



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0044604
(43) 공개일자 2017년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 1/22 (2012.01)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 1/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0133512
(22) 출원일자 2016년10월14일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2015-203421 2015년10월15일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1고
(72) 발명자
하타케야마 준
일본 니이가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기
노우자이료 기쥬즈겐큐쇼 나이
오하시 마사키
일본 니이가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기
노우자이료 기쥬즈겐큐쇼 나이
(74) 대리인
김진희, 김태홍

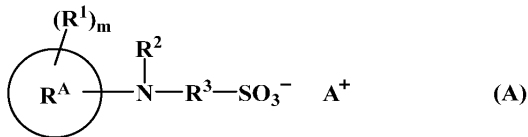
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법

(57) 요약

본 발명은, 포지티브형 레지스트 재료에 있어서도 네거티브형 레지스트 재료에 있어서도 용해 콘트라스트가 크고, 또한 에지 러프니스를 작게 할 수 있으며, PPD에 있어서도 치수 변화가 일어나는 일이 없는 레지스트 재료 및 이것을 이용하는 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

이는 하기 식 (A)로 표시되는 술포늄염 또는 요오도늄염 및 베이스 폴리머를 포함하는 레지스트 재료에 의해 해결된다.



(52) CPC특허분류

G03F 7/0382 (2013.01)

G03F 7/0392 (2013.01)

G03F 7/32 (2013.01)

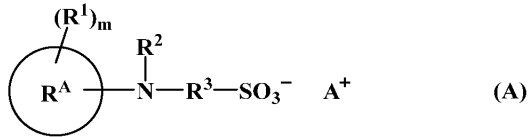
G03F 7/70575 (2013.01)

명세서

청구범위

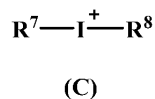
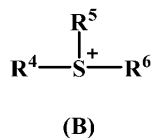
청구항 1

하기 식 (A)로 표시되는 술포늄염 또는 요오도늄염 및 베이스 폴리머를 포함하는 레지스트 재료.



[식 중, 원 R^A 는 탄소수 3~12의 환상 탄화수소기이며, 상기 환 중에 에테르기, 에스테르기, 티올기, 술포기 또는 이중 결합을 갖고 있어도 좋고, 가교된 환이어도 좋으며, 또는 탄소수 6~10의 아릴기이다. R^1 은 수소 원자, 또는 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기이다. m 은 0~5의 정수이다. R^2 는 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기, 아세틸기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n -프로필옥시카르보닐기, 이소프로필옥시카르보닐기, t -부톡시카르보닐기, t -아밀옥시카르보닐기, 메틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 에틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 메틸시클로헥실옥시카르보닐기, 에틸시클로헥실옥시카르보닐기, 9-플루오레닐메틸옥시카르보닐기, 알릴옥시카르보닐기, 페닐기, 벤질기, 나프틸기, 나프틸메틸기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기 또는 부톡시메틸기이다.

R^3 은 탄소수 1~24의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기이며, 히드록시기, 알콕시기, 에테르기, 에스테르기, 술포산에스테르기, 시아노기, 할로겐 원자, 이중 결합, 삼중 결합 또는 방향족기를 포함하고 있어도 좋다. A^+ 는 하기 식 (B)로 표시되는 술포늄 양이온 또는 하기 식 (C)로 표시되는 요오도늄 양이온이다.



(식 중, R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알킬기 혹은 옥소알킬기, 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알케닐기 또는 옥소알케닐기, 탄소수 6~20의 아릴기, 또는 탄소수 7~12의, 아랄킬기 혹은 아릴옥소알킬기이며, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부는, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르보네이트기, 히드록시기, 카르복실기, 할로겐 원자, 시아노기, 아미드기, 니트로기, 술포기, 술포산에스테르기, 술포기, 티올기 또는 술포늄염을 포함하는 치환기로 치환되어 있어도 좋고, R^4 와 R^5 는 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성하여도 좋다. R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 탄소수 6~20의 아릴기이며, 이것의 수소 원자의 일부 또는 전부는, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의, 알킬기 또는 알콕시기로 치환되어 있어도 좋다.)]

청구항 2

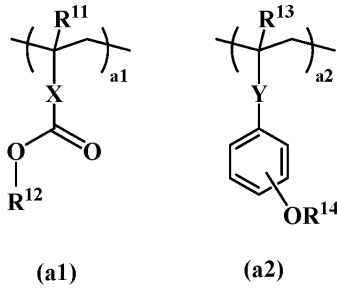
제1항에 있어서, 술포산, 이미드산 또는 메티드산을 발생시키는 산 발생제를 더 포함하는 레지스트 재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 유기 용제를 더 포함하는 레지스트 재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머는 하기 식 (a1)로 표시되는 반복 단위 또는 하기 식 (a2)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것인 레지스트 재료.



(식 중, R^{11} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{12} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 산 불안정기이다. X는 단결합, 에스테르기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 락톤환을 포함하는 탄소수 1~12의 연결기이다. Y는 단결합 또는 에스테르기이다.)

청구항 5

제4항에 있어서, 용해 저지제를 더 함유하는 레지스트 재료.

청구항 6

제4항에 있어서, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료인 레지스트 재료.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머는 산 불안정기를 포함하지 않는 것인 레지스트 재료.

청구항 8

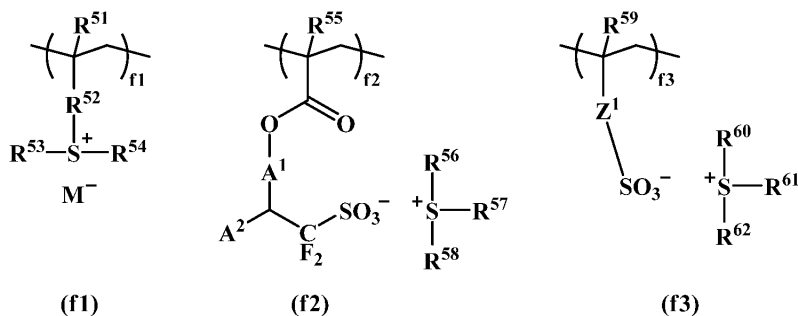
제7항에 있어서, 가교제를 더 함유하는 레지스트 재료.

청구항 9

제7항에 있어서, 화학 증폭 네거티브형 레지스트 재료인 레지스트 재료.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머는 하기 식 (f1)~식 (f3)으로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 하나 이상의 반복 단위를 더 포함하는 것인 레지스트 재료.



(식 중, R^{51} , R^{55} 및 R^{59} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{52} 는 단결합, 페닐렌기, $-O-R^{63}-$ 또는 $-C(=O)-Y^1-R^{63}-$ 이고, Y^1 은 $-O-$ 또는 $-NH-$ 이며, R^{63} 은 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 혹은 히드록시기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알킬렌기 혹은 알케닐렌기, 또는 페닐렌기이다. R^{53} , R^{54} , R^{56} , R^{57} , R^{58} , R^{60} , R^{61} 및 R^{62} 는 각각 독립적으로 카르보닐기, 에스테르기 혹은 에테르기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 아릴기, 탄소수 7~20의 아랄킬기, 혹은 머캅토펜기이다. A^1 은 단결합, $-A^0-C(=O)-O-$, $-A^0-O-$ 또는 $-A^0-O-C(=O)-$ 이고, A^0 은 카르보닐기, 에스테르기 또는 에테르기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알

킬렌기이다. A^2 는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. Z^1 은 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, $-O-R^{64}-$ 또는 $-C(=O)-Z^2-R^{64}-$ 이고, Z^2 는 $-O-$ 또는 $-NH-$ 이고, R^{64} 는 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 혹은 히드록시기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알킬렌기 혹은 알케닐렌기, 또는 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, 혹은 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기이다. M^- 는 비구핵성 카운터 이온을 나타낸다. f_1 , f_2 및 f_3 은 $0 \leq f_1 \leq 0.5$, $0 \leq f_2 \leq 0.5$, $0 \leq f_3 \leq 0.5$ 및 $0 < f_1 + f_2 + f_3 \leq 0.5$ 를 만족하는 양수이다.)

청구항 11

제1항에 있어서, 계면활성제를 더 포함하는 레지스트 재료.

청구항 12

제1항에 기재된 레지스트 재료를 기판 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후, 고에너지선으로 노광하는 공정과, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 13

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

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 고에너지선이 전자선 또는 파장 3~15 nm의 극단 자외선인 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] LSI의 고집적화와 고속도화에 따라, 패턴 물의 미세화가 급속히 진행되고 있다. 특히 플래시 메모리 시장의 확대와 기억 용량의 증대화가 미세화를 견인하고 있다. 최첨단 미세화 기술로서는, ArF 리소그래피에 의한 65 nm 노드의 디바이스가 양산되고 있고, 차세대 ArF 액침 리소그래피에 의한 45 nm 노드의 양산 준비가 진행 중이다. 차세대 32 nm 노드로서는, 물보다도 고굴절률의 액체와 고굴절률 렌즈, 고굴절률 레지스트 재료를 조합한 초고 NA 렌즈에 의한 액침 리소그래피, 파장 13.5 nm의 극단자외선(EUV) 리소그래피, ArF 리소그래피의 이중 노광(더블 패턴링 리소그래피) 등이 후보로서, 검토가 진행되고 있다.

[0003] 산 발생제를 첨가하고, 광 혹은 전자선(EB)의 조사에 의해 산을 발생시켜 탈보호 반응을 일으키는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료, 및 산에 의한 가교 반응을 일으키는 화학 증폭 네거티브형 레지스트 재료에 있어서, 산의 미노광 부분에서의 확산을 제어하여 콘트라스트를 향상시킬 목적으로 첨가하는 quencher의 효과는 매우 효과적이었다. 그 때문에, 많은 아민 quencher가 제안되었다(특허문헌 1~3).

[0004] 미세화가 진행되어 광의 회절 한계에 근접함에 따라 광의 콘트라스트가 저하되어 간다. 광의 콘트라스트 저하에 의해, 포지티브형 레지스트막에 있어서는 홀 패턴이나 트렌치 패턴의 해상성이나 포커스 마진의 저하가 일어난다.

[0005] 광의 콘트라스트 저하에 의한 레지스트 패턴의 해상성 저하의 영향을 막기 위해서, 레지스트막의 용해 콘트라스트를 향상시키는 시도가 행해지고 있다.

[0006] 산에 의해 산이 발생하는 산 증식 기구를 이용한 화학 증폭 레지스트 재료가 제안되어 있다. 통상 노광량의 증대에 따라 산의 농도가 선형적으로 점증하지만, 산 증식의 경우는 산의 농도가 노광량의 증대에 대하여 비선형적으로 급격히 증대한다. 산 증식 시스템은, 화학 증폭 레지스트막의 고콘트라스트, 고감도와 같은 장점을 더욱 늘리는 메리트가 있지만, 아민의 오염에 따른 환경 내성이 열화되고, 산 확산 거리 증대에 따른 한계 해상성의 저하와 같은 화학 증폭 레지스트막의 결점을 더욱 열화시키기 때문에, 이것을 실용에 사용하고자 하는 경우, 때

우 제어하기 어려운 기구이다.

- [0007] 콘트라스트를 높이기 위한 또 하나의 방법은, 노광량의 증대에 따라 아민의 농도를 저하시키는 방법이다. 이것에는, 광에 의해 켄처로서의 기능을 잃어버리는 화합물을 적용하는 것을 생각할 수 있다.
- [0008] ArF용의 (메트)아크릴레이트 폴리머에 이용되고 있는 산 불안정기는, α 위치가 불소로 치환된 술폰산이 발생하는 광산 발생제를 사용함으로써 탈보호 반응이 진행되지만, α 위치가 불소로 치환되어 있지 않은 술폰산이나 카르복실산이 발생하는 산 발생제로는 탈보호 반응이 진행되지 않는다. α 위치가 불소로 치환된 술폰산이 발생하는 술포늄염이나 요오도늄염에, α 위치가 불소로 치환되어 있지 않은 술폰산이 발생하는 술포늄염이나 요오도늄염을 혼합하면, α 위치가 불소로 치환되어 있지 않은 술폰산이 발생하는 술포늄염이나 요오도늄염은, α 위치가 불소로 치환된 술폰산과 이온 교환을 일으킨다. 광에 의해 발생한 α 위치가 불소로 치환된 술폰산은, 이온 교환에 의해 술포늄염이나 요오도늄염으로 되돌아가기 때문에, α 위치가 불소로 치환되어 있지 않은 술폰산이나 카르복실산의 술포늄염이나 요오도늄염은 켄처로서 기능한다.
- [0009] 또한, α 위치가 불소로 치환되어 있지 않은 술폰산이 발생하는 술포늄염이나 요오도늄염은, 광분해에 의해 켄처능을 잃기 때문에, 광분해성 켄처로서도 기능한다. 구조식은 밝혀지지 않았지만, 광분해성 켄처의 첨가에 의해 트렌치 패턴의 마진이 확대되는 것이 개시되어 있다(비특허문헌 3). 그러나, 성능 향상에 미치는 영향은 근소하여, 보다 콘트라스트를 향상시키는 켄처의 개발이 요구되고 있다.
- [0010] 특허문헌 4에는, 광에 의해 아미노기를 갖는 카르복실산이 발생하고, 이것이 산에 의해 락탐이 생성됨으로써 염기성이 저하되는 오염염형의 켄처가 제안되어 있다. 산에 의해 염기성이 저하되는 기구에 의해, 산의 발생량이 적은 미노광 부분은 높은 염기성에 의해 산의 확산이 제어되고 있고, 산의 발생량이 많은 과노광 부분은 켄처의 염기성이 저하됨으로써 산의 확산이 커지고 있다. 이에 따라 노광부와 미노광부의 산량(酸量)의 차이를 벌릴 수 있어, 콘트라스트가 향상된다.
- [0011] 유기 용제 현상에 의한 네거티브 톤의 형성 방법이 주목받고 있다. 광노광으로 홀 패턴을 형성하고자 하는 경우, 브라이트 패턴의 마스크와 네거티브형 레지스트의 조합으로 형성하는 경우가 가장 피치가 작은 홀 패턴을 형성할 수 있기 때문이다. 여기서, 노광 후의 포스트 익스포저 베이킹(PEB)와 현상 사이의 방치 시간(PPD: Post PEB Delay)에 의해 현상 후의 패턴의 치수가 변화하는 것이 문제가 되고 있다. PEB 후의 실온 방치 중에 산이 서서히 미노광 부분으로 확산되어, 탈보호 반응이 진행되는 것이 원인이라고 생각된다. PPD 문제를 해결하기 위해서는, 활성화 에너지가 높은 보호기를 이용하여 고온의 PEB를 행하는 것이 하나의 방법이다. PPD는 실온 반응이기 때문에, PEB와의 온도 갭이 클수록 PPD의 영향은 경감된다. 벌기한 음이온을 갖는 산을 발생시키는 산 발생제를 이용하는 것도 PPD의 영향 저감에 효과적이다. 산인 프로톤은 음이온과 쌍(pair)으로 되어 있지만, 음이온의 사이즈가 커질수록 프로톤의 호핑이 저감된다.
- [0012] PPD의 영향 저감에 효과적이라고 기대되는 또 하나의 성분이 켄처이다. 종래의 켄처의 개발은, 고온의 PEB 중의 산 확산을 저감시켜 탈보호 반응의 콘트라스트를 향상시키는 것이 목적으로 되어 있었지만, PPD의 영향을 저감시키기 위해서는, 시점을 바꿔 실온에서의 산 확산을 효과적으로 억제해 주는 켄처의 개발이 요망되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본 특허 공개 제2001-194776호 공보
(특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본 특허 공개 제2002-226470호 공보
(특허문헌 0003) [특허문헌 3] 일본 특허 공개 제2002-363148호 공보
(특허문헌 0004) [특허문헌 4] 일본 특허 공개 제2015-90382호 공보

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) [비특허문헌 1] SPIE Vol. 5039 p1(2003)
(비특허문헌 0002) [비특허문헌 2] SPIE Vol. 6520 p652031-1(2007)

(비특허문헌 0003) [비특허문헌 3] SPIE Vol. 7639 p76390W(2010)

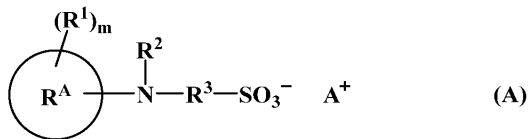
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 이러한 켄처로서는, 아민 켄처, 술폰산이나 카르복실산의 술폰늄염이나 요오도늄염 등의 켄처보다도 실온에서의 산 확산을 억제할 수 있고, 나아가서는 용해 콘트라스트가 높고, 또한 에지 러프니스(LWR)를 저감시키는 것이 요구되고 있다.
- [0016] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 포지티브형 레지스트 재료에 있어서도 네거티브형 레지스트 재료에 있어서도 용해 콘트라스트가 크고, 또한 LWR을 작게 할 수 있으며, PPD에 있어서도 치수 변화가 일어나는 일이 없는 레지스트 재료 및 이것을 이용하는 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술폰산의 술폰늄염 또는 요오도늄염을 켄처로서 이용함으로써, LWR이 작고, 용해 콘트라스트가 높으며, PPD에 있어서도 치수 변화가 일어나지 않는 레지스트막을 얻을 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성시켰다.
- [0018] 따라서, 본 발명은 하기 레지스트 재료 및 이것을 이용한 패턴 형성 방법을 제공한다.
- [0019] 1. 하기 식 (A)로 표시되는 술폰늄염 또는 요오도늄염 및 베이스 폴리머를 포함하는 레지스트 재료.



- [0020]
- [0021] [식 중, 원 R^A 는 탄소수 3~12의 환상 탄화수소기이며, 상기 환 중에 에테르기, 에스테르기, 티올기, 술폰기 또는 이중 결합을 갖고 있어도 좋고, 가교된 환이어도 좋으며, 또는 탄소수 6~10의 아릴기이다. R^1 은 수소 원자, 또는 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기이다. m 은 0~5의 정수이다. R^2 는 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기, 아세틸기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n -프로필옥시카르보닐기, 이소프로필옥시카르보닐기, t -부톡시카르보닐기, t -아밀옥시카르보닐기, 메틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 에틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 메틸시클로헥실옥시카르보닐기, 에틸시클로헥실옥시카르보닐기, 9-플루오레닐메틸옥시카르보닐기, 알릴옥시카르보닐기, 페닐기, 벤질기, 나프틸기, 나프틸메틸기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기 또는 부톡시메틸기이다.
- [0022] R^3 은 탄소수 1~24의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기이며, 히드록시기, 알콕시기, 에테르기, 에스테르기, 술폰산에스테르기, 시아노기, 할로젠 원자, 이중 결합, 삼중 결합 또는 방향족기를 포함하고 있어도 좋다. A^+ 는 하기 식 (B)로 표시되는 술폰늄 양이온 또는 하기 식 (C)로 표시되는 요오도늄 양이온이다.



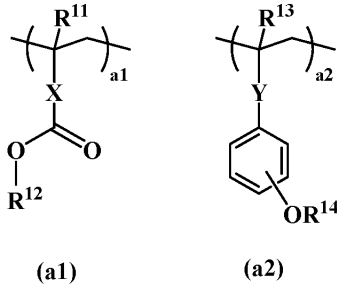
- [0023]
- [0024] (식 중, R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알킬기 혹은 옥소알킬기, 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알케닐기 또는 옥소알케닐기, 탄소수 6~20의 아릴기, 또는 탄소수 7~12의, 아릴알킬기 혹은 아릴옥소알킬기이며, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부는, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르보네이트기, 히드록시기, 카르복실기, 할로젠 원자, 시아노기, 아미드기, 니트로기, 술폰

기, 술폰산에스테르기, 술폰기, 티올기 또는 술포늄염을 포함하는 치환기로 치환되어 있어도 좋고, R^4 와 R^5 는 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성하여도 좋다. R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 탄소수 6~20의 아릴기이며, 이것의 수소 원자의 일부 또는 전부는, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의, 알킬기 또는 알콕시기로 치환되어 있어도 좋다.)]

[0025] 2. 술폰산, 이미드산 또는 메티드산을 발생시키는 산 발생제를 더 포함하는, 1에 기재된 레지스트 재료.

[0026] 3. 유기 용제를 더 포함하는, 1 또는 2에 기재된 레지스트 재료.

[0027] 4. 상기 베이스 폴리머는 하기 식 (a1)로 표시되는 반복 단위 또는 하기 식 (a2)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것인, 1~3 중 어느 하나에 기재된 레지스트 재료.



[0028]

[0029] (식 중, R^{11} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{12} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 산 불안정기이다. X는 단결합, 에스테르기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 락톤환을 포함하는 탄소수 1~12의 연결기이다. Y는 단결합 또는 에스테르기이다.)

[0030] 5. 용해 저지제를 더 함유하는, 4에 기재된 레지스트 재료.

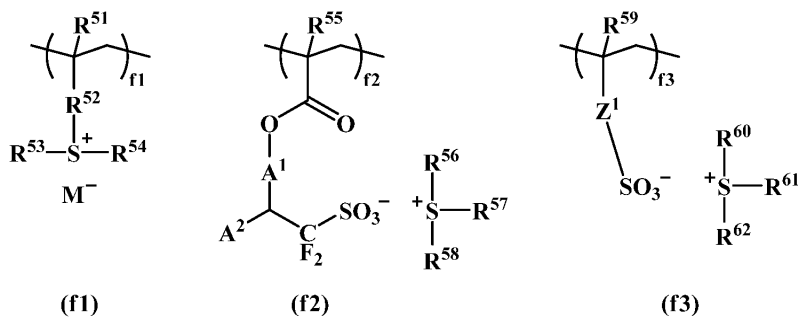
[0031] 6. 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료인, 4 또는 5에 기재된 레지스트 재료.

[0032] 7. 상기 베이스 폴리머가 산 불안정기를 포함하지 않는 것인, 1~3 중 어느 하나에 기재된 레지스트 재료.

[0033] 8. 가교제를 더 함유하는, 7에 기재된 레지스트 재료.

[0034] 9. 화학 증폭 네거티브형 레지스트 재료인, 7 또는 8에 기재된 레지스트 재료.

[0035] 10. 상기 베이스 폴리머는 하기 식 (f1)~식 (f3)으로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 적어도 하나의 반복 단위를 더 포함하는 것인, 1~9 중 어느 하나에 기재된 레지스트 재료.



[0036]

[0037] (식 중, R^{51} , R^{55} 및 R^{59} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{52} 는 단결합, 페닐렌기, $-O-R^{63}-$ 또는 $-C(=O)-Y^1-R^{63}-$ 이고, Y^1 은 $-O-$ 또는 $-NH-$ 이며, R^{63} 은 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 혹은 히드록시기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알킬렌기 혹은 알케닐렌기, 또는 페닐렌기이다. R^{53} , R^{54} , R^{56} , R^{57} , R^{58} , R^{60} , R^{61} 및 R^{62} 는 각각 독립적으로 카르보닐기, 에스테르기 혹은 에테르기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 아릴기, 탄소수 7~20의 아랄킬기, 혹은 머캅토펜기이다. A^1 은 단결합, $-A^0-C(=O)-O-$, $-A^0-O-$ 또는 $-A^0-O-C(=O)-$ 이고, A^0 은 카르보닐기, 에스테르기 또는 에테르기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알

킬렌기이다. A^2 는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. Z^1 은 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, $-O-R^{64}-$ 또는 $-C(=O)-Z^2-R^{64}-$ 이고, Z^2 는 $-O-$ 또는 $-NH-$ 이고, R^{64} 는 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 혹은 히드록시기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알킬렌기 혹은 알케닐렌기, 또는 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, 혹은 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기이다. M^- 는 비구핵성 카운터 이온을 나타낸다. f_1 , f_2 및 f_3 은 $0 \leq f_1 \leq 0.5$, $0 \leq f_2 \leq 0.5$, $0 \leq f_3 \leq 0.5$ 및 $0 < f_1 + f_2 + f_3 \leq 0.5$ 를 만족하는 양수이다.)

[0038] 11. 계면활성제를 더 포함하는, 1~10 중 어느 하나에 기재된 레지스트 재료.

[0039] 12. 1~11 중 어느 하나에 기재된 레지스트 재료를 기판 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후, 고에너지선으로 노광하는 공정과, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법.

[0040] 13. 상기 고에너지선이 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저 또는 파장 248 nm의 KrF 엑시머 레이저인, 12에 기재된 패턴 형성 방법.

