



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년06월10일
 (11) 등록번호 10-0962951
 (24) 등록일자 2010년06월03일

- (51) Int. Cl.
G03F 7/11 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7012574
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2006년10월25일
 심사청구일자 2009년06월12일
 (85) 번역문제출일자 2008년05월26일
 (65) 공개번호 10-2008-0056321
 (43) 공개일자 2008년06월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/321247
 (87) 국제공개번호 WO 2007/049637
 국제공개일자 2007년05월03일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2005-00312775 2005년10월27일 일본(JP)
 JP-P-2006-00085223 2006년03월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 WO2005098541 A1*
 WO05069076 A1
 JP2005264131 A
 JP2005099648 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
 일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오
- (72) 발명자
나카무라 아즈시
 일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 1 0고오 제이에스알가부시끼가이샤 내
나카가와 히로끼
 일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 1 0고오 제이에스알가부시끼가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김성완, 이석재, 장수길

전체 청구항 수 : 총 19 항

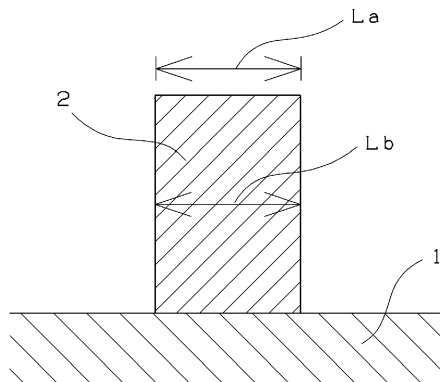
심사관 : 김광철

(54) 상층막 형성 조성물 및 포토레지스트 패턴 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 포토레지스트막과 인터믹싱을 일으키지 않고 포토레지스트 상에 피막을 형성할 수 있고, 또한 액침 노광 시의 물 등의 매체에 용출되지 않고 안정적인 피막을 유지하고, 또한 알칼리 현상액에 용이하게 용해되는 상층막을 형성하기 위한 상층막 형성 조성물 및 포토레지스트 패턴 형성 방법을 제공한다. 본 발명은 방사선 조사에 의해 패턴을 형성하기 위한 포토레지스트막에 피막되는 상층막 형성 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은, 상기 포토레지스트막을 현상하는 현상액에 용해되는 수지가 용매에 용해되어 있고, 상기 용매는 20 ℃에서 점도가 5.2×10^{-3} Pa·s 미만이고, 또한, 포토레지스트막과 상층막 형성 조성물이 인터믹싱을 일으키지 않는 용매이고, 에테르류 또는 탄화수소를 포함하는 용매이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

나카시마 히로미쯔

일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10
고오 제이에스알가부시끼가이샤 내

츠지 다카유키

일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10
고오 제이에스알가부시끼가이샤 내

도우가우찌 히로시

일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10
고오 제이에스알가부시끼가이샤 내

코노 다이따

일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10
고오 제이에스알가부시끼가이샤 내

니시무라 유키오

일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10
고오 제이에스알가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

방사선 조사에 의해 패턴을 형성하기 위한 포토레지스트막에 피복되는 상층막 형성 조성물이며,

상기 조성물은 상기 포토레지스트막을 현상하는 현상액에 용해되는 수지가 용매에 용해되어 있고, 상기 용매는 20 °C에서의 점도가 $5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 미만이고, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물과 탄소수 4 내지 8의 1가 알코올 용매를 포함하는 혼합 용매이고, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물은 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 부틸메틸에테르, 부틸에틸에테르, 부틸프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, tert-부틸메틸에테르, tert-부틸에틸에테르, tert-부틸프로필에테르, 디-tert-부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 시클로헥실메틸에테르, 시클로펜틸에틸에테르, 시클로헥실에틸에테르, 시클로펜틸프로필에테르, 시클로펜틸-2-프로필에테르, 시클로헥실프로필에테르, 시클로헥실-2-프로필에테르, 시클로펜틸부틸에테르, 시클로펜틸-tert-부틸에테르, 시클로헥실부틸에테르, 및 시클로헥실-tert-부틸에테르로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

<화학식 1>



(화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 탄화수소를 나타냄)

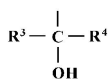
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 용매는 상기 포토레지스트막과 상층막 형성 조성물이 인터믹싱을 일으키지 않는 용매인 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

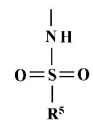
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수지는, 하기 화학식 2로 표시되는 기를 갖는 반복 단위, 하기 화학식 3으로 표시되는 기를 갖는 반복 단위, 하기 화학식 4로 표시되는 기를 갖는 반복 단위, 카르복실기를 갖는 반복 단위, 및 술폰기를 갖는 반복 단위 중에서 선택되는 하나 이상의 반복 단위를 포함하고, 겔 투과 크로마토그래피법에 의해 측정되는 중량 평균 분자량이 2,000~100,000인 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 4>



(화학식 2에 있어서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 4의 불소화 알킬기를 나타내고, 화학식 3에 있어서, R^5 은 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기를 나타내고, 화학식 4에 있어서, R^6 은 극성기를 갖는 유기기를 나타냄)

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 조성물은, 추가로 산성분 및 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 산발생제 성분 중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

청구항 5

기판 상에 포토레지스트를 도포해서 포토레지스트막을 형성하는 공정과, 상기 포토레지스트막에 상층막을 형성하는 공정과, 상기 포토레지스트막 및 상층막에 액체를 매체로 하여, 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 방사선을 조사하고, 이어서 현상함으로써 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 구비하여 이루어지는 포토레지스트 패턴 형성 방법이며,

상기 상층막을 형성하는 공정이 제3항에 기재된 상층막 형성 조성물을 이용하여 상층막을 형성하는 공정인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 용매 중의 1가 알코올의 비율이 75 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 용매 중, 1가 알코올로서 탄소수 6의 알코올을 이용하는 상층막 형성 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 용매가 1가 알코올로서 4-메틸-2-펜탄올을 이용하는 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 용매가 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로서 디부틸에테르 또는 디이소아밀에테르를 이용하는 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

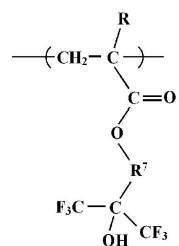
청구항 11

제1항에 있어서, 상기 용매가 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로서 디부틸에테르 또는 디이소아밀에테르를 이용하고, 1가 알코올로서 4-메틸-2-펜탄올을 이용하는 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 수지가 하기 화학식 2a로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

<화학식 2a>



(화학식 2a에 있어서, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁷은 유기기를 나타낸다.)

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 수지가, 상기 화학식 2a에 있어서 R^7 이 2가의 탄화수소기인 반복 단위를 포함하는 것인 상층막 형성 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 수지가, 상기 화학식 2a에 있어서 R^7 이 쇠상 또는 환상의 탄화수소기인 반복 단위를 포함하는 것인 상층막 형성 조성물.

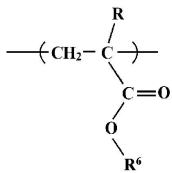
청구항 15

제12항에 있어서, 상기 수지가, 상기 화학식 2a에 있어서 R^7 이 2,5-노르보르닐렌기, 2,6-노르보르닐렌기를 포함하는 탄화수소기, 또는 1,2-프로필렌기인 반복 단위를 포함하는 것인 상층막 형성 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 수지가 하기 화학식 4a로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

<화학식 4a>



(화학식 4a에 있어서, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^6 은 (메트)아크릴산과 에스테르 결합을 하는 알코올류의 잔기를 나타내고, 극성기를 갖는다.)

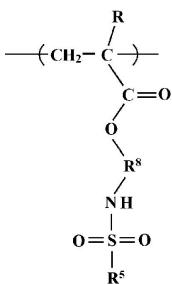
청구항 17

제16항에 있어서, 상기 수지가, 상기 화학식 4a에 있어서 R^6 이 탄소수 1 내지 20의 불소화 탄화수소기인 반복 단위를 포함하는 것인 상층막 형성 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 수지가 하기 화학식 3a로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것인 상층막 형성 조성물.

<화학식 3a>

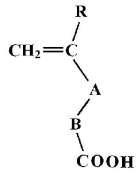


(화학식 3a에 있어서, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^5 는 탄소수 1 내지 20의 불소화 탄화수소기를 나타내고, R^8 은 유기기를 나타낸다.)

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 수지가 하기 화학식 5로 표시되는 라디칼 중합성 단량체를 중합함으로써 카르복실기를 갖는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

<화학식 5>

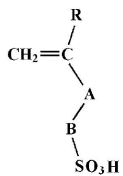


(화학식 5로 표시되는 단량체에 있어서, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 단결합, 카르보닐기, 카르보닐옥시기, 옥시카르보닐기를 나타내고, B는 단결합, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기를 나타낸다.)

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 수지가 하기 화학식 6으로 표시되는 라디칼 중합성 단량체를 중합함으로써 술포기를 갖는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 상층막 형성 조성물.

<화학식 6>



(화학식 6에 있어서, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 단결합, 카르보닐기, 카르보닐옥시기, 옥시카르보닐기를 나타내고, B는 단결합, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기를 나타낸다.)

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 리소그래피 미세화를 위해 사용되는 액침 노광 시에 포토레지스트의 보호와, 포토레지스트 성분의 용출을 억제하여 투영 노광 장치의 렌즈를 보호하는 상층막을 형성하는 데에 있어서 유용한 상층막 형성 조성물 및 이 상층막을 이용하는 포토레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체 소자 등을 제조할 때 포토마스크로서의 레티클의 패턴을 투영 광학계를 통해, 포토레지스트가 도포된 웨이퍼 상의 각 쇼트 영역에 전사하는 스테퍼형, 또는 스텝 앤드 스캔 방식의 투영 노광 장치가 사용되고 있다.

[0003] 투영 노광 장치에 구비되어 있는 투영 광학계의 해상도는, 사용하는 노광 파장이 짧고, 투영 광학계의 개구수가 클수록 높아진다. 그 때문에, 집적 회로의 미세화에 따라 투영 노광 장치에서 사용되는 방사선의 파장인 노광 파장은 해마다 단파장화되고, 투영 광학계의 개구수도 증대하고 있다.

[0004] 또한, 노광을 행할 때에는, 해상도와 같이 초점 심도도 중요해진다. 해상도 R, 및 초점 심도 δ 는 각각 이하의 수학적식으로 표현된다.

수학식 i

[0005] $R=k1 \cdot \lambda/NA$

수학식 ii

[0006] $\delta=k2 \cdot \lambda/NA^2$

[0007] 여기서, λ 는 노광 파장, NA는 투영 광학계의 개구수, k1, k2는 공정 계수이다. 동일 해상도 R을 얻는 경우에는 짧은 파장을 갖는 방사선을 이용한 쪽이 큰 초점 심도 δ 를 얻을 수 있다.

[0008] 이 경우, 노광되는 웨이퍼 표면에는 포토레지스트막이 형성되어 있고, 이 포토레지스트막에 패턴이 전사된다. 종래의 투영 노광 장치에서는, 웨이퍼가 배치되는 공간은 공기 또는 질소로 채워져 있다. 이때, 웨이퍼와 투영 노광 장치의 렌즈와의 공간이 굴절률 n 의 매체로 채워지면, 상기 해상도 R , 초점 심도 δ 는 이하의 수학적식으로 표현된다.

수학적 식 iii

[0009]
$$R = k1 \cdot (\lambda/n) / NA$$

수학적 식 iv

[0010]
$$\delta = k2 \cdot n \lambda / NA^2$$

[0011] 예를 들면 ArF 공정에서, 상기 매체로서 물을 사용하는 경우, 파장 193 nm의 빛의 수중에서의 굴절률 $n=1.44$ 를 이용하면, 공기 또는 질소를 매체로 하는 노광 시와 비교하여, 해상도 R 은 69.4% ($R = k1 \cdot (\lambda / 1.44) / NA$), 초점 심도는 144% ($\delta = k2 \cdot 1.44 \lambda / NA^2$)가 된다.

[0012] 이와 같이 노광하기 위한 방사선의 파장을 단파장화하여, 보다 미세한 패턴을 전사할 수 있는 투영 노광 방법을 액침 노광이라고 하고, 리소그래피의 미세화, 특히 수 10 nm 단위의 리소그래피에는 필수적인 기술이라고 생각되며, 그 투영 노광 장치도 알려져 있다(하기 특허 문헌 1 참조).

[0013] 물을 액침 노광 시의 매체로 하는 액침 노광 방법에서는, 웨이퍼 상에 도포·형성된 포토레지스트막과 투영 노광 장치의 렌즈는 각각 물과 접촉한다. 그 때문에, 포토레지스트막에 물이 침투하여, 포토레지스트의 해상도가 저하되는 경우가 있다. 또한, 투영 노광 장치의 렌즈는 포토레지스트를 구성하는 성분이 물에 용출됨으로써 렌즈 표면을 오염시키는 경우도 있다.

[0014] 이 때문에, 포토레지스트막과 물 등의 매체를 차단할 목적으로, 포토레지스트막 상에 상층막을 형성하는 방법이 있는데, 이 상층막은 방사선의 파장에 대하여 충분한 투과성을 갖고 포토레지스트막과 거의 인터믹싱(intermixing)을 일으키지 않고 포토레지스트막 상에 보호막을 형성할 수 있고, 또한 액침 노광 시에 있어서 물 등의 매체에 용출되지 않고 안정적인 피막을 유지하고, 또한 현상액인 알칼리액 등에 용이하게 용해되는 상층막이 형성될 필요가 있다.

[0015] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 (평)11-176727호 공보

발명의 상세한 설명

[0016] <발명의 개시>

[0017] <발명이 해결하고자 하는 과제>

[0018] 본 발명은 이러한 문제에 대처하기 위해 이루어진 것으로, 노광 파장, 특히 248 nm (KrF) 및 193 nm (ArF)에서의 충분한 투과성과, 포토레지스트막과 거의 인터믹싱을 일으키지 않고 포토레지스트 상에 피막을 형성할 수 있고, 또한 액침 노광 시의 물 등의 매체에 용출되지 않고 안정적인 피막을 유지하여, 종래보다 소량의 도포로 면 내 균일성을 확보할 수 있고 또한 알칼리 현상액에 용이하게 용해되는 상층막을 형성하기 위한 상층막 형성 조성물 및 포토레지스트 패턴 형성 방법의 제공을 목적으로 한다.

[0019] <과제를 해결하기 위한 수단>

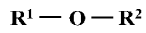
[0020] 본 발명은 방사선 조사에 의해 패턴을 형성하기 위한 포토레지스트막에 피복되는 상층막 형성 조성물로서, 상기 조성물은, 상기 포토레지스트막을 현상하는 현상액에 용해되는 수지가 용매에 용해되어 있고, 상기 용매는 20°C에서의 점도가 5.2×10^{-3} Pa·s 미만인 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 용매는 포토레지스트막과 상층막 형성 조성물이 인터믹싱을 일으키지 않는 용매인 것을 특징으로 한다.

[0021] 여기서, 「인터믹싱을 일으키지 않는다」란 후술하는 인터믹싱의 평가 방법에서, 레지스트 도막과 액침용 상층막 간에 인터믹싱이 없다고 판단되는 경우를 말한다.

[0022] 본 발명의 상층막 형성 조성물에 사용되는 용매는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로

한다.

화학식 1



[0023]

[0024] 화학식 1에 있어서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기를 나타낸다.

[0025]

삭제

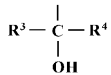
[0026]

화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 용매는, 탄소수 1 내지 10의 1가 알코올 용매와의 혼합 용매인 것을 특징으로 한다.

[0027]

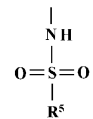
본 발명의 상층막 형성 조성물을 구성하는 수지는, 하기 화학식 2로 표시되는 기를 갖는 반복 단위, 하기 화학식 3으로 표시되는 기를 갖는 반복 단위, 카르복실기를 갖는 반복 단위, 및 술포기를 갖는 반복 단위 중에서 선택되는 하나 이상의 반복 단위를 포함하고, 겔 투과 크로마토그래피법에 의해 측정되는 중량 평균 분자량이 2,000 내지 100,000인 것을 특징으로 한다.

