



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월16일

(11) 등록번호 10-1603797

(24) 등록일자 2016년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 8/12 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0099079

(22) 출원일자 2010년10월12일

심사청구일자 2015년06월01일

(65) 공개번호 10-2011-0040698

(43) 공개일자 2011년04월20일

(30) 우선권주장

JP-P-2009-236353 2009년10월13일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006215180 A

JP2008249762 A

US04912173 A

KR1020080005102 A

(73) 특허권자

신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 지요다구 오테마치 2쥬메 6방 1고

(72) 발명자

마스나가, 게이이찌

일본 니가타현 죠에쓰시 구비끼꾸 니시후꾸시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노
자이로 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내

와타나베, 다케루

일본 니가타현 죠에쓰시 구비끼꾸 니시후꾸시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노
자이로 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 김성완, 박보현

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 강신건

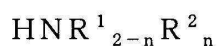
(54) 발명의 명칭 보호 중합체의 탈보호 방법

(57) 요약

본 발명은 아실기에 의해서 보호된 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조를 포함하는 중합체의 탈보호 반응에 있어서, 보다 단시간에 다른 부분 구조를 보존한 상태에서 탈아실화를 행할 수 있고, 또한 중합체로서 취출했을 때, 반응에 따른 중합체 이외의 물질에 의한 오염을 고도로 억제 가능한 보호 중합체의 탈보호 방법을 제공한다.

아실기에 의해 보호된 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조를 적어도 포함하는 보호 중합체와, ClogP의 값이 1.00 이하인 제1급 또는 제2급 아민 화합물로부터 선택되는 탈보호 시약(단, 제2급 아민 화합물은 아미노기의 질소 원자에 결합하는 2개의 탄소 원자가 모두 제3급은 아님)을 유기 용제에 용해시켜 탈보호하는 단계를 적어도 포함하는, 보호 중합체의 탈보호 방법을 제공할 수 있다. 상기 제1급 또는 제2급 아민 화합물은, 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시된다.

<화학식 1>



(72) 발명자

도몬, 다이스케

일본 니가따켄 죠에쓰시 구비끼꾸 니시후꾸시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노
자이료 기쥬썌 쟁쑤쇼 내

와타나베, 사토시

일본 니가따켄 죠에쓰시 구비끼꾸 니시후꾸시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노
자이료 기쥬썌 쟁쑤쇼 내

명세서

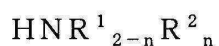
청구범위

청구항 1

아실기에 의해 보호된 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조를 적어도 포함하는 보호 중합체와, ClogP의 값이 1.00 이하인 제1급 또는 제2급 아민 화합물로부터 선택되는 탈보호 시약(단, 제2급 아민 화합물은 아미노기의 질소 원자에 결합하는 2개의 탄소 원자가 모두 제3급은 아님)을 유기 용제에 용해시켜 탈보호하는 단계를 적어도 포함하는 보호 중합체의 탈보호 방법이며,

상기 제1급 또는 제2급 아민 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 보호 중합체의 탈보호 방법.

<화학식 1>

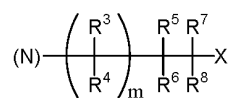


(식 중, R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 6의 분지 또는 환상 알킬기이고, R^2 는 독립적으로 하나 이상의 산소 원자 또는 질소 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 7의 직쇄 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 7의 분지 또는 환상 알킬기이며, 2개의 R^2 가 서로 결합하여 산소 원자, 질소 원자, 또는 이들 둘 다를 하나 이상 함유하는 환상 구조를 취할 수도 있고, n 은 1 또는 2이다)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R^2_n 의 일부 또는 전부가 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 가지는 보호 중합체의 탈보호 방법.

<화학식 2>



(식 중, R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X는 수산기, 아미노기 또는 알킬아미노기이며, m 은 0 또는 1이고, (N)은 R^2 의 질소로의 치환 위치를 나타내는 기호이다)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 보호 중합체가 추가로 지방족 알코올 유래의 에스테르 구조를 가지는 단위 구조를 포함하는 보호 중합체의 탈보호 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 기재된 탈보호 방법을 실시하는 공정을 포함하는 화학중폭형 레지스트용 베이스 중합체의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 기재된 탈보호 방법을 실시하는 공정을 포함하는 화학중폭형 레지스트용 베이스 중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 관능기의 보호를 행하고 중합하여 얻은 중합체 또는 측쇄의 수식을 행하여 얻은 중합체로부터 보호기를 제거하는 탈보호 방법에 관한 것으로, 특히 화학 증폭형의 포토레지스트 재료에 이용되는 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 집적 회로의 고집적화에 따라 보다 미세한 패턴 형성이 요구되어, 0.2 μ 이하의 패턴 가공에서는 오로지 산을 촉매로 한 화학증폭형 레지스트가 사용되고 있다. 또한, 이 때 노광원으로서 KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광, EUV, 전자선 등의 고에너지선이 이용되지만, 특히 초미세 가공 기술로서 이용되고 있는 전자선 리소그래피는, 반도체 제조용 포토마스크를 제조할 때 포토마스크 블랭크의 가공 방법으로서도 불가결하게 되어 있다.

[0003] 일반적으로, KrF 엑시머 레이저광 또는 전자선을 패턴 노광용 고에너지선으로 사용하도록 설계된 레지스트 조성물 중에 포함되는 수지는, 기관 밀착성을 제공하는 관능기로서 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조를 포함하고, 또한 EUV용 레지스트도 그와 같은 방향에서 개발이 진행되고 있다. 이 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조의 대표로는 4-히드록시스티렌이 잘 알려져 있지만, 히드록시스티렌 단량체는 안정성이 높지 않기 때문에, 중합을 행할 때에는, 안정적이고 중합성이 양호한 아세톡시스티렌 단량체를 중합 또는 공중합하고, 얻어진 폴리아세톡시스티렌 유도체를 트리에틸아민/메탄올에 의한 메타놀리시스법이나 암모니아수, 수산화나트륨, 나트륨메톡시드, 히드록실아민염산염 등의 염기를 이용하여 탈아세틸화를 행하여 히드록시스티렌 단위를 가지는 중합체를 얻는 방법이 다용되고 있다.

[0004] 특허문헌 1은, 전형적인 재료인 아세톡시스티렌 단위 구조를 포함하는 중합체를 수계 반응액에 의한 현탁 상태에서 탈보호 반응을 행하는 방법을 개시한 것이지만, 사용할 수 있는 염기로서 다수의 것이 개시되어 있다. 상기 유기 용제를 이용하여 반응 기질인 아실기 보호된 중합체와 탈보호 시약을 함께 용해시켜 탈보호 반응을 행하는 균일계 탈보호 반응에서도, 이들 개시된 염기는 기본적으로는 사용 가능하다고 생각된다.

[0005] 상기 레지스트용 베이스 중합체로서 사용되는 히드록시스티렌 단위 구조를 가지는 중합체로는, 히드록시스티렌의 단독 중합체도 있지만, 레지스트로서 이용할 때의 물성이나 기능의 제어 인자로서, 기능 구조를 에스테르 결합의 형태로 도입하는 경우가 있다. 이러한 중합체를 합성하기 위해서는, 예를 들면 상기 기능 구조를 가지는 지방족 알코올 유래의 (메트)아크릴산에스테르(예를 들면 특허문헌 2)나, 비닐 방향족 카르복실산에스테르(예를 들면 특허문헌 3)를 아세톡시스티렌 또는 아세틸기 보호된 페놀성 수산기를 가지는 비닐 방향족 화합물과 공중합하고, 얻어진 중합체의 탈보호를 행하여 목적으로 하는 중합체를 얻는 방법이 일반적으로 사용된다. 또한, (메트)아크릴산은 메타크릴산 및/또는 아크릴산을 나타낸다.

