

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C07C 309/73

(45) 공고일자 2005년12월23일
(11) 등록번호 10-0538501
(24) 등록일자 2005년12월16일

(21) 출원번호 10-2000-0046883
(22) 출원일자 2000년08월14일

(65) 공개번호 10-2001-0082513
(43) 공개일자 2001년08월30일

(30) 우선권주장 99-230126 1999년08월16일 일본(JP)
99-230122 1999년08월16일 일본(JP)

(73) 특허권자 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고

(72) 발명자 오사와,요우이찌
일본니가따쨩나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28-1신에쓰
가가꾸고교가부시끼가이샤고세기쥬쯔겐꾸쇼내

와따나베,준
일본니가따쨩나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28-1신에쓰
가가꾸고교가부시끼가이샤고세기쥬쯔겐꾸쇼내

구사끼,와따루
일본니가따쨩나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28-1신에쓰
가가꾸고교가부시끼가이샤고세기쥬쯔겐꾸쇼내

와따나베,사또시
일본니가따쨩나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28-1신에쓰
가가꾸고교가부시끼가이샤고세기쥬쯔겐꾸쇼내

나가따,다게시
일본니가따쨩나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28-1신에쓰
가가꾸고교가부시끼가이샤고세기쥬쯔겐꾸쇼내

나구라,시게히로
일본니가따쨩나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28-1신에쓰
가가꾸고교가부시끼가이샤고세기쥬쯔겐꾸쇼내

(74) 대리인 장수길
구영창

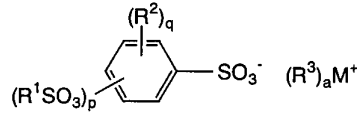
심사관 : 김용

(54) 신규한 오늄염, 레지스트 재료용 광산발생제, 레지스트재료 및 패턴 형성 방법

요약

본 발명은 하기 화학식 1로 나타내어지는 오늄염을 제공한다. 본 발명의 오늄염을 이용한 화학증폭형 레지스트 재료는 분자내에 술폰산 에스테르기를 함유함으로써 해상성, 초점 여유도가 우수하고, PED가 장시간에 걸치는 경우에도 선폭 변동, 형상 열화가 적으며, 도포 후, 현상 후, 박리 후의 이물기가 적고, 현상 후의 패턴 프로파일 형상이 우수하며, 미세 가공에 적합한 고해상성을 갖고, 특히 원자외선 리소그래피에 있어서 크게 위력을 발휘한다.

화학식 1



상기 식에서, R¹은 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고, R²는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타내고, p는 1 내지 5의 정수이고, q는 0 내지 4의 정수이고, p+q=5이며, R³은 동일하거나 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고, M은 황 원자 또는 요오드 원자를 나타내며, M이 황 원자인 경우 a는 3이고, M이 요오드 원자인 경우 a는 2이다.

색인어

오늄염, 화학증폭형 레지스트 재료, 술폰산 에스테르기, 해상성, 초점 여유도, 원자외선 리소그래피

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 자외선, 원자외선, 전자선, X선, 엑시머 레이저, γ선, 싱크로트론 방사선 등의 방사선에 감응하는 집적 회로를 제작하기 위한 화학 증폭형 레지스트 재료 등에 사용되는 오늄염 및 레지스트 재료용 광산발생제 및 이 오늄염을 함유하는 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

LSI의 고집적화와 고속도화에 따라 패턴 룰의 미세화가 요구되고 있는 가운데, 차세대의 미세 가공 기술로서 원자외선 리소그래피가 유망시되고 있다.

최근, 원자외선의 광원으로서는 고휘도의 KrF 엑시머 레이저, 또한 파장이 짧은 ArF 엑시머 레이저를 이용하는 기술이 주목 받고 있으며, 노광의 단파장화와 레지스트 재료의 고해상도화로 보다 미세한 가공 기술이 요망되고 있다.

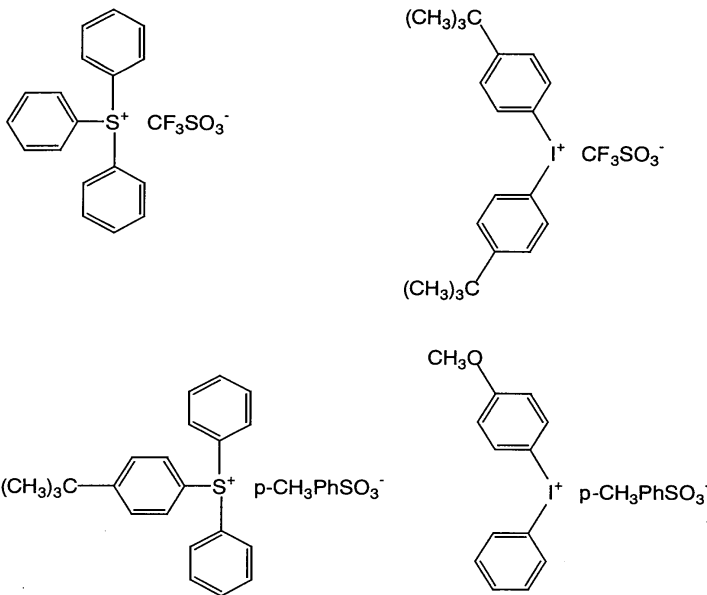
이러한 관점에서 최근 개발된 산을 촉매로 한 화학 증폭형 레지스트 재료는, 감도, 해상도, 드라이 에칭 내성이 높고, 우수한 특징을 갖는 것으로 원자외선 리소그래피에 특히 유망한 레지스트 재료이다. 이 화학 증폭 레지스트에는 노광부가 제거되고 미노광부가 잔류하는 포지형과, 노광부가 남고 미노광부가 제거되는 네가형이 있다.

알칼리 현상액을 사용하는 화학 증폭 포지형 레지스트 재료에서는 알칼리 가용성의 페놀 또는 카르복실산의 일부 또는 전부를 산에 불안정한 보호기(산불안정기)로 보호한 수지 및(또는) 화합물을 노광에 의해 발생한 산으로 촉매적으로 분해하고, 노광부에 페놀 또는 카르복실산을 발생시켜 노광부를 알칼리 현상액으로 제거한다. 또한, 상기 네가형 레지스트 재료에서는 알칼리 가용성의 페놀 또는 카르복실산을 갖는 수지 및(또는) 화합물과 산으로 상기 수지 또는 화합물을 결합(가교)할 수 있는 화합물(가교제)을 노광에 의해 발생한 산으로 가교시키고, 노광부를 알칼리 현상액에 불용화하고, 미노광부를 알칼리 현상액으로 제거하는 것이다.

상기 화학 증폭 포지형 레지스트 재료는 결합제인 산불안정기를 갖는 수지와 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(이하, 광산발생제라고 한다)을 용제에 용해한 레지스트 용액을 제조하고, 기판상에 여러가지 방법으로 도포하고 필요에 따라 가열, 용매를 제거하여 레지스트막을 형성한다. 이어서, 방사선 조사, 예를 들면 원자외선을 광원으로 하여 이 레지스트막에 소정의 마스크 패턴을 통하여 노광을 행한다. 또한, 필요에 따라 산에 의한 축매 반응을 진행시키기 위하여 노광 후의 소성(PEB: post exposure bake)을 행하고, 알칼리 수용액에 의한 현상을 행하여 노광부의 레지스트막을 제거함으로써 포지형의 패턴 프로파일을 얻는다. 여러가지 방법으로 기판을 에칭한 후, 잔존하는 레지스트막을 박리액에 의한 용해나 애싱에 의해 제거하여 기판상에 패턴 프로파일을 제작한다.

KrF 엑시머 레이저용의 화학 증폭 포지형 레지스트 재료에는, 페놀계의 수지, 예를 들면 폴리히드록시스티렌의 페놀성 히드록실기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 산에 불안정한 보호기로 보호한 수지가 사용되고 있으며, 광산발생제에는 요오드늄염이나 술포늄염 등의 오늄염, 비스술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시이미드 등이 사용되어 왔다. 또한, 필요에 따라 분자량 3000 이하의 카르복실산 및(또는) 페놀 유도체 등의 카르복실산 및(또는) 페놀성 히드록실기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 산불안정기로 보호한 용해 저지/촉진 화합물, 용해 특성 향상을 위한 카르복실산 화합물, 콘트라스트 향상을 위한 염기성 화합물, 도포성 향상을 위한 계면 활성제 등이 첨가된다.

여기에서, 하기에 나타낸 광산발생제의 오늄염은 감도, 해상도가 우수하고, N-술포닐옥시이미드계의 광산발생제에 보이지는 보존 안정성의 저하도 없으며, 화학 증폭형 레지스트 재료, 특히 KrF 엑시머 레이저를 사용한 화학 증폭 포지형 레지스트 재료의 광산발생제로서 적합하게 사용된다.



그러나, 요구되는 패턴 크기의 미세화에 따라, 이들 광산발생제를 사용한 경우에도 해상성이 낮고, 환경에 대한 안정성이 낮으며, 알칼리 현상액으로 현상할 때 또는 레지스트를 용제로 박리할 때 미용해성 또는 저용해성의 이물이 발현하는 등의 문제가 발생해 왔다.

이 경우, 해상성에 관해서는 사용하는 수지의 산불안정기를 보다 산에 대하여 끊어지기 쉽게 하거나 염기성 첨가물, 공정 조건으로 개선하고 있다.

또한, 레지스트 재료에 있어서 2종 이상의 광산발생제의 사용(병용)은 공지된 기술이지만(일본 특허 공개 제(평) 8-123032호 공보), 방사선 조사에 의해 3개 이상의 불소 원자를 갖는 술포산을 발생하는 화합물과, 방사선의 조사에 의해 불소 원자를 전혀 갖지 않는 술포산을 발생하는 화합물의 조합으로 이루어지는 감방사선성 산발생제를 함유함으로써, 나노 오판 라프트 또는 막면의 거칠음을 발생시키지 않고, 해상도가 우수하다는 보고가 있다(일본 특허 공개 제(평) 11-72921호 공보). 그러나, 본 발명자의 검토에서는 해상성 및 현상시의 패턴상의 이물에 대한 효과에 있어서 만족할 수 없었다.

또한, 미세화에 따른 해상성의 향상을 목적으로 다가 에놀에테르 화합물과 폴리히드록시스티렌으로 대표되는 알칼리 가용성 수지를 기관상에서 열 가교시키고, 방사선 조사, PEB(Post exposure bake) 등의 공정을 거쳐 패턴을 얻는 포지형 감광성 조성물(일본 특허 공개 제(평) 6-148889호 공보), 감광성 산발생체와 중합체로서 히드록시스티렌과 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 혼합물을 포함하는 감광성 레지스트 조성물(일본 특허 공개 제(평) 6-266112호 공보)이 보고되어 있지만, 해상성, 패턴 프로파일 형상을 만족할 수 없고, 또한 PED(Post Exposure Delay) 슬리밍이 큰 문제였다.

한편, 환경 안정성은 크게 나누어 2종류가 있다. 하나는 레지스트막상의 공기 중의 염기나 레지스트막하의 기관상의 염기로 노광에 의해 발생한 산이 불활성화되는 문제이고, 이것은 산 강도가 높은 산을 발생하는 광산발생체를 사용했을 때 자주 보여지는 현상이다. 이 문제에 관해서는, 사용하는 수지의 산불안정기를 산에 대하여 끊기 쉽게 하거나 발생산의 산 강도를 낮게(약하게) 함으로써 해결하는 방향에 있다. 또한, 또 하나의 환경 안정성의 문제는 노광과 노광 후의 소성(PEB: post exposure bake)이 지연되는 경우(PED: post exposure delay)에 레지스트막중을 발생산이 확산하여 산불안정기가 끊어지기 어려운 경우에는 산의 불활성화, 산불안정기가 끊어지기 쉬운 경우에는 산분해 반응이 진행하여 패턴 프로파일이 변동하는 경우가 많다. 예를 들면, 아세탈을 중심으로 한 산불안정기를 갖는 화학 증폭 포지형 레지스트 재료의 경우에는, 미노광부의 선폭이 가늘어지는 경우가 많다.

상기와 같이 보다 고해상성을 얻기 위해서는, 수지에 의해 끊어지기 쉬운 산불안정기를 도입하는 것이 필요하며, 광산발생체로서는 확산성이 낮은 산을 발생할 것이 요구된다. 이 저확산성의 산으로서, 10-감포술폰산과 같은 알킬술폰산이 여러가지 검토되고 있다. 그러나, 이 알킬술폰산은 종래 사용되고 있던 플루오로화알킬술폰산이나 아릴술폰산의 산 강도에 대하여 약하고, 산 강도의 약함을 산의 양으로 커버하지 않으면 안되기 때문에, 보다 다량의 산을 발생하지 않으며 안되어 노광 시간의 증대로 연결되고 생산성이 떨어지는 경우가 많다.

이 문제에 대하여 아릴술폰산에 알킬기나 카르보닐기, 카르복실산 에스테르기를 도입한 광산발생체를 사용한 레지스트 재료가 공개되어 있다(일본 특허 공개 제(평) 6-199770호, 9-244234호, 9-258435호 공보).

그러나, 본 발명자들의 검토에서는 벤젠환에 카르보닐기, 카르복실산 에스테르를 직접 도입하면 발생산의 확산성은 억제되기는 하지만, 광산발생체의 248 nm 부근의 광 흡수가 증대하거나, 단순한 알킬기의 도입으로는 현상시에 이물이 발생하여 바람직하지 않다.

또한, 알칼리 현상시 및(또는) 레지스트의 용제에 의한 박리시의 이물에 관해서는, 광산발생체의 광분해물, 미분해물(광산발생체 그대로), 저용해성의 수지 등, 여러 요인이 있어 현시점에서 요인이 특정되어 있지는 않지만, 현상액(수용액) 또는 박리 용제에 대한 용해성(친화성)이나 수지에 대한 용해성(친화성)이 관련되어 있는 것 같다.

레지스트 재료의 광산발생체로서는, 레지스트 용제 및 수지에 대한 용해성(상용성)이 충분히 높고 보존 안정성이 양호하며 독성이 없고 도포성이 양호하며, 현상 후의 패턴 형성시, 또한 레지스트 박리시에 이물을 발생시키지 않는 것, 패턴 프로파일 형상, PED 안정성이 양호한 것이 요구되지만, 종래의 광산발생체, 특히 단순한 알킬술폰산이나 아릴술폰산을 발생하는 광산발생체는 이들을 모두 충족하고 있지 않다.

집적 회로의 패턴 미세화에 따라, 해상성은 물론 PED에 의한 선폭 변동, 현상 후, 박리 후의 이물 문제는 더욱 심각해져 왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

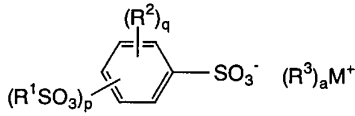
본 발명의 목적은 상기한 여러가지 문제를 해결하여 특히 해상성이나 패턴 프로파일 형상, 현상 후, 박리 후의 이물이 적은 화학 증폭형 레지스트 재료 등의 레지스트 재료에 적합한 신규 오염염 및 레지스트 재료용 광산발생체 및 레지스트 재료 및 이것을 이용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토를 행한 결과, 하기 화학식 1로 나타내어지는 오염염, 특히 1a 및 1aa로 나타내어지는 술포늄염, 또는 1b로 나타내어지는 요오드늄염을 화학 증폭형 레지스트 재료의 광산발생체로서 사용

함으로써 보존 안정성, 도포성이 우수하고, PED가 장시간에 걸치는 경우에도 선풍 변동, 형상 열화가 적으며, 도포 후, 현상 후, 박리 후의 이물이 적고, 현상 후의 패턴 프로파일 형상이 우수하며, 미세 가공에 적합한 고해상성을 갖고, 특히 원자의 리소그래피에 있어서 대단히 위력을 발휘하는 것을 발견하였다.

<화학식 1>



상기 식에서, R¹은 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고,

R²는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타내고,

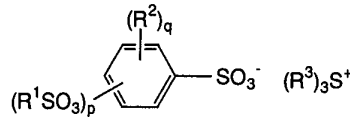
p는 1 내지 5의 정수이며, q는 0 내지 4의 정수이고, p+q=5이며,

R³은 동일하거나 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고,

M은 황 원자 또는 요오드 원자를 나타내며,

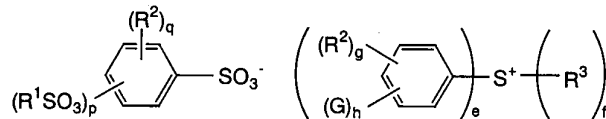
M이 황 원자인 경우 a는 3이고, M이 요오드 원자인 경우 a는 2이다.

화학식 1a



상기 식에서, R¹, R², p, q 및 R³은 상기와 동일하다.

화학식 1aa



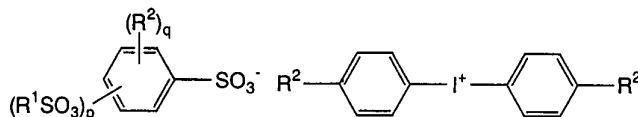
상기 식에서, R¹, R², p 및 q는 상기와 동일하고,

G는 산소 원자에 결합한 산불안정기 또는 R²O- 또는 (R²)₂N-를 나타내고,

g는 0 내지 4의 정수이고, h는 1 내지 5의 정수이고, g+h=5이며,

e는 1 내지 3의 정수, f는 0 내지 2의 정수이고, e+f=3이다.

화학식 1b

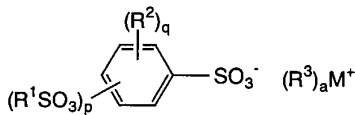


상기 식에서, R¹, R², p 및 q는 상기와 동일하다.

즉, 본 발명의 상기 화학식 1의 오염염을 화학 증폭형 레지스트 재료의 광산발생제로서 사용하면, 술폰산 에스테르 부위의 효과로 고해상도, 광범위한 초점 심도를 갖는 레지스트상을 얻을 수 있고, 적당한 확산성을 갖기 때문에 PED에 의한 패턴 프로파일의 열화도 적으며, 또한 술폰산 에스테르의 극성 때문에 알칼리 현상시 /레지스트 박리시에 이물을 적게 할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이른 것이다.

이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명하면, 본 발명은 우선 첫째로 하기 화학식 1로 나타내어지고, 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴술폰닐옥시벤젠술폰산 음이온을 갖는 신규한 오염염을 제공하는 것이다.

<화학식 1>



상기 식에서, R¹은 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고,

R²는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타내고,

p는 1 내지 5의 정수이고, q는 0 내지 4의 정수이고, p+q=5이며,

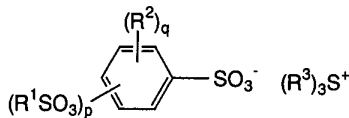
R³은 동일하거나 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고,

M은 황 원자 또는 요오드 원자를 나타내며,

M이 황 원자인 경우 a는 3이고, M이 요오드 원자인 경우 a는 2이다.

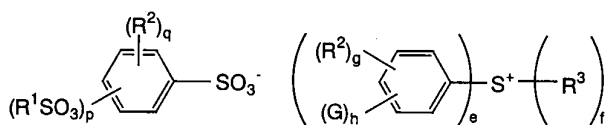
또한, 보다 상세하게는 하기 화학식 1a 또는 1aa로 나타내어지고, 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴술폰닐옥시벤젠술폰산 음이온을 갖는 신규한 술폰염을 제공하는 것이다.

<화학식 1a>



상기 식에서, R¹, R², p, q 및 R³은 상기와 동일하다.

<화학식 1aa>



상기 식에서, R¹, R², p 및 q는 상기와 동일하고,

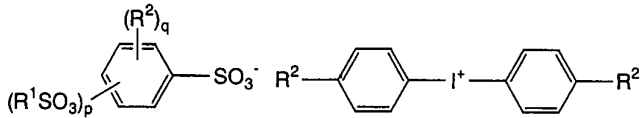
G는 산소 원자에 결합한 산불안정기 또는 R²O- 또는 (R²)₂N-를 나타내고,

g는 0 내지 4의 정수이고, h는 1 내지 5의 정수이고, g+h=5이며,

e는 1 내지 3의 정수, f는 0 내지 2의 정수이고 e+f=3이다.

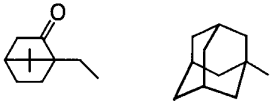
또한, 하기 화학식 1b로 나타내어지고, 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴술포닐옥시벤젠술포산 음이온을 갖는 신규한 요오드늄염을 제공하는 것이다.

<화학식 1b>



상기 식에서, R¹, R², p 및 q는 상기와 동일하다.

상기 화학식 1, 1a, 1aa 및 1b에 있어서, R¹은 동일하거나 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, sec-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, sec-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, 하기 화학식으로 나타내어지는 기 등의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 4-메톡시페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 2,4,6-트리아이소프로필페닐기, 4-플루오로페닐기, 펜타플루오로페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 나타내지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

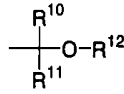


또한, 상기 화학식 1, 1a, 1aa 및 1b에 있어서, R²는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, sec-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, sec-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기 등의 직쇄, 분지, 환상의 알킬기, 2-옥소프로필기, 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기, 2-히드록시시클로펜틸기, 2-히드록시시클로헥실기 등의 옥소 치환, 히드록시 치환 등의 치환 알킬기를 나타내지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 화학식 1, 1a 및 1aa에 있어서, R³은 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다. 구체적으로 R³은 동일하거나 상이할 수 있으며, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, sec-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, sec-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기 등의 직쇄, 분지, 환상의 알킬기, 2-옥소프로필기, 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기, 2-히드록시시클로펜틸기, 2-히드록시시클로헥실기 등의 옥소 치환, 히드록시 치환 등의 치환 알킬기, 또는 페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 4-메톡시페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-tert-부톡시페닐기, 4-시클로헥실페닐기, 4-시클로헥실옥시페닐기, 2,4-디메틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 2,4,6-트리아이소프로필페닐기, 3,4-비스(tert-부톡시)페닐기, 4-디메틸아미노페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등의 비치환 아릴기, 알킬 치환, 알콕시 치환, 아미노 치환, 알킬아미노 치환 등의 치환 아릴기를 나타내지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. p는 1 내지 5의 정수, q는 0 내지 4의 정수이고, p+q=5이다. 상기 화학식 1에서 M은 황 원자 또는 요오드 원자를 나타내고, M이 황 원자일 때 a는 3이고, M이 요오드 원자일 때 a는 2이다.

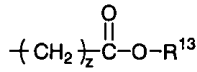
또한, 상기 화학식 1aa에 있어서, G는 산소 원자에 결합한 산불안정기, R²O-로 나타내어지는 알콕시기 또는 (R²)₂N-를 나타낸다. R²는 상술한 것과 동일하다. 산소 원자에 결합한 산불안정기는 한정되는 것은 아니지만, 페놀성 히드록실기의

수소 원자를 하기 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 15의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기, 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기 등으로 치환한 것이 바람직하다.

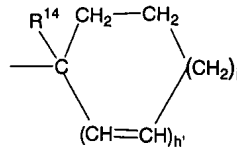
화학식 4



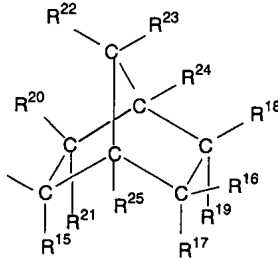
화학식 5



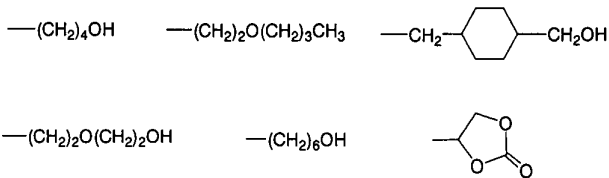
화학식 6



화학식 7



상기 식에서, R¹⁰ 및 R¹¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기 등을 예시할 수 있다. R¹²는 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 산소 원자 등의 헤테로 원자를 가질 수 있는 1가 탄화수소기를 나타내고, 직쇄, 분지쇄, 환상의 알킬기, 이들 수소 원자의 일부가 히드록실기, 알콕시기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기 등으로 치환된 것을 들 수 있으며, 구체적으로는 하기의 치환 알킬기 등을 예시할 수 있다.



R¹⁰과 R¹¹, R¹⁰과 R¹² 및 R¹¹과 R¹²는 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²는 각각 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타낸다.

