



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월03일  
(11) 등록번호 10-1591546  
(24) 등록일자 2016년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/004 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01)  
C08F 20/38 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0121267  
(22) 출원일자 2011년11월18일  
심사청구일자 2014년05월29일  
(65) 공개번호 10-2012-0054556  
(43) 공개일자 2012년05월30일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2010-258496 2010년11월19일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020090112587 A  
KR1020100034260 A  
W02002092559 A1

(73) 특허권자  
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 지요다구 오테마치 2쥬메 6방 1교  
(72) 발명자  
오사와 유이치  
일본 니이가타켄 조에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시  
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기  
노우자이료 기슈즈겐큐소 나이  
오하시 마사키  
일본 니이가타켄 조에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시  
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기  
노우자이료 기슈즈겐큐소 나이  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 12 항

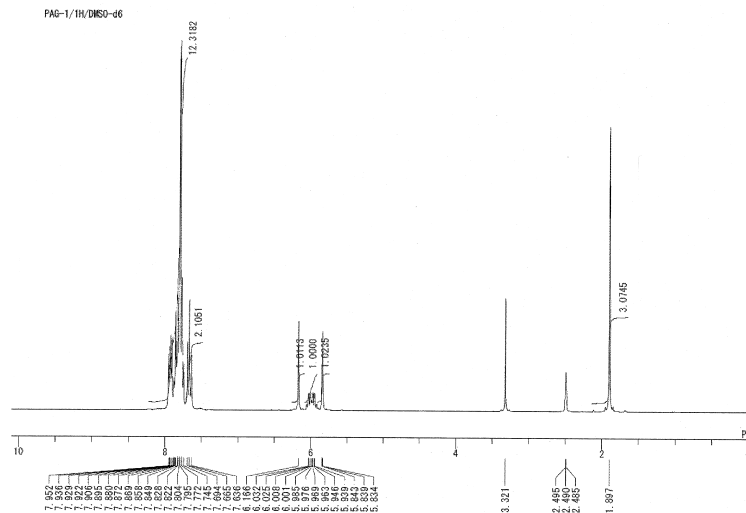
심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 **술포늄염을 포함하는 고분자 화합물, 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법, 및 술포늄염 단량체 및 그 제조 방법**

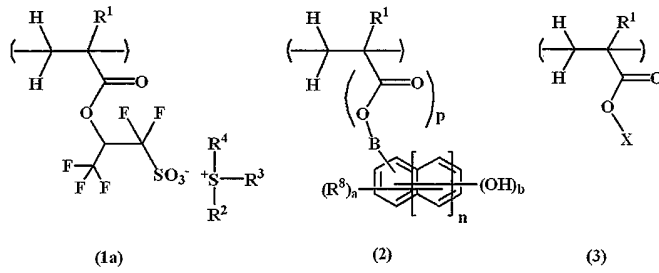
(57) 요약

본 발명은 하기 일반식(1a), 일반식(2) 및 일반식(3)으로 나타내어지는 반복 단위를 함유하는 고분자 화합물을 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



제공한다:



식 중, R<sup>1</sup>은 H, F, CH<sub>3</sub> 또는 CF<sub>3</sub>을 나타낸다. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥소알킬기 또는 4-플루오로페닐기를 나타낸다. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 중의 임의 2개는 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋다. 단, R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup> 중의 어느 하나 이상은 4-플루오로페닐기를 나타낸다. n은 0~2의 정수. R<sup>8</sup>은 H, 또는 알킬기를 나타낸다. p는 0 또는 1을 나타낸다. B는 단결합 또는 2가의 유기기를 나타낸다. a는 0~3의 정수를 나타낸다. b는 1~3의 정수를 나타낸다, X는 산불안정기를 나타낸다.

본 발명의 술포늄염은 중합 용제에의 용해성이 우수하고, 또한 이것을 이용한 고분자 화합물은 레지스트 용제에의 용해성도 충분히 높다.

(72) 발명자

**다치바나 세이이치로**

일본 니이가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우 자이료 기슈츠겐큐소 나이

**하타케야마 준**

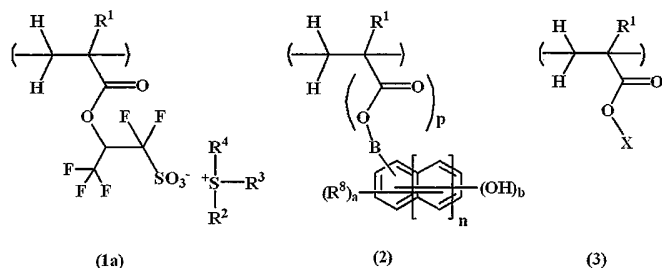
일본 니이가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노우 자이료 기슈츠겐큐소 나이

명세서

청구범위

청구항 1

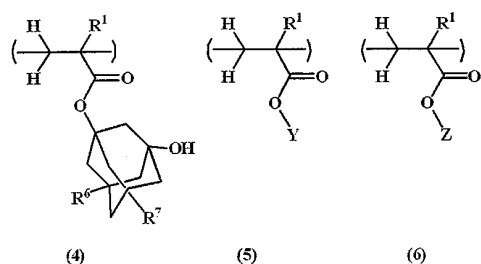
하기 일반식(1a), 하기 일반식(2) 및 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 반복 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물:



식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~10의 분기상 알킬기, 탄소수 2~10의 직쇄상 알케닐기, 탄소수 3~10의 분기상 알케닐기, 탄소수 1~10의 직쇄상 옥소알킬기, 탄소수 3~10의 분기상 옥소알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥소알킬기 또는 4-플루오로페닐기를 나타내며, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 중의 임의 2개는 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋고, 단, R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup> 중 어느 하나 이상은 4-플루오로페닐기를 나타내며, n은 0~2의 정수를 나타내고, R<sup>8</sup>은 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타내며, p는 0 또는 1을 나타내고, B는 단결합 또는 산소 원자에 의해 치환되어 있더라도 좋은 탄소수 1~10의 2가의 유기기를 나타내며, a는 0~3의 정수를 나타내고, b는 1~3의 정수를 나타내며, X는 산불안정기를 나타낸다.

청구항 2

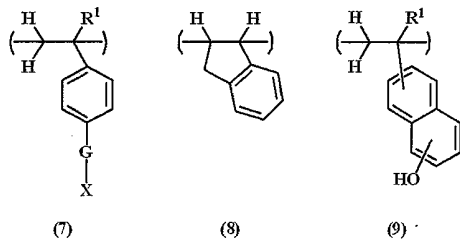
제1항에 있어서, 또한, 하기 일반식(4)~일반식(6)으로 나타내어지는 반복 단위 중 어느 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물:



식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 수산기를 나타내며, Y는 락톤 구조를 갖는 치환기를 나타내고, Z는 수소 원자, 탄소수 1~15의 플루오로알킬기, 또는 탄소수 1~15의 플루오로알코올 함유 치환기를 나타낸다.

청구항 3

제1항에 있어서, 또한, 하기 일반식(7)~일반식(9)으로 나타내어지는 반복 단위 중 어느 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물:



식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, X는 산불안정기를 나타내며, G는 산소 원자 또는 카르보닐옥시기(-C(=O)O-)를 나타낸다.

**청구항 4**

제1항에 기재한 고분자 화합물을 베이스 수지로서 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료.

**청구항 5**

제1항에 기재한 고분자 화합물과, 제1항에 기재한 일반식(1a), 일반식(2) 및 일반식(3)으로 나타내어지는 반복 단위를 함유하는 고분자 화합물 이외의 고분자 화합물을 베이스 수지로서 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료.

**청구항 6**

제4항에 있어서, 또한, 물에 불용이며 알칼리 현상액에 가용인 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료.

**청구항 7**

제4항에 기재한 포지티브형 레지스트 재료를 기판 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후 포토마스크를 통해 고에너지선으로 노광하는 공정과, 가열 처리하지 않거나 가열 처리한 후, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 8**

제4항에 기재한 포지티브형 레지스트 재료를 기판 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후, 물에 불용이며 알칼리 현상액에 가용인 보호막을 도포하는 공정과, 상기 기판과 투영 렌즈 사이에 물을 삽입하여 포토마스크를 통해 고에너지선으로 노광하는 공정과, 가열 처리하지 않거나 가열 처리한 후, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 9**

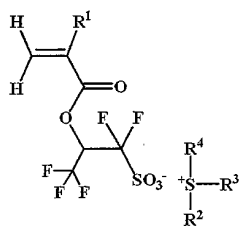
제4항에 기재한 포지티브형 레지스트 재료를 기판 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후 전자선으로 묘화하는 공정과, 가열 처리하지 않거나 가열 처리한 후, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

**청구항 10**

제4항에 기재한 포지티브형 레지스트 재료를 기판 상에 도포하고, 파장 3~15 nm 범위의 연X선으로 노광하는 공정과, 가열 처리하지 않거나 가열 처리한 후, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 11

하기 일반식(1)으로 나타내어지는 술포늄염:

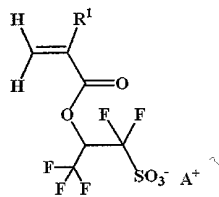


(1)

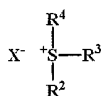
식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~10의 분기상 알킬기, 탄소수 2~10의 직쇄상 알케닐기, 탄소수 3~10의 분기상 알케닐기, 탄소수 1~10의 직쇄상 옥소알킬기, 탄소수 3~10의 분기상 옥소알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥소알킬기 또는 4-플루오로페닐기를 나타내며, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 중의 임의 2개는 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋고, 단, R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup> 중의 어느 하나 이상은 4-플루오로페닐기를 나타낸다.

청구항 12

하기 일반식(1b)으로 나타내어지는 암모늄염과 하기 일반식(1c)으로 나타내어지는 4-플루오로페닐술포늄염을 이온 교환시키는 것을 특징으로 하는, 제11항에 기재한 일반식(1)으로 나타내어지는 술포늄염의 제조 방법:



(1b)



(1c)

식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~10의 분기상 알킬기, 탄소수 2~10의 직쇄상 알케닐기, 탄소수 3~10의 분기상 알케닐기, 탄소수 1~10의 직쇄상 옥소알킬기, 탄소수 3~10의 분기상 옥소알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥소알킬기 또는 4-플루오로페닐기를 나타내며, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 중의 임의 2개는 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋고, 단, R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup> 중의 어느 하나 이상은 4-플루오로페닐기를 나타내며, A<sup>+</sup>는 암모늄 양이온, 또는 탄소수 1~16의 일급, 이급, 삼급 혹은 4급 암모늄 양이온을 나타내고, X<sup>-</sup>는 불화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온 또는 메틸설페이트를 나타낸다.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, (1) 양이온에 불소 원자를 갖는 술포늄 양이온과 특정한 중합성 단위를 갖는 음이온의 중합성 술포늄염, (2) 그 술포늄염을 구성 단위로 하는 고분자 화합물, (3) 상기 고분자 화합물을 함유하는 레지스트 재료와, (4) 그 레지스트 재료를 이용하여 고에너지선을 사용한 패턴 형성 방법 및 술포늄염 단량체와 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 한편, 본 발명에 있어서, 고에너지선이란, 자외선, 원자외선, 전자선(EB), EUV(극자외광), X선, 엑시머 레이저, 감마선, 싱크로트론 방사선을 포함하는 것이다.

**배경 기술**

[0003] 최근, LSI의 고집적화와 고속도화에 따라, 패턴 룰의 미세화가 요구되고 있는 가운데, 차세대의 미세 가공 기술로서 원자외선 리소그래피 및 진공자외선 리소그래피가 유망시되고 있다. 그 중에서도 ArF 엑시머 레이저광을 광원으로 한 포토리소그래피는 0.13 μm 이하의 초미세 가공에 불가결한 기술이다.

[0004] 더욱이, ArF 리소그래피 이후의 노광 기술로서는, 전자선 리소그래피, F<sub>2</sub> 리소그래피, EUV 리소그래피, X선 리소그래피 등이 유망시되고 있지만, 진공(감압) 하에서의 노광을 하지 않으면 안 되므로 노광 중에 발생한 슬론산이 휘발되어, 양호한 패턴 형상을 얻을 수 없는 등의 문제가 휘발된 슬론산이 노광 장치에 손상을 입힐 가능성이 있다. 더욱이 EB, EUV 리소그래피에 있어서는, 특히 기계에의 부담을 저감하기 위해서 이용하는 레지스트 재료의 고감도화가 요망된다.

[0005] 이러한 가운데, 해상성의 향상이나 PED 치수 변화의 저감, 첨가 산발생제의 ArF 액침 노광에서의 액침액(물)에 의 저감을 목적으로 광산발생제 단위를 수지 중에 도입하는 것이 검토되고 있다. 특허문헌 1 : 일본 특허공개 2008-133448호 공보에는, 트리페닐술포늄=메타크릴산1-(디플루오로술포메틸)-2,2,2-트리플루오로에틸(트리페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-메타크릴로일옥시프로판-술포네이트)를 구성 단위로서 갖는 고분자 화합물이 기재되어 있으며, 더욱이 특허문헌 2 : 일본 특허공개 2009-263487호 공보에는, 상기 구성 단위와 페놀성 수산기를 갖는 중합 단위를 갖는 고분자 화합물이 감도 향상을 달성할 수 있었음이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 3 : 일본 특허공개 2010-77377호 공보에는, 4-플루오로페닐디페닐술포늄=메타크릴산1,1-디플루오로-1-술포에틸 및 이것을 중합 단위로서 이용한 고분자 화합물과 레지스트 재료가 개시되어 있다.

[0006] 본 발명자들의 검토에서는, 트리페닐술포늄 양이온을 갖는 술포늄염은 ArF나 KrF 노광에서의 감도는 충분히 높지만, EUV 노광에서는 아직 감도가 불충분하여, 특허문헌 2에 기재된 것과 같은 특정한 중합성 단위와 조합한 경우라도, 한층 더 감도 향상이 요구되고 있다. 또한, 해상성도 한층 더한 향상이 요구되고 있다. 특허문헌 3에 기재된 4-플루오로페닐디페닐술포늄=메타크릴산1,1-디플루오로-1-술포에틸에는 그 자신의 중합 용제에의 용해성이나 완성된 고분자 화합물의 레지스트 용제에의 용해성이 낮은 경향이 있어, 문제의 해결에는 이르고 못하고 있다.

[0007] 또한, EUV 레지스트에 있어서도, 종래의 KrF 레지스트나 ArF 레지스트에서 문제가 된 라인 엣지 거칠기(LER)의 문제도 일어나고 있어, 이들의 해결이 요망되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허공개 2008-133448호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허공개 2009-263487호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본 특허공개 2010-77377호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명은 상기 사정에 감안하여 이루어진 것으로, ArF 엑시머 레이저광 등의 고에너지선을 광원으로 한 포토리소그래피, 특히 EUV(극자외광) 리소그래피에 있어서, 고감도, 고해상성 또한 라인 엣지 거칠기(LER)가 우수한 레지스트 재료의 베이스 수지용의 단량체로서 유용한 중합성 음이온을 갖는 술포늄염을 이용하여 얻어진 고분자 화합물, 그 고분자 화합물을 함유하는 레지스트 재료 및 그 레지스트 재료를 이용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

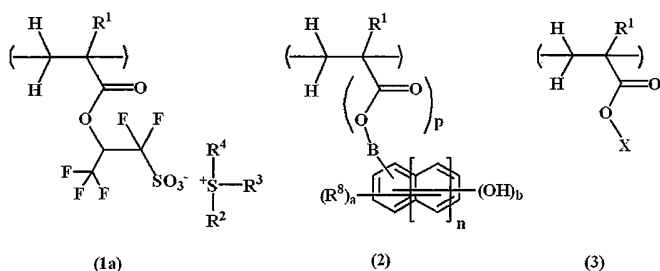
**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 4-플루오로페닐기를 갖는 술포늄염을 반복 단위로서 도입하고, 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 히드록시페닐(메트)아크릴레이트로 대표되는 반복 단위 및 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 산불안정기 함유(메트)아크릴레이트 단위를 갖는 고분자 화합물을 베이스 수지로서 이용한 레지스트 재료가, 고감도, 고해상성, 낮은 LER와 같은 제반 특성이 우수하여, 이 고분자 화합물이 레지스트 재료로서 정밀한 미세 가공에 매우 유효하다는 것을 지견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명은, 하기의 술포늄염을 단량체로서 포함하는 고분자 화합물과 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법, 또한 술포늄염 단량체와 그 제조 방법을 제공한다.

[0012] 청구항 1 :

[0013] 하기 일반식(1a), 하기 일반식(2) 및 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 반복 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물:

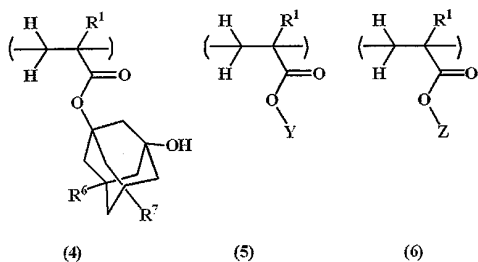


[0014]

[0015] 식 중,  $R^1$ 은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥소알킬기 또는 4-플루오로페닐기를 나타낸다.  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  중의 임의 2개는 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋다. 단,  $R^2 \sim R^4$  중의 어느 하나 이상은 4-플루오로페닐기를 나타낸다.  $n$ 은 0~2의 정수를 나타낸다.  $R^8$ 은 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다.  $a$ 는 0~3의 정수,  $b$ 는 1~3의 정수,  $X$ 는 산불안정기를 나타낸다.

[0016] 청구항 2 :

[0017] 제1항에 있어서, 또한, 하기 일반식(4)~일반식(6)으로 나타내어지는 반복 단위 중 어느 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물:

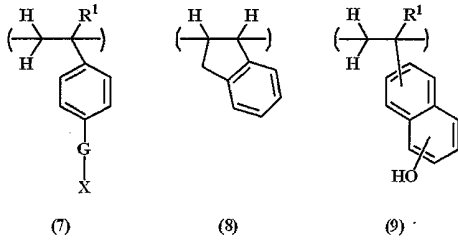


[0018]

[0019] 식 중,  $R^1$ 은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 수산기를 나타낸다.  $Y$ 는 락톤 구조를 갖는 치환기를 나타낸다.  $Z$ 는 수소 원자, 탄소수 1~15의 플루오로알킬기, 또는 탄소수 1~15의 플루오로알코올 함유 치환기를 나타낸다.

[0020] 청구항 3 :

[0021] 제1항 또는 제2항에 있어서, 또한, 하기 일반식(7)~일반식(9)으로 나타내어지는 반복 단위 중 어느 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물;



[0022]

[0023]

식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. X는 산불안정기를 나타낸다. G는 산소 원자 또는 카르보닐옥시기(-C(=O)O-)를 나타낸다.

[0024]

청구항 4 :

[0025]

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 기재한 고분자 화합물을 베이스 수지로서 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료.

[0026]

청구항 5 :

[0027]

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 기재한 고분자 화합물과, 제1항에 기재한 일반식(1a), 일반식(2) 및 일반식(3)으로 나타내어지는 반복 단위를 함유하는 고분자 화합물 이외의 고분자 화합물을 베이스 수지로서 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료.

[0028]

청구항 6 :

[0029]

제4항에 있어서, 또한, 물에 불용이며 알칼리 현상액에 가용인 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 재료.