[0006] 상기한 바와 같은 지방족 알코올 유래의 에스테르가 포함되는 중합체의 탈보호에서는, 지방족 알코올 유래의 에스테르를 보존한 상태에서, 페놀에스테르를 선택적으로 해열(解裂)시킬 필요가 있기 때문에, 약염기에 의한 가수분해가 행해져 왔다. 또한, 약염기 중, 암모니아수를 이용하는 반응은, 암모니아가 휘발하기 쉽기 때문에 온도를 높게 할 수 없으며, 안정적인 공업적 제조 방법으로는 채용하기 어렵기 때문에, 통상 유기 염기인 트리에틸아민을 염기로서 이용하고, 메탄올 중에서 행하는 메타놀리시스(methanolysis) 탈보호 반응이 이용되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (평)1-188502호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-62652호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2007-254495호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2003-84440호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2002-244297호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허 공개 (평)1-139546호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기 트리에틸아민을 이용하는 메타놀리시스는, 반응성이 낮기 때문에 상술한 바와 같이 높은 선택성을 가진 반응을 실현할 수 있고, 페놀성 수산기 유래의 에스테르와 지방족 알코올 유래의 에스테르가 공존할 때에, 페놀성 수산기 유래의 에스테르를 선택적으로 분해할 수 있다. 그러나 동시에, 반응 시간도 매우 길게 걸려, 생산성의 향상에는 부적합한 방법이었다.

[0009] 본 발명은 상술한 바와 같은 아실기에 의해서 보호된 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조를 포함하는 중합체의 탈보호 반응에서, 보다 단시간에 다른 부분 구조를 보존한 상태에서 탈아실화를 행할 수 있고, 또한 중합체로서 추출했을 때, 반응에 따른 중합체 이외의 물질에 의한 오염을 고도로 억제 가능한 보호 중합체의 탈보호 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

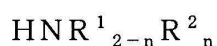
과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상술한 과제를 감안하여 다양한 검토를 행한 바, 아실기에 의해서 보호된 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조를 포함하는 중합체의 탈보호 반응에, 제1급 또는 제2급 아민 화합물을 염기로서 이용한 경우에는, 일반 유기 화학의 정보 그대로, 트리에틸아민을 이용한 경우에 비하여 반응이 매우 빨라지는 것을 발견하였지만, 동시에 부생하는 아미드체가 최종적으로 정제 중합체로서 추출되었을 때에 불순물로서 혼입될 위험이 높아지는 것이 판명되었다. 그러나, 수용성이 높은 제1급 또는 제2급 아민을 이용하여 아실기에 의해서 보호된 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조를 포함하는 중합체의 탈보호 반응을 행하면, 부생물인 아미드체에 의한 오염을 억제할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 본 발명에 따르면, 아실기에 의해 보호된 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조를 적어도 포함하는 보호 중합체와, ClogP의 값이 1.00 이하인 제1급 또는 제2급 아민 화합물로부터 선택되는 탈보호 시약(단, 제2급 아민 화합물은 아미노기의 질소 원자에 결합하는 2개의 탄소 원자가 모두 제3급은 아님)을, 유기 용제에 용해시켜 탈보호하는 단계를 적어도 포함하는, 보호 중합체의 탈보호 방법을 제공할 수 있다. 이 탈보호 방법에 따르면, 이용하는 아민 화합물이 제1급 또는 제2급이기 때문에 탈보호 반응은 트리에틸아민에 비하여 반응 시간을 크게 단축시킬 수 있다. 또한, ClogP가 1.00 이하임으로써, 탈보호 반응에 의해서 수용성이 높은 아미드체가 부생함으로써, 중합체를 추출하기 위한 정제 공정에서 용이하게 아미드체를 제거할 수 있다.

[0012] 상기 제1급 또는 제2급 아민 화합물은, 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시된다.

화학식 1



[0013]

[0014] 식 중, R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기이고, R^2 는 독립적으로 하나 이상의 산소 원자 또는 질소 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 7의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기이며, 2개의 R^2 가 서로 결합하여 산소 원자 및/또는 질소 원자를 하나 이상 함유하는 환상 구조를 취할 수도 있고, n 은 1 또는 2이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 아실기에 의해 보호된 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조를 포함하는 중합체의 탈보호 방법을 이용함으로써, 단시간에 탈보호를 행할 수 있고, 탈보호 반응액으로부터 용이하게 고순도의 탈보호 중합체를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 고에너지선을 패턴 조사하여, 조사부의 중합체의 현상액에 대한 용해성을 변화시키고, 현상을 행하여 원하는 패턴을 얻는 포토리소그래피법에 이용하는 레지스트막용 중합체에는 여러가지 기능이 요구된다. 상기한 바와 같은 현상액에 대한 용해성 변화를 제공하는 기능은 가장 중요한 기능이지만, 중합체의 피가공 기관에 대한 밀착

성도 중요한 기능 중 하나이다.

- [0017] 노광에 이용하는 고에너지선의 종류에 따라 중합체의 설계는 전혀 상이한 것이 있지만, KrF 엑시머 레이저광에 의한 노광이나, 전자선, EVU 노광용 중합체로는, 방향족 골격을 가지는 중합체가 유용하고, 방향족 골격을 가지는 중합체를 사용하는 경우에는, 일반적으로 상기한 밀착성 기능을 제공하는 관능기로서 페놀성 수산기가 이용되며, 베이스 중합체 중에 페놀성 수산기를 가지는 반복 단위를 일정량 가하는 설계가 이루어진다. 이는 페놀성 수산기를 가지는 방향환을 포함하는 부분 구조가 양호한 예칭 내성과 바람직한 분극 특성을 가지기 때문이고, 이 구조의 특성은 화학중폭형에 한정되지 않으며, 매우 초기의 수성 현상 가능한 포지티브형 레지스트의 시대부터 사용되어 왔다.
- [0018] 상기 페놀성 수산기를 가지는 반복 단위로서 사용되는 것 중 하나로 4-히드록시스티렌이 있지만, 단량체로서의 히드록시스티렌류는 안정성이 낮고, 일반적으로 중합을 행하는 경우에는, 페놀성 수산기를 보호기에 의해 보호하여 중합을 행한 후, 탈보호를 행함으로써 페놀성 수산기를 가지는 중합체를 얻는 방법이 채용된다. 또한, 인덴이나 아세나프틸렌과 같은 중합 가능한 화합물에서는, 페놀성 수산기를 가지는 유도체(특허문헌 4, 5 등)의 안정성은 비교적 높지만, 이러한 재료를 이용하는 경우에도, 중합 후에 탈금속 처리를 행하고자 한 경우에는, 유리 페놀성 수산기가 있는 경우에는 처리 효율이 낮아지기 때문에, 보호 중합체를 일단 얻고, 탈금속 처리를 행한 후에 탈보호해 줌으로써 베이스 중합체를 얻는 방법이 채용되는 경우도 있다.
- [0019] 페놀성 수산기를 가지는 화합물의 구체예로는 4-히드록시스티렌, 4-히드록시-3-메틸스티렌 및 3-히드록시스티렌 등의 히드록시스티렌류 이외에, 히드록시비닐나프탈렌류, 히드록시비닐안트라센류, 히드록시인덴류, 히드록시아세나프틸렌류 등을 들 수 있다.
- [0020] 이 페놀성 수산기의 보호 방법은 유기 화학의 일반법으로서 많은 방법이 알려져 있지만, 염기성 조건으로 탈보호가 가능한 아실기에 의한 보호는, 상기 레지스트 중합체의 현상액에 대한 용해성 변화를 일으키는 기능을 하는 산불안정기(산 분해성 보호기)를 가지는 반복 단위를 동시에 갖는 중합체를 합성할 때에 유용한 방법으로, 지금까지도 많이 이용되고 있다.
- [0021] 상기 아실기에 의한 보호는, 중합용 단량체(유기 합성의 기초적 수법이기 때문에 상술하지 않음) 또는 단량체의 합성 중간체(예를 들면 특허문헌 6)에 대하여 행해지고, 추가로 아실기 보호된 단량체를 포함하는 단량체 단체 또는 혼합물을 중합함으로써, 아실기 보호된 중합체가 얻어진다. 또한, 금속을 제거하기 쉽게 하는 것 등을 목적으로, 중합체 형성 후에 아실기에 의해 보호할 수도 있다.
- [0022] 여기서 아실기는 일반적으로 R-CO-로 표시되지만, 단량체는 일반적으로는 중합을 행하기 전에 증류에 의해서 정제되기 때문에, 보호에 사용되는 보호기는 용이하게 증류 가능하게 하기 위해서, 통상 탄소수가 7 이하인 것이 선택되고, 공업적으로는 오로지 아세틸기에 의한 보호가 행해진다. 이하의 설명에서도, 대부분을 가장 널리 이용되고 있는 아세틸기로 보호한 경우에 기초하여 설명을 행하지만, 다른 아실기에서도 본 발명의 탈보호 방법이 유효하다는 것은 자명하다.
- [0023] 아실기 보호된 단량체를 함유하는 단량체의 단체 또는 혼합물의 중합은, 통상 라디칼 중합에 의해서 중합이 행해지고, 경우에 따라서는 양이온 중합을 적용할 수도 있다. 레지스트 조성물의 베이스 수지용 중합체를 라디칼 중합에서 합성하는 방법은 이미 다수가 공지되어 있고(예를 들면 상술한 특허문헌 1 내지 6), 본 발명의 탈보호 방법을 적용하는 중합체도 공지된 방법에 따라서 얻을 수 있다. 이 때, 아세톡시스티렌이나 인덴, 아세나프틸렌과 같은 방향족에 공액하는 이중 결합이 중합 활성점일 뿐 아니라, (메트)아크릴산에스테르를 공중합시키는 것도 자주 행해진다(예를 들면 특허문헌 2 내지 5).
- [0024] 그런데 레지스트 재료로서 이용하는 상술한 바와 같은 페놀성 수산기를 아실기에 의해 보호된 반복 단위를 포함하는 중합체의 탈보호 반응은, 나트륨과 같은 금속에 의한 오염을 일으키지 않는 것, 안정된 재현성의 높은 반응 결과가 얻어지는 것, 다른 부분 구조에 변질을 일으키지 않는 것 등의 요청으로부터 약염기가 선택되고, 대부분의 경우 트리에틸아민과 같은 3급 아민이 이용되어 왔다. 이 트리에틸아민을 물이나 알코올과 함께 이용한 솔보리시스(solvolysis) 반응은, 마일드하기 때문에, 다른 부분 구조에 변질을 일으키지 않아 다양한 중합체에 적용되어 왔지만, 반응은 매우 느려 경제적으로는 불리한 방법이다.
- [0025] 따라서, 본 발명자들은 반응 속도가 빠른 탈보호 반응으로서, 제1급 아민에 의한 탈보호를 시도하였다. 일반 유기 화학에서 잘 알려져 있는 바와 같이, 제1급 아민을 이용한 탈보호 반응은, 솔보리시스 반응보다 아민 화합물에 의한 아실기에의 친핵 반응이 우선함으로써 빠른 반응 속도가 얻어지지만, 중합체 중에 지방족 알코올 유래의 에스테르 구조가 공존하는 경우에는, 페놀 유래의 에스테르 구조 사이에 선택성이 얻어지지 않을 가능성이