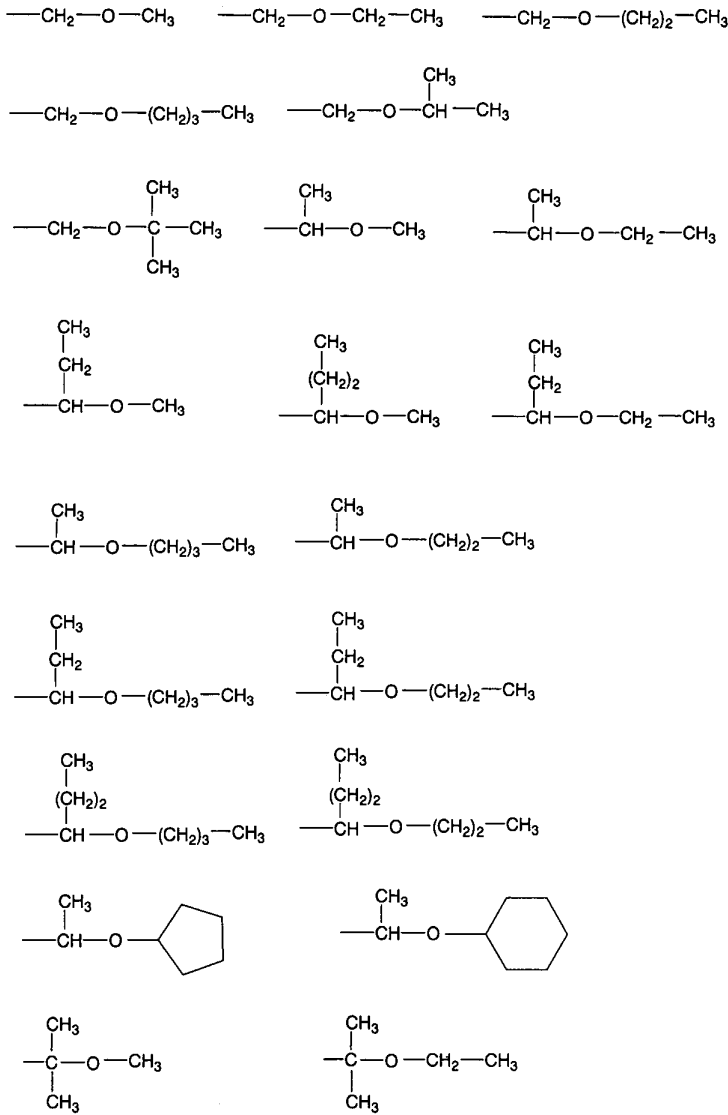
R¹³은 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 15의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 또는 상기 화학식 4로 나타내어지는 기를 나타내고, 3급 알킬기로서 구체적으로는 tert-부틸기, tert-아밀기, 1,1-디에틸프로필기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-부틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로헥실기, 1-부틸시클로헥실기, 1-에틸-2-시클로펜테닐기, 1-에틸-2-시클로헥세닐기, 2-메틸-2-아다만틸기 등을 들 수 있고, 트리알킬실릴기

로서 구체적으로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 디메틸-tert-부틸실릴기 등을 들 수 있으며, 옥소알킬기로서 구체적으로는 3-옥소시클로헥실기, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일기, 5-메틸-2-옥소옥솔란-5-일기 등을 들 수 있으며, z는 0 내지 6의 정수이다.

R^{14} 는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아릴기를 나타내고, 직쇄, 분지쇄, 환상의 알킬기로서 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기 등을 예시할 수 있으며, 치환될 수 있는 아릴기로서 구체적으로는 페닐기, 메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기 등을 들 수 있고, h'는 0 또는 1이고, i는 0, 1, 2 또는 3이고, $2h'+i=2$ 또는 3을 만족하는 수이다.

R^{15} 는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아릴기를 나타내고, 구체적으로는 R^{14} 와 동일한 것을 예시할 수 있으며, R^{16} 내지 R^{25} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 1가 탄화수소기를 나타내고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기 등의 직쇄, 분지쇄, 환상의 알킬기, 이들 수소 원자의 일부가 히드록실기, 알콕시기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기, 시아노기, 머캡토기, 알킬티오기, 술포기 등으로 치환된 것을 예시할 수 있고, R^{16} 내지 R^{25} 는 서로 환을 형성할 수 있으며(예를 들면, R^{16} 과 R^{17} , R^{16} 과 R^{18} , R^{17} 과 R^{19} , R^{18} 과 R^{19} , R^{20} 과 R^{21} 및 R^{22} 와 R^{23} 등), 그 경우 탄소수 1 내지 15의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 2가 탄화수소기를 나타내고, 상기 1가 탄화수소기에서 예시한 것으로부터 수소 원자를 1개 제외한 것을 예시할 수 있으며 또한, R^{16} 내지 R^{25} 는 인접하는 탄소에 결합하는 것 끼리 아무것도 개재하지 않고 결합하며, 이중 결합을 형성할 수 있다(예를 들면, R^{16} 과 R^{18} , R^{18} 과 R^{24} 및 R^{22} 와 R^{24} 등).

상기 화학식 4로 나타내어지는 산불안정기 중 직쇄 또는 분지쇄 것으로서는 구체적으로 하기의 기를 예시할 수 있다.

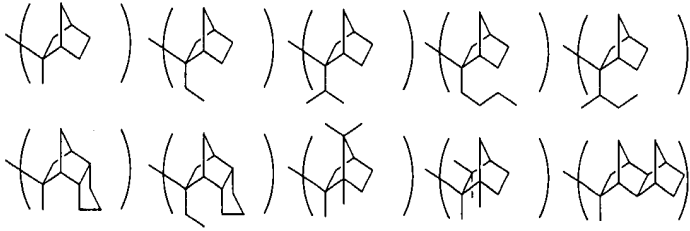


상기 화학식 4로 나타내어지는 산불안정기 중, 환상의 것으로서는 구체적으로는 테트라히드로푸란-2-일기, 2-메틸테트라히드로푸란-2-일기, 테트라히드로피란-2-일기, 2-메틸테트라히드로피란-2-일기 등을 예시할 수 있다.

상기 화학식 5의 산불안정기로서는, 구체적으로는 tert-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐메틸기, tert-아밀옥시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐메틸기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐메틸기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐메틸기, 1-에틸-2-시클로펜틸옥시카르보닐기, 1-에틸-2-시클로펜틸옥시카르보닐메틸기, 1-에톡시에톡시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로푸라닐옥시카르보닐메틸기 등을 예시할 수 있다.

상기 화학식 6의 산불안정기로서는, 구체적으로는 1-메틸시클로펜틸, 1-에틸시클로펜틸, 1-n-프로필시클로펜틸, 1-이소프로필시클로펜틸, 1-n-부틸시클로펜틸, 1-sec-부틸시클로펜틸, 1-메틸시클로헥실, 1-에틸시클로헥실, 3-메틸-1-시클로펜텐-3-일, 3-에틸-1-시클로펜텐-3-일, 3-메틸-1-시클로헥센-3-일, 3-에틸-1-시클로헥센-3-일 등을 예시할 수 있다.

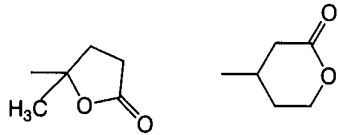
상기 화학식 7의 산불안정기로서는, 구체적으로 하기의 기를 예시할 수 있다.



탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 15의 비환상의 3급 알킬기로서는 tert-부틸기, tert-아밀기, 3-에틸-3-펜틸기, 디메틸벤질기 등을 들 수 있다.

각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기로서는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, tert-부틸디메틸실릴기 등을 들 수 있다.

탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기로서는, 3-옥소시클로헥실기, 하기 화학식으로 나타내어지는 기를 들 수 있다.



탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로서는, 벤질기, 메틸벤질기, 디메틸벤질기, 디페닐메틸기, 1,1-디페닐에틸기 등을 들 수 있다.

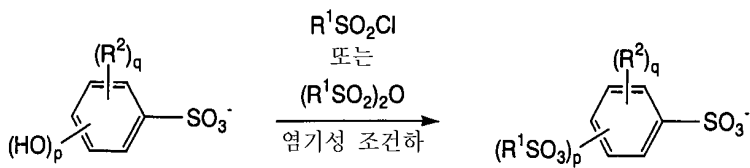
본 발명의 오늄염은 술포닐옥시벤젠술포산 음이온과 요오드늄 양이온 또는 술포늄 양이온으로 이루어지는 것이고, 하기의 양이온과 음이온의 조합이 있다. 구체적으로는 음이온으로서 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 4-(4'-메톡시페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 4-페닐술포닐옥시벤젠술포산 음이온, 4-(2',4',6'-트리메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 4-(2'-나프틸술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 4-(10'-캄포술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 4-메탄술포닐옥시벤젠술포산 음이온, 4-(n-부탄술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 2,5-비스(페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 또한 치환 위치는 특정되지 않지만, (4'-메틸페닐술포닐옥시)메틸벤젠술포산 음이온 등을 들 수 있고, 이 중 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 4-페닐술포닐옥시벤젠술포산 음이온, 4-(10'-캄포술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 2,5-비스(페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온이 적합하다. 요오드늄 양이온으로서 디페닐요오드늄, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄, 4-메톡시페닐-페닐요오드늄, 4-에톡시페닐-페닐요오드늄, 4-tert-부톡시페닐-페닐요오드늄 등을 들 수 있다. 이 중, 디페닐요오드늄, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄이 적합하게 사용된다. 술포늄 양이온으로서는 트리페닐술포늄, 4-히드록시페닐디페닐술포늄, (4-tert-부틸페닐)디페닐술포늄, 비스(4-tert-부틸페닐)페닐술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, 4-메틸페닐디페닐술포늄, 비스(4-메틸페닐)페닐술포늄, 트리스(4-메틸페닐)술포늄, (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(4-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시페닐)술포늄, (3-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3-tert-부톡시페닐)술포늄, (3,4-디tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3,4-디tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3,4-디tert-부톡시페닐)술포늄, 디페닐(4-티오펜옥시페닐)술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)술포늄, (4-tert-부톡시페닐)비스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 트리스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄, 트리스(4-에톡시페닐)술포늄, 2-나프틸디페닐술포늄, 디메틸-2-나프틸술포늄, 4-히드록시디페닐디메틸술포늄, 4-메톡시페닐디메틸술포늄, 디메틸페닐술포늄, 디페닐메틸술포늄, 트리메틸술포늄, 2-옥소시클로헥실시클로헥실메틸술포늄, 2-옥소시클로헥실-메틸-페닐술포늄, 2-옥소시클로펜틸-메틸-페닐술포늄, 2-옥소프로필-메틸-페닐술포늄, 트리벤질술포늄 등을 들 수 있고, 이 중 트리페닐술포늄, 4-tert-부톡시페닐디페닐술포늄, 디페닐메틸술포늄, 디메틸페닐술포늄, 4-tert-부틸페닐디페닐술포늄, 트리스(4-메틸페닐)술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄 등이 적합하게 사용된다.

이 중에서 특히 바람직하게 사용되는 것은 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 트리페닐술포늄, 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산-4-tert-부톡시페닐디페닐술포늄, 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산-4-tert-부틸페닐디페닐술포늄, 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산-디메틸페닐술포늄, 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산-트리스(4-tert-부톡시페닐)술포늄, 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산-트리스(4-메틸페닐)술포늄, 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤

젠술폰산-트리스(4-tert-부틸페닐)술폰늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리페닐술폰늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산-4-tert-부톡시페닐디페닐술폰늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산-4-tert-부틸페닐디페닐술폰늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산-디메틸페닐술폰늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산-트리스(4-tert부톡시페닐)술폰늄, 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 디페닐요오드늄, 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄, 2,5-비스(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리페닐술폰늄, 2,5-비스(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리스(4-메틸페닐)술폰늄, 2,5-비스(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리스(4-tert-부틸페닐)술폰늄, 2,5-비스(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄 등을 들 수 있다.

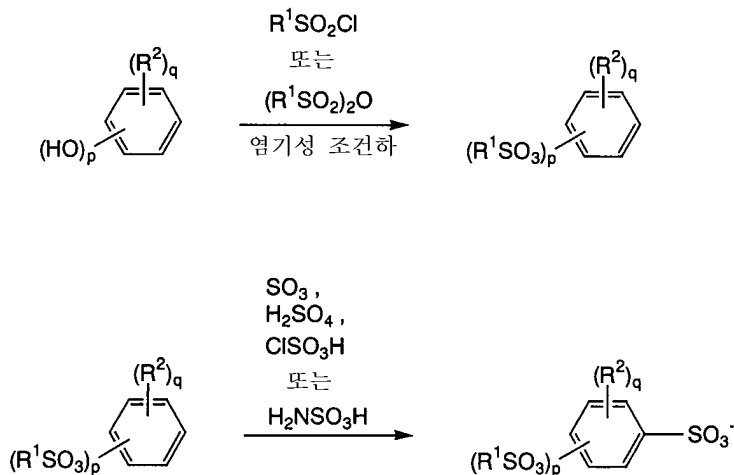
이하, 본 발명의 오염염의 합성 방법에 대하여 기재하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 오염염의 술폰닐옥시벤젠술폰산 음이온은 페놀술폰산과 술폰닐할라이드 또는 술폰산 무수물로 축합시키는 방법과, 술폰산 페놀에스테르를 술폰산화하는 방법이 있다. 페놀술폰산 또는 히드로퀴논술폰산, 크레졸술폰산 등의 페놀성 히드록실기를 갖는 벤젠술폰산과 술폰닐할라이드 등을 축합할 때에는 염기성 조건하에서 행하는 것이 필요하다.



식 중, R¹, R², p 및 q는 각각 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

또한, 페놀류와 술폰닐클로라이드를 축합할 때에도 염기성 조건하에서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 술폰산화는 삼산화황, 황산, 클로로술폰산, 아마이드황산 등의 기존의 방법으로 합성할 수 있다.



식 중, R¹, R², p 및 q는 각각 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

대응하는 술폰늄염, 요오드늄염의 합성은 특히 제한되지 않지만, 음이온에는 할로젠화 이온, 알킬술폰산 등의 아릴술폰산보다도 약한 산 강도를 갖는 것이 바람직하다. 트리플루오로메탄술폰산과 같은 강산 음이온을 갖는 술폰늄염은 상기에서 합성한 술폰닐옥시벤젠술폰산과의 음이온 교환이 곤란하기 때문에, 강산 음이온을 갖는 오염염을 원료로 사용하는 경우에는 일본 특허 공개 제(평) 7-333844호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 이온 교환 크로마토에 의한 음이온 교환을 행하고, 수산화물 이온을 갖는 오염염을 얻은 후에 상기 술폰닐옥시벤젠술폰산 음이온과 음이온 교환시키는 것이 바람직하다. 술폰늄염이나 요오드늄염은 The Chemistry of sulfonium group Part 1 Jhon-Wiley & Sons(1981), Advanced Photochemistry, vol. 17 Jhon-Wiley & Sons(1992), J.Org. Chem., 1988. 53. 5571-5573 또는 일본 특허 공개 제(평) 7-25846호 공보 등을 참고로 합성할 수 있다.

음이온 교환은 특히 제한되지 않지만, 오염염 1 몰에 대하여 상기 합성한 술폰닐옥시벤젠술폰산 음이온을 1 몰 이상, 바람직하게는 1 내지 3 몰 사용하는 것이 적합하다. 용제계는 메탄올, 에탄올 등의 알코올계 용제나, 디클로로메탄-수계 등의 2층계로 행할 수 있다. 할로겐화 이온을 갖는 오염염의 음이온 교환에는 일본 특허 공개 제(평) 9-323970호 공보에 기재한 탄산납을 사용함으로써 보다 정량적으로 행할 수 있다.

본 발명의 화학식 1, 1a, 1aa 및 1b로 나타내어지는 오염염의 용도는 특히 한정되는 것은 아니지만, 레지스트 재료, 특히 화학 증폭형 레지스트 재료의 광산발생제로서의 용도로 유용하다.

즉, 본 발명의 화학식 1, 1a, 1aa 및 1b로 나타내어지는 오염염은 자외선, 원자외선, 전자선, X선, 엑시머 레이저, γ선, 싱크로트론 방사선 등의 방사선에 감응하는 집적 회로를 제작하기 위한 레지스트로서 적합한 화학 증폭형 레지스트 재료의 광산발생제로서 적합하게 사용된다. 이 경우, 포지형 레지스트 재료용으로서 또는 네가형 레지스트 재료용으로서 사용할 수 있다.

따라서, 본 발명은 하기 레지스트 재료를 제공한다.

- (i) 광산발생제로서 상기 화학식 1로 나타내어지는 술폰늄염을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.
- (ii) 광산발생제로서 상기 화학식 1a로 나타내어지는 술폰늄염을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.
- (iii) 광산발생제로서 상기 화학식 1aa로 나타내어지는 술폰늄염을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.
- (iv) 광산발생제로서 상기 화학식 1b로 나타내어지는 요오드늄염을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.

본 발명의 레지스트 재료의 태양은 하기와 같다.

<1>

(A) 산의 작용으로 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지

(B) 상기 화학식 1, 1a, 1aa 또는 1b로 나타내어지는 오염염

(J) 유기 용제

를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 증폭 포지형 레지스트 재료

<2> 또한,

(C) 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 상기 화학식 1, 1a, 1aa 및 1b 이외의 광산발생제를 포함하는 것을 특징으로 하는 <1> 기재의 화학 증폭 포지형 레지스트 재료

<3> 또한,

(F) 산의 작용으로 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화하는 분자량 3,000 이하의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 <1>, <2> 기재의 화학 증폭 포지형 레지스트 재료

<4> 또한,

(G) 염기성 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 <1> 내지 <3> 기재의 화학 증폭 포지형 레지스트 재료

<5> 또한,

(E) 유기산 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 <1> 내지 <4> 기재의 화학 증폭 포지형 레지스트 재료

<6>

(H) 알칼리 가용성 수지

(I) 산의 작용에 의해 가교 구조를 형성하는 산가교제

(J) 유기 용제

(B) 상기 화학식 1, 1a, 1aa 또는 1b로 나타내어지는 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 오염염을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 증폭 네가형 레지스트 재료

<7> 또한,

(C)를 포함하는 것을 특징으로 하는 <6> 기재의 화학 증폭 네가형 레지스트 재료

<8> 또한,

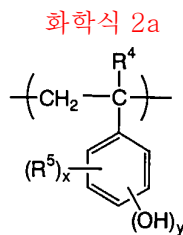
(F)를 포함하는 것을 특징으로 하는 <6>, <7> 기재의 화학 증폭 네가형 레지스트 재료를 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

이 경우, (A) 성분의 수지로서는 하기의 것이 적합하다.

(A-i) 산의 작용으로 C-O-C 결합이 절단됨으로써 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화하는 치환기를 갖는 수지.

(A-ii) 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 1종 또는 2종 이상의 산불안정기에 의해 페놀성 히드록실기의 수소 원자 전체의 평균 O 몰% 초과, 80 몰% 이하의 비율로 치환되어 있는 중량 평균 분자량 3,000 내지 100,000의 고분자 화합물.

(A-iii) 하기 화학식 2a로 나타내어지는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물의 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 1종 또는 2종 이상의 산불안정기에 의해 페놀성 히드록실기의 수소 원자 전체의 평균 O 몰% 초과, 80 몰% 이하의 비율로 치환되어 있는 중량 평균 분자량 3,000 내지 100,000의 고분자 화합물.



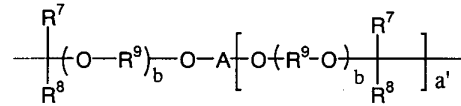
상기 식에서, R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

R⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내며,

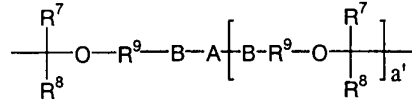
x는 0 또는 양의 정수, y는 양의 정수이고 x+y≤5를 만족하는 수이다.

(A-iv) 페놀성 히드록실기의 수소 원자의 일부가 1종 또는 2종 이상의 산불안정기에 의해 부분 치환되고, 동시에 나머지 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 화학식 2a로 나타내어지는 고분자 화합물의 페놀성 히드록실기 전체의 평균 O 몰% 초과, 50 몰% 이하의 비율로 하기 화학식 3a 또는 3b로 나타내어지는 C-O-C기를 갖는 가교기에 의해 분자내 및(또는) 분자 사이에서 가교되어 있는 고분자 화합물.

화학식 3a



화학식 3b



상기 식에서, R⁷ 및 R⁸은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내거나,

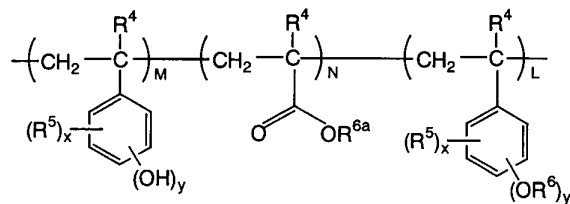
R⁷과 R⁸은 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 R⁷ 및 R⁸은 각각 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타내고,

R⁹는 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬렌기를 나타내며,

a'는 1 내지 7의 정수이고, b는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, A는 a'+1가의 탄소수 1 내지 50의 지방족 또는 지환식 포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 또는 헤테로환기를 나타내고, 이들 기는 헤테로 원자를 개재할 수 있으며, 또한 그 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부가 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기 또는 할로젠 원자에 의해 치환될 수 있으며, B는 -CO-O-, -NHCO-O- 또는 -NHCONH-를 나타낸다.

(A-v) 하기 화학식 2ba의 반복 단위를 갖는 고분자 화합물로서, 이 고분자 화합물 중의 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르에 기초하는 단위가 평균 0몰% 초과, 50 몰% 이하의 비율로 함유되어 있고, (A)성분의 수치 전체에 대하여 산불안정기가 평균 0 몰% 초과, 80 몰% 이하의 비율로 치환되어 있는 중량 평균 분자량 3,000 내지 100,000의 고분자 화합물.

화학식 2ba



상기 식에서, R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

R⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내며,

R⁶은 산불안정기를 나타내고,

R^{6a}는 수소 원자 또는 산불안정기이지만, 적어도 일부가 산불안정기이고,

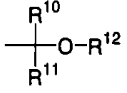
x는 0 또는 양의 정수, y는 양의 정수이고, x+y≤5를 만족하는 수이며,

y가 2 이상인 경우 R⁶은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

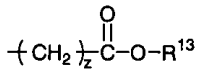
M 및 N은 양의 정수이고, L은 0 또는 양의 정수이며 0<N/(M+N)≤0.5 및 0<(N+L)/(M+N+L)≤0.8을 만족하는 수이다.

또한, 산불안정기가 하기 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기인 것이 바람직하다.

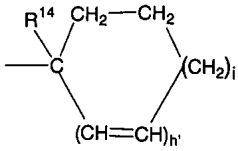
<화학식 4>



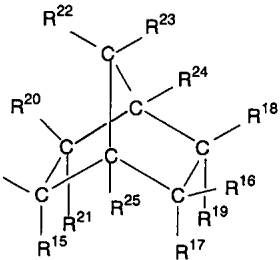
<화학식 5>



<화학식 6>



<화학식 7>



상기 식에서, R¹⁰ 및 R¹¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내고,

R¹²는 탄소수 1 내지 18의 헤테로 원자를 가질 수 있는 1가 탄화수소기를 나타내거나,

R¹⁰과 R¹¹, R¹⁰과 R¹², R¹¹과 R¹²는 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²는 각각 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타내고,

R¹³은 탄소수 4 내지 20의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 또는 상기 화학식 4로 나타내어지는 기를 나타내고,

z는 0 내지 6의 정수이며,

R¹⁴는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아릴기를 나타내고,

h'는 0 또는 1이고, i는 0, 1, 2 또는 3이고, 2h'+i=2 또는 3을 만족하는 수이며,

R¹⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아릴기를 나타내고,

R¹⁶ 내지 R²⁵는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 1가 탄화수소기를 나타내거나,

R¹⁶ 내지 R²⁵는 서로 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 탄소수 1 내지 15의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 2가 탄화수소기를 나타내거나,

R¹⁶ 내지 R²⁵는 인접하는 탄소에 결합하는 것 끼리 아무것도 개재하지 않고 결합하며 이중 결합을 형성할 수 있다.

또한, 본 발명은 하기 패턴 형성 방법을 제공한다.

(i) 상기 레지스트 재료를 기판상에 도포하는 공정,

(ii) 이어서, 가열 처리한 후, 포토마스크를 통하여 파장 300 nm 이하의 고에너지선 또는 전자선으로 노광하는 공정, 및

(iii) 필요에 따라, 가열 처리한 후, 현상액을 사용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

이하, 더욱 상세히 레지스트 재료의 각 성분에 대하여 기재한다.

(J)성분의 유기 용제로서는 아세트산 부틸, 아세트산 아밀, 아세트산 시클로헥실, 아세트산 3-메톡시부틸, 메틸에틸케톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 3-에톡시에틸프로피오네이트, 3-에톡시메틸프로피오네이트, 3-메톡시메틸프로피오네이트, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 디아세톤알코올, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르프로피오네이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, γ -부티로락톤, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 락트산 프로필, 테트라메틸렌술폰 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 특히 바람직한 것은 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트, 락트산 알킬에스테르이다.

또한, 상기 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트의 알킬기는 탄소수 1 내지 4의 것, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 메틸기, 에틸기가 적합하다. 또한, 이 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트에는 1, 2 치환체와 1,3 치환체가 있고, 치환 위치의 조합으로 3종의 이성체가 있지만, 단독 또는 혼합 어떠한 경우든 상관없다. 또한, 상기한 락트산 알킬에스테르의 알킬기는 탄소수 1 내지 4의 것, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 메틸기, 에틸기가 적합하다. 이들 용제는 단독 또는 2종 이상을 혼합할 수 있다. 바람직한 혼합 용제의 예는 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트와 락트산 알킬에스테르이다. 혼합비도 임의이지만, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트 50 내지 99 중량부에 대하여 락트산 알킬에스테르를 1 내지 50 중량부의 비율로 혼합하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트를 60 내지 95 중량%, 락트산 알킬에스테르를 5 내지 40 중량%의 비율로 하는 것이 바람직하다. 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트가 적으면, 도포성 열화 등의 문제가 있고, 너무 많으면 용해성이 불충분하고, 입자, 이물 발생의 문제가 있다. 락트산 알킬에스테르가 적으면 용해성이 불충분하고, 입자, 이물 증가 등의 문제가 있으며, 너무 많으면 점도가 높아져 도포성이 나빠지고, 보존 안정성의 열화 등의 문제가 있다. 또한, 이 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트와 락트산 알킬에스테르와의 혼합 용제에 1종 이상의 용제를 더 첨가할 수 있다.

이어서, (A)성분의 산의 작용으로 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지로서는 특히 제한되지 않지만, 알칼리 가용성 수지의 페놀성 히드록실기 및(또는) 카르복실기의 일부 또는 전부를 C-O-C 결합으로 나타내어지는 산에 불안정한 보호기로 보호한 것이 바람직하다.