화학식 2



[0028]

화학식 3



[0029]

화학식 4



[0030]

[0031] 화학식 2에 있어서, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 4의 불소화알킬기를 나타내고, 화학식 3에 있어서, R⁵는 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기를 나타내고, 화학식 4에 있어서, R⁶은 극성기를 갖는 유기기를 나타낸다.

[0032]

또한, 본 발명의 상층막 형성 조성물은, 추가로 산 성분 및 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 산발생제 성분 중에서 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0033]

본 발명의 포토레지스트 패턴 형성 방법은, 기판 상에 포토레지스트를 도포하여 포토레지스트막을 형성하는 공정과, 상기 포토레지스트막에 상기 본 발명의 상층막 형성 조성물을 이용하여 상층막을 형성하는 공정과, 상기 포토레지스트막 및 상층막에 액체를 매체로 하여, 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 방사선을 조사하고, 이어서 현상함으로써 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 구비하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0034]

<발명의 효과>

[0035]

본 발명의 상층막 형성 조성물은, 용매의 20℃에서의 점도가 5.2×10⁻³ Pa·s 미만이기 때문에, 실리콘 웨이퍼 상에 균일하게 도포하기 위한 도포량의 감소가 가능해져, 도포 필요량을 적게 할 수 있다. 또한, 용매가 화학식 1로 표시되는 에테르류 또는 탄소수 7 내지 11의 탄화수소 화합물을 포함하는 용매를 포함하기 때문에, 리소그래피 미세화를 위해 사용되는 액침 노광 시에 포토레지스트막을 보호할 수 있음과 동시에, 포토레지스트 성분의 용출을 억제하여 투영 노광 장치의 렌즈를 보호하는 상층막을 형성하는 데 유용하고, 용매로서 1가 알코올류

를 주성분으로 하는 액침용의 상층막 조성물과 동등 또는 그 이상의 성능을 나타낸다.

[0036] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0037] 액침용의 상층막 형성 조성물로부터 얻어지는 상층막은, 액침 매체로서 물을 이용하는 경우, 액침 노광 시에 포토레지스트막과 물이 직접 접촉하는 것을 방지하여, 물의 침투에 의한 포토레지스트막의 리소그래피 성능을 열화시키지 않고, 또한 포토레지스트막으로부터 용출되는 성분에 의한 투영 노광 장치의 렌즈의 오염을 방지하는 작용이 있다.

[0038] 상층막 형성 조성물의 수지 성분을 용해시키는 용매는, 포토레지스트막 상에 도포할 때에, 그 포토레지스트막과 인터믹싱을 일으키거나 하여 리소그래피 성능을 열화시키는 경우가 거의 없는 용매를 사용할 수 있다.

[0039] 본 발명에 있어서 용매의 점도는 5.2×10^{-3} Pa·s 미만인 것이 바람직하다. 용매의 점도가 5.2×10^{-3} Pa·s 이상이면 면내 균일성을 확보하기 위해서 도포량을 높일 필요가 있다. 본 발명에 있어서, 용매의 점도는 전체로서의 용매의 점도를 말한다.

[0040] 용매의 점도를 5.2×10^{-3} Pa·s 이하로 하기 위해서, 상기 화학식 1로 표시되는 에테르류를 포함하는 용매를 포함하는 것이 바람직하다.

[0041] 화학식 1에 있어서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이다.

[0042] 상기 화학식 1로 표시되는 에테르류를 포함하는 용매로서는, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 부틸메틸에테르, 부틸에틸에테르, 부틸프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, tert-부틸메틸에테르, tert-부틸에틸에테르, tert-부틸프로필에테르, 디-tert-부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 디헥실에테르, 디옥틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 시클로헥실메틸에테르, 시클로도데실메틸에테르, 시클로펜틸에틸에테르, 시클로헥실에틸에테르, 시클로펜틸프로필에테르, 시클로펜틸-2-프로필에테르, 시클로헥실프로필에테르, 시클로헥실-2-프로필에테르, 시클로펜틸부틸에테르, 시클로펜틸-tert-부틸에테르, 시클로헥실부틸에테르, 시클로헥실-tert-부틸에테르, 브로모메틸메틸에테르, 요드메틸메틸에테르, α, α-디클로로메틸메틸에테르, 클로로메틸에틸에테르, 2-클로로에틸메틸에테르, 2-브로모에틸메틸에테르, 2,2-디클로로에틸메틸에테르, 2-클로로에틸에틸에테르, 2-브로모에틸에틸에테르, (±)-1,2-디클로로에틸에틸에테르, 디-2-브로모에틸에테르, 2,2,2-트리플루오로에틸에테르, 클로로메틸옥틸에테르, 브로모메틸옥틸에테르, 디-2-클로로에틸에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르, 알릴에틸에테르, 알릴프로필에테르, 알릴부틸에테르, 디알릴에테르, 2-메톡시프로펜, 에틸-1-프로페닐에테르, 1-메톡시-1,3-부타디엔, 시스-1-브로모-2-에톡시에틸렌, 2-클로로에틸비닐에테르, 알릴-1,1,2,2-테트라플루오로에틸에테르를 들 수 있고, 바람직한 에테르로서는, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 부틸메틸에테르, 부틸에틸에테르, 부틸프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, tert-부틸메틸에테르, tert-부틸에틸에테르, tert-부틸프로필에테르, 디-tert-부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 시클로헥실메틸에테르, 시클로펜틸에틸에테르, 시클로헥실에틸에테르, 시클로펜틸프로필에테르, 시클로펜틸-2-프로필에테르, 시클로헥실프로필에테르, 시클로헥실-2-프로필에테르, 시클로펜틸부틸에테르, 시클로펜틸-tert-부틸에테르, 시클로헥실부틸에테르, 시클로헥실-tert-부틸에테르를 들 수 있다.

[0043] 삭제

[0044] 상기 에테르류는 다른 용매와 병용한다. 상기 에테르류와 병용할 수 있는 용매로서는, 1가 알코올류, 다가 알코올류, 환상 에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류, 방향족 탄화수소류, 케톤류, 에스테르류, 물 등을 들 수 있다.

[0045] 1가 알코올류로서는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, n-프로판올, 2-메틸-1-프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, tert-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, n-헥산올, 시클로헥산올, 2-메틸-2-부탄올, 3-메틸-2-부탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2,2-디메틸-3-펜탄올, 2,3-디메틸-3-펜탄올, 2,4-디메틸-3-펜탄올, 4,4-디메틸-2-펜탄올, 3-에틸-3-펜탄올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 2-메틸-2-헥산올, 2-메틸-3-헥산올, 5-메틸-1-헥산올, 5-메틸-2-헥산올, 2-에틸-1-헥산올, 메틸시클로헥산올, 트리메틸시클로헥산올, 4-메틸-3-헵탄올, 6-메틸-2-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 2-

프로필-1-펜탄올, 2,4,4-트리메틸-1-펜탄올, 2,6-디메틸-4-헵탄올, 3-에틸-2,2-디메틸-펜탄올, 1-노난올, 2-노난올, 3,5,5-트리메틸-1-헥산올, 1-데칸올, 2-데칸올, 4-데칸올, 3,7-디메틸-1-옥탄올, 3,7-디메틸-3-옥탄올을 들 수 있다.

[0046] 1가 알코올류 중에서는, 탄소수 4 내지 8의 1가 알코올이 바람직하고, 2-메틸-1-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2,4-디메틸-3-펜탄올이 바람직하다.

[0047] 다가 알코올류로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등; 환상 에테르류로서는, 테트라히드로푸란, 디옥산 등; 다가 알코올의 알킬에테르류로서는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등; 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류로서는, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등; 방향족 탄화수소류로서는, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등; 케톤류로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 디아세톤알코올 등; 에스테르류로서는, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산메틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸 등을 들 수 있다.

[0048] 이들 중에서, 1가 알코올류, 환상 에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류, 케톤류, 에스테르류, 물이 바람직하고, 또한 1가 알코올류가 바람직하다.

[0049] 상기 에테르류를 다른 용매와 병용하는 경우, 다른 용매의 비율은, 용매 전체에 대하여, 75 중량% 이하인 것이 바람직하다. 75 중량% 이하인 것에 의해, 20°C에서의 혼합 용매의 점도를 5.2×10^{-3} Pa·s 미만, 바람직하게는 0.7×10^{-3} 내지 4.0×10^{-3} Pa·s로 할 수 있다. 또한, 실리콘 웨이퍼 상에 균일하게 도포하기 위한 상층막 형성 조성물의 도포 필요량을 적게 할 수 있고, 조성물로부터의 흡수 성분 용출을 더욱 억제할 수 있다.

[0050] 본 발명에 사용할 수 있는 용매는, 포토레지스트막과 상층막 형성 조성물이 인터믹싱을 일으키지 않는 용매이다.

[0051] 일부의 용매, 예를 들면 테트라히드로푸란, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤 등의 단독으로는 레지스트막을 침식하여 인터믹싱을 일으킬 가능성이 있는 용매의 경우, 후술하는 인터믹싱의 평가 방법에 있어서, 인터믹싱이 없다고 판단되는 범위 내에서 병용하는 것이 바람직하다. 상기 용매류의 경우, 용매 전체에 대하여 30 중량% 이하이고, 바람직하게는 20 중량% 이하이다. 30 중량%를 넘으면, 포토레지스트막을 침식하여, 상층막과의 사이에 인터믹싱을 일으키는 등의 결점을 발생시켜서 포토레지스트의 해상 성능을 현저히 열화시킨다.

[0052] 본 발명에 있어서, 바람직한 용매의 예로서는, 화학식 1에 있어서 R¹ 및 R²가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기로 표시되는 에테르류와 탄소수 4 내지 8의 1가 알코올과의 혼합 용매를 들 수 있다.

[0053] 본 발명의 상층막 형성 조성물을 구성하는 수지는, 방사선 조사 시에 물 등의 매체에 안정적인 막을 형성할 수 있고, 또한 레지스트 패턴을 형성하기 위한 현상액에 용해되는 수지이다.

[0054] 여기서, 방사선 조사 시에 있어서 물 등의 매체에 안정적인 막이란, 예를 들면 후술하는 물에 대한 안정성 평가 방법에 의해 측정했을 때의 막두께 변화가 초기 막두께의 3% 이내인 것을 말한다.

[0055] 또한, 레지스트 패턴 형성 후의 현상액에 용해된다는 것은, 알칼리성 수용액을 이용한 현상 후의 레지스트 패턴 상에 육안으로 잔사가 없게 상층막이 제거되어 있는 것을 말한다. 즉, 본 발명에 따른 수지는 물 등의 매체에 대하여 거의 용해되지 않고, 또한 방사선 조사 후의 알칼리성 수용액을 이용하는 현상 시에, 상기 알칼리성 수용액에 용해되는 알칼리 가용성 수지이다(이하, 본 발명에 따른 수지를 알칼리 가용성 수지라고도 함).

[0056] 이러한 알칼리 가용성 수지에 의한 상층막은, 액침 노광 시에 포토레지스트막과 물 등의 매체가 직접 접촉하는 것을 방지하여, 그 매체의 침투에 의한 포토레지스트막의 리소그래피 성능을 열화시키지 않고, 또한 포토레지스트막으로부터 용출되는 성분에 의한 투영 노광 장치의 렌즈의 오염을 방지하는 작용이 있다.

[0057] 상기 수지는, 상기 화학식 2로 표시되는 기를 갖는 반복 단위, 상기 화학식 3으로 표시되는 기를 갖는 반복 단

위, 상기 화학식 4로 표시되는 기를 갖는 반복 단위, 카르복실기를 갖는 반복 단위, 및 술포기를 갖는 반복 단위 중에서 선택되는 하나 이상의 반복 단위를 포함한다. 이들 반복 단위는, 상기 단위와 중합성 불포화 결합을 포함하는 라디칼 중합성 단량체를 중합함으로써 수지 내에 포함할 수 있다.

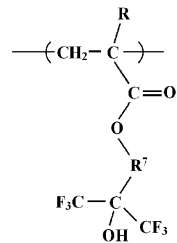
[0058] 화학식 2로 표시되는 기를 갖는 반복 단위에 있어서, 탄소수 1 내지 4의 알킬기는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기를 들 수 있고, 탄소수 1 내지 4의 불소화알킬기는, 디플루오로메틸기, 퍼플루오로메틸기, 2,2-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 퍼플루오로에틸기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 퍼플루오로에틸메틸기, 퍼플루오로프로필기, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로부틸기, 퍼플루오로부틸기, 1,1-디메틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필기 등을 들 수 있다.

[0059] 이들 중에서 퍼플루오로메틸기가 바람직하다.

[0060] 화학식 2로 표시되는 기를 갖는 반복 단위는, 적어도 α 위치의 탄소 원자에 플루오로알킬기를 하나 이상 포함하는 알코올성 수산기를 그의 측쇄에 갖는 반복 단위이고, 플루오로알킬기, 특히 퍼플루오로메틸기의 전자 흡인성에 의해, 알코올성 수산기의 수소 원자가 이탈하기 쉬워져서 수용액 내에서 산성을 나타낸다. 그 때문에, 순수에 대해서는 불용성이 되지만, 알칼리 가용성이 된다.

[0061] 화학식 2로 표시되는 기를 갖는 반복 단위의 바람직한 예로서는, 하기 화학식 2a로 표시되는 반복 단위를 들 수 있다.

화학식 2a



[0062]

[0063] 화학식 2a에 있어서, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁷은 유기기를 나타내고, 바람직하게는 2가의 탄화수소기를 나타낸다. 2가의 탄화수소기 중에서 바람직하게는 쇠상 또는 환상의 탄화수소기를 나타낸다.

[0064] 바람직한 R⁷로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기 또는 1,2-프로필렌기 등의 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기, 운데카메틸렌기, 도데카메틸렌기, 트리데카메틸렌기, 테트라데카메틸렌기, 펜타데카메틸렌기, 헥사데카메틸렌기, 헵타데카메틸렌기, 옥타데카메틸렌기, 노나데카메틸렌기, 인사렌기, 1-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,2-프로필렌기, 1-메틸-1,4-부틸렌기, 2-메틸-1,4-부틸렌기, 메틸리렌기, 에틸리렌기, 프로필리렌기, 또는 2-프로필리렌기 등의 포화쇄상 탄화수소기, 1,3-시클로부틸렌기 등의 시클로부틸렌기, 1,3-시클로펜틸렌기 등의 시클로펜틸렌기, 1,4-시클로헥실렌기 등의 시클로헥실렌기, 1,5-시클로옥틸렌기 등의 시클로옥틸렌기 등의 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬렌기 등의 단환식 탄화수소환기, 1,4-노르보르닐렌기 또는 2,5-노르보르닐렌기 등의 노르보르닐렌기, 1,5-아다만틸렌기, 2,6-아다만틸렌기 등의 아다만틸렌기 등의 2 내지 4환식 탄소수 4 내지 30의 탄화수소환기 등의 가교환식 탄화수소환기 등을 들 수 있다.

[0065] 특히, R⁷로서 2가의 지방족 환상 탄화수소기를 포함할 때는, 비스트리플루오로메틸-히드록시-메틸기와 상기 지방족 환상 탄화수소기와의 사이에 스페이서로서 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 삽입하는 것이 바람직하다.

[0066] 또한, 화학식 2a에 있어서, R⁷이 2,5-노르보르닐렌기, 2,6-노르보르닐렌기를 포함하는 탄화수소기, 1,2-프로필렌기가 바람직하다.

