



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월01일

(11) 등록번호 10-1446819

(24) 등록일자 2014년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)

C08F 2/01 (2006.01) C08F 220/28 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7012579

(22) 출원일자(국제) 2007년12월20일

심사청구일자 2012년10월04일

(85) 번역문제출일자 2009년06월17일

(65) 공개번호 10-2009-0107022

(43) 공개일자 2009년10월12일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/001447

(87) 국제공개번호 WO 2008/078410

국제공개일자 2008년07월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-346454 2006년12월22일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006343492 A

WO2005105869 A1

KR1020060095975 A

KR1020060119985 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법

(57) 요 약

중합체의 제조 로트 간 차이를 매우 작게 할 수 있는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법을 제공한다.

중합성 단량체와 중합 개시제를 용매 중에서 가열하여 중합하는 공정 (P)를 포함하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법으로서, 공정 (P)에 있어서 중합조로부터 대기로 통하는 사이에 설치된 액봉이 가능한 구조를 갖는 용기 (WO) 내의 액면 레벨을 조절함으로써, 공정 (P)에 있어서의 중합 압력을 조절하는 것을 특징으로 하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법.

(72) 발명자

야마구치 사토시

일본 도쿄도 츠오쿠 핫쵸보리 2쵸메 25방 10고 마루젠 세끼유가가꾸 가부시키가이샤 나이

오사카 고우조

일본 지바케 후나바시시 오오아나키타 3-3-3

시바타 야스오

일본 지바케 이치하라시 고이미나미카이간 3반치
마루젠 세끼유가가꾸 가부시키가이샤 지바고조 나이

마가라 이사오

일본 지바케 이치하라시 고이미나미카이간 3반치
마루젠 세끼유가가꾸 가부시키가이샤 지바고조 나이

오모리 히데키

일본 도쿄도 츠오쿠 핫쵸보리 2쵸메 25방 10고 마루젠 세끼유가가꾸 가부시키가이샤 나이

이우치 젠스케

일본 지바케 이치하라시 고이미나미카이간 3반치
마루젠 세끼유가가꾸 가부시키가이샤 지바고조 나이

특허청구의 범위

청구항 1

중합성 단량체와 중합 개시제를 용매 중에서 가열하여 중합하는 공정 (P) 를 포함하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법으로서, 공정 (P) 에 있어서, 중합조로부터 대기로 통하는 동안에 설치된 액봉(液封)이 가능한 구조를 갖는 용기 (W0) 내의 액면 레벨을 조절함으로써, 공정 (P) 에 있어서의 중합 압력을 조절하는 것을 특징으로 하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

공정 (P) 에 있어서, 중합조로부터 대기로 통하는 동안에 설치된 액봉이 가능한 구조를 갖는 용기 (W0) 내에 액봉부 (W) 를 형성시키고, 액봉부 (W) 의 중합조측과 대기측의 액면 레벨차에 의해, 중합조측에 액면 레벨차에 의한 차압을 가하는 것을 특징으로 하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

액봉부 (W) 의 중합조측에, 압력 조정용 기체를 도입하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

공정 (P) 가, 중합성 단량체와 중합 개시제를 가열된 용매 중에 적하하는 공정을 포함하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

공정 (P) 에 있어서의 중합 온도를, 중합 용매로서 함유되는 성분의 초류점(初留点) 이상으로 하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

공정 (P) 에 있어서의 중합 압력을, 공정 (P) 를 실시하는 장소에 있어서의 연간 평균 대기압 이상으로 하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

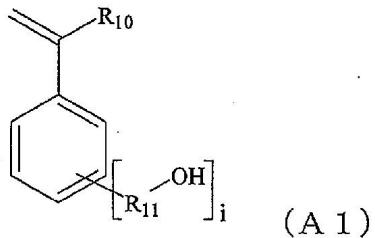
중합성 단량체가, 수산기를 갖는 단량체 (A), 수산기를 알칼리 현상액에 대한 용해를 억제하는 동시에 산의 작용에 의해 해리되는 기로 보호된 구조를 갖는 단량체 (B), 락톤 구조를 갖는 단량체 (C), 및 고리형 에테르 구조를 갖는 단량체 (D) 에서 선택되는 적어도 1 종 이상을 함유하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

단량체 (A) 가, 식 (A1)

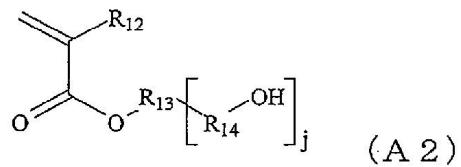
[화학식 1]



{식 (A1) 중, R₁₀은 수소 원자, 또는 불소 원자로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, R₁₁은 단결합, 또는 불소 원자로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 ~ 4 의 2 가의 탄화수소기를 나타내며, i는 1 또는 2 의 정수를 나타낸다},

식 (A2)

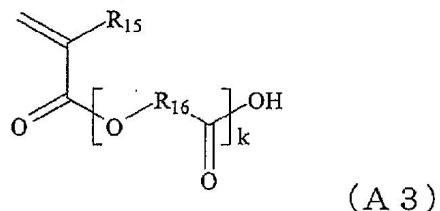
[화학식 2]



{식 (A2) 중, R₁₂은 수소 원자, 또는 불소 원자로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, R₁₃은 불소 원자, 산소 원자 또는 황 원자를 함유하거나 함유하지 않는 탄소수 2 ~ 12 의 2 ~ 4 가의 탄화수소기를 나타내고, R₁₄은 단결합, 또는 불소 원자로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 ~ 4 의 2 가의 탄화수소기를 나타내며, j는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다},

식 (A3)

[화학식 3]



{식 (A3) 중, R₁₅은 수소 원자, 또는 불소 원자로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, R₁₆은 산소 원자 또는 황 원자를 함유하거나 함유하지 않는 탄소수 6 ~ 12 의 2 가의 지환 탄화수소기를 나타내며, k는 0 또는 1 의 정수를 나타낸다}

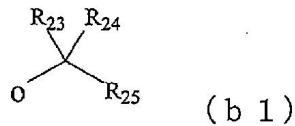
에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 구조를 포함하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

단량체 (B) 가, 단량체 (A) 의 수산기를, 식 (b1)

[화학식 4]



{식 (b1) 중, o 는 식 (b1) 로서의 결합 부위를 나타내고, R₂₃ 및 R₂₄ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, R₂₅ 는 탄소수 1 ~ 12 의 탄화수소기를 나타낸다. R₂₅ 는 R₂₃ 또는 R₂₄ 와 결합하여 고리를 형성하거나 형성하지 않는다}

또는 (b2)

[화학식 5]



{식 (b2) 중, o 는 식 (b2) 로서의 결합 부위를 나타내고, R₂₆ 및 R₂₇ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, R₂₈ 은 탄소수 1 ~ 12 의 탄화수소기를 나타낸다. R₂₆ 은 R₂₇ 또는 R₂₈ 과 결합하여 고리를 형성하거나 형성하지 않는다}

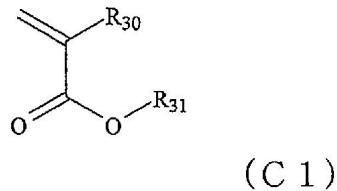
에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 알칼리 혼상액에 대한 용해를 억제하는 동시에 산의 작용에 의해 해리되는 기로 보호된 구조를 포함하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

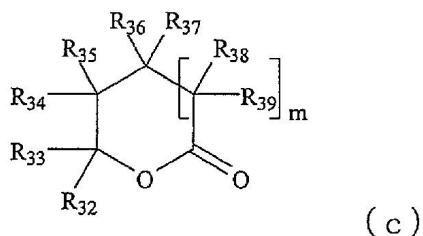
단량체 (C) 가, 식 (C1)

[화학식 6]



[식 (C1) 중, R₃₀ 은 수소 원자, 또는 불소 원자로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, R₃₁ 은 식 (c)

[화학식 7]



{식 (c) 중, R₃₂ ~ R₃₉ 의 어느 하나는, R₃₁ 로서의 결합 부위를 갖는 단결합을 나타내고, 나머지 R₃₂ ~ R₃₉ 는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타내거나,

또는, $R_{32} \sim R_{39}$ 의 어느 하나는, R_{31} 로서의 결합 부위를 갖고, 다른 $R_{32} \sim R_{39}$ 의 어느 하나 또는 2 개와 결합하여 탄소수 5 ~ 15 의 지환을 형성하는, 산소 원자 또는 황 원자를 함유하거나 함유하지 않는 탄소수 3 ~ 12 의 탄화수소기를 나타내고, 나머지 $R_{32} \sim R_{39}$ 는, 어느 하나 또는 2 개가 상기 탄소수 5 ~ 15 의 지환을 형성하기 위한 단결합을 나타내며, 그 밖의 $R_{32} \sim R_{39}$ 는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타낸다. { m 은 0 또는 1 의 정수를 나타낸다}

로 나타내는 락톤 구조 함유기를 나타낸다]

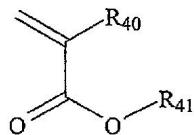
로 나타내는 구조를 포함하는 반도체 리소그래피 중합체의 제조 방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

단량체 (D) 가, 식 (D1)

[화학식 8]



(D 1)

{식 (D1) 중, R_{40} 은 수소 원자, 또는 불소 원자로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, R_{41} 은 3 ~ 6 원자 고리의 고리형 에테르 구조를 포함하는 탄소수 3 ~ 7 의 탄화수소기를 나타낸다}

로 나타내는 구조를 포함하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 반도체의 제조에 사용되는 리소그래피용 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 반도체 제조의 리소그래피 공정에 사용되는, 레지스트막이나, 레지스트막의 상층 또는 하층에 형성되는 반사방지막, 캡 필막(gap-filling film), 탑 코트막 등의 박막 형성에 사용되는 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

반도체 소자의 제조에 있어서는 집적도를 증대시키기 위해서 리소그래피에 의한 보다 미세한 패턴 형성이 요구되고 있다. 미세화의 방법의 하나로서, 파장이 짧은 방사선(광) 원(본 명세서에서는 광도 방사선의 일종으로 간주하여 설명한다)의 사용이 불가결하고, 종래부터 사용되고 있는 g 선, i 선에 추가로 불화크립톤(KrF) 엑시머 레이저(파장 248nm)나 불화아르곤(ArF) 엑시머 레이저(파장 193nm)와 같은 원자외선이 양산에 의해 도입되고 있다. 또, 불소 다이머(F_2) 엑시머 레이저(157nm)나 극자외선(EUV), 전자선(EB) 등을 방사선원으로서 사용하는 리소그래피 기술에 대해서도 연구가 이루어지고 있다.

[0003]

이들 리소그래피에 있어서는 기판에 패턴을 전사하기 위한 레지스트막이 사용된다. 또, 필요에 따라 레지스트막의 상층 또는 하층에 여러 가지 박막이 사용된다. 이들 박막은 각각 목적으로 하는 기능을 갖는 중합체와 첨가제를 유기 용제에 용해시킨 조성물 용액을 조제하고, 스핀 코팅 등의 방법으로 기판에 도포한 후, 필요에 따라 가열하여 용매를 제거하거나 경화시키거나 하여 형성된다.

[0004]

레지스트막은 방사선 조사부가 현상액에 용해되는 포지티브형, 방사선 미조사부가 현상액에 용해되는 네거티브형으로 나뉜다. 또, 방사선의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 화합물과, 알칼리 현상액에 가용인 중합체를 바인더로서 함유하여 이루어지는 타입이나, 방사선의 작용에 의해 산을 발생하는 화합물(이하, 「감방사선성 산발생제」라고 하는 경우가 있다)과, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성

이 변화하는 중합체를 바인더로서 함유하여 이루어지는 타입 등이 알려져 있다. 특히 후자를 화학 증폭형 레지스트라고 하고, 그 중에서도 화학 증폭 포지티브형 레지스트는 미세 가공용으로서 특히 바람직하게 사용되고 있다.

- [0005] 레지스트막의 상층 또는 하층에 사용되는 박막에서는, 고반사 기판 표면 (레지스트막의 하층)이나 레지스트막 표면 (레지스트막의 상층)에 도포하여 레지스트막 계면에서의 반사를 억제하고, 정재파를 억제하여 미세한 레지스트 패턴을 정확하게 형성하기 위한 반사 방지막이나, 패턴이 형성된 기판에 추가로 레지스트 패턴을 형성할 때에, 그 기판 표면 (레지스트막이나 반사 방지막의 하층)에 도포하고, 그 기판 표면의 캡을 매립하여 평탄화하는 캡 필막, 액침 포토리소그래피에 있어서 레지스트막에 대한 액침액의 진입이나 레지스트막으로부터의 감방사선성 산발생제 등의 용출을 억제하기 위해서 레지스트막의 상층에 도포하는 텁 코트막 등이 알려져 있다.
- [0006] 상기 박막을 형성하기 위한 조성물 용액 중에서, 리소그래피용 중합체는 각각의 박막의 기능을 발현하기 위해서 필요한, 광학적, 화학적, 물리적 성질이 요구되는 중요한 구성 요소로서, 활발히 연구되고 있다.
- [0007] 예를 들어, KrF 엑시머 레이저를 사용하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트에서는, 히드록시스테렌에서 유래된 구성 단위와, 히드록시스테렌에서 유래된 폐놀 수산기를 아세탈 구조나 3 급 탄화수소기 등의 산해리성 용해 억제기로 보호한 구성 단위, 또는 (α -알킬)아크릴산에서 유래된 카르복실기를 아세탈 구조나 3 급 탄화수소기 등의 산해리성 용해 억제기로 보호한 구성 단위 등을 갖는 공중합체 (특히 문헌 1 ~ 4 등 참조) 등이 알려져 있다. 또, 드라이 에칭 내성이나, 노광 전후의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도의 차를 향상시키기 위해서, 지환식 탄화수소기를 산해리성 용해 억제기로 한 구성 단위를 갖는 공중합체 (특히 문헌 5 ~ 6 등 참조) 가 알려져 있다.
- [0008] ArF 엑시머 레이저를 사용하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트에서는 193nm의 파장에 대한 흡광 계수가 높은 히드록시스테렌에서 유래된 구성 단위를 갖지 않는 공중합체가 검토되어, 반도체 기판 등에 대한 밀착성을 높이거나, 리소그래피용제나 알칼리 현상액에 대한 용해성을 조정하거나 하기 위한 극성기로서, 락톤 구조를 구성 단위로 갖는 공중합체 (특히 문헌 7 ~ 10 등 참조) 가 알려져 있다.
- [0009] 반사 방지막에서는 248nm 나 193nm 의 파장에 대한 흡광 계수나 굴절률을 높이기 위한 관능기로서, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리 등의 방향 고리를 갖는 구성 단위를 함유하고, 필요에 따라 레지스트막과 혼합을 피하기 위해서, 경화제 등과 반응시켜 경화 가능한 아미노기, 아미드 결합, 히드록실기, 에폭시기 등의 반응성 관능기를 갖는 구성 단위를 함유하는 중합체 (예를 들어, 특허 문헌 11 ~ 14 등 참조) 가 알려져 있다.
- [0010] 캡 필막에서는 좁은 캡에 훌러 들어가기 위한 적당한 점도를 갖고, 레지스트막이나 반사 방지막과 혼합을 피하기 위해서 경화제 등과 반응시켜 경화 가능한 반응성 관능기를 갖는 구성 단위를 함유하는 중합체가 알려져 있으며, 구체적으로는 히드록시스테렌에서 유래된 구성 단위를 함유하고, 필요에 따라 스티렌, 알킬(메트)아크릴레이트, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 등의 중합성 단량체에서 유래된 구성 단위를 함유하는 중합체 (예를 들어, 특허 문헌 15 등 참조) 가 알려져 있다.
- [0011] 액침 리소그래피에 있어서의 텁 코트막에서는 카르복실기를 갖는 반복 단위를 함유하는 공중합체 (특히 문헌 16 등 참조) 나, 수산기가 치환된 불소 함유기를 갖는 반복 단위를 함유하는 공중합체 (특히 문헌 17 등 참조) 등이 알려져 있다.
- [0012] 패턴이 미세화됨에 따라 중합체의 제조 로트 간에 있어서의 성능차를 작게 하는 요구가 높아지고 있다. 특히, 중합체의 질량 평균 분자량 (이하, 「M_w」라고 하는 경우가 있다) 이 상이하면, 리소그래피막을 형성했을 때에 그 막두께나, 필요한 노광 에너지, 알칼리 현상액에 대한 용해 속도 등의 리소그래피 특성이 상이해져, 일정한 리소그래피 패턴을 형성할 수 없는 것 등의 문제가 있었다. 그 때문에, M_w 의 제조 로트 간 차를 매우 작게 할 수 있는 중합체의 제조 방법이 요구되고 있었다.
- [0013] [특허 문헌 1] 일본 공개특허공보 소59-045439호
- [0014] [특허 문헌 2] 일본 공개특허공보 평05-113667호
- [0015] [특허 문헌 3] 일본 공개특허공보 평10-026828호
- [0016] [특허 문헌 4] 일본 공개특허공보 소62-115440호

