



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0010442
(43) 공개일자 2022년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0092153
(22) 출원일자 2021년07월14일
심사청구일자 2021년07월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-123097 2020년07월17일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고
(72) 발명자
하타케야마 준
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기
노우 자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법

(57) 요약

요오드화 또는 브롬화된 방향환을 갖는 카르복실산의 암모늄염 구조를 갖는 반복 단위 AU와, 트리플루오로메틸알콜기를 갖는 반복 단위 FU-1 및/또는 불소화 히드로카르빌기를 갖는 반복 단위 FU-2를 포함하는, 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머를 포함하는 레지스트 재료는, 포지티브형이라도 네거티브형이라도, 고감도를 제공하며, 나노 브릿지, 패턴 붕괴 또는 잔사가 생기기 어렵다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/0384 (2013.01)

G03F 7/0397 (2019.05)

G03F 7/2004 (2013.01)

G03F 7/26 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

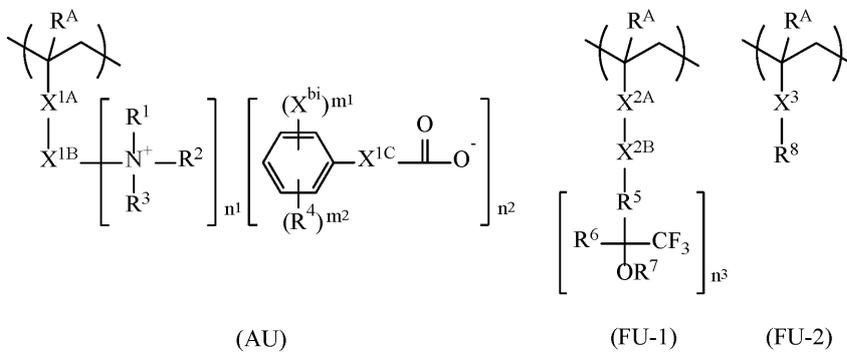
요오드 또는 브롬으로 치환된 방향환을 갖는 카르복실산의 암모늄염 구조를 갖는 반복 단위 AU와, 산불안정기로 치환되어 있어도 좋은 트리플루오로메틸알킬기를 갖는 반복 단위 FU-1 및 불소화 히드록시알킬기를 갖는 반복 단위 FU-2에서 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 포함하는, 암모늄염 및 불소 함유 폴리머, 및

베이스 폴리머

를 포함하는 레지스트 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 반복 단위 AU가 하기 식 (AU)를 가지며, 반복 단위 FU-1이 하기 식 (FU-1)을 갖고, 반복 단위 FU-2가 하기 식 (FU-2)를 갖는 레지스트 재료:



식 중, m^1 은 1~5의 정수이고, m^2 는 0~3의 정수이며, n^1 은 1 또는 2이고, n^2 는 $0 < n^2/n^1 \leq 1$ 범위의 양수이고, n^3 은 1 또는 2이며,

R^A 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고,

X^{bi} 는 요오드 또는 브롬이며,

X^{1A} 는 단결합, 페닐렌기, 에스테르 결합 또는 아미드 결합이고,

X^{1B} 는 단결합 또는 C_1-C_{20} (n^1+1)가 탄화수소기이며, 이 탄화수소기는 에테르 결합, 카르보닐 모이어티, 에스테르 결합, 아미드 결합, 술폰환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠, 히드록시 모이어티 또는 카르복시 모이어티를 포함하고 있어도 좋으며,

X^{1C} 는 단결합 또는 C_1-C_{20} 2가 연결기이며, 이 연결기는 에테르 결합, 카르보닐 모이어티, 에스테르 결합, 아미드 결합, 술폰환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠, 히드록시 모이어티 또는 카르복시 모이어티를 포함하고 있어도 좋고,

X^{2A} 는 단결합, 페닐렌, -O-, -C(=O)-O- 또는 -C(=O)-NH-이며,

X^{2B} 는 C_1-C_{12} (n^3+1)가 포화 탄화수소기 또는 (n^3+1)가 방향족 탄화수소기이며, 불소, 히드록시 모이어티, 에스테르 결합 또는 에테르 결합을 포함하고 있어도 좋고,

X^3 은 단결합, 페닐렌, -O-, -C(=O)-O- X^{31} - X^{32} - 또는 -C(=O)-NH- X^{31} - X^{32} -이고, X^{31} 은 단결합 또는 C_1-C_4 알칸디일기

이고, X^{32} 는 단결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아미드 결합이며,

R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 알킬기, C_2-C_{12} 알케닐기, C_6-C_{12} 아릴기 또는 C_7-C_{12} 아랄킬기이고, R^1 과 R^2 , 또는 R^1 과 X^{1B} 의 쌍이 함께 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 이 고리는 산소, 황, 질소 또는 이중 결합을 포함하고 있어도 좋고,

R^4 는 히드록시기, 임의로 할로겐화된 C_1-C_6 포화 히드رو카르빌기, 임의로 할로겐화된 C_1-C_6 포화 히드رو카르빌옥시기, 임의로 할로겐화된 C_2-C_7 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 임의로 할로겐화된 C_1-C_4 포화 히드رو카르빌술폰옥시기, 불소, 염소, 브롬, 니트로, 시아노, $-N(R^{4A})(R^{4B})$, $-N(R^{4C})-C(=O)-R^{4D}$ 또는 $-N(R^{4C})-C(=O)-O-R^{4D}$ 이고, R^{4A} 및 R^{4B} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_6 포화 히드رو카르빌기이며, R^{4C} 는 수소 또는 C_1-C_6 포화 히드로카르빌기이고, R^{4D} 는 C_1-C_6 포화 히드رو카르빌기, C_2-C_8 불포화 지방족 히드رو카르빌기, C_6-C_{14} 아릴기 또는 C_7-C_{15} 아랄킬기이고,

R^5 는 단결합, 에스테르 결합 또는 C_1-C_{12} 포화 히드رو카르빌렌기이며, 그 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환되어 있어도 좋고, 그 탄소 원자의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋으며,

R^6 은 수소, 불소, 메틸, 트리플루오로메틸 또는 디플루오로메틸이고, R^5 와 R^6 의 쌍이 함께 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 이 고리는 에테르 결합, 불소 또는 트리플루오로메틸을 포함하고 있어도 좋으며,

R^7 은 수소 또는 산불안정기이고,

R^8 은 적어도 1개의 불소로 치환된 C_1-C_{20} 히드رو카르빌기이며, 그 탄소 원자의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다.

청구항 3

제1항에 있어서, 베이스 폴리머 100 중량부에 대하여 상기 암모늄염 및 불소 함유 폴리머가 0.001~20 중량부 존재하는 레지스트 재료.

청구항 4

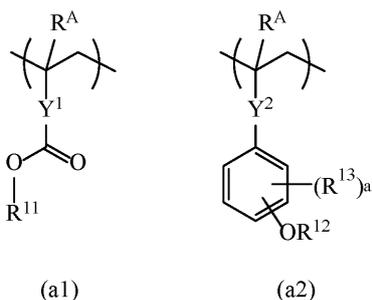
제1항에 있어서, 술폰산, 이미드산 또는 메티드산을 발생할 수 있는 산발생제를 더 포함하는 레지스트 재료.

청구항 5

제1항에 있어서, 유기 용제를 더 포함하는 레지스트 재료.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머가 하기 식 (a1)을 갖는 반복 단위 또는 하기 식 (a2)를 갖는 반복 단위를 포함하는 레지스트 재료:



식 중, R^A는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고, R¹¹ 및 R¹²는 각각 산불안정기이며, R¹³은 불소, 트리플루오로 메틸, C₁-C₅ 포화 히드رو카르빌기 또는 C₁-C₅ 포화 히드رو카르빌옥시기이며, Y¹은 단결합, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 에스테르 결합 및 락톤환에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하는 C₁-C₁₂ 2가 연결기이며, Y²는 단결합 또는 에스테르 결합이고, a는 0~4의 정수이다.

청구항 7

제6항에 있어서, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료인 레지스트 재료.

청구항 8

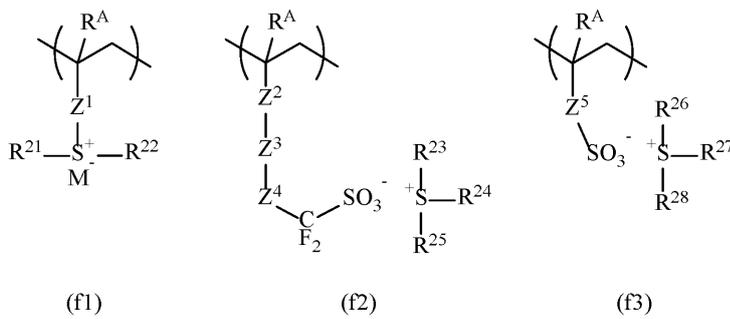
제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머가 산불안정기를 포함하지 않는 레지스트 재료.

청구항 9

제8항에 있어서, 화학 증폭 네거티브형 레지스트 재료인 레지스트 재료.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머가 하기 식 (f1)~(f3)을 갖는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 포함하는 레지스트 재료:



식 중, R^A는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고,

Z¹은 단결합, C₁-C₆ 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C₇-C₁₈ 기, 또는 -O-Z¹¹-, -C(=O)-O-Z¹¹- 또는 -C(=O)-NH-Z¹¹-이고, Z¹¹은 C₁-C₆ 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C₇-C₁₈ 기이며, 카르보닐 모이어티, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시 모이어티를 포함하고 있어도 좋으며,

Z²는 단결합 또는 에스테르 결합이고,

Z³은 단결합, -Z³¹-C(=O)-O-, -Z³¹-O- 또는 -Z³¹-O-C(=O)-이며, Z³¹은 C₁-C₁₂ 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C₇-C₁₈ 기이며, 카르보닐 모이어티, 에스테르 결합, 에테르 결합, 요오드 또는 브롬을 포함하고 있어도 좋고,

Z⁴는 메틸렌, 2,2,2-트리플루오로-1,1-에탄디일 또는 카르보닐기이며,

Z⁵는 단결합, 메틸렌, 에틸렌, 페닐렌, 불소화 페닐렌, 트리플루오로메틸로 치환된 페닐렌기, -O-Z⁵¹-, -C(=O)-O-Z⁵¹- 또는 -C(=O)-NH-Z⁵¹-이고, Z⁵¹은 C₁-C₆ 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화 페닐렌기, 또는 트리플루오로메틸로 치환된 페닐렌기이며, 카르보닐 모이어티, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시 모이어티를 포함하고 있어도 좋고,

$R^{21} \sim R^{28}$ 은 각각 독립적으로 할로젠, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 $C_1 \sim C_{20}$ 히드로카르빌기이고, R^{23} 과 R^{24} , 또는 R^{26} 과 R^{27} 의 쌍이 함께 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하고 있어도 좋고, M^- 는 비친핵성 카운터 이온이다.

청구항 11

제1항에 있어서, 계면활성제를 더 포함하는 레지스트 재료.

청구항 12

제1항의 레지스트 재료를 기판 상에 적용하여 레지스트막을 형성하는 단계, 상기 레지스트막을 고에너지선에 노광하는 단계, 및 상기 노광한 레지스트막을 현상액에 현상하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 고에너지선이 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저광 또는 파장 248 nm의 KrF 엑시머 레이저광인 패턴 형성 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 고에너지선이 EB 또는 파장 3~15 nm의 EUV인 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 관련 출원에 대한 상호 참조
- [0002] 본 비가출원은 35 U.S.C. § 119(a) 하에서 일본에서 2020년 7월 17일 출원된 특허 출원 제2020-123097호의 우선권을 주장하며, 이의 전체 내용은 본원에서 참고로 인용한다.
- [0003] 기술분야
- [0004] 본 발명은 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0005] LSI의 고집적화와 고속도화의 요구에 따라, 패턴 룰의 미세화가 급속히 진행되고 있다. 특히 스마트폰의 보급에 의한 로직 메모리 시장의 확대가 미세화를 견인하고 있다. 최첨단 미세화 기술로서는, ArF 액침 리소그래피의 더블 패턴링에 의한 10 nm 노드의 미세전자 디바이스 양산이 이루어지고 있다. 차세대에는 더블 패턴링 기술에 의한 7 nm 노드 디바이스의 양산 준비가 진행중이다. 차세대의 5 nm 노드 디바이스로서는 EUV 리소그래피가 후보로 올라 있다.
- [0006] EUV 리소그래피는, Mo와 Si의 합계 80층의 마스크 블랭크 내에 포함되는 결함이 전사된다고 하는 문제, 및 빛의 강도 저하가 적고, 노광 중에 파손될 우려가 없는 고강도의 펠리클이 존재하지 않기 때문에, 노광기 내의 파티클이 마스크에 부착된다고 하는 문제 등을 가지고 있다. 이는 결함 저감이 급선무이다. EUV 리소그래피에 있어서는, 표준 ArF 액침 리소그래피에 의해서 형성되는 패턴 치수의 반 이하의 피쳐 치수가 형성될 수 있기 때문에, 결함이 발생할 확률이 높아진다. 따라서, 보다 고도의 결함 제어가 필요하다.
- [0007] ArF 액침 리소그래피용 레지스트 재료와 관련하여, 특허문헌 1은 레지스트막의 표면에 배향하여 발수성을 향상시키는 불소화 폴리머인 첨가제를 제안한다. 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(HFA)기를 갖는 이 첨가제는, 레지스트막 표면의 알칼리 현상액 용해성을 향상시켜, 레지스트 표면에 발생하는 브릿지 결함을 저감시키는 효과가 있다.
- [0008] 특허문헌 2 및 3은, EUV 노광 중에 레지스트막으로부터 발생하는 아웃가스를 저감하기 위해, HFA기를 갖는 반복 단위와 방향족기를 갖는 강직한 반복 단위를 포함하는 폴리머를 첨가하는 것을 개시한다. 레지스트막 표면의 개질에 의해서 패턴 결함의 저감이나 아웃가스 발생을 억제할 가능성을 초래할 수 있다.

[0009] 특허문헌 4 및 5는, 요오드화 베이스 폴리머를 포함하는 레지스트 재료를 개시한다. 요오드 원자는 EUV의 흡수가 매우 크고, 이에 따른 증감 효과를 달성하여, 고감도화가 기대된다. 그런데, 요오드 원자는 알칼리 현상액에의 용해성이 작다. 그래서 요오드를 베이스 폴리머에 도입한 경우는, 알칼리 현상액에의 용해 속도가 저하함으로써, 감도가 낮아지고 레지스트 패턴의 스페이스 부분에 잔사가 생긴다.

[0010] 레지스트막의 표면에 배향하여 발수성을 향상시키는 불소 원자 함유 폴리머를 포함하는 레지스트 재료와 관련하여, 특허문헌 6 및 7은 아미노기나 암모늄염을 불소 원자 함유 폴리머에 도입하는 것을 제안한다. 이에 따라, 레지스트막 표면의 산 화산이 억제되고, 현상 후의 레지스트 패턴의 구형성(ectangularity)이 향상되는 효과가 있다. EUV의 흡수가 그다지 높지는 않기 때문에, 이에 따른 증감 효과는 한정적이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: JP-A 2007-297590
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: JP-A 2014-067014(USP 9,152,050)
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: JP-A 2014-067012(USP 9,250,523)
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: JP-A 2015-161823(WO 2015/129355)
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: JP-A 2019-001997(USP 10,495,968)
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6: JP-A 2009-031767(US 20090011365)
- (특허문헌 0007) 특허문헌 7: JP-A 2008-239918(USP 7,598,016)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 산을 촉매로 하는 화학 증폭 레지스트 재료에 있어서, 라인 패턴의 나노 브릿지 및 붕괴를 저감시킬 수 있고, 스페이스 부분에 잔사가 없으며, 감도를 향상시킬 수 있는 레지스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

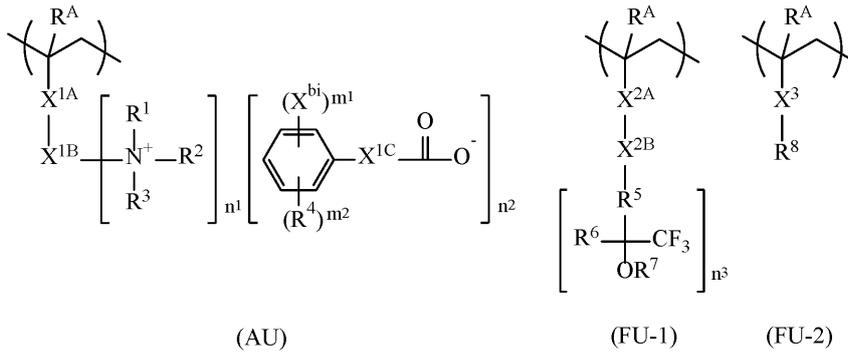
[0013] 본 발명의 목적은, 포지티브형이라도 네거티브형이라도, 고감도이며, 나노 브릿지, 패턴 붕괴 또는 잔사가 생기기 어려운 레지스트 재료; 및 이것을 이용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자는, 요오드 원자 또는 브롬 원자로 치환된 방향환을 갖는 카르복실산의 암모늄염 구조를 갖는 반복 단위와, 산불안정기로 치환되어 있어도 좋은 트리플루오로메틸알킬기를 갖는 반복 단위 및 불소화 히드로카르빌기를 갖는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 포함하는 폴리머(이하, "암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머" 또는 "첨가 폴리머"라고 한다.)를 베이스 폴리머에 첨가함으로써, 나노 브릿지 및 패턴 붕괴를 방지하고, 프로세스 마진이 넓고, 라인 패턴의 LWR나 홀 패턴의 CDU가 우수하고, 스페이스 부분에 잔사의 발생이 없는 데에 효과적인 레지스트 재료를 얻을 수 있다는 것을 발견하였다.

[0015] 일양태에서, 본 발명은, 요오드 또는 브롬으로 치환된 방향환을 갖는 카르복실산의 암모늄염 구조를 갖는 반복 단위 AU와, 산불안정기로 치환되어 있어도 좋은 트리플루오로메틸알킬기를 갖는 반복 단위 FU-1 및 불소화 히드로카르빌기를 갖는 반복 단위 FU-2에서 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 포함하는, 암모늄염 및 불소 함유 폴리머, 및 베이스 폴리머를 포함하는 레지스트 재료를 제공한다.

[0016] 바람직하게는, 반복 단위 AU는 하기 식 (AU)를 갖고, 반복 단위 FU-1은 하기 식 (FU-1)을 가지며, 반복 단위 FU-2는 하기 식 (FU-2)를 갖는다.



[0017]

[0018]

식 중, m^1 은 1~5의 정수이고, m^2 는 0~3의 정수이며, n^1 은 1 또는 2이고, n^2 는 $0 < n^2/n^1 \leq 1$ 범위의 양수이고, n^3 은 1 또는 2이다. R^A 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다. X^{bi} 는 요오드 또는 브롬이다. X^{1A} 는 단결합, 페닐렌기, 에스테르 결합 또는 아마이드 결합이다. X^{1B} 는 단결합 또는 C_1-C_{20} (n^1+1)가 탄화수소기이며, 이 탄화수소기는 에테르 결합, 카르보닐 모이어티, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술통환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠, 히드록시 모이어티 또는 카르복시 모이어티를 포함하고 있어도 좋다. X^{1C} 는 단결합 또는 C_1-C_{20} 2가 연결기이며, 이 연결기는 에테르 결합, 카르보닐 모이어티, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술통환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠, 히드록시 모이어티 또는 카르복시 모이어티를 포함하고 있어도 좋다. X^{2A} 는 단결합, 페닐렌, -O-, -C(=O)-O- 또는 -C(=O)-NH-이다. X^{2B} 는 C_1-C_{12} (n^3+1)가 포화 탄화수소기 또는 (n^3+1)가 방향족 탄화수소기이며, 불소, 히드록시 모이어티, 에스테르 결합 또는 에테르 결합을 포함하고 있어도 좋다. X^3 은 단결합, 페닐렌, -O-, -C(=O)-O-X³¹-X³²- 또는 -C(=O)-NH-X³¹-X³²-이며, 여기서 X^{31} 은 단결합 또는 C_1-C_4 알칸디일기이고, X^{32} 는 단결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술통아미드 결합이다. R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{12} 알킬기, C_2-C_{12} 알케닐기, C_6-C_{12} 아릴기 또는 C_7-C_{12} 아랄킬기이고, R^1 과 R^2 또는 R^1 과 X^{1B} 의 쌍이 함께 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 이 고리는 산소, 황, 질소 또는 이중 결합을 포함하고 있어도 좋다. R^4 는 히드록시기, 임의로 할로젠화된 C_1-C_6 포화 히드رو카르빌기, 임의로 할로젠화된 C_1-C_6 포화 히드رو카르빌옥시기, 임의로 할로젠화된 C_2-C_7 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 임의로 할로젠화된 C_1-C_4 포화 히드رو카르빌술포닐옥시기, 불소, 염소, 브롬, 니트로, 시아노, $-N(R^{4A})(R^{4B})$, $-N(R^{4C})-C(=O)-R^{4D}$ 또는 $-N(R^{4C})-C(=O)-O-R^{4D}$ 이고, 여기서 R^{4A} 및 R^{4B} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_6 포화 히드رو카르빌기이며, R^{4C} 는 수소 또는 C_1-C_6 포화 히드رو카르빌기이고, R^{4D} 는 C_1-C_6 포화 히드رو카르빌기, C_2-C_8 불포화 지방족 히드رو카르빌기, C_6-C_{14} 아릴기 또는 C_7-C_{15} 아랄킬기이다. R^5 는 단결합, 에스테르 결합 또는 C_1-C_{12} 포화 히드رو카르빌렌기이며, 그 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환되어 있어도 좋고, 그 탄소 원자의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. R^6 은 수소, 불소, 메틸, 트리플루오로메틸 또는 디플루오로메틸이고, R^5 와 R^6 의 쌍이 함께 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 이 고리는 에테르 결합, 불소 또는 트리플루오로메틸을 포함하고 있어도 좋다. R^7 은 수소 또는 산불안정기이다. R^8 은 적어도 1개의 불소로 치환된 C_1-C_{20} 히드رو카르빌기이며, 그 탄소 원자의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다.

[0019]

바람직한 구체예에서, 베이스 폴리머 100 중량부에 대하여 상기 암모늄염 및 불소 함유 폴리머가 0.001~20 중량부 존재한다.

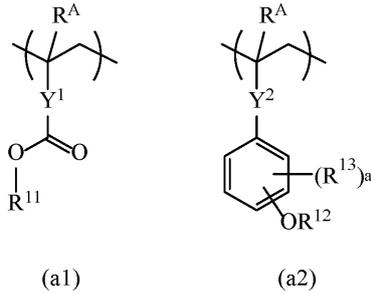
[0020]

상기 레지스트 재료는 술포산, 이미드산 또는 메티드산을 발생할 수 있는 산발생제, 유기 용제 및/또는 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

[0021]

하나의 바람직한 구체예에서, 상기 베이스 폴리머는 하기 식 (a1)을 갖는 반복 단위 또는 하기 식 (a2)를 갖는

반복 단위를 포함한다.



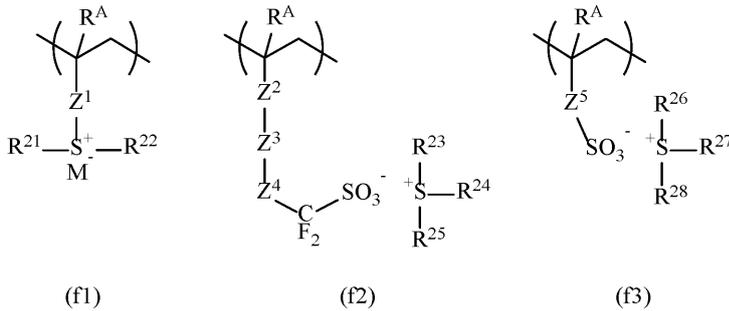
[0022]

[0023] 식 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 산불안정기이며, R^{13} 은 불소, 트리플루오로 메틸, C_1-C_5 포화 히드رو카르빌기 또는 C_1-C_5 포화 히드رو카르빌옥시기이고, Y^1 은 단결합, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 에스테르 결합 및 락톤환에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하는 C_1-C_{12} 2가 연결기이며, Y^2 는 단결합 또는 에스테르 결합이고, a 는 0~4의 정수이다.

[0024] 일구체예에서, 상기 레지스트 재료는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료이다.

[0025] 다른 구체예에서, 상기 베이스 폴리머는 산불안정기를 포함하지 않는다. 전형적으로, 상기 레지스트 재료는 화학 증폭 네거티브형 레지스트 재료이다.

[0026] 하나의 바람직한 구체예에서, 상기 베이스 폴리머는 하기 식 (f1)~(f3)을 갖는 반복 단위에서 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 포함한다.



[0027]

[0028] 식 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다. Z^1 은 단결합, C_1-C_6 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C_7-C_{18} 기, 또는 $-O-Z^{11}-$, $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 또는 $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ 이고, 여기서 Z^{11} 은 C_1-C_6 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C_7-C_{18} 기이며, 카르보닐 모이어티, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시 모이어티를 포함하고 있어도 좋다. Z^2 는 단결합 또는 에스테르 결합이다. Z^3 은 단결합, $-Z^{31}-C(=O)-O-$, $-Z^{31}-O-$ 또는 $-Z^{31}-O-C(=O)-$ 이고, 여기서 Z^{31} 은 C_1-C_{12} 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C_7-C_{18} 기이며, 카르보닐 모이어티, 에스테르 결합, 에테르 결합, 요오드 또는 브롬을 포함하고 있어도 좋다. Z^4 는 메틸렌, 2,2,2-트리플루오로-1,1-에탄디일 또는 카르보닐기이다. Z^5 는 단결합, 메틸렌, 에틸렌, 페닐렌, 불소화 페닐렌, 트리플루오로메틸로 치환된 페닐렌기, $-O-Z^{51}-$, $-C(=O)-O-Z^{51}-$ 또는 $-C(=O)-NH-Z^{51}-$ 이고, 여기서 Z^{51} 은 C_1-C_6 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화 페닐렌기, 또는 트리플루오로메틸로 치환된 페닐렌기이며, 카르보닐 모이어티, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시 모이어티를 포함하고 있어도 좋다. $R^{21} \sim R^{28}$ 은 각각 독립적으로 할로겐, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C_1-C_{20} 히드رو카르빌기이고, R^{23} 과 R^{24} 또는 R^{26} 과 R^{27} 의 쌍이 함께 결합하여 이들이 결합하

는 황 원자와 함께 고리를 형성하고 있어도 좋다. M^- 는 비친핵성 카운터 이온이다.

[0029] 다른 양태에서, 본 발명은 상기 정의된 레지스트 재료를 기판 상에 적용하여 레지스트막을 형성하는 단계, 상기 레지스트막을 고에너지선에 노광하는 단계, 및 상기 노광한 레지스트막을 현상액에 현상하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0030] 전형적으로, 상기 고에너지선은 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저광, 파장 248 nm의 KrF 엑시머 레이저광, EV 또는 파장 3~15 nm의 EUV이다.

발명의 효과

[0031] 상기 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머(또는 첨가 폴리머)는 알칼리 현상액에의 용해성이 높은 폴리머형의 켈처이다. 불소 원자를 갖는 단위를 포함하고 있기 때문에, 상기 첨가 폴리머 및 베이스 폴리머를 포함하는 레지스트 재료를 이용하여 레지스트막을 형성시, 막 표면에 상기 첨가제 폴리머가 배향된다. 상기 첨가 폴리머는, 요오드 원자 또는 브롬 원자에 의한 레지스트막 표면의 노광광의 흡수가 증가하고, 이에 따라 증감 효과가 발휘되는 데에 효과적이다. 상기 첨가 폴리머는 또한 레지스트막 표면 부근의 산 확산을 제어하여, 레지스트막 표면으로부터의 산의 증발을 방지하는 데에 효과적이고, 이에 따라 현상 후의 레지스트 패턴의 구형성이 높아져, 상공에서 관찰하였을 때의 라인 패턴의 LWR나 홀 패턴의 CDU가 향상된다. 또한, 레지스트막 표면의 알칼리 현상액에의 용해성이 향상되어, 패턴 형성 후의 브릿지 결함이나 패턴 붕괴가 저감된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본원에서 사용되는 바의 단수형은 문맥이 명백히 다르다고 기재하지 않는 한, 복수에 대한 지칭을 포함한다. 표기법 (C_n-C_m)은 기당 n개 내지 m개의 탄소 원자를 포함하는 기를 의미한다. 본원에서 사용되는 바의 용어 "불소화", "요오드화" 또는 "브롬화" 화합물은 불소, 요오드 또는 브롬으로 치환된 화합물을 의미한다. 또한, 용어 "기" 및 "모이어티"는 상호교환 가능하다.

[0033] 약어 및 두문자어는 하기 의미를 갖는다.

[0034] EB: 전자선

[0035] EUV: 극자외선

[0036] Mw: 중량 평균 분자량

[0037] Mn: 수 평균 분자량

[0038] Mw/Mn: 분자량 분포 또는 분산도

[0039] GPC: 겔 투과 크로마토그래피

[0040] PEB: 노광후 소성

[0041] PAG: 광산 발생제

[0042] LWR: 라인폭 러프니스

[0043] CDU: 임계 치수 균일성

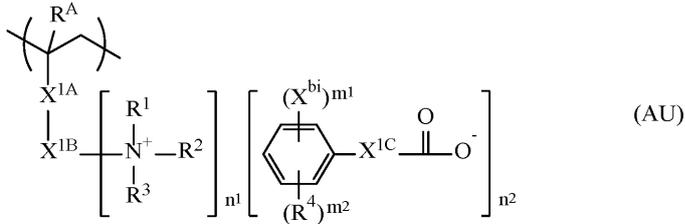
[0044] 레지스트 재료

[0045] 본 발명의 일구체예는 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머와 베이스 폴리머를 포함하는 레지스트 재료이다.

[0046] 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머

[0047] 상기 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머는, 요오드 원자 또는 브롬 원자로 치환된 방향환을 갖는 카르복실산의 암모늄염 구조를 갖는 반복 단위 AU와, 산불안정기로 치환되어 있어도 좋은 트리플루오로메틸알킬기를 갖는 반복 단위 FU-1 및 불소화 히드록카르빌기를 갖는 반복 단위 FU-2에서 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 포함하는 것으로 정의된다.

[0048] 반복 단위 AU는, 상기 암모늄염 구조를 펜던트기로서 갖는 단위인 것이 바람직하고, 하기 식 (AU)로 표시되는 것이 더욱 바람직하다.



[0049]

[0050] 식 (AU) 중, m^1 은 1~5의 정수이고, m^2 는 0~3의 정수이며, n^1 은 1 또는 2이고, n^2 는 $0 < n^2/n^1 \leq 1$ 범위의 양수이다.

[0051] R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0052] X^{bi} 는 요오드 원자 또는 브롬 원자이다.

[0053] X^{1A} 는 단결합, 페닐렌기, 에스테르 결합 또는 아마이드 결합이다. X^{1B} 는 단결합 또는 C_1 - C_{20} (n^1+1)가 탄화수소기이며, 이 탄화수소기는 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술통환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠 원자, 히드록시기 또는 카르복시기를 포함하고 있어도 좋다.

[0054] X^{1B} 로 표시되는 C_1 - C_{20} (n^1+1)가 탄화수소기는, C_1 - C_{20} 지방족 탄화수소 또는 C_6 - C_{20} 방향족 탄화수소로부터 (n^1+1)개의 수소 원자가 탈리하여 얻어지는 기이며, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그 예로서는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 에틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 1-프로필시클로헥산, 이소프로필시클로헥산, 노르보르난, 아다만탄, 메틸노르보르난, 에틸노르보르난, 메틸아다만탄, 에틸아다만탄, 테트라히드로디시클로펜타디엔 등의 C_1 - C_{20} 포화 탄화수소로부터 (n^1+1)개의 수소 원자가 탈리하여 얻어지는 기; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 1-프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소로부터 (n^1+1)개의 수소 원자가 탈리하여 얻어지는 기; 이들의 조합 등을 들 수 있다.

[0055] 식 (AU) 중, X^{1C} 는 단결합 또는 C_1 - C_{20} 2가 연결기이며, 이 연결기는 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술통환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠 원자, 히드록시기 또는 카르복시기를 포함하고 있어도 좋다. 전형적으로는, 상기 C_1 - C_{20} 2가 연결기로서는, C_1 - C_{20} 알칸디일기, C_3 - C_{20} 환식 포화 히드로카르빌렌기, C_2 - C_{20} 불포화 지방족 히드로카르빌렌기, C_6 - C_{20} 아릴렌기, 이들의 조합 등의 히드로카르빌렌기를 들 수 있다.

[0056] 식 (AU) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, C_1 - C_{12} 알킬기, C_2 - C_{12} 알케닐기, C_6 - C_{12} 아릴기 또는 C_7 - C_{12} 아랄킬기이다. R^1 과 R^2 또는 R^1 과 X^{1B} 의 쌍이 함께 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 이 고리는 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 또는 이중 결합을 포함하고 있어도 좋다. 상기 고리는 탄소 원자 3~12개인 것이 바람직하다.

[0057] R^1 , R^2 및 R^3 으로 표시되는 기 중에서, 상기 C_1 - C_{12} 알킬기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋고, 그 예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-도데실기 등을 들 수 있다. 상기 C_2 - C_{12} 알케닐기로서는 비닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다. 상기 C_6 - C_{12} 아릴기로서는 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다. 전형적으로는, 상기 C_7 - C_{12} 아랄킬기로서는 벤질기를 들 수 있다.

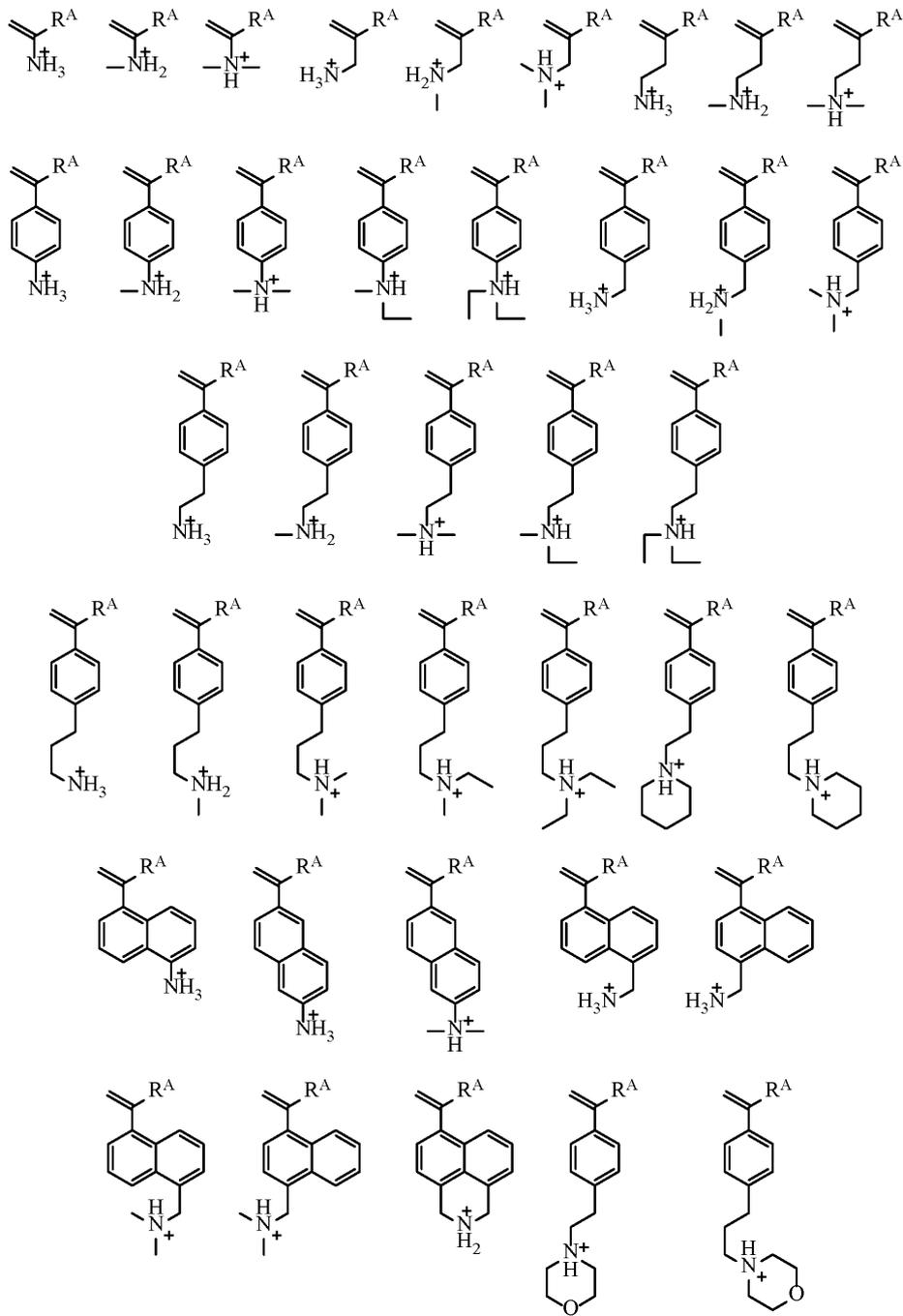
[0058] 식 (AU) 중, R^4 는 히드록시기, 임의로 할로겐화된 C_1 - C_6 포화 히드로카르빌기, 임의로 할로겐화된 C_1 - C_6 포화 히드로카르빌옥시기, 임의로 할로겐화된 C_2 - C_7 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기, 임의로 할로겐화된 C_1 - C_4 포화 히

드로카르빌술폰일옥시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 니트로기, 시아노기, $-N(R^{4A})(R^{4B})$, $-N(R^{4C})-C(=O)-R^{4D}$ 또는 $-N(R^{4C})-C(=O)-O-R^{4D}$ 이다. R^{4A} 및 R^{4B} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C_1-C_6 포화 히드로카르빌기이다. R^{4C} 는 수소 원자 또는 C_1-C_6 포화 히드로카르빌기이다. R^{4D} 는 C_1-C_6 포화 히드로카르빌기, C_2-C_8 불포화 지방족 히드로카르빌기, C_6-C_{14} 아릴기 또는 C_7-C_{15} 아랄킬기이다.

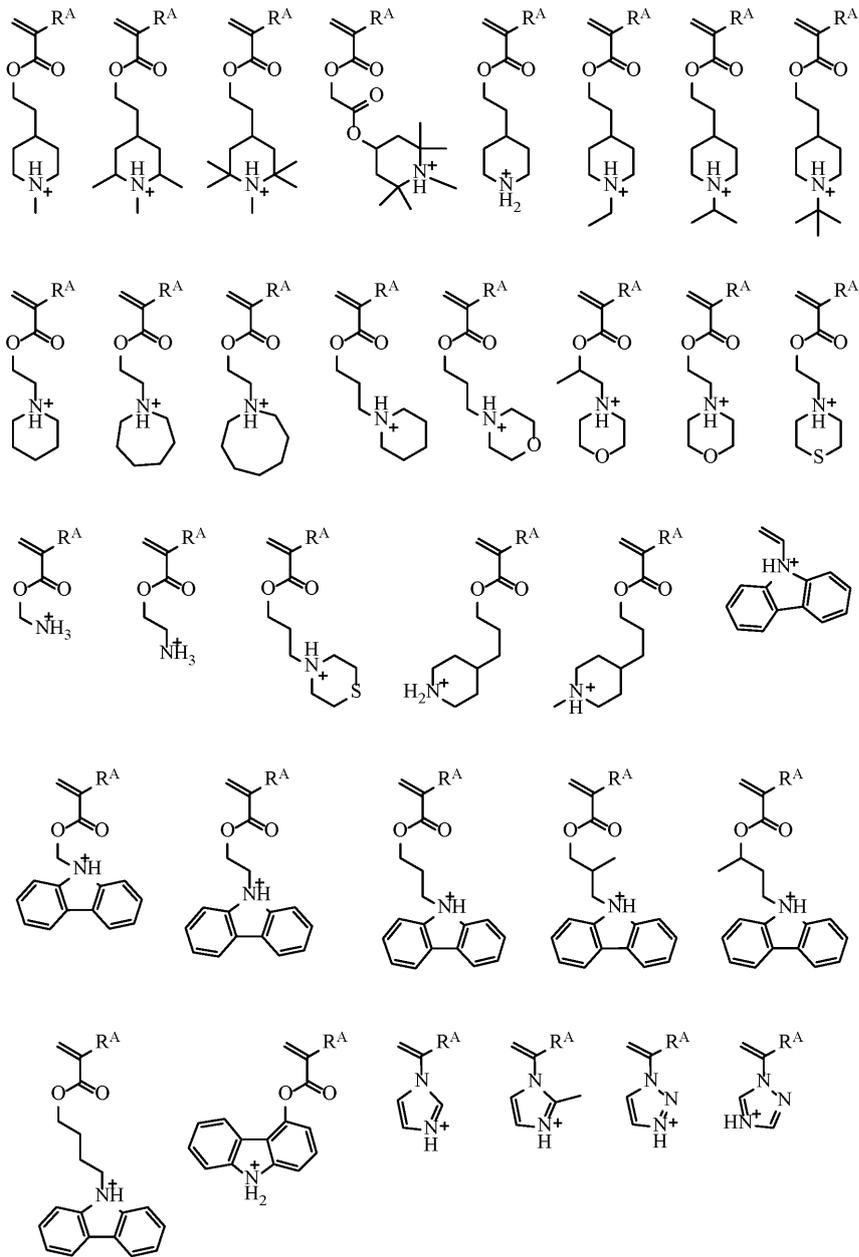
[0059] R^4 , $R^{4A} \sim R^{4D}$ 로 표시되는 C_1-C_6 포화 히드로카르빌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋고, 그 예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기 등의 C_1-C_6 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 C_3-C_6 시클로알킬기 등을 들 수 있다. R^4 로 표시되는 C_1-C_6 포화 히드로카르빌술폰일옥시기 및 C_2-C_7 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기의 포화 히드로카르빌부로서는 상술한 포화 히드로카르빌기의 예와 같은 것을 들 수 있다. 상기 C_1-C_4 포화 히드로카르빌술폰일옥시기의 포화 히드로카르빌부로서는 상술한 포화 히드로카르빌기의 예 중 탄소 원자 1~4개인 것을 들 수 있다.

[0060] R^{4D} 로 표시되는 C_2-C_8 불포화 지방족 히드로카르빌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋고, 그 예로서는 비닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 C_2-C_8 알케닐기, 시클로헥세닐기 등의 C_3-C_8 환식 불포화 지방족 히드로카르빌기를 들 수 있다. R^{4D} 로 표시되는 C_6-C_{10} 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기 등을 들 수 있다. R^{4D} 로 표시되는 C_7-C_{15} 아랄킬기로서는 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기, 나프틸에틸기, 플루오레닐메틸기, 플루오레닐에틸기 등을 들 수 있다.

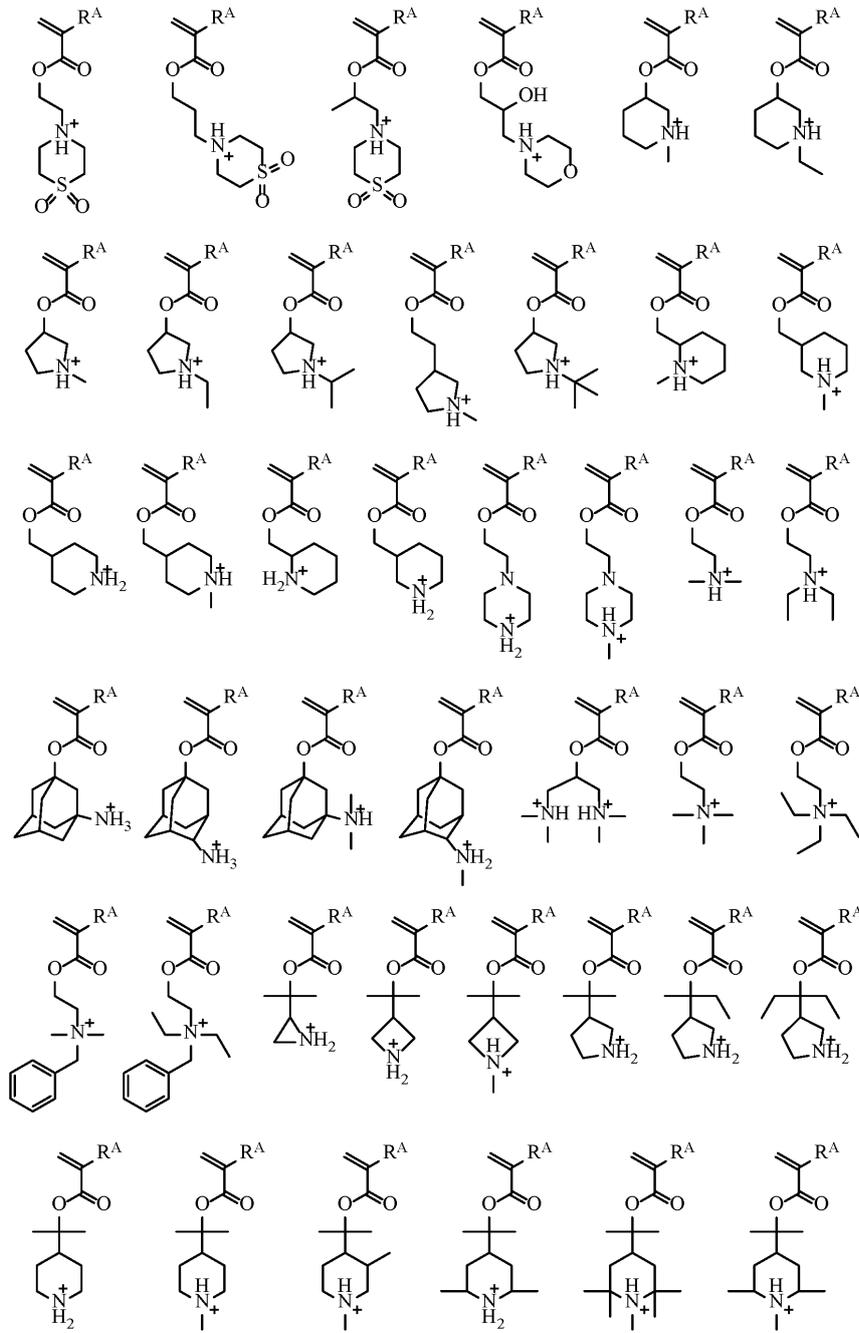
[0061] 반복 단위 AU가 유래하는 모노머의 양이온으로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 식 중, R^A 는 상기 정의된 바와 같다.