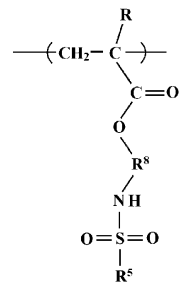
[0067] 화학식 3으로 표시되는 기를 갖는 반복 단위에 있어서, R⁵의 탄소수 1 내지 20의 불소화알킬기로서는, 디플루오로메틸기, 퍼플루오로메틸기, 2,2-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 퍼플루오로에틸기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 퍼플루오로에틸메틸기, 퍼플루오로프로필기, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로부틸기, 퍼플루오로부틸기, 1,1-디메틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 1,1-디메틸-2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 2-(퍼플루오로프로필)에틸기, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸기, 퍼플루오로펜틸기, 1,1-디메틸-2,2,3,3,4,4-헥사플

루오로부터기, 1,1-디메틸-2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부터기, 2-(피플루오로부터)에틸기, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오로핵실기, 피플루오로펜틸메틸기, 피플루오로핵실기, 1,1-디메틸-2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸기, 1,1-디메틸-2,2,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로펜틸기, 2-(피플루오로펜틸)에틸기, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵틸기, 피플루오로핵실메틸기, 피플루오로헵틸기, 2-(피플루오로핵실)에틸기, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-테트라데카플루오로옥틸기, 피플루오로헵틸메틸기, 피플루오로옥틸기, 2-(피플루오로헵틸)에틸기, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오로노닐기, 피플루오로옥틸메틸기, 피플루오로노닐기, 2-(피플루오로옥틸)에틸기, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-옥타데카플루오로데실기, 피플루오로노닐메틸기, 피플루오로데실기, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부터기, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부터기, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로핵실기, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리도데카플루오로옥틸기 등의 탄소수가 1 내지 20인 플루오로알킬기 등을 들 수 있다.

[0068] 이들 중에서, 피플루오로메틸기, 피플루오로에틸기, 피플루오로프로필기, 피플루오로부터기, 피플루오로옥틸기가 특히 바람직한데, 그것은 질소 원자에 결합한 수소의 산성도가 적절하게 되기 때문이다.

[0069] 화학식 3으로 표시되는 기를 갖는 반복 단위의 바람직한 예로서는, 하기 화학식 3a로 표시되는 반복 단위를 들 수 있다.

화학식 3a



[0070]

[0071] 화학식 3a에 있어서, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁵는 화학식 3의 R⁵와 동일하다.

[0072] R⁸은 유기기를 나타내고, 바람직하게는 2가의 탄화수소기를 나타낸다. 2가의 탄화수소기 중에서 바람직하게는 쇠상 또는 환상의 탄화수소기를 나타낸다.

[0073] 바람직한 R⁸로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기 또는 1,2-프로필렌기 등의 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기, 운데카메틸렌기, 도데카메틸렌기, 트리데카메틸렌기, 테트라데카메틸렌기, 펜타데카메틸렌기, 헥사데카메틸렌기, 헵타데카메틸렌기, 옥타데카메틸렌기, 노나데카메틸렌기, 인사렌기, 1-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,2-프로필렌기, 1-메틸-1,4-부틸렌기, 2-메틸-1,4-부틸렌기, 메틸리렌기, 에틸리렌기, 프로필리렌기, 또는 2-프로필리렌기 등의 포화쇄상 탄화수소기, 1,3-시클로부틸렌기 등의 시클로부틸렌기, 1,3-시클로헵틸렌기 등의 시클로헵틸렌기, 1,4-시클로핵실렌기 등의 시클로핵실렌기, 1,5-시클로옥틸렌기 등의 시클로옥틸렌기 등의 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬렌기 등의 단환식 탄화수소환기, 1,4-노르보르닐렌기 또는 2,5-노르보르닐렌기 등의 노르보르닐렌기, 1,5-아다만틸렌기, 2,6-아다만틸렌기 등의 아다만틸렌기 등의 2 내지 4환식 탄소수 4 내지 30의 탄화수소환기 등의 가교환식 탄화수소환기 등을 들 수 있다.

[0074] 특히, R⁸로서 2가의 지방족 환상 탄화수소기를 포함할 때는, -NH-기와 상기 지방족 환상 탄화수소기와의 사이에 스페이서로서 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 삽입할 수 있다.

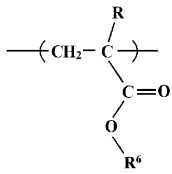
[0075] 또한, R⁸로서는, 2,5-노르보르닐렌기 또는 1,5-아다만틸렌기를 포함하는 탄화수소기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기가 바람직하다.

[0076] 화학식 4로 표시되는 기를 갖는 반복 단위에 있어서, R⁶은 극성기를 갖는 유기기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20의 1가의 극성기를 갖는 탄화수소기, 또는 불소화 탄화수소기를 나타낸다.

[0077] 화학식 4로 표시되는 기를 갖는 반복 단위의 바람직한 예로서는, 하기 화학식 4a로 표시되는 반복 단위를 들 수

있다.

화학식 4a



[0078]

[0079]

화학식 4a에 있어서, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁶은 (메트)아크릴산과 에스테르 결합을 하는 알코올류의 잔기를 나타내고, 극성기를 갖는다.

[0080]

바람직한 R⁶으로는, 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 1-히드록시프로필기, 2-히드록시프로필기, 3-히드록시프로필기, 2-히드록시부틸기, 2,3-디히드록시프로필기, 폴리프로필렌글리콜기, 2-히드록시시클로헥실기, 4-히드록시시클로헥실기, 3-히드록시-1-아다만틸기, 3,5-디히드록시-1-아다만틸기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 1-아미노프로필기, 2-아미노프로필기, 3-아미노프로필기, 2,3-디히드록시프로필기, 1,2,3-트리히드록시프로필기, 디플루오로메틸기, 퍼플루오로메틸기, 2,2-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 퍼플루오로에틸기, 1-(퍼플루오로메틸)에틸기, 2-(퍼플루오로메틸)에틸기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 퍼플루오로에틸메틸기, 디(퍼플루오로메틸)메틸기, 퍼플루오로프로필기, 1-메틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 1-(퍼플루오로에틸)에틸기, 2-(퍼플루오로에틸)에틸기, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로부틸기, 퍼플루오로프로필메틸기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로펜틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로헵틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로노닐기, 퍼플루오로데실기, (2,2,2-트리플루오로에틸) α-카르복실기, (퍼플루오로에틸메틸) α-카르복실기, (2,2,2-트리플루오로에틸) α-카르복시메틸기, (2,2,2-트리플루오로에틸) α-시아노기, (퍼플루오로에틸메틸) α-시아노기, (2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필)2-에톡시기, (2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필)2-시아노기를 들 수 있다.

[0081]

카르복실기를 갖는 반복 단위를 생성하는 라디칼 중합성 단량체로서는, (메트)아크릴산, 크로톤산, 신남산, 아트로프산, 3-아세틸옥시(메트)아크릴산, 3-벤조일옥시(메트)아크릴산, α-메톡시아크릴산, 3-시클로헥실(메트)아크릴산 등의 불포화모노카르복실산류; 푸마르산, 말레산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산 등의 불포화폴리카르복실산류; 상기 불포화폴리카르복실산의 모노메틸에스테르, 모노에틸에스테르, 모노 n-프로필에스테르, 모노 n-부틸에스테르 등의 모노에스테르류; 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판카르복실산, 2-α-카르복시아크릴아미드-2-메틸프로판카르복실산, 2-α-카르복시메틸아크릴아미드-2-메틸프로판카르복실산, 2-α-메톡시카르보닐아크릴아미드-2-메틸프로판카르복실산, 2-α-아세틸옥시아크릴아미드-2-메틸프로판카르복실산, 2-α-페닐아크릴아미드-2-메틸프로판카르복실산, 2-α-벤질아크릴아미드-2-메틸프로판카르복실산, 2-α-메톡시아크릴아미드-2-메틸프로판카르복실산, 2-α-시클로헥실아크릴아미드-2-메틸프로판카르복실산, 2-α-시아노아크릴아미드-2-메틸프로판카르복실산 등을 들 수 있다.

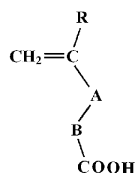
[0082]

상기 중에서, (메트)아크릴산, 크로톤산이 바람직하다.

[0083]

또한, 카르복실기를 갖는 반복 단위로서, 화학식 5로 표시되는 라디칼 중합성 단량체를 들 수 있다.

화학식 5



[0084]

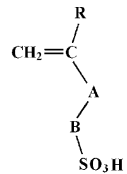
[0085]

화학식 5로 표시되는 단량체에 있어서, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 단결합, 카르보닐기, 카르보닐옥시기, 옥시카르보닐기를 나타내고, B는 단결합, 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기를 나타낸다. 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기 또는 1,2-프로필렌기 등의 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기, 운데카메틸렌기, 도데카메틸렌기, 트리데카메틸렌기, 테트라데카메틸렌기, 펜타데카메틸렌기, 헥사데카메틸렌기, 헵타

데카메틸렌기, 옥타데카메틸렌기, 노나데카메틸렌기, 인사렌기, 1-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,2-프로필렌기, 1-메틸-1,4-부틸렌기, 2-메틸-1,4-부틸렌기, 메틸리덴기, 에틸리덴기, 프로필리덴기, 또는 2-프로필리덴기 등의 포화쇄상 탄화수소기, 페닐렌기, 톨릴렌기 등의 알릴렌기, 1,3-시클로부틸렌기 등의 시클로부틸렌기, 1,3-시클로펜틸렌기 등의 시클로펜틸렌기, 1,4-시클로헥실렌기 등의 시클로헥실렌기, 1,5-시클로옥틸렌기 등의 시클로옥틸렌기 등의 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬렌기 등의 단환식 탄화수소환기, 1,4-노르보르닐렌기 또는 2,5-노르보르닐렌기 등의 노르보르닐렌기, 1,5-아다만틸렌기, 2,6-아다만틸렌기 등의 아다만틸렌기 등의 2 내지 4환식 탄소수 4 내지 20의 탄화수소환기 등의 가교환식 탄화수소환기 등을 들 수 있다.

[0086] 술포기를 갖는 반복 단위를 생성하는 라디칼 중합성 단량체로서는, 화학식 6으로 표시된다.

화학식 6



[0087]

[0088] 화학식 6에 있어서, A 및 B는 화학식 5에 있어서의 A 및 B와 동일하다. 화학식 5에 있어서의 카르복실기를 술포기로 대체함으로써 화학식 6이 얻어진다.

[0089] 바람직한 화학식 6으로 표시되는 단량체로서는, 비닐술포산, 알릴술포산, 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸-1-프로판술포산, 4-비닐-1-벤젠술포산을 들 수 있다. 이들 술포산단량체로, 비닐술포산, 알릴술포산이 특히 바람직하다.

[0090] 본 발명의 상층막 형성 조성물의 수지 성분은, 상술한 화학식 2로 표시되는 기를 갖는 반복 단위, 화학식 3으로 표시되는 기를 갖는 반복 단위, 화학식 4로 표시되는 기를 갖는 반복 단위, 카르복실기를 갖는 반복 단위, 및 술포기를 갖는 반복 단위 중에서 선택되는 하나 이상의 반복 단위를 포함한다.

[0091] 또한, 본 발명의 상층막 형성 조성물의 수지 성분에는, 수지의 분자량, 유리 전이점, 용매에 대한 용해성 등을 제어할 목적으로, 다른 라디칼 중합성 단량체를 공중합할 수 있다. 「다른」이란, 상기 라디칼 중합성 단량체 이외의 라디칼 중합성 단량체의 의미이다. 또한, 산해리성기 함유 단량체를 공중합할 수 있다.

[0092] 다른 라디칼 중합성 단량체 또는 산해리성기 함유 단량체로서는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, sec-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 이소보로닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부톡시-디프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸(메트)아크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸(메트)아크릴레이트, 2-부틸-2-아다만틸(메트)아크릴레이트, 1-메틸-1-시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-에틸-1-시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-프로필-1-시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-부틸-1-시클로헥실(메트)아크릴레이트, 1-메틸-1-시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-에틸-1-시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-프로필-1-시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-부틸-1-시클로펜틸(메트)아크릴레이트, 1-아다만틸-1-메틸에틸(메트)아크릴레이트, 1-비시클로[2.2.1]헵틸-1-메틸에틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산알킬에스테르; 말레산디에틸, 푸마르산디에틸, 이타콘산디에틸 등의 디카르복실산디에스테르; 페닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산아릴에스테르; 스티렌, α-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-메톡시스티렌 등의 방향족비닐류, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴기 함유 라디칼 중합성 단량체; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 아미드 결합 함유 라디칼 중합성 단량체; 아세트산비닐 등의 지방산비닐류; 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 염소 함유 라디칼 중합성 단량체; 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,4-디메틸부타디엔 등의 공액디올레핀류를 들 수 있다. 이들 중에서, (메트)아크릴산알킬에스테르, 니트릴기 함유 라디칼 중합성 단량체, 아미드 결합 함유 라디칼 중합성 단량체, 수산기 함유(메트)아크릴산알킬에스테르가 바람직하다.

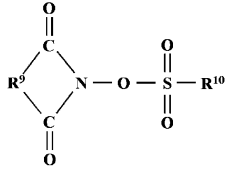
- [0093] 이들 단량체는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.
- [0094] 상기, 다른 라디칼 중합성 단량체를 공중합하는 경우, 중합체 전체에 대하여, 그 비율은 50몰% 이하인 것이 바람직하고, 40몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 50몰%를 초과하면 현상액인 알칼리 수용액에 대한 용해성이 낮아져서 상기 상층막의 제거를 할 수 없어 현상 후의 레지스트 패턴 상에 잔사가 발생하게 될 우려가 있다.
- [0095] 알칼리 가용성 수지를 제조할 때에 이용되는 중합 용매로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알코올류; 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 환상 에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 다가 알코올의 알킬에테르류; 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류; 툴루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 디아세톤알코올 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 2-히드록시프로피온산메틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸 등의 에스테르류를 들 수 있다. 이들 중에서, 환상 에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류, 케톤류, 에스테르류 등이 바람직하다.
- [0096] 또한, 라디칼 공중합에 있어서의 중합 촉매로서는, 통상의 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있고, 예를 들면 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2-메틸프로피온산메틸), 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물; 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1'-비스-(tert-부틸퍼옥시)시클로헥산 등의 유기 과산화물 및 과산화수소 등을 들 수 있다. 과산화물을 라디칼 중합 개시제로 사용하는 경우, 환원제를 조합하여 산화 환원형의 개시제로 할 수도 있다.
- [0097] 상기 방법으로 얻어지는 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량(이하, Mw라고 약칭함)는 겔 투과 크로마토그래피법 폴리스티렌 환산으로 통상적으로 2,000 내지 100,000이고, 바람직하게는 2,500 내지 50,000, 보다 바람직하게는 3,000 내지 20,000이다. 이 경우, 알칼리 가용성 수지의 Mw가 2,000 미만이면, 상층막으로서의 내수성 및 기계적 특성이 현저히 낮고, 한편 100,000을 넘으면, 상술한 용매에 대한 용해성이 현저하게 나쁘다. 또한, 수지의 Mw와 겔 투과크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 수평균 분자량(이하, Mn이라 약칭함)과의 비(Mw/Mn)는, 통상적으로 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3이다.
- [0098] 또한, 수지는, 할로겐, 금속 등의 불순물이 적을수록 바람직하고, 그에 따라, 상층막으로서의 도포성과 알칼리 현상액에 대한 균일한 용해성을 더욱 개선할 수 있다. 수지의 정제법으로서, 예를 들면 수세, 액액 추출 등의 화학적 정제법이나, 이들 화학적 정제법과 한외 여과, 원심 분리 등의 물리적 정제법과의 조합 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 액침용 상층막 형성 조성물에는, 도포성, 소포성, 레벨링성 등을 향상시킬 목적으로 계면활성제를 배합할 수도 있다.
- [0100] 계면활성제로서는, 예를 들면 BM-1000, BM-1100(이상, BM케미사 제조), 메가팩 F142D, 동 F172, 동 F173, 동 F183(이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조), 플로라드 FC-135, 동 FC-170C, 동 FC-430, 동 FC-431(이상, 스미토모 쓰리엠(주) 제조), 서플론 S-112, 동 S-113, 동 S-131, 동 S-141, 동 S-145(이상, 아사히글래스(주) 제조), SH-28PA, 동-190, 동-193, SZ-6032, SF-8428(이상, 도레이다우코닝 실리콘(주) 제조) 등의 상품명으로 시판되고 있는 불소계 계면활성제를 사용할 수 있다.
- [0101] 이들 계면활성제의 배합량은, 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 바람직하게는 5 중량부 이하이다.
- [0102] 또한 본 발명의 액침용 상층막 형성 조성물에는, 레지스트의 리소그래피 성능 등을 향상시킬 목적으로 감방사선성 산발생제(이하, 「산발생제」라 함), 산 등의 저분자를 배합할 수도 있다.
- [0103] 산발생제로서는, 예를 들면 (1) 술폰이미드 화합물, (2) 디술폰닐 메탄 화합물, (3) 노늄염 화합물, (4) 술폰 화합물, (5) 술폰산에스테르 화합물, (6) 디아조메탄 화합물 등을 들 수 있다.