- [0017] [특허 문헌 5] 일본 공개특허공보 평09-073173호
- [0018] [특허 문헌 6] 일본 공개특허공보 평10-161313호
- [0019] [특허 문헌 7] 일본 공개특허공보 평09-090637호
- [0020] [특허 문헌 8] 일본 공개특허공보 평10-207069호
- [0021] [특허 문헌 9] 일본 공개특허공보 2000-026446호
- [0022] [특허 문헌 10] 일본 공개특허공보 2001-242627호
- [0023] [특허 문헌 11] 일본 공개특허공보 2000-313779호
- [0024] [특허 문헌 12] 일본 공개특허공보 2001-27810호
- [0025] [특허 문헌 13] 일본 공개특허공보 2001-192411호
- [0026] [특허 문헌 14] 일본 공개특허공보 2001-226324호
- [0027] [특허 문헌 15] 일본 공개특허공보 2003-57828호
- [0028] [특허 문헌 16] 일본 공개특허공보 2006-193687호
- [0029] [특허 문헌 17] 일본 공개특허공보 2006-243308호

발명의 상세한 설명

[0030] 발명의 개시

[0031] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0032] 본 발명은 상기 배경 기술을 감안하여 이루어진 것으로서, 그 목적은 반도체 리소그래피에 있어서 사용되는 레지스트막이나, 레지스트막의 상층 또는 하층에 형성되는 반사 방지막, 캡 필막, 커버 코트막 등의 박막 형성에 사용되는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법으로서, 그 중합체의 제조 로트 간 차를 매우 작게 할 수 있는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

[0033] 과제를 해결하기 위한 수단

[0034] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 상기 과제는 중합체를 특정한 방법으로 제조함으로써 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0035] 즉, 본 발명은 중합성 단량체와 중합 개시제를 용매 중에서 가열하여 중합하는 공정 (P)를 포함하는 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법으로서, 공정 (P)에 있어서 중합조로부터 대기로 통과하는 동안에 설치된 액봉(液封)이 가능한 구조를 갖는 용기 (W0) 내의 액면 레벨을 조절함으로써, 공정 (P)에 있어서의 중합 압력을 조절하는 것을 특징으로 하는, 반도체 리소그래피용 중합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0036] 발명의 효과

[0037] 본 발명의 제조 방법에 의해, M_w 의 제조 로트 간 차가 매우 작은 반도체 리소그래피용 중합체를 제조할 수 있다. 이로써, 제조 로트가 바뀌어도, 일정한 막두께나 리소그래피 특성을 갖는 리소그래피막을 형성할 수 있다. 그 때문에, 고정밀도의 리소그래피 패턴을 안정적으로 형성할 수 있고, 고집적 반도체 소자를 높은 생산성으로 제조할 수 있다.

실시예

[0243] 다음으로, 실시예를 들어 본 발명을 추가로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기의 예에 있어서는 사용되는 약호는 이하의 의미를 갖는다.

[0244] 단량체

[0245] 단량체 O : 3-히드록시-1-아다만틸메타크릴레이트 … 상기 (A203)

[0246] 단량체 M : 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 … 상기 (B3107)

[0247] 단량체 N : 5-메타크릴로일옥시-2,6-노르보르난카르보락톤 … 상기 (C151)

[0248] 반복 단위

[0249] 0 : 단량체 0에서 유도되는 반복 단위

[0250] M : 단량체 M에서 유도되는 반복 단위

[0251] N : 단량체 N에서 유도되는 반복 단위

[0252] 중합 개시제

[0253] MAIB : 디메틸-2,2'-아조비스이소부틸레이트

[0254] 용매

[0255] MEK : 메틸에틸케톤

[0256] THF : 테트라히드로푸란

[0257] PGMEA : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0258] EL : 락트산에틸

[0259] (1) 중합체의 M_w , M_w/M_n 의 측정 (GPC)

[0260] GPC에 의해 측정하였다. 분석 조건은 이하와 같다.

[0261] 장치 : 토소 제조 GPC8220

[0262] 검출기 : 시차 굴절률 (RI) 검출기

[0263] 칼럼 : 쇼와 전공 제조 KF-804L ($\times 3$ 개)

[0264] 시료 : 중합체 약 0.02g을, 테트라히드로푸란 약 1mL에 용해시켰다. GPC에 대한 주입량은 60 μ L로 하였다.

[0265] (2) 중합체의 반복 단위 조성 및 말단 조성의 측정 ($^{13}\text{C-NMR}$)

[0266] 장치 : Bruker 제조 AV400

[0267] 시료 : 중합체의 분체 약 1g과 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 0.1g을 MEK 0.5g, 중아세톤 1.5g에 용해시켰다.

[0268] 측정 : 시료를 내경 10mm 유리제 튜브에 넣고, 온도 40°C, 스캔 횟수 10000 회의 조건으로 측정하였다.

[0269] 실시예 1

[0270] 치바현 이치하라시 고이 남쪽 해안에, 열매(熱媒) 공급용 외투 캔, 교반기, 단량체 적하조, 개시제 적하조, 증기 라인 (V1), 응축기 (V2), 기액 분리조 (V3), 환류 라인 (V4), 배기 라인 (V5)을 구비하고, 배기 라인 (V5)에 압력 조절용 질소 가스 도입관과 액봉조 (W0)를 구비한 내용량 200L의 글라스라이닝제 중합조를 준비하였다. 액봉조 (W0)는 기체 도입구 (W1), 기체 배출구 (W2), 액봉액 도입구 (W3) 및 액봉액 배출구 (W4)에 추가로 대기압 센서, 액면 레벨계, 액봉액 도입용 펌프, 액봉액 배출 밸브를 구비하고, 대기압 센서와 액면 레벨계로부터의 신호에 따라 액봉액 도입용 펌프 및 액봉액 배출 밸브를 작동시켜, 필요량의 액봉액을 액봉액 저장조로부터 퍼내어 과잉량을 액봉액 저장조로 되돌림으로써 필요한 헤드차를 확보하는 구조로 하였다. 액봉액으로는 물을 사용하였다.

[0271] 이 중합조를 질소로 퍼지하고, 질소 분위기로 유지한 상태에서, MEK 30.0kg을 주입하고, 추가로 질소 도입관으로부터 미량의 질소를 도입하여 공기의 유입을 차단하였다. 액봉기에 액봉액을 도입하고, 상기 시스템에 의해 액봉 높이를 제어하여 중합조 내를 1013hPa 이상으로 유지하였다.

[0272] 외투 캔과 교반기를 구비한 내용량 200L의 글라스라이닝제 단량체 적하조에 MEK 70.0kg, 단량체 N 17.7kg, 단량체 M 18.8kg, 단량체 O 8.5kg을 주입하여 조내를 질소 분위기로 하고, 외투 캔에 $30\pm 2^\circ\text{C}$ 의 온수를 흘리면서 교반하여 용해시켜, 균일한 「단량체 용액」을 조제하였다. 교반기를 구비한 내용량 20L의 폴리에틸렌제 개시제 적하조에, MEK 5.0kg, MAIB 2.5kg을 주입하고, 용기째 $30\pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지한 온수조에 침지시키면서 교반하여 용해시켜, 균일한 「개시제 용액」을 조제하였다.

[0273] 중합조의 외투 캔에 $83.0\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 제어한 온수를 흘리면서 교반하여 중합조 내의 MEK를 79.5°C로 승온시

켜 1013hPa 이상으로 유지하였다. 단량체 용해조의 외투 캔에 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온수를 계속 흘려 단량체 용액의 온도를 적하 종료까지 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 개시제 용해조는 온수조로부터 꺼내어 계량기에 장착시키고, 적하 종료까지 약 23°C 의 실온을 유지하였다. 이 상태를 유지하면서 단량체 용액과 개시제 용액을, 각각 별도로 일정 속도로 4 시간에 걸쳐 중합조에 적하하였다. 적하 중에는, 중합조 내를 교반하면서 외투 캔에는 $83.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 제어한 온수를 계속 흘렸다. 적하 종료 후, 다시 중합조 내를 교반하면서 외투 캔에는 $83.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 제어한 온수를 계속 흘려 2 시간 숙성시켰다. 중합 압력은 액봉에 의한 압력 조정 시스템에 의해, 숙성 종료까지 1013hPa 이상으로 유지하였다. 숙성 종료 후, 외투 캔에 약 20 °C 의 냉각수를 흘려 냉각시켜, 실온까지 냉각시켰다.

[0274] 외투 캔, 교반기, 폴리에스테르제 여과포를 친 여과상(床), 여과상 하부에 밸브가 부착된 발출관이 장착된 정제 여과조에, 15°C 의 메탄올 750kg 을 투입하고, 외투 캔에 $15 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 브라인을 흘리면서 교반하고, 그 상태를 유지하였다. 여기에, 중합액을 적하하여 중합체를 석출시키고, 추가로 30 분간 교반한 후, 교반을 계속하면서 여과상 하부의 액발출 밸브를 개방하여, 액을 배출하고 웨트 케익을 얻었다. 여과상 하부의 액발출 밸브를 닫고, 정제 여과조에 15°C 의 메탄올 750kg 을 투입하여, 15°C 로 유지하면서 30 분간 교반한 후, 교반을 계속하면서 여과상 하부의 액발출 밸브를 개방하여 액을 배출하고 웨트 케익을 얻는 조작을 2 회 실시하였다. 얻어진 웨트 케익으로부터 수 g 을 취하여 60°C 이하에서 1 시간 감압 건조시켜 건조 분체로 하고, $^{13}\text{C-NMR}$ 을 사용하여 중합체의 반복 단위 조성비를 구하였다.

[0275] 나머지의 웨트 케익은 여과상 하부의 액발출 밸브를 닫고, MEK 200kg 을 투입하여 용해시킨 후, 액발출 밸브를 개방하여 정제 여과조로부터 발출하였다. 이 용액을, 외투 캔과 교반기, 응축기를 구비한 용매 치환조에 투입하고, 교반하면서 감압하고, 외투 캔에 $55 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온수를 흘려 가열하였다. MEK 등의 경질분을 일부 증류 제거시킨 후, PGMEA 를 투입하면서 경질분과 PGMEA 의 일부를 증류 제거시켜 중합체를 25 질량 % 함유하는 PGMEA 용액을 얻었다. 얻어진 PGMEA 용액을 GPC 로 분석한 결과, 중합체의 Mw 는 8120, Mw/Mn 는 1.63 이었다.

[0276] 동일하게 하여 합계 10 배치(batch)를 생산하고 결과를 표 1 에 정리하였다. 또한, 중합체의 Mw 는 GPC 측정의 일간 오차를 피하기 위해서, 제조 배치마다에 이어서, 1 배치째의 중합체도 측정하여 그 차로 비교하였다.

[0277] 비교예

[0278] 액봉부 (W) 를 갖는 압력 조정 시스템에 의한 압력 제어를 실시하지 않고, 대기압과 균압으로 하여 중합한 것 이외에는 실시예 1 와 동일하게 하여, 합계 10 배치 생산하였다. 결과를 표 2 에 정리하였다.

[0279] 또한, 중합체의 Mw 는 GPC 측정의 일간 오차를 피하기 위해서, 제조 배치마다에 이어서, 실시예 1 의 1 배치째의 중합체도 측정하여, 그 차로 비교하였다.

표 1

실시예

로트	중합 온도 ($^\circ\text{C}$)			중합 압력 (hPa)			GPC		NMR 조성 (mol%)		
	적하 개시시 종료시	숙성 1h 마다	평균	적하 개시시 종료시	숙성 1h 마다	평균	Mw Δ_{ref}	Mw/Mn Δ_{ref}	N	M	0
1	79.3	79.7	79.9	1,013	1,013	1,013	0	0.00	42.4	38.6	19.0
2	79.4	79.8	79.9	1,017	1,017	1,017	-30	0.02	42.3	38.9	18.8
3	79.6	80.0	80.1	1,025	1,025	1,025	-100	0.02	42.7	39.0	18.3
4	79.7	80.1	80.1	1,029	1,029	1,029	-150	-0.01	42.9	38.7	18.4
5	79.5	79.9	80.0	1,021	1,021	1,021	-10	0.01	42.5	38.7	18.8
6	79.3	79.8	79.8	1,013	1,017	1,015	40	0.00	42.3	38.9	18.8
7	79.3	79.7	79.8	1,013	1,013	1,013	0	0.00	42.6	38.8	18.6
8	79.3	79.8	79.9	1,013	1,017	1,015	-50	0.01	42.2	38.9	18.9
9	79.3	79.7	79.9	1,013	1,013	1,013	70	0.01	42.8	38.5	18.7
10	79.4	79.8	79.9	1,017	1,017	1,017	30	0.01	42.5	38.6	18.9
평균	79.4	79.8	79.9	1,018	1,018	1,018	-20	0.01	42.5	38.8	18.7
표준편차	0.14	0.13	0.09	6	5	5	70	0.01	0.23	0.16	0.23

[0280]

표 2

비교예

로트	중합 온도 (°C)			중합 압력 (hPa)			GPC		NMR조성 (mol%)			
	적하 개시 시 종료 시	숙성 평균	1h 마다	적하 개시 시 종료 시	숙성 평균	1h 마다	Mw Δ_{ref}	Mw/Mn Δ_{ref}	N	M	O	
1	79.6	80.1	80.0	1,025	1,029	1,027	20	-0.00	42.3	38.8	18.9	
2	79.9	80.1	80.1	1,036	1,029	1,033	-160	0.01	43.0	38.5	18.5	
3	79.7	80.0	80.0	1,028	1,025	1,027	-10	0.03	42.7	39.0	18.3	
4	79.1	79.5	79.8	1,005	1,006	1,006	130	0.02	42.3	38.7	19.0	
5	79.1	79.4	79.7	1,005	1,002	1,004	70	0.03	42.4	38.5	19.1	
6	79.4	79.7	79.8	1,017	1,013	1,015	-10	0.00	42.7	38.5	18.8	
7	79.1	79.3	79.6	1,005	998	1,002	230	0.02	42.5	38.7	18.8	
8	78.8	79.3	79.5	994	998	996	280	0.03	42.6	38.8	18.6	
9	79.1	79.6	79.8	1,005	1,010	1,007	50	-0.00	42.4	38.7	18.9	
10	79.2	79.6	79.8	1,009	1,010	1,009	70	0.03	42.6	38.6	18.8	
평균		79.3	79.7	79.8	1,013	1,012	1,012	70	0.02	42.6	38.7	18.8
표준편차		0.34	0.31	0.20	13	12	130	0.01	0.22	0.16	0.24	

[0281]

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1 은 액봉조 (W0) 장착 위치의 예를 나타내는 도면이다.
- [0039] 도 2 는 액봉조 (W0) 장착 위치의 예를 나타내는 도면이다.
- [0040] 도 3 은 액봉조 (W0) 장착 위치의 예를 나타내는 도면이다.
- [0041] 도 4 는 액봉조 (W0) 장착 위치의 예를 나타내는 도면이다.
- [0042] 도 5 는 도 1 에서 장착된 액봉조 (W0) 의 구조예를 나타내는 도면이다.
- [0043] 도 6 은 도 2 에서 장착된 액봉조 (W0) 의 구조예를 나타내는 도면이다.
- [0044] 도 7 은 도 3 에서 장착된 액봉조 (W0) 의 구조예를 나타내는 도면이다.
- [0045] 도 8 은 도 4 에서 장착된 액봉조 (W0) 의 구조예를 나타내는 도면이다.
- [0046] 도 9 는 액봉조 (W0) 의 액봉액을 외부 순환형으로 했을 때의 부대 기기의 장착예를 나타내는 도면이다.

