(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년07월06일
(11) 등록번호 10-0905961
(24) 등록일자 2009년06월26일

(51) Int. Cl.
C09K 3/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0004254
(22) 출원일자 2007년01월15일
심사청구일자 2007년01월15일
(65) 공개번호 10-2007-0080817
(43) 공개일자 2007년08월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-00031587 2006년02월08일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005281704 A

(73) 특허권자
쇼와 덴코 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고
(72) 발명자
니시오카 아야코
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오오노다이 1쵸메 1-1, 쇼와 덴코가부시키가이샤 켄큐카이하츠 센터 나이
오쿠보 타카시
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오오노다이 1쵸메 1-1, 쇼와 덴코가부시키가이샤 켄큐카이하츠 센터 나이
(74) 대리인
하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 이영재

(54) 대전방지제, 대전방지막 및 대전방지막 피복물품

(57) 요 약

화학증폭계 레지스트에 있어서의 포깅이나 막감소현상 방지가 우수한 대전방지제, 상기 대전방지제를 사용한 대전방지막 및 피복물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

수용성 도전성 고분자, 용매 및 수용성 고분자를 함유하는 대전방지제. 특정의 수용성 고분자, 특히, 폴리퀩티드 결합을 갖는 수용성 고분자화합물 또는 폴리비닐 구조를 갖는 특정의 수용성 고분자를 수용성 도전성 고분자와 병용함으로써, 저렴하며 간단히 레지스트에의 도포성을 부여할 수 있는 계면활성제를 이용해도, 도포성을 유지하면서 레지스트에의 영향(레지스트의 용해나 레지스트의 현상의 결과 발생하는 레지스트의 포깅이나 막감소현상)을 억제할 수 있다. 계면활성제를 함유시킴으로써 도포성을 향상시킨 대전방지제는 화학증폭계 레지스트, 및 비화학증폭계 레지스트에 대한 믹싱 억제에 효과가 있다.

(30) 우선권주장
JP-P-2006-00038436 2006년02월15일 일본(JP)
JP-P-2006-00248758 2006년09월13일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

수용성 도전성 고분자, 용매 및 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자를 함유하는 대전방지제로서,

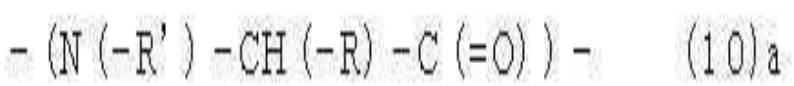
상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자가 단백질 가수분해물인 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 2

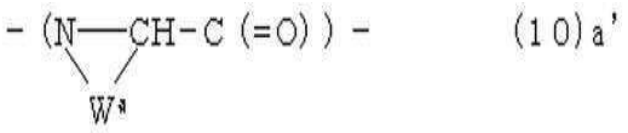
삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 수용성 고분자가 식 (10)a



(식중, R, R'은 아미노산 잔기를 구성하는 치환기를 나타내고, R'이 수소원자일 때에는, R은 독립적으로 아미노산 잔기를 구성하는 치환기를 나타내고, R'이 수소원자가 아닐 때에는, R과 R'은 협력해서 수산기로 치환되어 있어도 좋은 함질소환을 형성하고, 아미노산 잔기 (10)a는 아미노산 잔기 (10)a'



(식중, W^a는, 식 $-(CR^aR^b)n-$으로 나타내어지는 폴리메틸렌기를 나타내고, 치환기 R^a, R^b는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 또는 수산기를 나타내고, n은 2~8의 정수를 나타낸다.)이어도 좋다.)로 나타내어지는 화학구조를 반복 구조로서 갖는 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서, 계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 12

제1항에 있어서, 수용성 도전성 고분자 0.1~20질량%, 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자 0.0001~10질량% 및 용매 70.0~99.8질량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 13

삭제

청구항 14

제11항에 있어서, 수용성 도전성 고분자 0.1~20질량%, 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자 0.0001~10질량%, 계면활성제 0.0001~2질량% 및 용매 68.0~99.8질량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 15

삭제

청구항 16

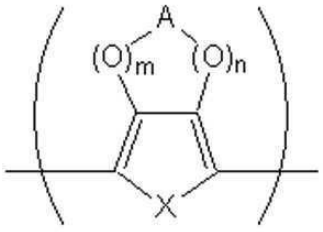
제1항에 있어서, 수용성 도전성 고분자가 브론스테드산기 또는 그 염을 갖는 π공역계 도전성 고분자인 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 17