[0104] 이하에, 이들 산발생제의 예를 기술한다.

[0105] (1) 술폰이미드 화합물

[0106] 술폰이미드 화합물로서는, 예를 들면 하기 화학식 7로 표시된다.

화학식 7



[0107]

[0108] 상기 화학식 7에 있어서, R¹⁰은 1가의 유기기를 나타내고, R⁹는 2가의 유기기를 나타낸다.

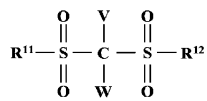
[0109] 1가의 유기기로서는, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지 알킬기, 치환 또는 비치환된 환식 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 퍼플루오로알킬기 등을, 2가의 유기기로서는, 치환 또는 비치환된 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 페닐렌기 등을 들 수 있다.

[0110] 술폰이미드 화합물의 구체예로서는, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)숙신이미드, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(10-감포술폰닐옥시)숙신이미드, N-(10-감포술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(10-감포술폰닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(p-톨루엔술폰닐옥시)숙신이미드, N-(p-톨루엔술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(4-트리플루오로메틸벤젠술폰닐옥시)숙신이미드, N-(4-트리플루오로메틸벤젠술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(퍼플루오로벤젠술폰닐옥시)숙신이미드, N-(퍼플루오로벤젠술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(노나플루오로부틸술폰닐옥시)숙신이미드, N-(노나플루오로부틸술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(퍼플루오로옥탄술폰닐옥시)숙신이미드, N-(퍼플루오로옥탄술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(벤젠술폰닐옥시)숙신이미드, N-(벤젠술폰닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(벤젠술폰닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-((5-메틸-5-카르복시메탄비시클로[2.2.1]헵타-2-일)술폰닐옥시)숙신이미드 등을 들 수 있다.

[0111] (2) 디술폰닐 메탄 화합물

[0112] 디술폰닐 메탄 화합물로서는, 예를 들면 하기 화학식 8로 표시된다.

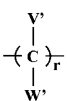
화학식 8



[0113]

[0114] 식 중, R¹¹ 및 R¹²는 서로 독립적으로 직쇄상 또는 분지상의 1가의 지방족 탄화수소기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 헤테로 원자를 갖는 1가의 다른 유기기를 나타내고, V 및 W는 서로 독립적으로 아릴기, 수소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 1가의 지방족 탄화수소기 또는 헤테로 원자를 갖는 1가의 다른 유기기를 나타내고, 또한 V 및 W의 적어도 한쪽이 아릴기이거나, 또는 V와 W가 서로 연결되어 하나 이상의 불포화 결합을 갖는 단환 또는 다환을 형성하고 있거나, 또는 V와 W가 서로 연결되어 하기 화학식 8-1로 표시되는 기를 형성하고 있다.

화학식 8a



[0115]

[0116] 다만, V' 및 W'은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타내거나, 또는 동일 또는 서로 다른 탄소 원자에 결합한 V'와 W'가 서로 연결되어 탄소

단환 구조를 형성하고 있고, 복수 존재하는 V' 및 W'은 각각 서로 동일하거나 서로 다를 수도 있고, r은 2 내지 10의 정수이다.

[0117] (3) 오늄염 화합물

[0118] 오늄염 화합물로서는, 예를 들면 요오도늄염, 술포늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 암모늄염, 피리디늄염 등을 들 수 있다.

[0119] 오늄염 화합물의 구체예로서는, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄노나플루오로부탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플루오로옥탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄p-톨루엔술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄10-캄포술포네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플루오로벤젠술포네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로부탄술포네이트, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로옥탄술포네이트, 디페닐요오도늄p-톨루엔술포네이트, 디페닐요오도늄벤젠술포네이트, 디페닐요오도늄10-캄포술포네이트, 디페닐요오도늄4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트, 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄퍼플루오로옥탄술포네이트, 트리페닐술포늄p-톨루엔술포네이트, 트리페닐술포늄벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄10-캄포술포네이트, 트리페닐술포늄4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄퍼플루오로벤젠술포네이트, 4-히드록시페닐·디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리(p-메톡시페닐)술포늄노나플루오로부탄술포네이트, 트리(p-메톡시페닐)술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리(p-메톡시페닐)술포늄퍼플루오로옥탄술포네이트, 트리(p-메톡시페닐)술포늄p-톨루엔술포네이트, 트리(p-메톡시페닐)술포늄벤젠술포네이트, 트리(p-메톡시페닐)술포늄10-캄포술포네이트, 비스(p-플루오로페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(p-플루오로페닐)요오도늄노나플루오로메탄술포네이트, 비스(p-플루오로페닐)요오도늄캄포술포네이트, (p-플루오로페닐)(페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(p-플루오로페닐)술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(p-플루오로페닐)술포늄p-톨루엔술포네이트, (p-플루오로페닐)디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오펜노나플루오로-n-부탄술포네이트,

트리페닐술포늄·1,1,2,2-테트라플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸-8-일)에탄술포네이트, 트리페닐술포늄·1,1-디플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸-8-일)에탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오펜·1,1,2,2-테트라플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸-8-일)에탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오펜·1,1-디플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸-8-일)에탄술포네이트 등을 들 수 있다.

[0120] (4) 술포 화합물

[0121] 술포 화합물로서는, 예를 들면 β-케토술포, β-술포닐술포이나, 이들의 α-디아조 화합물 등을 들 수 있다.

[0122] 술포 화합물의 구체예로서는, 페나실페닐술포, 메시틸페나실술포, 비스(페닐 술포닐)메탄, 4-트리스페나실술포 등을 들 수 있다.

[0123] (5) 술포산에스테르 화합물

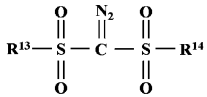
[0124] 술포산에스테르 화합물로서는, 예를 들면 알킬술포산에스테르, 할로알킬술포산에스테르, 아릴술포산에스테르, 이미노술포네이트 등을 들 수 있다.

[0125] 술포산에스테르 화합물의 구체예로서는, 벤조인트실레이트, 피로갈롤트리스(트리플루오로메탄술포네이트), 피로갈롤트리스(노나플루오로-n-부탄술포네이트), 피로갈롤트리스(메탄술포네이트), 니트로벤질-9,10-디에톡시안트라센-2-술포네이트, α-메틸올벤조인트실레이트, α-메틸올벤조인n-옥탄술포네이트, α-메틸올벤조인트리플루오로메탄술포네이트, α-메틸올벤조인n-도데칸술포네이트 등을 들 수 있다.

[0126] (6) 디아조메탄 화합물

[0127] 디아조메탄 화합물로서는, 예를 들면 하기 화학식 9로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

화학식 9



- [0128]
- [0129] 식 중, R¹³ 및 R¹⁴는 서로 독립적으로 알킬기, 아릴기, 할로젠 치환 알킬기, 할로젠 치환 아릴기 등의 1가의 기를 나타낸다.
- [0130] 디아조메탄 화합물의 구체예로서는, 비스(트리플루오로메탄술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥산술포닐)디아조메탄, 비스(벤젠술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 메탄술포닐-p-톨루엔술포닐디아조메탄, 시클로헥산술포닐-1,1-디메틸에틸술포닐디아조메탄, 비스(1,1-디메틸에탄술포닐)디아조메탄, 비스(3,3-디메틸-1,5-디옥사스피로[5.5]도데칸-8-술포닐)디아조메탄, 비스(1,4-디옥사스피로[4.5]데칸-7-술포닐)디아조메탄, 비스(t-부틸술포닐)디아조메탄 등을 들 수 있다.
- [0131] 상기 산발생제 중에서 바람직한 산발생제를 이하에 예시한다.
- [0132] 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄p-톨루엔술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄10-캄포술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄2-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄2,4-디플루오로벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄퍼플루오로-n-부탄술포네이트, 트리페닐술포늄p-톨루엔술포네이트, 트리페닐술포늄10-캄포술포네이트, 트리페닐술포늄2-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄2,4-디플루오로메틸벤젠술포네이트, N-(트리플루오로메탄술포닐옥시)숙신이미드, N-(트리플루오로메탄술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(10-캄포술포닐옥시)숙신이미드, N-(10-캄포술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드 및 N-{(5-메틸-5-카르복시메탄비시클로[2.2.1]헵타-2-일)술포닐옥시}숙신이미드, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플루오로옥탄술포네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로부탄술포네이트, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로옥탄술포네이트, 디페닐요오도늄10-캄포술포네이트, 트리페닐술포늄퍼플루오로옥탄술포네이트, 트리(p-메톡시페닐)술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리(p-메톡시페닐)술포늄10-캄포술포네이트, 비스(p-플루오로페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(p-플루오로페닐)요오도늄노나플루오로메탄술포네이트, 비스(p-플루오로페닐)요오도늄캄포술포네이트, (p-플루오로페닐)(페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(p-플루오로페닐)술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(p-플루오로페닐)술포늄p-톨루엔술포네이트, (p-플루오로페닐)디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, N-{(5-메틸-5-카르복시메탄비시클로[2.2.1]헵타-2-일)술포닐옥시}숙신이미드, N-(노나플루오로부틸술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(p-톨루엔술포닐옥시)숙신이미드, N-(벤젠술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, 비스(시클로헥산술포닐)디아조메탄, 비스(3,3-디메틸-1,5-디옥사스피로[5.5]도데칸-8-술포닐)디아조메탄, 비스(1,4-디옥사스피로[4.5]데칸-7-술포닐)디아조메탄, 비스(t-부틸술포닐)디아조메탄, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오페늄노나플루오로-n-부탄술포네이트, 트리페닐술포늄 · 1,1,2,2-테트라플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸-8-일)에탄술포네이트, 트리페닐술포늄 · 1,1-디플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸-8-일)에탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오페늄 · 1,1,2,2-테트라플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸-8-일)에탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오페늄 · 1,1-디플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸-8-일)에탄술포네이트의 군에서 선택되는 1종 이상을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0133] 산으로서는, 예를 들면 카르복실산류, 술포산류를 들 수 있다.
- [0134] 이하에, 이들 카르복실산류, 술포산류의 예를 기술한다.
- [0135] 카르복실산류, 술포산류 등의 저분자로서는, 예를 들면 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 운데칸산, 라우릴산, 트리데칸산, 미리스트산, 펜타데칸산, 팔미트산, 헵타데칸산, 스테아르산, 2-메틸프로판산, 2-에틸부탄산, 2-메틸부탄산, 3-메틸부탄산, 2,2-디메틸부탄산, tert-부틸아세트산, (±)-2-메틸펜탄산, 2-프로필펜탄산, 3-메틸펜탄산, 4-메틸펜탄산, 2-메틸헥산산,

(±)-2-에틸헥산산, 2-메틸헵탄산, 4-메틸옥탄산, 옥살산, 말론산, 메틸말론산, 에틸말론산, 부틸말론산, 디메틸말론산, 숙신산, 메틸부탄이산, 2,2-디메틸부탄이산, 2-에틸-2-메틸부탄이산, 2,3-디메틸부탄이산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 2,3-디메틸글루타르산, 2,4-디메틸글루타르산, 3,3-디메틸글루타르산, 아디프산, 3-메틸아디프산, 2,2,5,5-테트라메틸아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 1,11-운데칸디카르복실산, 운데칸이산, 1,12-도데칸디카르복실산, 헥사데칸이산, 1,2,3-프로판트리카르복실산, 2-메틸-1,2,3-프로판트리카르복실산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산, 디플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산, 펜타플루오로프로판산, 헵타플루오로부탄산, 헥사플루오로글루타르산, 글리콜산, 2-히드록시이소부탄산, 2-히드록시-2-메틸부탄산, 2-에틸-2-히드록시부탄산, (±)-2-히드록시-3-메틸부탄산, (±)-2-히드록시-4-메틸펜탄산, (±)-2-히드록시헥산산, 10-히드록시데칸산, 12-히드록시드데칸산, 12-히드록시스테아르산, D-마린산, (R)-(-)-시트라마린산, (±)-2-이소프로필마린산, 3-히드록시-3-메틸글루타르산, D-타르타르산, L-타르타르산, 시트르산, (1R,3R,4R,5R)-(-)-퀸산, 메톡시아세트산, 에톡시아세트산, 3-메톡시프로피온산, (-)-벤톡시아세트산, (±)-테트라히드로-2-프론산, (±)-테트라히드로-3-프론산, 티올아세트산, 티오피발산, 2-머캅토프로피온산, 3-머캅토프로피온산, 머캅토투탄이산, (메틸티오)아세트산, 티오디글리콜산, 3,3'-디티오디프로피온산, 3-카르복시프로필디술피드, (±)-2-(카르복시메틸티오)부탄이산, 2,2',2'',2'''-[1,2-에탄디리렌테트라키스(티오)]테트라키스아세트산, (±)-3-메틸-2-옥소펜탄산, 5-옥소헥산산, 6-옥소헵탄산, 4,6-디옥소헵탄산, 2-옥소헵탄이산, 2-옥소헥산이산, 4-옥소헵탄이산, 5-옥소노난이산, 시스-피논산, 시클로부탄카르복실산, 시클로펜탄카르복실산, 시클로헵타아세트산, 3-시클로헵타프로피온산, 시클로헥실아세트산, 디시클로헥실아세트산, 시클로헥산프로피온산, 시클로헥산부탄산, 시클로헥산펜탄산, 1-메틸-1-시클로헥산카르복실산, (±)-2-메틸-1-시클로헥산카르복실산, (±)-3-메틸-1-시클로헥산카르복실산, 4-메틸시클로헥산카르복실산, 4-tert-부틸시클로헥산카르복실산, 트랜스-4-펜틸시클로헥산카르복실산, 4-메틸시클로헥산아세트산, (R)-(-)-헥사히드로만델산, (S)-(+)-헥사히드로만델산, 3-메톡시시클로헥산카르복실산, 4-메톡시시클로헥산카르복실산, 시클로헵탄카르복실산, 2-노르보르난아세트산, [1R-(2-엔도, 3-엑소)]-3-히드록시-4,7,7-트리메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2-아세트산, (+)-캄포카르복실산, (-)-캄포카르복실산, 시스-비시클로[3.3.0]옥탄-2-카르복실산, 안티-3-옥스트리시클로[2.2.1.0^{2,6}]헵탄-7-카르복실산, 3-노라다만탄카르복실산, 1-아다만탄카르복실산, 1-아다만탄아세트산, 3-메틸-1-아다만탄아세트산, 트랜스-DL-1,2-시클로펜탄디카르복실산, 1,1-시클로펜탄디아세트산, (1S,3R)-(-)-캄포르산, 1,1-시클로헥산디아세트산, (±)-트랜스-1,2-시클로헥산디카르복실산, (±)-1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-아다만탄디카르복실산, 1,3,5-시클로헥산트리카르복실산, (1 α ,3 α ,5 α)-1,3,5-트리메틸-1,3,5-시클로헥산트리카르복실산, (1 α ,3 α ,5 β)-1,3,5-트리메틸-1,3,5-시클로헥산트리카르복실산, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산, 시스,시스,시스,시스-1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산, 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카르복실산, 벤조산, 페닐아세트산, 1-페닐-1-시클로펜탄카르복실산, α -시클로헥실페닐아세트산, 디페닐아세트산, 트리페닐아세트산, 2-페닐프로피온산, 3-페닐프로피온산, 2-벤질-3,3-디메틸부탄산, 2,2-디페닐프로피온산, 3,3-디페닐프로피온산, 3,3,3-트리페닐프로피온산, 2-페닐부탄산, 2-에틸-2-페닐부탄산, 3-페닐부탄산, 4-페닐부탄산, 5-페닐펜탄산, 3-메틸-2-페닐펜탄산, 6-페닐헥산산, α -플루오로페닐아세트산, (R)-(-)- α -메톡시페닐아세트산, 페녹시아세트산, 3-페녹시프로피온산, (±)-2-페녹시프로피온산, 11-페녹시운데칸산, 2-페녹시부탄산, (±)-만델산, (±)- α -메톡시페닐아세트산, 2-히드록시-3-페닐프로피온산, 트로핀산, 티오펜톡시아세트산, S-벤질티오글리콜산, 2-에틸티오-2,2-디페닐아세트산, 벤조일포름산, 페닐피루브산, 3-벤조일프로피온산, 4-벤조일부탄산, 페닐말론산, 벤질말론산, 페닐부탄이산, 3-페닐펜탄이산, o-톨릴아세트산, 1,2-페닐렌디아세트산, (±)-1-벤조시클로부텐카르복실산, 1,2,3,4-테트라히드로-2-나프토산, (α , α , α -트리플루오로-o-톨릴)아세트산, 2-플루오로페닐아세트산, 2-클로로페닐아세트산, 2-브로모페닐아세트산, (±)-2-(2-클로로페녹시)프로피온산, 2-메톡시페닐아세트산, (±)-2-메톡시만델산, 3-(2-메톡시페닐)프로피온산, 1,2-페닐렌디옥시디아세트산, 2-히드록시페닐아세트산, 2-니트로페닐아세트산, 3-(2-니트로페닐)-2-옥소프로판산, 2-포르밀페녹시아세트산, 호모프달산, m-톨릴아세트산, (α , α , α -트리플루오로-m-톨릴)아세트산, 3-히드록시페닐아세트산, 3-메톡시페닐아세트산, 3-메톡시만델산, 3-니트로페닐아세트산, p-톨릴아세트산, (4-메틸페녹시)아세트산, 3-플루오로페닐아세트산, 4-이소부틸- α -메틸페닐아세트산, 4-(4-클로로-o-톨릴옥시)부탄산, 1,4-페닐렌디아세트산, 4-플루오로페닐아세트산, (α , α , α -트리플루오로-p-톨릴)아세트산, 4-(트리플루오로메틸)만델산, 3-(4-플루오로벤조일)프로피온산, 4-클로로페닐아세트산, 4-브로모페닐아세트산, 3,3,3-트리스(4-클로로페닐)프로피온산, 4-(브로모메틸)페닐아세트산, 1-(4-클로로페닐)-1-시클로펜탄카르복실산, 3-(4-클로로벤조일)프로피온산, 1-(4-메톡시페닐)시클로펜탄카르복실산, 1-(4-메톡시페닐)시클로헥산카르복실산, 4-메톡시페닐아세트산, 4-에톡시페닐아세트산, 3-(4-메톡시페닐)프로피온산, 4-(4-메톡시페닐)부탄산, 4-히드록시페닐아세트산, 2-(4-히드록시페녹시)프로피온산, 3-(4-히드록시페닐)프로피온산, (±)-4-메톡시