부호의 설명

- [0048] W0 : 액봉조
- [0049] W1 : 기체 도입구
- [0050] W2 : 기체 배출구
- [0051] W3 : 액봉액 도입구
- [0052] W4 : 액봉액 배출구
- [0053] V1 : 증기 라인
- [0054] V2 : 응축기
- [0055] V3 : 기액 분리조
- [0056] V4 : 환류 라인
- [0057] V5 : 배기 라인

발명을 실시하기 위한 조선의 형태

- [0059] 본 발명의 제조 방법은 중합성 단량체와 중합 개시제를 용매 중에서 가열하여 중합하는 공정 (P) 를 포함하고, 그 공정에 있어서의 중합 압력을, 중합조와 대기 사이에 설치된 액봉부의 액봉 높이에 의해 조절하는 방법이다. 공정 (P) 의 바람직한 방법으로서, 단량체와 중합 개시제, 필요에 따라 연쇄 이동제를 가열된 용매에 적하하여 중합시키는 방법이 바람직하고, 중합 온도를 중합 용매로서 함유되는 성분의 초류점(初留点) 이상으로 하는 것이 바람직하다. 필요에 따라, 중합체의 극성기를 보호하거나, 보호기를 탈리시키거나

나 하는 중합체의 극성을 다른 극성을 변환시키는 공정 (Q), 중합체로부터, 단량체, 중합 개시제 등의 미 반응물이나 올리고며 등의 저분자량 성분 등의 불요물을 제거하는 공정 (R), 저비점 불순물을 제거하거나, 용매를 다음 공정 또는 리소그래피에 적합한 용매로 치환시키거나 하는 공정 (S), 반도체의 형성에 바람직하지 않은 금속 불순물을 저감시키는 공정 (T), 마이크로 웰 등의 패턴 결함의 원인이 되는 물질을 저감시키는 공정 (U) 등을 조합할 수도 있다. 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0060] 1. 공정 (P)

[0061] (1) 단량체

본 발명에서 사용하는 중합성 단량체는, 공지된 중합성 단량체 중에서 목적으로 하는 리소그래피막에 필요한 기능을 갖는 반복 단위를 제공하는 중합성 단량체를 선택하여 사용한다. 바람직하게는 수산기를 갖는 단량체 (A), 알칼리 현상액에 대한 용해를 억제하는 동시에 산의 작용에 의해 해리되는 기 (이하, 「산해리성 용해 억제기」라고 하는 경우가 있다)로 수산기를 보호한 구조를 갖는 단량체 (B), 락톤 구조를 갖는 단량체 (C), 고리형 에테르 구조를 갖는 단량체 (D)에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 단량체를 선택한다. 필요에 따라 알칼리 현상액에 대한 용해를 억제하는 동시에 산의 작용에 안정적인 구조 (이하, 「산안정성 용해 억제 구조」라고 하는 경우가 있다)를 갖는 단량체 (E) 등을 함유할 수 있다.

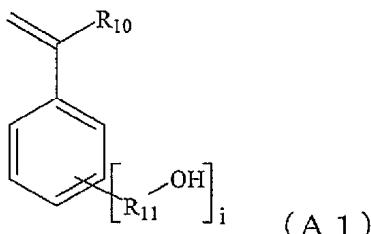
예를 들어, 화학 증폭 포지티브형 레지스트막에 사용하는 경우, 단량체 (A) 및 단량체 (C)에서 선택되는 적어도 1 종 이상과, 단량체 (B)를 반드시 함유하고, 필요에 따라 단량체 (E)를 함유할 수 있다. 네거티브형 레지스트막에 사용하는 경우, 단량체 (A) 및 단량체 (D)에서 선택되는 적어도 1 종 이상을 반드시 함유하고, 필요에 따라 단량체 (C) 및 단량체 (E)에서 선택되는 적어도 1 종 이상을 함유할 수 있다. 반사 방지막이나 액침용 탑 코트막에 사용하는 경우, 단량체 (A) 및 단량체 (D)에서 선택되는 적어도 1 종 이상을 반드시 함유하고, 필요에 따라 단량체 (B), 단량체 (C), 및 단량체 (E)에서 선택되는 적어도 1 종 이상을 함유할 수 있다.

[0064] (1-A) 단량체 (A)

단량체 (A)는 수산기를 갖는 단량체로서, 기판이나 하지막에 대한 밀착성을 높이거나, 리소그래피 용매나 알칼리 현상액에 대한 용해성을 제어하거나, 경화제와 반응하여 가교 구조를 형성하거나 하는 기능을 하는 반복 단위를 제공한다. 수산기로는, 할로겐이 치환되어도 되는, 직사슬형, 분기형, 고리형 탄화수소기, 카르보닐기, 술포닐기 등으로 치환된 수산기를 들 수 있다. 구체적으로는 폐놀성 수산기, 알코올성 수산기, 플루오로알코올성 수산기, 카르복실기, 술포기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 폐놀성 수산기, 알코올성 수산기, 플루오로알코올성 수산기, 카르복실기이다.

단량체 (A)의 구조로는, 식 (A1) 내지 (A3)으로 나타내는 구조가 특히 바람직하다.

[0067] [화학식 1]

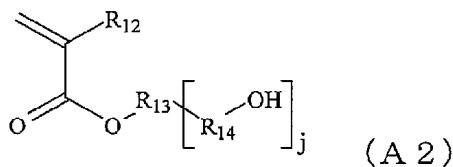


[0068]

식 (A1) 중, R₁₀은 수소 원자, 또는 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1 ~ 4의 불소 원자가 치환되어도 되는 알킬기를 들 수 있고, 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기이다. R₁₁은 단결합, 또는 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4의 2 가의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 단결합, 메틸렌기, 1,1-에틸렌기, 2,2-프로필렌기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-프로필렌기, 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,3-프로필렌기 등의 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4의 알킬렌기를 들 수 있고, 바람직하게는 단결합, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-프로필렌기, 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,3-프로필렌기이며, 특히 바람직하게는 단결합이다. i는 1 또는 2의 정수를 나타낸다.

[0070]

[화학식 2]



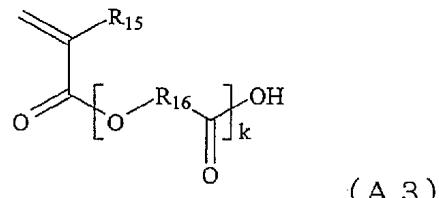
[0071]

[0072]

식 (A2) 중, R_{12} 는 수소 원자, 또는 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1 ~ 4 의 불소 원자가 치환되어도 되는 알킬기를 들 수 있고, 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기이다. R_{13} 은 불소 원자, 산소 원자 또는 황 원자를 함유해도 되는 탄소수 2 ~ 12 의 2 ~ 4 가의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 에틸렌기, 이소프로필렌기 등의 탄소수 2 ~ 4 의 직사슬형 또는 분기형의 포화 탄화수소기와 시클로헥산 고리, 노르보르난 고리, 7-oxa-노르보르난 고리, 7-thia-노르보르난 고리, 아다만탄 고리, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸 고리 등을 갖는 산소 원자 또는 황 원자를 함유해도 되는 탄소수 5 ~ 12 의 포화 지환 탄화수소기를 들 수 있고, 바람직하게는 시클로헥산 고리, 노르보르난 고리, 아다만탄 고리이다. R_{14} 는 단결합, 또는 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 2 가의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 단결합, 메틸렌기, 1,1-에틸렌기, 2,2-프로필렌기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-프로필렌기, 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,3-프로필렌기 등의 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기를 들 수 있고, 바람직하게는 단결합, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-프로필렌기, 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,3-프로필렌기이다. R_{13} 이 아다만틸기, R_{14} 가 단결합인 조합이 특히 바람직하다. j 는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0073]

[화학식 3]



[0074]

[0075]

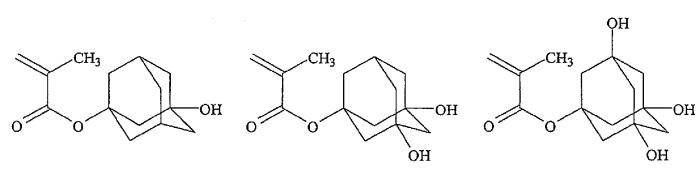
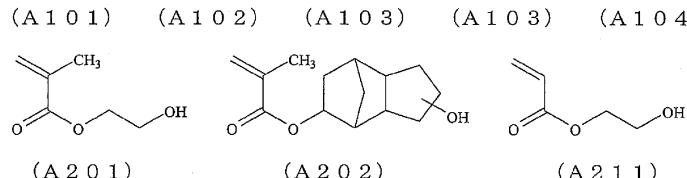
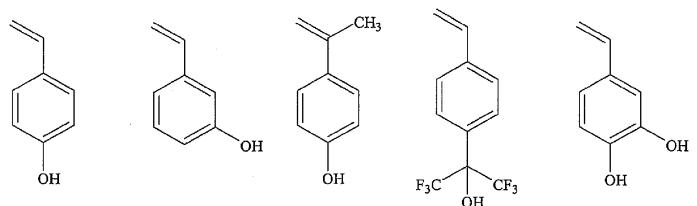
식 (A3) 중, R_{15} 는 수소 원자, 또는 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, 트리플루오로메틸기 등의 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 들 수 있고, 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기이다. R_{16} 은 산소 원자 또는 황 원자를 함유해도 되는 탄소수 6 ~ 12 의 2 가의 지환 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 노르보르난 고리, 7-oxa-노르보르난 고리, 7-thia-노르보르난 고리, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸 고리 등을 갖는 산소 원자 또는 황 원자를 함유해도 되는 포화 지환 탄화수소기를 들 수 있고, 바람직하게는 노르보르난 고리, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸 고리이다. k 는 0 또는 1 의 정수를 나타낸다.

[0076]

이하에, 단량체 (A) 의 구체적인 예를 열거하는데, 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 단량체 (A) 중에서, 1 종류, 또는 상이한 구조의 복수 종류를 선택하여 사용할 수 있다.

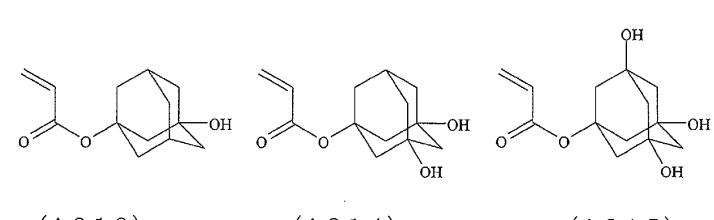
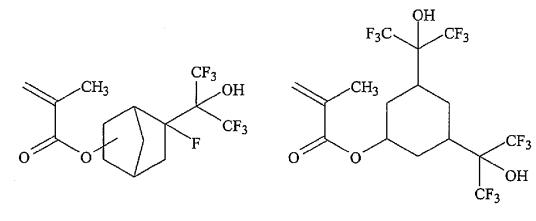
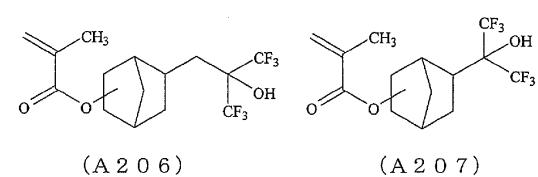
[0077]

[화학식 4]



[0078]

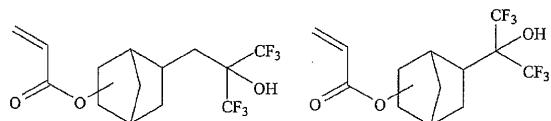
[화학식 5]



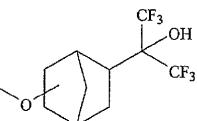
[0080]

[0081]

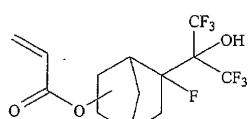
[화학식 6]



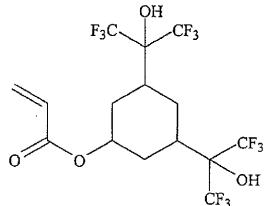
(A 2 1 6)



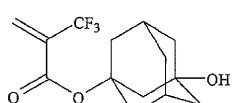
(A 2 1 7)



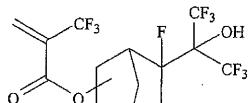
(A 2 1 8)



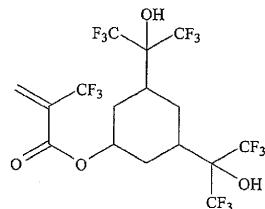
(A 2 1 9)



(A 2 2 3)



(A 2 2 8)

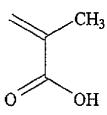


(A 2 2 9)

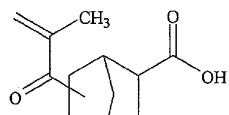
[0082]

[0083]

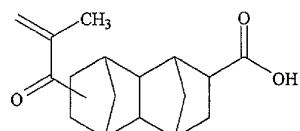
[화학식 7]



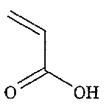
(A 3 0 1)



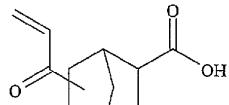
(A 3 0 2)



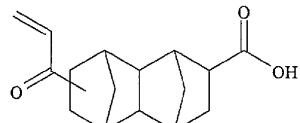
(A 3 0 3)



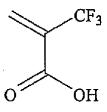
(A 3 1 1)



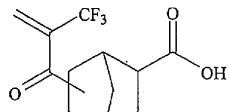
(A 3 1 2)



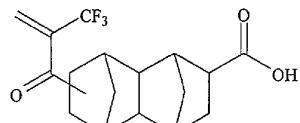
(A 3 1 3)



(A 3 2 1)



(A 3 2 2)



(A 3 2 3)

[0084]

[0085]

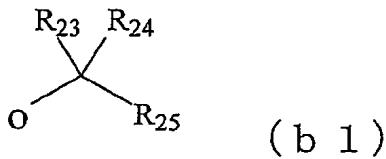
(1-B) 단량체 (B)

[0086]

단량체 (B)는 수산기를 산해리성 용해 억제기로 보호하여 형성된 구조를 갖는 단량체로서, 알칼리 현상액에 대한 중합체의 용해성을 변화시키는 기능을 하는 반복 단위를 제공한다. 바람직한 예로서 식 (A1) 내지 (A3) 으로 나타내는 구조의 수산기를, 식 (b1) 또는 (b2) 로 나타내는 산해리성 용해 억제기로 보호된 구조를 들 수 있다.

[0087]

[화학식 8]



[0088]

식 (b1) 중, o 는 식 (b1) 로서의 결합 부위를 나타내고, R_{23} 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기 등의 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 들 수 있다. R_{15} 는 탄소수 1 ~ 12 의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데카닐기, 아다만틸기, 테트라시클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데카닐기 등의 탄소수 1 ~ 12 의 직사슬, 분기사슬 또는 고리형 알킬기를 들 수 있다. 또한, R_{25} 는 R_{23} 또는 R_{24} 와 결합하여 고리, 구체적으로는 시클로펜탄 고리, 시클로헥산 고리, 노르보르난 고리, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸 고리, 아다만탄 고리, 테트라시클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데칸 고리 등의 탄소수 5 ~ 12 의 포화 지환을 형성해도 된다.

[0089]

특히, R_{25} 애, 또는 R_{25} 가 R_{23} 또는 R_{24} 와 결합하여 포화 지환, 구체적으로는 시클로펜탄 고리, 시클로헥산 고리, 노르보르난 고리, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸 고리, 아다만탄 고리, 테트라시클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데칸 고리 등이 함유되면, 리소그래피 전후에서의 알칼리 현상액에 대한 용해성의 차가 커, 미세 패턴을 묘화하는데 바람직하다.

[0090]

[화학식 9]



[0091]

[0092]

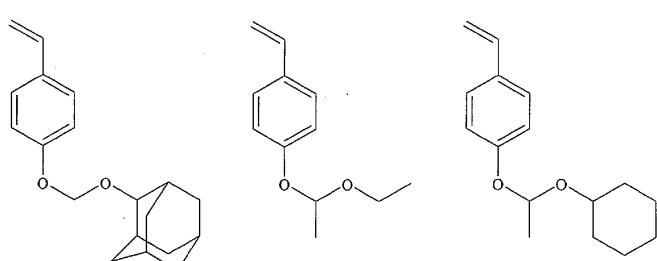
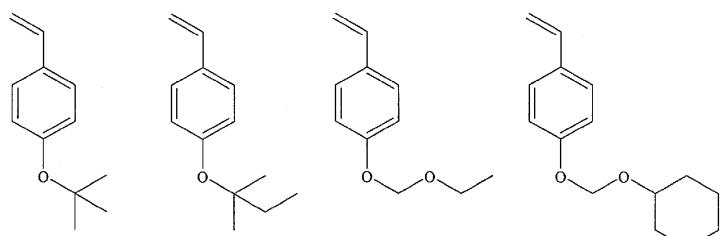
식 (b2) 중, o 는 식 (b2) 로서의 결합 부위를 나타내고, R_{26} 및 R_{27} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기 등의 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 들 수 있다. R_{28} 은 탄소수 1 ~ 12 의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 2-에틸헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데카닐기, 아다만틸기, 테트라시클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데카닐기 등의 탄소수 1 ~ 12 의 직사슬, 분기사슬 또는 고리형 알킬기를 들 수 있다. 또한, R_{26} 은 R_{27} 또는 R_{28} 과 결합하여 고리를 형성해도 되고, R_{26} 이 R_{27} 과 결합된 고리의 구체예로서, 시클로펜탄 고리, 시클로헥산 고리, 노르보르난 고리, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸 고리, 아다만탄 고리, 테트라시클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데칸 고리 등을, 또, R_{26} 이 R_{28} 과 결합된 고리의 구체예로서, 히드로푸란 고리, 히드로피란 고리 등을 각각 들 수 있다.