[0041] 14. 상기 고에너지선이 EB 또는 파장 3~15 nm의 EUV인, 12에 기재된 패턴 형성 방법.

발명의 효과

[0042] 식 (A)로 표시되는 술포늄염 또는 요오도늄염을 포함하는 레지스트막은 용해 콘트라스트가 높기 때문에, 알칼리 현상에 있어서의 포지티브형 레지스트막 또는 네거티브형 레지스트막 및 유기 용제 현상에 있어서의 네거티브형 레지스트막으로서 우수한 해상성과 넓은 포커스 마진을 가지며, LWR이 작고, PPD에 있어서도 치수 변화가 일어나지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] [레지스트 재료]

[0044] 본 발명의 레지스트 재료는, 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술포산의 술포늄염 또는 요오도늄염 및 베이스 폴리머를 포함한다. 상기 술포늄염 또는 요오도늄염은, 광조사에 의해 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술포산을 발생시키는 산 발생제이지만, 질소 원자를 포함하기 때문에 겐처로서 기능한다. 상기 술포산은 산 불안정기의 탈보호 반응을 일으킬 정도의 산성도가 없기 때문에, 후술하는 바와 같이, 별도로 산 불안정기의 탈보호 반응을 일으키기 위해서 강산인 α 위치가 불소화된 술포산, 이미드산 또는 메티드산을 발생시키는 산 발생제를 첨가하는 것이 유효하다. 또한, α 위치가 불소화된 술포산, 이미드산 또는 메티드산을 발생시키는 산 발생제는 첨가형이라도 좋지만, 베이스 폴리머에 결합되어 있는 결합형이라도 좋다.

[0045] 상기 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술포산을 발생시키는 술포늄염 또는 요오도늄염과, 초강산인 퍼플루오로알킬술포산을 발생시키는 산 발생제를 혼합한 상태에서 광조사를 행하면, 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술포산과 퍼플루오로알킬술포산이 발생한다. 산 발생제는 전부 분해되어 있는 것은 아니기 때문에, 근방에 분해되지 않은 산 발생제가 존재하고 있다. 여기서, 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술포산을 발생시키는 술포늄염 또는 요오도늄염과 퍼플루오로알킬술포산이 공존하면, 이온 교환이 일어나, 퍼플루오로알킬술포산의 술포늄염이 생성되고, 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술포산이 유리된다. 이것은, 산으로서의 강도가 높은 퍼플루오로알킬술포산염 쪽이 안정적이기 때문이다. 한편, 퍼플루오로알킬술포산의 술포늄염과 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술포산이 존재하고 있어도 이온 교환은 일어나지 않는다. 이 산 강도의 서열에 의한 이온 교환은, 술포늄염뿐만 아니라 요오도늄염의 경우라도 마찬가지로 일어난다. 퍼플루오로알킬술포산뿐만 아니라, 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술포산보다도 산 강도가 높은 아릴술포산, 알킬술포산, 이미드산, 메티드산 등에 있어서 동일한 이온 교환이 일어난다.

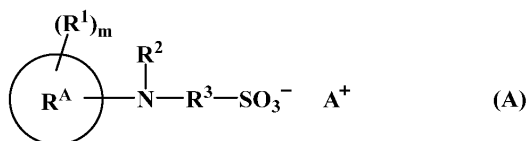
[0046] 본 발명은, 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술포산의 술포늄염 또는 요오도늄염을 포함하는 것을 필수로 하지만, 다른 술포늄염 또는 요오도늄염을 겐처로서 별도로 첨가하여도 좋다. 이 때에 겐처로서 첨가하는 술포늄염이나 요오도늄염으로는, 카르복실산, 술포산, 이미드산, 사카린 등의 술포늄염이나 요오도늄염이 적당하다. 이 때의 카르복실산은 α 위치가 불소화되어 있어도 불소화되어 있지 않아도 좋다.

[0047] 상기 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술포산의 술포늄염 또는 요오도늄염에 의한 콘트라스트 향상 효과는, 알칼리 현상에 의한 포지티브 패턴 형성이나 네거티브 패턴 형성에 있어서도, 유기 용제 현상에 있

어서의 네거티브 패턴 형성의 어느 쪽에 있어서도 유효하다.

[0048] [환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술폰산]

[0049] 상기 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술폰산의 술포늄염 또는 요오도늄염은 하기 식 (A)로 표시된다.



[0050]

[0051] 식 중, 원 R^A 는 탄소수 3~12의 환상 탄화수소기이며, 상기 환 중에 에테르기, 에스테르기, 티올기, 술폰기 또는 이중 결합을 갖고 있어도 좋고, 가교된 환이어도 좋으며, 또는 탄소수 6~10의 아릴기이다.

[0052] R^1 은 수소 원자, 또는 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기이다. m 은 0~5의 정수이다.

[0053] R^2 는 수소 원자, 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기, 아세틸기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n -프로필옥시카르보닐기, 이소프로필옥시카르보닐기, t -부톡시카르보닐기, t -아밀옥시카르보닐기, 메틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 에틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 메틸시클로헥실옥시카르보닐기, 에틸시클로헥실옥시카르보닐기, 9-플루오레닐메틸옥시카르보닐기, 알릴옥시카르보닐기, 페닐기, 벤질기, 나프틸기, 나프틸메틸기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기 또는 부톡시메틸기이다.

[0054] R^3 은 탄소수 1~24의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기이며, 히드록시기, 알콕시기, 에테르기, 에스테르기, 술폰산에스테르기, 시아노기, 할로젠 원자, 이중 결합, 삼중 결합 또는 방향족기를 포함하고 있어도 좋다.

[0055] A^+ 는 하기 식 (B)로 표시되는 술포늄 양이온 또는 하기 식 (C)로 표시되는 요오도늄 양이온이다.

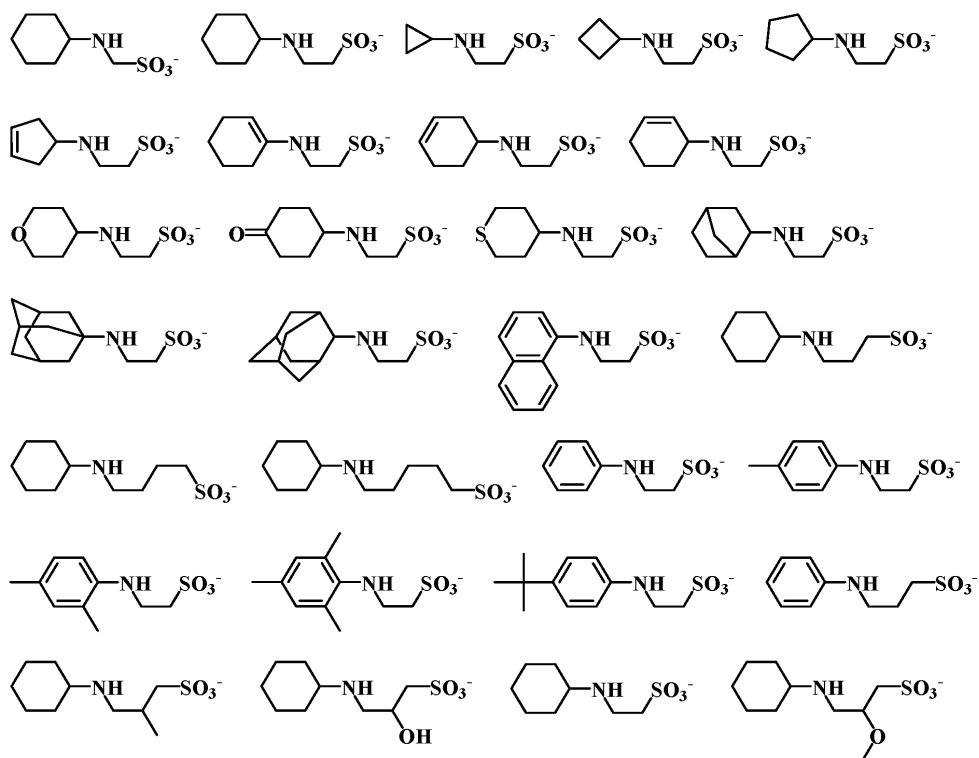


[0056]

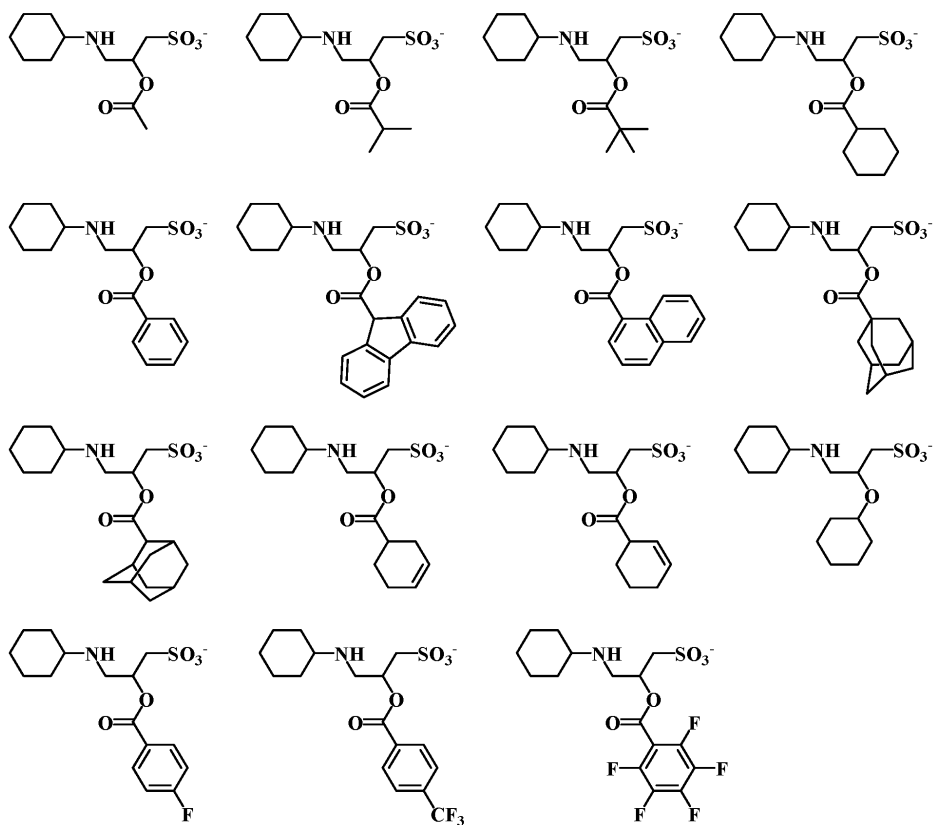
[0057] 식 중, R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알킬기 혹은 옥소알킬기, 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알케닐기 또는 옥소알케닐기, 탄소수 6~20의 아릴기, 또는 탄소수 7~12의, 아랄킬기 혹은 아릴옥소알킬기이며, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부는, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르보네이트기, 히드록시기, 카르복실기, 할로젠 원자, 시아노기, 아미드기, 니트로기, 술폰기, 술폰산에스테르기, 술폰기, 티올기 또는 술포늄염을 포함하는 치환기로 치환되어 있어도 좋고, R^4 와 R^5 는 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성하여도 좋다.

[0058] R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 탄소수 6~20의 아릴기이며, 이것의 수소 원자의 일부 또는 전부는, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의, 알킬기 또는 알콕시기로 치환되어 있어도 좋다.

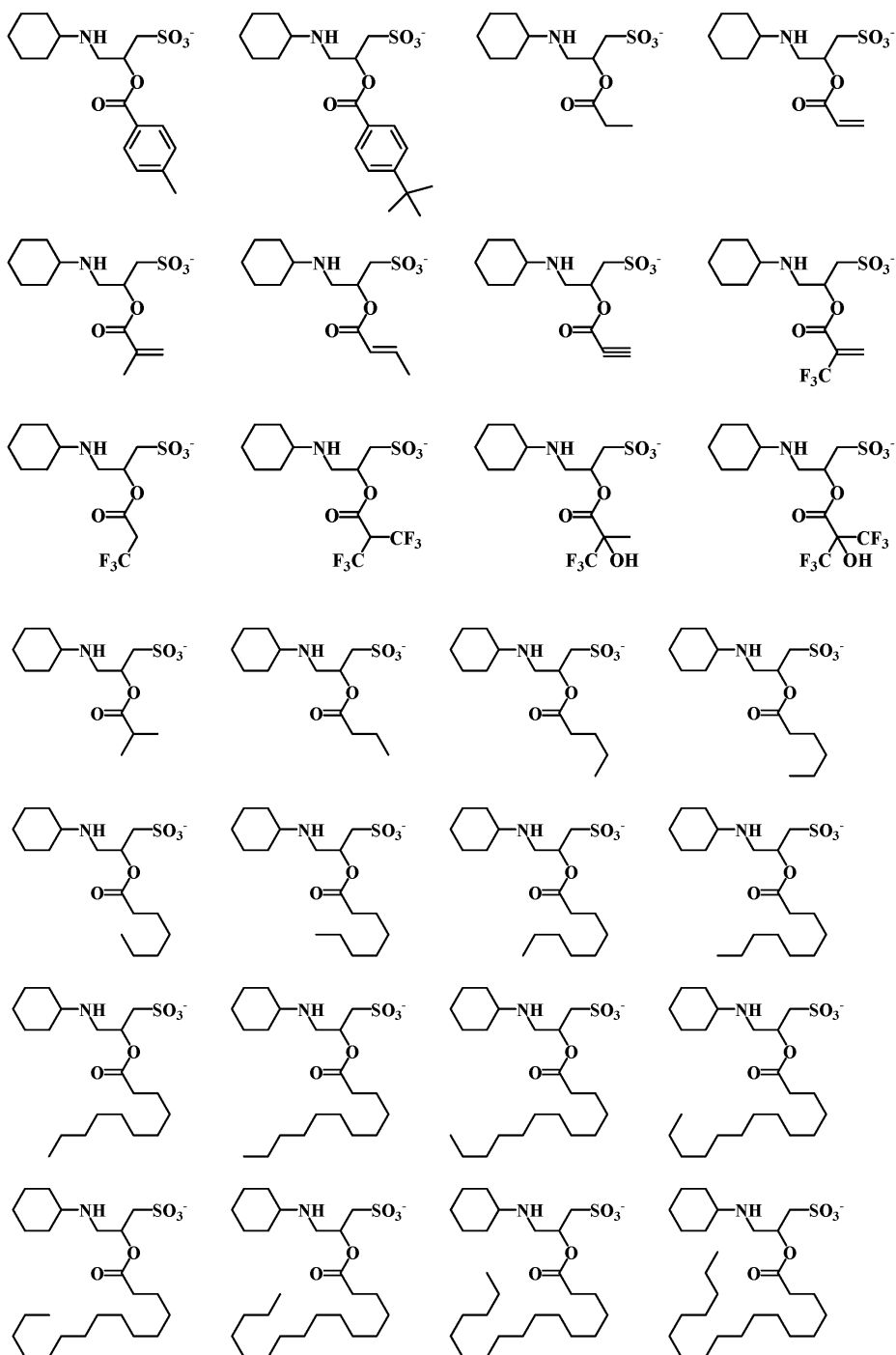
[0059] 식 (A)로 표시되는 술포늄염 또는 요오도늄염의 음이온 부분으로는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0060]

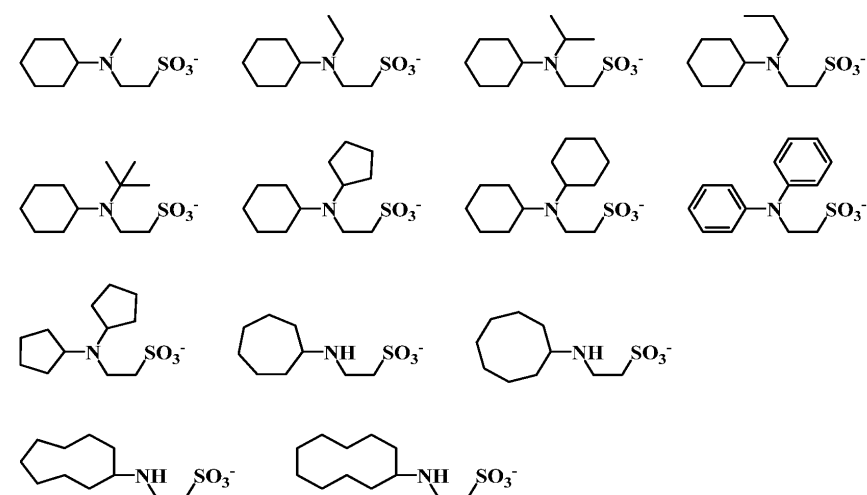
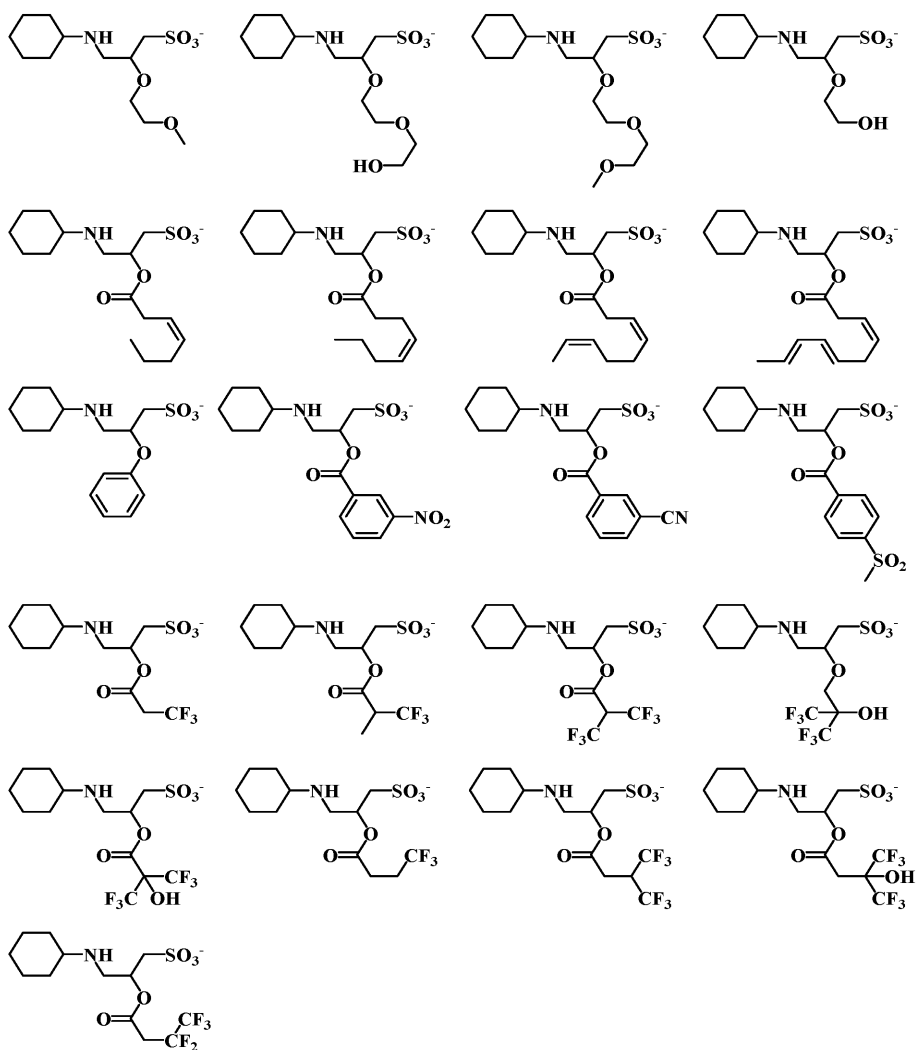


[0061]

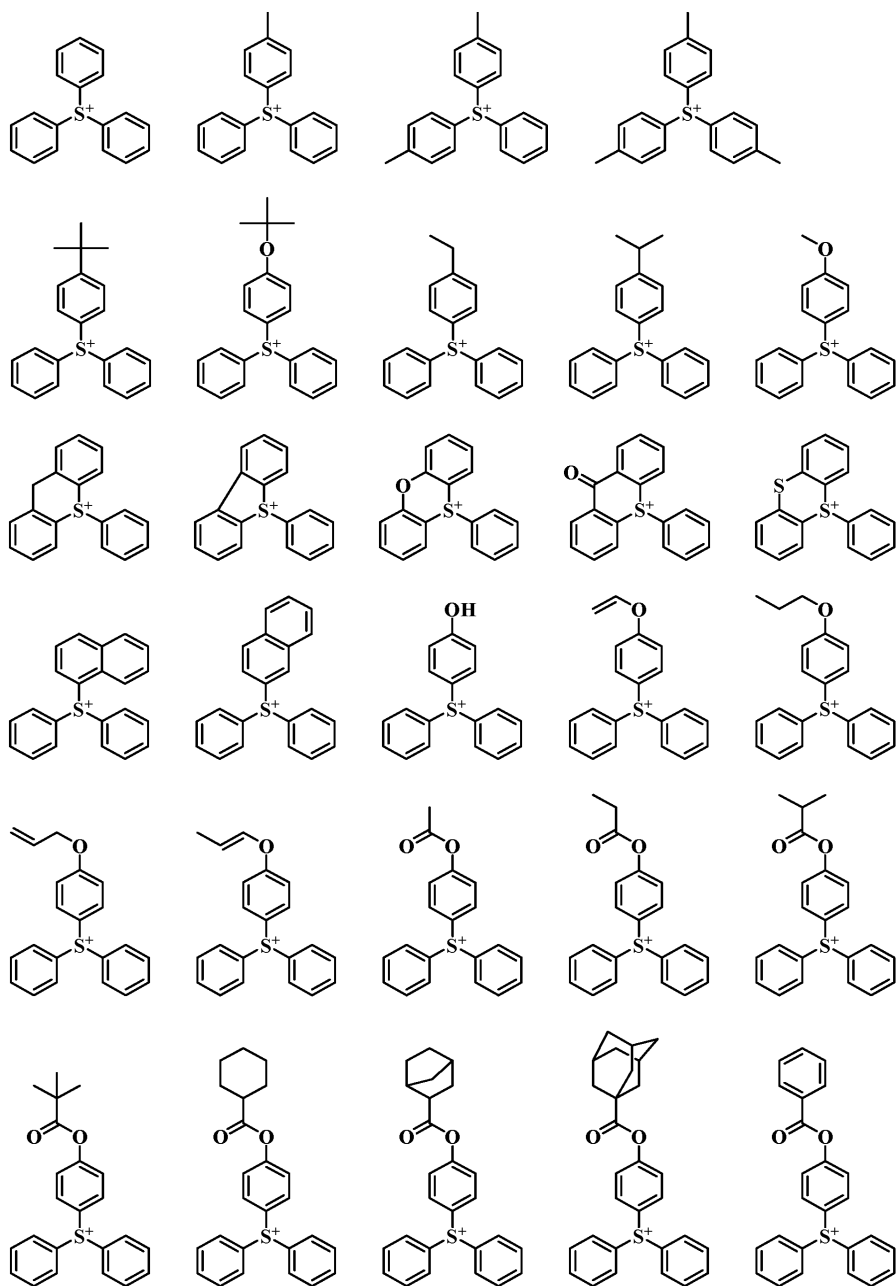


[0062]

