



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0148818
(43) 공개일자 2023년10월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 43/315 (2006.01) C07C 41/54 (2006.01)
C07C 67/29 (2006.01) C07C 69/753 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 43/315 (2013.01)
C07C 41/54 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7028409
- (22) 출원일자(국제) 2022년02월25일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년08월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/007775
- (87) 국제공개번호 WO 2022/181740
국제공개일자 2022년09월01일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-030717 2021년02월26일 일본(JP)

- (71) 출원인
마루젠 세끼유가가꾸 가부시킴이샤
일본 도쿄도 주오구 이리후네 2초메 1방 1코
- (72) 발명자
마스카와 토모히로
일본국 치바켄 이치하라시 고이미나미카이간 3반
치 마루젠 세끼유가가꾸 가부시킴이샤나미
이케다 테루요
일본국 치바켄 이치하라시 고이미나미카이간 3반
치 마루젠 세끼유가가꾸 가부시킴이샤나미
- (74) 대리인
특허법인원전

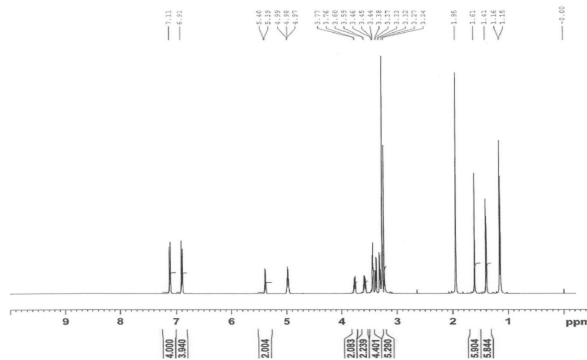
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 아세탈 화합물, 해당 화합물을 포함하는 첨가제, 및 해당 화합물을 포함하는 레지스트용 조성물

(57) 요약

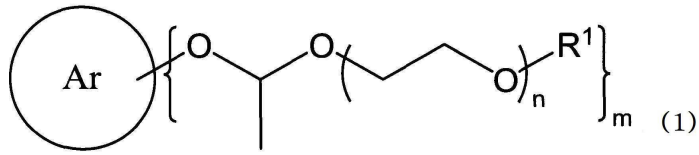
[과제] 레지스트막의 크랙이 억제되고, 표면 상태가 양호한 패턴을 형성 가능한 후막(厚膜)용 레지스트 조성물, (뒷면에 계속)

대표도



및 그것을 가능하게 하는 아세탈 화합물을 제공하는 것이다.

[해결 수단] 하기 식(1):



(식중, R¹은 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 5~12의 사이클로알킬기 또는 탄소수 1~12의 아실기를 나타낸다. n은 1~5의 정수이다. m은 2~4의 정수를 나타낸다. Ar은 가수(價數) m가의 다가 페놀의 수산기에서 수소 원자를 제외한 잔기(殘基)이다.)로 표시되는, 아세탈 화합물, 및 이를 포함하는 후막 레지스트용 조성물.

(52) CPC특허분류

C07C 67/29 (2013.01)

C07C 69/753 (2013.01)

G03F 7/0045 (2013.01)

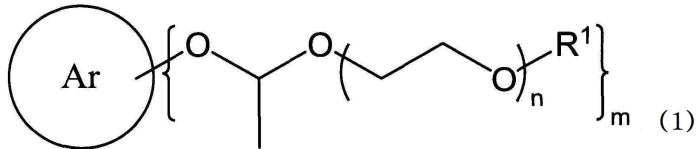
G03F 7/039 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1):



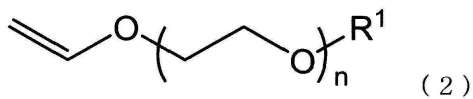
(일반식(1) 중, R¹은 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 5~12의 사이클로알킬기 또는 탄소수 1~12의 아실기를 나타낸다. n은 1~5의 정수이다. m은 2~4의 정수를 나타낸다. Ar은 가수(價數) m가의 다가 페놀의 수산기에서 수소 원자를 제외한 잔기(殘基)이다.)

로 표시되는, 아세탈 화합물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 옥시에틸렌쇄를 가지는 바이닐에터가, 하기 일반식(2):



(일반식(2) 중, R¹ 및 n은 일반식(1) 중의 R¹ 및 n과 동의(同義)이다.)

로 표시되는, 아세탈 화합물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 다가 페놀이, 탄소수 10~30의 페놀인, 아세탈 화합물

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 다가 페놀이, 비스페놀형 화합물인, 아세탈 화합물.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 다가 페놀이, 나프탈렌다이올인, 아세탈 화합물.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 다가 페놀이, 비스페놀 A, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에테인 및 1,5-다이하이드록시나프탈렌으로 이

루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인, 아세탈 화합물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,
레지스트용 조성물에 사용되는, 아세탈 화합물.

청구항 8

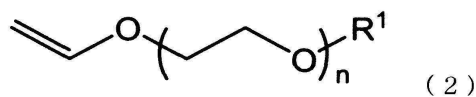
청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,
레지스트용 조성물에 사용되는, 아세탈 화합물을 포함하는 첨가제.

청구항 9

산의 작용으로 현상액에 대한 용해성이 변화하는 중합체, 산 발생제, 용매, 및 청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 아세탈 화합물을 포함하는, 레지스트용 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 아세탈 화합물의 제조 방법으로서,
가수 2~4가의 다가 페놀과 하기 일반식(2):



(일반식(2) 중, R¹ 및 n은 일반식(1) 중의 R¹ 및 n과 동의이다.)

로 표시되는 바이닐에터를 산의 존재하에서 반응시키는, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 아세탈 화합물, 특히, 레지스트용 조성물에 유용한 아세탈 화합물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 레지스트용 조성물에 사용되는, 해당 아세탈 화합물을 포함하는 첨가제에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 해당 아세탈 화합물을 포함하는 레지스트용 조성물, 특히 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 후막(厚膜) 레지스트용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] LSI의 고집적화와 고속도화에 따라, 패턴 룰의 미세화가 급속히 진행되고 있다. 현재는 KrF 엑시머 레이저광(파장 248nm)이나 ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm)에 의한 리소그래피 기술이 양산에서 사용되고 있다. 또한, 파장이 더 짧은 F2 엑시머 레이저광(파장 157nm)이나, 이들 엑시머 레이저보다 단파장인 EUV(극단 자외선)나 X선, 또한, 전자선에 의한 리소그래피 기술에 대해서도 연구개발이 진행되고 있다.

[0003] 한편, 메모리 IC에 있어서는 메모리의 대용량화를 위해서, 3D-NAND 등 메모리층의 삼차원화가 주류가 되고 있다. 메모리층의 삼차원화에는 세로 방향의 가공단수(段數)를 늘리는 것이 필요하기 때문에, 레지스트막의 후막화가 요망되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 막 두께 5~150 μm의 후막 포토레지스트층을 형성하기 위해서 사용되는 후막용 화학 증폭형 포지티브형 포토레지스트 조성물을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본국 공개특허공보 특개2008-191218호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 후막 레지스트에서는 수지를 두껍게 바르기 때문에, 베이킹 후의 레지스트막에 크랙이 발생하기 쉬워지는 과제가 있었다. 또한, 레지스트막의 에칭 공정에 있어서, 산 발생제의 분해에 의해 레지스트 내에 미소(微小)한 기포가 발생하고, 에칭했을 때에 패턴면에 기포에서 유래하는 요철이 발생해 버린다는 과제도 있었다.

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은, 후막 레지스트의 크랙의 발생이 억제되고, 표면 상태가 평활하고 양호한 레지스트 패턴을 형성 가능한 레지스트용 조성물에 유용한 화합물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은, 해당 화합물을 포함하는 레지스트용 조성물을 제공하는 것이다.

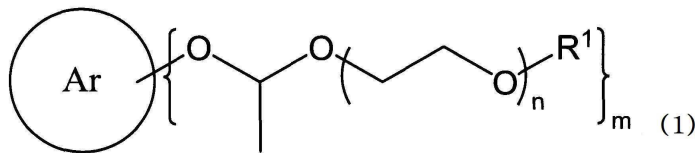
과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 다가 페놀과 옥시에틸렌쇄를 가지는 바이닐에터와의 반응 생성물인 아세탈 화합물을 레지스트용 조성물에 함유시킴으로써, 후막 레지스트에 있어서도 크랙의 발생을 억제하고, 표면 상태가 평활하고 양호한 레지스트 패턴을 형성하는 것이 가능한 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0008] 즉, 본 발명에 의하면, 이하의 발명이 제공된다.

[0009] [1] 하기 일반식(1):

화학식 1



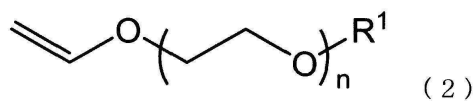
[0010]

[0011] (일반식(1) 중, R¹은 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 5~12의 사이클로알킬기 또는 탄소수 1~12의 아실기를 나타낸다. n은 1~5의 정수이다. m은 2~4의 정수를 나타낸다. Ar은 가수(價數) m가의 다가 페놀의 수산기에서 수소 원자를 제외한 잔기(殘基)이다.)

[0012] 로 표시되는, 아세탈 화합물.

[0013] [2] 상기 옥시에틸렌쇄를 가지는 바이닐에터가, 하기 일반식(2):

화학식 2

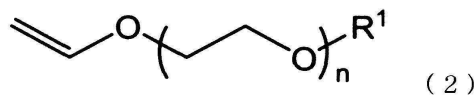


[0014]

[0015] (일반식(2) 중, R¹ 및 n은 일반식(1) 중의 R¹ 및 n과 동의(同義)이다.)

- [0016] 로 표시되는, [1]에 기재된 아세탈 화합물.
- [0017] [3] 상기 다가 페놀이, 탄소수 10~30의 페놀인, [1] 또는 [2]에 기재된 아세탈 화합물
- [0018] [4] 상기 다가 페놀이, 비스페놀형 화합물인, [1] 또는 [2]에 기재된 아세탈 화합물.
- [0019] [5] 상기 다가 페놀이, 나프탈렌다이올인, [1] 또는 [2]에 기재된 아세탈 화합물.
- [0020] [6] 상기 다가 페놀이, 비스페놀 A, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에테인 및 1,5-다이하이드록시나프탈렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인, [1] 또는 [2]에 기재된 아세탈 화합물.
- [0021] [7] 레지스트용 조성물에 사용되는, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 아세탈 화합물.
- [0022] [8] 레지스트용 조성물에 사용되는, [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 아세탈 화합물을 포함하는, 첨가제.
- [0023] [9] 산의 작용으로 현상액에 대한 용해성이 변화하는 중합체, 산 발생제, 용매, 및 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 아세탈 화합물을 포함하는, 레지스트용 조성물.
- [0024] [10] [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 아세탈 화합물의 제조 방법으로서,
- [0025] 가수 2~4가의 다가 페놀과 하기 일반식(2):

화학식 3



- [0026]
- [0027] (일반식(2) 중, R¹ 및 n은 일반식(1) 중의 R¹ 및 n과 동의이다.)
- [0028] 로 표시되는 바이닐에터를 산의 존재하에서 반응시키는, 제조 방법.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 의하면, 후막 레지스트에 있어서 크랙이 발생하지 않고, 패턴면이 평활하고 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] [도 1] 실시예 1에서 합성한 화합물 A의 ¹H-NMR의 스펙트럼이다.
- [도 2] 실시예 1에서 합성한 화합물 A의 ¹³C-NMR의 스펙트럼이다.
- [도 3] 실시예 2에서 합성한 화합물 B의 ¹H-NMR의 스펙트럼이다.
- [도 4] 실시예 2에서 합성한 화합물 B의 ¹³C-NMR의 스펙트럼이다.
- [도 5] 실시예 3에서 합성한 화합물 C의 ¹H-NMR의 스펙트럼이다.
- [도 6] 실시예 3에서 합성한 화합물 C의 ¹³C-NMR의 스펙트럼이다.
- [도 7] 실시예 4에서 합성한 화합물 D의 ¹H-NMR의 스펙트럼이다.
- [도 8] 실시예 4에서 합성한 화합물 D의 ¹³C-NMR의 스펙트럼이다.
- [도 9] 실시예 5에서 합성한 화합물 E의 ¹H-NMR의 스펙트럼이다.