있다. 그러나, 실제로 시도하여 보면, 반응 조건의 선택에 의해 상기 2종의 상이한 수산기에서 유래하는 에스테르 구조간의 선택성은 확보할 수 있다는 것이 판명되었다. 그런데, 추가로 중합체를 단리하여 본 바, 예를 들면 n-부틸아민을 이용하여 폴리(아세톡시스티렌-t-부톡시스티렌)의 탈보호를 행한 바, 정제 후에 얻어진 탈보호 중합체에 탈보호 반응의 부생물인 n-부틸아세트아미드가 미량 혼입되는 것이 판명되었다. 이 아민 화합물의 친핵 반응에 의해서 부생하는 아미드 화합물은 거의 중성이기 때문에, 트리에틸아민이 약산 수용액을 이용하여 정제 제거할 수 있는 것에 대하여 처리가 곤란한 불순물이다. 한편, 아미드 화합물은 강산을 포착할 정도의 염기성은 있기 때문에, 잔존한 경우, 레지스트의 감도나 패턴 형상에 영향을 미칠 위험성이 높다. 또한, 아미드 화합물의 잔존이 현상 결함의 원인이 될 가능성도 있다.

[0026] 그러나 본 발명자들은 이용하는 제1급 또는 제2급 아민 화합물로서, 수용성이 높은 아민 화합물을 선택함으로써, 통상의 재침전 또는 2상 분리에 의한 정제 방법을 이용함으로써, 아미드 화합물을 수용액층으로 제거할 수 있다는 것을 발견하였다.

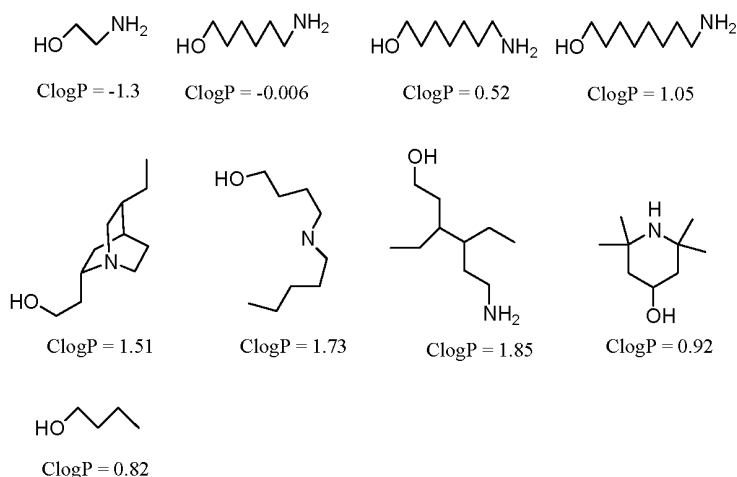
[0027] 본 발명은 상술한 바와 같은 폐쇄성 수산기를 아실기에 의해 보호된 반복 단위를 포함하는 중합체의, 하기의 아민 화합물을 이용하는 탈보호 방법이다. 이용하는 아민 화합물은, 상술한 바와 같이 아실기에 대한 높은 반응성을 가지는 제1급 또는 제2급 아민 화합물이고, 아실기와의 반응에 의해 부생하는 아미드체의 수용성을 확보하기 위해, 화학 구조 유래의 수용성을 나타내는 인자인 ClogP가 1.00 이하인 화합물이다.

[0028] 여기서 "logP"와 "ClogP"에 대해서 설명한다.

[0029] "logP"는 화합물의 1-옥탄올/물의 분배계수의 대수치이고, 1-옥탄올과 물의 2액상의 용매계에 화합물이 용질로서 용해되었을 때의 분배 평형에 있어서, 각각의 용매 중에서의 용질의 평형 농도의 비를 의미하고, 밑수 10에 대한 대수 "logP"의 형태로 일반적으로 표시된다. 즉, logP는 친유성(소수성)의 지표이고, 이 값이 클수록 소수적이며, 값이 작을수록 친수적이다.

[0030] "ClogP"는 프로그램 "CLOGP"(Daylight CIS)에 있어서, Hansch, Leo의 프래그먼트 어프로치에 의해 산출되는 "계산 logP(ClogP)"의 값이고, 프래그먼트 어프로치는 화합물의 화학 구조에 기초한 것이며, 원자의 수 및 화학결합의 유형을 고려하였다(A. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor and C. A. Ramsden, Eds., p.295, Pergamon Press, 1990). ClogP는 현재 가장 일반적이고 신뢰할 수 있는 logP값의 추정값이다. 본 발명에서는, logP의 측정값, 또는 프로그램 "CLOGP"에 의해 계산한 ClogP 중 어느 하나를 이용할 수도 있지만, 바람직하게는 ClogP값을 기준으로 한다.

[0031] 몇개의 산소 관능기를 가지는 아민 화합물 및 참고로서 n-부탄올의 ClogP의 값을 이하에 나타낸다.



[0032]

[0033] 8-히드록시옥틸아민은 ClogP로서 1.05의 값을 갖고, 수용성이 약하여, 본 발명의 목적에는 부적합하다.

