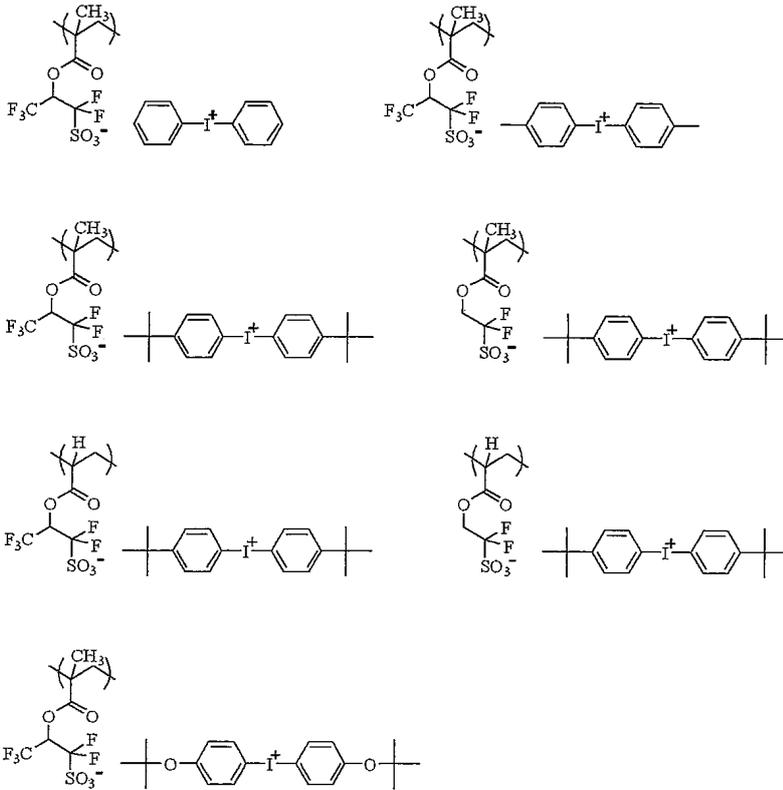
상기 식 (1-1)의 구체예로서는, 이하에 나타내는 구조의 화합물을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0056]

[0057]

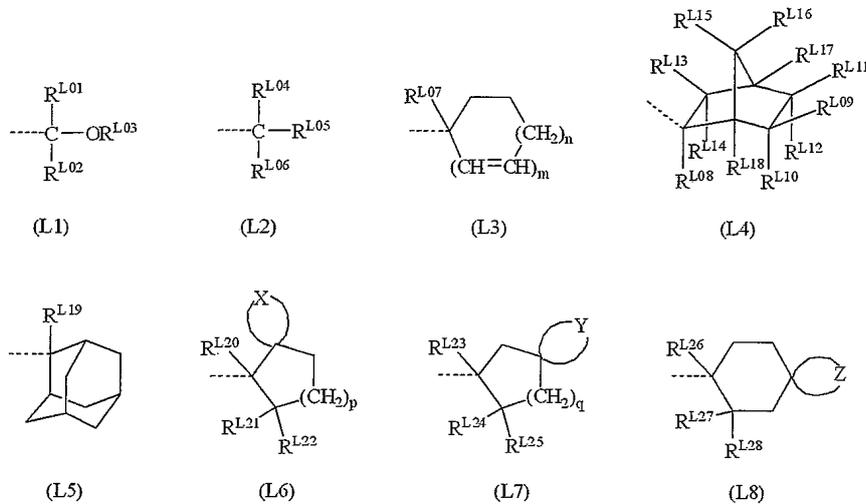
또한, 상기 식 (1-2)의 구체예로서는 이하에 나타내는 구조의 화합물을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0058]

[0059]

또한, 상기 고분자 화합물(A)은 산을 발생시키는 반복 단위와 함께, 산 불안정 단위를 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다. 산 불안정 단위란, 카르복실산, 페놀, 플루오로알코올 등의 산성기가 산 불안정기에 의해 보호된 구조를 갖는 반복 단위이며, 산에 의해 탈보호하여, 알칼리 현상액에 대한 폴리머의 용해성을 향상시킬 수 있다. 산 불안정 기로서는 여러 가지를 이용할 수 있지만, 구체적으로는 하기 화학식 (L1)로 표시되는 알콕시메틸기, 하기 화학식 (L2)~화학식 (L8)으로 표시되는 3급 알킬기, 하기 화학식 (L9)로 표시되는 알콕시카르보닐기 또는 알콕시카르보닐알킬기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 특히 바람직한 산 불안정 기는, 하기 식 (L2)~식 (L5)로 표시되는 기이다.

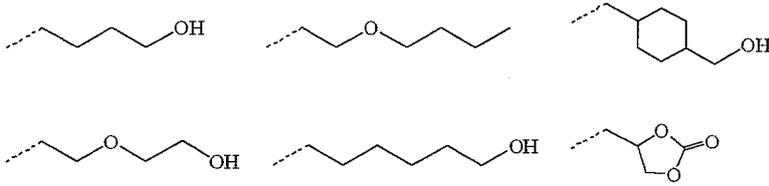


[0060]

[0061]

상기 식 중, 파선은 결합수(結合手)를 나타낸다. R^{L01} , R^{L02} 는 수소 원자, 또는 탄소수 1~18, 바람직하게는 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기를 나타낸다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기, 아다만틸기 등을 예시할 수 있다. R^{L03} 은, 탄소수 1~18, 바람직하게는 탄소수 1~10의 산소 원자 등의 헤테로 원자를 갖더라도 좋은 1가의 탄화수소 기를 나타내고, 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 이들의 수소 원자의 일부가 수산화기, 알콕시기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기 등으로 치환된 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기로서는 상기 R^{L01} , R^{L02} 와 같은 것을 예시할 수 있으며, 치환 알킬기로서는 하기의

기 등을 예시할 수 있다.



(식 중, 파선은 결합수를 나타낸다)

R^{L01} 과 R^{L02} , R^{L01} 과 R^{L03} , R^{L02} 와 R^{L03} 은 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자나 산소 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋으며, 고리를 형성하는 경우에는, 고리의 형성에 관여하는 R^{L01} 과 R^{L02} , R^{L01} 와 R^{L03} 또는 R^{L02} 와 R^{L03} 은 각각 탄소수 1?18, 바람직하게는 탄소수 1?10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기를 나타낸다.

R^{L04} , R^{L05} , R^{L06} 은 각각 독립적으로 탄소수 1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기를 나타낸다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기 등을 예시할 수 있다.

R^{L07} 은, 탄소수 1?10의 치환되어 있더라도 좋은 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6?20의 치환되어 있더라도 좋은 아릴기를 나타낸다. 상기 치환되어 있더라도 좋은 알킬기로서는, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 비시클로[2.2.1]헵틸기 등의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 이들의 수소 원자의 일부가 수산기, 알콕시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기, 시아노기, 머캅토기, 알킬티오기, 술포기 등으로 치환된 기, 또는 이들의 메틸렌기의 일부가 산소 원자 또는 황 원자로 치환된 기 등을 예시할 수 있다. 상기 치환되어 있더라도 좋은 아릴기로서는, 구체적으로는 페닐기, 메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기 등을 예시할 수 있다. 식 (L3)에 있어서, m은 0 또는 1, n은 0, 1, 2, 3 중 어느 것이며, $2m+n=2$ 또는 3을 만족하는 수이다.

R^{L08} 은, 탄소수 1?10의 치환되어 있더라도 좋은 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6?20의 치환되어 있더라도 좋은 아릴기를 나타낸다. 구체적으로는, R^{L07} 과 같은 것 등을 예시할 수 있다. R^{L09} ? R^{L08} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1?15의 1가의 탄화수소 기를 나타낸다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기 등의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 이들의 수소 원자의 일부가 수산기, 알콕시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기, 시아노기, 머캅토기, 알킬티오기, 술포기 등으로 치환된 것 등을 예시할 수 있다. R^{L09} 와 R^{L10} , R^{L09} 와 R^{L11} , R^{L09} 와 R^{L12} , R^{L10} 과 R^{L12} , R^{L11} 과 R^{L12} , R^{L13} 과 R^{L14} , R^{L15} 과 R^{L16} 또는 R^{L16} 과 R^{L17} 은 서로 결합하여 고리를 형성하고 있더라도 좋으며, 그 경우, 고리의 형성에 관여하는 R^{L09} 와 R^{L10} , R^{L09} 와 R^{L11} , R^{L09} 와 R^{L12} , R^{L10} 과 R^{L12} , R^{L11} 과 R^{L12} , R^{L13} 과 R^{L14} , R^{L15} 와 R^{L16} 또는 R^{L16} 과 R^{L17} 은, 탄소수 1?15의 2가의 탄화수소 기를 나타내고, 구체적으로는 상기 1가의 탄화수소 기에서 예시한 것에서 수소 원자를 1개 제외한 것 등을 예시할 수 있다. 또한, R^{L09} 와 R^{L11} , R^{L11} 과 R^{L17} 또는 R^{L15} 와 R^{L17} 은, 인접하는 탄소에 결합하는 것끼리 아무 것도 통하지 않고서 결합하고, 이중 결합을 형성하더라도 좋다.

R^{L19} 는, 탄소수 1?10의 치환되어 있더라도 좋은 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6?20의 치환되어 있더라도 좋은 아릴기를 나타내고, 구체적으로는 R^{L07} 과 같은 기 등을 예시할 수 있다.

R^{L20} 은, 탄소수 1?10의 치환되어 있더라도 좋은 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6?20의 치환되어 있더라도 좋은 아릴기를 나타내고, 구체적으로는 R^{L07} 과 같은 기 등을 예시할 수 있다.

X는, 이것이 결합하는 탄소 원자와 함께 치환 또는 비치환의 시클로펜탄환, 시클로헥산환 또는 노르보르난환

을 형성하는 2가의 기를 나타낸다. R^{L21} , R^{L22} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1?10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소 기를 나타낸다. R^{L21} 과 R^{L22} 는 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋으며, 그 경우, 치환 또는 비치환의 시클로펜탄환 또는 시클로헥산환을 형성하는 2가의 기를 나타낸다. p는 1 또는 2를 나타낸다.

[0071] R^{L23} 은, 탄소수 1?10의 치환되어 있더라도 좋은 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6?20의 치환되어 있더라도 좋은 아릴기를 나타내고, 구체적으로는 R^{L07} 과 같은 기 등을 예시할 수 있다.

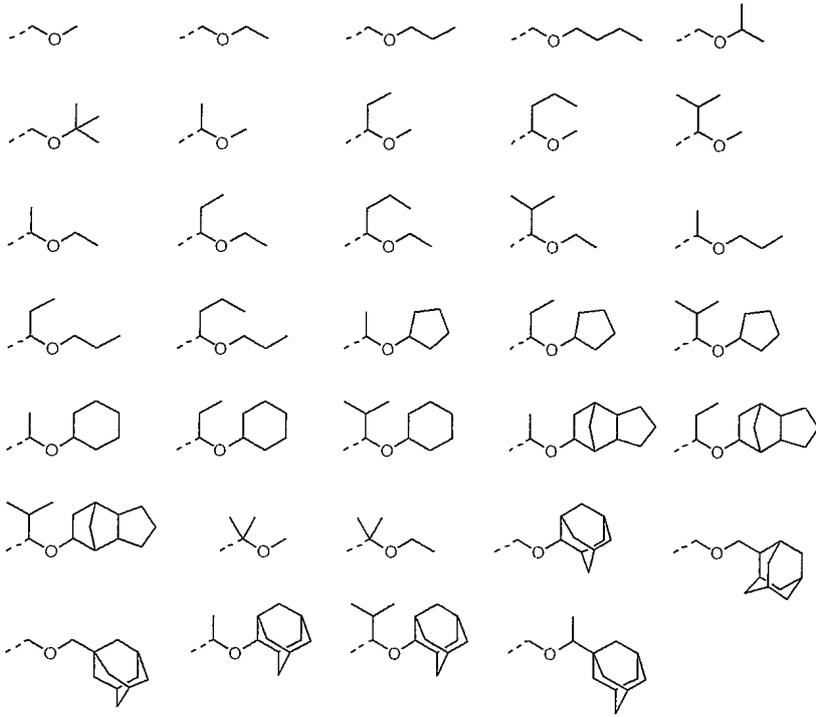
[0072] Y는, 이것이 결합하는 탄소 원자와 함께 치환 또는 비치환의 시클로펜탄환, 시클로헥산환 또는 노르보르난환을 형성하는 2가의 기를 나타낸다. R^{L24} , R^{L25} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1?10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소 기를 나타낸다. R^{L24} 와 R^{L25} 는 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋으며, 그 경우, 치환 또는 비치환의 시클로펜탄환 또는 시클로헥산환을 형성하는 2가의 기를 나타낸다. q는 1 또는 2를 나타낸다.

[0073] R^{L26} 은, 탄소수 1?10의 치환되어 있더라도 좋은 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6?20의 치환되어 있더라도 좋은 아릴기를 나타내고, 구체적으로는 R^{L07} 과 같은 기 등을 예시할 수 있다.

[0074] Z는, 이것이 결합하는 탄소 원자와 함께 치환 또는 비치환의 시클로펜탄환, 시클로헥산환 또는 노르보르난환을 형성하는 2가의 기를 나타낸다. R^{L27} , R^{L28} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1?10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소 기를 나타낸다. R^{L27} 과 R^{L28} 은 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋으며, 그 경우, 치환 또는 비치환의 시클로펜탄환 또는 시클로헥산환을 형성하는 2가의 기를 나타낸다.

[0075] R^{L29} 는, 탄소수 4?20, 바람직하게는 탄소수 4?15의 3급 알킬기, 각 알킬기가 각각 독립적으로 탄소수 1?6의 알킬기를 포함하는 트리알킬실릴기, 탄소수 4?20의 옥소알킬기 또는 상기 식 (L1)로 표시되는 기를 나타낸다. 상기 3급 알킬기로서, 구체적으로는 tert-부틸기, tert-아밀기, 1,1-디에틸프로필기, 2-시클로펜틸프로판-2-일기, 2-시클로헥실프로판-2-일기, 2-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)프로판-2-일기, 2-(아다만탄-1-일)프로판-2-일기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-부틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로헥실기, 1-부틸시클로헥실기, 1-에틸-2-시클로펜테닐기, 1-에틸-2-시클로헥세닐기, 2-메틸-2-아다만틸기, 2-에틸-2-아다만틸기 등을 예시할 수 있다. 상기 트리알킬실릴기로서, 구체적으로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 디메틸-tert-부틸실릴기 등을 예시할 수 있다. 상기 옥소알킬기로서, 구체적으로는 3-옥소시클로헥실기, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일기, 5-메틸-2-옥소옥술란-5-일기 등을 예시할 수 있다. y는 0?3의 정수이다.

[0076] 상기 식 (L1)로 표시되는 산 불안정 기 중 직쇄상 또는 분기상의 것으로서는, 구체적으로는 하기의 기 등을 예시할 수 있다.

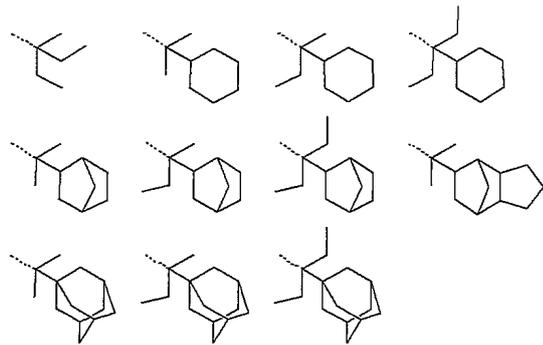


[0077]

[0078] (식 중, 파선은 결합수를 나타낸다)

[0079] 상기 식 (L1)로 표시되는 산 불안정 기 중 환상의 것으로서는, 구체적으로는 테트라히드로푸란-2-일기, 2-메틸테트라히드로푸란-2-일기, 테트라히드로피란-2-일기, 2-메틸테트라히드로피란-2-일기 등을 예시할 수 있다.

[0080] 상기 식 (L2)의 산 불안정 기로서는, 구체적으로는 tert-부틸기, tert-아밀기 및 하기의 기 등을 예시할 수 있다.