만델산, 4-클로로페녹시아세트산, 비스(4-클로로페녹시)아세트산, 4,4-비스(4-히드록시페닐)펜탄산, 4-브로모만델산, 4-(디메틸아미노)페닐아세트산, 4-니트로페닐아세트산, 2-(4-니트로페닐)프로피온산, 4-(4-니트로페닐)부탄산, 3-(4-메톡시벤조일)프로피온산, 4-히드록시페닐피루브산, D-3-페닐락트산, 4-플루오로페녹시아세트산, (±)-2-(4-클로로페녹시)프로피온산, 2-(4-클로로페녹시)-2-메틸프로피온산, 9,10-디히드로-2-페난트렌부탄산, 9,10-디히드로-γ-옥소-2-페난트렌부탄산, (2,4-디-tert-펜틸페녹시)아세트산, 2,6-디플루오로페닐아세트산, 2,4-디플루오로페닐아세트산, 2,5-디플루오로페닐아세트산, 3,4-디플루오로페닐아세트산, 3,5-디플루오로페닐아세트산, 4-클로로-*o*-트리플옥시아세트산, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐아세트산, (3,4-디메톡시페닐)아세트산, 3,4-(메틸렌디옥시)페닐아세트산, 3-플루오로-4-히드록시페닐아세트산, 5-메톡시-1-인단논-3-아세트산, 3-(3,4-디메톡시페닐)프로피온산, 4-(3,4-디메톡시페닐)부탄산, (2,5-디메톡시페닐)아세트산, (4-히드록시-3-메톡시페닐)아세트산, (±)-4-히드록시-3-메톡시만델산, (±)-3-히드록시-4-메톡시만델산, DL-3,4-디히드록시만델산, 2,5-디히드록시페닐아세트산, 3,4-디히드록시페닐아세트산, 3,4-디히드록시히드로신남산, 4-히드록시-3-니트로페닐아세트산, 포드 카프산, 2,5-디히드록시-1,4-벤젠디아세트산, 3,4,5-트리메톡시페닐아세트산, 3-(3,4,5-트리메톡시페닐)프로피온산, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐아세트산, 4-비페닐아세트산, 1-나프틸아세트산, 2-나프틸아세트산, (±)-*α*-트리틸-2-나프탈렌프로피온산, (1-나프톡시)아세트산, (2-나프톡시)아세트산, (+)-6-메톡시-*α*-메틸-2-나프탈렌아세트산, 9-플루오렌아세트산, 2-메틸벤조산, 2-플루오로벤조산, 2-트리플루오로메틸벤조산, 2-메톡시벤조산, 2-에톡시벤조산, 살리실산, 티오살리실산, 2-니트로벤조산, 2-(*p*-톨루오일)벤조산, 3-메틸벤조산, 3-플루오로벤조산, 3-트리플루오로메틸벤조산, 3-메톡시벤조산, 3-히드록시벤조산, 3-디메틸아미노벤조산, 3-니트로벤조산, 4-메틸벤조산, 4-에틸벤조산, 4-프로필벤조산, 4-이소프로필벤조산, 4-부틸벤조산, 4-tert-부틸벤조산, 4-펜틸벤조산, 4-헥실벤조산, 4-헵틸벤조산, 4-옥틸벤조산, 4-플루오로벤조산, 4-트리플루오로메틸벤조산, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스(벤조산), 4,4'-옥시비스(벤조산), 4-메톡시벤조산, 4-(트리플루오로메톡시)벤조산, 4-에톡시벤조산, 4-프로폭시벤조산, 4-펜틸옥시벤조산, 4-헥실옥시벤조산, 4-헵틸옥시벤조산, 4-옥틸옥시벤조산, 4-노닐옥시벤조산, 4-데실옥시벤조산, 4-운데실옥시벤조산, 4-도데실옥시벤조산, 4-이소프로폭시벤조산, 4-히드록시벤조산, 4-(메틸티오)벤조산, 4-(에틸티오)벤조산, 4-디메틸아미노벤조산, 4-(디에틸아미노)벤조산, 4-니트로벤조산, 4-아세틸벤조산, 4-카르복시벤즈알데히드, 프탈산, 이소프탈산, 1,2,3-벤젠 트리카르복실산, 테레프탈산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실산, 벤젠헥사카르복실산, 2,3-디메틸벤조산, 2,6-디메틸벤조산, 3-플루오로-2-메틸벤조산, 2,3-디플루오로벤조산, 2,6-디플루오로벤조산, 2-플루오로-6-트리플루오로메틸벤조산, 2-플루오로-3-트리플루오로메틸벤조산, 2,6-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 2,3-디메톡시벤조산, 2,6-디메톡시벤조산, 3-메틸살리실산, 3-이소프로필살리실산, 3-메톡시살리실산, 3-히드록시살리실산, 6-히드록시살리실산, 2-메틸-6-니트로벤조산, 3-메틸-2-니트로벤조산, 2-메틸-3-니트로벤조산, 3-메톡시-2-니트로벤조산, 3-니트로프탈산, 2,4-디메틸벤조산, 2,5-디메틸벤조산, 5-플루오로-2-메틸벤조산, 3-플루오로-4-메틸벤조산, 2,4-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 2,5-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 2,4-디플루오로벤조산, 3,4-디플루오로벤조산, 2-플루오로-4-트리플루오로메틸벤조산, 2,5-디플루오로벤조산, 3-메톡시-4-메틸벤조산, 3-플루오로-4-메톡시벤조산, 2,4-디메톡시벤조산, 2,5-디메톡시벤조산, 3,4-디메톡시벤조산, 3,4-디에톡시벤조산, 피페롤린산, 3-히드록시-4-메틸벤조산, 4-메틸살리실산, 5-메틸살리실산, 5-플루오로살리실산, 2-메톡시-4-(메틸티오)벤조산, 5-메톡시살리실산, 4-메톡시살리실산, 4-히드록시-3-메톡시벤조산, 3-히드록시-4-메톡시벤조산, 3,4-디히드록시벤조산, 2,5-디히드록시벤조산, 2,4-디히드록시벤조산, 4-디에틸아미노살리실산, 5-메틸-2-니트로벤조산, 4-메틸-3-니트로벤조산, 3-메틸-4-니트로벤조산, 2-메틸-5-니트로벤조산, 2-플루오로-5-니트로벤조산, 4-플루오로-3-니트로벤조산, 4-메톡시-3-니트로벤조산, 3-메톡시-4-니트로벤조산, 3-히드록시-4-니트로벤조산, 2-히드록시-5-니트로벤조산, 2,4-디니트로벤조산, 3,4-디니트로벤조산, 4-메틸프탈산, 4-히드록시이소프탈산, 4-니트로프탈산, 니트로테레프탈산, 1,4-페닐렌디프로피온산, 3,5-디메틸벤조산, 3,5-디-tert-부틸벤조산, 3,5-디플루오로벤조산, 3,5-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 3,5-디메톡시벤조산, 3,5-디히드록시벤조산, 3,5-디니트로벤조산, 5-tert-부틸이소프탈산, 5-니트로이소프탈산, 5-(4-카르복시-2-니트로페녹시)이소프탈산, 2,3,4-트리플루오로벤조산, 2,3,6-트리플루오로벤조산, 2,4,6-트리메틸벤조산, 2,4,6-트리플루오로벤조산, 3,4,5-트리플루오로벤조산, 3,4,5-트리메톡시벤조산, 3,4,5-트리에톡시벤조산, 2-히드록시-3-이소프로필-6-메틸벤조산, 2-히드록시-6-이소프로필-3-메틸벤조산, 3,5-디이소프로필살리실산, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤조산, 2,3,4-트리히드록시벤조산, 3,4,5-트리히드록시벤조산, 3-히드록시-4,5-디메톡시벤조산, 4-히드록시-3,5-디메톡시벤조산, 4,5-디메톡시-2-니트로벤조산, 4-메틸-3,5-디니트로벤조산, 4-히드록시-3,5-디니트로벤조산, 3,5-디니트로살리실산, 3-히드록시-4-메틸-2-니트로벤조산, 2,3,4-트리메톡시벤조산, 2,4,5-트리플루오로벤조산, 2,4,5-트리메톡시벤조산, 2,5-디히드록시테레프탈산, 2,3,4,5-테트라플루오로벤조산, 2,3,5,6-테트라플루오로벤조산, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-메틸벤조산, 펜타플루오로벤조산, 테트라플루오로테레프탈산, 테트라플루오로이소프탈산, 테트라플루오

로프탈산, 2-비페닐카르복실산, 4'-히드록시-4-비페닐카르복실산, 4,4'-비페닐디카르복실산, 2-벤질벤조산, 2-비벤질카르복실산, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페녹시아세트산, 2-페녹시벤조산, 3-페녹시벤조산, 4-페녹시벤조산, 2-벤조일벤조산, 3-벤조일벤조산, 4-벤조일벤조산, 2-(4-플루오로벤조일)벤조산, 4-[4-(2-카르복시벤조일)페닐]부탄산, 1-나프탈렌카르복실산, 2-나프탈렌카르복실산, 4-플루오로-1-나프탈렌카르복실산, 1-히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 2-히드록시-1-나프탈렌카르복실산, 3-히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 2-에톡시-1-나프탈렌카르복실산, 1,4-디히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 3,5-디히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,3-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1-(8-카르복시)나프탈데히드, 2-비페닐렌카르복실산, 9-플루오렌카르복실산, 1-플루오렌카르복실산, 4-플루오렌카르복실산, 9-히드록시-1-플루오렌카르복실산, 9-히드록시-9-플루오렌카르복실산, 9-플루오렌-1-카르복실산, 9-플루오렌-2-카르복실산, 9-플루오렌-4-카르복실산, 7-니트로-9-옥소-4-플루오렌카르복실산, 9-안트라센카르복실산, 9,10-안트라센디프로피온산, 크산텐-9-카르복실산, 2,7-디-tert-부틸-9,9-디메틸-4,5-크산텐디카르복실산, 2,2'-(에틸렌디옥시)디아닐린-N,N,N',N'-테트라아세트산, N-카르보벤질옥시-2-메틸알라닌, N-(4-니트로벤조일)-β-알라닌, N-아세틸-2-플루오로-DL-페닐알라닌, N-아세틸-3-플루오로-DL-페닐알라닌, N-아세틸-4-플루오로-DL-페닐알라닌, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 타우린, 3-[(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)아미노]-2-히드록시-1-프로판술폰산, 3-[비스(2-히드록시에틸)아미노]-2-히드록시-1-프로판술폰산, (1R)-(-)-10-감포술폰산, (1S)-(+)-10-감포술폰산, 트리플루오로메틸술폰산, 퍼플루오로부탄술폰산, 퍼플루오로옥탄술폰산, (메틸아미노)술폰산, (부틸아미노)술폰산, 1,1,2,2-테트라플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])도데칸-8-일)에탄술폰산, 1,1-디플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])도데칸-8-일)에탄술폰산 등을 들 수 있다.

[0136] 상기 카르복실산류, 술폰산류 중에서 바람직한 산을 이하에 예시한다.