[0034] 제2급 아민 화합물의 경우는, 아미노기의 질소 원자에 결합하는 2개의 탄소 원자가 모두 제3급인 것을 제외한다. 예를 들면, 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘은 ClogP로서 0.92의 값을 갖고, 바람직한 수용성을 나타내지만, 염기성 중심인 질소 원자에 결합하는 2개의 탄소 원자가 제3급이기 때문에 친핵성이 낮아, 본 발명의 목적에는 바람직하지 않다.

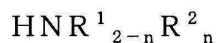
[0035] ClogP의 값이 0 이하인 것은, 특히 수용성이 높아지기 때문에, 정제 후 중합체보다 부생물인 아미드체를 특히

용이하게 제거할 수 있다.

[0036] 또한, ClogP를 1 이하로 하기 위해서는, 상기 화학식 1에서의 R^1 과 R^2 에 포함되는 탄소 원자의 합계량[C]과, R^2 에 포함되는 산소 원자 및 질소 원자의 합계량[ON] 사이에서 $[C] < \{([ON]+1) \times 4\}$ 의 관계를 만족시키도록 설계하는 것이 하나의 일반적 목표가 되어, 보다 수용성을 높여 본 발명의 효과를 강하게 얻기 위해서는 $[C] \leq \{([ON]+1) \times 3\}$ 이 되도록 설계하는 것이 바람직하다.

[0037] 탈보호 시약으로서 이용하는 제1급 또는 제2급 아민 화합물은, 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시된다.

[0038] <화학식 1>



[0039]

[0040] 식 중, R^1 은 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기이고, R^2 는 독립적으로 하나 이상의 산소 원자 또는 질소 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 7의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기이며, 2개의 R^2 가 서로 결합하여 산소 원자 및/또는 질소 원자를 하나 이상 함유하는 환상 구조를 취할 수도 있고, n은 1 또는 2이다. 또한, R^2 는 알킬기라 기재되어 있는 바와 같이, R^2 에 관해서, 화학식 1 중 N으로 표시된 질소 원자와 직접 결합을 갖는 원자는 탄소이다.

[0041] 화학식 1로 정의되어 있는 바와 같이, 염기성 중심인 질소 원자는 산소 원자 또는 질소 원자를 함유하는 알킬기(단, 상기 염기성 중심인 질소 원자와 직접 결합하는 원자는 탄소 원자임)를 하나 이상 함유하고, 상기 산소 원자 또는 질소 원자를 함유하는 알킬기는 탄소수 2 내지 7의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기로부터 선택되고, 또한 상기 산소 원자 또는 질소 원자를 함유하는 알킬기의 2개가 서로 결합하여 상기 염기성 중심인 질소를 포함하는 환상 구조를 형성하는 것일 수도 있으며, 상기 염기성 중심인 질소와는 별도로, 산소 원자 또는 질소 원자를 하나 이상 함유하는 환상 구조를 형성하는 것일 수도 있다.

[0042] 상기 화학식 1로 표시되는 염기는, R^1 로서 탄소수 1 내지 6의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기를 가질 수도 있다.

[0043] 탄소수 1 내지 6의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기로는, 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 및 그의 구조 이성체인 분지 알킬기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0044] 상기 R^2 는, 상술한 바와 같이 산소 원자 또는 질소 원자를 함유하는 탄소수 2 내지 7의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬기로부터 선택되고, 또한 산소 원자 또는 질소 원자를 함유하는 알킬기의 2개가 서로 결합하여 상기 염기성 중심인 질소를 포함하는 환상 구조를 형성하는 것일 수도 있으며, 상기 염기성 중심인 질소와는 별도로, 산소 원자 또는 질소 원자를 하나 이상 함유하는 환상 구조를 형성하는 것일 수도 있다.

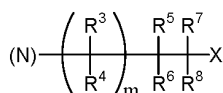
[0045] 이 중 R^2 가 산소 원자를 포함하는 경우에는, 바람직하게는 알콕시기 치환 알킬기를 선택할 수 있고, 2-메톡시에틸기, 2-에톡시에틸기, 2-프로폭시에틸기, 2-이소프로폭시에틸기, 2-메톡시프로필기, 2-에톡시프로필기, 2-프로폭시프로필기, 2-이소프로폭시프로필기, 3-메톡시프로필기, 3-에톡시프로필기, 3-프로폭시프로필기, 3-이소프로폭시프로필기 등을 바람직한 예로서 들 수 있으며, 알콕시기는 바람직하게는 탄소수 1 내지 3을 가진다. 알콕시기가 치환되지 않은 경우, 탄소수가 7보다 많은 경우에는 염기 화합물이 가지는 수용성이 낮아지고, 반응 후 중합체 용액으로부터의 제거가 용이해지는 경우가 있다. 또한, 알콕시기가 치환되는 경우, 염기성 중심인 질소 원자에 대하여 β 또는 γ -위치의 탄소로 치환된 것을 준비하기 쉽다.

[0046] 또한, R^2 가 산소 원자를 포함하는 경우에는, 바람직하게는 수산기 치환 알킬기를 선택할 수 있고, 2-히드록시에틸기, 2-히드록시프로필기, 2-히드록시부틸기, 3-히드록시프로필기, 2-(2'-히드록시에톡시)에틸기, 2-(2'-히드록시에톡시)프로필기, 3-(2'-히드록시에톡시)프로필기, 1-메틸-2-히드록시프로필기, 2,3-디히드록시프로필기 등을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0047] 또한, R^2 가 질소 원자를 포함하는 경우에는, 바람직하게는 아미노기, 또는 알킬아미노기를 치환기로서 갖는 탄소수 3 내지 7(알킬아미노기의 탄소수를 포함함)의 알킬기를 선택할 수 있고, 2-아미노에틸기, 2-메틸아미노에틸기, 2-디메틸아미노에틸기, 2-아미노프로필기, 2-아미노부틸기, 3-아미노프로필기, 2-(2'-아미노에틸)아미노에틸기, 4-(3'-아미노프로필)아미노부틸기 등을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0048] 상기 화학식 1로 표시되는 염기는, 보다 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 측쇄를 R_n^2 의 일부 또는 전부로서 가진다. 또한, R_n^2 의 일부는, 예를 들면 상기 화학식 1에서 n 이 2인 경우, 하나의 R^2 만이 하기 화학식 2의 구조를 갖는 경우이고, 전부란, n 이 2인 경우에는 둘 다 R^2 가 하기 화학식 2의 구조를 가지는 경우이거나, n 이 1인 경우이다.

화학식 2



[0049]

[0050] 식 중, R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, X 는 수산기, 아미노기 또는 알킬아미노기이며, m 은 0 또는 1이고, (N) 은 R^2 의 질소로의 치환 위치를 나타내는 기호이다. R^3 내지 R^8 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이지만, 화학식 2 전체에 포함되는 탄소수는 바람직하게는 7 이하이다.

[0051] 화학식 2와 같이 상기 염기성 중심인 질소 원자와 화학식 2 중에서 X 로서 표시되는 관능기의 산소 원자 또는 질소 원자 사이에 탄소 원자 2개 또는 3개를 개재시켜 결합됨으로써, 상기 염기성 중심인 질소 원자와 상기 관능기 X 사이에서 수소 결합에 기초하는 상호 작용이 강하게 일어나, 염기성 중심인 질소 원자의 친핵성이 적절히 제어된다.