상기한 페놀성 히드록실기 및(또는) 카르복실기를 갖는 알칼리 가용성 수지로서는 p-히드록시스티렌, m-히드록시스티렌, α -메틸-p-히드록시스티렌, 4-히드록시 2-메틸스티렌, 4-히드록시 3-메틸스티렌, 메타크릴산, 아크릴산의 호모 또는 공중합체나 이들 중합체의 말단에 카르복실산 유도체, 디페닐에틸렌 등을 도입한 공중합체를 들 수 있다.

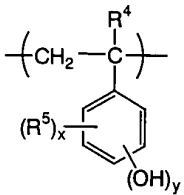
또한, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 극단적으로 저하시키지 않는 비율로 상기한 단위 외에 스티렌, α-메틸스티렌, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 히드록시스티렌의 수소 첨가물, 무수 말레산, 말레이미드 등의 알칼리 용해성 부위를 갖지 않는 단위를 도입한 공중합체일 수 있다. 여기에서 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르의 치환기로서는 산에 의해 분해가 일어나지 않는 것이면 어떠한 것이든 좋다. 구체적으로는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기, 아릴기 등의 방향족기 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

알칼리 가용성 수지의 예를 이하에 나타내지만, 이것은 (A)성분의 산의 작용으로 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지의 원료 및 (H)성분의 알칼리 가용성 수지로서도 사용할 수 있다. 예로서는 폴리 p-히드록시스티렌, 폴리 m-히드록시스티렌, 폴리 4-히드록시 2-메틸스티렌, 폴리 4-히드록시-3-메틸스티렌, 폴리 α-메틸 p-히드록시스티렌, 부분 수소 첨가 폴리 p-히드록시스티렌 공중합체, 폴리 (p-히드록시스티렌-α-메틸 p-히드록시스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-α-메틸스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-m-히드록시스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-아크릴산) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메타크릴산) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메틸아크릴레이트) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-아크릴산-메틸메타크릴레이트) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메틸아크릴레이트) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메타크릴산-메틸메타크릴레이트) 공중합체, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산, 폴리(아크릴산-메틸아크릴레이트) 공중합체, 폴리(메타크릴산-메틸메타크릴레이트) 공중합체, 폴리(아크릴산-말레이미드) 공중합체, 폴리(메타크릴산-말레이미드) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-아크릴산-말레이미드) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메타크릴산-말레이미드) 공중합체 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

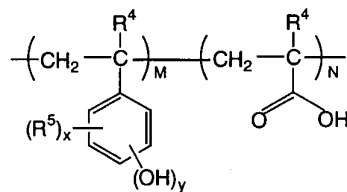
바람직하게는 폴리 p-히드록시스티렌, 부분 수소 첨가 폴리 p-히드록시스티렌 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-아크릴산) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메타크릴산) 공중합체를 들 수 있다.

특히, 하기 화학식 2a 또는 2b를 갖는 알칼리 가용성 수지가 바람직하다.

<화학식 2a>



화학식 2b



상기 식에서, R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

R⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내며,

x는 0 또는 양의 정수이고, y는 양의 정수이고 x+y≤5를 만족하는 수이며,

M,N은 양의 정수이고 0<N/(M+N)≤0.5를 만족하는 수이다.

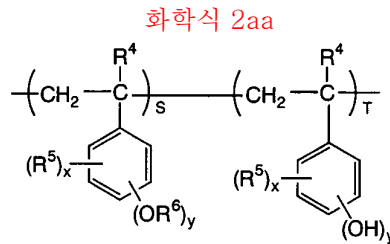
분자량은 중량 평균 분자량으로 3,000 내지 100,000이 바람직하고, 3,000 미만에서는 중합체로서의 능력이 떨어지고, 내열성이 낮으며, 성막성이 충분하지 않은 경우가 많으며, 100,000를 넘으면 분자량이 지나치게 크기 때문에 현상액에 대한

용해성, 레지스트 용제에 대한 용해성 등에 문제가 생긴다. 또한, 분산도는 3.5 이하, 바람직하게는 1.5 이하가 바람직하다. 분산도가 3.5보다 크면 해상성이 열화하는 경우가 많다. 제조 방법은 특히 한정되지 않지만, 폴리-p-히드록시스티렌 등에는 리빙 음이온 중합을 사용함으로써 분산도가 낮은(협분산성의) 중합체를 합성할 수 있다.

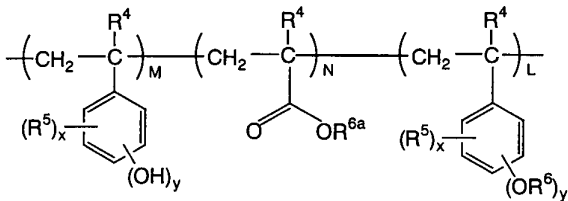
본 발명의 상기 화학식 1, 1a, 1aa 또는 1b로 나타내어지는 오늄염을 사용한 레지스트 재료는 (A)성분으로서 C-O-C 결합(산불안정기)을 갖고, 산의 작용으로 C-O-C 결합이 절단됨으로써 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지, 특히 상기 알칼리 가용성 수지를 사용하는 것이 유효하고, 특히 상기 화학식 2a의 반복 단위를 가지며, 그 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 1종 또는 2종 이상의 산불안정기에 의해 페놀성 히드록실기의 수소 원자 전체의 평균 0 몰% 초과, 80 몰% 이하의 비율로 치환되어 있는 중량 평균 분자량 3,000 내지 100,000의 고분자 화합물이 바람직하다.

또는, 상기 화학식 2b의 반복 단위를 갖는 고분자 화합물(p-히드록시스티렌 및(또는) α-메틸-p-히드록시스티렌과 아크릴산 및(또는) 메타크릴산을 포함하는 공중합체)에 있어서, 아크릴산 및(또는) 메타크릴산의 카르복실기의 수소 원자가 1종 또는 2종 이상의 산불안정기에 의해 치환되고, 이 고분자 화합물 중의 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르에 기초하는 단위가 평균 0 몰% 초과, 50 몰% 이하의 비율로 함유되어 있는 고분자 화합물이 바람직하고, 또한 p-히드록시스티렌 및 (또는) α-메틸-p-히드록시스티렌의 페놀성 히드록실기의 수소 원자의 일부가 1종 또는 2종 이상의 산불안정기에 의해 치환될 수 있다. 이 경우, 고분자 화합물 중의 아크릴산 에스테르 및(또는) 메타크릴산 에스테르와 산불안정기에 의해 치환된 p-히드록시스티렌 및(또는) α-메틸-p-히드록시스티렌에 기초하는 단위는 평균 0 몰% 초과, 80 몰% 이하의 비율로 함유되어 있는 고분자 화합물이 바람직하다.

이러한 고분자 화합물로서는, 하기 화학식 2aa 또는 2ba로 나타내어지는 반복 단위를 갖는 중량 평균 분자량 3,000 내지 100,000의 고분자 화합물을 들 수 있다.



<화학식 2ba>



상기 식에서, R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

R⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내며,

R⁶은 산불안정기를 나타내고,

R^{6a}는 수소 원자 또는 산불안정기이지만, 적어도 일부, 바람직하게는 전부가 산불안정기이고,

x는 0 또는 양의 정수이고, y는 양의 정수이고, x+y≤5를 만족하는 수이며,

y가 2 이상인 경우 R⁶은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

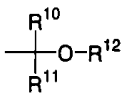
S, T는 양의 정수이고 0<S/(S+T)≤0.8이며,

M 및 N은 양의 정수이고, L은 0 또는 양의 정수이며 $0 < N/(M+N) \leq 0.5$ 및 $0 < (N+L)/(M+N+L) \leq 0.8$ 을 만족하는 수이다.

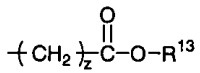
또한, R⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내고, 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기 등을 예시할 수 있다.

여기에서 산불안정기로서 알칼리 가용성 수지의 페놀성 히드록실기의 일부, 카르복실기의 일부 또는 전부를 C-O-C 결합으로 나타내어지는 산에 불안정한 치환기로 보호하는 경우, 산불안정기로서는 여러가지가 선정되지만, 특히 하기 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 15의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기, 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기 등으로 치환된 것이 바람직하다.

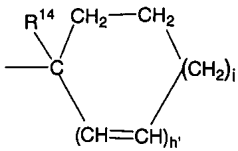
<화학식 4>



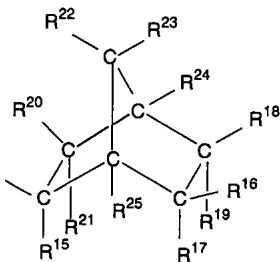
<화학식 5>



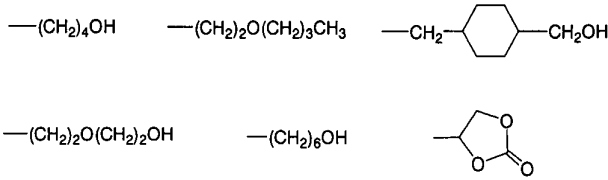
<화학식 6>



<화학식 7>



상기 식에서, R¹⁰, R¹¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기 등을 예시할 수 있으며, R¹²는 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 산소 원자 등의 헤테로 원자를 가질 수 있는 1가 탄화수소기를 나타내고, 직쇄, 분지쇄, 환상의 알킬기, 이들 수소 원자의 일부가 히드록실기, 알콕시기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기 등으로 치환된 것을 들 수 있으며, 구체적으로는 하기의 치환 알킬기 등을 예시할 수 있다.



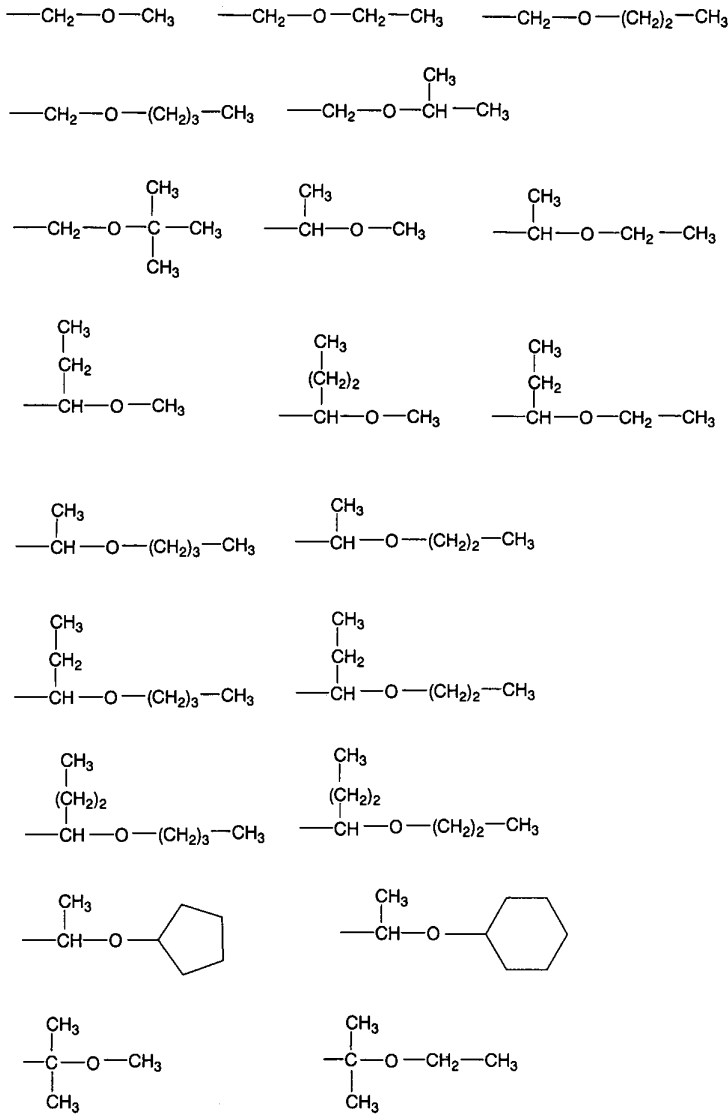
R¹⁰과 R¹¹, R¹⁰과 R¹² 및 R¹¹과 R¹²는 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²는 각각 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타낸다.

R¹³은 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 15의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 또는 상기 화학식 4로 나타내어지는 기를 나타내고, 3급 알킬기로서 구체적으로는 tert-부틸기, tert-아밀기, 1,1-디에틸프로필기, 1-메틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-이소프로필시클로펜틸기, 1-부틸시클로펜틸기, 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로헥실기, 1-이소프로필시클로헥실기, 1-부틸시클로헥실기, 1-에틸-2-시클로펜테닐기, 1-에틸-2-시클로헥세닐기, 2-메틸-2-아다만틸기 등을 들 수 있고, 트리알킬실릴기로서 구체적으로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 디메틸-tert-부틸실릴기 등을 들 수 있으며, 옥소알킬기로서 구체적으로는 3-옥소시클로헥실기, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일기, 5-메틸-2-옥소옥솔란-5-일기 등을 들 수 있으며, z는 0 내지 6의 정수이다.

R¹⁴는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아릴기를 나타내고, 직쇄, 분지쇄, 환상의 알킬기로서 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기 등을 예시할 수 있고, 치환될 수 있는 아릴기로서 구체적으로는 페닐기, 메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기 등을 예시할 수 있고, h'는 0 또는 1, i는 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이고, 2h'+i=2 또는 3을 만족하는 수이다.

R¹⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아릴기를 나타내고, 구체적으로는 R¹⁴와 동일한 것을 예시할 수 있으며, R¹⁶ 내지 R²⁵는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 1가 탄화수소기를 나타내고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기 등의 직쇄, 분지쇄, 환상의 알킬기, 이들 수소 원자의 일부가 히드록실기, 알콕시기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기, 시아노기, 머캡토기, 알킬티오기, 술포기 등으로 치환된 것을 예시할 수 있고, R¹⁶ 내지 R²⁵는 서로 환을 형성할 수 있으며(예를 들면, R¹⁶과 R¹⁷, R¹⁶과 R¹⁸, R¹⁷과 R¹⁹, R¹⁸과 R¹⁹, R²⁰과 R²¹ 및 R²²와 R²³ 등), 그 경우 탄소수 1 내지 15의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 2가 탄화수소기를 나타내고, 상기 1가 탄화수소기에서 예시한 것으로부터 수소 원자를 1개 제외한 것 등을 예시할 수 있으며, 또한, R¹⁶ 내지 R²⁵는 인접하는 탄소에 결합하는 것 끼리 아무것도 개재하지 않고 결합하며 이중 결합을 형성할 수 있다(예를 들면, R¹⁶과 R¹⁸, R¹⁸과 R²⁴ 및 R²²와 R²⁴ 등).

상기 화학식 4로 나타내어지는 산불안정기 중, 직쇄 또는 분지쇄 것으로서는 구체적으로 하기의 기를 예시할 수 있다.

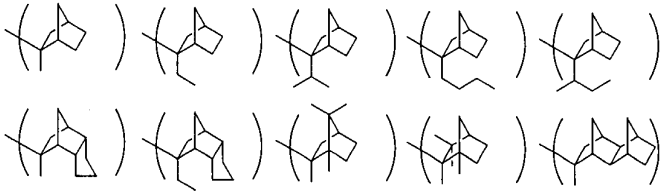


상기 화학식 4로 나타내어지는 산불안정기 중, 환상의 것으로서는 구체적으로는 테트라히드로푸란-2-일기, 2-메틸테트라히드로푸란-2-일기, 테트라히드로피란-2-일기, 2-메틸테트라히드로피란-2-일기 등을 예시할 수 있다.

상기 화학식 5의 산불안정기로서는, 구체적으로는 tert-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐메틸기, tert-아밀옥시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐메틸기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐메틸기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐메틸기, 1-에틸-2-시클로펜틸옥시카르보닐기, 1-에틸-2-시클로펜틸옥시카르보닐메틸기, 1-에톡시에톡시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로푸라닐옥시카르보닐메틸기 등을 예시할 수 있다.

상기 화학식 6의 산불안정기로서는, 구체적으로는 1-메틸시클로펜틸, 1-에틸시클로펜틸, 1-n-프로필시클로펜틸, 1-이소프로필시클로펜틸, 1-n-부틸시클로펜틸, 1-sec-부틸시클로펜틸, 1-메틸시클로헥실, 1-에틸시클로헥실, 3-메틸-1-시클로펜텐-3-일, 3-에틸-1-시클로펜텐-3-일, 3-메틸-1-시클로헥센-3-일, 3-에틸-1-시클로헥센-3-일 등을 예시할 수 있다.

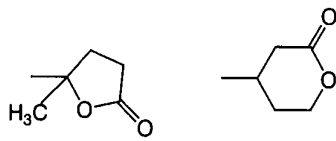
상기 화학식 7의 산불안정기로서는, 구체적으로는 하기의 기를 예시할 수 있다.



탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 15의 비환상의 3급 알킬기로서는 tert-부틸기, tert-아밀기, 3-에틸-3-펜틸기, 디메틸벤질기 등을 들 수 있다.

각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기로서는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, tert-부틸디메틸실릴기 등을 들 수 있다.

탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기로서는, 3-옥소시클로헥실기, 하기 화학식으로 나타내어지는 기를 들 수 있다.

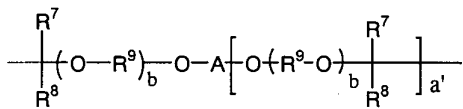


탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로서는, 벤질기, 메틸벤질기, 디메틸벤질기, 디페닐메틸기, 1,1-디페닐에틸기 등을 들 수 있다.

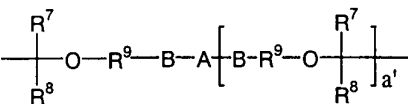
본 발명 중에서 사용하는 상기 화학식 1, 1a, 1aa, 1b로 나타내어지는 오늄염을 사용한 레지스트 재료에 있어서, (A)성분의 수지는 상기 페놀성 히드록실기의 수소 원자의 일부가 1종 또는 2종 이상의 산불안정기에 의해 부분 치환되고, 동시에 나머지 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 화학식 2a 또는 2b로 나타내어지는 고분자 화합물의 페놀성 히드록실기 전체의 평균 0 몰% 초과, 50 몰% 이하의 비율로 하기 화학식 3a 또는 3b로 나타내어지는 C-O-C기를 갖는 가교기에 의해 분자내 및(또는) 분자 사이에서 가교되어 있는 고분자 화합물로 할 수 있다.

상기 C-O-C기를 갖는 가교기로서는, 하기 화학식 3a 또는 3b로 나타내어지는 기, 바람직하게는 하기 화학식 3aa 또는 3ba로 나타내어지는 기를 들 수 있다.

<화학식 3a>



<화학식 3b>



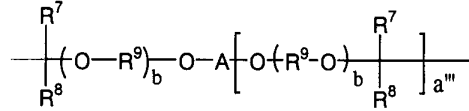
상기 식에서, R⁷ 및 R⁸은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내거나,

R⁷과 R⁸은 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 R⁷ 및 R⁸은 각각 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타내고,

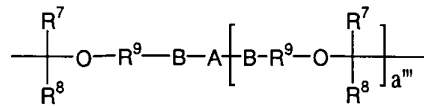
R⁹는 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬렌기를 나타내며,

a'는 1 내지 7의 정수이고, b는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, A는 a'+1가의 탄소수 1 내지 50의 지방족 또는 지환식 포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 또는 헤테로환기를 나타내고, 이들 기는 헤테로 원자를 개재할 수 있으며, 또한 그 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부가 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기 또는 할로젠 원자에 의해 치환될 수 있으며, B는 -CO-O-, -NHCO-O- 또는 -NHCONH-를 나타낸다.

화학식 3aa



화학식 3ba



상기 식에서, R⁷ 및 R⁸은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내거나,

R⁷과 R⁸은 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 R⁷ 및 R⁸은 각각 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타내고,

R⁹는 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬렌기이고,

a'''는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 또는 1 내지 5의 정수이고,

A는 a'''+1가의 탄소수 1 내지 20의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬렌기, 알킬톨루일기, 알킬테트라일기, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기를 나타내고, 이들 기는 헤테로 원자를 개재할 수 있으며, 또한 그 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부가 히드록실기, 카르복실기, 아실기 또는 할로젠 원자에 의해 치환될 수 있으며 B는 -CO-O-, -NHCO-O- 또는 -NHCONH-를 나타낸다.

여기에서, R⁷ 및 R⁸의 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기로서는 R⁵와 동일한 것을 예시할 수 있다.

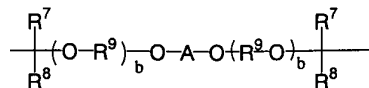
R⁹의 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬렌기로서는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, 시클로헥실렌기, 시클로펜틸렌기 등을 들 수 있다.

또한, 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

또한, A의 구체예는 후술한다. 이 가교기 (3a), (3b)는 후술하는 알케닐에테르 화합물, 할로젠화 알킬에테르 화합물에 유래한다.

가교기는 상기 화학식 3a, 3b의 a'의 값으로부터 명확해 진 바와 같이 2가에 한정되지 않고, 3가 내지 8가 기일 수 있다. 예를 들면, 2가 가교기로서는 하기 화학식 3c, 3d로 나타내어지는 것을 들 수 있고, 3가 가교기로서는 하기 화학식 3e, 3f로 나타내어지는 것을 들 수 있다.

화학식 3c



R¹⁰ 및 R¹¹는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내고,

R¹²는 탄소수 1 내지 18의 헤테로 원자를 가질 수 있는 1가 탄화수소기를 나타내거나,

R¹⁰과 R¹¹, R¹⁰과 R¹² 및 R¹¹과 R¹²는 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²는 각각 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타내고,

R¹³은 탄소수 4 내지 20의 3급 알킬기, 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 또는 -CR¹⁰R¹¹OR¹²로 나타내어지는 기를 나타내고,

z는 0 내지 6의 정수이고, 또한, S2는 양수, S1, T1, T2는 0 또는 양수이고, $0 < S1/(S1+T1+T2+S2) \leq 0.8$, $0 \leq T1/(S1+T1+T2+S2) \leq 0.8$, $0 \leq T2/(S1+T1+T2+S2) \leq 0.8$, S1+T1+T2+S2=1을 만족하는 수이지만, T1과 T2가 동시에 0이 되는 경우는 없으며, u, w는 0 또는 양의 정수, v는 양의 정수, u+v+w≤5를 만족하는 수이고, x 및 y는 각각 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

보다 바람직하게는 S1, S2, T1, T2의 값은 하기와 같다.

수학식 1

$$0 < \frac{S1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{ 특히 } 0.002 \leq \frac{S1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.2$$

$$0 \leq \frac{T1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{ 특히 } 0 \leq \frac{T1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.4$$

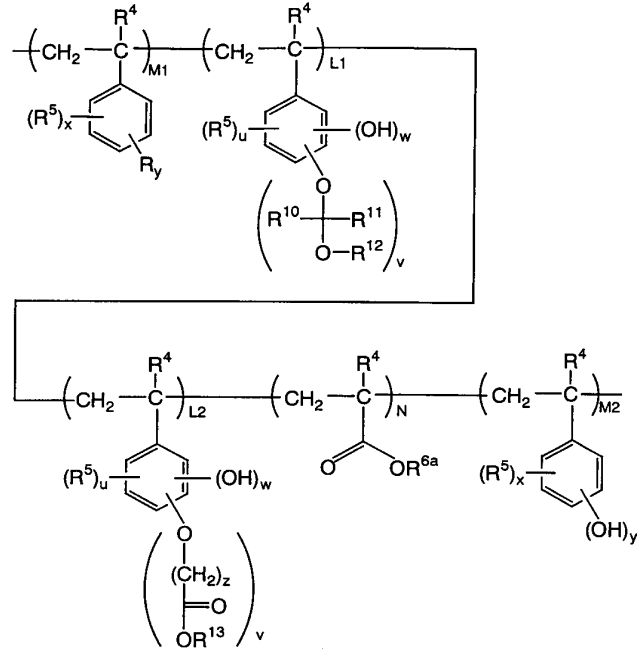
$$0 \leq \frac{T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{ 특히 } 0 \leq \frac{T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.4$$

$$0.4 \leq \frac{S2}{S1+T1+S2+T2} < 1, \text{ 특히 } 0.5 \leq \frac{S2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.9$$

$$0 < \frac{T1+T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{ 특히 } 0.1 \leq \frac{T1+T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.4$$

또한, T1/(T1+T2)는 0 내지 1, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 1인 것이 바람직하다.

화학식 2bb



상기 식에서, R은 산소 원자에 결합한 상기 화학식 3a 또는 3b로 나타내어지는 C-O-C 기를 갖는 가교기이고,

R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

R⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내고,

R^{6a}는 수소 원자 또는 상기에서 나타낸 산불안정기이지만, 적어도 일부, 바람직하게는 전부가 산불안정기이고,

R¹⁰ 및 R¹¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내고, R¹²는 탄소수 1 내지 18의 헤테로 원자를 가질 수 있는 1가 탄화수소기를 나타내거나,

R¹⁰과 R¹¹, R¹⁰과 R¹² 및 R¹¹과 R¹²는 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²는 각각 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타내고,

R¹³은 탄소수 4 내지 20의 3급 알킬기, 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 또는 -CR¹⁰R¹¹OR¹²로 나타내어지는 기를 나타내고,

z는 0 내지 6의 정수이며,

M₂는 양수, M₁, L₁, L₂, N은 0 또는 양수이고, 0 < M₁ / (M₁ + L₁ + L₂ + N + M₂) ≤ 0.8, 0 ≤ L₁ / (M₁ + L₁ + L₂ + N + M₂) ≤ 0.8, 0 ≤ L₂ / (M₁ + L₁ + L₂ + N + M₂) ≤ 0.8, 0 ≤ N / (M₁ + L₁ + L₂ + N + M₂) ≤ 0.8, M₁ + L₁ + L₂ + N + M₂ = 1을 만족하는 수이지만, L₁, L₂, N 세개가 동시에 0이 되는 경우는 없으며,

u, w는 0 또는 양의 정수, v는 양의 정수, u + v + w ≤ 5를 만족하는 수이고,

x 및 y는 각각 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

보다 바람직하게는 M₁, L₁, L₂, N, M₂의 값은 하기와 같다.