[0093]

이하에, 단량체 (B) 의 구체적인 예를 열거하는데, 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 단량체 (B) 중에서, 1 종류, 또는 상이한 구조의 복수 종류를 선택하여 사용할 수 있다.

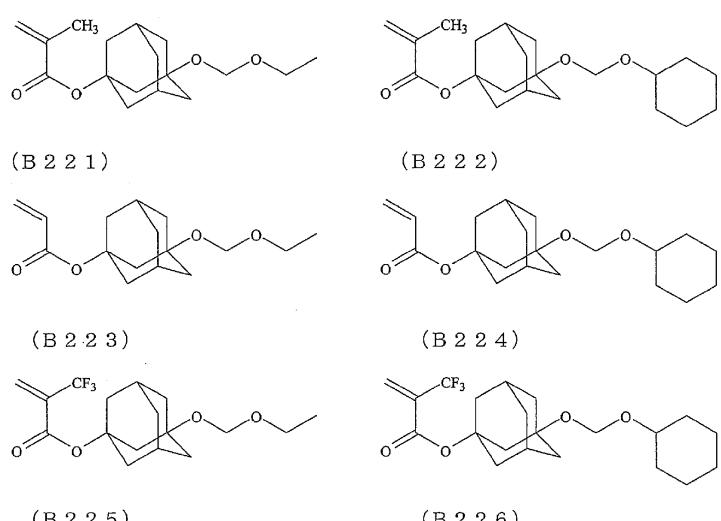
[0095]

[화학식 10]



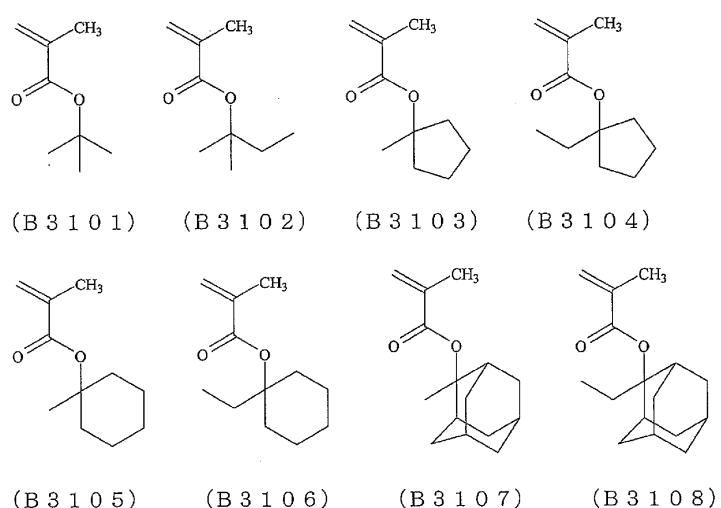
[0096]

[화학식 11]



[0098]

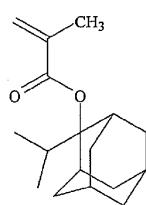
[화학식 12]



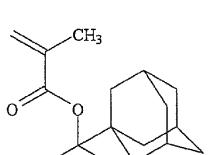
[0100]

[0101]

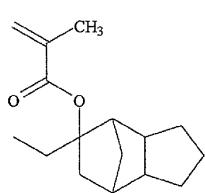
[화학식 13]



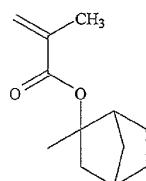
(B 3 1 0 9)



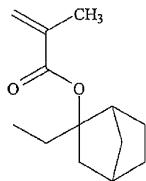
(B 3 1 1 0)



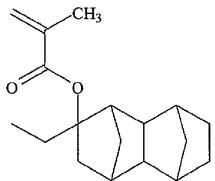
(B 3 1 1 1)



(B 3 1 1 2)



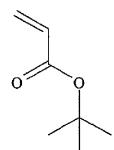
(B 3 1 1 3)



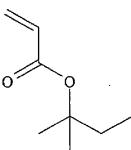
(B 3 1 1 4)

[0102]

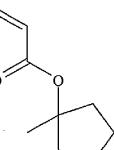
[화학식 14]



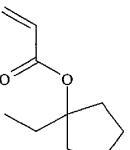
(B 3 1 2 1)



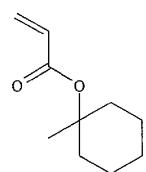
(B 3 1 2 2)



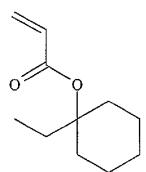
(B 3 1 2 3)



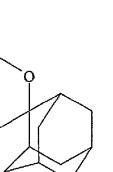
(B 3 1 2 4)



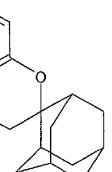
(B 3 1 2 5)



(B 3 1 2 6)



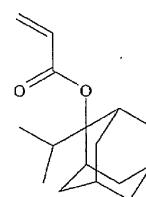
(B 3 1 2 7)



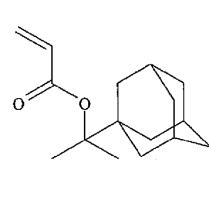
(B 3 1 2 8)

[0104]

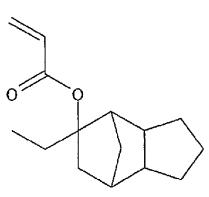
[화학식 15]



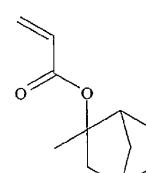
(B 3 1 2 9)



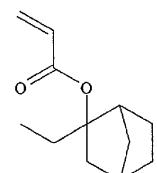
(B 3 1 3 0)



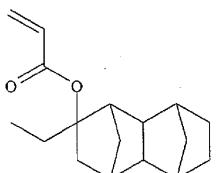
(B 3 1 3 1)



(B 3 1 3 2)



(B 3 1 3 3)

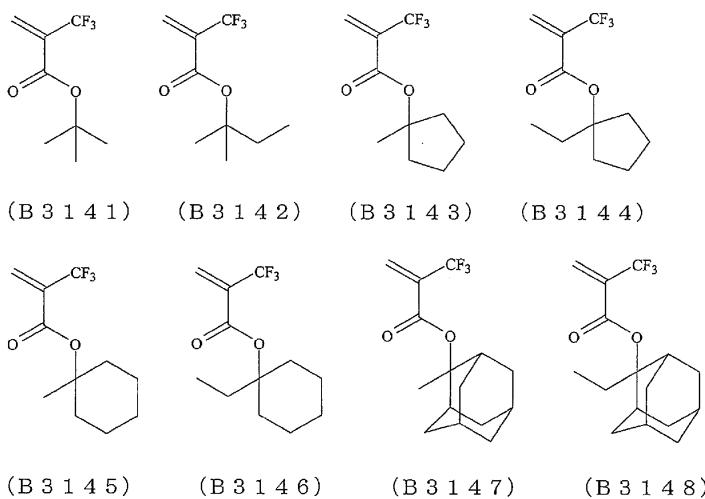


(B 3 1 3 4)

[0106]

[0107]

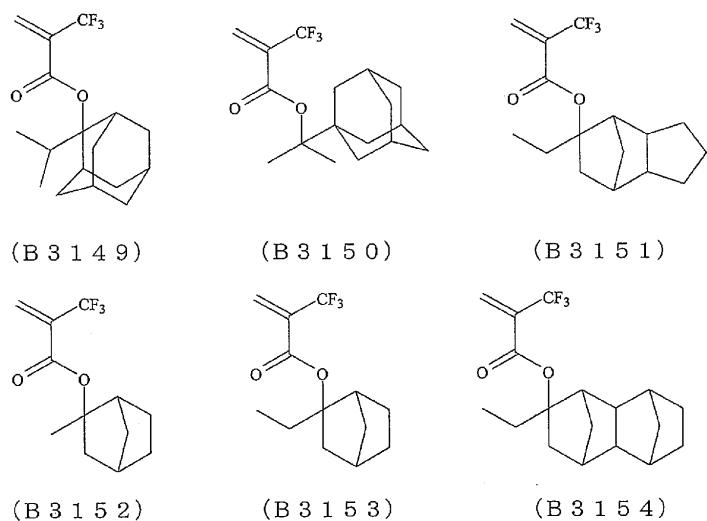
[화학식 16]



[0108]

[0109]

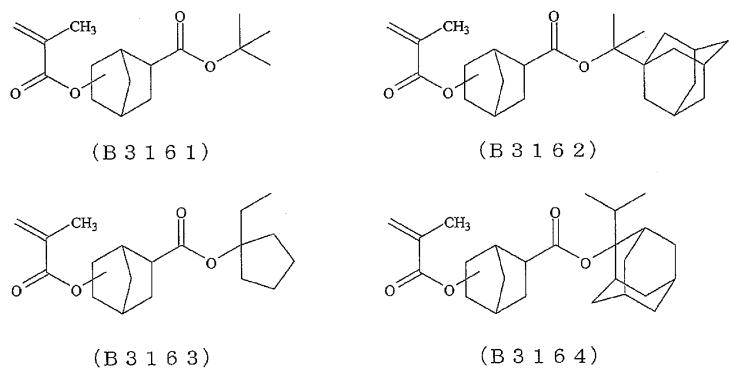
[화학식 17]



[0110]

[0111]

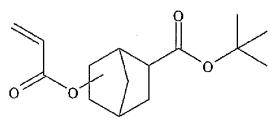
[화학식 18]



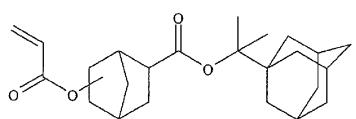
[0112]

[0113]

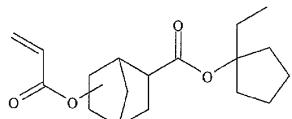
[화학식 19]



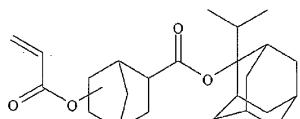
(B 3 1 7 1)



(B 3 1 7 2)



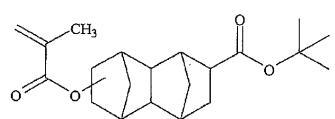
(B 3 1 7 3)



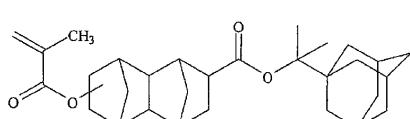
(B 3 1 7 4)

[0114]

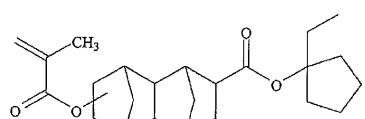
[화학식 20]



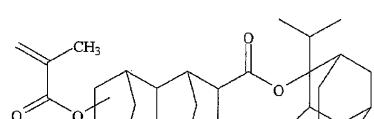
(B 3 1 8 1)



(B 3 1 8 2)



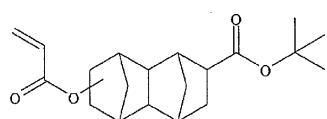
(B 3 1 8 3)



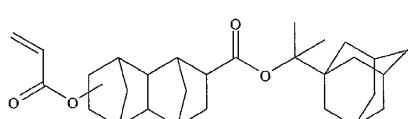
(B 3 1 8 4)

[0116]

[화학식 21]



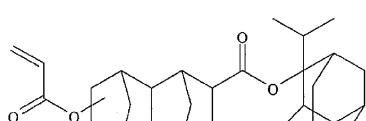
(B 3 1 9 1)



(B 3 1 9 2)



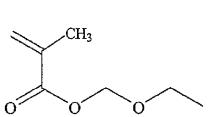
(B 3 1 9 3)



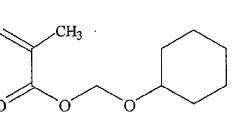
(B 3 1 9 4)

[0118]

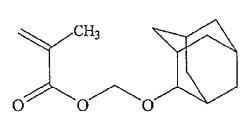
[화학식 22]



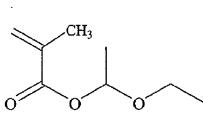
(B 3 2 0 1)



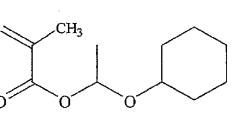
(B 3 2 0 2)



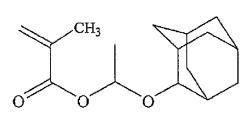
(B 3 2 0 3)



(B 3 2 0 4)



(B 3 2 0 5)

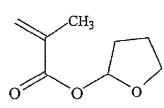


(B 3 2 0 6)

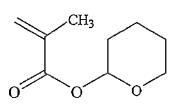
[0120]

[0121]

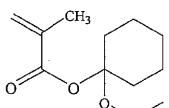
[화학식 23]



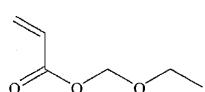
(B 3 2 0 7)



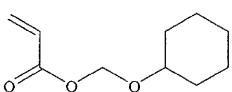
(B 3 2 0 8)



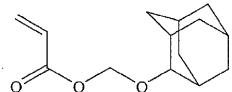
(B 3 2 0 9)



(B 3 2 1 1)



(B 3 2 1 2)

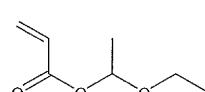


(B 3 2 1 3)

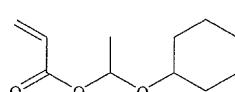
[0122]

[0123]

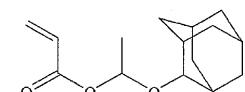
[화학식 24]



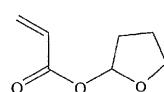
(B 3 2 1 4)



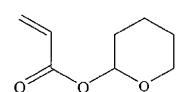
(B 3 2 1 5)



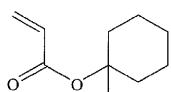
(B 3 2 1 6)



(B 3 2 1 7)



(B 3 2 1 8)

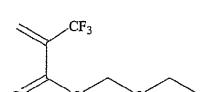


(B 3 2 1 9)

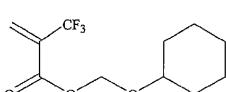
[0124]

[0125]

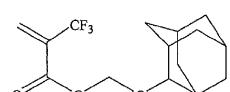
[화학식 25]



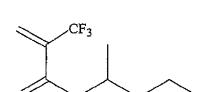
(B 3 2 2 1)



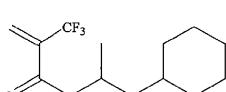
(B 3 2 2 2)



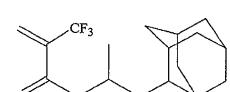
(B 3 2 2 3)



(B 3 2 2 4)



(B 3 2 2 5)

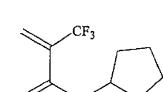


(B 3 2 2 6)

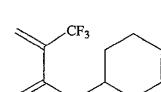
[0126]

[0127]

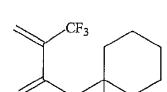
[화학식 26]



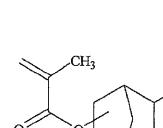
(B 3 2 2 7)



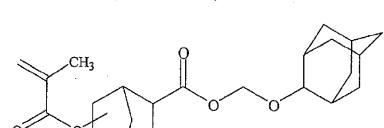
(B 3 2 2 8)



(B 3 2 2 9)



(B 3 2 3 1)

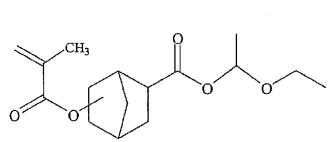


(B 3 2 3 2)

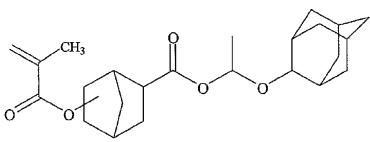
[0128]

[0129]

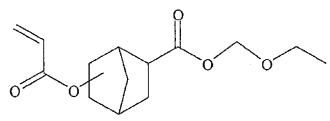
[화학식 27]



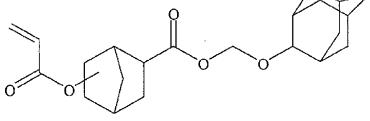
(B 3 2 3 3)



(B 3 2 3 4)



(B 3 2 4 1)

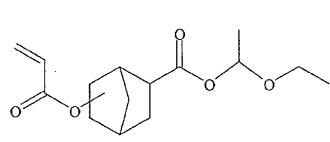


(B 3 2 4 2)

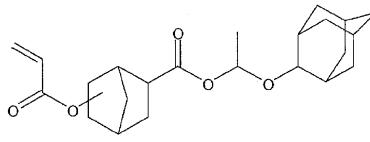
[0130]

[0131]

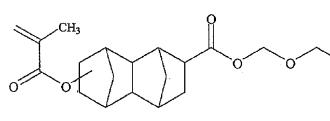
[화학식 28]



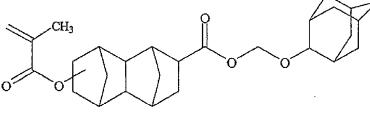
(B 3 2 4 3)



(B 3 2 4 4)



(B 3 2 5 1)

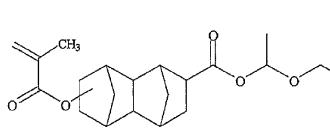


(B 3 2 5 2)

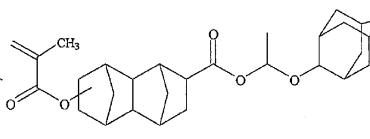
[0132]

[0133]

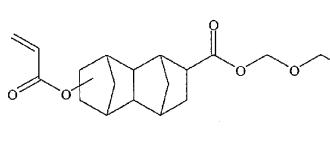
[화학식 29]



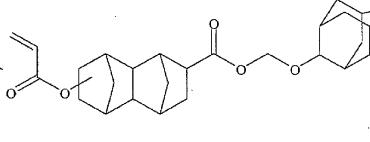
(B 3 2 5 3)



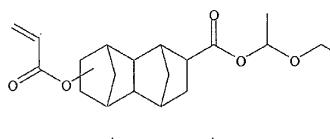
(B 3 2 5 4)



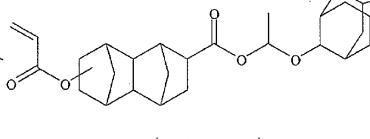
(B 3 2 6 1)



(B 3 2 6 2)



(B 3 2 6 3)



(B 3 2 6 4)

[0134]

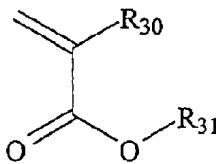
(1-C) 단량체 (C)

[0135]

단량체 (C)는 락톤 구조를 갖는 단량체로서, 기판이나 하지막에 대한 밀착성을 높이거나, 리소그래피 용매나 알칼리 현상액에 대한 용해성을 제어하거나 하는 기능을 하는 반복 단위를 제공한다. 바람직한 예로서 식 (C1)로 나타내는 구조를 들 수 있다.