[0030]

청구항 7 :

[0031]

제4항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 기재한 포지티브형 레지스트 재료를 기판 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후 포토마스크를 통해 고에너지선으로 노광하는 공정과, 필요에 따라서 가열 처리한 후, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

[0032]

청구항 8 :

[0033]

제4항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 기재한 포지티브형 레지스트 재료를 기판 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후, 물에 불용이며 알칼리 현상액에 가용인 보호막을 도포하는 공정과, 상기 기판과 투영 렌즈 사이에 물을 삽입하여 포토마스크를 통해 고에너지선으로 노광하는 공정과, 필요에 따라서 가열 처리한 후, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

[0034]

청구항 9 :

[0035]

제4항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 기재한 포지티브형 레지스트 재료를 기판 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후 전자선으로 묘화하는 공정과, 필요에 따라서 가열 처리한 후, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

[0036]

청구항 10 :

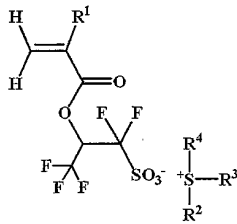
[0037]

제4항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 기재한 포지티브형 레지스트 재료를 기판 상에 도포하고, 파장 3~15 nm 범위의 연X선으로 노광하는 공정과, 필요에 따라서 가열 처리한 후, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.



[0038] 청구항 11 :

[0039] 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 술포늄염:



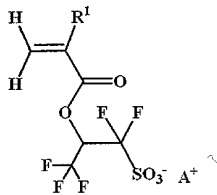
(1)

[0040]

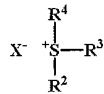
[0041] 식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥소알킬기 또는 4-플루오로페닐기를 나타낸다. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 중의 임의 2개는 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋다. 단, R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup> 중의 어느 하나 이상은 4-플루오로페닐기를 나타낸다.

[0042] 청구항 12 :

[0043] 하기 일반식(1b)으로 나타내어지는 암모늄염과 하기 일반식(1c)으로 나타내어지는 4-플루오로페닐술포늄염을 이온 교환시키는 것을 특징으로 하는 제11항에 기재한 일반식(1)으로 나타내어지는 술포늄염의 제조 방법:



(1b)



(1c)

[0044]

[0045] 식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥소알킬기 또는 4-플루오로페닐기를 나타낸다. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 중의 임의 2개는 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋다. 단, R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup> 중의 어느 하나 이상은 4-플루오로페닐기를 나타낸다. A<sup>+</sup>는 암모늄 양이온, 또는 탄소수 1~16의 일급, 이급, 삼급 혹은 4급 암모늄 양이온을 나타낸다. X<sup>-</sup>는 불화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온 또는 메틸설페이트를 나타낸다.

[0046] 본 발명의 레지스트 재료는 액침 리소그래피에 적용하는 것도 가능하다. 액침 리소그래피는, 프리베이크 후의 레지스트막과 투영 렌즈 사이에 액침 매체를 삽입하여 노광한다. ArF 액침 리소그래피에 있어서는, 액침 매체로서 주로 순수가 이용된다. NA가 1.0 이상인 투영 렌즈와 조합함으로써, ArF 리소그래피를 65 nm 노드 이후까지 연명시키기 위한 중요한 기술이며, 개발이 가속되고 있다.

[0047] 또한, 본 발명의 레지스트 재료는, 여러 가지 수축 방법에 의해서 현상 후의 패턴 치수를 축소할 수 있다. 예컨대, 서멀플로우, RELACS, SAFIRE, WASOOM 등 이미 알려진 방법에 의해 홀 사이즈를 수축할 수 있다. 특히 폴리머 Tg가 낮은 수소화 ROMP 폴리머(시클로올레핀 개환 메타세시스 중합체 수소 첨가물) 등을 블렌드한 경우, 서멀플로우에 의해 홀 사이즈를 효과적으로 축소할 수 있다.

**발명의 효과**

[0048] 본 발명의 술포늄염은 중합 용제에의 용해성이 우수하고, 또한 이것을 이용한 고분자 화합물은 레지스트 용제에의 용해성도 충분히 높다. 또한, 본 발명의 합성 방법에서는, 종래 제조할 수 없었던 가수분해~아실 교환에 의한 4-플루오로페닐술포늄염의 합성을 달성할 수 있었다.

[0049] 본 발명의 고분자 화합물을 감방사선 레지스트 재료의 베이스 수지로서 이용한 경우, 고감도, 고해상성 또한 라인 엣지 거칠기가 우수하여, 이 고분자 화합물은 레지스트 재료로서 정밀한 미세 가공에 매우 유효하다. 나아가서는, ArF 액침 노광할 때의 물에의 용출도 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 웨이퍼 상에 남는 물의 영향도 적다. EUV 노광할 때는 아웃가스를 억제하여, 특히 라인 엣지 거칠기를 개선할 수 있고, 결함도 억제할 수 있다. 디바이스 제작 후 레지스트 페액 처리할 때는, (메트)아크릴산에스테르 부위가 알칼리 가수분해되기 때문에, 보다 저분자량의 저축적성의 화합물로 변환이 가능하고, 연소에 의한 폐기시에도 불소 치환율이 낮기 때문에 연소성이 높다.

**도면의 간단한 설명**

[0050] 도 1은 합성에 5의 [PAG-1]의 <sup>1</sup>H-NMR를 도시한 도면이다.

도 2는 합성에 5의 [PAG-1]의 <sup>19</sup>F-NMR를 도시한 도면이다.

도 3은 합성 비교예 1의 [PAG-2]의 <sup>1</sup>H-NMR를 도시한 도면이다.

도 4는 합성 비교예 1의 [PAG-2]의 <sup>19</sup>F-NMR를 도시한 도면이다.

도 5는 합성 비교예 2의 [PAG-3]의 <sup>1</sup>H-NMR를 도시한 도면이다.

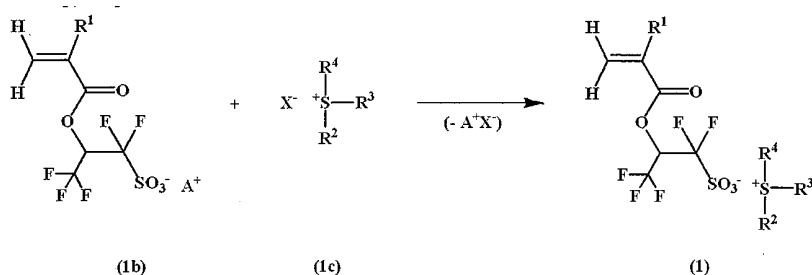
도 6은 합성 비교예 2의 [PAG-3]의 <sup>19</sup>F-NMR를 도시한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0051] 본 발명에서는 첫째로 중합성 음이온을 갖는 암모늄염과 4-플루오로페닐기를 갖는 술포늄염과의 교환에 의해 얻어지는 술포늄염을 제공한다.

[0052] 이하, 본 발명의 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 술포늄염의 합성 방법에 대해서 설명한다. 한편, 공지된 방법인 일본 특허공개 2008-133448호 공보, 일본 특허공개 2009-263487호 공보를 참고로 4-플루오로페닐술포늄=2-아실옥시-1,1,3,3,3-펜타플루오로프로판-1-술포네이트의 가수분해/가알코올분해를 행하여 4-플루오로페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-히드록시프로판-1-술포네이트를 조제하고자 하는 경우에는, 4-플루오로페닐술포늄 양이온에의 히드롤리시스, 알코올리시스가 생기고, 양이온을 분해하여 4-히드록시페닐술포늄이나 4-알콕시페닐술포늄 양이온이 생기기 때문에, 그대로 적용할 수는 없다.

[0053] 본 합성 방법의 개략은 하기와 같다.



[0054]

[0055] 식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아릴킬기, 아릴옥소알킬기 또는 4-플루오로페닐기를 나타낸다. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 중의 임의 2개는 서로 결합하여 식 중의 유허 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋다. 단, R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup> 중의 어느 하나 이상은 4-플루오로페닐기를 나타낸다. A<sup>+</sup>는 암모늄 양이온, 또는 탄소수 1~16의 일급, 이급, 삼급 혹은 4

급 암모늄 양이온을 나타낸다.  $X^-$ 는 불화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온 또는 메틸설페이트를 나타낸다.

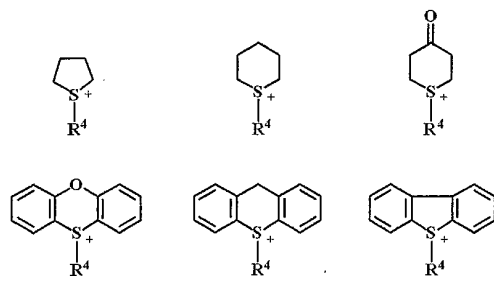
[0056] 이하, 상술한다.

[0057] 상기 일반식(1b) 중의  $A^+$ 은 상기 정의와 같은데, 탄소수 1~16의 일급, 이급, 삼급 혹은 4급 암모늄 양이온으로서 구체적으로는, 메틸암모늄, 에틸암모늄, 프로필암모늄, 부틸암모늄, tert-부틸암모늄, 디에틸암모늄, 트리ethyl암모늄, 트리부틸암모늄, 테트라메틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 피리디늄, 2,6-루티디늄(Lutidinium), 아닐리늄, 벤질트리메틸암모늄, 벤질트리에틸암모늄 등을 들 수 있지만, 4-플루오로페닐술포늄염류와의 교환이 가능하다면 이것에 한정되는 것은 아니다. 유기 용제에의 용해성 등의 취급 용이성과 후술하는 이온 교환 용이성이라는 관점에서는 트리에틸암모늄 또는 벤질트리메틸암모늄이 바람직하게 이용된다.

[0058] 상기 일반식(1c) 중의  $X^-$ 은 불화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온 또는 메틸설페이트를 나타내지만, 바람직하게는 염화물 이온, 메틸설페이트이다.

[0059] 상기 일반식(1b) 및 일반식(1) 중의  $R^1$ 은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자, 메틸기이다.

[0060] 상기 일반식(1c) 및 일반식(1) 중의  $R^2 \sim R^4$ 는 상기 정의와 같은데, 구체적으로  $R^2, R^3, R^4$ 를 나타내면, 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 알케닐기로서는, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다. 옥소알킬기로서는, 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기, 2-옥소프로필기, 2-옥소에틸기, 2-시클로펜틸-2-옥소에틸기, 2-시클로헥실-2-옥소에틸기, 2-(4-메틸시클로헥실)-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는, 4-플루오로페닐기, 페닐기, 나프틸기, 티에닐기 등이나, 4-히드록시페닐기, 4-메톡시페닐기, 3-메톡시페닐기, 2-메톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 4-tert-부톡시페닐기, 3-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-n-부틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기 등의 알킬페닐기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기 등의 알킬나프틸기, 메톡시나프틸기, 에톡시나프틸기 등의 알콕시나프틸기, 디메틸나프틸기, 디에틸나프틸기 등의 디알킬나프틸기, 디메톡시나프틸기, 디에톡시나프틸기 등의 디알콕시나프틸기 등을 들 수 있다. 아랄킬기로서는, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등을 들 수 있다. 아릴옥소알킬기로서는, 2-페닐-2-옥소에틸기, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸기, 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸기 등의 2-아릴-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다.  $R^2 \sim R^4$  중 어느 하나는 4-플루오로페닐기이다. 또한,  $R^2, R^3$  및  $R^4$  중의 임의 2개는 서로 결합하여 유황 원자와 함께, 환상 구조를 형성하는 경우에는, 하기 식으로 나타내어지는 기를 들 수 있다.



[0061] 상기 식 중에 있어서만,  $R^4$ 는 4-플루오로페닐기를 나타낸다.

[0063] 보다 구체적으로 술포늄 양이온을 나타내면, 4-플루오로페닐디페닐술포늄, 비스(4-플루오로페닐)페닐술포늄, 트리스(4-플루오로페닐)술포늄, 4-플루오로페닐디(4-메틸페닐)술포늄, 비스(4-플루오로페닐)(4-메틸페닐)술포늄, 4-플루오로페닐디(4-(1,1-디메틸에틸)페닐)술포늄, 비스(4-플루오로페닐)(4-(1,1-디메틸에틸)페닐)술포늄, 4-플루오로페닐비스(4-히드록시페닐)술포늄, 비스(4-플루오로페닐)-4-히드록시페닐술포늄, 트리스(4-플루오로페닐)술포늄, 4-tert-부톡시페닐비스(4-플루오로페닐)술포늄, 비스(4-tert-부톡시페닐)-4-플루오로페닐술포늄, (4-플루오로페닐)비스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 비스(4-플루오로페닐)(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)술포늄, 4-플루오

오로페닐디메틸술포늄, 2-옥소-2-(4-플루오로페닐)에틸티아시클로펜타늄, 4-플루오로나프타-1-일테트라히드로티오펜, 10-(4-플루오로페닐)페녹사티이늄 등을 들 수 있다. 소위 알킬술포늄염은 열안정성이 낮거나 구핵제에 대한 반응성의 높이 등의 문제가 있어, 보다 바람직하게는 4-플루오로페닐디페닐술포늄, 비스(4-플루오로페닐)페닐술포늄, 트리스(4-플루오로페닐)술포늄, 4-플루오로페닐디(4-메틸페닐)술포늄, 10-(4-플루오로페닐)페녹사티이늄(phenoxathiinium) 등을 들 수 있다.

[0064] 이하 합성 방법에 관해서 상술한다.

[0065] (1) 술포산 음이온의 조제 방법 : (1b)의 합성 방법

[0066] 나카이(中井) 등에 의해 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올을 출발 원료로 하여 개발된 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로판-2-일벤조에이트로 대표되는 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로판-2-일지방족카르복실산에스테르 혹은 방향족카르복실산에스테르를 아황산수소나트륨 혹은 아황산나트륨과 아조비스이소부티로니트릴이나 과산화벤조일 등의 라디칼 개시제 존재 혹은 비존재 하에서, 용제로서 물 혹은 알코올 및 그 혼합물 속에서 반응시킴으로써, 대응하는 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-아실옥시프로판술포산염 혹은 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-아렌카르보닐옥시프로판술포산염을 얻은 후에 벤질트리메틸암모늄브로미드나 트리에틸암모늄클로리드 등의 암모늄염과의 염 교환을 하여, 암모늄염을 얻는다.

[0067] 이 암모늄염, 예컨대 벤질트리메틸암모늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-아실옥시프로판술포네이트 혹은 벤질트리메틸암모늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-아렌카르보닐옥시프로판술포네이트를 수산화나트륨 등의 염기에 의해 가수분해한 후, 산에 의해 중화하여 벤질트리메틸암모늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-히드록시프로판술포네이트를 얻는다. 중합성 음이온을 합성하는 반응은, 공지된 방법에 의해 용이하게 진행하지만, 상기 중간체를 염화메틸렌, 테트라히드로푸란, 아세토니트릴 등의 용매 속에 용해하여, 트리에틸아민, 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘 등의 염기와 아크릴로일클로리드, 아크릴산무수물, 메타크릴로일클로리드, 메타크릴산무수물, 2-플루오로아크릴로일클로리드, 2-플루오로아크릴산무수물, α, α, α-트리플루오로메타크릴클로리드, α, α, α-트리플루오로메타크릴산무수물 등의 산염화물 혹은 산무수물을 순차 또는 동시에 가하고, 필요에 따라서, 냉각하거나 혹은 가열하거나 하여 행하는 것이 좋다.

[0068] (2) 양이온의 조제 : (1c)의 합성 방법

[0069] 이것은 일레이지만 디페닐설포시드, 트리메틸실릴클로리드, 4-플루오로페닐 그리냐르 시약을 이용하여 정법에 의해 4-플루오로페닐디페닐술포늄클로리드 등을 합성할 수 있다. 이들 합성 방법은 일본 특허 제4175115호 공보를 참고로 할 수 있다. 또한 일본 특허 제3063615호 공보나 일본 특허 제4207623호 공보에 기재된 것과 같이 그리냐르 시약으로부터 트리스(4-플루오로페닐)술포늄할라이드를 조제할 수도 있다.

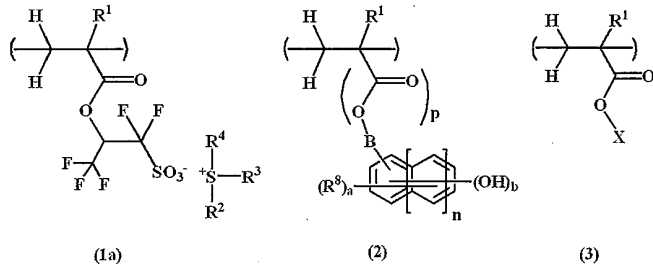
[0070] 디아릴설포시드로서는 디페닐설포시드 외에, 비스(4-메틸페닐)설포시드, 비스(4-플루오로페닐)설포시드, 페녹사티인-S-옥사이드 등을 이용할 수 있고, 아릴 그리냐르 시약으로서 4-플루오로페닐 그리냐르 시약 외에, 페닐 그리냐르 시약, 4-메틸페닐 그리냐르 시약 등을 이용할 수 있다.

[0071] (3) 술포늄염의 조제 : (1)의 합성 방법

[0072] 상기한 중합성 단위를 갖는 암모늄염(1b)과 플루오로페닐기를 갖는 술포늄염(1c)은 통상의 염 교환 방법에 의해서 조제할 수 있다. 구체적으로는 디클로로메탄, 초산에틸, 메틸이소부틸케톤 등의 유기 용제 및 물 속에서 혼합하여 유기층을 분취하고, 이어서 이 유기층을 수세 농축하여 재결정이나 컬럼 크로마토 등에 의해 정제하여, 얻을 수 있다.

[0073] 한편, 반복이 되지만, 4-플루오로페닐디페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-아실옥시프로판술포네이트를 메탄올 수용액 속의 가수분해/알코올리시스 등 기존 조건으로 중간체를 얻고자 하는 경우에는, 술포늄 양이온의 불소 원자가 수산화물 이온이나 알콕시드로부터 구핵 치환되어, 4-히드록시페닐디페닐술포늄염이나 4-알콕시페닐디페닐술포늄염으로 되어 버리기 때문에, 바람직하지 못하다. 상기한 바와 같이 중합성 단위를 갖는 음이온부를 별도로 조제하여, 4-플루오로페닐디페닐술포늄 양이온과 교환함으로써 상기 문제를 해결할 수 있다.

[0074] 더욱이, 본 발명에서는 둘째로 하기 일반식(1a), 하기 일반식(2) 및 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 반복 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물을 제공한다.



[0075]

[0076]

식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥소알킬기 또는 4-플루오로페닐기를 나타낸다. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 중의 임의 2개는 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성하더라도 좋다. 단, R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup> 중의 어느 하나 이상은 4-플루오로페닐기를 나타낸다. n은 0~2의 정수를 나타낸다. R<sup>8</sup>은 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. p는 0 또는 1, B는 단결합 또는 산소 원자에 의해 치환되어 있더라도 좋은 탄소수 1~10의 2가의 유기기를 나타낸다. a는 0~3의 정수, b는 1~3의 정수, X는 산불안정기를 나타낸다.

[0077]

이하, 반복 단위에 관해서 상술한다.

