



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월28일  
(11) 등록번호 10-2083087  
(24) 등록일자 2020년02월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 381/12 (2006.01) C07C 309/24 (2006.01)  
C07D 279/20 (2006.01) C07D 327/08 (2006.01)  
C07D 333/76 (2006.01) C07D 339/08 (2006.01)  
C08F 220/30 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
G03F 7/26 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C07C 381/12 (2013.01)  
C07C 309/24 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0088039
- (22) 출원일자 2018년07월27일  
심사청구일자 2018년07월27일
- (65) 공개번호 10-2019-0013618
- (43) 공개일자 2019년02월11일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2017-145057 2017년07월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020160070702 A  
KR1020140128258 A  
US20110189607 A1  
WO2018064080 A1

- (73) 특허권자  
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고
- (72) 발명자  
오하시 마사키  
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시  
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기  
노우 자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이  
하타케야마 준  
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시  
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기  
노우 자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이  
아다치 뎃페이  
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시  
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기  
노우 자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 16 항

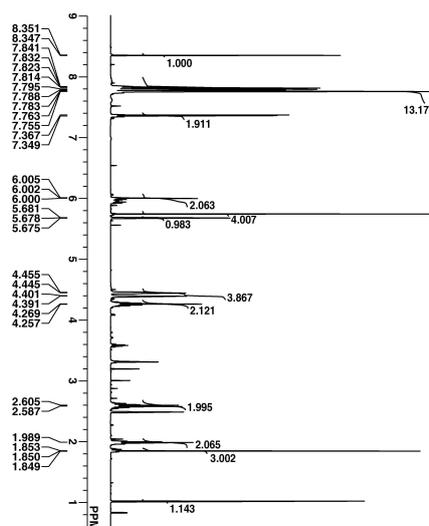
심사관 : 강신권

(54) 발명의 명칭 **솔포늄염, 폴리머, 레지스트 조성물 및 패턴 형성 방법**

(57) 요약

중합성 기를 갖는 특정 구조의 솔포늄염으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 폴리머를 코팅함으로써, 향상된 LWR, CDU 및 해상성으로 인해 정밀한 미세 패턴 형성이 가능한 레지스트막을 형성한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C07D 279/20* (2013.01)

*C07D 327/08* (2013.01)

*C07D 333/76* (2013.01)

*C07D 339/08* (2013.01)

*C08F 220/30* (2013.01)

*C08F 220/302* (2020.02)

*G03F 7/004* (2013.01)

*G03F 7/0045* (2013.01)

*G03F 7/26* (2013.01)

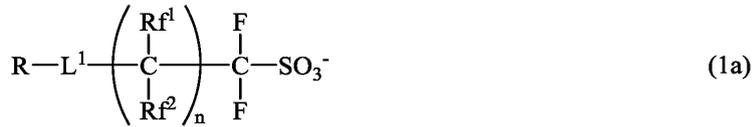
---

명세서

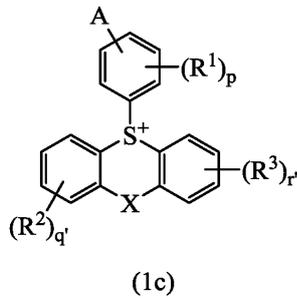
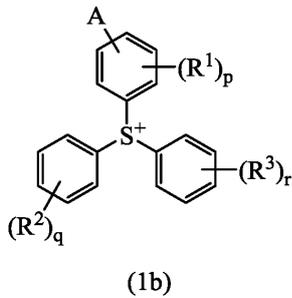
청구범위

청구항 1

하기 식(1a)을 갖는 음이온 및 하기 식(1b) 또는 식(1c)을 갖는 술포늄 양이온을 포함하는 술포늄염:



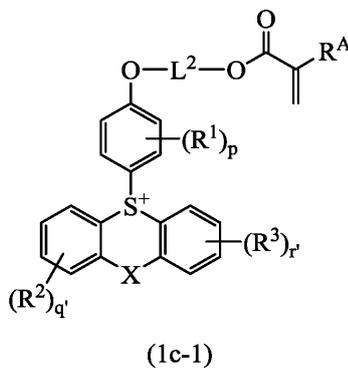
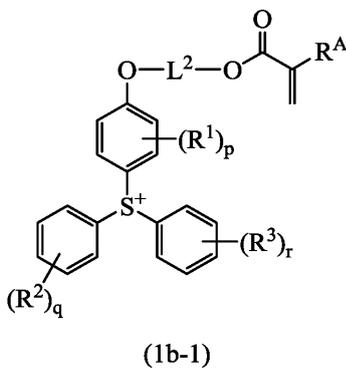
식 중, R은 1 이상의 요오드 원자를 함유하는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 아릴기이고, 상기 아릴기는 요오드 이외의 헤테로 원자를 함유할 수 있으며, Rf<sup>1</sup> 및 Rf<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 트리플루오로메틸이고, n은 0~5의 정수이며, L<sup>1</sup>은 단일 결합이거나, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합, 술포산 에스테르 결합, 카르보네이트 결합 또는 카르바메이트 결합을 함유하는 2가 기이다.



식 중, A는 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 비닐기 및 알릴기로부터 선택되는 중합성 기를 갖는 유기기이고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 할로젠, 니트로 또는 시아노이거나, 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 1가 탄화수소기이고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup>이 복수 존재하는 경우, 인접하는 2개의 기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup>은 함께 결합하여 이들이 부착되는 탄소 원자와 고리를 형성할 수 있으며, X는 단일 결합이거나, -O-, -NH-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- 또는 -CH<sub>2</sub>-이고, p는 0이며, q 및 r은 0이고, q' 및 r'는 0이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 술포늄 양이온이 하기 식(1b-1) 또는 식(1c-1)을 갖는 것인 술포늄염:

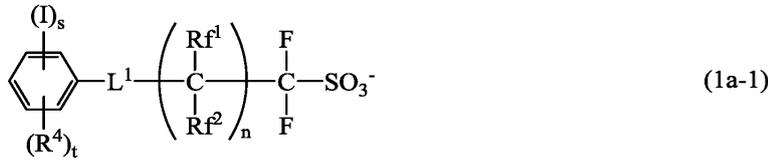


식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, X, p, q, r, q' 및 r'는 상기 정의된 바와 같고, L<sup>2</sup>는 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-

C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 2가 탄화수소기이며, R<sup>A</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

**청구항 3**

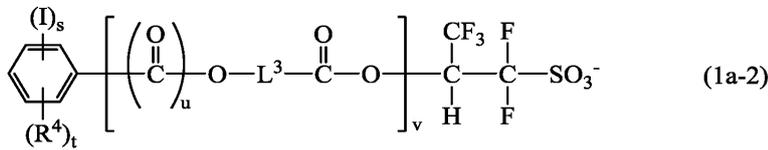
제1항에 있어서, 상기 음이온이 하기 식(1a-1)을 갖는 것인 술포늄염:



식 중, Rf<sup>1</sup>, Rf<sup>2</sup>, L<sup>1</sup> 및 n은 상기 정의된 바와 같고, R<sup>4</sup>는 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 1가 탄화수소기이며, s는 1~5의 정수이고, t는 0~4의 정수이며, 1 ≤ s+t ≤ 5이다.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 음이온이 하기 식(1a-2)을 갖는 것인 술포늄염:



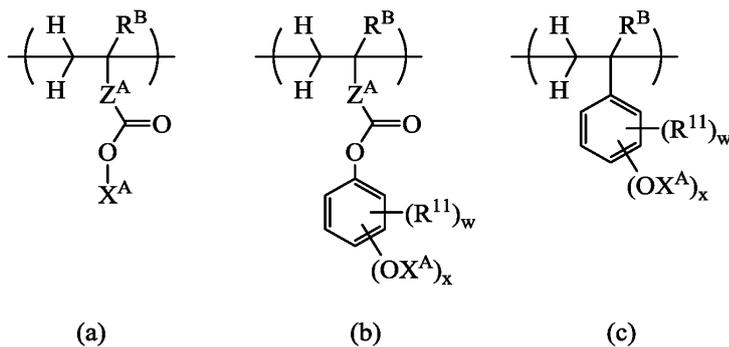
식 중, R<sup>4</sup>, s 및 t는 상기 정의된 바와 같고, L<sup>3</sup>은 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 2가 탄화수소기이며, u 및 v는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

**청구항 5**

제1항의 술포늄염으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 폴리머.

**청구항 6**

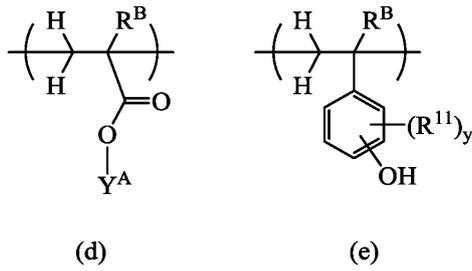
제5항에 있어서, 하기 식(a), 식(b) 또는 식(c)을 갖는 반복 단위를 추가로 포함하는 폴리머:



식 중, R<sup>B</sup>는 수소, 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸이고, Z<sup>A</sup>는 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 (주쇄)-C(=O)-O-Z<sup>B</sup>-이며, 여기서 Z<sup>B</sup>는 히드록실, 에테르 결합, 에스테르 결합 또는 락톤환을 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 알킬렌기이거나, 페닐렌기 또는 나프틸렌기이고, X<sup>A</sup>는 산 불안정 기이며, R<sup>11</sup>은 할로젠, 니트로 또는 시아노이거나, 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 1가 탄화수소기이고, w는 0~4의 정수이며, x는 1 또는 2이고, 1 ≤ w+x ≤ 5이다.

**청구항 7**

제5항에 있어서, 하기 식(d) 또는 식(e)을 갖는 반복 단위를 추가로 포함하는 폴리머:



식 중, R<sup>B</sup>는 수소, 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸이고, R<sup>11</sup>은 할로겐, 니트로 또는 시아노이거나, 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 1가 탄화수소기이고, Y<sup>A</sup>는 수소이거나, 히드록시, 시아노, 카르보닐, 카르복시, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 락톤환, 술포환 및 카르복실산 무수물에서 선택되는 1 이상의 구조를 갖는 극성 기이며, y는 0~4의 정수이다.

**청구항 8**

제5항의 폴리머를 포함하는 베이스 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 유기 용제를 추가로 포함하는 레지스트 조성물.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 중합성 기를 갖지 않는 광산 발생제를 추가로 포함하는 레지스트 조성물.

**청구항 11**

제8항에 있어서, 산 확산 제어제를 추가로 포함하는 레지스트 조성물.

**청구항 12**

제8항에 있어서, 물에 불용 또는 난용이며 알칼리 현상액에 가용인 계면활성제, 또는 물 및 알칼리 현상액에 불용 또는 난용인 계면활성제, 또는 둘 다를 추가로 포함하는 레지스트 조성물.

**청구항 13**

제8항의 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고, 예비 가열 처리하여 레지스트막을 형성하는 단계, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EB 또는 EUV로 상기 레지스트막을 노광하는 단계, 및 가열 처리한 후, 노광된 막을 현상액에서 현상하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 노광 단계는, 굴절률 1.0 이상의 액체를 상기 레지스트막과 투영 렌즈 사이에 개재시키는 액침 노광에 의한 것인 패턴 형성 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 레지스트막 상에 보호막을 형성하는 단계를 추가로 포함하고, 액침 노광에서, 보호막과 투영 렌즈 사이에 상기 액체를 개재시키는 것인 패턴 형성 방법.

**청구항 16**

제1항에 있어서, L<sup>1</sup>이 에스테르 결합을 함유하는 2가 기인 술포늄염.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 관련 출원에 대한 상호 참조
- [0002] 이 정규 특허 출원은, 35 U.S.C. § 119(a) 하에, 일본에서 2017년 7월 27일에 제출된 특허 출원 제2017-145057호를 우선권으로 주장하며, 상기 일본 특허 출원의 전체 내용은 본원에 참고로 인용된다.
- [0003] 기술분야
- [0004] 본 발명은 솔포늄염, 폴리머, 레지스트 조성물 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0005] LSI의 고집적화 및 고속도화에 대한 요구에 부합하기 위해서, 패턴 물의 미세화가 급속히 진행되고 있다. 특히, 플래시 메모리 시장의 확대 및 기억 용량의 증대화에 대한 요구가 미세화 기술을 견인하고 있다. 최첨단 미세화 기술로서는, ArF 리소그래피에 의한 65 nm 노드 디바이스의 양산이 이루어지고 있다. 차세대 ArF 액침 리소그래피에 의한 45 nm 노드의 양산 준비는 진행 중이다. 차세대 32 nm 노드로서는, 물보다도 고굴절률의 액체와 고굴절률 렌즈, 고굴절률 레지스트 재료를 조합시킨 초고 NA 렌즈에 의한 액침 리소그래피, 파장 13.5 nm의 EUV 리소그래피, ArF 리소그래피의 더블 패턴링 버전이 후보이며, 검토가 진행되고 있다.
- [0006] 패턴 피치의 미세화가 진행되어, 빛의 회절 한계에 근접함에 따라서, 빛의 콘트라스트가 저하되게 된다. 포지티브형 레지스트막에 있어서는, 빛의 콘트라스트의 저하에 의해, 홀 패턴 및 트렌치 패턴의 해상성 및 포커스 마진의 저하가 일어난다.
- [0007] 패턴 피치의 미세화와 함께, 라인 패턴의 엣지 거칠기(LWR) 및 홀 패턴의 치수 균일성(CDU)이 문제시되고 있다. 베이스 폴리머 및 산 발생제의 편재 또는 응집의 영향이나, 생성된 산의 확산의 영향이 지적되고 있다. 또한, 레지스트막의 박막화에 따라서 LWR이 커지는 경향이 있다. 미세화의 진행에 따른 박막화에 의한 LWR의 열화는 심각한 문제가 되고 있다.
- [0008] EUV 리소그래피 레지스트는, 고감도화, 고해상도화 및 저LWR화를 동시에 달성할 필요가 있다. 산 확산 거리를 짧게 하면, LWR은 작아지지만 감도가 낮아진다. 예컨대, PEB 온도를 낮게 함으로써 LWR은 작아지지만, 감도가 낮아진다. 켄처의 첨가량을 늘려도 LWR이 작아지지만, 감도가 낮아진다. 감도와 LWR과의 트레이드오프의 관계를 타파할 필요가 있다.

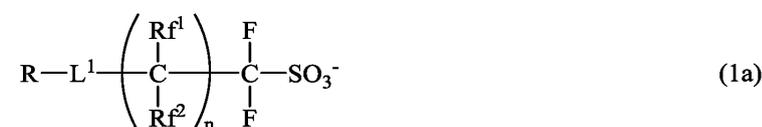
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 산을 촉매로 하는 화학 증폭 레지스트 조성물의 분야에서, 감도를 높히면서 라인 패턴의 LWR 및 홀 패턴의 CDU를 개선하는 것이 가능한 산 발생제의 개발이 요구되고 있다.
- [0010] 본 발명의 목적은, 포지티브 톤을 가져도 네거티브 톤을 가져도, 감도가 높으면서 LWR 또는 CDU가 작고 해상성이 우수한 레지스트 조성물, 그리고 이것을 이용하는 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

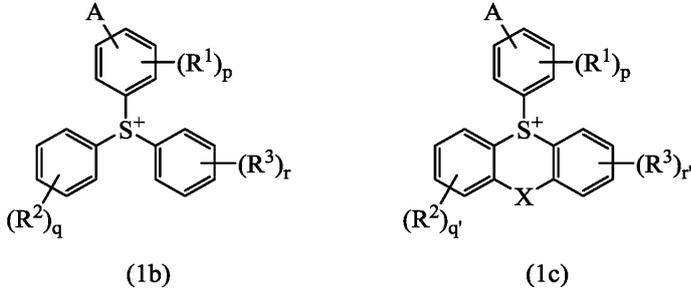
**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명자들은, 중합성 기를 갖는 특정 구조의 솔포늄염으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 폴리머를 포함한 레지스트 조성물로부터 형성된 레지스트막이, 감소된 LWR, 향상된 CDU 및 높은 해상성을 갖고, 정밀한 미세 패턴 형성에 매우 유효하다는 것을 발견하였다.
- [0012] 한 양태에서, 본 발명은 하기 식(1a)을 갖는 음이온 및 하기 식(1b) 또는 식(1c)을 갖는 솔포늄 양이온을 포함하는 솔포늄염을 제공한다:



[0013]

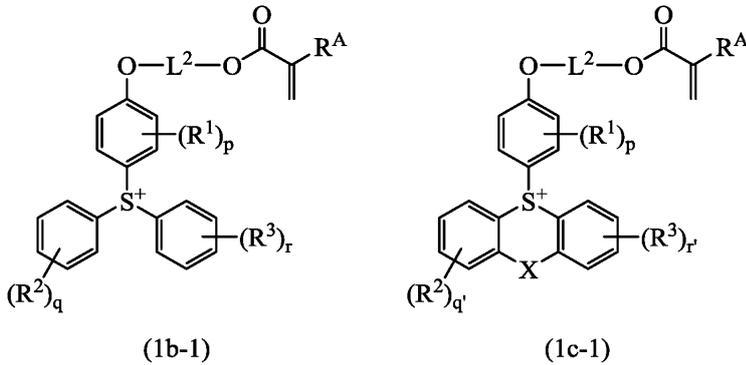
[0014] 식 중, R은 1 이상의 요오드 원자를 함유하는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는환형의 1가 탄화수소기이고, 상기 1가 탄화수소기는, 요오드 이외의 헤테로 원자를 함유할 수 있으며, Rf<sup>1</sup> 및 Rf<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소, 불소 또는 트리플루오로메틸이고, n은 0~5의 정수이며, L<sup>1</sup>은 단일 결합이거나, 에테르 결합, 디에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카르보네이트 결합 또는 카르바메이트 결합을 함유하는 2가 기이다.



[0015]

[0016] 식 중, A는 중합성 기를 갖는 유기기이고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 할로젠, 니트로 또는 시아노이거나, 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 1가 탄화수소기이고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup>이 복수 존재하는 경우, 인접하는 2개의 기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup>은 함께 결합하여 이들이 부착되는 탄소 원자와 고리를 형성할 수 있으며, X는 단일 결합이거나, -O-, -NH-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- 또는 -CH<sub>2</sub>-이고, p는 0~4의 정수이며, q 및 r은 각각 독립적으로 0~5의 정수이고, q' 및 r'는 각각 독립적으로 0~4의 정수이다.

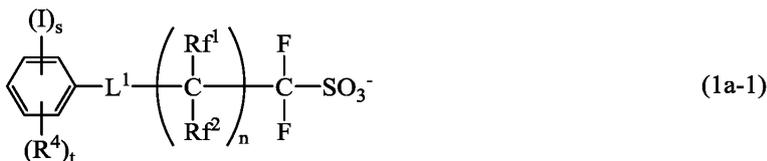
[0017] 바람직한 실시양태에서, 상기 술폰염 양이온은 하기 식(1b-1) 또는 식(1c-1)을 갖는다:



[0018]

[0019] 식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, X, p, q, r, q' 및 r'는 상기 정의된 바와 같고, L<sup>2</sup>는 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 2가 탄화수소기이며, R<sup>A</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

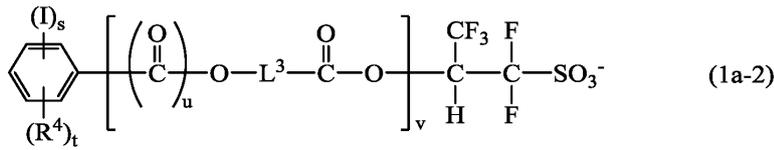
[0020] 바람직한 실시양태에서, 상기 음이온은 하기 식(1a-1)을 갖는다:



[0021]

[0022] 식 중, Rf<sup>1</sup>, Rf<sup>2</sup>, L<sup>1</sup> 및 n은 상기 정의된 바와 같고, R<sup>4</sup>는 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 1가 탄화수소기이며, s는 1~5의 정수이고, t는 0~4의 정수이며, 1≤s+t≤5이다.

[0023] 보다 바람직한 실시양태에서, 상기 음이온은 하기 식(1a-2)을 갖는다:

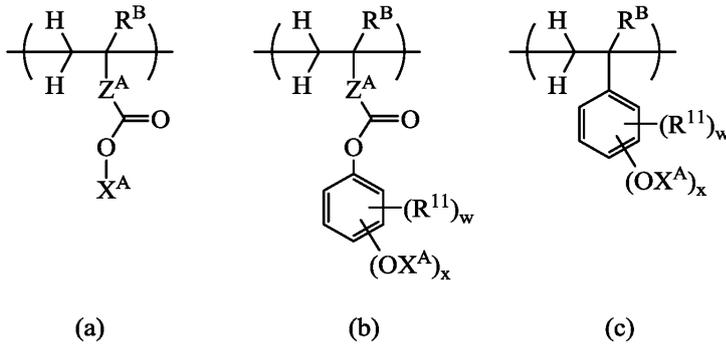


[0024]

[0025] 식 중, R<sup>4</sup>, s 및 t는 상기 정의된 바와 같고, L<sup>3</sup>은 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 2가 탄화수소기이며, u 및 v는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

[0026] 제2 양태에서, 본 발명은 상기 정의된 술포늄염으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 폴리머를 제공한다.

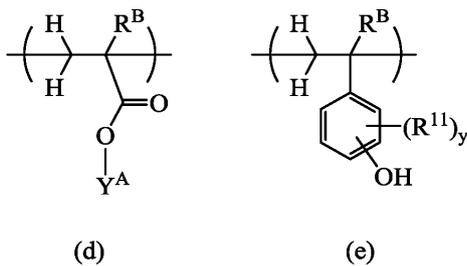
[0027] 바람직한 실시양태에서, 상기 폴리머는 하기 식(a), 식(b) 또는 식(c)을 갖는 반복 단위를 추가로 포함한다:



[0028]

[0029] 식 중, R<sup>B</sup>는 수소, 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸이고, Z<sup>A</sup>는 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 (주쇄)-C(=O)-O-Z<sup>B</sup>-이며, 여기서 Z<sup>B</sup>는 히드록실, 에테르 결합, 에스테르 결합 또는 락톤환을 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 알킬렌기이거나, 페닐렌기 또는 나프틸렌기이고, X<sup>A</sup>는 산 불안정 기이며, R<sup>11</sup>은 할로젠, 니트로 또는 시아노이거나, 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 1가 탄화수소기이고, w는 0~4의 정수이며, x는 1 또는 2이고, 1 ≤ w+x ≤ 5이다.

[0030] 바람직한 실시양태에서, 상기 폴리머는 하기 식(d) 또는 식(e)을 갖는 반복 단위를 추가로 포함한다:



[0031]

[0032] 식 중, R<sup>B</sup> 및 R<sup>11</sup>은 상기 정의된 바와 같고, Y<sup>A</sup>는 수소이거나, 히드록시, 시아노, 카르보닐, 카르복시, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 락톤환, 술폰환 및 카르복실산 무수물에서 선택되는 1 이상의 구조를 갖는 극성 기이며, y는 0~4의 정수이다.

[0033] 추가의 양태에서, 본 발명은 상기 정의된 폴리머를 포함하는 베이스 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물을 제공한다.

[0034] 상기 레지스트 조성물은 유기 용제, 중합성 기를 갖지 않는 광산 발생제, 산 확산 제어제, 및/또는 물에 불용 또는 난용이며 알칼리 현상액에 가용인 계면활성제, 또는 물 및 알칼리 현상액에 불용 또는 난용인 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다.

[0035] 또 다른 양태에서, 본 발명은 상기 정의된 레지스트 조성물을 기관 상에 도포하고, 예비 가열 처리하여 레지스

트막을 형성하는 단계, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EB 또는 EUV로 상기 레지스트막을 노광하는 단계, 및 가열 처리한 후, 노광된 막을 현상액에서 현상하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0036] 바람직하게는, 상기 노광 단계는, 굴절률 1.0 이상의 액체를 상기 레지스트막과 투영 렌즈 사이에 개재시키는 액침 노광에 의한 것이다.

[0037] 본 발명은 상기 레지스트막 상에 보호막을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 액침 노광에서는, 보호막과 투영 렌즈 사이에 상기 액체를 개재시킨다.