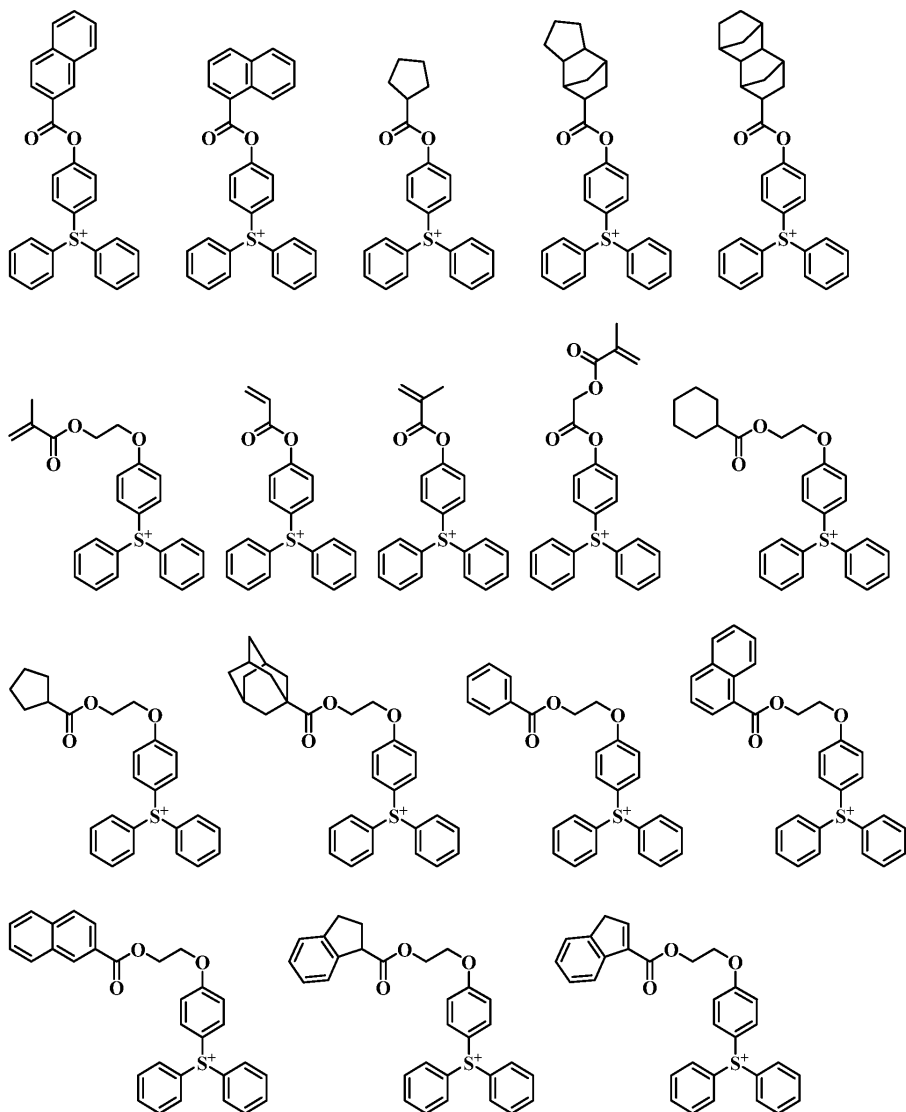
[0063]



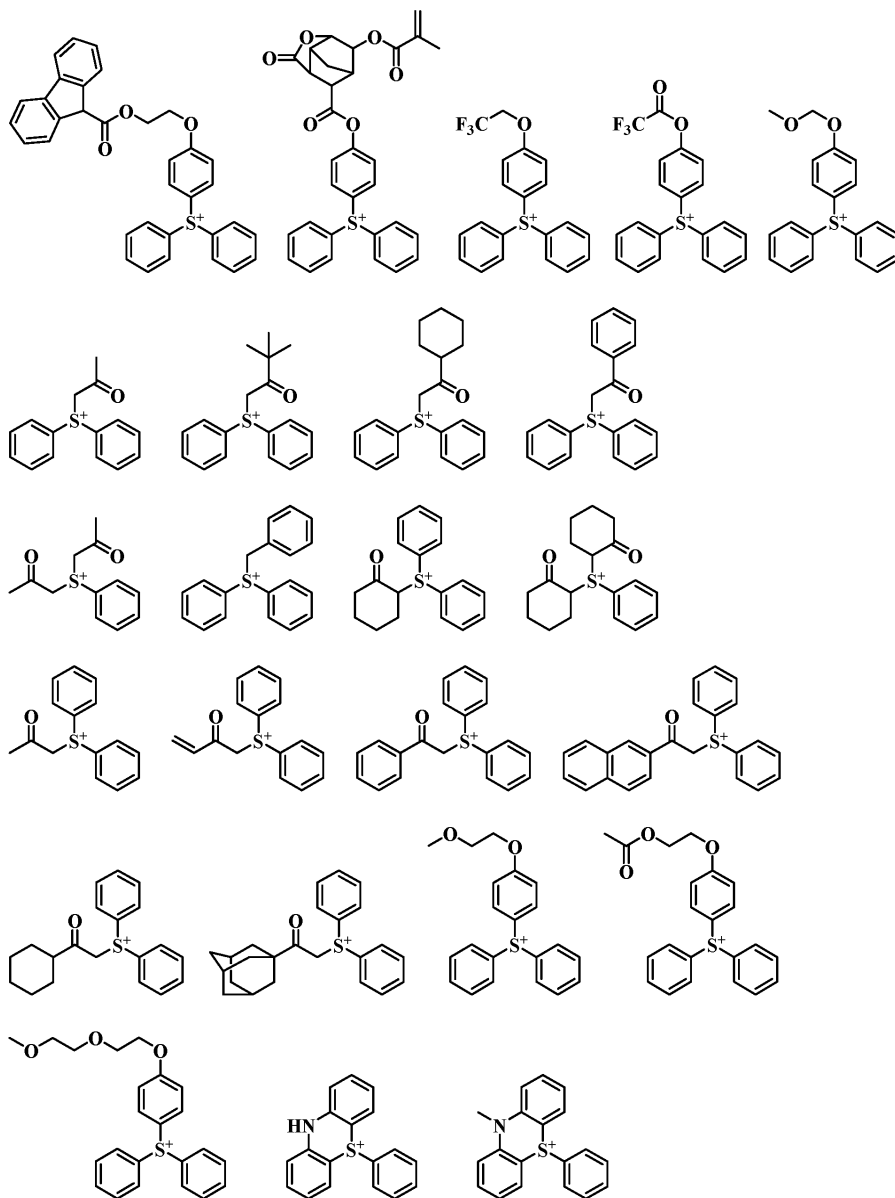
[0066] 식 (B)로 표시되는 술포늄 양이온으로는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



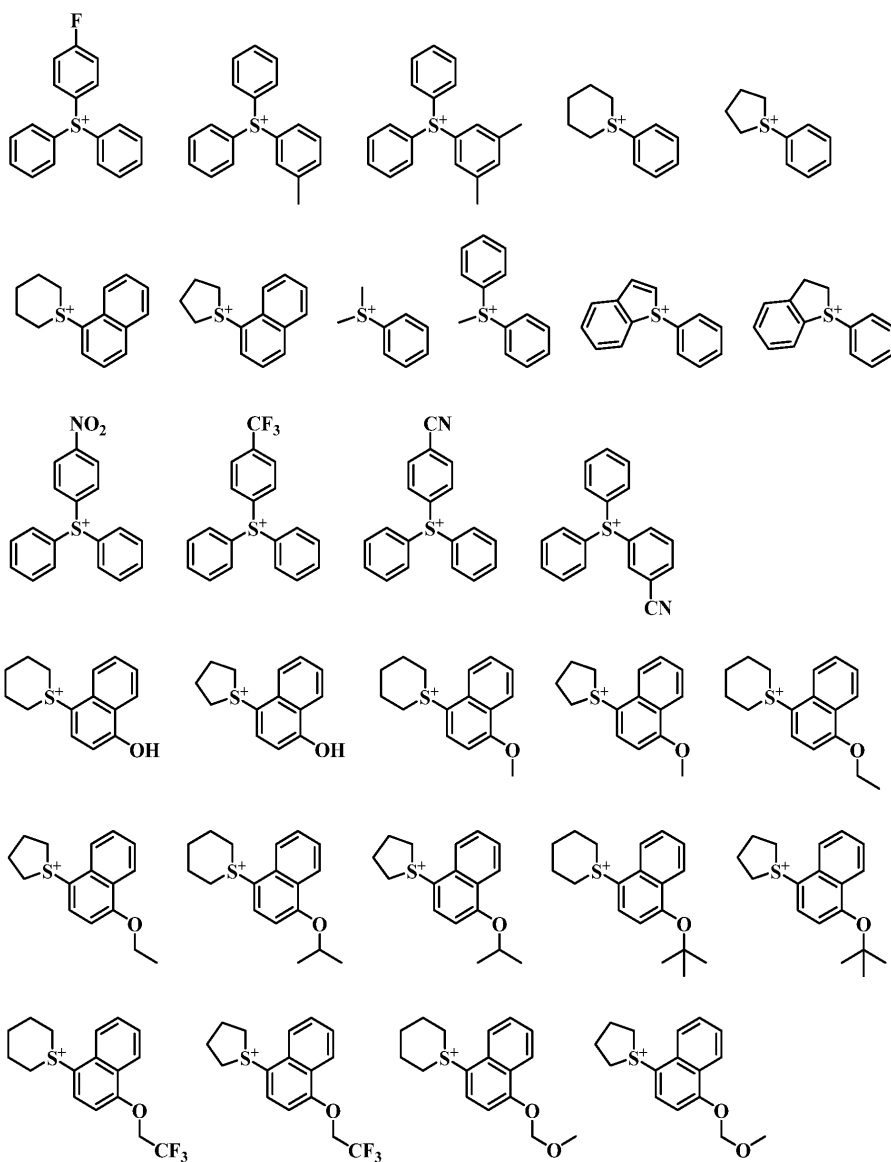
[0068]



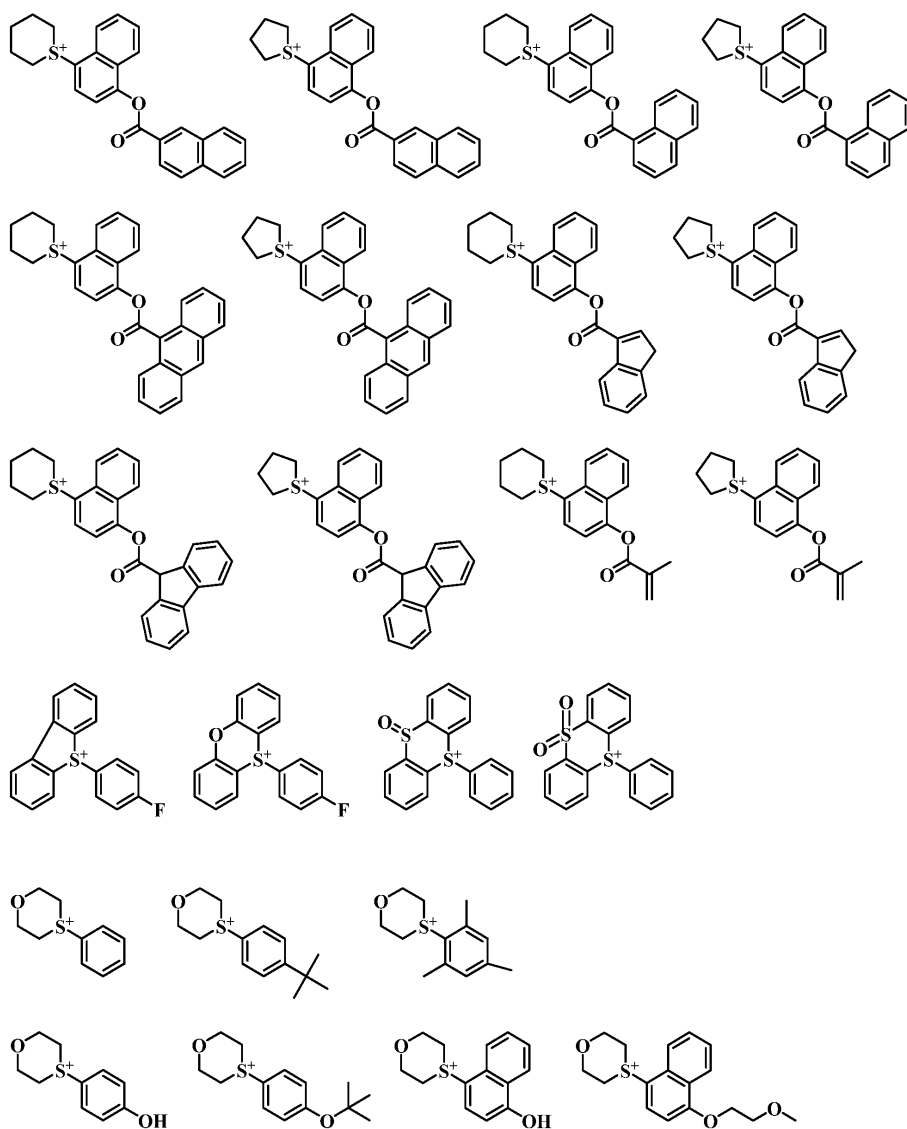
[0069]



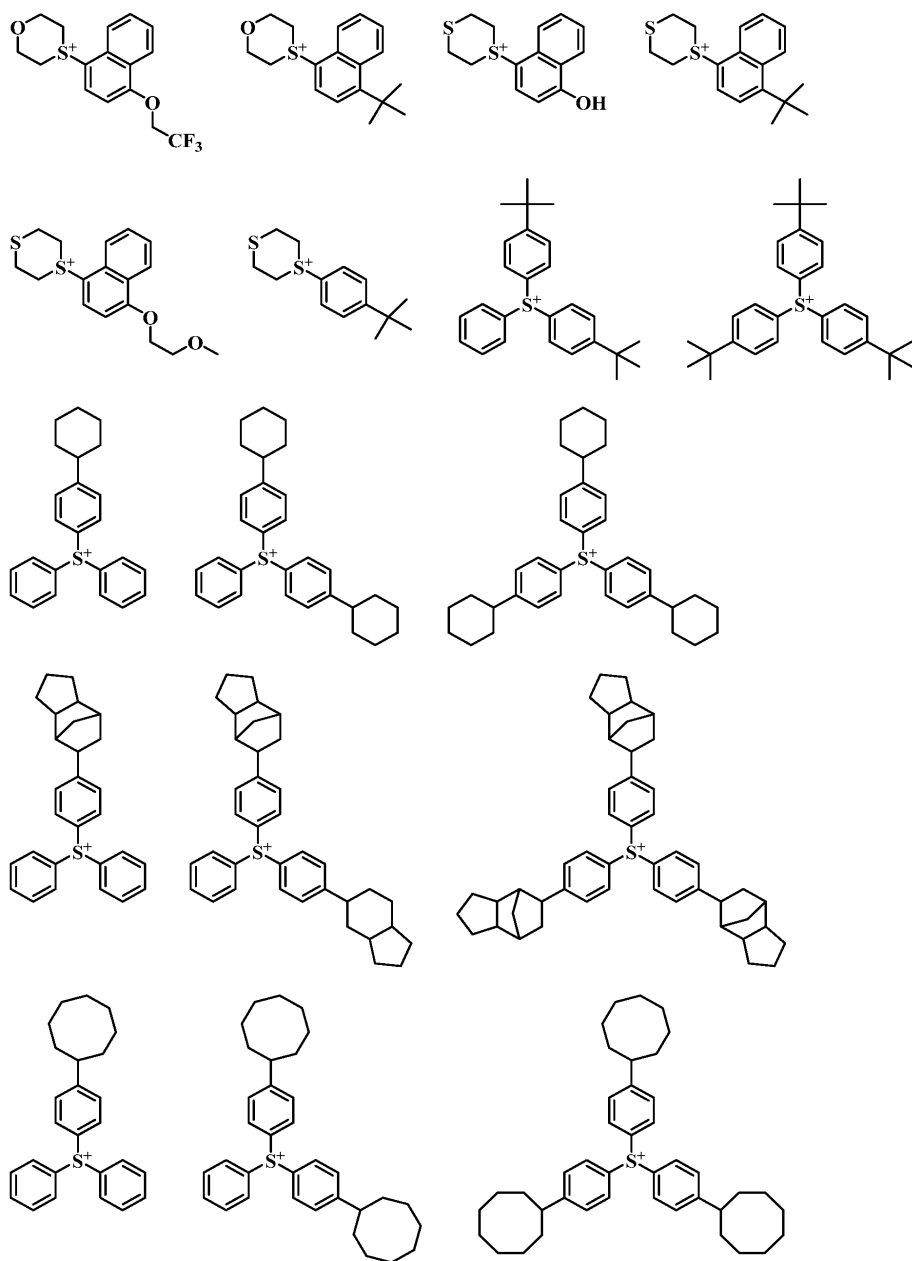
[0070]



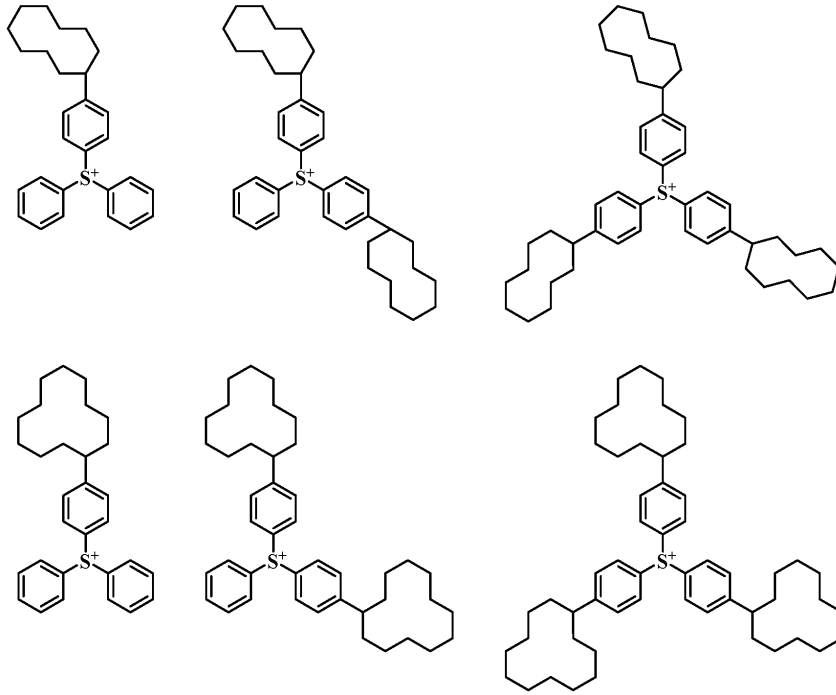
[0071]



[0073]



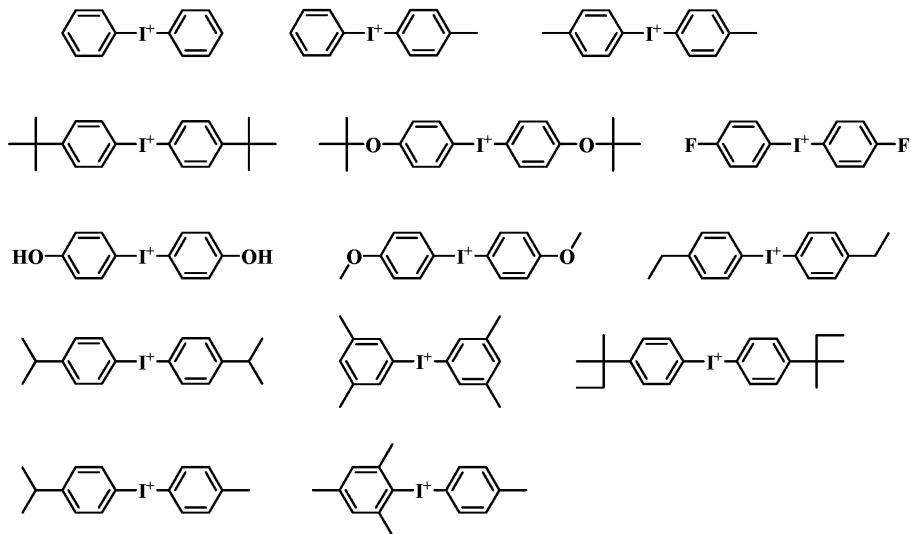
[0074]



[0075]

[0076]

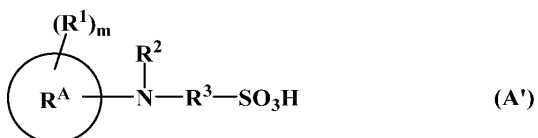
식 (C)로 표시되는 요오도늄 양이온으로는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0077]

[0078]

식 (A)로 표시되는 술포늄염 또는 요오도늄염의 합성 방법으로는, 하기 식 (A')로 표시되는 카르복실산을, 이 카르복실산보다도 약산인 술포늄염 또는 요오도늄염과 이온 교환하는 방법을 들 수 있다. 이러한 카르복실산보다도 약한 산으로는 탄산을 들 수 있다. 또는, 하기 식 (A')로 표시되는 카르복실산의 나트륨염을 술포늄클로라이드 또는 요오도늄클로라이드와 이온 교환하여 합성할 수도 있다.



[0079]

[0080]

(식 중, R^A , $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 및 m 은 상기와 동일하다.)

[0081]

식 (A')로 표시되는 술포산으로는 시판 제품을 이용할 수 있다.

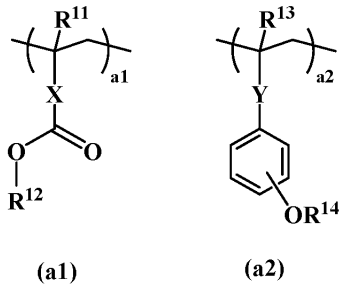
[0082]

본 발명의 레지스트 재료에 있어서, 식 (A)로 표시되는 술포늄염 또는 요오도늄염의 배합량은, 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여, 감도와 산 확산 억제 효과의 관점에서 0.001~50 질량부가 바람직하고, 0.01~20 질량부

가 보다 바람직하다.

[0083] [베이스 폴리머]

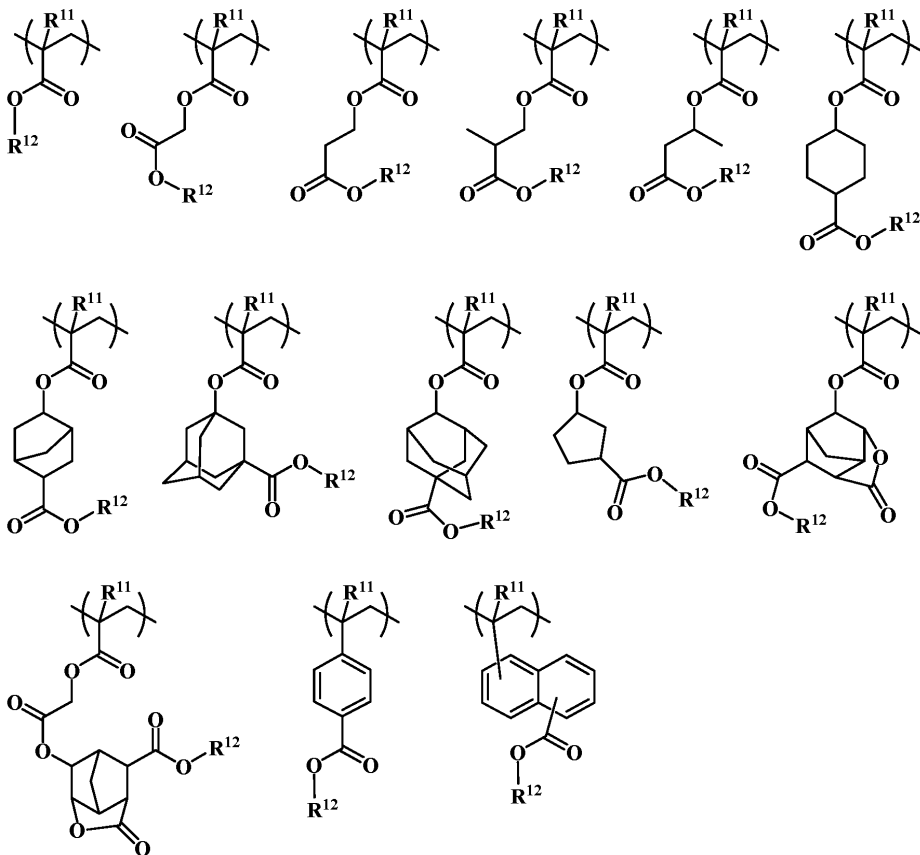
[0084] 본 발명의 레지스트 재료에 포함되는 베이스 폴리머는, 포지티브형 레지스트 재료의 경우, 산 불안정기를 포함하는 반복 단위를 포함한다. 산 불안정기를 포함하는 반복 단위로서는, 하기 식 (a1)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 a1라고 한다.), 또는 식 (a2)로 표시되는 반복 단위(이하, 반복 단위 a2라고 한다.)가 바람직하다.



[0085]

[0086] 식 중, R^{11} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{12} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 산 불안정기이다. X는 단결합, 에스테르기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 락톤환을 포함하는 탄소수 1~12의 연결기이지만, 단결합, 페닐렌기 또는 나프틸렌기가 바람직하다. Y는 단결합 또는 에스테르기이지만, 단결합이 바람직하다.