[0078]

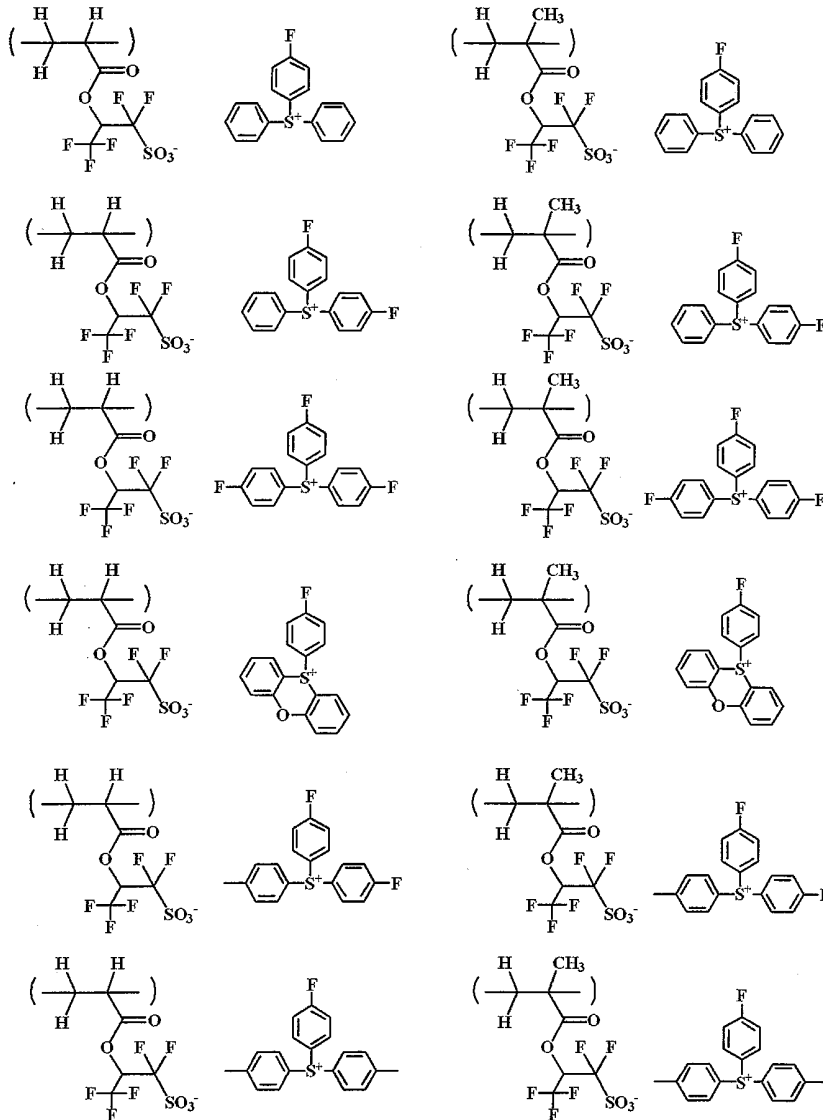
상기 식(1a) 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자, 메틸기이다.

[0079]

상기 식(1a) 중, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 전술한 일반식(1)과 마찬가지로이다.

[0080]

상기 일반식(1a)으로 나타내어지는 반복 단위로서, 구체적으로는 하기의 것을 예시할 수 있다.



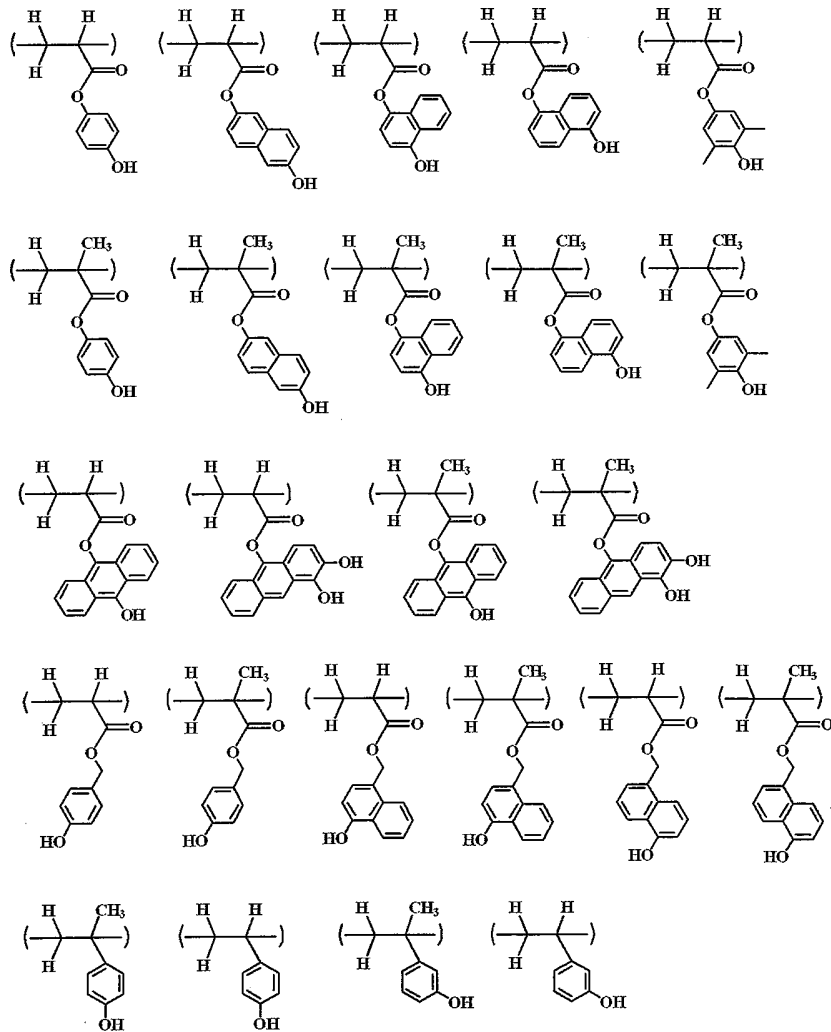
[0081]

[0082]

상기 일반식(2) 중의 R<sup>1</sup>은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. 바람직하게는 수소 원자 혹은 메틸기이다. n은 0~2의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1 혹은 2이다. R<sup>8</sup>은 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자, 메틸기이다. p는 0 또는 1, B는 단결합 또는 산소 원자에 의해 치환되어 있더라도 좋은 탄소수 1~10의 2가의 유기기를 나타낸다. 산소 원자에 의해 치환되어 있더라도 좋은 탄소수 1~10의 2가의 유기기로서는 메틸렌 등의 알킬렌기를 들 수 있다. 바람직하게는 단결합, 메틸렌이다. a는 0~3의 정수이며, 바람직하게는 0이다. b는 1~3의 정수이며, 바람직하게는 1이다.

[0083]

상기 일반식(2)으로 나타내어지는 반복 단위로서, 구체적으로는 하기의 것을 예시할 수 있다.



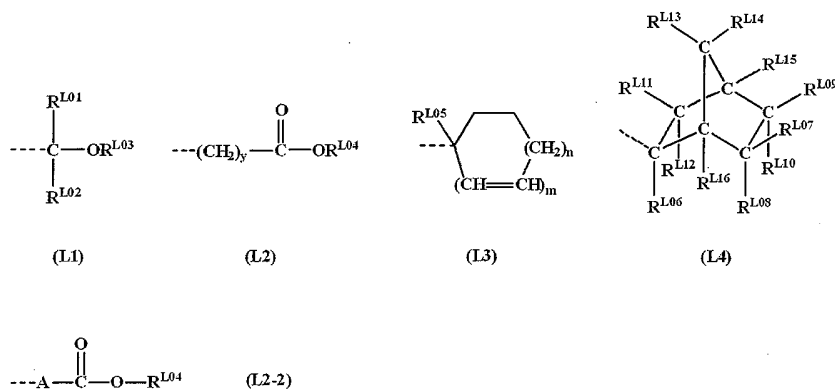
[0084]

[0085]

상기 일반식(3)으로 나타내어지는 반복 단위를 함유하는 중합체는, 산의 작용으로 분해하여 카르복실산을 발생하여, 알칼리 가용성으로 되는 중합체를 부여한다. X는 산불안정기를 나타낸다.

[0086]

산불안정기 X로서는 여러 가지를 이용할 수 있지만, 구체적으로는 하기 일반식(L1)~(L4) 및 일반식(L2-2)으로 나타내어지는 기, 탄소수 4~20, 바람직하게는 4~15의 삼급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1~6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4~20의 옥소알킬기 등을 들 수 있다.

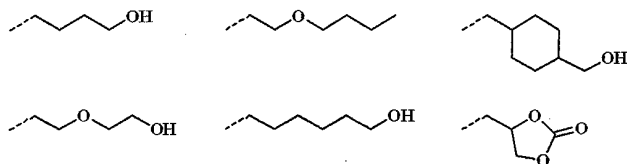


[0087]



[0088] 식 중, 파선은 결합수를 나타낸다(이하, 마찬가지로이다).

[0089] 식(L1)에 있어서,  $R^{L01}$ ,  $R^{L02}$ 는 수소 원자 또는 탄소수 1~18, 바람직하게는 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기, 노르보르닐기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로데카닐기, 아다만틸기 등을 예시할 수 있다.  $R^{L03}$ 은 탄소수 1~18, 바람직하게는 1~10의 산소 원자 등의 헤테로 원자를 갖더라도 좋은 1가의 탄화수소기를 나타내고, 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 이들의 수소 원자의 일부가 수산기, 알콕시기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기 등으로 치환된 것을 들 수 있으며, 구체적으로는 하기의 치환 알킬기 등을 예시할 수 있다.

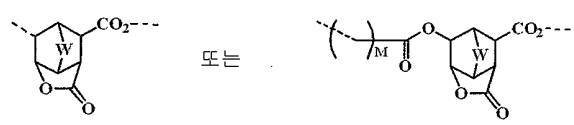


[0090]

[0091]  $R^{L01}$ 과  $R^{L02}$ ,  $R^{L01}$ 과  $R^{L03}$ ,  $R^{L02}$ 와  $R^{L03}$ 은 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자나 산소 원자와 함께 고리를 형성 하더라도 좋으며, 고리를 형성하는 경우에는 고리의 형성에 관여하는  $R^{L01}$ ,  $R^{L02}$ ,  $R^{L03}$ 은 각각 탄소수 1~18, 바람 직하게는 1~10의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기를 나타낸다.

[0092] 식(L2)에 있어서,  $R^{L04}$ 는 탄소수 4~20, 바람직하게는 4~15의 삼급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1~6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4~20의 옥소알킬기 또는 상기 일반식(L1)으로 나타내어지는 기를 나타내고, 삼급 알킬기 로서는, 구체적으로는 tert-부틸기, tert-아밀기, 1,1-디에틸프로필기, 2-시클로펜틸프로판-2-일기, 2-시클로헥 실프로판-2-일기, 2-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)프로판-2-일기, 2-(아다만탄-1-일)프로판-2-일기, 1-에틸시클로 펜틸기, 1-부틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로헥실기, 1-부틸시클로헥실기, 1-에틸-2-시클로펜테닐기, 1-에틸-2-시 클로헥세닐기, 2-메틸-2-아다만틸기, 2-에틸-2-아다만틸기 등을 예시할 수 있고, 트리알킬실릴기로서는, 구체적 으로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 디메틸-tert-부틸실릴기 등을 예시할 수 있고, 옥소알킬기로서는, 구 체적으로는 3-옥소시클로헥실기, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일기, 5-메틸-2-옥소옥솔란-5-일기 등을 예시할 수 있다. y는 0~6의 정수이다.

[0093] 식(L2-2)에 있어서,  $\text{---A---C(=O)O---}$ 는 하기의 기이며,  $R^{L04}$ 는 상기와 동의이다.



[0094]

[0095] 식 중, 파선은 결합수를 나타낸다. W는 산소 원자 혹은 CH<sub>2</sub>을 나타내고, M은 1~3의 정수이다.

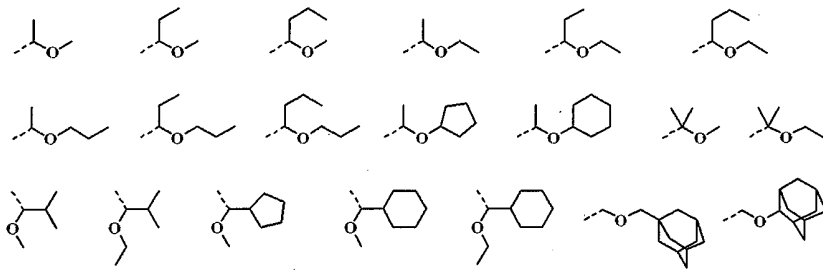
[0096] 식(L3)에 있어서,  $R^{L05}$ 는 탄소수 1~8의 치환되어 있더라도 좋은 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소 수 6~20의 치환되어 있더라도 좋은 아릴기를 나타내고, 치환되어 있더라도 좋은 알킬기로서는, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실 기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 이들의 수소 원자의 일부가 수산기, 알콕시기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기, 시아노기, 머캅토기, 알킬티오기, 술포기 등으로 치환된 것 등을 예시할 수 있고, 치환되어 있더라도 좋은 아릴기로서는, 구체적으로는 페닐기, 메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기 등을 예시할 수 있다. m은 0 또는 1, n은 0, 1, 2, 3 중 어느 것이며, 2m+n=2 또는 3을 만족하는 수이다.

[0097] 식(L4)에 있어서,  $R^{L06}$ 은 탄소수 1~8의 치환되어 있더라도 좋은 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 또는 탄소 수 6~20의 치환되어 있더라도 좋은 아릴기를 나타내고, 구체적으로는  $R^{L05}$ 와 같은 것 등을 예시할 수 있다.  $R^{L07}$



$\sim R^{L16}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~15의 1가의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기 등의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 이들의 수소 원자의 일부가 수산기, 알콕시기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기, 시아노기, 머캡토기, 알킬티오기, 술포기 등으로 치환된 것 등을 예시할 수 있다.  $R^{L07} \sim R^{L16}$ 은 이들의 2개가 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하고 있더라도 좋고(예컨대,  $R^{L07}$ 과  $R^{L08}$ ,  $R^{L07}$ 과  $R^{L09}$ ,  $R^{L07}$ 과  $R^{L10}$ ,  $R^{L08}$ 과  $R^{L10}$ ,  $R^{L09}$ 와  $R^{L10}$ ,  $R^{L11}$ 과  $R^{L12}$ ,  $R^{L13}$ 과  $R^{L14}$  등), 그 경우에는 그 결합에 관여하는 것은 탄소수 1~15의 2가의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 상기 1가의 탄화수소기에서 예시한 것에서 수소 원자를 1개 제외한 것 등을 예시할 수 있다. 또한,  $R^{L07} \sim R^{L16}$ 은 인접하는 탄소에 결합하는 것끼리 아무 것도 통하지 않고서 결합하고, 이중 결합을 형성하더라도 좋다(예컨대,  $R^{L07}$ 과  $R^{L09}$ ,  $R^{L09}$ 와  $R^{L15}$ ,  $R^{L13}$ 과  $R^{L15}$ ,  $R^{L14}$ 와  $R^{L15}$  등).

[0098] 상기 식(L1)으로 나타내어지는 산불안정기 중 직쇄상 또는 분기상의 것로서는, 구체적으로는 하기의 기를 예시할 수 있다.



[0099]

[0100] 상기 식(L1)으로 나타내어지는 산불안정기 중 환상의 것로서는, 구체적으로는 테트라히드로푸란-2-일기, 2-메틸테트라히드로푸란-2-일기, 테트라히드로피란-2-일기, 2-메틸테트라히드로피란-2-일기 등을 예시할 수 있다.

[0101] 상기 식(L2)의 산불안정기로서는, 구체적으로는 tert-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐메틸기, tert-아밀록시카르보닐기, tert-아밀록시카르보닐메틸기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐메틸기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐메틸기, 1-에틸-2-시클로펜틸옥시카르보닐메틸기, 1-에톡시에톡시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸기 등을 예시할 수 있다.

[0102] 상기 식(L2-2)의 산불안정기로서는, 구체적으로는,

[0103] 9-(tert-부틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-2-일기,

[0104] 9-(tert-아밀옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-2-일기,

[0105] 9-(2-(아다만탄-1-일)프로판-2-일옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-2-일기,

[0106] 9-(1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-2-일기,

[0107] 9-(1-부틸시클로펜틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-2-일기,

[0108] 9-(1-에틸시클로헥실옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-2-일기,

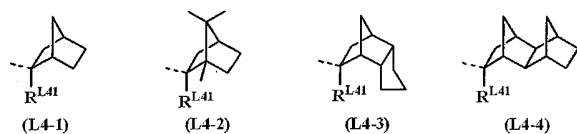
[0109] 9-(1-부틸시클로헥실옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-2-일기,

[0110] 9-(2-메틸-2-아다만틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-2-일기,

[0111] 9-(2-에틸-2-아다만틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-2-일기,

- [0112] 9-(4-에틸테트라시클로[6.2.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>]도데칸-4-일옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일기,
- [0113] 2-(9-(tert-부틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸기,
- [0114] 2-(9-(tert-아밀옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸기,
- [0115] 2-(9-(2-(아다만탄-1-일)프로판-2-일옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸기,
- [0116] 2-(9-(1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸기,
- [0117] 2-(9-(1-부틸시클로펜틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸기,
- [0118] 2-(9-(1-에틸시클로헥실옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸기,
- [0119] 2-(9-(1-부틸시클로헥실옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸기,
- [0120] 2-(9-(2-메틸-2-아다만틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸기,
- [0121] 2-(9-(2-에틸-2-아다만틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸기,
- [0122] 2-(9-(4-에틸테트라시클로[6.2.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>]도데칸-4-일옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸기,
- [0123] 4-(9-(tert-부틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-4-옥소부틸기,
- [0124] 4-(9-(tert-아밀옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-4-옥소부틸기,
- [0125] 4-(9-(2-(아다만탄-1-일)프로판-2-일옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-4-옥소부틸기,
- [0126] 4-(9-(1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-4-옥소부틸기,
- [0127] 4-(9-(1-부틸시클로펜틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-4-옥소부틸기,
- [0128] 4-(9-(1-에틸시클로헥실옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-4-옥소부틸기,
- [0129] 4-(9-(1-부틸시클로헥실옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-4-옥소부틸기,
- [0130] 4-(9-(2-메틸-2-아다만틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-4-옥소부틸기,
- [0131] 4-(9-(2-에틸-2-아다만틸옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-4-옥소부틸기,
- [0132] 4-(9-(4-에틸테트라시클로[6.2.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>]도데칸-4-일옥시카르보닐)-5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3.7</sup>]노난-2-일옥시)-4-옥소부틸기 등을 예시할 수 있다.
- [0133] 상기 식(L3)의 산불안정기로서는, 구체적으로는 1-메틸시클로펜틸, 1-에틸시클로펜틸, 1-n-프로필시클로펜틸, 1-이소프로필시클로펜틸, 1-n-부틸시클로펜틸, 1-sec-부틸시클로펜틸, 1-시클로헥실시클로펜틸, 1-(4-메톡시-n-부틸)시클로펜틸, 1-메틸시클로헥실, 1-에틸시클로헥실, 3-메틸-1-시클로펜텐-3-일, 3-에틸-1-시클로펜텐-3-일, 3-메틸-1-시클로헥센-3-일, 3-에틸-1-시클로헥센-3-일 등을 예시할 수 있다.

[0134] 상기 식(L4)의 산불안정기로서는, 하기 식(L4-1)~식(L4-4)으로 나타내어지는 기가 특히 바람직하다.

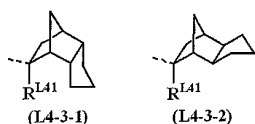


[0135]

[0136] 상기 일반식(L4-1)~일반식(L4-4) 중, 파선은 결합 위치 및 결합 방향을 나타낸다. R<sup>L41</sup>은 각각 독립적으로 탄소 수 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기 등의 1가 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 예시할 수 있다.

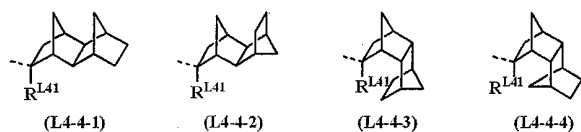
[0137] 상기 일반식(L4-1)~일반식(L4-4)은, 거울상 이성체(enantiomer)나 부분입체 이성체(diastereomer)가 존재할 수 있는데, 상기 일반식(L4-1)~일반식(L4-4)은, 이들 입체 이성체 모두를 대표하여 나타낸다. 이들 입체 이성체는 단독으로 이용하더라도 좋고, 혼합물로서 이용하더라도 좋다.

[0138] 예컨대, 상기 일반식(L4-3)은 하기 일반식(L4-3-1), 일반식(L4-3-2)으로 나타내어지는 기에서 선택되는 1종 또는 2종의 혼합물을 대표하여 나타내는 것으로 한다.