[0137] 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 운데칸산, 라우릴산, 트리데칸산, 미리스트산, 펜타데칸산, 팔미트산, 헵타데칸산, 스테아르산, 2-메틸프로판산, 2-에틸부탄산, 2-메틸부탄산, 3-메틸부탄산, 2,2-디메틸부탄산, tert-부틸아세트산, (±)-2-메틸펜탄산, 2-프로필펜탄산, 3-메틸펜탄산, 4-메틸펜탄산, 2-메틸헥산산, (±)-2-에틸헥산산, 2-메틸헵탄산, 4-메틸옥탄산, 옥살산, 말론산, 메틸말론산, 에틸말론산, 부틸말론산, 디메틸말론산, 숙신산, 메틸부탄이산, 2,2-디메틸부탄이산, 2-에틸-2-메틸부탄이산, 2,3-디메틸부탄이산, 글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 2,3-디메틸글루타르산, 2,4-디메틸글루타르산, 3,3-디메틸글루타르산, 아디프산, 3-메틸아디프산, 2,2,5,5-테트라메틸아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 1,11-운데칸디카르복실산, 운데칸이산, 1,12-도데칸디카르복실산, 헥사데칸이산, 1,2,3-프로판트리카르복실산, 2-메틸-1,2,3-프로판트리카르복실산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산, 디플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산, 펜타플루오로프로판산, 헵타플루오로부탄산, 헥사플루오로글루타르산, 10-히드록시데칸산, 12-히드록시데칸산, 12-히드록시스테아르산, 시트르산, (-)-멘톡시아세트산, 티올아세트산, 티오피발산, (메틸티오)아세트산, 티오디글리콜산, (±)-2-(카르복시메틸티오)부탄이산, 2,2',2'',2'''-[1,2-에탄디일리텐테트라키스(티오)]테트라키스아세트산, (±)-3-메틸-2-옥소펜탄산, 5-옥소헥산산, 6-옥소헵탄산, 2-옥소펜탄이산, 2-옥소헥산이산, 4-옥소헵탄이산, 5-옥소노난이산, 시클로펜탄카르복실산, 시클로펜틸아세트산, 3-시클로펜틸프로피온산, 시클로헥실아세트산, 디시클로헥실아세트산, 시클로헥산프로피온산, 시클로헥산부탄산, 시클로헥산펜탄산, (±)-2-메틸-1-시클로헥산카르복실산, (±)-3-메틸-1-시클로헥산카르복실산, 4-메틸시클로헥산카르복실산, 4-tert-부틸시클로헥산카르복실산, 트랜스-4-펜틸시클로헥산카르복실산, 4-메틸시클로헥산아세트산, 3-메톡시시클로헥산카르복실산, 4-메톡시시클로헥산카르복실산, 시클로헵탄카르복실산, 2-노르보르난아세트산, [1R-(2-엔도,3-엑소)]-3-히드록시-4,7,7-트리메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2-아세트산, (+)-감포카르복실산, (-)-감포카르복실산, 시스-비시클로[3.3.0]옥탄-2-카르복실산, 안티-3-옥소트리시클로[2.2.1.0^{2,6}]헵탄-7-카르복실산, 3-노라다만탄카르복실산, 1-아다만탄카르복실산, 1-아다만탄아세트산, 3-메틸-1-아다만탄아세트산, 트랜스-DL-1,2-시클로펜탄디카르복실산, 1,1-시클로펜탄디아세트산, (1S,3R)-(-)-감포르산, (±)-트랜스-1,2-시클로헥산디카르복실산, (±)-1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-아다만탄디카르복실산, 1,3,5-시클로헥산트리카르복실산, (1α,3α,5α)-1,3,5-트리메틸-1,3,5-시클로헥산트리카르복실산, (1α,3α,5β)-1,3,5-트리메틸-1,3,5-시클로헥산트리카르복실산, 시스,시스,시스,시스-1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산, 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카르복실산, 벤조산, 페닐아세트산, 2-페닐프로피온산, 3-페닐프로피온산, α-플루오로페닐아세트산, 3-페녹시프로피온산, (±)-2-페녹시프로피온산, (±)-α-메톡시페닐아세트산, o-톨릴아세트산, 1,2-페닐렌디아세트산, 1,2,3,4-테트라히드로-2-나프토산, (α,α,α-트리플루오로-o-톨릴)아세트산, 2-플루오로페닐아세트산, 2-메톡시페닐아세트산, 2-니트로페닐아세트산, 3-(2-니트로페닐)-2-옥소프로판산, (α,α,α-트리플루오로-m-톨릴)아세트산, 3-니트로페닐아세트산, 3-플

루오로페닐아세트산, 4-플루오로페닐아세트산, (a, a, a-트리플루오로-p-톨릴)아세트산, 4-니트로페닐아세트산, 4-플루오로페녹시아세트산, 2,6-디플루오로페닐아세트산, 2,4-디플루오로페닐아세트산, 2,5-디플루오로페닐아세트산, 3,4-디플루오로페닐아세트산, 3,5-디플루오로페닐아세트산, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐아세트산, 3-플루오로-4-히드록시페닐아세트산, (2,5-디메톡시페닐)아세트산, 4-히드록시-3-니트로페닐아세트산, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐아세트산, 1-나프틸아세트산, 2-나프틸아세트산, (1-나프톡시)아세트산, (2-나프톡시)아세트산, 2-플루오로벤조산, 2-트리플루오로메틸벤조산, 2-니트로벤조산, 3-플루오로벤조산, 3-트리플루오로메틸벤조산, 3-메톡시벤조산, 4-플루오로벤조산, 4-트리플루오로메틸벤조산, 4-니트로벤조산, 3-플루오로-2-메틸벤조산, 2,3-디플루오로벤조산, 2,6-디플루오로벤조산, 2-플루오로-6-트리플루오로메틸벤조산, 2-플루오로-3-트리플루오로메틸벤조산, 2,6-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 2-메틸-6-니트로벤조산, 3-메틸-2-니트로벤조산, 2-메틸-3-니트로벤조산, 5-플루오로-2-메틸벤조산, 3-플루오로-4-메틸벤조산, 2,4-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 2,5-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 2,4-디플루오로벤조산, 3,4-디플루오로벤조산, 2-플루오로-4-트리플루오로메틸벤조산, 2,5-디플루오로벤조산, 3-플루오로-4-메톡시벤조산, 5-메틸-2-니트로벤조산, 4-메틸-3-니트로벤조산, 3-메틸-4-니트로벤조산, 2-메틸-5-니트로벤조산, 2-플루오로-5-니트로벤조산, 4-플루오로-3-니트로벤조산, 4-메톡시-3-니트로벤조산, 3-메톡시-4-니트로벤조산, 3-히드록시-4-니트로벤조산, 2-히드록시-5-니트로벤조산, 2,4-디니트로벤조산, 3,4-디니트로벤조산, 3,5-디플루오로벤조산, 3,5-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 3,5-디니트로벤조산, 2,3,4-트리플루오로벤조산, 2,3,6-트리플루오로벤조산, 2,4,6-트리플루오로벤조산, 3,4,5-트리플루오로벤조산, 4-메틸-3,5-디니트로벤조산, 4-히드록시-3,5-디니트로벤조산, 3,5-디니트로살리실산, 2,4,5-트리플루오로벤조산, 2,3,4,5-테트라플루오로벤조산, 2,3,5,6-테트라플루오로벤조산, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-메틸벤조산, 펜타플루오로벤조산, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페녹시아세트산, 1-나프탈렌카르복실산, 2-나프탈렌카르복실산, 4-플루오로-1-나프탈렌카르복실산, 1-히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 2-히드록시-1-나프탈렌카르복실산, 3-히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 1,4-디히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 3,5-디히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,3-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 타우린, 3-[(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)아미노]-2-히드록시-1-프로판술폰산, 3-[비스(2-히드록시에틸)아미노]-2-히드록시-1-프로판술폰산, (1R)-(-)-10-캄포술폰산, (1S)-(+)-10-캄포술폰산, 트리플루오로메틸술폰산, 퍼플루오로부탄술폰산, 퍼플루오로옥탄술폰산, (메틸아미노)술폰산, (부틸아미노)술폰산, 1,1,2,2-테트라플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-도데칸-8-일)에탄술폰산, 1,1-디플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-도데칸-8-일)에탄술폰산의 군에서 선택되는 1종 이상을 이용하는 것이 바람직하다.

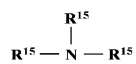
[0138] 산발생제 및 산은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0139] 산발생제 및 산의 배합량은, 수지 100 중량부에 대하여, 10 중량부 이하, 바람직하게는 0.001 내지 5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.005 내지 3 중량부이다. 이 경우, 산발생제 및 산의 배합량이 10 중량부를 넘으면, 상층막 형성 조성물로부터 용출되는 성분에 의해서 투영 노광 장치의 렌즈가 오염되는 경향이 있다.

[0140] 또한 본 발명의 액침용 상층막 형성 조성물에는, 레지스트의 리소그래피 성능 등을 향상시킬 목적으로 산화산 제어제를 배합할 수도 있다.

[0141] 산화산 제어제로서는, 예를 들면 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물(이하, 「질소 함유 화합물 (I)」이라고 함), 동일 분자 내에 질소 원자를 2개 갖는 디아미노 화합물(이하, 「질소 함유 화합물 (II)」라 함), 질소 원자를 3개 이상 갖는 디아미노 중합체(이하, 「질소 함유 화합물(III)」이라 함), 아미드기 함유 화합물, 우레아 화합물, 질소 함유 복소환 화합물 등을 들 수 있다.

화학식 10



[0142] 식 중, R¹⁵는, 서로 동일하거나 다를 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기(알킬기, 아릴기, 아랄킬기 등의 수소 원자가, 예를 들면 히드록시기 등, 관능기로 치환되어 있는 경우를 포함함)를 나타낸다.

[0144] 질소 함유 화합물 (I)로서는, 예를 들면 n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민 등의 모노알킬아민류; 디-n-부틸아민, 디-n-펜틸아민, 디-n-헥실아민, 디-n-헵틸아민, 디-n-옥틸아민, 디-n-노닐아민, 디-n-데실아민 등의 디알킬아민류; 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-노닐아민, 트리-n-데실아민 등의 트리알킬아민류; 아

닐린, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 4-니트로아닐린, 디페닐아민, 트리페닐아민, 1-나프틸아민 등의 방향족 아민류 등을 들 수 있다.

[0145] 질소 함유 화합물 (II)로서는, 예를 들면 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐아민, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 2-(3-아미노페닐)-2-(4-아미노페닐)프로판, 2-(4-아미노페닐)-2-(3-히드록시페닐)프로판, 2-(4-아미노페닐)-2-(4-히드록시페닐)프로판, 1,4-비스[1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠, 1,3-비스[1-(4-아미노페닐)-1-메틸에틸]벤젠 등을 들 수 있다.

[0146] 질소 함유 화합물 (III)로서는, 예를 들면 폴리에틸렌이민, 폴리알릴아민, 디메틸아미노에틸아크릴아미드의 중합체 등을 들 수 있다.

[0147] 아미드기 함유 화합물로서는, 예를 들면 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드, 벤즈아미드, 피롤리돈, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0148] 우레아 화합물로서는, 예를 들면 요소, 메틸우레아, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아, 1,1,3,3-테트라메틸우레아, 1,3-디페닐우레아, 트리부틸티오우레아 등을 들 수 있다.

[0149] 질소 함유 복소환 화합물로서는, 예를 들면 이미다졸, 벤즈이미다졸, 4-메틸이미다졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸, 2-페닐벤즈이미다졸 등의 이미다졸류; 피리딘, 2-메틸피리딘, 4-메틸피리딘, 2-에틸피리딘, 4-에틸피리딘, 2-페닐피리딘, 4-페닐피리딘, N-메틸-4-페닐피리딘, 니코틴, 니코틴산, 니코틴산아미드, 퀴놀린, 8-옥시퀴놀린, 아크리딘 등의 피리딘류 외, 피라진, 피라졸, 피리다진, 퀴놀라진, 푸린, 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린, 4-메틸 모르폴린, 피페라진, 1,4-디메틸피페라진, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 등을 들 수 있다.

[0150] 또한 산화산 제어제로서, 산해리성기를 갖는 염기 전구체를 이용할 수도 있다. 구체적으로는 N-(t-부톡시카르보닐)피페리딘, N-(t-부톡시카르보닐)이미다졸, N-(t-부톡시카르보닐)벤즈이미다졸, N-(t-부톡시카르보닐)2페닐벤즈이미다졸, N-(t-부톡시카르보닐)디옥틸아민, N-(t-부톡시카르보닐)디에탄올아민, N-(t-부톡시카르보닐)디시클로헥실아민, N-(t-부톡시카르보닐)디페닐아민 등을 들 수 있다.

[0151] 이들 질소 함유 유기 화합물 중, 질소 함유 화합물 (I), 질소 함유 복소환 화합물 등이 바람직하다. 또한, 질소 함유 화합물 (I) 중에서는, 트리알킬아민류가 특히 바람직하고, 질소 함유 복소환 화합물 중에서는, 이미다졸류가 특히 바람직하다.

[0152] 산화산 제어제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0153] 산화산 제어제의 배합량은, 수지 100 중량부에 대하여, 10 중량부 이하, 바람직하게는 0.001 내지 5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.005 내지 3 중량부이다. 이 경우, 산화산 제어제의 배합량이 10 중량부를 넘으면, 상층막 형성 조성물로부터 용출되는 성분에 의해서 투영 노광 장치의 렌즈가 오염되는 경향이 있다.

[0154] 본 발명의 포토레지스트 패턴 형성 방법에 관해서 설명한다.

[0155] 기관 상에 포토레지스트를 도포하여 포토레지스트막을 형성하는 공정에서, 기관은, 예를 들면 실리콘 웨이퍼, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등을 사용할 수 있다. 또한, 레지스트막의 잠재 능력을 최대한으로 끌어내기 위해서, 예를 들면 일본 특허 공고 (평)6-12452호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 사용되는 기관 상에 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 형성해 둘 수 있다.

[0156] 사용되는 포토레지스트는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 레지스트의 사용 목적에 따라 적절하게 선정할 수 있다. 레지스트의 예로서는, 산발생제를 함유하는 화학 증폭형의 포지티브형 또는 네가티브형 레지스트 등을 들 수 있다.

[0157] 본 발명의 조성물로 형성되는 상층막을 이용하는 경우, 특히 포지티브형 레지스트가 바람직하다. 화학 증폭형 포지티브형 레지스트에 있어서는, 노광에 의해 산발생제로부터 발생된 산의 작용에 의해서 중합체 내의 산해리성 유기기가 해리되어, 예를 들면 카르복실기가 생기고, 그 결과 레지스트의 노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 높아져서, 상기 노광부가 알칼리 현상액에 의해 용해, 제거되어 포지티브형의 레지스트 패턴이 얻어진다.

[0158] 포토레지스트막은, 포토레지스트막을 형성하기 위한 수지를 적당한 용매 내에, 예를 들면 0.1 내지 20 중량%의

고형분 농도로 용해한 후, 예를 들면 공경 30 nm 정도의 필터로 여과하여 용액을 제조하고, 이 레지스트 용액을 회전 도포, 유연 도포, 롤 도포 등의 적절한 도포 방법에 의해 기판 상에 도포하고, 예비 소성(이하, 「PB」라고 함)하여 용매를 휘발시킴으로써 형성한다. 또한, 이 경우, 시판되고 있는 레지스트 용액을 그대로 사용할 수 있다.

[0159] 상기 포토레지스트막에 상기 상층막 형성 조성물을 이용하여 상층막을 형성하는 공정은, 포토레지스트막 상에 본 발명의 상층막 형성 조성물을 도포하고, 통상적으로 재차 소성함으로써 본 발명의 상층막을 형성하는 공정이다. 이 공정은, 포토레지스트막을 보호하는 것과, 포토레지스트막으로부터 액체로 레지스트 내에 함유된 성분이 용출됨으로써 생기는 투영 노광 장치의 렌즈의 오염을 방지할 목적으로 상층막을 형성하는 공정이다.

[0160] 상층막의 두께는 $\lambda/4m$ (λ 은 방사선의 파장, m 은 상층막의 굴절률)의 홀수배에 가까울수록, 레지스트막의 상층막면에 있어서의 반사 억제 효과가 커진다. 이 때문에, 상층막의 두께를 이 값에 가깝게 하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서는, 레지스트 용액 도포 후의 예비 소성 및 상층막 형성 조성물 용액 도포 후의 소성 중 어느 하나의 처리는, 공정 간략화를 위해 생략할 수도 있다.

[0161] 상기 포토레지스트막 및 상층막에 물을 매체로 하여, 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해서 방사선을 조사하고, 이어서 현상함으로써, 레지스트 패턴을 형성하는 공정은, 액침 노광을 행하여, 소정의 온도로 소성을 행한 후에 현상하는 공정이다.