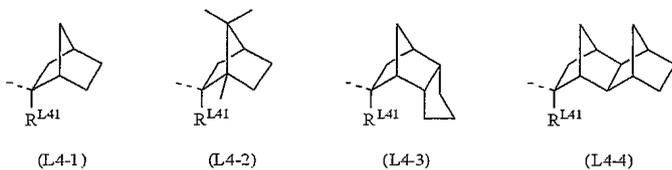


[0081]

[0082] (식 중, 파선은 결합수를 나타낸다)

[0083] 상기 식 (L3)의 산 불안정 기로서는, 구체적으로는 1-메틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-n-프로필시클로펜틸기, 1-이소프로필시클로펜틸기, 1-n-부틸시클로펜틸기, 1-sec-부틸시클로펜틸기, 1-시클로헥실시클로펜틸기, 1-(4-메톡시-n-부틸)시클로펜틸기, 1-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)시클로펜틸기, 1-(7-옥사비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)시클로펜틸기, 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로헥실기, 3-메틸-1-시클로펜텐-3-일기, 3-에틸-1-시클로펜텐-3-일기, 3-메틸-1-시클로헥센-3-일기, 3-에틸-1-시클로헥센-3-일기 등을 예시할 수 있다.

[0084] 상기 식 (L4)의 산 불안정 기로서는, 하기 화학식 (L4-1)~화학식 (L4-4)로 표시되는 기가 특히 바람직하다.



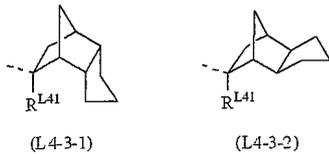
[0085]

[0086] (식 중, R^{L41}은 상기한 것과 같다)

[0087] 상기 식 (L4-1)?식 (L4-4) 중, 파선은 결합 위치 및 결합 방향을 나타낸다. R^{L41}은 각각 독립적으로 탄소수 1?10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기 등의 1가 탄화수소 기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 예시할 수 있다.

[0088] 상기 식 (L4-1)?식 (L4-4)에는, 에난티오 이성체(enantiomer)나 디아스테레오 이성체(diastereomer)가 존재할 수 있는데, 상기 식 (L4-1)?식 (L4-4)는, 이들 입체 이성체 모두를 대표하여 나타낸다. 이들 입체 이성체는 단독으로 이용하더라도 좋고, 혼합물로서 이용하더라도 좋다.

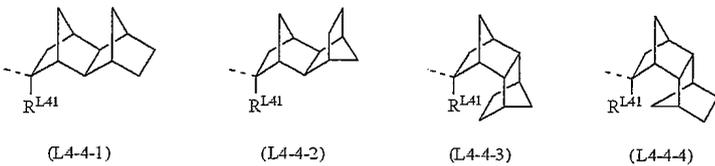
[0089] 예컨대, 상기 식 (L4-3)은 하기 화학식 (L4-3-1), 화학식 (L4-3-2)로 표시되는 기에서 선택되는 1종 또는 2종의 혼합물을 대표하여 나타내는 것으로 한다.



[0090]

[0091] (식 중, R^{L41}은 상기한 것과 같다)

[0092] 또한, 상기 식 (L4-4)는 하기 화학식 (L4-4-1)?화학식 (L4-4-4)로 표시되는 기에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 대표하여 나타내는 것으로 한다.

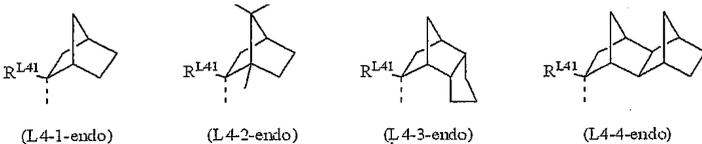


[0093]

[0094] (식 중, R^{L41}은 상기한 것과 같다)

[0095] 상기 식 (L4-1)?식 (L4-4), 식 (L4-3-1), 식 (L4-3-2) 및 식 (L4-4-1)?식 (L4-4-4)는, 이들의 에난티오 이성체 및 에난티오 이성체 혼합물도 대표하여 나타내는 것으로 한다.

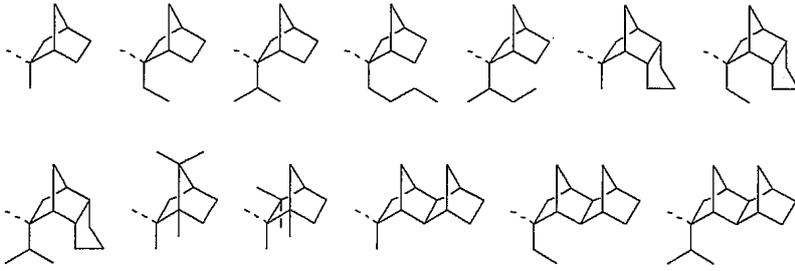
[0096] 한편, 식 (L4-1)?식 (L4-4), 식 (L4-3-1), 식 (L4-3-2) 및 식 (L4-4-1)?식 (L4-4-4)의 결합 방향이 각각 비시클로[2.2.1]헵탄환에 대하여 exo 측이므로, 산 촉매 이탈 반응에 있어서의 고반응성이 실현된다(일본 특허 공개 2000-336121호 공보 참조). 이들 비시클로[2.2.1]헵탄 골격을 갖는 3급 exo-알킬기를 치환기로 하는 단량체의 제조에 있어서, 하기 화학식 (L4-1-endo)?화학식 (L4-4-endo)으로 표시되는 endo-알킬기로 치환된 단량체를 포함하는 경우가 있지만, 양호한 반응성의 실현을 위해서는 exo 비율이 50% 이상인 것이 바람직하고, exo 비율이 80% 이상인 것이 더욱 바람직하다.



[0097]

[0098] (식 중, R^{L41}은 상기한 것과 같다)

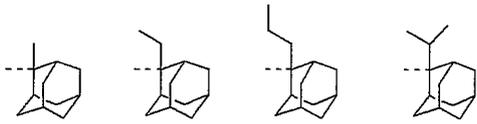
[0099] 상기 식 (L4)의 산 불안정 기로서는, 구체적으로는 하기의 기 등을 예시할 수 있다.



[0100]

[0101] (식 중, 파선은 결합수를 나타낸다)

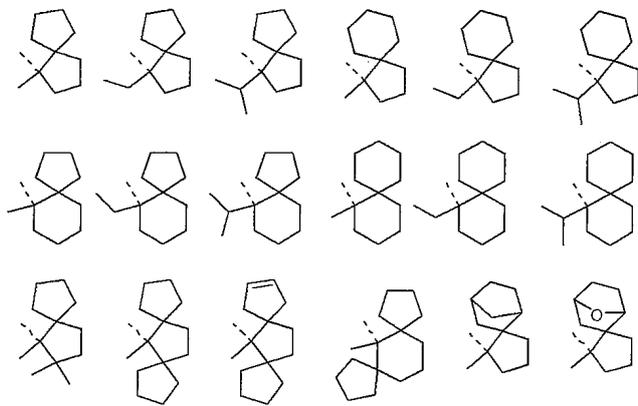
[0102] 상기 식 (L5)의 산 불안정 기로서는, 구체적으로는 하기의 기 등을 예시할 수 있다.



[0103]

[0104] (식 중, 파선은 결합수를 나타낸다)

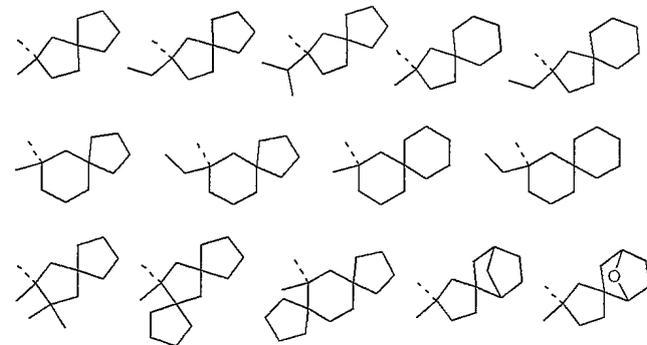
[0105] 상기 식 (L6)의 산 불안정 기로서는, 구체적으로는 하기의 기 등을 예시할 수 있다.



[0106]

[0107] (식 중, 파선은 결합수를 나타낸다)

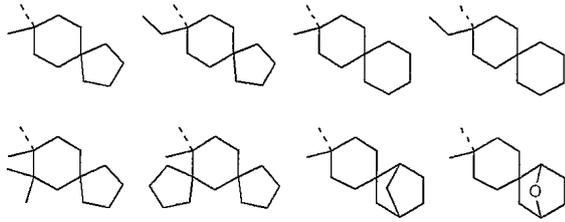
[0108] 상기 식 (L7)의 산 불안정 기로서는, 구체적으로는 하기의 기 등을 예시할 수 있다.



[0109]

[0110] (식 중, 파선은 결합수를 나타낸다)

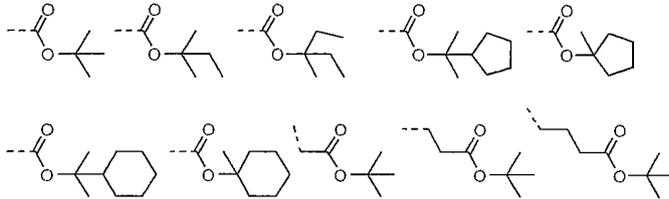
[0111] 상기 식 (L8)의 산 불안정 기로서는, 구체적으로는 하기의 기 등을 예시할 수 있다.



[0112]

[0113] (식 중, 파선은 결합수를 나타낸다)

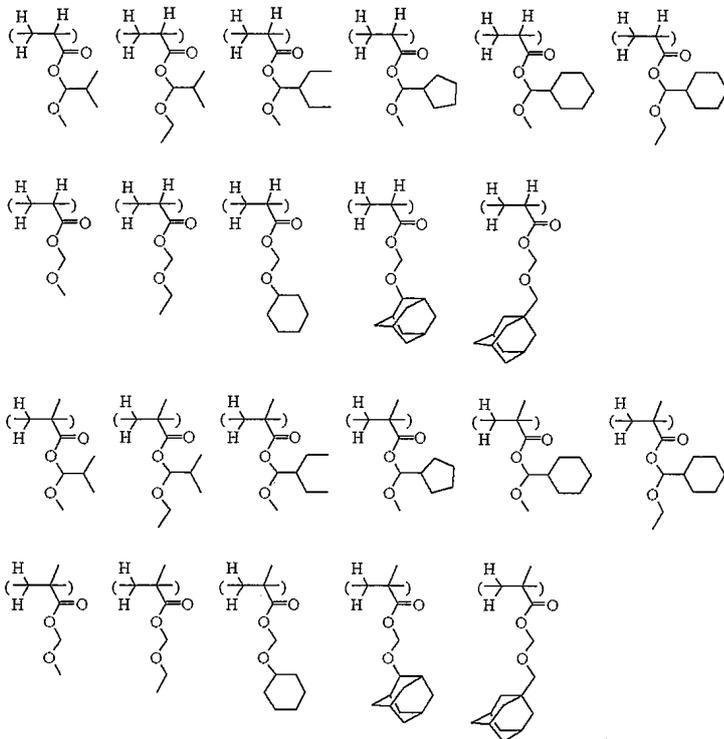
[0114] 상기 식 (L9)의 산 불안정 기로서는, 구체적으로는 하기의 기 등을 예시할 수 있다.



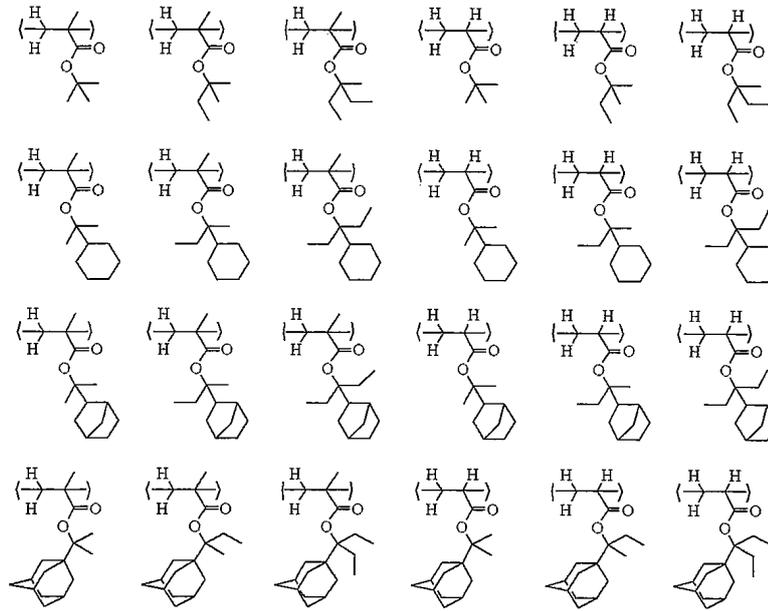
[0115]

[0116] (식 중, 파선은 결합수를 나타낸다)

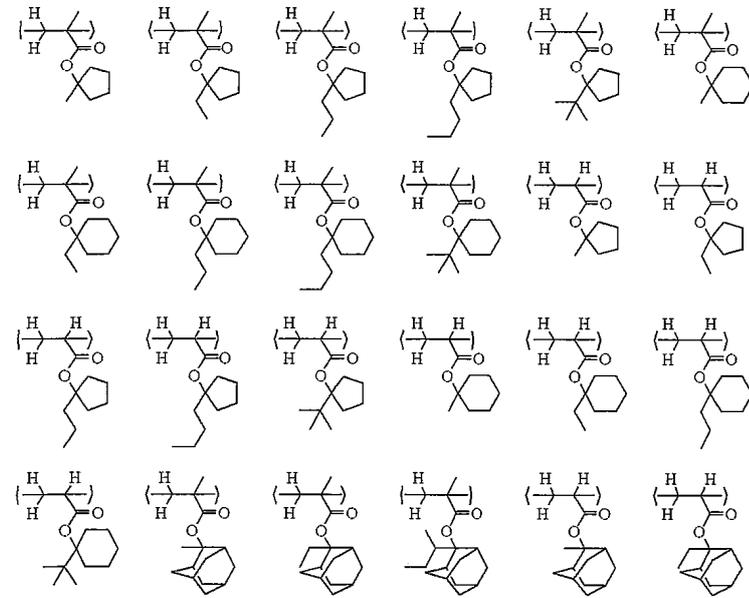
[0117] 상기 예시된 산 불안정 기를 갖는 산 불안정 단위의 구체예를 하기에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



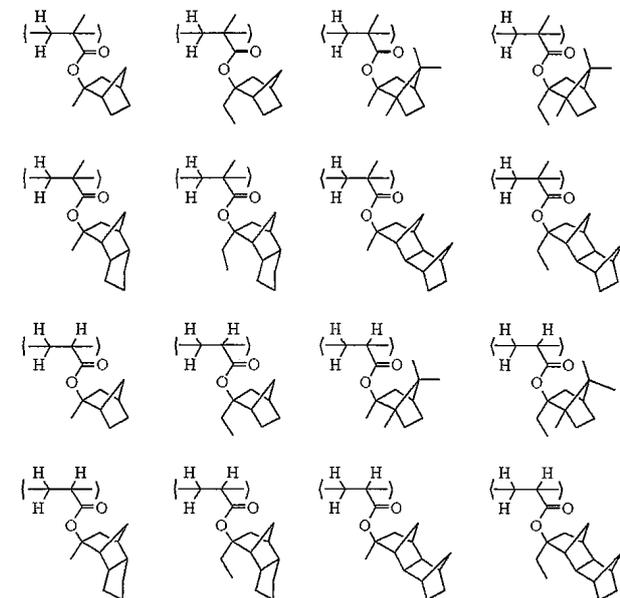
[0118]