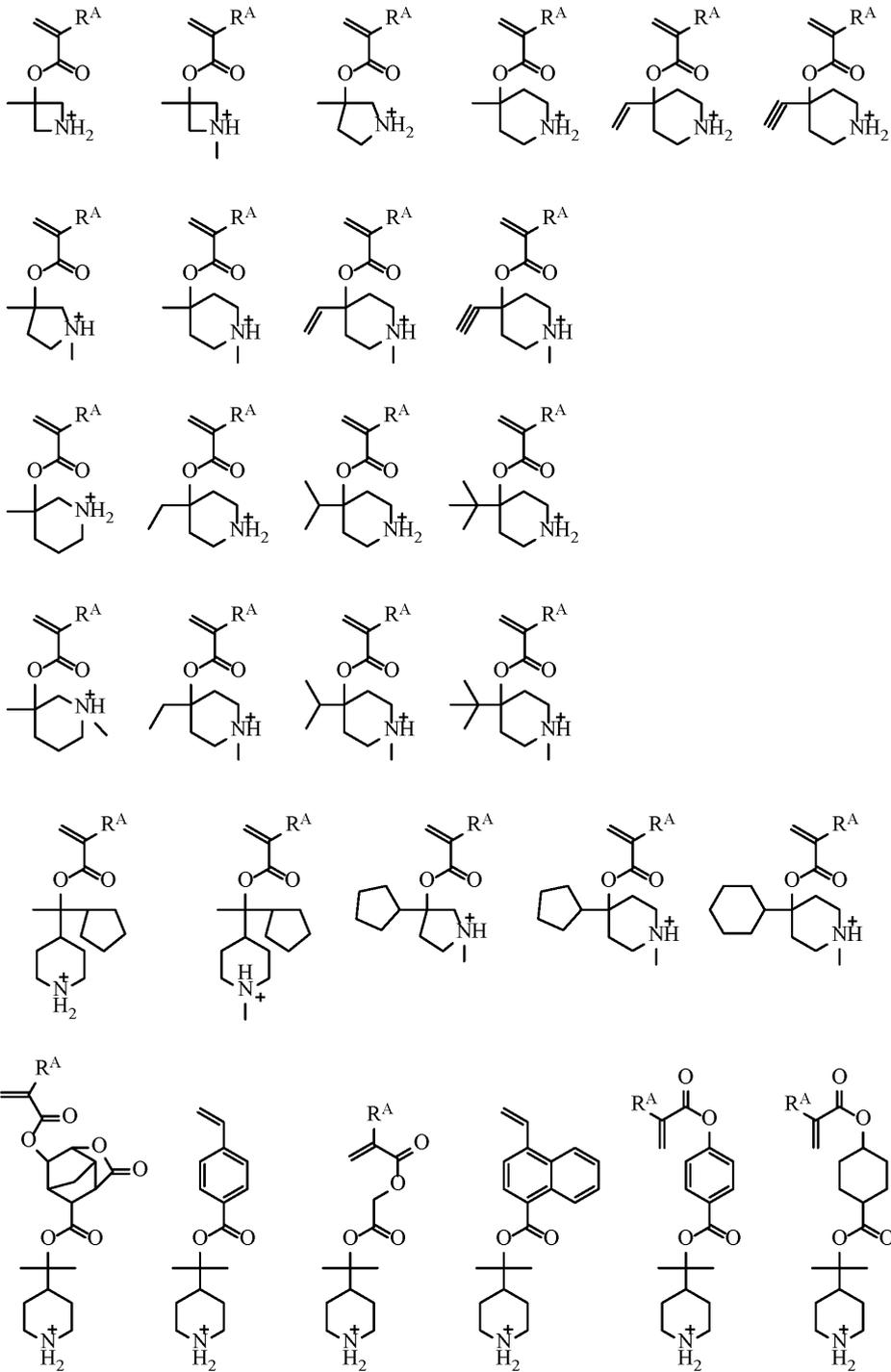
[0062]



[0063]



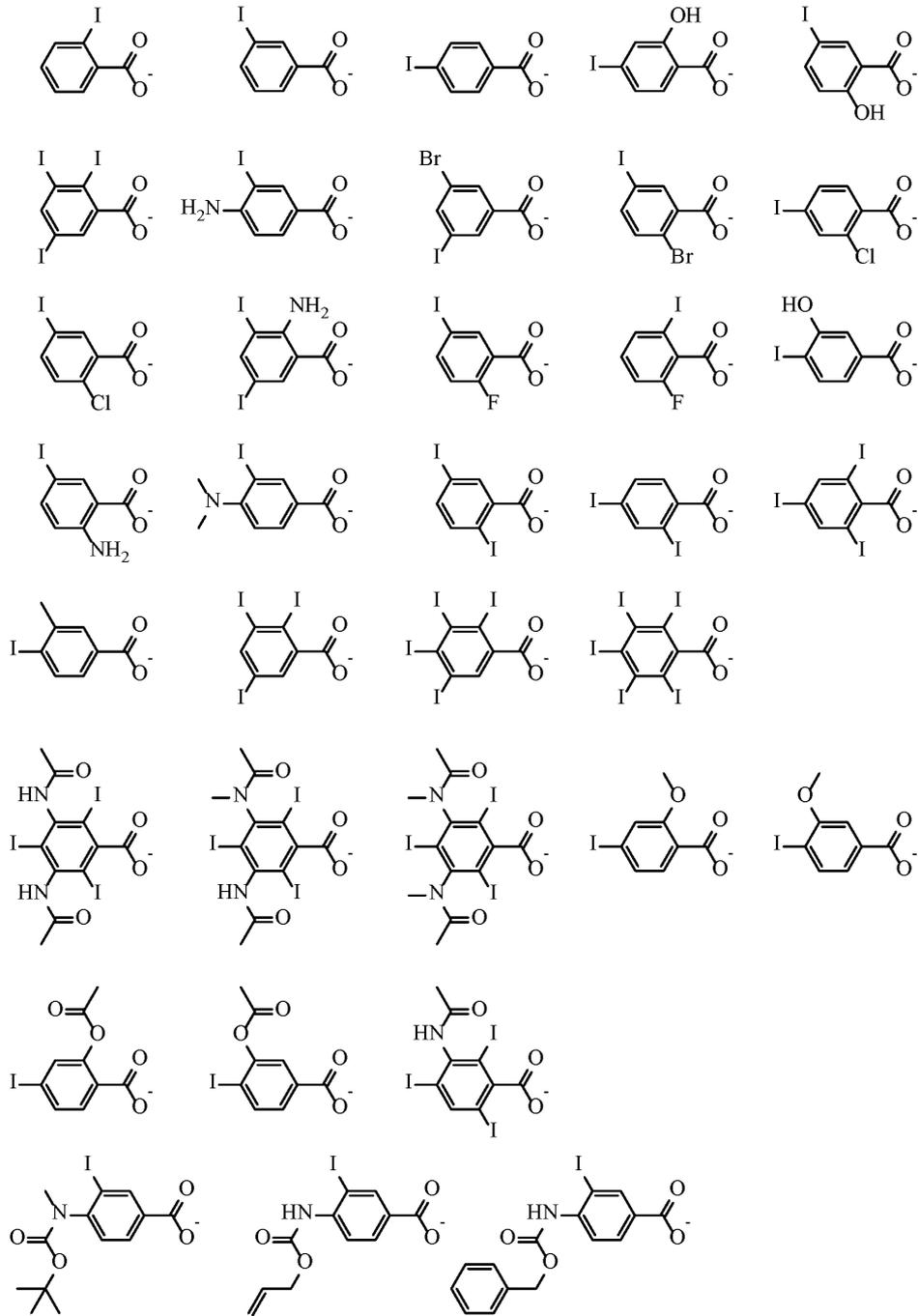
[0064]



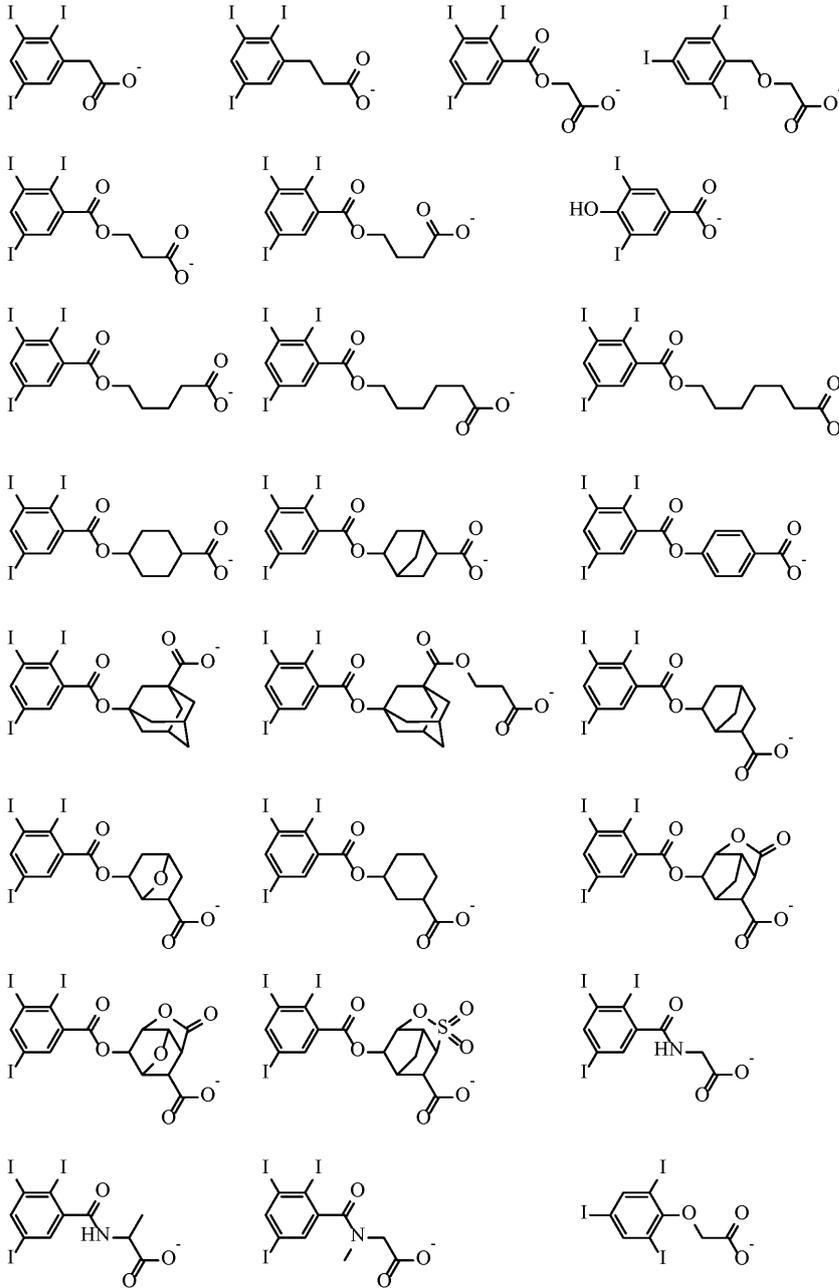
[0065]

[0066]

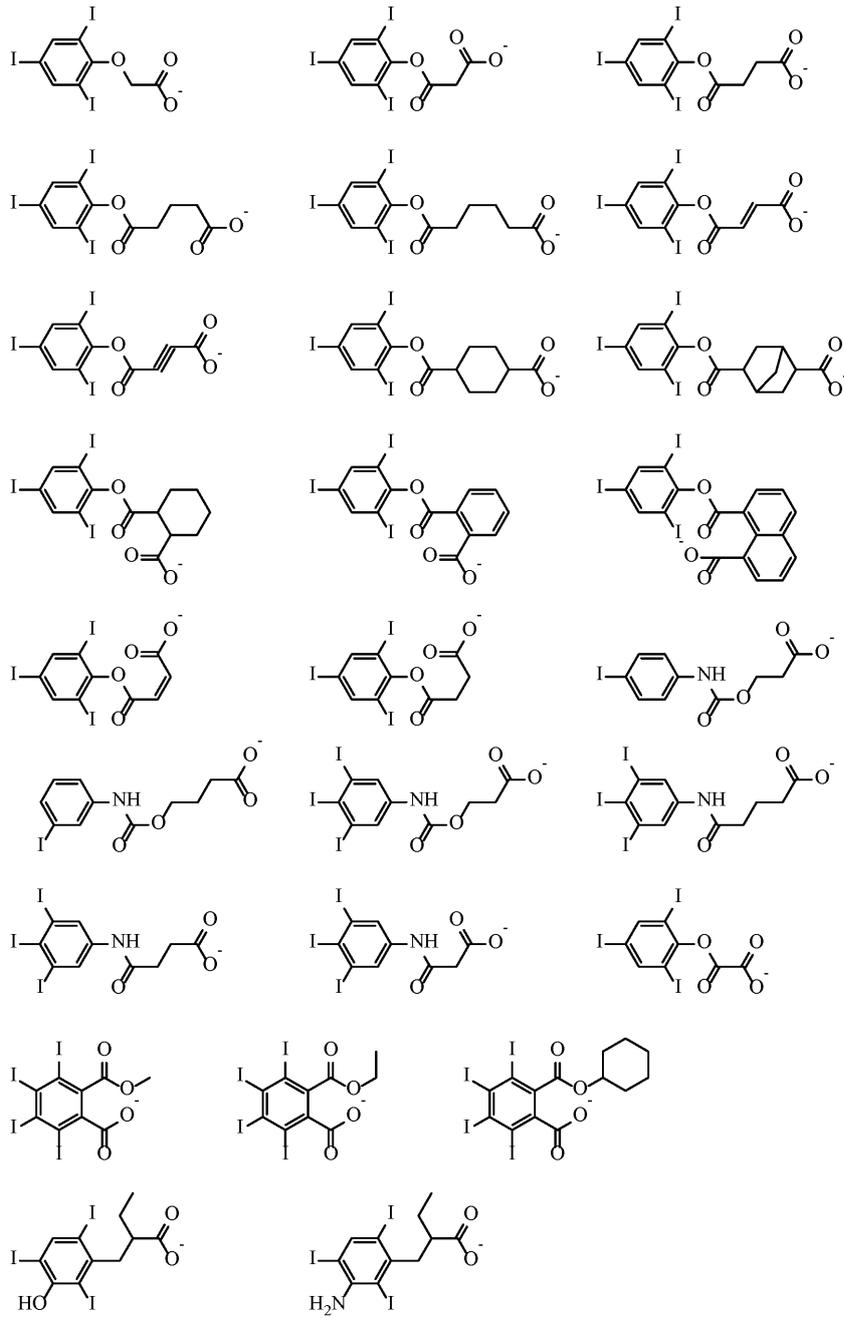
반복 단위 AU가 유래하는 모노머의 음이온으로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



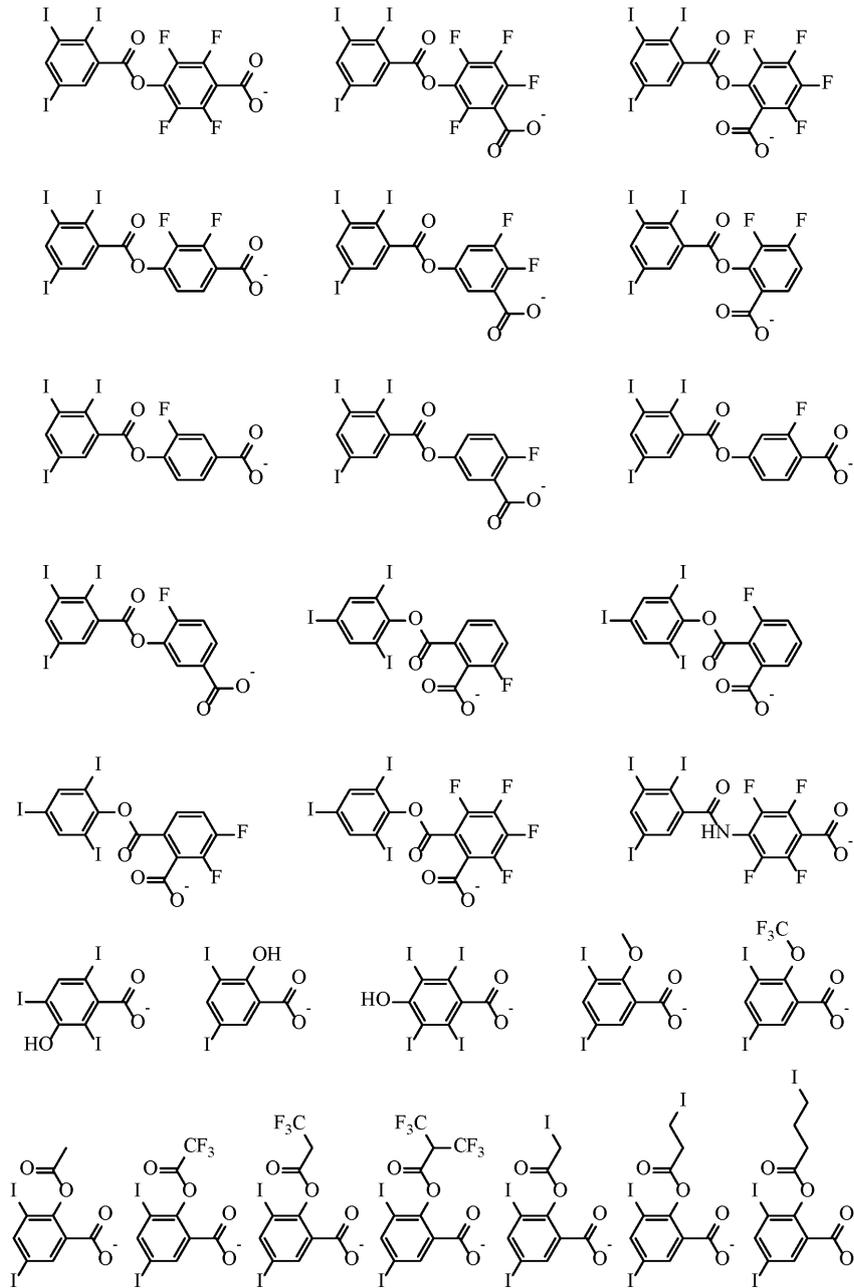
[0067]



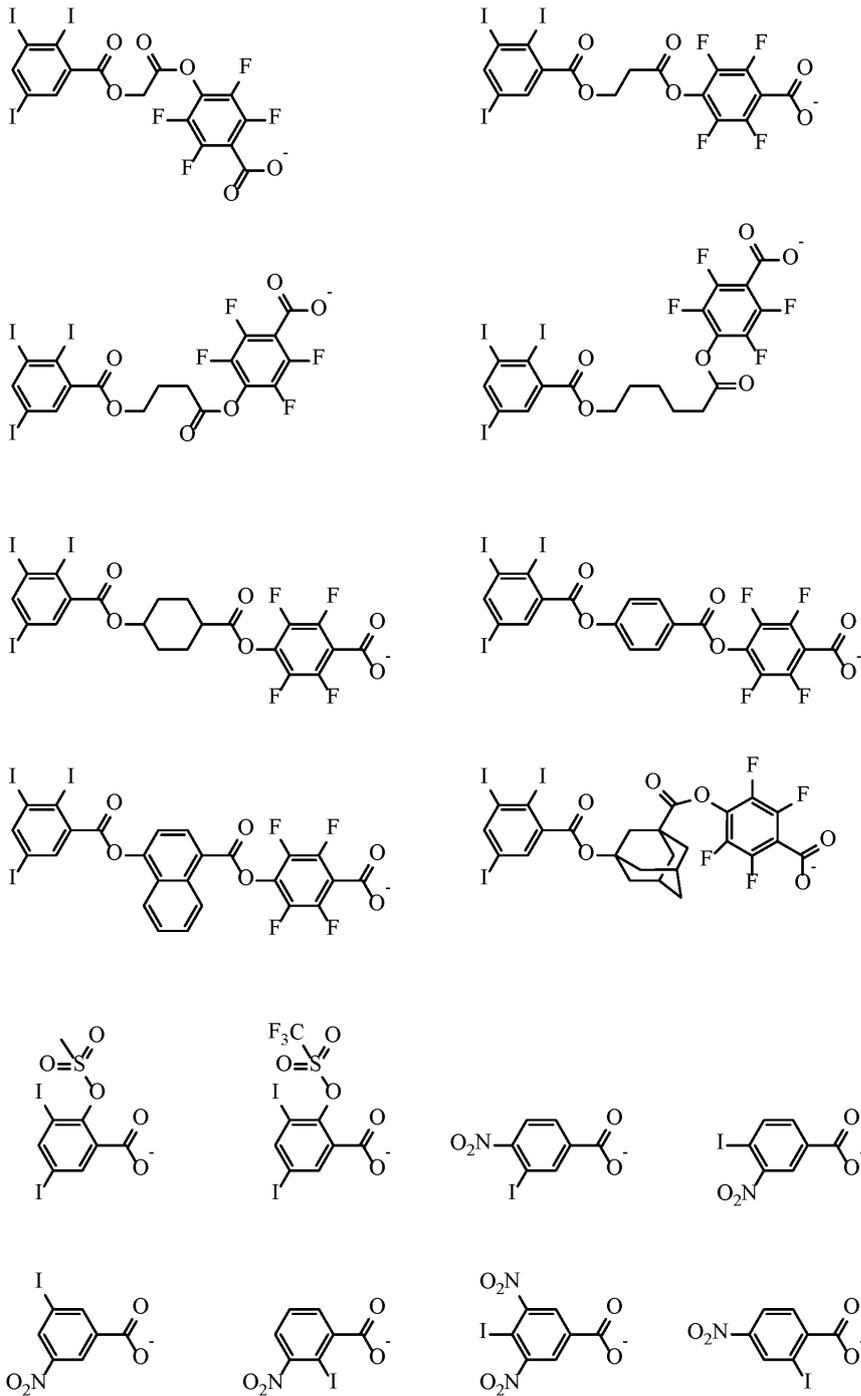
[0068]



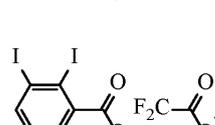
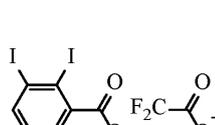
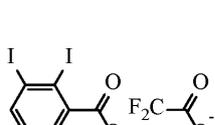
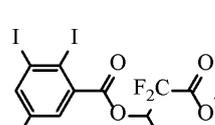
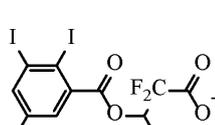
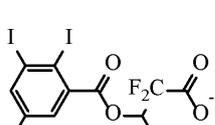
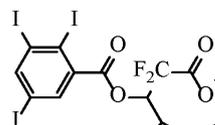
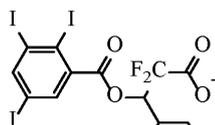
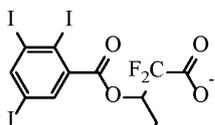
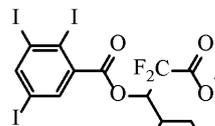
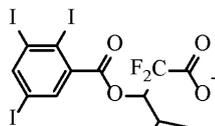
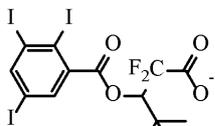
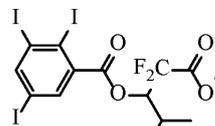
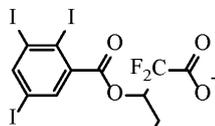
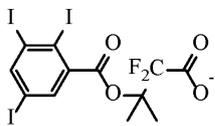
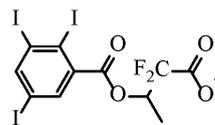
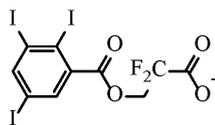
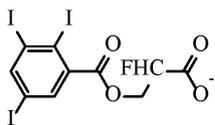
[0069]



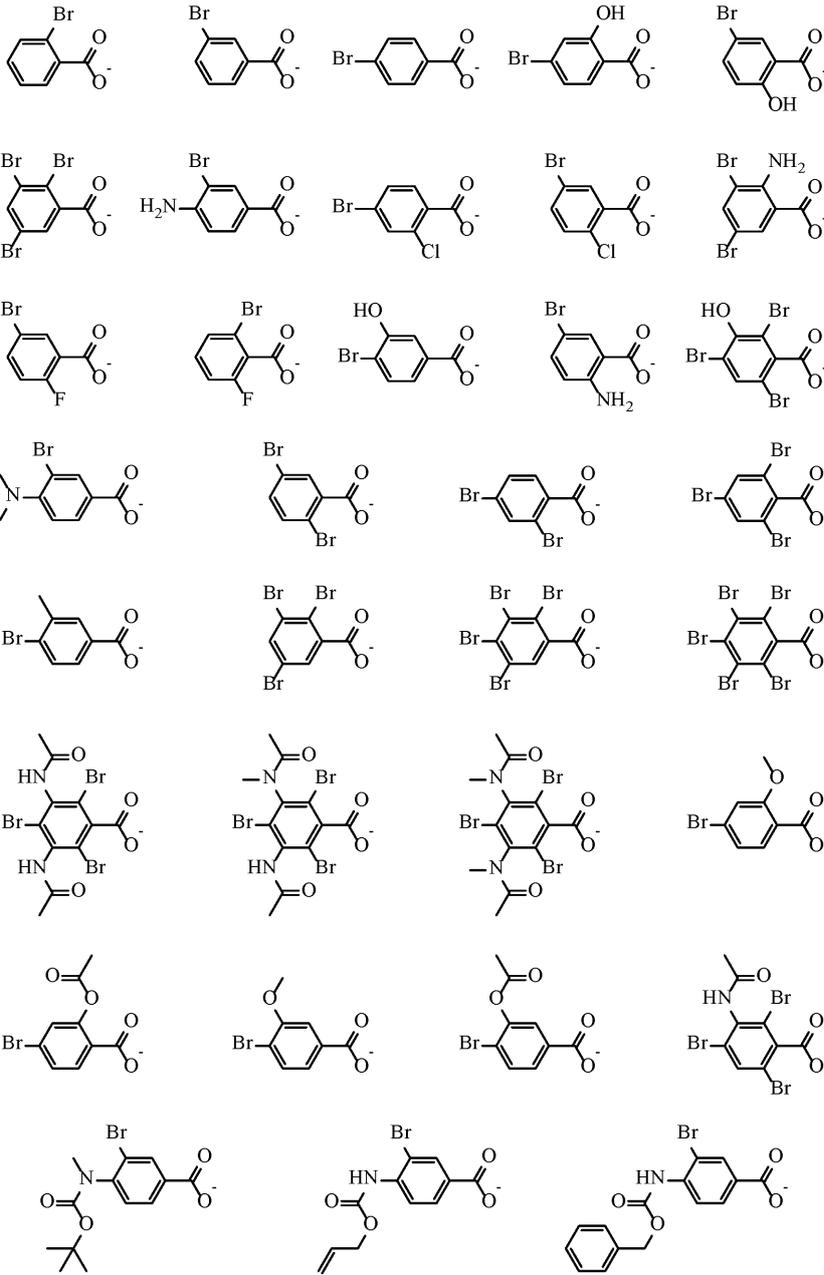
[0070]



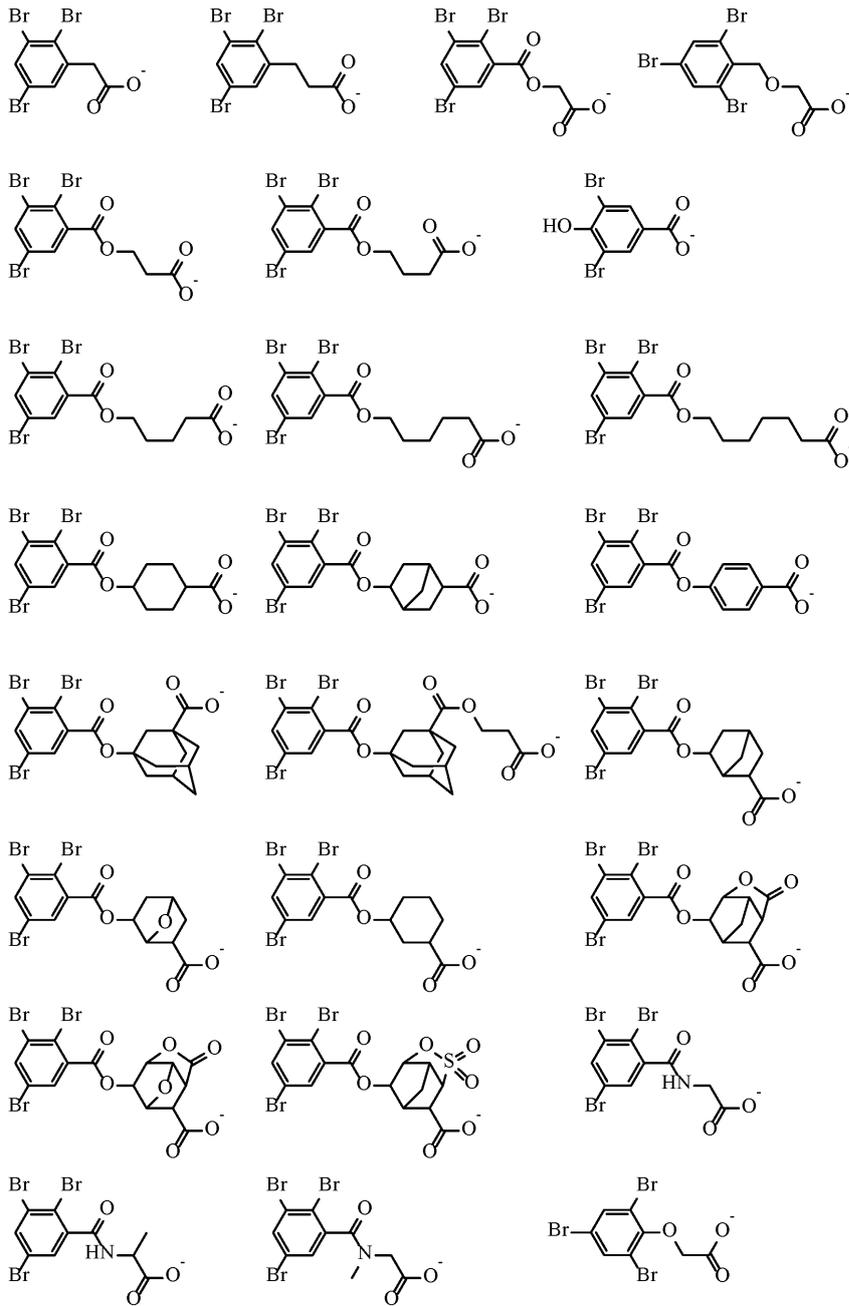
[0071]



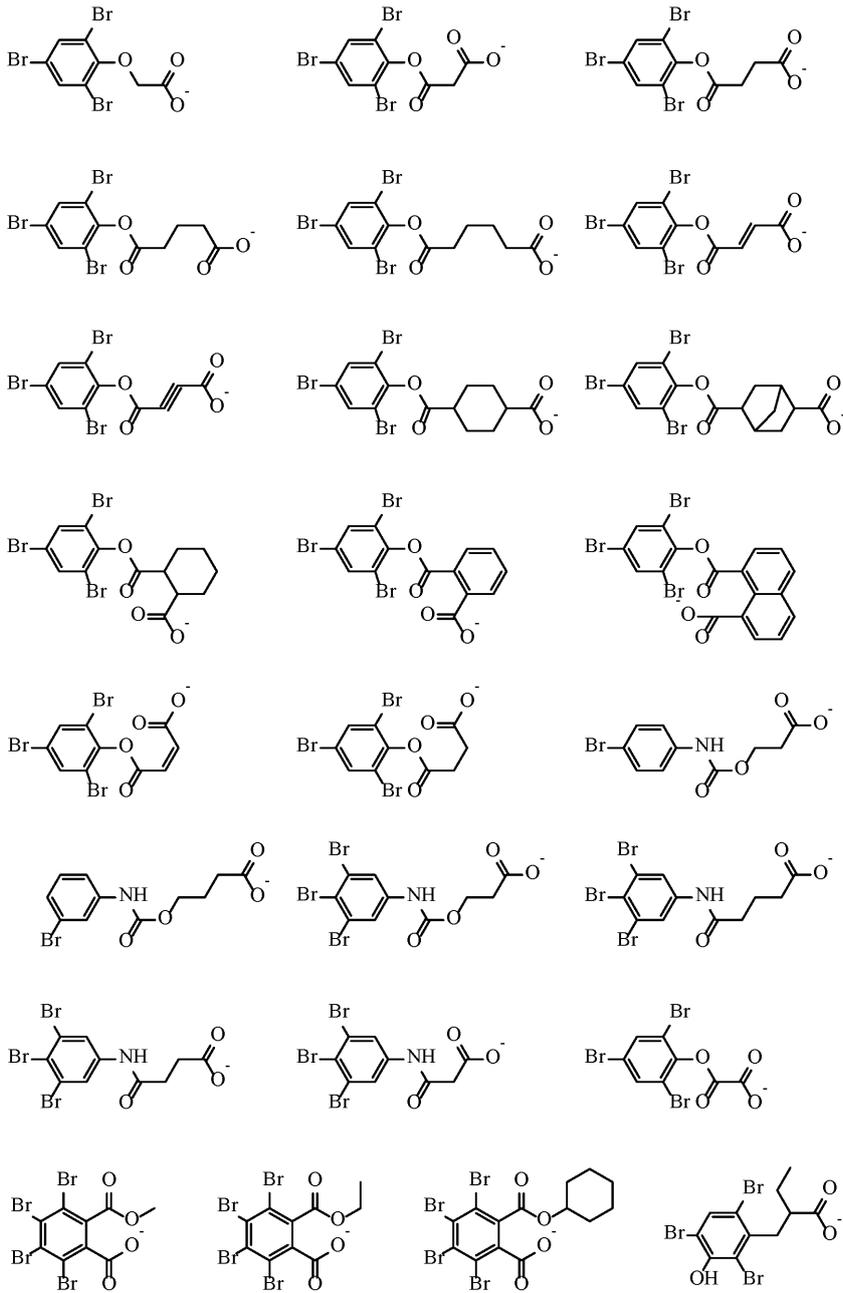
[0072]



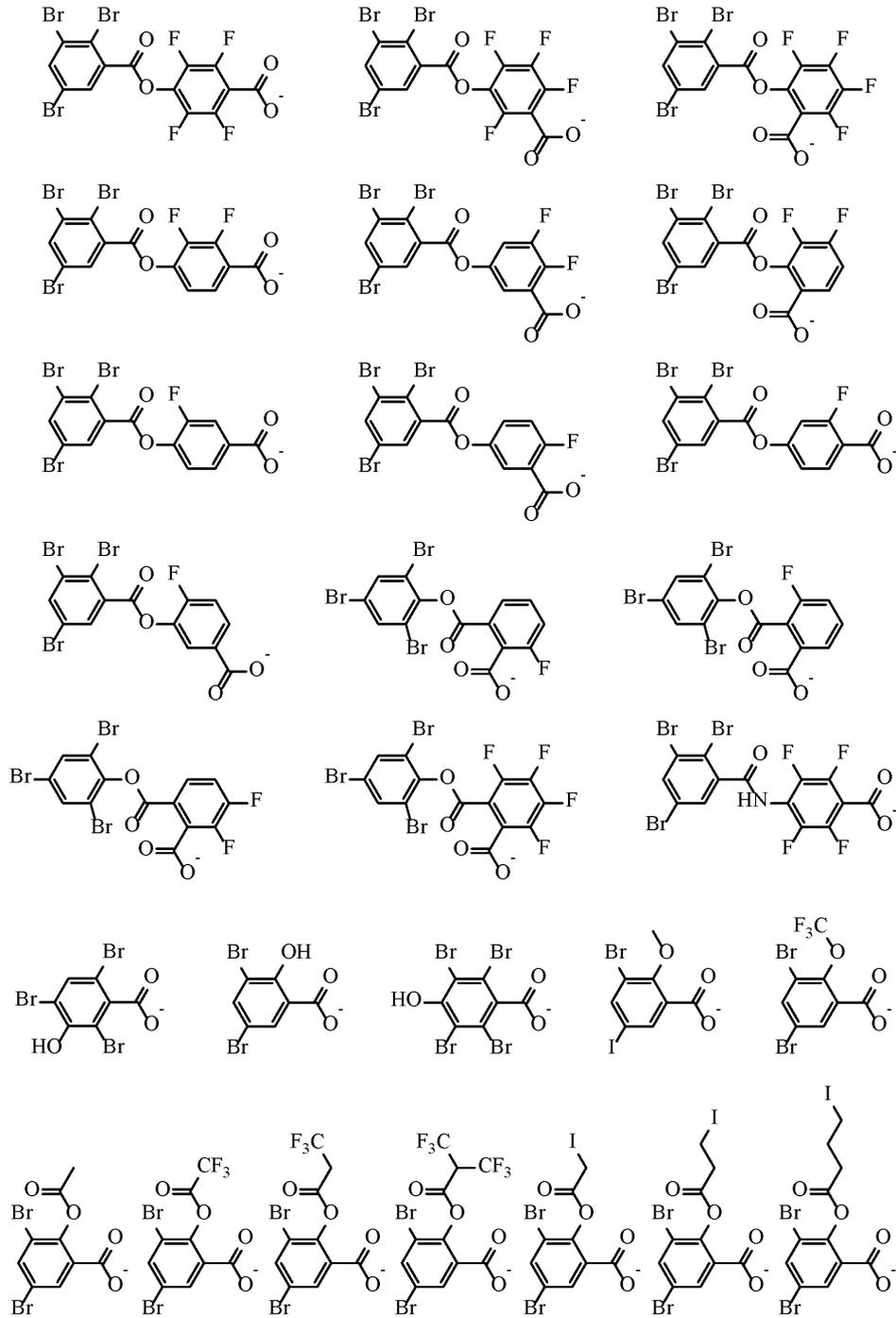
[0073]



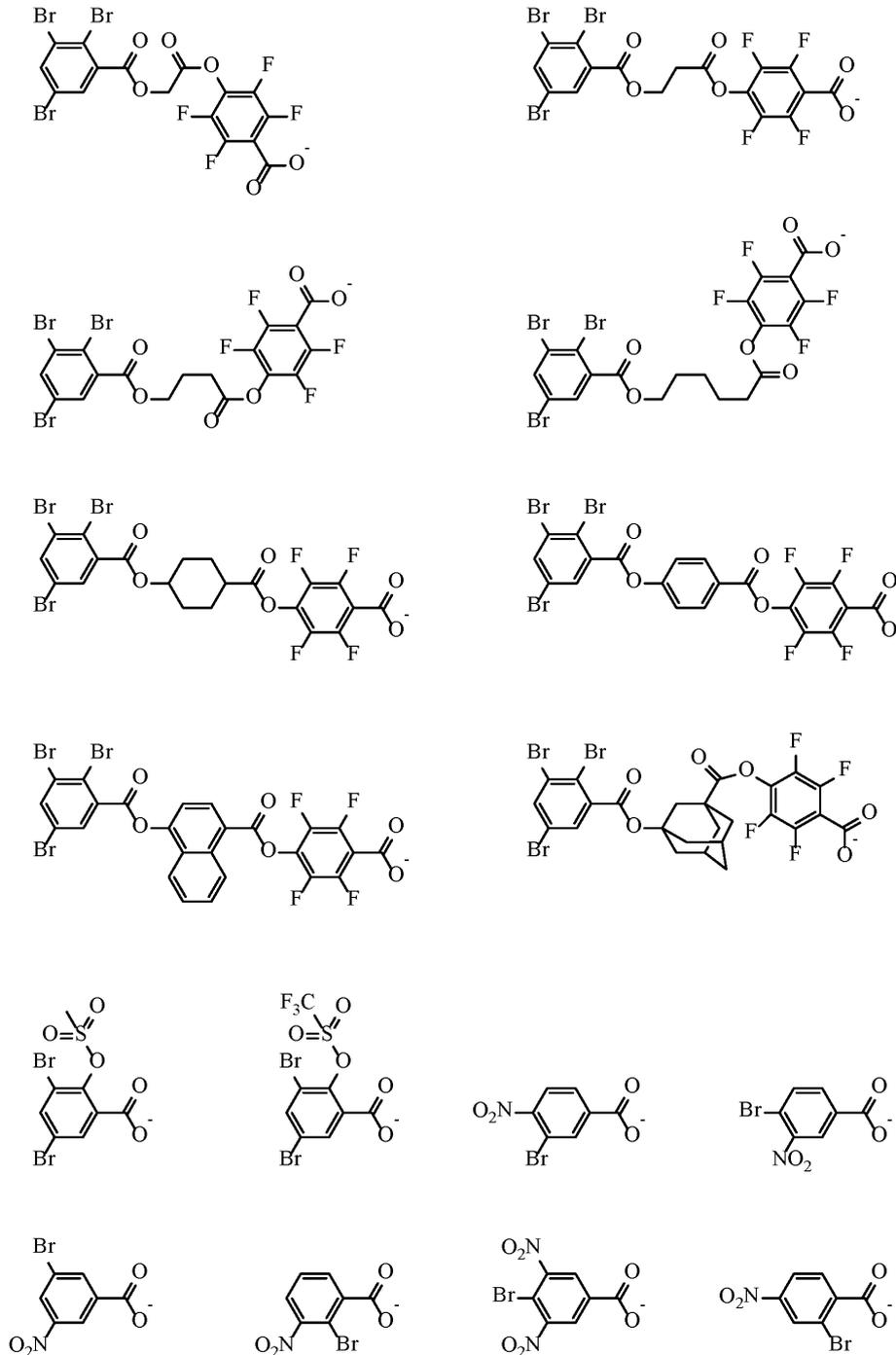
[0074]



[0075]



[0076]



[0077]

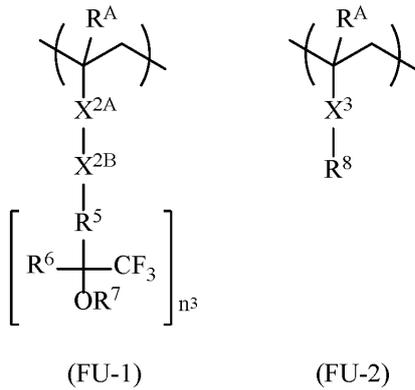
[0078]

반복 단위 AU가 유래하는 모노머는 중합성의 암모늄염형 모노머이다. 상기 암모늄염형 모노머는, 상기 반복 단위 AU의 양이온의 질소 원자에 결합한 수소 원자가 1개 탈리한 구조를 갖는 아민 화합물인 모노머와, 요오드 원자 또는 브롬 원자로 치환된 방향환을 갖는 카르복실산과의 중화 반응에 의해서 얻을 수 있다.

[0079]

반복 단위 AU는 상기 암모늄염형 모노머의 중합 반응에 의해 형성된다. 반복 단위 AU는 또한 상기 아민 화합물의 형태인 모노머의 중합 반응을 행하고, 얻어진 반응 용액 또는 정제한 폴리머를 포함하는 용액에, 요오드 원자 또는 브롬 원자로 치환된 방향환을 갖는 카르복실산을 첨가하여 중화 반응을 행하여 형성하여도 좋다. 상기 중화 반응은 상기 아민 화합물의 아미노기와 상기 카르복실산과의 화학양론비(몰비)가 1:1이 되는 조건 하에서 행하는 것이 이상적이지만, 상기 카르복실산이 상기 아미노기에 대하여 과잉이라도 적더라도 허용가능하다.

[0080] 반복 단위 FU-1 및 FU-2로서는 각각 하기 식 (FU-1) 및 (FU-2)로 표시되는 것이 바람직하다.



[0081]

[0082] 식 (FU-1) 중, n^3 은 1 또는 2이다.

[0083] 식 (FU-1) 및 (FU-2) 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0084] 식 (FU-1) 중, X^{2A} 는 단결합, 페닐렌기, -O-, -C(=O)-O- 또는 -C(=O)-NH-이다. X^{2B} 는 C_1-C_{12} (n^3+1)가 포화 탄화수소기 또는 (n^3+1)가 방향족 탄화수소기이며, 불소 원자, 히드록시기, 에스테르 결합 또는 에테르 결합을 포함하고 있어도 좋다.

[0085] X^{2B} 로 표시되는 C_1-C_{12} (n^3+1)가 포화 탄화수소기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋고, 그 예로서는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 에틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 1-프로필시클로헥산, 이소프로필시클로헥산, 노르보르난, 아다만탄, 메틸노르보르난, 에틸노르보르난, 메틸아다만탄, 에틸아다만탄, 테트라히드로디시클로펜타디엔 등의 포화 탄화수소로부터 (n^3+1)개의 수소 원자가 탈리하여 얻어지는 기를 들 수 있다. X^{2B} 로 표시되는 (n^3+1)가 방향족 탄화수소기로서는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 1-프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소로부터 (n^3+1)개의 수소 원자가 탈리하여 얻어지는 기를 들 수 있다.

[0086] 식 (FU-2) 중, X^3 은 단결합, 페닐렌기, -O-, -C(=O)-O- X^{31} - X^{32} - 또는 -C(=O)-NH- X^{31} - X^{32} -이다. X^{31} 은 단결합 또는 C_1-C_4 알칸디일기이다. X^{32} 는 단결합, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 술폰아미드 결합이다. 상기 C_1-C_4 알칸디일기로서는 메탄디일기, 에탄-1,1-디일기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,1-디일기, 프로판-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 프로판-2,2-디일기, 부탄-1,1-디일기, 부탄-1,2-디일기, 부탄-1,3-디일기, 부탄-2,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 1,1-디메틸에탄-1,2-디일기 등을 들 수 있다.

[0087] 식 (FU-1) 중, R^5 는 단결합, 에스테르 결합 또는 C_1-C_{12} 포화 히드رو카르빌렌기이다. 상기 포화 히드رو카르빌렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 좋다. 상기 포화 히드رو카르빌렌기의 탄소 원자의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. 상기 포화 히드رو카르빌렌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다.

[0088] 식 (FU-1) 중, R^6 은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 디플루오로메틸기이다. R^5 와 R^6 의 쌍은 함께 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 이 고리는 에테르 결합, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 포함하고 있어도 좋다.

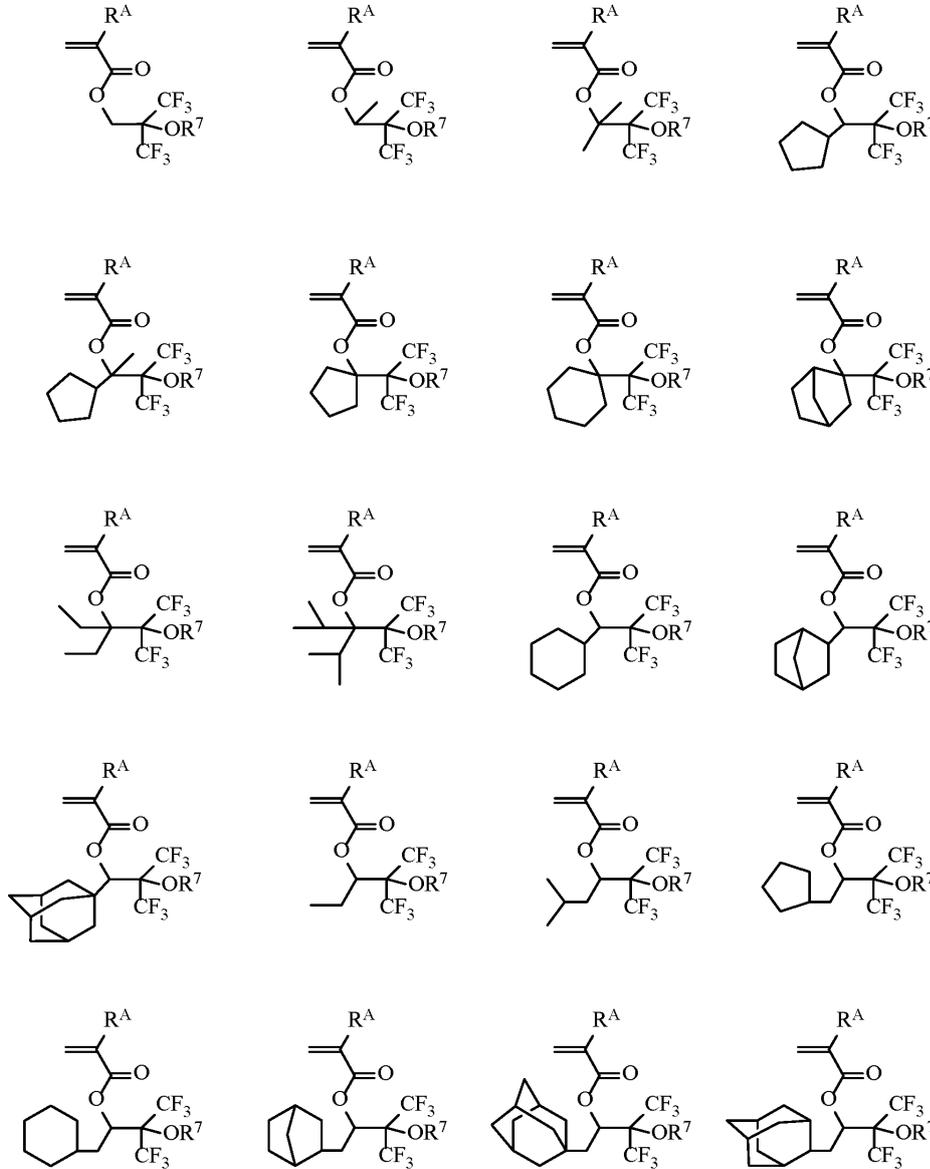
[0089] 식 (FU-1) 중, R^7 은 수소 원자 또는 산불안정기이고, 그 구체예에 관해서는 후술한다.

[0090] 식 (FU-2) 중, R^8 은 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 C_1-C_{20} 히드رو카르빌기이며, 그 탄소 원자의 일부가 에스테르 결합 또는 에테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. 상기 히드رو카르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직

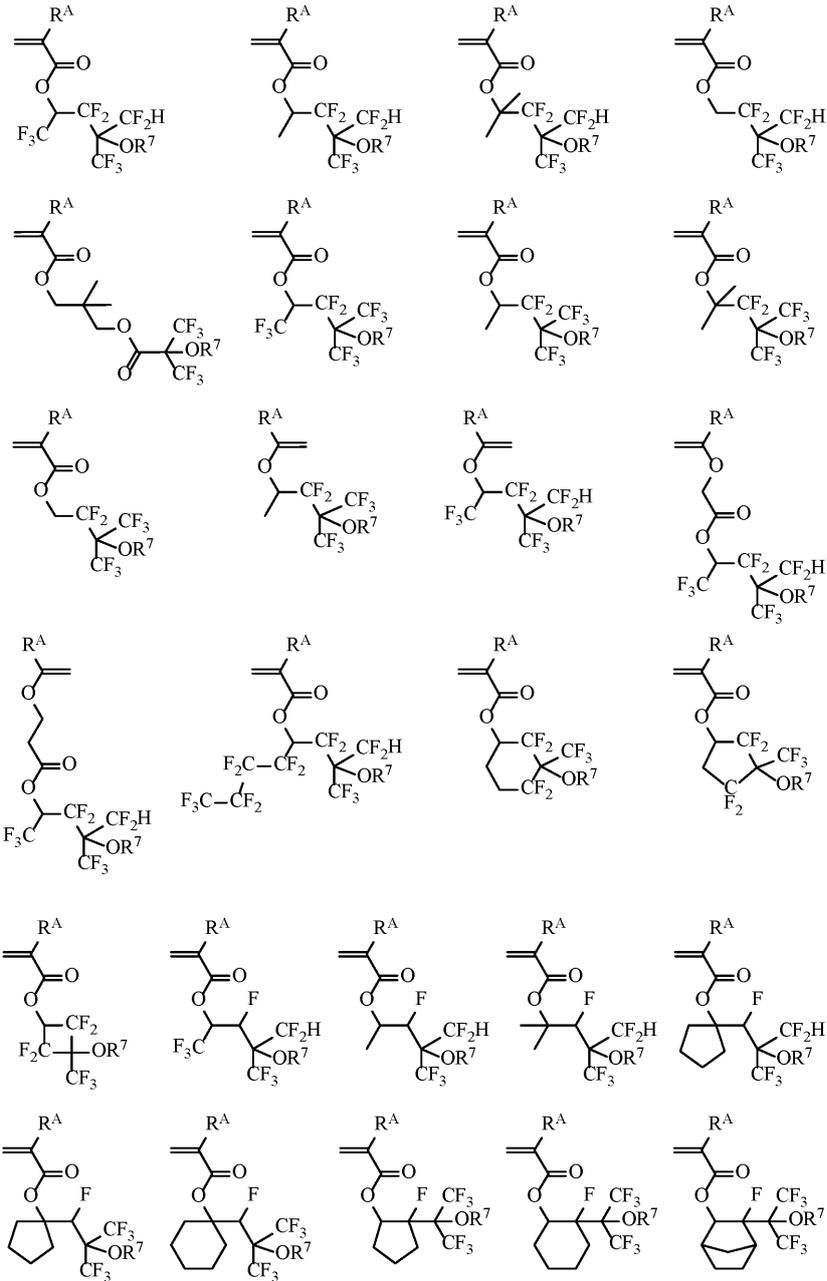
쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋으며, 그 예로서는 후술하는 식 (1-1) 및 (1-2) 중의 기 $R^{101} \sim R^{105}$ 에서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다. 이들 중, C_1 - C_{20} 포화 히드رو카르빌기, C_6 - C_{20} 아릴기 등이 바람직하다.

[0091]

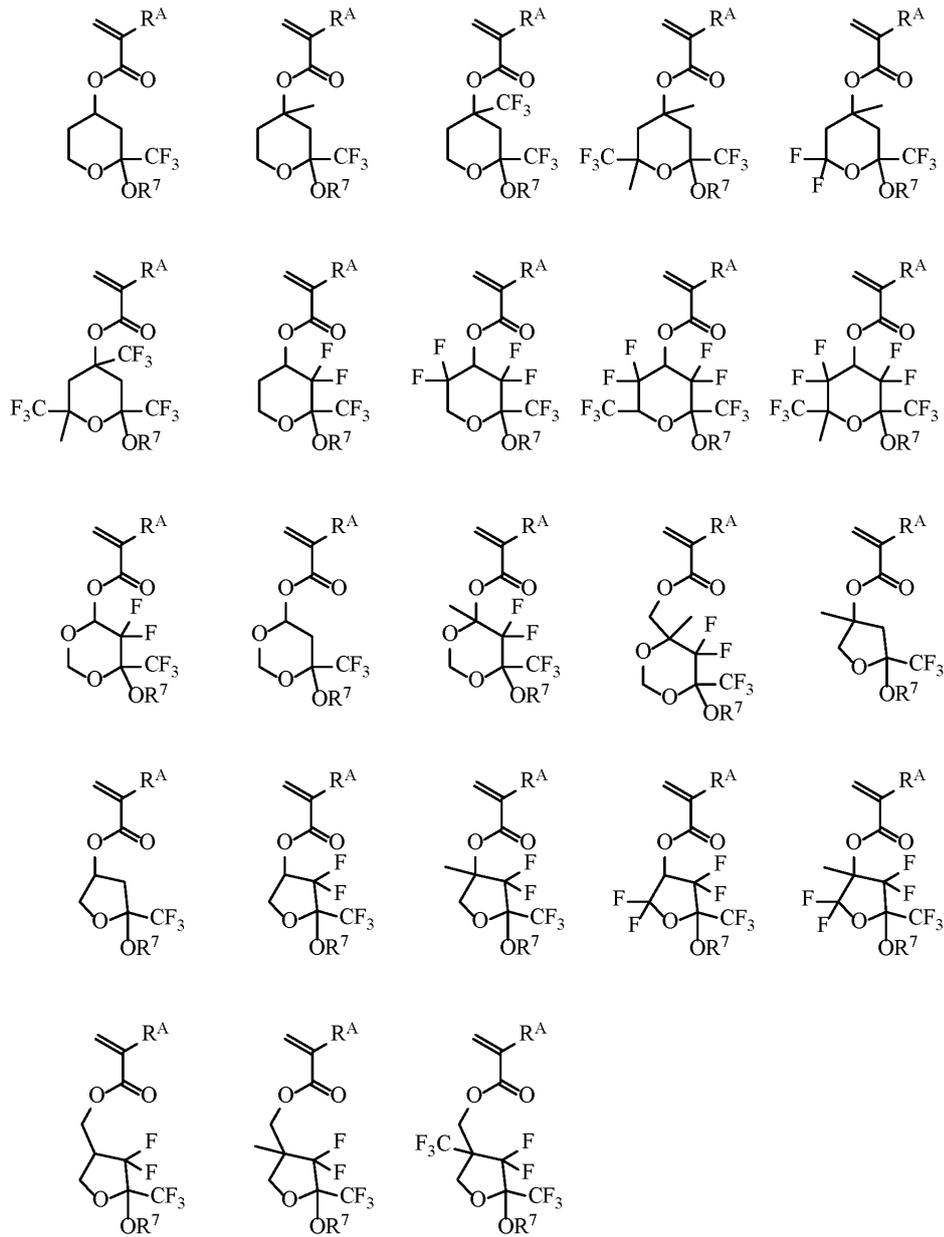
반복 단위 (FU-1)이 유래하는 모노머로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 식 중, R^A 및 R^7 은 상기 정의된 바와 같다.