[0087] 반복 단위 a1로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, R^{11} 및 R^{12} 는 상기와 동일하다.



[0088]

[0089] 반복 단위 a1 및 a2 중의 R^{12} 및 R^{14} 로 표시되는 산 불안정기로서는 여러 가지가 선정되지만, 예컨대, 일본 특허 공개 제2013-80033호 공보나 일본 특허 공개 제2013-83821호 공보에 기재된 산 불안정기를 이용할 수 있다.

[0090] 전형적으로는 상기 산 불안정기로서는 하기 식 (AL-1)~식 (AL-3)으로 표시되는 것을 들 수 있다.

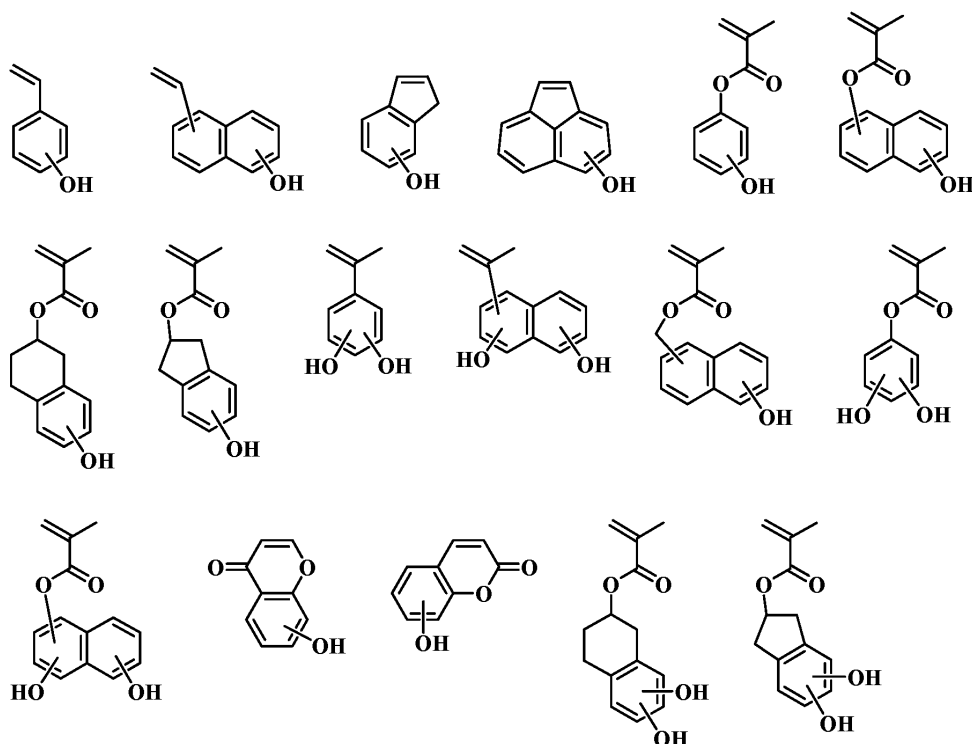


[0091]

[0092] 식 (AL-1) 및 식 (AL-2) 중, R^{15} 및 R^{18} 은 탄소수 1~40, 특히 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기 등의 1가 탄화수소기이고, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 불소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋다. R^{16} 및 R^{17} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기 등의 1가 탄화수소기이고, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 불소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋다. $A1$ 은 0~10, 특히 1~5의 정수이다. R^{16} 과 R^{17} , R^{16} 과 R^{18} , 또는 R^{17} 과 R^{18} 은 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자 또는 탄소 원자 및 산소 원자와 함께 탄소수 3~20, 바람직하게는 4~16의 환, 특히 지환을 형성하여도 좋다.

[0093] 식 (AL-3) 중, R^{19} , R^{20} 및 R^{21} 은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기 등의 1가 탄화수소기이고, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 불소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋다. R^{19} 와 R^{20} , R^{19} 와 R^{21} , 또는 R^{20} 과 R^{21} 은 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 3~20, 바람직하게는 4~16의 환, 특히 지환을 형성하여도 좋다.

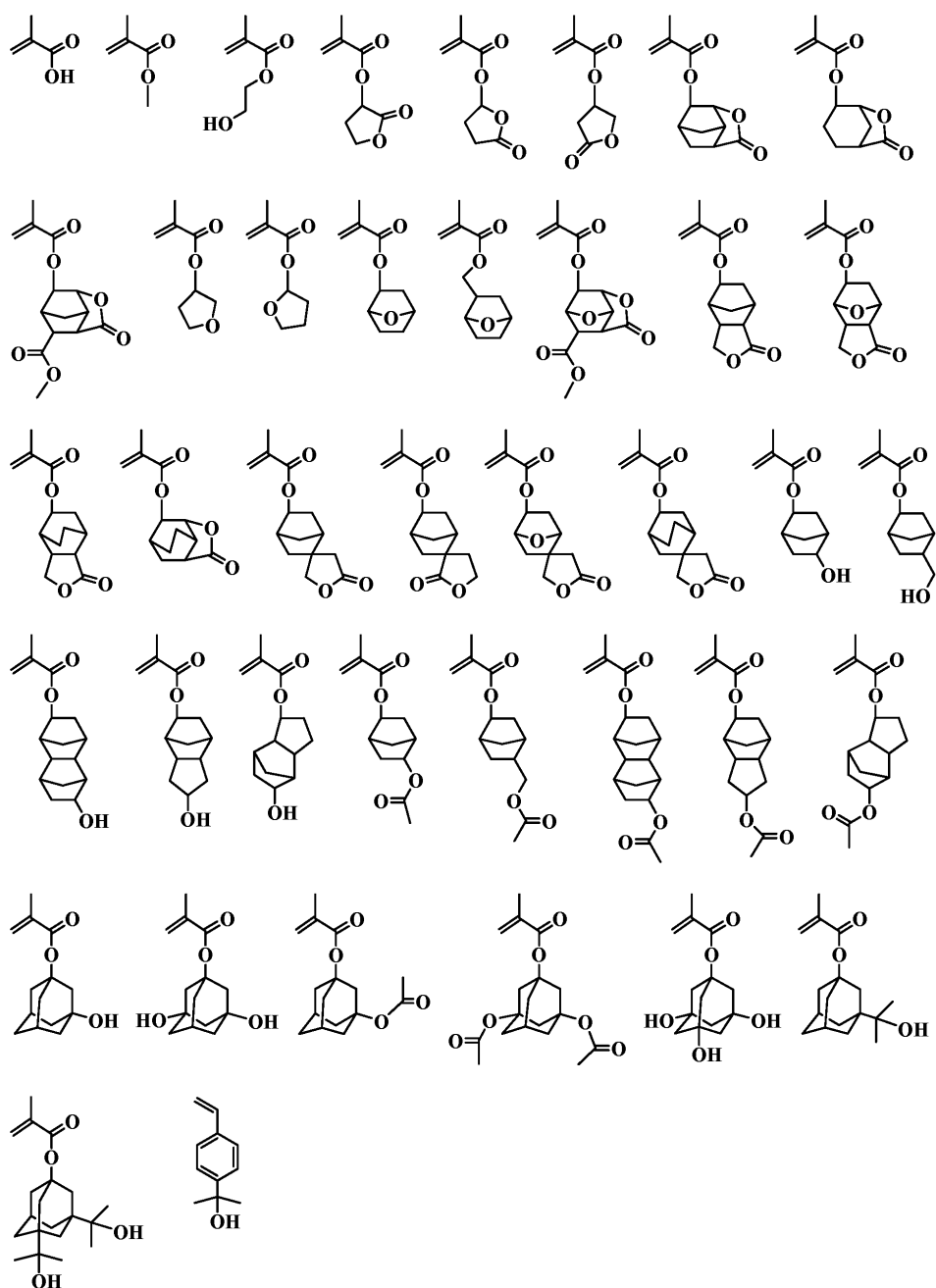
[0094] 상기 베이스 폴리머는, 밀착성 기로서 페놀성 히드록시기를 포함하는 반복 단위 b를 더 포함하여도 좋다. 반복 단위 b를 부여하는 모노머로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



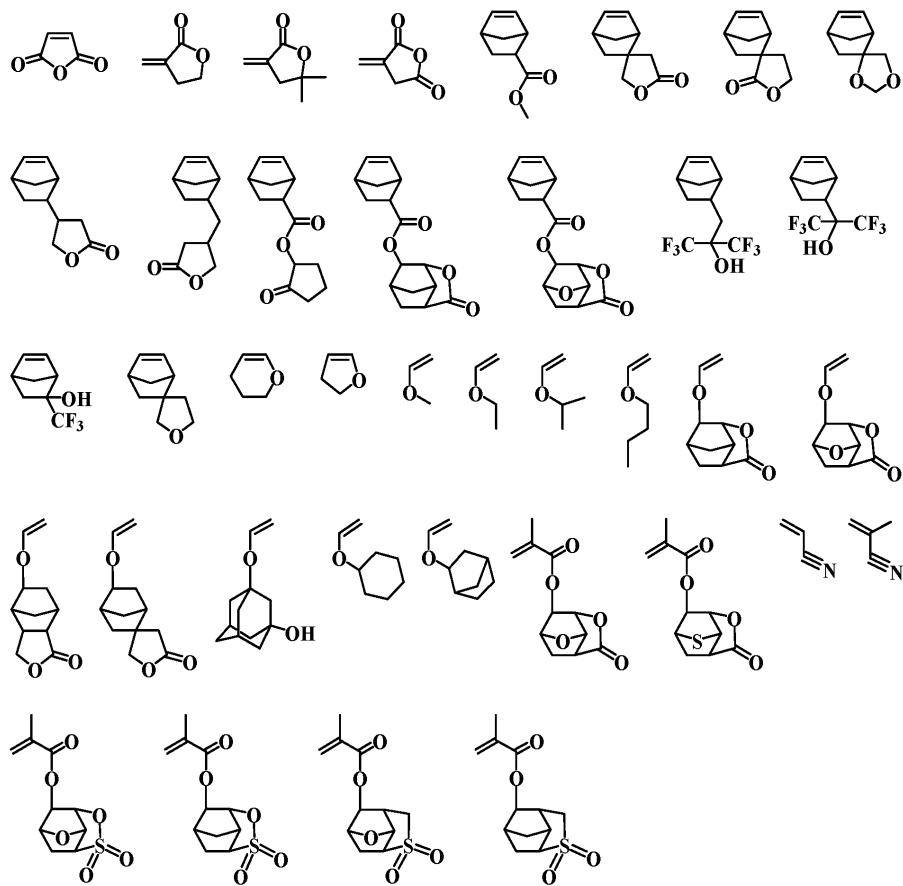
[0095]

[0096] 상기 베이스 폴리머는, 다른 밀착성 기로서 히드록시기, 락톤환, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기 또는 시아

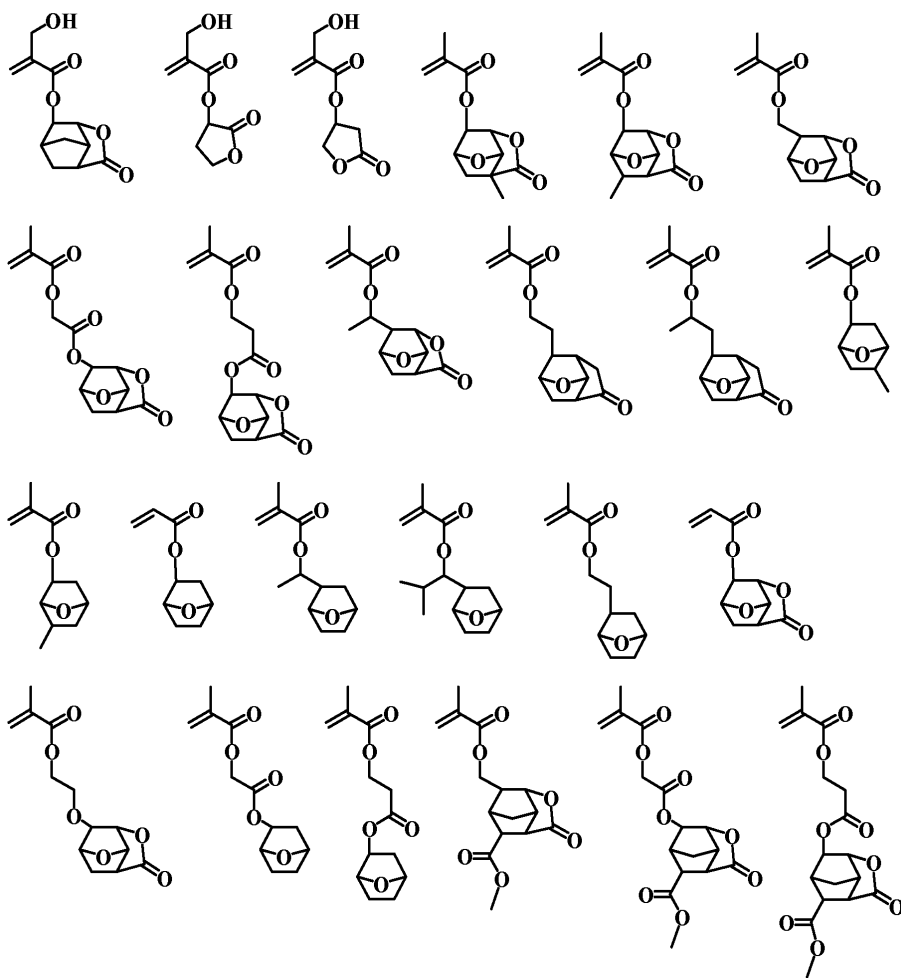
노기를 포함하는 반복 단위 c를 더 포함하여도 좋다. 반복 단위 c를 부여하는 모노머로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



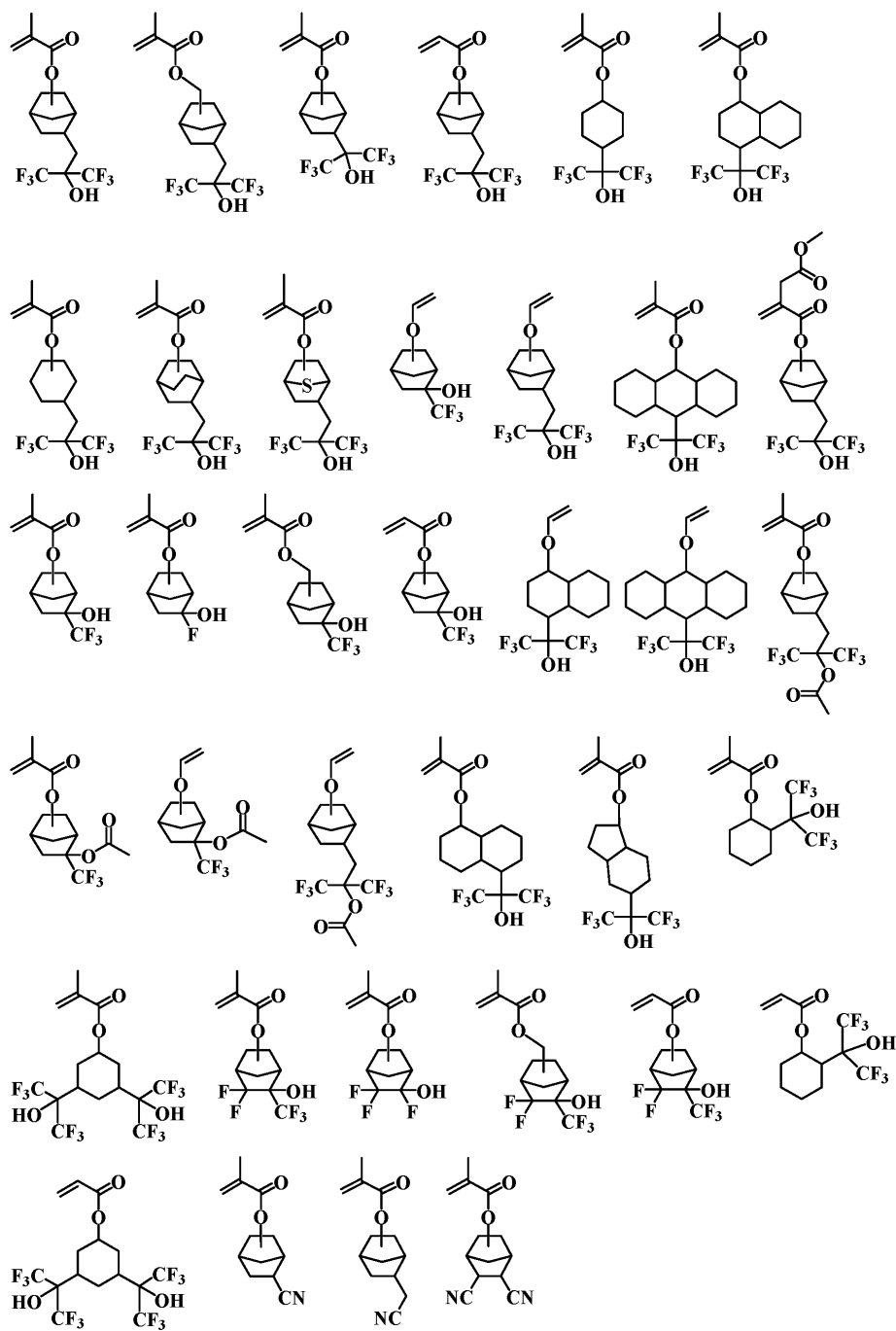
[0097]



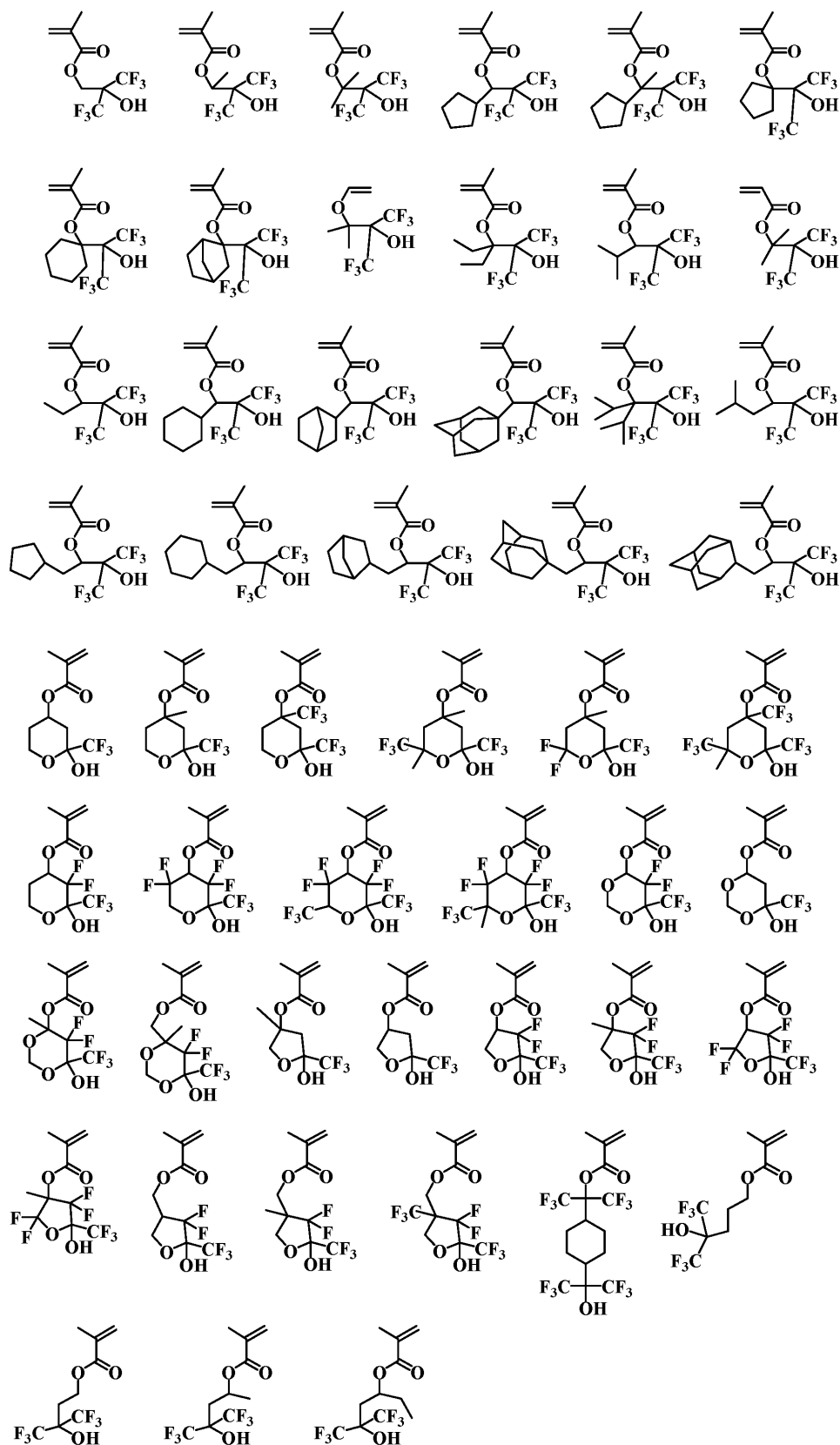
[0098]

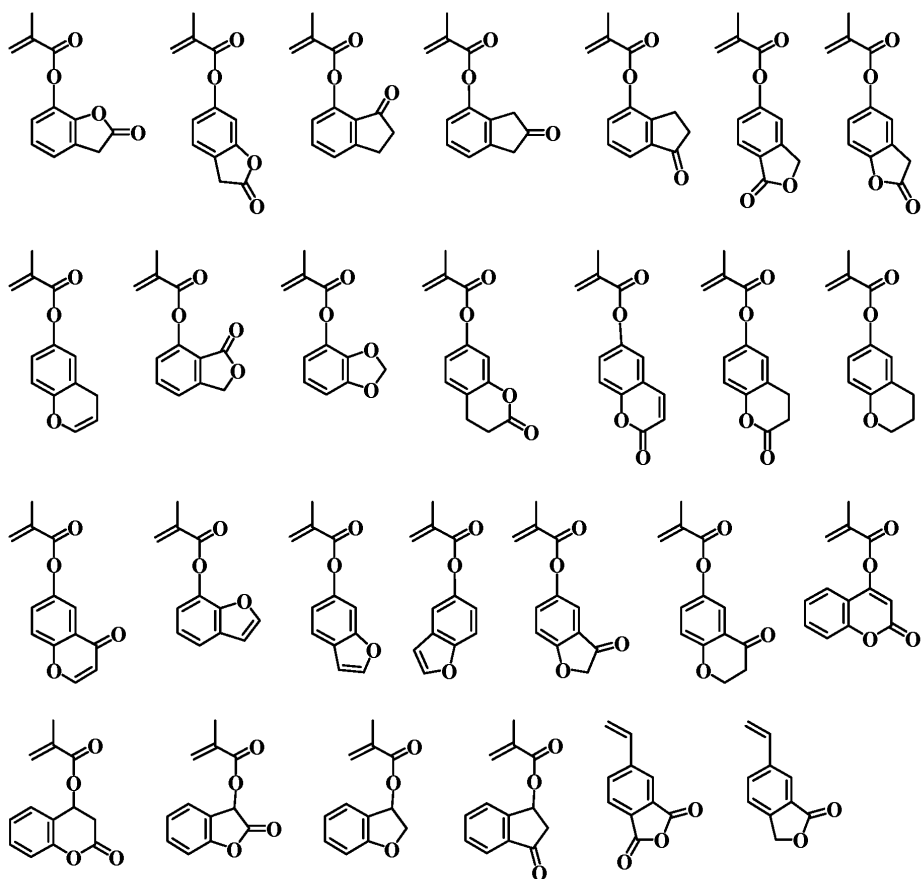


[0099]



[0100]

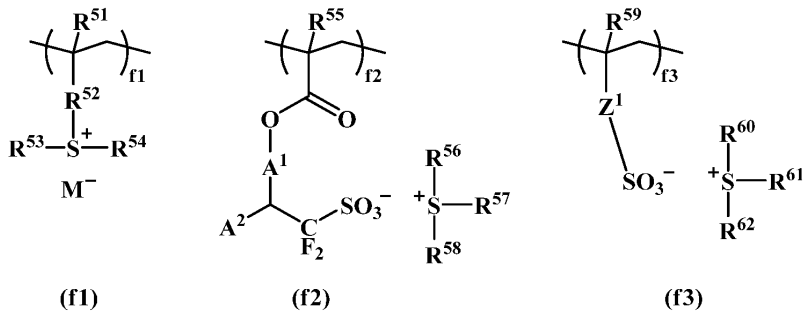




[0103]

본 특허 공개 제2005-84365호 공보에는, 특정 술폰산이 발생하는 중합성 올레핀을 포함하는 술포늄염이나 요오도늄염이 제안되어 있다. 일본 특허 공개 제2006-178317호 공보에는, 술폰산이 주쇄에 직결된 술포늄염이 제안되어 있다.