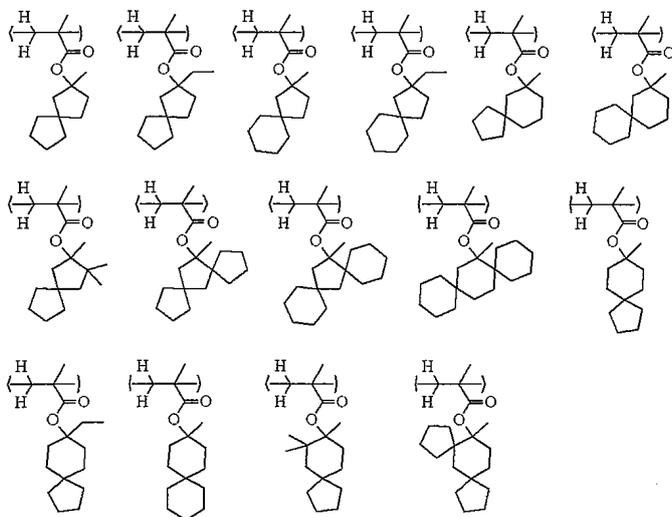
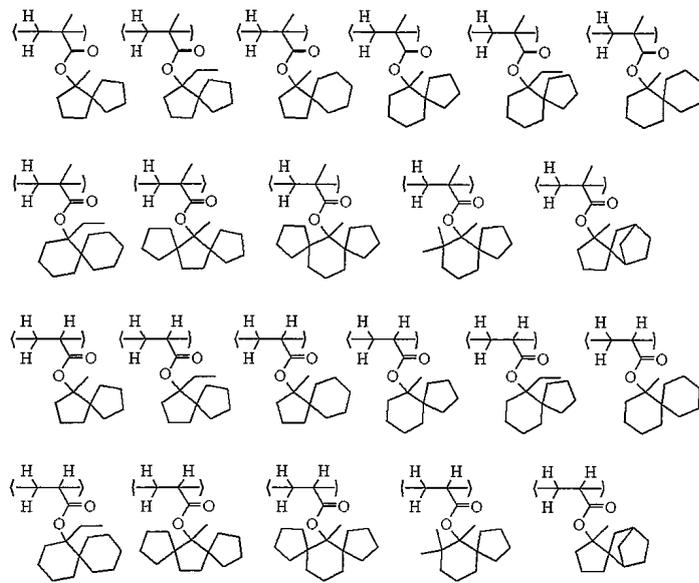
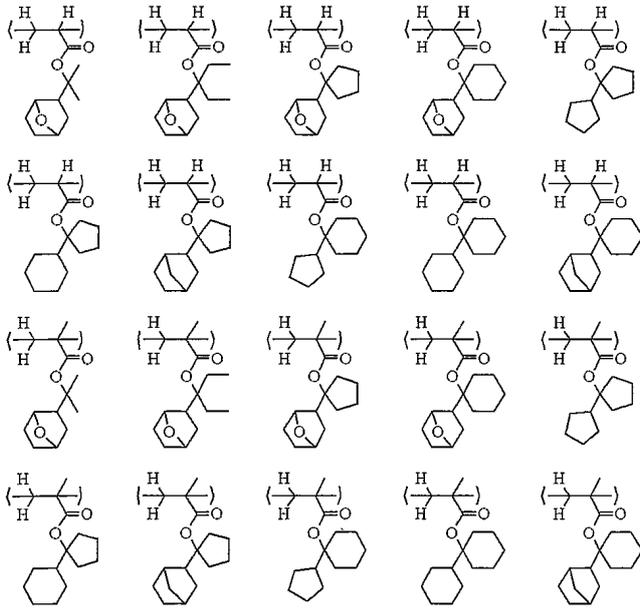
[0119]

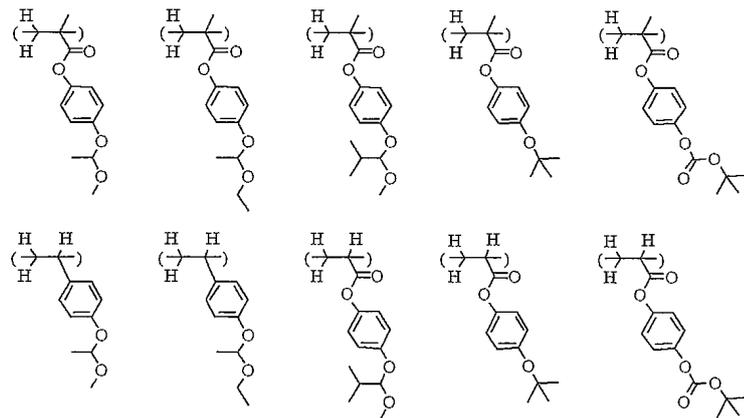
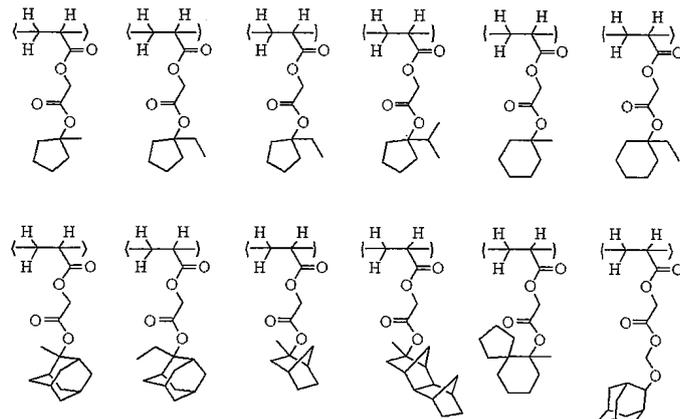
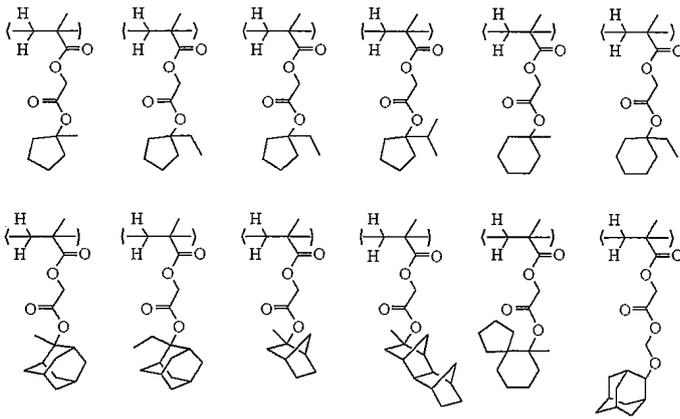
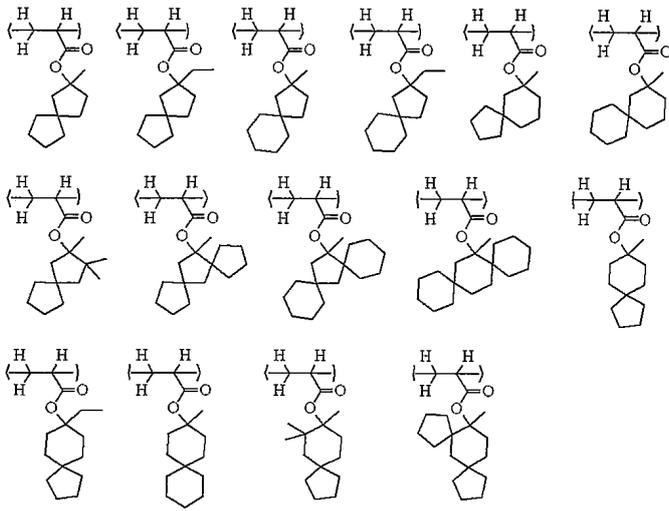


[0120]



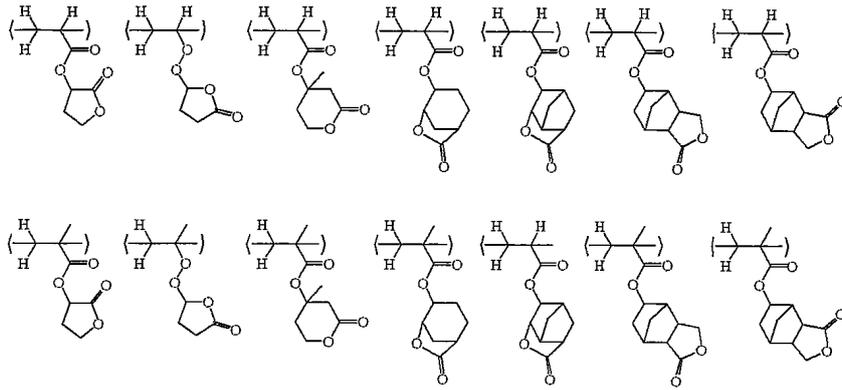
[0121]



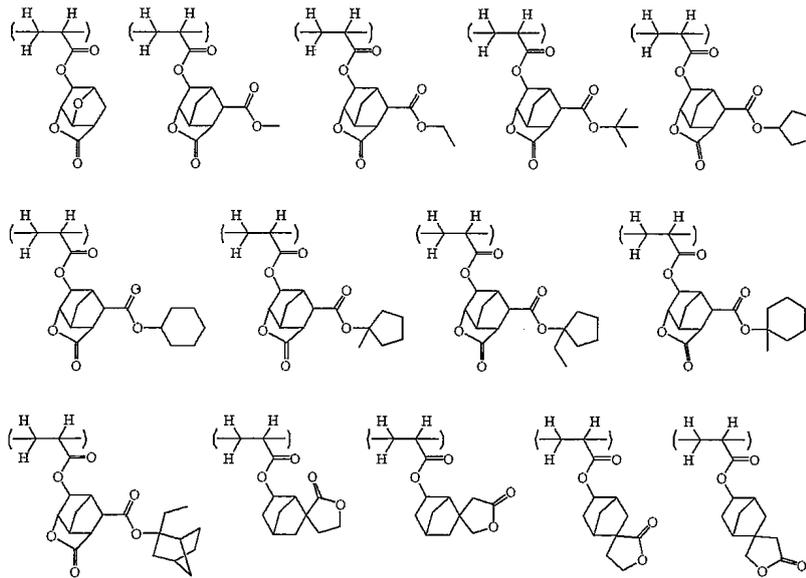


[0129] 또한, 상기 고분자 화합물(A)은, 고에너지선으로 산을 발생시키는 반복 단위 및 산 불안정 단위에 더하여, 락

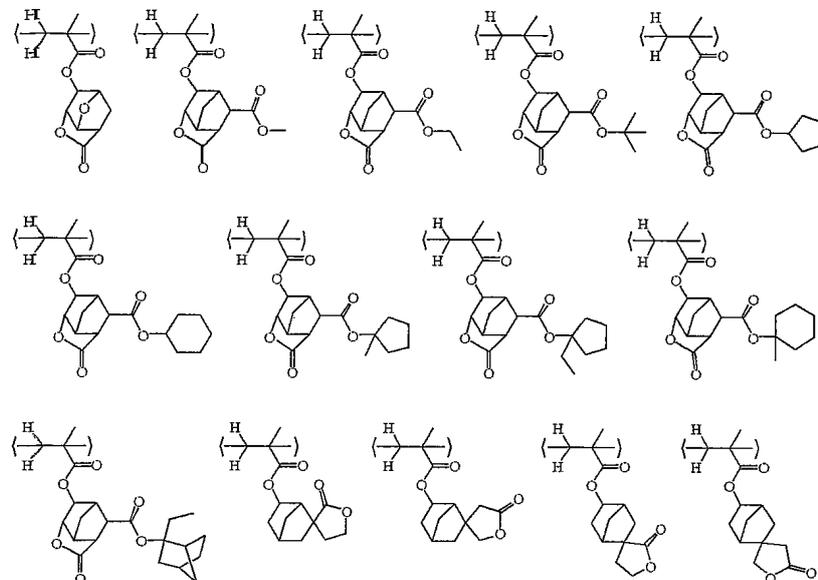
톤환의 밀착성 기를 갖는 반복 단위를 1개 이상 더 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 이하의 것을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0130]

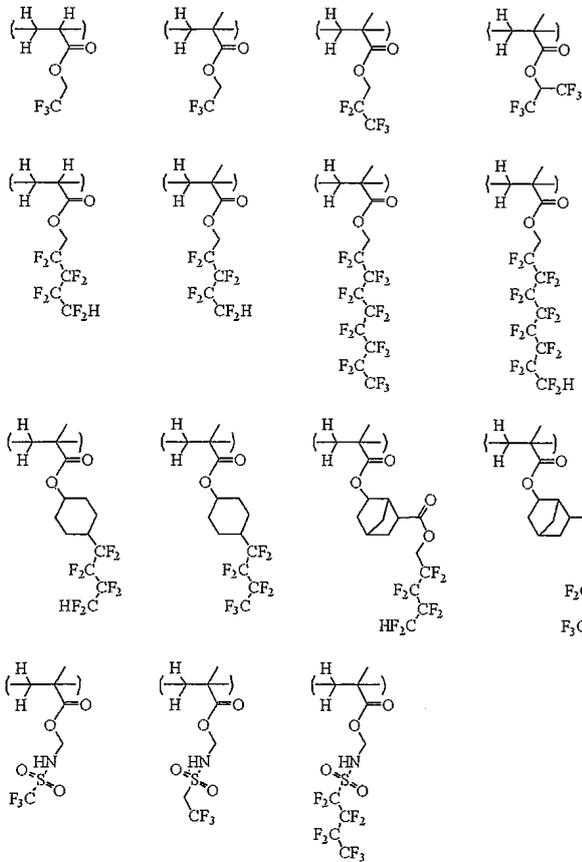
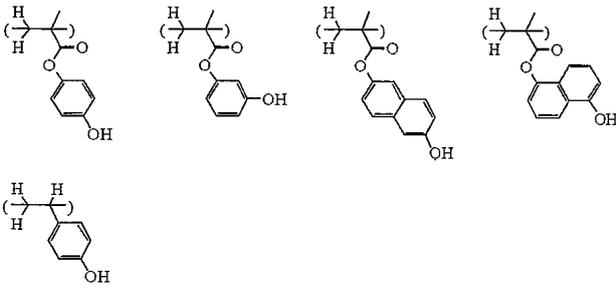
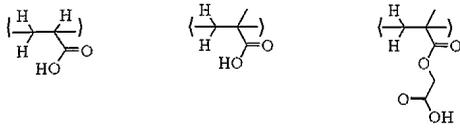
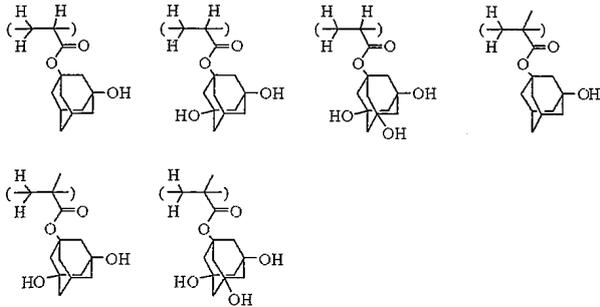


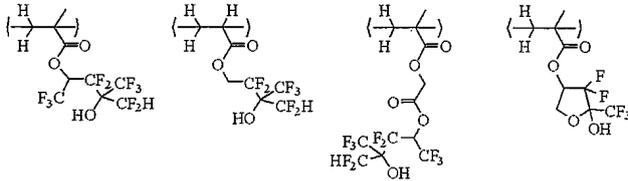
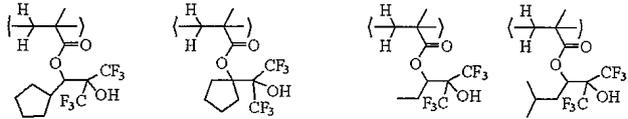
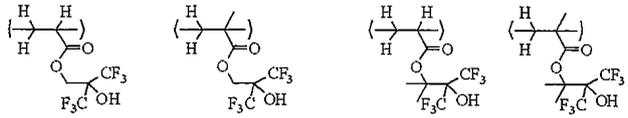
[0131]



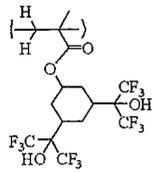
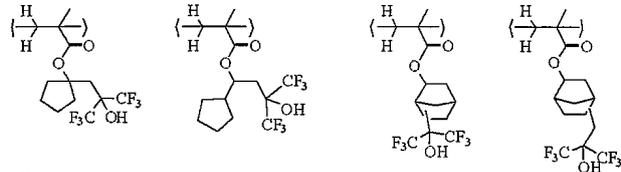
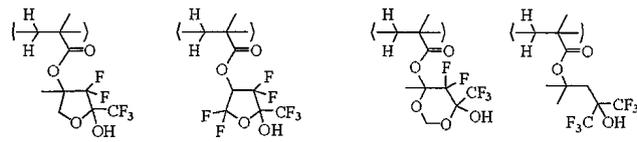
[0132]

[0133] 또한, 상기 고분자 화합물(A)은, 필요에 따라서 수산기, 카르복실기, 플루오로알킬기 또는 α -트리플루오로메틸알코올기를 포함하는 단위 등, 그 밖의 반복 단위를 하나 이상 포함하더라도 좋다. 구체적으로는 이하의 것을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.