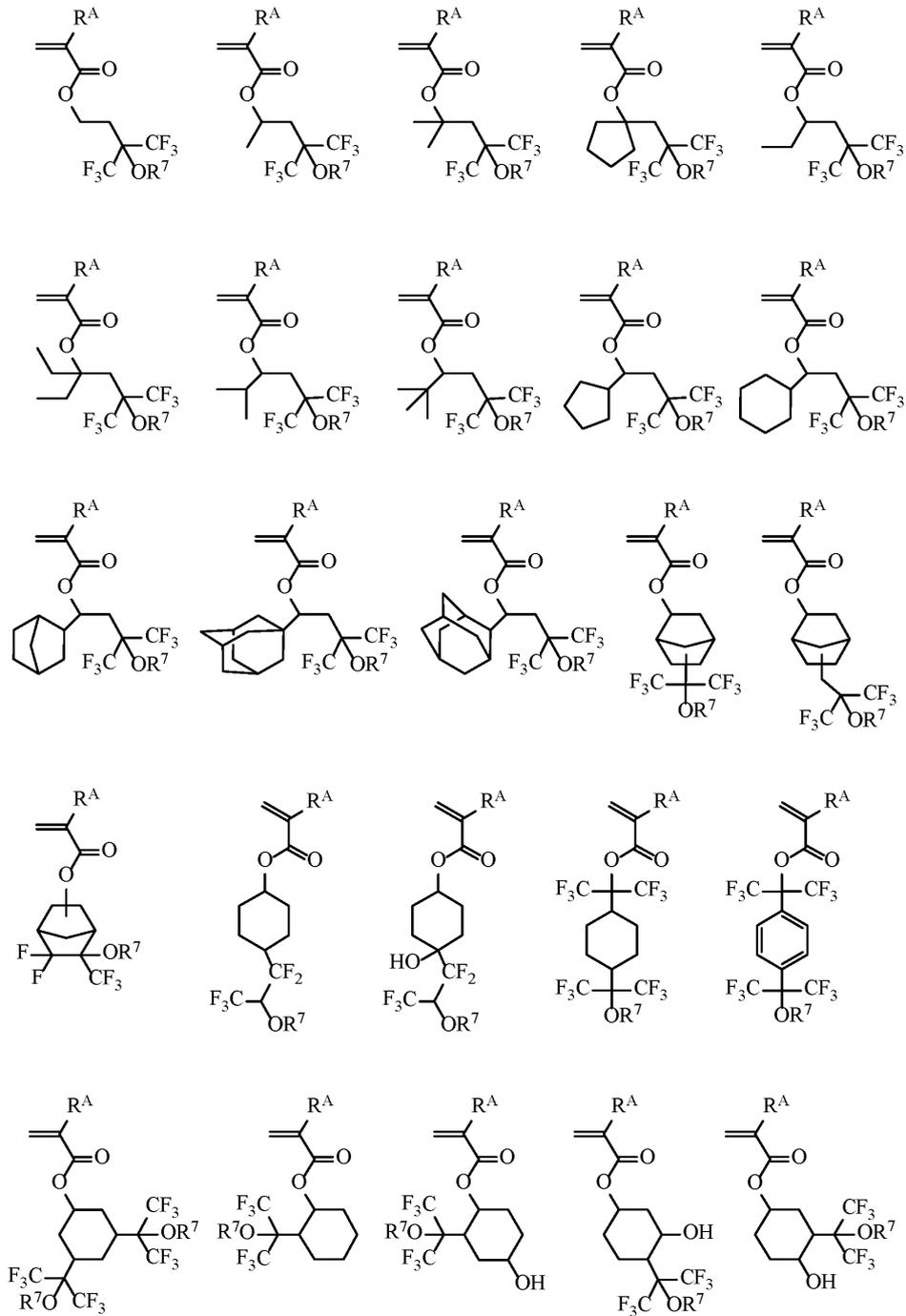
[0092]



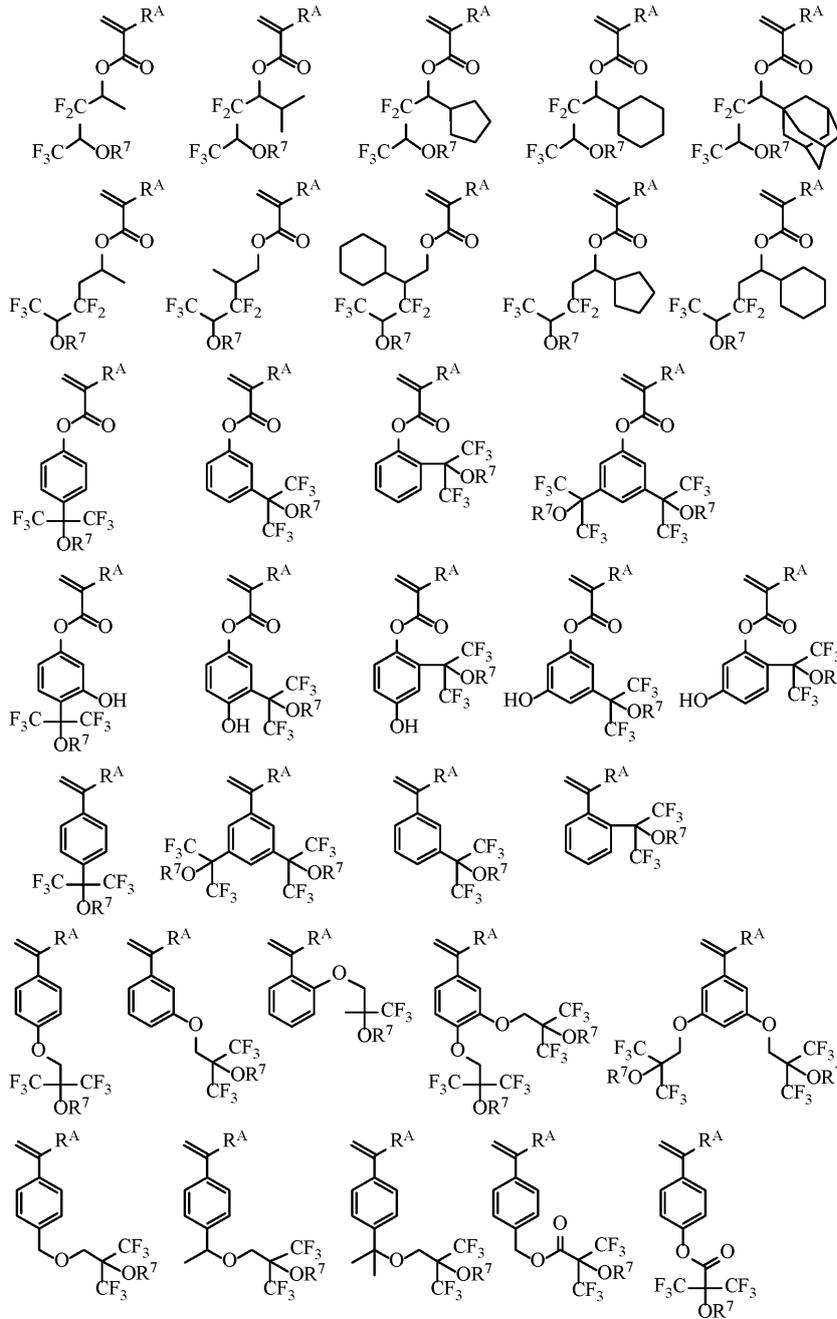
[0093]



[0094]



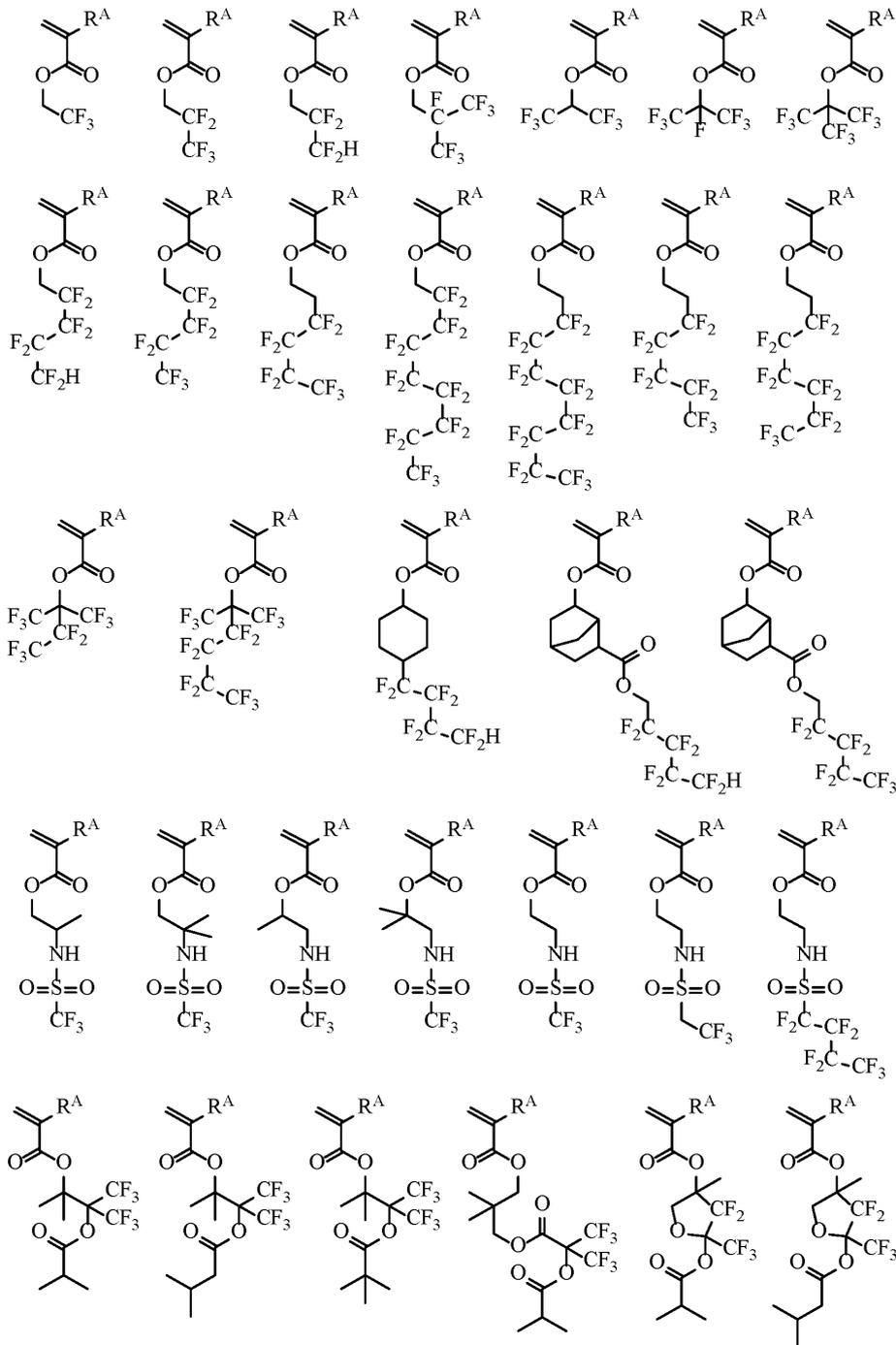
[0095]



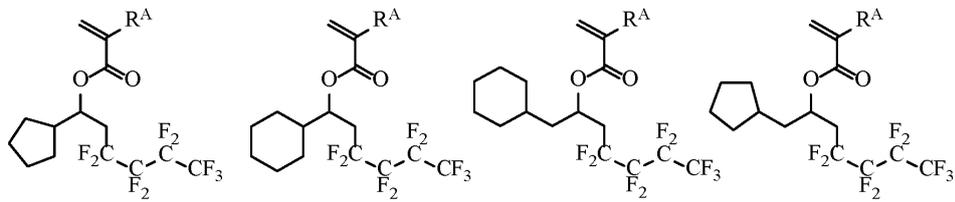
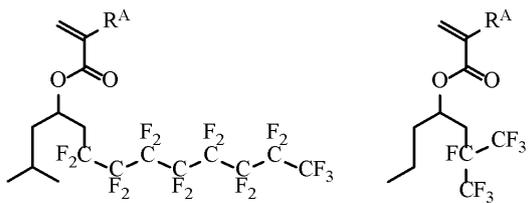
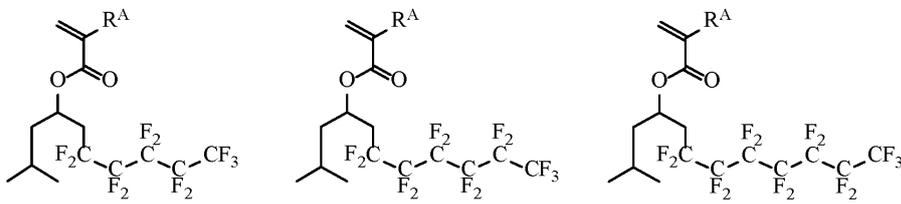
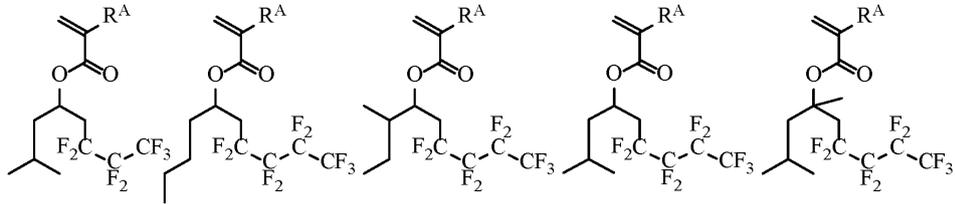
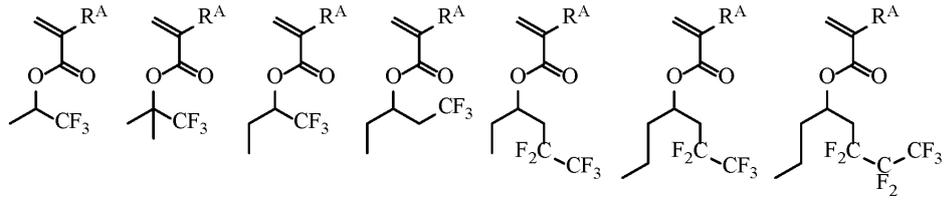
[0096]

[0097]

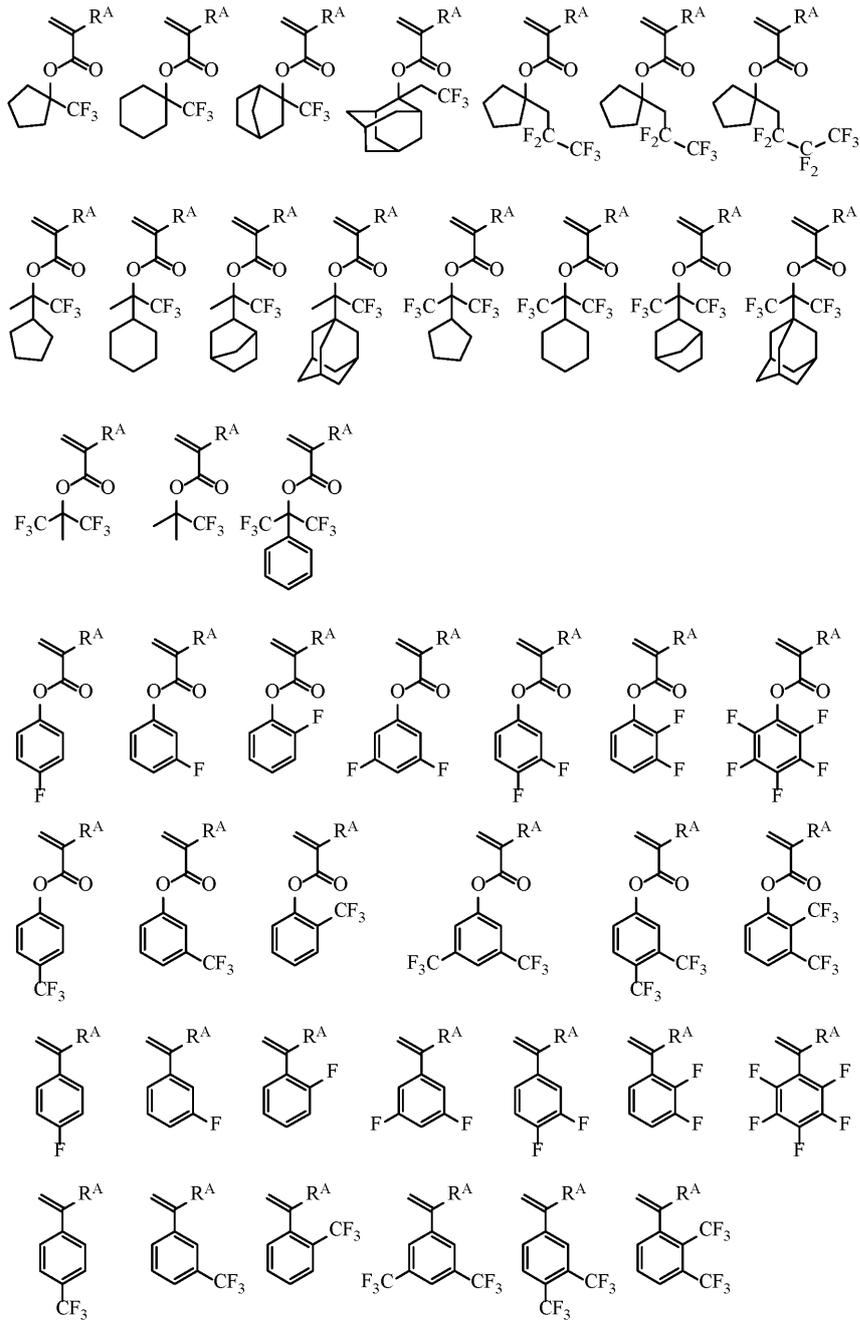
반복 단위 (FU-2)가 유래하는 모노머로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 식 중, R^A는 상기 정의된 바와 같다.



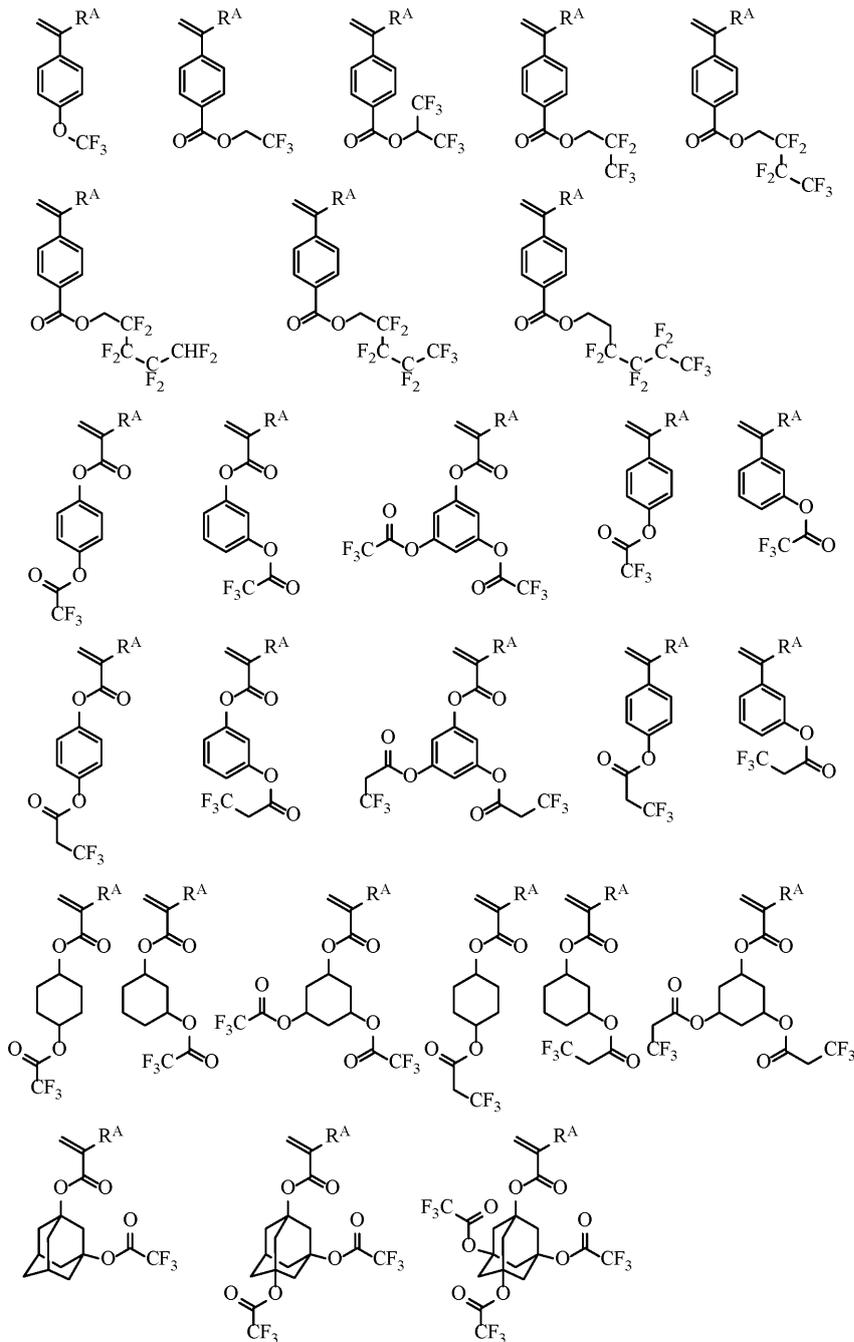
[0098]



[0099]



[0100]



[0101]

[0102]

상기 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머는, 반복 단위 FU-1 및 FU-2에서 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 포함함으로써, 레지스트막 형성 후, 레지스트막 표면의 배향성이 높아진다.

[0103]

반복 단위 AU, FU-1 및 FU-2 외에, 상기 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머는, 산발생제로서 기능하는 반복 단위를 더 포함하여도 좋다. 전형적으로는 이러한 반복 단위로서는 후술하는 식 (f1)~(f3)로 표시되는 단위를 들 수 있다.

[0104]

반복 단위 AU, FU-1 및 FU-2의 함유 비율은 $0 < AU < 1.0$, $0 \leq (FU-1) < 1.0$, $0 \leq (FU-2) < 1.0$ 및 $0 < (FU-1) + (FU-2) < 1.0$ 이 바람직하고; $0.001 \leq AU \leq 0.7$, $0 \leq (FU-1) \leq 0.95$, $0 \leq (FU-2) \leq 0.95$ 및 $0.1 \leq (FU-1) + (FU-2) \leq 0.99$ 가 보다 바람직하고; $0.01 \leq AU \leq 0.5$, $0 \leq (FU-1) \leq 0.8$, $0 \leq (FU-2) \leq 0.8$ 및 $0.2 \leq (FU-1) + (FU-2) \leq 0.98$ 이 더욱 바람직하다. 상기 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 한, 다른 반복 단위를 더 포함하여도 좋지만, 상기 폴리머는 다른 단위를 포함하지 않는(즉, $AU + (FU-1) + (FU-2) = 1$ 인) 것이 바람직하다.

[0105]

상기 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머의 중량 평균 분자량(M_w)은 1,000~1,000,000이 바람직하고, 2,000~100,000이 보다 바람직하다. 또한, 상기 폴리머의 분자량 분포(M_w/M_n)는 1.0~3.0이 바람직하다. 또한, M_w 및

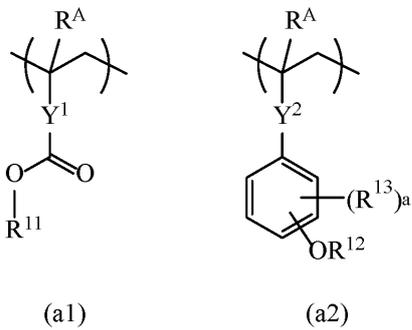
Mn은 용제로서 테트라히드로푸란(THF)을 이용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 측정치이다.

[0106] 상기 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머는, 레지스트막의 표면에 배향함으로써, 레지스트막 표면의 알칼리 현상액에의 용해성을 향상시키고, 이에 따라, 패턴의 브릿지 결함이나 패턴 붕괴를 막는다.

[0107] 상기 레지스트 재료 중, 상기 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머의 존재량은, 베이스 폴리머 100 중량부에 대하여, 감도와 산 확산 억제 효과의 점에서, 0.001~20 중량부가 바람직하고, 0.01~10 중량부가 보다 바람직하다.

[0108] 베이스 폴리머

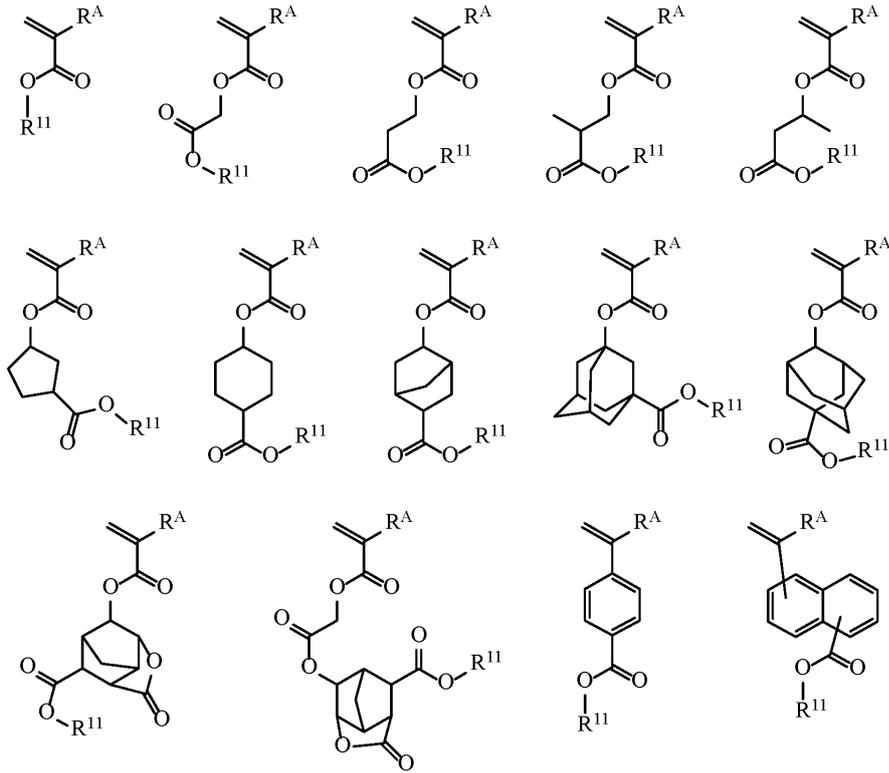
[0109] 상기 베이스 폴리머는, 포지티브형 레지스트 재료의 경우, 산불안정기를 포함하는 반복 단위, 바람직하게는 하기 식 (a1)로 표시되는 반복 단위 또는 하기 식 (a2)로 표시되는 반복 단위를 포함한다. 이들 단위를 간단히, 반복 단위 (a1) 및 반복 단위 (a2)라고 한다.



[0110]

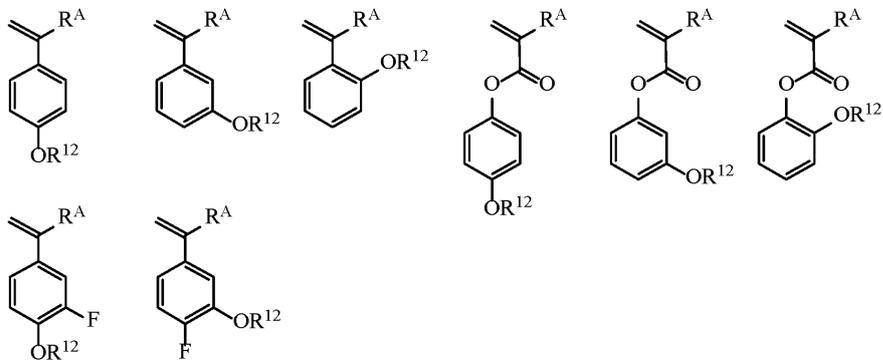
[0111] 식 (a1) 및 (a2) 중, R^A는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 산불안정기이다. 상기 베이스 폴리머가 반복 단위 (a1) 및 반복 단위 (a2)를 모두 포함하는 경우, R¹¹ 및 R¹²는 동일 또는 상이하더라도 좋다. R¹³은 불소 원자, 트리플루오로메틸기, C₁-C₅ 포화 히드록아르빌기 또는 C₁-C₅ 포화 히드록아르빌옥시기이다. Y¹은 단결합, 페닐렌기 또는 나프틸렌기, 또는 에스테르 결합 및/또는 락톤환을 포함하는 C₁-C₁₂ 2가 연결기이다. Y²는 단결합 또는 에스테르 결합이다. 첨자 "a"는 0~4의 정수이다.

[0112] 반복 단위 (a1)이 유래하는 모노머로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. R^A 및 R¹¹은 상기 정의된 바와 같다.



[0113]

[0114] 반복 단위 (a2)가 유래하는 모노머로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. R^A 및 R¹²는 상기 정의된 바와 같다.



[0115]

[0116] 식 (FU-1) 중의 R⁷, 식 (a1) 중의 R¹¹ 및 식 (a2) 중의 R¹²로 표시되는 산불안정기는, 다양한 기, 예컨대 JP-A 2013-80033(USP 8,574,817) 및 JP-A 2013-83821(USP 8,846,303)에 기재된 기에서 선택될 수 있다.

[0117] 전형적으로는, 상기 산불안정기로서는 하기 식 (AL-1)~(AL-3)의 기를 들 수 있다.



[0118]

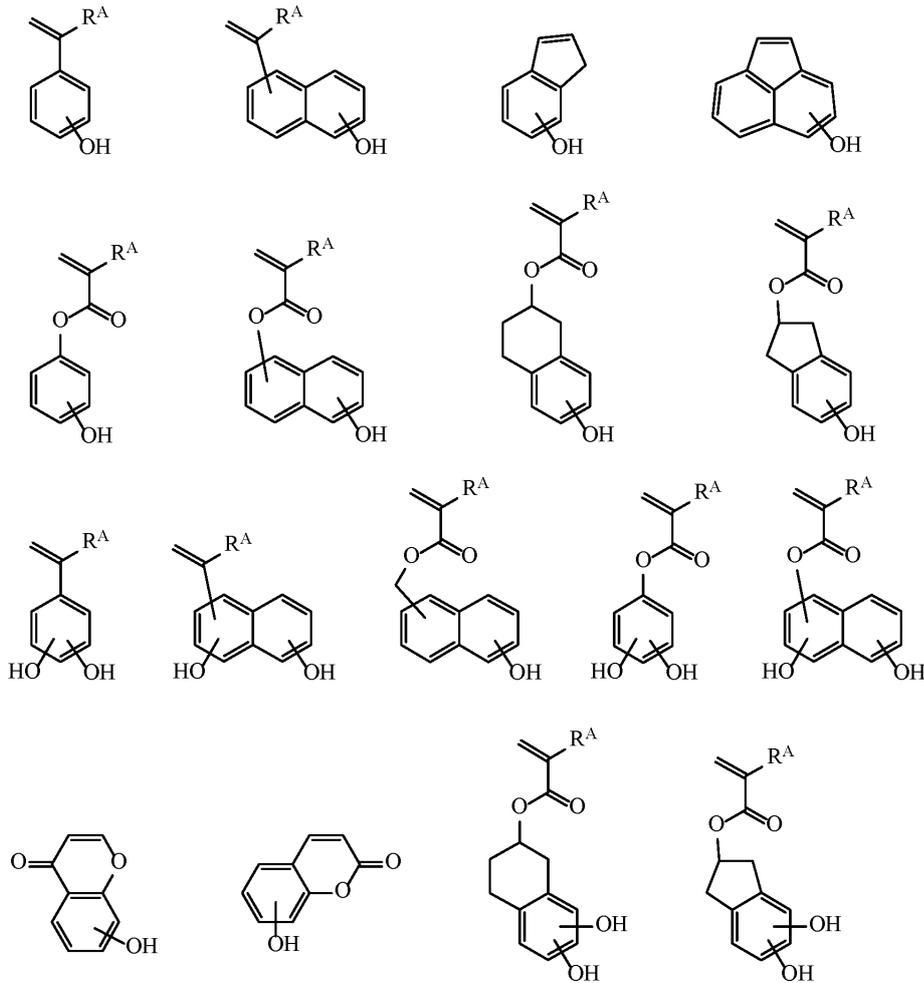
[0119] 식 (AL-1) 및 (AL-2) 중, R^{L1} 및 R^{L2}는 각각 독립적으로 C₁-C₄₀ 히드록아르빌기이며, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 불소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋다. 상기 히드록아르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그중에서 C₁-C₄₀ 포화 히드록아르빌기가 바람직하고, C₁-C₂₀ 포화 히드록아르빌기가 보다 바람직하다.

[0120] 식 (AL-1) 중, b는 0~10의 정수이며, 1~5의 정수가 바람직하다.

[0121] 식 (AL-2) 중, R^{L3} 및 R^{L4}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C₁-C₂₀ 히드록아르빌기이며, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 불소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋다. 상기 히드록아르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그중에서도 C₁-C₂₀ 포화 히드록아르빌기가 바람직하다. R^{L2}, R^{L3} 및 R^{L4}의 어느 2개가 함께 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자 또는 탄소 원자와 산소 원자와 함께 C₃-C₂₀ 고리를 형성하여도 좋고, 상기 고리로서는 탄소 원자 4~16개의 고리가 바람직하고, 특히 지환이 바람직하다.

[0122] 식 (AL-3) 중, R^{L5}, R^{L6} 및 R^{L7}은 각각 독립적으로 C₁-C₂₀ 히드록아르빌기이며, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 불소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋다. 상기 히드록아르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그중에서도 C₁-C₂₀ 포화 히드록아르빌기가 바람직하다. R^{L5}, R^{L6} 및 R^{L7}의 어느 2개가 함께 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 C₃-C₂₀ 고리를 형성하여도 좋고, 상기 고리로서는 탄소 원자 4~16개의 고리가 바람직하고, 특히 지환이 바람직하다.

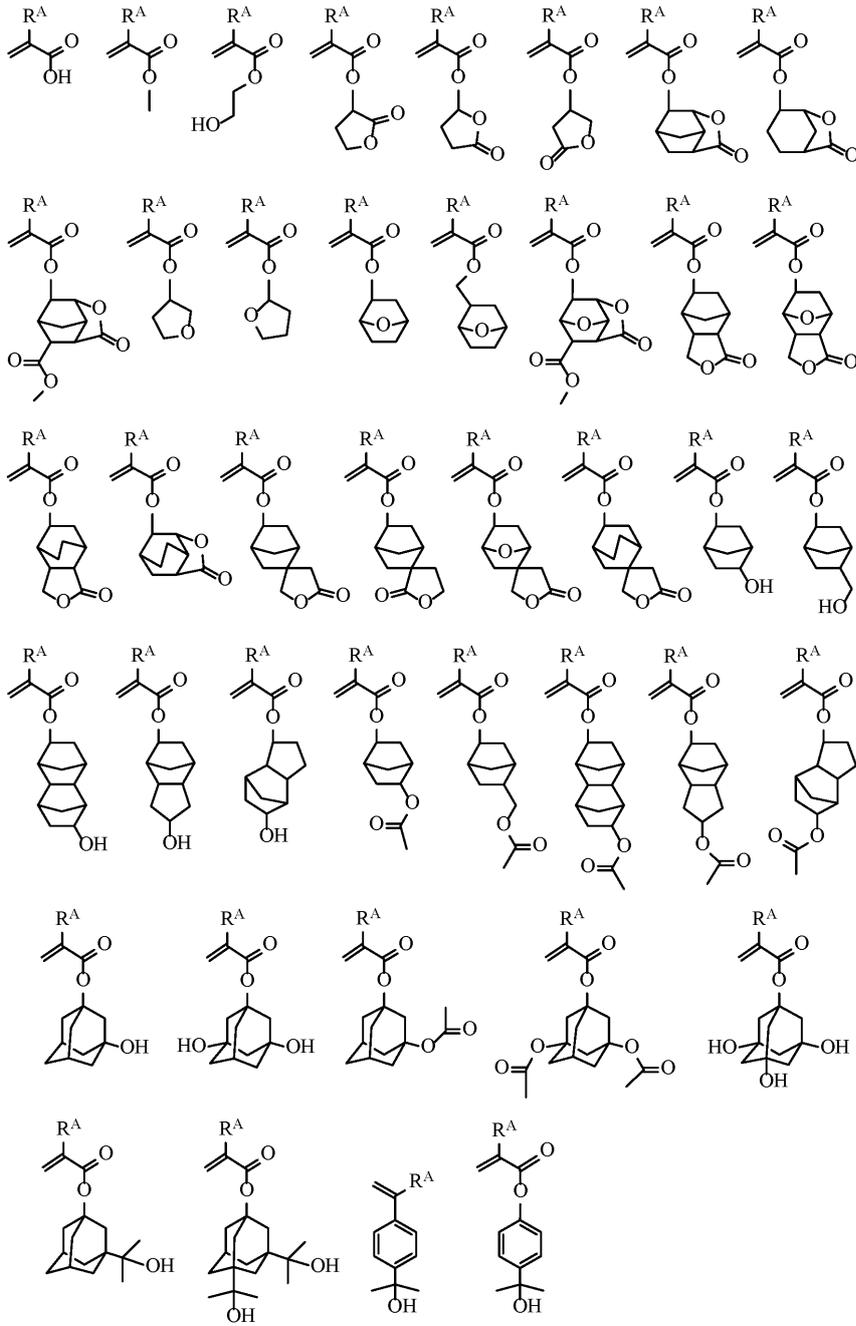
[0123] 상기 베이스 폴리머는, 밀착성의 기로서 페놀성 히드록시기를 포함하는 반복 단위 (b)를 더 포함하여도 좋다. 반복 단위 (b)가 유래하는 적절한 모노머로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 식 중, R^A는 상기 정의된 바와 같다.



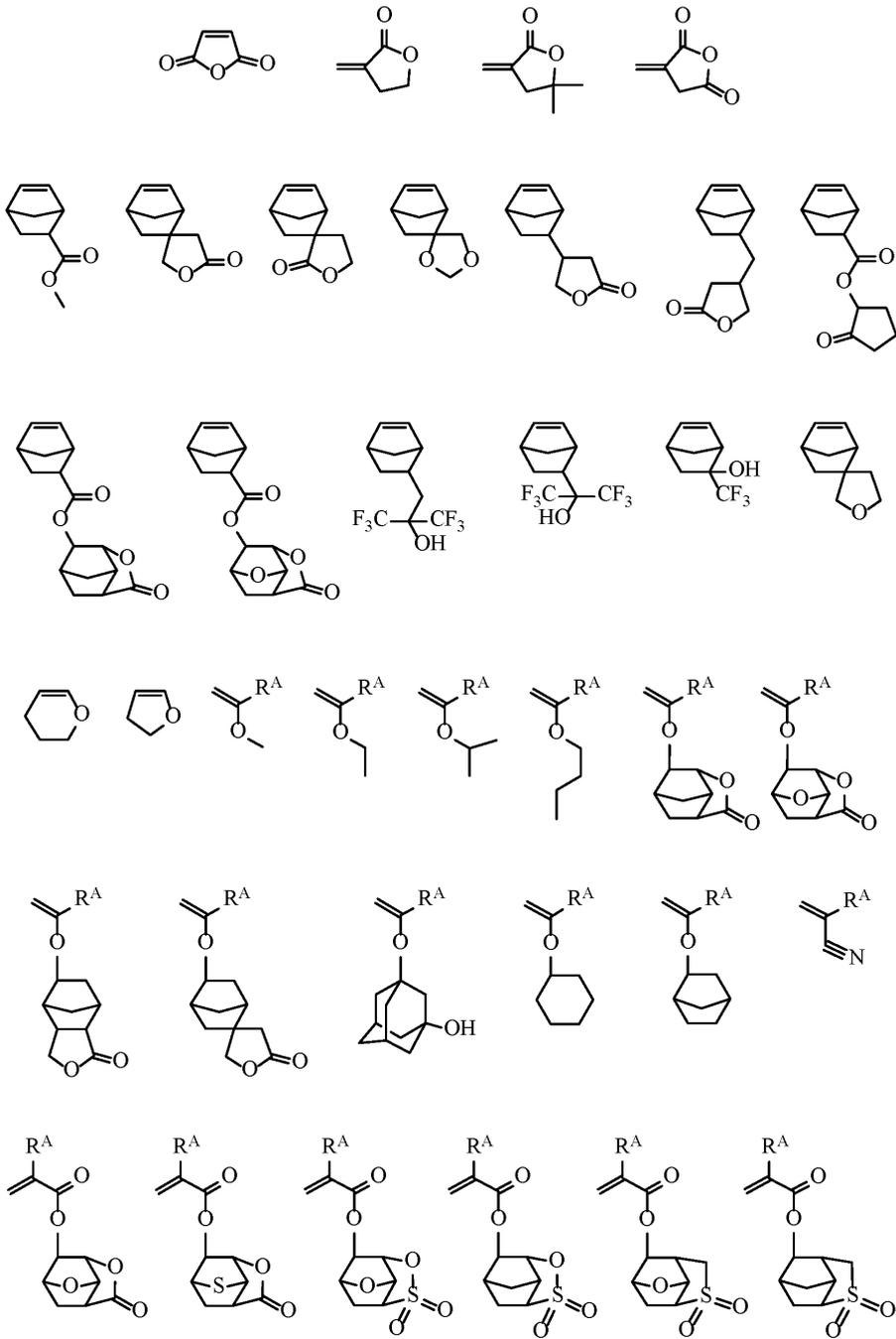
[0124]

[0125]

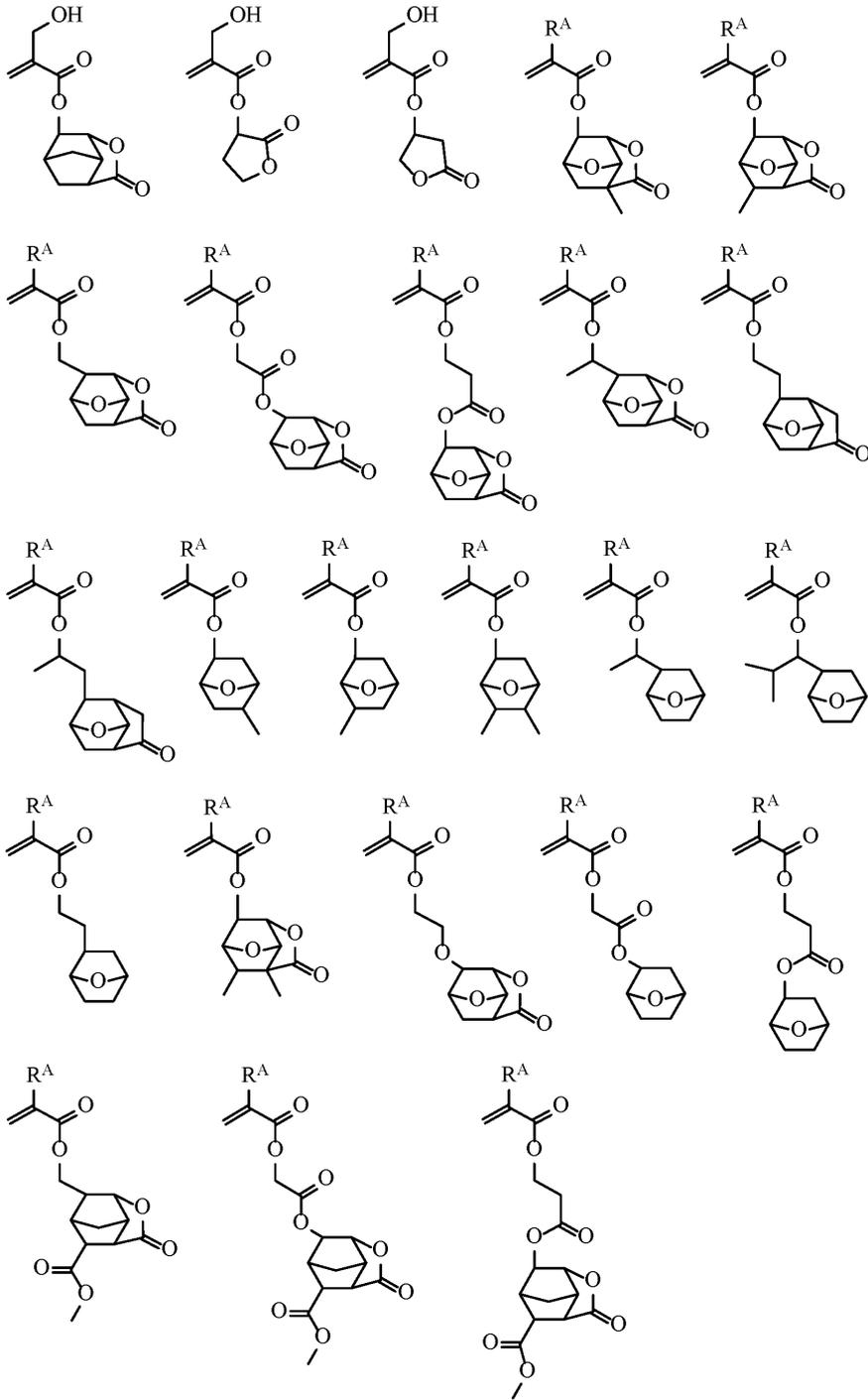
또한, 상기 베이스 폴리머에는, (상기 페놀성 히드록시기 이외의) 히드록시기, 락톤환, 술폰환, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술포네이트 결합, 카르보닐기, 술포닐기, 시아노기 및 카르복시기에서 선택되는 다른 밀착성의기를 포함하는 반복 단위 (c)가 또한 포함되어도 좋다. 반복 단위 (c)가 유래하는 적절한 모노머로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 식 중, R^A는 상기 정의된 바와 같다.