**발명의 효과**

[0038] 특정 구조의 술포늄염으로부터 유래된 반복 단위를 포함한 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물을 사용하면, 감소된 LWR, 향상된 CDU 및 고해상을 갖는 만족스러운 프로파일의 패턴을 형성할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0039] 도 1 및 2는 각각, 실시예 1~5에서 얻은 화합물 PAG-A의, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 및 <sup>19</sup>F-NMR 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0040] 본원에서 사용될 때, 단수형 "한", "하나" 및 "그"는, 문맥상 달리 명확하게 나타내지 않은 한, 복수의 지시사를 포함한다. (C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>)의 표기는 기당 n 내지 m개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미한다. 화학식에서, 파선은 원자가 결합을 나타낸다. 본원에서 사용될 때, 용어 "요오드화된" 또는 "불소화된"은, 화합물이 요오드 또는 불소를 함유함을 나타낸다.

[0041] 약어 및 두문자어는 다음의 의미를 갖는다.

- [0042] EUV: 극단 자외선
- [0043] Mw: 중량 평균 분자량
- [0044] Mn: 수 평균 분자량
- [0045] Mw/Mn: 분자량 분포 또는 분산도
- [0046] GPC: 겔 투과 크로마토그래피
- [0047] PEB: 노광후 소성
- [0048] PAG: 광산 발생제
- [0049] LWR: 라인 폭 거칠기
- [0050] CDU: 임계 치수 균일성

**술포늄염**

[0052] 본 발명의 한 실시양태는 음이온 및 양이온을 포함하는 술포늄염이다. 상기 음이온은 하기 식(1a)을 갖는다.



[0053]

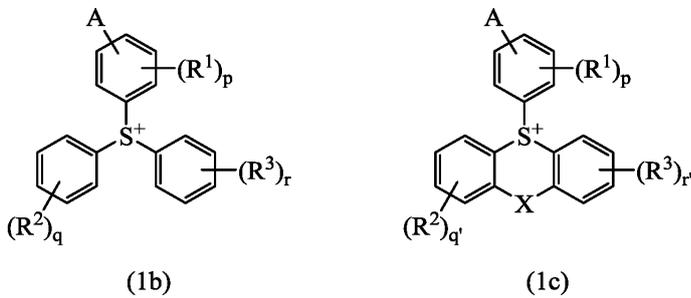
[0054] 식(1a) 중, R은 1 이상의 요오드 원자를 함유하는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 1가 탄화수소기이고, 상기 1가 탄화수소기는, 요오드 원자 이외의 헤테로 원자를 함유할 수 있다. Rf<sup>1</sup> 및 Rf<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소, 불소 또는 트리플루오로메틸이다. n은 0~5의 정수이다. L<sup>1</sup>은 단일 결합이거나, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합, 술포산 에스테르 결합, 카르보네이트 결합 또는 카르바메이트 결합을 함유하는 2가 기이다.

[0055] 상기 1가 탄화수소기로서는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, tert-펜틸, n-펜

틸, n-헥실, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 2-에틸헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로펜틸부틸, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸, 시클로헥실부틸, 노르보르닐, 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐, 아다만틸, 아다만틸메틸 등의 알킬기, 페닐, 나프틸, 안트라세닐 등의 아릴기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 탄화수소기에서, 하나 이상의 수소가, 산소, 황, 질소, 할로젠 등의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있을 수 있고, 탄소 원자가, 산소, 황, 질소 등의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있을 수 있으며, 그 결과, 히드록시, 시아노, 카르보닐, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 카르바메이트 결합, 락톤환, 술폰환, 카르복실산 무수물, 할로알킬기 등을 포함할 수 있다. 또한, R은 1 이상의 요오드 원자를 가질 필요가 있으며, 즉, 이들 알킬기나 아릴기의 하나 이상의 수소가 요오드 원자로 치환된다.

[0056] L<sup>1</sup>은 단일 결합 또는 2가 기이다. 2가 기로서는, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카르보네이트 결합 및 카르바메이트 결합 외에, 이들의 기에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 직쇄형, 분지형 또는 환형의 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>의 2가 탄화수소기를 들 수 있다. 적합한 2가 탄화수소기로서는, L<sup>2</sup>의 예로서 후술하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0057] 술폰늄염의 양이온은 하기 식(1b) 또는 식(1c)을 갖는다.

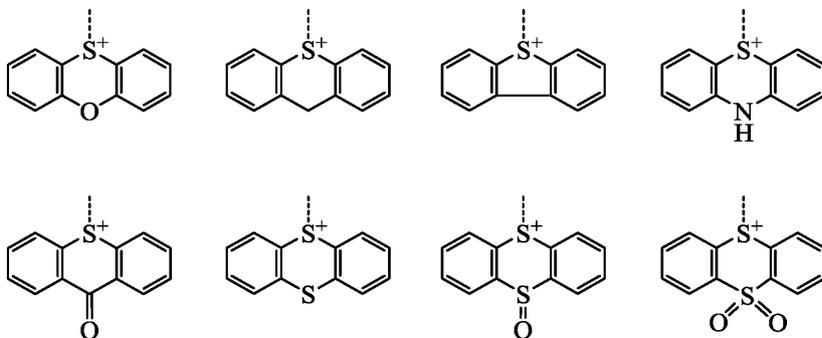


[0058]

[0059] 식(1b) 및 식(1c) 중, A는 중합성기를 갖는 유기기이다. 상기 중합성 기로서는, 아크릴로일, 메타크릴로일, 비닐 및 알릴을 들 수 있으며, 이들 중 메타크릴로일 및 비닐이 바람직하다.

[0060] 식(1b) 및 식(1c) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 할로젠, 니트로 또는 시아노이거나, 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 1가 탄화수소기이다. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup>이 복수 존재하는 경우, 인접하는 2개의 기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup>은 함께 결합하여 이들이 부착되는 탄소 원자와 고리를 형성할 수 있다. 또한, 상기 1가 탄화수소기로서는, 상술한 것과 같은 것을 들 수 있다.

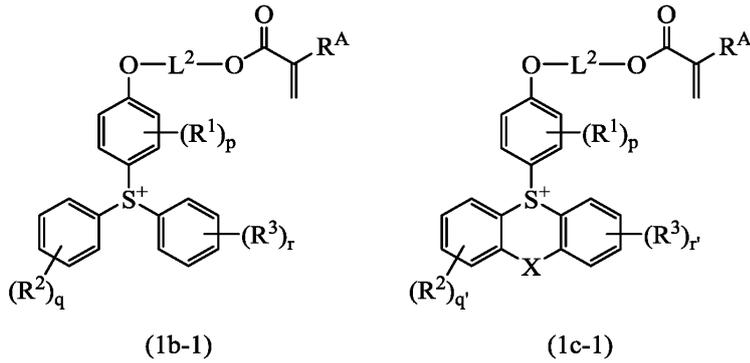
[0061] 식(1c) 중, X는 단일 결합이거나, -O-, -NH-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- 또는 -CH<sub>2</sub>-이다. X를 포함하는 적합한 부분 구조를 하기에 나타낸다.



[0062]

[0063] 식(1b) 및 식(1c) 중, p는 0~4의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 2이다. 식(1b) 중, q 및 r은 각각 독립적으로 0~5의 정수이고, 바람직하게는 0~2이다. 식(1c) 중, q' 및 r'는 각각 독립적으로 0~4의 정수이고, 바람직하게는 0~2이다.

[0064] 식(1b) 또는 식(1c)을 갖는 양이온으로서는, 하기 식(1b-1) 또는 (1c-1)을 갖는 것이 바람직하다.



[0065]

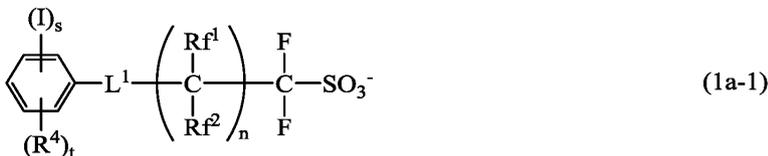
[0066] 식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, X, p, q, r, q' 및 r'는 상기 정의된 바와 같고, L<sup>2</sup>는 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 2가 탄화수소기이며, R<sup>A</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다.

[0067]

적합한 2가 탄화수소기로서는, 메틸렌, 에틸렌, 프로판-1,3-디일, 부탄-1,4-디일, 펜탄-1,5-디일, 헥산-1,6-디일, 헵탄-1,7-디일, 옥탄-1,8-디일, 노난-1,9-디일, 데칸-1,10-디일, 운데칸-1,11-디일, 도데칸-1,12-디일, 트리데칸-1,13-디일, 테트라데칸-1,14-디일, 펜타데칸-1,15-디일, 헥산-1,16-디일, 헵타데칸-1,17-디일 등의 직쇄형 알칸디일기, 시클로펜탄디일, 시클로헥산디일, 노르보르난디일, 아다만탄디일 등의 포화 환형 탄화수소기, 페닐렌, 나프틸렌 등의 불포화 환형 탄화수소기를 들 수 있다. 또한, 이들 기의 수소 중 하나 이상이, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, tert-부틸 등의 알킬기(들)로 치환되어 있을 수 있다. 또한, 이들 기의 수소 중 하나 이상이, 산소, 황, 질소, 할로젠 등의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있을 수 있고, 이들 기의 탄소 원자가, 산소, 황, 질소 등의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있을 수 있고, 그 결과, 히드록시, 시아노, 카르보닐, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 락톤환, 술폰환, 카르복실산 무수물, 할로알킬기 등을 포함할 수 있다. 이들 중, L<sup>2</sup>는 바람직하게는, 에틸렌 또는 프로판-1,3-디일이다.

[0068]

식(1a)을 갖는 음이온으로서는, 하기 식(1a-1)을 갖는 것이 바람직하다.

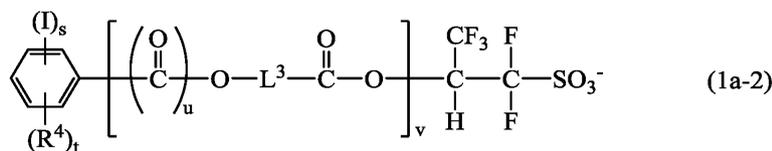


[0069]

[0070] 식(1a-1) 중, Rf<sup>1</sup>, Rf<sup>2</sup>, L<sup>1</sup> 및 n은 상기 정의된 바와 같다. R<sup>4</sup>는 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 1가 탄화수소기이다. s는 1~5의 정수이다. t는 0~4의 정수이다. 단, 1≤s+t≤5이다. 또한, 적합한 1가 탄화수소기로서는, 상술한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0071]

식(1a)을 갖는 음이온으로서는, 하기 식(1a-2)을 갖는 것이 보다 바람직하다.



[0072]

[0073] 식(1a-2) 중, R<sup>4</sup>, s 및 t는 상기 정의된 바와 같다. L<sup>3</sup>는 헤테로 원자를 함유할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 2가 탄화수소기이다. 적합한 2가 탄화수소기로서는, 상술한 것과 같은 것을 들 수 있다. 이들 중, L<sup>3</sup>는 바람직하게는, 메틸렌 또는 프로판-1,3-디일이다. u 및 v는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

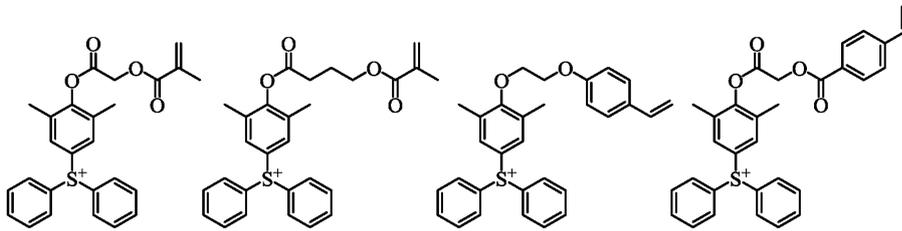
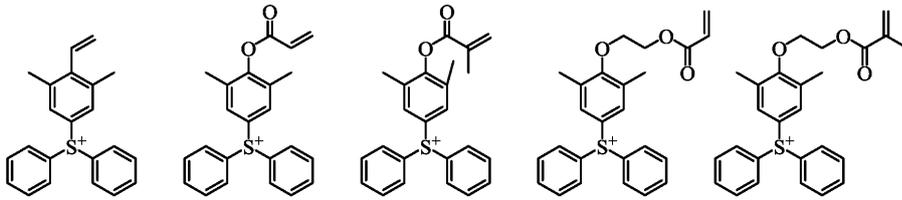
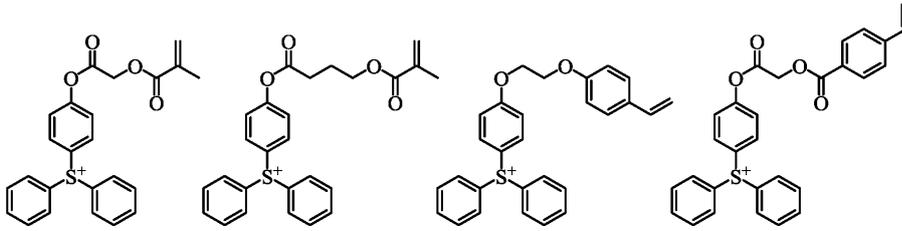
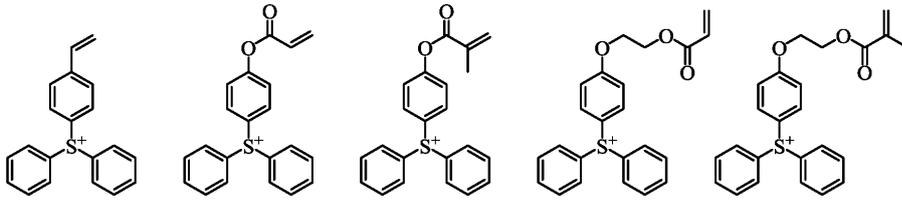
[0074]

본 발명의 술포늄염 중, 식(1a)을 갖는 음이온 및 식(1b-1) 또는 식(1c-1)을 갖는 양이온으로 이루어진 염이 바람직하고, 식(1a-1)을 갖는 음이온 및 식(1b-1) 또는 식(1c-1)을 갖는 양이온으로 이루어진 염이 보다 바람직하

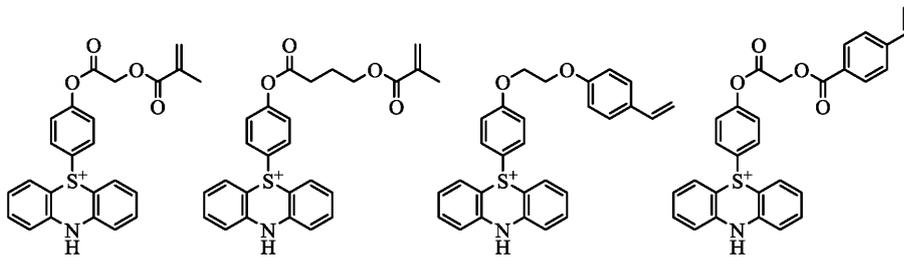
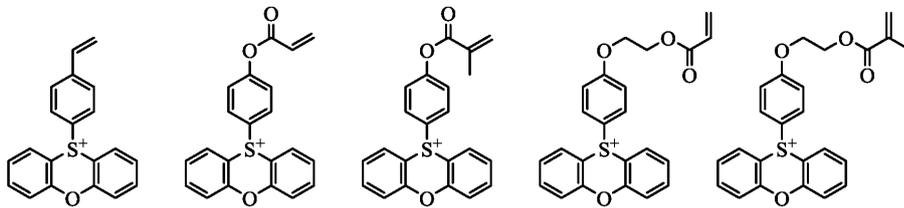
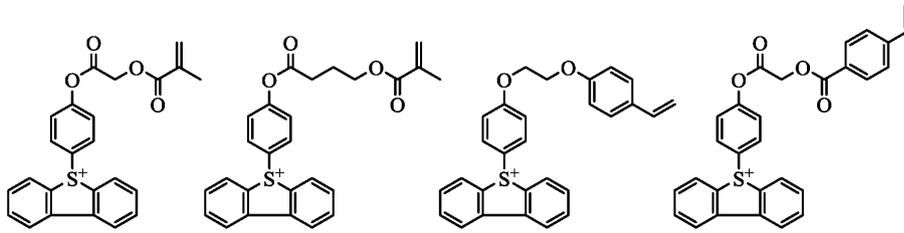
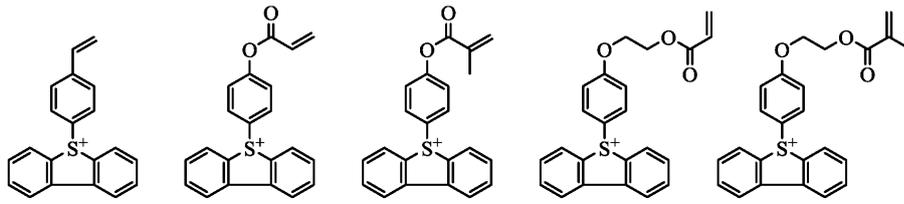
며, 식(1a-2)을 갖는 음이온 및 식(1b-1) 또는 식(1c-1)을 갖는 양이온으로 이루어진 염이 가장 바람직하다.

[0075]

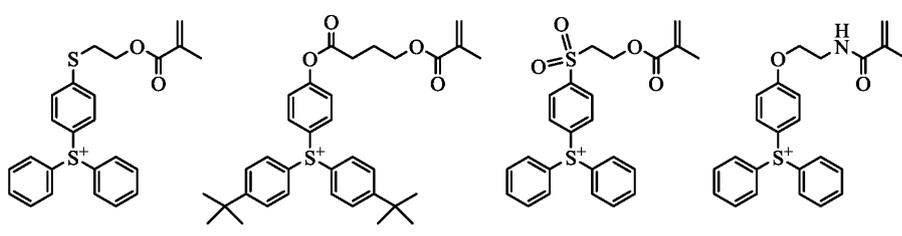
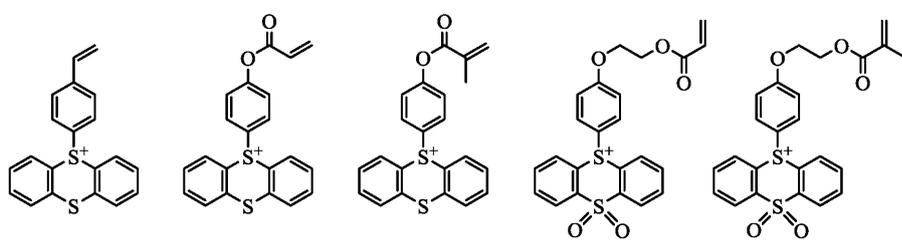
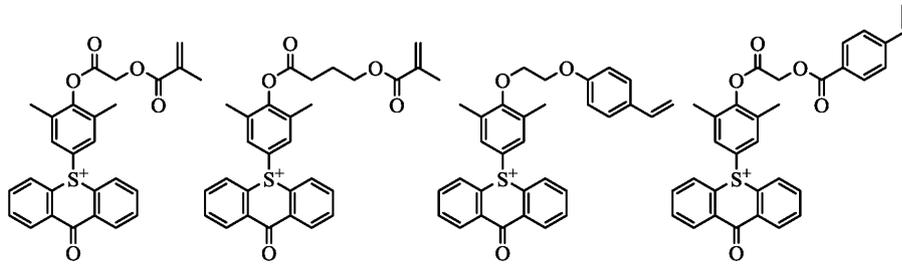
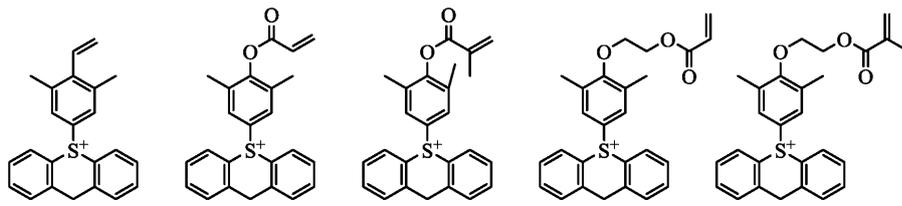
식(1b) 또는 식(1c)을 갖는 양이온으로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0076]



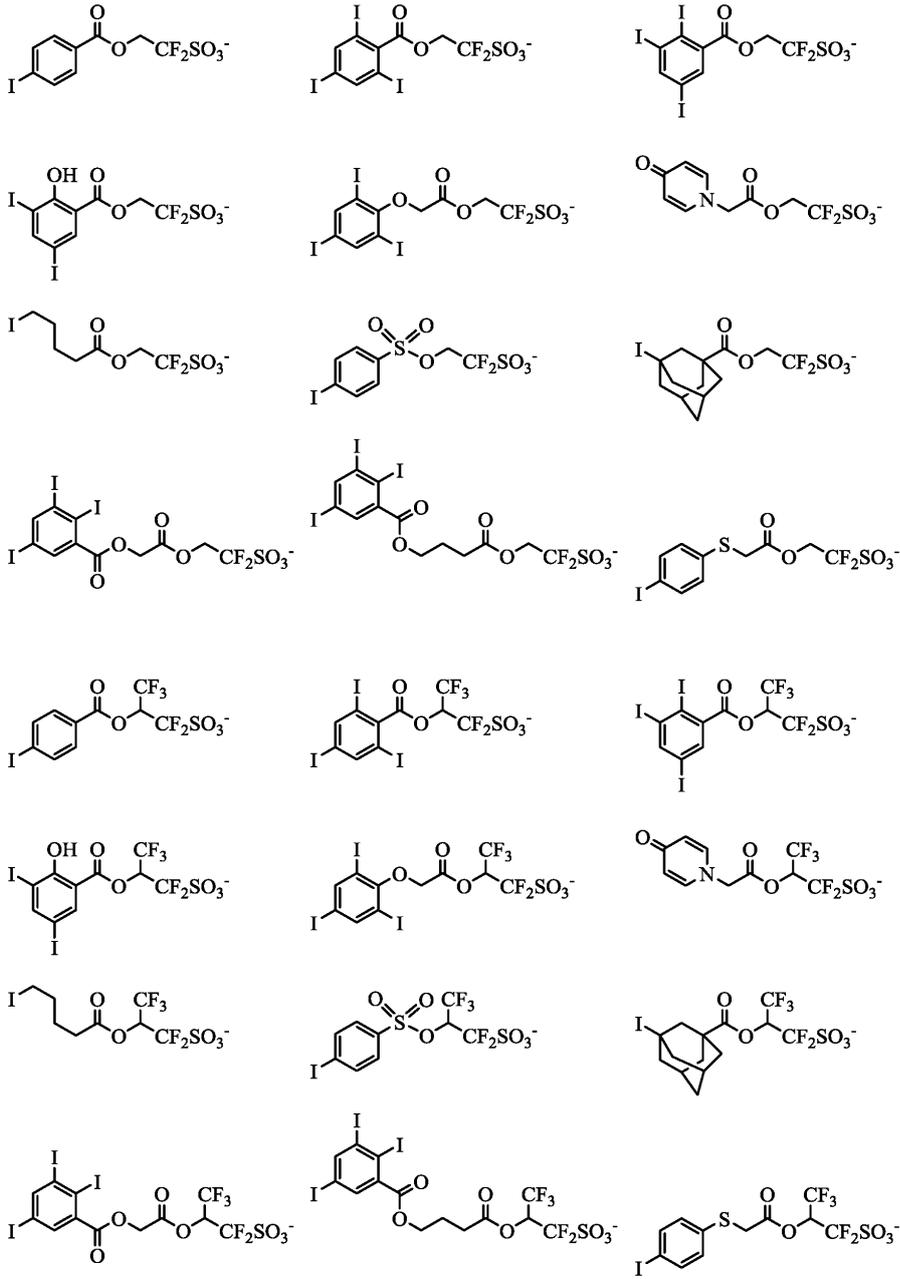
[0077]