[0052] 이에 따라, 상술한 부생하는 아미드체의 수용성이 우위로 얻어질 뿐 아니라, 탈보호를 행하고자 하는 아실기로 보호된 페놀성 수산기를 가지는 중합체가, 염기성 조건으로 가수분해를 일으킬 우려가 있는 관능기나 친핵 반응을 받기 쉬운 관능기, 예를 들면 지방족 알코올 유래의 에스테르 구조를 가지고 있는 경우에도, 관능기의 변질을 일으키지 않고 아실기의 탈보호만을 행하는 반응 조건을 선택할 수 있다. 지방족 알코올 유래의 에스테르 구조는 미량이어도 변질되면 중합체의 물성을 크게 변화시킬 위험이 있지만, 상기 화학식 2로 표시되는 아민 화합물을 이용함으로써, 변질을 일으키는 위험을 유효하게 낮출 수 있다. 사실 n -부틸아민의 pK_a 는 10.6인 것에 대하여, 측쇄 β -위치에 아미노기를 갖는 에틸렌디아민의 제1 pK_a 는 9.9로 작은 값을 나타내고, 측쇄 β -위치에 수산기를 갖는 에탄올아민에서는, 보다 바람직한 더 작은 값($pK_a=9.5$)을 가져, 탈아실화 이외의 부반응을 일으킬 위험성을 억제할 수 있다. 그리고 상기한 바와 같이, 그의 효과는 특히 아미노 화합물이 수산기를 가지는 경우에서 현저하다. 단, 아실기의 탈보호 반응에서는, 실시예에도 나타난 바와 같이, 트리에틸아민에 비하여 충분히 큰 반응 속도를 제공할 수 있다.

[0053] 화학식 2의 바람직한 구체예로는, X 가 수산기인 것으로서, 2-히드록시에틸기, 2-히드록시프로필기, 2-히드록시부틸기, 3-히드록시프로필기, 2-(2'-히드록시에톡시)에틸기, 2-(2'-히드록시에톡시)프로필기, 3-(2'-히드록시에톡시)프로필기, 1-메틸-2-히드록시프로필기, 2,3-디히드록시프로필기 등을 들 수 있고, X 가 아미노기인 것으로서, 2-아미노에틸기, 2-아미노프로필기, 2-아미노부틸기, 3-아미노프로필기, 2-(2'-아미노에틸)아미노에틸기, 4-(3'-아미노프로필)아미노부틸기 등을 들 수 있으며, X 가 알킬아미노기인 것으로서, 2-메틸아미노에틸기, 2-디메틸아미노에틸기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0054] 탈보호 시약으로서 이용하는 제1급 또는 제2급 아민 화합물의 바람직한 구체예로는, 에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸에탄올아민, 에틸에탄올아민, 2-프로판올아민, 2-부탄올아민, 3-프로판올아민, 2-아미노-1-부탄올, 4-아미노-1-부탄올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 3-히드록시피페리딘, 2-아미노-3-메틸-1-부탄올, 6-아미노-1-헥산올, 6-아미노-2-메틸-2-헥탄올, 4-히드록시피페리딘, 디아미노에탄, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,2-디아미노부탄, 2,3-디아미노부탄, 스페르미딘 등을 들 수 있다.

[0055] 아실기에 의해 보호된 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조를 포함하는 중합체의 아실기의 탈보호 반응에 상술한 아민 화합물을 이용하는 경우, 염기성 중심인 질소 원자 이외에, 측쇄에 제1급 또는 제2급의 아미노기를 포함하지 않는 경우에는, 높은 탈보호 반응 속도를 얻기 위해서, 탈보호 대상이 되는 아실기에 대하여, 바람직하게는 당 몰 등량 이상의 아민 화합물을 이용한다. 또한, 측쇄에 제1급 또는 제2급의 아미노기를 가지는 경우에는,

그의 아미노기에 의한 반응도 기대할 수 있고, 예를 들면 1,2-디아미노에탄의 경우이면, 바람직하게는 0.5 몰 등량 이상의 디아미노에탄을 이용한다. 일반적으로는, 중합체에 포함되는 탈보호 대상이 되는 아실기에 대하여 1 내지 50 몰 등량, 바람직하게는 1.1 내지 30 몰 등량의 아민 화합물(상기 1,2-디아미노에탄과 같은 2염기 아민이면 그의 절반량, 이하 3염기 아민이면 1/3량으로 할 수도 있음)을 이용하여 탈보호 반응을 행한다. 또한, 이 때에 이용하는 상술한 ClogP의 값이 1.00 이하인 제1급 또는 제2급 아민 화합물은 단일로 이용할 수도, 복수 중 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0056] 상기 염기를 이용하는 아실기에 의한 페놀성 수산기를 보호한 중합체의 탈보호 반응은, 다른 조건에 대해서는, 종래법인 트리에틸아민을 이용한 탈보호 반응을 참고로서 실시할 수 있다(예를 들면 특허문헌 2 내지 5).

[0057] 탈보호 반응에 이용하는 유기 용제는, 보호 중합체와 탈보호 시약을 함께 용해시켜 균일계 탈보호 반응을 가능하게 하는 것이 바람직하다.

[0058] 반응에 이용하는 용제의 선택으로는, 본 발명은 트리에틸아민에 의한 솔보리시스 반응과는 메카니즘이 상이할 것으로 생각되며, 물 또는 알코올류 등의 양성자성 용제는 필수가 아니지만, 알코올류는 본 발명의 아실기의 탈보호 반응에서도 바람직한 용제이다. 또한, 본 발명의 방법에서는 중합체의 용해를 방해하지 않는 범위이면 물을 가할 수도 있다.

[0059] 바람직하게 이용되는 용제로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올(모두 구조 이성체를 포함함), 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노알킬에테르 등의 알코올류, 디에틸에테르, tert-부틸메틸에테르, 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디글라임, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트 등의 에테르류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, N-메틸피롤리돈 등의 비양성자 극성 용매류, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류, 아세톤, 2-부타논 등의 케톤류, 아세토니트릴 등의 니트릴류 등을 들 수 있다. 또한, 그 밖의 용제로서 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소류를 이용하여, 후 처리시 용제의 극성 조정을 여기서 행할 수도 있다.

[0060] 이들 중에서, 특히 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, tert-부틸메틸에테르, 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 톨루엔 등은 바람직하게 이용되지만, 메탄올, 에탄올은 다른 용제와 혼합 용제로서 사용되는 경우가 많고, 그것 이외의 용제에 대해서도 다른 용제와의 혼합 용제로서 사용할 수도 있다.

[0061] 반응 용제는 탈보호 반응이 불충분한 상태가 되지 않도록, 탈보호를 행하는 중합체의 물성에 맞춰, 중합체가 반응 전후에 분리되지 않도록 조정해 주는 것이 바람직하고, 상기 용제를 이용함으로써, 일반적으로는 중합체 1 질량부에 대하여 용제 1 내지 5 질량부를 이용하여 반응을 행할 수 있다.

[0062] 탈보호 반응은, 아실기에 의해 보호된 페놀성 수산기를 가지는 단위 구조를 적어도 포함하는 보호 중합체와, ClogP의 값이 1.00 이하인 제1급 또는 제2급 아민 화합물로부터 선택되는 탈보호 시약(단, 제2급 아민 화합물은 아미노기의 질소 원자에 결합하는 2개의 탄소 원자가 모두 제3급이 아님)을 유기 용제에 용해시켜, 필요에 따라서 가열함으로써 행해진다.

[0063] 탈보호 반응은 대기 조건하에서도 관계없지만, 안전상의 측면에서 고려하여 질소 분위기하 또는 아르곤 분위기하 등의 불활성 기체 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0064] 탈보호 반응은, 예를 들면 40 내지 100 ℃에서 행한 경우, 0.5 내지 8 시간, 대부분의 경우 1 내지 3 시간에 99 % 이상의 아실기가 탈보호된다.

[0065] 탈보호된 중합체는, 반응액의 중합체 농도를 조정하여 수 정출을 행하여 반응액으로부터 추출할 수도 있고, 중합체를 용해시키는 용액상과 상기 아민을 추출 제거하기 위한 수상 사이에서 분액 조작을 행함으로써, 정제 중합체 용액으로서 추출할 수도 있다. 어떠한 방법도 상용되는 것이지만, 이하와 같이 행할 수 있다.