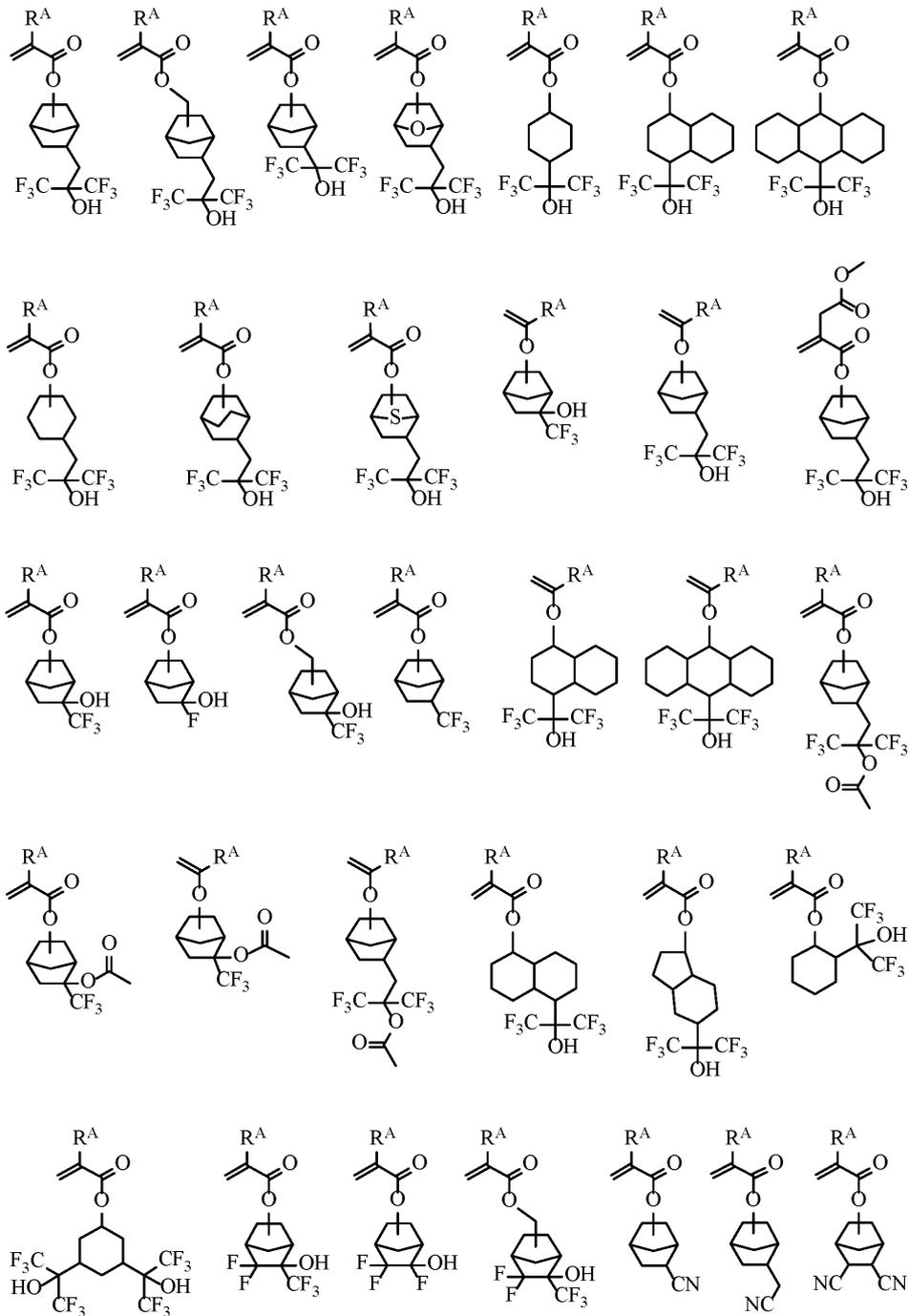
[0126]



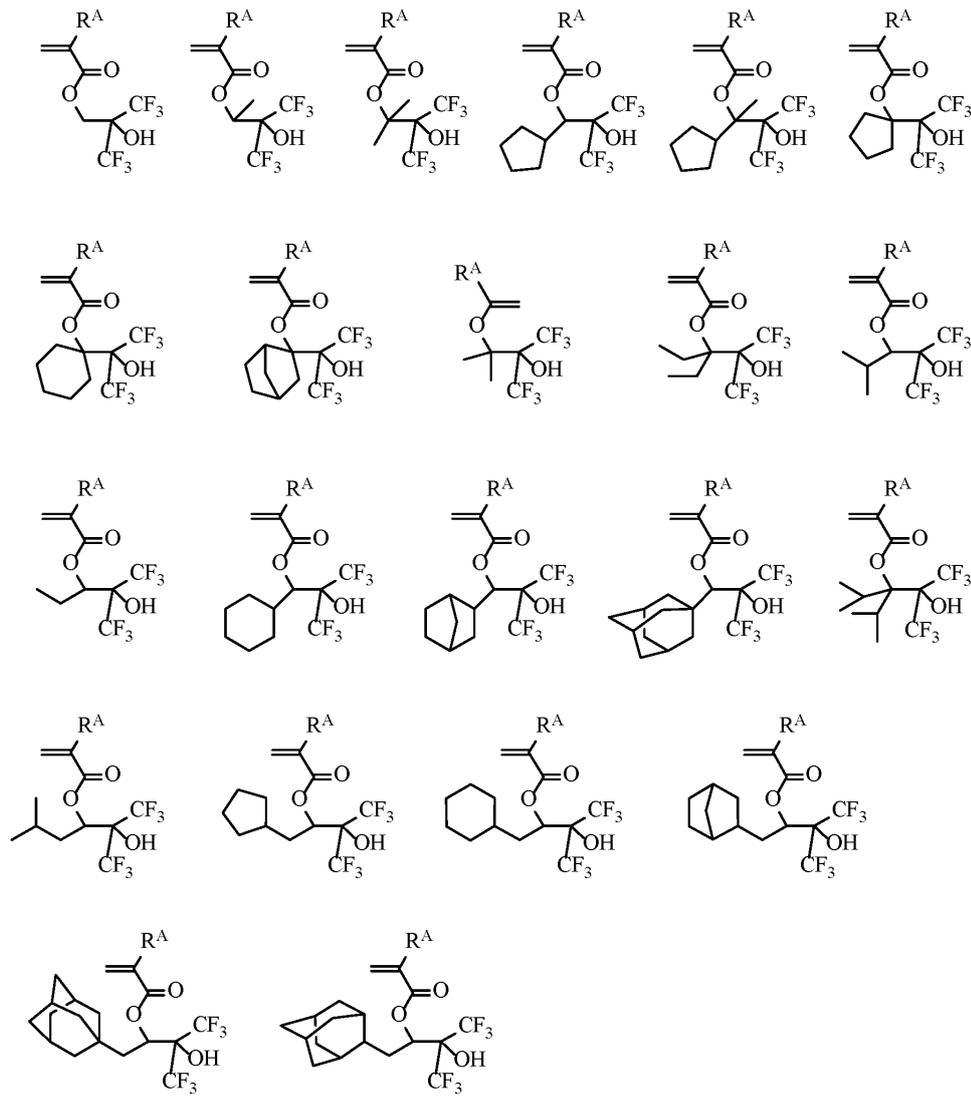
[0127]



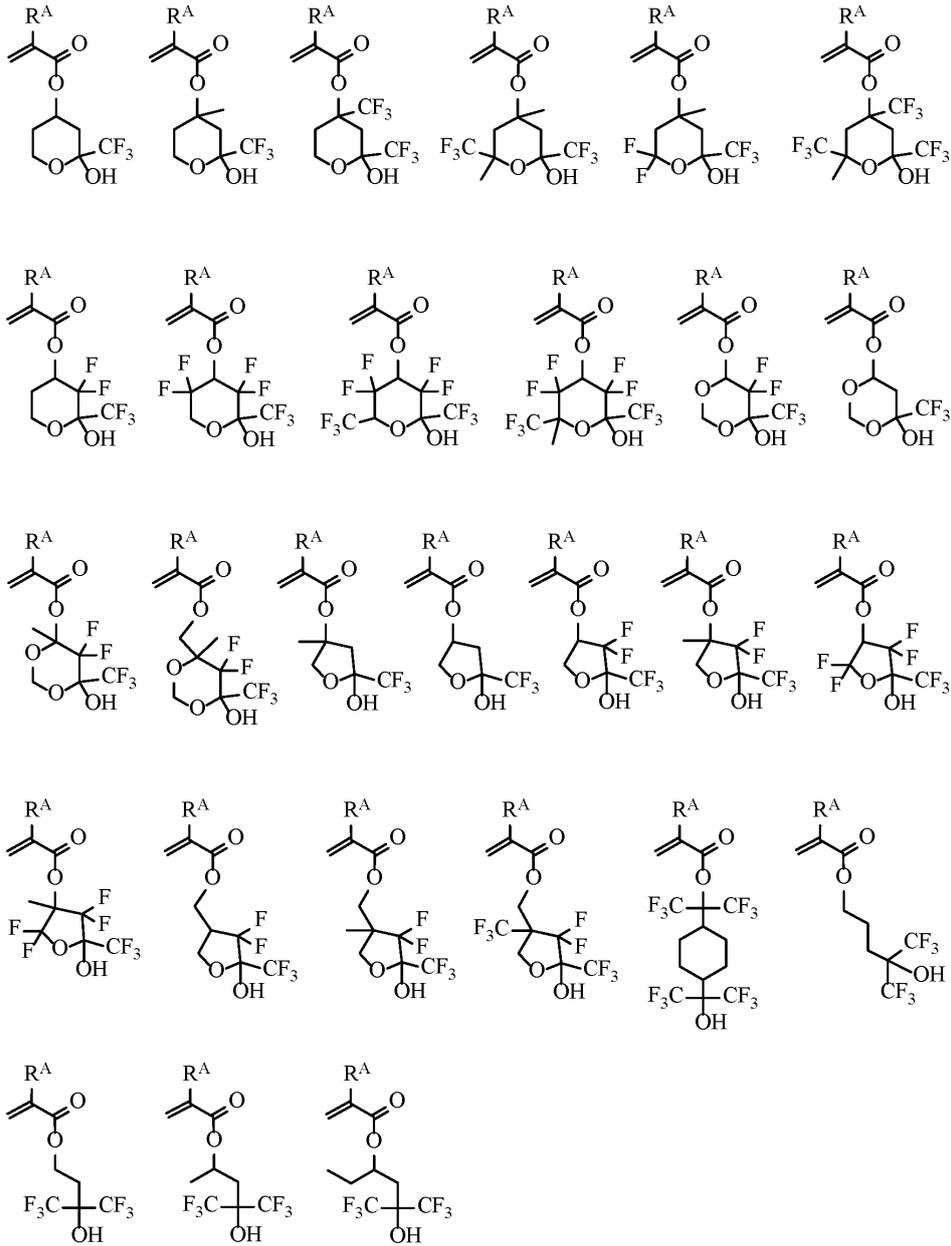
[0128]



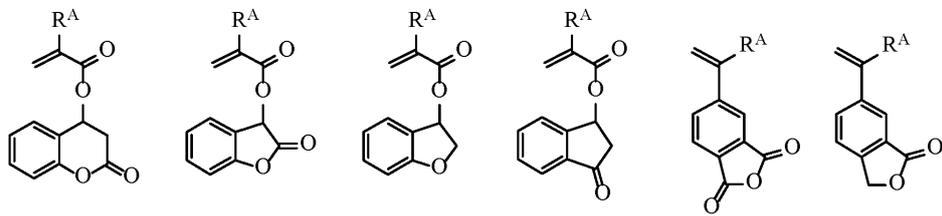
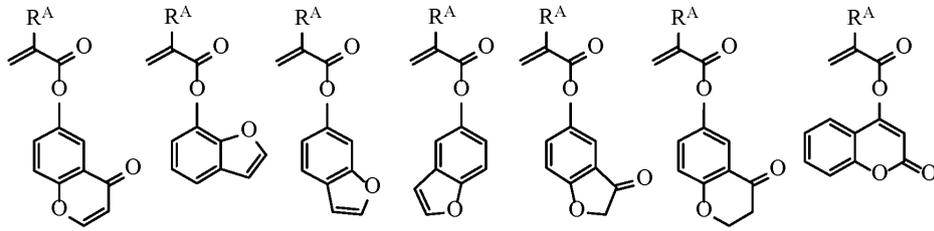
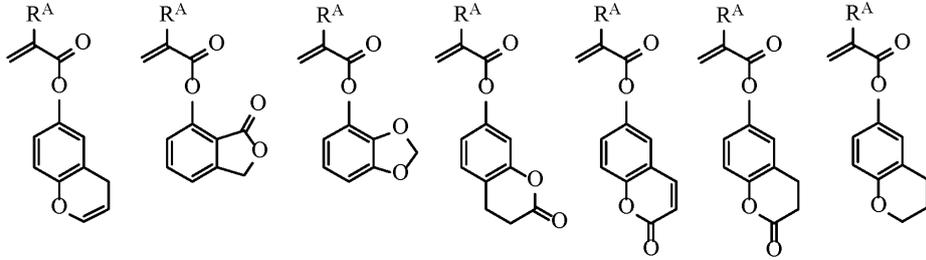
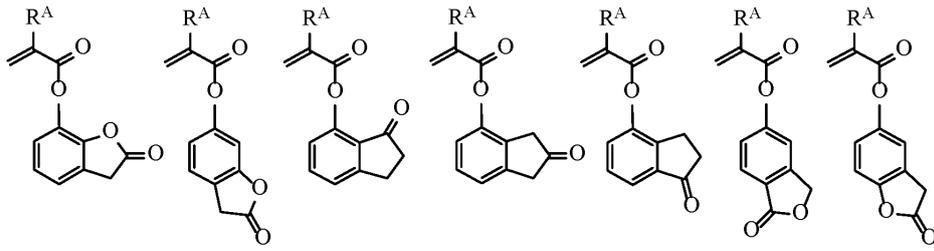
[0129]



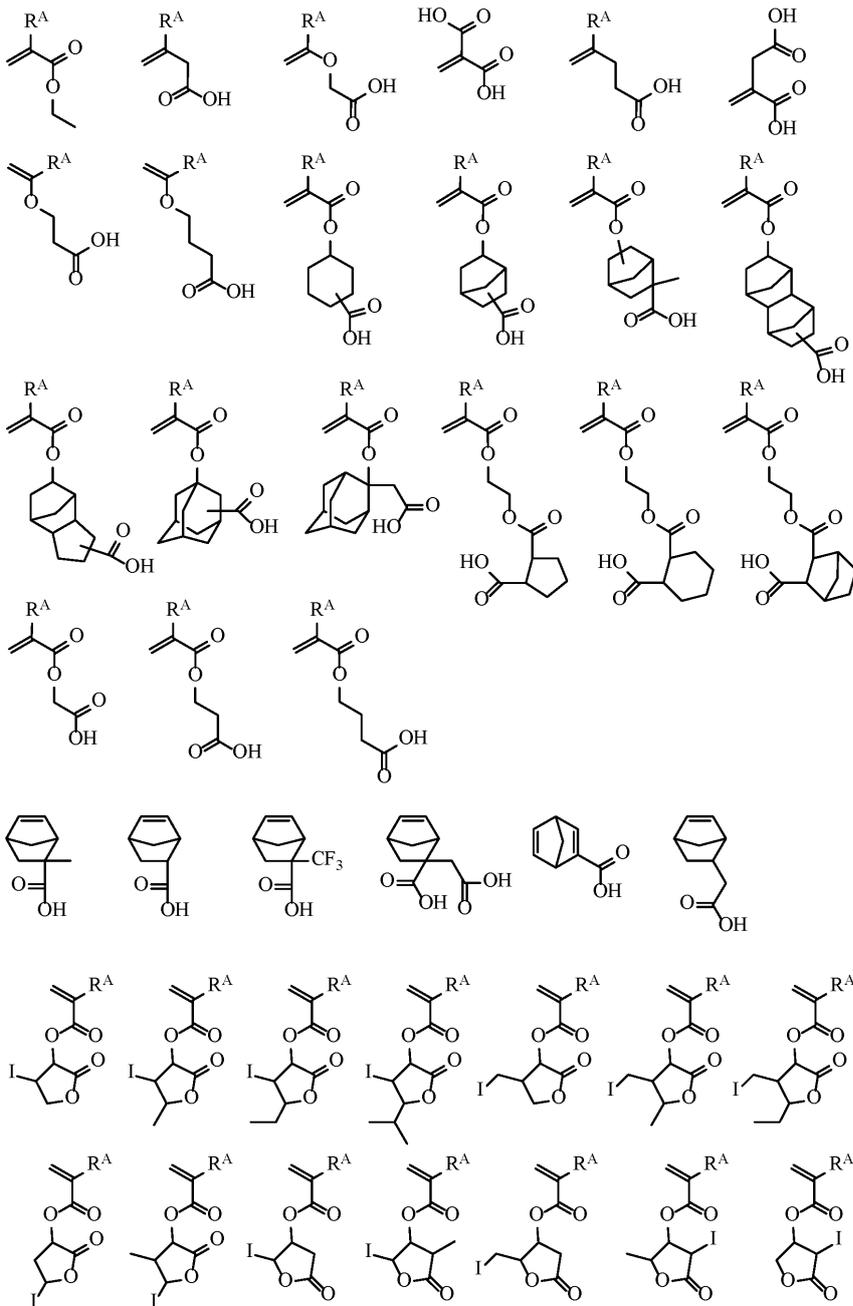
[0130]



[0131]



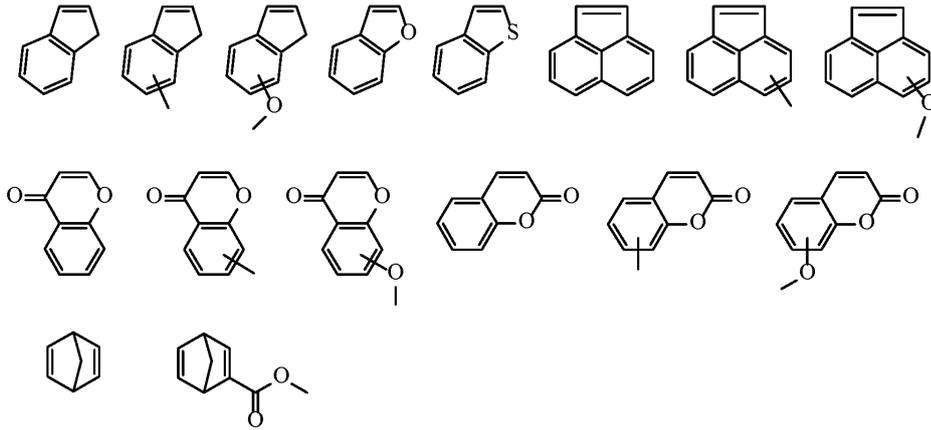
[0132]



[0133]

[0134]

다른 바람직한 구체예에서, 상기 베이스 폴리머는, 인덴, 벤조푸란, 벤조티오펜, 아세나프틸렌, 크로몬, 쿠마린 및 노르보르나디엔 또는 이들의 유도체에서 선택되는 반복 단위 (d)를 더 포함하여도 좋다. 적절한 모노머를 이하에 예시한다.



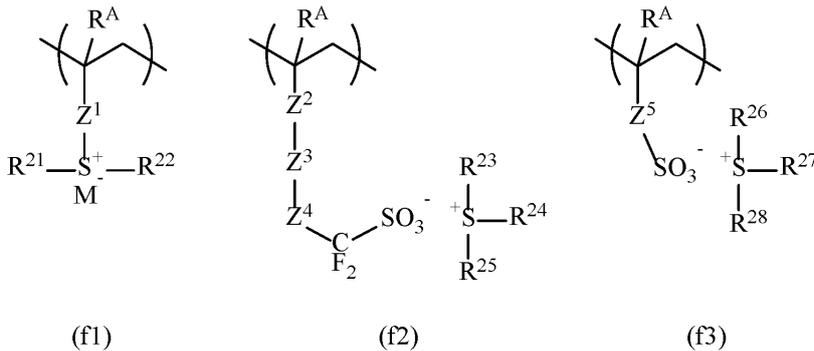
[0135]

[0136]

상기 베이스 폴리머는 스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, 비닐피렌, 메틸렌인텐, 비닐피리딘 및 비닐카르바졸에서 선택되는 반복 단위 (e)를 더 포함하여도 좋다.

[0137]

상기 베이스 폴리머는, 중합성 불포화 결합을 포함하는 오늄염에 유래하는 반복 단위 (f)를 더 포함하여도 좋다. 바람직한 반복 단위 (f)는, 하기 식 (f1)로 표시되는 반복 단위, 하기 식 (f2)로 표시되는 반복 단위 및 하기 식 (f3)으로 표시되는 반복 단위를 포함한다. 이들 단위를 간단히 반복 단위 (f1), (f2) 및 (f3)이라고 하며, 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.



[0138]

[0139]

식 (f1)~(f3) 중, R^A 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. Z^1 은 단결합, C_1 - C_6 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C_7 - C_{18} 기, 또는 $-O-Z^{11}-$, $-C(=O)-O-Z^{11}-$ 또는 $-C(=O)-NH-Z^{11}-$ 이다. Z^{11} 은 C_1 - C_6 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C_7 - C_{18} 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. Z^2 는 단결합 또는 에스테르 결합이다. Z^3 은 단결합, $-Z^{31}-C(=O)-O-$, $-Z^{31}-O-$ 또는 $-Z^{31}-O-C(=O)-$ 이다. Z^{31} 은 C_1 - C_{12} 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C_7 - C_{18} 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합, 요오드 원자 또는 브롬 원자를 포함하고 있어도 좋다. Z^4 는 메틸렌기, 2,2,2-트리플루오로-1,1-에탄디일기 또는 카르보닐기이다. Z^5 는 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화 페닐렌기, 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기, $-O-Z^{51}-$, $-C(=O)-O-Z^{51}-$ 또는 $-C(=O)-NH-Z^{51}-$ 이다. Z^{51} 은 C_1 - C_6 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화 페닐렌기 또는 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다.

[0140]

식 (f1)~(f3) 중, $R^{21} \sim R^{28}$ 은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C_1 - C_{20} 히드رو카르빌기이다. 상기 히드رو카르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도

좋다. 그 예로서는 후술하는 식 (1-1) 및 (1-2) 중의 $R^{101} \sim R^{105}$ 에서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다. R^{23} 과 R^{24} 또는 R^{26} 과 R^{27} 의 쌍은 함께 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하고 있어도 좋다. 상기 고리로서는, 후술하는 식 (1-1)에서 R^{101} 과 R^{102} 가 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 형성하는 고리로서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0141] 식 (f1) 중, M^- 은 비친핵성 카운터 이온이다. 상기 비친핵성 카운터 이온으로서, 염화물 이온, 브롬화물 이온 등의 할로겐화물 이온; 트리플레이트 이온, 1,1,1-트리플루오로에탄술포네이트 이온, 노나플루오로부탄술포네이트 이온 등의 플루오로알킬술포네이트 이온; 토실레이트 이온, 벤젠술포네이트 이온, 4-플루오로벤젠술포네이트 이온, 1,2,3,4,5-펜타플루오로벤젠술포네이트 이온 등의 아릴술포네이트 이온; 메실레이트 이온, 부탄술포네이트 이온 등의 알킬술포네이트 이온; 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드 이온, 비스(피플루오로에틸술포닐)이미드 이온, 비스(피플루오로부틸술포닐)이미드 이온 등의 이미드 이온; 트리스(트리플루오로메틸술포닐)메티드 이온, 트리스(피플루오로에틸술포닐)메티드 이온 등의 메티드 이온을 들 수 있다.

[0142] 하기 식 (f1-1)로 표시되는 α 위치가 불소 원자로 치환된 술포네이트 이온, 하기 식 (f1-2)로 표시되는 α 위치가 불소 원자로 치환되고 β 위치가 트리플루오로메틸기로 치환된 술포네이트 이온 등도 포함된다.

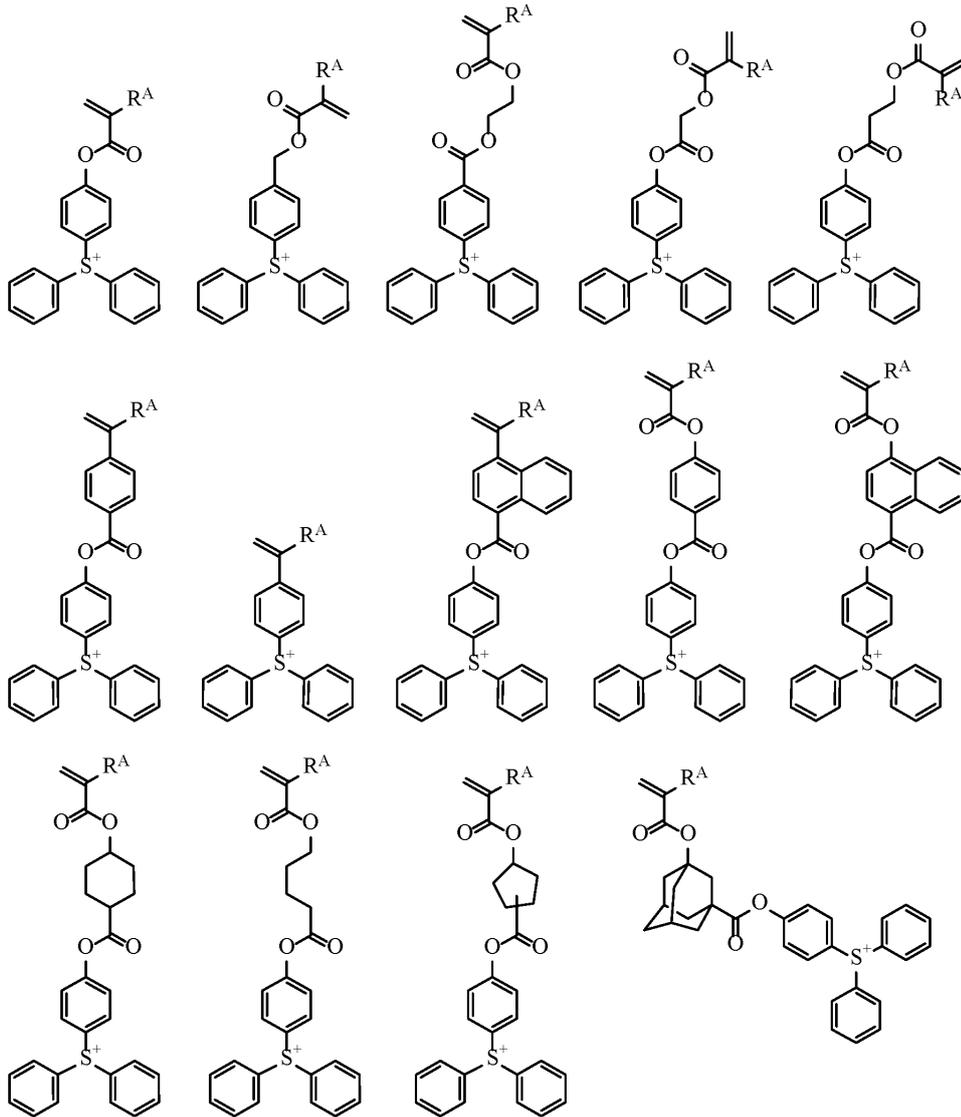


[0143]

[0144] 식 (f1-1) 중, R^{31} 은 수소 원자 또는 C_1-C_{20} 히드رو카르빌기이며, 이 히드رو카르빌기는 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 락톤환 또는 불소 원자를 포함하고 있어도 좋다. 상기 히드رو카르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그 예로서는 식 (1A') 중의 히드رو카르빌기 R^{111} 로서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0145] 식 (f1-2) 중, R^{32} 는 수소 원자 또는 C_1-C_{30} 히드رو카르빌기 또는 C_2-C_{30} 히드رو카르빌카르보닐기이며, 상기 히드로카르빌기 및 히드رو카르빌카르보닐기는 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기 또는 락톤환을 포함하고 있어도 좋다. 상기 히드رو카르빌기 및 히드رو카르빌카르보닐기의 히드رو카르빌부는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그 예로서는 식 (1A') 중의 히드رو카르빌기 R^{111} 로서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

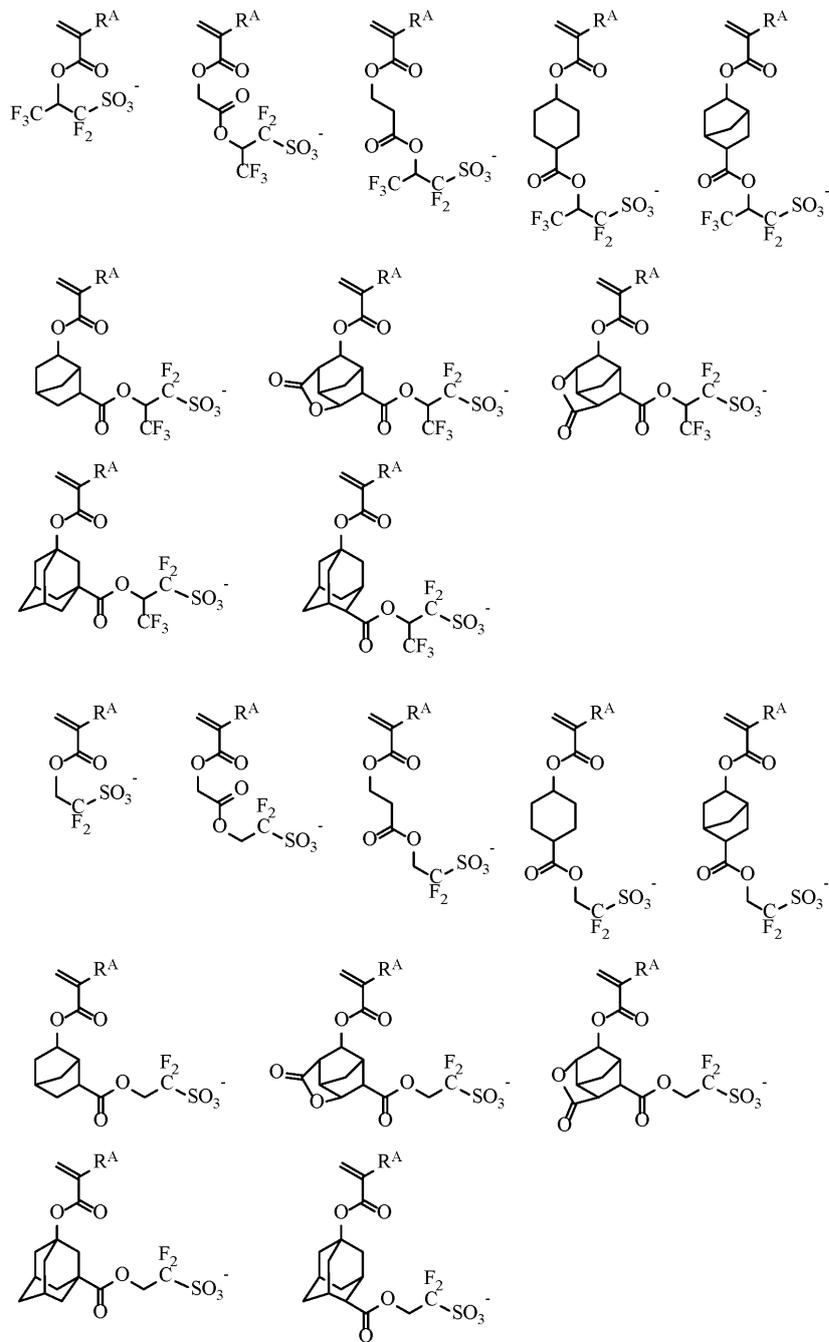
[0146] 반복 단위 (f1)이 유래하는 모노머의 양이온으로서, 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. R^A 는 상기 정의된 바와 같다.



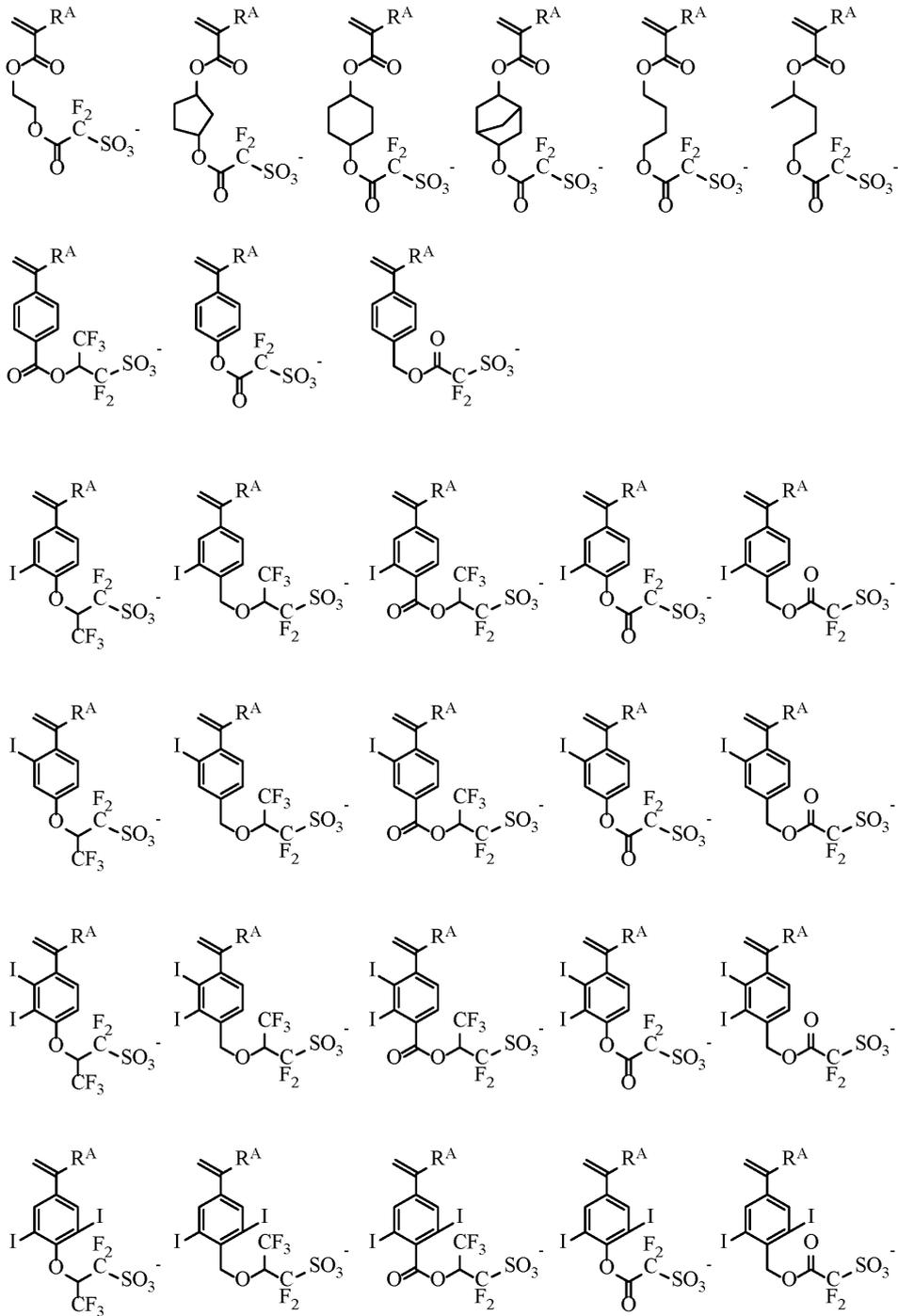
[0147]

[0148] 반복 단위 (f2) 또는 (f3)이 유래하는 모노머의 양이온으로서는 식 (1-1)로 표시되는 술포늄염의 양이온으로서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

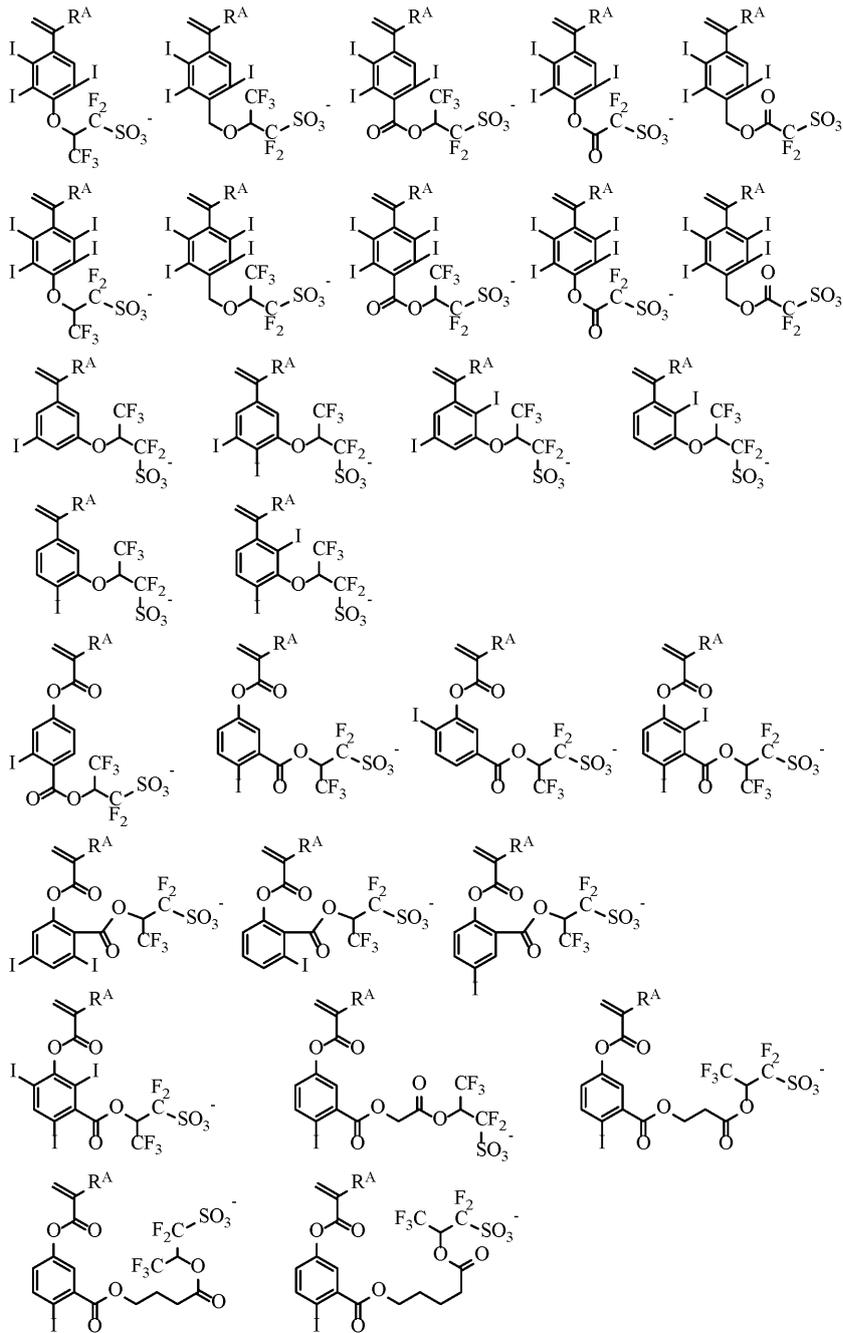
[0149] 반복 단위 (f2)가 유래하는 모노머의 음이온으로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. R^A는 상기 정의된 바와 같다.



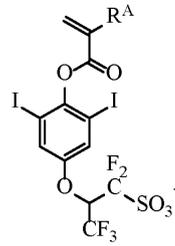
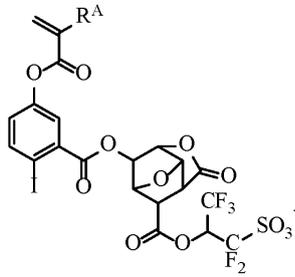
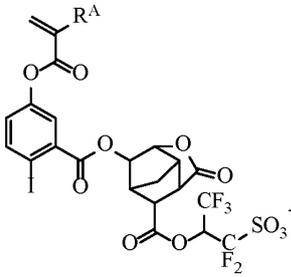
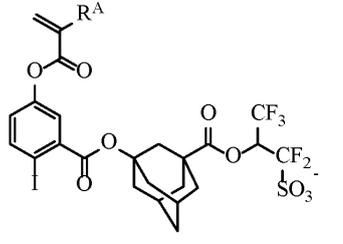
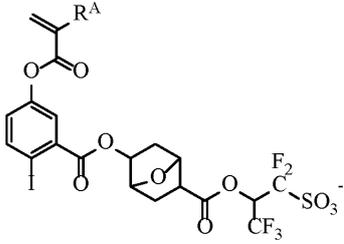
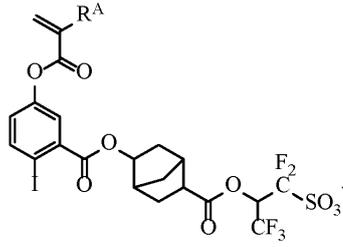
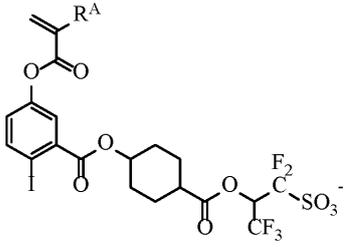
[0150]



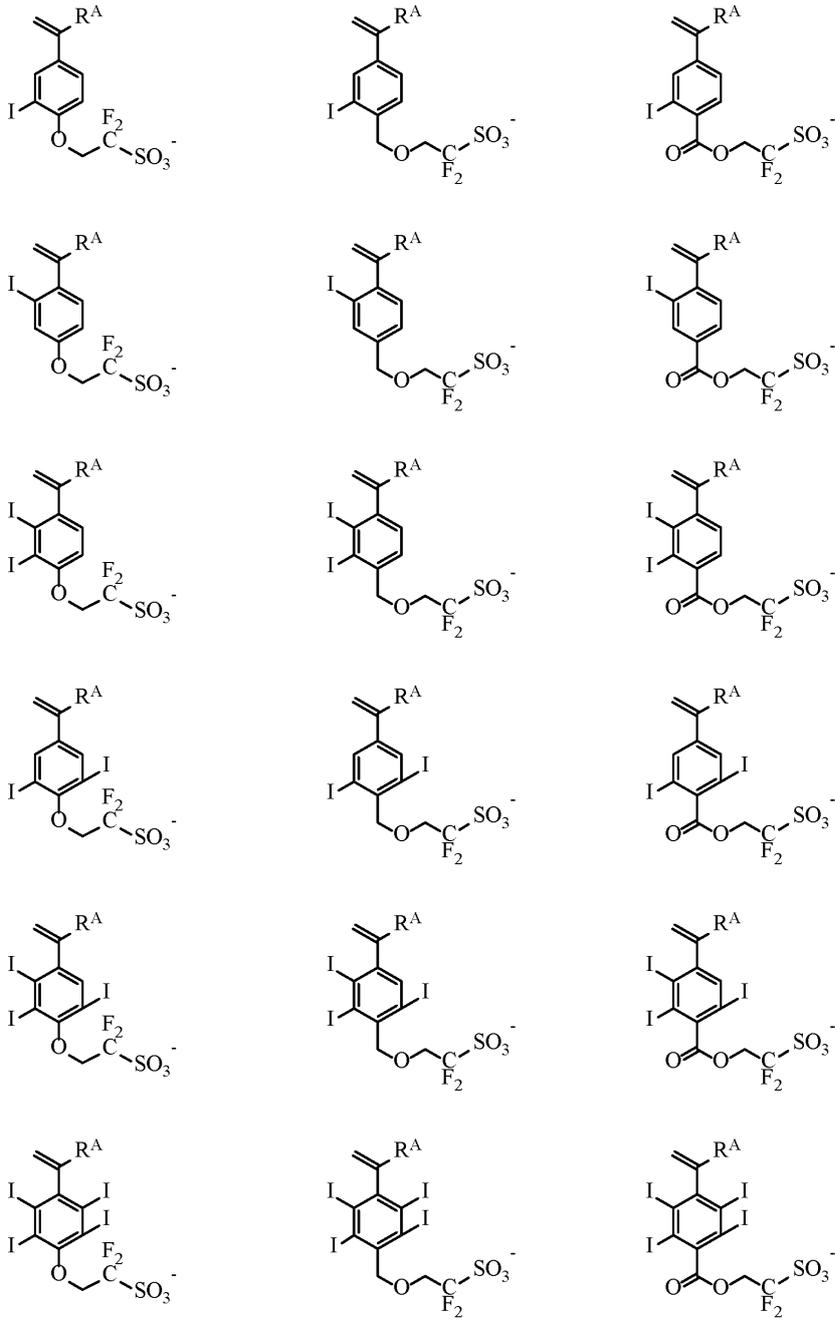
[0151]



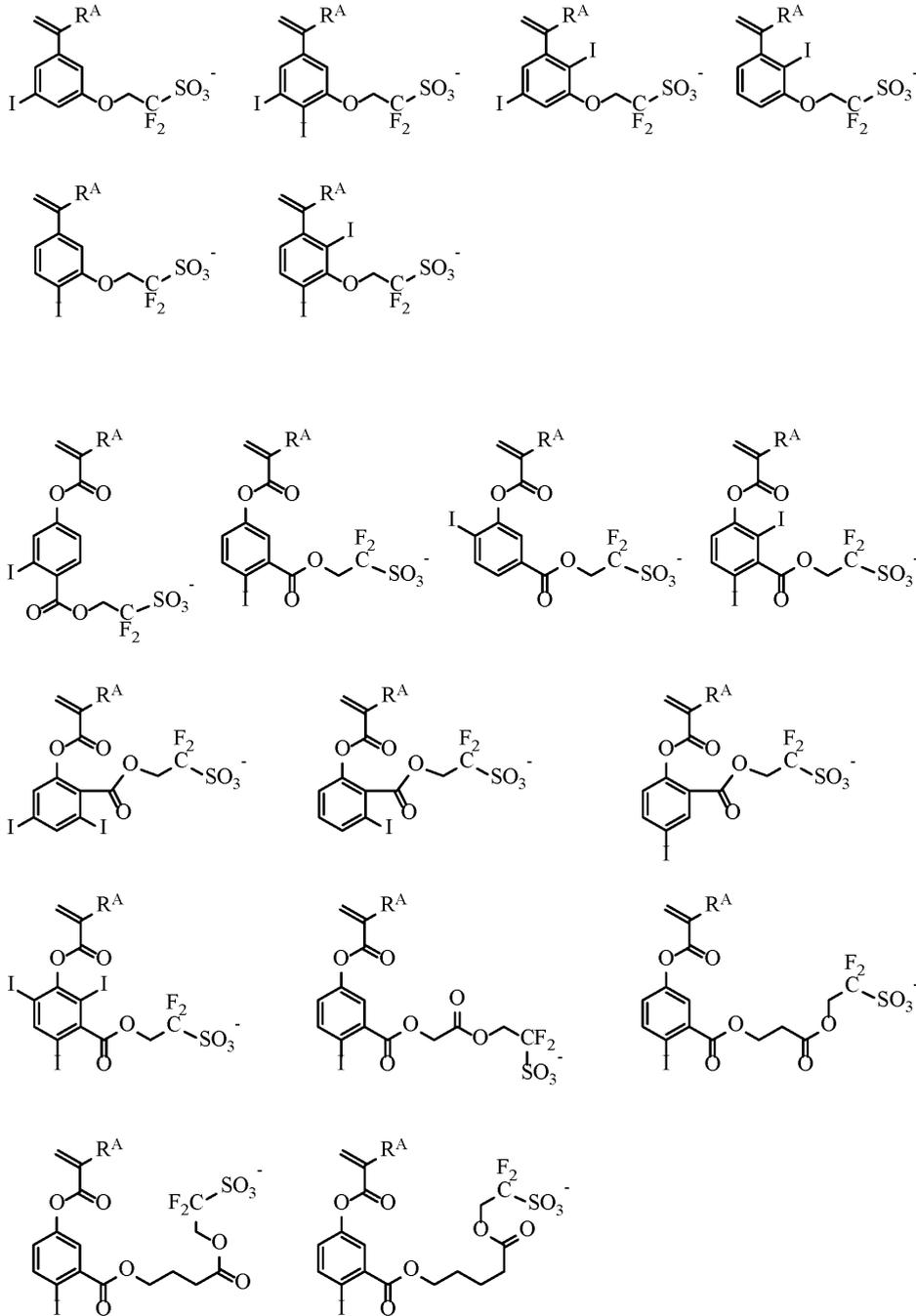
[0152]



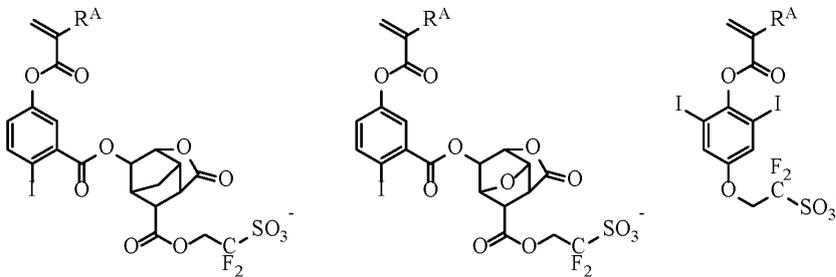
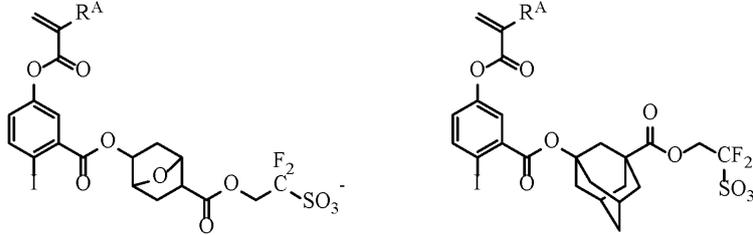
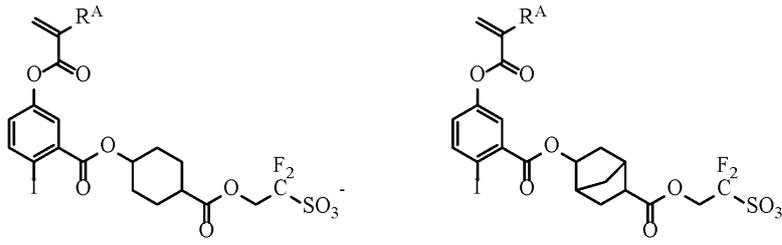
[0153]



[0154]



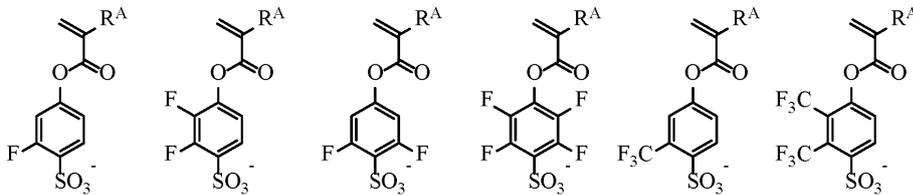
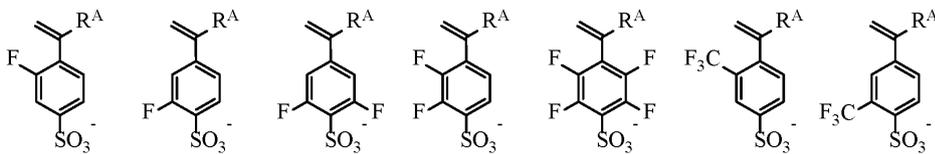
[0155]



[0156]

[0157]

반복 단위 (f3)이 유래하는 모노머의 음이온으로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. R^A는 상기 정의된 바와 같다.



[0158]

[0159]

폴리머 주쇄에 산발생제를 결합시키는 것은 산 확산을 작게 하여, 산 확산의 흐려짐에 의한 해상성의 저하를 방지하는 데에 효과적이다. 또한, 산발생제가 균일하게 분산됨으로써 LWR나 CDU이 개선된다. 반복 단위 (f)를 포함하는 베이스 폴리머, 즉, 폴리머 바운드형 산발생제를 이용하는 경우, 첨가형 산발생제의 배합을 생략할 수 있다.

[0160]

포지티브형 레지스트 재료 제조용 베이스 폴리머는 산불안정기를 포함하는 반복 단위 (a1) 또는 (a2)를 필수 성분으로, 그리고 반복 단위 (b), (c), (d), (e) 및 (f)를 임의의 단위로 포함한다. 단위 (a1), (a2), (b), (c),

(d), (e) 및 (f)의 함유 비율은 $0 \leq a_1 < 1.0$, $0 \leq a_2 < 1.0$, $0 < a_1 + a_2 < 1.0$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d \leq 0.8$, $0 \leq e \leq 0.8$ 및 $0 \leq f \leq 0.5$ 가 바람직하고; $0 \leq a_1 \leq 0.9$, $0 \leq a_2 \leq 0.9$, $0.1 \leq a_1 + a_2 \leq 0.9$, $0 \leq b \leq 0.8$, $0 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.7$, $0 \leq e \leq 0.7$ 및 $0 \leq f \leq 0.4$ 가 보다 바람직하고; $0 \leq a_1 \leq 0.8$, $0 \leq a_2 \leq 0.8$, $0.1 \leq a_1 + a_2 \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.75$, $0 \leq c \leq 0.75$, $0 \leq d \leq 0.6$, $0 \leq e \leq 0.6$ 및 $0 \leq f \leq 0.3$ 이 더욱 바람직하다. 또한, $f = f_1 + f_2 + f_3$ 이며, 이는 단위 (f)가 단위 (f1)~(f3)의 적어도 1종임을 의미하고, $a_1 + a_2 + b + c + d + e + f = 1.0$ 이다.

[0161] 네거티브형 레지스트 재료 제조용 베이스 폴리머에 있어서, 산불안정기는 반드시 필요하지 않다. 이러한 베이스 폴리머는, 반복 단위 (b)를 포함하고, 임의로 반복 단위 (c), (d), (e) 및/또는 (f)를 포함한다. 이들 단위의 함유 비율은 $0 < b \leq 1.0$, $0 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d \leq 0.8$, $0 \leq e \leq 0.8$ 및 $0 \leq f \leq 0.5$ 가 바람직하고; $0.2 \leq b \leq 1.0$, $0 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.7$, $0 \leq e \leq 0.7$ 및 $0 \leq f \leq 0.4$ 가 보다 바람직하고; $0.3 \leq b \leq 1.0$, $0 \leq c \leq 0.75$, $0 \leq d \leq 0.6$, $0 \leq e \leq 0.6$ 및 $0 \leq f \leq 0.3$ 이 더욱 바람직하다. 또한, $f = f_1 + f_2 + f_3$ 이며, 이는 단위 (f)가 단위 (f1)~(f3)의 적어도 1종임을 의미하고, $b + c + d + e + f = 1.0$ 이다.

[0162] 상기 베이스 폴리머는 임의의 소정 방법에 의해, 예컨대 상술한 반복 단위에 상응하는 모노머에서 선택되는 1종 이상의 모노머를 유기 용제에 용해시키고, 라디칼 중합 개시제를 첨가하고 가열하여, 중합을 행함으로써 합성할 수 있다. 중합에 사용하여도 좋은 유기 용제로서는 톨루엔, 벤젠, 테트라히드로푸란(THF), 디에틸에테르, 디옥산 등을 들 수 있다. 본 발명에서 사용되는 중합 개시제로서는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸2,2-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드 등을 들 수 있다. 중합 온도는 바람직하게는 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 이고, 반응 시간은 바람직하게는 2~100시간, 보다 바람직하게는 5~20시간이다.

[0163] 히드록시기를 갖는 모노머를 공중합하는 경우, 히드록시기를 중합 전에 산, 전형적으로는 에톡시에톡시기에 의해서 탈보호하기 쉬운 아세탈기로 치환해 두고서, 중합 후에 약산과 물에 의해서 탈보호를 행하여도 좋다. 대안적으로, 히드록시기를 중합 전에 아세틸기, 포르밀기, 피발로일기 또는 유사한 기로 치환해 두고서, 중합 후에 알칼리 가수분해를 행하여도 좋다.

[0164] 히드록시스티렌이나 히드록시비닐나프탈렌을 공중합하는 경우는, 대안적인 방법이 가능하다. 구체적으로, 히드록시스티렌이나 히드록시비닐나프탈렌 대신에 아세톡시스티렌이나 아세톡시비닐나프탈렌을 이용하고, 중합 후에 알칼리 가수분해에 의해서 아세톡시기를 탈보호하여, 폴리머 생성물을 히드록시스티렌이나 히드록시비닐나프탈렌으로 전환하여도 좋다. 알칼리 가수분해 시에는, 암모니아수, 트리에틸아민 등의 염기를 사용할 수 있다. 반응 온도는 바람직하게는 $-20 \sim 100^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 이고, 반응 시간은 바람직하게는 0.2~100시간, 보다 바람직하게는 0.5~20시간이다.

[0165] 상기 베이스 폴리머는, 용제로서 THF를 이용한 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 Mw가 바람직하게는 1,000~500,000, 보다 바람직하게는 2,000~30,000 범위이다. Mw가 상기 범위이면, 레지스트막의 내열성 및 알칼리 현상액에의 용해성이 양호하다.

[0166] 상기 베이스 폴리머의 Mw/Mn가 넓은 경우는, 저분자량 및 고분자량의 폴리머 분획이 존재함을 시사하기 때문에, 패턴 상에 이물이 보이거나 패턴의 형상이 악화하거나 할 우려가 있다. 패턴 물이 미세화함에 따라, Mw 및 Mw/Mn의 영향이 커지기 쉽다. 따라서, 작은 피쳐 치수로의 미세 패턴닝에 적절한 레지스트 재료를 얻기 위해서는, 상기 베이스 폴리머의 분산도(Mw/Mn)는 1.0~2.0, 특히 1.0~1.5로 협분산인 것이 바람직하다.

[0167] 상기 베이스 폴리머는 조성 비율, Mw 또는 Mw/Mn이 상이한 2종 이상의 폴리머의 블렌드여도 좋다.