[0138]



[0139]

[0140] 고분자 화합물(A)을 구성하는 각 반복 단위의 조성비에 대해서, 상기 식 (1-1) 또는 식 (1-2)로 표시되는 고에너지선에 의해 산을 발생시키는 단위의 합계의 함유율을 a 몰%, 산 불안정 단위의 합계의 함유율을 b 몰%, 락톤환을 갖는 단위의 합계의 함유율을 c 몰%, 그 밖의 단위의 합계의 함유율을 d 몰%로 한 경우,

[0141] $a+b+c+d=100$ 몰%

[0142] $0 < a \leq 30$

[0143] $0 < b \leq 70$

[0144] $0 \leq c \leq 70$

[0145] $0 \leq d \leq 30$

[0146] 을 만족하고, 특히,

[0147] $a+b+c+d=100$ 몰%

[0148] $1 \leq a \leq 10$

[0149] $20 \leq b \leq 70$

[0150] $20 \leq c \leq 60$

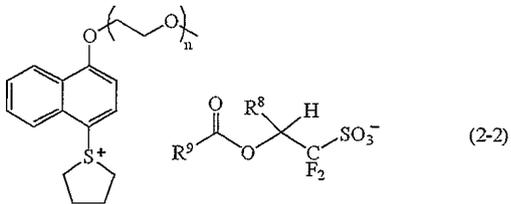
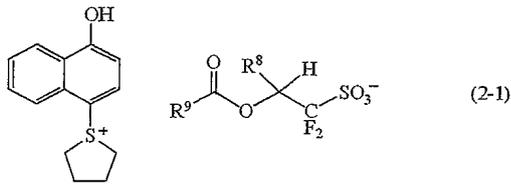
[0151] $0 \leq d \leq 20$

[0152] 을 만족하는 조성비가 바람직하다.

[0153] 고분자 화합물(A)의 분자량은, 중량 평균 분자량(Mw)이 지나치게 작으면 물에의 용해가 발생하기 쉽게 되지만, 중량 평균 분자량이 지나치게 크면 알칼리 용해성의 저하나 스핀 코트 시의 도포 결함의 원인이 될

가능성이 높다. 그 관점에서, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량으로서, 1,000~500,000, 특히 2,000~30,000인 것이 바람직하다.

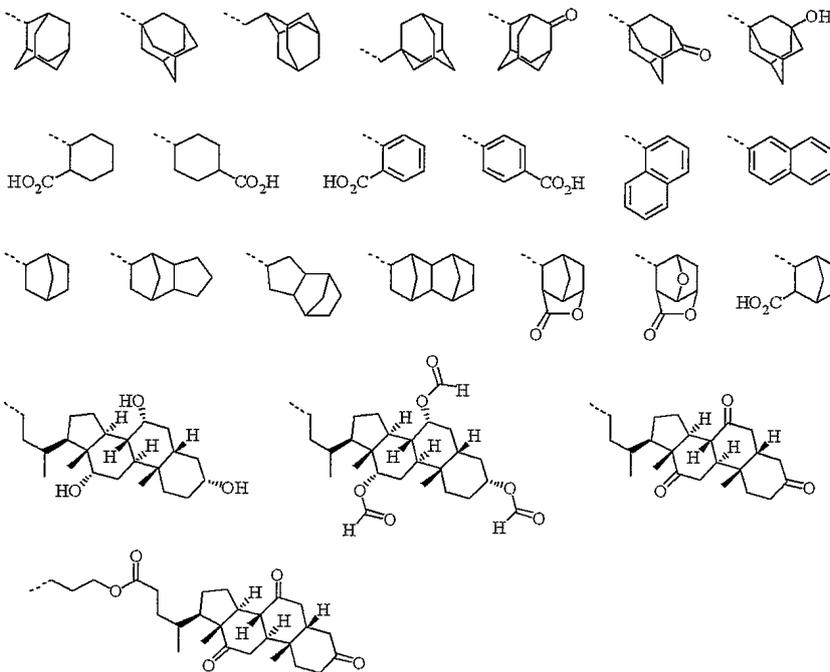
[0154] 본 발명의 포지티브형 레지스트 재료는, 상기 고분자 화합물과 함께 하기 화학식 (2-1) 또는 하기 화학식 (2-2)로 표시되는 술포늄염(B)을 포함하는 것을 특징으로 한다.



[0155]

[0156] (식 중, R⁸은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. R⁹는 헤테로 원자를 포함하더라도 좋은 탄소수 4~30의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가의 탄화수소 기를 나타낸다. 상기 식 (2-2) 중, n은 1~4의 정수를 나타낸다)

[0157] R⁹의 구체예로서는, 이하의 탄화수소 기를 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0158]

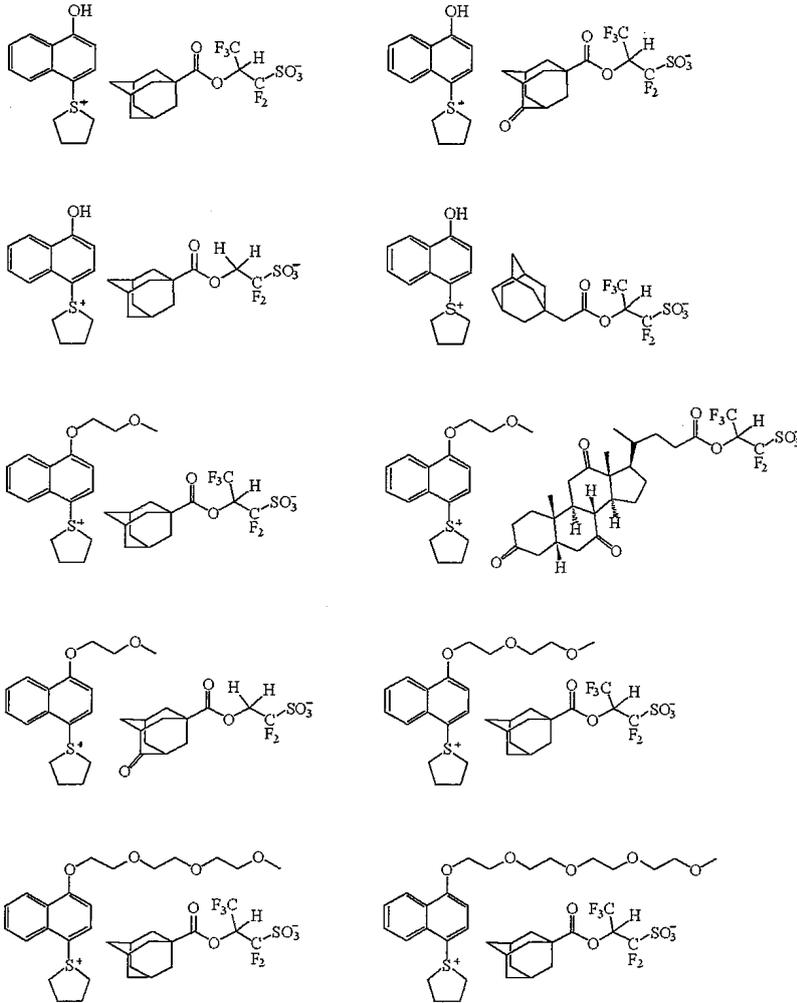
[0159] (식 중, 꺾선은 결합수를 나타낸다)

[0160] 상기 식 (2-1)의 술포늄 양이온의 합성 방법은 공지이며, 메탄올 중에서 1-나프톨과 테트라메틸렌술포시드의 염화수소 가스에 의한 반응으로 합성할 수 있다. 상기 식 (2-2)의 술포늄염의 합성도 공지된 방법으로 합성할 수 있다. n=1인 경우, 구체적으로는 2-메톡시에틸클로리드와 1-나프톨을 염기성 조건 하에서 반응시켜, 1-(2-메톡시에톡시)나프탈렌을 합성한다. 이어서, 이것과 테트라메틸렌술포시드를 오산화이인/메탄술포산 용액 중에서 술포늄 양이온을 합성한다. n이 2~4인 경우에도, 대응하는 치환 알킬 할라이드 등을 이용함으로써 합성할 수 있다.

[0161] 상기 식 (2-1) 또는 식 (2-2)로 표시되는 술포늄염의 음이온은, 일본 특허 공개 2007-145797호 공보나 일본 특허 공개 2008-299069호 공보를 참고로 합성할 수 있다.

[0162] 상기 양이온과 음이온의 이온 교환 반응은, 디클로로메탄, 아세트산에틸, 메틸이소부틸케톤, 메탄올, 에탄올, 아세토니트릴 등의 유기 용제 단독 또는 물을 병용함으로써 행할 수 있다.

[0163] 상기 식 (2-1), 식 (2-2)로 표시되는 술포늄염(B)의 구체예를 이하에 나타낸다.



[0164]

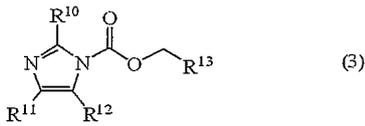
[0165] 본 발명의 레지스트 재료에 있어서의 술포늄염(B)의 첨가량은 어느 것이라도 좋지만, 본 발명의 레지스트 재료 중의 고분자 화합물(A), 또는 그 이외의 고분자 화합물도 포함하는 경우에는, 이들 고분자 화합물 총량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1?30 질량부, 보다 바람직하게는 2?20 질량부이다. 술포늄염(B)이 30 질량부 이하이면, 레지스트막의 투과율이 충분히 커, 해상 성능의 열화가 발생할 우려가 적다. 상기 술포늄염(B)은 단독으로도 2종 이상 혼합하여 이용하는 것도 가능하다.

[0166] 본 발명의 레지스트 재료는, 상기 고분자 화합물(A) 및 술포늄염(B) 외에, 퀀처(quencher)를 포함하는 것이 바람직하다. 퀀처에는, 광산 발생제에서 발생하는 산 등이 레지스트막 중으로 확산할 때의 확산 속도를 억제할 수 있는 화합물이 적합하며, 레지스트 감도의 조절이 용이하게 되는 데 더하여, 레지스트막 중에서의 산의 확산 속도가 억제되어 해상도가 향상되고, 노광 후의 감도 변화를 억제하거나, 기판이나 환경 의존성을 적게 하여, 노광 여유도나 패턴 프로파일 등을 향상시킬 수 있다.

[0167] 이러한 퀀처로서는, 제1급, 제2급, 제3급의 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환 아민류, 카르복실기를 갖는 함질소 화합물, 술포닐기를 갖는 함질소 화합물, 수산기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물, 아마이드류, 이미드류, 카르바메이트류, 암모늄염류 등이 적합하게 이용된다.

[0168] 이 경우, 구형성이 높은 화합물이나 염기성이 지나치게 강한 화합물은, 본 발명의 술포늄염(B)과 반응하기 때문에 부적절하다. 바람직하게는 1급 또는 2급 아민을 tBOC(tert-부톡시카르보닐) 보호화한 화합물을 들 수 있다. 또한, 일본 특허 공개 2007-298569호 공보, 일본 특허 공개 2010-20204호 공보 등에 기재된 화합물도 바람직하게 이용할 수 있다.

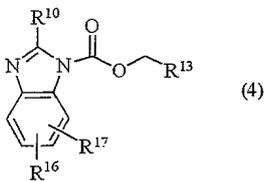
[0169] 또한, 본 발명의 레지스트 재료에 포함되는 것이 특히 바람직한 킨체는 하기 화학식 (3)으로 표시되는 함질소 유기 화합물(C)이다.



[0170]

[0171] (식 중, R¹⁰은 수소 원자, 탄소수 1~15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. R¹¹과 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다. R¹¹과 R¹²는 서로 결합하여 탄소수 6~14의 방향환을 형성하더라도 좋다. R¹³은 탄소수 6~15의 아릴기를 나타낸다)

[0172] 여기서, 상기 식 (3)으로 표시되는 함질소 유기 화합물에 관해서 상술한다. R¹의 탄소수 1~15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기로서, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 운데카닐기, 페닐기 등을 예시할 수 있고, 또한, R²와 R³의 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 6~15의 아릴기로서, 구체적으로는 메틸기, 페닐기 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. R²와 R³이 서로 결합하여 고리를 형성한 것으로서, 구체적으로는 하기 화학식 (4)로 표시되는 구조를 예시할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

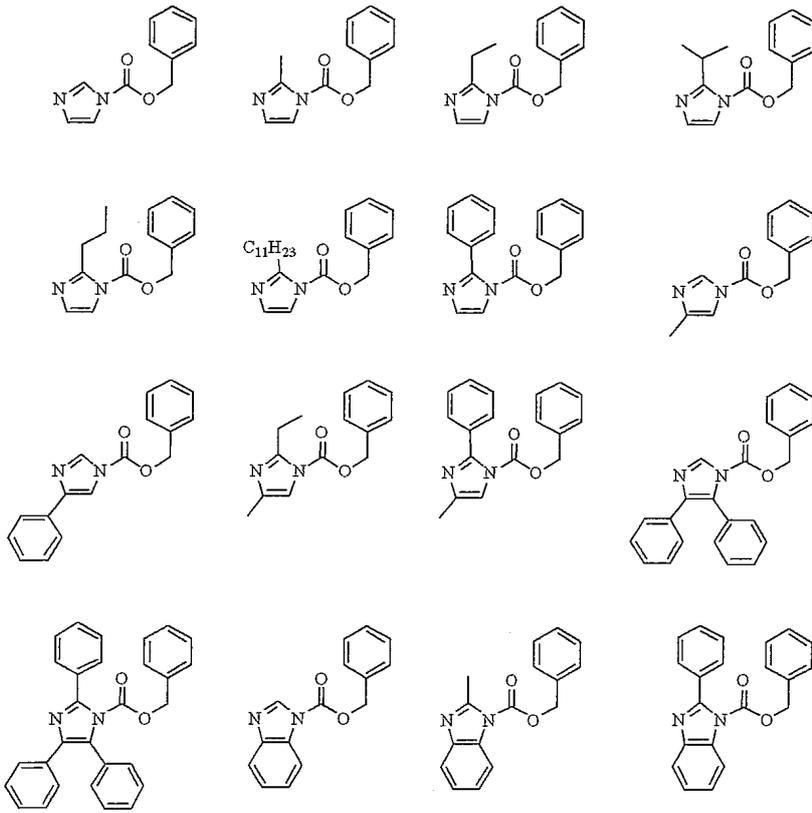


[0173]

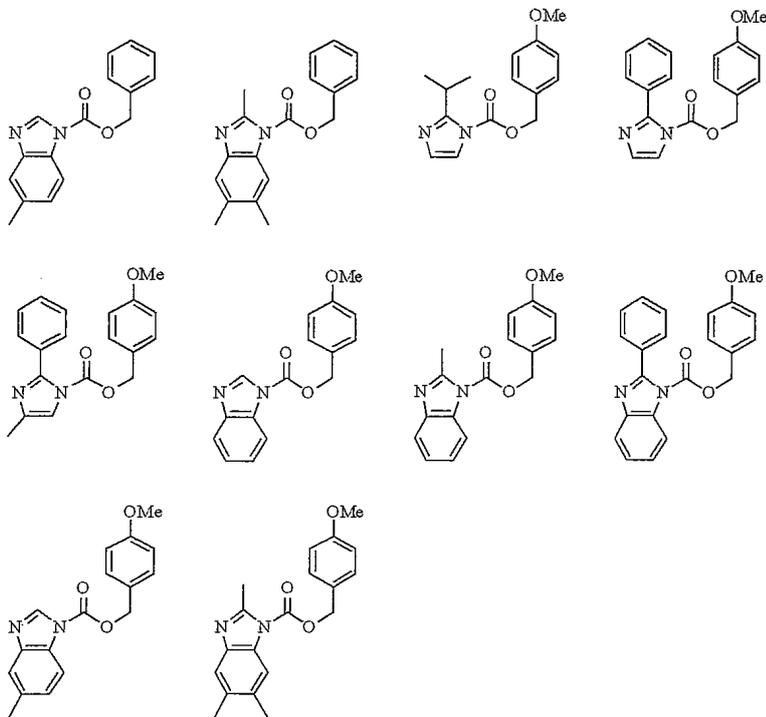
[0174] (식 중, R¹⁰, R¹³은 상기한 것과 같다. R¹⁶, R¹⁷은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타낸다)

[0175] R¹³의 탄소수 6~15의 알콕시기로 치환되어 있더라도 좋은 아릴기로서, 구체적으로는 페닐기, 4-메톡시페닐기 등을 예시할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0176] 상기 식 (3)으로 표시되는 화합물로서, 구체적으로는 하기의 것을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0177]



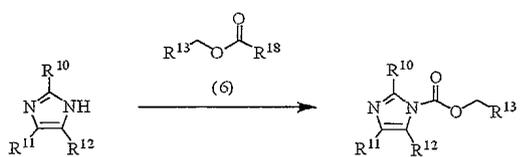
[0178]

[0179]

(식 중, Me는 메틸기를 나타낸다)

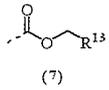
[0180]

상기 식 (3)으로 표시되는 합질소 유기 화합물은, 예컨대, 하기 반응식에 나타내는 방법에 의해 얻을 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.