[0139]

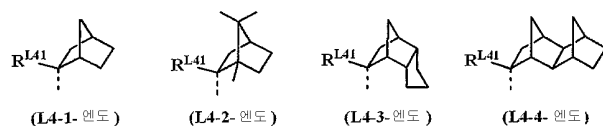
[0140] 또한, 상기 일반식(L4-4)은 하기 일반식(L4-4-1)~일반식(L4-4-4)으로 나타내어지는 기에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 대표하여 나타내는 것으로 한다.



[0141]

[0142] 상기 일반식(L4-1)~(L4-4), (L4-3-1), (L4-3-2) 및 (L4-4-1)~(L4-4-4)은, 이들 거울상 이성체 및 거울상 이성체 혼합물도 대표하여 나타내는 것으로 한다.

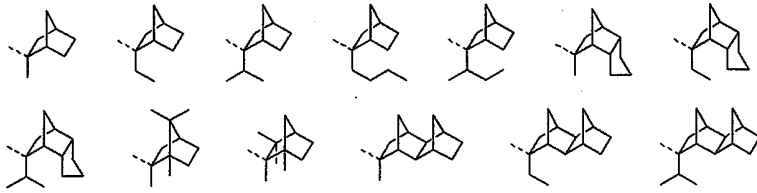
[0143] 한편, (L4-1)~(L4-4), (L4-3-1), (L4-3-2) 및 (L4-4-1)~(L4-4-4)의 결합 방향이 각각 비시클로[2.2.1]헵탄환에 대하여 엑소(exo) 측이므로, 산 촉매 탈리 반응에 있어서의 고반응성이 실현된다(일본 특허공개 2000-336121호 공보 참조). 이들 비시클로[2.2.1]헵탄 골격을 갖는 3급 엑소-알킬기를 치환기로 하는 단량체의 제조에 있어서, 하기 일반식(L4-1-엔도)~일반식(L4-4-엔도)으로 나타내어지는 엔도(endo)-알킬기로 치환된 단량체를 포함하는 경우가 있는데, 양호한 반응성의 실현을 위해서는 엑소 비율이 50 몰% 이상인 것이 바람직하고, 엑소 비율이 80 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.



[0144]

[0145] (일본 특허 공개 2000-336121호 공보 참조)

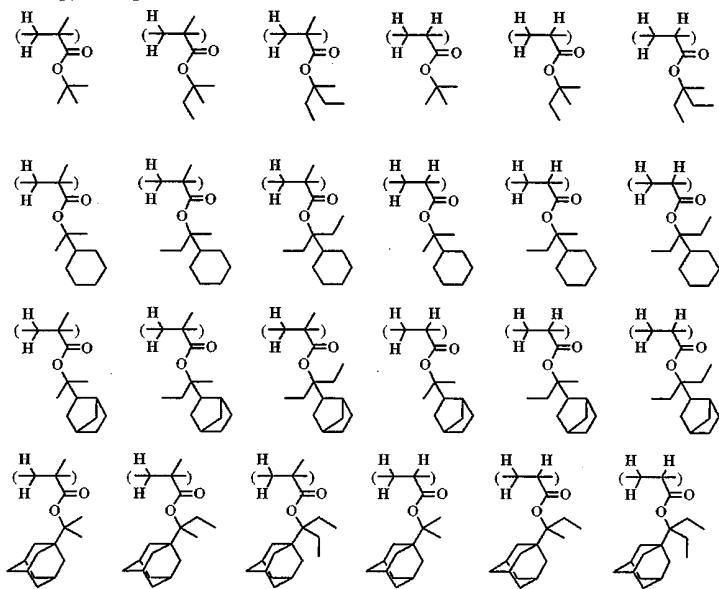
[0146] 상기 식(L4)의 산불안정기로서는, 구체적으로는 하기의 기를 예시할 수 있다.



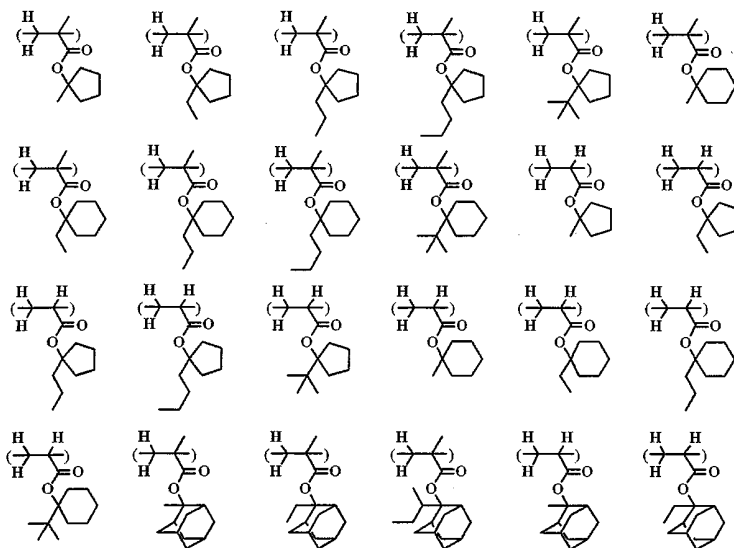
[0147]

[0148] 또한, 탄소수 4~20의 삼급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1~6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4~20의 옥소알킬기로서는, 구체적으로는 R<sup>L04</sup>에서 예를 든 것과 같은 것 등을 예시할 수 있다.

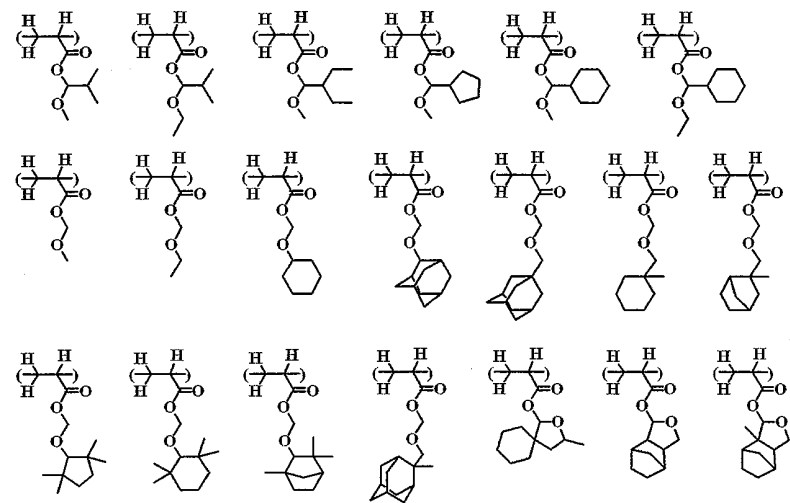
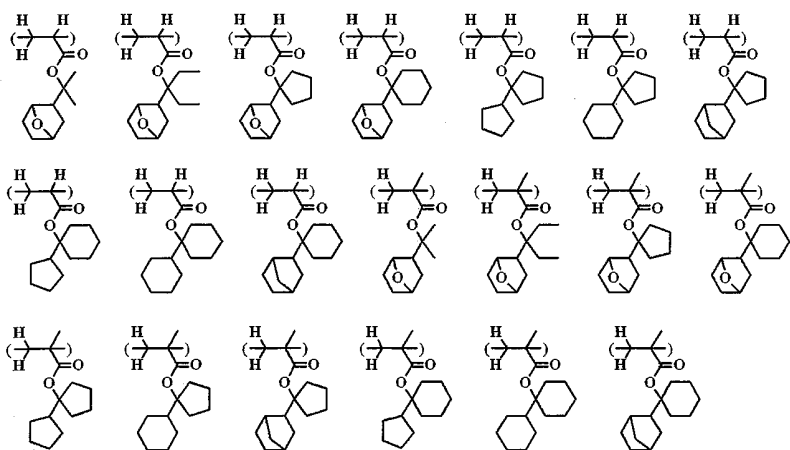
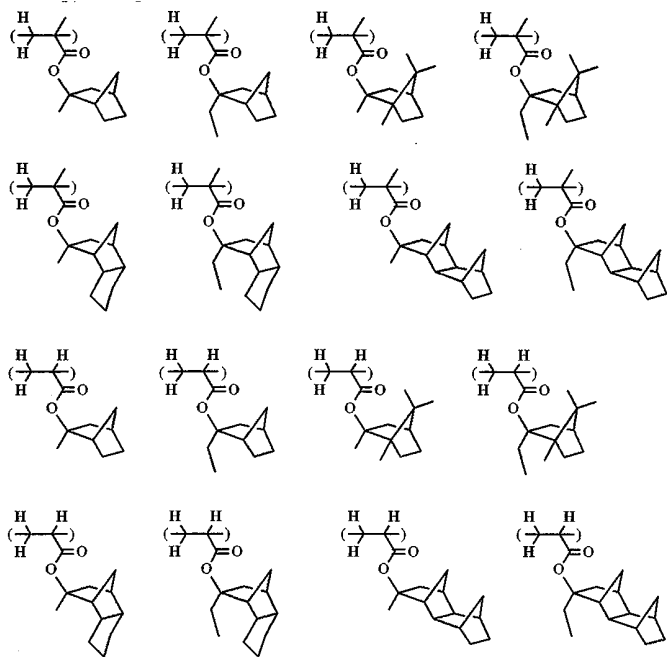
[0149] 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 반복 단위로서 구체적으로는 하기의 것을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. (메트)아크릴산에스테르만을 나타내고 있지만, 상기 식(L-2) 또는 식(L-2-2)으로 나타내어지는 2가의 연결기를 통한 것을 이용하더라도 좋다.

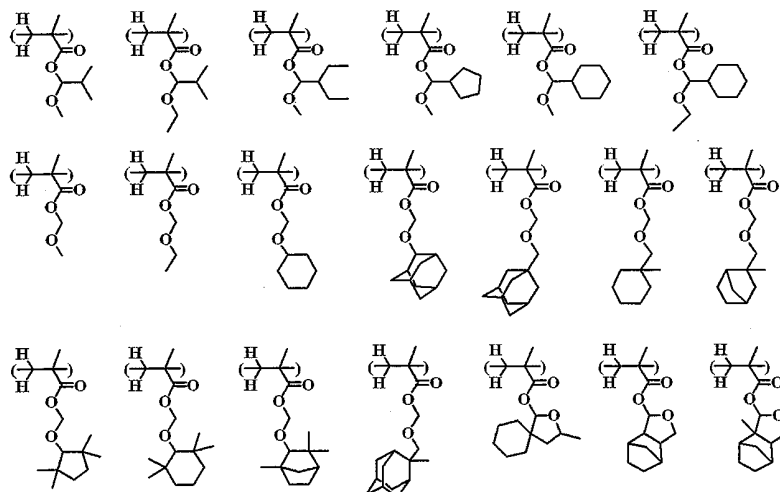


[0150]



[0151]

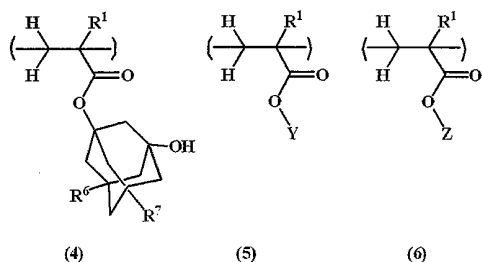




[0155]

[0156]

또한, 본 발명의 고분자 화합물에는, 상기 일반식(1a), 일반식(2) 및 일반식(3)으로 나타내어지는 화합물의 반복 단위에 더하여, 하기 일반식(4)~일반식(6)으로 나타내어지는 반복 단위 중 어느 1종 이상을 함유할 수 있다.



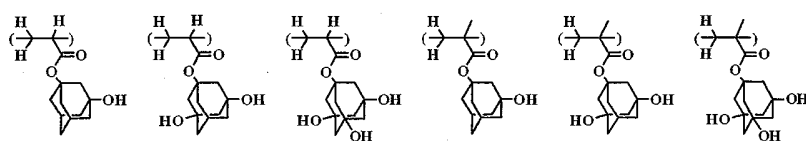
[0157]

[0158]

식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 수산기를 나타낸다. Y는 락톤 구조를 갖는 치환기를 나타낸다. Z는 수소 원자, 탄소수 1~15의 플루오로알킬기, 또는 탄소수 1~15의 플루오로알코올 함유 치환기를 나타낸다.

[0159]

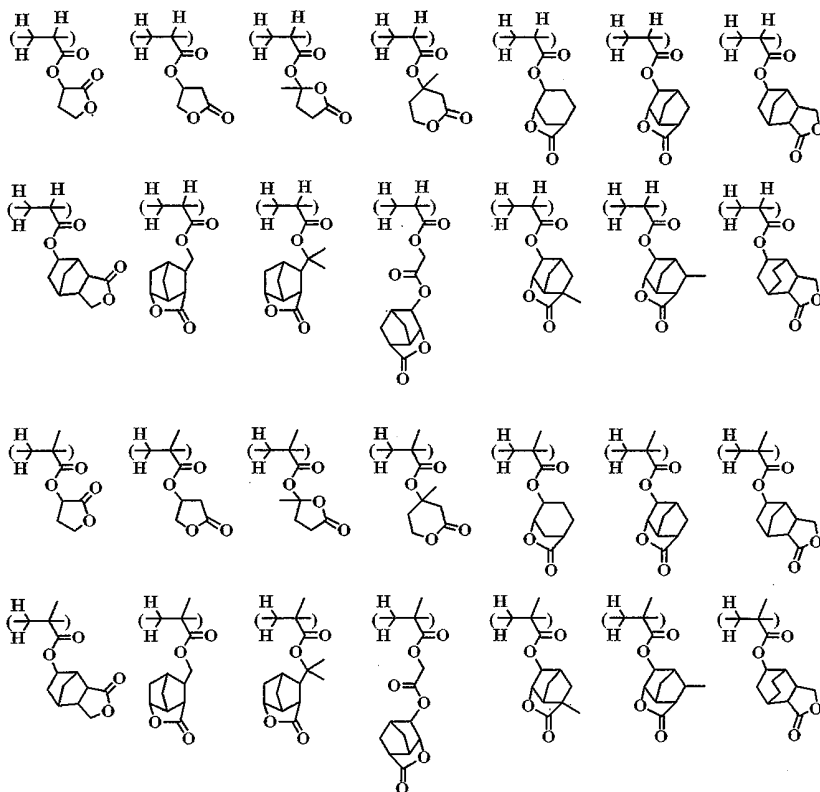
상기 일반식(4)으로 나타내어지는 반복 단위로서, 구체적으로는 이하의 것을 예시할 수 있다.



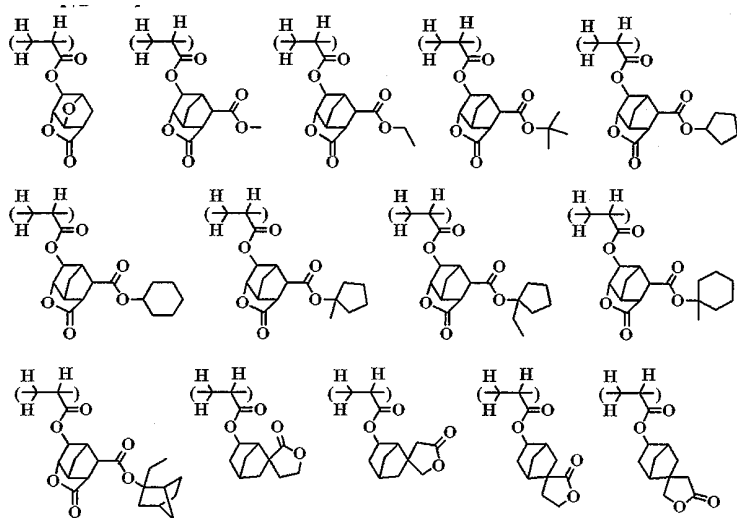
[0160]

[0161]

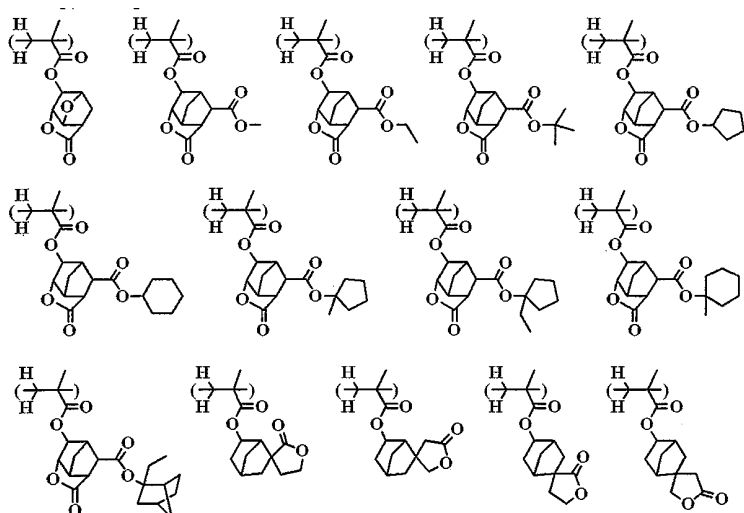
상기 일반식(5)으로 나타내어지는 반복 단위로서, 구체적으로는 이하의 것을 예시할 수 있다. 한편, 산불안정기를 갖는 반복 단위도 존재한다. 구체적으로는 상기 산불안정기로서 설명한 식(L2-2)과 중복되지만, 락톤 단위로서 사용하더라도 좋고, 산불안정기를 갖는 단위로서 이용하더라도 좋다.



[0162]



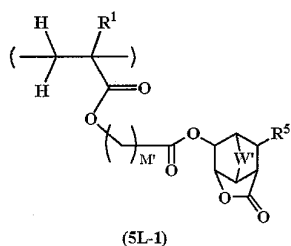
[0163]



[0164]

[0165]

또한, 하기 일반식(5L-1)의 것도 적합하게 이용할 수 있다.



[0166]

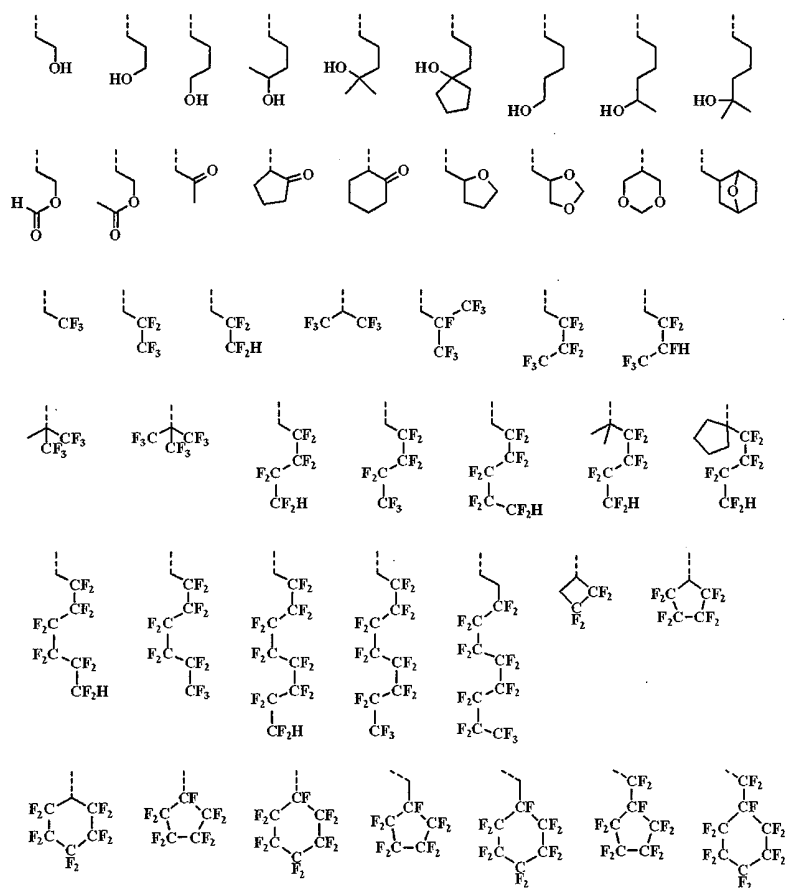
[0167]

여기서, 상기 일반식(5L-1) 중의  $R^1$ 은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. 보다 바람직하게는 메틸기이다.  $R^5$ 는 수소 원자 또는  $CO_2R^5$  또는  $CO_2X$ 를 나타낸다.  $R^5$ 는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 산소 원자를 갖고 있더라도 좋은 탄소수 1~15의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다.  $W'$ 는  $CH_2$ , O 또는 S를 나타낸다.  $M'$ 는 1~3의 정수이다.