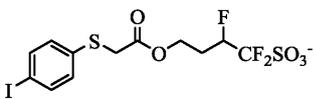
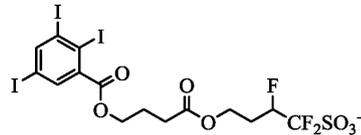
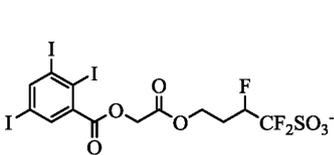
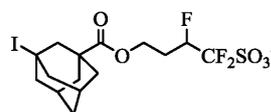
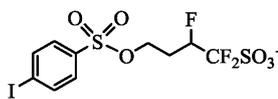
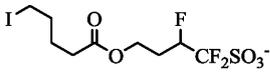
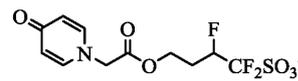
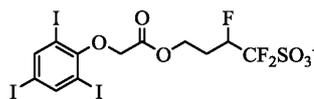
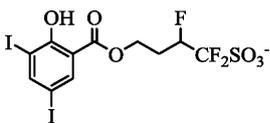
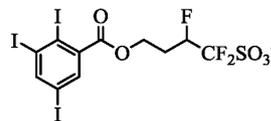
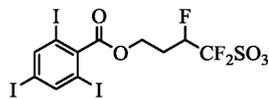
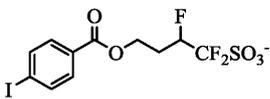
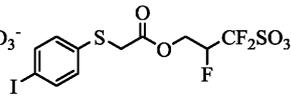
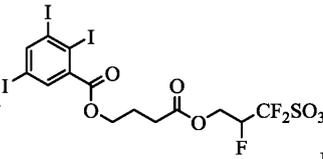
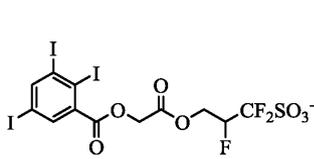
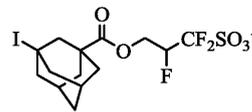
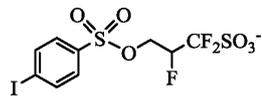
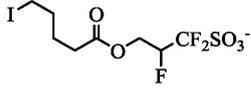
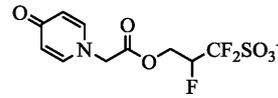
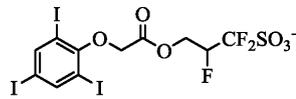
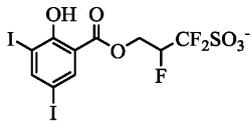
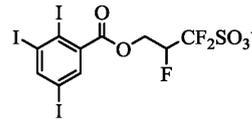
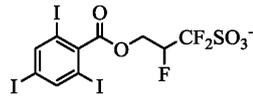
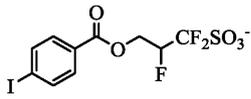
[0078]

[0079]

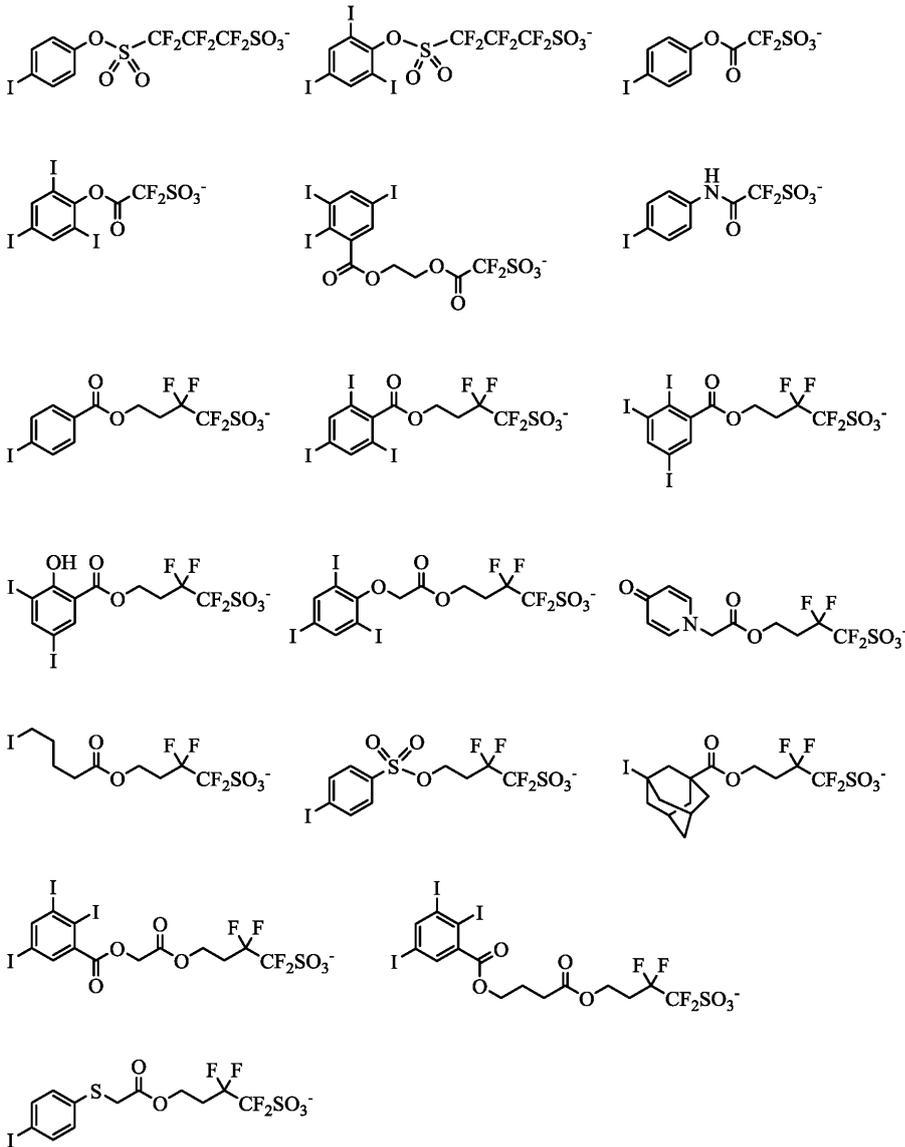
식(1a)을 갖는 음이온으로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0080]



[0081]



[0082]

[0083]

본 발명의 술포늄염으로서, 이들 예시한 임의의 양이온과 음이온과의 조합을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0084]

본 발명의 술포늄염은, 기지의 유기화학적 방법을 조합시킴으로써 합성할 수 있다. 예컨대, 히드록시나 카르복시와 같은 수식 가능한 작용기를 가진  $\alpha, \alpha$ -디플루오로술포늄염을, 함요드 화합물과 반응시킴으로써 음이온 구조를 구축하고, 그 후, 원하는 양이온과 이온 교환 반응시켜, 목적물을 얻을 수 있다. 음이온 합성 원료가 되는 상기 술포늄염으로서, 예컨대, 일본 특허 공개 2012-107151호 공보에 기재된 벤질트리메틸암모늄 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-히드록시프로판-1-술포네이트를 들 수 있다. 또한, 이온 교환 반응에 관해서는, 예컨대 일본 특허 공개 2007-145797호 공보에 상세히 나와 있다.

[0085]

본 발명의 술포늄염은, 음이온부에 요오드 원자를 갖고 있는 것을 특징의 하나로 하고 있다. 요오드 원자는 원자량이 크기 때문에 산 확산이 작아진다. 또한, 요오드 원자는 파장 13.5 nm의 EUV의 흡수가 매우 크기 때문에, 노광 중에 요오드로부터 이차 전자가 발생하여, 고감도화된다. 이들에 의해서, 고감도, 저LWR 또한 저CDU의 레지스트를 구축하는 것이 가능해진다. 그 때문에, 음이온에 포함되는 요오드 원자의 수는, 2개 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0086]

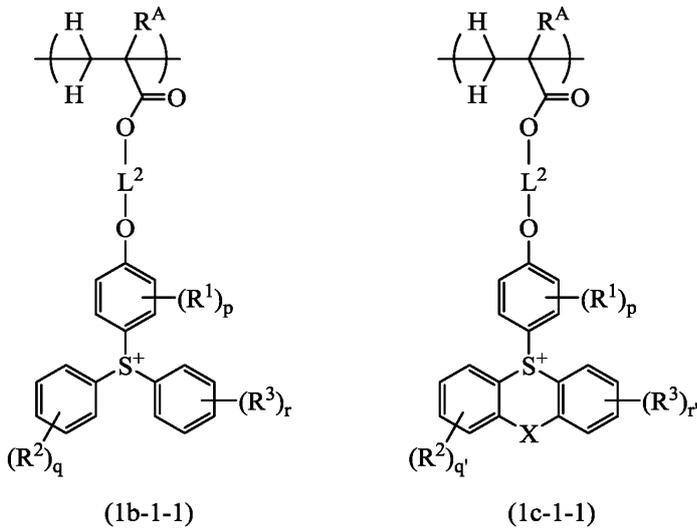
또한, 본 발명의 술포늄염은, 그 양이온 부분이 중합성 기를 갖고 있기 때문에, 레지스트 조성물용 베이스 폴리머의 원료로서 적합하다. 광산 발생제가 베이스 폴리머에 삽입됨으로써, 발생산의 확산은 고도로 제어된다. 요오드 원자의 존재 및 광산 발생제 함유 베이스 폴리머의 효과가 어우러져 고도한 리소그래피 퍼포먼스를 실현할 수 있다. 또 본 발명의 레지스트 조성물은, 상술한 요오드 흡수능의 성질로부터, 특히 EUV에 있어서 현저한 효

과를 발휘하지만, 산 확산이 매우 작기 때문에 ArF나 KrF 노광에 있어서도 적합하다.

[0087] 본 발명에 의한 LWR나 CDU의 향상 효과는, 상기 이유로부터, 알칼리 현상에 의한 포지티브 톤 패턴 형성이나 네거티브 톤 패턴 형성에 있어서도, 유기 용제 현상에 있어서의 네거티브 톤 패턴 형성의 어느 쪽에 있어서도 유효하다.

[0088] 폴리머

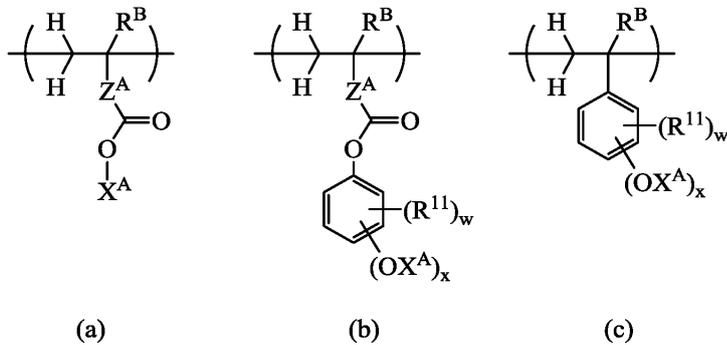
[0089] 다른 실시양태는, 상기 술포늄염으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 폴리머이다. 구체적으로, 식(1b-1) 또는 식(1c-1)을 갖는 양이온을 함유하는 술포늄염으로부터 유래된 반복 단위는, 하기 식(1b-1-1) 또는 식(1c-1-1)으로 표시된다.



[0090]

[0091] 식 중,  $R^A$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $L^2$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $q'$  및  $r'$ 는 상기 정의된 바와 같다.

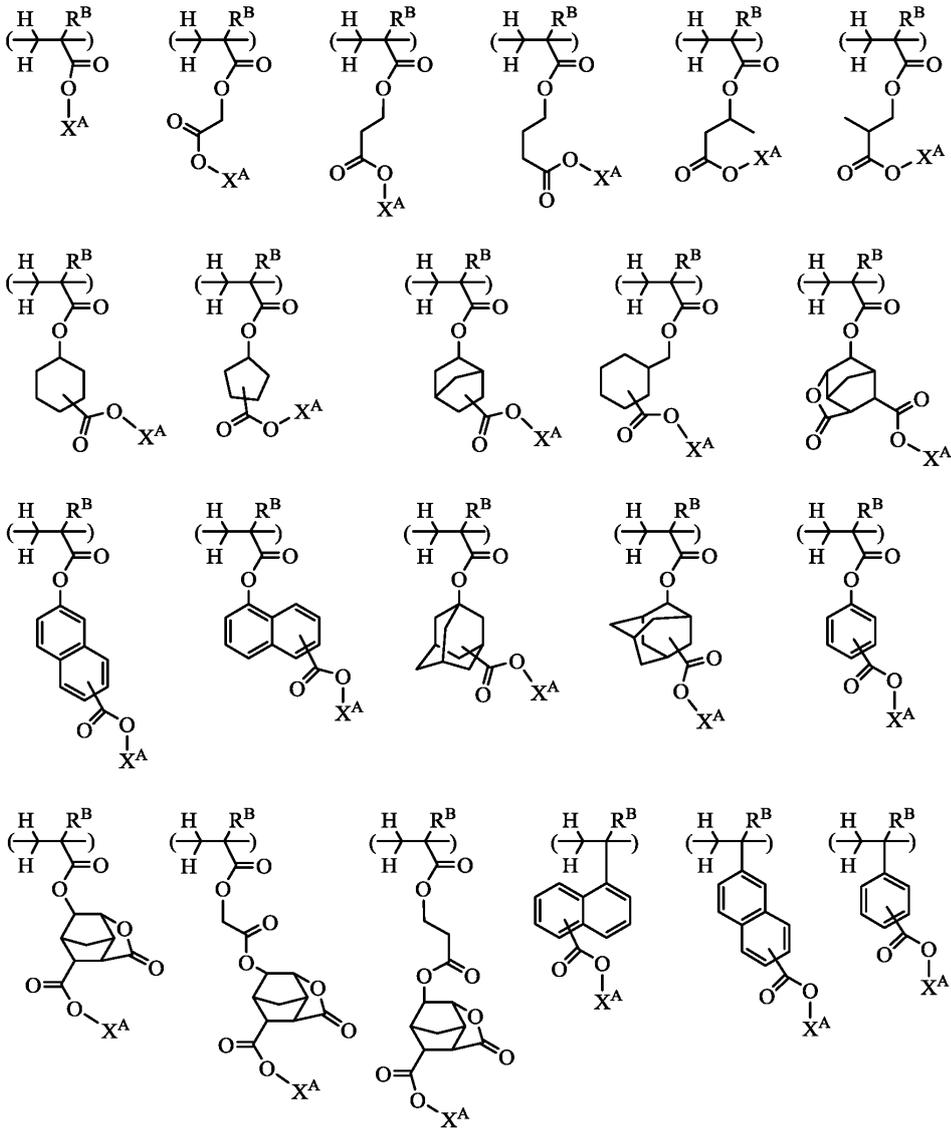
[0092] 상기 폴리머는, 하기 식(a), (b) 또는 (c)을 갖는 반복 단위를 추가로 포함하는 것이 바람직하다.



[0093]

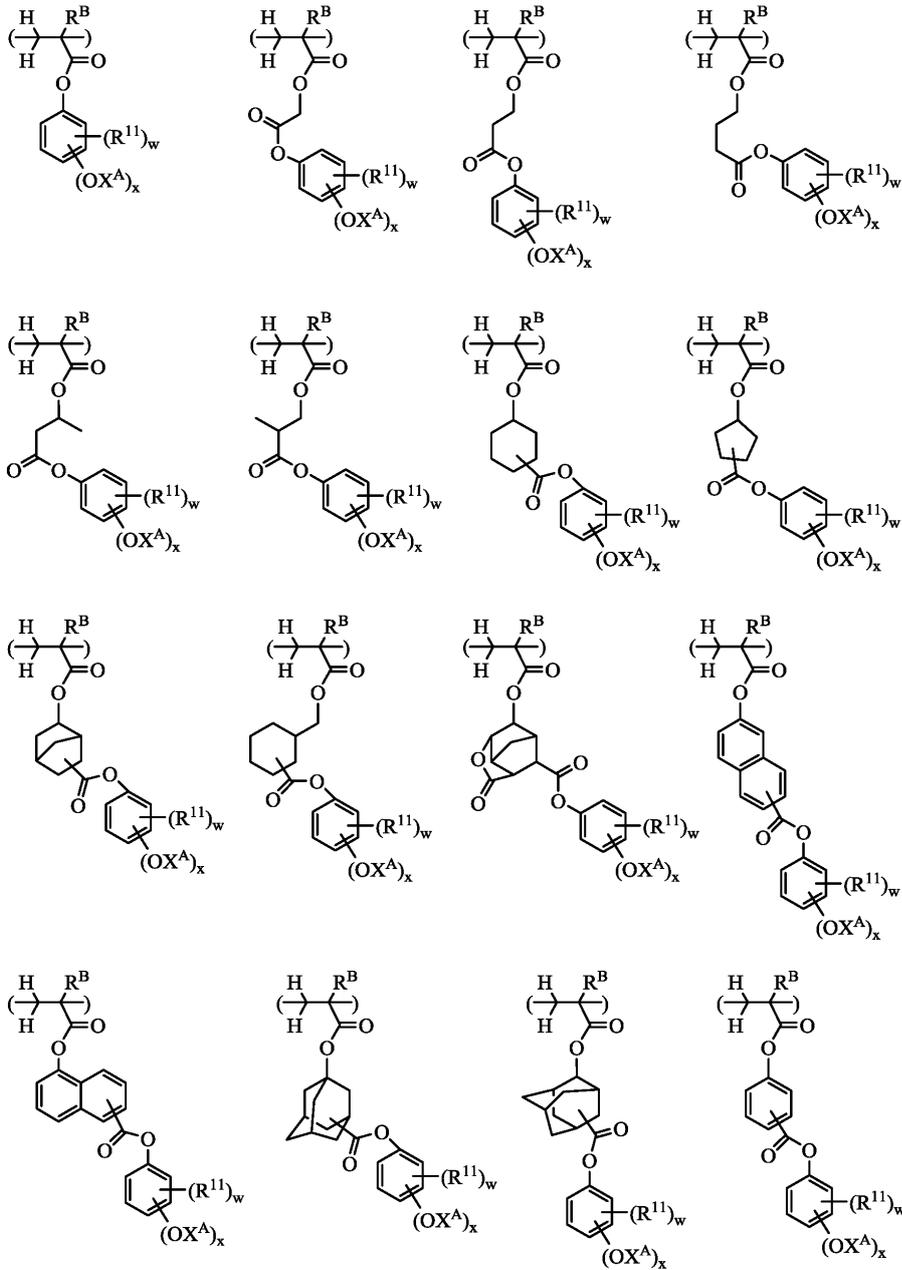
[0094] 식 중,  $R^B$ 는 수소, 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸이다.  $Z^A$ 는 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 (주쇄)-C(=O)-O- $Z^B$ -이고, 여기서  $Z^B$ 는 히드록실, 에테르 결합, 에스테르 결합 또는 락톤환을 함유할 수 있는  $C_1$ - $C_{10}$ 의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 알킬렌기이거나, 페닐렌기 또는 나프틸렌기이다.  $X^A$ 는 산 불안정 기이다.  $R^{11}$ 은 할로젠, 니트로 또는 시아노이거나, 헤테로 원자를 함유할 수 있는  $C_1$ - $C_{20}$ 의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 1가 탄화수소기이다.  $w$ 는 0~4의 정수이지만, 바람직하게는 0 또는 1이다.  $x$ 는 1 또는 2이지만, 바람직하게는 1이다. 단,  $1 \leq w+x \leq 5$ 이다.

[0095] 식(a) 중의 Z<sup>A</sup>를 바꾼 구조로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

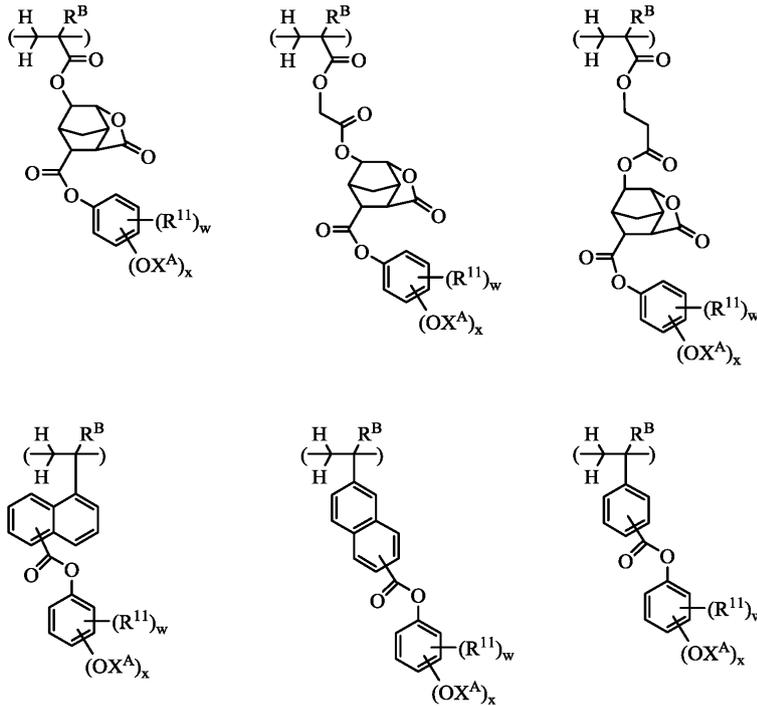


[0096]

[0097] 식(b) 중의 Z<sup>A</sup>를 바꾼 구조로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0098]

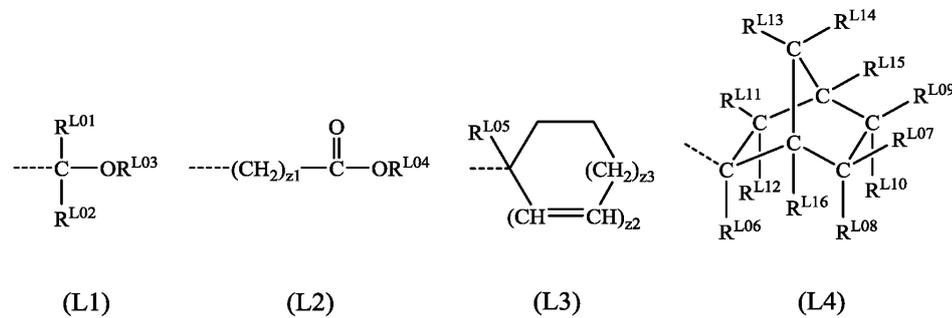


[0099]

[0100]

산 불안정 기  $X^A$ 는 다양한 기들로부터 선택될 수 있다. 산 불안정 기  $X^A$ 로는, 예컨대, 하기 식(L1)~식(L4) 중 어느 것으로 표시되는 기, 4~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 4~15개의 탄소 원자를 갖는 3급 알킬기, 각각의 알킬기가 1~6개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬실릴기, 및 4~20개의 탄소 원자를 갖는 옥소알킬기 등이 있다.

[0101]

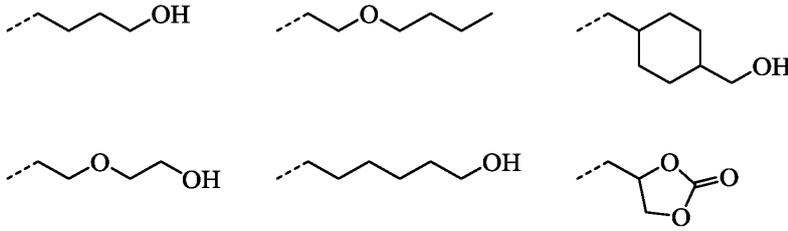


[0102]

식(L1) 중,  $R^{L01}$  및  $R^{L02}$ 는 수소이거나, 1~18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형, 분지형 또는 환형의 알킬기이다. 상기 알킬기로서는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 2-에틸헥실, n-옥틸, 노르보르닐, 트리스이클로데카닐, 테트라시클로도데카닐, 아다만틸 등을 들 수 있다.

[0103]

$R^{L03}$ 은 산소 등의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 1~18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 1가 탄화수소기이다. 상기 1가 탄화수소기로서는, 직쇄형, 분지형 또는 환형의 알킬기, 이들 기의 수소 중 하나 이상이 히드록시, 알콕시기, 옥소, 아미노, 알킬아미노 등으로 치환된 것, 이들 기의 탄소 원자 사이에 산소 등의 헤테로 원자가 개재된 것 등을 들 수 있다. 상기 알킬기로서는,  $R^{L01}$  및  $R^{L02}$ 로 표시되는 알킬기로서 상술한 것과 같은 것을 들 수 있다. 또한, 치환 알킬기로서는, 이하에 나타내는 기 등을 들 수 있다.