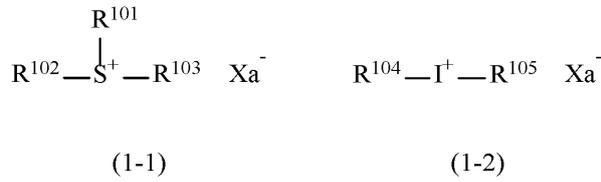
[0168] 산발생제

[0169] 상기 레지스트 재료는 강산을 발생하는 산발생제(이하, 첨가형 산발생제라고도 한다.)를 포함하여도 좋다. 본 발명에서 사용되는 용어 "강산"이란, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료의 경우는 베이스 폴리머의 산불안정기의 탈보호 반응을 일으키기에 충분한 산성도를 가지고 있는 화합물을 의미하고, 화학 증폭 네거티브형 레지스트 재료의 경우는 산을 촉매로 하는 극성 변화 반응 또는 가교 반응을 일으키기에 충분한 산성도를 가지고 있는 화합물을 의미한다. 이러한 산발생제를 포함함으로써, 본 발명의 레지스트 재료가 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료 또는 화학 증폭 네거티브형 레지스트 재료로서 기능할 수 있다.

[0170] 상기 산발생제로서는 전형적으로는 활성광선 또는 방사선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(PAG)을 들 수 있다. 본 발명에서 사용되는 PAG로서는 고에너지선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이라면 어떠한 것이라도 좋지만, 술폰산, 이미드산 또는 메티드산을 발생하는 화합물이 바람직하다. 적절한 PAG로서는 술포늄염, 요오도늄염, 술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시이미드, 옥심-0-술포네이트형 산발생제 등을 들 수 있다. PAG의 예로서는

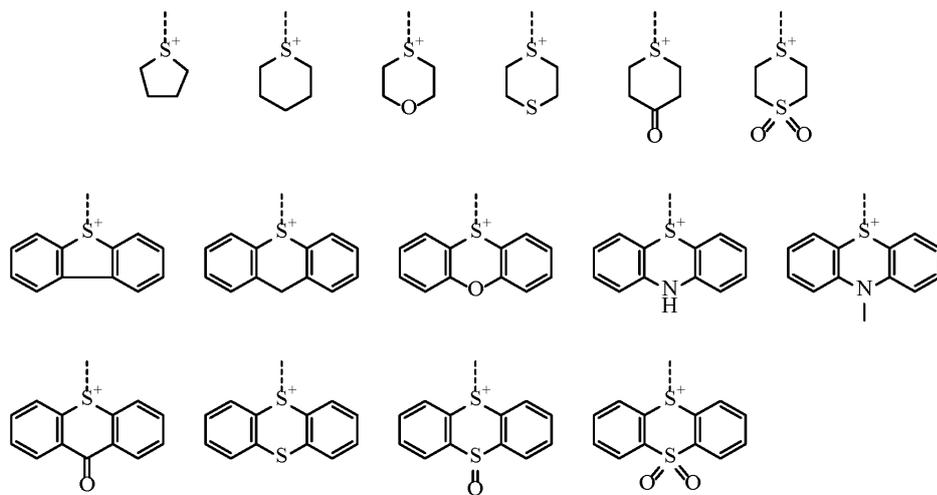
JP-A 2008-111103, 단락 [0122]-[0142](USP 7,537,880)에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.

[0171] 본 발명에서 사용되는 PAG로서, 하기 식 (1-1)로 표시되는 술포늄 염 및 하기 식 (1-2)로 표시되는 요오도늄도 바람직하다.



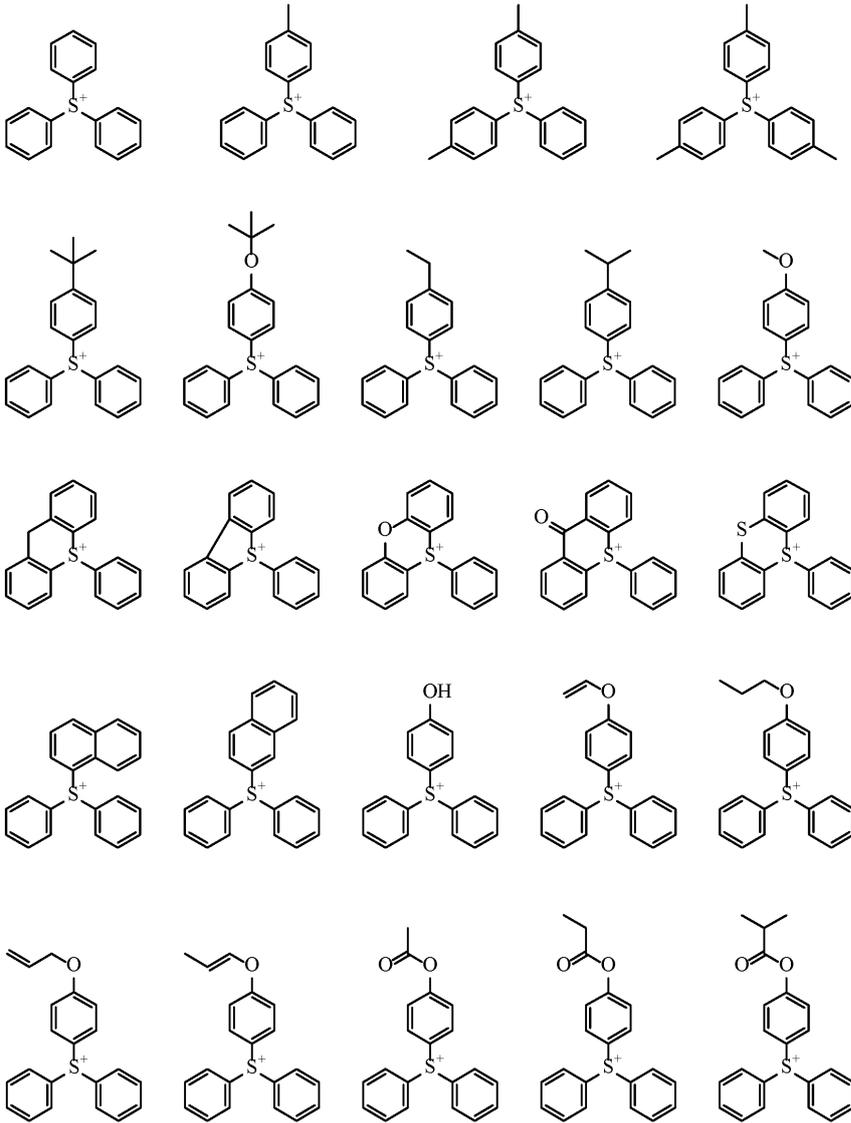
[0172] 식 (1-1) 및 (1-2) 중, R¹⁰¹~R¹⁰⁵는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₂₀ 히드رو카르빌기이다. 상기 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등이 적절하다. C₁-C₂₀ 히드رو카르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그 예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기 등의 C₁-C₂₀ 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 C₃-C₂₀ 환식 포화 히드رو카르빌기; 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 C₂-C₂₀ 알케닐기; 에틸닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 C₂-C₂₀ 알키닐기; 시클로헥세닐기, 노르보르네닐기 등의 C₃-C₂₀ 환식 불포화 지방족 히드رو카르빌기; 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, 이소부틸페닐기, sec-부틸페닐기, tert-부틸페닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기, n-프로필나프틸기, 이소프로필나프틸기, n-부틸나프틸기, 이소부틸나프틸기, sec-부틸나프틸기, tert-부틸나프틸기 등의 C₆-C₂₀ 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 C₇-C₂₀ 아랄킬기; 이들의 조합 등을 들 수 있다. 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자 함유 기로 치환되어 있어도 좋거나, 이들 기의 탄소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자 함유 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술포산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산무수물, 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0174] 또한, R¹⁰¹과 R¹⁰²가 함께 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 상기 고리로서는 이하에 나타내는 구조로 된 것이 바람직하다.

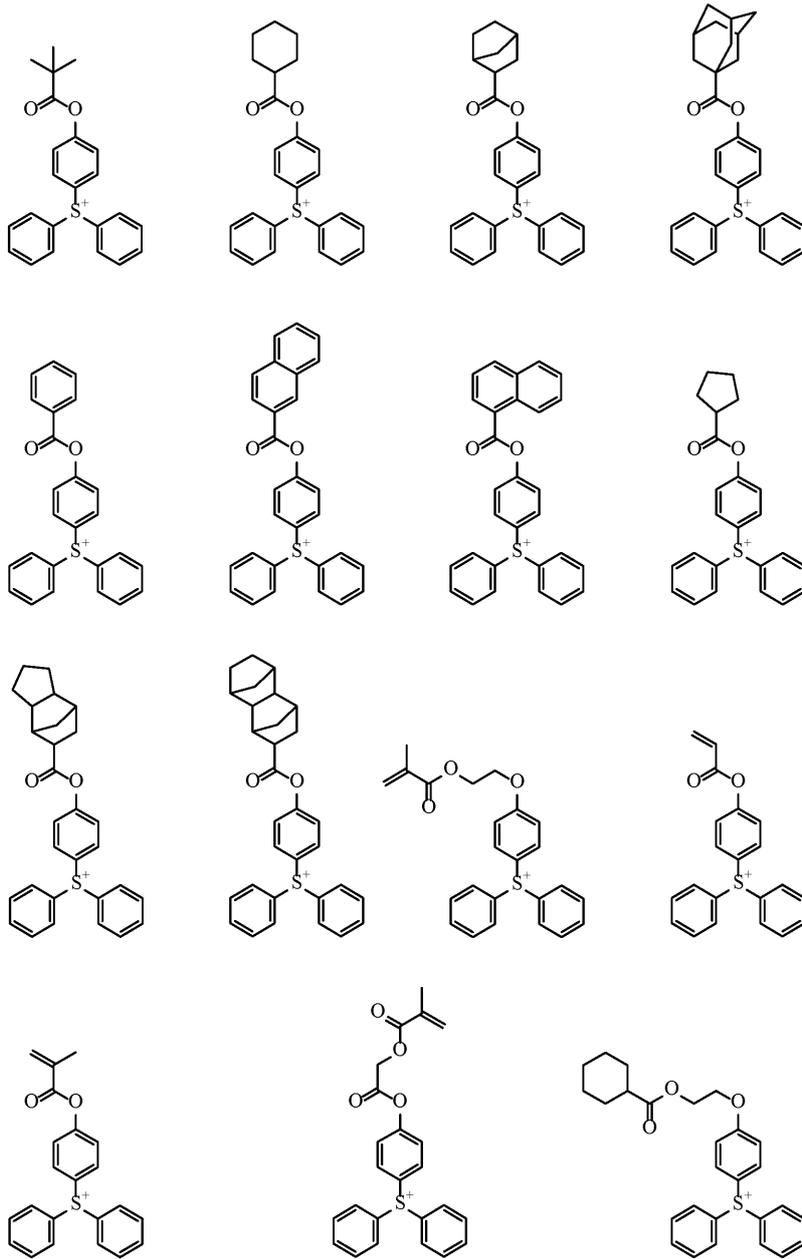


[0175] 식 중, 파선은 R¹⁰³과의 결합 지점이다.

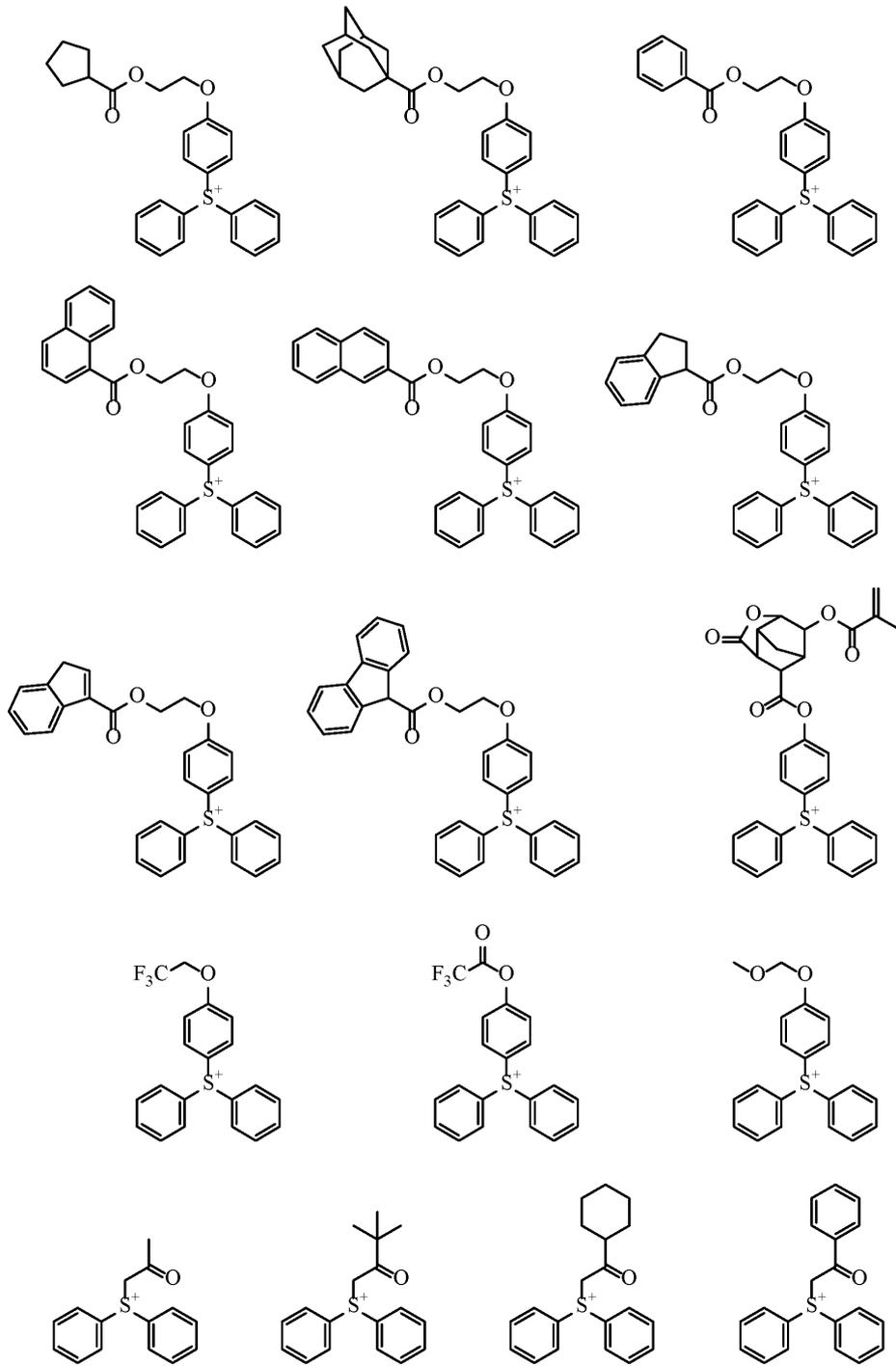
[0177] 식 (1-1)로 표시되는 술포늄염의 양이온으로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



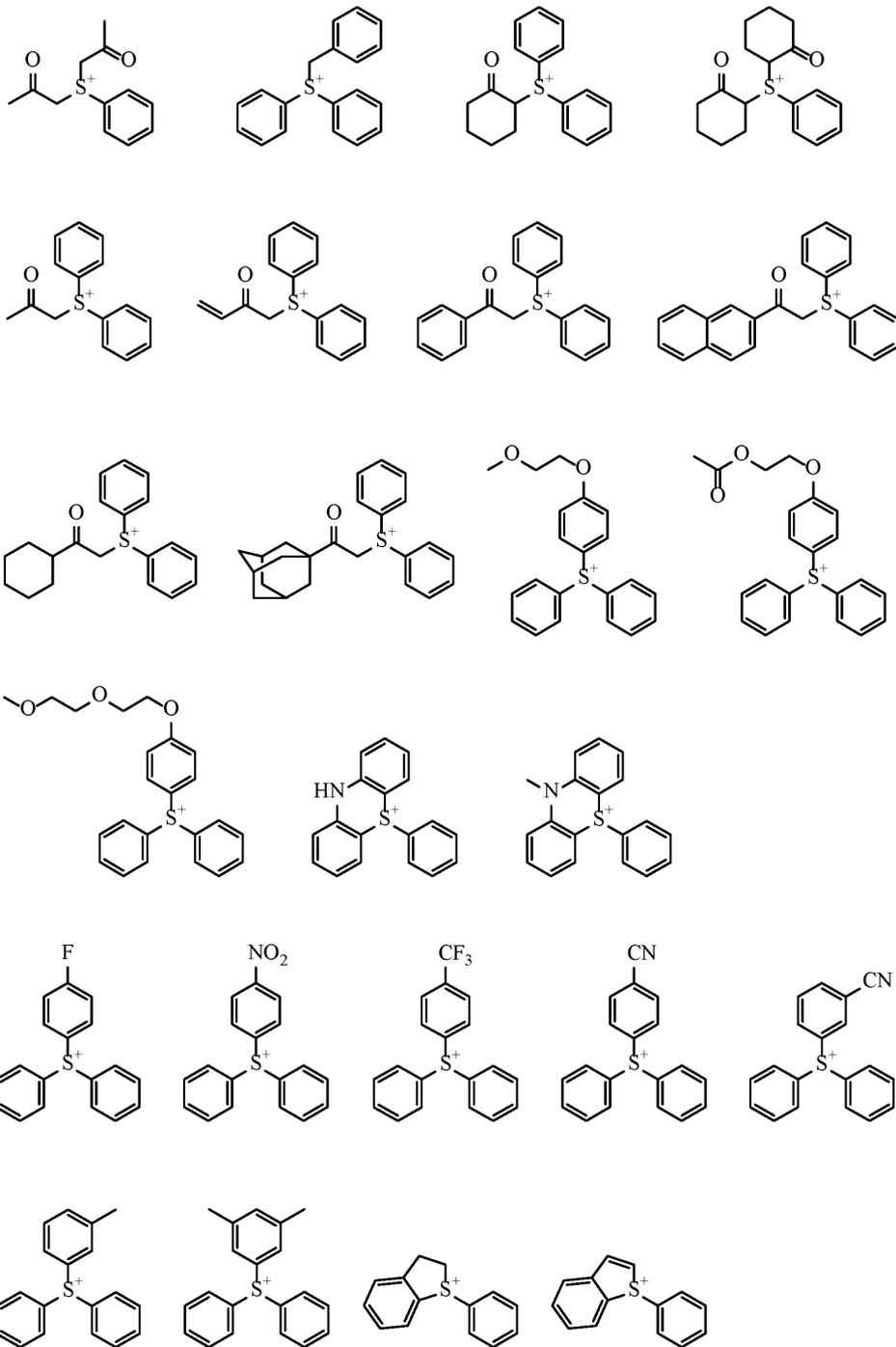
[0178]



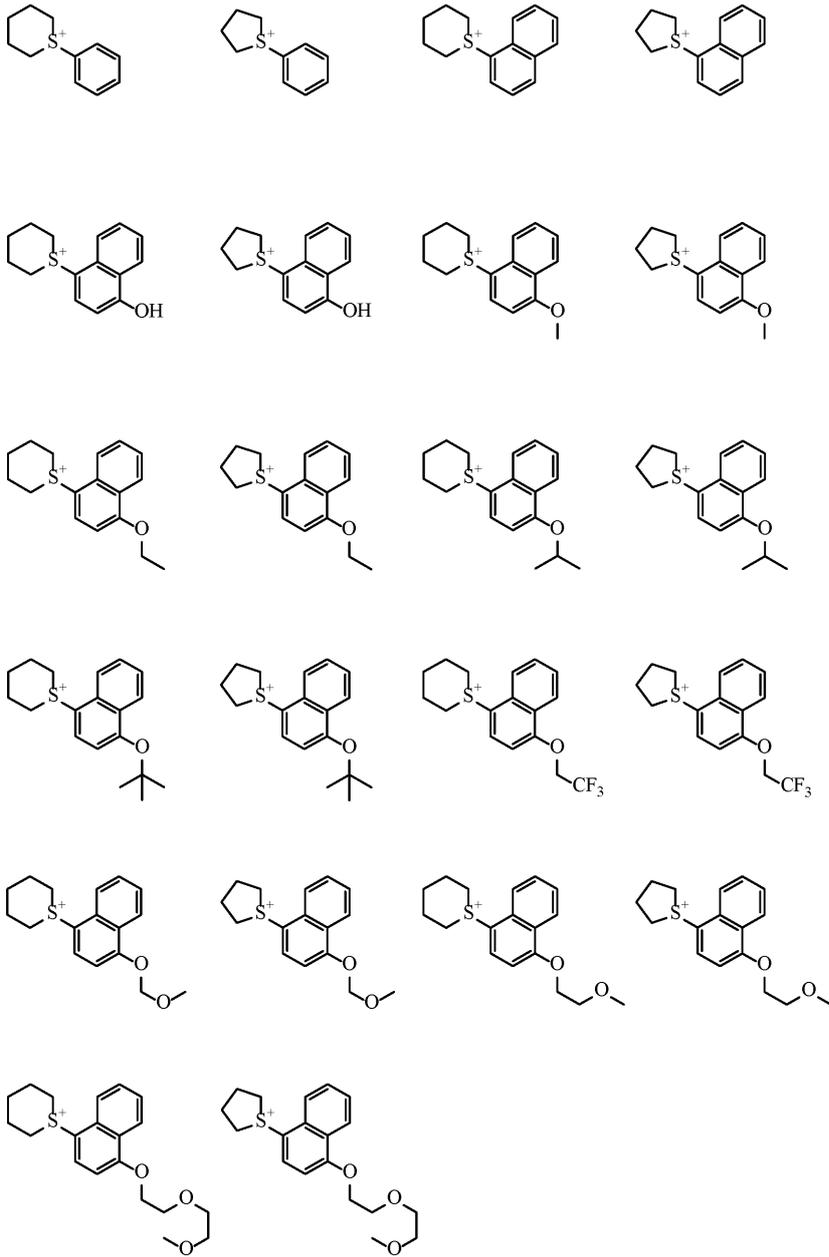
[0179]



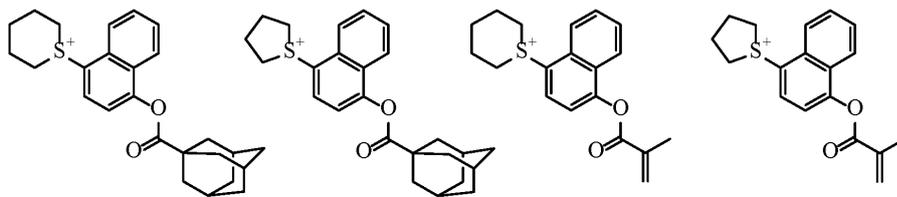
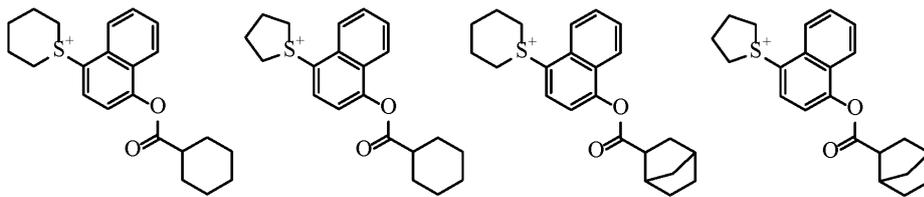
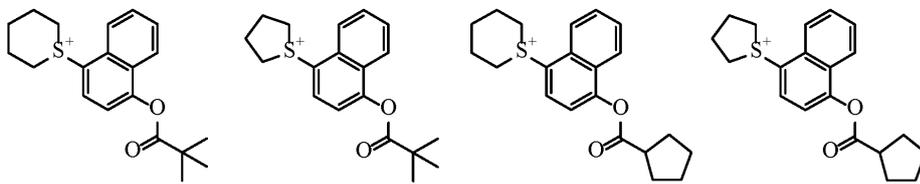
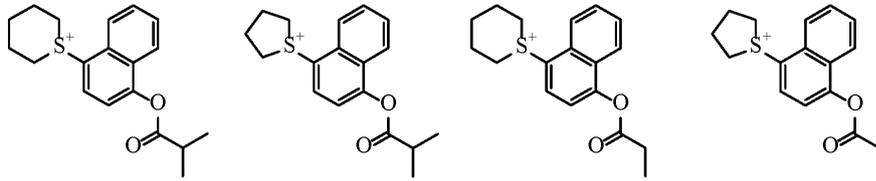
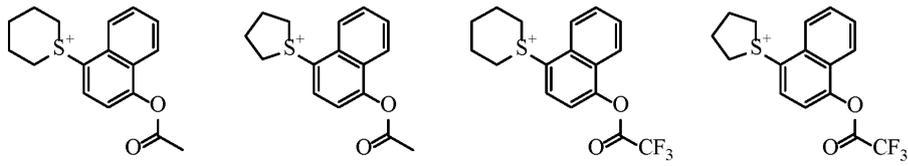
[0180]



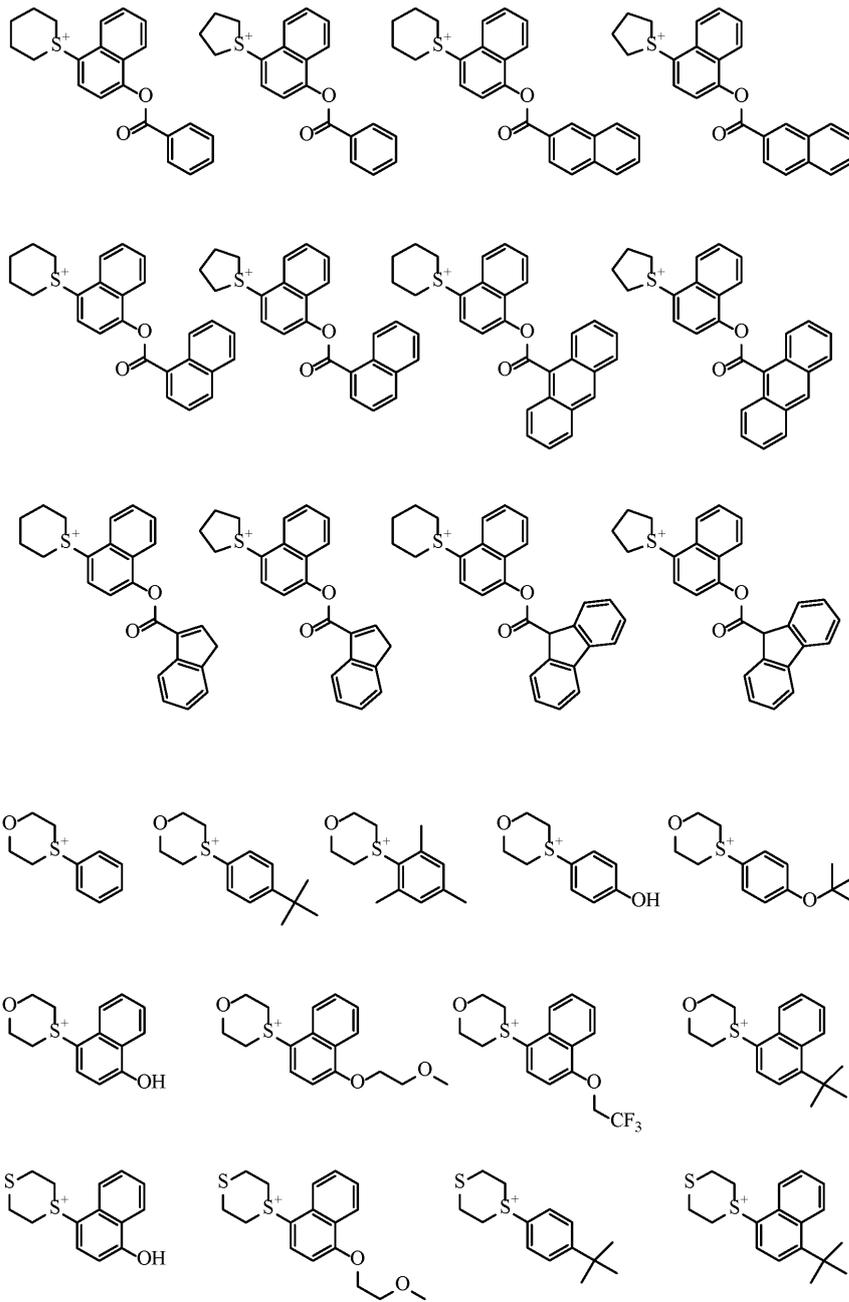
[0181]



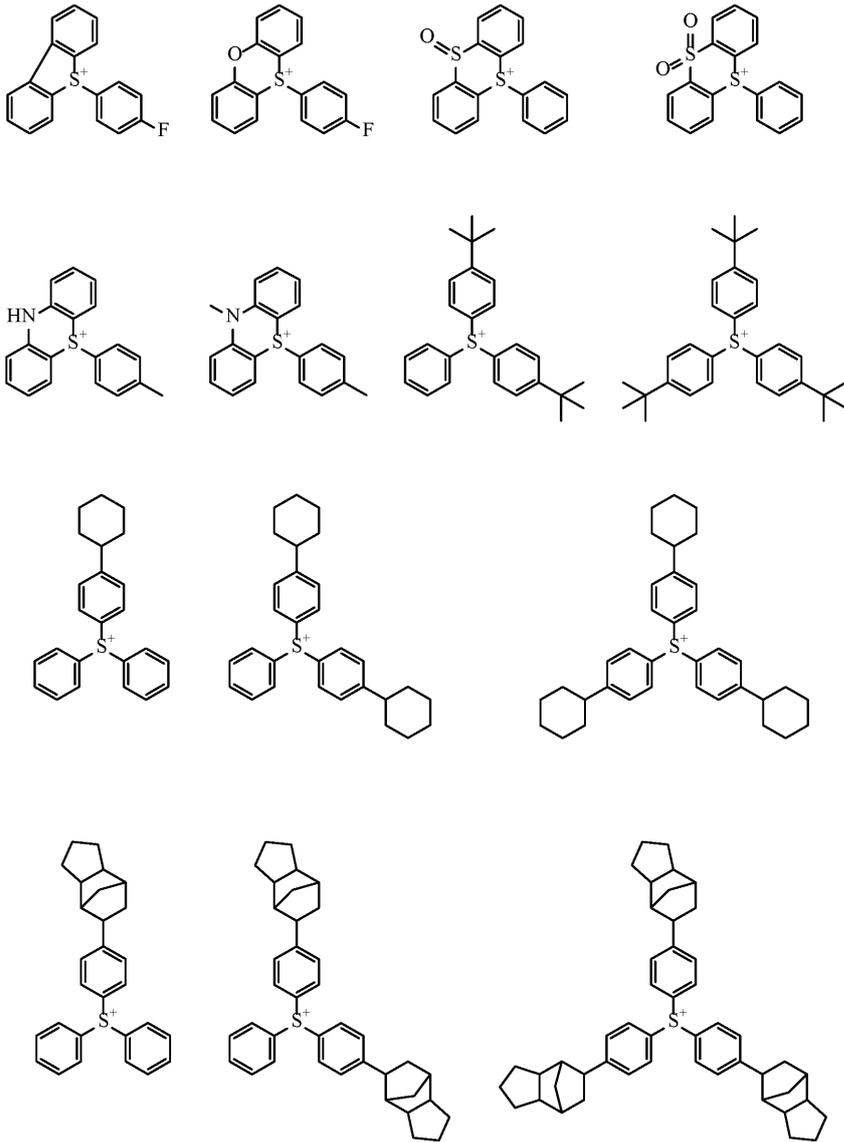
[0182]



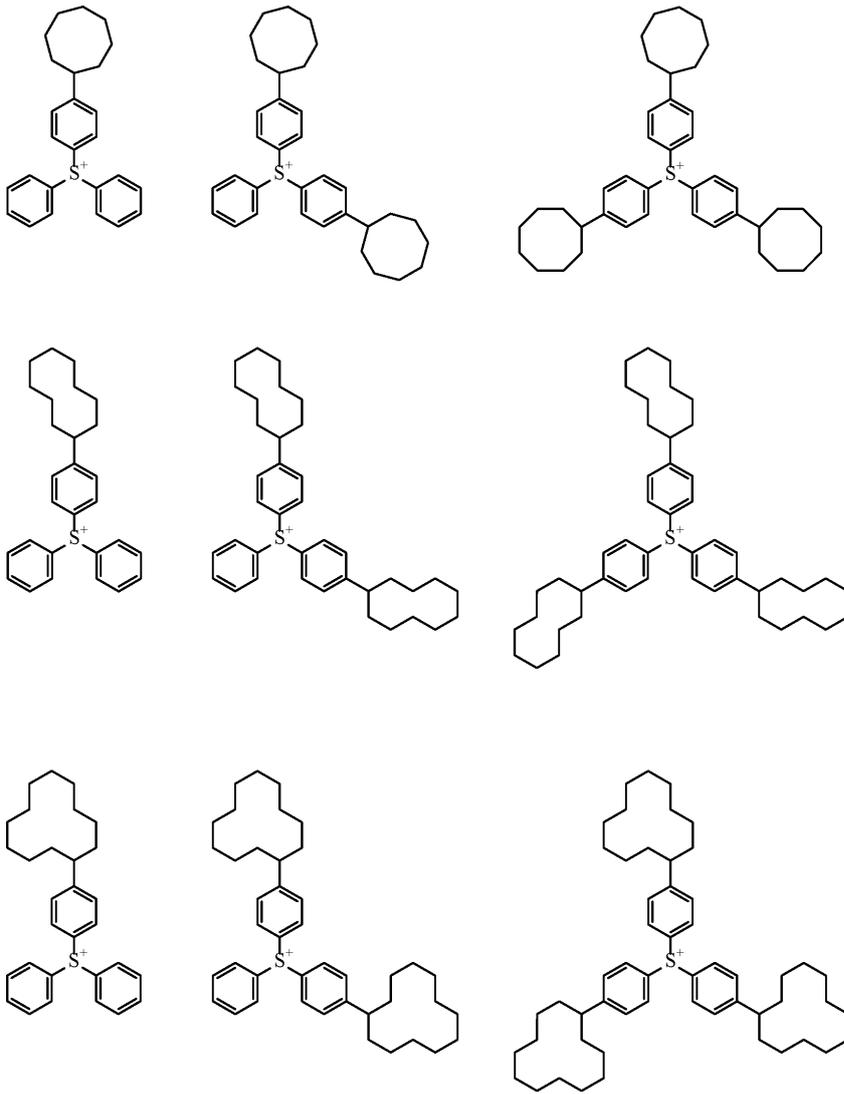
[0183]



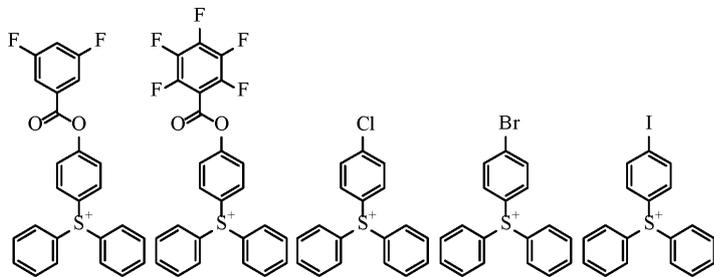
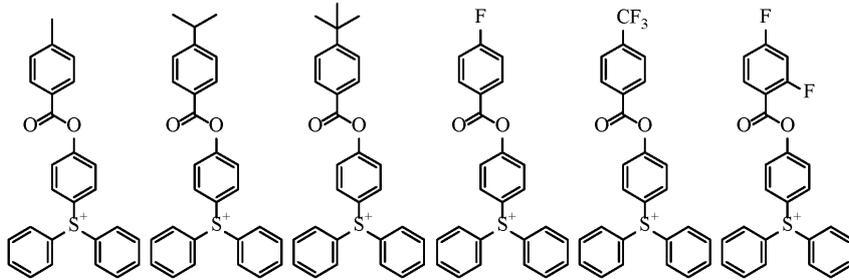
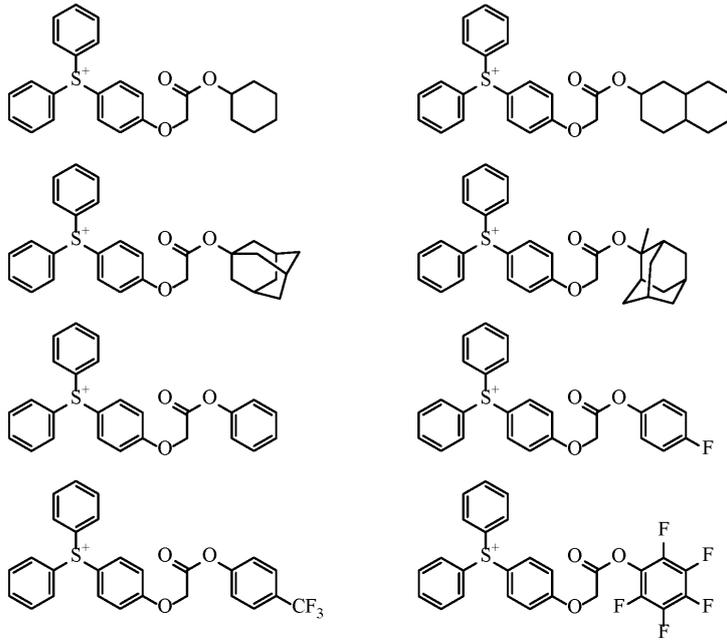
[0184]



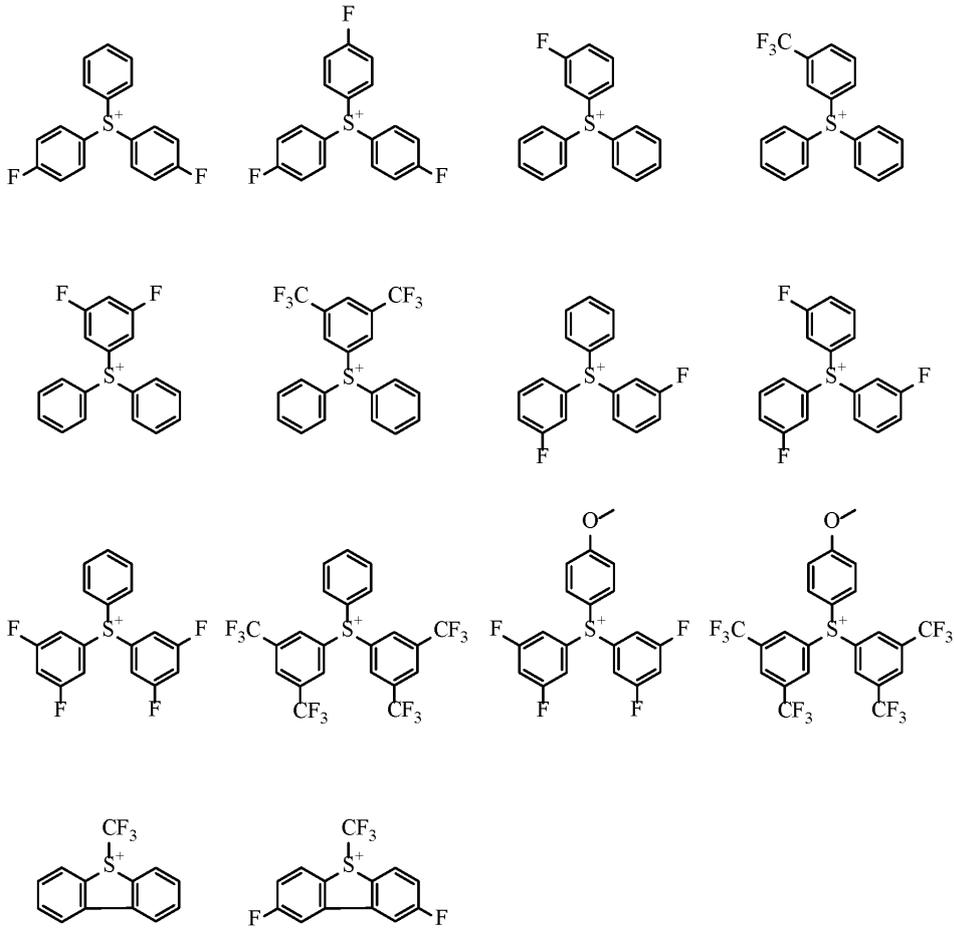
[0185]



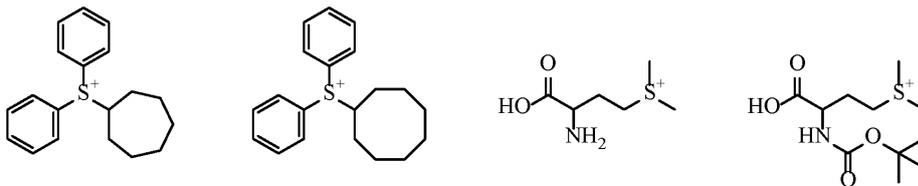
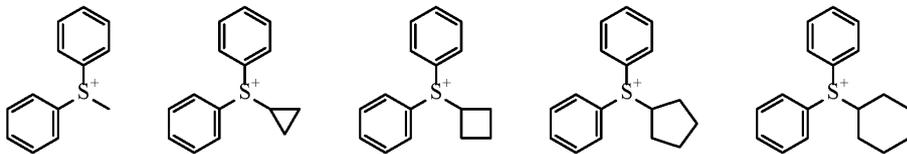
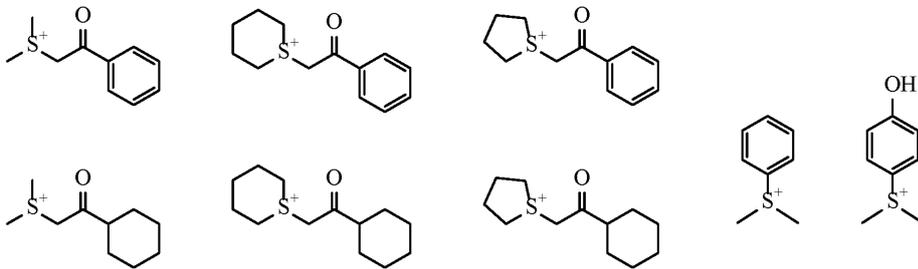
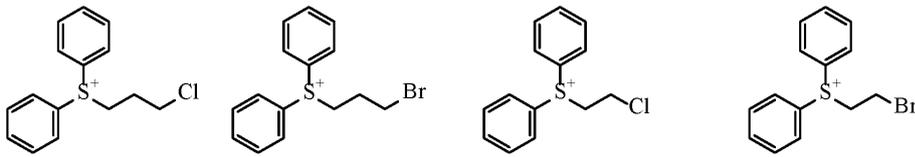
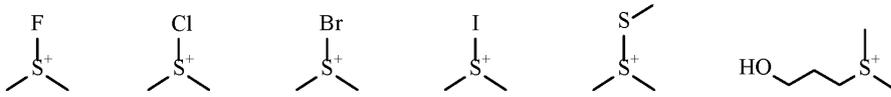
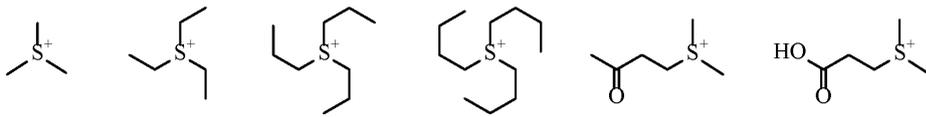
[0186]



[0187]



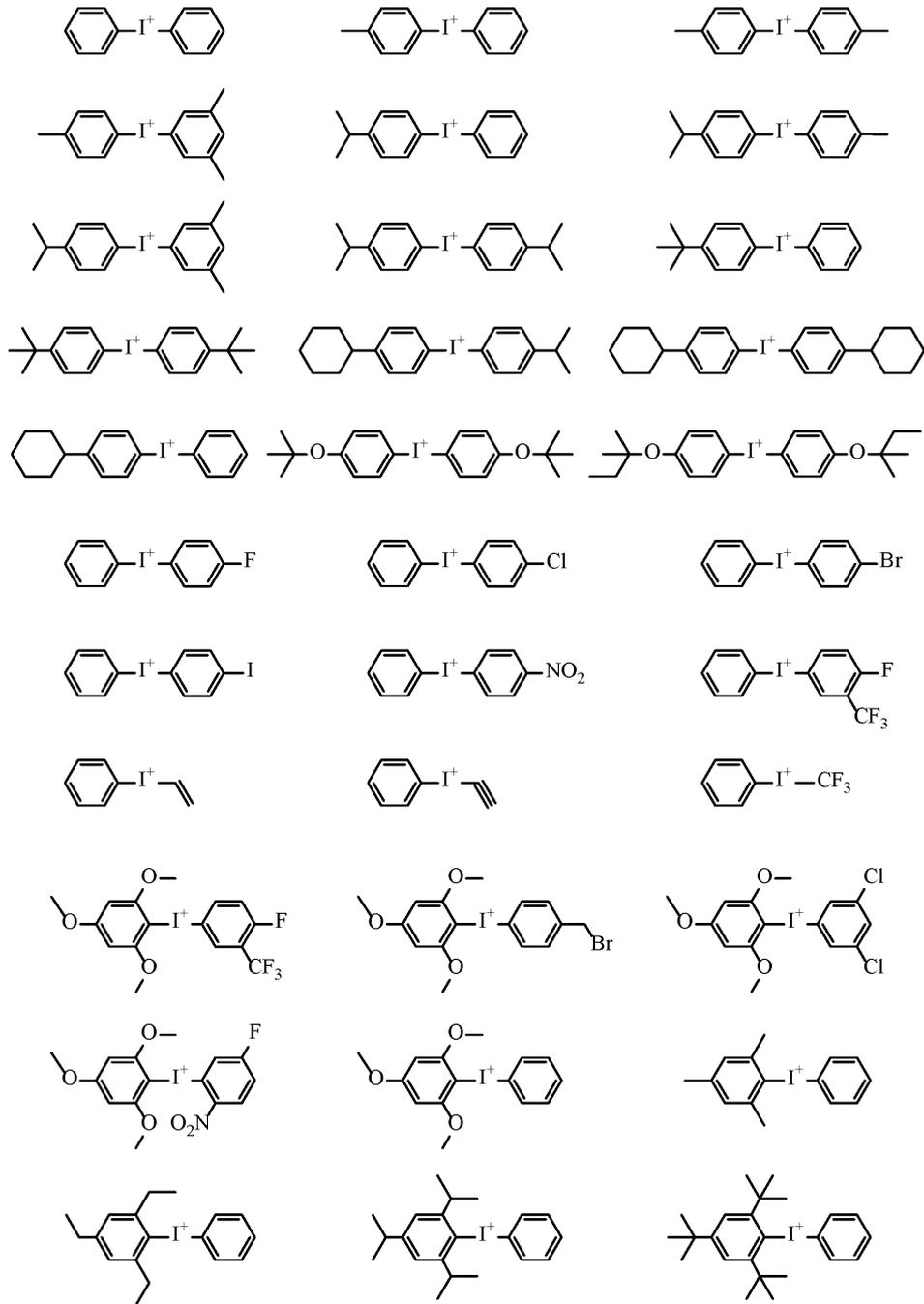
[0188]



[0189]

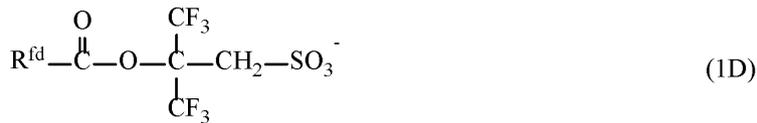
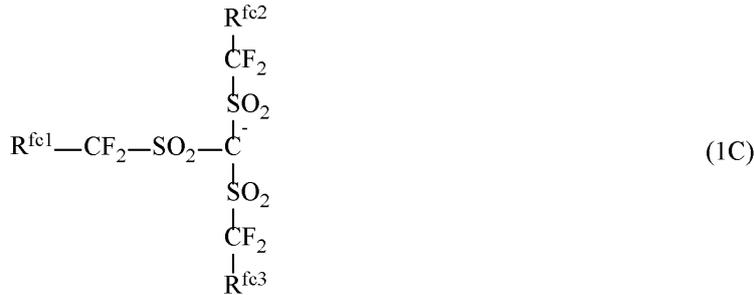
[0190]

식 (1-2)로 표시되는 요오도늄염의 양이온으로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0191]

[0192] 식 (1-1) 및 (1-2) 중, Xa^- 은 하기 식 (1A)~(1D)에서 선택되는 음이온이다.



[0193]

[0194] 식 (1A) 중, R^{fa} 는 불소 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C_1-C_{40} 히드록아르빌기이다. 상기 히드록아르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋으며, 그 예로서는 식 (1A')의 히드록아르빌기 R^{111} 로서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0195] 식 (1A)의 음이온으로서, 하기 식 (1A')로 표시되는 구조가 바람직하다.



[0196]

[0197] 식 (1A') 중, R^{HF} 는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이며, 바람직하게는 트리플루오로메틸기이다.

[0198] R^{111} 은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C_1-C_{38} 히드록아르빌기이다. 상기 헤테로 원자로서는 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 할로젠 원자 등이 적절하고, 산소 원자가 바람직하다. 상기 히드록아르빌기 중에서, 미세 패턴 형성에 있어서 높은 해상도를 얻는다는 점에서, 탄소 원자 6~30개인 것이 바람직하다. 상기 히드록아르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 상기 히드록아르빌기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 운데실기, 트리데실기, 펜타데실기, 헵타데실기, 이코사닐기 등의 C_1-C_{38} 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-아다만틸메틸기, 노르보르닐기, 노르보르닐메틸기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로데카닐기, 테트라시클로데카닐메틸기, 디시클로헥실메틸기 등의 C_3-C_{38} 환식 포화 히드록아르빌기; 알릴기, 3-시클로헥세닐기 등의 C_2-C_{38} 불포화 지방족 히드록아르빌기; 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등의 C_6-C_{38} 아릴기; 벤질기, 디페닐메틸기 등의 C_7-C_{38} 아랄킬기; 이들의 조합 등이 적절하다.

[0199] 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 좋거나, 이들 기의 탄소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자

함유 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 상기 기가 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술폰환, 카르복실산무수물, 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다. 헤테로 원자를 포함하는 히드로카르빌기로서는, 테트라히드로푸릴기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 메틸티오메틸기, 아세트아미도메틸기, 트리플루오로에틸기, (2-메톡시에톡시)메틸기, 아세톡시메틸기, 2-카르복시-1-시클로헥실기, 2-옥소프로필기, 4-옥소-1-아다만틸기, 3-옥소시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0200] 식 (3A')의 음이온을 갖는 술포늄염의 합성에 관해서는, JP-A 2007-145797, JP-A 2008-106045, JP-A 2009-007327 및 JP-A 2009-258695를 참조하라. JP-A 2010-215608, JP-A 2012-041320, JP-A 2012-106986 및 JP-A 2012-153644에 기재된 술포늄염도 유용하다.

[0201] 식 (1A)로 표시되는 음이온으로서 JP-A 2018-197853(US 20180335696)의 식 (1A)로 표시되는 음이온으로서 예시된 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0202] 식 (1B) 중, R^{fb1} 및 R^{fb2}는 각각 독립적으로 불소 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₄₀ 히드로카르빌기이다. 상기 히드로카르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 상기 히드로카르빌기로서는 식 (1A') 중의 R¹¹¹로서 상기 예시한 것이 적절하다. 바람직하게는, R^{fb1} 및 R^{fb2}는 각각 불소 원자 또는 직쇄상 C₁-C₄ 불소화 알킬기이다. R^{fb1}과 R^{fb2}의 쌍은 함께 결합하여 이들이 결합하는 기(-CF₂-SO₂-N⁻-SO₂-CF₂-)와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 상기 고리 형성 쌍은 불소화 에틸렌기 또는 불소화 프로필렌기인 것이 바람직하다.

[0203] 식 (1C) 중, R^{fc1}, R^{fc2} 및 R^{fc3}은 각각 독립적으로 불소 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₄₀ 히드로카르빌기이다. 상기 히드로카르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 상기 히드로카르빌기로서는 식 (1A') 중의 R¹¹¹로서 상기 예시한 것이 적절하다. 바람직하게는, R^{fc1}, R^{fc2} 및 R^{fc3}은 각각 불소 원자 또는 직쇄상 C₁-C₄ 불소화 알킬기이다. R^{fc1}과 R^{fc2}의 쌍은 함께 결합하여 이들이 결합하는 기(-CF₂-SO₂-C⁻-SO₂-CF₂-)와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 상기 고리 형성 쌍은 불소화 에틸렌기 또는 불소화 프로필렌기인 것이 바람직하다.