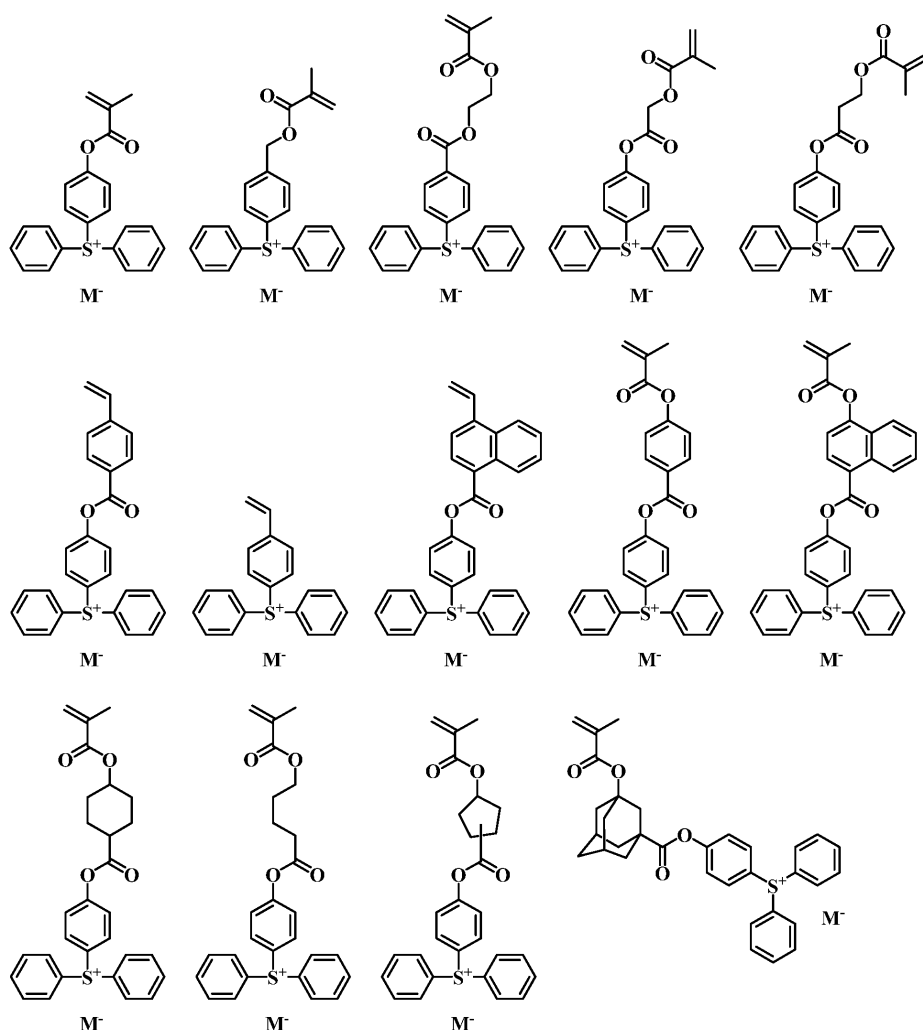
[0110] 바람직한 반복 단위 f로서는, 하기 식 (f1)~식 (f3)으로 표시되는 반복 단위(이하, 각각 반복 단위 f1, 반복 단위 f2, 반복 단위 f3라고 한다.)를 들 수 있다. 또한, 반복 단위 f1~f3는 1종 단독으로 사용하여도, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.



[0111]

[0112] 식 중, R^{51} , R^{55} 및 R^{59} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{52} 는 단결합, 페닐렌기, $-O-R^{63}-$ 또는 $-C(=O)-Y^1-R^{63}-$ 이고, Y^1 은 $-O-$ 또는 $-NH-$ 이며, R^{63} 은 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 혹은 히드록시기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알킬렌기 혹은 알케닐렌기, 또는 페닐렌기이다. R^{53} , R^{54} , R^{56} , R^{57} , R^{58} , R^{60} , R^{61} 및 R^{62} 는 각각 독립적으로 카르보닐기, 에스테르기 혹은 에테르기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 아릴기, 탄소수 7~20의 아랄킬기, 혹은 머캅토펜기이다. A^1 은 단결합, $-A^0-C(=O)-O-$, $-A^0-O-$ 또는 $-A^0-O-C(=O)-$ 이고, A^0 은 카르보닐기, 에스테르기 또는 에테르기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~12의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기이다. A^2 는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. Z^1 은 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, $-O-R^{64}-$ 또는 $-C(=O)-Z^2-R^{64}-$ 이고, Z^2 는 $-O-$ 또는 $-NH-$ 이고, R^{64} 는 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 혹은 히드록시기를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~6의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의, 알킬렌기 혹은 알케닐렌기, 또는 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, 혹은 트리플루오로메틸기로 치환된 페닐렌기이다. M^- 는 비구핵성 카운터 이온을 나타낸다. f1, f2 및 f3은 $0 \leq f1 \leq 0.5$, $0 \leq f2 \leq 0.5$, $0 \leq f3 \leq 0.5$ 및 $0 < f1 + f2 + f3 \leq 0.5$ 를 만족하는 양수이다.

[0113] 반복 단위 f1를 부여하는 모노머로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, M^- 은 비구핵성 카운터 이온을 나타낸다.



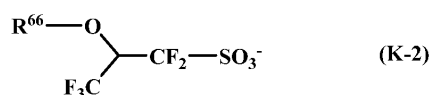
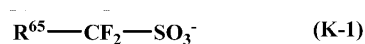
[0114]

[0115]

M⁺로 표시되는 비구형성 카운터 이온으로는, 염화물 이온, 브롬화물 이온 등의 할라이드 이온, 트리플레이트, 1,1,1-트리플루오로에탄술포네이트, 노나플루오로부탄술포네이트 등의 플루오로알킬술포네이트, 토실레이트, 벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 1,2,3,4,5-펜타플루오로벤젠술포네이트 등의 아릴술포네이트, 메실레이트, 부탄술포네이트 등의 알킬술포네이트, 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 비스(퍼플루오로에틸술포닐)이미드, 비스(퍼플루오로부틸술포닐)이미드 등의 이미드산, 트리스(트리플루오로메틸술포닐)메티드, 트리스(퍼플루오로에틸술포닐)메티드 등의 메티드산을 들 수 있다.

[0116]

상기 비구형성 카운터 이온으로는, 또한, 하기 식 (K-1)로 표시되는 α 위치가 플루오로 치환된 술포산 이온, 하기 식 (K-2)로 표시되는 α 및 β 위치가 플루오로 치환된 술포산 이온 등을 들 수 있다.



[0117]

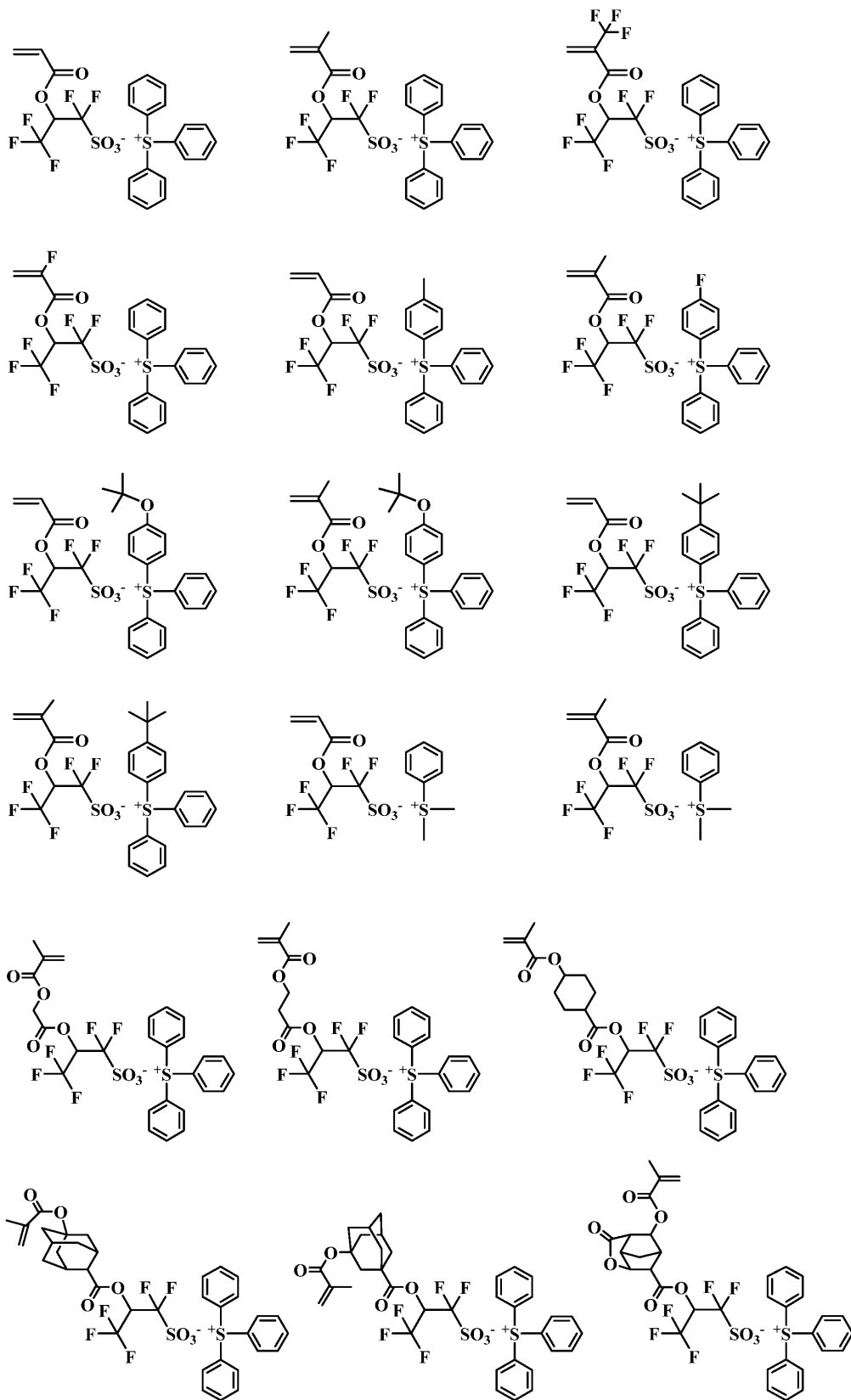
[0118]

식 (K-1) 중, R⁶⁵는 수소 원자, 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 또는 탄소수 6~20의 아릴기이고, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 락톤환 또는 불소 원자를 포함하고 있어도 좋다.

[0119]

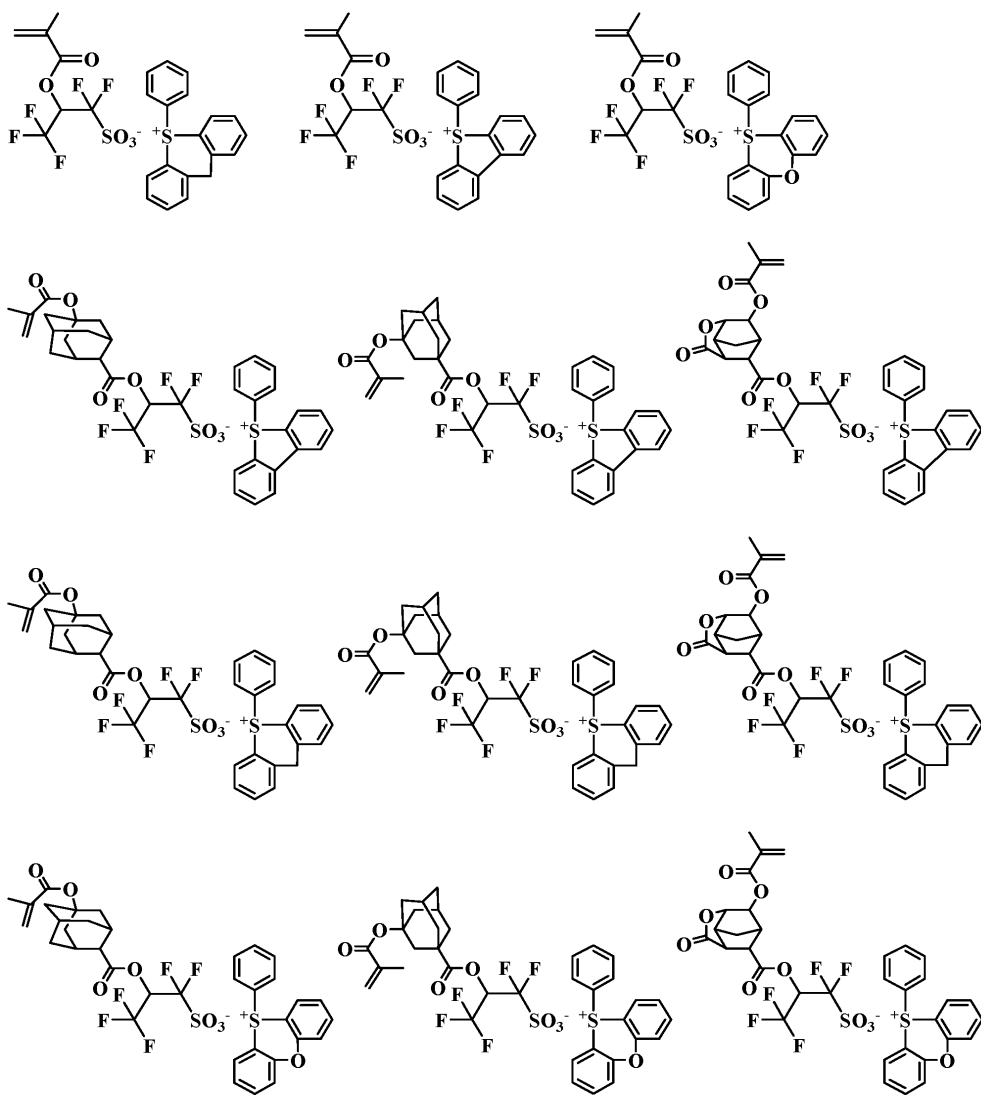
식 (K-2) 중, R⁶⁶은 수소 원자, 탄소수 1~30의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬기, 아실기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 탄소수 6~20의 아릴기, 또는 아릴옥시기이고, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기 또는 락톤환을 포함하고 있어도 좋다.

[0120] 반복 단위 f2를 부여하는 모노머로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

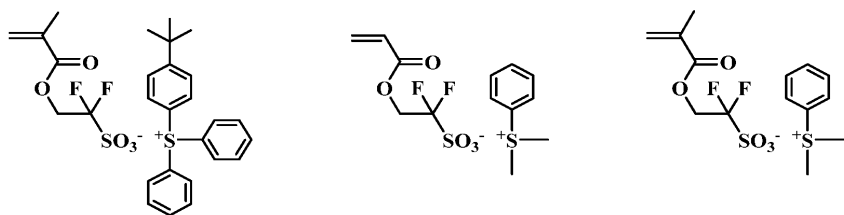
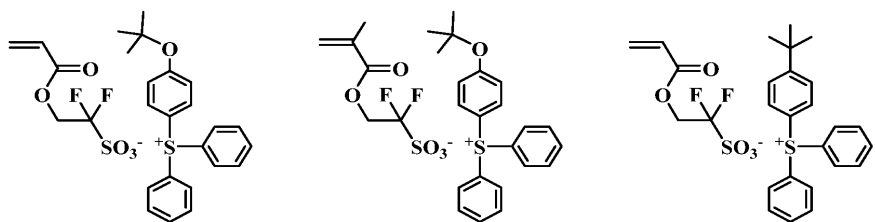
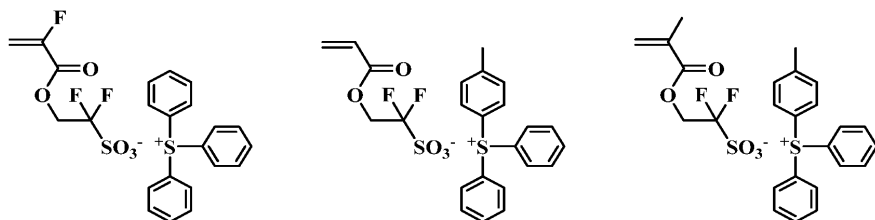
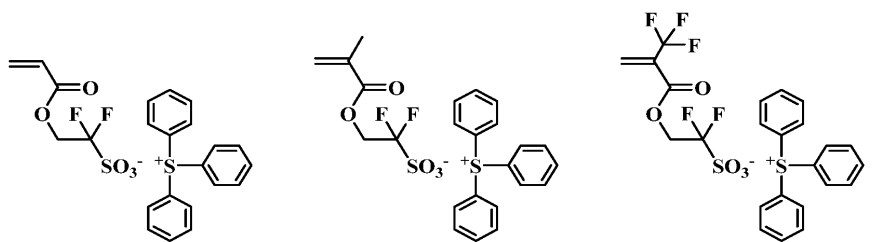


[0121]

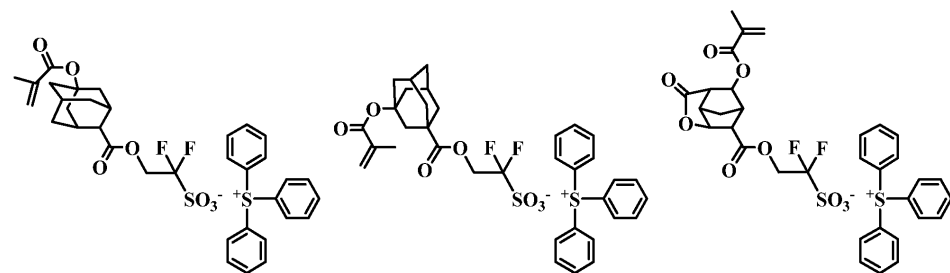
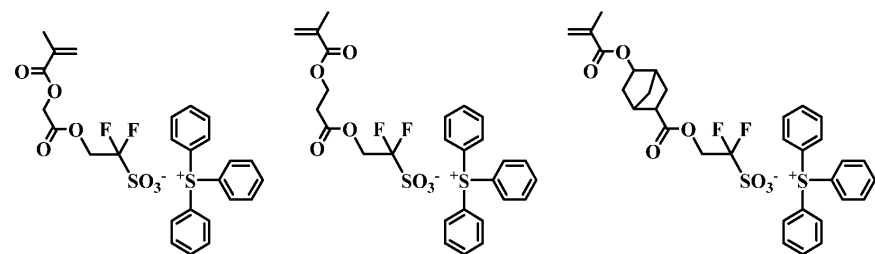
[0122]



[0123]

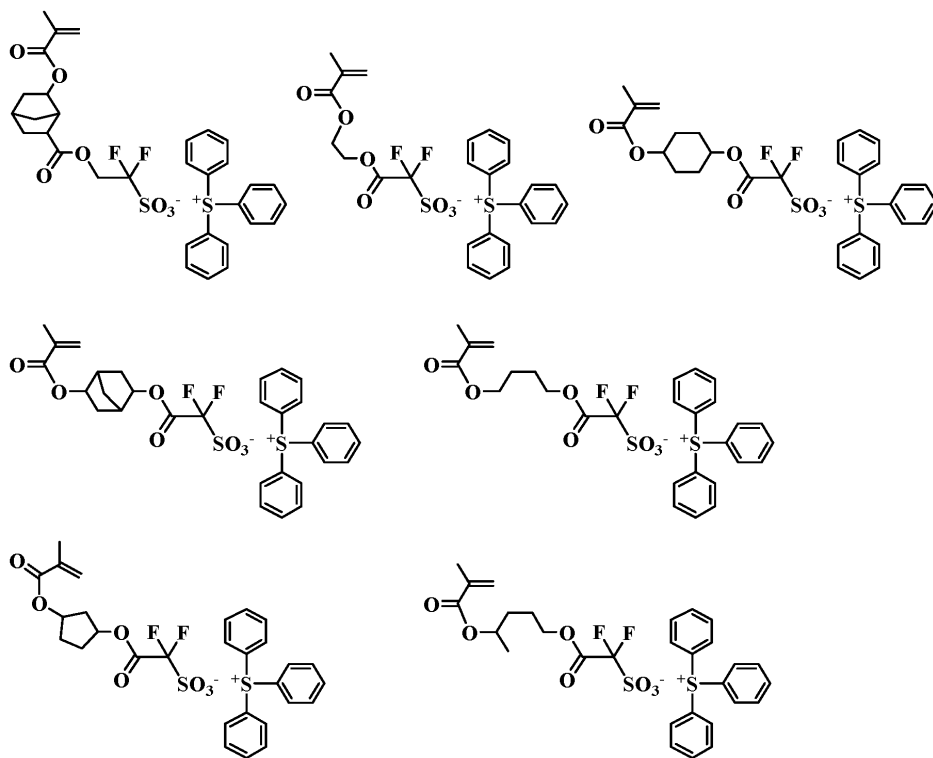


[0124]

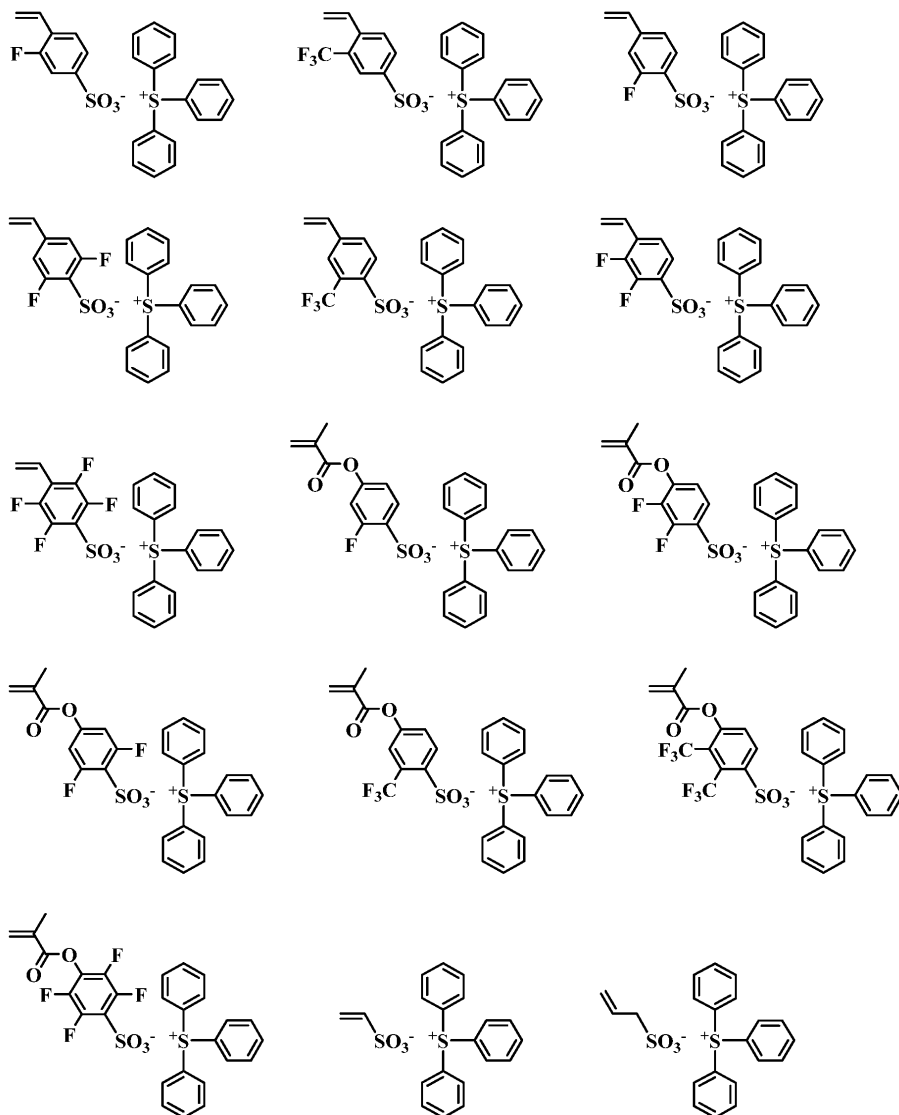


[0125]

[0126] 반복 단위 f3을 부여하는 모노머로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0127]



[0128]

[0129]

폴리머 주쇄에 산 발생제를 결합시킴으로써 산 확산을 작게 하고, 산 확산의 회피해짐에 기인한 해상성의 저하를 방지할 수 있다. 또한, 산 발생제가 균일하게 분산됨으로써 에지 러프니스가 개선된다. 또한, 반복 단위 f1~f3에서 선택되는 적어도 하나의 반복 단위를 포함하는 베이스 폴리머를 이용하는 경우, 후술하는 광산 발생제의 배합을 생략할 수 있다.