[도 10] 실시예 5에서 합성한 화합물 E의 ^{13}C -NMR의 스펙트럼이다.

[도 11] 비교예 1에서 합성한 화합물 F의 ^1H -NMR의 스펙트럼이다.

[도 12] 비교예 1에서 합성한 화합물 F의 ^{13}C -NMR의 스펙트럼이다.

[도 13] 비교예 2에서 합성한 화합물 G의 ^1H -NMR의 스펙트럼이다.

[도 14] 비교예 2에서 합성한 화합물 G의 ^{13}C -NMR의 스펙트럼이다.

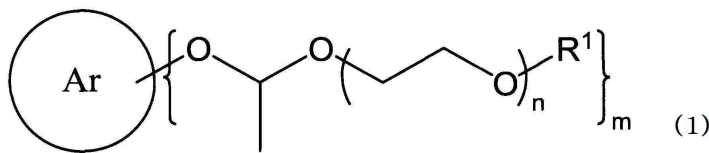
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] [아세탈 화합물]

[0032] 본 발명의 아세탈 화합물은, 다가 페놀과 옥시에틸렌쇄를 가지는 바이닐에터의 반응 생성물이다. 이러한 아세탈 화합물은, 후막 레지스트의 크랙의 발생이 억제되고, 표면 상태가 평활하고 양호한 레지스트 패턴을 형성 가능한 레지스트용 조성물에 유용한 첨가제로서 사용할 수 있다.

[0033] 본 발명의 아세탈 화합물은, 하기 일반식(1)로 표시된다.

화학식 4



[0034]

[0035] 일반식(1) 중, R^1 은 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 5~12의 사이클로알킬기 또는 탄소수 1~12의 아실기이며, 바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 5~10의 사이클로알킬기, 탄소수 1~12의 아실기이며, 더 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~12의 아실기이다. n은 1~5의 정수이며, 바람직하게는 1~3의 정수이며, 더 바람직하게는 1 또는 2이다. m은 2~4의 정수이다. Ar은 가수 m개의 다가 페놀의 수산기에서 수소 원자를 제외한 잔기이다.

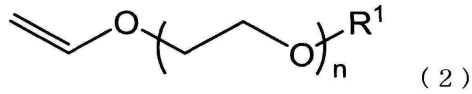
[0036] 본 발명의 아세탈 화합물은, 다가 페놀과 옥시에틸렌쇄를 가지는 바이닐에터를, 산 촉매의 공존하에서 아세탈화 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 다가 페놀과 옥시에틸렌쇄를 가지는 바이닐에터의 반응에서는, 페놀의 가수에 따른 당량의 바이닐에터를 반응시켜, 모든 페놀성 수산기가 아세탈로 전환되는 것이 바람직하다.

[0037] 다가 페놀은, 복수의 페놀성 수산기를 가지는 페놀이다. 또한, 본 명세서에 있어서의 페놀은, 방향환에 수산기가 결합된 화합물 전반을 가리킨다. 다가 페놀은, 2가~4가의 페놀이며, 바람직하게는 2가 혹은 3가의 페놀이며, 보다 바람직하게는 2가의 페놀이다. 또한 다가 페놀은, 탄소수 10~30의 페놀인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 10~26, 더 바람직하게는, 탄소수 12~20이다.

[0038] 다가 페놀의 구체예로서는, 각종의 비스페놀류, 나프탈렌다이올, 안트라센다이올, 피렌다이올, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에테인, 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에테인이나 비페닐렌다이올 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 비스페놀 A, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에테인 및 1,5-다이하이드록시나프탈렌 중 적어도 1종의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0039] 옥시에틸렌쇄를 가지는 바이닐에터는, 바람직하게는 식(2)로 표시되는 화합물이다.

화학식 5

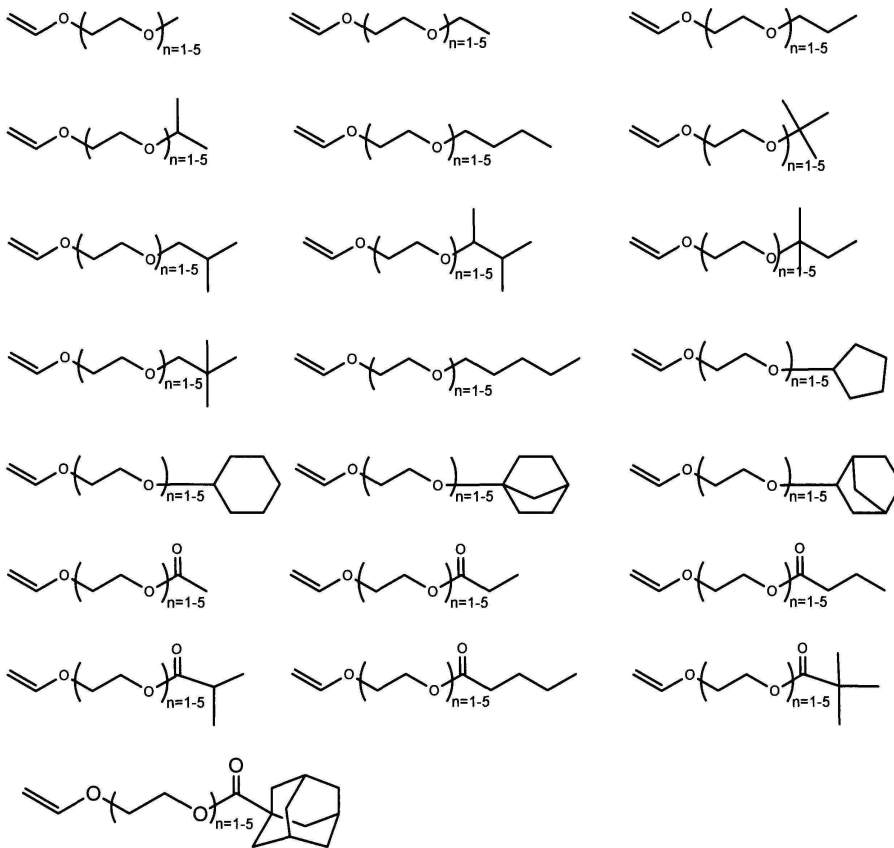


[0040]

[0041] 일반식(2) 중의 R¹ 및 n은, 일반식(1) 중의 R¹ 및 n과 동의이다.

[0042] 일반식(2)로 표시되는 기(基)로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

화학식 6



[0043]

[0044] ※식 중의 n은 옥시에틸렌쇄의 반복수를 나타낸다.

[0045] 아세탈화 반응에 사용하는 산 촉매로서는, 예를 들면, 황산, 질산, 염산, 인산 등의 무기산류; 폼산, 아세트산, 뷰티르산, 트라이플루오로아세트산과 같은 카복실산류; 메테인설폰산, 벤젠설폰산, 톨루엔설폰산과 같은 설폰산류; 메테인포스폰산, 벤젠포스폰산과 같은 포스폰산류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 바이닐에터의 중합 반응 역제의 관점에서, 카복실산 또는 설폰산이 바람직하다.

[0046] 산 촉매의 사용량은, 사용하는 산의 종류에 따라 상이하므로 일률적으로 규정할 수 없지만, 반응계 전체에 대하여 통상 1~5000ppm이며, 바람직하게는 1~2000ppm이다. 산 촉매의 사용량이 상기 범위 내이면, 바이닐에터의 중합 반응등의 부반응이 일어나기 어렵고, 또한, 충분한 반응 속도를 얻기 쉽다.

[0047] 아세탈화 반응에 사용하는 용매는, 원료인 페놀성 수산기를 가지는 중합체, 바이닐에터, 산 촉매, 및 아세탈화

반응에서 얻어진 생성물을 안정적으로 용해할 수 있는 용매이면 된다. 용매로서는, 구체적으로는, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 프로필, 아세트산 뷰틸, 프로피온산 메틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸 등의 에스테르류; 에틸렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트 등의 글라이콜에터에스테르류; 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 에틸렌글라이콜다이메틸에터 등의 에터류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류를 들 수 있고, 그들을 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0048] 아세탈화 반응의 온도는 바람직하게는 25~120℃이며, 바람직하게는 30~100℃이며, 더욱 바람직하게는 30~80℃이다.

[0049] 아세탈화 반응 후는, 반응액에 알칼리성 화합물을 첨가하여 산 촉매를 중화하거나, 음이온 교환 수지로 산 촉매를 제거하는 것이 바람직하다. 알칼리성 화합물의 구체적으로는, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속의 수산화물, 탄산염, 탄산수소염 등의 알칼리 금속 화합물; 암모니아수 및 암모니아 가스; 트라이메틸아민, 트라이에틸아민과 같은 아민류; 피리딘, 메틸피리딘과 같은 피리딘류; 수산화 테트라알킬암모늄과 같은 4급 암모늄 화합물을 들 수 있다. 바람직하게는, 아민류, 4급 암모늄 화합물에 의한 중화, 및 음이온 교환 수지에 의한 산 촉매의 제거이다.

[0050] < 레지스트용 조성물 >

[0051] 본 발명의 레지스트용 조성물은, 적어도, 산의 작용으로 현상액에 대한 용해성이 변화하는 중합체, 산 발생제, 용매, 및 본 발명의 아세탈 화합물을 포함하고, 또한, 산 확산 억제제 등 그 밖의 첨가물을 포함해도 된다. 특히, 본 발명의 아세탈 화합물은, 막 두께 1μm 이상, 바람직하게는 막 두께 1μm 이상 100μm 이하의 후막 레지스트를 형성하는데 사용되는 후막 레지스트용 조성물에 적합하게 사용할 수 있다.

[0052] 후막 레지스트용 조성물의 경우, 조성물 중, 본 발명의 아세탈 화합물의 함유량은 바람직하게는 1~50질량%이며, 보다 바람직하게는 1~30질량%, 더 바람직하게는 1~20질량%이며, 특히 바람직하게는 1~15질량%이다. 또한, 중합체의 함유량은 바람직하게는 10~80질량%이며, 보다 바람직하게는 20~60질량%, 더 바람직하게는 25~50질량%이다.

[0053] 본 발명의 레지스트용 조성물에 사용하는 중합체는, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 중합체이며, 화학 증폭형 레지스트 용도로서 일반적으로 사용되는 것으로부터 임의로 선택할 수 있다.