[0162] 포토레지스트막 및 상층막 사이에 채워지는 물은 pH를 조정할 수도 있다. 특히 순수가 바람직하다.

[0163] 액침 노광에 이용되는 방사선은, 사용되는 포토레지스트막 및 포토레지스트막과 액침용 상층막과의 조합에 따라서, 예를 들면 가시광선; g선, i선 등의 자외선; 엑시머 레이저 등의 원자외선; 싱크로트론 방사선 등의 X선; 전자선 등의 하전 입자선과 같은 각종 방사선을 선택하여 사용할 수 있다. 특히 ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm) 또는 KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm)가 바람직하다.

[0164] 또한, 레지스트막의 해상도, 패턴 형상, 현상성 등을 향상시키기 위해서, 노광 후에 소성(이하, 「PEB」라고 함)을 행하는 것이 바람직하다. 그 소성 온도는, 사용되는 레지스트 등에 따라서 적절하게 조절되지만, 통상적으로 30 내지 200℃정도, 바람직하게는 50 내지 150℃이다.

[0165] 이어서, 포토레지스트막을 현상액으로 현상하고 세정하여, 원하는 레지스트 패턴을 형성한다. 이 경우, 본 발명의 액침용 상층막은 별도 박리 공정을 거칠 필요는 없고, 현상 중 또는 현상 후의 세정 중에 완전히 제거된다. 이것이 본 발명의 중요한 특징의 하나이다.

[0166] 본 발명에 있어서의 레지스트 패턴의 형성에 있어서 사용되는 현상액으로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5,4,0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4,3,0]-5-노난 등을 용해한 알칼리성 수용액을 들 수 있다. 또한, 이들 현상액에는, 수용성 유기 용매, 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 알코올류나, 계면활성제를 적량 첨가할 수도 있다. 상기 알칼리 성 수용액을 이용하여 현상한 경우에는, 통상적으로 현상 후 수세한다.

실시예

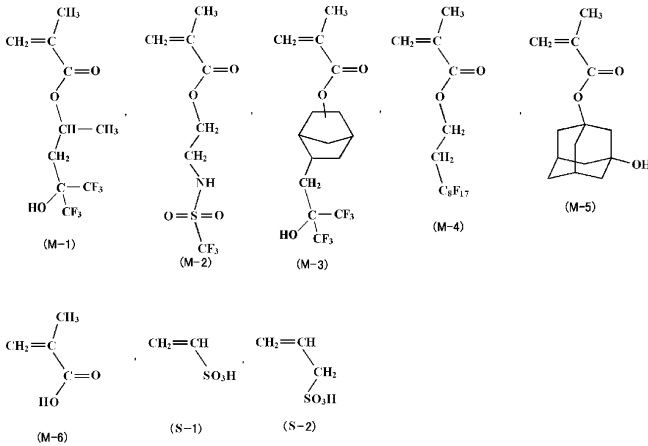
[0167] 이하, 공중합체(중합체)의 합성예, 상층막 조성물의 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 예에 전혀 제약되지 않는다. 여기서, 부는 특기하지 않는 한 질량 기준이다.

[0168] 수지 합성예

[0169] 방사선 조사 시의 물에 안정적인 막을 형성할 수 있고, 레지스트 패턴 형성후의 현상액에 용해되는 수지 (A-1) 내지 (A-10)을 이하에 나타내는 방법에 의해 합성하였다. 또한, 수지 (A-1) 내지 (A-10)의 Mw 및 Mn은, 도소(주) 제조 고속 GPC 장치(형식 「HLC-8120」)에 도소(주) 제조의 GPC 칼럼(상품명 「G2000H_{XL}」; 2개, 「G3000H_{XL}」; 1개, 「G4000H_{XL}」; 1개)를 이용하여, 유량 1.0 ml/분, 용출 용제테트라히드로푸란, 칼럼 온도 40℃의 분석 조건으로, 단분산 폴리스티렌을 표준으로 하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다.

[0170] 각 수지 합성에 이용한 라디칼 중합성 단량체를 화학식 (M-1) 내지 (M-6), (S-1), (S-2)로서 이하에 표시하였다.

[0171] <화학식 15>



[0172]

[0173] 각 수지는, 표 1에 나타내는 투입 몰%가 되는 중량의 단량체 및 개시제(2,2'-아조비스-(2-메틸프로피온산메틸))를 200 g의 이소프로판올에 용해시킨 단량체 용액을 준비하였다. 투입 시의 단량체의 합계량은 100 g으로 제조하였다. 개시제는 단량체의 투입량 100 g에 대한 g수이다.

[0174] 온도계 및 적하 깔때기를 구비한 1500 ml의 3구 플라스크에 이소프로판올 100 g을 가하고, 30분간 질소 퍼지를 행하였다. 플라스크 내를 자기 교반기로 교반하면서, 80℃가 되도록 가열하였다. 적하 깔때기에 조금전에 준비한 단량체 용액을 가하고, 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후 또한 3시간 반응을 계속하여, 30℃ 이하가 될 때까지 냉각하여 공중합체 용액을 얻었다.

[0175] 얻어진 각 공중합체는 이하에 나타내는 방법에 의해 후처리를 행하였다.

[0176] 후처리는, 상기 공중합체 용액을 200 g이 될 때까지 농축하고, 메탄올 200 g과 n-헵탄 1600 g과 함께 분액 깔때기에 옮기고, 충분 교반한 후 하층을 분리하였다. 상기 하층, 메탄올 200 g 및 n-헵탄 1600 g을 혼합하고 분액 깔때기에 옮겨서 하층을 분리하였다. 여기서 얻은 하층을 디부틸에테르로 용제 치환을 행하였다. 또한, 비교 예로서, 디부틸에테르 대신에 4-메틸-2-펜탄올로 용제 치환을 행하여, 각 수지를 얻었다. 각 용제 치환을 행한 시료의 고형분 농도는, 수지 용액 0.3 g을 알루미늄 접시에 얹고 140℃로 가열한 핫플레이트 상에서 2시간 가열을 행했을 때의 잔사의 중량으로부터 산출하고, 그 후의 상층막 용액 제조와 수율 계산에 이용하였다. 디부틸에테르로 용제 치환을 행한 수지의 Mw, Mw/Mn(분자량의 분산도)를 측정하였다. 결과도 정리하여 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 4-메틸-2-펜탄올로써 용제 치환을 행한 경우의 각 수지의 특성은 대략 동일하였다.

표 1

수지	투입 시의 단량체 몰%								개시제량	Mw	Mw/Mn
	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	S-1	S-2			
A-1	100	-	-	-	-	-	-	-	6.5	11800	2.3
A-2	-	100	-	-	-	-	-	-	6.5	10700	2.1
A-3	95	-	-	-	-	-	5	-	6.3	6120	1.8
A-4	90	-	-	-	-	-	10	-	6.2	6000	1.7
A-5	85	-	-	-	-	-	15	-	6.0	5830	1.7
A-6	95	-	-	-	-	-	-	5	6.3	6080	1.7
A-7	90	-	-	-	-	-	-	10	6.2	5900	1.7
A-8	85	-	-	-	-	-	-	15	6.0	5730	1.5
A-9	42.5	-	42.5	-	-	-	-	15	6.0	4830	1.5
A-10	-	-	-	30	40	30	-	-	6.0	7300	1.6

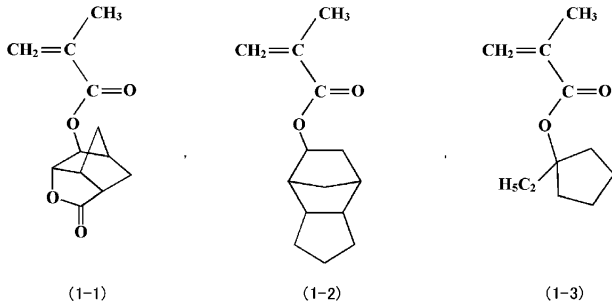
[0177]

[0178] 감방사선성 수지 조성물의 제조

[0179] 포토레지스트막을 형성하기 위한 감방사선성 수지 조성물을 이하의 방법에 의해 제조하였다.

[0180] 감방사선성 수지 (A')의 합성

[0181] <화학식 16>



[0182]

[0183] 상기 화합물 (1-1) 53.93 g(50몰%), 화합물 (1-2) 10.69 g(10몰%), 화합물 (1-3) 35.38 g(40몰%)을 2-부타논 195 g에 녹이고, 또한 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 2.24 g을 투입한 단량체 용액을 준비하고, 100 g의 2-부타논을 투입한 1000 ml의 3구 플라스크를 30분 질소 퍼지하였다. 질소 퍼지 후, 3구 플라스크 내를 교반하면서 80℃로 가열하고, 사전에 준비한 상기 단량체 용액을 적하 깔때기를 이용하여 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 개시 시간으로 하고, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 종료 후, 중합 용액은 수냉함으로써 30℃ 이하로 냉각하여, 2000 g의 메탄올에 투입하고, 석출된 백색 분말을 여과 분리하였다.

[0184] 여과분리된 백색 분말을 2번 400 g의 메탄올로 슬러리상으로서 세정한 후, 여과분리하고, 50℃에서 17시간 건조하여, 백색 분말의 중합체를 얻었다(72 g, 수율 72%). 이 중합체는 Mw가 8,500이고, ¹³C-NMR 분석의 결과, 화합물 (1-1), 화합물 (1-2), 화합물 (1-3)으로부터 형성되는 각 반복 단위의 함유율이 52.2:8.0:39.8(몰%)의 공중합체였다.

[0185] 이 공중합체 (A')를 수지 성분으로 하고, 이하에 기술하는 다른 성분을 하기 표 2에 나타내는 비율로 배합하여 균일 용액으로 한 후, 공경 500 nm의 막 필터로 여과하고, 각 실시예 및 비교예의 각 조성물 용액을 조정하였다. 여기서, 부는, 특기하지 않는 한 중량 기준이다.

[0186] 산발생제 (B)

[0187] B-1: 트리페닐술포늄 · 노나플루오로-n-부탄술포네이트

[0188] B-2: 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오펜 · 노나플루오로-n-부탄술포네이트

[0189] 산화산 억제제 (C)

[0190] C-1: R-(+)-(tert-부톡시카르보닐)-2-피페리딘메탄올

[0191] 용제 (D)

[0192] D-1: γ-부티로락톤(GBL)

[0193] D-2: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트[PEGMEA]

표 2

	산해리성기 함유 수지 (A') (중량부)	산발생제 (B)(중량부)	산화산 억제제 (C) (중량부)	용제 (D) (중량부)
감방사선성 수지 조성물	A' (100)	B-1 (1.5), B-2 (6)	C-1 (0.52)	D-1 (26.5), D-2 (1368.5)

[0194]

[0195] 실시예 1 내지 실시예 30, 실시예 37 및 실시예 38, 및 비교예 1 내지 비교예 11 (실시예 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 33 및 35는 각각 참고예 1-13에 해당합니다)

[0196] 액침용 상층막 형성 조성물을 상기 실시예에서 얻어진 수지를 이용하여 제조하였다. 표 1에 나타내는 수지의 고형분 4 g 및 하기 표 4에 나타내는 용매를 각각 표기한 중량비로 총량 96 g이 되도록 용매를 가하고 2시간 교반한 후, 공경 200 nm의 필터로 여과하여 용액을 제조하였다. 또한, 표 4에 있어서, DBE는 디부틸에테르를, 4M2P는 4-메틸-2-펜탄올을, DIAE는 디이소아밀에테르를 각각 나타낸다. 표 4에 있어서 혼합 용매의 경우의 용매비는 중량비를 나타낸다. 얻어진 상층막 형성 조성물의 평가를 다음에 나타내는 방법으로 행하였다. 결과를

표 4에 나타내었다.

- [0197] 실시예 31 내지 실시예 36
- [0198] 상기 실시예에서 얻어진 수지 A-1을 수지 성분으로 하고, 이하에 나타내는 다른 성분을 하기 표 3에 나타내는 비율로 배합하여 균일 용액으로 한 후, 공경 500 nm의 막 필터로 여과하고, 각 실시예의 액침용 상층막 형성 조성물을 조정하였다. 여기서, 부는 특기하지 않는 한 중량 기준이다. 얻어진 상층막 형성 조성물의 평가를 다음에 나타내는 방법으로 행하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.
- [0199] 산 또는 산발생제 (B')
- [0200] B'-1: 트리페닐술포늄·노나플루오로-n-부탄술포네이트
- [0201] B'-3: 퍼플루오로부탄술포산
- [0202] 산화산 제어제 (C)
- [0203] C-1: R-(+)-(tert-부톡시카르보닐)-2-피페리딘메탄올
- [0204] 용제 (D)
- [0205] D-3: 디부틸에테르(DBE)
- [0206] D-4: 4-메틸-2-펜탄올(4M2P)

표 3

	수지 (A)	산발생제 (B')	산화산 제어제 (C)	용제 (D)
실시예 31	A-1 (100)	B'-1 (0.3)	-	D-3 (2400)
실시예 32	A-1 (100)	B'-1 (0.3)	-	D-3 (1680) D-4 (720)
실시예 33	A-1 (100)	B'-3 (0.5)	-	D-3 (2400)
실시예 34	A-1 (100)	B'-3 (0.5)	-	D-3 (1680) D-4 (720)
실시예 35	A-1 (100)	B'-3 (0.5)	C-1(0.054)	D-3 (2400)
실시예 36	A-1 (100)	B'-3 (0.5)	C-1(0.054)	D-3 (1680) D-4 (720)

- [0207]
- [0208] 평가 방법
- [0209] (1) 용해성의 평가 방법(용해성)
- [0210] 실시예 1 내지 실시예 30, 실시예 37 및 실시예 38, 및 비교예 1 내지 비교예 10에 관해서는, 표 4에 나타내는 용매 96 g에 상기 상층막용 수지 4 g를 가하고, 쓰리윈 모터를 사용하여 100 rpm, 3시간 교반하였다. 또한, 실시예 1 내지 30, 실시예 37 및 38에서 이용한 각 수지는, 그 수지 용액을 100℃에서 24시간 건조시켜서 건조된 것을 사용하였다. 그 후, 수지와 용매와의 혼합물이 균일한 용액으로 되어있으면 용해성이 양호하다고 판단하여 「○」, 녹지 않은 나머지가나 백탁이 보이면 용해성이 모자란 것으로 하여 「×」로 하였다.
- [0211] 실시예 31 내지 실시예 36에 관해서는, 표 3에 나타내는 상층막 형성 조성물이 균일한 용액으로 되어있으면 용해성이 양호하다고 판단하여 「○」, 녹지 않은 나머지가나 백탁이 보이면 용해성이 모자란 것으로 하여 「×」로 하였다.
- [0212] (2) 상층막 제거성의 평가 방법(제거성)
- [0213] CLEAN TRACK ACT8(도쿄일렉트론(주) 제조)로 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 상기 상층막을 스핀 코팅, 90℃, 60초 소성을 행하여, 막두께 90 nm의 도막을 형성하였다. 막두께는 람다에이스 VM90(다이닛본 스크린(주))을 이용하여 측정하였다. 본도막을 CLEAN TRACK ACT8로 60초간 퍼들 현상(현상액 2.38% TMAH 수용액)을 행하고, 떨어내기 위해 스핀 드라이한 후, 웨이퍼 표면을 관찰하였다. 이때, 잔사가 없이 현상되어 있으면 제거성 「○」, 잔사가 관찰되면 「×」로 하였다.