[0137]

[화학식 30]



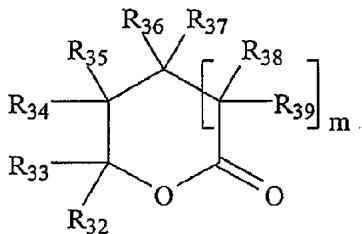
(C 1)

[0138]

식 (C1) 중, R_{30} 은 수소 원자, 또는 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 들 수 있고, 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기이다. R_{31} 은 식 (c) 로 나타내는 락톤 구조 함유기를 나타낸다.

[0140]

[화학식 31]



(c)

[0141]

{식 (c) 중, $R_{32} \sim R_{39}$ 의 어느 하나는 R_{31} 로서의 결합 부위를 갖는 단결합을 나타내고, 나머지 $R_{32} \sim R_{39}$ 는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타내거나,

[0143]

또는, $R_{32} \sim R_{39}$ 의 어느 하나는 R_{31} 로서의 결합 부위를 갖고, 다른 $R_{32} \sim R_{39}$ 의 어느 하나 또는 2 개와 결합하여 탄소수 5 ~ 15 의 지환을 형성하는, 산소 원자 또는 황 원자를 함유해도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 탄화수소기를 나타내고, 나머지 $R_{32} \sim R_{39}$ 는 어느 하나 또는 2 개가 상기 탄소수 5 ~ 15 의 지환을 형성하기 위한 단결합을 나타내며, 그 밖의 $R_{32} \sim R_{39}$ 는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타낸다. m 은 0 또는 1 의 정수를 나타낸다}

[0144]

지환의 구체예로는, 시클로펜탄 고리, 시클로헥산 고리, 노르보르난 고리, 7-oxa-노르보르난 고리, 7-thia-노르보르난 고리, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸 고리 등, 바람직하게는 노르보르난 고리, 7-oxa-노르보르난 고리를 들 수 있다. 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기 등을 들 수 있고, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기의 구체예로는 메톡시기, 에톡시기 등을 들 수 있다.

[0145]

또, m 은 0 또는 1 의 정수를 나타낸다.

[0146]

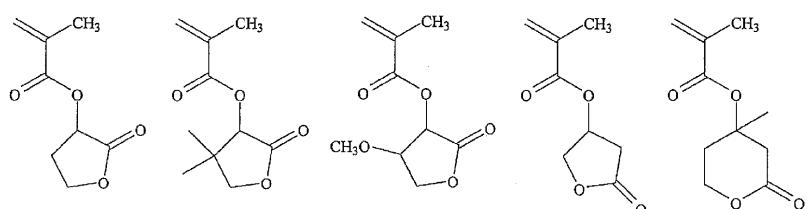
$R_{32} \sim R_{39}$ 의 어느 하나가 R_{31} 로서의 결합 부위를 갖는 단결합을 나타내고, 나머지 $R_{32} \sim R_{39}$ 는 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타내는 락톤 구조의 특히 바람직한 예로서, γ -부티로락톤 구조, 6-발레로락톤 구조를 들 수 있다. $R_{32} \sim R_{39}$ 의 어느 하나가 R_{31} 로서의 결합 부위를 갖고, 다른 $R_{32} \sim R_{39}$ 의 어느 하나 또는 2 개와 결합하여 탄소수 5 ~ 15 의 지환을 형성하는, 산소 원자 또는 황 원자를 함유해도 되는 탄소수 3 ~ 14 의 탄화수소기를 나타내고, 나머지 $R_{32} \sim R_{39}$ 는 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기 또는 알콕시기를 나타내는 락톤 구조의 특히 바람직한 예로서, 1,3-시클로헥산카르보락톤 구조, 2,6-노르보르난카르보락톤 구조, 7-oxa-2,6-노르보르난카르보락톤 구조, 4-oxa-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-3-온 구조를 들 수 있다.

[0147]

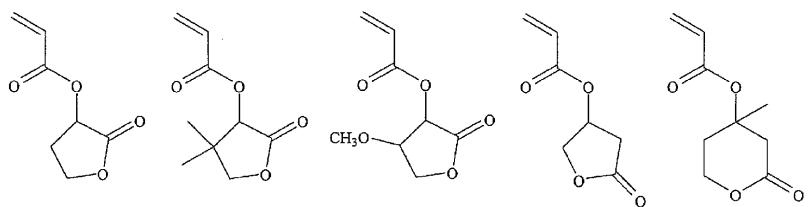
이하에, 단량체 (C) 의 구체적인 예를 열거하는데, 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 단량체 (C) 중에서, 1 종류, 또는 상이한 구조의 복수 종류를 선택하여 사용할 수 있다.

[0148]

[화학식 32]



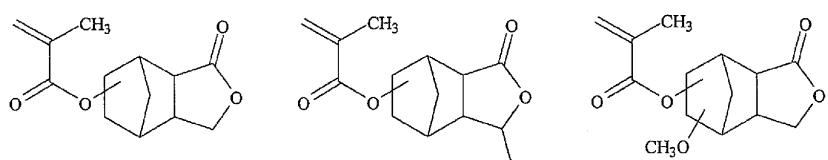
(C 1 0 1) (C 1 0 2) (C 1 0 3) (C 1 0 4) (C 1 0 5)



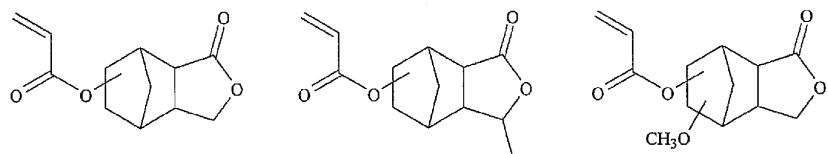
(C 1 0 6) (C 1 0 7) (C 1 0 8) (C 1 0 9) (C 1 1 0)

[0149]

[화학식 33]



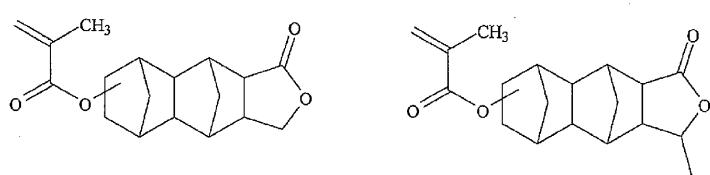
(C 1 1 1) (C 1 1 2) (C 1 1 3)



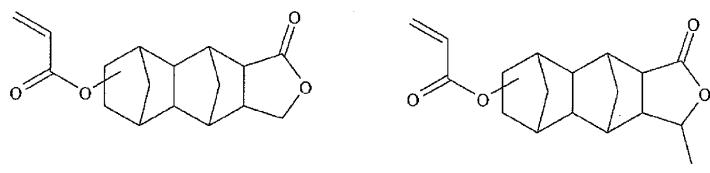
(C 1 1 5) (C 1 1 6) (C 1 1 7)

[0151]

[화학식 34]



(C 1 2 1) (C 1 2 2)

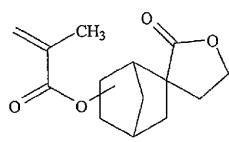


(C 1 2 5) (C 1 2 6)

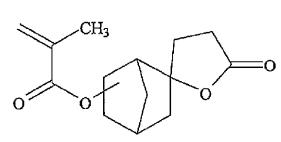
[0153]

[0154]

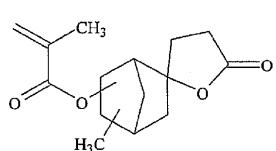
[화학식 35]



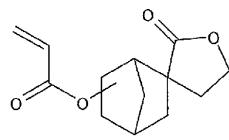
(C 13 1)



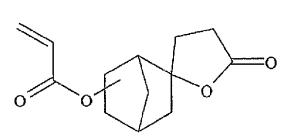
(C 13 2)



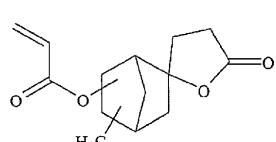
(C 13 3)



(C 13 5)



(C 13 6)

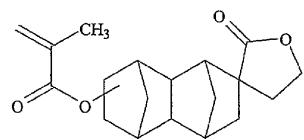


(C 13 7)

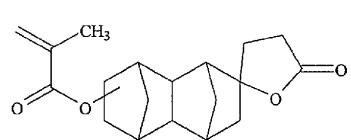
[0155]

[0156]

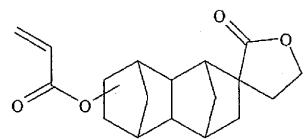
[화학식 36]



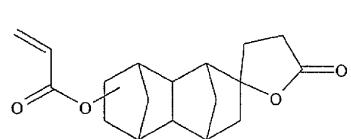
(C 14 1)



(C 14 2)



(C 14 5)

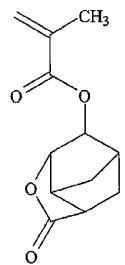


(C 14 6)

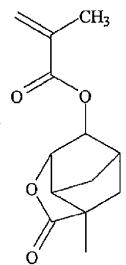
[0157]

[0158]

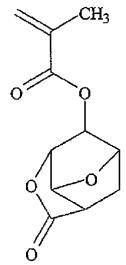
[화학식 37]



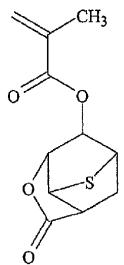
(C 15 1)



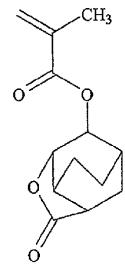
(C 15 2)



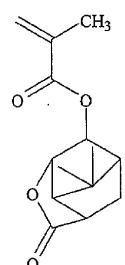
(C 15 3)



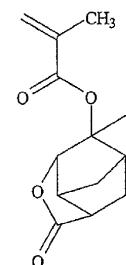
(C 15 4)



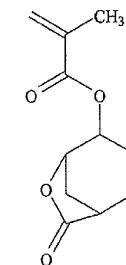
(C 15 5)



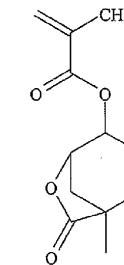
(C 15 6)



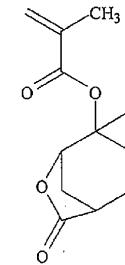
(C 15 7)



(C 15 8)



(C 15 9)

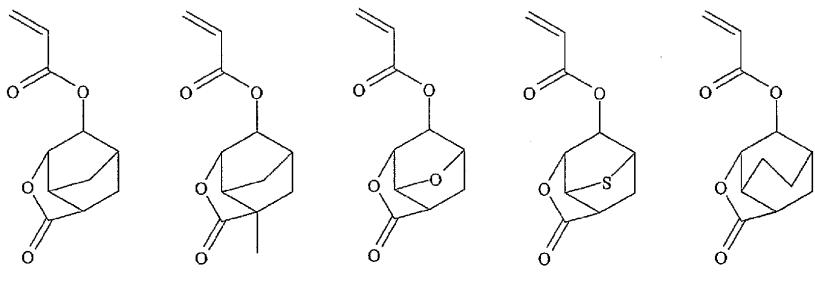


(C 16 0)

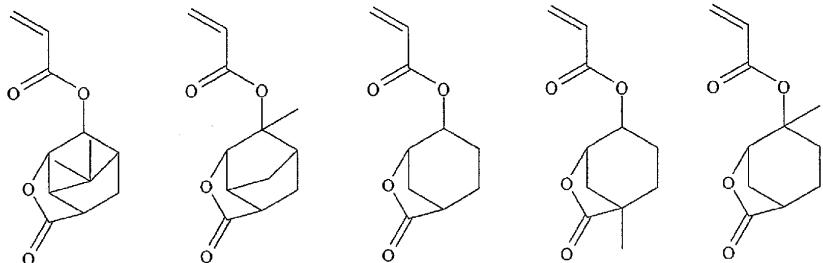
[0159]

[0160]

[화학식 38]



(C 17 1) (C 17 2) (C 17 3) (C 17 4) (C 17 5)



(C 17 6) (C 17 7) (C 17 8) (C 17 9) (C 18 0)

[0161]

[0162]

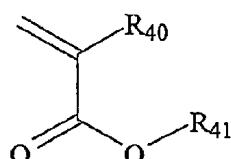
(1-D) 단량체 (D)

[0163]

단량체 (D)는 고리형 에테르 구조를 갖는 단량체로서, 기판이나 마지막에 대한 밀착성을 높이거나, 리소그래피 용매나 알칼리 현상액에 대한 용해성을 제어하거나, 경화제와 반응하여 가교 구조를 형성하거나 하는 기능을 하는 반복 단위를 제공한다. 바람직한 예로서 식 (D1)로 나타내는 구조를 들 수 있다.

[0164]

[화학식 39]



(D 1)

[0165]

[0166]

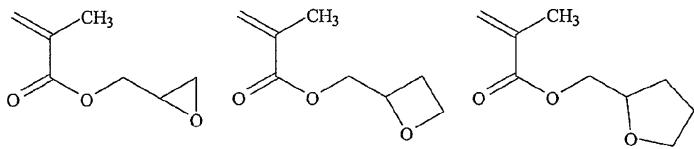
식 (D1) 중, R₄₀은 수소 원자, 또는 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1 ~ 4의 알킬기를 들 수 있고, 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기이다. R₄₁은 3 내지 6 원자 고리의 고리형 에테르 구조를 포함하는 탄소수 3 ~ 7의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 에폭시 고리, 옥세탄 고리, 테트라히드로푸란 고리, 테트라히드로피란 고리를 갖는 탄화수소기이며, 보다 구체적으로는 글리시딜기, 옥세타닐메틸기, 테트라히드로푸라닐메틸기, 테트라히드로피라닐메틸기 등을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 글리시딜기이다.

[0167]

이하에, 단량체 (D)의 구체적인 예를 열거하는데, 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 단량체 (D) 중에서, 1 종류, 또는 상이한 구조의 복수 종류를 선택하여 사용할 수 있다.

[0168]

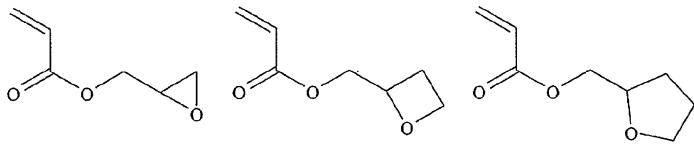
[화학식 40]



(D 1 0 1)

(D 1 0 2)

(D 1 0 3)



(D 1 1 1)

(D 1 1 2)

(D 1 1 3)

[0169]

[0170] (1-E) 단량체 (E)

[0171]

단량체 (E) 는 산안정성 용해 억제 구조를 갖는 단량체로서, 리소그래피 용매나 알칼리 현상액에 대한 용해성, 박막의 굴절률이나 광선 투과율 등의 광학 특성 등을 제어하는 기능을 하는 반복 단위를 제공한다. 바람직한 예로서 식 (A1), 식 (A2) 및 식 (A3) 으로 나타내는 단량체의 수산기의 수소 원자와 산안정성 용해 억제기가 치환된, 각각 단량체 (E1), 단량체 (E2) 및 단량체 (E3) 을 들 수 있다.