제16항에 있어서, 브론스테드산기가 술폰산기인 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 18

제17항에 있어서, 수용성 도전성 고분자가 하기 식 (1)

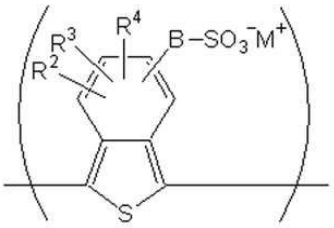


(1)

(식중, m, n은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. X는, S, N-R^1(R^1은 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 페닐기 및 치환 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.) 또는 O 중 어느 하나를 나타내고, A는, -B-$SO_3^-M^+$로 나타내어지는 치환기를 1개이상 갖고, 또한 그 밖의 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~4의 알킬렌 또는 알케닐렌기(이중결합은 2개이상 갖고 있어도 좋다.)를 나타내고, B는 -$(CH_2)_p$-$(O)_q$-$(CH_2)_r$-을 나타내고, p 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1~3의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타낸다. M^+은, 수소이온, 알칼리 금속이온, 또는 제4급 암모늄이온을 나타낸다.)로 나타내어지는 화학구조를 함유하는 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 19

제17항에 있어서, 수용성 도전성 고분자가 하기 식 (2)

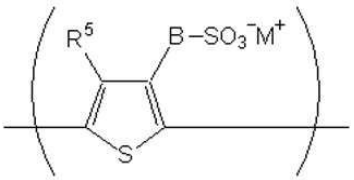


(2)

(식중, R^2~R^4는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 알콕시기, 수산기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 트리할로메틸기, 페닐기, 치환 페닐기, 또는 $-B-SO_3^-M^+$기를 나타낸다. B는 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$을 나타내고, p 및 r은 각각 독립적으로, 0 또는 1~3의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타낸다. M^+은, 수소이온, 알칼리 금속이온, 또는 제4급 암모늄이온을 나타낸다.)로 나타내어지는 화학구조를 함유하는 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 20

제17항에 있어서, 수용성 도전성 고분자가 하기 식 (3)

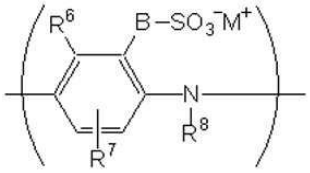


(3)

(식중, R^5는 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 알콕시기, 수산기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 트리할로메틸기, 페닐기, 치환 페닐기, 또는 $-B-SO_3^-M^+$기를 나타내고, B는 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$을 나타내고, p 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1~3의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타낸다. M^+은 수소이온, 알칼리 금속이온, 또는 제4급 암모늄이온을 나타낸다.)로 나타내어지는 화학구조를 함유하는 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 21

제17항에 있어서, 수용성 도전성 고분자가 하기 식 (4)



(4)

(식중, R^6과 R^7은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 알콕시기, 수산기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 트리할로메틸기, 페닐기, 치환 페닐기, 또는 $-B-SO_3^-M^+$기를 나타내고, R^8은 수소원자, 탄소수 1~20의

직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 페닐기 및 치환 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 1가의 기를 나타내고, B는 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$을 나타내고, p 및 r은 각각 독립적으로, 0 또는 1~3의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타낸다. M^+은, 수소이온, 알칼리 금속이온, 또는 제4급 암모늄이온을 나타낸다.)로 나타내어지는 화학구조를 함유하는 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 22

제19항에 있어서, 수용성 도전성 고분자가 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일을 함유하는 중합체인 것을 특징으로 하는 대전방지제.

청구항 23

제1항에 기재된 대전방지제를 이용하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 대전방지막.

청구항 24

제23항에 기재된 대전방지막으로 피복되어 얻어지는 것을 특징으로 하는 피복물품.

청구항 25

제24항에 있어서, 피복 표면이 하지기판에 도포된 감광성 조성물 또는 감하전입자선 조성물인 것을 특징으로 하는 피복물품.