[0168]

$R^5$ 로서 구체적으로는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 시클로헥틸기, 시클로헥실기, 1-메틸시클로헥틸기, 1-에틸시클로헥틸기, 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기, 2-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2-일기, 2-에틸비시클로[2.2.1]헵탄-2-일기, 2-메틸아다만탄-2-일기, 2-에틸아다만탄-2-일기, 8-메틸트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일기, 8-에틸트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일기, 4-메틸테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데칸-4-일기, 4-에틸테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데칸-4-일기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, 메톡시에톡시에틸기 및 하기의 기 등을 예시할 수 있다.





[0169]

[0170]

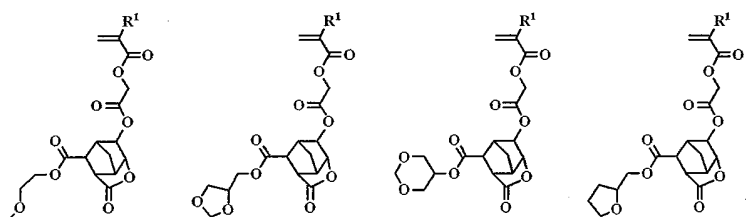
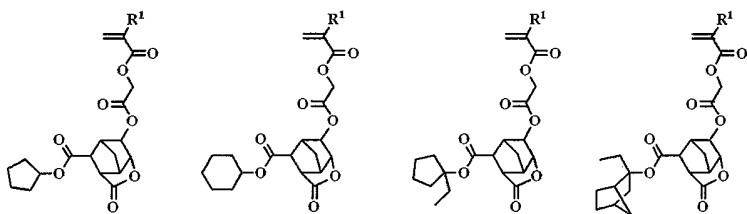
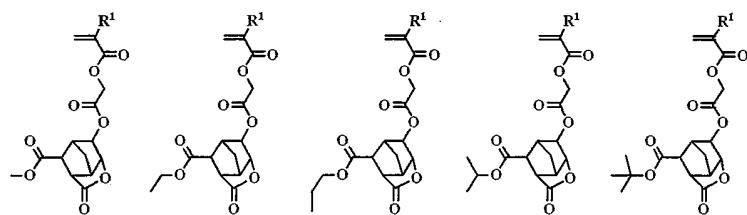
식 중, 파선은 결합수를 나타낸다.

[0171]

이들 중에서도, R<sup>5</sup>로서 바람직하게는, 메틸기, 1-메틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로헥실기, 2-메틸아다만탄-2-일기, 2-에틸아다만탄-2-일기, 8-메틸트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일기, 8-에틸트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일기, 4-에틸테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데칸-4-일기 등을 들 수 있다. W'로서 바람직하게는 CH<sub>2</sub>를 들 수 있다.

[0172]

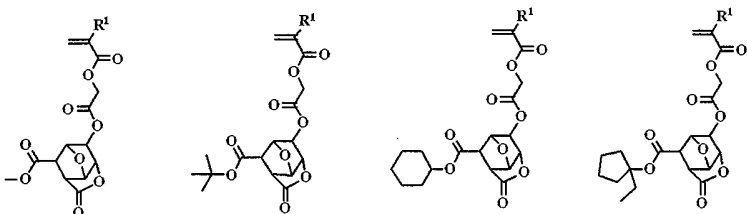
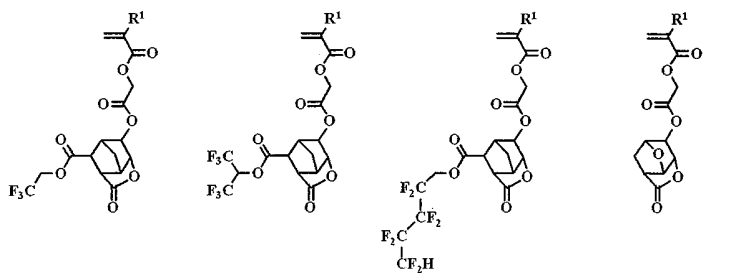
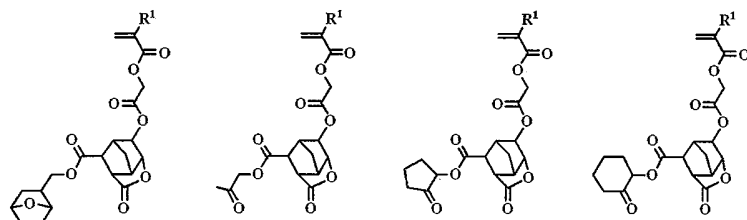
상기 일반식(5L-1)으로 나타내어지는 반복 단위를 구성하기 위한 모노머로서, 구체적으로는 하기의 것을 예시할 수 있다.



[0173]

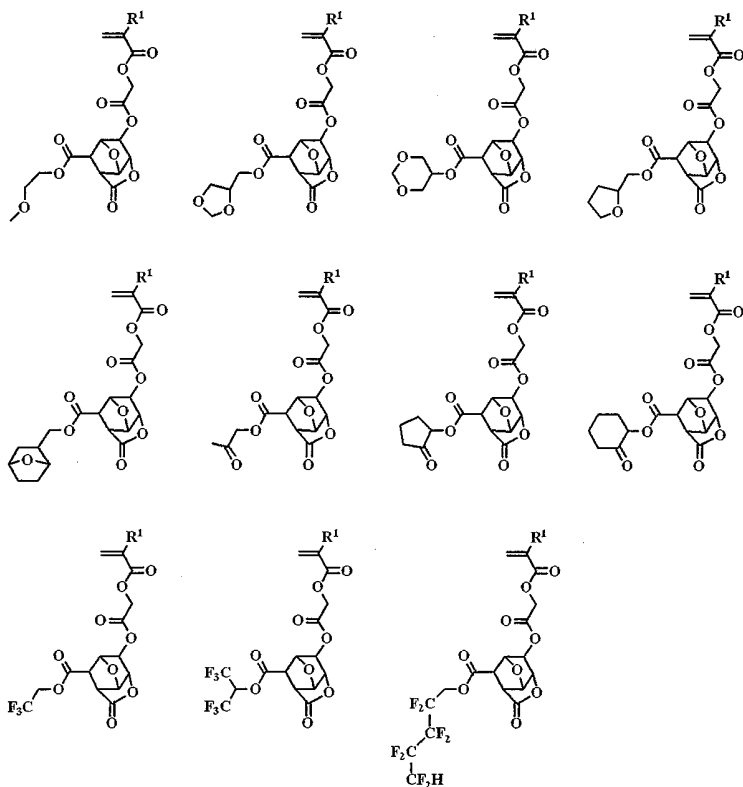
[0174]

식 중, R<sup>1</sup>은 상기와 마찬가지로다.



[0175]

[0176] 식 중, R<sup>1</sup>은 상기와 마찬가지로다.

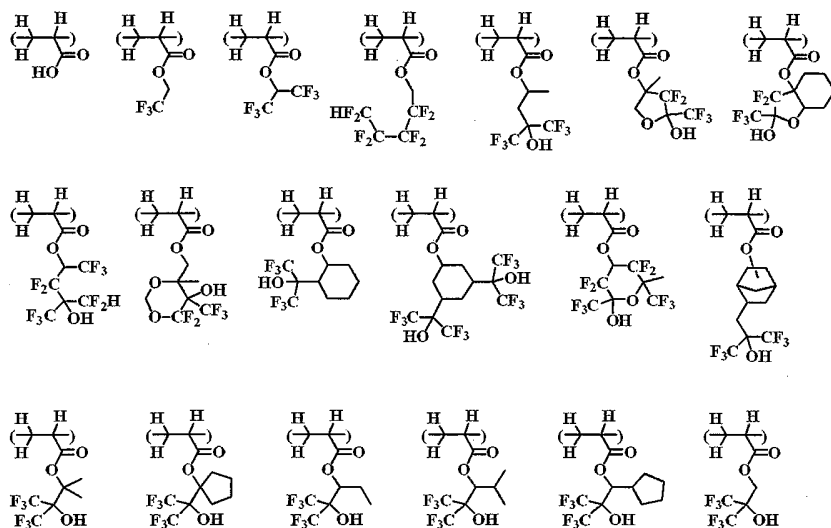


[0177]

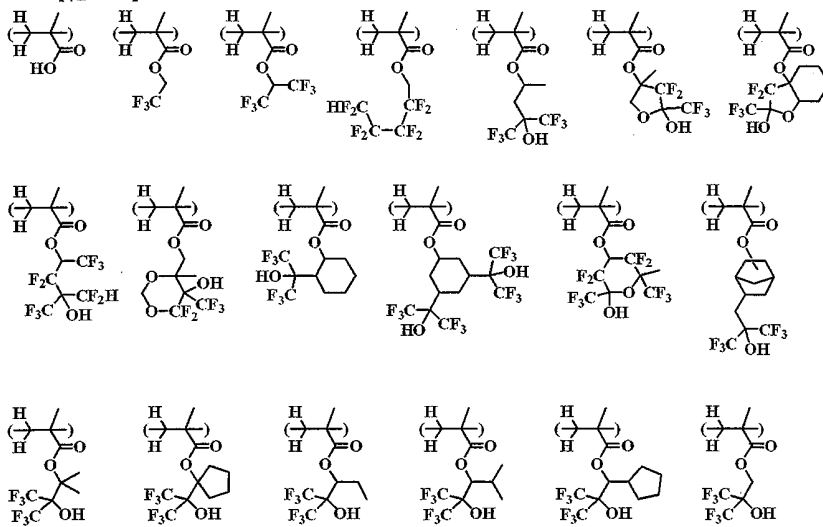
[0178] 식 중, R<sup>1</sup>은 상기와 마찬가지로다.

[0179] 한편, 상기 일반식(5L-1)으로 나타내어지는 반복 단위를 구성하기 위한 모노머류로 M'=1인 화합물에 대해서는 일본 특허공개 2008-031298호 공보에 자세히 나와 있다. 또한, M'=3의 화합물에 대해서는 M'=1의 화합물에 있어서의 원료인 클로로아세틸클로리드를 클로로부티르산클로리드로 함으로써 마찬가지로 합성할 수 있다.

[0180] 상기 일반식(6)으로 나타내어지는 반복 단위로서, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.



[0181]



[0182]

[0183]

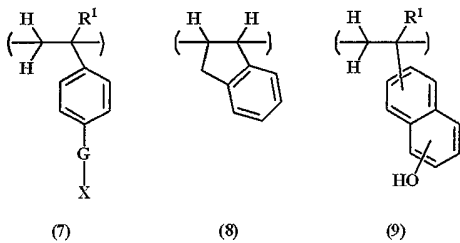
본 발명의 고분자 화합물은, 상기 이외의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 단량체로부터 얻어지는 반복 단위, 예컨대, 메타크릴산메틸, 크로톤산메틸, 말레산디메틸, 이타콘산디메틸 등의 치환 아크릴산에스테르류, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 불포화 카르복실산, 노르보르넨, 노르보르넨 유도체, 테트라시클로[6,2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데센 유도체 등의 환상 올레핀류, 무수이타콘산 등의 불포화 산무수물, 그 밖의 단량체로부터 얻어지는 반복 단위를 포함하고 있더라도 좋다.

[0184]

한편, 본 발명의 고분자 화합물은, ArF 노광 이외의 리소그래피, 예컨대 KrF 리소그래피, 전자선 리소그래피, EUV 리소그래피 등에도 적용이 가능하다.

[0185]

즉, 본 발명의 고분자 화합물에는, 또한 하기 일반식(7)~일반식(9)으로 나타내어지는 반복 단위 중 어느 1종 이상을 함유할 수 있으며, 더욱이 상술한 일반식(4)~일반식(6)으로 나타내어지는 반복 단위 중 어느 1종 이상을 함유하고 있더라도 좋다.



[0186]

[0187]

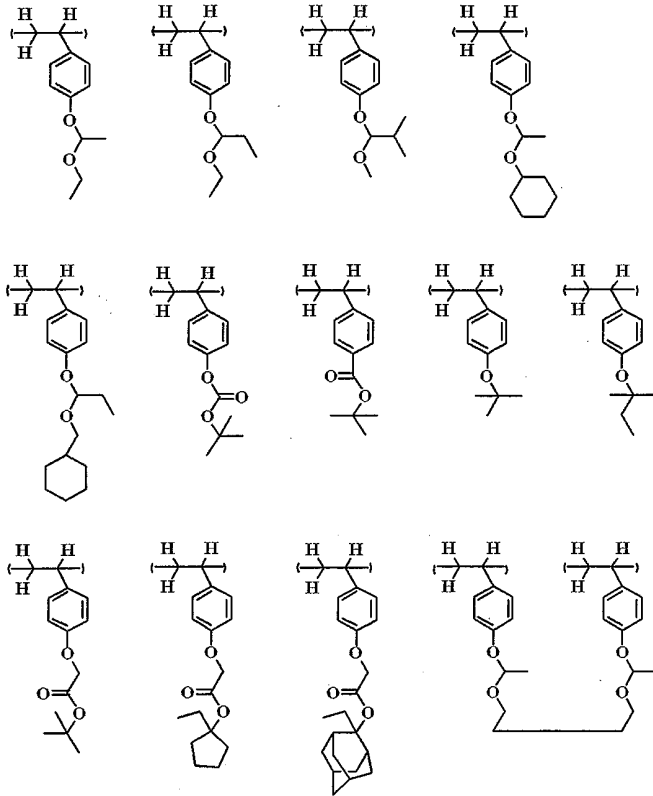
식 중, R<sup>1</sup>, X는 상기와 마찬가지로다. G는 산소 원자 또는 카르보닐옥시기(-C(=O)O-)를 나타낸다,

[0188]

상기 일반식(7)으로 나타내어지는 반복 단위를 함유하는 중합체는, 산의 작용으로 분해되어 페놀성 수산기 및/또는 카르복실산을 발생하여, 알칼리 가용성으로 되는 중합체를 부여한다. 산불안정기 X로서는 여러 가지를 이용할 수 있지만, 구체적으로는 상술한 일반식(L1)~일반식(L4) 및 일반식(L2-2)으로 나타내어지는 기, 탄소수 4~20, 바람직하게는 4~15의 삼급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1~6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4~20의 옥소알킬기 등을 들 수 있다.

[0189]

상기 일반식(7)으로 나타내어지는 반복 단위로서 구체적으로는 하기의 것을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0190]

[0191]

상기 일반식(9)으로 나타내어지는 히드록시비닐나프탈렌의 치환 위치는 임의이지만, 6-히드록시-2-비닐나프탈렌, 4-히드록시-1-비닐나프탈렌 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 6-히드록시-2-비닐나프탈렌이 바람직하게 이용된다.

[0192]

또한, 상기 일반식(7)~일반식(9)으로 나타내어지는 반복 단위 중 어느 1종에 대하여 상기 일반식(4)~일반식(6)으로 나타내어지는 반복 단위의 중에서, 특히 상기 일반식(4)으로 나타내어지는 반복 단위를 함유하는 것을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0193]

본 발명의 중합성 음이온을 갖는 술포늄염을 반복 단위로서 포함하고, 상기 일반식(7)~일반식(9)으로 나타내어지는 반복 단위 중 어느 1종 이상을 함유하는 고분자 화합물에는, 상기 이외의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 단량체로부터 얻어지는 반복 단위, 예컨대, 메타크릴산메틸, 크로톤산메틸, 말레산디메틸, 이타콘산디메틸 등의 치환 아크릴산에스테르류, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 불포화 카르복실산, 노르보르넨, 노르보르넨 유도체, 테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데센 유도체, 노르보르나디엔류 등의 환상 올레핀류, 무수이타콘산 등의 불포화 산무수물, 스티렌, 아세나프틸렌, 비닐나프탈렌, 그 밖의 단량체로부터 얻어지는 반복 단위를 포함하고 있더라도 좋다.

[0194]

한편, 본 발명의 고분자 화합물의 중량 평균 분자량은, 1,000~500,000, 바람직하게는 3,000~100,000이다. 이 범위를 벗어나면, 예칭 내성이 극단적으로 저하되거나, 노광 전후의 용해 속도차를 확보할 수 없게 되어 해상성이 저하되거나 하는 경우가 있다. 분자량의 측정 방법은, 용출액으로서 브롬화리튬을 소량 첨가한 N,N-디메틸포름아미드(DMF)를 이용한 폴리스티렌 환산에서의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)나 광산란법 등을 들 수 있다.