[0172]

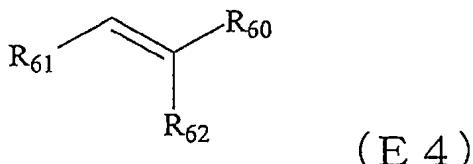
단량체 (E1) 내지 (E3) 의 산안정성 용해 억제기로는, 수산기의 수소 원자와 치환되어 산소 원자와 결합하는 탄소가 1 ~ 3 급 탄소인 탄소수 1 ~ 12 의 탄화수소기, 또는 1-아다만틸기가 결합된 구조를 들 수 있고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-노르보르닐기, 2-이소보르닐기, 8-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 4-테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데카닐기 등의 탄소수 1 ~ 12 의 적사슬, 분기사슬 또는 고리형 알킬기를 들 수 있다.

[0173]

또 다른 바람직한 예로서 식 (E4) 로 나타내는 단량체 (E4) 를 들 수 있다.

[0174]

[화학식 41]



(E 4)

[0175]

[0176]

식 (E4) 중, R₆₀ 은 수소 원자, 또는 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, 트리플루오로메틸기 등의 불소 원자가 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 들 수 있으며, 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기이다. R₆₁ 은 수소 원자, 또는 R₆₂ 와 결합하는 단결합 또는 탄소수 1 ~ 4 의 탄화수소기이며, 구체적으로는 수소 원자, 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 이소프로필렌기 등을 들 수 있다. R₆₂ 는 탄소수 6 ~ 14 의 방향족 탄화수소기이며, 구체적으로는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리 등을 들 수 있다.

[0177]

이하에, 단량체 (E) 의 구체적인 예를 열거하는데, 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 단량체 (E) 중에서, 1 종류, 또는 상이한 구조의 복수 종류를 선택하여 사용할 수 있다.

옥사이드, 벤조일페옥사이드, 비스(3,5,5-트리메틸헥사노일)페옥사이드, 숙신산페옥사이드, tert-부틸페옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸페옥시피발레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸페옥시-2-에틸헥사노에이트 등을 들 수 있다. 취급의 안전성에서 아조 화합물이 특히 바람직하다. 이들은 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 중합 개시제의 사용량은 목적으로 하는 M_w , 원료인 단량체, 중합 개시제, 연쇄 이동제, 및 용매의 종류나 조성비, 중합 온도나 적하 방법 등의 제조 조건에 따라 선택할 수 있다.

[0186] (3) 연쇄 이동제

연쇄 이동제는 연쇄 이동제로서 공지된 것을 필요에 따라 사용할 수 있다. 그 중에서도 티올 화합물이 바람직하고, 공지된 티올 화합물 중에서 폭넓게 선택할 수 있다. 구체적으로는 t-도데실메르캅탄, 메르캅토에탄올, 메르캅토아세트산, 메르캅토프로피온산 등을 들 수 있다. 연쇄 이동제의 사용량은, 목적으로 하는 M_w , 원료인 단량체, 중합 개시제, 연쇄 이동제, 및 용매의 종류나 조성비, 중합 온도나 적하 방법 등의 제조 조건에 따라 선택할 수 있다. 또한, 연쇄 이동제는 단량체와 혼합하여 적하해도 되고, 중합 개시제와 혼합하여 적하해도 되며, 미리 가열하는 용매 중에 용해시켜 사용해도 된다.

[0188] (4) 용매

용매는 단량체, 중합 개시제, 연쇄 이동제, 나아가서는 중합하여 얻어진 중합체를 용해시키는 화합물이면 특별히 제한되지 않고, 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 단, 단량체보다 저비점인 화합물을 적어도 1 종류 이상 사용하는 것이 바람직하다. 또, 중합 압력에 있어서의 초류점이 중합 온도 이하가 되도록, 용매 성분을 단독 또는 조합하여 사용하면, 중합 반응에 의한 발열을 용매 성분의 기화 잠열로 흡수 할 수 있어 중합 온도를 안정적으로 유지할 수 있다. 그 때문에, 중합 온도의 제조 로트 간 차를 작게 할 수 있고, 그 결과 M_w 의 제조 로트 간 차를 작게 할 수 있기 때문에 특히 바람직하다.

용매에 사용할 수 있는 화합물의 구체예로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류 ; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류 ; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올 등의 에테르알코올류 ; 상기 에테르알코올류와 아세트산 등의 에스테르 화합물인 에테르에스테르류 ; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르류 ; 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류 ; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 ; N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류 ; 디메틸су폭시드, 아세토니트릴 등을 들 수 있다.

[0191] (5) 중합체의 구조

본 발명에서 얻어지는 중합체 (이하, 중합체에는 공중합체를 포함한다) 의, 각 반복 단위의 조성은 반도체 리소그래피에 사용하는 박막의 목적에 따라 상이하다. 예를 들어, 화학 증폭 포지티브형 레지스트막에 사용하는 경우, 반복 단위 (A) 와 반복 단위 (C) 를 합해 20 ~ 95 몰%, 바람직하게는 30 ~ 90 몰%, 보다 바람직하게는 40 ~ 85 몰%, 반복 단위 (B) 가 5 ~ 80 몲%, 바람직하게는 10 ~ 70 몲%, 보다 바람직하게는 15 ~ 60 몲%, 반복 단위 (E) 가 0 ~ 50 몲%, 바람직하게는 0 ~ 40 몲%, 보다 바람직하게는 0 ~ 30 몲% 의 범위이다. 네거티브형 레지스트막에 사용하는 경우, 반복 단위 (A) 와 반복 단위 (D) 를 합해 50 ~ 100 몲%, 바람직하게는 60 ~ 100 몲%, 보다 바람직하게는 70 ~ 100 몲%, 반복 단위 (C) 가 0 ~ 50 몲%, 바람직하게는 0 ~ 40 몲%, 보다 바람직하게는 0 ~ 30 몲%, 반복 단위 (E) 가 0 ~ 50 몲%, 바람직하게는 0 ~ 40 몲%, 보다 바람직하게는 0 ~ 30 몲% 의 범위이다.

반사 방지막이나 액침용 탑 코트막에 사용하는 경우, 반복 단위 (A) 와 반복 단위 (D) 를 합해 5 ~ 80 몲%, 바람직하게는 10 ~ 70 몲%, 보다 바람직하게는 15 ~ 60 몲%, 반복 단위 (B) 가 0 ~ 50 몲%, 바람직하게는 0 ~ 40 몲%, 보다 바람직하게는 0 ~ 30 몲%, 반복 단위 (C) 가 0 ~ 50 몲%, 바람직하게는 0 ~ 40 몲%, 보다 바람직하게는 0 ~ 30 몲%, 반복 단위 (E) 가 0 ~ 95 몲%, 바람직하게는 10 ~ 90 몲%, 보다 바람직하게는 20 ~ 85 몲% 의 범위이다.

본 발명에서 얻어지는 중합체의 말단 구조는 중합 개시제나 연쇄 이동제로서 사용한 화합물에서 유래된 구조를 포함한다. 예를 들어 라디칼 중합의 경우, 라디칼 중합 개시제로부터 발생하는 라디칼 구조를 중합 개시 말단으로서 포함한다. 연쇄 이동제를 사용하는 경우에는, 연쇄 이동제로부터 발생하는 라디칼 구조를 중합 개시 말단으로서 포함한다. 용매나 단량체 등으로 연쇄 이동하는 경우에는, 용매나 단량체로부터 발생하는 라디칼 구조를 중합 개시 말단으로서 포함한다. 정지 반응이 재결합 정지인 경우에는 양 말단에

중합 개시 말단을 포함할 수 있고, 불균화 정지인 경우에는 한 쪽에 중합 개시 말단을, 또 다른 한 쪽에 단량체에서 유래된 말단 구조를 포함할 수 있다. 중합 정지제를 사용하는 경우에는, 일방의 말단에 중합 개시 말단을, 또 다른 한 쪽의 말단에 중합 정지제에서 유래된 말단 구조를 포함할 수 있다. 이들 개시 반응 및 정지 반응은, 하나의 중합 반응 중에서 복수 발생하는 경우가 있고, 그 경우 복수의 말단 구조를 갖는 중합체의 혼합물이 된다.

[0195] 본 발명에서 얻어지는 중합체의 질량 평균 분자량 (M_w)은 지나치게 높으면 레지스트 용제나 알칼리 현상액에 대한 용해성이 낮아지고, 한편 지나치게 낮으면 레지스트의 도막 성능이 나빠지는 점에서 1,000 ~ 50,000의 범위 내인 것이 바람직하고, 1,500 ~ 30,000의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 2,000 ~ 20,000의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 또, 분자량 분포 (M_w/M_n)가 1.0 ~ 5.0의 범위 내인 것이 바람직하고, 1.0 ~ 3.0의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 1.2 ~ 2.5의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.

[0196] (6) 중합 방법

[0197] 본 발명의 중합 방법은 단량체와 중합 개시제, 추가로 필요에 따라 연쇄 이동제를 용매 중에서 가열하는, 이른바 용액 중합이다. 특히 바람직하게는 라디칼 중합 개시제를 사용하는 라디칼 용액 중합이다. 단량체와 중합 개시제의 공급 방법으로는, (P1) : 단량체를 중합 개시제와 함께 필요에 따라 용매에 용해시키고, 가열한 용매 중에 적하하여 중합시키는 혼합 적하법, (P2) : 단량체와 중합 개시제를 각각 필요에 따라 용매에 용해시키고, 가열한 용매 중에 각각 적하하여 중합시키는 이른바 독립 적하법, (P3) : 단량체를 중합 개시제와 함께 용매에 용해시키고, 그대로 가열하여 중합시키는 일괄 승온법 등을 선택할 수 있다. 그러나, (P3) 일괄 승온법은 승온 속도를 제조 로트 간에 일정하게 하기 어렵기 때문에, 승온 속도의 편차에 의한 M_w 의 로트 간 차를 억제하기 어렵다. (P1) 혼합 적하법, 및 (P2) 독립 적하법은, 승온 공정이 없어 중합 온도의 편차에 의한 M_w 의 로트 간 차가 작기 때문에 바람직하다.

[0198] (P1) 혼합 적하법 및 (P2) 독립 적하법에 있어서, 가열한 용매에 미리 단량체의 일부를 함유시켜도 된다. 또, 단량체 조성이나 중합 개시제 농도, 연쇄 이동제 농도가 상이한 복수의 액을 적하하여, 예를 들어, 적하시간과 함께 적하하는 단량체의 조성이나, 단량체, 중합 개시제 및 연쇄 이동제의 조성비 등을 변화시켜도 된다.

[0199] (P1) 혼합 적하법은 중합계 내에 적하하기 전의 적하액 저장조 내에 있어서, 미반응 단량체가 고농도인 상태에서 저농도의 라디칼과 접촉할 기회가 있기 때문에, 패턴 결함 발생 원인의 하나인 분자량 10 만 이상의 고분자량체 (하이 폴리머)가 생성되기 쉬운 경향이 있다. 이에 반해, (P2) 독립 적하법은 적하액 저장조에서 중합 개시제와 공존하지 않는 점, 중합계 내에 적하했을 때에도 미반응 단량체 농도가 낮은 상태를 유지하는 점에서, 하이 폴리머가 생성되지 않는다. 따라서, 본 발명의 중합 방법으로는 (P2) 독립 적하법이 특히 바람직하다.

[0200] (P2) 독립 적하법에 있어서, 단량체 용액 및 개시제 용액은 중합조의 직전에 예비 혼합할 수도 있지만, 적하되기까지 사이에 하이 폴리머가 생성될 가능성이 있기 때문에, 별도의 저장조로부터 각각 독립적으로 적하하는 것이 특히 바람직하다. 단량체 용액과 개시제 용액의 공급 속도는, 원하는 분자량 분포를 갖는 중합체가 얻어지도록 각각 독립적으로 설정할 수 있다. 2 액의 공급 속도를 어느 일방 또는 양방 모두 변화시킴으로써 협(狹)분산에서 다분산까지 광범위한 분자량 분포를 갖는 중합체를 고재현성으로 얻을 수도 있다. 예를 들어, 반응 전기의 개시제 용액의 공급량을 감소시키고, 반응 후기에 개시제 용액의 공급량을 증가시킨 경우, 라디칼 농도가 낮은 반응 전기에 비교적 분자량이 많은 중합체가 생성되기 때문에, 다분산의 중합체를 얻을 수 있다. 각 공급 속도는 무단계 또는 단계적으로 변화시킬 수 있다.

[0201] (P1) 혼합 적하법 및 (P2) 독립 적하법에 있어서의, 반응조 내에 초기에 주입하는 중합 용매 (이하, 초기 주입 용매라고 하는 경우가 있다)의 양은 교반이 가능한 최저량 이상이면 되는데, 필요 이상으로 많으면 공급할 수 있는 단량체 용액량이 적어져 생산 효율이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 통상적으로는 최종 주입량 (즉, 초기 주입 용매와, 적하하는 단량체 용액 및 개시제 용액의 총량)에 대하여, 예를 들어 용량비로 1/30 이상, 바람직하게는 1/20 ~ 1/2, 특히 바람직하게는 1/10 ~ 1/3의 범위에서 선택한다. 또한, 초기 주입 용매에 단량체의 일부를 미리 혼합해도 된다.

[0202] (P1) 혼합 적하법 및 (P2) 독립 적하법에 있어서, 중합계 내에 저온의 단량체 용액을 적하하면, 국소적으로 저온에서, 단량체 농도가 높고 라디칼 농도가 낮은 환경이 발생하여 하이 폴리머가 생성될 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다. 그 때문에, 단량체 용액은 예비 가열하여 공급하는 것이 바람직하다.

[0203]

단량체 용액을 예비 가열하는 방법으로는, 단량체 용액을 저장조 내 또는 중합계 내에 공급하기 직전에 열교환기 등에 의해 가온시키는 방법을 들 수 있다. 예비 가열의 온도는 25°C 이상이 바람직하고, 30°C 이상이 보다 바람직하다. 단, 단량체 용액을 저장조 내에서 예비 가열하는 경우에는, 가열 상태에서 장시간 유지되게 되기 때문에, 온도가 높으면 하이 폴리머가 생성될 가능성이 있다. 이 때문에, 저장조 내에서의 예비 가열하는 경우에는, 바람직하게는 50°C 이하, 보다 바람직하게는 40°C 이하로 한다. 또한, 개시제 용액도 예비 가열할 수 있는데, 온도가 지나치게 높으면 중합 개시제가 공급 전에 분해되기 때문에, 통상적으로 40°C 이하, 바람직하게는 30°C 이하, 보다 바람직하게는 25°C 이하로 한다.

[0204]

단량체 용액의 적하 시간은, 단시간이면 분자량 분포가 넓어지기 쉬운 점이나, 한 번에 대량의 용액이 적하되기 때문에 중합액의 온도 저하가 일어나는 점에서 바람직하지 않다. 반대로, 장시간이면 중합체에 필요 이상의 열이력이 가해지는 점, 생산성이 저하되는 점에서 바람직하지 않다. 따라서, 통상적으로 0.5 ~ 24 시간, 바람직하게는 1 ~ 12 시간, 특히 바람직하게는 2 시간 내지 8 시간의 범위에서 선택된다. 또, 2 액의 공급 개시 순서에 특별히 제한은 없지만, 하이 폴리머의 생성을 피하기 위해서는, 2 액 동시 또는 개시제 용액을 먼저 공급하는 것이 바람직하고, 중합 개시제가 중합계 내에서 분해되어 라디칼이 발생하는 데 일정한 시간이 필요하기 때문에, 개시제 용액을 단량체 용액보다 먼저 공급하는 것이 특히 바람직하다.

[0205]

적하 종료 후에는, 일정 시간 온도를 유지하거나, 또는 추가로 승온시키는 등 하여 숙성을 실시하고, 잔존하는 미반응 단량체를 반응시키는 것이 바람직하다. 숙성 시간은 지나치게 길면 시간당 생산 효율이 저하되는 점, 중합체에 필요 이상의 열이력이 가해지는 점에서 바람직하지 않다. 따라서, 통상적으로 12 시간 이내, 바람직하게는 6 시간 이내, 특히 바람직하게는 1 ~ 4 시간의 범위에서 선택된다.