[0130]

포지티브형 레지스트 재료용의 베이스 폴리머로서는, 산 불안정기를 포함하는 반복 단위 a1 또는 a2를 필수로 한다. 이 경우, 반복 단위 a1, a2, b, c, d, e, f1, f2 및 f3의 함유 비율은, $0 \leq a1 < 1.0$, $0 \leq a2 < 1.0$, $0 < a1 + a2 < 1.0$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d \leq 0.8$, $0 \leq e \leq 0.8$, $0 \leq f1 \leq 0.5$, $0 \leq f2 \leq 0.5$ 및 $0 \leq f3 \leq 0.5$ 가 바람직하고, $0 \leq a1 \leq 0.9$, $0 \leq a2 \leq 0.9$, $0.1 \leq a1 + a2 \leq 0.9$, $0 \leq b \leq 0.8$, $0 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.7$, $0 \leq e \leq 0.7$, $0 \leq f1 \leq 0.4$, $0 \leq f2 \leq 0.4$ 및 $0 \leq f3 \leq 0.4$ 가 보다 바람직하며, $0 \leq a1 \leq 0.8$, $0 \leq a2 \leq 0.8$, $0.1 \leq a1 + a2 \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.75$, $0 \leq c \leq 0.75$, $0 \leq d \leq 0.6$, $0 \leq e \leq 0.6$, $0 \leq f1 \leq 0.3$, $0 \leq f2 \leq 0.3$ 및 $0 \leq f3 \leq 0.3$ 이 더욱 바람직하다. 또한, $a1 + a2 + b + c + d + e + f1 + f2 + f3 = 1.0$ 이다.

[0131]

한편, 네거티브형 레지스트 재료용의 베이스 폴리머는 산 불안정기가 반드시 필요하지는 않다. 이러한 베이스 폴리머로서는, 반복 단위 b 를 포함하고, 필요에 따라서 반복 단위 c , d , e , f_1 , f_2 및/또는 f_3 을 더 포함하는 것을 들 수 있다. 이들 반복 단위의 함유 비율은, $0 < b \leq 1.0$, $0 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d \leq 0.8$, $0 \leq e \leq 0.8$, $0 \leq f_1 \leq 0.5$, $0 \leq f_2 \leq 0.5$ 및 $0 \leq f_3 \leq 0.5$ 이고, 바람직하게는 $0.2 \leq b \leq 1.0$, $0 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.7$, $0 \leq e \leq 0.7$, $0 \leq f_1 \leq 0.4$, $0 \leq f_2 \leq 0.4$ 및 $0 \leq f_3 \leq 0.4$, 더욱 바람직하게는 $0.3 \leq b \leq 1.0$, $0 \leq c \leq 0.75$, $0 \leq d \leq 0.6$, $0 \leq e \leq 0.6$, $0 \leq f_1 \leq 0.3$, $0 \leq f_2 \leq 0.3$ 및 $0 \leq f_3 \leq 0.3$ 이다. 또한, $b+c+d+e+f_1+f_2+f_3=1.0$ 이다.

[0132]

상기 베이스 폴리머를 합성하기 위해서는, 예컨대, 전술한 반복 단위를 부여하는 모노머를, 유기 용제 중, 라디

칼 중합개시제를 가하여 가열 중합을 행하면 된다.

[0133] 중합시에 사용하는 유기 용제로서는, 톨루엔, 벤젠, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산 등을 들 수 있다. 중합개시제로서는, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드 등을 들 수 있다. 중합시의 온도는 바람직하게는 50~80℃이다. 반응 시간은 바람직하게는 2~100시간, 보다 바람직하게는 5~20시간이다.

[0134] 히드록시스티렌이나 히드록시비닐나프탈렌을 공중합하는 경우는, 히드록시스티렌이나 히드록시비닐나프탈렌 대신에 아세톡시스티렌이나 아세톡시비닐나프탈렌을 이용하고, 중합 후 상기 알칼리 가수분해에 의해 아세톡시기를 탈보호하여 히드록시스티렌이나 히드록시비닐나프탈렌으로 하여도 좋다.

[0135] 알칼리 가수분해시의 염기로서는 암모니아수, 트리에틸아민 등을 사용할 수 있다. 또한, 반응 온도는 바람직하게는 -20~100℃, 보다 바람직하게는 0~60℃이다. 반응 시간은 바람직하게는 0.2~100시간, 보다 바람직하게는 0.5~20시간이다.

[0136] 상기 베이스 폴리머는, 용제로서 테트라히드로푸란(THF)을 이용한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)이, 바람직하게는 1,000~500,000, 보다 바람직하게는 2,000~30,000이다. Mw가 지나치게 작으면 레지스트 재료가 내열성이 뒤떨어지는 것으로 되고, 지나치게 크면 알칼리 용해성이 저하하여, 패턴 형성 후에 팟팅 현상이 발생하기 쉽게 된다.

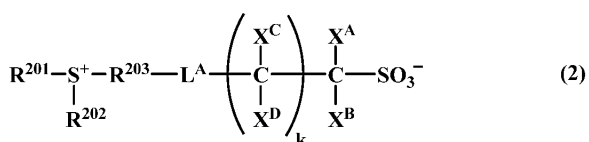
[0137] 또한, 상기 베이스 폴리머에 있어서 분자량 분포(Mw/Mn)가 넓은 경우는, 저분자량이나 고분자량의 폴리머가 존재하기 때문에, 노광 후, 패턴 상에 이물이 보이거나 패턴의 형상이 악화되거나 할 우려가 있다. 패턴 룰이 미세화함에 따라, Mw나 분자량 분포의 영향이 커지기 쉬우므로, 미세한 패턴 치수에 적합하게 이용되는 레지스트 재료를 얻기 위해서는, 상기 베이스 폴리머의 분자량 분포는 1.0~2.0, 특히 1.0~1.5로 협분산인 것이 바람직하다.

[0138] 상기 베이스 폴리머는, 조성 비율, Mw, 분자량 분포가 상이한 2개 이상의 폴리머를 포함하여도 좋다.

[0139] [산 발생제]

[0140] 식 (A)로 표시되는 술포늄염 또는 요오도늄염 및 상기 베이스 폴리머를 포함하는 레지스트 재료에 산 발생제를 첨가함으로써, 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료 혹은 화학 증폭 네거티브형 레지스트 재료로서 기능하게 할 수 있다. 상기 산 발생제로서는, 예컨대, 활성 광선 또는 방사선에 감응하여 산을 발생시키는 화합물(광산 발생제)을 들 수 있다. 광산 발생제로서는, 고에너지선 조사에 의해 산을 발생시키는 화합물이라면 어떠한 것이라도 상관없지만, 술포산, 이미드산 또는 메티드산을 발생시키는 것이 바람직하다. 적합한 광산 발생제로서는 술포늄염, 요오도늄염, 술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시이미드, 옥심-O-술포네이트 유형의 산 발생제 등이 있다. 광산 발생제의 구체예로서는, 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0122]~[0142]에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.

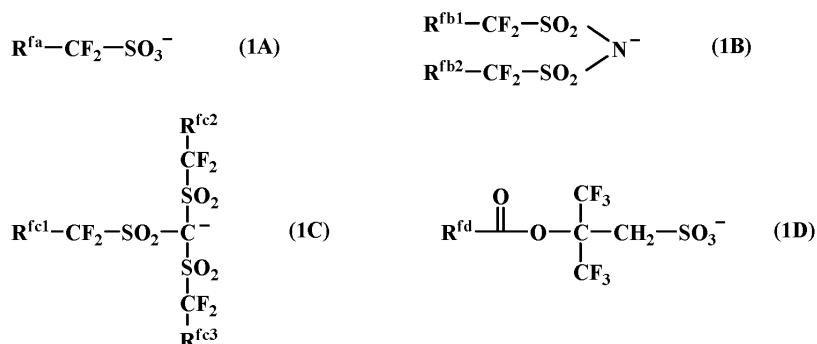
[0141] 또한, 광산 발생제로서는 하기 식 (1) 또는 식 (2)로 표시되는 것도 적합하게 사용할 수 있다.



[0142]

[0143] 식 (1) 중, R¹⁰¹, R¹⁰² 및 R¹⁰³은 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. 또한, R¹⁰¹, R¹⁰² 및 R¹⁰³ 중 어느 2개 이상은 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성하여도 좋다.

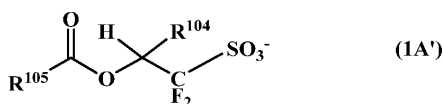
[0144] 식 (1) 중, X^- 는 하기 식 (1A)~식 (1D)에서 선택되는 음이온을 나타낸다.



[0145]

[0146] 식 (1A) 중, R^{fa} 는 불소 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~40의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다.

[0147] 식 (1A)로 표시되는 음이온으로는 하기 식 (1A')로 표시되는 것이 바람직하다.



[0148]

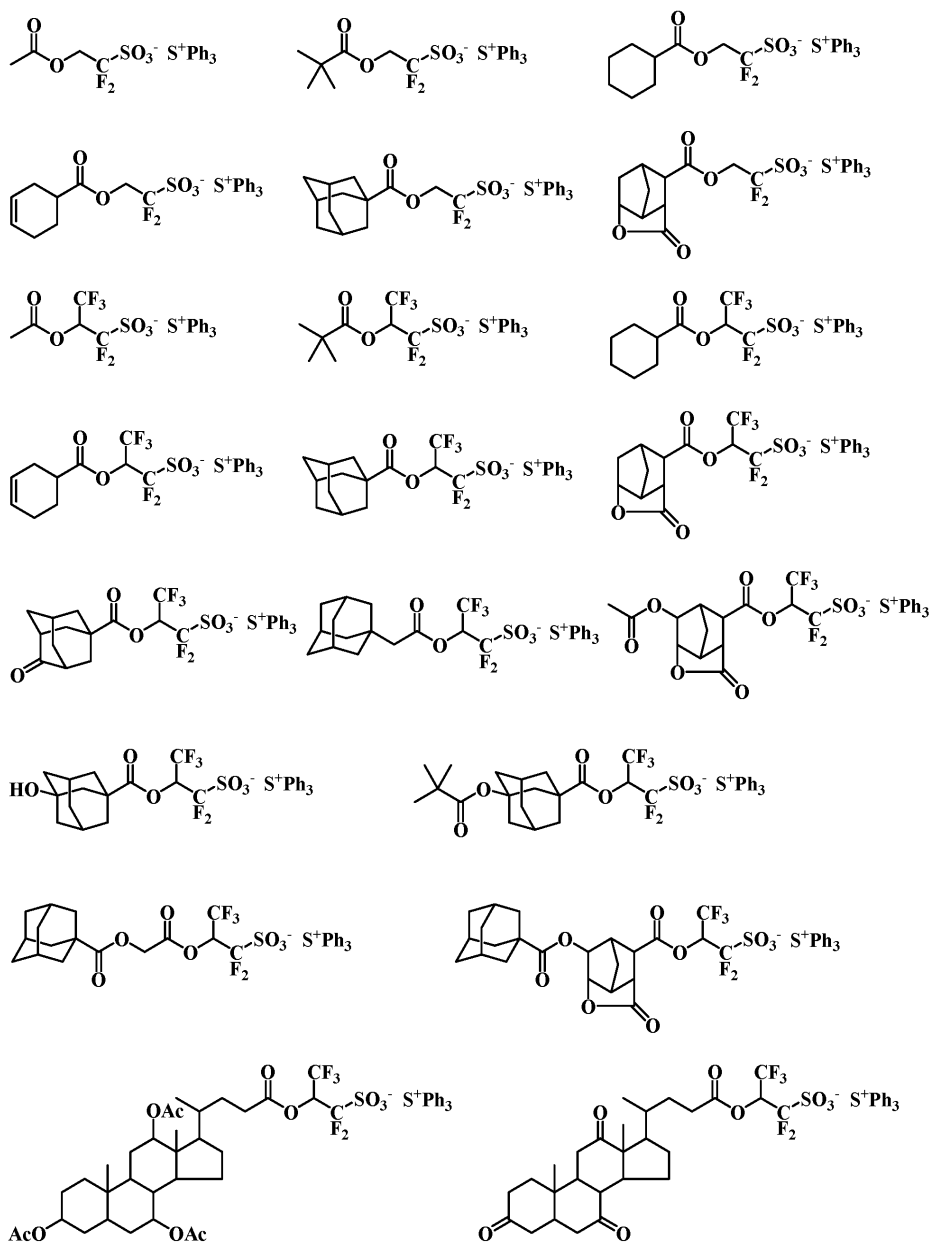
[0149] 식 (1A') 중, R^{104} 는 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 바람직하게는 트리플루오로메틸기이다. R^{105} 는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~38의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. 상기 헤테로 원자로서는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 할로겐 원자 등이 바람직하고, 산소 원자가 보다 바람직하다. 상기 1가 탄화수소기로서는, 미세 패턴 형성에 있어서 고해상성을 얻는다는 점에서, 특히 탄소수 6~30인 것이 바람직하다. 상기 1가 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 3-시클로헥세닐기, 헵틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 운테실기, 트리데실기, 펜타데실기, 헵타데실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-아다만틸메틸기, 노르보르닐기, 노르보르닐메틸기, 트리스클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 테트라시클로도데카닐메틸기, 디시클로헥실메틸기, 이코사닐기, 알릴기, 벤질기, 디페닐메틸기, 테트라히드로푸릴기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 메틸티오메틸기, 아세트아미드메틸기, 트리플루오로에틸기, (2-메톡시에톡시)메틸기, 아세톡시메틸기, 2-카르복시-1-시클로헥실기, 2-옥소프로필기, 4-옥소-1-아다만틸기, 3-옥소시클로헥실기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 기의 수소 원자의 일부는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로겐 원자 등의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 좋고, 혹은 이들 기의 일부의 탄소 원자 사이에 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자 함유기가 개재하고 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르기, 에스테르기, 술폰산에스테르기, 카르보네이트기, 락톤환, 술포환, 카르복실산 무수물, 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0150]

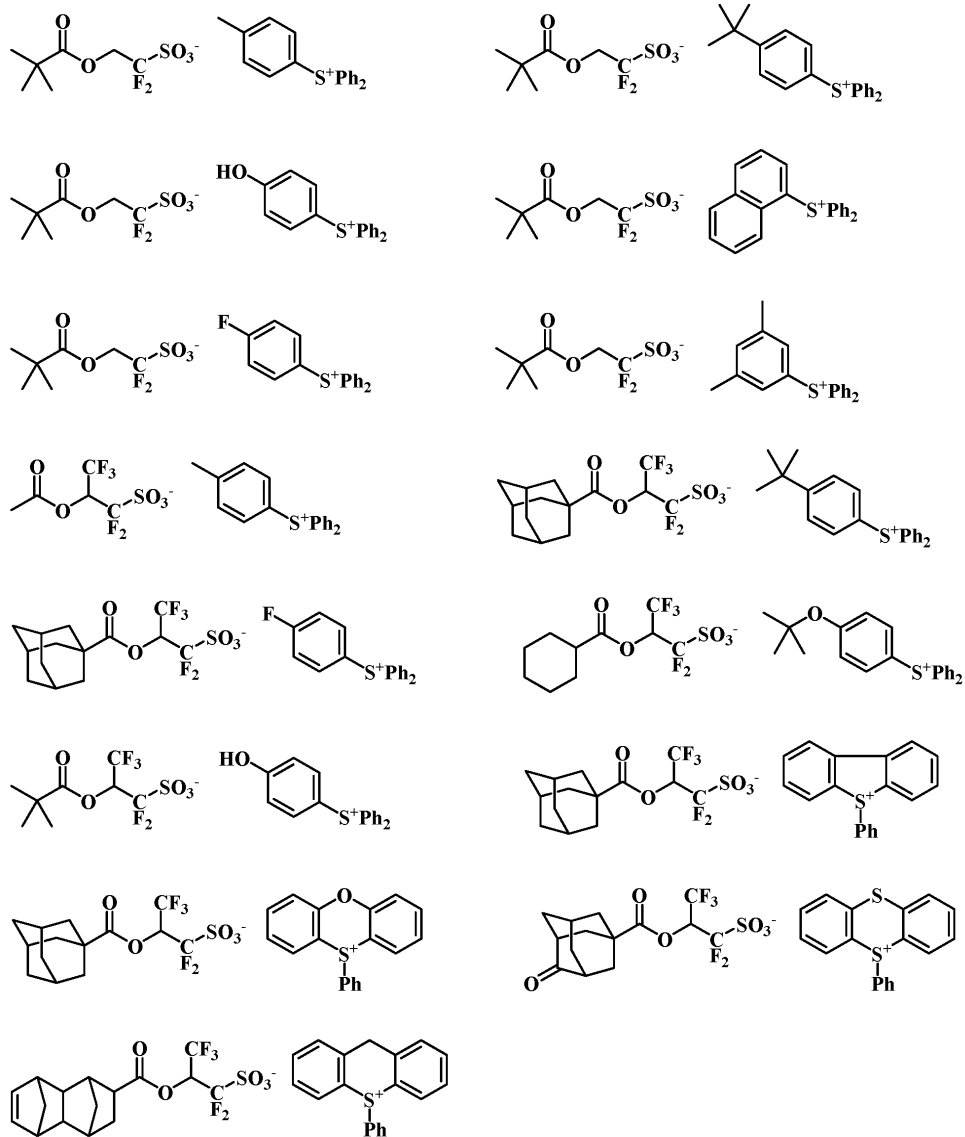
식 (1A')로 표시되는 음이온을 포함하는 술포늄염의 합성에 관해서는, 일본 특허 공개 제2007-145797호 공보, 일본 특허 공개 제2008-106045호 공보, 일본 특허 공개 제2009-7327호 공보, 일본 특허 공개 제2009-258695호 공보 등에 상세히 기재되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 제2010-215608호 공보, 일본 특허 공개 제2012-41320호 공보, 일본 특허 공개 제2012-106986호 공보, 일본 특허 공개 제2012-153644호 공보 등에 기재된 술포늄염도 적합하게 이용된다.

[0151]

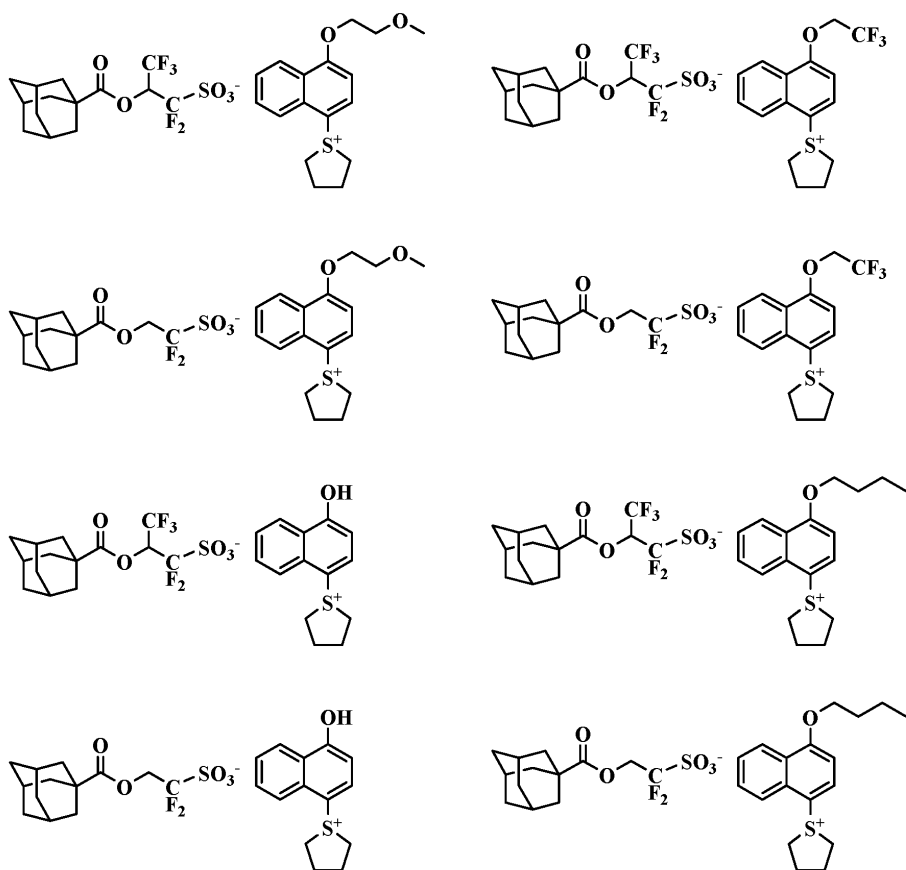
식 (1A)로 표시되는 음이온을 포함하는 술포늄염으로는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, Ac는 아세틸기, Ph는 페닐기를 나타낸다.



[0152]



[0153]



[0154]

[0155]

식 (1B) 중, R^{fb1} 및 R^{fb2} 는 각각 독립적으로 불소 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~40의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. 상기 1가 탄화수소기로서는, 상기 R^{105} 의 설명에 있어서 예를 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. R^{fb1} 및 R^{fb2} 로서 바람직하게는 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 직쇄상 불소화알킬기이다. 또한, R^{fb1} 과 R^{fb2} 는 서로 결합하여 이들이 결합하는 기($-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2-\text{CF}_2-$)와 함께 환을 형성하여도 좋으며, 특히 불소화에틸렌기 또는 불소화프로필렌기로 환 구조를 형성하는 것이 바람직하다.

[0156]

식 (1C) 중, R^{fc1} , R^{fc2} 및 R^{fc3} 은 각각 독립적으로 불소 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~40의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. 상기 1가 탄화수소기로서는, 상기 R^{105} 의 설명에 있어서 예를 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. R^{fc1} , R^{fc2} 및 R^{fc3} 으로서 바람직하게는 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 직쇄상 불소화알킬기이다. 또한, R^{fc1} 과 R^{fc2} 는 서로 결합하여 이들이 결합하는 기($-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{C}^--\text{SO}_2-\text{CF}_2-$)와 함께 환을 형성하여도 좋으며, 특히 불소화에틸렌기나 불소화프로필렌기로 환 구조를 형성하는 것이 바람직하다.