[0104]

[0105]  $R^{L01}$ 과  $R^{L02}$ ,  $R^{L01}$ 과  $R^{L03}$ , 또는  $R^{L02}$ 와  $R^{L03}$ 은 함께 결합하여 이들이 부착되는 탄소 원자나 산소와 함께 고리를 형성할 수 있고, 고리를 형성하는 경우에는 고리의 형성에 관여하는  $R^{L01}$ ,  $R^{L02}$  및  $R^{L03}$ 은 각각 1~18개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 알킬렌기이다.

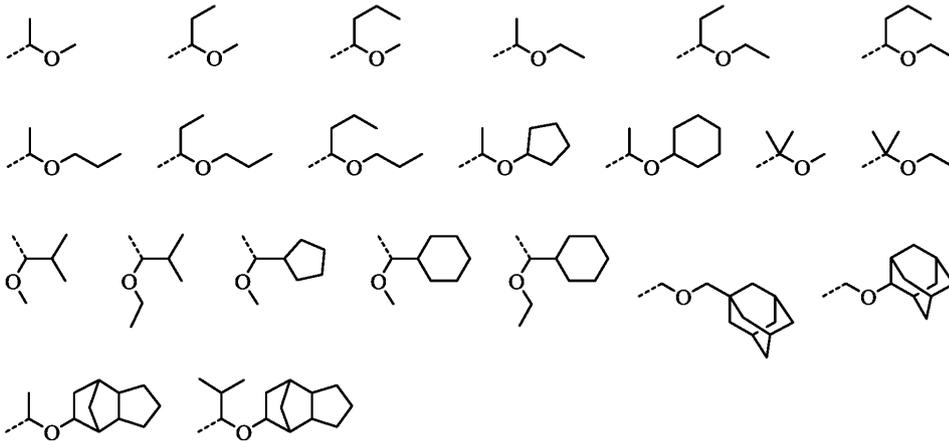
[0106] 식(L2) 중,  $R^{L04}$ 는 4~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 4~15개의 탄소원자를 갖는 3급 알킬기, 각각의 알킬기가 1~6개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬실릴기, 4~20개의 탄소 원자를 갖는 옥소알킬기, 또는 식(L1)을 갖는 기이다. 상기 3급 알킬기로서는, tert-부틸, tert-펜틸, 1,1-디에틸프로필, 2-시클로펜틸프로판-2-일, 2-시클로헥실프로판-2-일, 2-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)프로판-2-일, 2-(아다만탄-1-일)프로판-2-일, 1-에틸시클로펜틸, 1-부틸시클로펜틸, 1-에틸시클로헥실, 1-부틸시클로헥실, 1-에틸-2-시클로펜테닐, 1-에틸-2-시클로헥세닐, 2-메틸-2-아다만틸, 2-에틸-2-아다만틸 등을 들 수 있다. 상기 트리알킬실릴기로서는, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 디메틸-tert-부틸실릴 등을 들 수 있다. 상기 옥소알킬기로서는, 3-옥소시클로헥실, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일, 5-메틸-2-옥소옥솔란-5-일 등을 들 수 있다.  $z_1$ 은 0~6의 정수이다.

[0107] 식(L3) 중,  $R^{L05}$ 는 치환될 수 있는  $C_1-C_8$ 의 직쇄형, 분지형 또는 환형 알킬기, 또는 치환될 수 있는  $C_6-C_{20}$ 의 아릴기이다. 치환될 수 있는 알킬기로서는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, tert-펜틸, n-펜틸, n-헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실 등의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 알킬기, 이들 기의 수소 중 하나 이상이 히드록시, 알콕시기, 카르복시, 알콕시카르보닐, 옥소, 아미노, 알킬아미노, 시아노, 머캡토기, 알킬티오, 술포 등으로 치환된 것 등을 들 수 있다. 상기 치환될 수 있는 아릴기로서는, 페닐, 메틸페닐, 나프틸, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 이들 기의 수소 중 하나 이상이 히드록시, 알콕시기, 카르복시, 알콕시카르보닐, 옥소, 아미노, 알킬아미노, 시아노, 머캡토기, 알킬티오, 술포 등으로 치환된 것 등을 들 수 있다.  $z_2$ 는 0 또는 1,  $z_3$ 은 0~3의 정수이며,  $2 \times z_2 + z_3 = 2$  또는 3이다.

[0108] 식(L4)에 있어서,  $R^{L06}$ 은 치환될 수 있는  $C_1-C_8$ 의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 알킬기, 또는 치환될 수 있는  $C_6-C_{20}$ 의 아릴기이다. 상기 알킬기 및 아릴기의 구체예로서는, 각각  $R^{L05}$ 로 표시되는 것으로서 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0109]  $R^{L07} \sim R^{L16}$ 은 각각 독립적으로 수소, 또는 치환될 수 있는  $C_1-C_{15}$ 의 1가 탄화수소기이다. 상기 1가 탄화수소기로서는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, tert-펜틸, n-펜틸, n-헥실, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로펜틸부틸, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸, 시클로헥실부틸 등의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 알킬기, 이들 수소 중 하나 이상이 히드록시, 알콕시, 카르복시, 알콕시카르보닐, 옥소, 아미노, 알킬아미노, 시아노, 머캡토기, 알킬티오, 술포 등으로 치환된 것 등을 들 수 있다.  $R^{L07} \sim R^{L16}$ 은 이들에서 선택되는 2개가 함께 결합하여 이들이 부착되는 탄소 원자와 고리를 형성하고 있을 수 있고(예컨대,  $R^{L07}$ 와  $R^{L08}$ ,  $R^{L07}$ 와  $R^{L09}$ ,  $R^{L07}$ 와  $R^{L10}$ ,  $R^{L08}$ 와  $R^{L10}$ ,  $R^{L09}$ 와  $R^{L10}$ ,  $R^{L11}$ 과  $R^{L12}$ ,  $R^{L13}$ 와  $R^{L14}$  등), 그 경우에는, 고리의 형성에 관여하는 기는  $C_1-C_{15}$ 의 2가 탄화수소기이다. 상기 2가 탄화수소기로서는, 상기 1가 탄화수소기로서 예를 든 것에서 수소를 1개 제외한 것 등을 들 수 있다. 또한,  $R^{L07} \sim R^{L16}$ 은 인접하는 탄소에 결합하는 것끼리 아무것도 통하지 않고서 결합하여, 이중 결합을 형성할 수 있다(예컨대,  $R^{L07}$ 과  $R^{L09}$ ,  $R^{L09}$ 와  $R^{L15}$ ,  $R^{L13}$ 와  $R^{L15}$ ,  $R^{L14}$ 와  $R^{L15}$  등).

[0110] 식(L1)을 갖는 산 불안정 기 중 직쇄형 또는 분지형의 것으로서는, 이하에 나타내는 기를 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



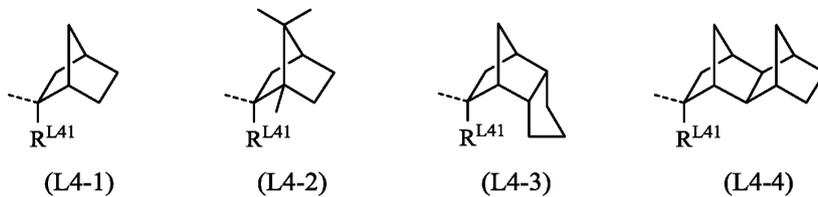
[0111]

[0112] 식(L1)을 갖는 산 불안정 기 중 환형의 것으로서는, 테트라히드로푸란-2-일, 2-메틸테트라히드로푸란-2-일, 테트라히드로피란-2-일, 2-메틸테트라히드로피란-2-일 등을 들 수 있다.

[0113] 식(L2)을 갖는 산 불안정 기로서는, tert-부톡시카르보닐, tert-부톡시카르보닐메틸, tert-펜틸옥시카르보닐, tert-펜틸옥시카르보닐메틸, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐메틸, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐메틸, 1-에틸-2-시클로펜테닐옥시카르보닐, 1-에틸-2-시클로펜테닐옥시카르보닐메틸, 1-에톡시에톡시카르보닐메틸, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸 등을 들 수 있다.

[0114] 식(L3)을 갖는 산 불안정 기로서는, 1-메틸시클로펜틸, 1-에틸시클로펜틸, 1-n-프로필시클로펜틸, 1-이소프로필시클로펜틸, 1-n-부틸시클로펜틸, 1-sec-부틸시클로펜틸, 1-시클로헥실시클로펜틸, 1-(4-메톡시-n-부틸)시클로펜틸, 1-메틸시클로헥실, 1-에틸시클로헥실, 3-메틸-1-시클로헥센-3-일, 3-에틸-1-시클로헥센-3-일, 3-메틸-1-시클로헥센-3-일, 3-에틸-1-시클로헥센-3-일 등을 들 수 있다.

[0115] 식(L4)을 갖는 산 불안정 기로서는, 하기 식(L4-1)~식(L4-4)을 갖는 기가 특히 바람직하다.

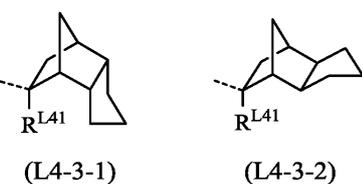


[0116]

[0117] 식(L4-1)~식(L4-4) 중, 파선은, 결합 위치 및 결합 방향이다. R<sup>L41</sup>은 각각 독립적으로 직쇄형, 분지형 또는 환형의 알킬기 등의 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 1가 탄화수소기이다. 상기 1가 탄화수소기로서는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, tert-펜틸, n-펜틸, n-헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 들 수 있다.

[0118] 식(L4-1)~식(L4-4)을 갖는 기에는, 입체 이성체(에난티오머 또는 다이아스테레오머)가 존재할 수 있는데, 식(L4-1)~식(L4-4)을 가지고 이들 입체 이성체 모두를 대표하여 나타낸다. 산 불안정 기 X<sup>A</sup>가 식(L4)을 갖는 기인 경우는, 복수의 입체 이성체가 포함되어 있을 수 있다.

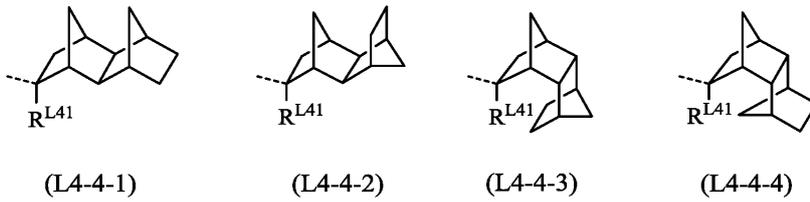
[0119] 예컨대, 식(L4-3)은, 하기 식(L4-3-1) 및 식(L4-3-2)을 갖는 기에서 선택되는 1종 또는 2종의 혼합물을 나타낸다.



[0120]

[0121] 식 중, R<sup>L41</sup>은 상기 정의된 바와 같다.

[0122] 또한, 식(L4-4)은, 하기 식(L4-4-1)~식(L4-4-4)을 갖는 기에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 나타낸다.

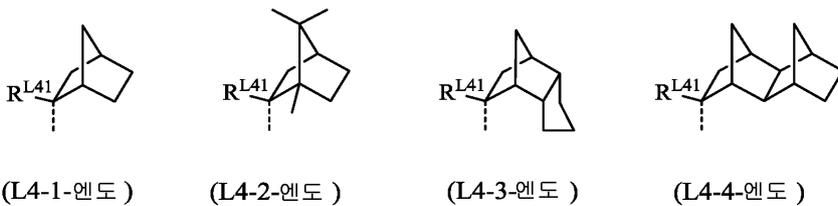


[0123]

[0124] 식 중, R<sup>L41</sup>은 상기 정의된 바와 같다.

[0125] 식(L4-1)~식(L4-4), 식(L4-3-1), 식(L4-3-2), 및 식(L4-4-1)~식(L4-4-4)식은, 이들 에난티오머 및 에난티오머 혼합물을 나타낸다.

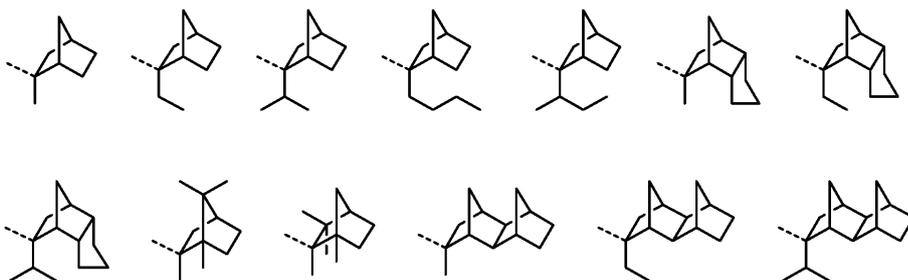
[0126] 또한, 식(L4-1)~식(L4-4), 식(L4-3-1), 식(L4-3-2), 및 식(L4-4-1)~식(L4-4-4)의 결합 방향이, 각각 비시클로[2.2.1]헵탄환에 대하여 엑소(exo) 측임으로써, 산 촉매 탈리 반응에 있어서의 고반응성이 실현된다(일본 특허 공개 2000-336121호 공보 참조). 비시클로[2.2.1]헵탄 골격을 갖는 3급 엑소-알킬기를 치환기로 하는 단량체의 제조에 있어서, 하기 식(L4-1-엔도)~식(L4-4-엔도)을 갖는 엔도-알킬기로 치환된 단량체를 포함하는 경우가 있지만, 양호한 반응성의 실현을 위해서는 엑소 비율이 50 몰% 이상인 것이 바람직하고, 엑소 비율이 80 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.



[0127]

[0128] 식 중, R<sup>L41</sup>은 상기 정의된 바와 같다.

[0129] 식(L4)을 갖는 산 불안정 기로서는, 이하에 나타내는 기를 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

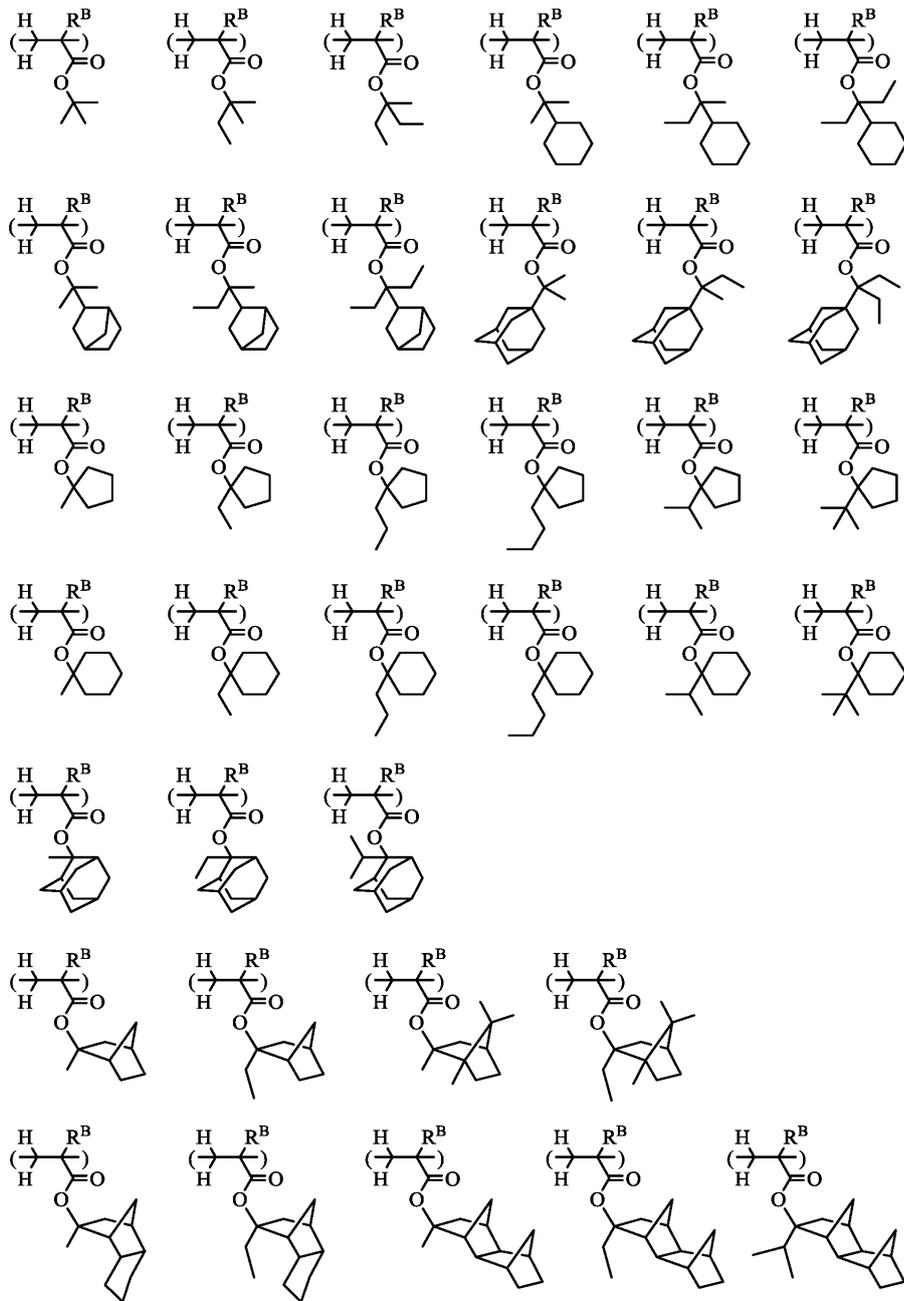


[0130]

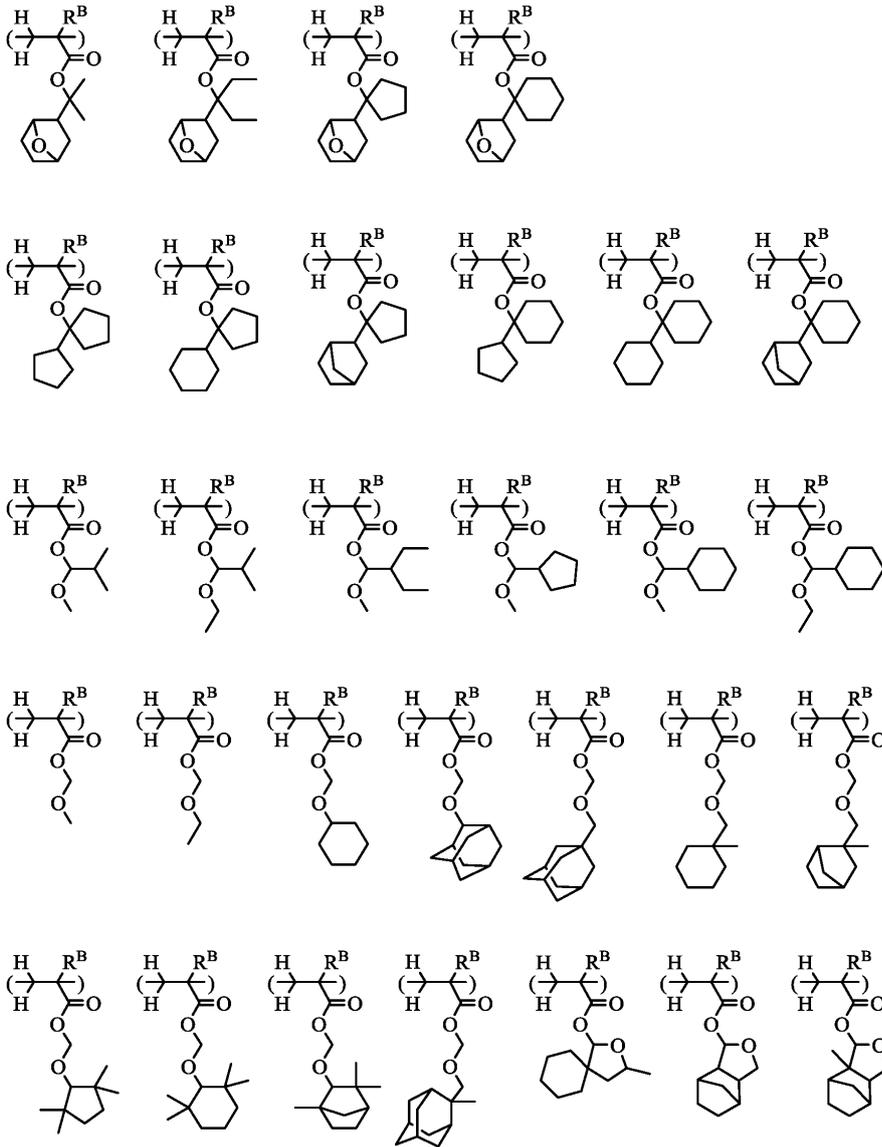
[0131] 또한, X<sup>A</sup>로 표시되는 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>의 3급 알킬기, 각 알킬기가 각각 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬기인 트리알킬실릴기, 및 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>의 옥소알킬기로서는, 각각 R<sup>L04</sup>의 설명에 있어서 예를 든 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0132] 식(a)을 갖는 반복 단위를 포함하는 폴리머는, 산의 작용으로 분해하여 카르복시를 발생시키고, 알칼리 가용성이 된다.

[0133] 식(a)을 갖는 반복 단위로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, R<sup>B</sup>는 상기 정의된 바와 같다.