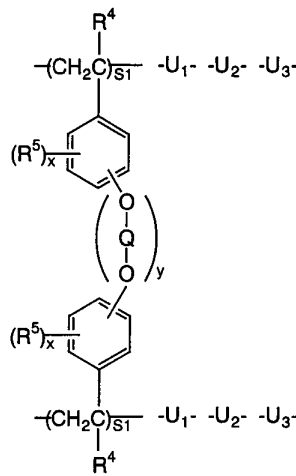
$0 < M1/(M1+L1+L2+N+M2) \leq 0.5$, 특히 $0.002 \leq M1/(M1+L1+L2+N+M2) \leq 0.2$, $0 \leq L1/(M1+L1+L2+N+M2) \leq 0.5$, 특히 $0 \leq L1/(M1+L1+L2+N+M2) \leq 0.4$, $0 \leq L2/(M1+L1+L2+N+M2) \leq 0.5$, 특히 $0 \leq L2/(M1+L1+L2+N+M2) \leq 0.4$, $0 \leq N/(M1+L1+L2+N+M2) \leq 0.5$, 특히 $0 \leq N/(M1+L1+L2+N+M2) \leq 0.4$, $0.4 \leq M2/(M1+L1+L2+N+M2) < 1$, 특히 $0.5 \leq M2/(M1+L1+L2+N+M2) \leq 0.9$, $0 < (L1+L2+N)/(M1+L1+L2+N+M2) \leq 0.5$, 특히 $0.1 \leq (L1+L2+N)/(M1+L1+L2+N+M2) \leq 0.4$ 이다.

또한, $N/(L1+L2+N)$ 은 0 내지 1, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 1인 것이 바람직하다.

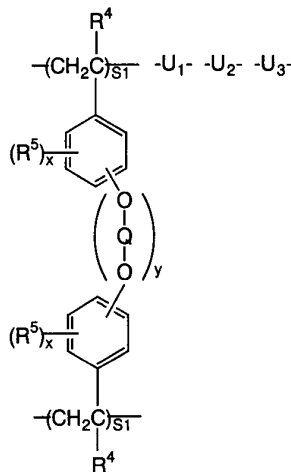
이 고분자 화합물에 있어서도, 상기 산불안정기와 가교기의 합계량은 화학식 2ab의 페놀성 히드록실기 전체 또는 화학식 2bb의 페놀성 히드록실기 및 카르복실기 전체의 평균 0 몰% 초과, 80 몰% 이하의 비율이다.

이 고분자 화합물의 예로서는, 하기 화학식 2ca 내지 2cg로 나타내어지는 반복 단위를 갖는 것을 들 수 있다.

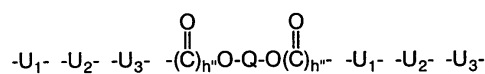
화학식 2ca



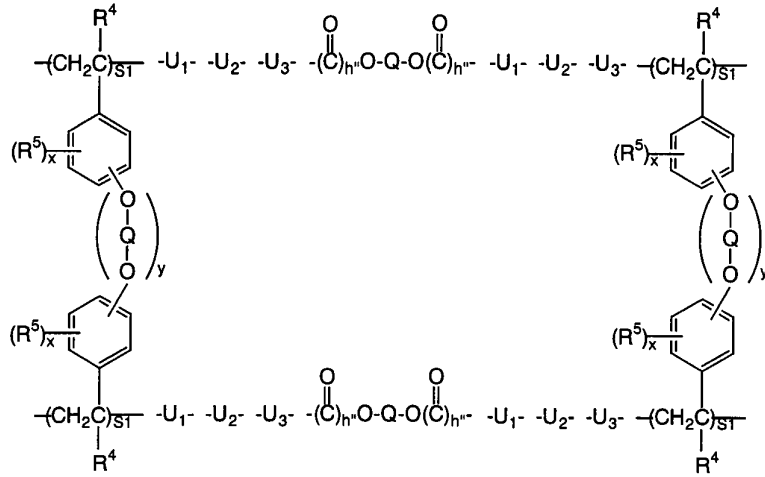
화학식 2cb



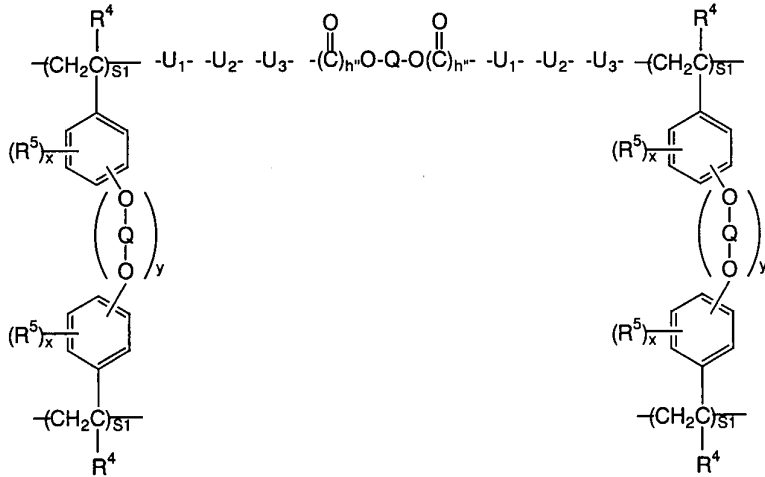
화학식 2cc



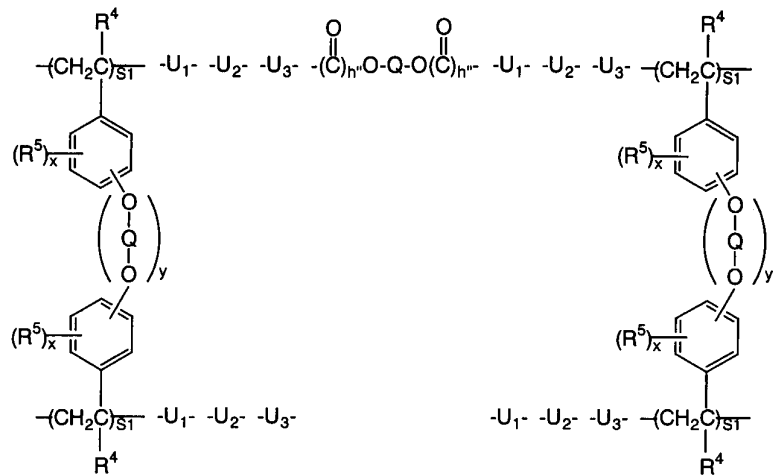
화학식 2cd

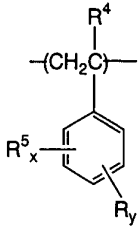


화학식 2ce



화학식 2cf





의 단위의 3개 이상에 Q가 결합한 것이 된다.

또한, 상기 화학식 2cb, 2ce는 분자내 결합하고 있는 상태, 다른 것은 분자 사이에 결합하고 있는 상태를 나타내고, 이들은 각각 단독으로 또는 혼재해 있을 수 있다.

본 발명의 레지스트 재료 중의 수지가 산에 불안정한 치환기로 가교되어 있는 경우, 그 고분자 화합물은 페놀성 히드록실기와 알케닐에테르 화합물 또는 할로젠화알킬에테르와의 반응에 의해 얻어지는 분자내 및(또는) 분자 사이에서 C-O-C기를 갖는 가교기에 의해 가교되어 있는 것이지만, 이 경우 상술한 바와 같이 산불안정기와 가교기와의 함계량이 화학식 2a 또는 2b의 페놀성 히드록실기 전체의 평균 0 몰% 초과, 80 몰% 이하, 특히 2 내지 50 몰%인 것이 바람직하다.

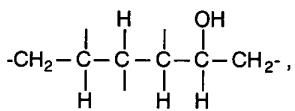
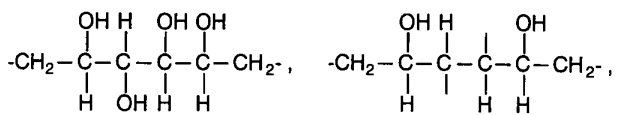
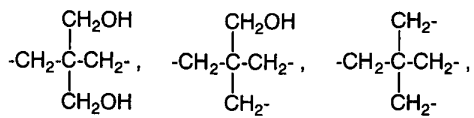
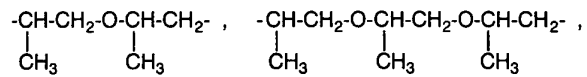
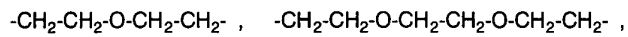
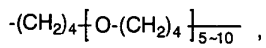
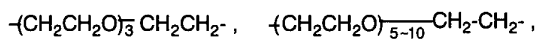
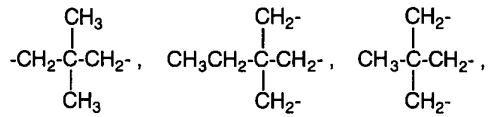
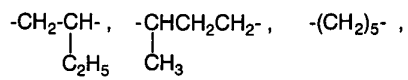
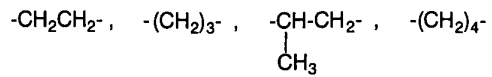
또한, C-O-C기를 갖는 가교기의 비율은 평균 0 몰% 초과, 50 몰% 이하, 특히 0.2 내지 20 몰%가 바람직하다. 0 몰%가 되면, 가교기의 장점을 이끌어 낼 수 없게 되고, 알칼리 용해 속도의 콘트라스트가 작아져 해상도가 나빠지는 경우가 있다. 한편, 50 몰%를 넘으면 지나치게 가교되어 겔화하고, 알칼리에 대하여 용해성이 없어지거나, 알칼리 현상시에 막 두께 변화나 막내 응력 또는 기포의 발생을 일으키거나 친수기가 적어지기 때문에 기관과의 밀착성이 떨어지는 경우가 있다.

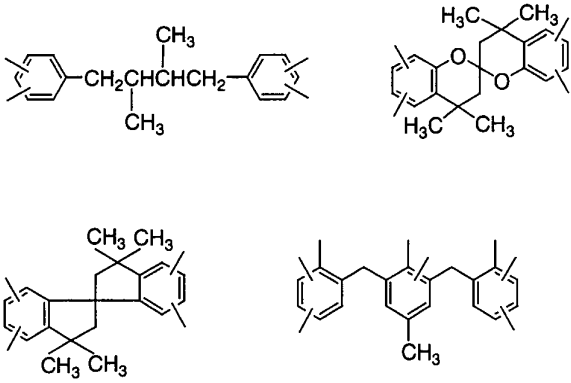
또한, 산불안정기의 비율은 평균 0 몰% 초과, 80 몰% 이하, 특히 10 내지 50몰%가 바람직하다. 0 몰%가 되면 알칼리 용해 속도의 콘트라스트가 작아지고, 해상도가 나빠진다. 한편, 80 몰%를 넘으면 알칼리에 대한 용해성이 없어지거나, 알칼리 현상시에 현상액과의 친화성이 낮아져 해상성이 떨어지는 경우가 있다.

또한, C-O-C기를 갖는 가교기 및 산불안정기는 그 값을 상기 범위 내에서 적절히 선정함으로써 패턴의 치수 제어, 패턴의 형상 조절을 임의로 행할 수 있다. 본 발명의 오염염을 사용한 레지스트 재료 중의 고분자 화합물에 있어서, C-O-C기를 갖는 가교기 및 산불안정기의 함유량은, 레지스트막의 용해 속도의 콘트라스트에 영향을 주며, 패턴 치수 제어, 패턴 형상 등의 레지스트 재료의 특성과 관련된 것이다.

여기에서, 상기 가교기 중의 A에 대해서 설명하면, A의 a'+1가의 유기기는 구체적으로는 탄화수소기로서 바람직하게는 탄소수 1 내지 50, 특히 1 내지 40의 O, NH, N(CH₃), S, SO₂ 등의 헤테로 원자가 개재될 수 있는 비치환 또는 히드록실기, 카르복실기, 아실기 또는 불소 원자 치환된 알킬렌기, 바람직하게는 탄소수 6 내지 50, 특히 6 내지 40의 아릴렌기, 이들 알킬렌기와 아릴렌기가 결합한 기, 또한 a'+1가 헤테로환기, 이 헤테로환기와 상기 탄화수소기가 결합한 기 등을 들 수 있다.

구체적으로 예시하면, A로서 하기의 것을 들 수 있다.



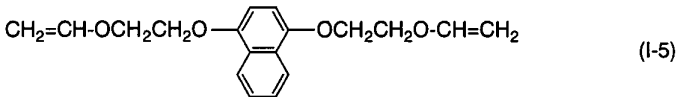
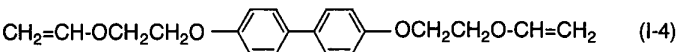
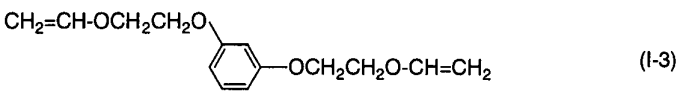
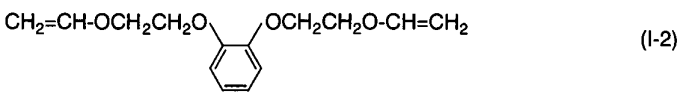
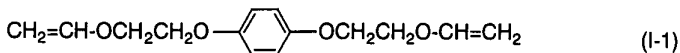


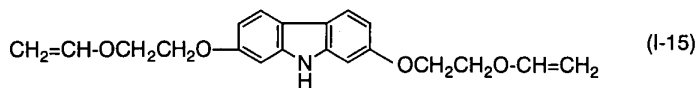
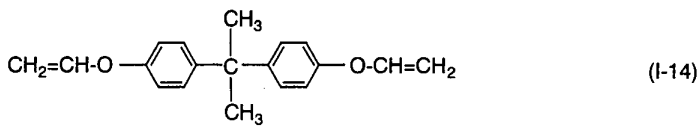
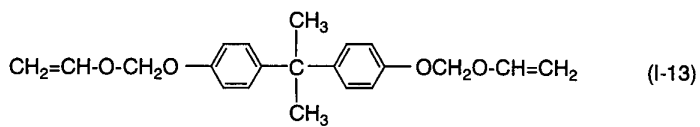
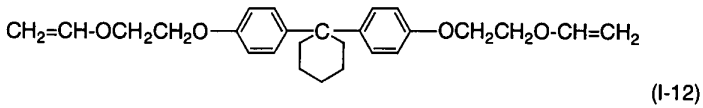
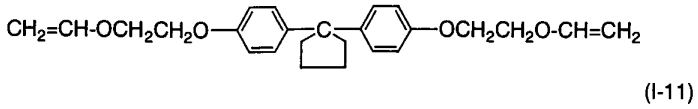
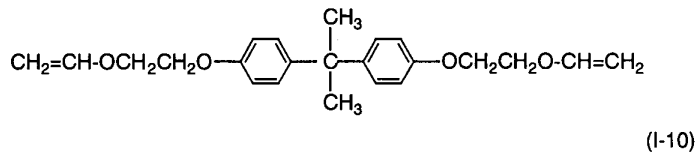
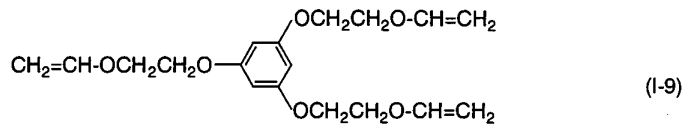
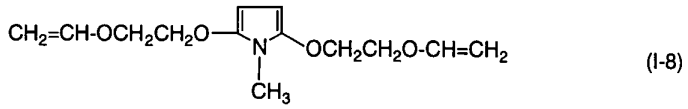
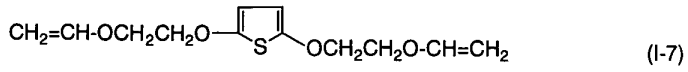
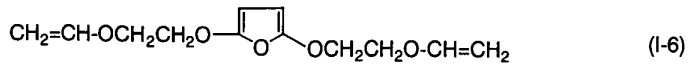
바람직하게는 화학식 3a에 있어서 R¹¹이 메틸기, R¹²가 수소 원자, b가 0, A가 에틸렌, 1,4-부틸렌 또는 1,4-시클로헥실렌이다.

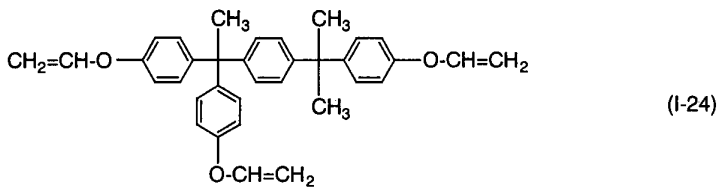
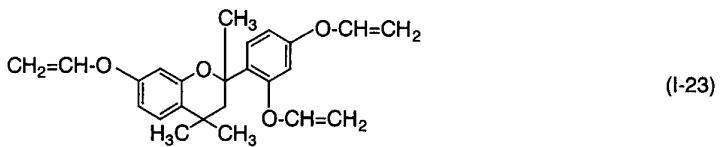
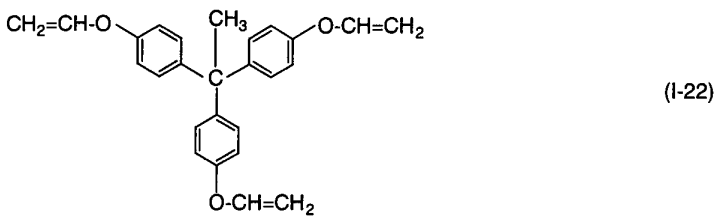
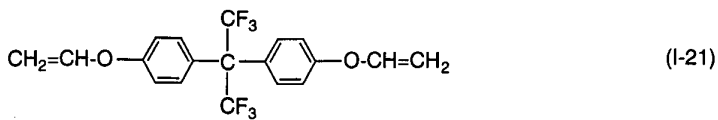
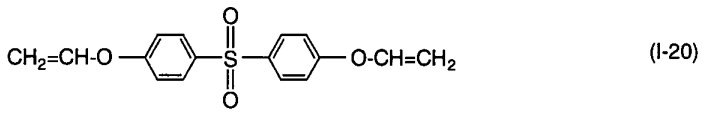
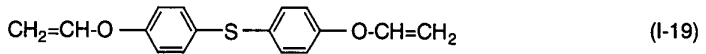
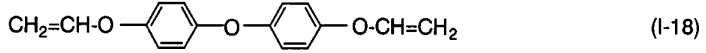
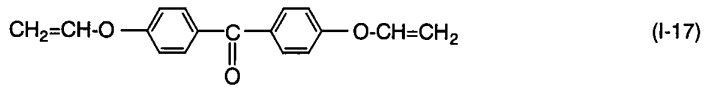
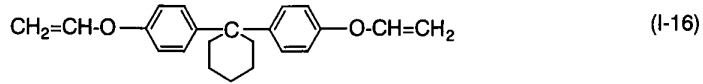
또한, 이들 C-O-C기를 갖는 가교기에 의해 분자 사이 및(또는) 분자내에서 가교되어 있는 고분자 화합물을 얻을 때에는 대응하는 비가교의 고분자 화합물과 알케닐에테르를 산촉매의 조건하에서 상법에 의해 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

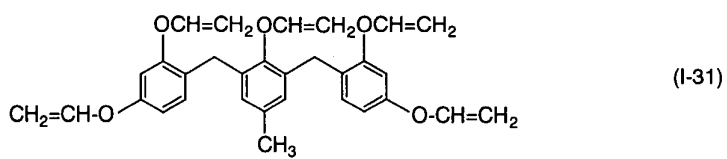
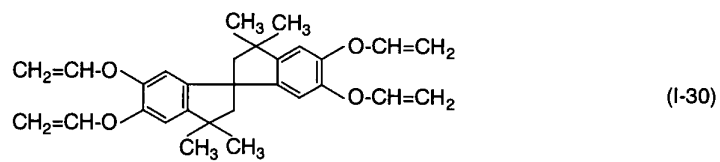
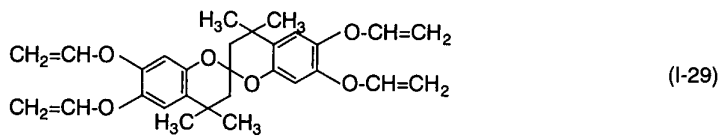
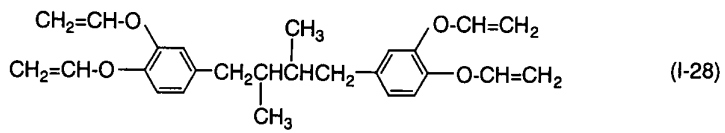
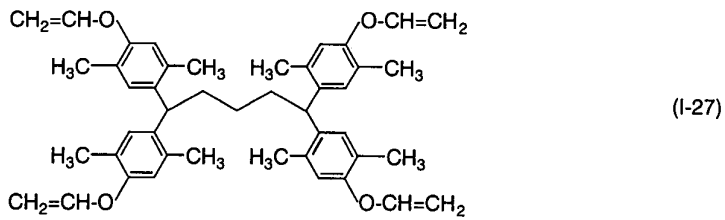
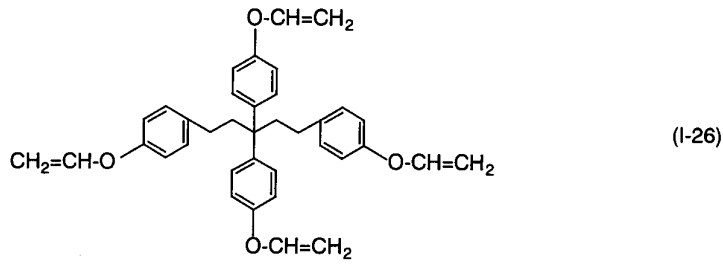
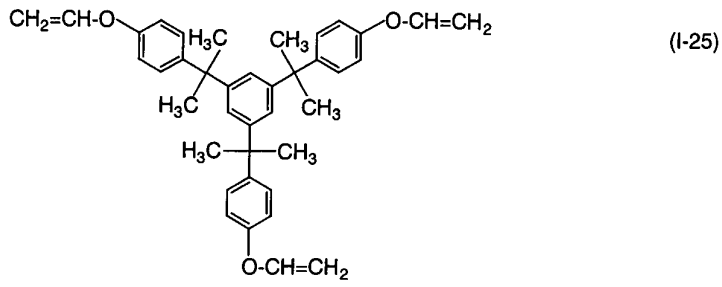
또한, 산 촉매의 조건하에서 다른 산불안정기의 분해가 진행되는 경우에는 상기한 알케닐에테르를 염산 등과 반응시켜 할로젠화 알킬에테르로 한 후, 상법에 의해 염기성 조건하에서 고분자 화합물과 반응시켜 목적물을 얻을 수 있다.