[0054] 특히, 하이드록시스타이렌에서 유래하는 단위나 하이드록시스타이렌의 하이드록실기를 산의 작용으로 이탈 가능한 기(이하, 산 해리성기라고 한다)로 보호한 구조를 가지는 반복 단위를 포함하는 중합체가 바람직하다.

[0055] 또한, 아크릴산이나 메타크릴산의 카복시기를 산 해리성기로 보호한 구조를 가지는 반복 단위를 함께 포함해도 된다.

[0056] 산 해리성기는, 여러 가지의 구조가 공지이며, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, tert-뷰틸기, tert-아밀기, 1-메틸-1-사이클로펜틸기, 1-에틸-1-사이클로펜틸기, 1-메틸-1-사이클로헥실기, 1-에틸-1-사이클로헥실기, 2-메틸-2-아다만틸기, 2-에틸-2-아다만틸기, 2-프로필-2-아다만틸기, 2-(1-아다만틸)-2-프로필기, 8-메틸-8-트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 8-에틸-8-트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 8-메틸-8-테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데카닐기, 8-에틸-8-테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데카닐기 등의 포화 탄화수소기; 1-메톡시에틸기, 1-에톡시에틸기, 1-iso-프로폭시에틸기, 1-n-뷰톡시에틸기, 1-tert-뷰톡시에틸기, 1-사이클로펜틸옥시에틸기, 1-사이클로헥실옥시에틸기, 1-트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐옥시에틸기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, iso-프로폭시메틸기, n-뷰톡시메틸기, tert-뷰톡시메틸기, 사이클로펜틸 옥시 메틸기, 사이클로헥실옥시메틸기, 트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐옥시메틸기, 테트라하이드로피라닐기, tert-뷰톡시카르보닐기 등의 합산소 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0057] 중합체는, 상기 반복 단위 외에, 기관 밀착성을 향상시킬 목적으로 알코올성 수산기, 락톤, 설통 등의 극성기를 포함하는 반복 단위를 포함해도 된다. 그러한 반복 단위를 부여하는 단량체의 일례로서, 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸메타크릴레이트, γ-뷰티로락톤-α-(메타)아크릴레이트, 노보난락톤(메타)아크릴레이트, 2-메타크릴로일옥시아세톡시-4,5-옥사싸이아트라이사이클로[4.2.1.0^{3,7}]노난=5, 5-다이옥사이드 등을 들 수 있다.

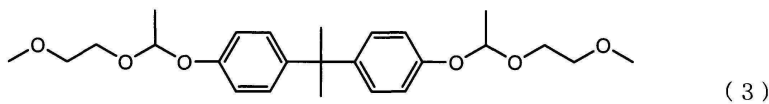
[0058] 또한, 중합체는, 산 해리성기를 가지지 않는 그 밖의 반복 단위를 포함해도 된다. 그러한 반복 단위를 부여하는 단량체의 일례로서, 스타이렌, 2-바이닐나프탈렌, (메타)아크릴산 메틸, 1-아다만틸(메타)아크릴레이트 등을 들

수 있다.

- [0059] 산 발생제는, 지금까지 화학 증폭형 레지스트용의 산 발생제로서 제안되고 있는 것으로부터 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 이러한 예로서, 요오드늄염이나 설포닐염 등의 오늄염, 옥심설포네이트류, 비스알킬 또는 비스아릴설포닐디아자조메테인류 등의 다이아조메테인류, 나이트로벤질설포네이트류, 이미노설포네이트류, 다이설포늄 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 오늄염이 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0060] 산 확산 억제제는, 지금까지 화학 증폭형 레지스트용의 산 확산 억제제로서 제안되어 있는 것으로부터 적절히 선택할 수 있다. 이러한 예로서, 함질소 유기 화합물을 들 수 있고, 제1급~제3급의 알킬아민 혹은 하이드록시알킬아민이 바람직하다. 특히 제3급 알킬아민, 제3급 하이드록시알킬아민이 바람직하다. 이들 중에서도 트라이에탄올아민, 트리아이소프로판올아민이 특히 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0061] 용매는, 레지스트용 조성물을 구성하는 각 성분을 용해하고, 균일한 용액으로 할 수 있는 것이면 된다. 예를 들면, 도막(塗膜) 형성용 용매로서 공지의 것 중에서 임의의 것을 1종의 단독 용매 또는 2종 이상의 혼합 용매로서 사용할 수 있다. 용해성이 우수하기 때문에, 케톤 결합, 에스터 결합, 에터 결합, 및 하이드록시기로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 극성기를 가지는 용매가 바람직하다. 이들 중에서도 상압(常壓)에서의 비점이 110~220℃인 용매는, 스핀 코팅 후의 베이킹에 있어서 증발 속도가 적당하고, 제막성이 우수하기 때문에, 특히 바람직하다. 이러한 용매의 구체예로서, 메틸아이스부틸케톤, 메틸아이스아밀케톤, 메틸아밀케톤, 사이클로헥사논 등의 케톤 결합을 가지는 용매, 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME), 프로필렌글라이콜모노에틸에터 등의 에터 결합과 하이드록시기를 가지는 용매, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA), 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 3-에톡시프로피온산 에틸 등의 에터 결합과 에스터 결합을 가지는 용매, 락트산 메틸, 락트산 에틸 등의 에스터 결합과 하이드록시기를 가지는 용매, γ-부티로락톤 등의 에스터 결합을 가지는 용매 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, PGMEA, PGME, γ-부티로락톤, 락트산 에틸이 바람직하다.
- [0062] 레지스트용 조성물에는, 또한 원하는 경우, 산 발생제의 감도 열화(劣化) 방지나 레지스트 패턴의 형상, 보관 안정성 등의 향상을 목적으로 한 유기 카복실산류나 인의 옥소산류, 레지스트막의 성능을 개량하기 위한 부가적 수지, 도포성을 향상시키기 위한 계면활성제, 용해 억제제, 가소제, 안정제, 착색제, 할레이션 방지제, 염료 등, 레지스트용 첨가제로서 관용되어 있는 화합물을 필요에 따라서 적절히 함유시킬 수 있다.
- [0063] **실시예**
- [0064] 이하, 실시예를 들어 본 발명의 형태를 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 전혀 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예에 있어서 특별히 단정짓지 않는 한, 부(部)는 질량 기준이다.
- [0065] 본 실시예에 있어서의 분석은 이하와 같이 실시했다.
- [0066] [화합물의 동정(同定)]
- [0067] 하기에서 합성한 화합물의 동정은, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR로 실시했다. 각 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼 및 ¹³C-NMR 스펙트럼을 도 1~도 14에 나타낸다. 또한, 합성한 화합물은 단리(單離)하지 않고 용매를 포함하는 용액인 채 분석했기 때문에, NMR 스펙트럼에는 용매인 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트의 피크가 혼재되어 있다. 또한, ¹H-NMR에 있어서의 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트의 피크는, ppm=1.16(d), 1.95, 3.27, 3, 32-3.38(dd), 4.98(m)이며, ¹³C-NMR 스펙트럼에 있어서의 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트의 피크는, ppm=16.86, 21.03, 58.91, 69.52, 75.42, 170.23이다.
- [0068] 장치: 부르카사제 AVANCE
- [0069] 주파수: 500MHz
- [0070] 중수소 용매: 아세톤-d6
- [0071] 내부 표준: TMS
- [0072] 측정 온도: 30℃
- [0073] [중합체의 중량 평균 분자량·분산도]

- [0074] 하기에서 합성한 중합체의 중량 평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)는, 폴리스타이렌을 표준품으로서 GPC(겔퍼미에이션크로마토그래피)에 의해 측정했다.
- [0075] 측정 장치: 토소사제 HPLC-8220GPC
- [0076] 검출기: 시차굴절률(RI) 검출기
- [0077] 칼럼: Shodex GPC KF804×3개(쇼와덴코제)
- [0078] 용리액: 테트라하이드로퓨란
- [0079] 유속: 1.0mL/분
- [0080] 온도: 40℃
- [0081] 검량선: 폴리스타이렌 표준 샘플(토소제)을 사용하여 작성
- [0082] [중합체 조성]
- [0083] 합성한 중합체의 각 단량체 조성비는 ¹³C-NMR로 분석했다. 농도 조정 후의 중합체 용액 2.0g과 Cr(III)아세틸아세토네이트 0.1g을, 중아세톤 1.0g에 용해하여 분석용 시료를 조제했다.
- [0084] 장치: 부르카사제 AVANCE400
- [0085] 핵종(核種): ¹³C
- [0086] 측정법: 인버스 게이트 디커플링
- [0087] [레지스트용 첨가물의 합성]
- [0088] [실시에 1] 화합물 A의 합성
- [0089] 가지 플라스크(eggplant flask)에 비스페놀 A와 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(이하, PGMEA)를 넣고 40℃에서 감압 농축하고, 용액 중의 수분량이 500ppm 이하, 또한, Bis-A 농도가 40질량%인 용액을 조제했다. 온도계, 냉각관 및 교반 장치를 구비한 반응 용기에, 전술의 Bis-A/PGMEA 용액을 2680.0g, 20질량% 트라이플루오로아세트산/PGMEA 용액 63.8g을 넣고, 질소 기류 중, 교반하면서 60℃까지 가열했다. 여기에, 2-메톡시에틸비닐에터(이하, MOVE) 1055.4g, PGMEA 468.2g의 혼합 용액을 60분간 걸쳐 적하(滴下)하고, 적하 종료 후 4시간 더 반응을 계속시켰다. 반응 종료 후, 칼럼에 충전한 앰버리스트 B20-HG·DRY 243.5g에 반응액을 6시간 걸쳐 통액(通液)하고, 촉매인 트라이플루오로아세트산을 제거했다. 그 후, 40℃에서 감압 농축하고, 화합물 A의 농도가 50질량%인 PGMEA 용액을 얻었다.
- [0090] 얻어진 화합물 A는, NMR 분석에 의해 하기 식(3)의 구조를 가지는 것을 확인했다. 또한, 얻어진 화합물의 HPLC 순도는 98.7%였다.
- [0091] 화합물 A:

화학식 7



- [0092]
- [0093] 화합물 A의 NMR 분석의 결과는 이하와 같다.
- [0094] ¹H-NMR(500MHz, acetone-d₆): δ ppm=1.41(6H), 1.61(6H), 3.24(6H), 3.45(4H), 3.60(2H), 3.77(2H), 5.40(2H), 6.91(4H), 7.11(4H)
- [0095] ¹³C-NMR(500MHz, acetone-d₆): δ ppm=20.49, 31.33, 42.24, 58.91, 65.52, 72.29, 100.31, 117.53, 128.26, 144.78, 155.67

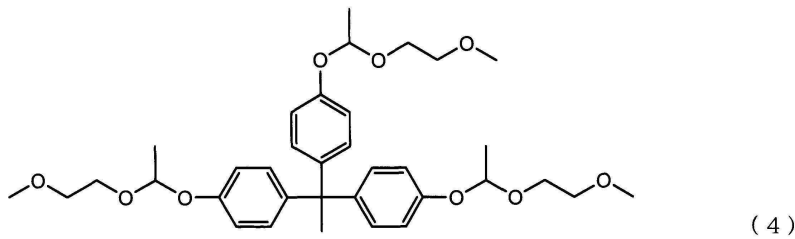
[0096] [실시예 2] 화합물 B의 합성

[0097] 가지 플라스크에 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에테인(이하, THPE)과 PGMEA를 넣고, 40℃에서 감압 농축하고, 용액 중의 수분량이 500ppm 이하, 또한, THPE 농도가 20질량%인 용액을 조제했다. 온도계, 냉각관 및 교반 장치를 구비한 반응 용기에, 전술의 THPE/PGMEA 용액을 2966.5g, 1질량% 메테인설폰산/PGMEA 용액 4.2g을 넣고, 질소 기류 중, 교반하면서 60℃까지 가열했다. 여기에, 2-메톡시에틸 바이닐에터(이하, MOVE) 672.5g, PGMEA 552.4g의 혼합 용액을 120분간 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 2시간 더 반응을 계속시켰다. 반응 종료 후, 칼럼에 충전한 앰버리스트 B20-HG·DRY 243.5g에 반응액을 6시간 걸쳐 통액하고, 촉매인 메테인설폰산을 제거했다. 그 후, 40℃에서 감압 농축하고, 화합물 B의 농도가 50질량%인 PGMEA 용액을 얻었다.