[0134]

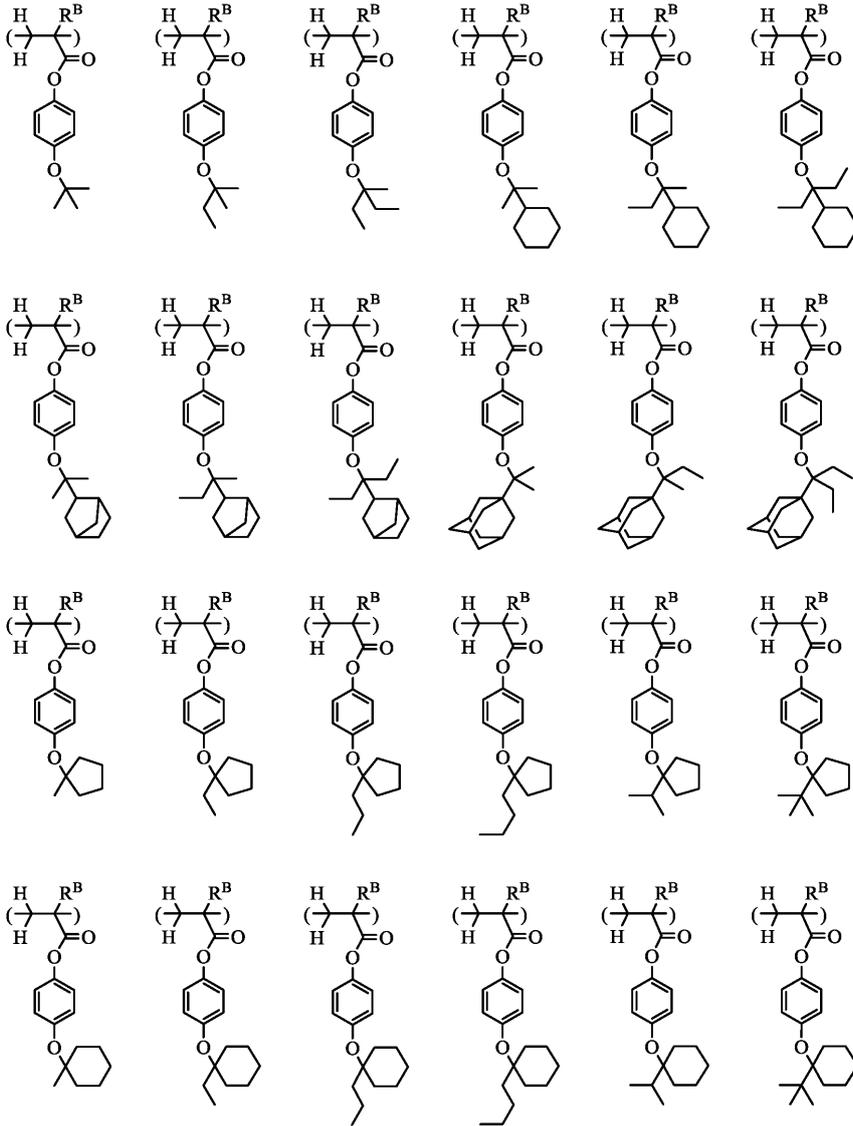


[0135]

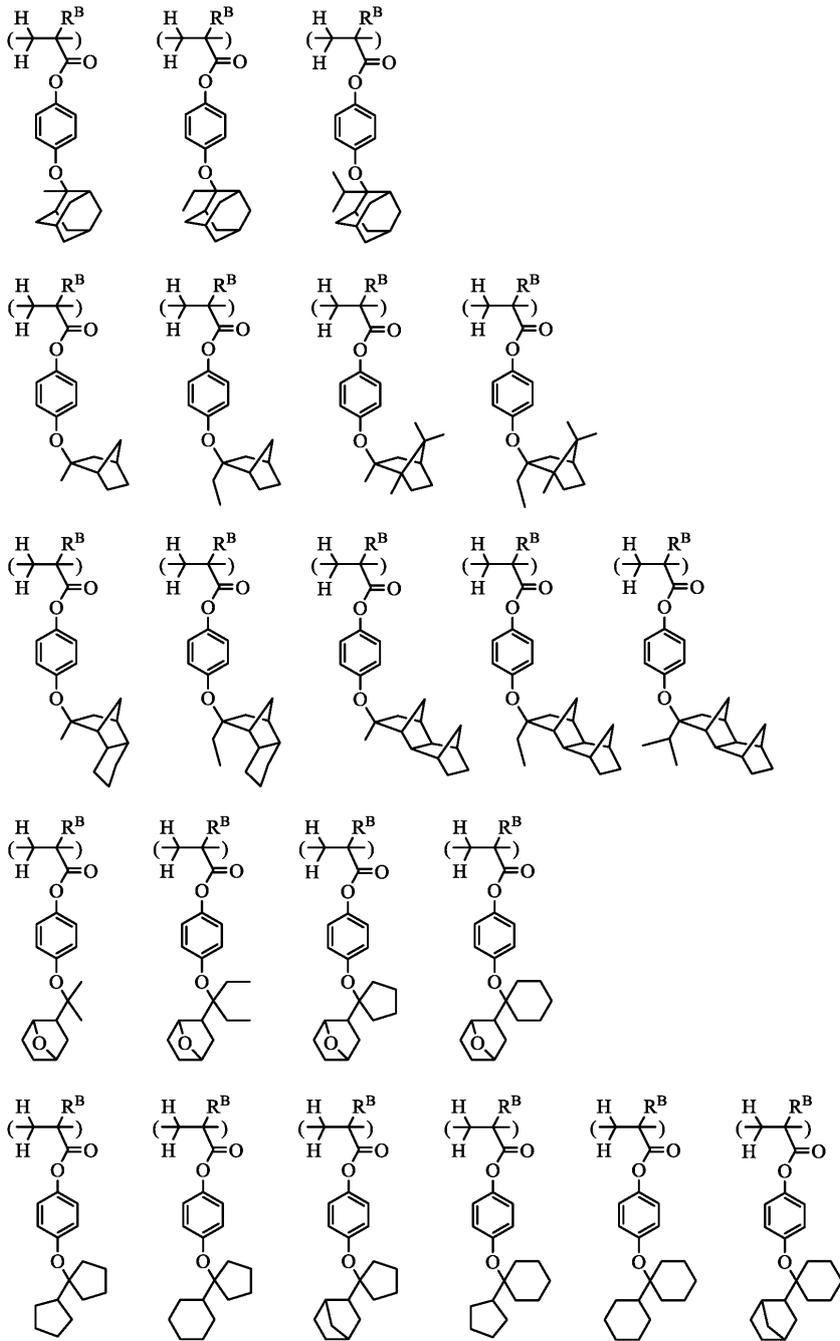
[0136] 또한, 상기 구체예는  $Z^A$ 가 단일 결합인 경우이지만,  $Z^A$ 가 단일 결합 이외의 경우에 있어서도 동일한 산 불안정기와 조합할 수 있다.  $Z^A$ 가 단일 결합 이외의 것인 경우의 구체예는, 상기 예시한 바와 실질적으로 동일하다.

[0137] 식(b) 또는 식(c)을 갖는 반복 단위를 포함하는 폴리머는, 산의 작용으로 분해하여 히드록시를 발생시키고, 알칼리 가용성이 된다.

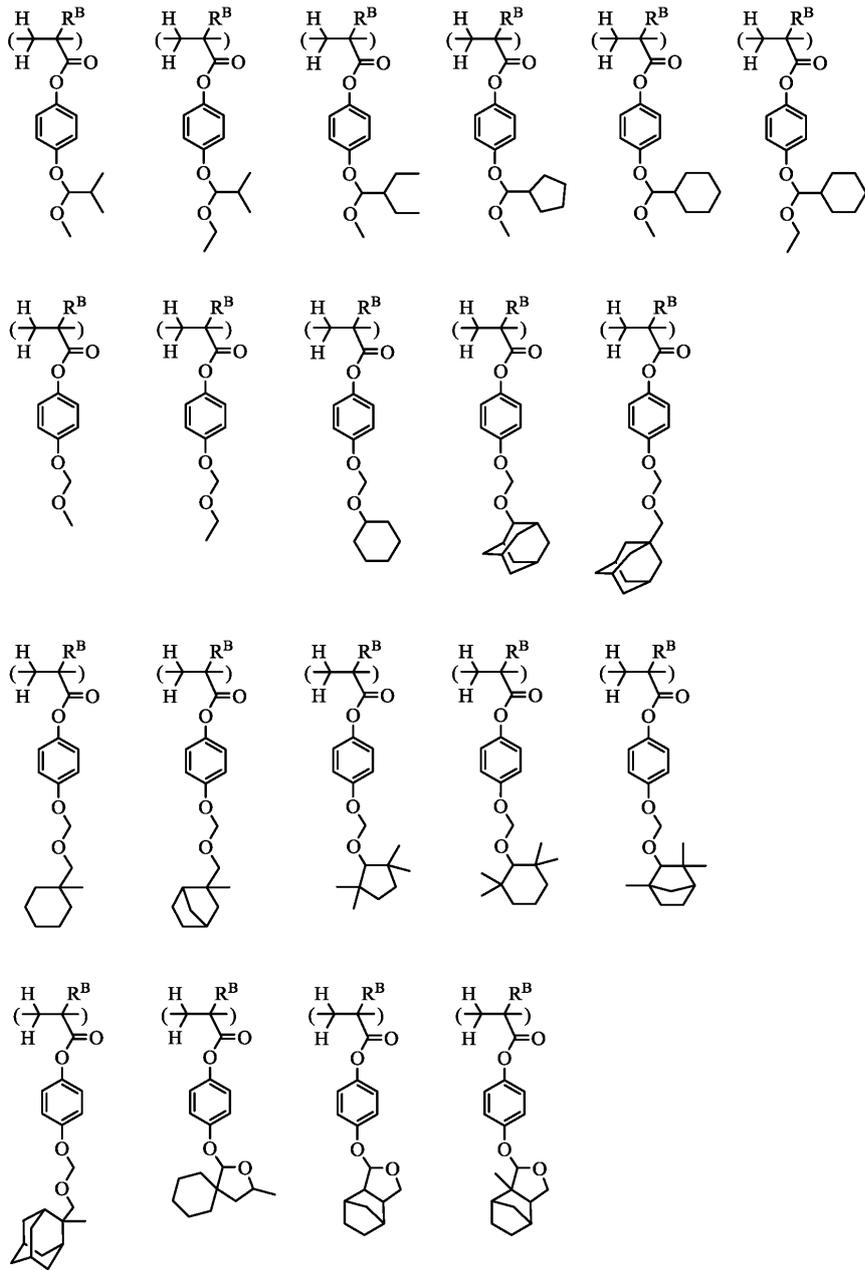
[0138] 식(b)을 갖는 반복 단위로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중,  $R^B$ 는 상기 정의된 바와 같다.



[0139]

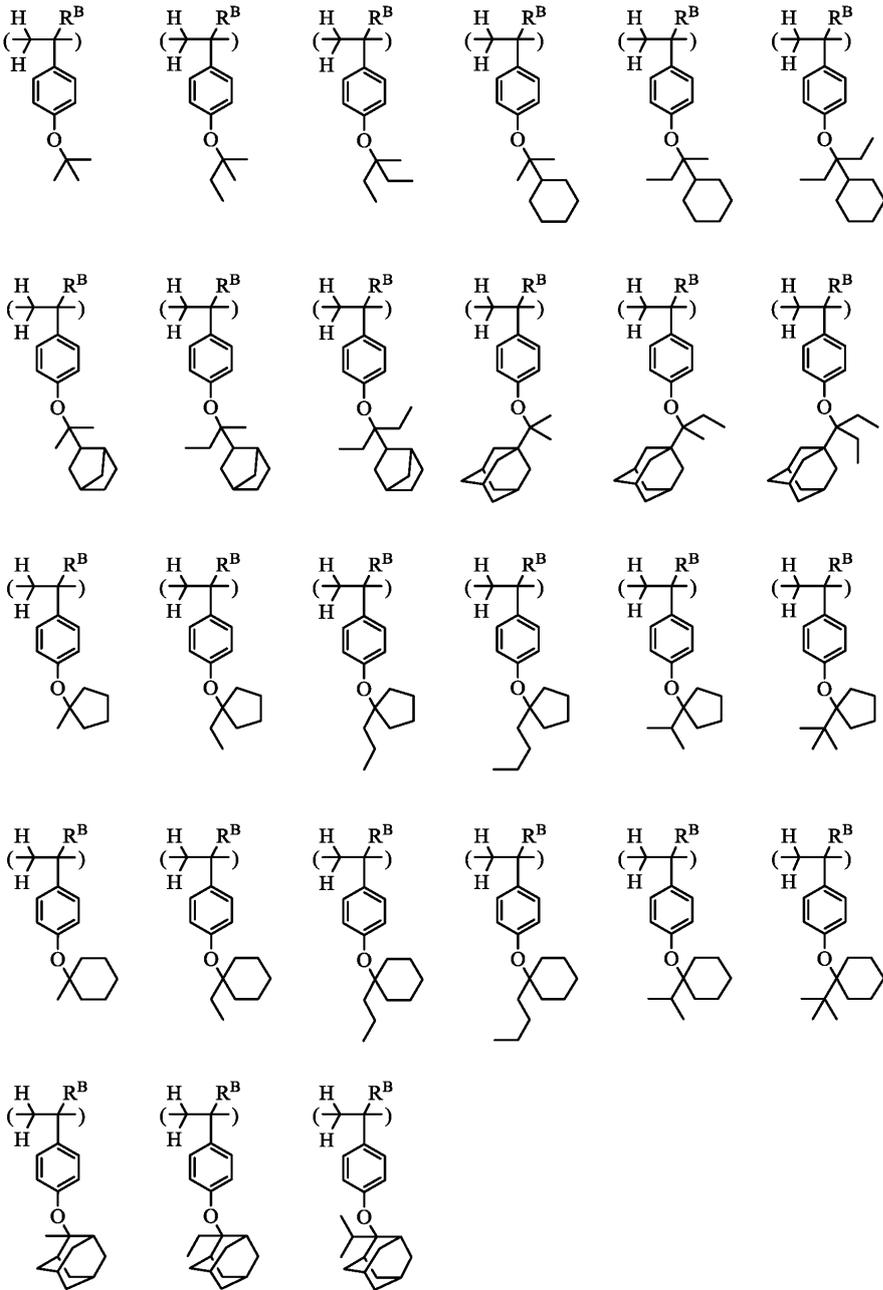


[0140]

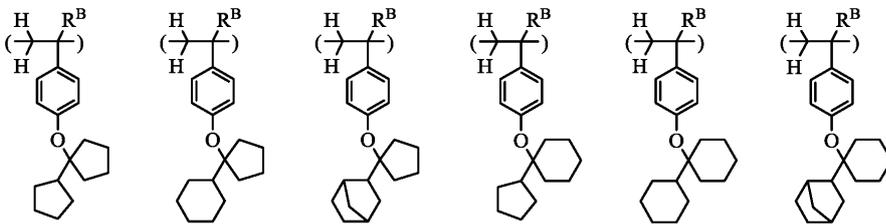
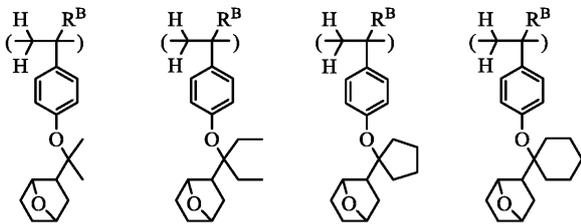
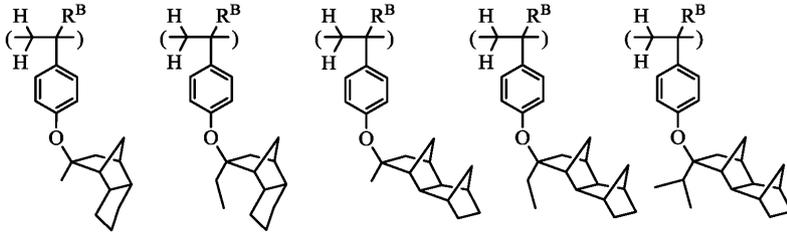
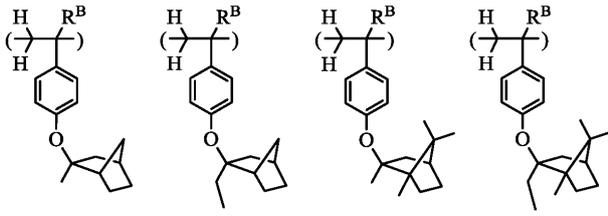


[0141]

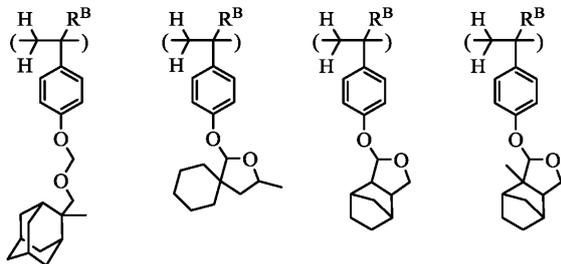
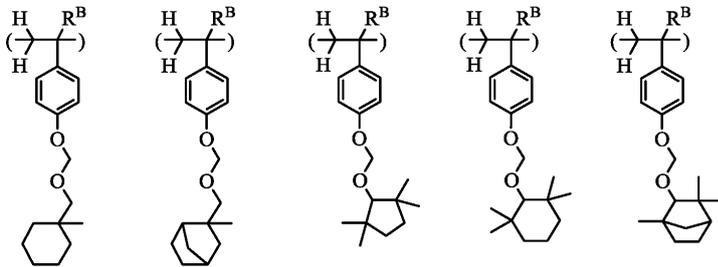
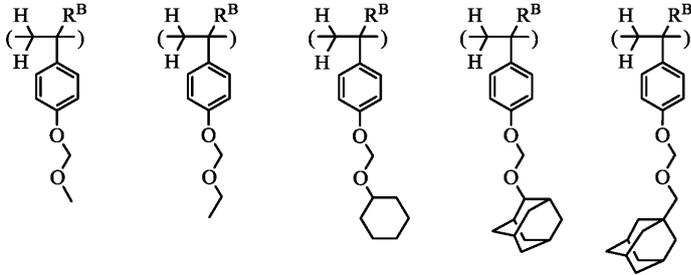
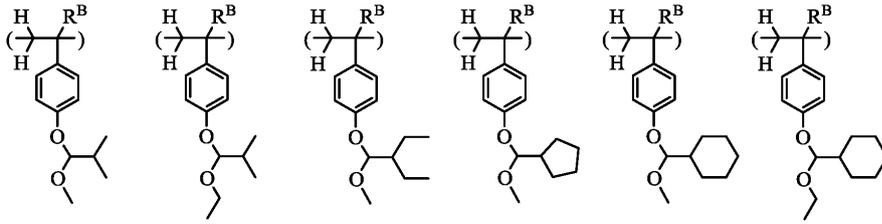
[0142] 식(c)을 갖는 반복 단위로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 하기 식 중, R<sup>B</sup>는 상기 정의된 바와 같다.



[0143]

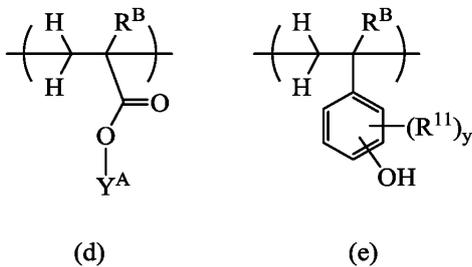


[0144]



[0145]

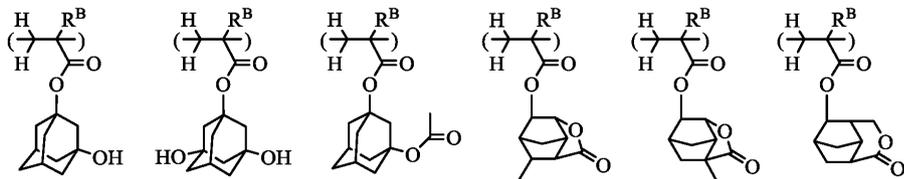
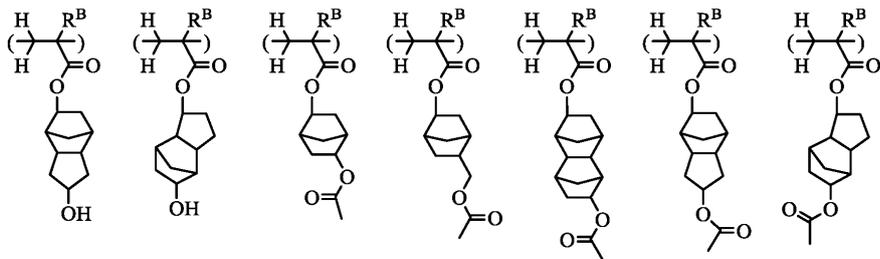
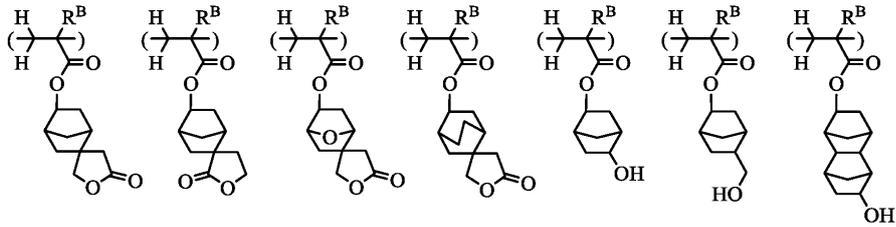
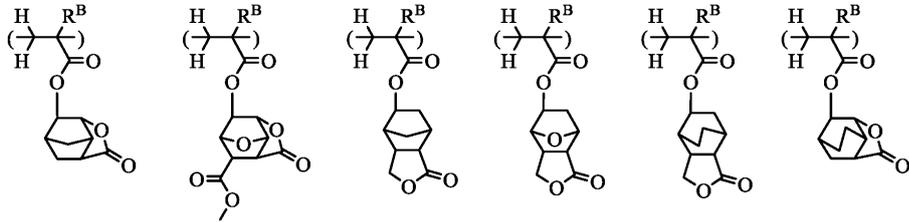
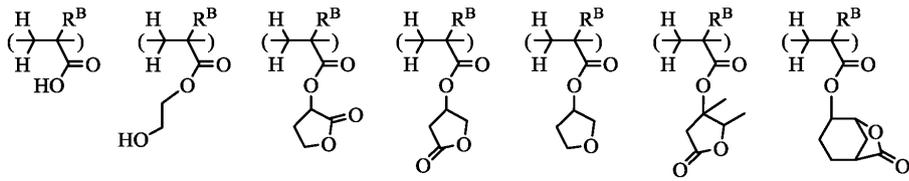
[0146] 또한, 상기 폴리머는, 하기 식(d) 또는 식(e)을 갖는 반복 단위를 추가로 포함할 수 있다.



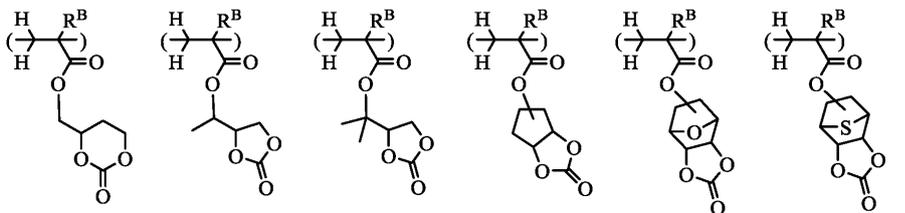
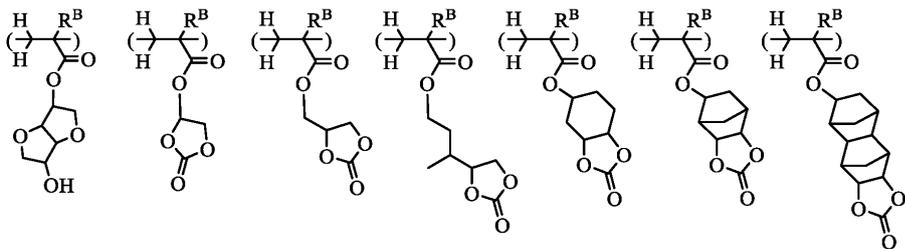
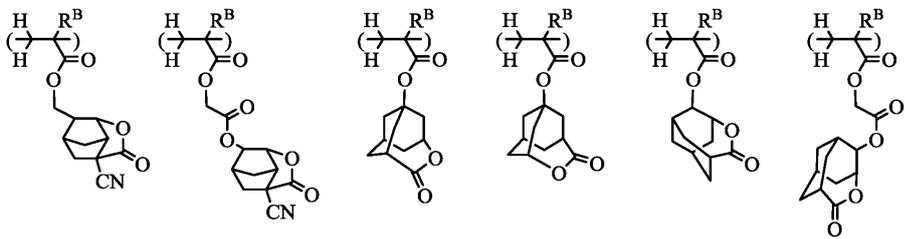
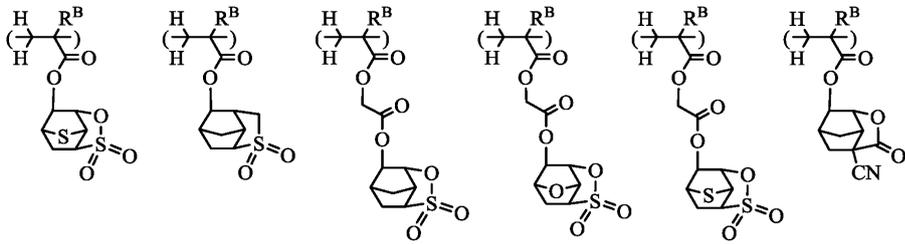
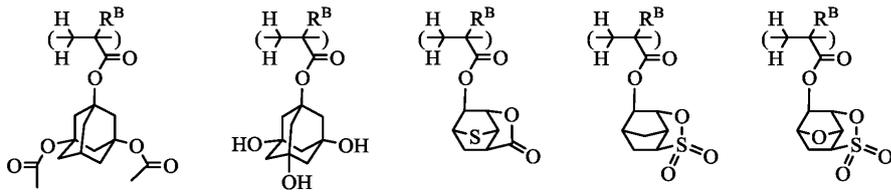
[0147]

[0148] 식 중, R<sup>B</sup> 및 R<sup>11</sup>은 상기 정의된 바와 같다. Y<sup>A</sup>는 수소이거나, 히드록시, 시아노, 카르보닐, 카르복시, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 락톤환, 술폰환 및 카르복실산 무수물에서 선택되는 1 이상의 구조를 갖는 극성 기이다. y는 0~4의 정수이다.