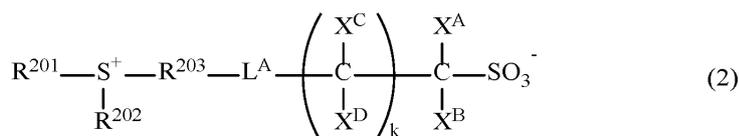
[0204] 식 (1D) 중, R^{fd}는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₄₀ 히드로카르빌기이다. 상기 히드로카르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 상기 히드로카르빌기로서는 R¹¹¹로서 상기 예시한 것이 적절하다.

[0205] 식 (1D)의 음이온을 갖는 술포늄염의 합성에 관해서는, JP-A 2010-215608 및 JP-A 2014-133723을 참조하라.

[0206] 식 (1D)로 표시되는 음이온으로서 JP-A 2018-197853(US 20180335696)의 식 (1D)로 표시되는 음이온으로서 예시된 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0207] 식 (1D)의 음이온을 갖는 화합물은, 술포기의 α 위치에 불소 원자를 가지고 있지 않지만, β 위치에 2개의 트리플루오로메틸기를 가지고 있음에 기인하여, 베이스 폴리머 중의 산불안정기를 절단하기에 충분한 산성도를 가지고 있다. 그 때문에 상기 화합물은 유용한 PAG이다.

[0208] PAG로서 하기 식 (2)로 표시되는 화합물도 유용하다.



[0209] 식 (2) 중, R²⁰¹ 및 R²⁰²는 각각 독립적으로 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₃₀ 히드로카르빌기이다. R²⁰³은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₃₀ 히드로카르빌렌기이다. R²⁰¹, R²⁰² 및 R²⁰³ 중 어느 2개가 함께 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 상기 고리로서는 식 (1-

1)에서 R¹⁰¹과 R¹⁰²가 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 형성하는 고리로서 상기 예시한 것을 들 수 있다.

[0211] 히드로카르빌기 R²⁰¹ 및 R²⁰²는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, tert-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등의 C₁-C₃₀ 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸 메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기, 노르보르닐기, 옥사노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 아다만틸기 등의 C₃-C₃₀ 환식 포화 히드로카르빌기; 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, n-프로필페닐기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, 이소부틸페닐기, sec-부틸페닐기, tert-부틸페닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기, n-프로필나프틸기, 이소프로필나프틸기, n-부틸나프틸기, 이소부틸나프틸기, sec-부틸나프틸기, tert-부틸나프틸기, 안트라세닐기 등의 C₆-C₃₀ 아릴기; 이들의 조합 등을 들 수 있다. 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자 함유 기로 치환되어 있어도 좋거나, 이들 기의 탄소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자 함유 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 상기 기가 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산 무수물, 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

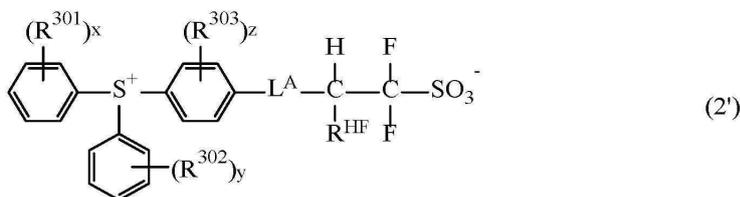
[0212] 히드로카르빌렌기 R²⁰³은 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그 예로서는 메탄디일기, 에탄-1,1-디일기, 에탄-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기, 트리데칸-1,13-디일기, 테트라데칸-1,14-디일기, 펜타데칸-1,15-디일기, 헥사데칸-1,16-디일기, 헵타데칸-1,17-디일기 등의 C₁-C₃₀ 알칸디일기; 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등의 C₃-C₃₀ 환식 포화 히드로카르빌렌기; 페닐렌기, 메틸페닐렌기, 에틸페닐렌기, n-프로필페닐렌기, 이소프로필페닐렌기, n-부틸페닐렌기, 이소부틸페닐렌기, sec-부틸페닐렌기, tert-부틸페닐렌기, 나프틸렌기, 메틸나프틸렌기, 에틸나프틸렌기, n-프로필나프틸렌기, 이소프로필나프틸렌기, n-부틸나프틸렌기, 이소부틸나프틸렌기, sec-부틸나프틸렌기, tert-부틸나프틸렌기 등의 C₆-C₃₀ 아릴렌기; 이들의 조합 등을 들 수 있다. 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자 함유 기로 치환되어 있어도 좋거나, 이들 기의 탄소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자 함유 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 상기 기가 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산 무수물, 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다. 상기 헤테로 원자 중에서, 산소 원자가 바람직하다.

[0213] 식 (2) 중, L^A는 단결합, 에테르 결합 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₂₀ 히드로카르빌렌기이다. 상기 히드로카르빌렌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그 예로서는 R²⁰³로서 상기 예시한 것을 들 수 있다.

[0214] 식 (2) 중, X^A, X^B, X^C 및 X^D는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이며, 단, X^A, X^B, X^C 및 X^D 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0215] 식 (2) 중, k는 0~3의 정수이다.

[0216] 식 (2)로 표시되는 PAG 중에서, 하기 식 (2')로 표시되는 것이 바람직하다.



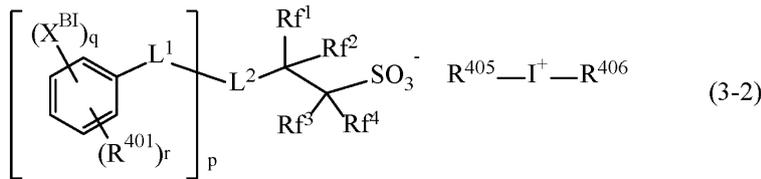
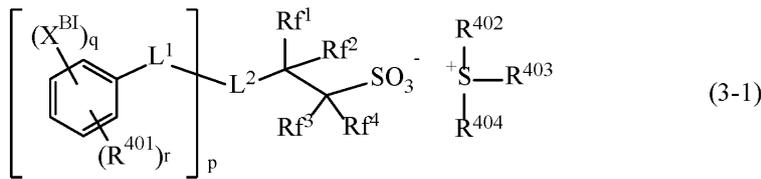
[0217]

[0218] 식 (2') 중, L^A는 상기 정의된 바와 같다. R^{HF}는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이며, 바람직하게는 트리플루오로메틸기이다. R³⁰¹, R³⁰² 및 R³⁰³은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₂₀ 히드رو카르빌기이다. 상기 히드رو카르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그 예로서는 식 (1A') 중의 R¹¹¹로서 상기 예시한 것을 들 수 있다. 첨자 x 및 y는 각각 독립적으로 0~5의 정수이고, z는 0~4의 정수이다.

[0219] 식 (2)로 표시되는 PAG로서는 JP-A 2017-026980의 식 (2)로 표시되는 PAG로서 예시된 것을 들 수 있다.

[0220] 상기 PAG 중, 식 (1A') 또는 (1D)의 음이온을 갖는 것은, 산 확산이 작으며 용제에의 용해성도 우수하여, 특히 바람직하다. 또한, 식 (2')를 갖는 것은 산 확산이 매우 작아 특히 바람직하다.

[0221] 상기 PAG로서, 요오드화 또는 브롬화 방향환을 포함하는 음이온을 갖는 술포늄염 또는 요오도늄염을 이용할 수도 있다. 하기 식 (3-1) 및 (3-2)로 표시되는 술포늄염 및 요오도늄염이 적절하다.



[0222]

[0223] 식 (3-1) 및 (3-2) 중, p는 1~3의 정수이고, q는 1~5의 정수이며, r은 0~3의 정수이고, 1 ≤ q+r ≤ 5를 충족한다. q는 1, 2 또는 3인 것이 바람직하고, 2 또는 3이 보다 바람직하며, r은 0, 1 또는 2인 것이 바람직하다.

[0224] 식 (3-1) 및 (3-2) 중, X^{BI}는 요오드 원자 또는 브롬 원자이며, p 및/또는 q가 2 이상일 때, 동일 또는 상이하여도 좋다.

[0225] L¹은 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 또는 에테르 결합 또는 에스테르 결합을 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₆ 포화 히드رو카르빌렌기이다. 상기 포화 히드رو카르빌렌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다.

[0226] L²는 p가 1일 때는 단결합 또는 C₁-C₂₀ 2가 연결기이고, p가 2 또는 3일 때는 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₂₀ 3가 또는 4가 연결기이다.

[0227] R⁴⁰¹은 히드록시기, 카르복시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 아미노기, 또는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 히드록시기, 아미노기 또는 에테르 결합을 포함하고 있어도 좋은, C₁-C₂₀ 포화 히드رو카르빌기, C₁-C₂₀ 포화 히드رو카르빌옥시기, C₂-C₂₀ 포화 히드رو카르빌카르보닐기, C₂-C₂₀ 포화 히드رو카르빌옥시카르보닐기, C₂-C₂₀ 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기 또는 C₁-C₂₀ 포화 히드رو카르빌술포닐옥시기, 또는 -N(R^{401A})(R^{401B}), -N(R^{401C})-C(=O)-R^{401D} 또는 -N(R^{401C})-C(=O)-O-R^{401D}이다. R^{401A} 및 R^{401B}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C₁-C₆ 포화 히드رو카르빌기이다. R^{401C}는 수소 원자 또는 C₁-C₆ 포화 히드رو카르빌기이며, 할로젠 원자, 히드록시기, C₁-C₆ 포화 히드رو카르빌옥시기, C₂-C₆ 포화 히드رو카르빌카르보닐기 또는 C₂-C₆ 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기를 포함하고 있어도 좋다. R^{401D}는 C₁-C₁₆ 지방족 히드رو카르빌기, C₆-C₁₄ 아릴기 또는 C₇-C₁₅ 아랄킬기이며, 할로젠 원자, 히드록시기, C₁-C₆ 포화 히드رو카르빌옥시기, C₂-C₆ 포화 히드رو카르빌카르보닐기 또는 C₂-C₆ 포화 히드رو카르빌카르

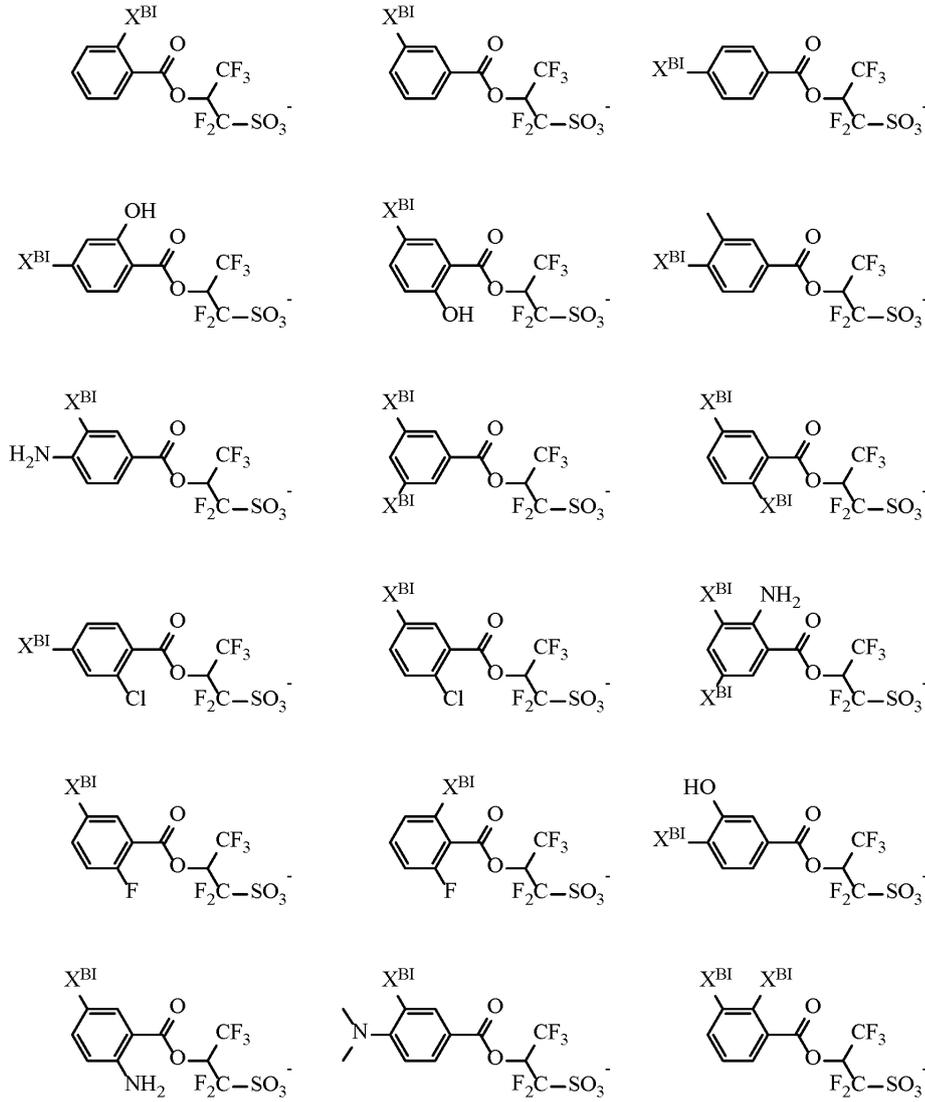
보닐옥시기를 포함하고 있어도 좋다. 상기 지방족 히드록시카르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 상기 포화 히드록시카르빌기, 포화 히드록시카르빌옥시카르보닐기, 포화 히드록시카르빌카르보닐기 및 포화 히드록시카르빌카르보닐옥시기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. p 및/또는 r이 2 이상일 때, 기 R⁴⁰¹은 동일 또는 상이하더라도 좋다. 이들 중, R⁴⁰¹로서는 히드록시기, -N(R^{401C})-C(=O)-R^{401D}, -N(R^{401C})-C(=O)-O-R^{401D}, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 메틸기, 메톡시기 등이 바람직하다.

[0228] 식 (3-1) 및 (3-2) 중, Rf¹~Rf⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이며, Rf¹~Rf⁴ 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. Rf¹과 Rf²가 함께 결합하여 카르보닐기를 형성하여도 좋다. Rf³ 및 Rf⁴가 모두 불소 원자인 것이 바람직하다.

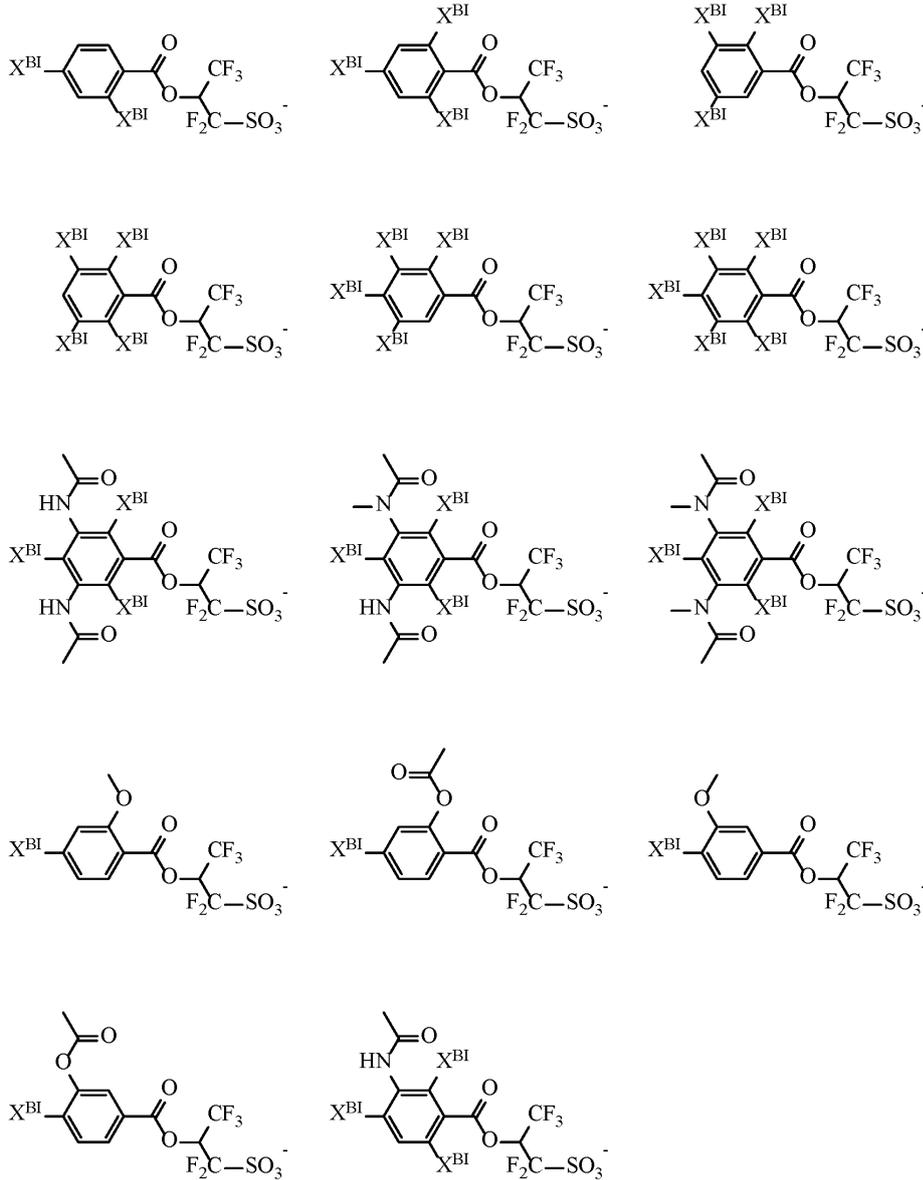
[0229] R⁴⁰²~R⁴⁰⁶은 각각 독립적으로 할로겐 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₂₀ 히드록시카르빌기이다. 상기 히드록시카르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그 예로서는 식 (1-1) 및 (1-2)에서 히드록시카르빌기 R¹⁰¹~R¹⁰⁵로서 상기 예시한 것을 들 수 있다. 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 히드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 머캅토기, 술폰기, 술폰기 또는 술포늄염 함유 기로 치환되어 있어도 좋고, 이들 기의 탄소 원자의 일부가 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 아마이드 결합, 카보네이트 결합 또는 술폰산 에스테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. R⁴⁰² 및 R⁴⁰³이 함께 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 상기 고리로서는, 식 (1-1)에서 R¹⁰¹과 R¹⁰²가 함께 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 형성하는 고리로서 상기 기재한 것을 들 수 있다.

[0230] 식 (3-1)로 표시되는 술포늄염의 양이온으로서는 식 (1-1)로 표시되는 술포늄염의 양이온으로서 상기 예시한 것을 들 수 있다. 식 (3-2)로 표시되는 요오도늄염의 양이온으로서는 식 (1-2)로 표시되는 요오도늄염의 양이온으로서 상기 예시한 것을 들 수 있다.

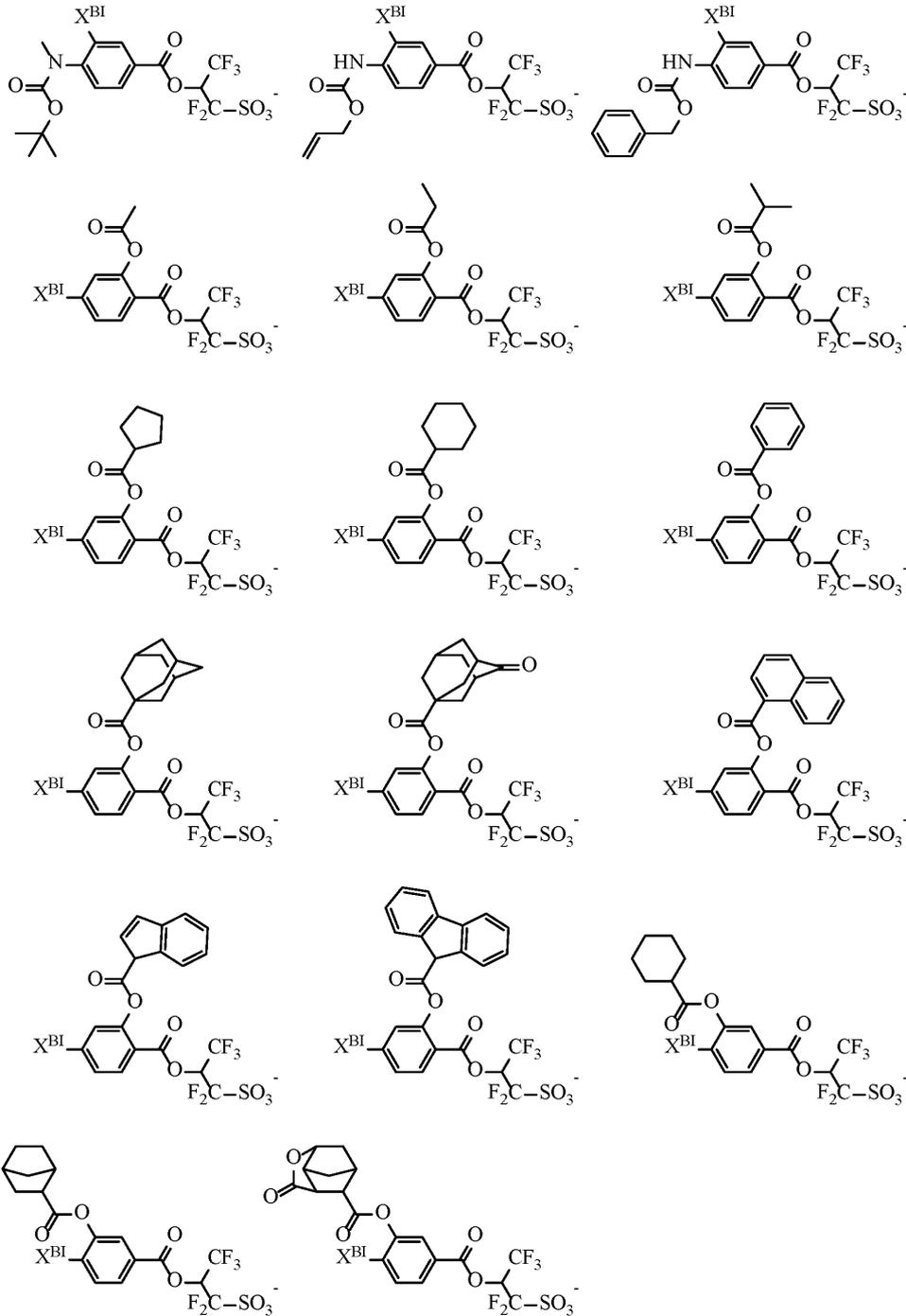
[0231] 식 (3-1) 및 (3-2)로 표시되는 오늄염의 음이온으로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 식 중, X^{BI}는 상기 정의된 바와 같다.



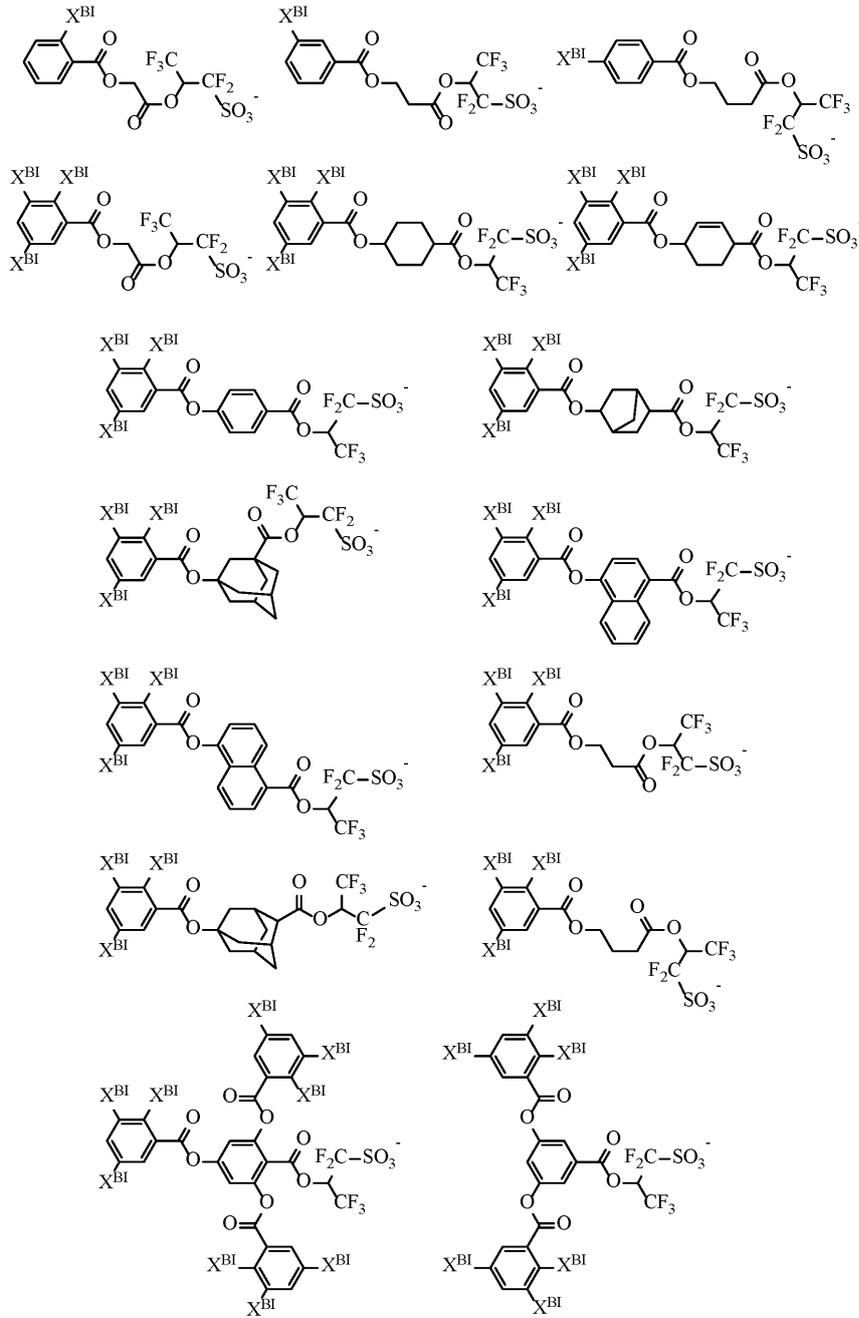
[0232]



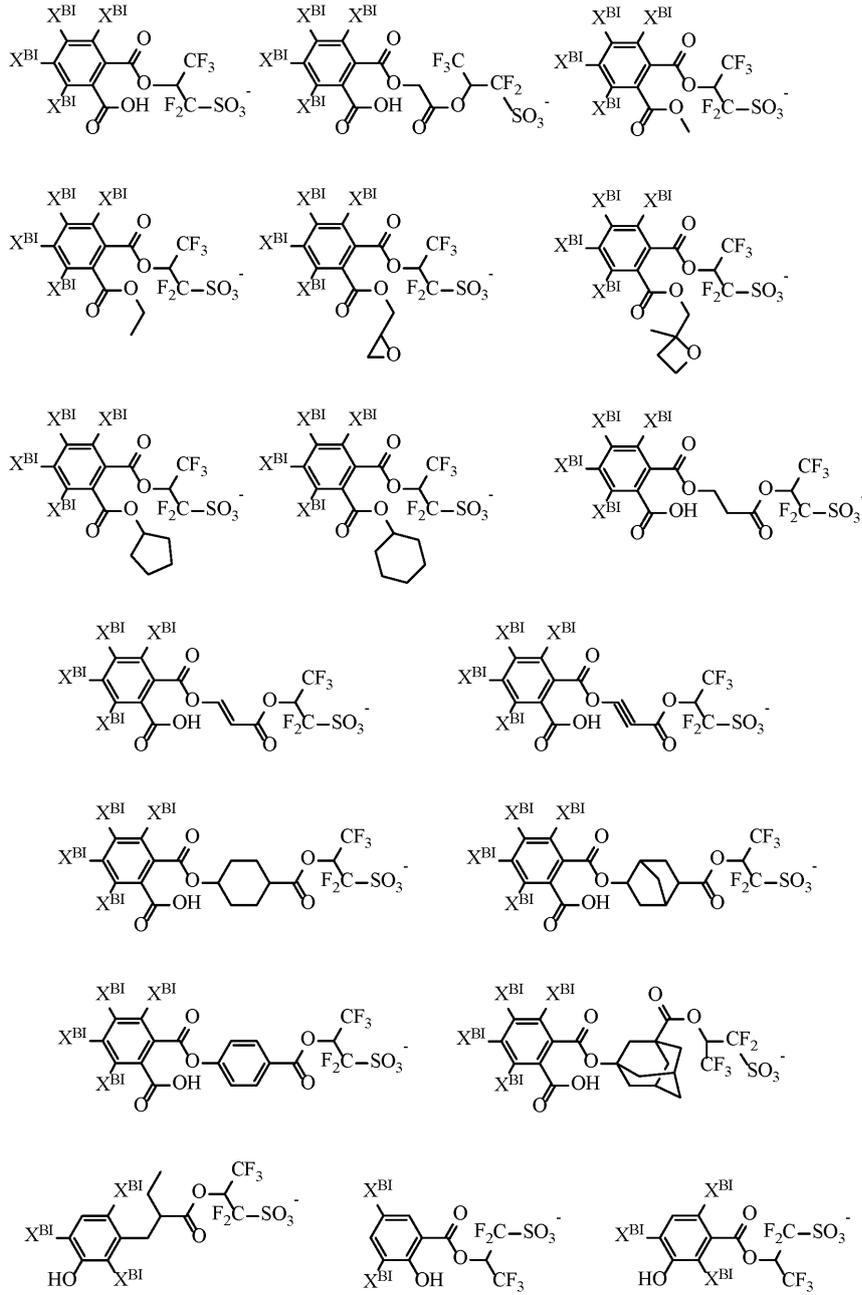
[0233]



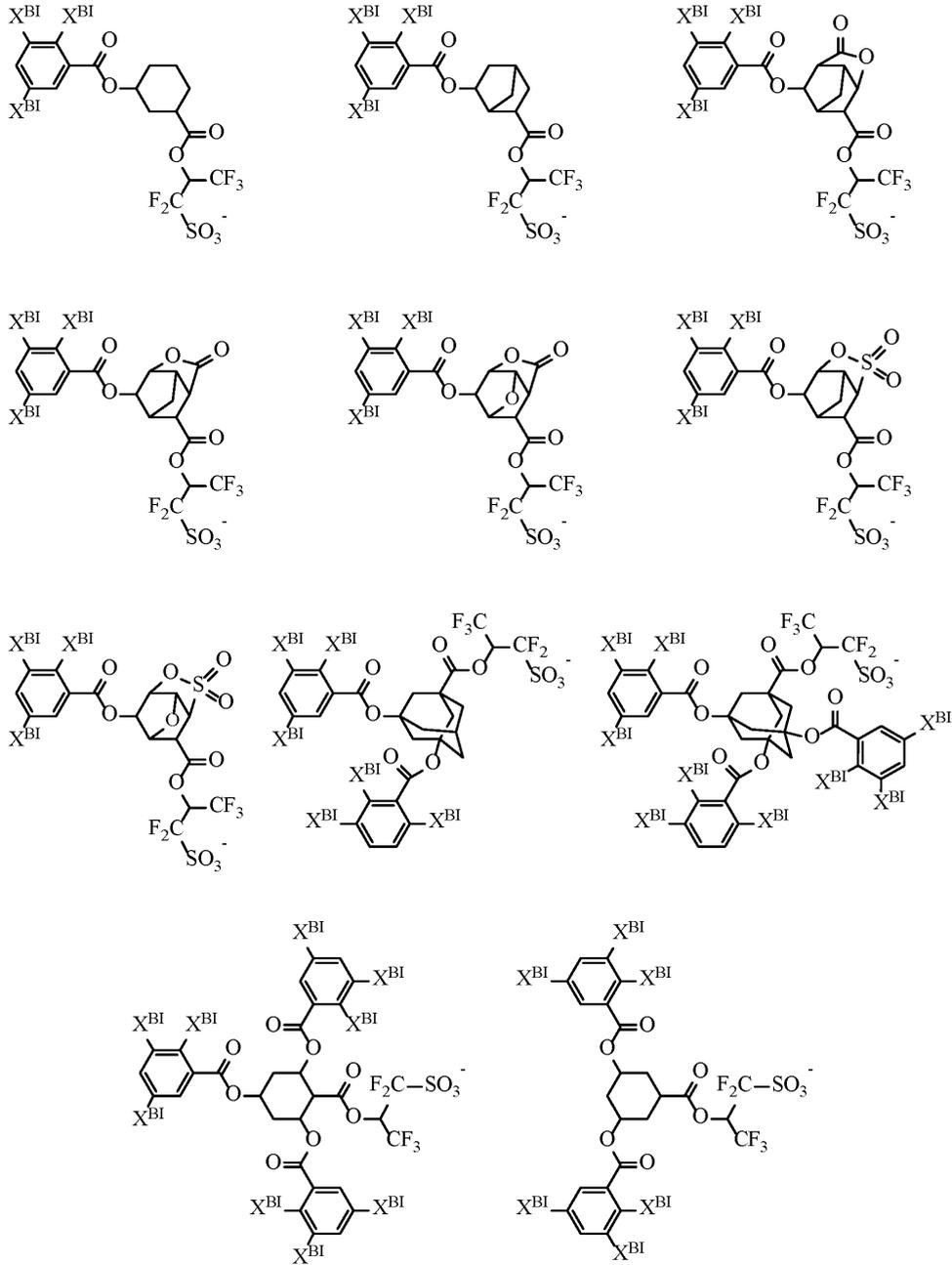
[0234]



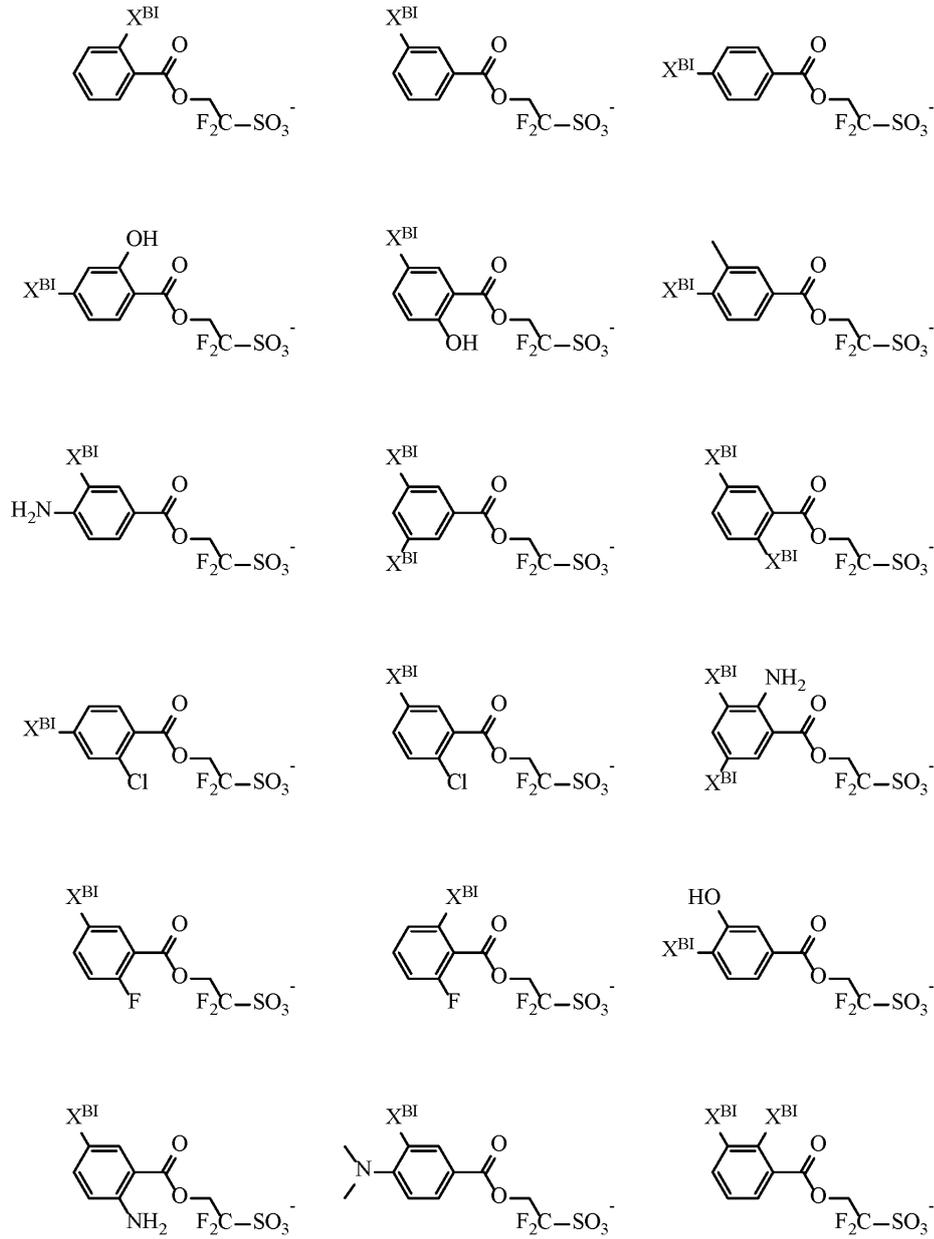
[0235]



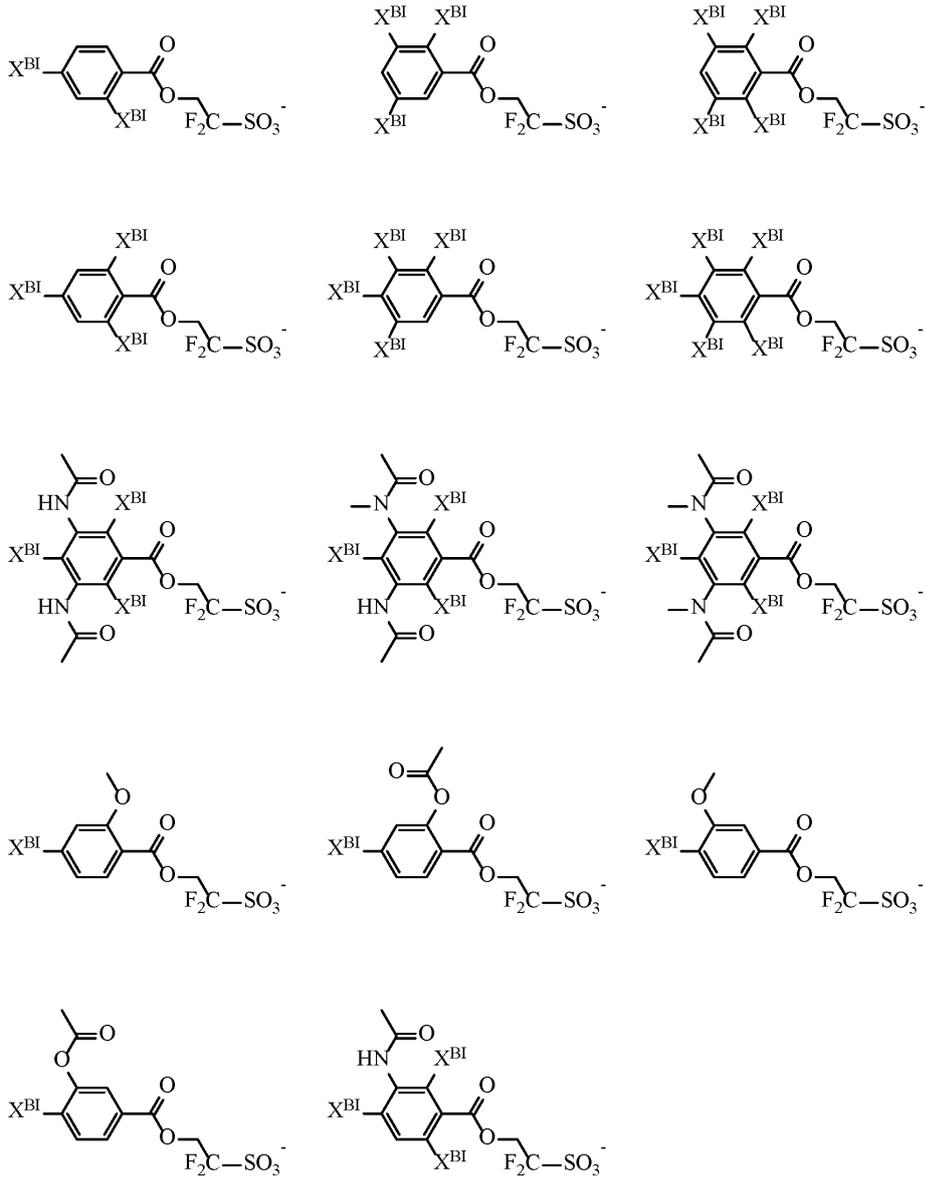
[0236]



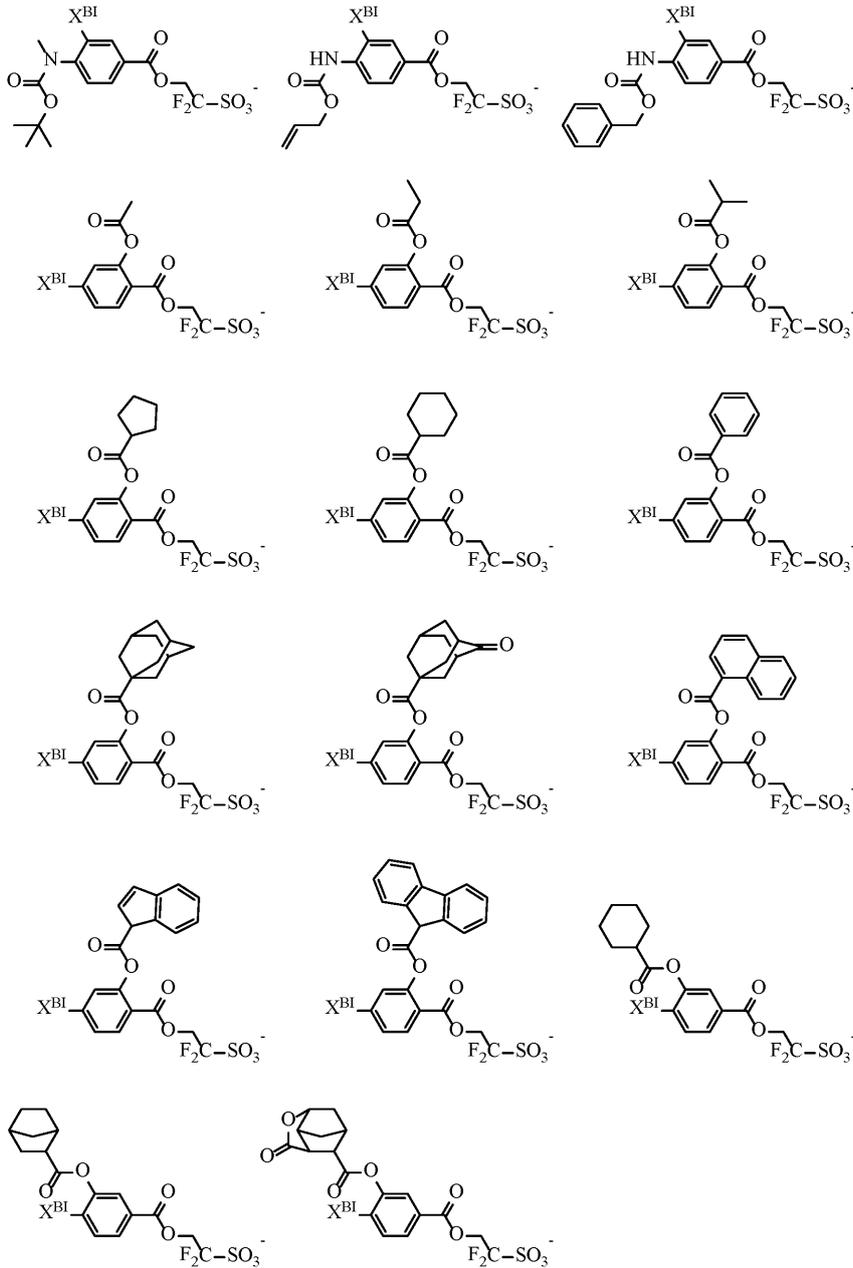
[0237]



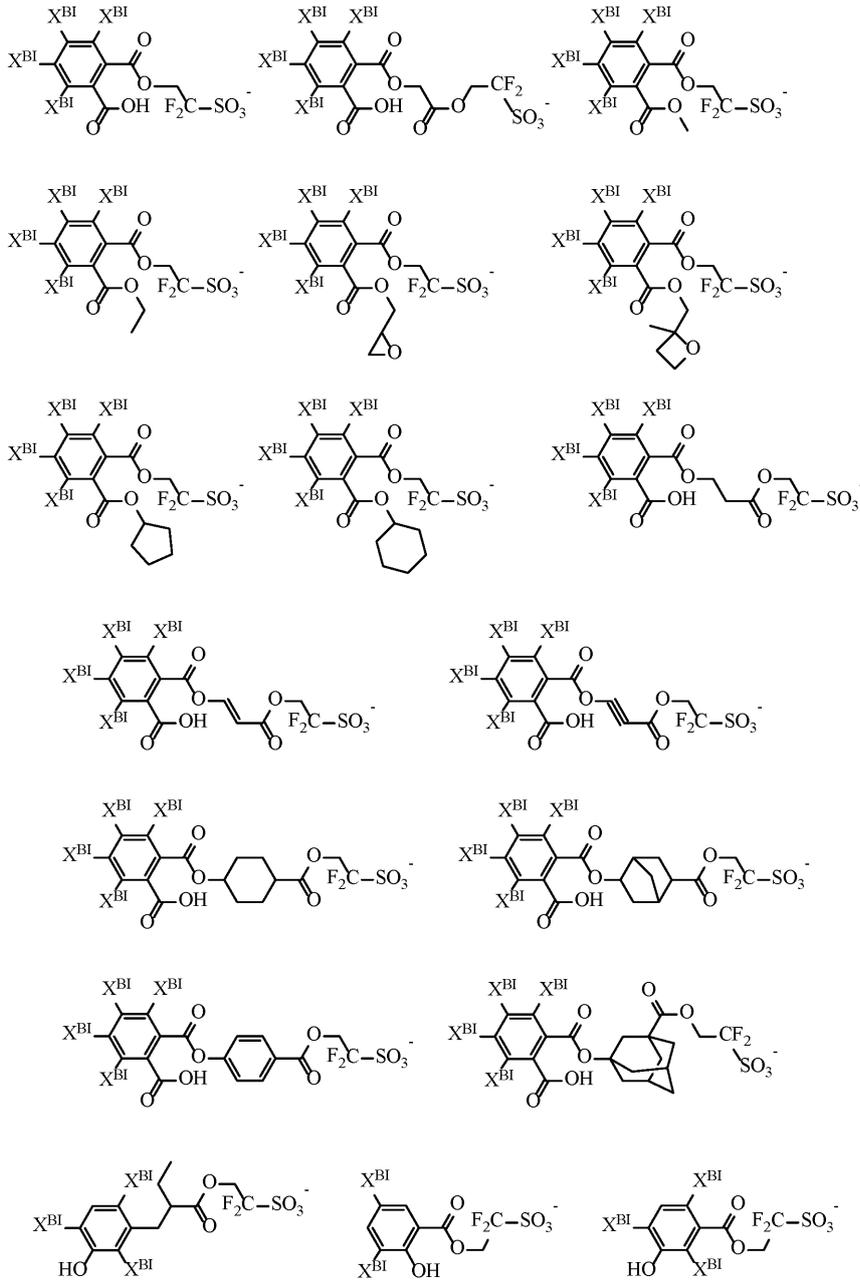
[0238]



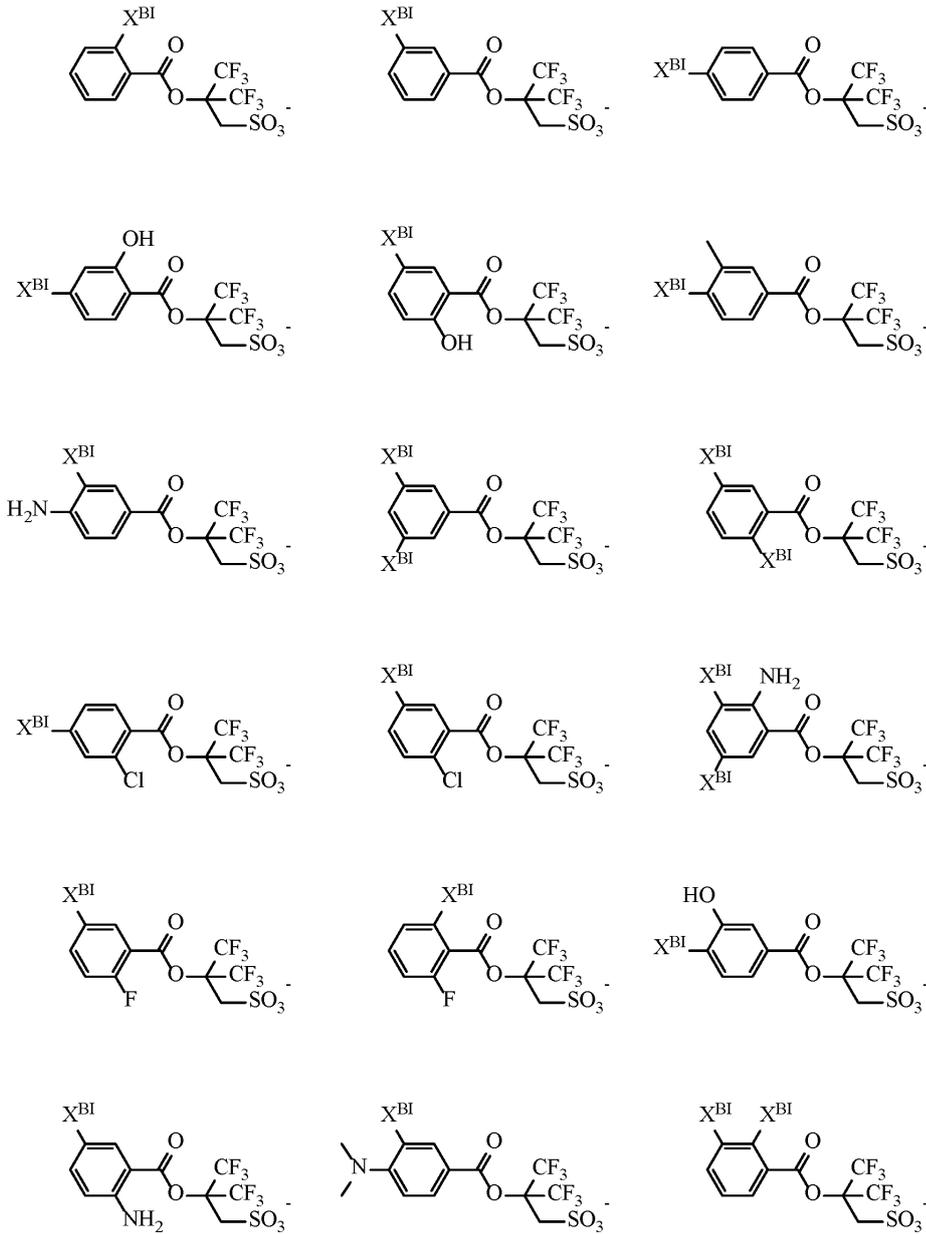
[0239]