[0098] 얻어진 화합물 B는, NMR 분석에 의해 하기 식(4)의 구조를 가지는 것을 확인했다. 또한, 얻어진 화합물의 HPLC 순도는 94.2%였다.

[0099] 화합물 B:

화학식 8



[0100]

[0101] 화합물 B의 NMR 분석의 결과는 이하와 같다.

[0102] ¹H-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=1.41(9H), 2.08(3H), 3.24(9H), 3.46(6H), 3.61(3H), 3.77(3H), 5.42(3H), 6.91(6H), 6.97(6H)

[0103] ¹³C-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=20.47, 31.04, 51.40, 58.90, 63.56, 72.28, 100.26, 117.26, 130.18, 143.49, 155.88

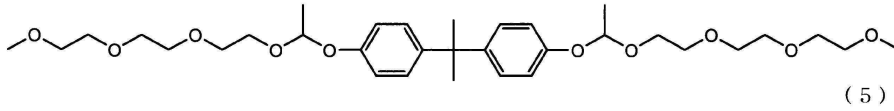
[0104] [실시예 3] 화합물 C의 합성

[0105] 가지 플라스크에 비스페놀 A와 PGMEA를 넣고, 40℃에서 감압 농축하고, 용액 중의 수분량이 500ppm 이하, 또한, Bis-A 농도가 40질량%인 용액을 얻었다. 온도계, 냉각관 및 교반 장치를 구비한 반응 용기에, 전술의 40질량% 비스페놀 A/PGMEA 용액을 200.8g, 20질량% 트라이플루오로아세트산/PGMEA 용액 6.8g을 넣고, 질소 기류 중, 교반하면서 60℃까지 가열했다. 여기에, 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸바이닐에터(이하, TEGVE) 147.2g, PGMEA 101.6g의 혼합 용액을 60분간 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 6시간 더 반응을 계속시켰다. 반응 종료 후, 칼럼에 충전한 앰버리스트 B20-HG·DRY 26.1g에 반응액을 6시간 걸쳐 통액하고, 촉매인 트라이플루오로아세트산을 제거했다. 그 후, 40℃에서 감압 농축하고, 화합물 C의 농도가 50질량%인 PGMEA 용액을 얻었다.

[0106] 얻어진 화합물 C는, NMR 분석에 의해 하기 식(5)의 구조를 가지는 것을 확인했다. 또한, 얻어진 화합물의 HPLC 순도는 94.9%였다.

[0107] 화합물 C:

화학식 9



[0108]

[0109]

화합물 C의 NMR 분석의 결과는 이하와 같다.

[0110]

¹H-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=1.41(6H), 1.62(6H), 3.24(6H), 3.44-3.78(24H), 5.42(2H), 6.92(4H), 7.12(4H)

[0111]

¹³C-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=20.50, 31.33, 42.24, 58.90, 65.65, 70.94-71.12, 72.54, 100.28, 117.56, 128.24, 144.75, 155.68

[0112]

[실시에 4] 화합물 D의 합성

[0113]

가지 플라스크에 비스페놀 A 750.0g, 2-(바이닐옥시)에틸1-아다만탄카복시레이트(이하, ACVE) 1768.4g, 및 PGMEA를 넣고, 40℃에서 감압 농축하고, 용액 중의 수분량이 500ppm 이하, 또한, 비스페놀 A와 ACVE의 합계의 농도가 55질량%인 PGMEA 용액을 얻었다. 온도계, 냉각관 및 교반 장치를 구비한 가지 플라스크에, 전술의 용액을 906.8g와 20질량% 트라이플루오로아세트산/PGMEA 용액 112.4g을 넣고, 질소 기류 중, 교반하면서 50℃까지 가열하고 그 후 8시간 반응을 계속시켰다. 반응 종료 후, 칼럼에 충전한 앰버리스트 B20-HG·DRY 430.0g에 반응액을 6시간 걸쳐 통액하고, 촉매인 트라이플루오로아세트산을 제거했다. 그 후, 40℃에서 감압 농축하고, 화합물 D의 농도가 50질량%인 PGMEA 용액을 얻었다.

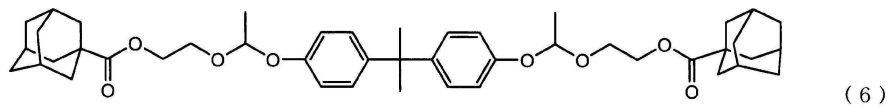
[0114]

얻어진 화합물 D는, NMR 분석에 의해 하기 식(6)의 구조를 가지는 것을 확인했다. 또한, 얻어진 화합물의 HPLC 순도는 98.5%였다.

[0115]

화합물 D:

화학식 10



[0116]

[0117]

화합물 D의 NMR 분석의 결과는 이하와 같다.

[0118]

¹H-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=1.43(6H), 1.61(6H), 1.67-1.70(12H), 1.85(12H), 1.96 부근(6H), 3.69(2H), 3.85(2H), 4.14(4H), 5.41(2H), 6.93(4H), 7.13(4H)

[0119]

¹³C-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=20.24, 28.70, 31.35, 37.09, 39.46, 41.12, 42.27, 63.71, 63.78, 99.99, 117.54, 128.25, 144.82, 155.60, 177.04

[0120]

[실시에 5] 화합물 E의 합성

[0121]

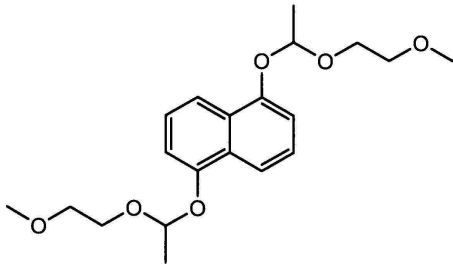
가지 플라스크에 1,5-다이하이드록시나프탈렌과 PGMEA를 넣고, 40℃에서 감압 농축하고, 용액 중의 수분량이 500ppm 이하, 또한, 1,5-다이하이드록시나프탈렌 농도가 40질량%인 용액을 조제했다. 온도계, 냉각관 및 교반 장치를 구비한 가지 플라스크에, 전술의 1,5-다이하이드록시나프탈렌/PGMEA 용액을 243.8g, 1질량% 메테인설폰산/PGMEA 용액 0.5g을 넣고, 질소 기류 중, 교반하면서 60℃까지 가열했다. 여기에, 2-메톡시에틸바이닐에터 138.1g, PGMEA 88.5g의 혼합 용액을 60분간 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 6시간 더 반응을 계속시켰다. 반응 종료 후, 칼럼에 충전한 앰버리스트 B20-HG·DRY 10.7g에 반응액을 6시간 걸쳐 통액하고, 촉매인 메테인설폰산을

제거했다. 그 후, 40℃에서 감압 농축하고, 화합물 E의 농도가 50질량%인 용액을 얻었다.

[0122] 얻어진 화합물 E는, NMR 분석에 의해 하기 식(7)의 구조를 가지는 것을 확인했다. 또한, 화합물 E의 HPLC 순도는 88.8%였다.

[0123] 화합물 E:

화학식 11



(7)

[0124]

[0125] 화합물 E의 NMR 분석의 결과는 이하와 같다.

[0126] ¹H-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=1.56(6H), 3.24(6H), 3.4-3.9(8H), 5.66(2H), 7.12(2H), 7.36(2H), 7.88(2H)

[0127] ¹³C-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=20.57, 58.72, 66.02, 72.31, 101.04, 110.45, 115.99, 126.07, 128.42, 153.45

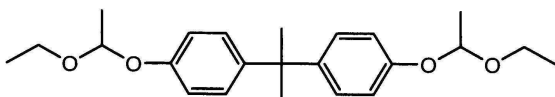
[0128] [비교예 1] 화합물 F의 합성

[0129] 가지 플라스크에 비스페놀 A와 PGMEA를 넣고, 40℃에서 감압 농축하고, 용액 중의 수분량이 500ppm 이하, 또한, Bis-A 농도가 40질량%인 용액을 얻었다. 온도계, 냉각관 및 교반 장치를 구비한 가지 플라스크에, 전술의 비스페놀 A/PGMEA 용액을 337.6g, 20질량% 트라이플루오로아세트산/PGMEA 용액 7.0g을 넣고, 질소 기류 중, 교반하면서 40℃까지 가열했다. 여기에, 에틸바이닐에터 98.1g, PGMEA 25.0g의 혼합 용액을 60분간 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 4시간 더 반응을 계속시켰다. 반응 종료 후, 칼럼에 충전한 앰버리스트 B20-HG·DRY 26.7g에 반응액을 6시간 걸쳐 통액하고, 촉매인 트라이플루오로아세트산을 제거했다. 그 후, 40℃에서 감압 농축하고, 화합물 F의 농도가 50질량%인 용액을 얻었다.

[0130] 얻어진 화합물 F는, NMR 분석에 의해 하기 식(8)의 구조를 가지는 것을 확인했다. 또한, 얻어진 화합물의 HPLC 순도는 96.6%였다.

[0131] 화합물 F:

화학식 12



(8)

[0132]

[0133] 화합물 F의 NMR 분석의 결과는 이하와 같다.

[0134] ¹H-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=1.11(6H), 1.40(6H), 1.61(6H), 3.49(2H), 3.71(2H), 5.35(2H), 6.89(4H), 7.12(4H)

[0135] ¹³C-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=15.52, 20.61, 31.34, 42.24, 61.55, 100.01, 117.38, 128.26, 144.63,

155.80

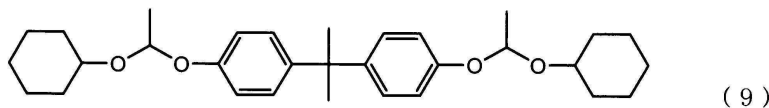
[0136] [비교예 2] 화합물 G의 합성

[0137] 가지 플라스크에 비스페놀 A와 PGMEA를 넣고, 40℃에서 감압 농축하고, 용액 중의 수분량이 500ppm 이하, 또한, 비스페놀 A 농도가 40질량%인 PGMEA 용액을 조제했다. 온도계, 냉각관 및 교반 장치를 구비한 가지 플라스크에, 전술의 비스페놀 A/PGMEA 용액을 2401.9g, 20질량% 트라이플루오로아세트산/PGMEA 용액 63.9g을 넣고, 질소 기류 중, 교반하면서 60℃까지 가열했다. 여기에, 사이클로헥실바이닐에터 1168.4g, PGMEA 637.0g의 혼합 용액을 60분간 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 6시간 더 반응을 계속시켰다. 반응 종료 후, 칼럼에 충전한 앰버리스트 B20-HG·DRY 243.7g에 반응액을 6시간 걸쳐 통액하고, 촉매인 트라이플루오로아세트산을 제거했다. 그 후, 40℃에서 감압 농축하고, 화합물 G의 농도가 50질량%인 용액을 얻었다.