[0066] 우선 수 정출의 경우, 일반적 수법으로는 반응액을 감압하에 농축하고, 물이 포함되는 경우에는 에탄올 등의 자주 사용되는 공비 용제를 사용하여 물을 되도록이면 제거하고, 또한 비수용성 용제가 포함되는 경우에는 그것도 되도록이면 제거하고, 바람직하게는 중합체 농도 20 내지 50 질량%를 목표로서 수용성 용제의 용액으로 한다. 수용성 용제로는 메탄올, 아세톤이 가장 바람직하지만, THF, 아세토니트릴과 같은 다른 수용성 용제일 수도 있다. 이를 목표로서 상기 중합체의 용해에 사용한 수용성 용제에 대하여, 바람직하게는 10 내지 100 질량배량의 물 중에 교반하에 적하함으로써, 정출 고화된 중합체를 추출할 수 있다. 본 발명의 방법에서는, 상기 수용성이 높은 염기를 이용함으로써, 염기가 수상에 용이하게 용해되고, 이 방법에 의해서 중합체를 용이하게 고화할 수 있다. 또한, 혼적의 염기를 제거하는 경우에는, 일단 고화된 중합체를 아세트산 등의 약산 희박 수용액을 이용

하여 재차 수 정출을 행함으로써 완전히 제거할 수 있다.

[0067] 한편, 2상으로 분리하는 용액상을 이용하는 분액법에 의한 정제에서도, 본 발명에서 사용하는 염기는 분액 처리 전에 반응액의 농축을 행한 경우, 트리에틸아민에 비하여 농축으로 소실되는 양이 근소하고, 염기를 제거하기 위해서 사용하는 수상에 가해야 되는 적절한 약산량이 용이하게 합리적 예상이 가능해지기 때문에, 과잉의 산에 의한 처리를 행할 위험이 적으며, 약산에 의한 추출 조작으로 완전히 염기를 제거할 수 있다. 이러한 분액법에 의한 염기 제거 조작을 행하는 방법은, 예를 들면 반응액을 용질에 대하여 0 내지 10 질량배량 정도까지 농축하고, 이것에 필요하면 양용제(예를 들면 아세트산에틸, 아세톤, 메탄올 등)를 가하여 중합체 농도가 5 내지 50 질량% 정도인 중합체 용액을 제조하고, 이에 함유되는 염기에 대하여 당 몰배량(약간이면 과잉일 수도 있음)의 예를 들면 아세트산과 같은 약산을 포함하는, 용질에 대하여 1 내지 25 질량배량의 물을 가하여 충분히 혼합하여 정치하고, 이를 분리함으로써 행할 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명에서 사용하는 염기는, 예를 들면 일본 특허 공개 제2009-24122호 공보와 같이, 저분자 화합물을 제거하기 위한 분액법에 의한 분획 방법과 상기 분액법을 조합하는 경우에도 유리하다. 즉, 분획을 위한 분액법에서는, 유기 양용제상(아세톤, 아세트산에틸, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 또는 그의 아세테이트, THF 등)과 유기 빈용제상(펜탄, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 톨루엔 등)에 의한 분액 조작이 행해지고, 유기 염기를 제거하기 위한 분액법으로는, 유기상과 약산성의 수상에 의한 분액 조작이 행해지지만, 본 발명에 사용하는 염기는 전자에서는 양용제상에, 후자에서는 수상에의 선택성이 트리에틸아민에 비하여 높아, 약산성의 수상에 이용하는 산의 양을 적절히 제어하는 것이 가능해진다. 이에 따라 중합체가 산불안정기를 가지는 경우에도 과잉의 산에 의한 변질을 방지할 수 있고, 또한 산불안정기가 없는 경우에도 중합체 용액으로부터의 확실한 염기 성분의 제거가 용이해진다.

[0069] 상술한 저분자 화합물의 제거를 행하는 분액 조작은, 일본 특허 공개 제2009-24122호 공보를 참고로 행할 수 있지만, 예를 들면 중합체를 포함하는 용질의 질량 1에 대하여 유기 양용제 0.5 내지 5 질량배량, 바람직하게는 0.7 내지 3 질량배량의 용액을 제조하고, 이것에 유기 빈용제를 용질에 대하여 2 내지 25배량, 바람직하게는 2 내지 15 질량배량 가하고, 충분히 혼합하여 정치하고, 이를 분리함으로써 행할 수 있다.

[0070] 또한, 염기 성분을 제거하기 위한 분액 조작은 상기와 마찬가지로, 예를 들면 중합체를 포함하는 용질을 용질에 대하여 0.5 내지 5 질량배량의 유기 양용제에 용해시키고, 이에 함유되는 염기에 대하여 당 몰배량(약간이면 과잉일 수도 있음)의 약산을 포함하는, 용질에 대하여 1 내지 25배량의 물을 가하여 충분히 혼합하여 정치하고, 이를 분리함으로써 행할 수 있다.

[0071] 본 발명에 따르면, 상기 탈보호 방법을 실시하는 공정을 포함하는, 화학증폭형 레지스트용 베이스 중합체의 제조 방법을 제공할 수 있다. 본 발명의 보호 중합체의 탈보호 방법을 이용함으로써, 단시간에 확실한 탈보호가 행해질 뿐 아니라, 화학증폭형 레지스트로서 사용할 때에, 산의 촉매 작용에 영향을 주는 불순물의 혼입에 의한 레지스트 성능의 변화를 방지할 수 있다.

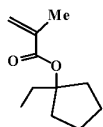
[0072] <실시예>

[0073] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 제한되는 것은 아니다.

[0074] [실시예 1]

[0075] 질소 분위기하에 300 ml의 적하 실린더에 아세톡시스티렌 53.9 g, 아세나프틸렌 9.7 g, 하기에 나타내는 단량체 (3) 36, 3 g, 디메틸-2,2'-아조비스-(2-메틸프로피오네이트)(와코 준야꾸 고교사 제조, 상품명 V601)를 6.8 g, 용매로서 톨루엔을 75 g 첨가한 용액을 제조하였다. 또한 질소 분위기하로 한 별도의 500 ml 중합용 플라스크에 톨루엔을 25 g 가하고, 80 ℃로 가온한 상태에서, 상기에서 제조한 용액을 4 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 중합 온도를 80 ℃로 유지하면서 20 시간 동안 교반을 계속하고, 이어서 실온까지 냉각하였다. 얻어진 중합액을 1200 g의 헥산에 적하하고, 석출된 공중합체를 여과 분별하였다. 여과 분별한 공중합체를 헥산 200 g에서 2회 세정을 행하고, 다음 반응에 이용하였다.

화학식 3



[0076]

[0077]

상기에서 얻어진 공중합체(중합체 (X))를 질소 분위기하에서, 500 ml 플라스크에 THF 180 g, 메탄올 60 g에 용해시키고, 에탄올아민 18.7 g을 가한 용액을 제조하고, 질소 분위기하에 60 ℃에서 2.5 시간 동안 교반하였다. 이 반응 용액을 감압 농축하고, 얻어진 농축물을 300 g의 아세트산에틸에 용해시킨 용액을 분액 로트에 옮기고, 물 200 g, 아세트산 9.4 g을 가하여 분액 조작을 행하였다. 하층을 제거하고, 얻어진 유기층에 물 200 g, 피리딘 12.5 g을 가하여 분액 조작을 행하였다. 하층을 제거하고, 추가로 얻어진 유기층에 물 200 g을 이용하여 수세 분액을 행하였다(수세 분액은 총 5회)(각 분액 공정마다 정치시에, 아세톤을 30 g 가하여 약간 교반하면, 분리성이 양호하고 분액이 가능함). 분액 후의 유기층을 농축한 후, 아세톤 140 g에 용해시키고, 0.02 μm의 나일론 필터를 통과시킨 아세톤 용액을 물 1800 g에 적하하여 얻어진 정출 침전물을 여과, 물세정, 건조를 행하여, 백색의 히드록시스티렌 공중합체를 82.0 g으로 얻었다(중합체 1).

[0078]

특히 반도체 용도에서 결함이 염려되지 않는 경우에는, 중합체 합성시에 나일론 또는 UPE 필터를 통과시킬 필요는 없다.

[0079]

얻어진 공중합체를 ¹H-NMR 측정한 바, 공중합체인 메타크릴에스테르기의 에스테르 분해 및 에탄올아민 유래의 불순물은 확인할 수 없었다.

[0080]

[실시예 2]

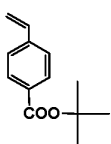
[0081]

실시예 1의 중합 반응에 있어서, 단량체 (3) 대신에 단량체 (4)를 이용하는 것 이외에는 동일한 반응을 행하여, 백색 중합체 78.0 g을 얻었다(중합체 2).