여기에서, 알케닐에테르의 구체예로서는 에틸렌글리콜디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 1,2-프로판디올디비닐에테르, 1,3-프로판디올디비닐에테르, 1,3-부탄디올디비닐에테르, 1,4-부탄디올디비닐에테르, (테트라메틸렌글리콜디비닐에테르), 네오펜틸글리콜디비닐에테르, 트리메틸올프로판트리비닐에테르, 트리메틸올에탄트리비닐에테르, 헥산디올디비닐에테르, 1,4-시클로헥산디올디비닐에테르, 1,4-디비닐옥시메틸시클로헥산, 테트라에틸렌글리콜디비닐에테르, 펜타에리트리톨디비닐에테르, 펜타에리트리톨트리비닐에테르, 펜타에리트리톨테트라비닐에테르, 소르비톨테트라비닐에테르, 소르비톨펜타비닐에테르, 에틸렌글리콜디에틸렌비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸렌비닐에테르, 에틸렌글리콜디프로필렌비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸렌비닐에테르, 트리메틸올프로판트리에틸렌비닐에테르, 트리메틸올프로판디에틸렌비닐에테르, 펜타에리트리톨디에틸렌비닐에테르, 펜타에리트리톨트리에틸렌비닐에테르, 펜타에리트리톨테트라에틸렌비닐에테르 및 이하의 화학식 I-1 내지 I-31로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

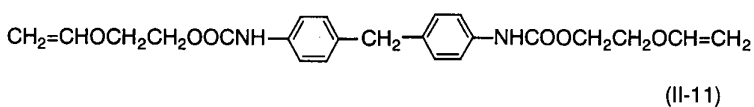
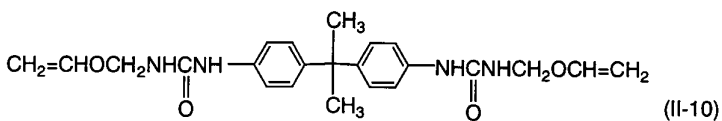
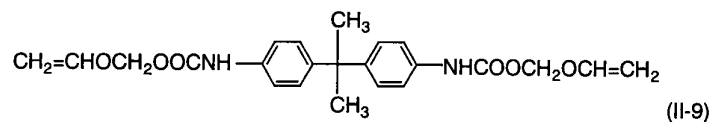
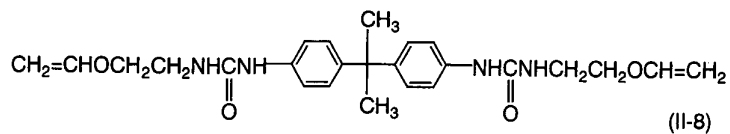
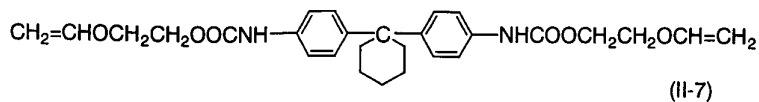
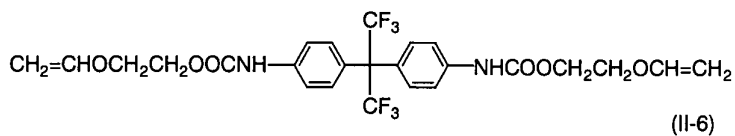
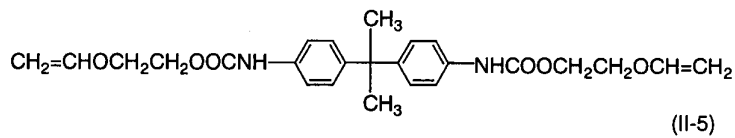
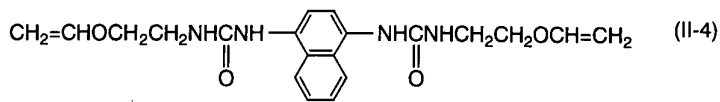
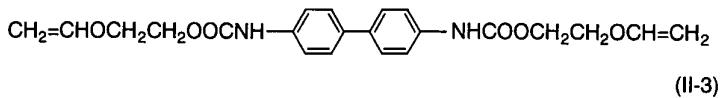
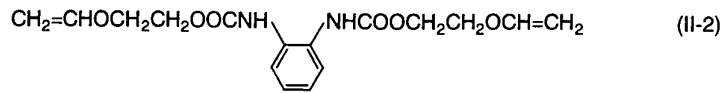
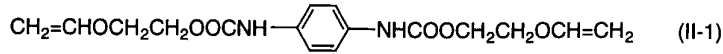








또한, 테레프탈산 디에틸렌비닐에테르, 프탈산 디에틸렌비닐에테르, 이소프탈산 디에틸렌비닐에테르, 프탈산 디프로필렌비닐에테르, 테레프탈산 디프로필렌비닐에테르, 이소프탈산 디프로필렌비닐에테르, 말레산 디에틸렌비닐에테르, 푸마르산 디에틸렌비닐에테르, 이타콘산 디에틸렌비닐에테르 등을 들 수 있고, 또한 이하의 화학식 II-1 내지 II-11로 나타내어지는 것을 들 수 있지만, 상기에 예시한 화합물로 한정되는 것은 아니다.



본 발명의 레지스트 재료에 있어서, (A)성분의 수지로서는 상기한 바와 같지만, 이들 중에서 특히 바람직한 산불안정기로서는 1-에틸시클로헥실기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로헥실카르보닐메틸기, tert-아밀기, 1-에톡시에틸기, 1-에톡시프로필기, 테트라히드로푸라닐기, 테트라히드로피라닐기, tert-부틸기, tert-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐메틸기, 또한 화학식 3a의 R⁷이 메틸기, R⁸이 수소 원자, a'가 1, b가 0, A가 에틸렌, 1,4-부틸렌, 1,4-시클로헥실렌으로 나타내어지는 치환기를 들 수 있다.

이들 치환기는 동일 중합체 내에 단독으로, 또는 2종 이상 존재할 수 있다. 또한, 다른 종류의 치환기를 갖는 중합체의 블렌드일 수 있다.

2종 이상의 치환기의 바람직한 조합은 아세탈과 아세탈의 동종의 조합, 아세탈과 tert-부톡시기 등의 산에 대해 끊어지기 쉬운 다른 치환기의 조합, 가교계의 산불안정기와 아세탈의 조합, 가교계의 산불안정기와 tert-부톡시기 등의 산에 대해 끊어지기 쉬운 다른 치환기의 조합 등을 들 수 있다.

이들 치환기의 중합체 중의 페놀 및 카르복실기에 대한 치환기율은 임의이지만, 레지스트 조성물로서 기관상에 도포했을 때의 미노광부의 용해 속도가 0.01 내지 10 Å/초(옹스트롬/초)로 하는 것이 바람직하다(2.38%의 TMAH(테트라메틸암모늄히드록시드) 현상액을 사용하는 경우).

카르복실기의 비율이 많은 중합체를 사용하는 경우에는 알칼리 용해 속도를 낮추기 때문에 치환율을 높게 하거나, 또는 후술하는 비산 분해성의 치환기를 도입하는 것이 필요하다.

분자내 및(또는) 분자 사이 가교의 산불안정기를 도입할 때에는 가교에 의한 치환기율을 20% 이하, 바람직하게는 10% 이하로 하는 것이 바람직하다. 치환기율이 너무 높은 경우에는 가교에 의한 고분자량화로 용해성, 안정성, 해상성이 떨어지는 경우가 있다. 또한 바람직하게는 10% 이하의 치환율로 다른 비가교성의 산불안정기를 가교 중합체에 도입하고 용해 속도를 상기 범위로 조정하는 것이 바람직하다.

폴리 p-히드록시스티렌을 사용하는 경우에는 tert-부톡시카르보닐기와 같은 용해 저지성이 강한 치환기와 아세탈계와 같은 용해 저지성이 약한 치환기에서는 최적의 치환기율은 다르지만, 총 치환율을 10 내지 40%, 바람직하게는 20 내지 30%로 하는 것이 바람직하다.

이들 산불안정기를 도입한 중합체의 바람직한 분자량은 중량 평균 분자량으로 3,000 내지 100,000이 바람직하고, 3,000 미만에서는 중합체로서의 능력이 떨어지고, 내열성이 낮으며 성막성이 충분하지 않은 경우가 많으며, 100,000보다 크면 분자량이 지나치게 크기 때문에 현상액에 대한 용해성, 레지스트 용제에 대한 용해성 등에 문제가 생긴다.

비가교계의 산불안정기를 사용하는 경우에는 분산도는 3.5 이하, 바람직하게는 1.5 이하가 바람직하다. 분산도가 3.5보다 크면, 해상성이 열화하는 경우가 많다. 가교계의 산불안정기를 사용하는 경우에는 원료의 알칼리 가용성 수지의 분산도가 1.5 이하인 것이 바람직하고, 가교계의 산불안정기에 의한 보호화 후에도 분산도가 3 이하인 것이 바람직하다. 분산도가 3보다 높은 경우에는 용해성, 도포성, 보존안정성, 해상성이 떨어지는 경우가 많다.

또한, 여러가지 기능을 갖게 하기 위하여 상기 산불안정기 보호화 중합체의 페놀성 히드록실기, 카르복실기의 일부에 치환기를 도입할 수 있다. 예를 들면, 기관과의 밀착성을 향상하기 위한 치환기나, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 조정하는 비산 분해성기, 에칭 내성 향상을 위한 치환기를 들 수 있으며, 예를 들면 2-히드록시에틸기, 2-히드록시프로필기, 메톡시메틸기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 메톡시카르보닐메틸기, 에톡시카르보닐메틸기, 4-메틸-2-옥소-4-옥소라닐기, 4-메틸-2-옥소-4-옥사닐기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 아세틸기, 피발로일기, 아다만틸기, 이소보로닐기, 시클로헥실기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 (B)성분으로서 사용하는 상기 화학식 1, 1a, 1aa, 1b로 나타내어지는 오늄염의 구체에는 상술한 바와 같지만, 다시 열거하면 예로서 본 발명의 오늄염은 술포닐옥시벤젠술포산 음이온과 요오드늄 양이온 또는 술포늄 양이온으로 이루어지는 것이고, 하기의 양이온과 음이온의 조합이 있다. 구체적으로는 음이온으로서 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 4-(4'-메톡시페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 4-페닐술포닐옥시벤젠술포산 음이온, 4-(2',4',6'-트리메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 4-(2'-나프틸술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 4-(10'-캄포술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 4-메탄술포닐옥시벤젠술포산 음이온, 4-(n-부탄술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 2,5-비스(페닐술포닐옥시)벤젠술포산 음이온, 또한 치환 위치는 특정되지 않지만 (4'-메틸페닐술포

포닐옥시)메틸벤젠술폰산 음이온 등을 들 수 있고, 이 중 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 음이온, 4-(4'-메톡시페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 음이온, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산 음이온, 2,5-비스(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 음이온, 2,5-비스(페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 음이온이 적합하다. 요오드늄 양이온으로서 디페닐요오드늄, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄, 4-메톡시페닐-페닐요오드늄, 4-에톡시페닐-페닐요오드늄, 4-tert-부톡시페닐-페닐요오드늄 등을 들 수 있다. 이 중, 디페닐요오드늄, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄이 적합하게 사용된다. 술포늄 양이온으로서는, 트리페닐술포늄, 4-히드록시페닐디페닐술포늄, (4-tert-부틸페닐)디페닐술포늄, 비스(4-tert-부틸페닐)페닐술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, 4-메틸페닐디페닐술포늄, 비스(4-메틸페닐)페닐술포늄, 트리스(4-메틸페닐)페닐술포늄, (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(4-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시페닐)술포늄, (3-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3-tert-부톡시페닐)술포늄, (3,4-디tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3,4-디tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3,4-디tert-부톡시페닐)술포늄, 디페닐(4-티오페녹시페닐)술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)술포늄, (4-tert-부톡시페닐)비스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 트리스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄, 트리스(4-에톡시페닐)술포늄, 2-나프틸디페닐술포늄, 디메틸-2-나프틸술포늄, 4-히드록시페닐디메틸술포늄, 4-메톡시페닐디메틸술포늄, 디메틸페닐술포늄, 디페닐메틸술포늄, 트리메틸술포늄, 2-옥소시클로헥실시클로헥실메틸술포늄, 2-옥소시클로헥실-메틸-페닐술포늄, 2-옥소시클로펜틸-메틸-페닐술포늄, 2-옥소프로필-메틸-페닐술포늄, 트리벤질술포늄 등을 들 수 있고, 이 중 트리페닐술포늄, 4-tert-부톡시페닐디페닐술포늄, 디페닐메틸술포늄, 디메틸페닐술포늄, 4-tert-부틸페닐디페닐술포늄, 트리스(4-메틸페닐)술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄 등이 적합하게 사용된다.

이 중에서 특히 바람직하게 사용되는 것은 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리페닐술포늄, 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산-4-tert-부톡시페닐디페닐술포늄, 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산-4-tert-부틸페닐디페닐술포늄, 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산-디메틸페닐술포늄, 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산-트리스(4-tert-부톡시페닐)술포늄, 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산-트리스(4-메틸페닐)술포늄, 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산-트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리페닐술포늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산-4-tert-부톡시페닐디페닐술포늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산-4-tert-부틸페닐디페닐술포늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산-디메틸페닐술포늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산-트리스(4-tert-부톡시페닐)술포늄, 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 디페닐요오드늄, 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄, 4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄, 2,5-비스(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리페닐술포늄, 2,5-비스(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리스(4-메틸페닐)술포늄, 2,5-비스(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, 2,5-비스(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄 등을 들 수 있다.

화학 증폭형 레지스트 재료에 있어서의 상기 화학식 1, 1a, 1aa, 1b로 나타내어지는 오늄염[(B) 성분]의 첨가량으로서는, 레지스트 재료 중의 고형분 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부이다. 상기 광산발생제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 노광 과장에 서의 투과율이 낮은 광산발생제를 사용하고, 그 첨가량으로 레지스트막 중의 투과율을 제어할 수 있다.

이어서, (C)성분의 본 발명의 오늄염 이외의 고에너지선 조사에 의해 산을 발생하는 광산발생제로서는 이하의 것을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

술포늄염은 술포늄 양이온과 술포네이트(술폰산 음이온)의 염이고, 술포늄 양이온으로서 트리페닐술포늄, (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(4-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 4-메틸페닐디페닐술포늄, 트리스(4-메틸페닐)술포늄, 4-tert-부틸페닐디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, 트리스(4-tert-부톡시페닐)술포늄, (3-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3-tert-부톡시페닐)술포늄, (3,4-디tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3,4-디tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3,4-디tert-부톡시페닐)술포늄, 디페닐(4-티오페녹시페닐)술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)술포늄, (4-tert-부톡시페닐)비스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 트리스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 2-나프틸디페닐술포늄, 디메틸-2-나프틸술포늄, 4-히드록시페닐디메틸술포늄, 4-메톡시페닐디메틸술포늄, 트리메틸술포늄, 디페닐메틸술포늄, 메틸-2-옥소프로필페닐술포늄, 2-옥소시클로헥실시클로헥실메틸술포늄, 트리나프틸술포늄, 트리벤질술포늄 등을 들 수 있고, 술포네이트로서는 트리플루오로메탄술포네이트, 노나플루오로부탄술포네이트, 헵타데카플루오로옥탄술포네이트, 2,2,2-트리플루오로에탄술포네이트, 펜타플루오로벤젠술포네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 톨루엔술포네이트, 벤젠술포네이트, 나프탈렌술포네이트, 캄포술포네이트, 옥탄술포네이트, 도데실벤젠술포네이트, 부탄술포네이트, 메탄술포네이트 등을 들 수 있으며, 이들 조합의 술포늄염을 들 수 있다.

요오드늄염은 요오드늄 양이온과 술포네이트(술포산 음이온)의 염이고, 디페닐요오드늄, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄, 4-tert-부톡시페닐페닐요오드늄, 4-메톡시페닐페닐요오드늄 등의 아릴요오드늄 양이온과 술포네이트로서 트리플루오로 메탄술포네이트, 노나플루오로부탄술포네이트, 헵타데카플루오로옥탄술포네이트, 2,2,2-트리플루오로에탄술포네이트, 펜타플루오로벤젠술포네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 톨루엔술포네이트, 벤젠술포네이트, 나프탈렌술포네이트, 캄포술포네이트, 옥탄술포네이트, 도데실벤젠술포네이트, 부탄술포네이트, 메탄술포네이트 등을 들 수 있으며, 이들 조합의 요오드늄염을 들 수 있다.

술포닐디아조메탄으로서, 비스(에틸술포닐)디아조메탄, 비스(1-메틸프로필술포닐)디아조메탄, 비스(2-메틸프로필술포닐)디아조메탄, 비스(1,1-디메틸에틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(피플루오로이소프로필술포닐)디아조메탄, 비스(페닐술포닐)디아조메탄, 비스(4-메틸페닐술포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸페닐술포닐)디아조메탄, 비스(2-나프틸술포닐)디아조메탄, 4-메틸페닐술포닐벤조일디아조메탄, tert-부틸카르보닐-4-메틸페닐술포닐디아조메탄, 2-나프틸술포닐벤조일디아조메탄, 4-메틸페닐술포닐-2-나프토일디아조메탄, 메틸술포닐벤조일디아조메탄, tert부톡시카르보닐-4-메틸페닐술포닐디아조메탄 등의 비스술포닐디아조메탄과 술포닐카르보닐디아조메탄을 들 수 있다.

N-술포닐옥시이미드형 광산발생제로서는, 숙신산 이미드, 나프탈렌디카르복실산 이미드, 프탈산 이미드, 시클로헥실디카르복실산 이미드, 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 이미드, 7-옥사비시클로[2.2.1]-5-헵텐-2,3-디카르복실산 이미드 등의 이미드 골격과 트리플루오로메탄술포네이트, 노나플루오로부탄술포네이트, 헵타데카플루오로옥탄술포네이트, 2,2,2-트리플루오로에탄술포네이트, 펜타플루오로벤젠술포네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 톨루엔술포네이트, 벤젠술포네이트, 나프탈렌술포네이트, 캄포술포네이트, 옥탄술포네이트, 도데실벤젠술포네이트, 부탄술포네이트, 메탄술포네이트 등의 조합의 화합물을 들 수 있다.

벤조인술포네이트형 광산발생제로서는, 벤조인토실레이트, 벤조인메실레이트, 벤조인부탄술포네이트 등을 들 수 있다.

피로가롤트리술포네이트형 광산발생제로서는, 피로가롤, 플루오로글리신, 카테콜, 레졸시놀, 히드로퀴논의 히드록실기 전부를 트리플루오로메탄술포네이트, 노나플루오로부탄술포네이트, 헵타데카플루오로옥탄술포네이트, 2,2,2-트리플루오로에탄술포네이트, 펜타플루오로벤젠술포네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 톨루엔술포네이트, 벤젠술포네이트, 나프탈렌술포네이트, 캄포술포네이트, 옥탄술포네이트, 도데실벤젠술포네이트, 부탄술포네이트, 메탄술포네이트 등으로 치환한 화합물을 들 수 있다.

니트로벤질술포네이트형 광산발생제로서는, 2,4-디니트로벤질술포네이트, 2-니트로벤질술포네이트, 2,6-디니트로벤질술포네이트를 들 수 있고, 술포네이트로서는 구체적으로 트리플루오로메탄술포네이트, 노나플루오로부탄술포네이트, 헵타데카플루오로옥탄술포네이트, 2,2,2-트리플루오로에탄술포네이트, 펜타플루오로벤젠술포네이트, 4-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 톨루엔술포네이트, 벤젠술포네이트, 나프탈렌술포네이트, 캄포술포네이트, 옥탄술포네이트, 도데실벤젠술포네이트, 부탄술포네이트, 메탄술포네이트 등을 들 수 있다. 또한, 벤질축의 니트로기를 트리플루오로메틸기로 치환한 화합물도 동일하게 사용할 수 있다.

술포형 광산발생제의 예로서는, 비스(페닐술포닐)메탄, 비스(4-메틸페닐술포닐)메탄, 비스(2-나프틸술포닐)메탄, 2,2-비스(페닐술포닐)프로판, 2,2-비스(4-메틸페닐술포닐)프로판, 2,2-비스(2-나프틸술포닐)프로판, 2-메틸-2-(p-톨루엔술포닐)프로피오페논, 2-(시클로헥실카르보닐)-2-(p-톨루엔술포닐)프로판, 2,4-디메틸-2-(p-톨루엔술포닐)펜탄-3-온 등을 들 수 있다.

글리옥심 유도체형의 광산발생제의 예로서는, 비스-o-(p-톨루엔술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(p-톨루엔술포닐)-a-디페닐글리옥심, 비스-o-(p-톨루엔술포닐)-a-디시클로헥실글리옥심, 비스-o-(p-톨루엔술포닐)-2,3-펜탄디온글리옥심, 비스-o-(p-톨루엔술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온글리옥심, 비스-o-(n-부탄술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(n-부탄술포닐)-a-디페닐글리옥심, 비스-o-(n-부탄술포닐)-a-디시클로헥실글리옥심, 비스-o-(n-부탄술포닐)-2,3-펜탄디온글리옥심, 비스-o-(n-부탄술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온글리옥심, 비스-o-(메탄술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(트리플루오로메탄술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(1,1,1-트리플루오로에탄술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(tert-부탄술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(피플루오로옥탄술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(시클로헥실술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(벤젠술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(p-플루오로벤젠술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(p-tert-부틸벤젠술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(크실렌술포닐)-a-디메틸글리옥심, 비스-o-(캄포술포닐)-a-디메틸글리옥심 등을 들 수 있다.

그 중에서도 바람직하게 사용되는 광산발생제로서는, 술포늄염, 비스술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시이미드이다. 중합체에 사용되는 산불안정기가 끊어지기 쉬운 것 등에 의해 최적의 발생산의 음이온은 다르지만, 일반적으로는 휘발성이 없는 것, 극단적으로 확산성이 높지 않은 것이 선택된다. 이 경우 적합한 음이온은 벤젠술포산 음이온, 톨루엔술포산 음이온, 펜타플루오로벤젠술포산 음이온, 2,2,2-트리플루오로에탄술포산 음이온, 노나플루오로부탄술포산 음이온, 헵타데카플루오로옥탄술포산 음이온, 캄포술포산 음이온이다.

본 발명의 레지스트 재료에 있어서의 상기 화학식 1, 1a, 1aa 및 1b로 나타내어지는 오늄염 이외의 광산발생제[(C) 성분]의 첨가량으로서는, 레지스트 재료 중의 고형분 100 중량부에 대하여 0 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부이다. 상기 광산발생제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 노광 과장에서 투과율이 낮은 광산발생제를 사용하고, 그 첨가량으로 레지스트막 중의 투과율을 제어할 수 있다.

또한, 본 발명의 레지스트 재료에 (D)성분으로서, 산에 의해 분해하여 산을 발생하는 화합물(산증식 화합물)을 첨가할 수 있다. 이들 화합물에 대해서는 J. Photopolym. Sci. and Tech., 8, 43-44, 45-46(1995), J. Photopolym. Sci. and Tech., 9, 29-30(1996)에 기재되어 있다.

산증식 화합물의 예로서는, tert-부틸 2-메틸-2-토실옥시메틸아세토아세테이트, 2-페닐 2-(2-토실옥시에틸)-1,3-디옥솔란 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 공지된 광산발생제 중에서 안정성, 특히 열안정성이 떨어지는 화합물은 산증식 화합물적인 성질을 나타내는 경우가 많다.

본 발명의 레지스트 재료에 있어서의 산증식 화합물의 첨가량으로서는, 레지스트 재료 중의 고형분 100 중량부에 대하여 2 중량부 이하, 바람직하게는 1 중량부 이하이다. 첨가량이 지나치게 많은 경우에는 확산 제어가 어려워 해상성의 열화, 패턴 형상의 열화가 발생한다.

(F)성분의 산 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화하는 분자량 3,000 이하의 화합물(용해 저지제)로서는 2,500 이하의 저분자량의 페놀 또는 카르복실산 유도체의 일부 또는 전부를 산에 불안정한 치환기로 치환한 화합물을 첨가할 수 있다.

분자량 2,500 이하의 페놀 또는 카르복실산 유도체로서는, 비스페놀 A, 비스페놀 H, 비스페놀 S, 4,4-비스(4'-히드록시페닐)발레르산, 트리스(4'-히드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 페놀프탈레인, 티몰프탈레인 등을 들 수 있고, 산에 불안정한 치환기로서는 상기 중합체의 산불안정기로서 예시한 것을 다시 들 수 있다.

적합하게 사용되는 용해 저지제의 예로서는, 비스(4-(2'-테트라히드로피라닐옥시)페닐)메탄, 비스(4-(2'-테트라히드로푸라닐옥시)페닐)메탄, 비스(4-tert-부톡시페닐)메탄, 비스(4-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)메탄, 비스(4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)메탄, 비스(4-(1'-에톡시에톡시)페닐)메탄, 비스(4-(1'-에톡시프로필옥시)페닐)메탄, 2,2-비스(4'-(2''-테트라히드로피라닐옥시))프로판, 2,2-비스(4'-(2''-테트라히드로푸라닐옥시)페닐)프로판, 2,2-비스(4'-tert-부톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4'-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4'-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4'-(1''-에톡시에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4'-(1''-에톡시프로필옥시)페닐)프로판, 4,4-비스(4'-(2''-테트라히드로피라닐옥시)페닐)발레르산 tert 부틸, 4,4-비스(4'-(2''-테트라히드로푸라닐옥시)페닐)발레르산 tert 부틸, 4,4-비스(4'-tert-부톡시페닐)발레르산 tert 부틸, 4,4-비스(4-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)발레르산 tert 부틸, 4,4-비스(4'-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)발레르산 tert 부틸, 4,4-비스(4'-(1''-에톡시에톡시)페닐)발레르산 tert 부틸, 4,4-비스(4'-(1''-에톡시프로필옥시)페닐)발레르산 tert 부틸, 트리스(4-(2'-테트라히드로피라닐옥시)페닐)메탄, 트리스(4-(2'-테트라히드로푸라닐옥시)페닐)메탄, 트리스(4-tert-부톡시페닐)메탄, 트리스(4-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)메탄, 트리스(4-tert-부톡시카르보닐옥시메틸페닐)메탄, 트리스(4-(1'-에톡시에톡시)페닐)메탄, 트리스(4-(1'-에톡시프로필옥시)페닐)메탄, 1,1,2-트리스(4'-(2''-테트라히드로피라닐옥시)페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-(2''-테트라히드로푸라닐옥시)페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-tert-부톡시페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-(1''-에톡시에톡시)페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-(1''-에톡시프로필옥시)페닐)에탄 등을 들 수 있다.

본 발명의 레지스트 재료 중의 용해 저지제[(F)성분]의 첨가량으로서는, 레지스트 재료 중의 고형분 100 중량부에 대하여 20 중량부 이하, 바람직하게는 15 중량부 이하이다. 20 중량부보다 많으면 단량체 성분이 증가하기 때문에 레지스트 재료의 내열성이 저하한다.

(G)성분의 염기성 화합물은 광산발생제에서 발생하는 산이 레지스트막 중으로 확산될 때의 확산 속도를 억제할 수 있는 화합물이 적합하고, 이러한 염기성 화합물의 배합에 의해 레지스트막 중의 산의 확산 속도가 억제되어 해상도가 향상되고, 노광 후의 감도 변화를 억제하거나, 기판이나 환경 의존성을 적게 하고 노광 여유도나 패턴 프로파일 등을 향상할 수 있다.

이러한 염기성 화합물로서는 제1급, 제2급, 제3급의 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환 아민류, 카르복시기를 갖는 함질소 화합물, 술폰닐기를 갖는 함질소 화합물, 히드록실기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물, 아마이드 유도체, 이미드 유도체 등을 들 수 있다.