[0138] 얻어진 화합물 G는, NMR 분석에 의해 하기 식(9)의 구조를 가지는 것을 확인했다. 또한, 얻어진 화합물의 HPLC 순도는 97.8%였다.

[0139] 화합물 G:

화학식 13



[0140]

[0141] 화합물 G의 NMR 분석의 결과는 이하와 같다.

[0142] ¹H-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=1.18-1.50(12H), 1.39(6H), 1.61(6H), 1.65(4H), 1.81(4H), 3.64(2H), 5.49(2H), 6.89(4H), 7.12(4H)

[0143] ¹³C-NMR(400MHz, acetone-d₆): δ ppm=21.47, 24.48, 24.65, 26, 31, 31.34, 32.96, 34.17, 42.26, 74.76, 98.95, 117.67, 128.29, 144.63, 155.74

[0144] [레지스트용 중합체의 합성]

[0145] [합성에 1] p-하이드록시스타이렌/스타이렌/t-부틸메타크릴레이트 공중합체의 합성

[0146] 온도계, 냉각관 및 교반 장치를 구비한 가지 플라스크에, p-하이드록시스타이렌 24질량%, 메탄올 23질량%, 물 10질량%를 포함하는 p-에틸페놀 용액(이하 PHS 모노머 용액) 900.0g을 넣고 80℃까지 가열 승온(昇溫)했다. 다른 용기에 전술과 동일한 조성의 PHS 모노머 용액 1350.0g, 스타이렌 184.6g, t-부틸아크릴레이트 182.2g, 다이메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 39.1g을 넣어 교반하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액을 전술의 가지 플라스크 중에 2시간 걸쳐 적하하고, 1시간 더 교반을 계속하여 중합 반응을 실시했다. 그 후, 중합액을 실온까지 냉각하고, 이것을 메틸사이클로헥세인 4023g, 2-프로판올 603g의 혼합 용액에 적하하여 중합체를 석출시키고, 상등액(上澄液)을 제거했다. 또한 정제(精製)를 위해, 중합체에 2-프로판올을 가하여 재용해하고, 메틸사이클로헥세인에 적하하여 중합체를 석출시키고, 상등액을 제거하는 조작을 5회 반복했다.

[0147] 회수한 중합체를 PGMEA 2600g에 용해하고, 40℃에서 감압 농축하고, 중합체 농도 50질량%인 PGMEA 용액을 조제했다. 얻어진 중합체는, p-하이드록시스타이렌:스타이렌:t-부틸메타크릴레이트 조성비가 59.1:20.6:20.3이고, Mw=19,000, Mw/Mn=1.83이었다.

[0148] [레지스트용 조성물의 조제]

[0149] 실시예 1에서 얻어진 화합물 A를 50질량% 포함하는 PGMEA 용액을 60질량부(화합물 A 환산으로 30질량부), 합성에 1에서 얻어진 레지스트용 중합체 용액 140질량부(중합체 환산으로 70질량부), 산 발생제(ADEKA제, SP140) 1질량부, 계면활성제(DIC제, F447) 0.1질량부를 PGMEA에 용해하여 고형분 농도 40질량%로 조정된 후, 0.45 μm 구멍 지름의 멤브레인 필터로 여과하여 레지스트용 조성물을 조제했다.

[0150] 동일하게, 실시예 2~5 및 비교예 1, 2에서 얻어진 화합물 B~G를 사용하여 표 1에 나타내는 비율로 배합하고, 각

각 레지스트용 조성물을 조제했다.

- [0151] 또한, 비교예 3으로서, 화합물 A-G를 포함하지 않는 레지스트용 조성물을 조제했다.
- [0152] 상기의 레지스트용 조성물을 사용하여, 이하의 방법에 따라 레지스트용 조성물의 물성을 평가했다.
- [0153] [크랙 내성 · 표면 거칠기]
- [0154] 6인치 실리콘 웨이퍼에 헥사메틸다이실라잔을 도포하고, 100℃에서 60초간 가열 처리했다. 처리 후의 실리콘 웨이퍼에 상기 레지스트용 조성물을 스핀 코트 하고, 핫 플레이트상에서 100℃, 60초간 프리베이크하여 막 두께 8 μm의 레지스트층을 형성했다.
- [0155] 얻어진 레지스트층에 대하여, 하기의 조건으로 에칭을 실시했다.
- [0156] 크랙 내성은, 에칭 후의 레지스트층 표면을 목시(目視)로 관찰하여, 크랙이 전혀 인정되지 않았던 경우는 ○, 인정된 경우는 ×로 평가했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0157] <에칭 조건>
- [0158] 출력: 180W
- [0159] 챔버 압력: 18Pa
- [0160] 가스 종류: O₂
- [0161] 가스 유속: 100mL/min
- [0162] 에칭 시간: 10분간
- [0163] 또한, 표면 거칠기는, 에칭 후의 레지스트층 표면을 원자간력 현미경(BRUKER 사제, Dimension Icon)으로 측정하고, 5 μm 사방 범위의 표면 평균 거칠기 Ra를 산출했다. 또한, Ra는, JIS B 0601: 2013에서 규정되는 산술 평균 거칠기이다. 화합물 A-G를 포함하지 않는 레지스트용 조성물(비교예 3)의 Ra값을 기준으로 하여, Ra값이 비교예 3의 Ra값의 60% 이하인 경우는 ○, 60% 초과 100% 미만인 경우는 △, 100% 이상인 경우는 ×로 평가했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0164] [레지스트용 조성물의 감도 평가]
- [0165] 6인치 실리콘 웨이퍼에 헥사메틸다이실라잔을 도포하고, 100℃에서 60초간 가열 처리했다. 처리 후의 실리콘 웨이퍼에 상기 레지스트용 조성물을 스핀 코트 하고, 핫 플레이트상에서 100℃, 60초간 건조시켜 막 두께 8 μm인 레지스트층을 형성했다.
- [0166] 형성된 레지스트층에 오픈 프레임 노광 장치(광원: Hg-Xe 램프, 리소텍재팬제 UVS-2000)로 파장 248nm의 광(光)을 노광량을 변경하여 10mm²×10mm²의 18샷 조사한 후, 100℃에서 60초간 가열 처리했다. 그 다음에, 노광·가열 처리한 실리콘 웨이퍼를 레지스트 현상 속도 측정 장치(리소텍재팬제 RDA-790)를 사용하여 23℃의 조건으로 2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록시드 수용액으로 현상하고, 각 노광량에 있어서의 레지스트 막 두께의 경시(經時) 변화를 측정했다. 이 데이터를 해석하여, 레지스트의 감도 Eth를 구했다. Eth는, 값이 작을수록 고감도인 것을 나타낸다. Eth: 잔막율(殘膜率) 곡선의 잔막율 10%~70%의 범위에서 근사 직선을 그리고, 잔막율 0%에 상당하는 노광량(mJ/cm²)
- [0167] 화합물 A-G를 포함하지 않는 레지스트용 조성물(비교예 3)의 경우의 Eth값을 기준으로 하여, Eth값이 비교예 3의 Eth값의 80% 이하인 경우는 ○, 80% 초과인 경우는 △의 평가로 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	첨가제		중합제 [질량부]	산발생제 [질량부]	계면 활성제 [질량부]	크랙	표면 거칠기	감도
	화합물	[질량부]						
실시예 1	A	30	70	1	0.1	○	○	○
실시예 2	B	10	90	1	0.1	○	○	△
실시예 3	C	30	70	1	0.1	○	○	○
실시예 4	D	30	70	1	0.1	○	○	○
실시예 5	E	30	70	1	0.1	○	○	△
비교예 1	F	30	70	1	0.1	○	△	△
비교예 2	G	30	70	1	0.1	○	×	○
비교예 3	없음	0	70	1	0.1	×	×	△

[0168]

[0169]

실시예 5에서는, 화합물 E가 나프탈렌환을 포함하기 때문에 파장 248nm 광의 흡수가 강하고, 실시예 2에 비하여, 감도가 떨어졌다. 단, i선(365nm), EUV 등의 노광에서는 감도를 유지하면서, 크랙이나 레지스트막 표면의 요철을 억제할 수 있다고 추측된다.

[0170]

본 발명의 아세탈 화합물을 포함하는 레지스트용 조성물은, 막 두께 레지스트로서 사용했을 때에, 에칭 후의 레지스트막에 크랙이 발생하는 것을 억제하고, 또한 기포의 발생에 의해 발생하는 레지스트막 표면의 요철을 억제할 수 있었다.

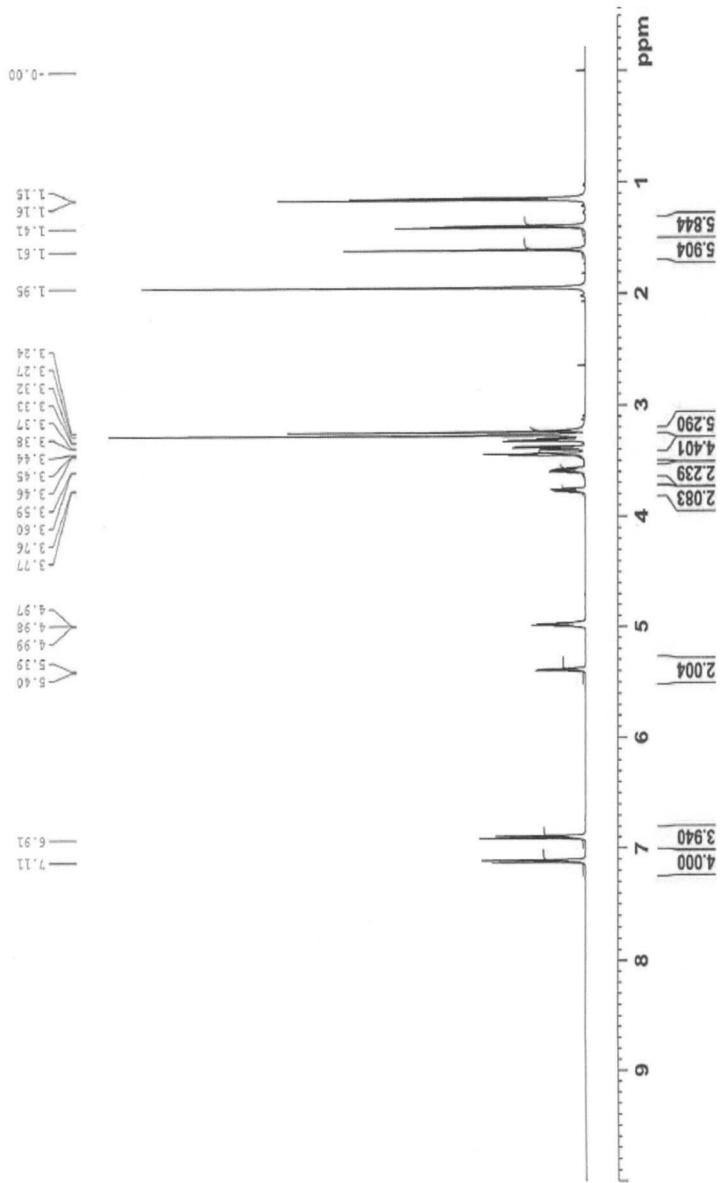
산업상 이용가능성

[0172]