[0195]

본 발명의 고분자 화합물에 있어서, 각 단량체로부터 얻어지는 각 반복 단위의 바람직한 함유 비율은, 예컨대 이하에 나타내는 범위(몰%)로 할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0196]

(I) 상기 식(1a)의 구성 단위의 1종 또는 2종 이상을 0 몰%를 넘고 50 몰% 이하, 바람직하게는 1~30 몰%, 보다 바람직하게는 5~20 몰% 함유하고,

[0197]

(II) 상기 식(2)으로 나타내어지는 구성 단위의 1종 또는 2종 이상을 0 몰을 넘고 80 몰% 미만, 바람직하게는 10~50 몰%, 보다 바람직하게는 20~40 몰% 함유하고,

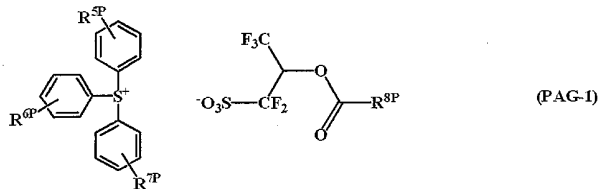
- [0198] (Ⅲ) 상기 식(3)으로 나타내어지는 구성 단위의 1종 또는 2종 이상을 0 몰을 넘고 80 몰% 미만, 바람직하게는 10~50 몰%, 보다 바람직하게는 20~40 몰% 함유하고, 필요에 따라서,
- [0199] (Ⅳ) 상기 식(4)~식(6) 및/또는 상기 식(7)~식(9)으로 나타내어지는 구성 단위의 1종 또는 2종 이상을 0~80 몰%, 바람직하게는 0~70 몰%, 보다 바람직하게는 0~50 몰% 함유하고(한편, 배합하는 경우는, 0 몰%를 넘는 것, 특히 1 몰% 이상인 것이 바람직하다), 더욱 필요에 따라서
- [0200] (Ⅴ) 그 밖의 구성 단위의 1종 또는 2종 이상을 0~50 몰%, 바람직하게는 0~40 몰%, 보다 바람직하게는 0~30 몰% 함유할 수 있다.
- [0201] 본 발명의 고분자 화합물의 제조는, 상기 일반식(1a)으로 나타내어지는 화합물을 제1 단량체로, 중합성 이중 결합을 함유하는 화합물을 제2 이후의 단량체로 이용한 공중합 반응에 의해 행한다.
- [0202] 본 발명의 고분자 화합물을 제조하는 공중합 반응은 여러 가지 있지만, 바람직하게는 라디칼 중합이다.
- [0203] 라디칼 중합 반응의 반응 조건은, (가) 용제로서 벤젠 등의 탄화수소류, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 에탄올 등의 알코올류, 또는 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류를 이용하고, (나) 중합개시제로서 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물, 또는 과산화벤조일, 과산화라우로일 등의 과산화물을 이용하고, (다) 반응 온도를 0~100℃ 정도로 유지하고, (라) 반응 시간을 0.5~48시간 정도로 하는 것이 바람직하지만, 이 범위를 벗어 나는 경우를 배제하는 것은 아니다.
- [0204] 또한, 상기 중합 방법에 의해 제조한 고분자 화합물의 산불안정기의 일부 혹은 전부를 탈보호하고, 다시 산불안정기를 도입하여, 중합시에 도입한 산불안정기와는 다른 치환기를 도입할 수도 있다.
- [0205] 예컨대, 4-에톡시에톡시스티렌과 본 발명의 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 중합성 음이온을 갖는 술포늄염을 전술한 라디칼 중합에 의해 고분자 화합물로 하고, 이어서 초산, 피리디늄토실레이트 등에 의해 에톡시에톡시기를 떼어내고, 디 tert-부틸디카르보네이트, 클로로초산tert-부틸, 여러 가지 비닐에테르 등으로 반응시킴으로써, 중합시의 산불안정기(에톡시에톡시기)와는 다른 산불안정기를 도입할 수 있다.
- [0206] 본 발명에서는 셋째로, 상술한 고분자 화합물을 함유하는 레지스트 재료, 특히 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료를 제공한다.
- [0207] 이 경우, 포지티브형 레지스트 재료로서는,
- [0208] (A) 상기 고분자 화합물을 포함하는 베이스 수지,
- [0209] (C) 유기 용제,
- [0210] 필요에 따라서, 또한
- [0211] (B) 산발생제,
- [0212] (D) 억제제
- [0213] (E) 계면활성제
- [0214] 를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0215] 상기 포지티브형 레지스트 재료를 구성하는 경우, 상기 (A) 성분의 베이스 수지로서, 본 발명의 고분자 화합물 이외에, 필요에 따라서 다른, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해 속도가 증가하는 수지를 가하더라도 좋다. 예로서는, i) 폴리(메트)아크릴산 유도체, ii) 노르보르넨 유도체-무수말레산의 공중합체, iii) 개환 메타세시스 중합체의 수소 첨가물, iv) 비닐에테르-무수말레산-(메트)아크릴산 유도체의 공중합체, v) 폴리히드록시스티렌 유도체 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다.
- [0216] 이들 예시에 대해서는 일본 특허공개 2009-263487호 공보를 참조할 수 있다.
- [0217] 본 발명의 고분자 화합물과 다른 고분자 화합물과의 배합 비율은, 100:0~10:90, 특히 100:0~20:80 질량비의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 고분자 화합물의 배합비가 이것보다 적으면, 레지스트 재료로서 바람직한 성능을 얻을 수 없는 경우가 있다. 상기한 배합 비율을 적절하게 바꿈으로써, 레지스트 재료의 성능을 조정할 수 있다.
- [0218] 한편, 상기 고분자 화합물은 1종에 한하지 않고 2종 이상을 첨가할 수 있다. 복수 종의 고분자 화합물을 이용함

으로써, 레지스트 재료의 성능을 조정할 수 있다.

[0219] 본 발명에서 필요에 따라 사용되는 (B) 성분의 산발생제로서 광산발생제를 첨가하는 경우는, 고에너지선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이라면 어느 것이라도 상관없다. 적합한 광산발생제로서는 술포늄염, 요오드늄염, 술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시이미드, 옥심-O-술포네이트형 산발생제 등이 있다. 이하에 상술하지만, 이들은 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다.

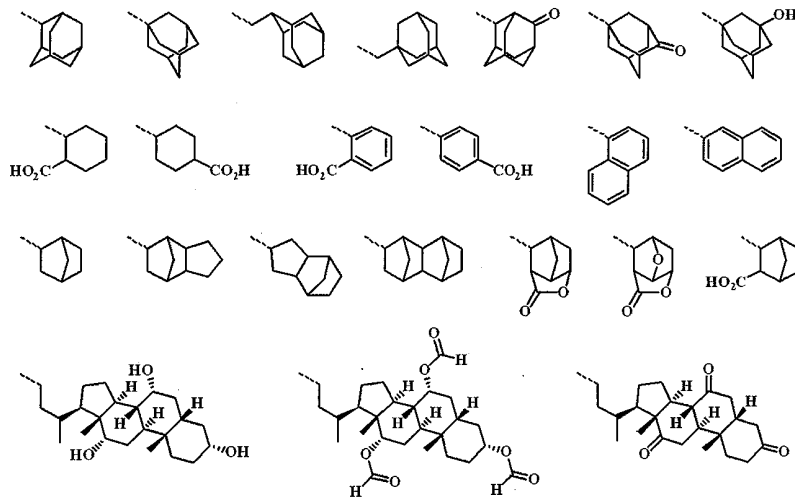
[0220] 이들의 예시에 대해서는 일본 특허공개 2009-263487호 공보를 참조할 수 있다.

[0221] 그 중에서도 보다 바람직하게 이용되는 것은, 하기 일반식(PAG-1)으로 나타내어지는 산발생제이다.



[0222]

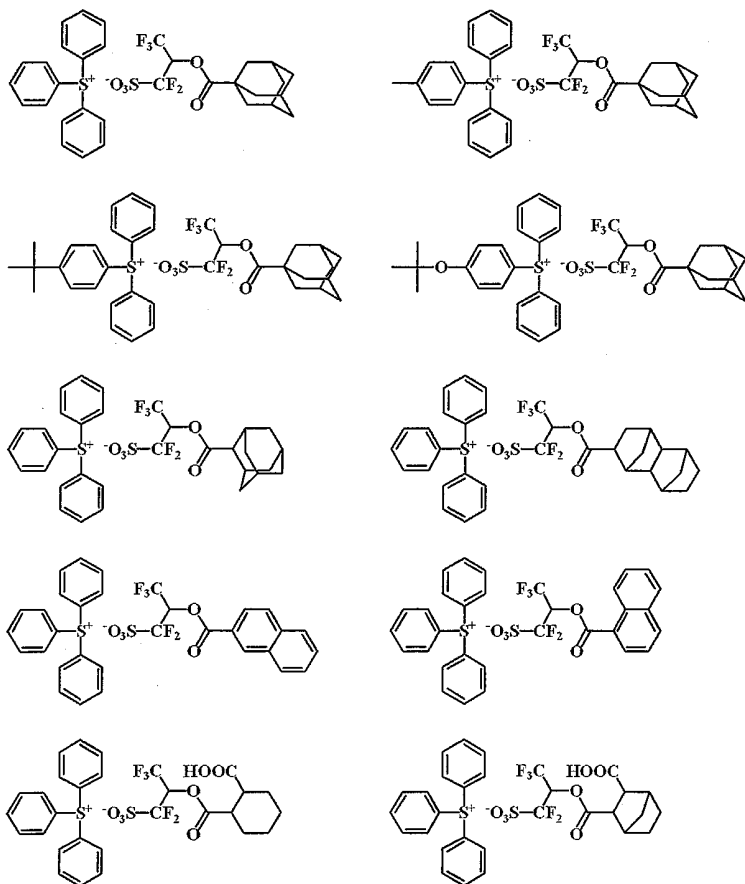
[0223] 여기서, 식 중, R<sup>5P</sup>, R<sup>6P</sup>, R<sup>7P</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하더라도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함하더라도 좋은 탄화수소기로서 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 에틸시클로펜틸기, 부틸시클로펜틸기, 에틸시클로헥실기, 부틸시클로헥실기, 아다만틸기, 에틸아다만틸기, 부틸아다만틸기 및 이들 기의 임의의 탄소-탄소 결합 사이에 -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -C(=O)-, -C(=O)O-, -C(=O)NH- 등의 헤테로 원자단이 삽입된 기나, 임의의 수소 원자가 -OH, -NH<sub>2</sub>, -CHO, -CO<sub>2</sub>H 등의 관능기로 치환된 기를 예시할 수 있다. R<sup>8P</sup>는 헤테로 원자를 포함하더라도 좋은 탄소수 7~30의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 이하의 것을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0224]

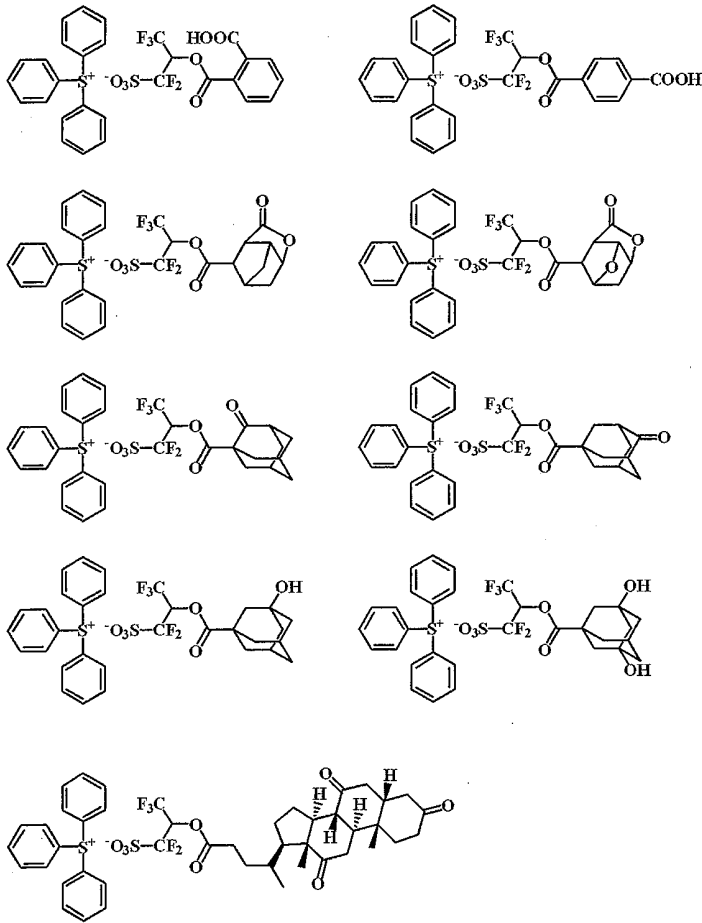
[0225]

보다 구체적으로는, 이하의 것을 예시할 수 있다.



[0226]





[0227]

[0228]

본 발명의 화학 증폭형 레지스트 재료에 있어서의 (B) 성분의 광산발생제의 첨가량은, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위라면 어느 것이라도 좋지만, 레지스트 재료 중의 베이스 수지 100부(질량부, 이하 마찬가지로)에 대하여 0.1~10부, 바람직하게는 0.1~5부이다. (B) 성분의 광산발생제의 비율이 지나치게 많은 경우에는, 해상성의 열화나, 현상/레지스트막 박리시의 이물의 문제가 일어날 가능성이 있다. 상기 (B) 성분의 광산발생제는, 단독으로도 2종 이상 혼합하여 이용할 수도 있다. 더욱이, 노광 파장에 있어서의 투과율이 낮은 광산발생제를 이용하여, 그 첨가량으로 레지스트막 속의 투과율을 제어할 수도 있다.

[0229]

한편, 광산발생제가 소위 약산을 발생하는 오늄염인 경우, 산 확산 제어의 기능을 갖게 할 수도 있다. 즉, 본 발명의 고분자 화합물은 강산을 발생하기 때문에 약산(예컨대 불소 치환되어 있지 않은 술폰산 혹은 카르복실산)을 발생하는 오늄염을 혼합하여 이용한 경우, 고에너지선 조사에 의해 본 발명의 고분자 화합물로부터 생긴 강산이 미반응의 약산 양이온을 갖는 오늄염과 충돌하면 염 교환에 의해 약산을 방출하여, 강산 양이온을 갖는 오늄염을 생기게 한다. 이 과정에서 강산이 보다 촉매능이 낮은 약산으로 교환되기 때문에, 외관상, 산이 실효되어 산 확산 제어를 할 수 있다.

[0230]

여기서 강산을 발생하는 오늄염과 약산을 발생하는 오늄염을 혼합하여 이용한 경우, 상기한 것과 같이 강산이 약산으로 교환될 수는 있지만, 약산은 미반응의 강산을 발생하는 오늄염과 충돌하여 염 교환을 할 수는 없다. 이들은 오늄 양이온이 보다 강산의 음이온과 이온쌍을 형성하기 쉽다는 현상에 기인한다.

[0231]

본 발명에서 사용되는 (C) 성분의 유기 용제로서는, 베이스 수지, 산발생제, 그 밖의 첨가제 등을 용해할 수 있는 유기 용제라면 어느 것이라도 좋다. 이러한 유기 용제로서는, 예컨대, 시클로헥사논, 메틸아미케톤 등의 케톤류, 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올 등의 알코올류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 젯산에틸, 피루브산에틸, 초산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 초산tert-부틸, 프로피온산tert-부틸, 프로필렌글리콜모노tert-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤류를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들

유기 용제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는, 이들 유기 용제 중에서도 레지스트 성분 중의 산발생제의 용해성이 가장 우수한 디에틸렌글리콜디메틸에테르나 1-에톡시-2-프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 그 혼합 용제가 바람직하게 사용된다.

[0232] 유기 용제의 사용량은, 베이스 수치 100부에 대하여 200~1,000부, 특히 400~800부가 적합하다.

[0233] 또한, 본 발명의 레지스트 재료에는, 억제제(D)를 1종 또는 2종 이상 배합할 수 있다.

[0234] 억제제란, 본 기술분야에서 널리 일반적으로 이용되는 용어이며, 산발생제로부터 발생하는 산 등이 레지스트막 속으로 확산할 때의 확산 속도를 억제할 수 있는 화합물을 말한다. 억제제의 배합에 의해, 레지스트 감도의 조정이 용이하게 되는 데 더하여, 레지스트막 속에서의 산의 확산 속도가 억제되어 해상도가 향상되고, 노광 후의 감도 변화를 억제하거나, 기판이나 환경 의존성을 적게 하여, 노광 여유도나 패턴 프로파일 등을 향상시킬 수 있다.

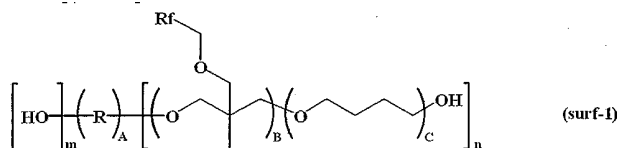
[0235] 이러한 억제제로서는, 제1급, 제2급, 제3급의 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환 아민류, 카르복시기를 갖는 함질소 화합물, 술폰닐기를 갖는 함질소 화합물, 수산기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물, 아미드류, 이미드류, 카바메이트류, 암모늄염류 등을 들 수 있다.

[0236] 이들의 예시에 대해서는 일본 특허공개 2009-263487호 공보를 참조할 수 있다.

[0237] 한편, 억제제의 배합량은, 베이스 수치 100부에 대하여 0.001~2부, 특히 0.01~1부가 적합하다. 배합량이 0.001부보다 적으면 배합 효과가 없고, 2부를 넘으면 감도가 지나치게 저하되는 경우가 있다.

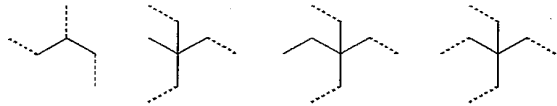
[0238] 본 발명의 레지스트 재료에는, 상기 성분 이외에 임의 성분으로서 도포성을 향상시키기 위해서 관용되고 있는 계면활성제(E)를 첨가할 수 있다. 한편, 임의 성분의 첨가량은, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서 통상량으로 할 수 있다.

[0239] 계면활성제의 예로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레인에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류, 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르의 논이온계 계면활성제, 에프톱 EF301, EF303, EF352((주)쥬코 제조), 메가팩 F171, F172, F173, R08, R30, R90, R94(다이니혼잉크카카쿠코(주) 제조), 플로라드 FC-430, FC-431, FC-4430, FC-4432(스미토모쓰리엠(주) 제조), 아사히가드 AG710, 서프론 S-381, S-382, S-386, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106, KH-10, KH-20, KH-30, KH-40, S-386, S-651, S-420(AGC세이메키칼(주) 제조), 사피놀 E1004(닛신카카쿠코(주) 제조) 등의 불소계 계면활성제, 오르가노실록산 폴리머 KP341, X-70-092, X-70-093(신에츠카카쿠코(주) 제조), 아크릴산계 또는 메타크릴산계 폴리플로 No. 75, No.95(교에샤유시카카쿠코(주) 제조)를 들 수 있으며, 또한, 하기 구조식(surf-1)의 부분 불소화옥세탄 개환 중합물계의 계면활성제도 바람직하게 이용된다.



[0240]

[0241] 여기서, R, Rf, A, B, C, m, n은, 전술한 계면활성제 이외의 기재에 상관없이, 상기 식(surf-1)에만 적용된다. R은 2~4가의 탄소수 2~5의 지방족기를 나타내고, 구체적으로는 2가의 것으로서 에틸렌, 1,4-부틸렌, 1,2-프로필렌, 2,2-디메틸-1,3-프로필렌, 1,5-헵틸렌을 들 수 있고, 3 또는 4가의 것으로서는 하기의 것을 들 수 있다.



[0242]

[0243]

식 중, 파선은 결합수를 나타내고, 각각 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨로부터 파생한 부분 구조이다.

[0244]

이들 중에서 바람직하게 이용되는 것은, 1,4-부틸렌 또는 2,2-디메틸-1,3-프로필렌이다. Rf는 트리플루오로메틸기 또는 펜타플루오로에틸기를 나타내고, 바람직하게는 트리플루오로메틸기이다. m은 0~3의 정수, n은 1~4의 정수이고, n과 m의 합은 R의 가수(假數)를 나타내며, 2~4의 정수이다. A는 1, B는 2~25의 정수, C는 0~10의 정수를 나타낸다. 바람직하게는 B는 4~20의 정수를 나타내고, C는 0 또는 1이다. 또한, 상기 구조의 각 구성단위는 그 배열을 규정한 것은 아니며 블록적이라도 랜덤적으로 결합하더라도 좋다. 부분 불소화옥세탄 개환 중합물계의 계면활성제의 제조에 대해서는 미국 특허 제5650483호 명세서 등에 상세하게 나와 있다.

[0245]

상기 계면활성제 중에서도 FC-4430, 서프론 S-381, 사피놀 E1004, KH-20, S-386, S-651, S-420 및 상기 구조식으로 나타낸 옥세탄 개환 중합물이 적합하다. 이들은 단독 혹은 2종 이상의 조합으로 이용할 수 있다.

[0246]

본 발명의 화학 증폭형 레지스트 재료 중의 계면활성제의 첨가량으로서는, 레지스트 재료 중의 베이스 수지 100부에 대하여 바람직하게는 2부 이하, 보다 바람직하게는 1부 이하이며, 배합하는 경우는, 0.01부 이상인 것이 바람직하다.

[0247]

본 발명의 실시예에 이용하는 레지스트 재료에는, 물을 이용한 액침 노광에 있어서 특히는 레지스트 보호막을 이용하지 않는 경우, 스핀코트 후의 레지스트 표면에 배향함으로써 물의 스며들이나 리칭을 저감시키는 기능을 갖는 계면활성제를 첨가할 수 있다. 이 계면활성제는 고분자형의 계면활성제이며, 물에 용해되지 않고 알칼리 현상액에 용해되는 성질로, 특히 발수성이 높고 활수성을 향상시키는 것이 바람직하다. 이러한 고분자형의 계면활성제의 예시에 대해서는 일본 특허공개 2009-263487호 공보를 참조할 수 있다.

[0248]

상기 고분자형의 계면활성제의 첨가량은, 레지스트 재료 중의 베이스 수지 100부에 대하여 0.001~20부, 바람직하게는 0.01~10부의 범위이다. 이들은 일본 특허공개 2007-297590호 공보에 자세하게 나와 있다.