구체적으로는 제1급의 지방족 아민류로서 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, sec-부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, tert-아밀아민, 시클로펜틸아민, 헥실아민, 시클로헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 도데실아민, 세틸아민, 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 테트라에틸렌펜타민 등이 예시되고, 제2급의 지방족 아민류로서 디메틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디이소프로필아민, 디-n-부틸아민, 디이소부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디펜틸아민, 디시클로펜틸아민, 디헥실아민, 디시클로헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디도데실아민, 디세틸아민, N,N-디메틸메틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디메틸테트라에틸렌펜타민 등이 예시되고, 제3급의 지방족 아민류로서 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리아이소프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리아이소부틸아민, 트리-sec-부틸아민, 트리펜틸아민, 트리시클로펜틸아민, 트리헥실아민, 트리시클로헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리노닐아민, 트리데실아민, 트리도데실아민, 트리세틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸테트라에틸렌펜타민 등이 예시된다.

또한, 혼성 아민류로서는 예를 들면 디메틸에틸아민, 메틸에틸프로필아민, 벤질아민, 페닐아민, 벤질디메틸아민 등이 예시된다. 방향족 아민류 및 복소환 아민류의 구체예로서는, 아닐린 유도체(예를 들면, 아닐린, N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, N-프로필아닐린, N,N-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 에틸아닐린, 프로필아닐린, 트리메틸아닐린, 2-니트로아닐린, 3-니트로아닐린, 4-니트로아닐린, 2,4-디니트로아닐린, 2,6-디니트로아닐린, 3,5-디니트로아닐린, N,N-디메틸톨루이딘 등), 디페닐(p-톨릴)아민, 메틸디페닐아민, 트리페닐아민, 페닐렌디아민, 나프틸아민, 디아미노나프탈렌, 피롤 유도체(예를 들면, 피롤, 2H-피롤, 1-메틸피롤, 2,4-디메틸피롤, 2,5-디메틸피롤, N-메틸피롤 등), 옥사졸 유도체(예를 들면, 옥사졸, 이소옥사졸 등), 티아졸 유도체(예를 들면, 티아졸, 이소티아졸 등), 이미다졸 유도체(예를 들면, 이미다졸, 4-메틸이미다졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸 등), 피라졸 유도체, 푸라잔 유도체, 피롤린 유도체(예를 들면, 피롤린, 2-메틸-1-피롤린 등), 피롤리딘 유도체(예를 들면, 피롤리딘, N-메틸피롤리딘, 피롤리디논, N-메틸피롤리돈 등), 이미다졸린 유도체, 이미다졸리딘 유도체, 피리딘유도체(예를 들면, 피리딘, 메틸피리딘, 에틸피리딘, 프로필피리딘, 부틸피리딘, 4-(1-부틸헵틸)피리딘, 디메틸피리딘, 트리메틸피리딘, 트리에틸피리딘, 페닐피리딘, 3-메틸-2-페닐피리딘, 4-tert-부틸피리딘, 디페닐피리딘, 벤질피리딘, 메톡시피리딘, 부톡시피리딘, 디메톡시피리딘, 1-메틸-2-피리딘, 4-피롤리디노피리딘, 1-메틸-4-페닐피리딘, 2-(1-에틸프로필)피리딘, 아미노피리딘, 디메틸아미노피리딘 등), 피리다진 유도체, 피리미딘 유도체, 피라진 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸리딘 유도체, 피페리딘 유도체, 피페라진 유도체, 모르폴린 유도체, 인돌 유도체, 이소인돌 유도체, 1H-인다졸 유도체, 인돌린 유도체, 퀴놀린 유도체(예를 들면, 퀴놀린, 3-퀴놀린카르보니트릴 등), 이소퀴놀린 유도체, 신놀린 유도체, 퀴나졸린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 프탈라진 유도체, 푸린 유도체, 프테리딘 유도체, 카르바졸 유도체, 페난트리딘 유도체, 아크리딘 유도체, 페나딘 유도체, 1,10-페난트롤린 유도체, 아데닌 유도체, 아데노신 유도체, 구아닌 유도체, 구아노신 유도체, 우라실 유도체, 우리딘 유도체 등이 예시된다.

또한, 카르복시기를 갖는 함질소 화합물로서는, 예를 들면 아미노벤조산, 인돌카르복실산, 아미노산 유도체(예를 들면, 니코틴산, 알라닌, 아르기닌, 아스파라긴산, 글루타민산, 글리신, 히스티딘, 이소로이신, 글리실로이신, 로이신, 메티오닌, 페닐알라닌, 트레오닌, 리진, 3-아미노피라진-2-카르복실산, 메톡시알라닌 등) 등이 예시되고, 술폰닐기를 갖는 함질소 화합물로서 3-피리딘술폰산, p-톨루엔술폰산 피리디늄 등이 예시되며, 히드록실기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물로서는 2-히드록시피리딘, 아미노크레졸, 2,4-퀴놀린디올, 3-인돌메탄올 히드레이트, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, 트리아이소프로판올아민, 2,2'-이미노디에탄올, 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 4-(2-히드록시에틸)모르폴린, 2-(2-히드록시에틸)피리딘, 1-(2-히드록시에틸)피페라진, 1-[2-(2-히드록시에톡시)에틸]피페라진, 피페리딘 에탄올, 1-(2-히드록시에틸)피롤리딘, 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리디논, 3-피페리디노-1,2-프로판디올, 3-피롤리디노-1,2-프로판디올, 8-히드록시유로리진, 3-퀴누클리딘올, 3-트로판올, 1-메틸-2-피롤리딘에탄올, 1-아지리딘에탄올, N-(2-히드록시에틸)프탈이미드, N-(2-히드록시에틸)이소니코틴아미드 등이 예시된다. 아마이드 유도체로서는 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드, 벤즈아미드 등이 예시된다. 이미드 유도체로서는 프탈이미드, 숙신이미드, 말레이미드 등이 예시된다.

또한, 이 히드록실기를 갖는 함질소 화합물의 히드록실기의 일부 또는 전부를 메틸기, 에틸기, 메톡시메틸기, 메톡시에톡시메틸기, 아세틸기, 에톡시에틸기 등으로 치환한 화합물을 들 수 있고, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민의 메틸 치환체, 아세틸 치환체, 메톡시메틸 치환체, 메톡시에톡시메틸 치환체가 바람직하게 사용된다. 구체적으로는 트리스(2-메톡시에틸)아민, 트리스(2-에톡시에틸)아민, 트리스(2-아세톡시에틸)아민, 트리스{2-(메톡시메톡시)에틸}아민, 트리스{2-(메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스[2-((2-메톡시에톡시)메톡시)에틸]아민, 트리스{2-(2-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-에톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-에톡시프로폭시)에틸}아민, 트리스[2-((2-히드록시에톡시)에톡시)에틸]아민을 들 수 있다.

또한, 염기성 화합물은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 그 배합량은 레지스트 재료 중의 고형분 100 중량부에 대하여 0 내지 2 중량부, 특히 0.01 내지 1 중량부를 혼합한 것이 적합하다. 배합량이 2 중량부를 넘으면 감도가 지나치게 저하하는 경우가 있다.

(E)성분인 유기산 유도체의 예로서는 특히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로 페놀, 크레졸, 카테콜, 레졸시놀, 피로가롤, 플루오로글리신, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4'-히드록시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 히드록시벤조페논, 4-히드록시페닐아세트산, 3-히드록시페닐아세트산, 2-히드록시페닐아세트산, 3-(4-히드록시페닐)프로피온산, 3-(2-히드록시페닐)프로피온산, 2,5-디히드록시페닐아세트산, 3,4-디히드록시페닐아세트산, 1,2-페닐렌디아세트산, 1,3-페닐렌디아세트산, 1,4-페닐렌디아세트산, 1,2-페닐렌디옥시아세트산, 1,4-페닐렌디프로판산, 벤조산, 살리실산, 4,4-비스(4'-히드록시페닐)발레르산, 4-tert-부톡시페닐아세트산, 4-(4-히드록시페닐)부티르산, 3,4-디히드록시만델산, 4-히드록시만델산 등을 들 수 있고, 그 중에서도 살리실산, 4,4-비스(4'-히드록시페닐)발레르산이 적합하다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

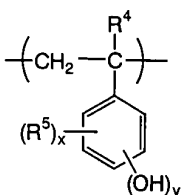
본 발명의 레지스트 재료 중의 유기산 유도체의 첨가량으로서는, 레지스트 재료 중의 고형분 100 중량부에 대하여 5 중량부 이하, 바람직하게는 1 중량부 이하이다. 첨가량이 5 중량부보다 많은 경우에는 해상성을 열화시킬 가능성이 있다. 또한, 레지스트 중의 조성의 조합에 의해 이 유기산 유도체는 첨가되지 않을 수 있다.

본 발명의 화학식 1, 1a, 1aa 및 1b로 나타내어지는 오늄염은 화학 증폭 네가형 레지스트 재료의 광산발생체로서 사용할 수 있고, (H)성분의 알칼리 가용성 수지의 예로서 상기 (A)성분의 중간체인 폴리 p-히드록시스티렌, 폴리 m-히드록시스티렌, 폴리 4-히드록시 2-메틸스티렌, 폴리 4-히드록시-3-메틸스티렌, 폴리 α-메틸 p-히드록시스티렌, 부분 수소 첨가 폴리 p-히드록시스티렌 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-α-메틸 p-히드록시스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-α-메틸스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌 -m-히드록시스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-아크릴산) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메타크릴산) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메틸아크릴레이트) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-아크릴산-메틸메타크릴레이트) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메틸아크릴레이트) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메타크릴산-메틸메타크릴레이트) 공중합체, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산, 폴리(아크릴산-메틸아크릴레이트) 공중합체, 폴리(메타크릴산-메틸메타크릴레이트) 공중합체, 폴리(아크릴산-말레이미드) 공중합체, 폴리(메타크릴산-말레이미드) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-아크릴산-말레이미드) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메타크릴산-말레이미드) 공중합체 등을 들 수 있지만, 이들 조합으로 한정되는 것은 아니다.

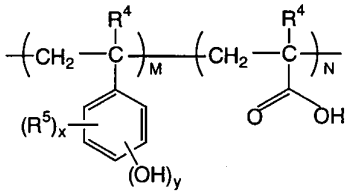
바람직하게는 폴리 p-히드록시스티렌, 부분 수소 첨가 폴리 p-히드록시스티렌 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-스티렌) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-아크릴산) 공중합체, 폴리(p-히드록시스티렌-메타크릴산) 공중합체를 들 수 있다.

특히, 하기 단위 2a 또는 2b를 갖는 알칼리 가용성 수지가 바람직하다.

<화학식 2a>



<화학식 2b>



식 중, R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내며, x는 0 또는 양의 정수, y는 양의 정수이고 x+y≤5를 만족하는 수이며, M, N은 양의 정수이고 0<N/(M+N)≤0.5를 만족하는 수이다.

분자량은 중량 평균 분자량으로 3,000 내지 100,000이 바람직하고, 3,000 미만에서는 중합체로서의 능력이 떨어지고, 내열성이 낮으며, 성막성이 충분하지 않은 경우가 많고, 100,000를 넘으면 분자량이 지나치게 크기 때문에 현상액에 대한 용해성, 레지스트 용제에 대한 용해성 등에 문제가 생긴다. 또한, 분산도는 3.5 이하, 바람직하게는 1.5 이하가 바람직하다. 분산도가 3.5보다 크면 해상성이 열화하는 경우가 많다. 제조 방법에는 특히 한정되지 않지만, 폴리-p-히드록시스티렌 등에는 리빙 음이온 중합을 사용함으로써 분산도가 낮은(협분산성의) 중합체를 합성할 수 있다.

또한, 여러가지 기능을 갖게 하기 위하여 상기 중합체의 페놀성 히드록실기, 카르복실기의 일부에 치환기를 도입할 수 있다. 예를 들면, 기관과의 밀착성을 향상시키기 위한 치환기나 에칭 내성 향상을 위한 치환기, 특히 미노광부, 저노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도가 지나치게 높지 않도록 제어하기 위해서 산이나 알칼리에 비교적 안정한 치환기를 도입하는 것이 바람직하다. 치환기의 예로서, 예를 들면 2-히드록시에틸기, 2-히드록시프로필기, 메톡시메틸기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 메톡시카르보닐메틸기, 에톡시카르보닐메틸기, 4-메틸-2-옥소-4-옥솔라닐기, 4-메틸-2-옥소-4-옥사닐기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 아세틸기, 피발로일기, 아다만틸기, 이소보로닐기, 시클로헥실기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 산분해성의 치환기 예를 들면, t-부톡시카르보닐기나 t-부틸기, t-부톡시카르보닐메틸기 등의 비교적 산분해하기 어려운 치환기를 도입할 수 있다.

또한, (I) 성분의 산의 작용에 의해 가교 구조를 형성하는 산가교제로서, 분자내에 2개 이상의 히드록시메틸기, 알콕시메틸기, 에폭시기 또는 비닐에테르기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 치환 글리코우릴 유도체, 요소 유도체, 헥사(메톡시메틸)멜라민 등이 본 발명의 오염염을 사용한 화학 증폭 네가형 레지스트 재료의 산가교제로서 적합하게 사용된다. 예를 들면, N,N,N',N'-테트라메톡시메틸요소와 헥사메톡시메틸멜라민, 테트라히드록시메틸 치환 글리코우릴류 및 테트라메톡시메틸글리코우릴과 같은 테트라알콕시메틸 치환 글리코우릴류, 치환 및 비치환된 비스-히드록시메틸페놀류, 비스페놀 A 등의 페놀성 화합물과 에피클로로히드린 등의 축합물을 들 수 있다. 특히, 적합한 가교제는 1,3,5,7-테트라메톡시메틸글리코우릴 등의 1,3,5,7-테트라알콕시메틸글리코우릴 또는 1,3,5,7-테트라히드록시메틸글리코우릴, 2,6-디히드록시메틸 p-크레졸, 2,6-디히드록시메틸페놀, 2,2',6,6'-테트라히드록시메틸-비스페놀 A 및 1,4-비스-[2-(2-히드록시프로필)]-벤젠, N,N,N',N'-테트라메톡시메틸요소와 헥사메톡시메틸멜라민 등을 들 수 있다. 첨가량은 임의이지만, 레지스트 재료 중의 전체 고형분에 대하여 1 내지 25 중량부, 바람직하게는 5 내지 15 중량부이다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

또한, 화학 증폭 네가형 레지스트 재료에는 분자량 2,500 이하의 알칼리 가용성 화합물을 배합할 수 있으며, 이것은 특히 한정되는 것은 아니지만, 페놀기 및(또는) 카르복실기를 2개 이상 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는 크레졸, 카테콜, 레졸시놀, 피로가롤, 플루오로글리신, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4'-히드록시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 히드록시벤조페논, 4-히드록시페닐 아세트산, 3-히드록시페닐아세트산, 2-히드록시페닐아세트산, 3-(4-히드록시페닐)프로피온산, 3-(2-히드록시페닐)프로피온산, 2,5-디히드록시페닐아세트산, 3,4-디히드록시페닐아세트산, 1,2-페닐렌디아세트산, 1,3-페닐렌디아세트산, 1,4-페닐렌디아세트산, 1,2-페닐렌디옥시아세트산, 1,4-페닐렌디프로판산, 벤조산, 살리실산, 4,4-비스(4'-히드록시페닐)발레르산, 4-tert-부톡시페닐아세트산, 4-(4-히드록시페닐)부티르산, 3,4-디히드록시만델산, 4-히드록시만델산 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 살리실산, 4,4-비스(4'-히드록시페닐)발레르산이 적합하다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다. 첨가량은 임의이지만, 레지스트 재료 중의 고형분 100 중량부에 대하여 0 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 10 중량부이다.

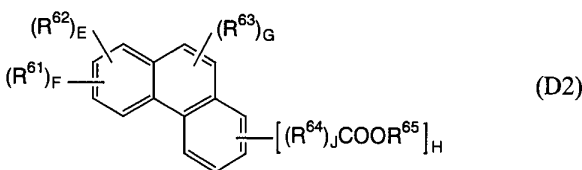
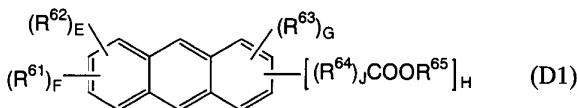
또한, 본 발명의 레지스트 재료 중에는 도포성을 향상시키기 위한 계면 활성제, 기관에서의 난반사를 적게 하기 위한 흡광성 재료 등의 첨가제를 첨가할 수 있다.

계면 활성제의 예로서는 특히 한정되는 것은 아니지만, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레인에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 블록 공중합체류, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리올레에이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르의 비이온계 계면 활성제, 에프 톱 EF301, EF303, EF352(토크 프로덕츠), 메가 팩 F171, F172, F173(다이닛본 잉크 가가꾸 고교), 플로라이드 FC430, FC431(스미또모 3M), 아사히가드 AG710, 서프론 S-381, S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106, 서피놀 E1004, KH-10, KH-20, KH-30, KH-40(아사히 가라스) 등의 불소계 계면 활성제, 오르가노실록산 중합체 KP341, X-70-092, X-70-093(신에츠 가가꾸 고교), 아크릴산계 또는 메타크릴산계 폴리플로우 No.75, No.95(교에샤 유시 가가꾸 고교)을 들 수 있고, 그 중에서도 FC 430, 서프론 S-381, 서피놀 E1004가 적합하다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

본 발명의 레지스트 재료 중의 계면 활성제의 첨가량으로서는 레지스트 재료 조성물 중의 고형분 100 중량부에 대하여 2 중량부 이하, 바람직하게는 1 중량부 이하이다.

또한, 본 발명의 레지스트 재료에는 자외선 흡수제를 배합할 수 있다.

구체적으로는 펜탈렌, 인덴, 나프탈렌, 아즈렌, 헵탈렌, 비페닐렌, 인다센, 플루오렌, 페날렌, 페난트렌, 안트라센, 플루오란텐, 아세페난톨릴렌, 아세안톨릴렌, 트리페닐렌, 피렌, 크리센, 프라이아덴, 피센, 페틸렌, 펜타펜, 펜타센, 벤조페난트렌, 안트라퀴논, 안트론, 벤즈안트론, 2,7-디메톡시나프탈렌, 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센, 9,10-디메틸안트라센, 9-에톡시안트라센, 1,2-나프토키논, 9-플루오렌, 하기 화학식 D1, D2 등의 결합 다환 탄화수소 유도체, 티오크산텐-9-온, 티안트렌, 디벤조티오펜 등의 축합 복소환 유도체, 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,4-디히드록시벤조페논, 3,5-디히드록시벤조페논, 4,4'-디히드록시벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 등의 벤조페논 유도체, 수크에알산, 디메틸수크에알레이트 등의 수크에알산 유도체, 비스(4-히드록시페닐)술폰시드, 비스(4-tert-부톡시페닐)술폰시드, 비스(4-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)술폰시드, 비스[4-(1-에톡시에톡시)페닐]술폰시드 등의 디아릴술폰시드 유도체, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-tert-부톡시페닐)술폰, 비스(4-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)술폰, 비스[4-(1-에톡시에톡시)페닐]술폰, 비스[4-(1-에톡시프로폭시)페닐]술폰 등의 디아릴술폰 유도체, 벤조퀴논디아지드, 나프토키논디아지드, 안트라퀴논디아지드, 디아조플루오렌, 디아조테트라론, 디아조페난트론 등의 디아조 화합물, 나프토키논-1,2-디아지드-5-술폰산 클로라이드와 2,3,4-트리히드록시벤조페논과의 완전 또는 부분 에스테르 화합물, 나프토키논-1,2-디아지드-4-술폰산 클로라이드와 2,4,4'-트리히드록시벤조페논과의 완전 또는 부분 에스테르 화합물 등의 퀴논디아지드기 함유 화합물 등, 9-안트라센카르복실산 tert-부틸, 9-안트라센카르복실산 tert-아밀, 9-안트라센카르복실산 tert-메톡시메틸, 9-안트라센카르복실산 tert-에톡시에틸, 9-안트라센카르복실산 2-tert-테트라히드로피라닐, 9-안트라센카르복실산 2-tert-테트라히드로푸라닐 등을 들 수 있다.



식 중, R⁶¹ 내지 R⁶³은 각각 독립적으로 수소 원자, 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 알콕시기, 직쇄 또는 분지쇄 알킬알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 알케닐기 또는 아릴기이고, R⁶⁴는 산소 원자를 포함할 수 있는 치환 또는 비치환된 2가

지방족 탄화수소기, 산소 원자를 포함할 수 있는 치환 또는 비치환된 2가 지환식 탄화수소기, 산소 원자를 포함할 수 있는 치환 또는 비치환된 2가 방향족 탄화수소기 또는 산소 원자이고, R⁶⁵는 상기와 동일한 산불안정기이고, J는 0 또는 1이고, E, F, G는 각각 0 또는 1 내지 9의 정수, H는 1 내지 10의 양의 정수이며, 동시에 E+ F+ G+ H≤10을 만족한다.

상기 자외선 흡수제의 배합량은 베이스 수지 100 중량부에 대하여 0 내지 10 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 5 중량부이다.

본 발명의 화학 증폭형 레지스트 재료를 여러가지 집적 회로 제조에 사용하는 경우에는 특히 한정되지 않지만, 공지된 리소그래피 기술을 사용할 수 있다.

집적 회로 제조용의 기판(Si, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 유기 반사 방지막 등)상에 스핀 코트, 롤 코트, 플로우 코트, 딥 코트, 스프레이 코트, 닥터 코트 등의 적당한 도포 방법에 의해 도포막 두께가 0.1 내지 2.0 μm가 되도록 도포하고, 핫 플레이트상에서 60 내지 150 °C에서 1 내지 10분간, 바람직하게는 80 내지 120 °C에서 1 내지 5분간 프리 베이킹한다. 이어서, 자외선, 원자외선, 전자선, X선, 엑시머 레이저, γ선, 싱크로트론 방사선 등에서 선택되는 광원 바람직하게는 300 nm 이하의 노광 파장으로 목적하는 패턴을 소정의 마스크를 통하여 노광한다. 노광량은 1 내지 200 mJ/cm² 정도, 바람직하게는 10 내지 100 mJ/cm² 정도가 되도록 노광하는 것이 바람직하다. 핫 플레이트상에서 60 내지 150 °C로 1 내지 5분간, 바람직하게는 80 내지 120 °C로 1 내지 3분간 포스트 익스포저 베이킹(PEB)한다.

또한, 0.1 내지 5 %, 바람직하게는 2 내지 3 %의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 등의 알칼리 수용액의 현상액을 사용하여 0.1 내지 3분간, 바람직하게는 0.5 내지 2분간, 침지(dip)법, 퍼들(puddle)법, 스프레이(spray)법 등의 상법에 의해 현상함으로써 기판상에 목적하는 패턴이 형성된다. 또한, 본 발명 재료는 특히 고에너지선 중에서도 254 내지 193 nm의 원자외선, 전자선, X선, 엑시머 레이저, γ선, 싱크로트론 방사선에 의한 미세 패턴닝에 최적이다. 또한, 상기 범위를 상한 및 하한에서 벗어나는 경우에는 목적하는 패턴을 얻지 못하는 경우가 있다.

이하, 합성에 및 실시예와 비교예를 보여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

<합성예 1>

4-(4-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 나트륨의 합성

4-페닐술폰산 수화물 208 g과 p-톨루엔술폰산 클로라이드 191 g(1.0 몰)을 테트라히드로푸란 400 g과 물 250 g에 용해하였다. 빙냉하에 교반하면서 수산화나트륨 수용액(수산화나트륨 80 g(2.0 몰)과 물 125 g)을 20 °C를 넘지 않는 온도에서 적하하고, 적하 종료 후 실온에서 2시간 숙성하였다. 이 반응액에 디클로로메탄 700 g을 첨가하여 4-(4-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 나트륨을 결정화시키고, 얻어진 결정을 여과하여 결정을 디클로로메탄 200 g으로 세정하였다. 수량 370 g(비건조).

<합성예 2>

염산 트리페닐술폰늄의 합성

디페닐술폰사이드 161 g(0.8몰)을 디클로로메탄 1600 g에 용해시켜 빙냉하에서 교반하였다. 트리메틸실릴클로라이드 260 g(2.4 몰)을 20 °C를 넘지 않는 온도에서 적하하고, 더욱 이 온도로 30분 숙성하였다. 이어서, 금속 마그네슘 58 g(2.4 몰)과 클로로벤젠 270 g(2.4 몰), THF 672 g에서 별도로 제조한 그리니아 시약을 20 °C를 넘지 않는 온도에서 적하하였다. 반응 숙성을 1시간 행한 후, 20 °C를 넘지 않는 온도에서 물 50 g을 첨가하여 반응을 정지하고, 물 600 g과 12 규정 염산 40 g과 디에틸에테르 1000 g을 더 첨가하였다.

수층을 분취하여 디에틸에테르 300 g으로 세정하고, 염산 트리페닐술폰늄 수용액을 얻었다. 이것은 이 이상의 단리 조작을 행하지 않고 수용액 상태로 다음 반응에 사용하였다.

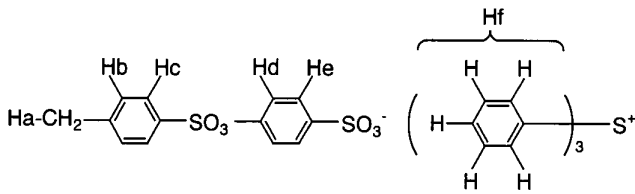
<합성예 3>

4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리페닐술폰늄의 합성

합성에 1에서 얻은 4-(4-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 나트륨 조정제물 370 g을 합성에 2에서 얻은 염산 트리페닐술폰늄 수용액 및 디클로로메탄 900 g에 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 유기층을 분취하여 물 800 g으로 세정한 후, 유기층을 감압 농축하고 얻어진 잔사 280 g에 디에틸에테르 800 g을 첨가하여 결정화시켰다. 여과 및 디에틸에테르 300 g으로 결정을 세정하고, 목적하는 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리페닐술폰늄을 얻었다. 수량 262 g(수율 74%).