[0181]

[0182] [식 중, R¹⁰?R¹³은 상기한 것과 같다. R¹⁸은, 할로겐 원자 또는 -OR¹⁹를 나타낸다. R¹⁹는, 하기 식 (7)



[0183] (여기서, 파선은 결합수를 나타낸다. R¹³은 상기한 것과 같다)

[0185] 로 표시되는 기를 나타낸다]

[0186] 상기 반응식으로 표시되는 이미다졸 유도체(5)와 아릴메톡시카르보닐화제(6)를 이용한 카르바메이트 형성 반응은, 기본적으로는 상기 식 (3)으로 표시되는 모든 화합물의 합성에 적용할 수 있다.

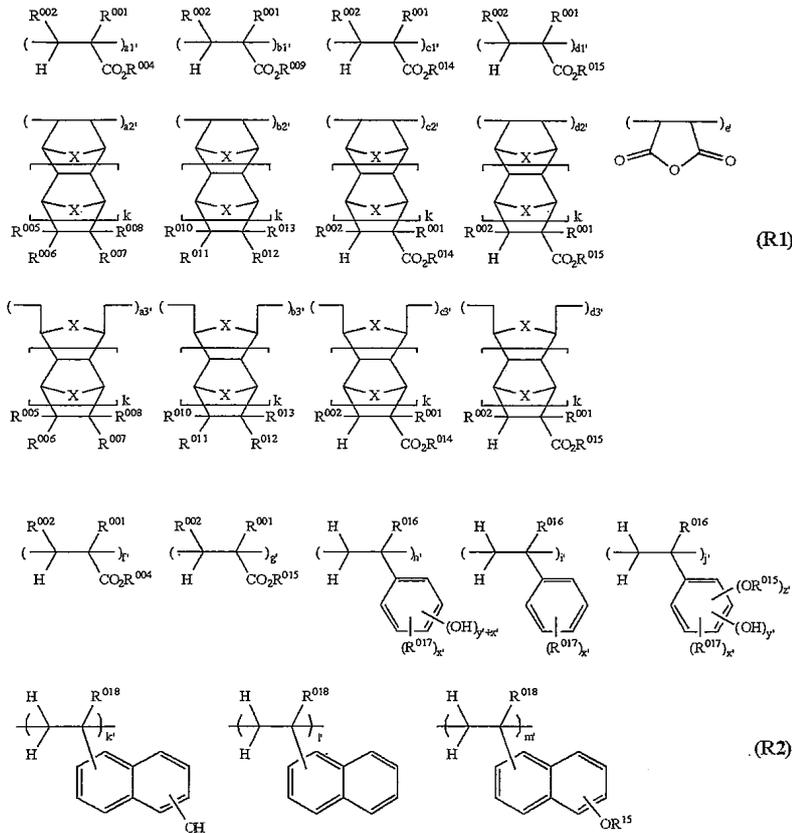
[0187] 상기 아릴메톡시카르보닐화제(6)로서는, 할로탄산에스테르(식 (6)에 있어서 R¹⁸이 할로겐 원자인 경우) 또는 이탄산디에스테르(식 (5)에 있어서 R¹⁸이 -OR¹⁹인 경우)가 바람직하다. 할로탄산에스테르를 이용하는 경우는, 무용제 또는 염화메틸렌, 아세트니트릴, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 톨루엔, 헥산 등의 용제 중, 이미다졸 유도체(5), 클로로탄산벤질, 클로로탄산4-메톡시벤질 등의 대응하는 할로탄산에스테르, 트리에틸아민, 피리딘, 2,6-루티딘, N,N-디메틸아닐린 등의 염기를 순차 또는 동시에 첨가하고, 필요에 따라서 냉각 또는 가열하여 행하는 것이 좋다. 이탄산디에스테르를 이용하는 경우는, 염화메틸렌, 아세트니트릴, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 톨루엔, 헥산 등의 용제 중, 이미다졸 유도체(5), 이탄산디벤질, 이탄산디-(4-메톡시벤질) 등의 대응하는 이탄산디에스테르, 트리에틸아민, 피리딘, 2,6-루티딘, N,N-디메틸아닐린 등의 염기를 순차 또는 동시에 첨가하고, 필요에 따라서 냉각 또는 가열하여 행하는 것이 좋다. 아릴메톡시카르보닐화제(6)의 사용량은, 조건에 따라 여러 가지로 다르지만, 예컨대, 원료인 이미다졸 유도체(5) 1 몰에 대하여, 1.0?5.0 몰, 특히 1.0?2.0 몰로 하는 것이 바람직하다. 염기의 사용량은 조건에 따라 여러 가지로 다르지만, 예컨대, 원료인 이미다졸 유도체(5) 1 몰에 대하여, 0?5.0 몰, 특히 0?2.0 몰로 하는 것이 바람직하다. 반응 시간은, 가스 크로마토그래피(GC)나 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)로 반응을 추적하여 반응을 완결시키는 것이 수율의 점에서 바람직한데, 통상 0.5?24시간 정도이다. 반응 혼합물로부터 통상의 수계 처리(aqueous work-up)에 의해 목적의 합질소 유기 화합물(3)을 얻을 수 있으며, 필요가 있으면 증류, 크로마토그래피, 재결정 등의 통상의 방법에 따라서 정제할 수 있다. 수계 후 처리(aqueous work-up)를 행하지 않고, 반응에서 생긴 염을 여과 분별한 후 또는 반응액을 직접 정제에 거는 것이 가능한 경우도 있다.

[0188] 상기 식 (3)으로 표시되는 합질소 유기 화합물(C)은, 본 발명의 레지스트 재료의 필수 성분의 하나인 술포늄 염(B)과 반응하지 않고 레지스트 재료의 보존 안정성을 확보할 수 있는 동시에, 리소그래피 성능의 향상에 기여하는 것이 발견되었다. 저염기성, 저구핵성이면서, 높은 퀀처능, 즉 산 확산 억제능을 갖고 있는 것으로 생각된다.

[0189] 또한, 본 발명의 레지스트 재료는, 상기 식 (3)으로 표시되는 합질소 유기 화합물이나 전술한 다른 퀀처 화합물 중, 2종 이상의 퀀처 성분을 포함하더라도 좋다.

[0190] 한편, 상기 식 (3)으로 표시되는 합질소 유기 화합물의 총 첨가량은, 베이스 수지 100 질량부에 대하여 0.1?8 질량부, 특히 0.5?5 질량부가 적합하다.

[0191] 본 발명의 포지티브형 레지스트 재료는, 고분자 화합물(A) 이외에 다른 고분자 화합물을 포함하더라도 좋다. 예컨대, 하기 식 (R1) 및/또는 하기 식 (R2)로 표시되는 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이, 바람직하게는 1,000?100,000, 보다 바람직하게는 3,000?30,000인 고분자 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0192]

[0193]

[0194]

[0195]

[0196]

상기 식 중, R⁰⁰¹ 은 수소 원자, 메틸기 또는 -CH₂CO₂R⁰⁰³ 을 나타낸다. R⁰⁰² 는 수소 원자, 메틸기 또는 -CO₂R⁰⁰³ 을 나타낸다. R⁰⁰³ 은, 탄소수 1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기를 나타내고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 에틸시클로펜틸기, 부틸시클로펜틸기, 에틸시클로헥실기, 부틸시클로헥실기, 아다만틸기, 에틸아다만틸기, 부틸아다만틸기 등을 예시할 수 있다.

R⁰⁰⁴ 는 수소 원자, 또는 탄소수 1?15의 함불소 치환기, 카르복실기, 수산기 중 어느 것을 함유하는 1가의 탄화수소 기를 나타내고, 구체적으로는 수소 원자, 카르복시에틸, 카르복시부틸, 카르복시시클로펜틸, 카르복시시클로헥실, 카르복시노르보르닐, 카르복시아다만틸, 히드록시에틸, 히드록시부틸, 히드록시시클로펜틸, 히드록시시클로헥실, 히드록시노르보르닐, 히드록시아다만틸, 히드록시헥사플루오로이소프로필시클로헥실, 디(히드록시헥사플루오로이소프로필)시클로헥실 등을 예시할 수 있다.

R⁰⁰⁵?R⁰⁰⁸ 의 적어도 1개는, 탄소수 1?15의 함불소 치환기, 카르복실기, 수산기 중 어느 것을 함유하는 1가의 탄화수소 기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기를 나타낸다. 탄소수 1?15의 함불소 치환기, 카르복실기 또는 수산기 중 어느 것을 함유하는 1가의 탄화수소 기로서는, 구체적으로는 카르복실, 카르복시메틸, 카르복시에틸, 카르복시부틸, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시부틸, 2-카르복시에톡시카르보닐, 4-카르복시부톡시카르보닐, 2-히드록시에톡시카르보닐, 4-히드록시부톡시카르보닐, 카르복시시클로펜틸옥시카르보닐, 카르복시시클로헥실옥시카르보닐, 카르복시노르보르닐옥시카르보닐, 카르복시아다만틸옥시카르보닐, 히드록시시클로펜틸옥시카르보닐, 히드록시시클로헥실옥시카르보닐, 히드록시노르보르닐옥시카르보닐, 히드록시아다만틸옥시카르보닐, 히드록시헥사플루오로이소프로필시클로헥실옥시카르보닐, 디(히드록시헥사플루오로이소프로필)시클로헥실옥시카르보닐 등을 예시할 수 있다. 탄소수 1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기로서는, 구체적으로는 R⁰⁰³ 에서 예시한 기와 같은 기를 예시할 수 있다.

R⁰⁰⁵ 와 R⁰⁰⁶, R⁰⁰⁶ 과 R⁰⁰⁷ 또는 R⁰⁰⁷ 과 R⁰⁰⁸ 은 서로 결합하여 이것이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하고 있더라도 좋으며, 그 경우에는, 고리를 형성하는 R⁰⁰⁵?R⁰⁰⁸ 의 적어도 1개는, 탄소수 1?15의 함불소 치환기, 카르복실기 또는 수산기 중 어느 것을 함유하는 2가의 탄화수소 기를 나타내고, 나머지는 단결합, 또는 탄소수

1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기를 나타낸다. 탄소수 1?15의 함불소 치환기, 카르복실기 또는 수산기 중 어느 것을 함유하는 2가의 탄화수소 기로서, 구체적으로는 상기 함불소 치환기, 카르복실기, 수산기 중 어느 것을 함유하는 1가의 탄화수소 기로서 예시한 기에서 수소 원자를 1개 제외한 것 등을 예시할 수 있다. 탄소수 1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기로서, 구체적으로는 R⁰⁰³에서 예시한 기에서 수소 원자를 1개 제외한 것 등을 예시할 수 있다.

[0197] R⁰⁰⁹는, 탄소수 3?15의 -CO₂- 부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소 기를 나타내며, 구체적으로는 2-옥소옥솔란-3-일, 4,4-디메틸-2-옥소옥솔란-3-일, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일, 2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일메틸, 5-메틸-2-옥소옥솔란-5-일 등을 예시할 수 있다.

[0198] R⁰¹⁰?R⁰¹³의 적어도 1개는, 탄소수 2?15의 -CO₂- 부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소 기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기를 나타낸다. 탄소수 2?15의 -CO₂- 부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소 기로서, 구체적으로는 2-옥소옥솔란-3-일옥시카르보닐, 4,4-디메틸-2-옥소옥솔란-3-일옥시카르보닐, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일옥시카르보닐, 2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일메틸옥시카르보닐, 5-메틸-2-옥소옥솔란-5-일옥시카르보닐 등을 예시할 수 있다. 탄소수 1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기로서는, 구체적으로는 R⁰⁰³에서 예시한 기와 같은 기를 예시할 수 있다.

[0199] R⁰¹⁰과 R⁰¹¹, R⁰¹¹과 R⁰¹² 또는 R⁰¹²와 R⁰¹³은 서로 결합하여 이것이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하고 있더라도 좋으며, 그 경우에는, 고리를 형성하는 R⁰¹⁰?R⁰¹³의 적어도 1개는, 탄소수 1?15의 -CO₂- 부분 구조를 함유하는 2가의 탄화수소 기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기를 나타낸다. 탄소수 1?15의 -CO₂- 부분 구조를 함유하는 2가의 탄화수소 기로서, 구체적으로는 1-옥소-2-옥사프로판-1,3-디일, 1,3-디옥소-2-옥사프로판-1,3-디일, 1-옥소-2-옥사부탄-1,4-디일, 1,3-디옥소-2-옥사부탄-1,4-디일 등 외에, 상기 -CO₂- 부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소 기에서 예시한 것에서 수소 원자를 1개 제외한 것 등을 예시할 수 있다. 탄소수 1?15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기로서, 구체적으로는 R⁰⁰³에서 예시한 기에서 수소 원자를 1개 제외한 것 등을 예시할 수 있다.

[0200] R⁰¹⁴는, 탄소수 7?15의 다환식 탄화수소 기 또는 다환식 탄화수소 기를 함유하는 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 노르보르닐, 비시클로[3.3.1]노닐, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실, 아다만틸, 에틸아다만틸, 부틸아다만틸, 노르보르닐메틸, 아다만틸메틸 등을 예시할 수 있다.

[0201] R⁰¹⁵는 산 불안정 기를 나타낸다. X는 -CH₂ 또는 산소 원자를 나타낸다. k는 0 또는 1이다.

[0202] R⁰¹⁵의 산 불안정 기로서는, 여러 가지를 이용할 수 있지만, 구체적으로는 전술한 고분자 화합물(A)에 포함되는 산 불안정 기와 같은 상기 식 (L1)?식 (L4)로 표시되는 기, 탄소수 4?20, 바람직하게는 4?15의 3급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1?6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4?20의 옥소알킬기 등을 들 수 있다.

[0203] 상기 식 (R2) 중, R⁰¹⁶, R⁰¹⁸은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R⁰¹⁷은, 탄소수 1?8의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기를 나타낸다.

[0204] 상기 식 (R1)에 있어서, a1', a2', a3', b1', b2', b3', c1', c2', c3', d1', d2', d3', e'는 0 이상 1 미만의 수이며, a1'+a2'+a3'+b1'+b2'+b3'+c1'+c2'+c3'+d1'+d2'+d3'+e'=1을 만족한다. 상기 식 (R2)에 있어서, f', g', h', i', j', k', l', m'는 0 이상 1 미만의 수이며, f'+g'+h'+i'+j'+k'+l'+m'=1을 만족한다. x', y', z'는 0?3의 정수이며, 1≤x'+y'+z'≤5, 1≤y'+z'≤3을 만족한다.