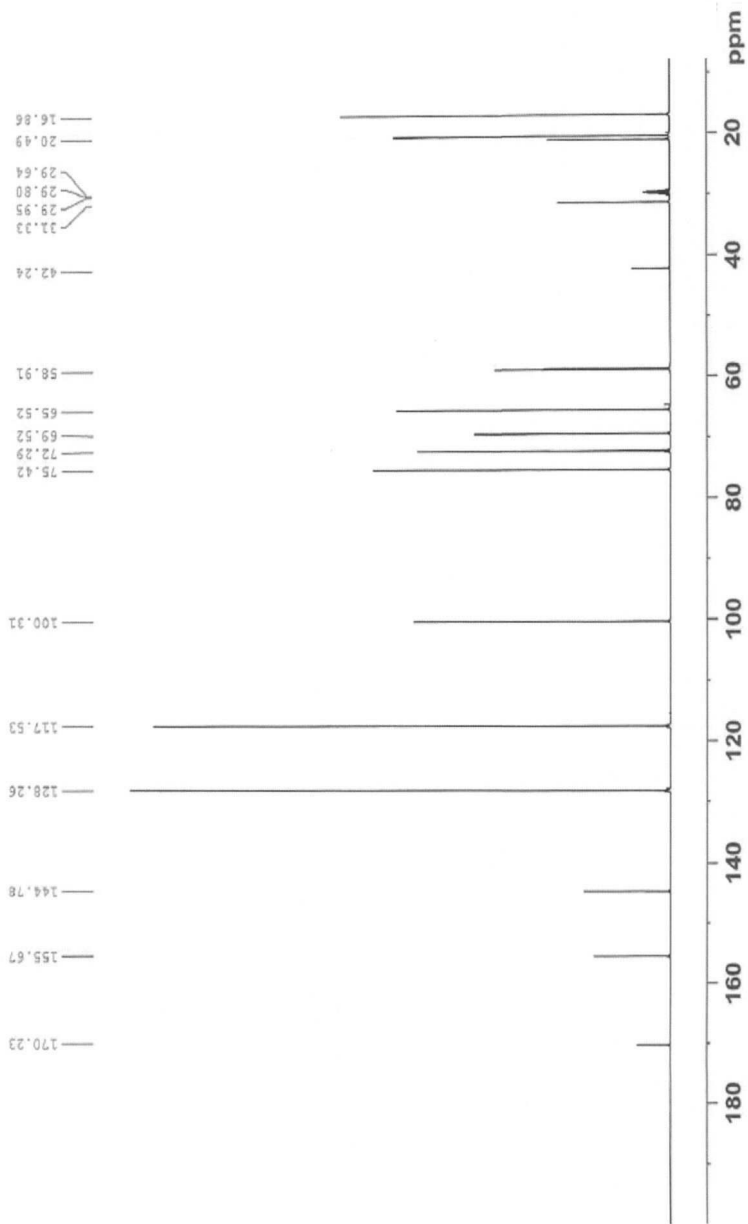
본 발명의 아세탈 화합물은, 레지스트용 조성물, 특히 후막 레지스트용 조성물에 이용할 수 있다.