[0249]

본 발명의 레지스트 재료의 기본적 구성 성분은, 상기한 고분자 화합물(베이스 수지), 유기 용제이며, 또 산발생제, 억제제를 함유하더라도 좋지만, 상기 성분 이외에 임의 성분으로서 필요에 따라서, 용해저지제, 산성 화합물, 안정제, 색소 등의 다른 성분을 더욱 첨가하더라도 좋다. 한편, 이들 임의 성분의 첨가량은, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서 통상량으로 할 수 있다.

[0250]

본 발명에서는 넷제로, 상술한 레지스트 재료를 이용한 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0251]

본 발명의 레지스트 재료를 사용하여 패턴을 형성하기 위해서는, 공지된 리소그래피 기술을 채용하여 행할 수 있으며, 예컨대, 집적 회로 제조용의 기관(Si, SiO<sub>2</sub>, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 유기 반사방지막 등), 혹은 마스크 회로 제조용의 기관(Cr, CrO, CrON, MoSi 등)에 스핀코팅 등의 수법으로 막 두께가 0.05~2.0 μm가 되도록 도포하여, 이것을 핫 플레이트 상에서 60~150℃, 1~10분간, 바람직하게는 80~140℃, 1~5분간 프리베이크한다. 이어서 목적의 패턴을 형성하기 위한 마스크를 상기한 레지스트막 상에 처서, 원자외선, 엑시머 레이저, X선 등의 고에너지선, 파장 3~15 nm 범위의 연X선을 노광량 1~200 mJ/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 10~100 mJ/cm<sup>2</sup>가 되도록 조사한다. 혹은, 패턴 형성을 위한 마스크를 통하지 않고서 전자선을 직접 묘화한다. 노광은 통상의 노광법 외에, 경우에 따라서는 마스크와 레지스트막 사이를 액침하는 액침(Immersion)법을 이용하는 것도 가능하다. 그 경우에는 물에 불용인 보호막을 이용하는 것도 가능하다. 계속해서, 핫 플레이트 상에서, 60~150℃, 1~5분간, 바람직하게는 80~140℃, 1~3분간 포스트 엑스포저 베이킹(PEB)한다. 더욱이, 0.1~5 질량%, 바람직하게는 2~3 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 등의 알칼리 수용액의 현상액을 이용하여, 0.1~3분간, 바람직하게는 0.5~2분간, 침지(dip)법, 퍼들(puddle)법, 스프레이(spray)법 등의 통상의 방법에 의해 현상하여, 기관 상에 원하는 패턴이 형성된다. 한편, 본 발명의 레지스트 재료는, 특히 고에너지선 중에서도 250~190 nm의 원자외선 또는 엑시머 레이저, X선 및 전자선에 의한 미세 패턴화에 최적이다. 또한, 상기 범위가 상한 또는 하한에서 벗어나는 경우는, 원하는 패턴을 얻을 수 없는 경우가 있다.

[0252]

상술한 물에 불용인 보호막은 레지스트막으로부터의 용출물을 막아, 막 표면의 활수성을 올리기 위해서 이용되며, 크게 나뉘어 두 종류가 있다. 한 종류는 레지스트막을 용해하지 않는 유기 용제에 의해서 알칼리 현상 전에

박리가 필요한 유기 용제 박리형과 또 한 종류는 알칼리 현상액에 가용으로 레지스트막 가용부의 제거와 함께 보호막을 제거하는 알칼리 가용형이다.

[0253] 후자는 특히 수에 불용이며 알칼리 현상액에 용해되는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 고분자 화합물을 베이스로 하여, 탄소수 4 이상의 알코올계 용제, 탄소수 8~12의 에테르계 용제 및 이들의 혼합 용매에 용해시킨 재료가 바람직하다.

[0254] 상술한 물에 불용이며 알칼리 현상액에 가용인 계면활성제를 탄소수 4 이상의 알코올계 용제, 탄소수 8~12의 에테르계 용제, 또는 이들의 혼합 용매에 용해시킨 재료로 할 수도 있다.

[0255] 또한, 패턴 형성 방법의 수단으로서, 포토레지스트막 형성 후에, 순수 린스(포스트소크)를 행함으로써 막 표면으로부터의 산발생제 등을 추출하거나 혹은 파티클을 씻어 버리더라도 좋으며, 노광 후에 막 상에 남은 물을 제거하기 위한 린스(포스트소크)를 행하더라도 좋다.

[0256] **실시예**

[0257] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0258] 본 발명의 고분자 화합물에 이용하는 중합성 술포늄염을 이하에 나타내는 처방으로 합성했다.

[0259] [합성예 1] 4-플루오로페닐디페닐술포늄브로미드의 합성

[0260] 디페닐설폭시드 40 g(0.2 몰)을 디클로로메탄 400 g에 용해시켜, 빙냉 하에 교반했다. 트리메틸실릴클로리드 65 g(0.6 몰)을, 20℃를 넘지 않는 온도에서 적하하고, 또한 이 온도에서 30분간 숙성을 했다. 이어서, 금속 마그네슘 14.6 g(0.6 몰)과 4-플루오로브로모벤젠 105 g(0.6 몰), 테트라히드로푸란(THF) 300 g으로부터 별도 조제한 Grignard 시약을, 20℃를 넘지 않는 온도에서 적하했다. 반응의 숙성을 1시간 행한 후, 20℃를 넘지 않는 온도에서 물 50 g을 가하여 반응을 정지하고, 또한 물 300 g과 12 규정 염산 10 g과 디에틸에테르 200 g을 가했다.

[0261] 수층을 분취하고, 디에틸에테르 100 g으로 세정하여, 4-플루오로페닐디페닐술포늄브로미드 수용액을 얻었다. 이것은, 이 이상의 단리 조작을 하지 않고, 수용액 그대로 다음 반응에 이용했다.

[0262] [합성예 2] 벤질트리메틸암모늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-피발로일옥시프로판-1-술포네이트의 합성

[0263] 통상의 방법에 의해 합성한 1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-프로판-2-일 피발로에이트 46.4 g(0.2 몰)을 물 325 g에 분산시키고, 아황산수소나트륨 41.6 g(0.4 몰)을 가하여 100℃에서 48시간 반응을 행했다. 반응액을 방냉 후, 톨루엔을 가하여 분액 조작을 하고, 분취한 수층에 벤질트리메틸암모늄클로리드 37.1 g(0.2 몰)과 디클로로메탄 300 g을 가하여, 유기층에 목적물을 추출했다. 유기층을 수세한 후, 용제를 제거하고 디이소프로필에테르를 가하여 결정을 여과, 건조함으로써 목적물을 얻었다[백색 결정 77 g(수율 83%)].

[0264] [합성예 3] 벤질트리메틸암모늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-히드록시프로판-1-술포네이트의 합성

[0265] 합성예 2의 벤질트리메틸암모늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-피발로일옥시프로판-1-술포네이트 46.3 g(0.1 몰)을 메탄올 139 g에 용해시켜, 빙냉 하에서 교반했다. 수산화나트륨 8.0 g(0.2 몰)과 물 24 g을 별도 용해시켜, 20℃를 넘지 않는 온도에서 적하했다. 하룻밤 실온에서 교반하고, 진한 염산 21 g과 물 60 g을 가하여 반응을 정지했다. 메탄올을 감압 제거한 후, 잔사에 디클로로메탄과 물을 가하여 유기층을 분취하여, 재차 유기층을 농축했다. 일부 백색 결정을 포함하는 잔사에 디이소프로필에테르 150 g을 가하여 결정을 여과, 건조함으로써 목적물을 얻었다[백색 결정 37 g(수율 98%)].

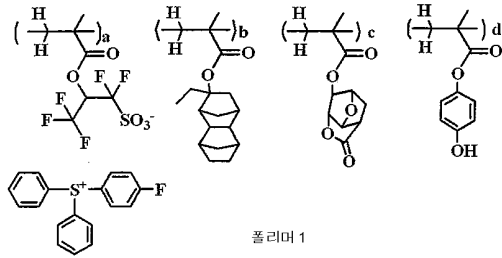
[0266] [합성예 4] 벤질트리메틸암모늄-1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-(메타크릴로일옥시)프로판-1-술포네이트의 합성

[0267] 합성예 3의 벤질트리메틸암모늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-히드록시프로판-1-술포네이트 37.9 g(0.1 몰)을 디클로로메탄 152 g에 용해시키고, 트리에틸아민 11.1 g(0.11 몰)과 4-디메틸아미노피리딘 0.06 g(0.005 몰)을 가하여 빙냉 하에서 교반했다. 메타크릴산무수물 16.2 g(0.105 몰)을, 20℃를 넘지 않는 온도에서 적하했다. 하룻밤 실온에서 교반하고, 진한 염산 13 g과 물 40 g을 가하여 반응을 정지했다. 유기층을 분취하여, 벤질트리메틸암모늄클로리드 10 질량% 수용액 100 g을 이용하여 3회 유기층을 세정한 후에 미량의 중합금지제를 가하여 용제를 감압 제거한 후, 잔사에 디이소프로필에테르 150 g을 가하여 결정을 여과, 건조함으로써 목적물을 얻었다[백색 결정 31 g(수율 73%)].

- [0268] [합성예 5] 4-플루오로페닐디페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-(메타크릴로일옥시)프로판-1-술포네이트 [PAG-1]의 합성
- [0269] 합성예 1의 4-플루오로페닐디페닐술포늄브로미드 수용액(0.05 몰 상당)과 합성예 4의 벤질트리메틸암모늄 =1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-(메타크릴로일옥시)프로판-1-술포네이트 22.4 g(0.05 몰)을 디클로로메탄 200 g에 가하여 교반했다. 유기층을 분취하고, 또한 물 200 g으로 3회 유기층을 세정한 후, 유기층에 미량의 중합금지제를 첨가하여, 용제를 감압 제거했다. 잔사에 디이소프로필에테르를 가하여 결정화시키고, 여과, 건조함으로써 목적물을 얻었다[백색 결정 27.5 g(수율 95%)].
- [0270] 얻어진 목적물의 핵자기 공명 스펙트럼( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{19}\text{F-NMR}$ )을 도 1 및 도 2에 도시한다. 또한 적외 흡수 스펙트럼(IR) 및 비행시간형 질량 분석 스펙트럼(TOF-MS)의 결과를 이하에 기재한다.
- [0271] 적외 흡수 스펙트럼(KBr :  $\text{cm}^{-1}$ )
- [0272] 1733, 1588, 1492, 1474, 1445, 1375, 1256, 1213, 1184, 1172, 1161, 1138, 1116, 1068, 1009, 991, 902, 839, 811, 767, 755, 686, 639
- [0273] 비행시간형 질량분석 스펙트럼(TOF-MS : MALDI)
- [0274] POSITIVE M<sup>+</sup>281((C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sup>+</sup> 상당)
- [0275] NEGATIVE M<sup>-</sup>297(CF<sub>3</sub>CH(OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 상당)
- [0276] [합성 비교예 1] 4-플루오로페닐디페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-피발로일옥시프로판-1-술포네이트[PAG-2]의 합성
- [0277] 합성예 1의 4-플루오로페닐디페닐술포늄브로미드 수용액과 벤질트리메틸암모늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-피발로일옥시프로판-1-술포네이트를 디클로로메탄 속에서 혼합했다. 유기층을 분취하고, 또한 물로 3회 유기층을 세정한 후, 용제를 감압 제거했다. 잔사에 디이소프로필에테르를 가하여 결정화시키고, 여과, 건조함으로써 목적물을 얻었다.
- [0278] PAG-2의 핵자기 공명 스펙트럼( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{19}\text{F-NMR}$ )을 도 3 및 도 4에 나타낸다.  $^{19}\text{F-NMR}$ 에 있어서 4-플루오로페닐디페닐술포늄 양이온의 불소에 기인하는 스펙트럼이 -104 ppm 부근에 관측되고 있다.
- [0279] [합성 비교예 2] 4-플루오로페닐디페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-히드록시프로판-1-술포네이트의 합성 검토
- [0280] 합성 비교예 1의 4-플루오로페닐디페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-피발로일옥시프로판-1-술포네이트 59.4 g(0.1몰)을 메탄올 139 g에 용해시켜, 빙냉 하에서 교반했다. 수산화나트륨 8.0 g(0.2 몰)과 물 24 g을 별도로 용해시켜, 20℃를 넘지 않는 온도에서 적하했다. 하룻밤 실온에서 교반하고, 진한 염산 21 g과 물 60 g을 가하여 반응을 정지했다. 메탄올을 감압 제거한 후, 잔사에 디클로로메탄과 물을 가하여 유기층을 분취하여, 재차 유기층을 농축했다. 잔사에 디이소프로필에테르를 가하여 결정화시키고, 여과, 건조하여 백색 결정을 얻었다. 그러나 이 결정의  $^{19}\text{F-NMR}$ 를 측정할 때 4-플루오로페닐디페닐술포늄 양이온의 불소에 기인하는 -104 ppm 부근에 관측되고 있던 피크가 소실되고, 생성물은 4-메톡시페닐디페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-히드록시프로판-1-술포네이트[PAG-3]였다.
- [0281] PAG-3의 핵자기 공명 스펙트럼( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{19}\text{F-NMR}$ )을 도 5 및 도 6에 나타낸다.
- [0282] 본 검토에서는 수산화나트륨을 2 당량 이용했는데, 1 당량이면 에스테르의 가수분해/알코올리시스는 불충분하여, 1.5~2 당량 이상 들어가지 않으면 완결되지 않음을 알 수 있었다. 4-플루오로페닐디페닐술포늄 양이온의 분해를 억제하고 에스테르만을 분해하는 것은 곤란하다.
- [0283] [실시에 1-1] 폴리머 1의 합성
- [0284] 본 발명의 고분자 화합물(폴리머 1)을 이하에 나타내는 처방으로 합성했다.
- [0285] 질소 분위기로 한 플라스크에 8.9 g의 4-플루오로페닐디페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-메타크릴로일옥시



프로판-1-술포네이트, 12.7 g의 메타크릴산4-에틸테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,7</sup>.0<sup>2,6</sup>]도데칸-4-일, 10.3 g의 메타크릴산2-옥소-4-옥사헥사하이드로-3,5-메타노-2H-시클로펜타[b]푸란-6-일, 8.2 g의 메타크릴산4-히드록시페닐, 1.77 g의 2,2'-아조비스이소부티르산메틸, 0.2 g의 머캅토에탄올, 84.8 g의 MEK(메틸에틸케톤)을 취하여, 단량체 용액을 조제했다. 질소 분위기로 한 별도의 플라스크에 23.3 g의 MEK를 취하여, 교반하면서 80℃까지 가열한 후, 상기 단량체 용액을 4시간 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후, 중합액의 온도를 80℃로 유지한 채로 2시간 교반을 계속하고, 이어서 실온까지 냉각했다. 얻어진 중합액을, 격하게 교반한 400 g의 헥산에 적하하여, 석출된 공중합체를 여과 분별했다. 공중합체를 MEK 45.4 g과 헥산 194.6 g과의 혼합 용매로 2회 세정한 후, 50℃에서 20시간 진공 건조하여 31 g의 백색 분말형의 공중합체(폴리머 1)를 얻었다. 공중합체를 <sup>13</sup>C-NMR로 분석한 바, 공중합 조성비는 상기한 단량체 순으로 10/30/30/30 몰%였다.



[0286]

[0287]

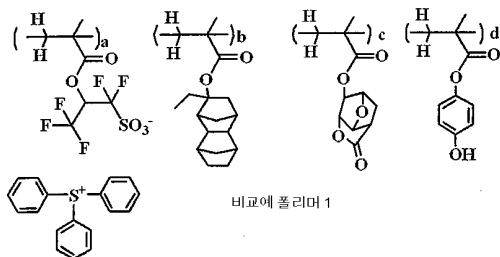
[비교예 1-1] 비교예 폴리머 1의 합성

[0288]

마찬가지로 비교예 폴리머 1을 합성했다.

[0289]

질소 분위기로 한 플라스크에 8.7 g의 트리페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-메타크릴로일옥시프로판-1-술포네이트, 12.8 g의 메타크릴산4-에틸테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,7</sup>.0<sup>2,6</sup>]도데칸-4-일, 10.4 g의 메타크릴산2-옥소-4-옥사헥사하이드로-3,5-메타노-2H-시클로펜타[b]푸란-6-일, 8.3 g의 메타크릴산4-히드록시페닐, 1.78 g의 2,2'-아조비스이소부티르산메틸, 0.2 g의 머캅토에탄올, 84.8 g의 MEK(메틸에틸케톤)을 취하여, 단량체 용액을 조제했다. 질소 분위기로 한 별도의 플라스크에 23.3 g의 MEK를 취하여, 교반하면서 80℃까지 가열한 후, 상기 단량체 용액을 4시간 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후, 중합액의 온도를 80℃로 유지한 채로 2시간 교반을 계속하고, 이어서 실온까지 냉각했다. 얻어진 중합액을, 격하게 교반한 400 g의 헥산에 적하하여, 석출된 공중합체를 여과 분별했다. 공중합체를 MEK 45.4 g과 헥산 194.6 g과의 혼합 용매로 2회 세정한 후, 50℃에서 20시간 진공 건조하여 31 g의 백색 분말형의 공중합체(비교예 폴리머 1)를 얻었다. 공중합체를 <sup>13</sup>C-NMR로 분석한 바, 공중합 조성비는 상기한 단량체 순으로 10/30/30/30 몰%였다.



[0290]

[0291]

[비교예 1-2] 비교예 폴리머 2의 합성

[0292]

실시예 1-1의 4-플루오로페닐디페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-메타크릴로일옥시프로판-1-술포네이트 대신에, 특허문헌 3 : 일본 특허공개 2010-77377호 공보에 기재된 4-플루오로페닐디페닐술포늄=1,1-디플루오로-2-메타크릴로일옥시에탄술포네이트를 이용했지만, 중합 중에 폴리머가 석출되어, 중합 반응을 할 수 없었다.

[0293]

[실시예 1-2~13, 비교예 1-3, 4] 폴리머 2~13, 비교예 폴리머 3, 4의 합성

[0294]

각 단량체의 종류, 배합비를 바꾼 것 이외에는, 실시예 1-1과 같은 순서에 의해, 표 1에 나타난 수지(고분자 화합물)를 제조했다. 폴리머 13은 폴리머 12의 에톡시에틸기를 탈보호하여 합성했다. 이들 폴리머의 보호-탈보호는 일본 특허공개 2009-263487호 공보를 참고로 행할 수 있다. 한편, 하기 표 1에 있어서, 도입비는 몰비를 나

타낸다.