- [0214] (3) 인터믹싱의 평가 방법(인터믹싱)
- [0215] 미리 CLEAN TRACK ACT8(도쿄일렉트론(주) 제조)로 HMDS 처리(100℃, 60초)를 행한 8인치 실리콘 웨이퍼 상에, 상기 감방사선성 수지 (A')를 수지 성분으로 하는 감방사선성 수지 조성물을 사용하여 스핀 코팅, 핫플레이트 상에서 130℃, 90초 동안 PB를 행하여 소정막 두께(300 nm)의 도막을 형성하였다. 본 도막 상에, 상기 상층막 조성물을 스핀 코팅, 예비 소성(이하, 「PB」)(90℃, 60초)에 의해 막두께 90 nm의 도막을 형성한 후, CLEAN TRACK ACT8의 린스 노즐로부터 초순수를 웨이퍼 상에 60초간 토출시키고, 4000rpm에서 15초간 떨어내기에 의해 스핀 드라이를 행하고, 이어서 동 CLEAN TRACK ACT8로 LD 노즐로 퍼들 현상을 60초간 행하여 상기 상층막을 제거하였다. 또한, 이 현상 공정에서는 현상액으로서 2.38% TMAH 수용액을 사용하였다. 상기 액침용 도막은, 현상 공정에 의해 제거되지만, 레지스트 도막은 미노광이고, 그대로 잔존한다. 상기 공정의 전후에서 램다에이스 VM90(다이넛본스크린(주) 제조)으로 막두께 측정을 행하여, 레지스트막 두께의 변화가 0.5% 이내이면, 레지스트 도막과 액침용 상층막 간에서의 인터믹싱이 없다고 판단하여 「○」, 0.5%를 넘었을 때는 「×」로 하였다.
- [0216] (4) 액침용 상층막 조성물의 물에 대한 안정성 평가(내수성)
- [0217] 8 인치 실리콘 웨이퍼 상에 CLEAN TRACK ACT8(도쿄일렉트론(주) 제조)로 스핀 코팅, PB(90℃, 60초)에 의해 상층막 조성물의 도막(막두께 30 nm)를 형성하고, 램다에이스 VM90로 막두께 측정을 행하였다. 동 기관 상에, CLEAN TRACK ACT8의 린스 노즐로부터 초순수를 웨이퍼 상에 60초간 토출시킨 후, 4000 rpm에서 15초간떨어내기에 의해 스핀 드라이하였다. 이 기관을, 재차 막두께 측정하였다. 이 때의 막두께의 감소량이 초기막 두께의 3% 이내이면, 안정하다고 판단하여 「○」, 3%를 넘으면 「×」로 하였다.
- [0218] (5) 패터닝 평가 1
- [0219] 상기 상층막을 사용한 레지스트의 패터닝의 평가 방법을 기재한다.
- [0220] 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 CLEAN TRACK ACT8(도쿄일렉트론(주) 제조)로 하층 반사 방지막 ARC29A(브루어 사이언스사 제조)를 스핀 코팅에 의해 막두께 77 nm(PB 205℃, 60초)로 도막을 형성한 후, 상기 감방사선성 수지 (A')를 수지 성분으로 하는 감방사선성 수지 조성물의 패터닝을 실시하였다. 상기 감방사선성 수지 조성물은, 스핀 코팅, PB(130℃, 90초)에 의해 막두께 205 nm로서 도포하고, PB 후에 본 상층막을 스핀 코팅, PB(90℃, 60초)에 의해 막두께 90 nm의 도막을 형성하였다. 이어서 ArF 투영 노광 장치 S306C(니콘(주) 제조)로, NA: 0.78, 시그마: 0.85, 2/3 Ann의 광학 조건으로 노광을 행하고, CLEAN TRACK ACT8의 린스 노즐로부터 초순수를 웨이퍼 상에 60초간 토출시킨 후, 4000 rpm에서 15초간 떨어내기에 의해 스핀 드라이하였다. 그 후, CLEAN TRACK ACT8 핫플레이트로 소성(이하, 「PEB」)(130℃, 90초)을 행하고, 동 CLEAN TRACK ACT8의 LD 노즐로 퍼들 현상(60초간), 초순수로 린스하고, 이어서 4000 rpm에서 15초간 떨어내기에 의해 스핀 드라이하였다.
- [0221] 본 기관을 주사형 전자 현미경(히타치 계측기(주) 제조 S-9380)으로 90 nm 라인 앤드 스페이스(1L1S)의 패터닝에 있어서 1 대 1의 선폭으로 형성되는 선폭이 90 nm가 되는 노광량을 최적 노광량으로 하였다. 이 최적 노광량에 있어서 해상하고 있는 라인 앤드 스페이스 패터닝의 최소 치수를 해상도로 하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다. 또한, 90 nm 라인 앤드 스페이스 패터닝의 단면 형상을 주사형 전자 현미경(히타치 계측기(주) 제조 S-4200)으로 관찰하였다. 도 1은 라인 앤드 스페이스 패터닝의 단면 형상이다. 기관 (1) 상에 형성된 패터닝 (2) 의 막의 중간에서의 선폭 Lb와, 막의 상부에서의 선폭 La를 측정하고, $0.9 \leq La/Lb \leq 1.1$ 인 때를 「직사각형」, $La/Lb < 0.9$ 인 때를 「테이퍼」, $La/Lb > 1.1$ 인 때를 「역테이퍼」로서 평가하였다.
- [0222] 또한, 비교예 11의 경우에는, 상기 감방사선성 수지 조성물을 스핀 코팅, PB(130℃, 90초)에 의해 막두께 205 nm로서 도포한 후, 상층막을 형성하지 않고, 상기와 같이 하여 패터닝 평가를 행하였다.
- [0223] (6) 패터닝 평가 2
- [0224] 상기 상층막을 사용한 레지스트의 패터닝의 평가 방법을 기술한다.
- [0225] 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 CLEAN TRACK ACT8(도쿄일렉트론(주) 제조)로 하층 반사 방지막 ARC29A(블루어 사이언스사 제조)를 스핀 코팅에 의해 막두께 77 nm(PB 205℃, 60초)로 도막을 형성한 후, JSR ArF AR1682J의 패터닝을 실시하였다. AR1682J는, 스핀 코팅, PB(110℃, 90초)에 의해 막두께 205 nm로서 도포하고, PB 후에 본 상층막을 스핀 코팅, PB(90℃, 60초)에 의해 막두께 90 nm의 도막을 형성하였다. 이어서 ArF 투영 노광 장치 S306C(니콘(주))로, NA: 0.78, 시그마: 0.85, 2/3 Ann의 광학 조건으로 노광을 행하고, CLEAN TRACK ACT8의 린스 노즐로부터 초순수를 웨이퍼 상에 60초간 토출시킨 후, 4000 rpm에서 15초간 떨어내기에 의해 스핀 드라이하

였다. 그 후, CLEAN TRACK ACT8 핫플레이트로 PEB(110℃, 90초)를 행하고, 동 CLEAN TRACK ACT8의 LD 노즐로 퍼들 현상(60초간), 초순수로 린스, 이어서 4000 rpm으로 15초간 떨어내기예 의해 스핀 드라이하였다.

[0226] 본 기관을 주사형 전자 현미경(히타치 계측기(주) 제조 S-9380)로 90 nm 라인 앤드 스페이스(1L1S)의 패턴에 있어서 1 대 1의 선폭으로 형성하는 선폭이 90 nm가 되는 노광량을 최적 노광량으로 하였다. 이 최적 노광량에 있어서 해상하고 있는 라인 앤드 스페이스 패턴의 최소 치수를 해상도로 하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다. 또한, 도 1에 도시한 바와 같이, 90 nm 라인 앤드 스페이스 패턴의 단면 형상을 관찰하여, 막의 중간에서의 선폭 Lb와, 막의 상부에서의 선폭 La를 측정하고, $0.9 \leq La/Lb \leq 1.1$ 인 때를 「직사각형」, $La/Lb < 0.9$ 인 때를 「테이퍼」, $La/Lb > 1.1$ 인 때를 「역테이퍼」로서 평가하였다.

[0227] 또한, 비교예 11의 경우에는, AR1682J를 스핀 코팅, PB(110℃, 90초)에 의해 막두께 205 nm로서 도포한 후, 상층막을 형성하지 않고, 상기와 같이 하여 패터닝 평가를 행하였다.

[0228] (7) 최소 도포량

[0229] 실시예 1 내지 실시예 30, 실시예 37, 실시예 38에 관해서는, 표 1에 나타내는 수지의 고형분 4 g 및, 표 4에 나타내는 용매를 각각 표기한 중량비로 총량 96 g이 되도록 가하고 2시간 교반한 후, 공경 200 nm의 필터로 여과하고 용액을 제조한 것을 CLEAN TRACK ACT8(도쿄일렉트론(주) 제조)로 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, PB(90℃, 60초)하였다. 도포량을 0.25 ml씩 변화시켜, 8인치 실리콘 웨이퍼 표면의 95%가 상기 상층막 조성물로 고르게 도포되는 최소 도포량을 측정하였다.

[0230] 실시예 31 내지 실시예 36에 관해서는, 표 3에 나타내는 상층막 형성 조성물을 CLEAN TRACK ACT8(도쿄일렉트론(주) 제조)로 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, PB(90℃, 60초)하였다. 도포량을 0.25 ml씩 변화시켜, 8인치 실리콘 웨이퍼 표면의 95%가 상기 상층막 조성물로 고르게 도포되는 최소 도포량을 측정하였다.

[0231] (8) 레지스트로부터 초순수에의 용출 억제능(음이온부의 용출)

[0232] 미리 CLEAN TRACK ACT8(도쿄일렉트론(주) 제조)로 HMDS 처리(100℃, 60초)를 행한 8인치 실리콘 웨이퍼상 중심부에 30 cm 사방에서 중심부가 직경 11.3 cm인 원형상으로 도려낸 1.0 mm 두께의 쿠레하 엘라스토머사 제조의 실리콘 고무 시트를 실었다. 이어서 실리콘 고무 중앙부의 절단부에 10 ml 흡피펫를 이용하여 초순수 10 ml를 채웠다.

[0233] 그 위에 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 CLEAN TRACK ACT8(도쿄일렉트론(주) 제조)로 하층 반사 방지막 ARC29A(부루어 사이언스사 제조)를 스핀 코팅, PB(205℃, 60초)에 의해 막두께 77 nm로 도막을 형성한 후, CLEAN TRACK ACT8(도쿄일렉트로(주) 제조)로 상기 감방사선성 수지(A')를 수지 성분으로 하는 감방사선성 수지 조성물을 스핀 코팅, PB(115℃, 60초)에 의해 막두께 205 nm로서 도포하고, PB 후에 본 상층막 조성물을 스핀 코팅, PB(90℃, 60초)에 의해 막두께 90 nm의 도막을 형성한 것을 상기 초순수가 닿는 면에 맞추어 싣고, 스텝워치로 10초간 계측하여, 그 상태를 유지하였다. 시간 경과 후에는 상기 실리콘 웨이퍼를 제거하였다. 실험 종료 후, 초순수를 유리 주사기로 회수하고, 이것을 분석용 시료로 하였다. 이 때, 실험 종료 후의 초순수의 회수율은 95% 이상이었다.

[0234] LC-MS(LC부: 아길런트(AGILENT)사 제조 SERIES1100 MS부: 퍼셉티브 바이오시스템즈, 인크(Perseptive Biosystems, Inc.)사 제조 Mariner)에 칼럼은 시세이도(주) 제조의 칼럼(상품명 「CAPCELL PAK MG」; 1개)를 이용하고, 유량 0.2 ml/분, 유출 용제는 물/메탄올을 3/7로 0.1 중량%의 포름산을 첨가하고, 측정 온도는 35℃의 측정 조건으로 상기 실험에 의해 얻은 초순수 내의 광산 발생체의 음이온부의 피크 강도를 측정하였다. 그 때, 상기 감방사선성 수지(A')를 수지 성분으로 하는 감방사선성 수지 조성물에 이용하고 있는 광산 발생체의 1 ppb, 10 ppb, 100 ppb 수용액의 피크 강도를 상기 측정 조건으로 측정하여 검량선을 제조하고, 이 검량선을 이용하여 상기 피크 강도로부터 용출량을 산출하였다.

[0235] (9)용매의 점도 측정

[0236] 캐논-웁스케 점도계를 사용하여 JIS K2283의 측정 방법에 준해서 점도를 측정하였다.

표 4

	수지	용매		용해성	제거성	인터믹싱	박리성	패터닝 평가 1		패터닝 평가 2		도포량 (ml)	음이온 부의 용출 (ppb)			
		종류	점도(주2)					해상도	형상	해상도	형상					
실시예	1 (참고예1) 2 3 (참고예2)	A-1	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.3		
			4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	0.8		
			4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.25	1.7		
	5 6	A-2	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	1.3		
			4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	4.4		
			4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.25	6.3		
	7 (참고예3) 8 9	A-3	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.2		
			4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	0.6		
			4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.25	1.2		
	10 (참고예4) 11 12	A-4	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.2		
			4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	0.7		
			4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.25	1.3		
	13 (참고예5) 14 15	A-5	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.3		
			4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	0.8		
			4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.25	1.6		
	16 (참고예6) 17 18	A-6	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.2		
			4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	0.6		
			4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.25	1.4		
	19 (참고예7) 20 21	A-7	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.2		
			4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	0.8		
			4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.25	1.6		
	22 (참고예8) 23 24	A-8	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.3		
			4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	0.8		
			4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.25	1.7		
	25 (참고예9) 26 27	A-9	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.3		
			4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	1.0		
			4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.25	2.1		
	28 (참고예10) 29 30	A-10	DBE=100	0.7	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.3		
			4M2P/DBE = 30/70	1.5	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	0.8		
			4M2P/DBE = 70/30	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.25	1.5		
	31 (참고예11) 32 33 34 35 (참고예12) 36	표 3에 나타내는 조성물			0.7	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.4	
					1.5	○	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	0.8
					0.7	○	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.5
					1.5	○	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	1.0
					0.7	○	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.50	0.5
					1.5	○	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	0.75	1.0
	37	A-5	4M2P/DIAE=60/40	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	85nm	직사각형	1.00	1.2		
	38	참1	4M2P/DIAE=60/40	2.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	85nm	직사각형	1.00	1.3		
비교예	1	A-1	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.75	1.8		
	2	A-2	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.75	7.7		
	3	A-3	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.75	1.4		
	4	A-4	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.75	1.5		
	5	A-5	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.75	1.6		
	6	A-6	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.75	1.6		
	7	A-7	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.75	1.7		
	8	A-8	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.75	1.9		
	9	A-9	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.75	2.2		
	10	A-9	4M2P=100	5.2	○	○	○	○	85nm	직사각형	80nm	직사각형	1.75	1.7		
	11	-	-	-	-	-	-	-	85nm	직사각형	80nm	직사각형	-	-		

주 1) A-1/A-5 = 70/30

주 2) 점도의 단위: $\times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$

[0237]

[0238]

표 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 1~38은 액침 노광에 있어서 방사선 조사시의 물에 안정적인 막을 형성하고 또한 알칼리 현상액에 용이하게 용해되는 상층막 조성물을 얻을 수 있음으로써 종래와 동등한 해상성, 현상성을 유지하면서 도포량 및 용출량을 감소시킬 수 있어, 반도체 디바이스 제조에 매우 우위에 있다.

[0239]

삭제

산업상 이용 가능성

[0240]

본 발명의 액침용의 상층막을 형성하기 위한 조성물은, 방사선 조사시의 물에 안정적인 막을 형성하고 레지스트 패턴 형성 후의 현상액에 용해되는 수지와, 에테르류를 포함하는 용매를 포함하므로, 액침 노광 시에 렌즈 및 포토레지스트막을 보호하고, 해상도, 현상성 등도 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수가 있어, 금후 추가로 미세화가 진행할 것으로 예상되는 반도체 디바이스의 제조에 매우 바람직하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0241]

도 1은 라인 앤드 스페이스 패턴의 단면 형상이다.

[0242]

<부호의 설명>

[0243]

1 : 기판

[0244]

2 : 패턴

도면

도면1