[0205] 또한, 인텐류, 노르보르나디엔류, 아세나프틸렌류, 비닐에테르류를 공중합할 수도 있다.

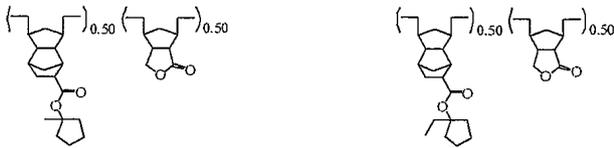
[0206] 상기 식 (R1)에 있어서, 조성비 a1'에서 도입되는 반복 단위로서, 구체적으로는 고분자 화합물(A)이 포함되더라도 좋은 단위로서 예시한 수산기, 카르복실기, 플루오로알킬기 또는 플루오로알코올 단위 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0207] 상기 식 (R1)에 있어서, 조성비 b1'에서 도입되는 반복 단위로서, 구체적으로는 고분자 화합물(A)이 포함하

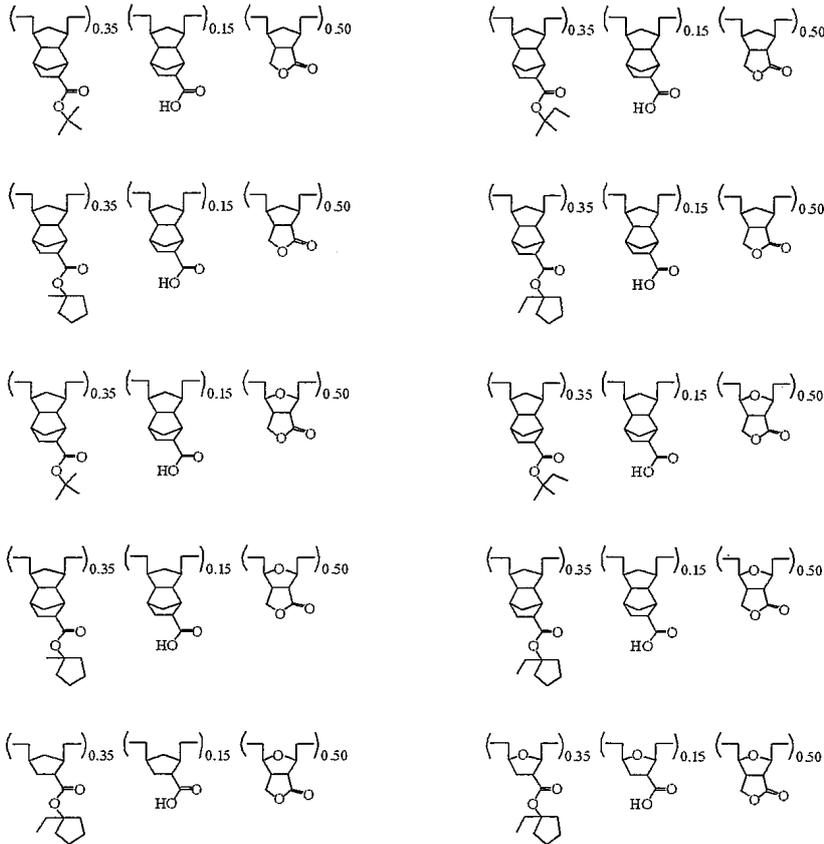
라도 좋은 단위로서 예시한 락톤환의 밀착성 기를 갖는 반복 단위를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0208] 상기 식 (R1)에 있어서, 조성비 d1'에서 도입되는 반복 단위로서, 구체적으로는 고분자 화합물(A)이 포함하는 산 불안정 단위와 같은 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0209] 상기 식 (R1)에 있어서, 조성비 a3', b3', c3', d3'의 반복 단위로 구성되는 고분자 화합물로서, 구체적으로는 이하의 것을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0210]



[0211]

[0212]

본 발명의 고분자 화합물과 다른 고분자 화합물과의 배합 비율은, 100:0?30:70, 특히 100:0?50:50 질량비의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 고분자 화합물의 배합비가 이것보다 적으면, 레지스트 재료로서 바람직한 성능을 얻을 수 없는 경우가 있다. 상기한 배합 비율을 적절하게 바꿈으로써, 레지스트 재료의 성능을 조정할 수 있다.

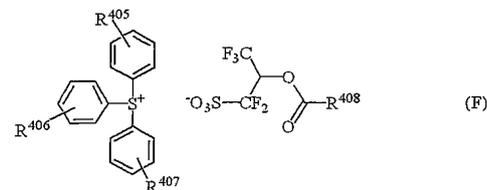
[0213]

한편, 상기 베이스 수지를 구성하는 고분자 화합물은, 1종에 한하지 않고 2종 이상을 첨가할 수 있다. 복수종의 고분자 화합물을 이용함으로써, 레지스트 재료의 성능을 조정할 수 있다.

[0214]

본 발명의 레지스트 재료에는, 고에너지선 조사에 의해 산을 발생시키는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물(A)과 산 발생능을 갖는 술포늄염(B)이 포함되지만, 그 외에 고에너지선 조사에 의해 산을 발생시키는 다른 산 발생제를 포함하더라도 좋다. 적합한 그 밖의 광산 발생제로서는, 술포늄염, 요오드늄염, N-술포닐옥시디카르복시이미드, 옥심-O-아릴술포네이트형 산 발생제 등이 있으며, 일본 특허 공개 2009-269953호 공보에 기재된 (F-1)(하기의 (F))로 정의된 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0215]



[0216]

식 중, R⁴⁰⁵, R⁴⁰⁶, R⁴⁰⁷은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 헤테로 원자를 포함하더라도 좋은 탄소수 1?20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가의 탄화수소 기를 나타낸다. 특히, 알킬기 또는 알콕시기인 것이 바람직하다. 헤테로 원자를 포함하더라도 좋은 탄화수소 기로서, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 에틸시클로펜틸기, 부틸시클로펜틸기, 에틸시클로헥실기, 부틸시클로헥실기, 아다만틸기, 에틸아다만틸기, 부틸아다만틸기, 이들 기의 임의의 탄소-탄소 결합 사이에 -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -C(=O)-, -C(=O)O-, -C(=O)NH- 등의 헤테로 원자단이 삽입된 기, 임의의 수소 원자가 -OH, -NH₂, -CHO, -CO₂H 등의 작용기로 치환된 기 등을 예시할 수 있다. R⁴⁰⁸은 헤테로 원자를 포함하더라도 좋은 탄소수 7?30의 직쇄상, 분기상 또는 환

상의 1가의 탄화수소 기를 나타낸다.

- [0217] 한편, 본 화합물의 안정성을 손상시킬 가능성이 있기 때문에, 트리페닐술포늄 4-톨루엔술포네이트나 트리페닐술포늄 10-캄페솔포네이트 등의 불소 치환되어 있지 않은 알칸술포산이나 아릴술포산을 사용하는 것은 부적합하다. 바람직하게는, 일본 특허 공개 2009-269953호 공보에 기재된 (F-1)로 정의되는 화합물, 이미드술포네이트, 옥심술포네이트 등의 비오늄염계 광산 발생제 등이다.
- [0218] 본 발명의 레지스트 재료에 있어서, 술포늄염(B) 외에 첨가하더라도 좋은 광산 발생제의 첨가량은 어느 것이라도 좋지만, 레지스트 재료 중의 고분자 화합물(A) 및 임의의 다른 수지 성분을 포함한 베이스 수지 총량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1?20 질량부, 보다 바람직하게는 0.1?10 질량부이다. 술포늄염(B) 외에 첨가하더라도 좋은 광산 발생제가 20 질량부 이하라면, 레지스트막의 투과율이 충분히 커, 해상 성능의 열화가 발생할 우려가 적다. 상기 광산 발생제는 단독으로도 2종 이상 혼합하여 이용하는 것도 가능하다. 또한, 노광 파장에 있어서의 투과율이 낮은 광산 발생제를 이용하여, 그 첨가량으로 레지스트막 중의 투과율을 제어할 수도 있다.
- [0219] 또한, 본 발명의 레지스트 재료에는, 산에 의해 분해하여 산을 발생시키는 화합물(산 증식 화합물)을 첨가하더라도 좋다. 이들 화합물에 대해서는 일본 특허 공개 2009-269953호 공보를 참조할 수 있다.
- [0220] 본 발명의 레지스트 재료에 있어서의 산 증식 화합물의 첨가량은, 레지스트 재료 중의 베이스 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 2 질량부 이하, 보다 바람직하게는 1 질량부 이하이다. 첨가량이 지나치게 많은 경우는 확산의 제어가 어렵고, 해상성의 열화, 패턴 형상의 열화가 발생하는 경우가 있다.
- [0221] 또한, 본 발명의 레지스트 재료에는, 유기산 유도체나 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에의 용해성이 변화되는 중량 평균 분자량 3,000 이하의 화합물(용해 저지제)를 첨가하더라도 좋으며, 구체적으로는 상기 각 성분과 마찬가지로 일본 특허 공개 2009-269953호 공보에 기재된 화합물을 참조할 수 있다.
- [0222] 본 발명의 레지스트 재료에 사용되는 유기 용제로서는, 베이스 수지, 산 발생제, 그 밖의 첨가제 등을 용해할 수 있는 유기 용제라면 어느 것이라도 좋다. 이러한 유기 용제로서는, 예컨대, 시클로헥사논, 메틸-2-n-아밀 케톤 등의 케톤류, 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올 등의 알코올류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 젯산에틸, 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산tert-부틸, 프로피온산tert-부틸, 프로필렌글리콜모노tert-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, γ -부티로락톤 등의 락톤류를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들의 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는, 이들 유기 용제 중에서도 레지스트 성분 중의 산 발생제의 용해성이 가장 우수한 디에틸렌글리콜디메틸에테르나 1-에톡시-2-프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 이들의 혼합 용제가 바람직하게 사용된다.
- [0223] 유기 용제의 사용량은, 레지스트 재료 중의 베이스 수지 100 질량부에 대하여 200?4,000 질량부, 특히 400?3,000 질량부가 적합하다.
- [0224] 본 발명의 레지스트 재료 중에는 계면활성제를 첨가할 수 있다. 상기 계면활성제로서는, 일본 특허 공개 2009-269953호 공보에 기재된 (E) 성분을 참조할 수 있다. 또한, 일본 특허 공개 2008-122932호 공보, 일본 특허 공개 2010-134012호 공보, 일본 특허 공개 2010-107695호 공보, 일본 특허 공개 2009-276363호 공보, 일본 특허 공개 2009-192784호 공보, 일본 특허 공개 2009-191151호 공보, 일본 특허 공개 2009-98638호 공보도 참조할 수 있으며, 통상의 계면활성제 및 알칼리 가용형 계면활성제를 이용할 수 있다.
- [0225] 상기 계면활성제의 첨가량은, 레지스트 재료의 베이스 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001?20 질량부, 보다 바람직하게는 0.01?10 질량부의 범위이다. 이들은 일본 특허 공개 2007-297590호 공보에 자세히 나와 있다.
- [0226] 본 발명에서는, 상술한 레지스트 재료를 이용한 패턴 형성 방법도 제공한다.
- [0227] 본 발명의 레지스트 재료를 사용하여 패턴을 형성하기 위해서는, 공지된 리소그래피 기술을 채용하여 행할 수 있으며, 예컨대, 집적 회로 제조용의 기관(Si, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 유기 반사 방지막 등), 또는 마스크 회로 제조용의 기관(Cr, CrO, CrON, MoSi 등)에 스핀 코팅 등의 수법으로 막 두께가

0.05~2.0 μm가 되도록 도포하여, 이것을 핫 플레이트 상에서 60~150℃에서 1~10분간, 바람직하게는 80~140℃에서 1~5분간 프리베이크한다. 계속해서, 목적의 패턴을 형성하기 위한 마스크를 상기한 레지스트막 상에 받아서, 원자외선, 엑시머레이저, X선 등의 고에너지선 또는 전자선을 노광량 1~200 mJ/cm², 바람직하게는 10~100 mJ/cm²가 되도록 조사한다. 또는, 패턴 형성을 위한 마스크를 통하지 않고서 전자선을 직접 묘화한다. 노광은 통상의 노광법 외에, 경우에 따라서는 마스크와 레지스트 사이를 액침하는 침지법을 이용하는 것도 가능하다. 그 경우에는 물에 불용인 보호막을 이용할 수도 있다. 계속해서, 핫 플레이트 상에서, 60~150℃에서 1~5분간, 바람직하게는 80~140℃에서 1~3분간 포스트 엑스포저 베이킹(post exposure bake, PEB)한다. 또한, 0.1~5 질량%, 바람직하게는 2~3 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 등의 알칼리 수용액의 현상액을 이용하여, 0.1~3분간, 바람직하게는 0.5~2분간, 침지(dip)법, 퍼들(puddle)법, 스프레이(spray)법 등의 통상의 방법에 의해 현상함으로써, 기판 상에 목적의 패턴이 형성된다. 또한, 본 발명의 레지스트 재료는, 특히 고에너지선 중에서도 180~250 nm의 원자외선이나 엑시머레이저, X선 및 전자선에 의한 미세 패턴닝에 최적이다. 또한, 상기 범위가 상한 또는 하한에서 벗어나는 경우는, 목적의 패턴을 얻을 수 없는 경우가 있다.

[0228] 상술한 물에 불용인 보호막은, 레지스트막으로부터의 용출물을 막아, 막 표면의 활수성을 올리기 위해서 이용되며, 크게 나눠 두 종류가 있다. 한 종류는 레지스트막을 용해하지 않는 유기 용제에 의해 알칼리 현상 전에 박리가 필요한 유기 용제 박리형과, 또 한 종류는 알칼리 현상액에 가용으로 레지스트막 가용부의 제거와 함께 보호막을 제거하는 알칼리 가용형이다.

[0229] 후자는, 특히 물에 불용이며 알칼리 현상액에 용해되는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 고분자 화합물을 베이스로 하고, 탄소수 4 이상의 알코올계 용제, 탄소수 8~12의 에테르계 용제 및 이들의 혼합 용제에 용해시킨 재료가 바람직하다.

[0230] 상술한 물에 불용이며 알칼리 현상액에 가용인 계면활성제를 탄소수 4 이상의 알코올계 용제, 탄소수 8~12의 에테르계 용제 또는 이들의 혼합 용제에 용해시킨 재료로 할 수도 있다.

[0231] 실시예

[0232] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 기재에 의해 한정되는 것은 아니다.

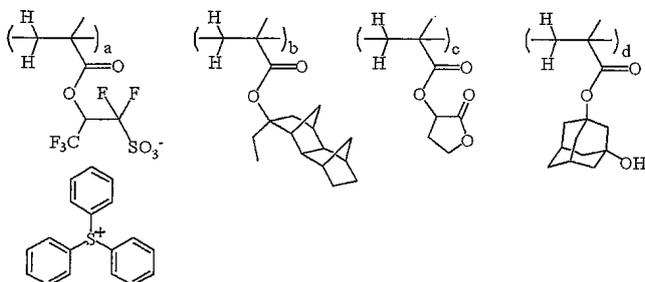
[0233] [합성예]

[0234] 본 발명의 레지스트 재료에 포함되는 고분자 화합물(A)의 합성예에 관해서 이하에 기재한다.

[0235] [합성예 1] 폴리머 1의 합성

[0236] 질소 분위기로 한 플라스크에, 7.98 g의 트리페닐술포늄 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-메타크릴로일옥시프로판술포네이트(일본 특허 공개 2008-133448호 공보에 기재), 13.34 g의 메타크릴산4-에틸테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카닐, 11.03 g의 메타크릴산2-옥소테트라히드로푸란-3-일, 7.66 g의 메타크릴산3-히드록시-1-아다만틸, 1.11 g의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 70.0 g의 MEK(메틸에틸케톤)을 취하여, 단량체 용액을 조제하였다. 질소 분위기로 한 다른 플라스크에, 23.3 g의 MEK를 취하여, 교반하면서 80℃까지 가열한 후, 상기 단량체 용액을 4시간 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 중합액의 온도를 80℃로 유지한 채로 2시간 교반을 계속하고, 이어서 실온까지 냉각하였다. 얻어진 중합액을, 격하게 교반한 400 g의 헥산에 적하하여, 석출된 공중합체를 여과 분별하였다. 공중합체를 MEK 45.4 g과 헥산 194.6 g과의 혼합 용제로 2회 세정한 후, 50℃에서 20시간 진공 건조하여 38.7 g의 백색 분말형의 공중합체를 얻었다. 공중합체를 ¹³C-NMR로 분석한 바, 공중합 조성비는 상기한 단량체 순으로 10/30/40/20 몰%였다. 또한, 분자량 및 분산도는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 확인하였다.