도면

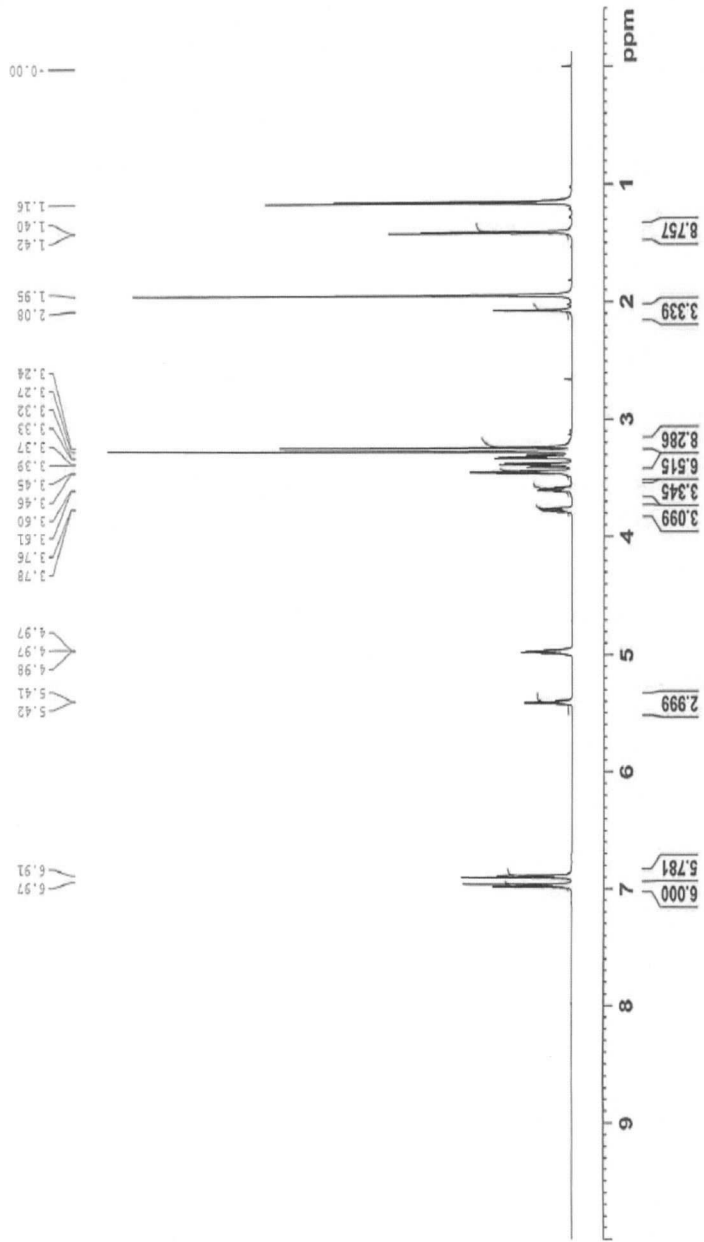
도면1



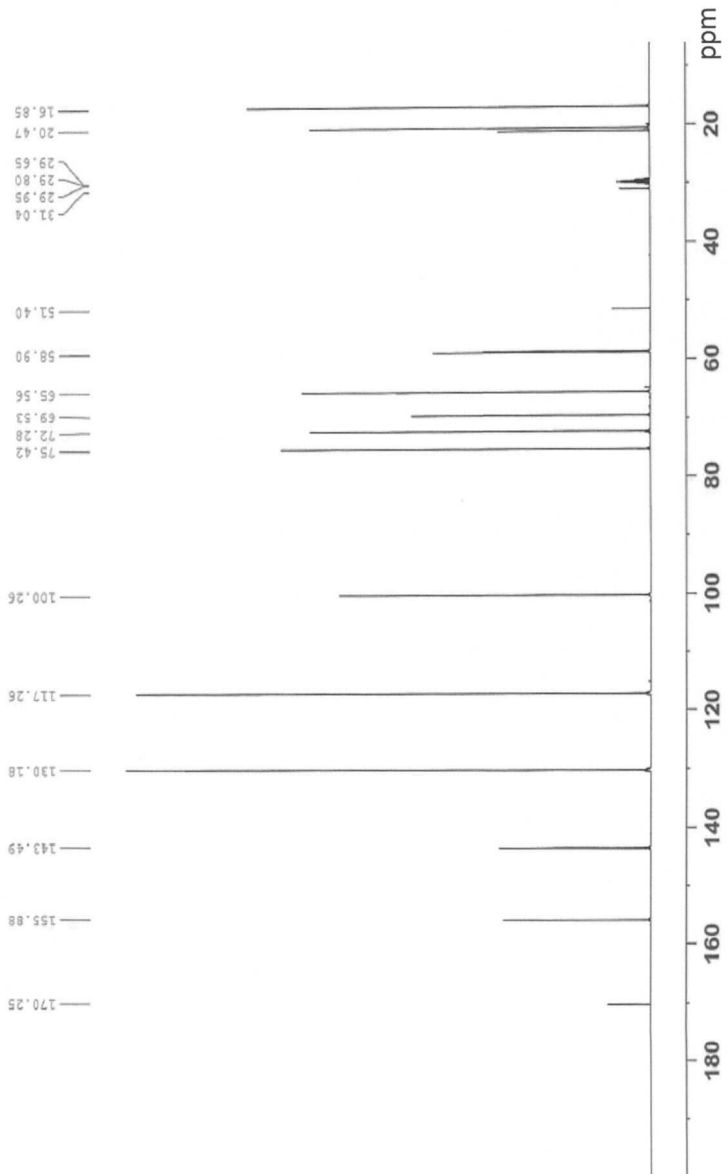
도면2



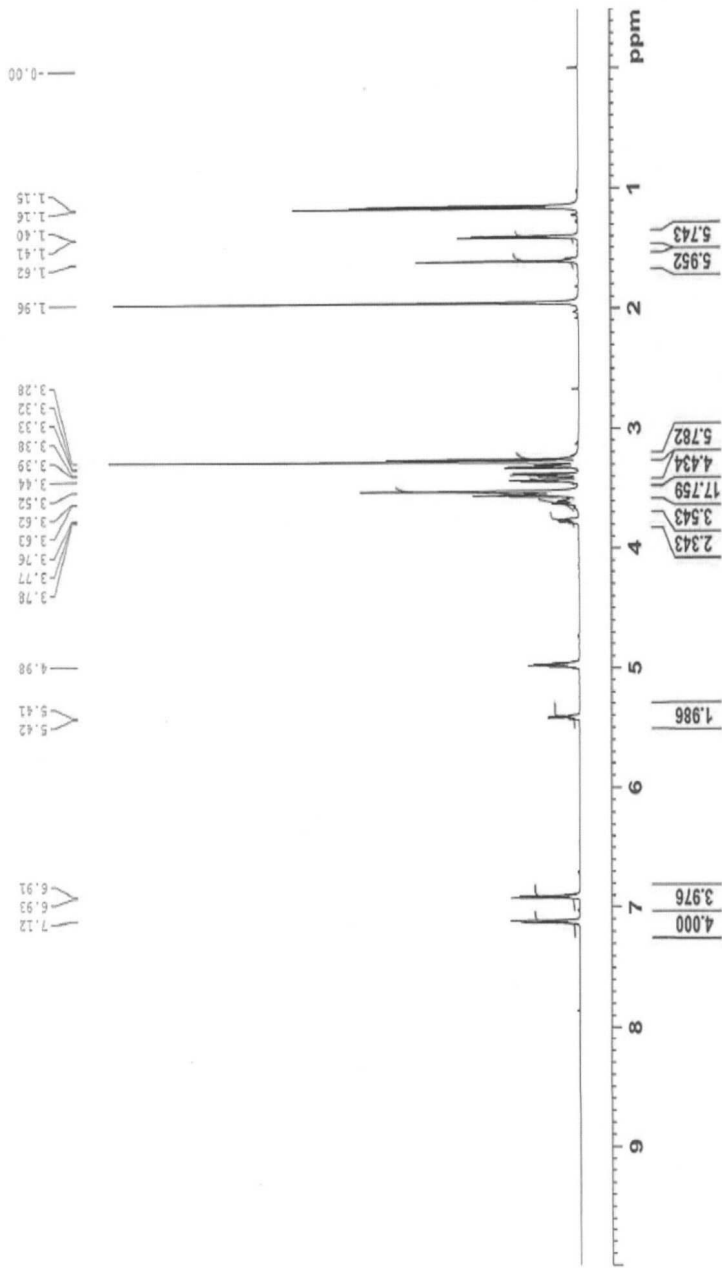
도면3



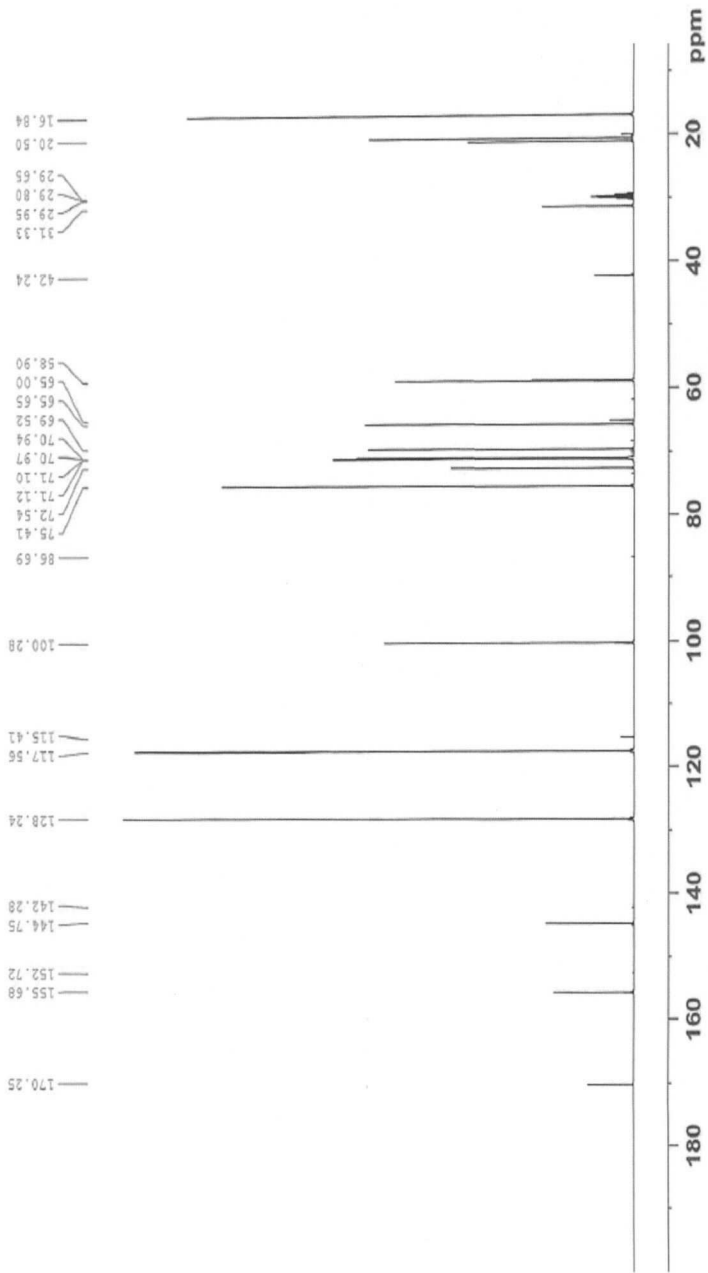
도면4



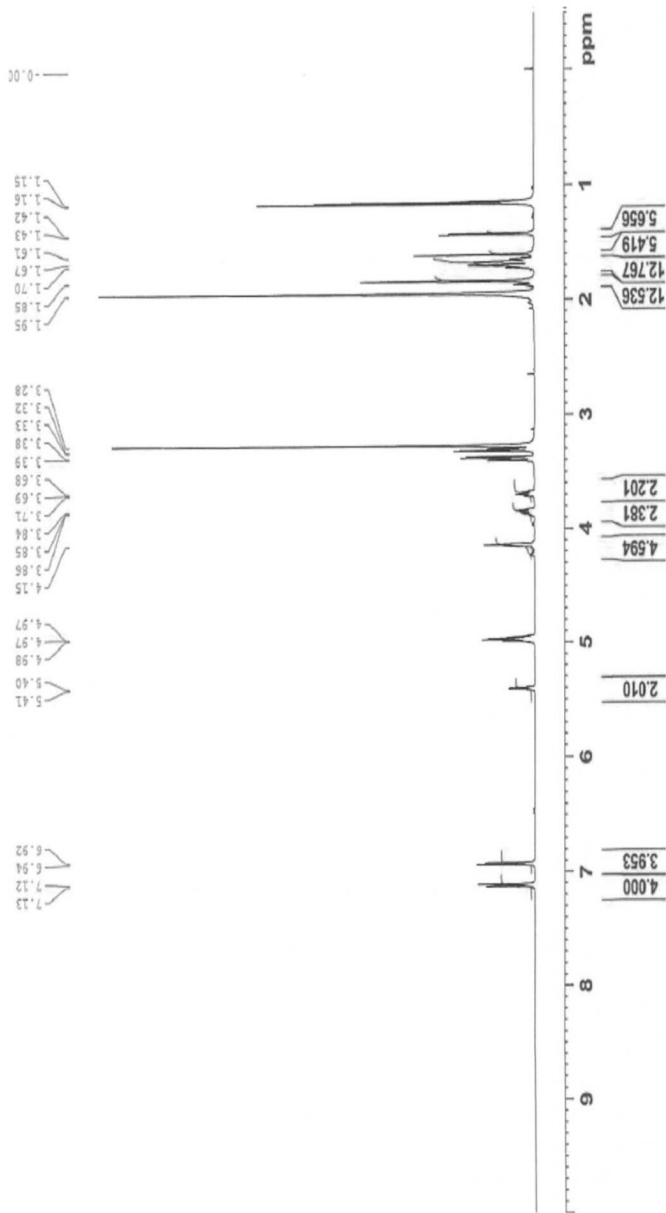
도면5



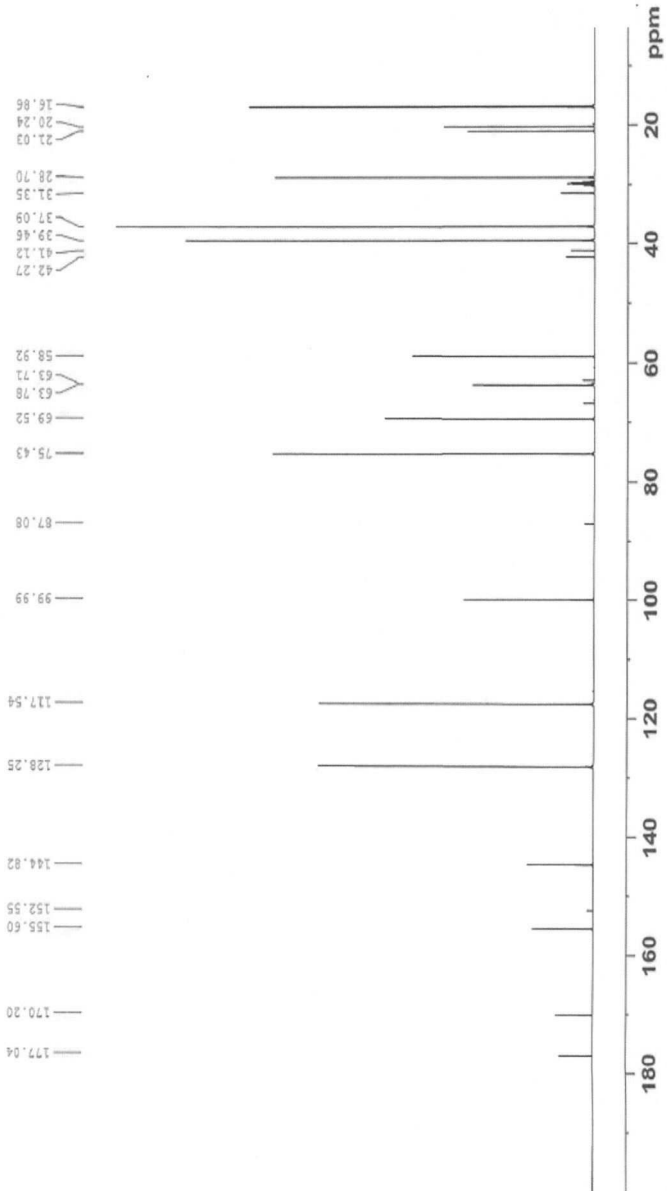