[0206]

적하액 중의 단량체, 및 중합 개시제의 농도는 생산성의 면에서 보면 높은 것이 바람직하다. 특히 중합성 단량체 또는 중합 개시제가 액체인 경우에는, 용매에 용해시키지 않고 그대로 공급할 수도 있지만, 중합성 단량체 또는 중합 개시제가 점조인 액체나 고체인 경우에는, 용매에 용해시켜 사용할 필요가 있다. 중합성 단량체 또는 중합 개시제를 용매에 용해시켜 사용하는 경우, 농도가 지나치게 높으면 용액 점도가 높아져 조작성이 나쁘다. 또, 중합성 단량체 또는 중합 개시제가 고체인 경우에는 석출되거나, 중합계 내에서의 확산에 시간이 걸리거나 하여 하이 폴리머가 생성되기 쉬운 경우가 있다. 따라서, 공급 조작에 문제가 없는 점도 범위에서, 각 단량체 및 중합 개시제가 충분히 용해되고, 또한 공급 중에 석출되지 않으며, 중합계 내에서 확산되기 쉬운 농도를 선택하는 것이 바람직하다. 구체적인 농도는 각 용액의 용질과 용매의 조합 등에 따라 상이한데, 통상적으로 전체 단량체의 합계 농도 및 중합 개시제 농도가, 예를 들어 각각 5 ~ 60 질량%, 바람직하게는 10 ~ 50 질량%의 범위가 되도록 조제한다.

[0207]

중합 온도는 용매, 단량체, 연쇄 이동제 등의 비점, 중합 개시제의 반감기 온도 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 저온에서는 중합이 진행되기 어렵기 때문에 생산성에 문제가 있고, 또 필요 이상으로 고온으로 하면, 단량체 및 중합체의 안정성의 면에서 문제가 있다. 따라서, 바람직하게는 40 ~ 120°C, 특히 바람직하게는 60 ~ 100°C의 범위를 선택한다. 또, 중합 압력에 있어서의 용매 성분의 초류점 이상이 되는 온도를 설정하면, 중합 반응에 의한 발열을 용매 성분의 기화 잠열로 흡수할 수 있어 중합 온도를 안정적으로 유지할 수 있다. 그 때문에, 중합 온도의 제조 로트 간 차를 작게 할 수 있고, 그 결과 M_w 의 제조 로트 간 차를 작게 할 수 있기 때문에 특히 바람직하다.

[0208]

중합 압력은 적절히 설정할 수 있다. 단, 중합 압력이 변화하면, 압축이나 팽창, 용매 등의 증발량의 변화 등에 의해 중합 온도가 변화한다. 그 결과, 얻어지는 중합체의 M_w 가 변화하기 때문에 중합 압력은 일정하게 유지할 필요가 있다. 라디칼 중합 개시제를 사용하는 경우, 라디칼이 발생할 때에 아조계의 경우에는 질소가, 과산화물 계의 경우에는 산소가 발생한다. 이들 계 내에서 발생하는 기체를 제거하지 않으면 반응 중에 압력이 상승된다는 문제가 있다. 이들 계 내에서 발생한 기체를 제거하기 쉽고, 또한 압력의 제어가 용이한 점에서, 중합계는 액봉부 이외에는 개방계로 하고, 중합 압력을 대기압 근방으로 하는 것이 바람직하다.

[0209]

본 발명은 후술하는 액봉 높이의 제어에 의해, 특히 대기가 저기압 상태일 때에, 중합 압력을 보정함으로써 중합 온도의 편차 폭을 억제할 수 있어, 얻어지는 중합체의 제조 로트 간 차를 억제할 수 있다. 중합 압력은 공정 (P)를 실시하는 장소에 있어서의 연간 평균 대기압 이상으로 설정하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 기상청의 관측 데이터에 의하면 2005년 11월 ~ 2006년 10월까지의 1년간 치바현 치바시의 기압은 평균 1011hPa, 최고 1030hPa, 최저 987hPa, 평균 플러스 3σ 가 1031hPa, 평균 마이너스 3σ 가 990hPa이다. 평균 기압과 비교하면, 최고 기압이 플러스 1.9%, 최저 기압이 마이너스 2.3%, 3σ 가 2.0%이다. 액봉부를 설치하지 않고, 개방계로서 대기압과 균압으로 중합하는 경우, 중합 압력의 편차 폭은 이것과 동등해진

다. 중합 압력을, 액봉 높이의 제어에 의해 최저 중합 압력을 평균 기압으로 설정한 경우, 중합 압력의 편차 폭을 적어도 1/2 이하로 억제할 수 있다.

[0210] (7) 액봉부 (W)

본 발명에서는 중합조와 대기 사이에 액봉부 (W)를 설치하고, 중합조측 (이하, 「1 차측」이라고 하는 경우가 있다)과 대기측 (이하, 「2 차측」이라고 하는 경우가 있다)의 액면 레벨의 차 (이하, 「헤드차」라고 하는 경우가 있다)를 조절하여, 1 차측 기체에 대하여 헤드차에 의한 차압을 더함으로써, 공정 (P)의 중합 압력을 조절한다. 1 차측 기체로는 중합계의 기상이나 원료 중의 용존 기체, 중합 개시제가 분해되어 발생하는 기체 등이 있고, 중합 온도로 가열함으로써 체적이 증가한다. 필요에 따라 1 차측에 질소나 공기 등의 압력 조절용 기체를 도입할 수도 있다. 이들 1 차측 기체에 대하여 헤드차에 의한 차압을 가하여, 잉여 기체가 있는 경우에는 2 차측으로 배출할 수 있다.

액봉부 (W)는 중합조에서 대기로 통하기까지 사이의 어느 곳에 설치할 필요가 있다. 구체적으로는 중합조에서 발생한 증기를 응축기로 유도하기 위한 증기 라인 (V1), 증기를 냉각시켜 액체로 되돌리기 위한 응축기 (V2), 응축시킨 액체를 기체와 분리시키기 위한 기액 분리조 (V3), 응축시킨 액체를 중합조로 되돌리기 위한 환류 라인 (V4), 및 액체로부터 분리된 기체를 대기로 유도하기 위한 배기 라인 (V5)에서 선택되는 1 이상으로 설치할 수 있다. 바람직하게는 응축기 (V2), 기액 분리조 (V3) 및 배기 라인 (V5)에서 선택되는 1 이상이며, 특히 바람직하게는 배기 라인 (V5)이다. 또한, 응축기 (V2)와 기액 분리조 (V3), 또 중발라인 (V1)과 환류 라인 (V4)은 겸할 수 있다.

액봉부 (W)를 증기 라인 (V1), 응축기 (V2), 기액 분리조 (V3), 또는 환류 라인 (V4)의 어느 것에 설치하는 경우에는, 액봉액을 중합조에서 일단 기화시킨 후에 응축된 중합 용매로 하는 것이 바람직하다. 액봉부 (W)를 배기 라인 (V5)에 설치하는 경우에는, 물, 유기 용매, 유동 파라핀이나 실리콘 오일 등의 액체를 사용할 수 있고, 안전면에서 물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

액봉부 (W)는 기체 도입구 (W1)와 기체 배출구 (W2)를 갖고, 기체 도입구 (W1)가 액봉 액면보다 아래에 위치할 수 있는 구조를 갖는 용기 (이하, 「액봉조 (W0)」라고 하는 경우가 있다) 내에서 형성할 수 있다. 액봉조 (W0)는 추가로 액봉액 도입구 (W3)를, 기체 도입구 (W1)와 겸하거나 또는 독립적으로 설치할 수 있고, 추가로 액봉액 배출구 (W4)를 설치할 수 있다. 또, 액봉조 (W0)는 응축기 (V2), 또는 기액 분리조 (V3)와 겸할 수 있다.

헤드차는 액봉조 (W0)에 액봉액을 도입하여 형성된 액봉부 (W0)에 1 차측 기체를 도입하는 조작에 의해 발생시킬 수 있고, 액봉액 도입구 (W1)의 높이 및 액봉액량의 어느 일방 또는 양방을 변경하는 조작에 의해 조절할 수 있다. 기구가 간편한 점, 제어가 용이한 점에서, 액봉액량에 의해 조절하는 방법이 바람직하다. 액봉액량은 액봉액 도입구 (W3)로부터의 액봉액의 도입, 및 액봉액 배출구 (W4)로부터의 액봉액 배출의 어느 일방 또는 양방에 의해 조절할 수 있다.

액봉부 (W)는 대기압이 목표로 하는 중합 압력보다 낮아 가압할 필요가 있는 경우에, 그 만큼의 헤드차를 확보한다. 필요한 헤드차는 이하의 계산식에 의해 결정할 수 있다.

$$H_L = (P_p - P_A) \times 10 / G_L \quad \dots \text{식 (1)}$$

여기에서, 식 (1) 중, H_L 은 헤드차 (mm)를, P_p 는 목표로 하는 중합 압력 (hPa)을, P_A 는 대기압 (hPa)을, G_L 은 액봉액의 비중 (g/mL)을 나타낸다. 예를 들어, 목표로 하는 중합 압력이 1013hPa , 대기압이 1000hPa , 액봉액이 물 ($\text{비중}=1\text{g/mL}$)인 경우, 액봉 높이는 130mm 이다. 또한, 대기압이, 목표로 하는 중합 압력보다 높은 경우에는, 기체 도입구를 높은 위치로 변경하거나, 액봉액량을 줄이거나 하여 액봉을 해제하고, 헤드차를 제로로 하는 것이 바람직하다.

헤드차의 조절 방법으로서, 특히 바람직하게는 액봉조 (W0)에 헤드차 측정용 액면 레벨계를 장착하고, 대기 압력 센서의 측정값과 연동시켜 액봉액 도입 밸브 또는 액봉액 도입용 펌프와 액봉액 배출 밸브를 작동시켜, 자동 제어로 한다.

[0220] 2. 공정 (Q)

공정 (Q)은 공정 (P)와 동시에, 또는 공정 (P) 후에 중합체의 극성기를 보호하거나 탈보호하거나 하여, 중합체의 극성기를 다른 극성기로 변환시키는 공정이다. 예를 들어, 중합체의 극성기 (A) 또는 극성기 (B)

의 일부 또는 전부를 산해리성 용해 억제기로 보호하여 극성기 (C) 를 도입하는 공정 (Q1) 이나, 중합체의 극성기 (C) 의 일부 또는 전부를 탈보호하여 극성기 (A) 또는 극성기 (B) 를 도입하는 공정 (Q2) 등을 들 수 있다.

[0222] 공정 (Q1) 에 있어서는 알칼리 가용성기를 갖는 중합체를 용매에 용해시킨 상태에서, 촉매 존재 하에서 에놀 에테르나 할로겐화알킬에테르 등을 반응시키고, 산해리성 용해 억제기를 도입한다. 공정 (Q2) 에 있어서는 산해리성 용해 억제기를 갖는 중합체를 용매에 용해시킨 상태에서, 촉매 존재 하에서 가열하여 산해리성 용해 억제기를 해리시키고, 알칼리 가용성기를 도입한다.

[0223] 공정 (Q1) 및 공정 (Q2) 에 사용하는 촉매는 상기 반응을 달성할 수 있는 공지된 촉매이면 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 염산, 황산, p-톨루엔술폰 산, 트리플루오로아세트산, 강산성 이온 교환 수지 등의 수 중 25°C 에서의 pKa 가 1 이하인 강산이다. 용매는 공정 (P) 에 예시한 용매가 바람직하다. 단, 공정 (Q1) 에 있어서는 물이나 알코올 등의 수산기를 갖는 용매는 에놀에테르나 할로겐화알킬에테르와 반응하기 때문에 최대한 피할 필요가 있다.

3. 공정 (R)

[0225] 공정 (R) 은 공정 (P) 를 거쳐 얻어진 중합체에 함유되는, 단량체나 중합 개시제 등의 미반응물이나 올리고머 등의 저분자량 성분을, 용매에 추출하여 제거하는 공정이다. 그 방법으로서, 예를 들어 (R1) : 빈(貧)용매를 첨가하여 중합체를 침전시킨 후, 용매상을 분리시키는 방법, (R1a) : (R1) 에 계속해서 빈용매를 첨가하여 중합체를 세정한 후, 용매상을 분리시키는 방법, (R1b) : (R1) 에 계속해서 양(良)용매를 첨가하여 중합체를 재용해시키고, 다시 빈용매를 첨가하여 중합체를 재침전시킨 후, 용매상을 분리시키는 방법, (R2) : 빈용매를 첨가하여 빈용매상과 양용매상의 2 상을 형성하고, 빈용매상을 분리시키는 방법, (R2a) : (R2) 에 계속해서 빈용매를 첨가하여 양용매상을 세정한 후, 빈용매상을 분리시키는 방법 등을 들 수 있다. 또한, (R1a), (R1b), (R2a) 는 반복해도 되고, 각각 조합해도 된다.

[0226] 빈용매는 중합체가 잘 용해되지 않는 용매이면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 물이나 메탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 헥산, 헵탄 등의 포화 탄화수소류 등을 사용할 수 있다. 또, 양용매는 중합체가 용해되기 쉬운 용매이면 특별히 제한되지 않지만, 중합 용매로서 예시한 화합물을 들 수 있다. 이들 용매는 단독 또는 2 종 이상의 혼합 용매로서 사용할 수 있다. 제조 공정의 관리 상, 중합 용매와 동일한 것 이 바람직하다.

4. 공정 (S)

[0228] 공정 (S) 는 중합체 용액에 함유되는 저비점 불순물을 제거하거나, 용매를 다음 공정 또는 리소그래피에 적합한 용매로 치환시키거나 하는 공정이다. 중합체 용액을, 감압 하에서 가열하면서 농축시키고, 필요에 따라 용매를 추가하여 다시 농축시키는 공정 (S1), 중합체 용액을 감압 하에서 가열하면서, 필요에 따라 농축시킨 후, 다음 공정 또는 리소그래피 조성물로서 바람직한 용매를 공급하면서 초기 용매와 공급된 용매를 중류 제거시키고, 필요에 따라 추가로 농축시켜, 용매를 다음 공정 또는 리소그래피 조성물로서 바람직한 용매로 치환시키는 공정 (S2) 등에 의해 실시할 수 있다.

[0229] 이 공정 (S) 는, 예를 들어 리소그래피 조성물이 공정 (P) 나 공정 (R) 을 거쳐 얻어진 용매와 상이하거나, 리소그래피 조성물에 바람직하지 않은 불순물이 존재하거나 하는 경우에 실시하는 것으로서, 리소그래피 조성물을 조합하는 공정 (U) 에 앞서 실시하는 것이 바람직하다.

[0230] 공정 (S) 를 거치지 않고, 감압 진조에 의해 일단 고체로서 석출시킨 후, 다른 용매에 용해시킬 수도 있지만, 이 조작에서는 고체 중에 불순물이나 용매가 잔류되기 쉬운 점, 또 중합체에 대하여 필요 이상의 열이력을 부여할 필요가 있는 점에서 바람직하지 않다.

[0231] 공정 (S) 의 온도는 중합체가 변질되지 않는 온도이면 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 100°C 이하가 바람직하고, 80°C 이하가 보다 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70°C 이하, 특히 바람직하게는 60°C 이하이다.

용매를 치환시킬 때에, 그 이후에 공급되는 용매의 양은, 지나치게 적으면 저비점 화합물을 충분히 제거할 수 없고, 지나치게 많으면 치환에 시간이 걸려 중합체에 필요 이상으로 열이력을 부여하기 때문에 바람직하지 않다. 통상적으로 완성된 용액의 용매로서 필요한 양의 1.05 배 ~ 10 배, 바람직하게는 1.1 배 ~ 5 배, 특히 바람직하게는 1.2 배 ~ 3 배의 범위에서 선택할 수 있다.

5. 공정 (T)

[0233] 공정 (T) 는 반도체 리소그래피로서 바람직하지 않은 금속분을 저감시키는 공정이다. 금속은 원료나 부자재, 기기, 그 밖의 환경으로부터 혼입되는 경우가 있고, 이 양이 반도체 형성에 있어서의 허용치를 초과하는 경우가 있기 때문에 필요에 따라 실시한다. 이 공정 (T) 는 공정 (R) 에 있어서, 극성 용매를 빈용매로 하는 경우, 금속분을 저감시킬 수 있는 경우가 있고, 이 경우에는 공정 (R) 과 겸할 수 있다. 그 이외의 방법으로서, 카티온 교환 수지와 접촉시키는 공정 (T1), 카티온 교환 수지와, 아니온 교환 수지 또는 산흡착 수지의 혼합 수지와 접촉시키는 공정 (T2), 폴리아미드폴리아민에파클로로히드린 카티온 수지 등의 정(正)의 제타 전위를 갖는 물질을 함유하는 필터에 통액시키는 공정 (T3) 등을 선택할 수 있다. 이들 공정은 조합하여 실시할 수 있다. 공정 (T3) 에서 사용하는 필터로는, 큐노사 제조의 제타플러스 40QSH, 제타플러스 020GN, 일렉트로포어 IIEF 등을 예시할 수 있다.