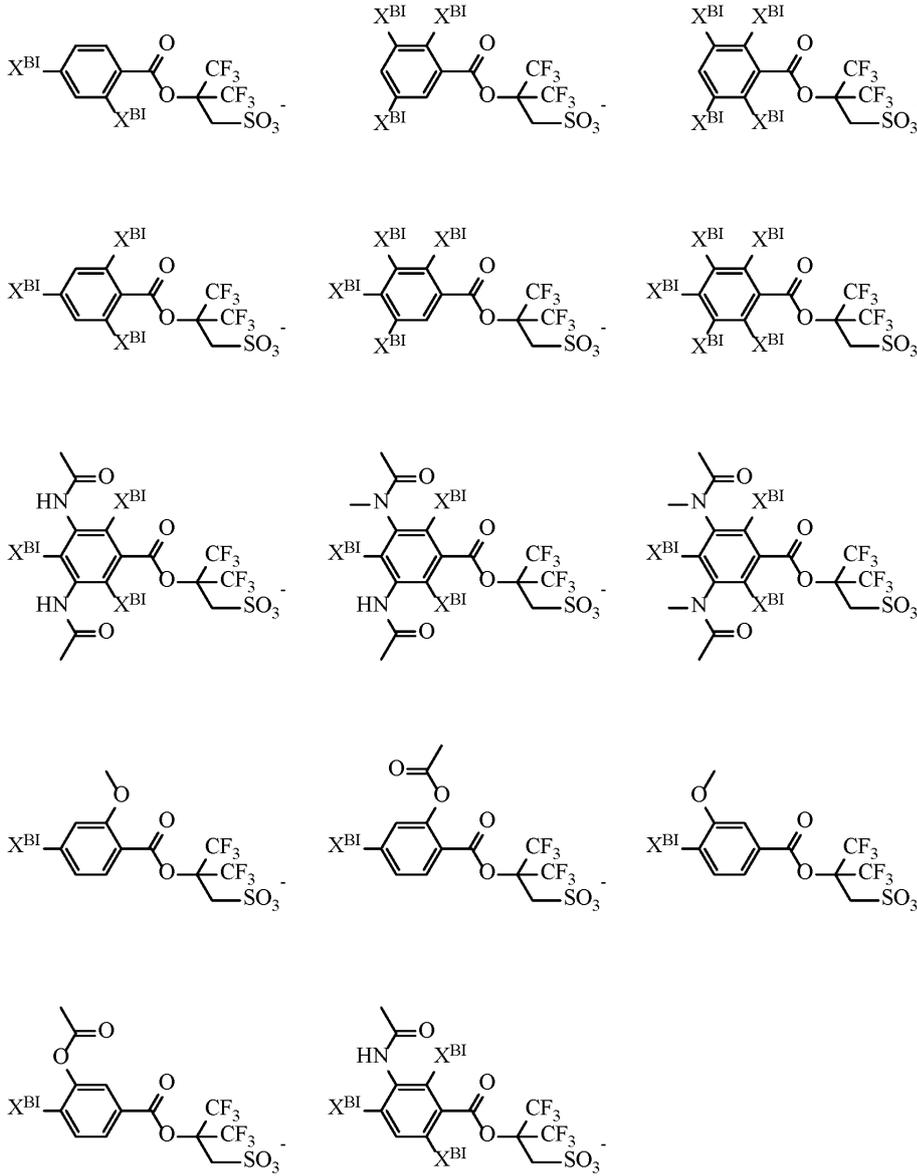
[0240]



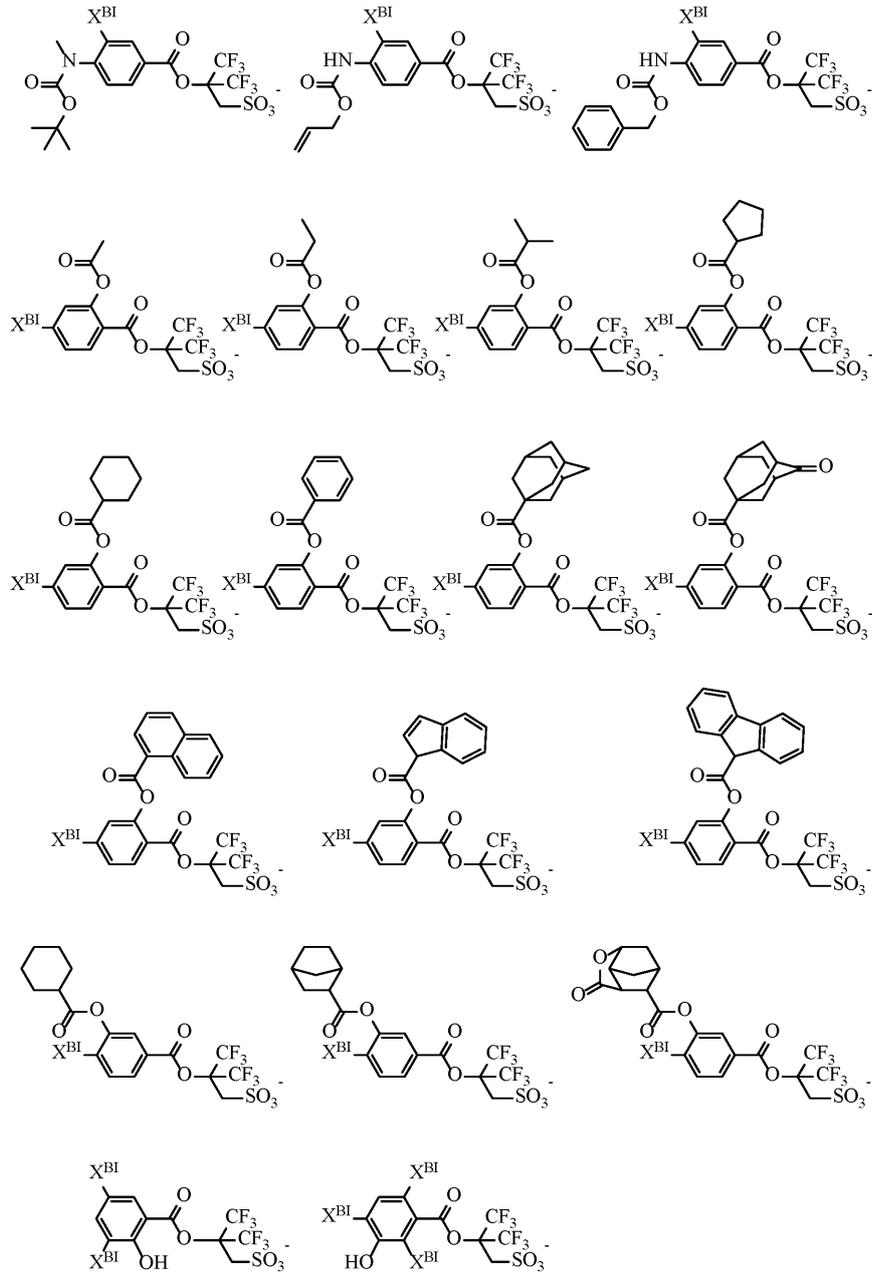
[0241]



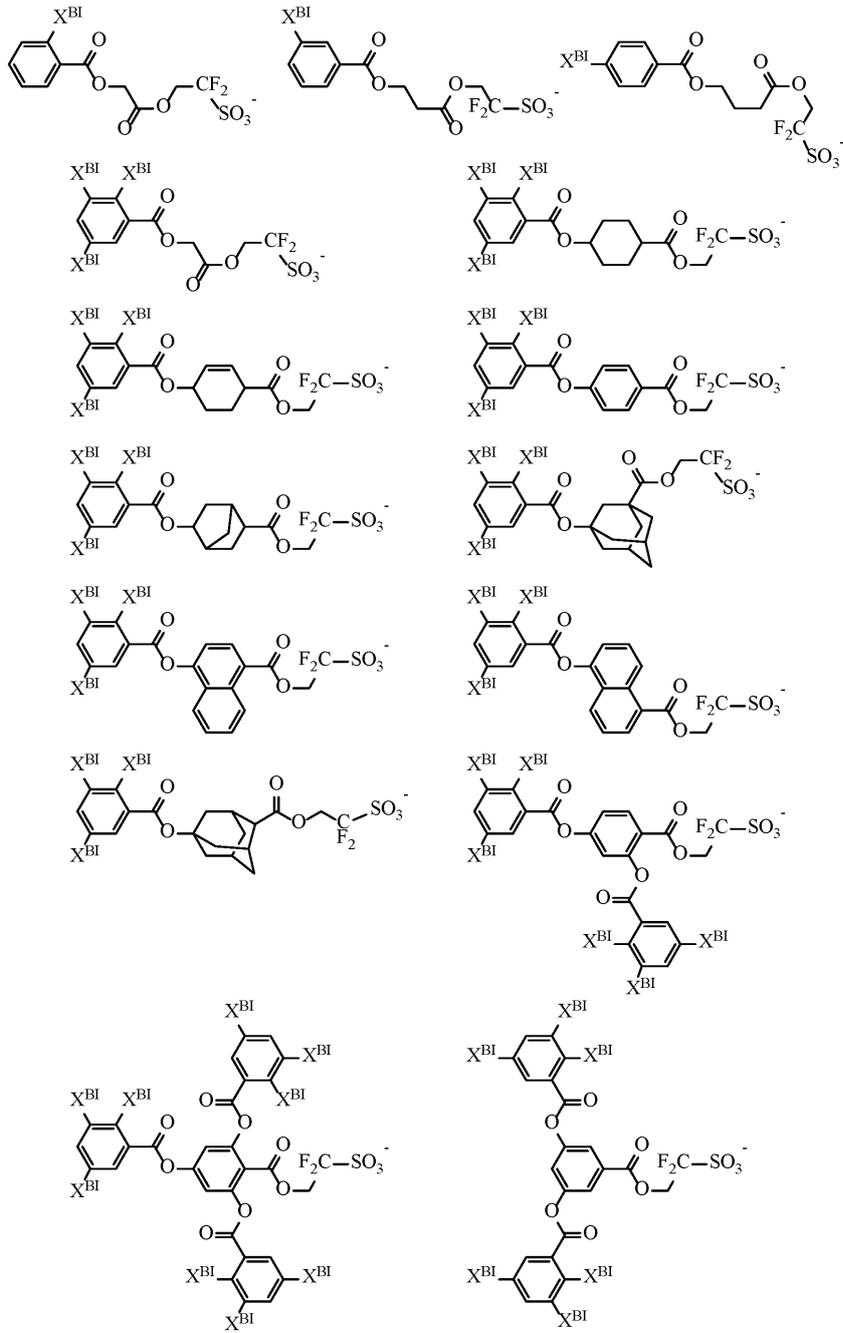
[0242]



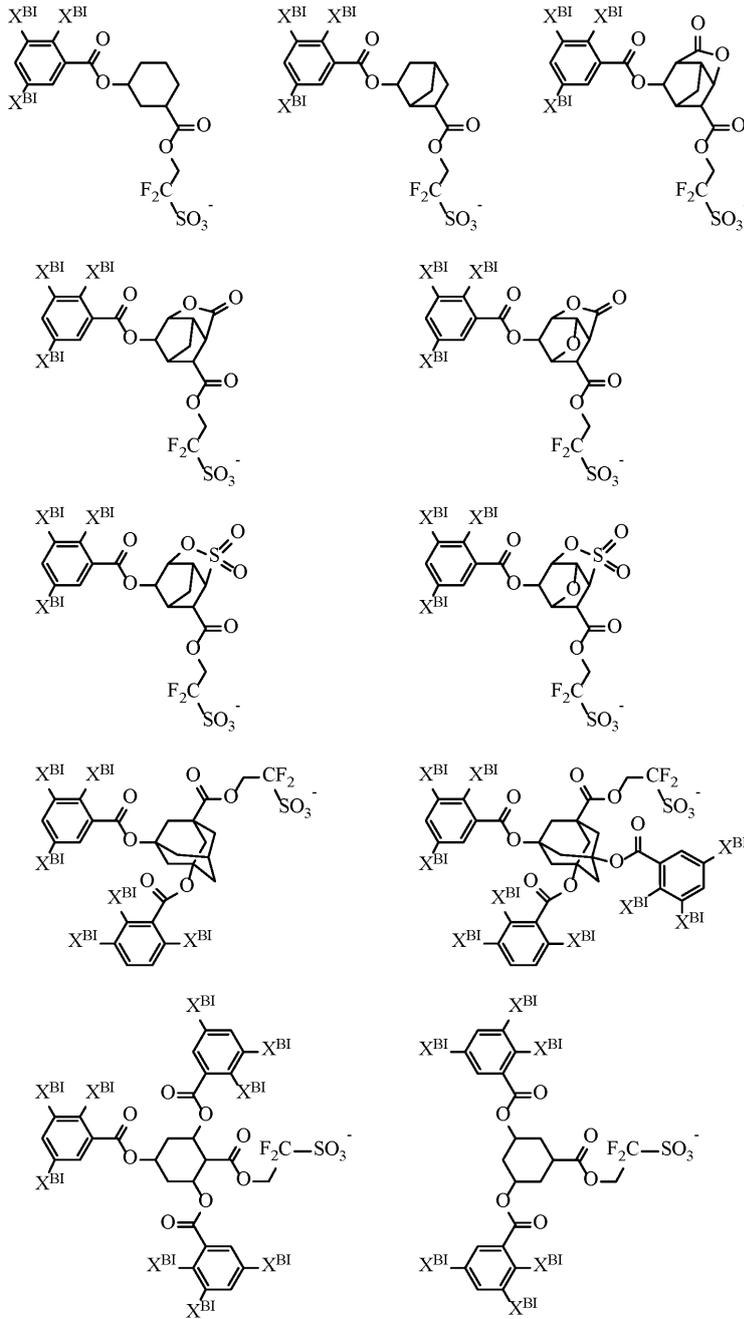
[0243]



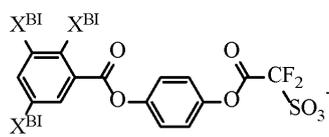
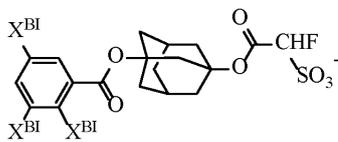
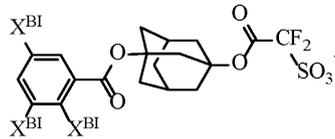
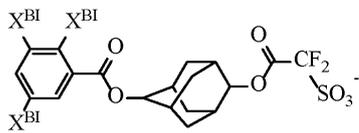
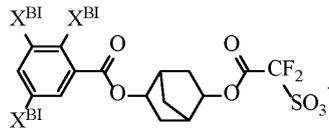
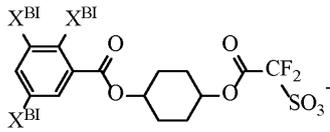
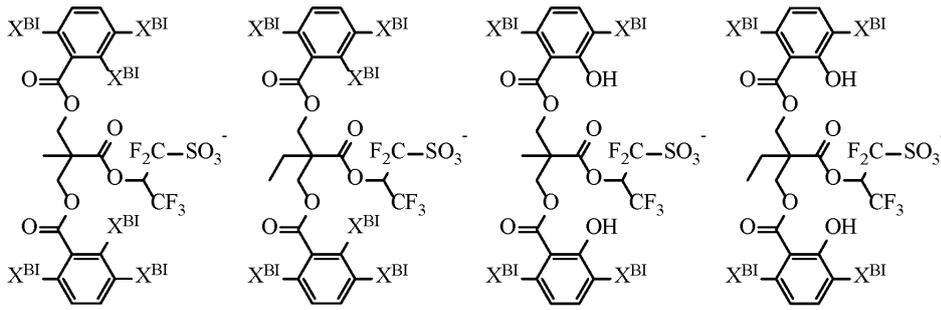
[0244]



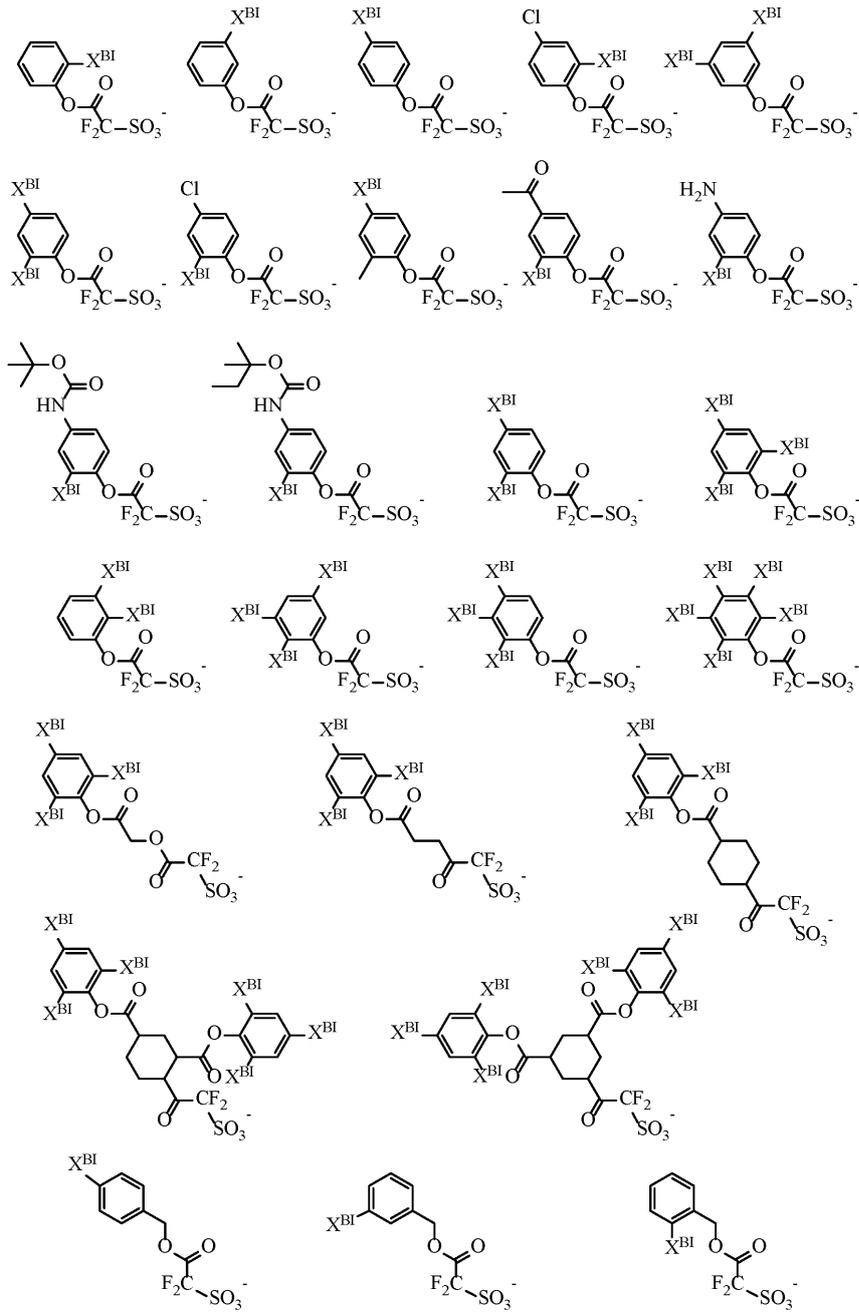
[0245]



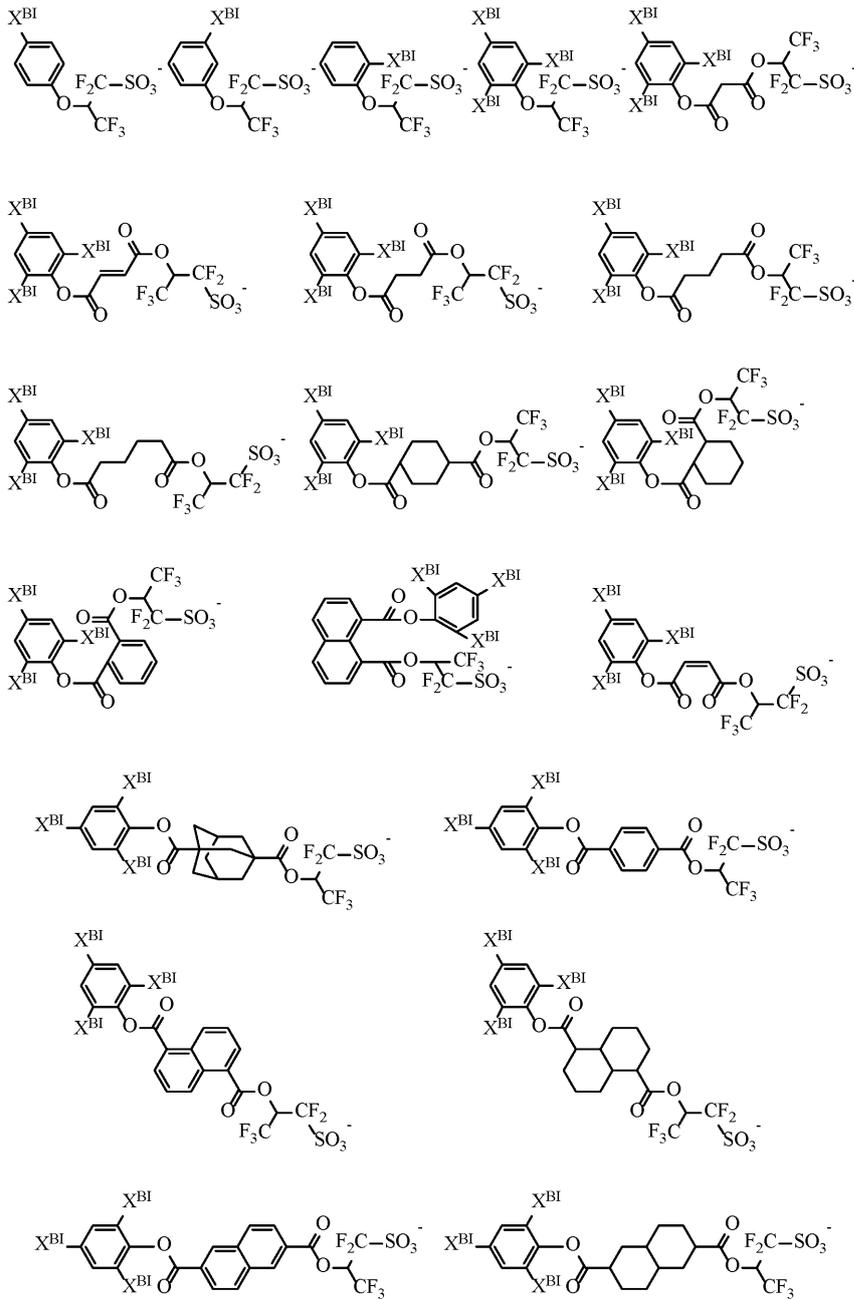
[0246]



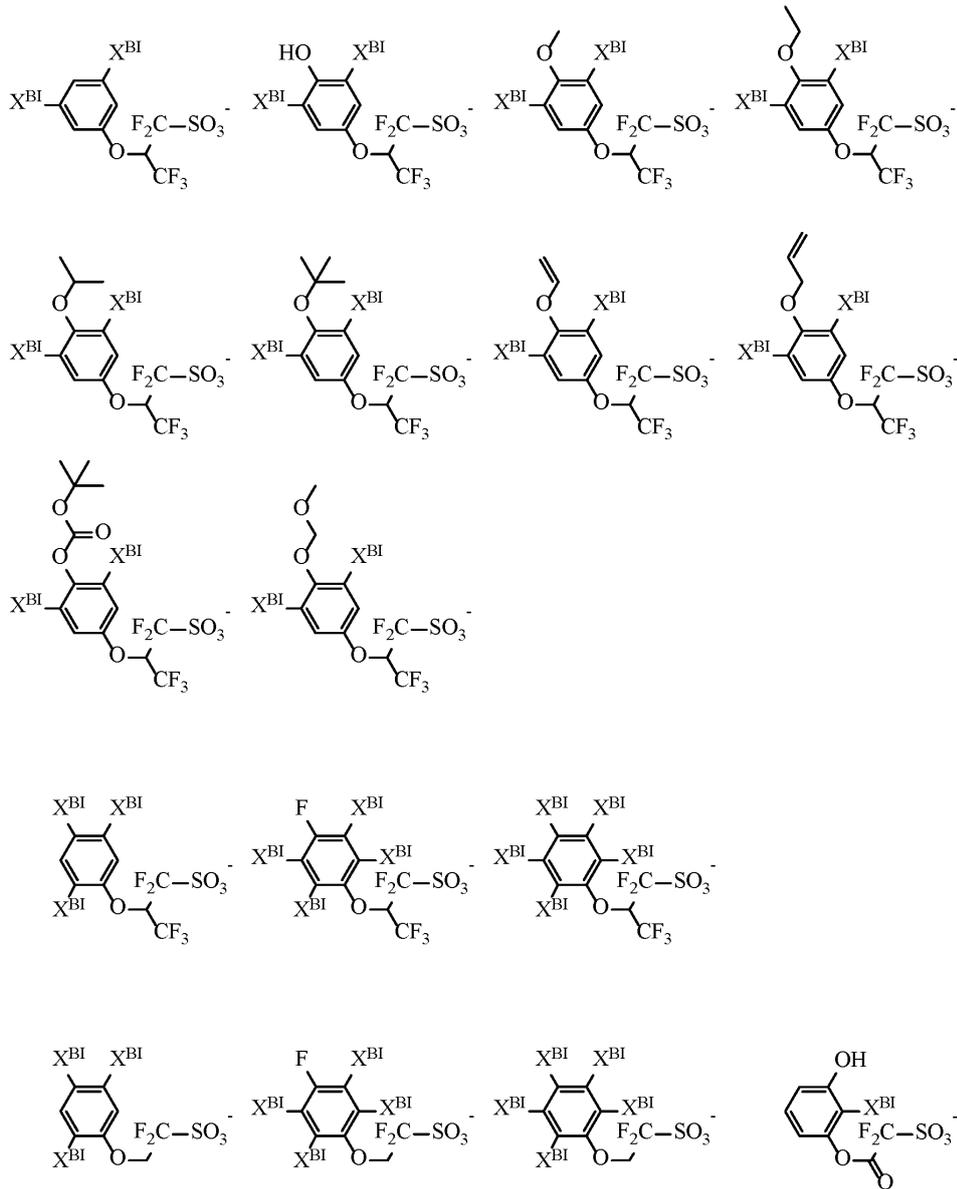
[0247]



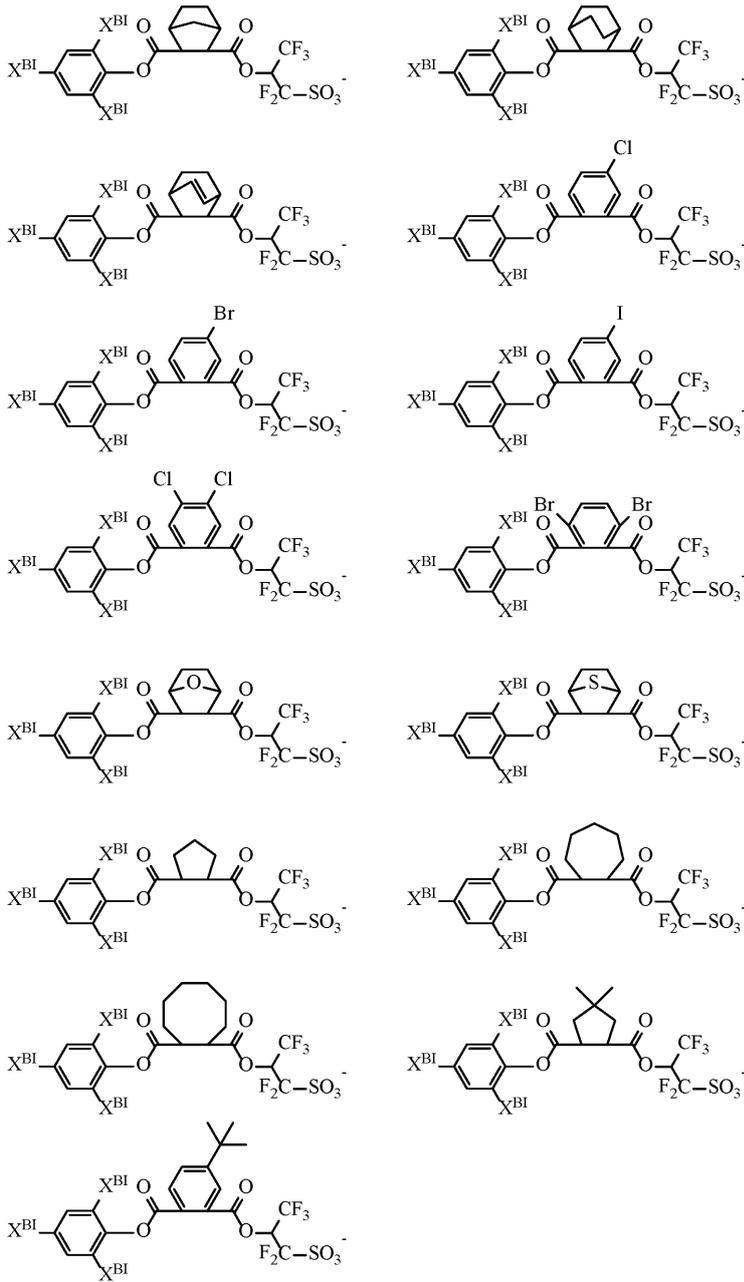
[0248]



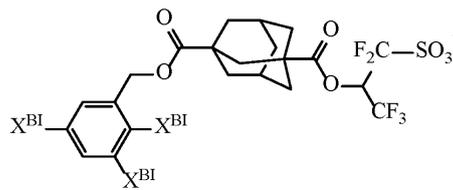
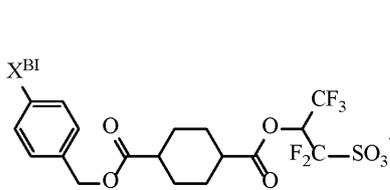
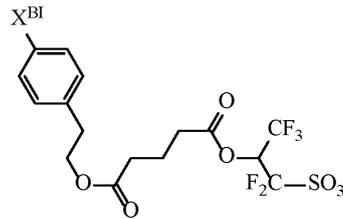
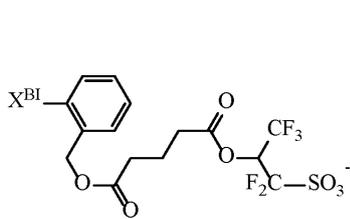
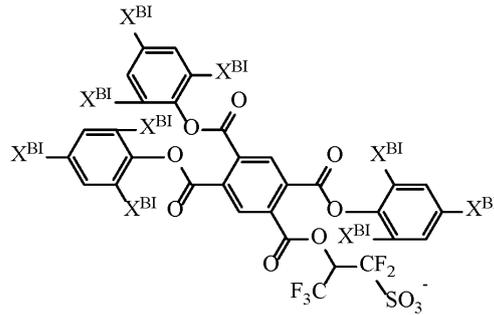
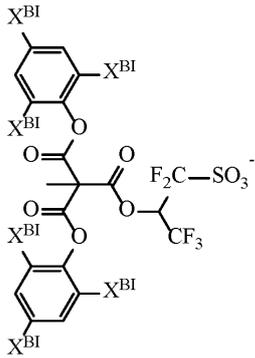
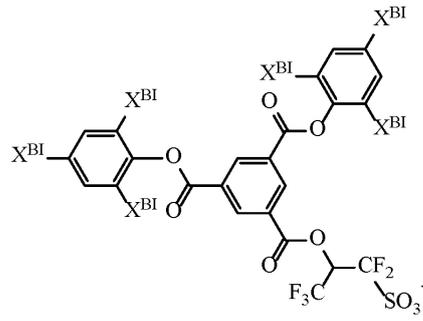
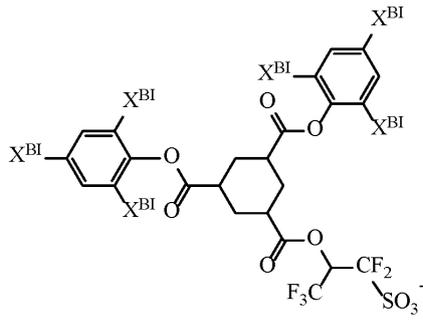
[0249]



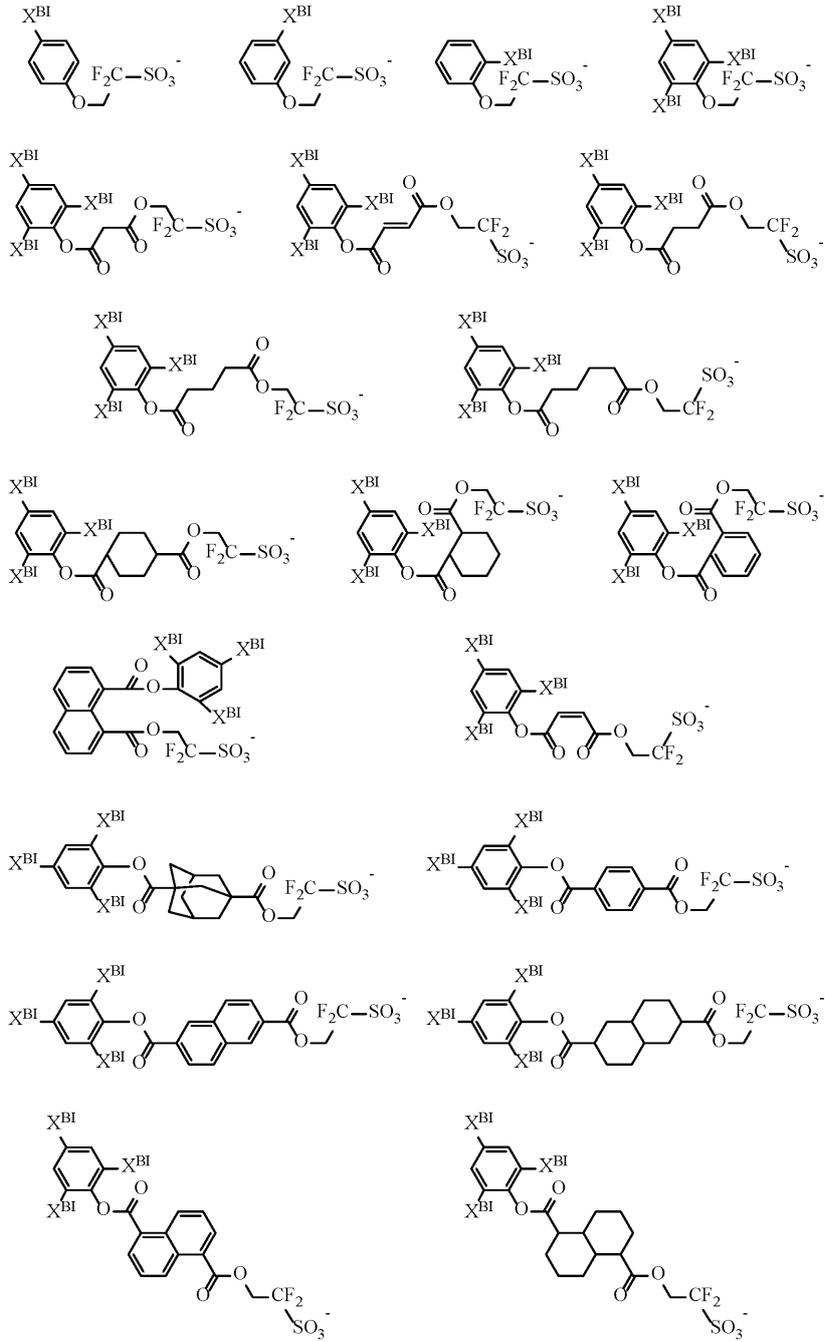
[0250]



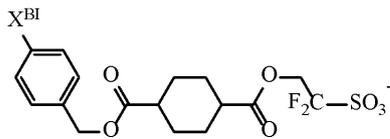
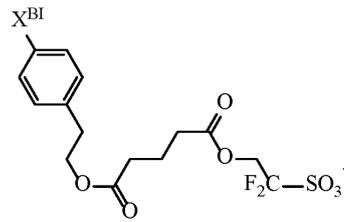
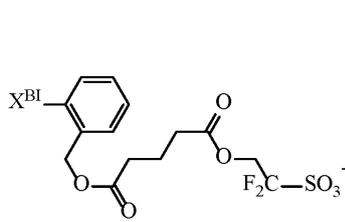
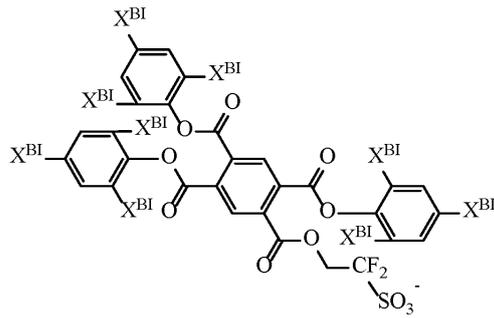
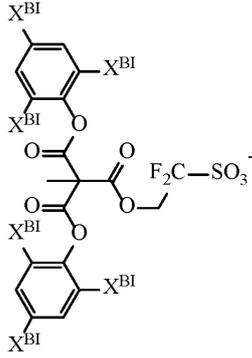
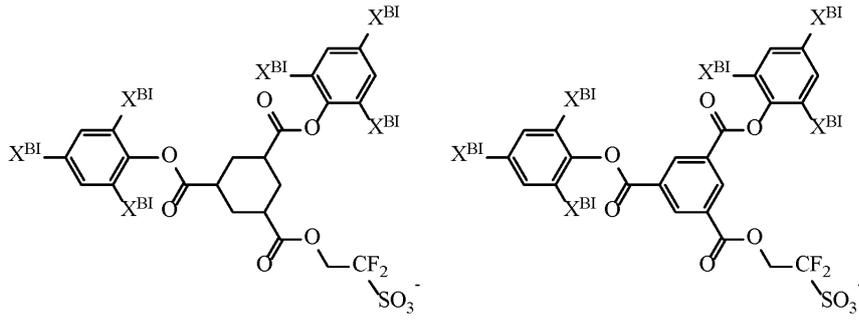
[0251]



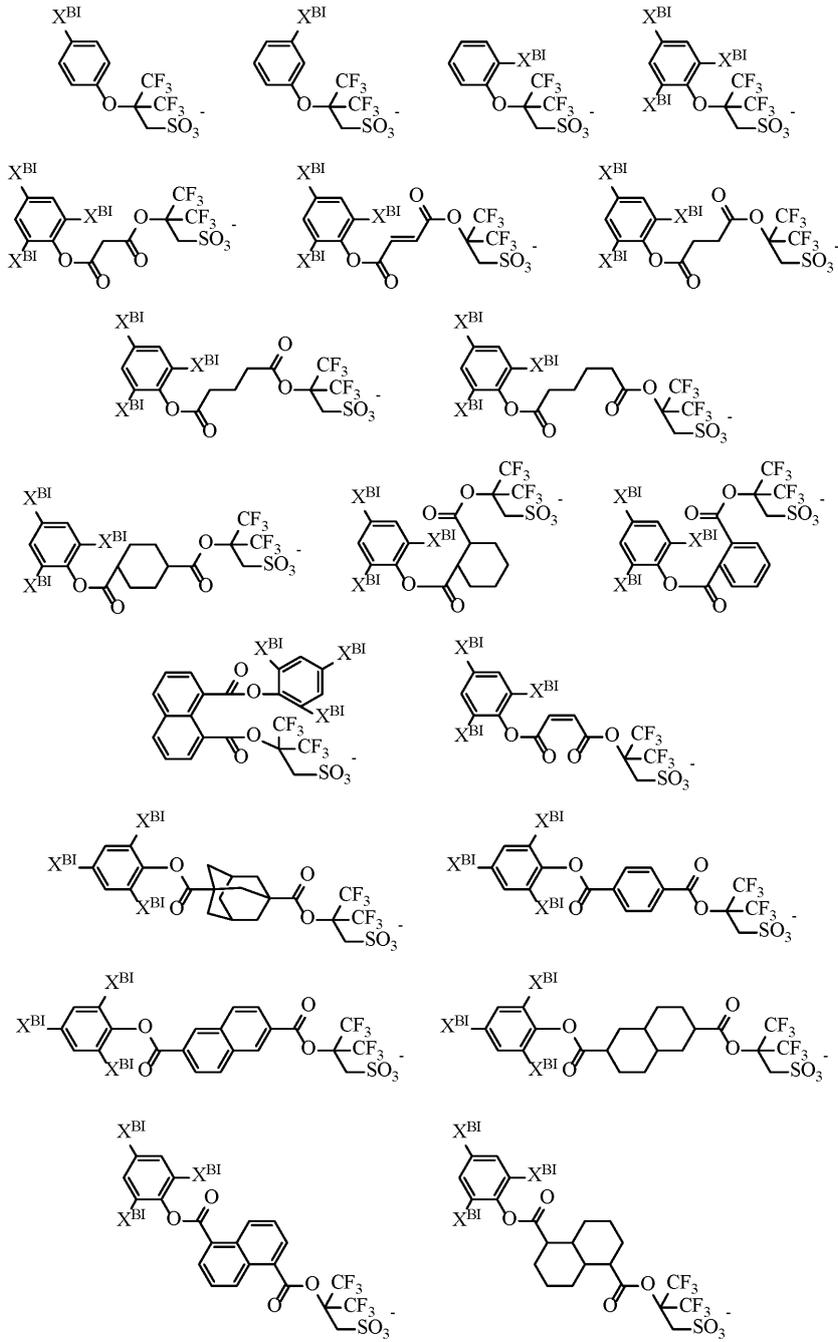
[0252]



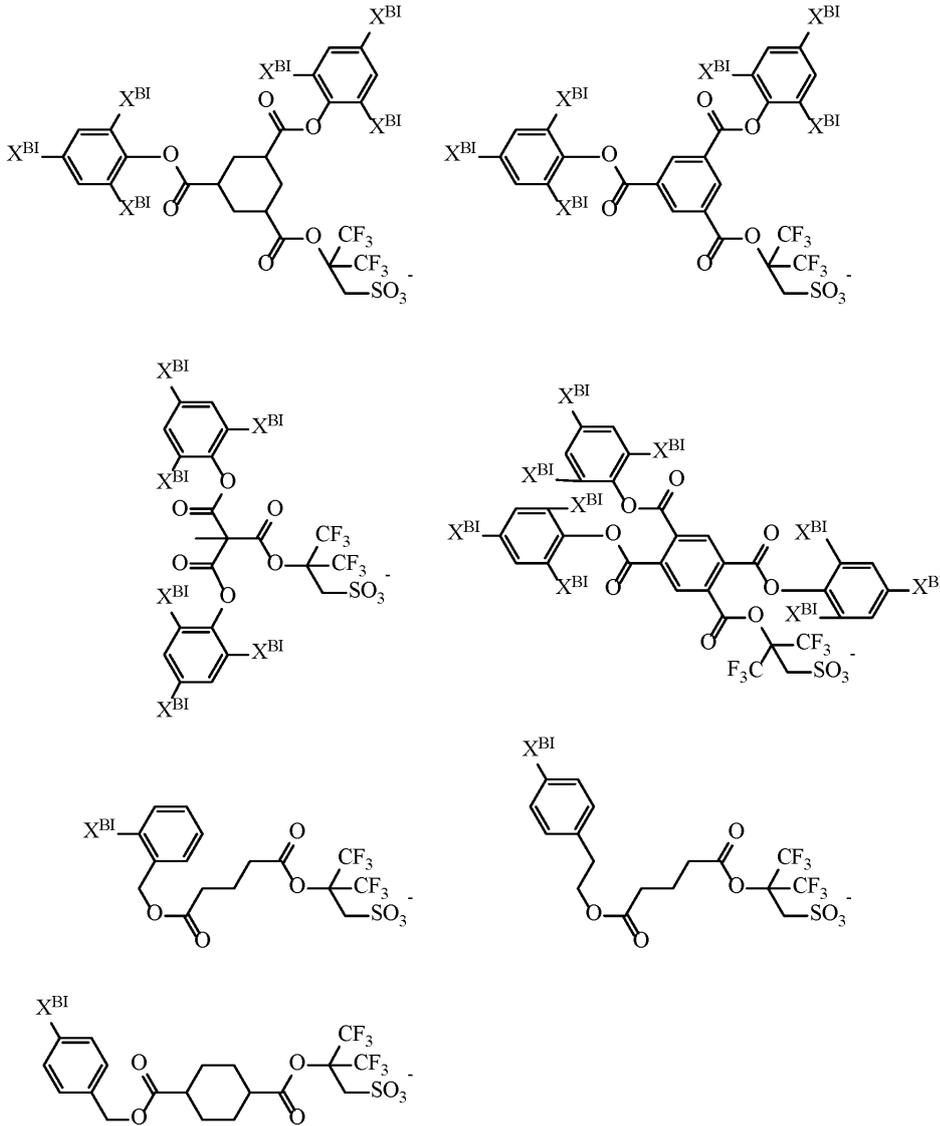
[0253]



[0254]



[0255]



[0256]

[0257]

사용시, 첨가형 산발생제의 함유량은, 베이스 폴리머 100 중량부에 대하여 0.1~50 중량부가 바람직하고, 1~40 중량부가 보다 바람직하다. 본 발명의 레지스트 재료는, 상기 베이스 폴리머가 반복 단위 (f) 및/또는 첨가형 산발생제를 포함할 때, 화학 증폭 레지스트 재료로서 기능한다.

[0258]

유기 용제

[0259]

본 발명의 레지스트 재료에는 유기 용제가 첨가되어도 좋다. 본 발명에서 사용되는 유기 용제는 상술한 성분 및 그 밖의 성분을 용해할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 상기 유기 용제는 JP-A 2008-111103, 단락 [0144]-[0145](USP 7,537,880)에 기재되어 있다. 상기 용제로는 시클로헥산, 시클로펜타논, 메틸-2-n-펜틸케톤, 2-헵타논 등의 케톤류; 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 디아세톤알콜(DAA) 등의 알콜류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 락트산에틸, 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산 tert-부틸, 프로피온산 tert-부틸, 프로필렌글리콜모노 tert-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류; γ-부티rol락톤 등의 락톤류 등을 들 수 있으며, 상기 유기 용제는 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0260]

상기 유기 용제의 함유량은, 베이스 폴리머 100 중량부에 대하여 100~10,000 중량부가 바람직하고, 200~8,000 중량부가 보다 바람직하다.

[0261]

그 밖의 성분

[0262] 상술한 성분에 더하여, 상기 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머 이외의 켄처(이하, 그 밖의 켄처라고도 한다.), 계면활성제, 용해저지제, 가교제 등의 그 밖의 성분을 목적에 따라서 조합하고 배합하여 포지티브형 레지스트 재료 또는 네거티브형 레지스트 재료를 구성할 수 있다. 이 포지티브형 레지스트 재료 또는 네거티브형 레지스트 재료는, 노광부에서는 상기 베이스 폴리머가 촉매 반응에 의해 현상액에 대한 용해 속도가 가속되기 때문에, 매우 고감도를 갖는다. 또한, 레지스트막의 용해 콘트라스트 및 해상성이 높고, 노광 여유도가 있고, 프로세스 적응성이 우수하여, 노광 후의 패턴 형상이 양호하면서 산 확산을 억제할 수 있으므로 조밀 치수의 차가 작다. 이들 이점에서 상기 재료는 실용성이 높아, VLSI 제조용 패턴 형성 재료로서 적합하다.

[0263] 상기 그 밖의 켄처는 전형적으로는 종래의 염기성 화합물에서 선택된다. 종래의 염기성 화합물로서는, 제1급, 제2급, 제3급의 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환 아민류, 카르복시기를 갖는 함질소 화합물, 술폰닐기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알콜성 함질소 화합물, 아미드류, 이미드류, 카바메이트류 등을 들 수 있다. JP-A 2008-111103, 단락 [0146]~[0164]에 기재된 제1급, 제2급, 제3급의 아민 화합물, 특히 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 락톤환, 시아노기 또는 술폰산에스테르 결합을 갖는 아민 화합물, 및 JP 3790649에 기재된 카바메이트기를 갖는 화합물 등도 포함된다. 이러한 염기성 화합물을 첨가하는 것은, 레지스트막 내에서의 산의 확산 속도를 더욱 억제하거나 형상을 보정하는 데에 효과적일 수 있다.

[0264] JP-A 2020-027297에 기재된 요오드화 방향족기를 갖는 아민 화합물도 유용한 켄처이다. 이 화합물은, EUV의 흡수가 크기 때문에 증감 효과가 있고, 분자량이 크기 때문에 산 확산 제어 효과가 높다.

[0265] 상기 그 밖의 켄처로서, USP 8,795,942(JP-A 2008-158339)에 기재된 α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산의 술폰늄염, 요오드늄염, 암모늄염 등의 오늄염 및 카르복실산의 유사한 오늄 염을 들 수 있다. α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산 및 메티드산은, 카르복실산에스테르의 산불안정기를 탈보호시키는 데 필요하지만, α 위치가 불소화되어 있지 않은 오늄염과의 염 교환에 의해서 α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산 및 카르복실산이 방출된다. α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산 및 카르복실산은 탈보호 반응을 일으키지 않기 때문에 켄처로서 기능한다.

[0266] 이러한 켄처로서는, 하기 식 (4)로 표시되는 화합물(α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산의 오늄염) 및 하기 식 (5)로 표시되는 화합물(카르복실산의 오늄염)을 들 수 있다.



[0267] 식 (4) 중, R⁵⁰¹은 수소 원자 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₄₀ 히드رو카르빌기이지만, 술폰기의 α 위치의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자가 불소 원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 것을 제외한다.

[0269] 상기 히드رو카르빌기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-펜틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기, 노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 아다만틸기, 아다만틸메틸기 등의 환식 포화 히드رو카르빌기; 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 알케닐기; 시클로헥세닐기 등의 환식 불포화 지방족 히드رو카르빌기; 페닐기, 나프틸기, 알킬페닐기(예컨대 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-n-부틸페닐기 등), 디알킬페닐기(예컨대 2,4-디메틸페닐기, 2,4,6-트리이소프로필페닐기 등), 알킬나프틸기(예컨대 메틸나프틸기, 에틸나프틸기 등), 디알킬나프틸기(예컨대 디메틸나프틸기, 디에틸나프틸기 등) 등의 아릴기; 티에닐기 등의 헤테로아릴기; 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등의 아랄킬기 등을 들 수 있다.

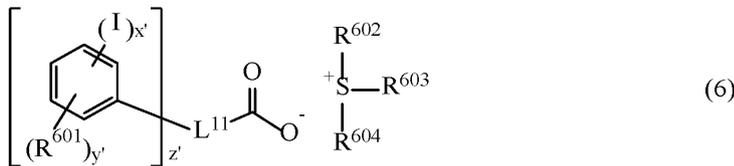
[0270] 이들 기의 수소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자 함유 기로 치환되어 있어도 좋고, 이들 기의 탄소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자 함유 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술폰환, 카르복실산무수물, 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다. 헤

테로 원자를 포함하는 히드록시페닐기로서는, 4-히드록시페닐기, 4-메톡시페닐기, 3-메톡시페닐기, 2-메톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 4-tert-부톡시페닐기, 3-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기; 메톡시나프틸기, 에톡시나프틸기, n-프로폭시나프틸기, n-부톡시나프틸기 등의 알콕시나프틸기; 디메톡시나프틸기, 디에톡시나프틸기 등의 디알콕시나프틸기; 전형적으로는 2-페닐-2-옥소에틸기, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸기, 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸기 등의 2-아릴-2-옥소에틸기 등의 아릴옥소알킬기 등이 적절하다.

[0271] 식 (5) 중, R⁵⁰²는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₄₀ 히드록시페닐기이다. 히드록시페닐기 R⁵⁰²로서는 히드록시페닐기 R⁵⁰¹로서 상기 예시한 것을 들 수 있다. 트리플루오로메틸기, 트리플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로-1-메틸-1-히드록시에틸기, 2,2,2-트리플루오로-1-(트리플루오로메틸)-1-히드록시에틸기 등의 불소화 알킬기, 펜타플루오로페닐기, 4-트리플루오로메틸페닐기 등의 불소화 아릴기 등도 포함된다.

[0272] 식 (4) 및 (5) 중, M_q⁺은 양이온이다. 상기 양이온으로서, 술포늄 양이온, 요오도늄 양이온 및 암모늄 양이온에서 선택되는 것이 바람직하고, 술포늄 양이온 또는 요오도늄 양이온이 보다 바람직하다. 상기 술포늄 양이온으로서 식 (1-1)로 표시되는 술포늄염의 양이온으로서 상기 예시한 것을 들 수 있다. 상기 요오도늄 양이온으로서 식 (1-2)로 표시되는 요오도늄염의 양이온으로서 상기 예시한 것을 들 수 있다.