도면6



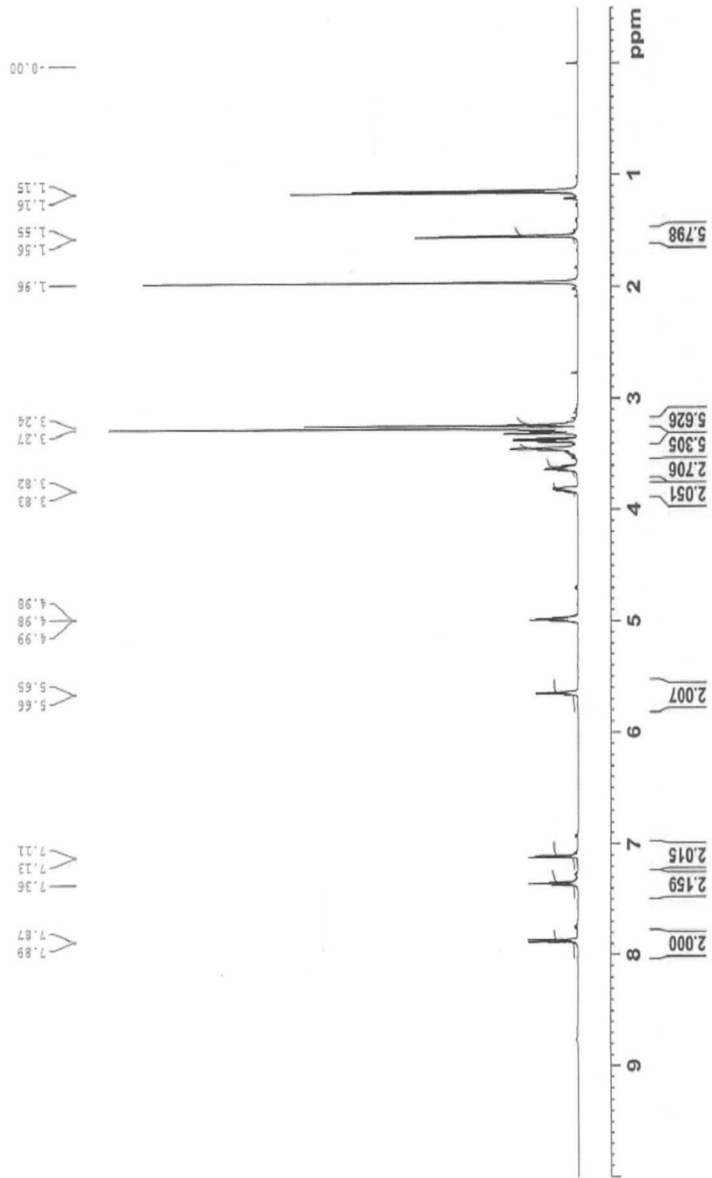
도면7



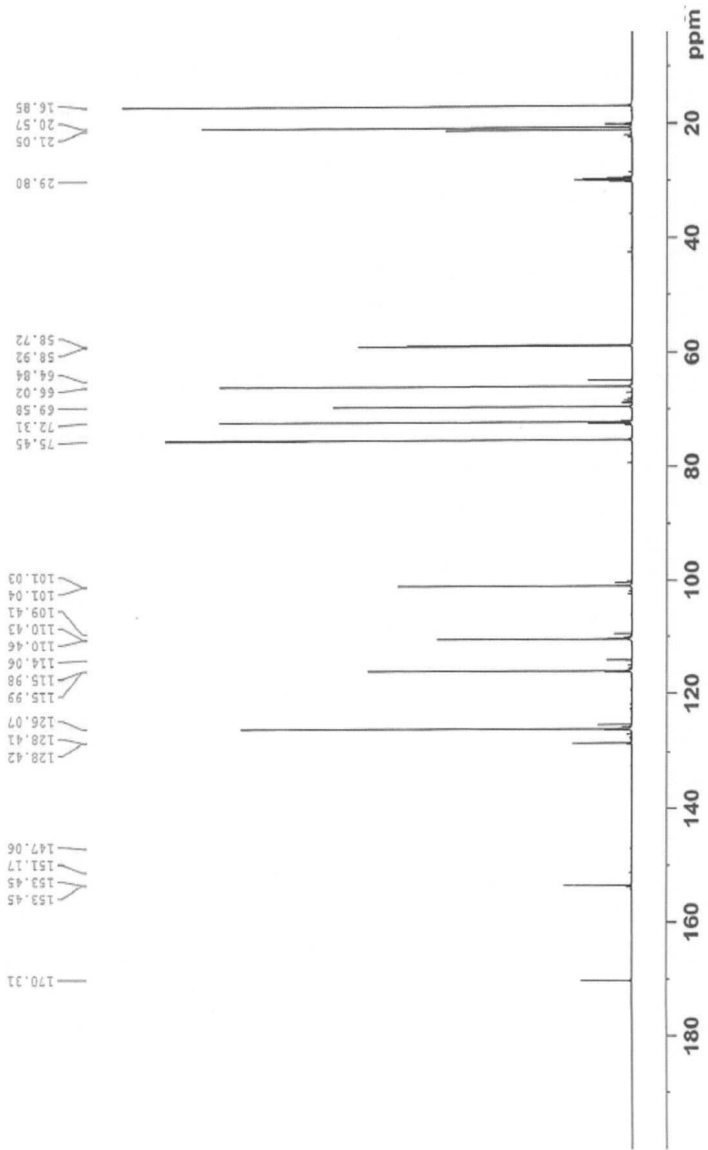
도면8



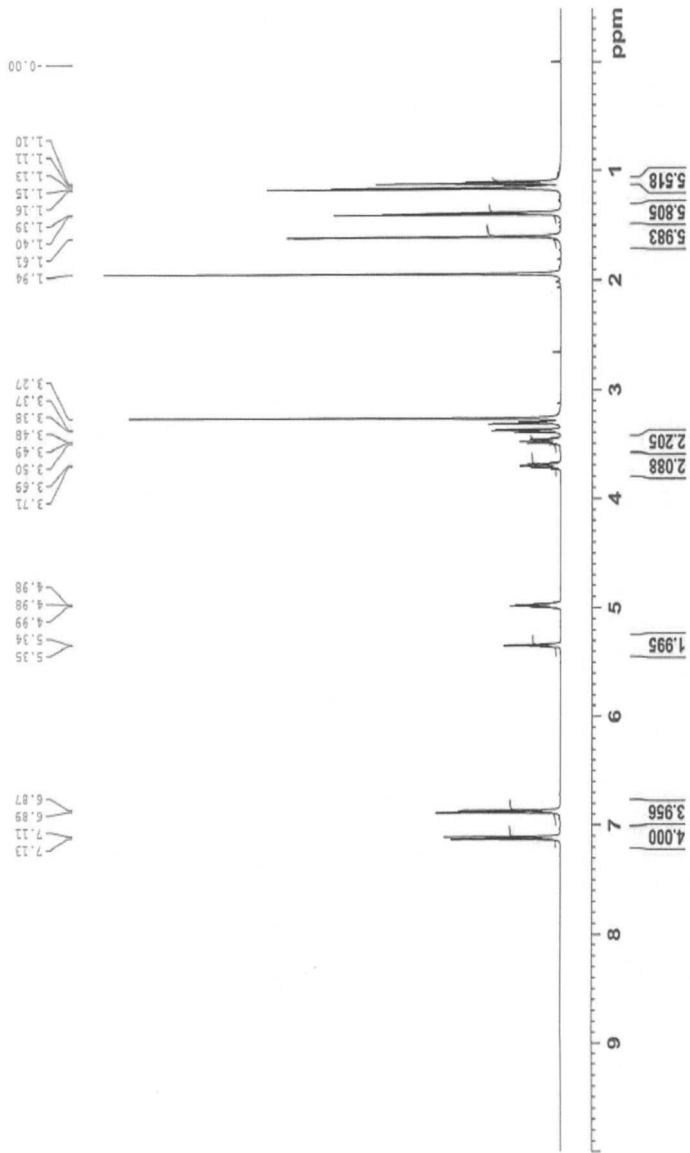
도면9



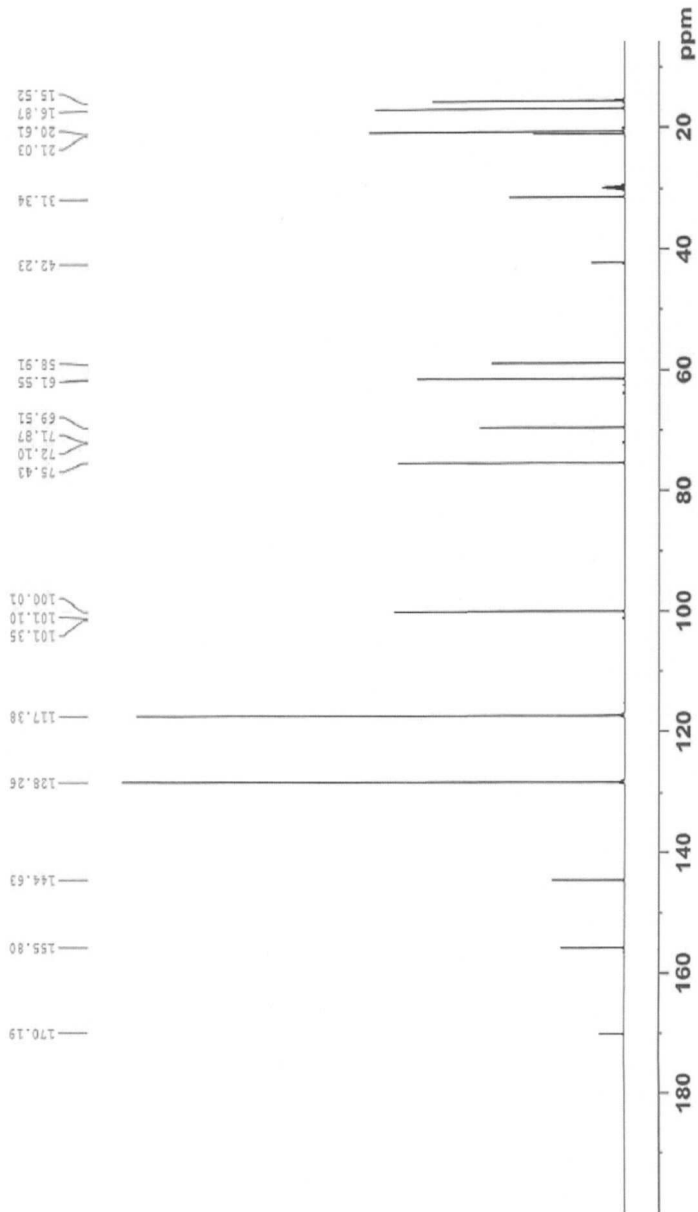
도면10



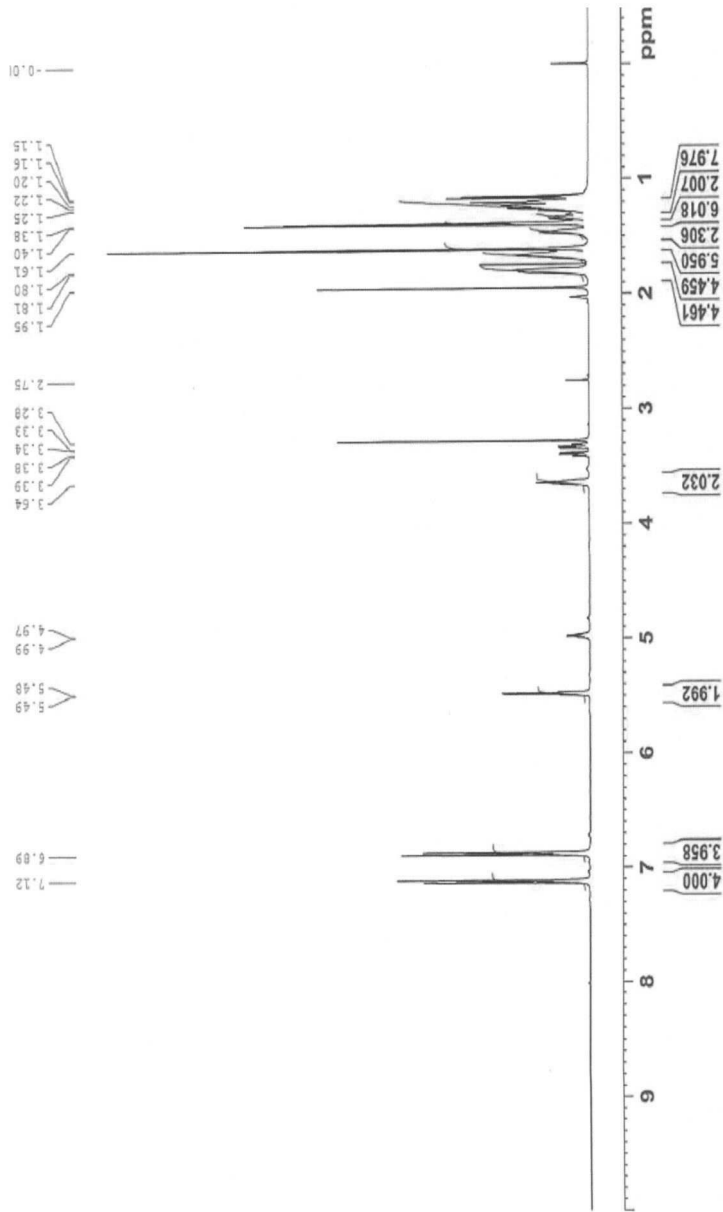
도면11



도면12



도면13



도면14