[0157]

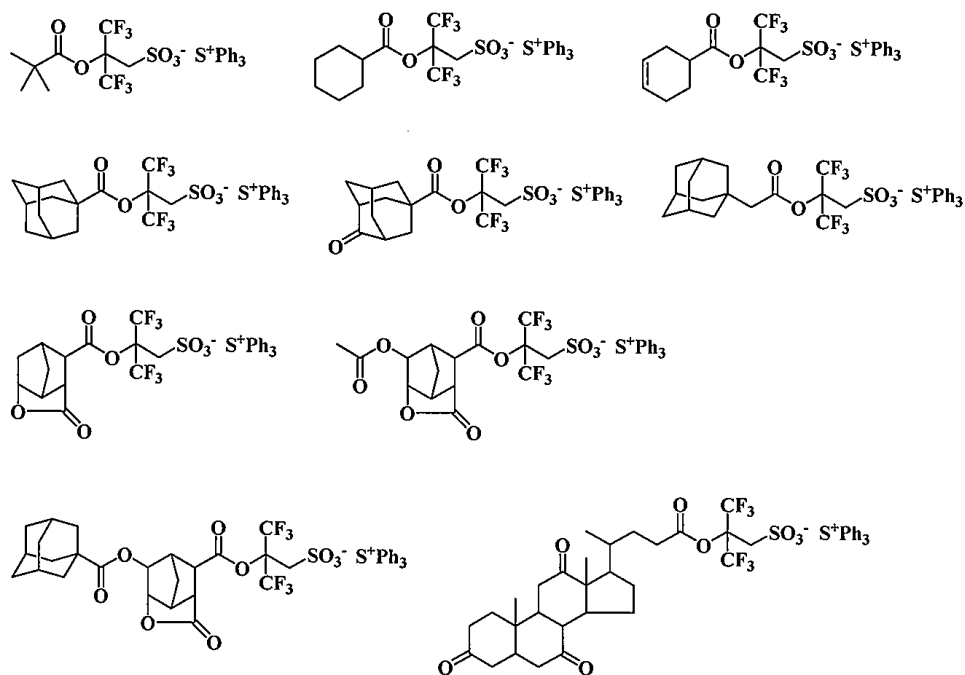
식 (1D) 중, R^{fd} 는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~40의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. 상기 1가 탄화수소기로서는, 상기 R^{105} 의 설명에 있어서 예를 든 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0158]

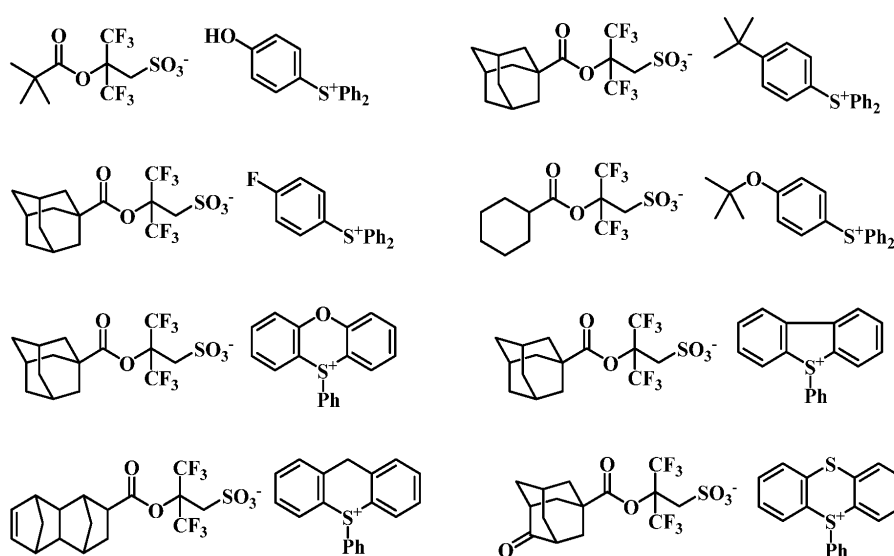
식 (1D)로 표시되는 음이온을 포함하는 술포늄염의 합성에 관해서는, 일본 특허 공개 제2010-215608호 공보 및 일본 특허 공개 제2014-133723호 공보에 상세히 기재되어 있다.

[0159]

식 (1D)로 표시되는 음이온을 포함하는 술포늄염으로는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, Ph는 페닐기를 나타낸다.



[0160]



[0161]

[0162]

또한, 식 (1D)로 표시되는 음이온을 포함하는 광산 발생제는, 술포기의 α 위치에 불소는 갖고 있지 않지만, β 위치에 2개의 트리플루오로메틸기를 갖고 있는 것에 기인하여, 레지스트 폴리머 중의 산 불안정기를 절단하기에는 충분한 산성도를 갖고 있다. 그 때문에, 광산 발생제로서 사용할 수 있다.

[0163]

식 (2) 중, R^{201} 및 R^{202} 는 각각 독립적으로 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. R^{203} 은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~30의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다. 또한, R^{201} , R^{202} 및 R^{203} 중 어느 2개 이상은 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 환을 형성하여도 좋다. L^A 는 단결합, 에테르기, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 2가 탄화수소기를 나타낸다. X^A , X^B , X^C 및 X^D 는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. 단, X^A , X^B , X^C 및 X^D 중 적어도 하나는 수소 원자 이외의 치환기를 나타낸다. k 는 0~3의 정수를 나타낸다.

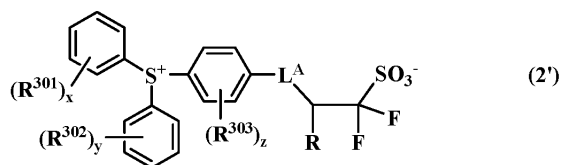
[0164]

상기 1가 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, t-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기, 노르

보르닐기, 옥사노르보르닐기, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]테카닐기, 아다만틸기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 기의 수소 원자의 일부는 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋고, 혹은 탄소 원자의 일부는 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산에스테르 결합, 카르보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산무수물, 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0165] 상기 2가 탄화수소기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기, 트리데칸-1,13-디일기, 테트라데칸-1,14-디일기, 펜타데칸-1,15-디일기, 헥사데칸-1,16-디일기, 헵타데칸-1,17-디일기 등의 직쇄상 알칸디일기; 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 노르보르난디일기, 아다만탄디일기 등의 포화 환상 2가 탄화수소기; 페닐렌기, 나프틸렌기 등의 불포화 환상 2가 탄화수소기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 기의 수소 원자의 일부는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, t-부틸기 등의 알킬기로 치환되어 있어도 좋다. 또한, 이들 기의 수소 원자의 일부는 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 좋고, 혹은 이들 기의 일부의 탄소 원자 사이에 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자 함유기가 개재하고 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르기, 에스테르기, 술폰산에스테르기, 카르보네이트기, 락톤환, 술포환, 카르복실산무수물, 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다. 상기 헤테로 원자로서는 산소 원자가 바람직하다.

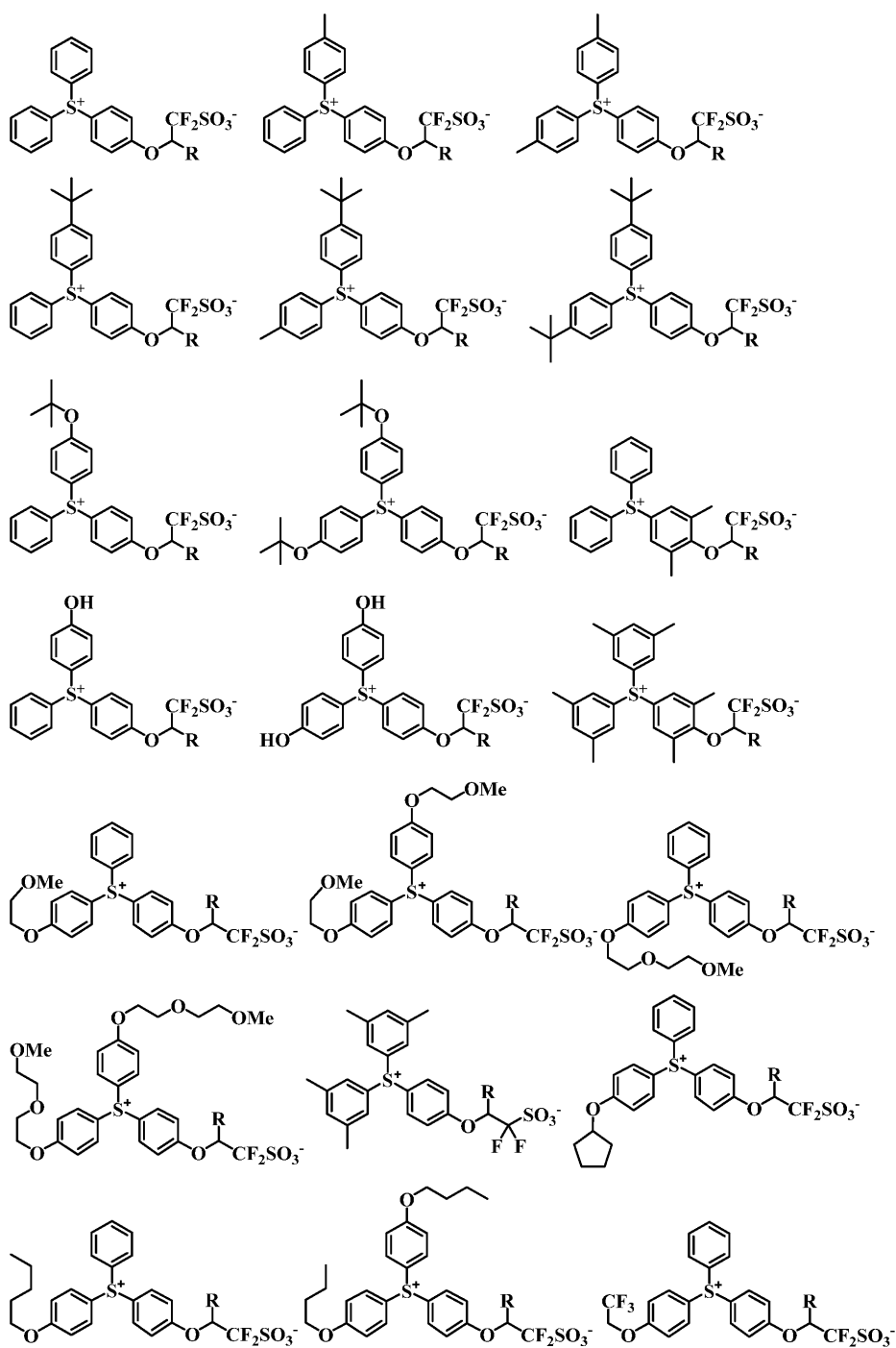
[0166] 식 (2)로 표시되는 광산 발생제로서는 하기 식 (2')로 표시되는 것이 바람직하다.



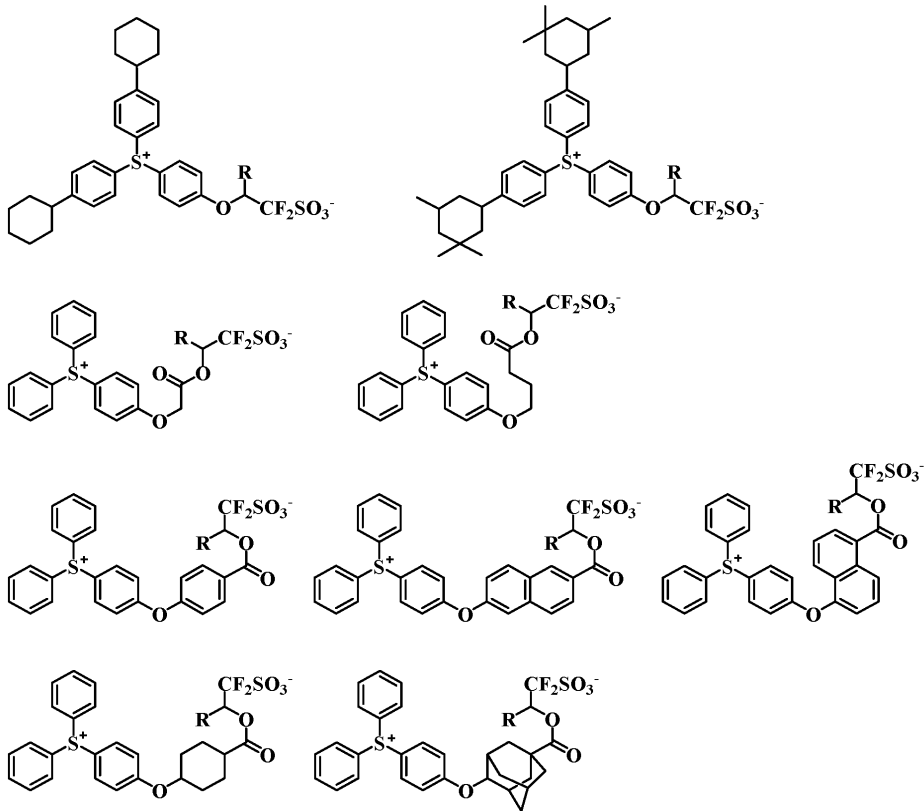
[0167]

[0168] 식 (2') 중, L^A는 상기와 동일하다. R은 수소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 바람직하게는 트리플루오로메틸기이다. R³⁰¹, R³⁰² 및 R³⁰³은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 1가 탄화수소기를 나타낸다. 상기 1가 탄화수소기로서는, 상기 R¹⁰⁵의 설명에 있어서 예로 든 것과 같은 것을 들 수 있다. x 및 y는 각각 독립적으로 0~5의 정수를 나타내고, z는 0~4의 정수를 나타낸다.

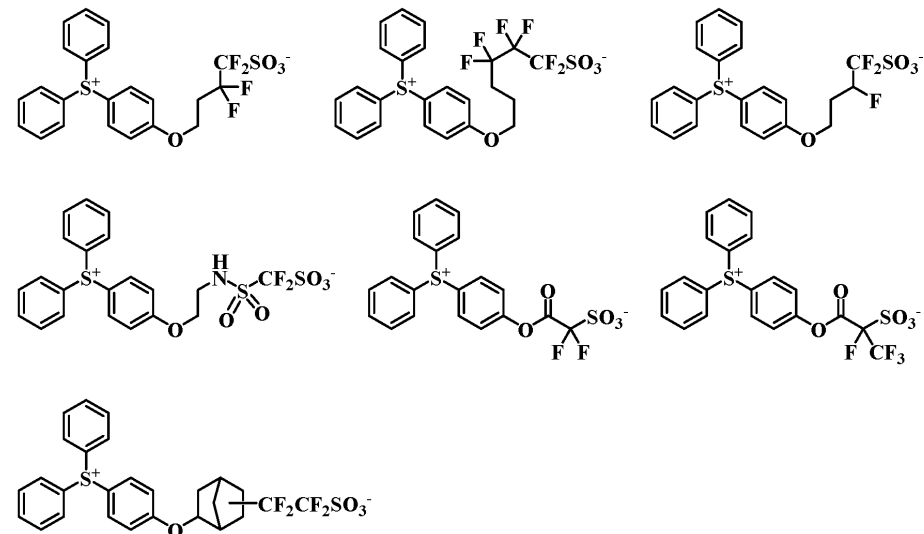
[0169] 식 (2)로 표시되는 광산 발생제로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중, R은 상기와 동일하고, Me는 메틸기를 나타낸다.



[0170]



[0171]



[0172]

[0173]

상기 광산 발생제 중, 식 (1A') 또는 식 (1D)로 표시되는 음이온을 포함하는 것은, 산 확산이 작고, 또한 레지스트 용제에의 용해성도 우수하여, 특히 바람직하다. 또한, 식 (2')로 표시되는 음이온을 포함하는 것은 산 확산이 매우 작아, 특히 바람직하다.

[0174]

산 발생제의 배합량은 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 0.1~50 질량부가 바람직하고, 1~40 질량부가 보다 바람직하다.

[0175]

[그 밖의 성분]

[0176]

식 (A)로 표시되는 술포늄염 또는 요오도늄염, 베이스 폴리머 및 산 발생제를 포함하는 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료 혹은 화학 증폭 네거티브형 레지스트 재료에, 유기 용제, 계면활성제, 용해 저지제, 가교제 등을 목적에 따라 적절하게 조합 및 배합하여 포지티브형 레지스트 재료 및 네거티브형 레지스트 재료를 구성함으로써, 노광부에서는 상기 베이스 폴리머가 촉매 반응에 의해 현상액에 대한 용해 속도가 가속되기 때문에, 매우 고감도의 포지티브형 레지스트 재료 및 네거티브형 레지스트 재료로 할 수 있다. 이 경우, 레지스트막의 용해

콘트라스트 및 해상성이 높고, 노광 여유도가 있으며, 프로세스 적응성이 우수하고, 노광 후의 패턴 형상이 양호하면서 특히 산 확산을 억제할 수 있으므로 조밀 치수차가 작으며, 이들 점 때문에 실용성이 높아, 초LSI용 레지스트 재료로서 매우 유효한 것으로 할 수 있다. 특히, 산 발생제를 함유시켜, 산 촉매 반응을 이용한 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료로 하면, 보다 고감도의 것으로 할 수 있음과 더불어, 제반 특성이 한층 더 우수해져서 매우 유효한 것으로 된다.

[0177] 포지티브형 레지스트 재료의 경우는, 용해 저지제를 배합함으로써, 노광부와 미노광부의 용해 속도의 차를 한층 더 크게 할 수 있어, 해상도를 한층 더 향상시킬 수 있다. 네거티브형 레지스트 재료의 경우는, 가교제를 첨가함으로써 노광부의 용해 속도를 저하시킴으로써 네거티브 패턴을 얻을 수 있다.

[0178] 상기 유기 용제로서는, 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0144]~[0145]에 기재된, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 메틸-2-n-아밀케톤 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, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산t-부틸, 프로피온산t-부틸, 프로필렌글리콜모노t-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, γ -부티로락톤 등의 락톤류 및 이들의 혼합 용제를 들 수 있다.

[0179] 상기 유기 용제의 배합량은 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 100~10,000 질량부가 바람직하고, 200~8,000 질량부가 보다 바람직하다.

[0180] 상기 계면활성제로서는 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0165]~[0166]에 기재된 것을 들 수 있다. 계면활성제를 첨가함으로써, 레지스트 재료의 도포성을 한층 더 향상 혹은 제어할 수 있다. 계면활성제의 배합량은 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 0.0001~10 질량부가 바람직하다.

[0181] 상기 용해 저지제로서는, 분자량이 바람직하게는 100~1,000, 보다 바람직하게는 150~800이고, 또한 분자 내에 페놀성 히드록시기를 2개 이상 포함하는 화합물의 상기 페놀성 히드록시기의 수소 원자를 산 불안정기에 의해 전체적으로 0~100 몰%의 비율로 치환한 화합물, 또는 분자 내에 카르복실기를 포함하는 화합물의 상기 카르복실기의 수소 원자를 산 불안정기에 의해 전체적으로 평균 50~100 몰%의 비율로 치환한 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 비스페놀 A, 트리스페놀, 페놀프탈레인, 크레졸노볼락, 나프탈렌카르복실산, 아다만탄카르복실산, 콜산의 히드록시기, 카르복실기의 수소 원자를 산 불안정기로 치환한 화합물 등을 들 수 있으며, 예컨대, 일본 특허 공개 제2008-122932호 공보의 단락 [0155]~[0178]에 기재되어 있다.

[0182] 용해 저지제의 배합량은, 포지티브형 레지스트 재료의 경우, 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 0~50 질량부가 바람직하고, 5~40 질량부가 보다 바람직하다.

[0183] 가교제로서는, 메틸올기, 알콕시메틸기 및 알콕시메틸기에서 선택되는 적어도 하나의 기로 치환된, 에폭시 화합물, 멜라민 화합물, 구아나민 화합물, 글리콜우릴 화합물 또는 우레아 화합물, 이소시아네이트 화합물, 아지드 화합물, 알케닐에테르기 등의 이중 결합을 포함하는 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 첨가제로서 이용하여도 좋지만, 폴리머 측쇄에 펜던트기로서 도입하여도 좋다. 또한, 히드록시기를 포함하는 화합물도 가교제로서 이용할 수 있다.

[0184] 상기 에폭시 화합물로서는, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아나테이트, 트리메틸올메탄트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 트리에틸올에탄트리글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

[0185] 상기 멜라민 화합물로서는, 헥사메틸올멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사메틸올멜라민의 1~6개의 메틸올기가 메톡시메틸화한 화합물 또는 그 혼합물, 헥사메톡시에틸멜라민, 헥사아실옥시메틸멜라민, 헥사메틸올멜라민의 메틸올기의 1~6개가 아실옥시메틸화한 화합물 또는 그 혼합물 등을 들 수 있다.

[0186] 구아나민 화합물로서는, 테트라메틸올구아나민, 테트라메톡시메틸구아나민, 테트라메틸올구아나민의 1~4개의 메틸올기가 메톡시메틸화한 화합물 또는 그 혼합물, 테트라메톡시에틸구아나민, 테트라아실옥시구아나민, 테트라메틸올구아나민의 1~4개의 메틸올기가 아실옥시메틸화한 화합물 또는 그 혼합물 등을 들 수 있다.

[0187] 글리콜우릴 화합물로서는, 테트라메틸글리콜우릴, 테트라메톡시글리콜우릴, 테트라메톡시메틸글리콜우릴, 테트라메틸올글리콜우릴의 메틸올기의 1~4개가 메톡시메틸화한 화합물 또는 그 혼합물, 테트라메틸올글리콜우릴의 메틸올기의 1~4개가 아실옥시메틸화한 화합물 또는 그 혼합물 등을 들 수 있다. 우레아 화합물로서는 테트라메

틸올우레아, 테트라메톡시메틸우레아, 테트라메틸올우레아의 1~4개의 메틸올기가 메톡시메틸화한 화합물 또는 그 혼합물, 테트라메톡시에틸우레아 등을 들 수 있다.

[0188] 이소시아네이트 화합물로서는, 톨릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0189] 아지드 화합물로서는, 1,1'-비페닐-4,4'-비스아지드, 4,4'-메틸리덴비스아지드, 4,4'-옥시비스아지드를 들 수 있다.

[0190] 알케닐에테르기를 포함하는 화합물로서는, 에틸렌글리콜디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 1,2-프로판디올디비닐에테르, 1,4-부탄디올디비닐에테르, 테트라메틸렌글리콜디비닐에테르, 네오펜틸글리콜디비닐에테르, 트리메틸올프로판트리비닐에테르, 헥산디올디비닐에테르, 1,4-시클로헥산디올디비닐에테르, 펜타에리스리톨트리비닐에테르, 펜타에리스리톨테트라비닐에테르, 소르비톨테트라비닐에테르, 소르비톨펜타비닐에테르, 트리메틸올프로판트리비닐에테르 등을 들 수 있다.

[0191] 가교제의 배합량은, 네거티브형 레지스트 재료의 경우, 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 0.1~50 질량부가 바람직하고, 1~40 질량부가 보다 바람직하다.

[0192] 본 발명의 레지스트 재료에는, 식 (A)로 표시되는 술포늄염 또는 요오도늄염 이외의 켄처(이하, 그 밖의 켄처라고 한다.)를 배합하여도 좋다. 그 밖의 켄처로서는, 종래 형태의 염기성 화합물을 들 수 있다. 종래 형태의 염기성 화합물로서는, 제1급, 제2급, 제3급의 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환 아민류, 카르복실기를 갖는 함질소 화합물, 술폰닐기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물, 아미드류, 이미드류, 카바메이트류 등을 들 수 있다. 특히, 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0146]~[0164]에 기재된 제1급, 제2급, 제3급의 아민 화합물, 특히 히드록시기, 에테르기, 에스테르기, 락톤환, 시아노기, 술폰산에스테르기를 갖는 아민 화합물 혹은 일본 특허 제3790649호 공보에 기재된 카바메이트기를 갖는 화합물 등이 바람직하다. 이러한 염기성 화합물을 첨가함으로써, 예컨대, 레지스트막 내에서의 산의 확산 속도를 더욱 억제하거나, 형상을 보정하거나 할 수 있다.

[0193] 또한, 그 밖의 켄처로서는, 일본 특허 공개 제2008-158339호 공보에 기재되어 있는 α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산 및 카르복실산의, 술포늄염, 요오도늄염, 암모늄염 등의 오늄염을 들 수 있다. α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산은, 카르복실산에스테르의 산 불안정기를 탈보호시키기 위해서 필요하지만, α 위치가 불소화되어 있지 않은 오늄염과의 염 교환에 의해 α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산 또는 카르복실산이 방출된다. α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산 및 카르복실산은 탈보호 반응을 일으키지 않기 때문에 켄처로서 기능한다.

[0194] 그 밖의 켄처로서는, 또한, 일본 특허 공개 제2008-239918호 공보에 기재된 폴리머형의 켄처를 들 수 있다. 이것은, 코트 후의 레지스트 표면에 배향함으로써 패턴 후의 레지스트의 구형성(矩形性)을 높인다. 폴리머형 켄처는, 액침 노광용의 보호막을 적용했을 때의 패턴의 막 감소나 패턴 톱의 라운딩을 방지하는 효과도 있다.

[0195] 그 밖의 켄처의 배합량은 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 0~5 질량부가 바람직하고, 0~4 질량부가 보다 바람직하다.