[0237]



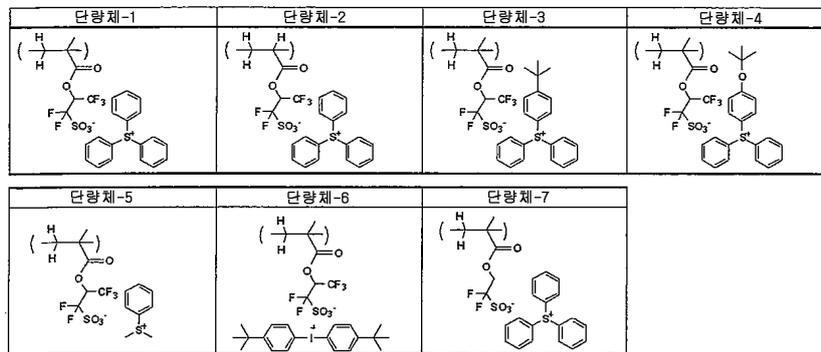
- [0238] 폴리머 1(중합체-1)
- [0239] a/b/c/d=10/30/40/20
- [0240] 분자량(Mw)=7,900
- [0241] 분산도(Mw/Mn)=1.70
- [0242] 이어서, 본 발명의 레지스트 재료에 포함되는 술폴늄염(B)의 합성에 관해서 이하에 기재한다.
- [0243] [합성예 2] 4-히드록시나프틸-1-테트라히드로티오페늄 2-(아다만탄-1-카르보닐옥시)-1,1,3,3,3-펜타플루오로 프로판술폴네이트(PAG-B1)의 합성
- [0244] 1-나프톨 10 g(0.069 몰), 테트라메틸렌술폴사이드 7.2 g(0.069 몰)을 메탄올 50 g에 용해시켜, -16℃로 냉각하였다. 20℃를 넘지 않는 온도에서 염화수소의 과잉량을 피드하였다. 질소를 버블링하여 과잉량의 염화수소 가스를 빼낸 후에 반응액을 농축하고, 물 및 디소프로필에테르를 첨가하여 수층을 분취하여, 4-히드록시나프틸-1-테트라히드로티오페늄클로리드 수용액을 얻었다. 이어서, 일본 특허 공개 2007-145797호 공보에 기재된 처방에 준하여 합성한 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-(아다만탄-1-카르보닐옥시)프로판술폴산나트륨 수용액(0.021 몰 상당)과 상기 4-히드록시나프틸-1-테트라히드로티오페늄클로리드 수용액(0.023 몰 상당)을 혼합하고, 디클로로메탄 100 g과 메틸이소부틸케톤 50 g을 이용하여 추출을 하였다. 유기층을 수세하고, 용제를 감압 증류 제거한 후에 이소프로필에테르를 첨가하여 결정화시키고 여과, 건조하여 목적물을 얻었다(백색 결정 6.2 g, 수율 43%).
- [0245] [합성예 3] 4-(2-메톡시에톡시)나프탈렌-1-테트라히드로티오페늄 2-(아다만탄-1-카르보닐옥시)-1,1,3,3,3-펜타플루오로프로판술폴네이트(PAG-B2)의 합성
- [0246] 1-나프톨 50.0 g(0.0347 몰), 2-메톡시에틸클로리드 34.4 g(0.0364 몰), 수산화나트륨 14.6 g(0.0364 몰), 요오드화나트륨 2.6 g(0.017 몰)을 에탄올 100 g에 용해시켜, 80℃에서 8시간 가열 교반을 행하였다. 냉각 후에 물 100 g과 톨루엔 200 g을 첨가하여 유기층을 분취하고, 5 질량% 수산화나트륨 수용액 100 g으로 5회 세정하였다. 이어서, 물 100 g으로 4회 세정한 후에 유기층을 농축하여, 유상물 45 g을 얻었다. 이것을 감압 증류하여(110℃/13 Pa), 1-(2-메톡시에톡시)-나프탈렌을 41 g 얻었다(수율 58%). 이어서, 1-(2-메톡시에톡시)-나프탈렌 5.0 g(0.024 몰)을 Aldrich사 제조 Eaton's 시약(오산화이인-메탄술폴산 용액) 10 g에 분산시키고, 테트라메틸렌술폴사이드 5.1 g(0.049 몰)을 적하 혼합하였다. 실온에서 하룻밤 숙성하고, 물 30 g과 디소프로필에테르 30 g을 첨가하여 수층을 분취하였다. 수층을 재차 디소프로필에테르 30 g으로 세정하고, 이 수용액에 일본 특허 공개 2007-145797호 공보에 기재된 처방에 준하여 합성한 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-(아다만탄-1-카르보닐옥시)프로판술폴산나트륨 수용액(0.007 몰 상당), 디클로로메탄 50 g을 이용하여 2회 추출을 하였다. 유기층을 수세하여, 용제를 감압 증류 제거한 후에 이소프로필에테르를 첨가하여 결정화시키고, 여과, 건조하여 목적물을 얻었다(백색 결정 7.9 g, 수율 94%).
- [0247] (고분자 화합물의 조성 및 분자량/분산도)
- [0248] 본 평가에 이용한 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 조성비(몰%)와 분자량 및 분산도를 표 1에 나타낸다. 또한, 각 반복 단위의 구조를 표 2?5에 나타낸다. 표 2 중, 단량체 11?7은 본 발명의 고분자 화합물(A)에 있어서 필수적인 고에너지선에 감응하여 산을 발생시키는 반복 단위이며, 표 3 중, ALU-1?11은 고분자 화합물(A)에 있어서 필수적인 산 불안정 단위이다. 따라서 중합체-1?34가 본 발명의 고분자 화합물(A)에 해당한다. 중합체-35?36은 비교예의 폴리머이다.

표 1

	단위1	단위2		단위3		단위4		단위5		분자량 (Mw)	분산도 (Mw/Mn)	
		조성비	조성비	조성비	조성비	조성비	조성비	조성비	조성비			
중합체-1	단량체-1	10	ALU-1	30	단위-1	40	단위-8	20		7,900	1.70	
중합체-2	단량체-1	5	ALU-1	40	단위-1	40	단위-8	15		8,200	1.98	
중합체-3	단량체-1	2	ALU-1	40	단위-1	43	단위-8	15		8,150	1.80	
중합체-4	단량체-2	5	ALU-1	40	단위-1	40	단위-8	15		8,220	1.81	
중합체-5	단량체-3	8	ALU-1	40	단위-1	40	단위-8	12		8,300	1.66	
중합체-6	단량체-4	8	ALU-1	40	단위-1	40	단위-8	12		7,610	1.75	
중합체-7	단량체-5	2	ALU-1	40	단위-1	43	단위-8	15		7,700	1.93	
중합체-8	단량체-6	10	ALU-1	40	단위-1	40	단위-8	10		8,140	1.71	
중합체-9	단량체-7	5	ALU-2	40	단위-1	40	단위-8	15		9,500	2.10	
중합체-10	단량체-1	5	ALU-2	40	단위-1	40	단위-8	15		8,550	1.60	
중합체-11	단량체-1	5	ALU-3	40	단위-1	40	단위-8	15		6,950	1.77	
중합체-12	단량체-1	5	ALU-4	40	단위-1	40	단위-8	15		7,320	1.91	
중합체-13	단량체-1	5	ALU-5	40	단위-1	40	단위-8	15		8,800	1.72	
중합체-14	단량체-1	5	ALU-6	40	단위-1	40	단위-8	15		7,980	1.66	
중합체-15	단량체-1	5	ALU-7	40	단위-1	40	단위-8	15		8,100	1.90	
중합체-16	단량체-1	5	ALU-1	40	단위-1	55				7,780	1.71	
중합체-17	단량체-1	5	ALU-4	50	단위-1	45				8,650	1.88	
중합체-18	단량체-1	5	ALU-1	10	ALU-6	35	단위-1	40	단위-8	10	8,230	1.79
중합체-19	단량체-1	5	ALU-1	15	ALU-6	35	단위-1	45			7,750	1.75
중합체-20	단량체-1	5	ALU-1	10	ALU-7	40	단위-1	45			8,890	1.90
중합체-21	단량체-1	5	ALU-4	10	ALU-8	40	단위-1	45			6,830	1.80
중합체-22	단량체-1	5	ALU-1	40	단위-1	40	단위-4	15			9,110	1.76
중합체-23	단량체-1	5	ALU-7	50	단위-1	20	단위-4	25			8,220	1.69
중합체-24	단량체-1	5	ALU-7	55	단위-1	15	단위-5	25			8,300	1.72
중합체-25	단량체-1	5	ALU-4	45	단위-3	40	단위-8	10			9,440	1.80
중합체-26	단량체-1	5	ALU-1	5	ALU-7	55	단위-1	15	단위-5	20	8,540	1.74
중합체-27	단량체-1	5	ALU-9	10	ALU-8	30	단위-2	45	단위-6	10	8,600	1.68
중합체-28	단량체-1	2	ALU-1	40	단위-1	43	단위-8	10	단위-10	5	9,200	1.78
중합체-29	단량체-1	2	ALU-1	40	단위-1	43	단위-8	10	단위-11	5	7,880	1.61
중합체-30	단량체-1	2	ALU-1	40	단위-1	43	단위-8	10	단위-13	5	8,270	1.92
중합체-31	단량체-1	5	ALU-7	50	단위-5	40	단위-10	5			8,390	1.83
중합체-32	단량체-1	5	ALU-7	50	단위-5	35	단위-12	10			9,250	2.12
중합체-33	단량체-1	5	ALU-1	10	ALU-6	35	단위-7	40	단위-9	10	6,220	1.65
중합체-34	단량체-2	5	ALU-10	10	ALU-11	35	단위-7	40	단위-9	10	6,650	1.67
중합체-35			ALU-1	40	단위-1	40	단위-8	20			7,820	1.78
중합체-36			ALU-7	50	단위-1	20	단위-4	30			8,360	1.80

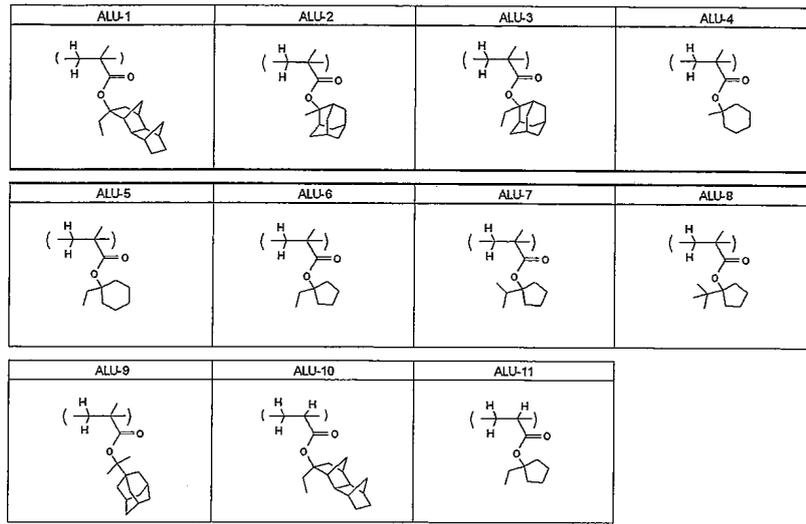
[0249]

표 2



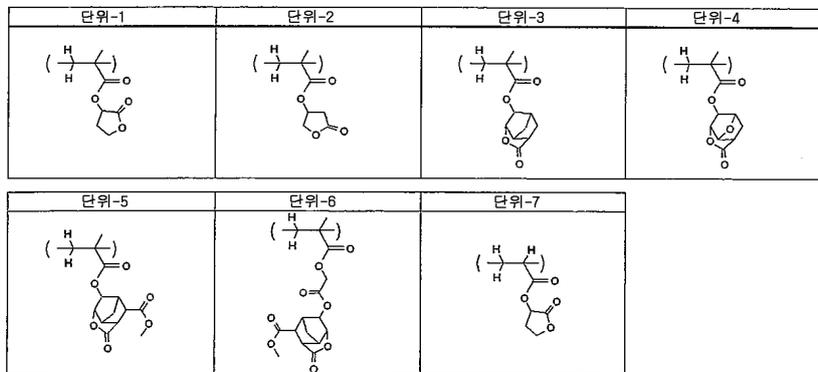
[0250]

표 3



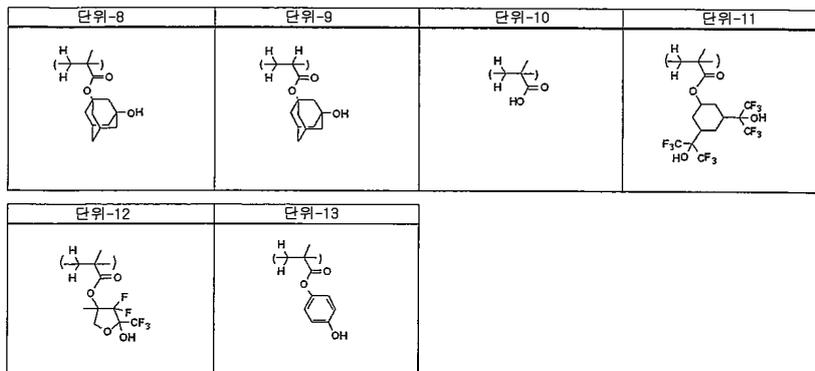
[0251]

표 4



[0252]

표 5



[0253]

[0254] [실시예 1-1?52, 비교예 1-1?11]

[0255] (레지스트 재료의 조제)

[0256] 이어서, 상기 고분자 화합물 외에, 각종 광산 발생제, 각종 퀀처를 용제에 용해하고, 용해 후에 테플론(등록

상표)제 필터(공경 0.2 μm)를 이용하여 여과하여, 하기 표 6, 7에 나타내는 본 발명의 레지스트 재료(PR-1?52)(실시에 1-1?52)를 조제하였다. 또한, 비교 시료로서 하기 표 8에 나타내는 레지스트 재료(PR-53?63)(비교예 1-1?11)를 조제하였다. 표 6?8 중의 광산 발생제의 구조를 표 9, 10에, 퀴처로서 이용한 함질소 유기 화합물의 구조를 표 11에 나타낸다. 표 9 중의 광산 발생제 중 PAG-B1?B10은 본 발명의 레지스트 재료의 필수 성분인 술포늄염(B)에 상당한다. 또한, 표 11 중의 퀴처 중 Q-C1?C4는 본 발명의 레지스트 재료가 포함하는 것이 바람직한 함질소 유기 화합물(C)에 상당한다.