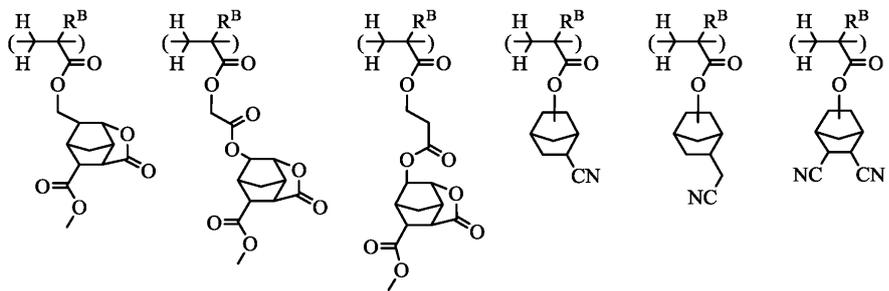
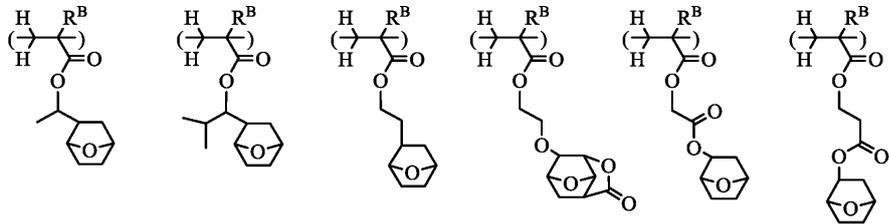
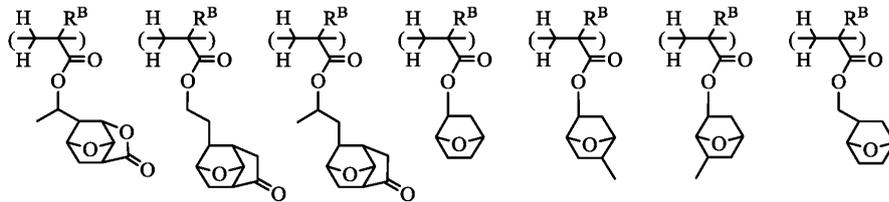
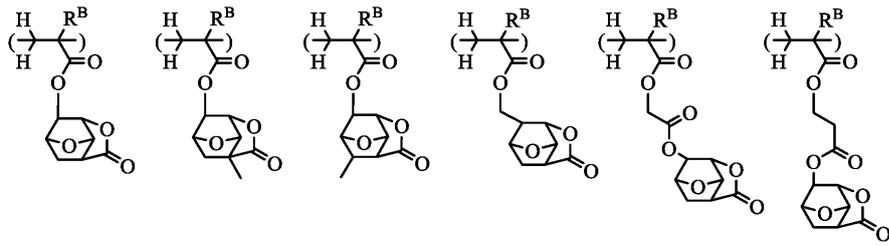
[0149] 식(d)을 갖는 반복 단위로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 하기 식 중, R<sup>B</sup>는 상기 정의된 바와 같다.



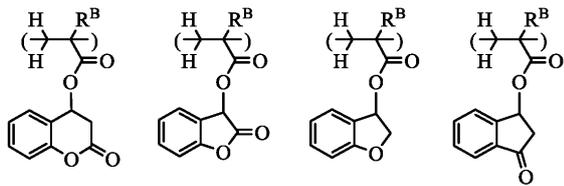
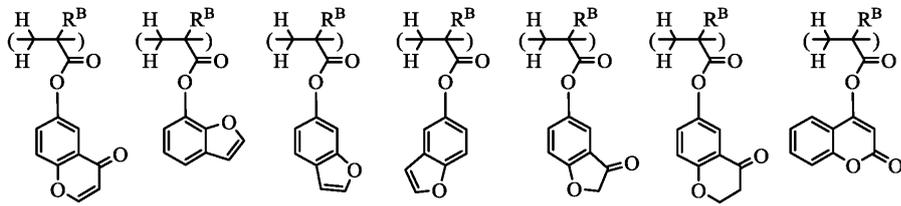
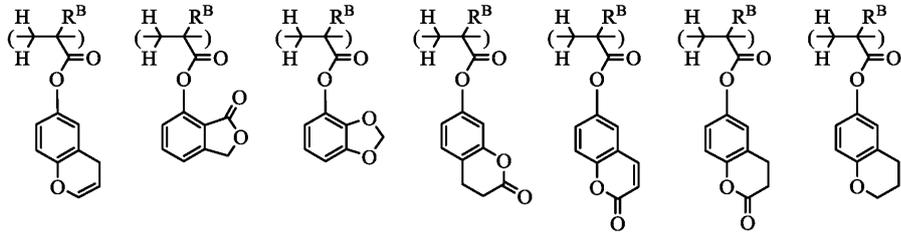
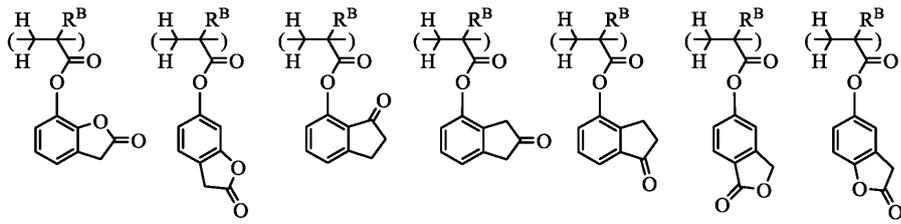
[0150]



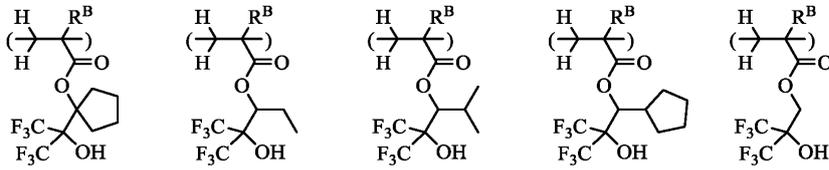
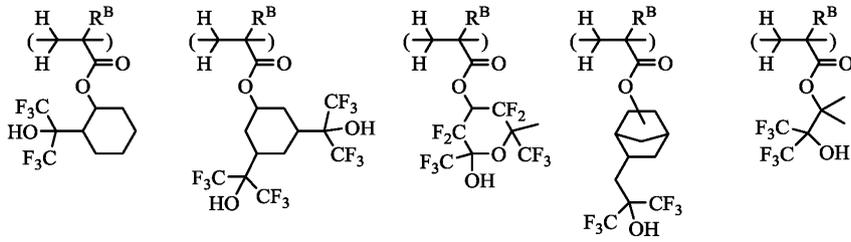
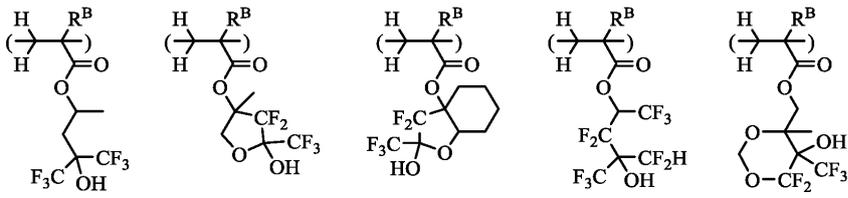
[0151]



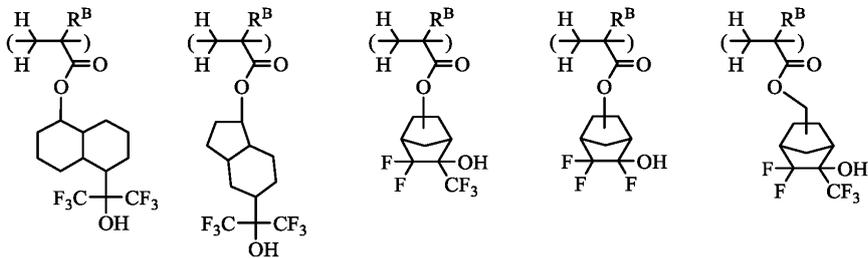
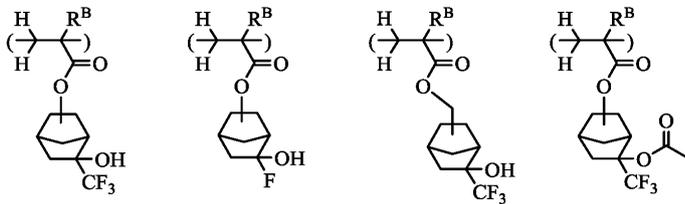
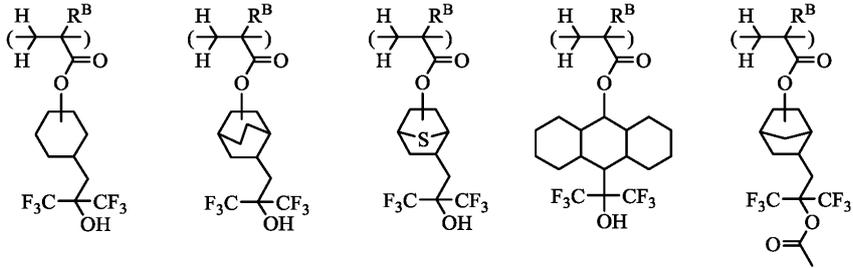
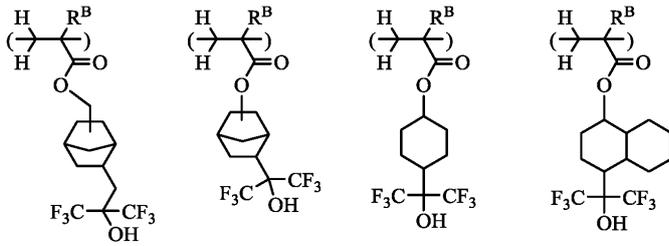
[0152]



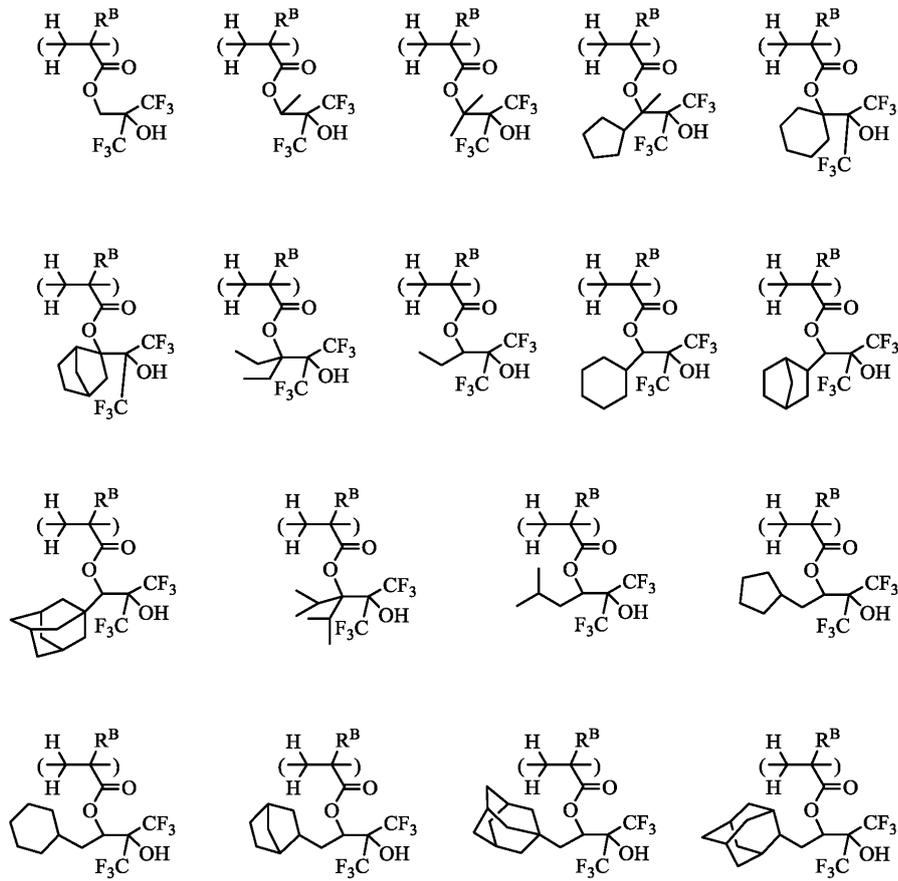
[0153]



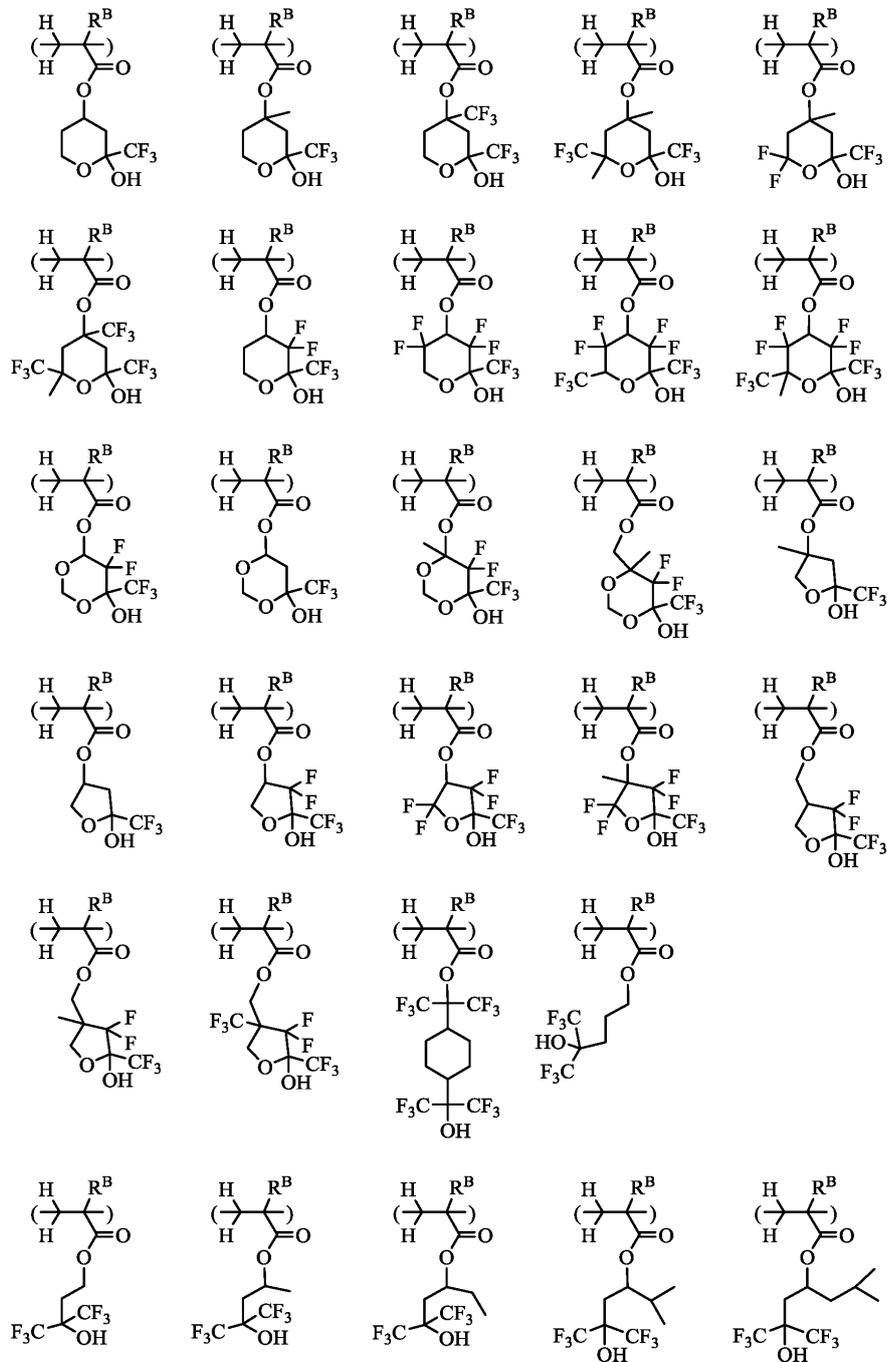
[0154]



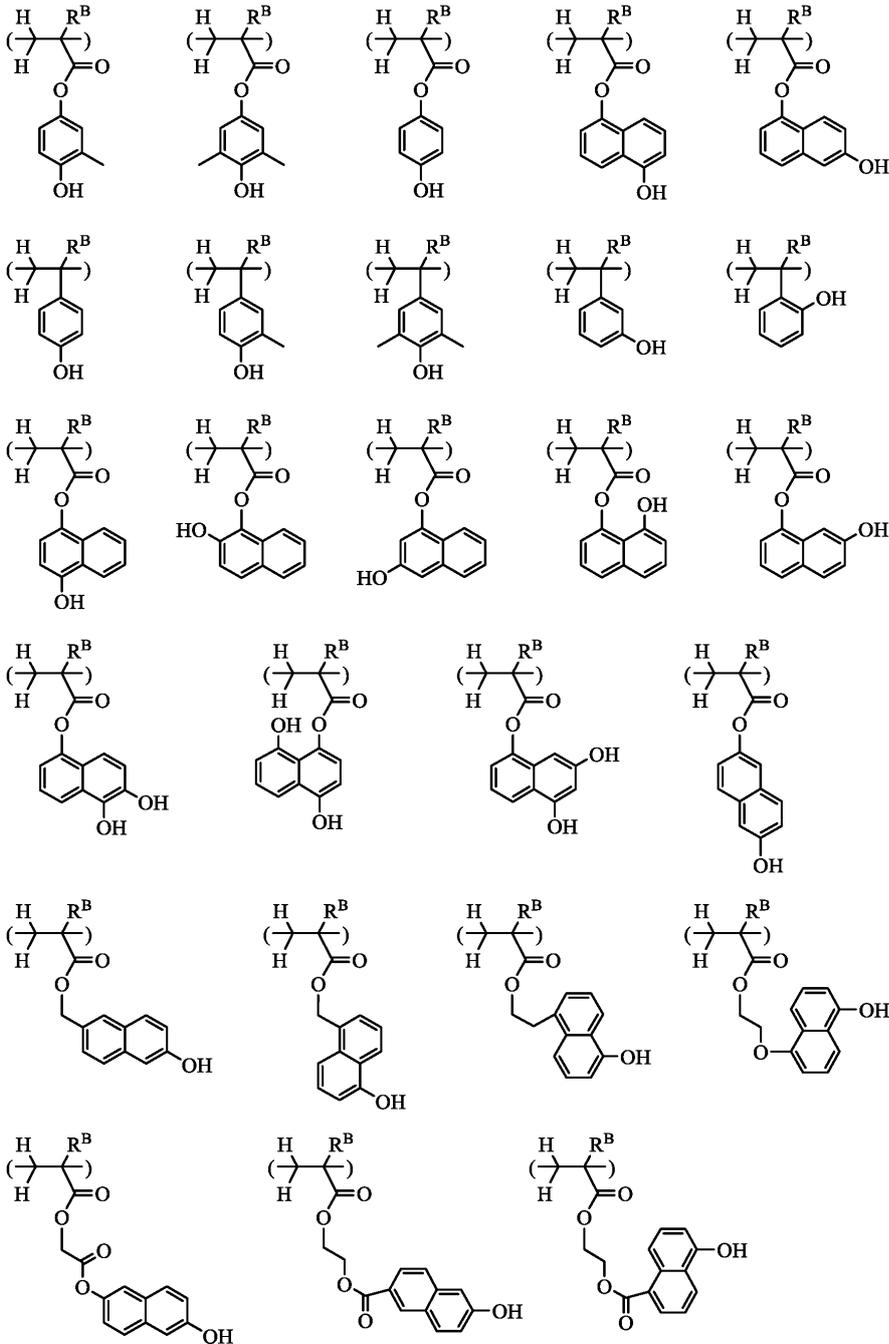
[0155]



[0156]



[0157]



[0158]

[0159]

본 발명의 폴리머는, 상술한 것 이외의 반복 단위를 추가로 포함할 수 있다. 예컨대, 메타크릴산메틸, 크로톤산 메틸, 말레산디메틸, 이타콘산디메틸 등의 치환 아크릴산에스테르류; 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 불포화 카르복실산; 노르보넨, 노르보넨 유도체, 테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데센 유도체 등의 환형 올레핀류; 무수 이타콘산 등의 불포화 산무수물; 그 밖의 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0160]

상기 폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은, 1,000~500,000이 바람직하고, 3,000~100,000이 보다 바람직하다. Mw가 이 범위라면, 충분한 예칭 내성을 얻을 수 있고, 노광 전후의 용해 속도차를 확보할 수 없게 됨에 따른 해상성 저하의 우려가 없다. 또한, 본 발명에 있어서 Mw는, 테트라히드로푸란(THF)을 용제로서 이용한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 측정치이다.

[0161]

추가로, 상기 폴리머에 있어서는, 분자량 분포(Mw/Mn)가 넓은 경우는 저분자량이나 고분자량의 폴리머가 존재하기 때문에 노광 후, 패턴 상에 이물이 보이거나, 패턴의 형상이 악화되거나 할 우려가 있다. 그 때문에, 패턴률이 미세화함에 따라서 이러한 분자량이나 분자량 분포의 영향이 커지기 쉽다. 따라서, 미세한 패턴 치수에 적합하게 이용되는 레지스트 조성물을 얻기 위해서는, 상기 폴리머의 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.0~2.0으로 좁은 분

산인 것이 바람직하다.

- [0162] 상기 폴리머의 합성 방법으로서, 예컨대, 불포화 결합을 갖는 모노머를 1종 또는 여러 종류를, 유기 용제 중, 라디칼개시제를 가하여 가열 중합을 행하는 방법을 들 수 있다. 중합 반응에 사용하는 유기 용제로서는, 톨루엔, 벤젠, THF, 디에틸에테르, 디옥산 등을 들 수 있다. 중합개시제로서는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸2,2-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드 등을 들 수 있다. 반응 온도는, 바람직하게는 50℃~80℃이다. 반응 시간은, 바람직하게는 2~100 시간, 보다 바람직하게는 5~20 시간이다. 산 불안정 기는, 모노머에 도입된 것을 그대로 이용할 수 있고, 중합 후에 보호화 또는 부분 보호화할 수 있다.
- [0163] 상기 폴리머는 바람직하게는 하기 범위의 반복 단위로 구성되지만, 그것에 한정되지 않는다. 상기 폴리머는 바람직하게는,
- [0164] (I) 본 발명의 술포늄염으로부터 유래된 반복 단위를, 1~40 몰%, 보다 바람직하게는 1~35%, 더욱더 바람직하게는 1~30%;
- [0165] (II) 식(a), 식(b) 또는 식(c)을 갖는 1종 이상의 반복 단위를, 1~50 몰%, 보다 바람직하게는 4~45 몰%, 더욱더 바람직하게는 9~40 몰%;
- [0166] (III) 식(d) 또는 식(e)을 갖는 1종 이상의 반복 단위를, 10~98 몰%, 보다 바람직하게는 20~95 몰%, 더욱더 바람직하게는 30~90 몰%; 및
- [0167] (IV) 그 밖의 단량체로부터 유래된 1종 이상의 반복 단위를, 0~80 몰%, 보다 바람직하게는 0~70 몰%, 더욱더 바람직하게는 0~50 몰% 함유한다.
- [0168] 레지스트 조성물
- [0169] 본 발명의 추가 실시양태는 레지스트 조성물로서,
- [0170] (A) 상기 정의된 폴리머를 포함하는 베이스 폴리머를 필수 성분으로서 포함하고, 필요에 따라,
- [0171] (B) 유기 용제,
- [0172] (C) 광산 발생제,
- [0173] (D) 산 확산 제어제, 및
- [0174] (E) 물에 불용 또는 난용이며 알칼리 현상액에 가용인 계면활성제, 및/또는 물 및 알칼리 현상액에 불용 또는 난용인 계면활성제(소수성 수지로도 일컬음)
- [0175] 를 포함하는 레지스트 조성물이다.
- [0176] 상술한 폴리머 외에, 베이스 폴리머 (A)는 또 다른 폴리머, 예컨대 본 발명의 술포늄염으로부터 유래된 반복 단위를 포함하지 않는 폴리머, 또는 레지스트 조성물용 베이스 폴리머로서 종래 공지된 폴리머를 포함할 수 있다.
- [0177] (B) 유기 용제
- [0178] 본원에서 성분 (B)로서 사용되는 유기 용제는, 상기 성분들을 용해 가능한 것이면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 유기 용제의 예는, 일본 특허 공개 2008-111103호 공보의 단락 [0144]~[0145]에 기재되어 있다. 구체적으로 예시적 용제로는 시클로헥사논, 메틸-2-n-펜틸케톤 등의 케톤류; 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 디아세톤알코올 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;  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤류; 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 아세탈계의 산 불안정 기를 이용하는 경우는, 아세탈의 탈보호 반응을 가속시키기 위해서 고비점의 알코올계 용제, 구체적으로는, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올 등을 첨가할 수도 있다. 이들 유기 용제 중에서도, 1-에톡시-2-프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 시클로헥사논,  $\gamma$ -부티로락톤, 및 이들의 혼합물이 바람직하다.