[0295] 표 1

	수지	단위 1(도입비)	단위 2(도입비)	단위 3(도입비)	단위 4(도입비)	단위 5(도입비)
실시에 1-1	폴리머-1	PM-1 (0.10)	A-1 (0.30)	L-1 (0.30)	H-1 (0.30)	
실시에 1-2	폴리머-2	PM-1 (0.10)	A-1 (0.30)	L-3 (0.30)	H-1 (0.30)	
실시에 1-3	폴리머-3	PM-1 (0.10)	A-2 (0.30)	L-1 (0.30)	H-1 (0.30)	
실시에 1-4	폴리머-4	PM-1 (0.10)	A-3 (0.30)	L-1 (0.30)	H-2 (0.30)	
실시에 1-5	폴리머-5	PM-1 (0.10)	A-4 (0.30)	L-1 (0.30)	H-1 (0.30)	
실시에 1-6	폴리머-6	PM-1 (0.10)	A-5 (0.30)	L-1 (0.30)	H-1 (0.30)	
실시에 1-7	폴리머-7	PM-1 (0.10)	A-6 (0.30)	L-1 (0.30)	H-1 (0.30)	
실시에 1-8	폴리머-8	PM-1 (0.10)	A-7 (0.30)	L-1 (0.30)	H-1 (0.30)	
실시에 1-9	폴리머-9	PM-1 (0.10)	A-7 (0.20)	A-8 (0.10)	L-1 (0.30)	H-1 (0.30)
실시에 1-10	폴리머-10	PM-1 (0.10)	A-1 (0.30)	L-1 (0.10)	L-3 (0.20)	H-2 (0.30)
실시에 1-11	폴리머-11	PM-1 (0.10)	A-5 (0.30)	L-2 (0.10)	L-4 (0.20)	H-1 (0.30)
실시에 1-12	폴리머-12	PM-1 (0.10)	A-8 (0.30)	A-9 (0.30)	L-4 (0.30)	
실시에 1-13	폴리머-13	PM-1 (0.10)	A-8 (0.30)	H-3 (0.30)	L-4 (0.30)	
비교예 1-1	비교예 폴리머-1	PM-2 (0.10)	A-1 (0.30)	L-1 (0.30)	H-1 (0.30)	
비교예 1-2	비교예 폴리머-2	중합 중에 폴리머가 석출되어 중합반응을 행할 수 없었다.				
비교예 1-3	비교예 폴리머-3	PM-1 (0.10)	A-1 (0.40)	L-1 (0.30)	H-4 (0.30)	
비교예 1-4	비교예 폴리머-4		A-1 (0.34)	L-1 (0.33)	H-1 (0.33)	

[0296]

[0297]

한편, 표 1 중의 중합성 단위는 하기 화합물을 나타낸다.

[0298]

PM-1 : 4-플루오로페닐디페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-메타크릴로일옥시프로판-1-술포네이트

[0299]

PM-2 : 트리페닐술포늄=1,1,3,3,3-펜타플루오로-2-메타크릴로일옥시프로판-1-술포네이트

[0300]

A-1 : 메타크릴산4-에틸테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,7</sup>.0<sup>2,6</sup>]도데칸-4-일

[0301]

A-2 : 메타크릴산2-에틸트리시클로[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]데카-2-일

[0302]

A-3 : 메타크릴산8-에틸트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카-8-일

[0303]

A-4 : 메타크릴산1-에틸시클로헥실

[0304]

A-5 : 메타크릴산1-(1-메틸에틸)시클로펜틸

[0305]

A-6 : 메타크릴산6-메틸스피로[4.5]데카-6-일

[0306]

A-7 : 메타크릴산1-메틸-1-(트리시클로[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]데카-1-일)에틸

[0307]

A-8 : 4-t-아밀옥시스티렌

[0308]

A-9 : 4-(1-에톡시에톡시)스티렌

[0309]

L-1 : 메타크릴산2-옥소-4-옥사헥사히드로-3,5-메타노-2H-시클로펜타[b]푸란-6-일

[0310]

L-2 : 메타크릴산2-옥소옥솔란-3-일

[0311]

L-3 : 메타크릴산부타노-4-락톤-3-일

[0312]

L-4 : 메타크릴산5-옥소-9-메톡시카르보닐-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-2-일

[0313]

H-1 : 메타크릴산4-히드록시페닐

[0314]

H-2 : 메타크릴산6-히드록시-2-나프틸

- [0315] H-3 : 4-히드록시스티렌
- [0316] H-4 : 메타크릴산3-히드록시트리시클로[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]데카-1-일
- [0317] 상기 폴리머 1~13 및 비교예 폴리머 1, 3, 4를 각각 P-1~13, RP-1, 3, 4로 했다.

[0318] 레지스트 재료의 조제

[0319] [실시예 2-1~12, 비교예 2-1~3]

[0320] 상기에서 제조한 본 발명의 수지(P-1~11, 13) 및 비교예용의 수지(RP-1, 3, 4)를 베이스 수지로서 이용하여, 산발생제, 억제제(염기성 화합물) 및 용제를 표 2에 나타내는 조성으로 첨가하여, 혼합, 용해한 후에 이들을 테플론(등록상표)제 필터(구멍 직경 0.2 μm)로 여과하여, 레지스트 재료(R-1~12) 및 비교용의 레지스트 재료(RR-1~3)를 얻었다.

[0321] 표 2

	레지스트 재료	수지 (질량부)	산발생제 (질량부)	염기성화합물 (질량부)	용제 (질량부)
실시예 2-1	R-1	P-1 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
실시예 2-2	R-2	P-2 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
실시예 2-3	R-3	P-3 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
실시예 2-4	R-4	P-4 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
실시예 2-5	R-5	P-5 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
실시예 2-6	R-6	P-6 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
실시예 2-7	R-7	P-7 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
실시예 2-8	R-8	P-8 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
실시예 2-9	R-9	P-9 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
실시예 2-10	R-10	P-10 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
실시예 2-11	R-11	P-11 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
실시예 2-12	R-12	P-13 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
비교예 2-1	RR-1	RP-1 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
비교예 2-3	RR-2	RP-3 (100)		Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)
비교예 2-3	RR-3	RP-4 (100)	PAG-α (10)	Base-1 (0.94)	삼성분계 (2,500)

[0322] 표 2 중, 약호로 도시한 산발생제, 억제제(염기성 화합물) 및 용제는 각각 하기와 같다.

[0324] PAG-α : 4-플루오로페닐디페닐술포늄=2-(아다만탄-1-카르보닐옥시)-1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-1-술포네이트

[0325] Base-1 : 트리(2-메톡시메톡시에틸)아민

[0326] 3성분계 : 초산1-메톡시-2-프로필/1-메톡시-2-프로판올/시클로헥사는 혼합 용제(질량비 1,000/500/2,000)에 계면활성제로서 폴리록스 PF636(옵노바사 제조)를 0.01 질량% 첨가한 것

[0327] 감도, 해상도의 평가 : EUV 노광

[0328] [실시예 3-1~12, 비교예 3-1~3]

[0329] 본 발명의 레지스트 재료(R-1~12) 및 비교용의 레지스트 재료(RR-1~3)를, HMDS(헥사메틸디실라잔) 처리한 직경 4 인치의 실리콘 웨이퍼 상에 스핀코팅하고, 105℃, 60초간의 열처리를 실시하여, 두께 50 nm의 레지스트막을 형성했다. 이것에 EUV 마이크로 스테퍼(NA 0.3, 다이폴 조명)를 이용하여 노광했다. 즉시 표 3에 기재한 온



도에서 60초 동안의 열처리(PEB : post exposure bake)를 실시하고, 2.38 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드의 수용액으로 30초 동안 퍼들 현상을 행하면, 포지티브형의 패턴을 얻을 수 있었다.

[0330] 얻어진 레지스트 패턴을 다음과 같이 평가했다.

[0331] 35 nm의 라인엔드스페이스의 틱과 보텀을 1:1로 해상하는 노광량을 최적 노광량(감도 : Eop)으로 하여, 이 노광량에 있어서의 분리하고 있는 라인엔드스페이스의 최소 선폭을 평가 레지스트의 해상도로 했다. 또한 35 nm 라인엔드스페이스에 있어서의 엣지 거칠기를 SEM으로 측정했다. 그 결과를 표 3에 기재한다.

[0332] 표 3

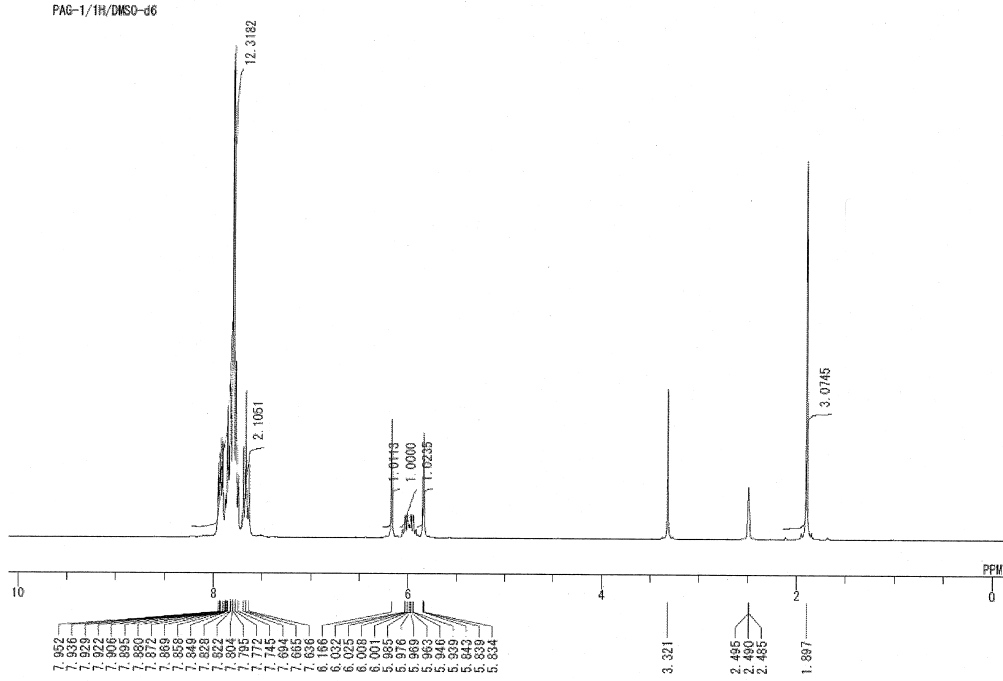
	레지스트 재료	PEB 온도 (°C)	감도 (mJ/cm <sup>2</sup> )	해상력 (nm)	라인 엣지 거칠기 (nm)
실시예 3-1	R-1	95	14	22	3.8
실시예 3-2	R-2	85	15	24	5.0
실시예 3-3	R-3	100	16	24	4.5
실시예 3-4	R-4	95	14	24	4.2
실시예 3-5	R-5	95	14	24	4.3
실시예 3-6	R-6	85	14	24	4.4
실시예 3-7	R-7	90	14	24	4.2
실시예 3-8	R-8	100	16	20	3.6
실시예 3-9	R-9	90	16	20	3.7
실시예 3-10	R-10	90	14	24	5.0
실시예 3-11	R-11	85	15	24	5.3
실시예 3-12	R-12	85	14	24	5.0
비교예 3-1	RR-1	90	17	26	5.5
비교예 3-2	RR-2	90	35	30	8.0
비교예 3-3	RR-3	90	13	35	8.0

[0333] 표 3 중의 결과 등으로부터, 본 발명의 레지스트 재료가, EUV 노광에 있어서 고감도이며 해상성 능력이 우수한 것이 확인되었다.

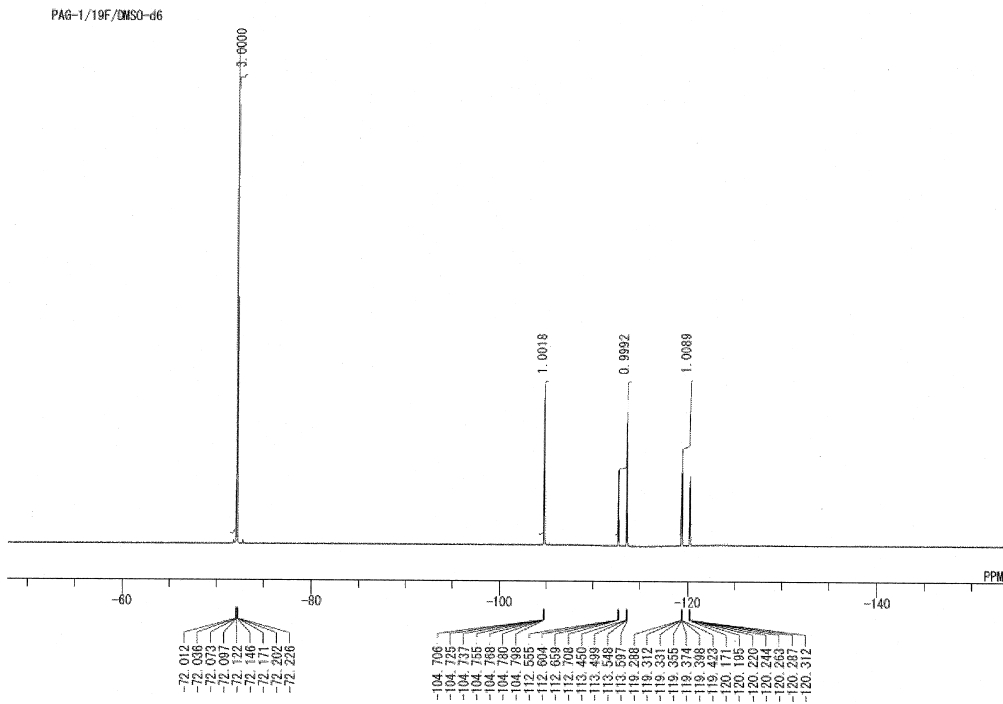
[0335] 한편, 2.38 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드의 수용액 대신에 3.84 질량%의 테트라에틸암모늄히드록시드 수용액, 5.31 질량%의 테트라프로필암모늄히드록시드 수용액, 6.78 질량%의 테트라부틸암모늄히드록시드 수용액을 이용함에 의해서도 포지티브형 레지스트 패턴을 얻을 수 있어, 해상성이나 라인 엣지 거칠기는 약간 개선되었다.

도면

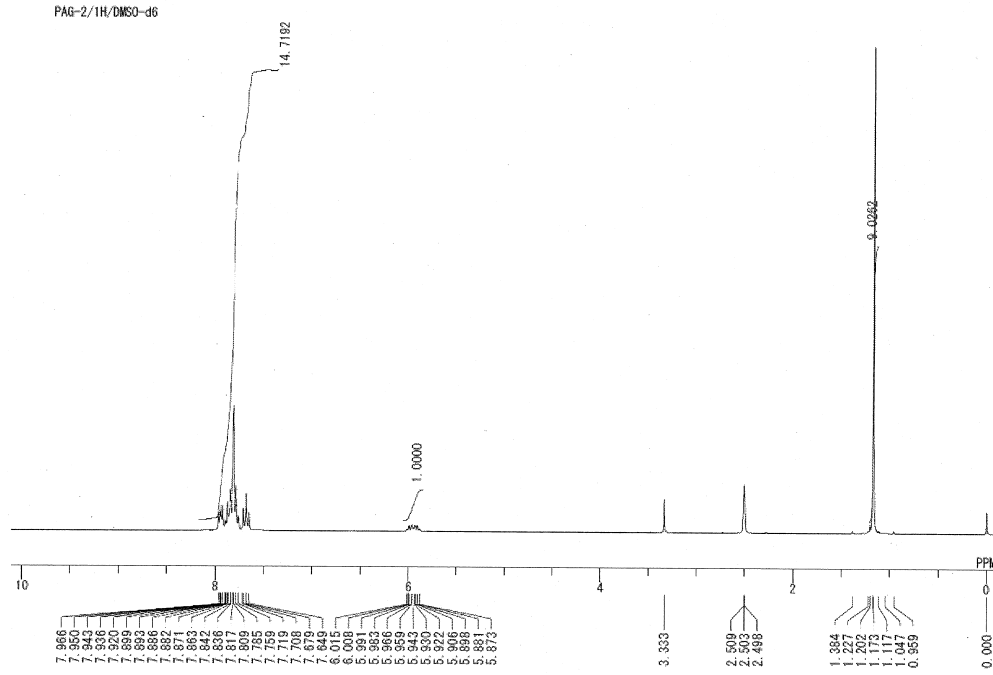
도면1



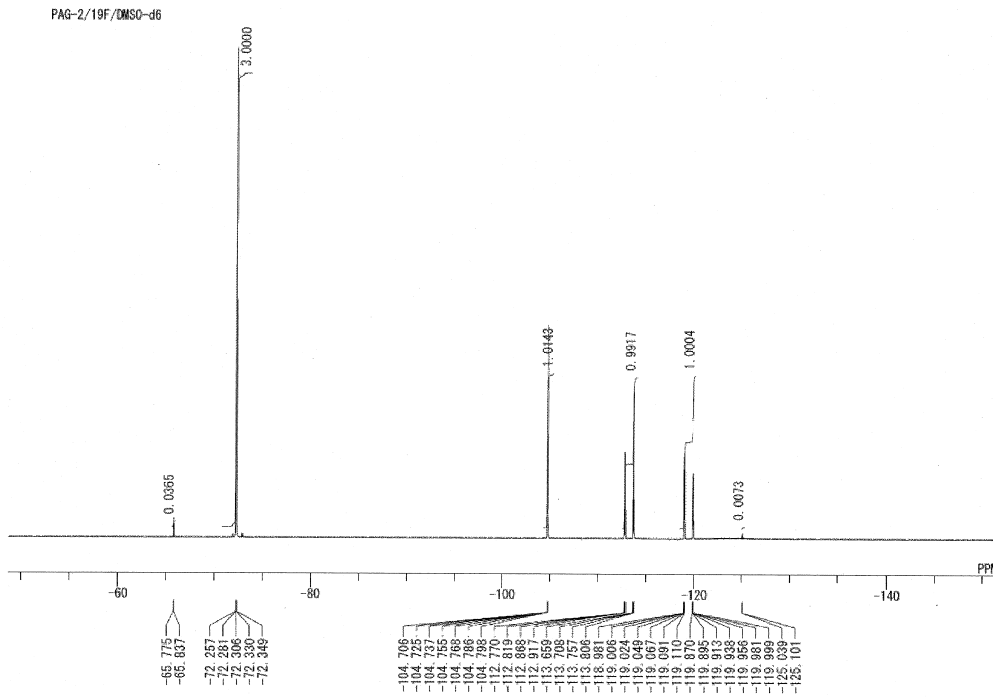
도면2



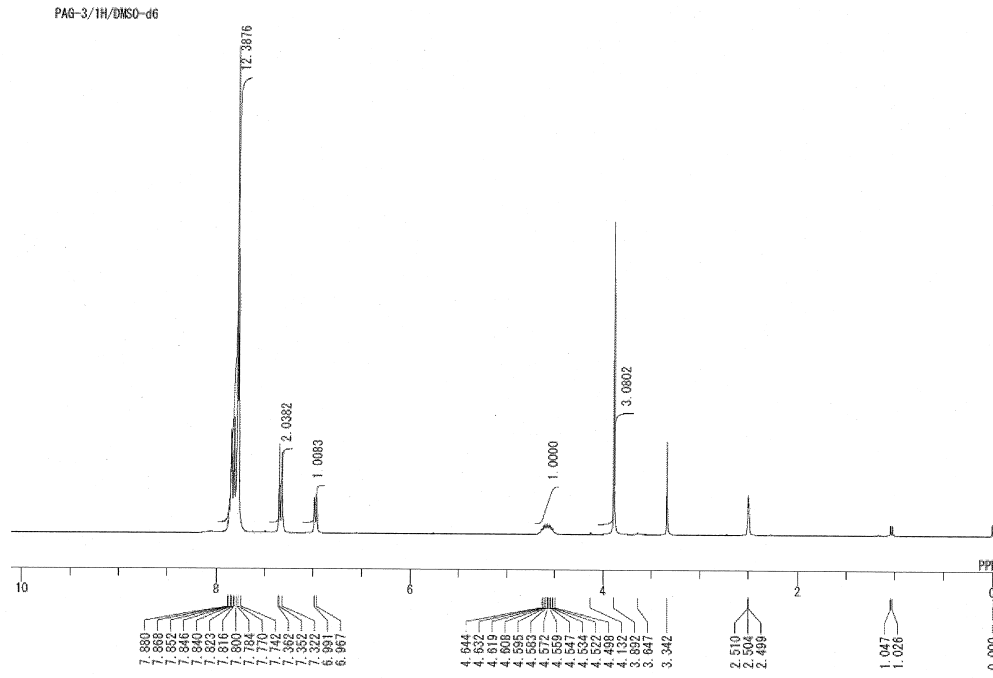
도면3



도면4



도면5



도면6