[0082]

얻어진 공중합체를 ¹H-NMR 측정한 바, 공중합체인 벤조산에스테르기의 에스테르 분해 및 에탄올아민 유래의 불순물은 확인할 수 없었다.

화학식 4



[0083]

[0084]

[실시예 3]

[0085]

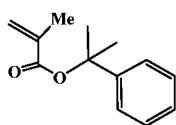
실시예 1의 중합 반응에 있어서, 단량체 (3) 대신에 단량체 (5)를 이용하는 것 이외에는 동일한 반응을 행하여, 백색 중합체 75.0 g을 얻었다(중합체 3).

[0086]

얻어진 공중합체를 ¹H-NMR 측정한 바, 공중합체인 메타크릴에스테르기의 에스테르 분해 및 에탄올아민 유래의 불순물은 확인할 수 없었다.

[0087]

<화학식 3>



[0088]

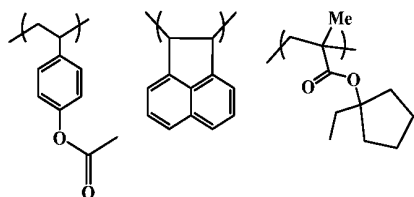
- [0089] [실시예 4]
- [0090] 질소 분위기하에 300 ml의 적하 실린더에 아세톡시스티렌 53.9 g, 아세나프틸렌 9.7 g, 상기 화학식 3의 단량체 36, 3 g, 디메틸-2,2'-아조비스-(2-메틸프로피오네이트)(와코 준야꾸 고교사 제조, 상품명 V601)를 6.8 g, 용매로서 톨루엔을 75 g 첨가한 용액을 제조하였다. 또한 질소 분위기하로 한 별도의 500 ml 중합용 플라스크에 톨루엔을 25 g 가하고, 80 ℃로 가온한 상태에서, 상기에서 제조한 용액을 4 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 중합 온도를 80 ℃로 유지하면서 20 시간 동안 교반을 계속하고, 이어서 실온까지 냉각하였다. 얻어진 중합액을 1200 g의 헥산에 적하하고, 석출된 공중합체를 여과 분별하였다. 여과 분별한 공중합체를 헥산 200 g에서 2회 세정을 행하고, 다음 반응에 이용하였다.
- [0091] 상기에서 얻어진 공중합체를 질소 분위기하에서, 500 ml 플라스크에 THF 180 g, 메탄올 60 g에 용해시키고, 에탄올아민 18.7 g을 가한 용액을 제조하고, 질소 분위기하에서 60 ℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 이 반응 용액을 농축하고, 얻어진 농축물에 메탄올 120 g과 아세톤 25 g을 가하여 용액화하였다. 얻어진 용액을 교반하면서, 적하 로트로부터 헥산을 225 g 적하하고, 30 분 후에 하층(중합체층)에 테트라히드로푸란 66 g을 가하고, 여기에 교반 중에 헥산을 230 g 적하하고, 30 분 후에 하층(중합체층)을 감압 농축하였다. 얻어진 농축물을 300 g의 아세트산에틸에 용해시킨 용액을 분액 로트에 옮기고, 물 200 g, 아세트산 9.4 g을 가하고, 분액 조작을 행하였다. 하층을 제거하고, 얻어진 유기층에 물 200 g, 피리딘 12.5 g을 가하여 분액 조작을 행하였다. 하층을 제거하고, 추가로 얻어진 유기층에 물 200 g을 이용하여 수세 분액을 행하였다(수세 분액은 총 5회)(각 분액 공정마다 정치시에, 아세톤을 30 g 가하여 약간 교반하고, 분리성이 양호하고 분액이 가능함). 분액 후의 유기층을 농축한 후, 아세톤 120 g에 용해시키고, 0.02 μm 의 나일론 필터를 통과시킨 아세톤 용액을 물 1800 g에 적하하여 얻어진 정출 침전물을 여과, 물세정, 건조를 행하고, 백색의 히드록시스티렌 공중합체를 70.0 g으로 얻었다(중합체 4).
- [0092] 얻어진 공중합체를 $^1\text{H-NMR}$ 측정한 바, 공중합체인 메타크릴에스테르기의 에스테르 분해 및 에탄올아민 유래의 불순물은 확인할 수 없었다.
- [0093] [실시예 5]
- [0094] 질소 분위기하에 300 ml의 적하 실린더에 아세톡시스티렌 60.5 g, 인덴 6.8 g, 4-클로로스티렌 32, 7 g, 디메틸-2,2'-아조비스-(2-메틸프로피오네이트)(와코 준야꾸 고교사 제조, 상품명 V601)를 6.5 g, 용매로서 톨루엔을 108 g 첨가한 용액을 제조하였다. 또한 질소 분위기하로 한 별도의 500 ml 중합용 플라스크에 톨루엔을 43 g 가하고, 80 ℃로 가온한 상태에서, 상기에서 제조한 용액을 4 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 중합 온도를 80 ℃로 유지하면서 20 시간 동안 교반을 계속하고, 이어서 실온까지 냉각하였다. 얻어진 중합액을 1500 g의 헥산에 적하하고, 석출된 공중합체를 여과 분별하였다. 여과 분별한 공중합체를 헥산 300 g으로 2회 세정을 행하고, 다음 반응에 이용하였다.
- [0095] 상기에서 얻어진 공중합체를 질소 분위기하에서, 500 ml 플라스크에 THF 180 g, 메탄올 60 g에 용해시켰다. 이 용액에 에탄올아민 22.3 g을 가한 용액을 제조하고, 질소 분위기하에서 60 ℃에서 2.5 시간 동안 교반하였다. 이 반응 용액을 감압 농축하고, 얻어진 농축물을 300 g의 아세트산에틸에 용해시킨 용액을 분액 로트에 옮기고, 물 200 g, 아세트산 11.2 g을 가하여 분액 조작을 행하였다. 하층을 제거하고, 얻어진 유기층에 물 200 g, 피리딘 14.9 g을 가하여 분액 조작을 행하였다. 하층을 제거하고, 추가로 얻어진 유기층에 물 200 g을 이용하여 수세 분액을 행하였다(수세 분액은 총 5회)(각 분액 공정마다 정치시에, 아세톤을 30 g 가하여 약간 교반하면, 분리성이 양호하고 분액이 가능함). 분액 후의 유기층을 농축한 후, 아세톤 130 g에 용해시키고, 0.02 μm 의 나일론 필터를 통과시킨 아세톤 용액을 물 1800 g에 적하하여 얻어진 정출 침전물을 여과, 물세정, 건조를 행하여, 백색의 히드록시스티렌 공중합체를 55.0 g으로 얻었다(중합체 5). 특히 반도체 용도에서 결함이 염려되지 않는 경우에는, 중합체 합성시에 나일론 또는 UPE 필터를 통과시킬 필요는 없다.
- [0096] 얻어진 공중합체를 $^1\text{H-NMR}$ 측정한 바, 에탄올아민 유래의 불순물은 확인할 수 없었다.
- [0097] [비교 참고예 1]
- [0098] 실시예 1에서 에탄올아민을 이용하는 대신에, 종래의 방법인 트리에틸아민/메탄올에 의한 메타놀리시스법(반응은 질소 분위기하에 40 시간, 60 ℃)으로 탈보호한 것 이외에는 동일한 반응을 행하여, 백색 중합체 81.0 g을 얻었다(비교 참고 중합체 1).

[0099] [비교 참고예 2]

[0100] 실시예 1의 중합 반응에 있어서, 아세나프틸렌 대신에 인텐, 단량체 (3) 대신에 4-클로로스티렌을 이용하는 것 이외에는 동일한 중합 반응을 행하고, 얻어진 중합체를 종래의 방법인 트리에틸아민/메탄올에 의한 메타놀리시스법(반응은 질소 분위기하에 40 시간, 60 ℃)으로 탈보호한 것 이외에는 동일한 반응을 행하여, 백색 중합체 60.0 g을 얻었다(비교 참고 중합체 2).