[0179] 유기 용제 (B)의 사용량은, 베이스 폴리머 (A) 100 중량부당, 200~5,000 중량부, 더 바람직하게는 400~3,000 중량부이다.

[0180] (C) PAG

[0181] 광산 발생제(PAG)가 베이스 폴리머의 반복 단위로 삽입되어 있지만, 레지스트 조성물은 첨가형 광산 발생제로 일컬어지는 (C) 광산 발생제를 별도로 함유할 수 있다. 첨가형 PAG는 중합성 기를 갖고 있지 않은 것으로서, 폴리머의 반복 단위보다는 첨가제로서 사용된다. 첨가형 PAG는, 고에너지선 조사에 의해 산을 발생할 수 있는 임의의 화합물, 바람직하게는 술폰산, 이미드산 또는 메티드산을 발생할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 적합한 첨가형 PAG로서는, 술포늄염, 요오도늄염, 술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시이미드, 옥심-O-술포네이트형 산 발생제 등이 있다. 적합한 PAG는, 예를 들어 일본 특허 공개 2008-111103호 공보의 단락 [0122]~[0139], 및 일본 특허 공개 2007-145797호 공보에 기재되어 있다. PAG의 적절한 첨가량은, 베이스 폴리머 (A) 100 중량부당, 0~200 중량부, 더 바람직하게는 0.1~100 중량부이다.

[0182] (D) 산 확산 제어제

[0183] 본 발명의 레지스트 조성물은, 산 확산 제어제를 함유할 수 있다. "산 확산 제어제"란, PAG로부터 발생된 산을 트랩함으로써 지나친 탈보호 반응을 억제할 수 있는 성분을 가리킨다. 그와 같은 화합물로서는, 예컨대 함질소 화합물을 들 수 있다. 상기 함질소 화합물로서는, 제1급, 제2급, 제3급의 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환 아민류, 카르복시를 갖는 함질소 화합물, 술포닐기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐을 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물, 아미드류, 이미드류, 카르바메이트류 등을 들 수 있다. 산 확산 제어제로서는, 특히, 일본 특허 공개 2008-111103호 공보의 단락 [0146]~[0164]에 기재된 제1급, 제2급, 제3급의 아민 화합물, 특히 히드록실, 에테르 결합, 에스테르 결합, 락톤환, 시아노, 술폰산 에스테르기를 갖는 아민 화합물, 및 일본 특허 제3790649호 공보에 기재된 카르바메이트기를 갖는 화합물 등이 바람직하다. 이러한 산 확산 제어제를 첨가함으로써, 예컨대, 레지스트막 중에서의 산의 확산 속도를 더욱 억제하거나, 패턴 프로필을 보정할 수 있다.

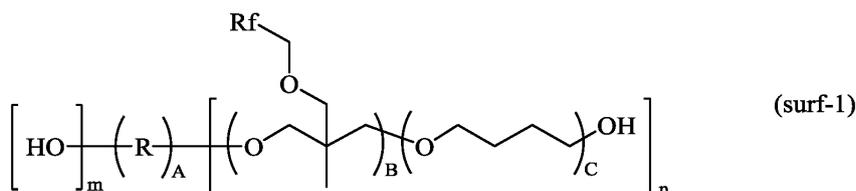
[0184] 또한, 함질소 화합물 이외의 산 확산 제어제로서, α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산 및 카르복실산의 술포늄염, 요오도늄염, 암모늄염 등의 오늄염을 들 수 있다. α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산은, 카르복실산에스테르의 산 불안정 기를 탈보호시키기 위해서 필요하지만, α 위치가 불소화되어 있지 않은 오늄염과의 염교환에 의해서 α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산 또는 카르복실산이 방출된다. α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산 및 카르복실산은 탈보호 반응을 일으키지 않기 때문에, 산 확산 제어제로서 기능한다.

[0185] 산 확산 제어제 (D)의 적절한 첨가량은, 베이스 폴리머 (A) 100 중량부당, 0.001~20 중량부, 더욱 바람직하게는 0.01~10 중량부이다. (D) 산 확산 제어제는, 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0186] (E) 계면활성제

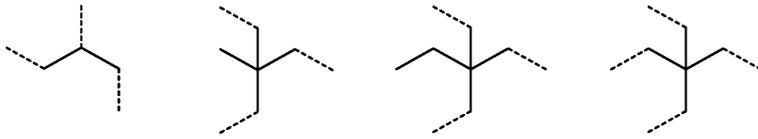
[0187] 본 발명의 레지스트 조성물은, (E) 물에 불용 또는 난용이며 알칼리 현상액에 가용인 계면활성제, 및/또는 물 및 알칼리 현상액에 불용 또는 난용인 계면활성제(소수성 수지)를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 계면활성제로서는, 일본 특허 공개 2010-215608호 공보 및 일본 특허 공개 2011-16746호 공보에 기재된 것을 참조할 수 있다.

[0188] 물 및 알칼리 현상액에 불용 또는 난용인 계면활성제의 다수의 예가 상기 공보에 기재되어 있으나, FC-4430, 사프론® S-381, 사피놀® E1004, KH-20, KH-30가 특히 바람직하며, 이들은 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 하기 식(surf-1)을 갖는, 부분적으로 불소화된 옥세탄 개환 중합물이 또한 유용하다.



[0189] 여기서, R, Rf, A, B, C, m, n은 상술한 기재에 관계없이, 식(surf-1)에만 적용된다. R은 2~4가의 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>의 지방족기이다. 상기 지방족기로서는, 2가의 것으로서는 에틸렌, 1,4-부틸렌, 1,2-프로필렌기, 2,2-디메틸-1,3-프

로필렌기, 1,5-펜틸렌 등을 들 수 있고, 3가 또는 4가의 것으로서는 하기의 것을 들 수 있다.



[0191]

[0192]

식 중, 파선은 원자가 결합이다. 이들 식은 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨에서 파생된 부분 구조이다. 이들 중에서도, 1,4-부틸렌, 2,2-디메틸-1,3-프로필렌기 등이 바람직하다.

[0193]

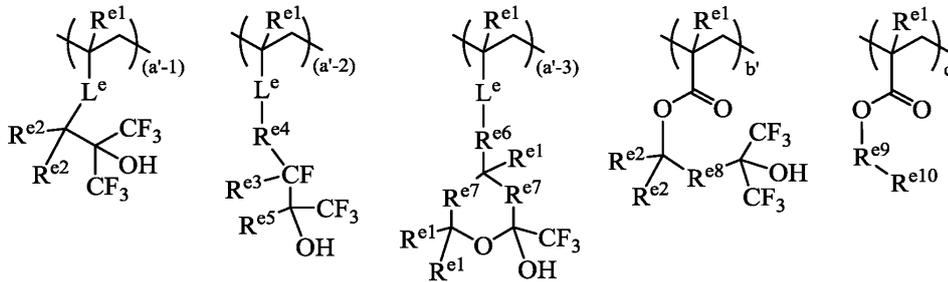
Rf는 트리플루오로메틸 또는 펜타플루오로에틸이며, 바람직하게는 트리플루오로메틸이다. m은 0~3의 정수이고, n은 1~4의 정수이고, n과 m의 합은 R의 가수이고, 2~4의 정수이다. A는 1이다. B는 2~25의 정수이고, 바람직하게는 4~20의 정수이다. C는 0~10의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 1이다. 또한, 식(surf-1) 중의 각 구성 단위는, 그 배열을 규정한 것은 아니며, 블록적이라도 랜덤적으로 결합할 수 있다. 부분 불소화 옥세탄 개환 중합물계의 계면활성제의 제조에 관해서는 미국 특허 제5650483호 명세서 등에 자세히 나와 있다.

[0194]

물에 불용 또는 난용이고 알칼리 현상액에 가용인 계면활성제는, ArF 액침 노광에 있어서 레지스트 보호막을 이용하지 않는 경우, 스핀 코트 후의 레지스트 표면에 배향함으로써 물이 스며드는 것이나 리칭을 저감시키는 기능을 갖는다. 그 때문에, 레지스트막으로부터의 수용성 성분의 용출을 억제하여 노광 장치에의 손상을 낮추기 위해서 유용하며, 또한, 노광 후, PEB 후의 알칼리 현상시에는 가용화하여, 결합의 원인이 되는 이물로도 되기 어렵기 때문에 유용하다. 바람직한 계면활성제는, 물에 불용 또는 난용이지만 알칼리 현상액에 가용이며, 이 점에서 소수성 수지라고도 불리우는 고분자형 계면활성제로서, 특히 발수성이 높아 활수성을 향상시키는 것이 계면활성제이다.

[0195]

적합한 고분자형 계면활성제를 이하에 나타낸다.



[0196]

[0197]

식 중, R<sup>e1</sup>은 각각 독립적으로 수소, 불소, 메틸 또는 트리플루오로메틸이다. R<sup>e2</sup>는 각각 독립적으로 수소, 또는 직쇄형, 분지형 또는 환형의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>의, 알킬기 또는 불소화알킬기이며, 동일 반복 단위 내의 R<sup>e2</sup>는 함께 결합하여 이들이 부착되는 탄소 원자와 고리를 형성할 수 있고, 이 경우, 함께하여 직쇄형, 분지형 또는 환형의 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>의, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기이다.

[0198]

R<sup>e3</sup>은 불소 또는 수소이거나, R<sup>e4</sup>와 결합하여 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 총 3~10개의 탄소 원자를 갖는 비방향환을 형성할 수 있다. R<sup>e4</sup>는 직쇄형, 분지형 또는 환형의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬렌기이며, 하나 이상의 수소가 불소로 치환되어 있을 수 있다. R<sup>e5</sup>는 하나 이상의 수소가 불소로 치환된 직쇄형 또는 분지형의 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기이다. 다르게는, R<sup>e4</sup>와 R<sup>e5</sup>가 결합하여 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 비방향환을 형성할 수 있다. 이 경우, R<sup>e4</sup>, R<sup>e5</sup> 및 이들이 부착되는 탄소 원자는 함께, 3~12개의 탄소 원자를 갖는 3가 유기기를 형성한다. R<sup>e6</sup>은 단일 결합, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌이다.

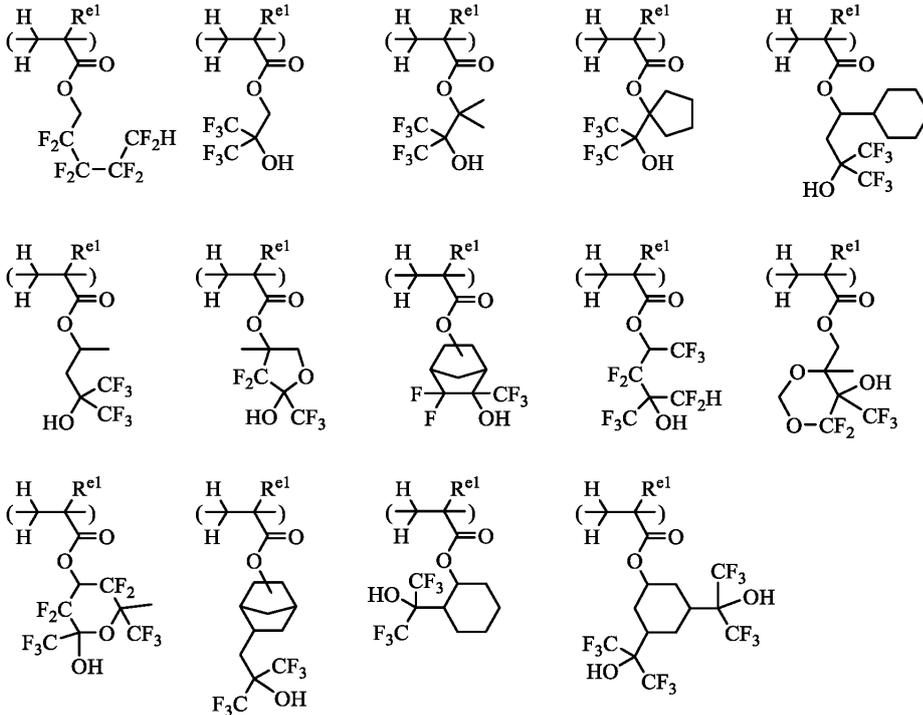
[0199]

R<sup>e7</sup>은 각각 독립적으로 단일 결합, -O- 또는 -CR<sup>e1</sup>R<sup>e1</sup>-이다. R<sup>e8</sup>은 직쇄형 또는 분지형의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>의 알킬렌기이며, 동일 반복 단위 내의 R<sup>e2</sup>와 결합하여, 이들이 부착되는 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>의 비방향환을 형성할 수 있다.

R<sup>e9</sup>는 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌기 또는 1,4-부틸렌이다.

[0200] R<sup>e10</sup>은 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>의 직쇄형 퍼플루오로알킬기, 3H-퍼플루오로프로필, 4H-퍼플루오로부틸, 5H-퍼플루오로펜틸 또는 6H-퍼플루오로헥실이다. L<sup>e</sup>는 각각 독립적으로 -C(=O)-O-, -O- 또는 -C(=O)-R<sup>e11</sup>-C(=O)-O-이며, R<sup>e11</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 직쇄형, 분지형 또는 환형의 알킬렌기이다. 첨자는 다음의 범위에 있다: 0 ≤ (a'-1) ≤ 1, 0 ≤ (a'-2) ≤ 1, 0 ≤ (a'-3) ≤ 1, 0 < (a'-1) + (a'-2) + (a'-3) ≤ 1, 0 ≤ b' ≤ 1, 0 ≤ c' ≤ 1이며, 0 < (a'-1) + (a'-2) + (a'-3) + b' + c' ≤ 1.

[0201] 상기 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, R<sup>e1</sup>은 상기 정의된 바와 같다.



[0202]

[0203] 상기 고분자형 계면활성제의 Mw는 1,000~50,000이 바람직하고, 2,000~20,000이 보다 바람직하다. 이 범위 내라면, 표면 개질 효과가 충분하고, 현상 결함을 일으키거나 하는 일이 적다.

[0204] 물에 불용 또는 난용이며 알칼리 현상액에 가용인 계면활성제는, 일본 특허 공개 2008-122932호, 2009-098638호, 2009-191151호, 2009-192784호, 2009-276363호, 2010-107695호, 2010-134012호, 2010-250105호 및 2011-042789호를 참조할 수 있다.

[0205] 성분 (E)의 적절한 배합량은, 베이스 폴리머 (A) 100 중량부당, 0~20 중량부이다. 그 하한은 0.001 중량부가 바람직하고, 0.01 중량부가 보다 바람직한 한편, 그 상한은 15 중량부가 바람직하고, 10 중량부가 보다 바람직하다. 성분 (E)는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

[0206] 공정

[0207] 본 발명은, 상술한 레지스트 조성물을 이용하는 패턴 형성 방법을 또한 제공한다. 본 발명의 레지스트 조성물을 사용하여 패턴을 형성하기 위해서는, 공지의 리소그래피 기술을 채용하여 행할 수 있다.

[0208] 구체적으로는, 예컨대, 집적 회로 제조용의 기관(Si, SiO<sub>2</sub>, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 유기 반사방지막 등), 또는 마스크 회로 제조용 기관(Cr, CrO, CrON, MoSi<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 등)에, 적절한 코팅 기술, 예컨대 스핀 코팅으로 본 발명의 레지스트 조성물을 도포한다. 이 코팅을 핫플레이트 상에서 바람직하게는 60℃~150℃, 1~10분간, 보다 바람직하게는 80℃~140℃, 1~5분간 예비 소성한다. 생성된 레지스트막은 일반적으로 두께가 0.05~2 μm이다.

[0209] 원하는 패턴을 형성하기 위한 마스크를 기관 위에 배치하고, 그 마스크를 통해 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머

레이저 또는 EUV와 같은 고에너지선을, 노광량이 바람직하게는 1~200 mJ/cm<sup>2</sup>, 보다 바람직하게는 10~100 mJ/cm<sup>2</sup> 이 되도록 조사한다. 다르게는, 패턴 형성을 바람직하게는 0.1~100 μC/cm<sup>2</sup>, 보다 바람직하게는 0.5~50 μC/cm<sup>2</sup> 의 양의 EB에 의해 직접적으로 수행한다. 노광은, 통상의 노광법 외에, 굴절률 1.0 이상의 액체를 레지스트막과 투영 렌즈의 사이에 개재시켜 행하는 액침법을 이용하는 것도 가능하다. 그 경우에는, 물에 불용인 보호막을 이용하는 것도 가능하다.

[0210] 계속해서, 핫플레이트 상에서, 바람직하게는 60℃~150℃, 1~5분간, 보다 바람직하게는 80℃~140℃로, 1~3분간 소성한다(PEB). 최종적으로, 바람직하게는 0.1~5 중량%, 보다 바람직하게는 2~3 중량%의 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH) 등의 알칼리 수용액의 현상액을 이용하여, 바람직하게는 0.1~3분간, 보다 바람직하게는 0.5~2분간, 침지(dip)법, 퍼들(puddle)법, 스프레이(spray)법 등의 통상의 방법에 의해 현상한다. 이 방식으로, 기판 상에 원하는 패턴이 형성된다.

[0211] 상술한 물에 불용인 보호막은, 레지스트막으로부터의 용출물을 막아, 막표면의 활수성을 올리기 위해서 이용되며, 크게 나눠 2종류가 있다. 하나는 레지스트막을 용해하지 않는 유기 용제에 의해서 알칼리 현상 전에 박리가 필요한 유기 용제박리형과, 또 하나는 알칼리 현상액에 가용으로 레지스트막 가용부의 제거와 함께 보호막을 제거하는 알칼리 가용형이다. 후자는 특히 물에 불용이고 알칼리 현상액에 용해하는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 폴리머를 베이스로 하고, C<sub>4</sub> 이상의 알코올계 용제, C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>의 에테르계 용제, 및 이들의 혼합 용제에 용해시킨 재료가 바람직하다. 상술한 물에 불용이고 알칼리 현상액에 가용인 계면활성제를 C<sub>4</sub> 이상의 알코올계 용제, C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>의 에테르계 용제, 또는 이들 혼합 용제에 용해시킨 재료로 할 수도 있다.

[0212] 또한, 패턴 형성 방법의 수단으로서, 레지스트막 형성 후에, 순수 린스(포스트 소크)를 행함으로써 막표면으로부터 산 발생제 등을 추출하거나, 또는 파티클을 씻어 버릴 수 있고, 노광 후에 막 위에 남은 물을 제거하기 위한 린스(포스트 소크)를 행할 수 있다.

[0213] 추가로, 더블 패턴닝법에 의해서 패턴 형성을 할 수 있다. 더블 패턴닝법으로서는, 1번째의 노광과 에칭으로 1:3 트렌치 패턴의 하지를 가공하고, 위치를 어긋나게 하여 2번째의 노광에 의해서 1:3 트렌치 패턴을 형성하여 1:1의 패턴을 형성하는 트렌치법, 1번째의 노광과 에칭으로 1:3 고립 잔류 패턴의 제1 하지를 가공하고, 위치를 어긋나게 하여 2번째의 노광에 의해서 1:3 고립 잔류 패턴을 제1 하지의 아래에 형성한 제2 하지를 가공하여 피치가 반인 1:1 패턴을 형성하는 라인법을 들 수 있다.

[0214] 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 현상액으로서 상기 알칼리 수용액의 현상액 대신에, 유기 용제를 이용하여 미노광부를 현상/용해시키는 네거티브 톤 현상의 방법을 이용할 수 있다.

[0215] 이 유기 용제 현상에는, 현상액으로서, 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산펜틸, 아세트산부테닐, 아세트산이소펜틸, 아세트산페닐, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산펜틸, 포름산이소펜틸, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 젯산메틸, 젯산에틸, 젯산프로필, 젯산부틸, 젯산이소부틸, 젯산펜틸, 젯산이소펜틸, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 안식향산메틸, 안식향산에틸, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산2-페닐에틸 등을 이용할 수 있다. 이들 유기 용제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

[0216] **실시예**

[0217] 이하, 합성에, 실시예 및 비교예를 한정으로서가 아닌 예시로서의 제시한다. 약어 "pbw"는 중량부이다. 모든 폴리머에 있어서, Mw 및 Mn은 THF 용매를 이용한 GPC 대 폴리스티렌 표준에 의해 결정된다. THF는 테트라히드로푸란을, MEK는 메틸 에틸 케톤을, 그리고 MIBK는 메틸 이소부틸 케톤을 나타낸다. 분석 장치는 하기에 나타낸 바와 같다.

[0218] IR: 서모 피셔 사이언티픽사의 NICOLET 6700

[0219] <sup>1</sup>H-NMR: JEOL사의 ECA-500

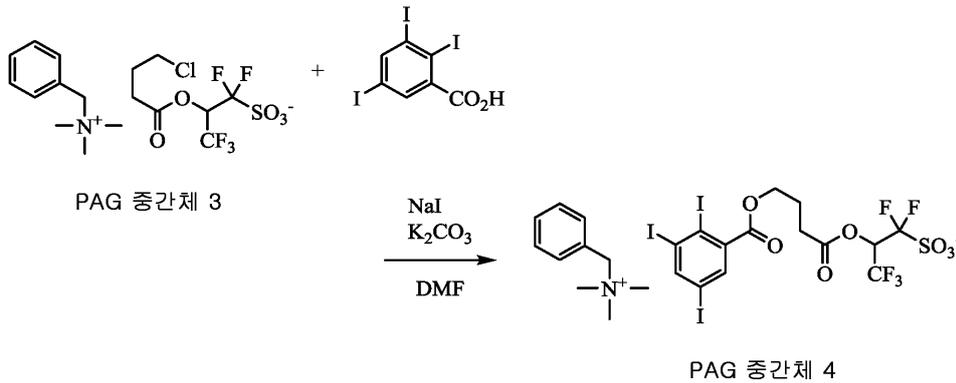
[0220] <sup>19</sup>F-NMR: JEOL사의 ECA-500

[0221] MALDI-TOF-MS: JEOL사의S3000



[0235] 실시예 1-4

[0236] PAG 중간체 4의 합성

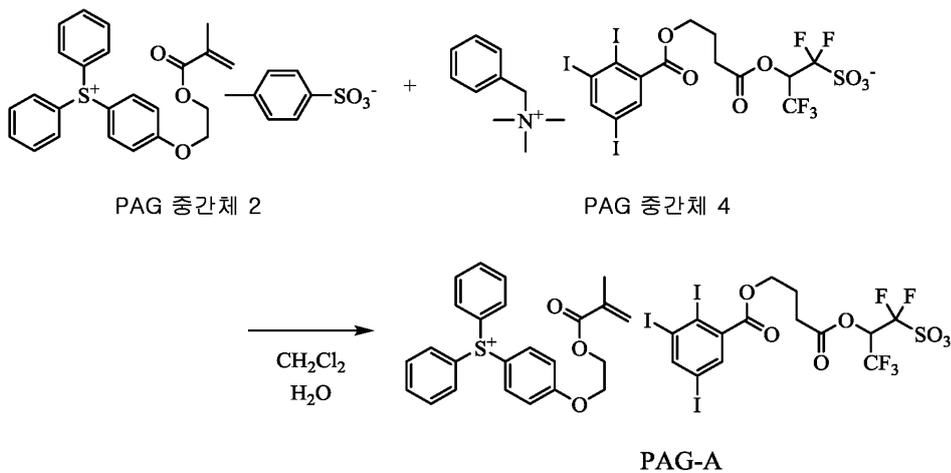


[0237]

[0238] PAG 중간체 3을 48 g, 2,3,5-트리요오드안식향산 59 g, 요오드화나트륨 1.5 g, 탄산칼륨 18 g 및 디메틸포름아미드 480 g을 혼합하고, 90°C에서 24시간 가열 후, 물 1,000 g 및 염화메틸렌 1,000 g을 가하여, 유기층을 분취하고, 수세를 행했다. 그 후 감압 농축을 행하고, 농축 잔사에 디이소프로필 에테르 200 g을 가하여, 석출된 결정을 회수 후, 감압 가열 건조시켜, 목적물인 PAG 중간체 4를 백색 고체로서 52 g 얻었다(수율 55%).