[0196] 본 발명의 레지스트 재료에는, 스핀 코트 후의 레지스트 표면의 발수성을 향상시키기 위한 고분자 화합물(발수성 향상제)을 배합하여도 좋다. 발수성 향상제는, 톱코트를 이용하지 않는 액침 리소그래피에 이용할 수 있다. 발수성 향상제로서는, 불화알킬기를 포함하는 고분자 화합물, 특정 구조의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 포함하는 고분자 화합물 등이 바람직하며, 일본 특허 공개 제2007-297590호 공보, 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보 등에 예시되어 있다. 상기 발수성 향상제는 유기 용제 현상액에 용해될 필요가 있다. 전술한 특정 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 발수성 향상제는 현상액에의 용해성이 양호하다. 발수성 향상제로서, 아미노기나 아민염을 포함하는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물은, PEB 중의 산의 증발을 막아 현상 후의 홀 패턴의 개구 불량을 방지하는 효과가 높다. 발수성 향상제의 배합량은 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 0~20 질량부가 바람직하고, 0.5~10 질량부가 보다 바람직하다.

[0197] 본 발명의 레지스트 재료에는 아세틸렌알코올류를 배합할 수도 있다. 상기 아세틸렌알코올류로서는 일본 특허 공개 제2008-122932호 공보의 단락 [0179]~[0182]에 기재된 것을 들 수 있다. 아세틸렌알코올류의 배합량은 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 0~5 질량부가 바람직하다.

- [0198] [패턴 형성 방법]
- [0199] 본 발명의 레지스트 재료를 여러 가지 집적 회로의 제조에 이용하는 경우는, 공지된 리소그래피 기술을 적용할 수 있다.
- [0200] 예컨대, 본 발명의 포지티브형 레지스트 재료를, 집적 회로 제조용의 기판(Si, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 유기 반사방지막 등) 혹은 마스크 회로 제조용의 기판(Cr, CrO, CrON, MoSi, SiO₂ 등) 상에 스핀 코트, 롤 코트, 플로우 코트, 딥 코트, 스프레이 코트, 닥터 코트 등의 적당한 도포 방법에 의해 도포 막 두께가 0.1~2.0 μm 가 되도록 도포한다. 이것을 핫플레이트 상에서, 바람직하게는 60~150℃, 10초~30분간, 보다 바람직하게는 80~120℃, 30초~20분간 프리베이킹한다. 이어서, 자외선, 원자외선, EB, EUV, X선, 연X선, 엑시머 레이저, 감마선, 싱크로트론 방사선 등의 고에너지선으로, 목적으로 하는 패턴을 소정의 마스크를 통하여 또는 직접 노광을 행한다. 노광량은, 1~200 mJ/cm² 정도, 특히 10~100 mJ/cm² 또는 0.1~100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도, 특히 0.5~50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 가 되도록 노광하는 것이 바람직하다. 다음에, 핫플레이트 상에서, 바람직하게는 60~150℃, 10초~30분간, 보다 바람직하게는 80~120℃, 30초~20분간 PEB한다.
- [0201] 또한, 0.1~10 질량%, 바람직하게는 2~5 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH), 테트라에틸암모늄히드록시드(TEAH), 테트라프로필암모늄히드록시드(TPAH), 테트라부틸암모늄히드록시드(TBAH) 등의 알칼리 수용액의 현상액을 이용하여, 3초~3분간, 바람직하게는 5초~2분간, 침지(dip)법, 퍼들(puddle)법, 스프레이(spray)법 등의 통상적인 방법에 의해 현상함으로써, 광을 조사한 부분은 현상액에 용해되고, 노광되지 않은 부분은 용해되지 않아, 기판 상에 원하는 포지티브형의 패턴이 형성된다. 네거티브 레지스트의 경우는 포지티브 레지스트의 경우와는 반대, 즉 광을 조사한 부분은 현상액에 불용화되고, 노광되지 않은 부분은 용해된다. 또한, 본 발명의 레지스트 재료는, 특히 고에너지선 중에서도 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EB, EUV, X선, 연X선, 감마선, 싱크로트론 방사선에 의한 미세 패턴닝에 최적이다.
- [0202] 산 불안정기를 포함하는 베이스 폴리머를 포함하는 포지티브형 레지스트 재료를 이용하여, 유기 용제 현상에 의해 네거티브 패턴을 얻는 네거티브 현상을 행할 수도 있다. 이 때에 이용하는 현상액으로서는, 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀, 아세트산부테닐, 아세트산이소아밀, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 젯산메틸, 젯산에틸, 젯산프로필, 젯산부틸, 젯산이소부틸, 젯산아밀, 젯산이소아밀, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 안식향산메틸, 안식향산에틸, 아세트산페닐, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산2-페닐에틸 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는 1종 단독으로 사용하여도, 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0203] 현상의 종료시에는 린스를 행한다. 린스액으로는, 현상액과 혼용(混溶)되어 레지스트막을 용해시키지 않는 용제가 바람직하다. 이러한 용제로서는, 탄소수 3~10의 알코올, 탄소수 8~12의 에테르 화합물, 탄소수 6~12의 알칸, 알킨, 방향족계 용제가 바람직하게 이용된다.
- [0204] 구체적으로 탄소수 3~10의 알코올로서는, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, 1-부틸알코올, 2-부틸알코올, 이소부틸알코올, t-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, t-아밀알코올, 네오펜틸알코올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 시클로펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-3-펜탄올, 시클로헥산올, 1-옥탄올 등을 들 수 있다.
- [0205] 탄소수 8~12의 에테르 화합물로서는, 디-n-부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디-s-부틸에테르, 디-n-펜틸에테르, 디이소펜틸에테르, 디-s-펜틸에테르, 디-t-아밀에테르, 디-n-헥실에테르에서 선택되는 1종 이상의 용제를 들 수 있다.
- [0206] 탄소수 6~12의 알칸으로서, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 메틸시클로펜탄, 디메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로노난 등을 들 수 있다. 탄소수 6~12의 알킨으로서, 헥센, 헵텐, 옥텐, 시클로헥센, 메틸시클로헥센, 디메틸시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐 등을 들 수 있다. 탄소수 6~12의 알킨으로서, 헥신, 헵틴, 옥틴 등을 들 수 있다.

[0207] 방향족계 용제로서는, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠, t-부틸벤젠, 메시틸렌 등을 들 수 있다.

[0208] 린스를 행함으로써 레지스트 패턴의 붕괴나 결함의 발생을 저감시킬 수 있다. 또한, 린스는 반드시 필수는 아니며, 린스를 행하지 않음으로써 용제의 사용량을 절감할 수 있다.

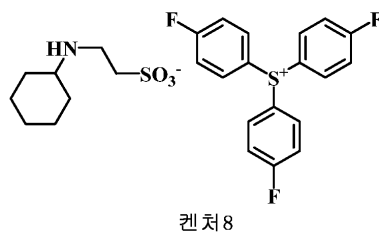
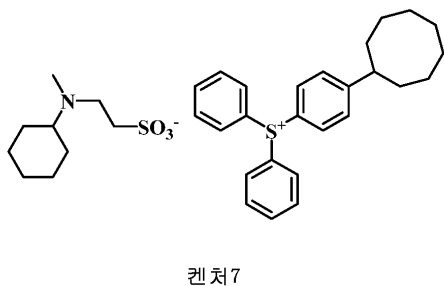
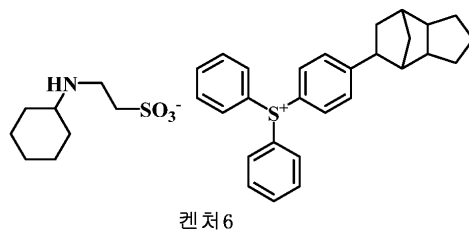
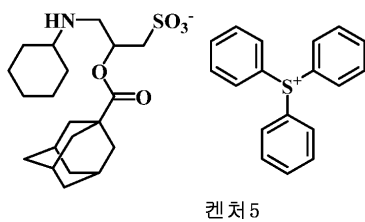
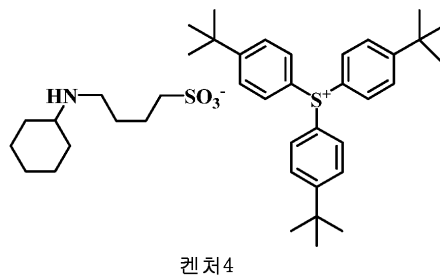
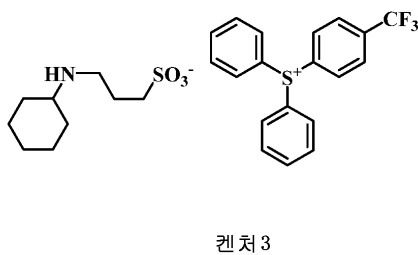
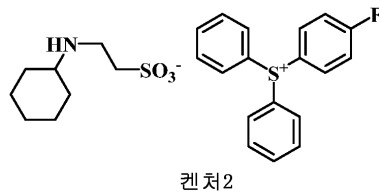
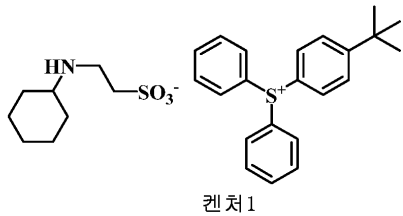
[0209] 현상 후의 홀 패턴이나 트렌치 패턴을 서멀 플로우, RELACS 기술 혹은 DSA 기술로 수축할 수도 있다. 홀 패턴 상에 수축제(shrink agent)를 도포하여, 베이킹 중의 레지스트층으로부터의 산 촉매의 확산에 의해 레지스트의 표면에서 수축제의 가교가 일어나고, 수축제가 홀 패턴의 측벽에 부착된다. 베이킹 온도는 바람직하게는 70~180℃, 보다 바람직하게는 80~170℃이고, 시간은 바람직하게는 10~300초이며, 여분의 수축제를 제거하여 홀 패턴을 축소시킨다.

[실시예]

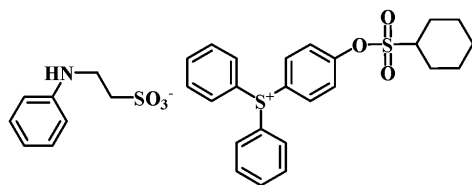
[0211] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 한정되지 않는다.

[0212] [합성예] 켄처 1~13의 합성

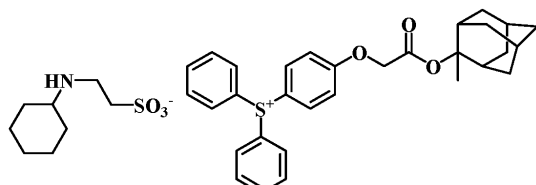
[0213] 하기 실시예에서 이용한 식 (A)로 표시되는 술포늄염 또는 요오도늄염(켄처 1~13)의 구조를 이하에 나타낸다. 켄처 1~13은 각각 대응하는 술포늄클로라이드 또는 요오도늄클로라이드와, 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술포산과의 이온 교환 반응에 의해 합성하였다.



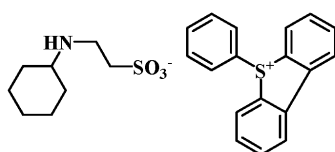
[0214]



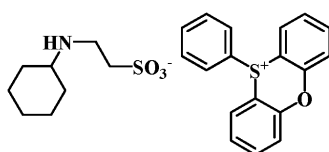
켄처 9



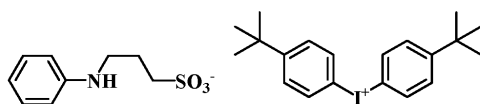
켄처 10



켄처 11



켄처 12



켄처 13

[0216]

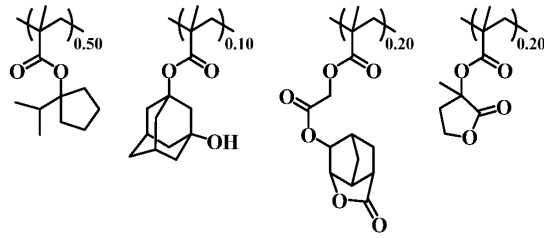
[0217]

[0218]

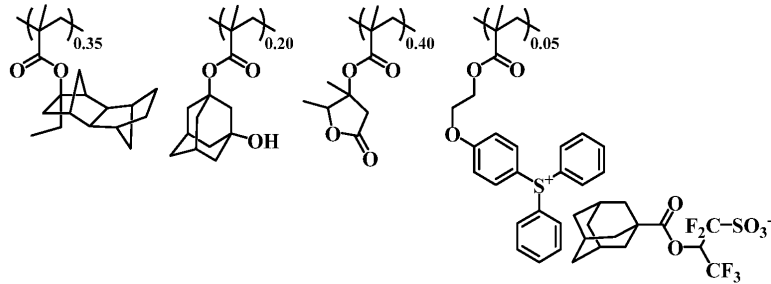
[합성예] 폴리머 1~6의 합성

각 모노머를 조합하여 테트라히드로푸란 용제 하에서 공중합 반응을 행하고, 메탄올에 정출(晶出)하며, 또한 헥산으로 세정을 반복한 후에 단리하고 건조하여, 이하에 나타내는 조성의 베이스 폴리머(폴리머 1~6)를 얻었다. 얻어진 베이스 폴리머의 조성은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 확인하고, Mw 및 분자량 분포는 GPC(용제: THF)에 의해 확인하였다.

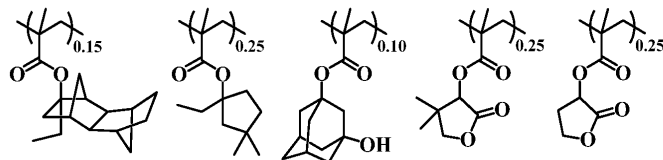
폴리머 1
Mw=8,500
Mw/Mn=1.78



폴리머 2
Mw=8,700
Mw/Mn=1.89

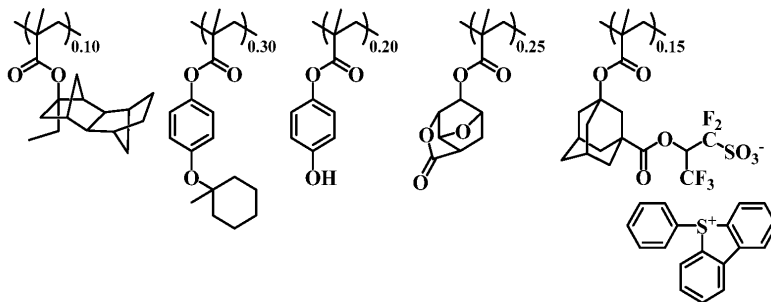


폴리머 3
Mw=8,600
Mw/Mn=1.61

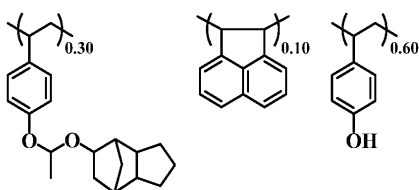


[0219]

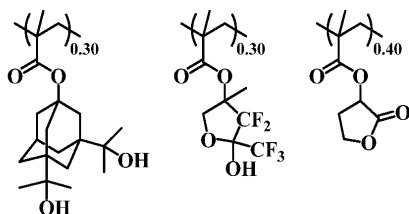
폴리머 4
Mw=7,600
Mw/Mn=1.73



폴리머 5
Mw=5,100
Mw/Mn=1.46



폴리머 6
Mw=8,100
Mw/Mn=1.65



[0220]

[0221]

[실시예, 비교예] 레지스트 재료의 조제

[0222]

계면활성제로서 스미토모쓰리엠(주)에서 제조한 계면활성제 FC-4430을 100 ppm 용해시킨 용제에, 표 1 및 2에 나타내는 조성으로 각 성분을 용해시킨 용액을, 0.2 μ m 사이즈의 필터로 여과하여, 포지티브형 레지스트 재료 및 네거티브형 레지스트 재료를 조제하였다.

[0223] 표 1 및 2 중, 각 성분은 다음과 같다.

[0224] 폴리머 1~6(상기 구조식 참조)

[0225] 유기 용제: PGMEA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)

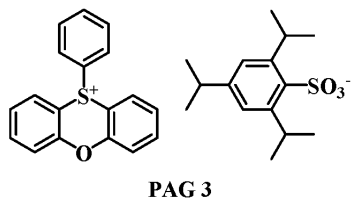
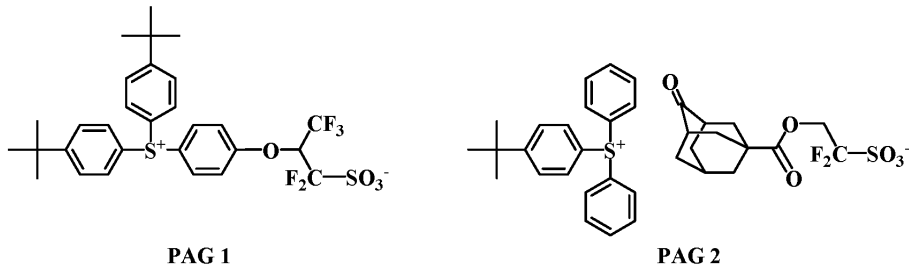
[0226] GBL(γ -부티로락톤)

[0227] CyH(시클로헥사논)

[0228] PGME(프로필렌글리콜모노메틸에테르)

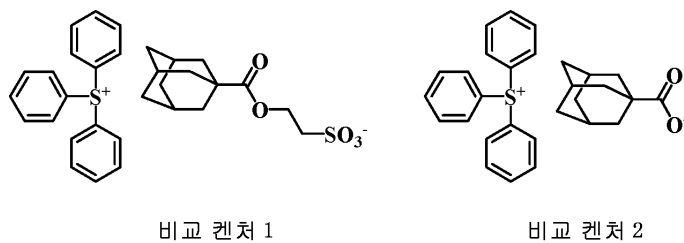
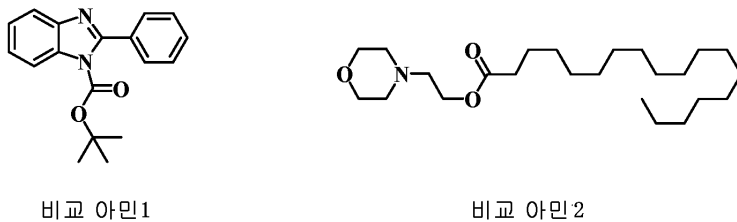
[0229] CyP(시클로펜타논)

[0230] 산 발생제: PAG 1~3



[0231]

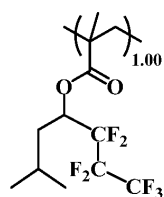
[0232] 켄처: 켄처 1~13(상기 구조식 참조), 비교 아민 1, 2, 비교 켄처 1, 2



[0233]

[0234] 발수제 폴리머 1:

발수제 폴리머 1
Mw=8,900
Mw/Mn=1.96



[0235]

[0236] [ArF 액침 노광 평가]

[0237] [실시예 1-1~1-13, 비교예 1-1~1-4]

[0238] 표 1에 나타내는 레지스트 재료를, 실리콘 웨이퍼에 신에즈카가쿠고교(주)에서 제조한 스핀온 카본막 ODL-102(카본의 함유량이 80 질량%)를 200 nm, 그 위에 규소 함유 스핀온 하드 마스크 SHB-A940(규소의 함유량이 43 질량%)을 35 nm의 막 두께로 성막한 트리레이어 프로세스용의 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트를 이용하여 100℃에서 60초간 베이킹하여, 레지스트막의 두께를 80 nm로 하였다. 이것을 ArF 엑시머 레이저 스캐너((주)니콘 제조 NSR-S610C, NA 1.30, σ 0.98/0.78, 35도 크로스폴 조명, Azimuthally 편광 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크)를 이용하고, 웨이퍼 상 치수가 60 nm 라인, 200 nm 피치의 마스크를 이용하여 노광하며, 표 1에 기재된 온도에서 60초간 PEB를 행하고, 연속해서 아세트산n-부틸로 30초간 현상을 행하여, 치수가 60 nm 스페이스, 200 nm 피치의 트렌치의 네거티브 패턴을 형성하였다. 다음에, 상기 노광과 PEB까지는 동일하게 행하고, 24시간 웨이퍼를 FOUNDRY 내에 23℃에서 보관한 후에 아세트산n-부틸로 30초간 현상을 행하여, 200 nm 피치의 트렌치의 네거티브 패턴을 형성하였다. (주)히타치 하이 테크놀로지스제 측장(測長) SEM(CG-4000)으로 트렌치 패턴의 치수를 측정하고, 현상까지 연속해서 형성한 트렌치 패턴의 치수로부터, PEB 후에 24시간 방치하여 형성한 트렌치 패턴의 치수를 뺀 값을 PPD 치수로 하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

	폴리머 (질량부)	산 발생제 (질량부)	켄처 (질량부)	발수제 폴리머 (질량부)	유기 용제 (질량부)	PEB 온도 (℃)	감도 (mJ/cm ²)	PPD (nm)
실시예 1-1	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 1 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	32	0.2
실시예 1-2	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 2 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	38	0.3
실시예 1-3	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 3 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	36	0.3
실시예 1-4	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 4 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	42	0.4
실시예 1-5	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 5 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	37	0.3
실시예 1-6	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 6 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	38	0.1
실시예 1-7	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 7 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	31	0.2
실시예 1-8	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 8 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	33	0.4
실시예 1-9	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 9 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	33	0.2
실시예 1-10	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 10 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	34	0.3
실시예 1-11	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 11 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	36	0.6
실시예 1-12	폴리머2 (100)	-	켄처 11 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	100	31	0.3
실시예 1-13	폴리머3 (100)	PAG1 (8.0)	켄처 11 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	35	0.2
비교예 1-1	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	비교아민1 (3.13)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	55	1.3
비교예 1-2	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	비교아민2 (3.13)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	56	1.5
비교예 1-3	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	비교켄처1 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	45	0.8
비교예 1-4	폴리머1 (100)	PAG1 (8.0)	비교켄처2 (4.50)	발수제 폴리머1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)	95	44	0.6

[0239]

[0240] [EB 묘화 평가]

[0241] [실시예 2-1~2-5, 비교예 2-1~2-2]

[0242] 표 2 중에 나타내는 레지스트 재료를, 헥사메틸디실라잔 베이퍼 프라이밍 처리한 Si 기판 상에 스핀 코트하고, 핫 플레이트를 이용하여 110℃에서 60초간 프리베이크하여 80 nm의 레지스트막을 제작하였다. 이것에, (주)히타세 이사쿠쇼 제조 HL-800D를 이용하여 가속 전압 50 kV로 진공 챔버 내 묘화를 행하였다. 묘화 후, 즉시 핫플레이트 상 90℃에서 60초간 PEB를 행하고, 2.38 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드의 수용액으로 30초간 현상을 행하여 패턴을 얻었다.

[0243] 얻어진 레지스트 패턴에 대해서 다음의 평가를 행하였다.

[0244] 포지티브형 레지스트막의 경우, 120 nm의 트렌치를 치수대로 해상하는 노광량에 있어서의 최소의 트렌치의 치수를 해상력으로 하였다. 네거티브형 레지스트막의 경우, 120 nm의 고립 라인을 치수대로 해상하는 노광량에 있어서의 최소의 고립 라인의 치수를 해상력으로 하였다. 또한, 실시예 2-1~2-4 및 비교예 2-1~2-2는 포지티브형 레지스트 재료이고, 실시예 2-5는 네거티브형 레지스트 재료이다.

[0245] 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

	폴리머 (질량부)	산 발생제 (질량부)	켄처 (질량부)	유기 용제 (질량부)	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상력 (nm)
실시예 2-1	폴리머4 (100)	-	켄처 8 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	31	80
실시예 2-2	폴리머4 (100)	-	켄처 9 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	32	80
실시예 2-3	폴리머4 (100)	-	켄처 10 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	31	80
실시예 2-4	폴리머5 (100)	PAG3 (15.0)	켄처 12 (2.50)	PGMEA(400) CyH(1,600) CyP(500)	34	85
실시예 2-5	폴리머6 (100)	PAG1 (10.0)	켄처 13 (2.50)	PGMEA(2,000) CyH(500)	32	75
비교예 2-1	폴리머4 (100)	-	비교켄처 1 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	38	90
비교예 2-2	폴리머4 (100)	-	비교켄처 2 (2.50)	PGMEA(400) CyH(2,000) PGME(100)	38	90

[0246]

[0247] 표 1 및 표 2에 나타난 결과로부터, 환상 탄화수소기로 치환된 아미노기를 포함하는 술폰산의 술포늄염 또는 요오도늄염을 첨가한 레지스트 재료는, PPD에 있어서의 치수 안정성이 우수하고, 충분한 해상력을 갖는다는 것을 알 수 있었다.