[0273] 그 밖의 켄처로서 하기 식 (6)으로 표시되는 요오드화벤젠환 함유 카르복실산의 술포늄염도 유용하다.



[0274] 식 (6) 중, x'는 1~5의 정수이고, y'는 0~3의 정수이며, z'는 1~3의 정수이다.

[0275] 식 (6) 중, R⁶⁰¹은 히드록시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 또는 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐으로 치환되어도 좋은, C₁-C₆ 포화 히드록시페닐기, C₁-C₆ 포화 히드록시페닐옥시기, C₂-C₆ 포화 히드록시페닐카르보닐옥시기 또는 C₁-C₄ 포화 히드록시페닐술포닐옥시기, 또는 -N(R^{601A})-C(=O)-R^{601B} 또는 -N(R^{601A})-C(=O)-O-R^{601B}이다. R^{601A}는 수소 원자 또는 C₁-C₆ 포화 히드록시페닐기이다. R^{601B}는 C₁-C₆ 포화 히드록시페닐기 또는 C₂-C₈ 불포화 지방족 히드록시페닐기이다.

[0276] 식 (6) 중, L¹¹은 단결합 또는 C₁-C₂₀ (z'+1)가 연결기이며, 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술포늄, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠 원자, 히드록시기 및 카르복시기에서 선택되는 적어도 하나의 기를 포함하고 있어도 좋다. 상기 포화 히드록시페닐기, 포화 히드록시페닐옥시기, 포화 히드록시페닐카르보닐옥시기 및 포화 히드록시페닐술포닐옥시기는 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. y' 및/또는 z'가 2 또는 3일 때, 기들 R⁶⁰¹은 동일 또는 상이하더라도 좋다.

[0277] 식 (6) 중, R⁶⁰², R⁶⁰³ 및 R⁶⁰⁴는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C₁-C₂₀ 히드록시페닐기이다. 상기 히드록시페닐기는 포화 또는 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이라도 좋다. 그 예로서는 식 (1-1) 및 (1-2) 중의 히드록시페닐기 R¹⁰¹~R¹⁰⁵로서 상기 예시한 것을 들 수 있다. 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 히드록시기, 카르복시기, 할로젠 원자, 옥소기, 시아노기, 니트로기, 술포늄, 술포늄 또는 술포늄염 함유 기로 치환되어 있어도 좋거나, 이들 기의 탄소 원자의 일부가 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 아마이드 결합, 카보네이트 결합 또는 술포늄에스테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. 또한, R⁶⁰²와 R⁶⁰³이 함께 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

[0278] 식 (6)으로 표시되는 화합물의 예로서는 USP 10,295,904(JP-A 2017-219836)에 기재된 것을 들 수 있다. 이 화합물은 고흡수로 증감 효과가 높고, 산 확산 제어 효과도 높다.

[0279] USP 7,598,016(JP-A 2008-239918)에 기재된 폴리머형 켄처도 유용하다. 이 폴리머형 켄처는, 도포 후의 레지스

트막 표면에 배향함으로써, 현상 후의 레지스트 패턴의 구형성을 높인다. 폴리머형 켈처는, 액침 노광용의 보호막을 적용하였을 때의 레지스트 패턴의 막 두께 감소나 패턴 톱의 라운딩을 방지하는 효과도 있다.

- [0281] 사용시, 그 밖의 켈처의 함유량은 베이스 폴리머 100 중량부에 대하여 0~5 중량부가 바람직하고, 0~4 중량부가 보다 바람직하다. 상기 그 밖의 켈처는 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0282] 상기 계면활성제는 JP-A 2008-111103, 단락 [0165]-[0166]에 기재된 것을 들 수 있다. 계면활성제를 첨가함으로써, 레지스트 재료의 도포성을 향상시키거나 제어할 수 있다. 사용시, 계면활성제의 함유량은 베이스 폴리머 100 중량부에 대하여 0.0001~10 중량부가 바람직하다. 상기 계면활성제는 단독으로 또는 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0283] 레지스트 재료가 포지티브형인 경우는, 용해저지제를 배합함으로써, 노광부와 미노광부의 용해 속도의 차를 크게 할 수 있고, 해상도를 한층 더 향상시킬 수 있다. 본 발명에서 사용하여도 좋은 용해저지제로서는, 분자량이 100~1,000, 바람직하게는 150~800이며, 분자 내에 페놀성 히드록시기를 적어도 2개 갖는 화합물의 상기 페놀성 히드록시기의 수소 원자를 산불안정기에 의해서 전체적으로 평균 0~100 몰%의 비율로 치환한 화합물, 또는 분자 내에 적어도 하나의 카르복시기를 갖는 화합물의 상기 카르복시기의 수소 원자를 산불안정기에 의해서 전체적으로 평균 50~100 몰%의 비율로 치환한 화합물을 들 수 있다. 전형적으로는, 비스페놀 A, 트리스페놀, 페놀프탈레인, 크레졸노볼락, 나프탈렌카르복실산, 아다만탄카르복실산, 콜산류의 히드록시기 또는 카르복시기의 수소 원자를 산불안정기로 치환한 것 등을 들 수 있으며, USP 7,771,914(JP-A 2008-122932, 단락 [0155]-[0178])에 기재되어 있다.
- [0284] 레지스트 재료가 포지티브형이고 용해저지제를 함유하는 경우, 용해저지제의 함유량은 베이스 폴리머 100 중량부에 대하여 0~50 중량부가 바람직하고, 5~40 중량부가 보다 바람직하다. 상기 용해저지제는 단독으로 또는 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0285] 레지스트 재료가 네거티브형인 경우는, 가교제를 첨가하여 노광부의 레지스트막의 용해 속도를 저하시킴으로써 네거티브 패턴을 형성시킬 수 있다. 상기 가교제로서는, 메틸올기, 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기에서 선택되는 적어도 하나의 기로 치환된, 에폭시 화합물, 멜라민 화합물, 구아나민 화합물, 글리콜우릴 화합물 및 우레아 화합물, 이소시아네이트 화합물, 아지드 화합물, 알케닐옥시기 등의 이중 결합을 갖는 화합물 등이 적절하다. 이들 화합물은 첨가제로서 이용하여도, 폴리머 측쇄에 펜던트기로서 도입하여도 좋다. 히드록시기를 포함하는 화합물도 가교제로서 이용할 수 있다.
- [0286] 상기 에폭시 화합물로서는, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트, 트리메틸올메탄트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 트리에틸올에탄트리글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 상기 멜라민 화합물로서는, 헥사메틸올멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사메틸올멜라민의 1~6개의 메틸올기가 메톡시메틸화한 화합물 및 그 혼합물, 헥사메톡시에틸멜라민, 헥사아실옥시메틸멜라민, 헥사메틸올멜라민의 메틸올기의 1~6개가 아실옥시메틸화한 화합물 및 그 혼합물 등을 들 수 있다. 상기 구아나민 화합물로서는, 테트라메틸올구아나민, 테트라메톡시메틸구아나민, 테트라메틸올구아나민의 1~4개의 메틸올기가 메톡시메틸화한 화합물 및 그 혼합물, 테트라메톡시에틸구아나민, 테트라아실옥시구아나민, 테트라메틸올구아나민의 1~4개의 메틸올기가 아실옥시메틸화한 화합물 및 그 혼합물 등을 들 수 있다. 상기 글리콜우릴 화합물로서는, 테트라메틸올글리콜우릴, 테트라메톡시글리콜우릴, 테트라메톡시메틸글리콜우릴, 테트라메틸올글리콜우릴의 메틸올기의 1~4개가 메톡시메틸화한 화합물 및 그 혼합물, 테트라메틸올글리콜우릴의 메틸올기의 1~4개가 아실옥시메틸화한 화합물 및 그 혼합물 등을 들 수 있다. 우레아 화합물로서는 테트라메틸올우레아, 테트라메톡시메틸우레아, 테트라메틸올우레아의 1~4개의 메틸올기가 메톡시메틸화한 화합물 및 그 혼합물, 테트라메톡시에틸우레아 등을 들 수 있다.
- [0287] 상기 이소시아네이트 화합물로서는, 톨릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트 등이 적절하다. 상기 아지드 화합물로서는, 1,1'-비페닐-4,4'-비스아지드, 4,4'-메틸렌비스아지드, 4,4'-옥시비스아지드 등이 적절하다. 상기 알케닐옥시기를 포함하는 화합물로서는, 에틸렌글리콜디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 1,2-프로판디올디비닐에테르, 1,4-부탄디올디비닐에테르, 테트라메틸렌글리콜디비닐에테르, 네오펜틸글리콜디비닐에테르, 트리메틸올프로판트리비닐에테르, 헥산디올디비닐에테르, 1,4-시클로헥산디올디비닐에테르, 펜타에리스리톨트리비닐에테르, 펜타에리스리톨테트라비닐에테르, 소르비톨테트라비닐에테르, 소르비톨펜타비닐에테르, 트리메틸올프로판트리비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0288] 레지스트 재료가 네거티브형이고 가교제를 함유하는 경우, 가교제의 함유량은 베이스 폴리머 100 중량부에

대하여 0.1~50 중량부가 바람직하고, 1~40 중량부가 보다 바람직하다. 상기 가교제는 단독으로 또는 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0289] 또한, 상기 레지스트 재료에는 아세틸렌알콜류를 배합할 수 있다. 상기 아세틸렌알콜류로서는 JP-A 2008-122932, 단락 [0179]-[0182]에 기재된 것이 적절하다. 배합되는 아세틸렌알콜류의 적절량은 베이스 폴리머 100 중량부에 대하여 0~5 중량부이다. 상기 아세틸렌알콜류는 단독으로 또는 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0290] 패턴 형성 방법

[0291] 상기 레지스트 재료는 다양한 집적 회로 제조에 이용된다. 상기 레지스트 재료를 이용한 패턴 형성은 공지된 리소그래피 기술에 의해 수행할 수 있다. 패턴 형성 방법은 일반적으로, 레지스트 재료를 기판 상에 적용하여 레지스트막을 형성하는 단계, 상기 레지스트막을 고에너지선에 노광하는 단계, 및 현상액에 상기 노광한 레지스트막을 현상하는 단계를 포함한다. 필요할 경우, 임의의 추가의 단계를 추가할 수 있다.

[0292] 상기 레지스트 재료를, 우선 집적 회로 제조용의 기판(예컨대 Si, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 유기 반사방지막 등) 또는 마스크 회로 제조용의 기판(예컨대 Cr, CrO, CrON, MoSi₂, SiO₂ 등) 상에, 스펀코트, 롤코트, 플로우코트, 딥코트, 스프레이코트, 닥터코트 등의 적절한 도포 방법에 의해 도포한다. 코팅을 핫플레이트 상에서 60~150℃, 10초~30분간, 바람직하게는 80~120℃, 30초~20분간 프리베이크한다. 생성된 레지스트막은 일반적으로 두께가 0.01~2 μm이다.

[0293] 이어서, UV, 원자외선, EB, 파장 3~15 nm의 EUV, x선, 연x선, 엑시머 레이저광, γ선, 싱크로트론 방사선 등과 같은 고에너지선을 이용하여 상기 레지스트막을 소정 패턴으로 노광한다. 상기 고에너지선으로서 UV, 원자외선, EUV, x선, 연x선, 엑시머 레이저광, γ선, 싱크로트론 방사선 등을 이용하는 경우는, 직접 또는 목적으로 하는 패턴을 갖는 마스크를 이용하여, 노광량이 바람직하게는 1~200 mJ/cm² 정도, 보다 바람직하게는 10~100 mJ/cm² 정도가 되도록 레지스트막을 조사한다. 고에너지선으로서 EB를 이용하는 경우는, 노광량이 바람직하게는 0.1~100 μC/cm² 정도, 보다 바람직하게는 0.5~50 μC/cm² 정도가 되도록, 직접 또는 목적으로 하는 패턴을 갖는 마스크를 이용하여, 레지스트막을 조사한다. 본 발명의 레지스트 재료는, KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광, EB, EUV, x선, 연x선, γ선, 싱크로트론 방사선을 이용한 미세 패터닝에, 특히 EB 또는 EUV를 사용하는 미세 패터닝에 최적임이 이해된다.

[0294] 노광 후, 핫플레이트 상 또는 오븐 내에서, 60~150℃, 10초~30분간, 바람직하게는 80~120℃, 30초~20분간 레지스트막을 베이킹(PEB)하여도 좋다.

[0295] 노광 후 또는 PEB 후, 3초~3분간, 바람직하게는 5초~2분간, 침지법, 퍼들법, 스프레이법 등의 통상의 방법에 의해 염기 수용액의 형태의 현상액에 레지스트막을 현상한다. 전형적인 현상액은 0.1~10 중량%, 바람직하게는 2~5 중량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH), 테트라에틸암모늄히드록시드(TEAH), 테트라프로필암모늄히드록시드(TPAH), 테트라부틸암모늄히드록시드(TBAH) 등의 수용액이다. 포지티브형 레지스트의 경우는, 노광부의 레지스트막은 현상액에 용해되고, 노광되지 않은 부분의 레지스트막은 용해하지 않는다. 이러한 식으로, 기판 상에 목적으로 하는 포지티브형 패턴이 형성된다. 네거티브형 레지스트의 경우는 역으로, 레지스트막의 노광부는 현상액에 불용화되고, 노광되지 않은 부분은 현상액에 용해된다.

[0296] 대안적인 구체예에서, 산불안정기를 갖는 베이스 폴리머를 포함하는 포지티브형 레지스트 재료를 사용하는 유기 용제 현상을 통해 네거티브 패턴을 형성할 수도 있다. 본 발명에서 이용하는 현상액은 바람직하게는 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산펜틸, 아세트산부테닐, 아세트산이소펜틸, 포르산프로필, 포르산부틸, 포르산이소부틸, 포르산펜틸, 포르산이소펜틸, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 락트산이소부틸, 락트산펜틸, 락트산이소펜틸, 2-히드록시이소부틸르산메틸, 2-히드록시이소부틸르산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산페닐, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포르산벤질, 포르산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸 및 아세트산2-페닐에틸 및 이들의 혼합물에서 선택된다.

[0297] 현상의 종료 시에는, 레지스트막을 린스한다. 린스액으로서, 현상액과 혼용되어 레지스트막을 용해시키지 않는 용제가 바람직하다. 이러한 용제로서는, 탄소 원자 3~10개의 알콜, 탄소 원자 8~12개의 에테르 화합물, 탄소 원자 6~12개의 알칸, 알켄 및 알킨, 방향족계의 용제 등이 적절하다. 구체적으로는, 상기 탄소 원자 3~10

개의 알콜로서는 n-프로필알콜, 이소프로필알콜, 1-부틸알콜, 2-부틸알콜, 이소부틸알콜, t-부틸알콜, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, t-펜틸알콜, 네오펜틸알콜, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 시클로펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-3-펜탄올, 시클로헥산올, 1-옥탄올 등이 적절하다. 상기 탄소 원자 8~12개의 에테르 화합물로서는 디-n-부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디-s-부틸에테르, 디-n-펜틸에테르, 디이소펜틸에테르, 디-s-펜틸에테르, 디-t-펜틸에테르, 디-n-헥실에테르 등이 적절하다. 상기 탄소 원자 6~12개의 알칸으로서는 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 메틸시클로펜탄, 디메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로노난 등이 적절하다. 탄소 원자 6~12개의 알켄으로서는 헥센, 헵텐, 옥텐, 시클로헥센, 메틸시클로헥센, 디메틸시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐 등이 적절하다. 탄소 원자 6~12개의 알킨으로서는 헥신, 헵틴, 옥틴 등이 적절하다. 상기 방향족계의 용제로서는 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠, tert-부틸벤젠, 메시틸렌 등이 적절하다. 상기 용제는 단독으로 또는 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0298] 린스는 레지스트 패턴의 붕괴나 결함의 발생의 위험을 저감시키는 데에 효과적이다. 그러나, 린스는 필수는 아니다. 린스를 하지 않음으로써, 용제의 사용량을 절감할 수 있다.

[0299] 현상 후의 홀 패턴이나 트렌치 패턴을, 서멀플로우, RELACS® 또는 DSA 기술로 수축할 수도 있다. 홀 패턴 상에 수축제를 도포하고, 베이킹 중인 레지스트층으로부터의 산 촉매의 확산에 의해서 레지스트 표면에서 수축제의 가교가 일어나, 수축제가 홀 패턴의 측벽에 부착될 수 있도록 베이킹하여, 홀 패턴을 수축시킨다. 베이킹 온도는 바람직하게는 70~180℃, 보다 바람직하게는 80~170℃이고, 베이킹 시간은 바람직하게는 10~300초이다. 필요 이상의 수축제를 제거하여, 홀 패턴을 축소시킨다.

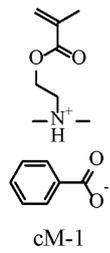
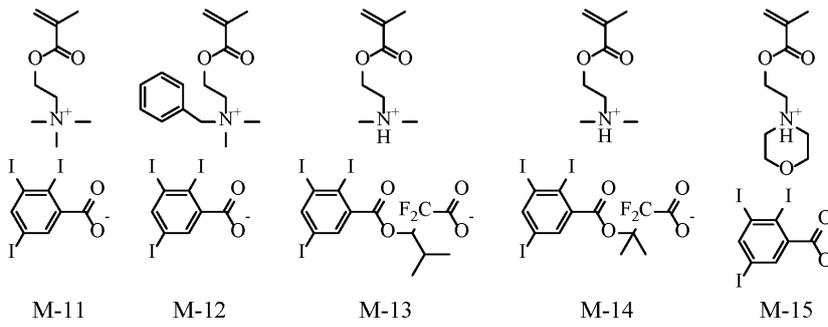
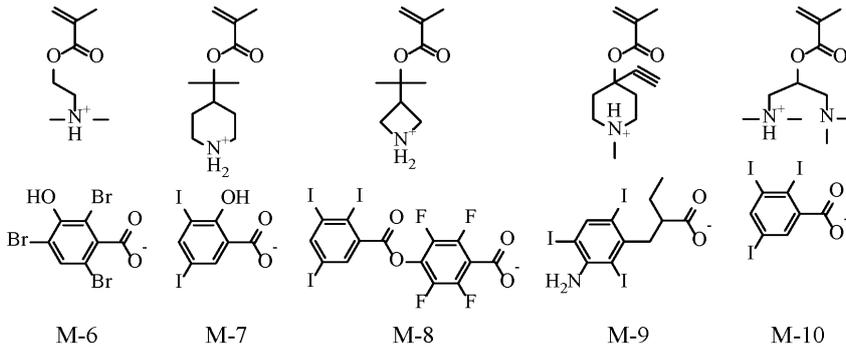
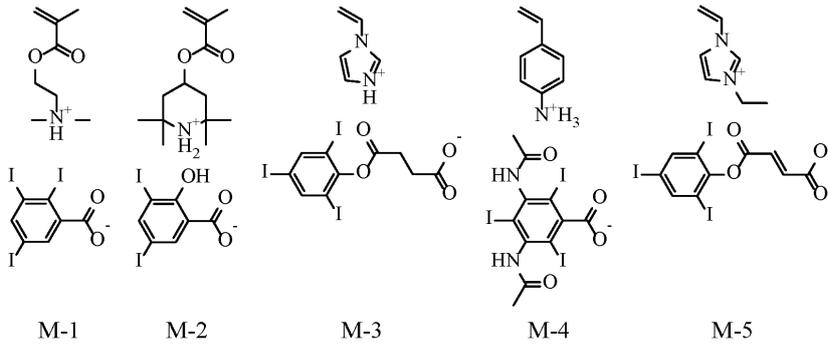
[0300] **실시예**

[0301] 이하, 본 발명의 실시예를 제공하지만, 이는 예시이며, 한정이지 않는다. 약어 "pbw"는 중량부이다.

[0302] [1] 모노머의 합성

[0303] 합성예 1-1~1-15 및 비교 합성예 1-1

[0304] 메타크릴산2-(디메틸아미노)에틸과 2,3,5-트리요오도벤조산을 1:1 몰비로 혼합하여, 모노머 M-1을 제조하였다. 유사하게, 질소 원자를 포함하는 모노머와, 요오드화 또는 브롬화 방향환을 갖는 카르복실산 또는 비치환의 벤조산(비교용)을 혼합하여, 모노머 M-2~M-15 및 모노머 cM-1을 제조하였다.



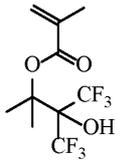
[0305]

[0306]

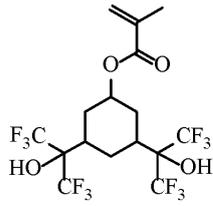
[0307]

[2] 폴리머의 합성

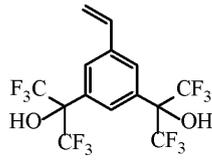
폴리머의 합성에 이용한 불소 원자 함유 모노머 FM-1~FM-11 및 PAG 모노머 PM-1은 이하에 나타낸 구조를 갖는다.



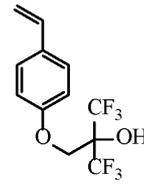
FM-1



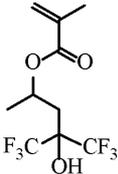
FM-2



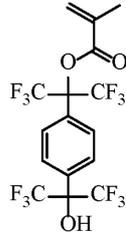
FM-3



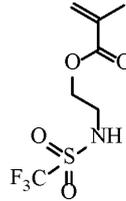
FM-4



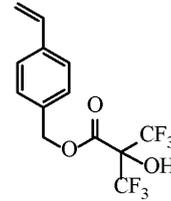
FM-5



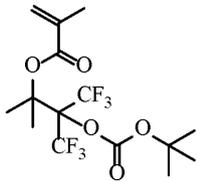
FM-6



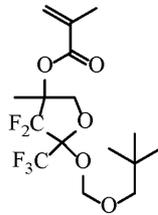
FM-7



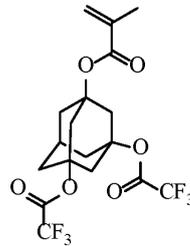
FM-8



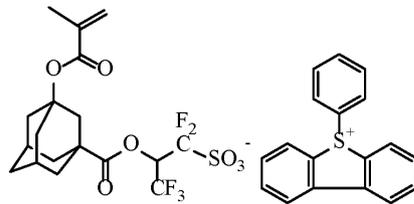
FM-9



FM-10



FM-11



PM-1

[0308]

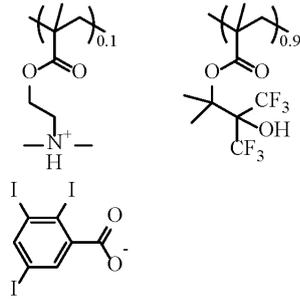
[0309] 합성예 2-1

[0310] 폴리머 AP-1의 합성

[0311] 2 L 플라스크에, M-1을 6.6 g, FM-1을 26.5 g 및 용제로서 테트라히드로푸란(THF)을 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 중합개시제로서 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 이소프로필알콜(IPA) 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-1을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-1

Mw = 7,600
Mw/Mn = 1.51



[0312]

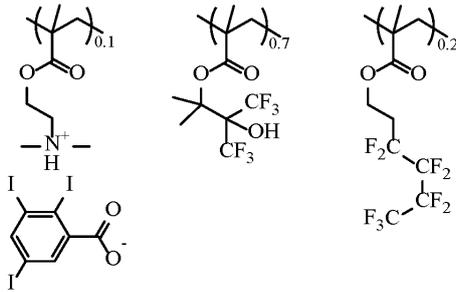
[0313] 합성예 2-2

[0314] 폴리머 AP-2의 합성

[0315] 2 L 플라스크에, M-1을 6.6 g, FM-1을 20.8 g, 메타크릴산3,3,4,4,5,5,6,6-노나플루오로헥실을 6.6 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-2를 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-2

Mw = 8,800
Mw/Mn = 1.69



[0316]

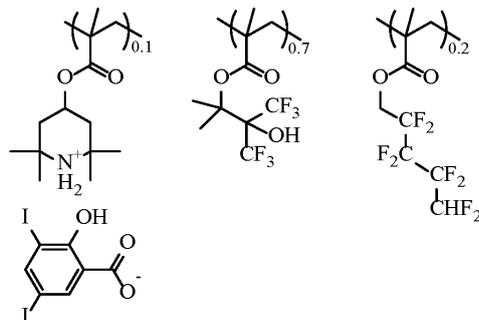
[0317] 합성예 2-3

[0318] 폴리머 AP-3의 합성

[0319] 2 L 플라스크에, M-2를 6.2 g, FM-1을 20.8 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 6.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-3를 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-3

Mw = 9,100
Mw/Mn = 1.79



[0320]

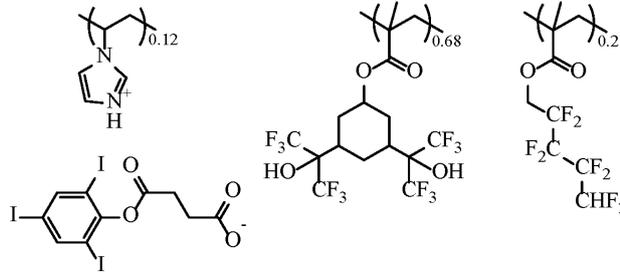
[0321] 합성예 2-4

[0322] 폴리머 AP-4의 합성

[0323] 2 L 플라스크에, M-3을 8.0 g, FM-2를 34.0 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 6.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-4를 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-4

Mw = 9,100
Mw/Mn = 1.88



[0324]

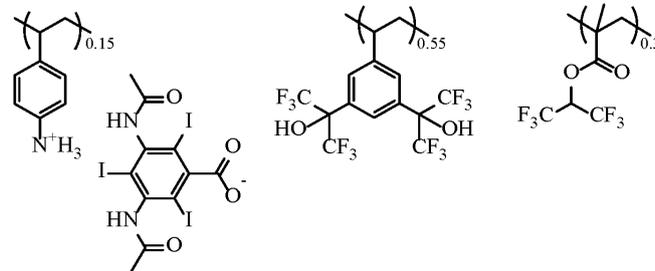
[0325] 합성예 2-5

[0326] 폴리머 AP-5의 합성

[0327] 2 L 플라스크에, M-4를 11.0 g, FM-3을 24.0 g, 메타크릴산1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필을 7.1 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-5를 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-5

Mw = 7,900
Mw/Mn = 1.75



[0328]

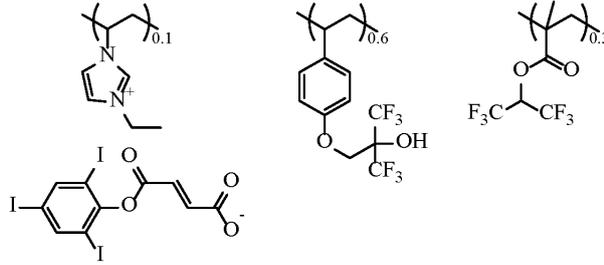
[0329] 합성예 2-6

[0330] 폴리머 AP-6의 합성

[0331] 2 L 플라스크에, M-5를 6.9 g, FM-4를 18.0 g, 메타크릴산1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필을 7.1 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-6을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-6

Mw = 7,900
Mw/Mn = 1.72



[0332]

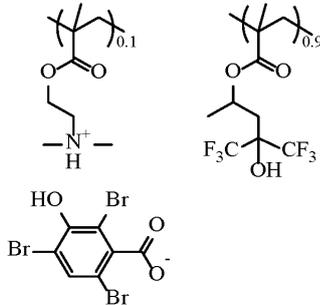
[0333] 합성예 2-7

[0334] 폴리머 AP-7의 합성

[0335] 2 L 플라스크에, M-6을 5.3 g, FM-5를 26.5 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-7을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-7

Mw = 8,600
Mw/Mn = 1.69



[0336]

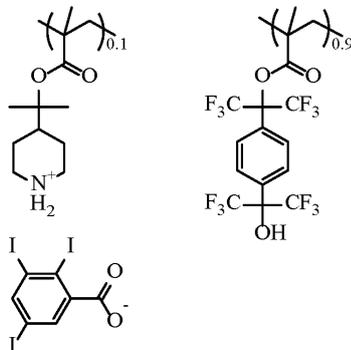
[0337] 합성예 2-8

[0338] 폴리머 AP-8의 합성

[0339] 2 L 플라스크에, M-7을 6.0 g, FM-6을 43.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-8을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-8

Mw = 8,800
Mw/Mn = 1.88



[0340]

[0341] 합성예 2-9

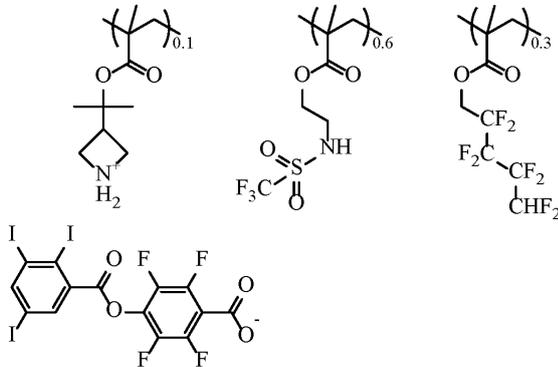
[0342] 폴리머 AP-9의 합성

[0343]

2 L 플라스크에, M-8을 8.7 g, FM-7을 15.7 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 9.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-9를 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-9

Mw = 9,100
Mw/Mn = 1.83



[0344]

[0345] 합성예 2-10

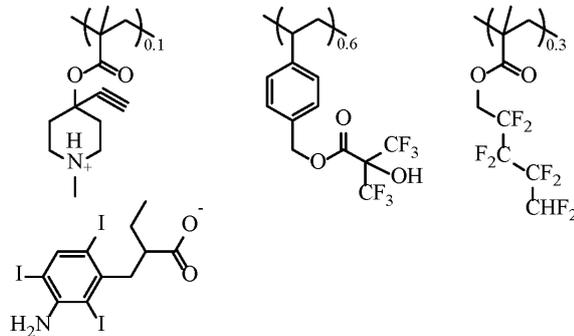
[0346] 폴리머 AP-10의 합성

[0347]

2 L 플라스크에, M-9를 7.8 g, FM-8을 19.7 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 9.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-10을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-10

Mw = 9,000
Mw/Mn = 1.91



[0348]

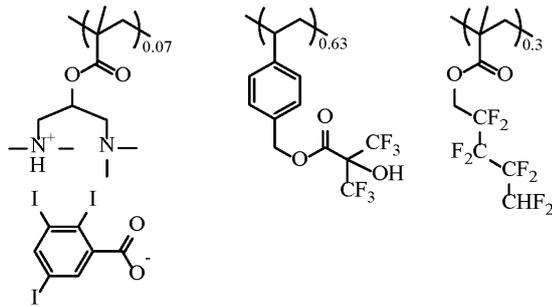
[0349] 합성예 2-11

[0350] 폴리머 AP-11의 합성

[0351]

2 L 플라스크에, M-10을 5.0 g, FM-8을 20.7 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 9.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-11을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-11
Mw = 8,700
Mw/Mn = 1.91



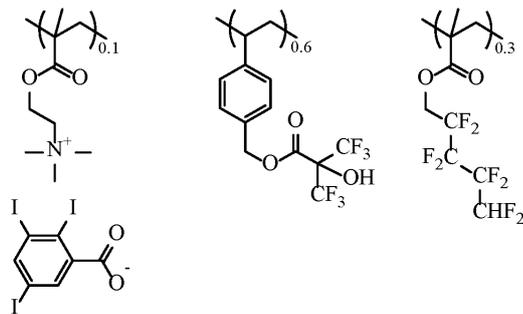
[0352]

[0353] 합성예 2-12

[0354] 폴리머 AP-12의 합성

[0355] 2 L 플라스크에, M-11을 5.0 g, FM-8을 19.7 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 9.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-12를 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-12
Mw = 8,900
Mw/Mn = 1.87



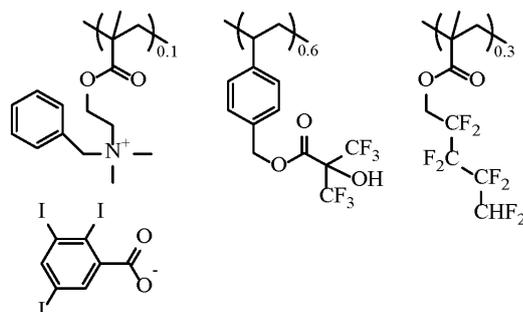
[0356]

[0357] 합성예 2-13

[0358] 폴리머 AP-13의 합성

[0359] 2 L 플라스크에, M-12를 7.5 g, FM-8을 19.7 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 9.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-13을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-13
Mw = 9,400
Mw/Mn = 1.81



[0360]

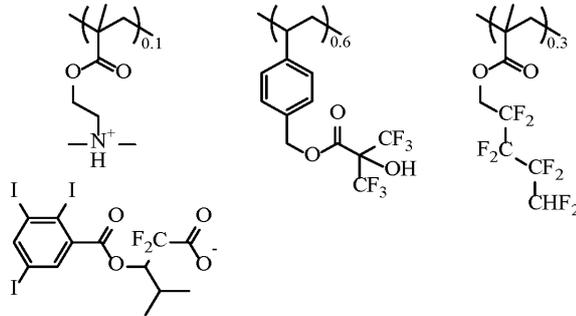
[0361] 합성예 2-14

[0362] 폴리머 AP-14의 합성

[0363] 2 L 플라스크에, M-13을 8.1 g, FM-8을 19.7 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 9.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 불로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-14를 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-14

Mw = 8,900
Mw/Mn = 1.91



[0364]

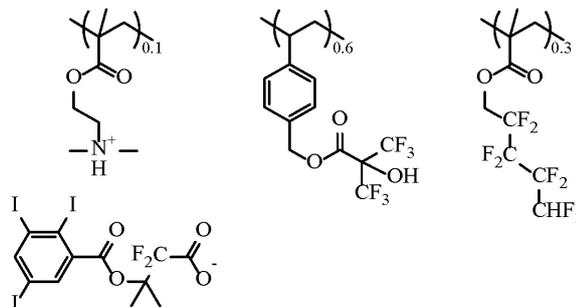
합성예 2-15

[0366] 폴리머 AP-15의 합성

[0367] 2 L 플라스크에, M-14를 7.9 g, FM-8을 19.7 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 9.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 불로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-15를 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-15

Mw = 8,800
Mw/Mn = 1.97



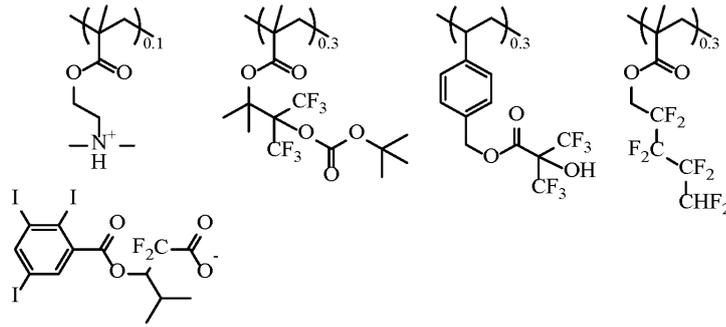
[0368]

합성예 2-16

[0370] 폴리머 AP-16의 합성

[0371] 2 L 플라스크에, M-13을 8.1 g, FM-9를 11.9 g, FM-8을 9.8 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 9.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 불로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-16을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-16
Mw = 8,200
Mw/Mn = 1.78



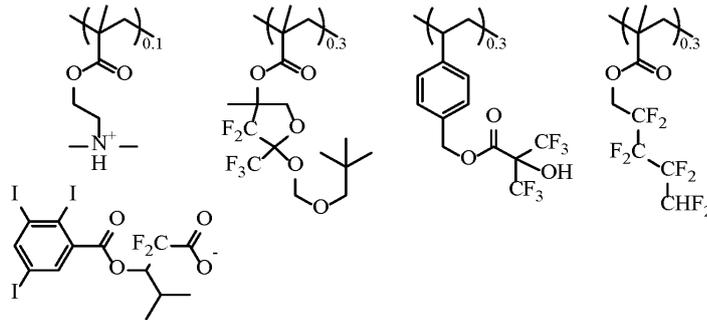
[0372]

[0373] 합성예 2-17

[0374] 폴리머 AP-17의 합성

[0375] 2 L 플라스크에, M-13을 8.1 g, FM-10을 11.7 g, FM-8을 9.8 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 9.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70°C까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60°C까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60°C에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-17을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-17
Mw = 8,600
Mw/Mn = 1.71



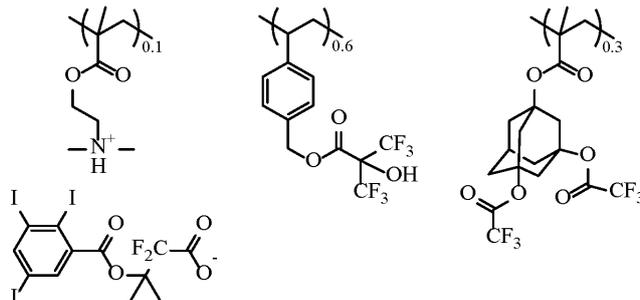
[0376]

[0377] 합성예 2-18

[0378] 폴리머 AP-18의 합성

[0379] 2 L 플라스크에, M-14를 7.9 g, FM-8을 19.7 g, FM-11을 13.3 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70°C까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60°C까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60°C에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-18을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-18
Mw = 8,900
Mw/Mn = 1.91



[0380]

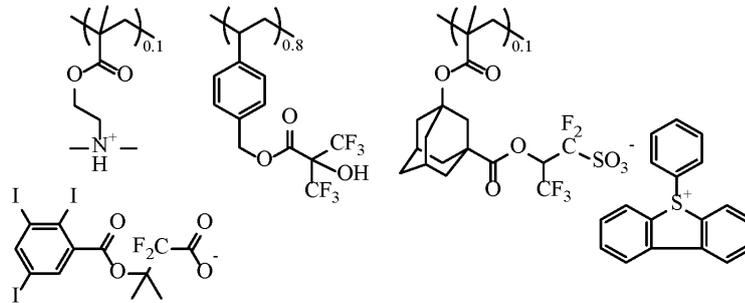
[0381] 합성예 2-19

[0382] 폴리머 AP-19의 합성

[0383] 2 L 플라스크에, M-14를 7.9 g, FM-8을 26.2 g, PM-1을 7.4 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-19를 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-19

Mw = 9,900
Mw/Mn = 1.99



[0384]

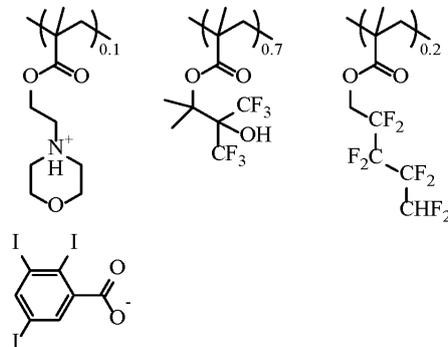
[0385] 합성예 2-20

[0386] 폴리머 AP-20의 합성

[0387] 2 L 플라스크에, M-15를 7.0 g, FM-1을 20.8 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 6.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 폴리머 AP-20을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

AP-20

Mw = 9,400
Mw/Mn = 1.71



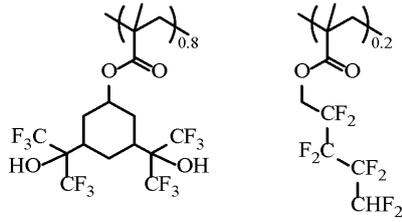
[0388]

[0389] 비교 합성예 2-1

[0390] 비교 폴리머 cP-1의 합성

[0391] 2 L 플라스크에, FM-2를 40.0 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 6.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 비교 폴리머 cP-1을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

cP-1
Mw = 9,600
Mw/Mn = 1.86



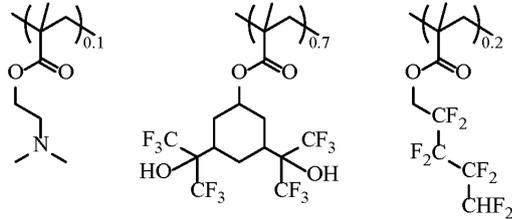
[0392]

[0393] 비교 합성예 2-2

[0394] 비교 폴리머 cP-2의 합성

[0395] 2 L 플라스크에, 메타크릴산2-(디메틸아미노)에틸을 1.6 g, FM-2를 35.0 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 6.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 비교 폴리머 cP-2를 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

cP-2
Mw = 9,200
Mw/Mn = 1.74



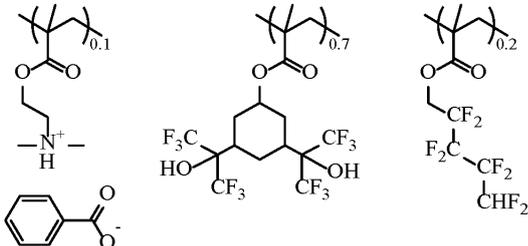
[0396]

[0397] 비교 합성예 2-3

[0398] 비교 폴리머 cP-3의 합성

[0399] 2 L 플라스크에, cM-1을 2.7 g, FM-2를 35.0 g, 메타크릴산1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸을 6.0 g 및 용제로서 THF를 60 g 채웠다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하 -70℃까지 냉각한 후, 감압 탈기 및 질소 블로우를 3회 반복하였다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, AIBN을 1.2 g 첨가하였다. 반응 용기를 60℃까지 가열하고, 이 온도에서 15시간 유지시켜 반응시켰다. 이 반응 용액을 IPA 1 L에 부어 석출시켰다. 얻어진 백색 고체를 여과 분별하고, 60℃에서 감압 건조시켜 비교 폴리머 cP-3을 얻었다. 이 폴리머의 조성을 ¹³C- 및 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 GPC에 의해 분석하였다.

cP-3
Mw = 9,400
Mw/Mn = 1.69



[0400]

[0401] 상기 본 발명 및 비교 폴리머는 하기 표 1 및 2에서 "첨가 폴리머"의 난에 기재된다.

[0402] 합성예 3-1 및 3-2

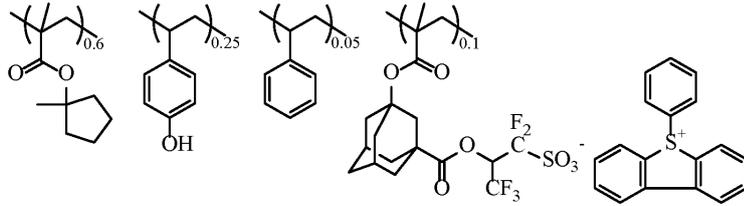
[0403] 베이스 폴리머 BP-1 및 BP-2의 합성

[0404] 적절한 모노머를 조합하여, 용제인 THF 중에서 공중합 반응을 행하고, 반응 용액을 메탄올에 부어 석출시키고, 석출된 고체를 헥산으로 반복 세정한 후, 단리하고, 건조시켜 베이스 폴리머(BP-1 및 BP-2)를 제조하였다. 얻어진 폴리머의 조성을 ¹H-NMR 분광법에 의해, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 용제로서 THF를 이용한 GPC에 의한 폴리리스트

렌 환산에 의해 분석하였다.

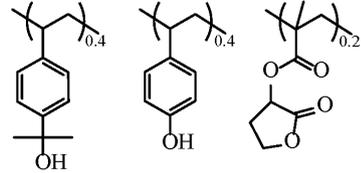
BP-1

Mw = 8,700
Mw/Mn = 1.79



BP-2

Mw = 6,900
Mw/Mn = 1.62



[0405]

[0406]

[3] 레지스트 재료의 제조 및 평가

[0407]

실시에 1~25 및 비교예 1~5

[0408]

(1) 레지스트 재료의 제조

[0409]

표 1 및 2에 나타내는 조성으로, 선택된 성분을 용제에 용해시키고, 0.2 μm 의 공극 사이즈의 필터로 여과하여, 레지스트 재료를 제조하였다. 용제는 계면활성제로서 Polyfox PF-636(Omnova Solutions Inc.)을 100 ppm 함유하였다. 실시에 1~24 및 비교예 1~4의 레지스트 재료는 포지티브형이었고, 실시에 25 및 비교예 5의 레지스트 재료는 네거티브형이었다. 표 1 및 2 중 성분은 이하와 같다.

[0410]

유기 용제:

[0411]

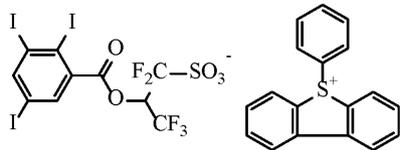
PGMEA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)

[0412]

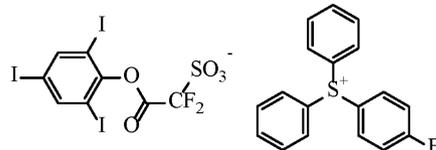
DAA(디아세톤알콜)

[0413]

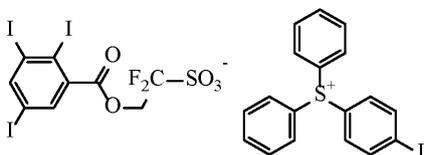
산발생제: 하기 구조식의 PAG-1~PAG-4



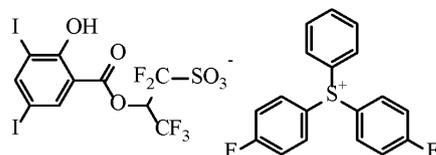
PAG-1



PAG-2



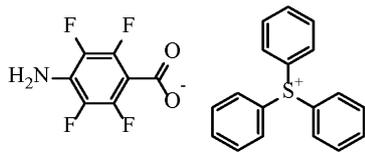
PAG-3



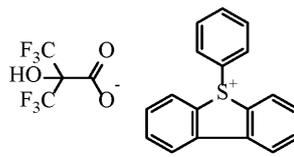
PAG-4

[0414]

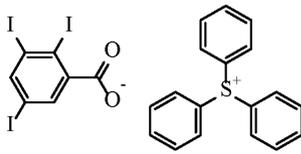
[0415] 켈처: 하기 구조식의 Q-1~Q-4



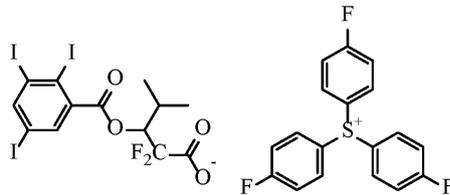
Q-1



Q-2



Q-3



Q-4

[0416]

[0417] (2) EUV 리소그래피 시험

[0418] 표 1 및 2에 나타내는 각 레지스트 재료를, 규소 함유 스피온 하드마스크 SHB-A940(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 규소 함유량 43 중량%)을 20 nm 코팅을 갖는 규소 기판 상에 스피코트하고, 핫플레이트 상에서 100℃에서 60초간 프리베이킹하여 두께 40 nm의 레지스트막을 형성하였다. EUV 스캐너 NXE3300(ASML, NA 0.33, σ 0.9, 90° 다이폴 조명)을 이용하여, 레지스트막을, 포지티브형 레지스트막에는 18 nm 1:1 라인 앤드 스페이스(LS) 패턴을 보유하는 마스크를 통해 EUV에 노광하고, 네거티브형 레지스트막에는 22 nm 1:1 LS의 패턴을 보유하는 마스크를 통해 노광하였다. 레지스트막을 핫플레이트 상에서 표 1 및 2에 기재한 온도에서 60초간 베이킹(PEB)을 행하고, 2.38 중량% TMAH 수용액에 30초간 현상을 행하여, 실시예 1~24 및 비교예 1~4에서는 치수 18 nm의 LS 패턴을, 실시예 25 및 비교예 5에서는 치수 22 nm의 LS 패턴을 형성하였다.

[0419] CD-SEM(CG5000, Hitachi High-Technologies Corp.)을 이용하여 레지스트 패턴을 관찰하였다. 1:1의 LS 패턴을 제공하는 노광량을 감도로서 보고하였다. 이 노광량에서의 패턴의 LWR을 측정하였다. 노광량이 적은 영역에서 라인 사이에 힘줄 모양의 브릿지가 형성되지 않는 가장 굵은 라인의 치수로부터, 노광량이 많은 영역에서 라인이 붕괴하지 않는 가장 가는 라인의 치수를 뺀 수치를 윈도우로서 보고하였다.

[0420] 레지스트 재료를, EUV 리소그래피의 감도, 윈도우 및 LWR과 함께 표 1 및 2에 나타낸다.

표 1

	첨가 폴리머 (pbw)	베이스 폴리머 (pbw)	산발생제 또는 첨가제 (pbw)	켄처 (pbw)	유기 용제 (pbw)	PEB 온도 (°C)	감도 (mJ/cm ²)	원도우 (nm)	LWR (nm)	
예시 10	1	AP-1 (4)	BP-1 (100)	-	Q-1 (4.71)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	30	6	2.3
	2	AP-2 (4)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	32	6	2.4
	3	AP-3 (5)	BP-1 (100)	-	Q-3 (7.61)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	31	7	2.3
	4	AP-4 (6)	BP-1 (100)	-	Q-4 (9.66)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	31	7	2.3
	5	AP-5 (3.5)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	32	8	2.5
	6	AP-6 (3.8)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	33	7	2.3
	7	AP-7 (4)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	34	6	2.3
	8	AP-8 (5)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	34	6	2.4
	9	AP-9 (4)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	33	5	2.4
	10	AP-10 (3)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	33	5	2.3
	11	AP-11 (4)	BP-1 (100)	-	Q-4 (9.66)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	33	6	2.5
	12	AP-12 (3.5)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	30	8	2.4
	13	AP-13 (4)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	36	7	2.5
	14	AP-14 (4.5)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	35	6	2.3
	15	AP-15 (4.5)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	36	6	2.3
	16	AP-16 (4)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	34	7	2.4
	17	AP-17 (4)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	34	5	2.3
	18	AP-18 (4)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	33	5	2.1
	19	AP-19 (4)	BP-1 (100)	PAG-1 (3.00)	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	31	5	2.0
	20	AP-20 (4)	BP-1 (100)	-	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	34	6	2.3
	21	cP-2 (4)	BP-1 (100)	2,3,5- 트리요오도벤조 산 (0.5)	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	33	6	2.4
	22	AP-12 (4)	BP-1 (100)	PAG-2 (3.03)	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	80	27	8	2.7
	23	AP-12 (4)	BP-1 (100)	PAG-3 (3.44)	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	80	26	7	2.7
	24	AP-13 (4)	BP-1 (100)	PAG-3 (3.44)	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	80	28	6	2.4
	25	AP-13 (4)	BP-2 (100)	PAG-4 (19)	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	120	44	5	3.7

[0421]

표 2

	첨가 폴리머 (pbw)	베이스 폴리머 (pbw)	산발생제 또는 첨가제 (pbw)	켄처 (pbw)	유기 용제 (pbw)	PEB 온도 (°C)	감도 (mJ/cm ²)	원도우 (nm)	LWR (nm)	
비 교 예	1	cP-1 (4)	BP-1 (100)	-	Q-1 (4.71)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	31	1	2.8
	2	cP-2 (4)	BP-1 (100)	-	Q-1 (4.71)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	39	1	2.9
	3	cP-3 (4)	BP-1 (100)	-	Q-1 (4.71)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	38	1	2.9
	4	-	BP-1 (100)	-	Q-1 (4.71)	PGMEA (3,500) DAA (500)	85	34	0	2.8
	5	-	BP-2 (100)	PAG-4 (19)	Q-2 (4.79)	PGMEA (3,500) DAA (500)	120	52	2	4.7

[0422]

[0423] 표 1 및 2로부터, 상기 암모늄염 및 불소 원자 함유 폴리머를 첨가한 레지스트 재료는, 고감도이며, LWR가 작고, 원도우가 넓은 결과가 되었다.

[0424] 일본 특허 출원 제2020-123097호를 본원에서 참고로 인용한다.

[0425] 일부 바람직한 구체예를 설명했지만, 상기 교시의 관점에서 다수의 변형 및 변경이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구범위로부터 벗어나지 않는 한, 구체적으로 기재된 것과 다르게 실시될 수 있음이 이해되어야 한다.