얻어진 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 트리페닐술폰늄의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR), 적외 흡수 스펙트럼(IR), 원소 분석의 결과를 나타내었다.

(¹H-NMR: CDCl₃(ppm))



- (1) Ha 2.39 일중선 3H
- (2) Hd 6.81 내지 6.84 이중선 2H
- (3) Hb 7.22 내지 7.26 이중선 2H
- (4) Hc, He, Hf 7.58 내지 7.84 다중선 19H

(IR: cm⁻¹)

3057, 3054, 1591, 1483, 1477, 1442, 1367, 1294, 1213, 1186, 1169, 1151, 1124, 1093, 1032, 1012, 863, 825, 759

(원소 분석치: C₃₁H₂₆O₆S₃ (%))

이론치 C63.0 H4.4

측정치 C62.5 H4.5

<합성에 4>

페닐술폰닐옥시벤젠술폰산 나트륨의 합성

합성에 1의 톨루엔술폰닐클로라이드 대신에 페닐술폰닐클로라이드를 사용한 것 이외는 합성에 1과 동일하게 하여 목적물을 합성하였다.

<합성에 5>

4-(10'-캄포술폰닐옥시)벤젠술폰산 나트륨의 합성

합성에 1의 톨루엔술폰닐클로라이드 대신에 10-캄포술폰닐클로라이드를 사용한 것 이외는 합성에 1과 동일하게 하여 목적물을 합성하였다.

<합성에 6>

염산 4-tert-부틸페닐디페닐술포늄의 합성

합성에 2의 클로로벤젠 대신에 4-tert-부틸클로로벤젠을 사용한 것 이외는 합성에 2와 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

<합성에 7>

염산 4-tert-부톡시페닐디페닐술포늄의 합성

합성에 2의 클로로벤젠 대신에 4-tert-부톡시클로로벤젠을 사용하고, 용제에 트리에틸아민을 5 중량% 함유하는 디클로로메탄 용제를 사용한 것 이외는 합성에 2와 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

<합성에 8>

황산 수소비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄의 합성

tert-부틸벤젠 168 g(1.0 몰), 요오드산 칼륨 107 g(0.5 몰), 무수 아세트산 100 g의 혼합물을 빙냉하에 교반하고, 무수 아세트산 70 g과 농황산 190 g의 혼합물을 30 ℃를 넘지 않는 온도로 적하하였다. 이어서, 실온에서 3시간 숙성을 행하고, 다시 빙냉하여 물 500 g을 적하하고 반응을 정지하였다. 이 반응액을 디클로로메탄 800 g을 사용하여 추출하고, 유기층에 아황산 수소나트륨 12 g을 첨가하여 탈색하였다. 또한, 이 유기층을 물 500 g으로 세정하는 것을 3회 반복하였다. 세정한 유기층을 감압 농축함으로써 목적하는 조생성물을 얻었다. 이 이상의 정제는 행하지 않고, 그대로 다음 반응에 사용하였다.

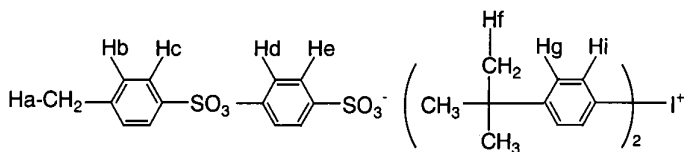
<합성에 9>

4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄의 합성

합성에 3의 염산 트리페닐술포늄 대신에 합성에 8에서 합성한 황산 수소비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄과 물 1,000 g을 사용한 것 이외는 합성에 3과 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

얻어진 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR), 적외 흡수 스펙트럼(IR), 원소 분석의 결과를 나타내었다.

(¹H-NMR:CDCl₃(ppm))



- (1) Ha 2.41 일중선 3H
- (2) Hc 7.63 내지 7.66 이중선 2H
- (3) Hb 7.26 내지 7.29 이중선 2H
- (4) He 7.46 내지 7.49 이중선 2H
- (5) Hd 6.79 내지 6.82 이중선 2H
- (6) Hf 1.26 일중선 18H

(7) Hi 7.80 내지 7.84 이중선 4H

(8) Hg 7.34 내지 7.37 이중선 4H

(IR: cm^{-1})

3442, 3057, 2964, 2906, 2870, 1628, 1597, 1591, 1484, 1462, 1396, 1377, 1294, 1225, 1198, 1182, 1155, 1120, 1093, 1057, 1030, 1009, 995, 863, 820, 759, 715, 682, 665, 633, 609

(원소 분석치: $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{IO}_6\text{S}_2$ (%))

이론치 C 55.0 H 5.2

측정치 C 55.1 H 5.1

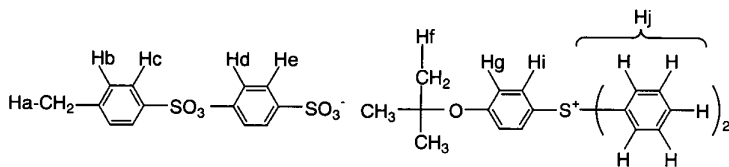
<합성에 10>

4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 (4-tert-부톡시페닐)디페닐술폰늄의 합성

합성에 3과 동일하게 합성에 7에서 합성한 염산(4-tert-부톡시페닐)디페닐술폰늄과 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 나트륨을 사용하여 합성에 3과 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

얻어진 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 (4-tert-부톡시페닐)디페닐술폰늄의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR), 적외 흡수 스펙트럼(IR), 원소 분석의 결과를 나타내었다.

($^1\text{H-NMR}:\text{CDCl}_3(\text{ppm})$)



(1) Ha 2.35 일중선 3H

(2) Hb 7.26 내지 7.29 이중선 2H

(4) He 7.46 내지 7.49 이중선 2H

(5) Hd 6.77 내지 6.80 이중선 2H

(6) Hf 1.38 일중선 9H

(7) Hg 7.12 내지 7.15 이중선 2H

(8) Hc, Hi, Hj 7.34 내지 7.37 다중선 14H

(IR: cm^{-1})

3435, 3061, 2980, 2935, 2873, 1585, 1487, 1446, 1396, 1371, 1308, 1265, 1198, 1155, 1120, 1093, 1070, 1032, 1012, 928, 867, 816, 758, 685, 656, 652, 633, 611

(원소 분석치: C₃₅H₃₄O₇S₃ (%))

이론치 C 63.4 H 5.2

측정치 C 63.3 H 5.2

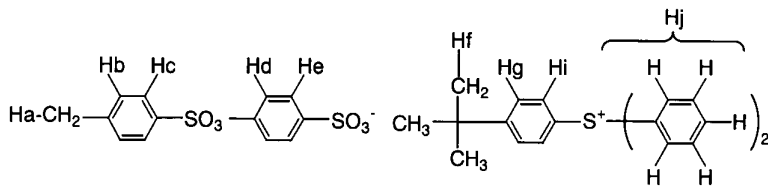
<합성예 11>

4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 (4-tert-부틸페닐)디페닐술포늄의 합성

합성예 3의 염산 트리페닐술포늄 대신에 합성예 6의 염산 4-tert-부틸페닐디페닐술포늄을 사용한 것 이외는 합성예 3과 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

얻어진 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 (4-tert-부틸페닐)디페닐술포늄의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR), 적외 흡수 스펙트럼(IR), 원소 분석의 결과를 나타내었다.

(¹H-NMR: CDCl₃(ppm))



- (1) Ha 2.41 일중선 3H
- (2) Hb 7.26 내지 7.27 이중선 2H
- (4) He 7.83 내지 7.86 이중선 2H
- (5) Hd 6.84 내지 6.87 이중선 2H
- (6) Hf 1.31 일중선 9H
- (7) Hc, Hg, Hi, Hj 7.62 내지 7.67 다중선 16H

(IR: cm⁻¹)

3543, 3466, 3084, 3053, 2962, 2906, 2870, 1589, 1487, 1477, 1446, 1396, 1373, 1294, 1269, 1221, 1213, 1198, 1178, 1155, 1120, 1093, 1070, 1032, 1012, 868, 816, 756, 685, 656, 632, 611

(원소 분석치: C₃₅H₃₄O₆S₃(%))

이론치 C 65.0 H 5.3

측정치 C 65.0 H 5.2

<합성예 12>

염산(4-메틸페닐)디페닐술포늄의 합성

합성예 2의 클로로벤젠 대신에 4-클로로톨루엔을 사용한 것 이외는 합성예 2와 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

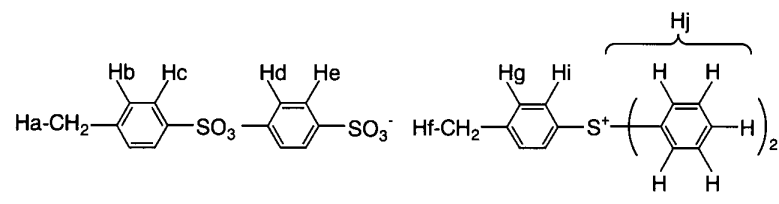
<합성예 13>

4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 (4-메틸페닐)디페닐술폰늄의 합성

합성예 3의 염산 트리페닐술폰늄 대신에 합성예 12의 염산 4-메틸페닐디페닐술폰늄을 사용한 것 이외는 합성예 3과 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

얻어진 4-(4'-메틸페닐술폰닐옥시)벤젠술폰산 (4-메틸페닐)디페닐술폰늄의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR), 적외 흡수 스펙트럼(IR), 원소 분석의 결과를 나타내었다.

(¹H-NMR: CDCl₃(ppm))



- (1) Ha 2.42 일중선 3H
- (2) Hb 7.23 내지 7.26 이중선 2H
- (4) Hc 7.78 내지 7.81 이중선 2H
- (5) Hd 6.80 내지 6.85 이중선 2H
- (6) Hf 2.39 일중선 3H
- (7) Hg 7.41 내지 7.44 이중선 2H
- (8) He, Hi, Hj 7.59 내지 7.73 다중선 14H

(IR: cm⁻¹)

3435, 3055, 1591, 1484, 1477, 1446, 1369, 1311, 1294, 1223, 1209, 1198, 1182, 1171, 1153, 1120, 1093, 1068, 1034, 1013, 862, 823, 808, 762, 685, 656, 633, 613

(원소 분석치: C₃₂H₂₈O₆S₃ (%))

이론치 C 63.6 H 4.7

측정치 C 63.5 H 4.9

<합성예 14>

염산 트리스(4-메틸페닐)술폰늄의 합성

합성예 2의 페닐술폰시드 대신에 비스(4-메틸페닐)술폰시드를 사용하고, 클로로벤젠 대신에 4-클로로톨루엔을 사용한 것 이외는 합성예 2와 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

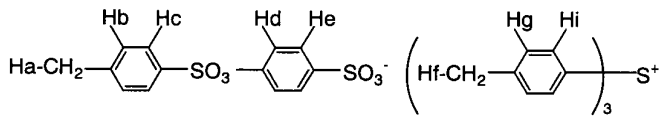
<합성예 15>

4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 트리스(4-메틸페닐)술포늄의 합성

합성예 3의 염산 트리페닐술포늄 대신에 합성예 14의 염산 트리스(4-메틸페닐)술포늄을 사용한 것 이외는 합성예 3과 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

얻어진 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 트리스(4-메틸페닐)술포늄의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR), 적외 흡수 스펙트럼(IR), 원소 분석의 결과를 나타내었다.

(¹H-NMR: CDCl₃(ppm))



- (1) Ha 2.41 일중선 3H
- (2) Hb 7.25 내지 7.27 이중선 2H
- (4) Hc 7.83 내지 7.86 이중선 2H
- (5) Hd 6.84 내지 6.87 이중선 2H
- (6) Hf 2.39 일중선 9H
- (7) He, Hg, Hi 7.62 내지 7.67 다중선 14H

(IR: cm⁻¹)

3440, 3084, 3043, 2953, 2924, 2871, 1630, 1591, 1487, 1452, 1402, 1371, 1315, 1296, 1198, 1155, 1120, 1092, 1072, 1032, 1013, 862, 814, 760, 729, 685, 656, 633, 613

(원소 분석치: C₃₄H₃₂O₆S₃ (%))

이론치 C 64.5 H 5.1

측정치 C 64.3 H 5.2

<합성예 16>

염산 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄의 합성

합성예 2의 페닐술포시드 대신에 비스(4-tert-부틸페닐)술포시드를 사용하고, 클로로벤젠 대신에 4-tert-부틸클로로벤젠을 사용한 것 이외는 합성예 2와 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

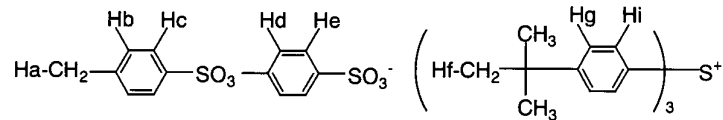
<합성예 17>

4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄의 합성

합성예 3의 염산 트리페닐술포늄 대신에 합성예 16의 염산 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄을 사용한 것 이외는 합성예 3과 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

얻어진 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR), 적외 흡수 스펙트럼(IR), 원소 분석의 결과를 나타내었다.

(¹H-NMR: CDCl₃(ppm))



- (1) Ha 2.40 일중선 3H
- (2) Hb 7.25 내지 7.27 이중선 2H
- (4) Hc 7.83 내지 7.86 이중선 2H
- (5) Hd 6.84 내지 6.87 이중선 2H
- (6) Hf 1.31 일중선 27H
- (7) He, Hg, Hi 7.62 내지 7.67 다중선 14H

(IR: cm⁻¹)

3440, 3059, 2964, 2906, 2870, 1626, 1589, 1487, 1464, 1400, 1377, 1294, 1269, 1198, 1173, 1155, 1120, 1093, 1072, 1032, 1012, 862, 762, 727, 704, 683, 656, 633, 611

(원소 분석치: C₄₃H₅₀O₆S₃ (%))

이론치 C 68.0 H 6.6

측정치 C 68.0 H 6.8

<합성예 18>

4-(10'-캄포술포닐옥시)벤젠술포산-4-tert-부틸페닐디페닐술포늄의 합성

합성예 3의 염산 트리페닐술포늄 대신에 염산 4-tert-부틸페닐디페닐술포늄을, 또한 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 나트륨 대신에 4-(10'-캄포술포닐옥시)벤젠술포산 나트륨을 사용한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

<합성예 19>

페닐술포닐옥시벤젠술포산 4-tert-부톡시페닐디페닐술포늄의 합성

실시예 10과 동일하게 염산 4-tert-부톡시페닐디페닐술포늄과 페닐술포닐옥시벤젠술포산 나트륨을 사용하여 실시예 10과 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

<합성예 20>

2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 나트륨의 합성

페놀술포산 대신 히드로퀴논술포산 칼륨 1.0 몰을 사용하고 p-톨루엔술포산 클로라이드를 2.5 당량 사용한 것 이외는 합성에 1과 거의 동일하게 하여 목적하는 2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 나트륨을 합성하였다.

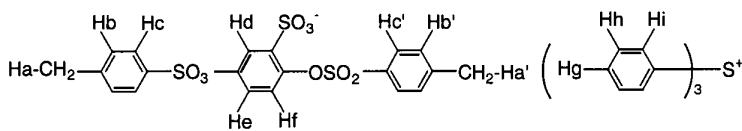
<합성예 21>

2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 트리페닐술포늄의 합성

합성예 20의 2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 나트륨을 사용한 것 이외는 합성예 3과 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

얻어진 2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 트리페닐술포늄의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR), 적외 흡수 스펙트럼(IR), 원소 분석의 결과를 나타내었다.

(¹H-NMR: CDCl₃(ppm))



- (1) Ha 또는 Ha' 2.30 일중선 3H
- (2) Ha' 또는 Ha 2.37 이중선 3H
- (3) Hb 또는 Hb' 7.16 내지 7.19 이중선 2H
- (4) Hb' 또는 Hb 7.21 내지 7.23 이중선 2H
- (5) Hc' 7.98 내지 8.01 이중선 2H
- (6) Hc, Hd, Hg, Hh, Hi 7.58 내지 7.72 다중선 18H
- (7) He 6.98 내지 7.02 사중선 1H
- (8) Hf 7.33 내지 7.36 이중선 1H

(IR: cm⁻¹)

3442, 3088, 3061, 2922, 1921, 1728, 1597, 1468, 1448, 1398, 1371, 1294, 1238, 1224, 1196, 1176, 1157, 1128, 1090, 1080, 1026, 997, 912, 862, 816, 750, 708

(원소 분석치: C₃₈H₃₂O₉S₄ (%))

이론치 C 60.0 H 4.2

측정치 C 59.8 H 4.1

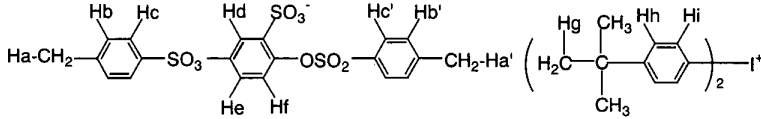
<합성예 22>

2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄의 합성

합성예 20의 2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 나트륨을 사용한 것 이외는 합성예 9와 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

얻어진 2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR), 적외 흡수 스펙트럼(IR), 원소 분석의 결과를 나타내었다.

(¹H-NMR: CDCl₃(ppm))



- (1) Ha 또는 Ha' 2.33 일중선 3H
- (2) Ha' 또는 Ha 2.39 일중선 3H
- (3) Hb, Hb' 7.22 내지 7.25 이중선 4H
- (4) Hc 7.59 내지 7.62 이중선 2H
- (5) Hc' 7.94 내지 7.97 이중선 2H
- (6) Hd 6.49 내지 7.50 이중선 1H
- (7) He 6.98 내지 7.02 사중선 1H
- (8) Hf, Hh 7.37 내지 7.44 다중선 5H
- (9) Hg 1.26 일중선 18H
- (10) Hi 7.84 내지 7.89 이중선 4H

(IR: cm⁻¹)

3059, 2964, 2906, 2870, 1919, 1597, 1470, 1396, 1369, 1286, 1246, 1194, 1176, 1157, 1128, 1090, 1080, 1022, 993, 912, 864, 818, 768, 737, 708

(원소 분석치: C₄₀H₄₃IO₉S₃ (%))

이론치 C 53.9 H 4.9

측정치 C 54.0 H 4.8

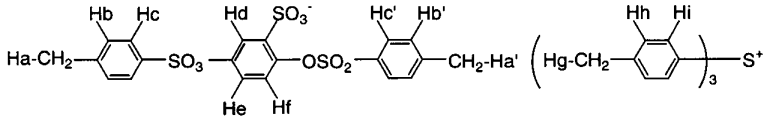
<합성예 23>

2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 트리스(4-메틸페닐)술포늄의 합성

합성예 20의 2,5-비스(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 나트륨을 사용한 것 이외는 합성예 15와 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

얻어진 2,5-비스(4'-메틸페닐설포닐옥시)벤젠설포산 트리소(4-메틸페닐)술포늄의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR), 적외 흡수 스펙트럼(IR), 원소 분석의 결과를 나타내었다.

(¹H-NMR: CDCl₃(ppm))



- (1) Ha 또는 Ha' 2.33 일중선 3H
- (2) Ha' 또는 Ha 2.39 일중선 3H
- (3) Hb, Hb' 7.18 내지 7.21 이중선 2H
- (4) Hb' 또는 Hb 7.22 내지 7.25 이중선 2H
- (5) Hc' 8.05 내지 8.08 이중선 2H
- (6) Hd 7.64 내지 7.65 일중선 1H
- (7) He 6.86 내지 6.91 사중선 1H
- (8) Hf, Hh 7.38 내지 7.43 다중선 7H
- (9) Hg 2.40 일중선 9H
- (10) Hc, Hi 7.56 내지 7.60 다중선 8H

(IR: cm⁻¹)

3442, 3086, 3047, 2976, 2958, 2922, 2870, 1593, 1493, 1468, 1400, 1369, 1292, 1228, 1194, 1176, 1155, 1126, 1087, 1080, 1026, 912, 864, 814, 769, 740, 708

(원소 분석치: C₄₁H₃₈O₉S₄ (%))

이론치 C 61.3 H 4.8

측정치 C 61.4 H 4.8

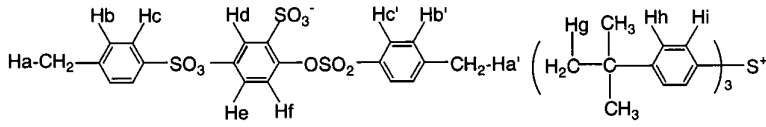
<합성예 24>

2,5-비스(4'-메틸페닐설포닐옥시)벤젠설포산 트리소(4-tert-부틸페닐)술포늄의 합성

합성예 20의 2,5-비스(4'-메틸페닐설포닐옥시)벤젠설포산 나트륨을 사용한 것 이외는 합성예 17와 동일하게 하여 목적물을 얻었다.

얻어진 2,5-비스(4'-메틸페닐설포닐옥시)벤젠설포산 트리소(4-tert-부틸페닐)술포늄의 핵자기 공명 스펙트럼(NMR), 적외 흡수 스펙트럼(IR), 원소 분석의 결과를 나타내었다.

(¹H-NMR: CDCl₃ (ppm))



- (1) Ha 또는 Ha' 2.35 일중선 3H
- (2) Ha' 또는 Ha 2.40 일중선 3H
- (3) Hb 또는 Hb' 7.19 내지 7.22 이중선 2H
- (4) Hb' 또는 Hb 7.22 내지 7.25 이중선 2H
- (5) Hc' 8.06 내지 8.09 이중선 2H
- (6) Hc, Hh 7.59 내지 7.65 다중선 8H
- (7) Hd, Hi 7.65 내지 7.70 다중선 7H
- (8) He 6.89 내지 6.94 사중선 1H
- (9) Hf 7.42 내지 7.45 이중선 1H
- (10) Hg 1.26 일중선 27H

(IR: cm⁻¹)

3440, 3091, 3061, 2964, 2906, 2870, 1921, 1732, 1632, 1597, 1491, 1468, 1400, 1367, 1292, 1242, 1227, 1196, 1176, 1157, 1128, 1090, 1080, 1026, 1007, 912, 862, 818, 769, 739, 708

(원소 분석치: C₅₀H₅₆O₉S₄ (%))

이론치 C 64.6 H 6.1

측정치 C 64.7 H 6.0

<실시에, 비교예>

표 1 내지 3에 나타난 레지스트 재료를 제조하였다. 여기에서, 표 1 내지 3에서 예를 든 레지스트 조성물의 성분은 다음과 같다.

중합체 A: 폴리 p-히드록시스티렌의 히드록실기를 1-에톡시에틸기로 15 몰%, tert-부톡시카르보닐기로 15 몰%씩 보호한 중량 평균 분자량 12,000의 중합체.

중합체 B: 폴리 p-히드록시스티렌의 히드록실기를 1-에톡시에틸기로 10 몰%, tert-부톡시카르보닐기로 15 몰%씩 보호한 중량 평균 분자량 11,000의 중합체.

중합체 C: 폴리 p-히드록시스티렌의 히드록실기를 1-에톡시에틸기로 15 몰%, tert-부톡시카르보닐기로 10 몰%씩 보호한 중량 평균 분자량 11,000의 중합체.

중합체 D: 폴리 p-히드록시스티렌의 히드록실기를 1-에톡시에틸기로 25 몰%, 또한 1,2-프로판디올디비닐에테르로 3 몰% 가교한 중량 평균 분자량 13,000의 중합체.

중합체 E: 폴리 p-히드록시스티렌의 히드록실기를 1-에톡시에틸기로 30 몰% 보호한 중량 평균 분자량 12,000의 중합체.

중합체 F: 폴리 p-히드록시스티렌의 히드록실기를 1-에톡시에틸기로 10 몰%, tert-부톡시카르보닐기로 3 몰%씩 보호하고, 또한 1,2-프로판디올디비닐에테르로 3 몰% 가교한 중량 평균 분자량 15,000의 중합체.

중합체 G: 폴리 p-히드록시스티렌의 히드록실기를 1-에톡시에틸기로 15 몰%, tert-부톡시카르보닐기로 10 몰%씩 보호하고, 또한 1,2-프로판디올디비닐에테르로 3 몰% 가교한 중량 평균 분자량 13,000의 중합체.

중합체 H: p-히드록시스티렌과 1-에틸시클로펜틸메타크릴레이트의 공중합체로, 그 조성비(몰비)가 70:30, 또한 중량 평균 분자량이 11,000인 중합체.

중합체 I: p-히드록시스티렌과 1-에틸시클로펜틸아크릴레이트의 공중합체로, 그 조성비(몰비)가 65:35, 또한 중량 평균 분자량이 14,000인 중합체.

중합체 J: 상기 중합체 G의 조성 중에 스티렌을 5 중량% 더 포함하는 중량 평균 분자량 12,000의 중합체.

중합체 K: p-히드록시스티렌과 1-에틸시클로펜틸메타크릴레이트의 공중합체로, 그 조성비(몰비)가 70:30, 또한 p-히드록시스티렌의 페놀성 히드록실기를 1,2-프로판디올디비닐에테르로 2 몰% 가교한 중량 평균 분자량 13,000의 중합체.