청구항 26

제23항에 기재된 대전방지막을 사용하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은, 광, 전자선 또는 이온선 등의 하전입자선을 사용한 리소그래피 기술에 있어서 레지스트의 피복재로서 사용할 수 있는 대전방지제에 관한 것이다. 더욱 상세하게 말하면, 화학증폭계 레지스트에 적용한 경우, 레지스트의 막감소현상 또는 포깅현상을 효과적으로 억제할 수 있는 대전방지제, 그 대전방지제를 사용한 대전방지막 및 그 대전방지막을 피복한 피복물품에 관한 것이다.

<2> 화학증폭계 레지스트는, 광, 전자선 또는 이온선 등의 하전입자선을 사용한 리소그래피의 공통기술로서 필요 불가결의 재료로 되어 오고 있지만, 사용환경의 영향을 받기 쉽고, 취급이 어려운 레지스트인 것이 알려져 있다.

<3> 화학증폭계 레지스트를 수용성 피복재료로 피복할 경우, 노광에 의해 생성된 산이 피복재료에 의해 중화되거나, 또는, 노광되어 있지 않은 데도 피복재료에 함유되는 산성분이 레지스트 표층을 침식해서 노광된 것과 같은 상태로 되어 버리는 등의 문제가 있었다. 이렇게, 피복재료중의 약간의 산성분에 의해 레지스트의 감도에 크게 영향을 준다. 이 현상은, 포지티브형 레지스트에서는 막감소로 되어 나타나고, 네거티브형 레지스트에서는 난용화층의 형성 또는 불용화층의 형성으로 되어 나타난다.

<4> 이러한 현상을 방지하는 방법으로서, 피복재료 수용액에 약산과 아민을 함유하는 완충액을 사용해서 pH저하를 억제하는 방법(특허문헌1; 일본 특허공개 평11-189746호 공보), 피복재료 수용액을 불소화 지방족 술폰산 또는 불소화 지방족카르복실산을 함유하는 조성물로 하는 방법(특허문헌2; 일본 특허공개 2003-29410호 공보) 등이 제안되어 있다.

<5> 또한 화학증폭계 레지스트를 제막한 후의 표면은 소수성이며, 계면활성제를 첨가하는 등의 방법으로 계면활성성을 부여하지 않으면 대전방지제를 도포하는 것이 곤란해진다는 문제가 있다. 대전방지제는 레지스트 상에 피복시켜서 사용하므로, 평탄성, 균일성이 요구된다. 그래서, 도포성을 향상시키는 목적으로 계면활성제나, 바인더 폴리머를 함유시키는 것이 종래부터 제안되어 있다. 예를 들면 특허문헌3(일본 특허공개 평6-3813)에서는, 술폰

화 폴리아닐린을 함유해서 이루어지는 조성물에, 성분으로서 용매에 가용인 고분자화합물, 및/또는 계면활성제를 함유해서 이루어지는 패턴형성용 도전성 조성물이 보고되어 있다. 이것에는, 평탄화, 도포성 및 도전성 등이 향상된다라고 되어 있다. 그러나, 도포성을 부여하기 위해서 계면활성제를 사용하면 믹싱층이 형성되는 등, 레지스트 특성에 악영향을 미친다. 그래서, 계면활성제를 사용하지 않는 화학증폭계 레지스트용 대전방지제로서, 함질소 관능기 및 말단소수성기를 갖는 고분자화합물을 사용하는 것에 의한 화학증폭계 레지스트에의 영향 저감에 대해서 제안되어 있다(특허문헌4; 일본 특허공개 2002-226721호 공보). 또한 특허문헌5(일본 특허공개 평8-109351)에서는, 챠지업 방지효과가 있는 조성물에, 바인더 폴리머로서 수용성 고분자, 수계로 에멀젼을 형성하는 고분자화합물을 사용할 수 있는 것이 나타내어져 있다.

<6> 레지스트의 대전방지제는, 가공시에 일시적으로 도전성을 부여하는 목적으로 사용하므로, 불용화시키지 않고, 물, 알카리수 등으로 용이하게 박리할 수 있는 것이 요구된다. 수용성 고분자 중, 에스테르기를 갖는 것은 가수분해 등에 의해 산을 발생시켜 레지스트에 영향을 주는 경우가 있어 적합하지 않다. 또 가교성 말단을 갖는 것은 공정중에 불용화되어 박리될 수 없게 될 가능성이 있다. 염기성을 갖는 수용성 폴리머는 술폰산기를 갖는 수용성 도전성 고분자와 병용함으로써, 침전이 생기는 일이 있어 바람직하지 못하다.