표 6

레지스트	고분자 화합물 (질량부)	광산 발생제 (질량부)	퀴처 (질량부)	용제 (질량부)
PR-1	중합체-1 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-2	중합체-2 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C1 (1.7)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-3	중합체-2 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C2 (2.1)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-4	중합체-2 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C3 (2.2)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-5	중합체-2 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-6	중합체-2 (100)	PAG-B2 (10.6)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-7	중합체-2 (100)	PAG-B3 (11.2)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-8	중합체-2 (100)	PAG-B4 (11.9)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-9	중합체-2 (100)	PAG-B5 (8.6)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-10	중합체-2 (100)	PAG-B6 (9.3)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-11	중합체-2 (100)	PAG-B7 (9.9)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-12	중합체-2 (100)	PAG-B8 (10.8)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-13	중합체-2 (100)	PAG-B9 (14.0)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-14	중합체-2 (100)	PAG-B10 (14.3)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-15	중합체-2 (100)	PAG-B2 (5.3) PAG-B9 (7.0)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-16	중합체-2 (100)	PAG-B2 (5.3) PAG-R3 (5.1)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-17	중합체-3 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-18	중합체-4 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-19	중합체-5 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-20	중합체-6 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-21	중합체-7 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-22	중합체-8 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-23	중합체-9 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-24	중합체-10 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-25	중합체-11 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-26	중합체-12 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)

[0257]

표 7

레지스트	고분자 화합물 (질량부)	광산 발생제 (질량부)	퀀처 (질량부)	용제 (질량부)
PR-27	중합체-13 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-28	중합체-14 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-29	중합체-15 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-30	중합체-16 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-31	중합체-17 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-32	중합체-18 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-33	중합체-19 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-34	중합체-20 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-35	중합체-21 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-36	중합체-22 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-37	중합체-23 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-38	중합체-24 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-39	중합체-25 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-40	중합체-26 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-41	중합체-27 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-42	중합체-28 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-43	중합체-29 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-44	중합체-30 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-45	중합체-31 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-46	중합체-32 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-47	중합체-33 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-48	중합체-34 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-49	중합체-2 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-R1 (2.4)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-50	중합체-2 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-R2 (1.3)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-51	중합체-2 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-R3 (1.6)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-52	중합체-2 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-R4 (2.5)	PGMEA(2,700) GBL(300)

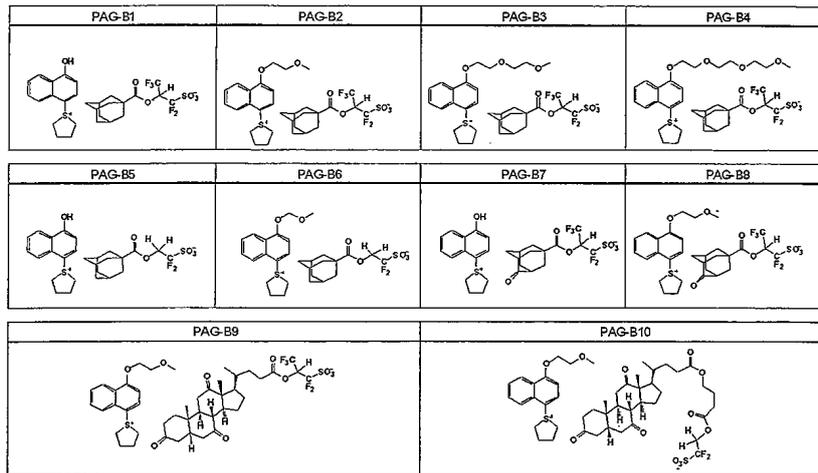
[0258]

표 8

레지스트	고분자 화합물 (질량부)	광산 발생제 (질량부)	퀀처 (질량부)	용제 (질량부)
PR-53	중합체-35 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-54	중합체-36 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-55	중합체-2 (100)	PAG-R1 (8.2)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-56	중합체-2 (100)	PAG-R2 (8.4)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-57	중합체-2 (100)	PAG-R3 (10.1)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-58	중합체-2 (100)	PAG-R4 (9.1)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-59	중합체-2 (100)	PAG-R5 (9.2)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-60	중합체-2 (100)	PAG-R6 (10.5)	Q-C4 (2.8)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-61	중합체-35 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-R3 (1.6)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-62	중합체-35 (100)	PAG-B1 (9.7)	Q-R4 (2.5)	PGMEA(2,700) GBL(300)
PR-63	중합체-2 (100)	PAG-R3 (10.1)	Q-R4 (2.5)	PGMEA(2,700) GBL(300)

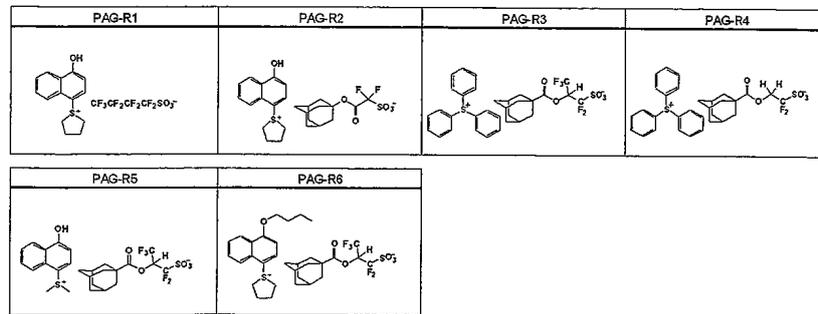
[0259]

표 9



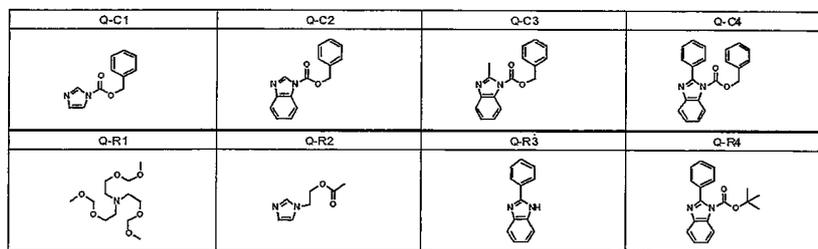
[0260]

표 10



[0261]

표 11



[0262]

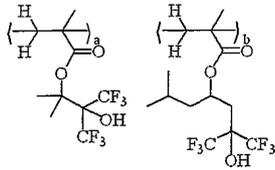
[0263] 또한, 표 678 중에 나타난 용제는 다음과 같다.

[0264] PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0265] GBL: γ -부티로락톤

[0266] 또한, 알칼리 가용형 계면활성제 SF-1(5.0 질량부)과 계면활성제 A(0.1 질량부)를 표 678에 나타난 어느 하나의 레지스트 재료에도 첨가하였다. 알칼리 가용형 계면활성제 SF-1 및 계면활성제 A의 구조를 이하에 나타낸다.

[0267] 알칼리 가용형 계면활성제 SF-1(일본 특허 공개 2008-122932호 공보에 기재된 화합물): 폴리(메타크릴산 3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-1,1-디메틸-2-트리플루오로메틸프로필?메타크릴산, 1,1,1-트리플루오로-2-히드록시-6-메틸-2-트리플루오로메틸헵타-4-일)(하기 식)

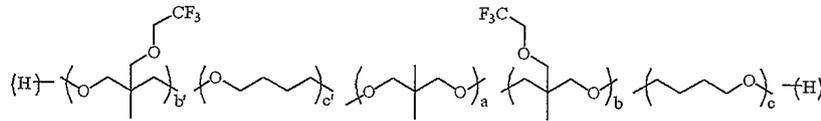


SF-1
(a=0.5 b=0.5, Mw=7,300)

[0268]

[0269]

계면활성제 A: 3-메틸-3-(2,2,2-트리플루오로에톡시메틸)옥세탄?테트라히드로푸란?2,2-디메틸-1,3-프로판디올 공중합물(음노바사 제조)(하기 식)



[0270]

[0271]

a:(b+b'):(c+c')=1:4?7:0.01?1(몰 비)

[0272]

중량 평균 분자량 1,500

[0273]

[실시예 2-1?52, 비교예 2-1?11]

[0274]

(평가 방법)

[0275]

실리콘 기판 상에 반사 방지막 용액(닛산카가쿠코교(주) 제조, ARC-29A)을 도포하고, 200℃에서 60초간 베이 크하여 제작한 반사 방지막(100 nm 막 두께) 기판 상에 레지스트 용액을 스핀 코팅하고, 핫 플레이트를 이용 하여 100℃에서 60초간 베이 크하여, 90 nm 막 두께의 레지스트막을 제작하였다. 이것을 ArF 엑시머레이저 스 캐너((주)니콘 제조, NSR-S610C, NA=1.30, 4중극, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크)를 이용하여 액침 노광하여, 임의의 온도에서 60초간 베이 크(PEB)를 실시하고, 2.38 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드의 수용액으로 60 초간 현상을 하였다.

[0276]

레지스트의 평가는, 60 nm 트렌치(스페이스)/160 nm 피치의 패턴을 대상으로 하여, 전자 현미경으로 관찰, 트 렌치 치수 폭이 60 nm가 되는 노광량을 최적 노광량(Eop, mJ/cm²)으로 하였다. 최적 노광량에 있어서의 패턴 형상을 비교하여, 이하의 기준에 의해 좋고 나쁨을 판별하였다.

[0277]

양호: 패턴 측벽의 수직성이 높다. 바람직한 형상.

[0278]

표층 난용: 트렌치 패턴 표층부가 폐색 기미가 있음. 바람직하지 못한 형상.

[0279]

테이퍼: 기판에 가까운 부분에서 트렌치 치수 폭이 축소되는 경향이 강하다. 바람직하지 못한 형상.

[0280]

또한, 최적 노광량에 있어서의 트렌치 엣지부의 조도에 대해서, 치수 폭의 변동(30점 측정, 3σ치를 산출)을 구함으로써 수치화하여, 비교하였다(조도, nm).

[0281]

또한, 최적 노광량에 있어서의 트렌치 치수의 포커스 의존성을 조사하여, 해상하고 있는 포커스 범위를 구하 여 초점 심도(DOF, nm)로 하였다.

[0282]

레지스트 용액의 보존 안정성 평가는, 레지스트 조제 후 30℃에서 1개월 경과 후의 Eop치와 초기 Eop치를 비 교함으로써 조사하였다.

[0283]

또한, 하기 식으로부터 감도 변동치를 구하였다.

수학식 1

$$\text{감도 변동치}(\%) = \frac{\text{1개월 후 Eop} - \text{초기 Eop}}{\text{초기 Eop}} \times 100$$

[0284]

[0285]

마이너스의 값은 레지스트가 고감도화하였음을 나타낸다. 절대치가 작을수록 레지스트 중의 조성물에 시간 경 과에 따른 변화가 발생하지 않고, 보존 안정성이 높음을 나타낸다.

[0286] (평가 결과)

[0287] 상기 표 6, 7에 나타난 본 발명의 레지스트 재료의 PEB 온도 및 평가 결과를 하기 표 12, 13에 나타낸다. 또한, 상기 표 8에 나타난 비교 레지스트 재료의 PEB 온도 및 평가 결과를 하기 표 14에 나타낸다.

표 12

실시예	레지스트	PEB (°C)	E _{op} (mJ/cm ²)	형상	조도 (nm)	DOF (nm)	감도 변동치 (%)
실시예2-1	PR-1	100	18	양호	4.5	80	0
실시예2-2	PR-2	95	31	양호	4.2	85	0
실시예2-3	PR-3	95	21	양호	4.2	85	0
실시예2-4	PR-4	95	29	양호	4.3	90	0
실시예2-5	PR-5	95	30	양호	4.1	80	0
실시예2-6	PR-6	95	26	양호	4.4	80	0
실시예2-7	PR-7	95	26	양호	4.7	80	0
실시예2-8	PR-8	95	25	양호	4.9	85	0
실시예2-9	PR-9	95	33	양호	4.5	80	0
실시예2-10	PR-10	95	28	양호	4.4	80	0
실시예2-11	PR-11	95	32	양호	4.3	80	0
실시예2-12	PR-12	95	29	양호	4.8	85	0
실시예2-13	PR-13	95	38	양호	4.4	80	0
실시예2-14	PR-14	95	35	양호	5.2	90	0
실시예2-15	PR-15	95	33	양호	5.0	90	0
실시예2-16	PR-16	95	28	양호	4.9	80	0
실시예2-17	PR-17	95	42	양호	4.6	80	0
실시예2-18	PR-18	95	30	양호	4.0	85	0
실시예2-19	PR-19	95	33	양호	4.5	80	0
실시예2-20	PR-20	95	37	양호	4.8	80	0
실시예2-21	PR-21	95	48	양호	5.1	75	0
실시예2-22	PR-22	95	45	양호	5.6	75	0
실시예2-23	PR-23	110	29	양호	4.2	95	0
실시예2-24	PR-24	110	29	양호	4.2	95	0
실시예2-25	PR-25	105	30	양호	4.6	80	0
실시예2-26	PR-26	105	33	양호	4.0	100	0

[0288]

표 13

실시예	레지스트	PEB (°C)	E _{op} (mJ/cm ²)	형상	조도 (nm)	DOF (nm)	감도 변동치 (%)
실시예2-27	PR-27	100	32	양호	4.2	95	0
실시예2-28	PR-28	100	30	양호	4.1	100	0
실시예2-29	PR-29	95	29	양호	4.0	105	0
실시예2-30	PR-30	90	27	양호	4.6	85	0
실시예2-31	PR-31	95	28	양호	3.8	95	0
실시예2-32	PR-32	95	30	양호	4.2	90	0
실시예2-33	PR-33	85	31	양호	4.3	95	0
실시예2-34	PR-34	80	31	양호	4.4	90	0
실시예2-35	PR-35	80	27	양호	4.6	85	0
실시예2-36	PR-36	90	25	양호	4.5	80	0
실시예2-37	PR-37	95	29	양호	4.2	100	0
실시예2-38	PR-38	95	30	양호	4.3	105	0
실시예2-39	PR-39	105	34	양호	4.0	95	0
실시예2-40	PR-40	90	29	양호	4.7	85	0
실시예2-41	PR-41	95	29	양호	4.9	80	0
실시예2-42	PR-42	95	35	양호	4.2	80	0
실시예2-43	PR-43	95	36	양호	4.3	85	0
실시예2-44	PR-44	95	36	양호	4.3	75	0
실시예2-45	PR-45	105	29	양호	4.7	105	0
실시예2-46	PR-46	100	28	양호	4.3	90	0
실시예2-47	PR-47	75	33	양호	4.8	85	0
실시예2-48	PR-48	70	31	양호	4.4	80	0
실시예2-49	PR-49	100	32	양호	4.5	75	-3.4
실시예2-50	PR-50	100	28	양호	5.2	75	-2.1
실시예2-51	PR-51	100	30	양호	5.1	75	-1.6
실시예2-52	PR-52	100	30	양호	5.0	70	0

[0289]

표 14

평가 비교예	레지스트	PEB (°C)	Bop (mJ/cm ²)	형상	조도 (nm)	DOF (nm)	감도 변동치 (%)
비교예2-1	PR-53	100	29	표면 난용	8.2	10	0
비교예2-2	PR-54	95	28	표면 난용	7.5	20	0
비교예2-3	PR-55	100	26	테이퍼	6.6	30	0
비교예2-4	PR-56	100	22	테이퍼	6.5	25	0
비교예2-5	PR-57	100	23	테이퍼	6.8	15	0
비교예2-6	PR-58	100	24	테이퍼	6.5	20	0
비교예2-7	PR-59	100	50	테이퍼	6.4	25	0
비교예2-8	PR-60	100	44	표면 난용	7.9	10	0
비교예2-9	PR-61	100	42	표면 난용	8.1	10	-1.8
비교예2-10	PR-62	100	43	표면 난용	7.0	15	0
비교예2-11	PR-63	100	31	테이퍼	6.0	30	0

[0290]

[0291]

상기 표 12?14에 나타난 결과로부터, 특정한 고분자 화합물(A)과 특정한 술포늄염(B)을 함께 포함하는 본 발명의 레지스트 재료가, 트렌치 패턴의 형상, 조도, DOF에 있어서 양호한 성능을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 표 12?14에 나타난 결과로부터, 고분자 화합물(A)과 술포늄염(B)을 병용하지 않고 한쪽만 사용한 경우에 있어서는, 성능의 향상을 볼 수 없음이 분명하였다.

[0292]

또한, 표 12 중의 실시예 2-2?5와 표 13 중의 실시예 2-49?52를 비교함으로써, 본 발명이 제안하는 것과 같이, 상기 고분자 화합물(A) 및 상기 술포늄염에 더하여, 또 특정한 함질소 유기 화합물(C)을 배합함으로써, 트렌치 패턴의 조도나 DOF, 또는 보존 안정성에 있어서, 보다 바람직한 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

[0293]

한편, 본 발명은, 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이며, 본 발명의 특허청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 가지며, 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은 어떠한 것이더라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 예컨대, 상기에서는 본 발명의 레지스트 재료를 액침 리소그래피에서 이용하는 경우를 중심으로 설명하였지만, 액침이 아닌 통상의 리소그래피에 있어서도 본 발명의 레지스트 재료를 당연히 이용할 수 있다.