중합체 L: p-히드록시스티렌과 1-에틸시클로펜틸메타크릴레이트, p-tert-부톡시스티렌의 공중합체로, 그 조성비(몰비)가 60:30:10, 또한 중량 평균 분자량이 12,000인 중합체.

중합체 M: p-히드록시스티렌과 1-에틸시클로펜틸메타크릴레이트, tert-부톡시카르보닐옥시스티렌의 공중합체로, 그 조성비(몰비)가 70:20:10, 또한 p-히드록시스티렌의 페놀성 히드록실기를 1,2-프로판디올디비닐에테르로 1 몰% 가교한 중량 평균 분자량 12,000의 중합체.

중합체 N: 폴리 p-히드록시스티렌의 히드록실기를 아세틸기로 8 몰% 보호한 중량 평균 분자량 8,000의 중합체.

PAG 1: 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 트리페닐술포늄.

PAG 2: 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄

PAG 3: 4-(4'-메틸페닐술포닐옥시)벤젠술포산 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄

PAG 4: p-톨루엔술포산 (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄

PAG 5: 10-캄포술포산 (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄

PAG 6: 비스(tert-부틸술포닐)디아조메탄

PAG 7: 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄

PAG 8: 비스(2,4-디메틸페닐술포닐)디아조메탄

PAG 9: N-10-캄포술포닐옥시숙신산 이미드

가교제 A: 1,3,5,7-테트라메톡시메틸글리콜우릴

용해 저지제 A: 비스(4-(2'-테트라히드로피라닐옥시)페닐)메탄

염기성 화합물 A: 트리 n-부틸아민

염기성 화합물 B: 트리스(2-메톡시에틸)아민

유기산 유도체 A: 4,4-비스(4'-히드록시페닐)발레르산

유기산 유도체 B: 살리실산

계면 활성제 A: FC-430(스미또모 3M사 제조)

계면 활성제 B: 서프론 S-381(아사히 가라스사 제조)

자외선 흡수제 A: 9,10-디메틸안트라센

용제 A: 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트

용제 B: 락트산 에틸

얻어진 레지스트 재료를 0.2 μm 의 테플론제 필터로 여과한 후, 이 레지스트액을 실리콘 웨이퍼상에 스핀 코팅하고, 0.6 μm 로 도포하였다.

이어서, 이 실리콘 웨이퍼를 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 핫 플레이트상에서 90초간 베이킹하였다. 또한, 엑시머 레이저 스테퍼(니콘사, NSR2005EX NA=0.5)를 사용하여 목적으로 하는 패턴을 소정 마스크를 통하여 노광하고, 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90초간 베이킹(PEB: post exposure bake)하고 2.38 %의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 현상했더니, 포지형의 패턴(실시예 1 내지 23, 비교예 1 내지 3) 또는 네가형의 패턴(실시예 24)을 얻을 수 있었다.

얻어진 레지스트 패턴을 다음과 같이 평가하였다.

<레지스트 패턴의 평가 방법>

0.24 μm 의 라인 앤드 스페이스의 정상과 바닥을 1:1로 해상하는 노광량을 최적 노광량(감도: Eop)으로 하고, 이 노광량에서 분리되어 있는 라인 앤드 스페이스의 최소 선폭을 평가 레지스트의 해상도로 하였다. 또한, 해상한 레지스트 패턴의 형상은 주사형 전자 현미경을 사용하여 레지스트 단면을 관찰하였다.

또한, 레지스트의 PED 안정성은 최적 노광량으로 노광한 후, 24시간의 방치후 PEB(post exposure bake)를 행하여 선폭(네가형은 홈의 폭)의 변동치로 평가하였다. 이 변동치가 적을 수록 PED 안정성이 풍부하다.

레지스트 패턴의 평가 결과를 표 4에 나타내었다.

<패턴 평가 이외의 평가 방법>

레지스트 재료의 혼합 용제에 대한 용해성은 육안 및 여과시의 막힘 유무로 판단하였다.

도포성에 관해서는 육안으로 도포 얼룩의 유무 및 막후계(도포 일렉트론사 제조, 클린 트랙 마크 8)를 사용하여 동일 웨이퍼상에서의 막 두께의 오차가 도포막 두께(0.6 μm)에 대하여 0.5 % 이내(0.003 μm 이내)일 때 양호, 0.5 %보다 많고 1 % 이내일 때 약간 불량, 1 %보다 많을 때 불량하다고 표기하였다.

보존 안정성은 경시 변화에 있어서의 이물의 석출 또는 감도 변화로 판단하였다. 이물은 최장 100일간, 파티클 카운터(리온사 제조, KL-20A)로 레지스트 용액 1 ml 중에 포함되는 0.3 μm 이상의 입자 수가 5개 이하인 것, 또는 제조 직후에서의 감도(상술한 Eop)의 경시 변화의 변동이 5 % 이내인 것을 양호하다고 하고, 그 이상의 것을 불량하다고 표기하였다.

현상 후의 패턴상에 나타나는 이물은 주사형 전자 현미경(TDSEM: 히다찌 세이사꾸쇼 제조, S-7280H)을 사용하여 판단하고, 100 평방 μm 내에 육안으로 확인되는 이물의 수가 10개 이하일 때 양호, 11개 이상 15개 이하일 때 약간 불량, 16개 이상일 때 불량하다고 표기하였다.

레지스트 박리 후의 이물은 서프 스캔(텐콜 인스트루먼트사 제조, 서프 스캔 6220)을 사용하여 판단하였다. 패턴 노광하지 않고 전면 노광한 레지스트 웨이퍼를 통상의 공정으로 처리하고, 2.38 %의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 현상하여 레지스트의 박리를 행하였다(노광 부분만 레지스트가 박리). 레지스트 박리 후의 8 인치 웨이퍼상에 0.20 μm 이상의 이물이 100개 이하일 때 양호, 101개 이상 150개 이하일 때 약간 불량, 151개 이상일 때 불량하다고 표기하였다.

이상의 결과를 표 5에 나타내었다.

[표 1]

조성 (중량부)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
중합체A	80										40	40
중합체B		80										
중합체C			80									
중합체D				80							40	
중합체E					80							
중합체F						80						
중합체G							80					40
중합체H								80				
중합체I									80			
중합체J										80		
중합체K												
중합체L												
중합체M												
중합체N												
PAG1	2			2		2	1	2			2	1
PAG2		2			1				2			
PAG3			2		1					2		
PAG4	1						1					
PAG5		2			1			2	2	2		
PAG6				2					0.5		1	1
PAG7							2	0.5				
PAG8			1							0.25		2
PAG9					0.5							
가교제A												
용해저지제A												
염기성화합물A	0.125	0.125			0.125	0.06	0.125	0.125	0.1	0.125		
염기성화합물B			0.125	0.125		0.06			0.025		0.125	0.125
유기산유도체A	1	1	1		1	1	1	0.25	1	1	1	1
유기산유도체B				0.5				0.25				
계면활성제A	0.25	0.25				0.25	0.25	0.25		0.25	0.25	0.25
계면활성제B			0.25	0.25	0.25				0.25			
자외선흡수제A												
용제A	280	280	388	280	388	280	280	280	280	388	280	280
용제B	105	105		105		105	105	105	105		105	105

[표 2]

조성 (중량부)	실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16	실시에 17	실시에 18	실시에 19	실시에 20	실시에 21	실시에 22	실시에 23	실시에 24
중합체A	40	50	50	50								
중합체B												
중합체C												
중합체D		20	20	10	40	40	50					
중합체E												
중합체F												
중합체G		10		10	40		20					
중합체H								40				
중합체I	40		10	10		40	10					
중합체J											40	
중합체K									80		40	
중합체L								40				
중합체M										80		
중합체N												80
PAG1	2	1		1	2	2						
PAG2		1					1		2			
PAG3			2				1	2		2	2	4
PAG4		1	1	1			1					
PAG5			1		1	1		2	2	2	1	
PAG6	1			1	1			0.5				1
PAG7						1				0.25	0.5	
PAG8								0.5				
PAG9									0.5			
가교제A												10
용해저지제A		2	2									
염기성화합물A	0.125			0.075	0.125	0.125		0.125				
염기성화합물B		0.125	0.125	0.05			0.125		0.125	0.125	0.125	0.125
유기산유도체A	1						1		0.5			
유기산유도체B		1	1	0.5	1	0.5		1		0.5	1	
계면활성제A	0.25			0.125	0.25	0.25		0.25	0.25	0.125		
계면활성제B		0.25	0.25	0.125			0.25			0.125	0.25	0.25
자외선흡수제A				0.25								
용제A	280	388	388	388	280	280	388	388	280	280	388	388
용제B	105				105	105			105	105		

[표 3]

조성 (중량부)	비교예 1	비교예 2	비교예 3
중합체 A	80		
중합체 D		80	
중합체 H			80
PAG 4			1
PAG 8	2		2
PAG 9	1	2	
유기산유도체 A			
유기산유도체 B	1		
염기성화합물 A	0.125	0.125	
염기성화합물 B			0.125
계면활성제 A	0.25	0.25	
계면활성제 B			0.25
용제 A	388	388	388

[표 4]

	감도(mJ/cm ²)	해상도(μm)	프로파일 형상	24시간후 PED의 칩수 안정성(nm)
실시예 1	26	0.21	직사각형	-10
실시예 2	29	0.20	직사각형	-12
실시예 3	24	0.19	직사각형	-9
실시예 4	23	0.20	직사각형	-10
실시예 5	24	0.19	직사각형	-9
실시예 6	23	0.19	직사각형	-9
실시예 7	25	0.20	직사각형	-10
실시예 8	26	0.20	직사각형	10
실시예 9	27	0.20	직사각형	10
실시예 10	28	0.20	직사각형	10
실시예 11	28	0.20	직사각형	-9
실시예 12	27	0.20	직사각형	-9
실시예 13	26	0.19	직사각형	5
실시예 14	26	0.20	직사각형	-10
실시예 15	28	0.20	직사각형	-5
실시예 16	27	0.20	직사각형	-5
실시예 17	28	0.20	직사각형	-8
실시예 18	26	0.19	직사각형	5
실시예 19	27	0.20	직사각형	5
실시예 20	28	0.19	직사각형	5
실시예 21	28	0.21	직사각형	10
실시예 22	26	0.20	직사각형	8
실시예 23	27	0.20	직사각형	8
실시예 24	24	0.25	직사각형(네가형)	-5
비교예 1	35	0.22	순 테이퍼 형상	-30
비교예 2	34	0.23	머리가 둥금	-30
비교예 3	34	0.23	순 테이퍼 형상	30

[표 5]

	용해성	도포성	보존 안정성 (100일)	현상시(패턴 형성 시)의 이물	박리후의 이물
실시예 1	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 2	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 3	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 4	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 5	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 6	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 7	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 8	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 9	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 10	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 11	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 12	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 13	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 14	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 15	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 16	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 17	양호	양호	양호	양호	양호

실시예 18	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 19	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 20	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 21	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 22	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 23	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 24	양호	양호	양호	양호	양호
비교예 1	양호	양호	30일<(감도 변화 있음)	불량	불량
비교예 2	양호	양호	30일<(감도 변화 있음)	양호	약간 불량
비교예 3	약간 불량	양호	양호	불량	불량

발명의 효과

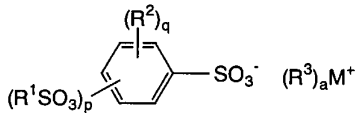
본 발명의 오염염 및 그것을 이용한 화학 증폭형 레지스트 재료는 오염염의 벤젠술폰산 음이온 내에 술폰산 에스테르기를 함유함으로써 해상성, 초점 여유도가 우수하고, PED가 장시간에 걸치는 경우에도 선폭 변동, 형상 열화가 적으며, 도포 후, 현상 후, 박리 후의 이물이 적고, 현상 후의 패턴 프로파일 형상이 우수하며, 미세 가공에 적합한 고해상성을 갖고, 특히 원자외선 리소그래피에 있어서 크게 위력을 발휘한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 나타내어지는 오염염.

<화학식 1>



상기 식에서,

R¹은 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고,

R²는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타내고,

p는 1 내지 5의 정수이고, q는 0 내지 4의 정수이고, p+q=5이며,

R³은 동일하거나 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고,

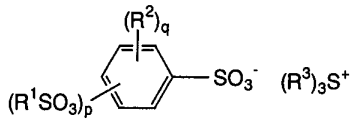
M은 황 원자 또는 요오드 원자를 나타내며,

M이 황 원자인 경우 a는 3이고, M이 요오드 원자인 경우 a는 2이다.

청구항 2.

하기 화학식 1a로 나타내어지는 술포늄염.

<화학식 1a>

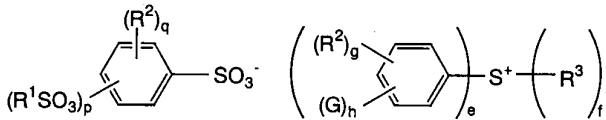


식 중 R¹, R², p, q 및 R³은 제1항에 정의된 바와 같다.

청구항 3.

하기 화학식 1aa로 나타내어지는 술포늄염.

<화학식 1aa>



상기 식에서,

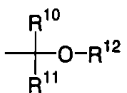
R¹, R², p 및 q는 제1항에 정의된 바와 같고,

G는 산소 원자에 결합한 하기 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기, 또는 R²O- 또는 (R²)₂N-를 나타내고,

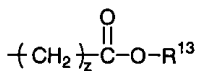
g는 0 내지 4의 정수이고, h는 1 내지 5의 정수이고, g+h=5이고,

e는 1 내지 3의 정수이고, f는 0 내지 2의 정수이고, e+f=3이며,

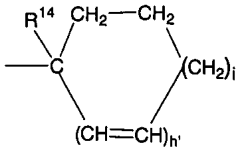
<화학식 4>



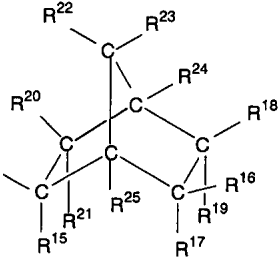
<화학식 5>



<화학식 6>



<화학식 7>



상기 식에서,

R¹⁰ 및 R¹¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내고,

R¹²는 탄소수 1 내지 18의 헤테로 원자를 가질 수 있는 1가 탄화수소기를 나타내고,

R¹⁰과 R¹¹, R¹⁰과 R¹² 및 R¹¹과 R¹²는 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²는 각각 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타내고,

R¹³은 탄소수 4 내지 20의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 또는 상기 화학식 4로 나타내어지는 기를 나타내고,

z는 0 내지 6의 정수이며,

R¹⁴는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아릴기를 나타내고,

h'는 0 또는 1이며, i는 0, 1, 2 또는 3이고, 2h'+i=2 또는 3을 만족하는 수이며,

R¹⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아릴기를 나타내고,

R¹⁶ 내지 R²⁵는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 1가 탄화수소기를 나타내거나,

R¹⁶ 내지 R²⁵는 서로 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 헤테로 원자를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 15의 2가 탄화수소기를 나타내거나,

R¹⁶ 내지 R²⁵는 인접하는 탄소에 결합하는 것끼리 아무것도 개재하지 않고 결합하여 이중 결합을 형성할 수 있다.

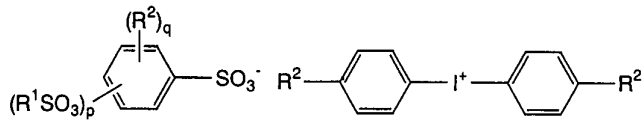
청구항 4.

삭제

청구항 5.

하기 화학식 1b로 나타내어지는 요오드늄염.

<화학식 1b>



상기 식에서, R¹, R², p 및 q는 제1항에 정의된 바와 같다.

청구항 6.

제1항의 화학식 1로 나타내어지는 화학 증폭형 레지스트 재료용 광산발생제.

청구항 7.

제2항의 화학식 1a로 나타내어지는 화학 증폭형 레지스트 재료용 광산발생제.

청구항 8.

제3항의 화학식 1aa로 나타내어지는 화학 증폭형 레지스트 재료용 광산발생제.

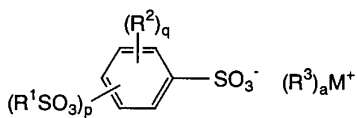
청구항 9.

제5항의 화학식 1b로 나타내어지는 화학 증폭형 레지스트 재료용 광산발생제.

청구항 10.

광산발생제로서 하기 화학식 1로 나타내어지는 오늄염을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.

<화학식 1>



상기 식에서,

R¹은 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고,

R²는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타내고,

p는 1 내지 5의 정수이며, q는 0 내지 4의 정수이고, p+q=5이며,

R³은 동일하거나 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고,

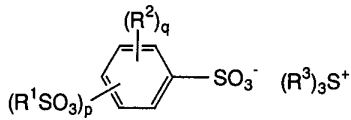
M은 황 원자 또는 요오드 원자를 나타내며,

M이 황 원자인 경우 a는 3이고, M이 요오드 원자인 경우 a는 2이다.

청구항 11.

광산발생제로서 하기 화학식 1a로 나타내어지는 술포늄염을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.

<화학식 1a>

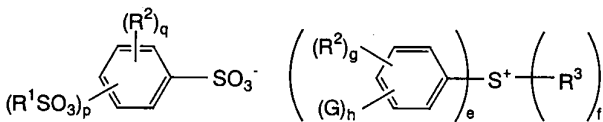


상기 식에서, R¹, R², p, q 및 R³은 제10항에 정의된 바와 같다.

청구항 12.

광산발생제로서 하기 화학식 1aa로 나타내어지는 술포늄염을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.

<화학식 1aa>



상기 식에서,

R¹, R², p 및 q는 제10항에 정의된 바와 같고,

G는 산소 원자에 결합한 제3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기, 또는 R²O- 또는 (R²)₂N-를 나타내고,

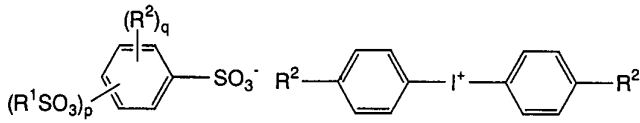
g는 0 내지 4의 정수이고, h는 1 내지 5의 정수이며, g+h=5이고,

e는 1 내지 3의 정수이며, f는 0 내지 2의 정수이며, e+f=3이다.

청구항 13.

광산발생제로서 하기 화학식 1b로 나타내어지는 요오드늄염을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.

<화학식 1b>



상기 식에서, R¹, R², p 및 q는 제10항에 정의된 바와 같다.

청구항 14.

(A) 알칼리 가용성 수지의 페놀성 히드록실기 및(또는) 카르복실기의 일부 또는 전부를 C-O-C 결합으로 나타내어지는 제 3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 보호한 수지, 및

(B) 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 제1항의 화학식 1, 제2항의 1a, 제3항의 1aa 및 제5항의 1b로 나타내어지는 오염 염 중 1종 또는 2종 이상

을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 증폭형 레지스트 재료.

청구항 15.

(A) 알칼리 가용성 수지의 페놀성 히드록실기 및(또는) 카르복실기의 일부 또는 전부를 C-O-C 결합으로 나타내어지는 제 3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 보호한 수지,

(B) 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 제1항의 화학식 1, 제2항의 1a, 제3항의 1aa 및 제5항의 1b로 나타내어지는 오염 염 중 1종 또는 2종 이상, 및

(C) 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 제1항의 화학식 1, 제2항의 1a, 제3항의 1aa 및 제5항의 1b로 나타내어지는 오염 염 이외의 화합물

을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 증폭형 레지스트 재료.

청구항 16.

삭제

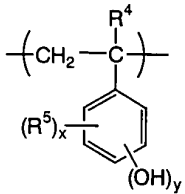
청구항 17.

제14항에 있어서, (A)성분의 수지는, 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 제3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 기에 의해 페놀성 히드록실기의 수소 원자 전체의 평균 0 몰% 초과, 80 몰% 이하의 비율로 치환되어 있는 중량 평균 분자량 3,000 내지 100,000의 고분자 화합물인 레지스트 재료.

청구항 18.

제14항에 있어서, (A)성분의 수지는, 하기 화학식 2a로 나타내어지는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물의 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 제3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 기에 의해 페놀성 히드록실기의 수소 원자 전체의 평균 0 몰% 초과, 80 몰% 이하의 비율로 치환되어 있는 중량 평균 분자량 3,000 내지 100,000의 고분자 화합물인 레지스트 재료.

<화학식 2a>



상기 식에서,

R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

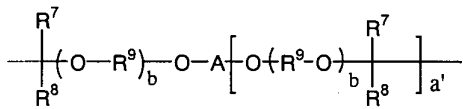
R⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내며,

x는 0 또는 양의 정수이고, y는 양의 정수이고, x + y ≤ 5를 만족하는 수이다.

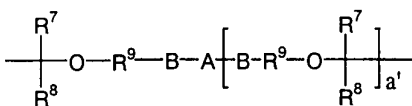
청구항 19.

제18항에 있어서, (A)성분의 수지는, 페놀성 히드록실기의 수소 원자의 일부가 제3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 기에 의해 부분 치환되고, 동시에 나머지 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 제18항에 기재된 화학식 2a로 나타내어지는 고분자 화합물의 페놀성 히드록실기 전체의 평균 0 몰% 초과, 50 몰% 이하의 비율로 하기 화학식 3a 또는 3b로 나타내어지는 C-O-C기를 갖는 가교기에 의해 분자내 및(또는) 분자 사이에서 가교되어 있는 고분자 화합물인 레지스트 재료.

<화학식 3a>



<화학식 3b>



상기 식에서,

R⁷ 및 R⁸은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내거나,

R⁷과 R⁸은 환을 형성할 수 있으며, 그 경우에는 R⁷ 및 R⁸은 각각 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타내고,

R⁹는 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬렌기를 나타내며,

a'는 1 내지 7의 정수이고,

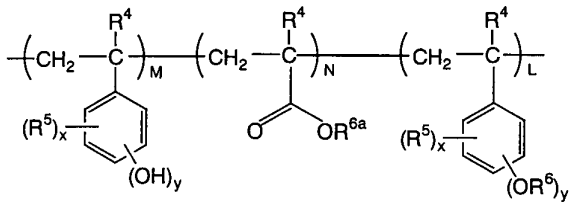
b는 0 또는 1 내지 10의 정수이고,

A는 a'+1가의 탄소수 1 내지 50의 지방족 또는 지환식 포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 또는 헤테로환기를 나타내고, 이들 기는 헤테로 원자를 개재할 수 있으며, 또한 그 탄소 원자에 결합된 수소 원자의 일부가 히드록실기, 카르복실기, 카르보닐기 또는 할로젠 원자에 의해 치환될 수 있고, B는 -CO-O-, -NHCO-O- 또는 -NHCONH-를 나타낸다.

청구항 20.

제14항에 있어서, (A)성분의 수지가 하기 화학식 2ba의 반복 단위를 갖는 고분자 화합물로서, 상기 고분자 화합물 중의 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르에 기초하는 단위가 평균 0 몰% 초과, 50 몰% 이하의 비율로 함유되어 있고, (A)성분의 수지 전체에 대하여 제3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기가 평균 0 몰% 초과, 80 몰% 이하의 비율로 치환되어 있는 중량 평균 분자량 3,000 내지 100,000의 고분자 화합물인 레지스트 재료.

<화학식 2ba>



상기 식에서,

R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

R⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내며,

R⁶은 제3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며,

R^{6a}는 수소 원자, 또는 제3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이지만, 적어도 일부가, 제3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이고,

x는 0 또는 양의 정수이며, y는 양의 정수이고, x+y≤5를 만족하는 수이며,

y가 2 이상인 경우 R⁶은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

M 및 N은 양의 정수이고, L은 0 또는 양의 정수이며

$0 < N/(M+N) \leq 0.5$ 및 $0 < (N+L)/(M+N+L) \leq 0.8$ 을 만족하는 수이다.

청구항 21.

삭제

청구항 22.

제10항에 있어서, (G)염기성 화합물을 더 배합하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.

청구항 23.

제10항에 있어서, (E)유기산 유도체를 더 배합하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.

청구항 24.

제10항에 있어서, 용제 성분으로서 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트 및(또는) 락트산 알킬에스테르를 포함하는 레지스트 재료.

청구항 25.

(i) 제10항에 기재한 레지스트 재료를 기관상에 도포하는 공정,

(ii) 이어서, 가열 처리한 후, 포토마스크를 통하여 파장 300 nm 이하의 고에너지선 또는 전자선으로 노광하는 공정, 및

(iii) 필요에 따라, 가열 처리한 후, 현상액을 사용하여 현상하는 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 26.

삭제

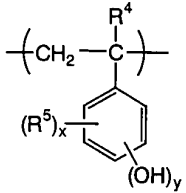
청구항 27.

제15항에 있어서, (A)성분의 수지는, 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 제3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 기에 의해 페놀성 히드록실기의 수소 원자 전체의 평균 0 몰% 초과, 80 몰% 이하의 비율로 치환되어 있는 중량 평균 분자량 3,000 내지 100,000의 고분자 화합물인 레지스트 재료.

청구항 28.

제15항에 있어서, (A)성분의 수지는, 하기 화학식 2a로 나타내어지는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물의 페놀성 히드록실기의 수소 원자가 제3항에 기재된 화학식 4 내지 7로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 비환상의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴기 치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 기에 의해 페놀성 히드록실기의 수소 원자 전체의 평균 0 몰% 초과, 80 몰% 이하의 비율로 치환되어 있는 중량 평균 분자량 3,000 내지 100,000의 고분자 화합물인 레지스트 재료.

<화학식 2a>



상기 식에서,

R⁴는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

R⁵는 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기를 나타내며,

x는 0 또는 양의 정수이고, y는 양의 정수이고, x+y≤5를 만족하는 수이다.