6. 공정 (U)

[0235] 공정 (U) 는 패턴 결함의 원인이 되기 때문에 바람직하지 않은 하이 폴리머 등의 마이크로 젤을, 유기 용매에 용해된 중합체를 필터에 통액시켜 저감시키는 공정이다. 필터의 여과 정밀도는 $0.2\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $0.1\mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $0.05\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 필터의 재질은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴 등의 극성기 함유 수지, 불화폴리에틸렌 등의 불소 함유 수지를 들 수 있고, 특히 바람직하게는 폴리아미드이다. 폴리아미드계 필터의 예로는, 낫폰 폴 제조의 울티풀리츠 P-나일론 66, 울티포어 N66, 큐노 제조의 포토실드, 일렉트로포어 IIEF 등을 들 수 있다. 폴리에틸렌계 필터로는, 낫폰 인테그리스 제조의 마이크로가드플러스 HC10, 옵티마이저 D 등을 들 수 있다. 이들 필터는 각각 단독으로 사용해도 되고 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

7. 리소그래피 조성물

[0237] 상기 방법에 의해 얻어진 중합체는, 건조 고체를 1 종 또는 2 종 이상의 리소그래피 용매에 용해시키거나, 또는 리소그래피 용매에 용해시킨 중합체 용액을 필요에 따라 동종 또는 이종의 리소그래피 용매로 희석시킴과 함께, 목적으로 하는 리소그래피 조성물에 필요한 첨가제를 첨가함으로써 리소그래피 조성물로 완성할 수 있다.

[0238] 리소그래피 용매는 리소그래피 조성물을 구성하는 각 성분을 용해시켜, 균일한 용액으로 할 수 있는 것이면 되고, 리소그래피 용매로서 공지된 것 중에서 임의의 것을 1 종 또는 2 종 이상의 혼합 용매로서 사용할 수 있다. 통상적으로 공정 (P) 의 반응 용매, 공정 (R) 의 양용매로서 예시된 용매 중에서 중합체 이외의 조성물의 용해성, 점도, 비점, 리소그래피에 사용되는 방사선의 흡수 등을 고려하여 선택할 수 있다. 구체적으로는 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 락트산에틸 (EL), γ -부티로락톤, PGMEA 등을 들 수 있고, 그 중에서도 PGMEA 가 바람직하며, PGMEA 와 다른 극성 용제의 혼합 용제는 특히 바람직하다. 레지스트 조성물 중에 함유되는 레지스트 용매의 양은 특별히 제한되지 않지만, 통상적으로 기판 등에 도포 가능한 농도로서, 막두께에 따라 적당한 점도가 되도록 적절히 설정된다. 일반적으로는 레지스트 조성물의 고형분 농도가 2 ~ 20 질량%, 바람직하게는 5 ~ 15 질량% 의 범위 내가 되도록 사용된다.

[0239] 리소그래피 조성물로 완성하기 위한 첨가제로서, 화학 증폭형 레지스트 조성물의 예를 이하에 기재한다. 화학 증폭형 레지스트 조성물의 경우, 감방사선성 산발생제 (X) {이하, 성분 (X) 라고 한다}, 방사선에 노출되지 않는 부분에 대한 산의 확산을 방지하기 위한 함질소 유기 화합물 등의 산화산 억제제 (Y) {이하, 성분 (Y) 이라고 한다}, 필요에 따라 그 밖의 첨가제 (Z) {이하, 성분 (Z) 라고 한다} 를 첨가하여 완성할 수 있다.

[0240] 성분 (X) 는 지금까지 화학 증폭형 레지스트용 감방사선성 산발생제로서 제안되어 있는 것에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 이와 같은 예로서, 요오드늄염이나 술포늄염 등의 오늄염, 옥심술포네이트류, 비스알킬 또는 비스아릴술포닐디아조메탄류 등의 디아조메탄류, 니트로벤질술포네이트류, 이미노술포네이트류, 디술폰류 등을 들 수 있고, 그 중에서도 불소화알킬술폰산 이온을 아니온으로 하는 오늄염이 특히 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 성분 (X) 는 중합체 100 질량부에 대하여 통상적으로 0.5 ~ 30 질량부, 바람직하게는 1 ~ 10 질량부의 범위에서 사용된다.

[0241] 성분 (Y) 는 지금까지 화학 증폭형 레지스트용 산화산 억제제로서 제안되어 있는 것에서 적절히 선택할 수 있다. 이와 같은 예로서, 함질소 유기 화합물을 들 수 있고, 제 1 급 ~ 제 3 급 알킬아민 또는 히드록시알킬아민이 바람직하다. 특히 제 3 급 알킬아민, 제 3 급 히드록시알킬아민이 바람직하고, 그 중에서도 트리에탄올아민, 트리이소프로판올아민이 특히 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 성분 (Y) 는 중합체 100 중량부에 대하여 통상적으로 0.01 ~ 5.0 질량부의

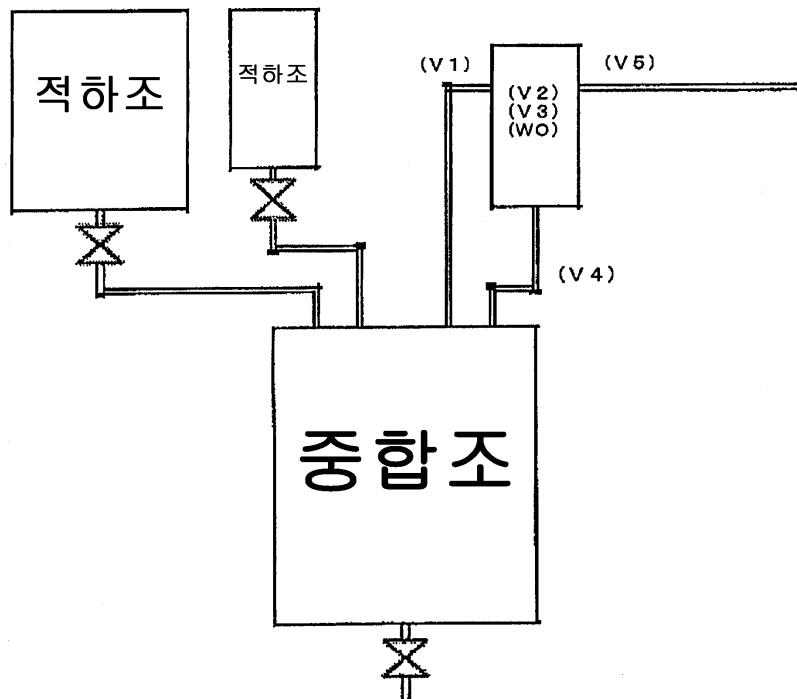
범위에서 사용된다.

[0242]

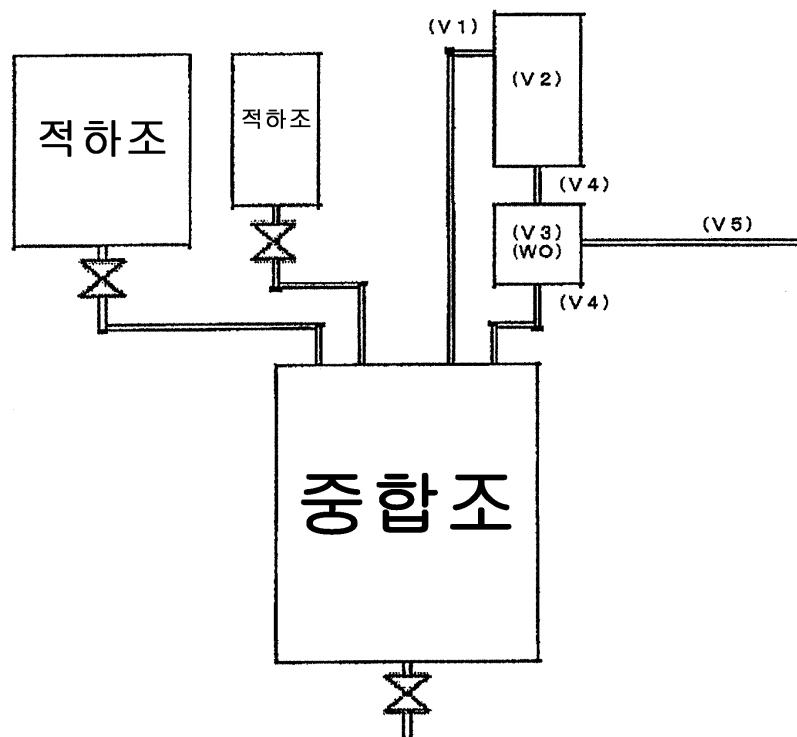
그 밖의 첨가제 {성분 (Z)}로는 산발생제의 감도 열화 방지나 레지스트 패턴의 형상, 노광 후 안정성 등의 향상을 목적으로 한 유기 카르복실산류나 인의 옥소산류, 레지스트막의 성능을 개량하기 위한 부가적 수지, 도포성을 향상시키기 위한 계면 활성제, 용해 억제제, 가소제, 안정제, 쟉색제, 할레이션 방지제, 염료 등, 레지스트용 첨가제로서 관용되고 있는 화합물을 필요에 따라 적절히 첨가할 수 있다. 유기 카르복실산의 예로는, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등을 들 수 있고, 이들은 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 유기 카르복실산은 중합체 100 질량부에 대하여 0.01 ~ 5.0 질량부의 범위에서 사용된다.

도면

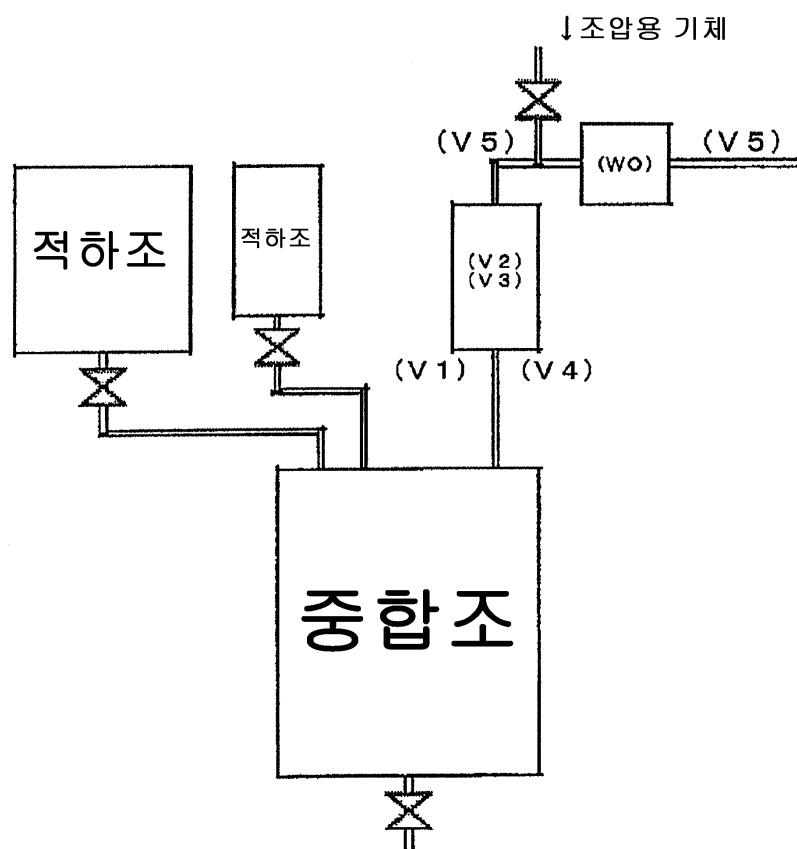
도면1



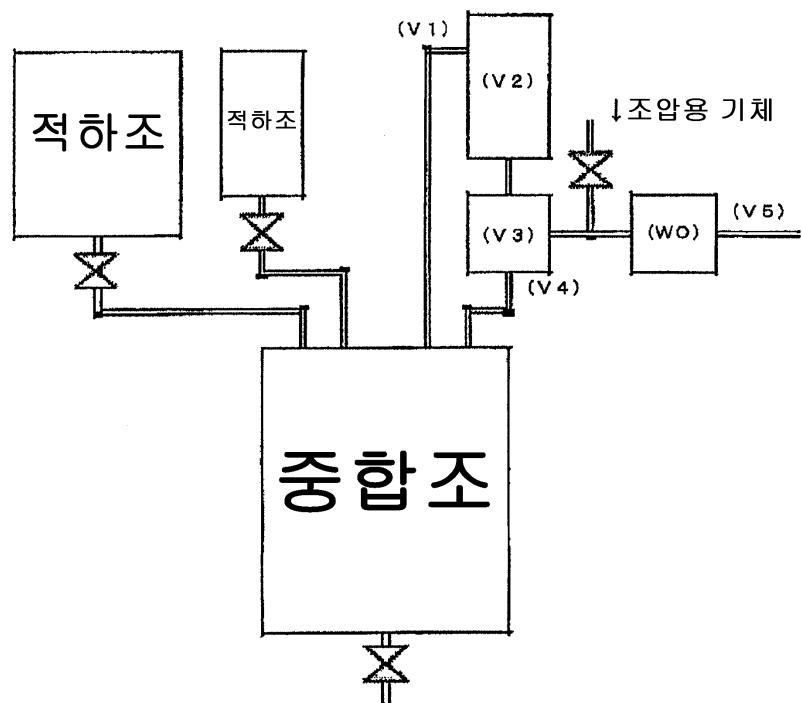
도면2



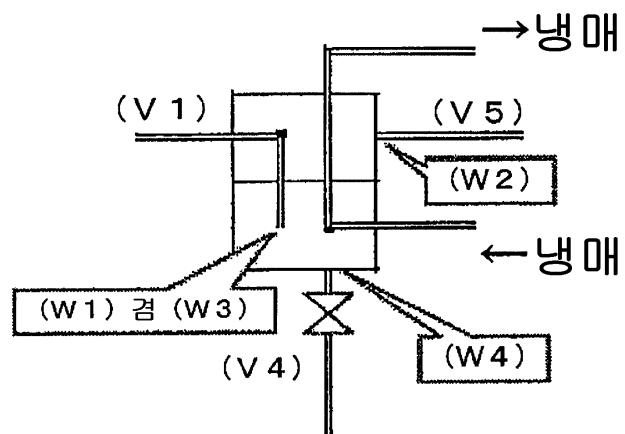
도면3



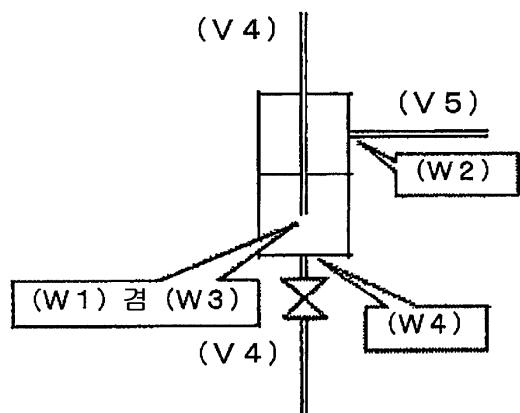
도면4



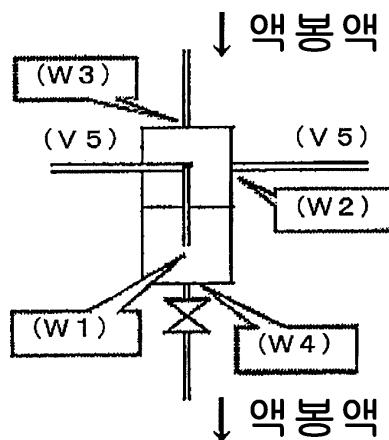
도면5



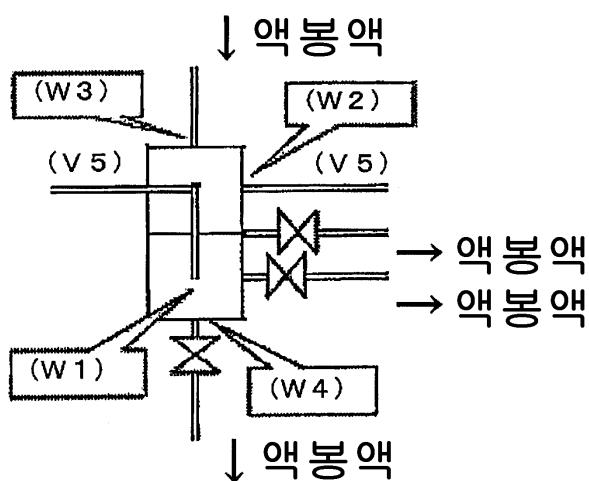
도면6



도면7



도면8



도면9