[0101] [비교 실험 1 <에탄올아민 대 n-부틸아민의 간이 비교 실험>]

[0102] 실시예 1에서 얻어진 아세틸기 탈보호 전의 중합체 (X)(중합체 (X))를 이용하여, 탈보호제를 에탄올아민의 경우와 n-부틸아민의 경우에서 비교 검토를 행하였다. 또한, Me는 메틸기를 나타낸다.



[0103]

[0104] 조건 1

[0105] 질소 분위기하에서, 중합체 (X) 10 g을 100 ml 플라스크에 THF 18 g, 메탄올 6 g에 용해시키고, 에탄올아민을 1.9 g 가하여 60 ℃에서 3 시간 동안 교반하였다. 이 반응 용액을 감압 농축하고, 얻어진 농축물을 아세톤 40 g에 용해시키고, 이 아세톤 용액을 물 1000 g에 적하하여 얻어진 정출 침전물을 여과, 건조를 행하여, 백색의 히드록시스티렌 공중합체를 7.0 g으로 얻었다(중합체 Z1).

[0106] 조건 2

[0107] "조건 1"의 탈보호 반응에 있어서, 에탄올아민 대신에 n-부틸아민을 이용하는 것 이외에는 동일한 조작을 행하여, 백색의 히드록시스티렌 공중합체를 6.5 g으로 얻었다(중합체 Z2).

[0108] 중합체 Z1, 중합체 Z2 모두 ¹H-NMR 측정된 바, 아세톡시 보호체는 없어지고, 페놀성 수산기가 얻어지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 공중합체인 메타크릴산에스테르기의 에스테르 분해는 확인할 수 없었다. 단, 중합체 Z1로부터는 탈보호로 얻어진 불순물인 아미드체 (A)가 7.6 몰% 확인할 수 있었던 것에 대하여, 중합체 (B)로부터 얻어진 아미드체 (B)는 10.6 몰% 확인할 수 있었다. 이에 따라, 아미드체 (B)는 아미드체 (A)에 비하여 지용성이 높아, 정제가 곤란하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0109] [비교 실험 2 <에탄올아민 대 트리에틸아민>]

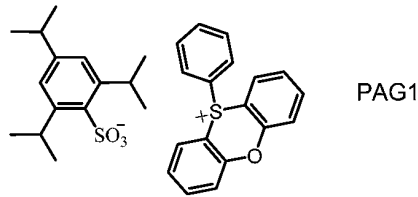
[0110] 중합체 (X)를 이용하여, 에탄올아민을 이용하는 대신에 종래의 방법인 트리에틸아민/메탄올에 의한 메타놀리시스법으로 탈보호 반응을 행하였다(반응은 질소 분위기하에 20 시간, 60 ℃). 얻어진 공중합체를 ¹H-NMR 측정된 바, 20 시간 반응의 경우에는 아세톡시 보호체가 11.2 몰% 잔존하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 트리에틸아민에 의한 탈보호 반응에서는 적어도 20 시간 이상의 반응 시간이 필요한 것을 확인할 수 있었다.

[0111] [평가]

[0112] 레지스트 재료의 제조

[0113] 상기에서 합성한 고분자 화합물(중합체 1, 5, 비교 참고 중합체 1, 2), 하기 화학식으로 표시되는 산 발생제(PAG-1), 염기성 화합물(베이스-1), 가교제를 하기 표 1에 나타내는 조성으로 유기 용제 중에 용해시켜 레지스트 재료를 조합하고, 추가로 각 조성물을 0.02 μm 크기의 나일론 필터 및 UPE 필터로 여과함으로써, 포지티브형 및 네가티브형 레지스트 재료의 용액을 각각 제조하였다.

[0114] <산 발생제>



[0115]

[0116] <염기성 화합물>

[0117] 베이스-1: 트리스(2-(메톡시메톡시)에틸)아민 N-옥시드

[0118] <가교제>

[0119] 테트라메톡시메틸글리콜우릴(TMGU)

[0120] <계면활성제>

[0121] 또한, 각 조성물의 레지스트 제조시에는 계면활성제로서 PF-636(옵노바사 제조)을 0.075 질량부 첨가하고 있다.

[0122] <유기 용제>

[0123] 표 1 중 유기 용제는 PGMEA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트), EL(락트산에틸), PGME(프로필렌글리콜모노메틸에테르)이다.

표 1

	수지 (질량부)	산발생제 (질량부)	염기 (질량부)	첨가제 (질량부)	용제 1 (질량부)	용제 2 (질량부)	용제 3 (질량부)
실시예 1	중합체 1 (80)	PAG-1 (8)	베이스-1 (0.46)	—	PGMEA (800)	EL (800)	PGME (1000)
비교참고예 1	비교참고 중합체 1 (80)	PAG-1 (8)	베이스-1 (0.46)	—	PGMEA (800)	EL (800)	PGME (1000)
실시예 5	중합체 5 (80)	PAG-1 (8)	베이스-1 (0.46)	TMGU (8.2)	PGMEA (800)	EL (800)	PGME (1000)
비교참고예 2	비교참고 중합체 2 (80)	PAG-1 (8)	베이스-1 (0.46)	TMGU (8.2)	PGMEA (800)	EL (800)	PGME (1000)

[0124]

[0125] 전자빔 묘화 평가

[0126] 상기 제조한 포지티브형 레지스트 재료(실시예 1, 5, 비교 참고예 1, 2)를 ACT-M(도쿄 일렉트론사 제조)을 이용하여 152 mm 변(角)의 최외측 표면이 산화질화 크롬막인 마스크 블랭크 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트 상에서 110 °C에서 600 초간 프리베이킹하여 90 nm의 레지스트막을 제작하였다. 얻어진 레지스트막의 막 두께 측정 은, 광학식 측정기 나노 스펙(나노메트릭스사 제조)을 이용하여 행하였다. 측정은 블랭크 외주로부터 10 mm 내 측까지의 외연 부분을 제외한 블랭크 기관의 면내 81개소에서 행하고, 막 두께 평균값과 막 두께 범위를 산출하였다.

[0127] 또한, 전자선 노광 장치(뉴플래이 테크놀로지사 제조, EBM-5000 plus, 가속 전압 50 keV)를 이용하여 노광하고, 110 °C에서 600 초간 베이킹(PEB: post exposure bake)을 실시하여, 2.38 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드의 수용액으로 현상을 행하면, 포지티브형 및 네가티브형의 패턴을 얻을 수 있었다. 또한 얻어진 레지스트 패턴을 다음과 같이 평가하였다.

[0128] 제작한 패턴이 부착된 기관을 상공 SEM(주사형 전자 현미경)으로 관찰하고, 200 nm의 1:1의 라인 앤드 스페이스를 1:1로 해상하는 노광량을 최적 노광량($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)으로 하고, 200 nm의 라인 앤드 스페이스를 1:1로 해상하는 노광량에서의 최소 치수를 한계 해상도로 하며, 100 nmLS의 라인 엣지 러프니스(LER; Line Edge Roughness)를 SEM에서 측정하였다. 패턴 형상에 대해서는, 직사각형인지의 여부를 육안으로 판정하였다. EB 묘화에서의 본 발명의 레지스트 재료 및 비교용 레지스트 재료의 평가 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

	최적 노광량 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	한계 해상성 (nm)	LER (nm)	패턴 형상
실시예1	12. 1	50	4. 7	직사각형
비교 참고 1	12. 5	50	4. 8	직사각형
실시예5	15. 3	50	4. 4	직사각형
비교 참고 2	15. 4	50	4. 5	직사각형

[0129]

[0130]

상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 염기에 의해서 탈보호하여 얻어진 히드록시스티렌 유도체는 종래 처 방에 의해서 얻어진 수지에 대하여, 감도, 해상성, 라인 엣지 러프니스, 패턴 형상에 관해서 손색없는 결과가 얻어졌다. 이에 따라, 본 발명을 이용한 제조 방법을 이용함으로써, 고효율로 종래품과 동등한 수지를 얻을 수 있어, 매우 유용한 제조 방법을 제공할 수 있다.