[0239] 실시예 1-5

[0240] PAG-A의 합성



[0241]

[0242] PAG 중간체 2를 23 g, PAG 중간체 4를 38 g, 염화메틸렌 300 g 및 물 100 g을 혼합하고, 실온 하에서 30분 교반 후, 유기층을 분취하여, 수세를 행했다. 계속해서 감압 농축을 행하고, 얻어진 잔사를 디이소프로필 에테르로 세정함으로써, 목적물인 PAG-A를 유상물로서 47 g 얻었다(수율 99%).

[0243] PAG-A를 분광법으로 분석하였다. NMR 스펙트럼, 즉, DMSO-d<sub>6</sub> 중 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>19</sup>F-NMR/DMSO-d<sub>6</sub>을 도 1 및 도 2에 나타낸다. <sup>1</sup>H-NMR 분석에 있어서 미량의 잔류 용제(디이소프로필 에테르) 및 DMSO-d<sub>6</sub> 중의 물이 관측되었다.

[0244] IR(D-ATR): 3063, 2967, 1771, 1719, 1635, 1589, 1520, 1495, 1476, 1447, 1369, 1266, 1181, 1106, 1070, 998, 924, 835, 749, 684, 642, 526 cm<sup>-1</sup>.

[0245] TOF-MS(MALDI): POSITIVE M<sup>+</sup> 391(C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>S 상당)

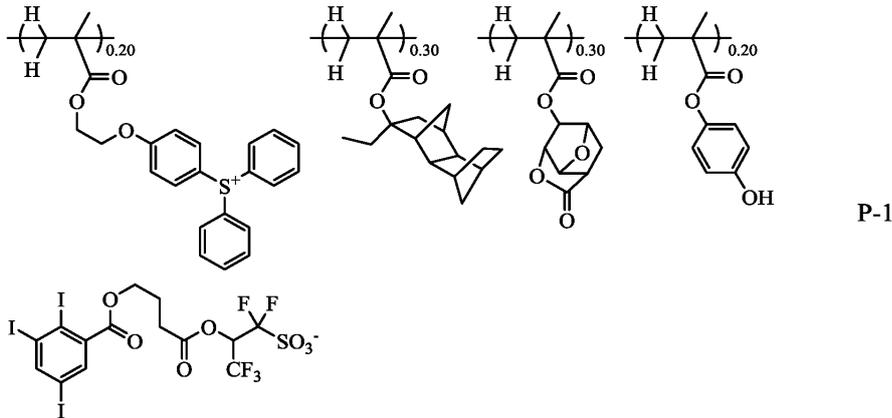
[0246] NEGATIVE M<sup>-</sup> 796(C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>F<sub>5</sub>I<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S 상당)

[0247] 2) 폴리머의 합성

[0248] 실시예 2-1

[0249] 폴리머 P-1의 합성

[0250] 질소 분위기로 한 플라스크에, PAG-A 69.6 g, 메타크릴산3-에틸-3-엑소-테트라시클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]도데카닐 24.1 g, 메타크릴산4-히드록시페닐 10.4 g, 메타크릴산4,8-디옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-5-온-2-일 19.7 g, 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸 3.4 g, 2-머캅토에탄올 0.69 g, 및 메틸에틸케톤(MEK) 214 g을 취하여, 단량체 용액을 조제했다. 질소 분위기로 한 별도의 플라스크에 71 g의 MEK를 취하여, 교반하면서 80℃까지 가열한 후, 상기 단량체 용액을 4시간에 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후, 중합액의 온도를 80℃로 유지한 채로 2시간 교반을 계속하고, 계속해서 실온까지 냉각했다. 얻어진 중합액을, MEK 100 g 및 헥산 900 g의 혼합 용제에 적하하고, 석출된 공중합체를 여과 분별했다. 상기 공중합체를 헥산 600 g으로 2회 세정한 후, 50℃에서 20시간 진공 건조하여, 하기 식으로 표시되는 백색 분말 고체형의 폴리머 P-1을 얻었다(수량 115 g, 수율 93%). 폴리머 P-1의 Mw는 14,200, Mw/Mn은 1.75였다.



[0251]

[0252] 실시예 2-2~2-8, 비교예 1-1~1-5

[0253] 폴리머 P-2~P-13의 합성

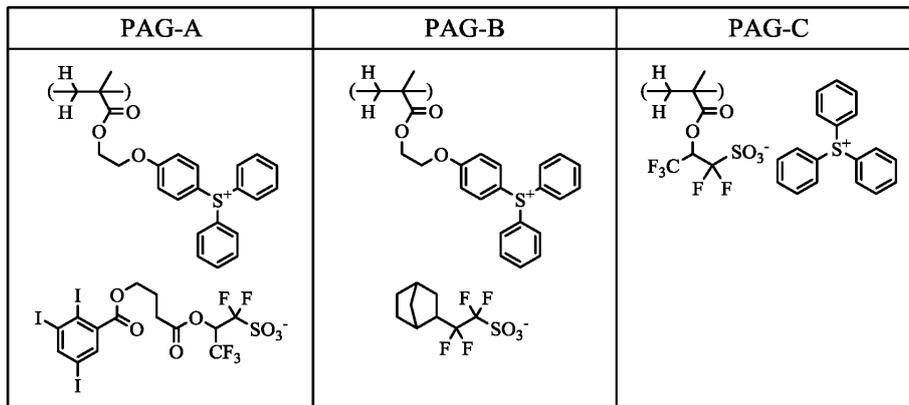
[0254] 각 단량체의 종류 및 배합비를 바꾼 것 이외에는, 실시예 2-1과 동일한 방법으로 표 1에 나타난 폴리머를 제조했다. 표 1 중, 각 단위의 구조를 표 2~4에 나타낸다. 또한, 표 1에 있어서, 도입비는 몰비를 나타낸다. 표 2 중, PAG-B 및 PAG-C는, 각각 국제 공개 제2007/069640호 및 일본 특허 공개 2008-133448호(USP 7,569,326) 공보를 참고로 합성하였음을 주지한다.

표 1

|     |     | 폴리머  | 단위 1<br>(몰비)    | 단위 2<br>(몰비)  | 단위 3<br>(몰비)  | 단위 4<br>(몰비)  | Mw     | Mw/Mn |
|-----|-----|------|-----------------|---------------|---------------|---------------|--------|-------|
| 실시예 | 2-1 | P-1  | PAG-A<br>(0.20) | A-1<br>(0.30) | B-1<br>(0.20) | B-4<br>(0.30) | 14,200 | 1.75  |
|     | 2-2 | P-2  | PAG-A<br>(0.20) | A-2<br>(0.30) | B-1<br>(0.20) | B-3<br>(0.30) | 13,852 | 1.69  |
|     | 2-3 | P-3  | PAG-A<br>(0.20) | A-3<br>(0.30) | B-1<br>(0.20) | B-5<br>(0.30) | 13,118 | 1.79  |
|     | 2-4 | P-4  | PAG-A<br>(0.20) | A-4<br>(0.45) | B-2<br>(0.35) | -             | 14,684 | 1.78  |
|     | 2-5 | P-5  | PAG-A<br>(0.20) | A-2<br>(0.45) | B-2<br>(0.35) | -             | 13,555 | 1.61  |
|     | 2-6 | P-6  | PAG-A<br>(0.20) | A-1<br>(0.35) | B-4<br>(0.45) | -             | 13,278 | 1.73  |
|     | 2-7 | P-7  | PAG-A<br>(0.20) | A-2<br>(0.30) | B-3<br>(0.45) | B-6<br>(0.05) | 14,052 | 1.65  |
|     | 2-8 | P-8  | PAG-A<br>(0.20) | A-2<br>(0.30) | B-5<br>(0.45) | B-6<br>(0.05) | 14,694 | 1.80  |
| 비교예 | 1-1 | P-9  | PAG-B<br>(0.20) | A-1<br>(0.30) | B-1<br>(0.20) | B-4<br>(0.30) | 14,752 | 1.67  |
|     | 1-2 | P-10 | PAG-C<br>(0.20) | A-1<br>(0.30) | B-1<br>(0.20) | B-4<br>(0.30) | 13,792 | 1.71  |
|     | 1-3 | P-11 | PAG-B<br>(0.20) | A-2<br>(0.30) | B-5<br>(0.45) | B-6<br>(0.05) | 13,297 | 1.64  |
|     | 1-4 | P-12 | A-1<br>(0.30)   | B-1<br>(0.20) | B-4<br>(0.50) | -             | 8,752  | 1.82  |
|     | 1-5 | P-13 | A-2<br>(0.40)   | B-3<br>(0.50) | B-6<br>(0.10) | -             | 8,478  | 1.84  |

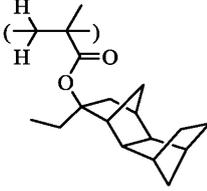
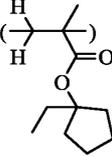
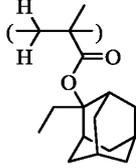
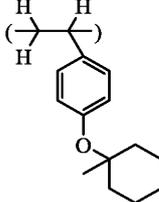
[0255]

표 2



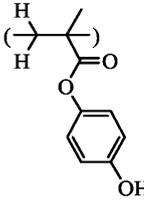
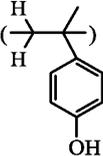
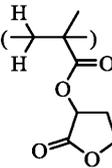
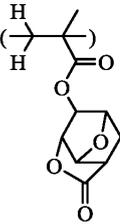
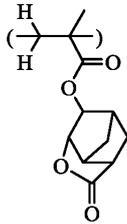
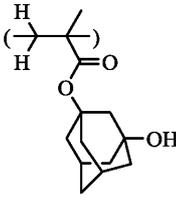
[0257]

표 3

| A-1   | A-2   | A-3   | A-4   |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |

[0259]

표 4

| B-1   | B-2   | B-3  |
|---|---|--|
|    |    |    |
| B-4   | B-5   | B-6  |
|  |  |  |

[0261]

[0263] 3) 레지스트 조성물의 조제

[0264] 실시예 3-1~3-10, 비교예 2-1~2-5

[0265] 산 확산 제어제(Q-1), 폴리머(P-1~P-13), 광산 발생제(PAG-X) 및 알칼리 가용형 계면활성제(F-1)를, 하기 표 5에 나타내는 조성으로써, 계면활성제 A(음노버사 제조) 0.01 중량%를 포함하는 용제 중에 용해하여 용액을 조합하고, 추가로 상기 용액을 0.2 μm의 테플론®제 필터로 여과함으로써, 레지스트 조성물을 조제했다.

[0266] 여기서 사용된 용제, 광산 발생제(PAG-X), 알칼리 가용형 계면활성제(F-1), 계면활성제(A) 및 산 확산 제어제(Q-1)은 다음과 같다.

[0267] \* 용제: PGMEA = 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트

[0268] GBL = γ-부티로락톤

[0269] CyHO = 시클로헥사논

[0270] \* 광산 발생제(PAG-X): 트리페닐술포늄2-(아다만탄-1-카르보닐옥시)-1,1,3,3,3-헵타플루오로프로판-1-술포네이트

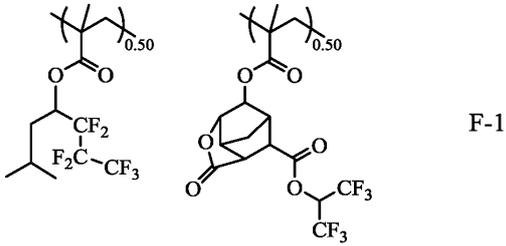
[0271] \* 산 확산 제어제(Q-1): 라우린산 2-(4-모르폴리닐)에틸에스테르

[0272] \* 알칼리 가용형 계면활성제(F-1): 폴리(메타크릴산2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-이소부틸-1-부틸/메타크릴산

9-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로에틸옥시카르보닐)-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-5-온-2-일)

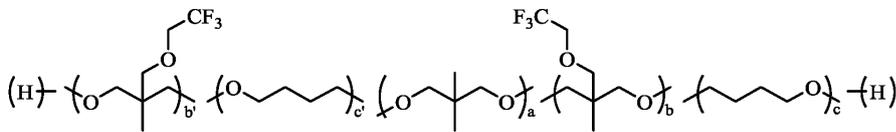
[0273] Mw = 7,700

[0274] Mw/Mn = 1.82



[0275]

[0276] \* 계면활성제 A: 3-메틸-3-(2,2,2-트리플루오로에톡시메틸)옥세탄/테트라히드로푸란 · 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 공중합물(Omnova Solutions, Inc.)



[0277]

[0278] a:(b+b'):(c+c') = 1:4~7:0.01~1(몰비)

[0279] Mw = 1,500

표 5

|     |      | 레지스트 조성물 | 수지 (pbw)  | PAG (pbw)   | 산 확산 제어제 (pbw) | 계면활성제 (pbw) | 용제 1 (pbw)    | 용제 2 (pbw)   |
|-----|------|----------|-----------|-------------|----------------|-------------|---------------|--------------|
| 실시예 | 3-1  | R-01     | P-1 (80)  | -           | Q-1 (0.6)      | -           | PGMEA (576)   | CyHO (1,728) |
|     | 3-2  | R-02     | P-2 (80)  | -           | Q-1 (0.6)      | -           | PGMEA (576)   | CyHO (1,728) |
|     | 3-3  | R-03     | P-3 (80)  | -           | Q-1 (0.6)      | -           | PGMEA (576)   | CyHO (1,728) |
|     | 3-4  | R-04     | P-4 (80)  | -           | Q-1 (0.6)      | -           | PGMEA (576)   | CyHO (1,728) |
|     | 3-5  | R-05     | P-5 (80)  | -           | Q-1 (0.6)      | -           | PGMEA (576)   | CyHO (1,728) |
|     | 3-6  | R-06     | P-6 (80)  | -           | Q-1 (0.6)      | F-1 (5.0)   | PGMEA (1,728) | GBL (192)    |
|     | 3-7  | R-07     | P-7 (80)  | -           | Q-1 (0.6)      | F-1 (5.0)   | PGMEA (1,728) | GBL (192)    |
|     | 3-8  | R-08     | P-8 (80)  | -           | Q-1 (0.6)      | F-1 (5.0)   | PGMEA (1,728) | GBL (192)    |
|     | 3-9  | R-09     | P-1 (80)  | PAG-X (3.8) | Q-1 (0.6)      | -           | PGMEA (576)   | CyHO (1,728) |
|     | 3-10 | R-10     | P-6 (80)  | PAG-X (3.8) | Q-1 (0.6)      | F-1 (5.0)   | PGMEA (1,728) | GBL (192)    |
| 비교예 | 2-1  | R-11     | P-9 (80)  | -           | Q-1 (0.6)      | -           | PGMEA (576)   | CyHO (1,728) |
|     | 2-2  | R-12     | P-10 (80) | -           | Q-1 (0.6)      | -           | PGMEA (576)   | CyHO (1,728) |
|     | 2-3  | R-13     | P-11 (80) | -           | Q-1 (0.6)      | -           | PGMEA (1,728) | GBL (192)    |
|     | 2-4  | R-14     | P-12 (80) | PAG-X (25)  | Q-1 (0.6)      | -           | PGMEA (576)   | CyHO (1,728) |
|     | 2-5  | R-15     | P-13 (80) | PAG-X (13)  | Q-1 (0.6)      | F-1 (5.0)   | PGMEA (1,728) | GBL (192)    |

[0280]

[0282] 4) EUV 노광 평가

[0283] 실시예 4-1~4-6, 비교예 3-1~3-3

[0284] 표 6에 나타내는 각 레지스트 조성물을 규소 함유 스핀온 하드마스크 SHB-A940(규소 함유량 43 중량%, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)을 20 nm 막 두께로 형성한 Si 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫플레이트를 이용하여 105 °C에서 60초간 예비 소성하여 막 두께 60 nm의 레지스트막을 제작했다. EUV 스캐너 NXE3300(ASML, NA 0.33,  $\sigma$  0.9/0.6, 사중극 조명)을 이용하여, 46 nm의 피치 및 +20% 바이어스(웨이퍼상 치수)를 갖는 홀 패턴의 마스크를 통해 레지스트막을 EUV 노광하였다. 그 레지스트막을 핫플레이트 상에서 표 6 기재의 온도에서 60초간 소성(PEB)하고, 2.38 중량% TMAH 수용액으로 30초간 현상을 행하여, 치수 23 nm의 홀 패턴을 형성하였다.

[0285] 레지스트 패턴을 평가하였다. 23 nm의 치수를 갖는 홀 패턴을 제공하는 노광량을 감도로 하였다. CD-SEM(CG-5000, Hitachi High-Technologies Corp.)을 이용하여, 홀 50개의 치수를 측정하고, 이로부터 치수 편차(3 $\sigma$ )를 구하여 CDU로 하였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

|     |     | 레지스트 조성물 | PEB 온도 (°C) | 감도 (mJ/cm <sup>2</sup> ) | CDU (nm) |
|-----|-----|----------|-------------|--------------------------|----------|
| 실시예 | 4-1 | R-01     | 75          | 23                       | 3.2      |
|     | 4-2 | R-02     | 80          | 25                       | 2.6      |
|     | 4-3 | R-03     | 80          | 28                       | 2.9      |
|     | 4-4 | R-04     | 75          | 24                       | 2.6      |
|     | 4-5 | R-05     | 80          | 25                       | 2.4      |
|     | 4-6 | R-09     | 70          | 23                       | 2.5      |
| 비교예 | 3-1 | R-11     | 75          | 32                       | 4.2      |
|     | 3-2 | R-12     | 75          | 30                       | 4.0      |
|     | 3-3 | R-14     | 80          | 35                       | 4.0      |

[0286]

[0288] 5) ArF 액침 노광 평가

[0289] 실시예 5-1~5-4, 비교예 4-1~4-2

[0290] 기판(실리콘 웨이퍼) 상에, 스핀온 카본막 ODL-102(카본 함유량 80 중량%, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)를 200 nm의 두께로 증착하고, 그 위에 규소 함유 스핀온 하드마스크 SHB-A940(규소 함유량 43 중량%)을 35 nm의 두께로 증착하였다. 트라이 레이어 프로세스를 위한 이 기판 상에, 표 7의 레지스트 조성물 각각을 스핀 코팅하고, 핫플레이트를 이용하여 100°C에서 60초간 소성하여, 두께 80 nm의 레지스트막을 제작했다.

[0291] ArF 엑시머 레이저 스캐너 NSR-S610C(Nikon Corp., NA 1.30,  $\sigma$  0.98/0.78, 35도 크로스폴 조명, 방위각 편광 조명)를 이용하여, 50 nm의 라인 및 100 nm의 피치(웨이퍼상 치수)를 갖는 패턴의 6% 하프톤 위상 시프트 마스크를 통한 액침 노광으로 레지스트 필름을 노광하였다. 액침액은 물이었다. 표 7에 기재된 온도에서 60초간 소성(PEB)하였다. PEB 후, 2.38 중량% TMAH 수용액으로 현상을 행하여, 50 nm의 스페이스 및 100 nm의 피치를 갖는 라인 앤드 스페이스(L/S) 패턴을 얻었다.

[0292] CD-SEM(CG-4000, Hitachi High-Technologies Corp.)을 이용하여 패턴을 관찰하였다. L/S 패턴이 1:1로 형성될

때의 노광량을 측정하여 이것을 감도로 하고, 엣지 거칠기(LWR)를 측정했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

|     |     | 레지스트<br>조성물 | PEB 온도<br>(°C) | 감도<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | LWR<br>(nm) |
|-----|-----|-------------|----------------|-----------------------------|-------------|
| 실시예 | 5-1 | R-06        | 95             | 31                          | 3.8         |
|     | 5-2 | R-07        | 100            | 36                          | 2.8         |
|     | 5-3 | R-08        | 100            | 38                          | 3.0         |
|     | 5-4 | R-10        | 95             | 28                          | 3.9         |
| 비교예 | 4-1 | R-13        | 100            | 37                          | 4.6         |
|     | 4-2 | R-15        | 100            | 39                          | 4.9         |

[0293]

[0295]

표 6 및 7에서, 본 발명의 범위에 속하는, 폴리머 결합된 양이온부 및 요오드화된 음이온부를 갖는 광산 발생제를 포함하는 레지스트 조성물이, 높은 감도와 향상된 CDU 및 LWR을 제공함이 입증된다.

[0296]

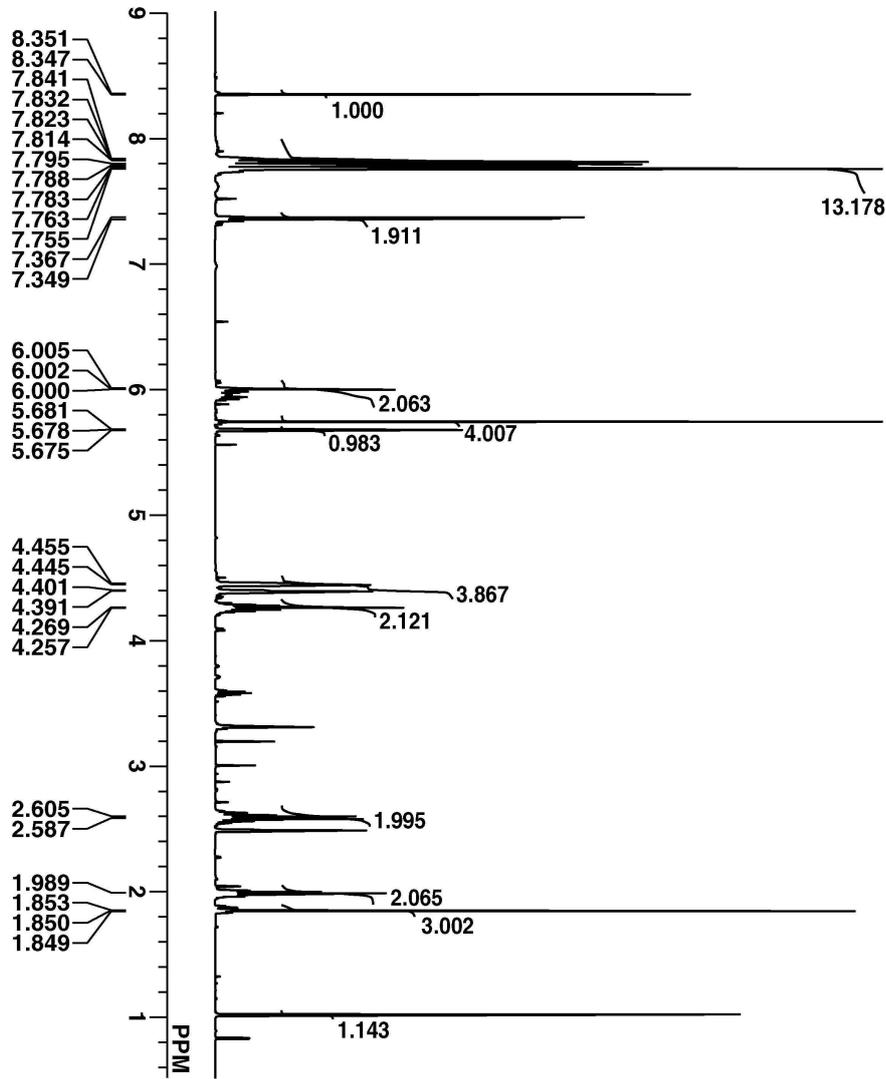
일본 특허 출원 제2017-145057호는 본원에 참고로 인용된다.

[0297]

몇몇 바람직한 실시양태를 기술하였으나, 상기 교시의 관점에서 다수의 변형 및 변화가 그에 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구범위를 벗어나지 않으면서 구체적으로 기술된 것과 다르게 실시될 수 있음이 이해되어야 한다.

도면

도면1



도면2