<7> 최근의 반도체 디바이스의 진보는 놀랍고, 레지스트 가공 정밀도의 향상에 따라, 대전방지제의 평탄성, 균일성, 레지스트 현상후의 레지스트 해상성능에의 요구는 더욱 높아지고 있다. 종래의 방법에서는 대전방지제의 도포성이 불충분하거나, 종래 허용되었던 대전방지제에 함유되는 계면활성제 등의 첨가제에 의한 레지스트형상에의 영향이 반도체제조의 품질에 관계되도록 되어 오고 있다. 즉, 최근, 100㎚이하의 레지스트의 미세가공에 있어서는 수㎚오더의 레지스트형상의 관리를 행하고 있지만, 대전방지제에 의한 레지스트에의 약간의 영향이어도 이러한 미세가공 레벨에서는 레지스트형상의 직사각형성을 현저히 손상시키거나 한다. 또한 현상 공정을 거쳐 패터닝된 레지스트는 계속해서 드라이에칭공정에 의해 기판에 패턴이 전사되지만, 반도체 디바이스의 최소 회로선폭의 미세화에 맞춰서 패터닝된 레지스트의 도괴방지를 목적으로 레지스트 패턴의 적정한 애스펙트비가 되도록 레지스트의 박막화가 진행되고 있으며, 레지스트형상의 변화는 에칭시의 패턴 전사에 크게 영향을 미친다. 즉, 반도체 디바이스 제작기술의 진보에 따라, 화학증폭계 레지스트의 성능유지에 대한 대전방지제에의 요구는 점점 엄격해지고 있으며, 레지스트에의 영향을 저감시킨 보다 나은 대전방지막이 요구되고 있다. 또한 비화학증폭계 레지스트에 있어서도, 10㎚오더의 초미세가공에 무기 레지스트가 사용되어지는 일도 있어, 막감소를 일으키는 일이 있다.

<8> (특허문헌1) 일본 특허공개 평11-189746호 공보

<9> (특허문헌2) 일본 특허공개 2003-29410호 공보

<10> (특허문헌3) 일본 특허공개 평6-3813호 공보

<11> (특허문헌4) 일본 특허공개 2002-226721호 공보

<12> (특허문헌5) 일본 특허공개 평8-109351호 공보

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<13> 본 발명은, 화학증폭계 레지스트에 있어서의 포깅이나 막감소현상 방지가 우수한 대전방지제, 상기 대전방지제를 사용한 대전방지막 및 피복물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<14> 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 수용성 고분자, 특히, 폴리퀩티드 결합을 갖는 수용성 고분자화합물 또는 폴리비닐 구조를 갖는 특정의 수용성 고분자를 수용성 도전성 고분자와 병용함으로써, 저렴하고 간단히 레지스트에의 도포성을 부여할 수 있는 계면활성제를 이용해도 도포성을 유지하면서 레지스트에의 영향(레지스트의 용해나 레지스트의 현상의 결과 발생되는 레지스트의 포깅이나 막감소현상)을 억제할 수 있는 것을 찾아내고, 이러한 지견에 기초해서 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 또한 계면활성제를 함유시킴으로써 도포성을 향상시킨 대전방지제는, 화학증폭계 레지스트에 대해서 뿐만 아니라, 미세가공용의 비화학증폭계 레지스트에 대해서도 현상 불량, 현상시간의 변화 등의 믹싱을 일으키는 경우가 있지만, 본 발명의 대전방지제는 화학증폭계 레지스트에 대한 믹싱 억제에 효과가 있을 뿐만 아니라, 이러한 비화학증폭계 레지스트에 대한 믹싱 억제에도 효과가 있는 것을 찾아냈다.

<15> 즉, 본 발명은 이하의 대전방지제, 대전방지막 및 대전방지막 피복물품, 및 대전방지막을 사용하는 패턴형성방

법에 관한 것이다.

<16> 1.수용성 도전성 고분자, 용매 및 수용성 고분자를 함유하는 대전방지제.

<17> 2.수용성 고분자가 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자인 상기 1에 기재된 대전방지제.

<18> 3.수용성 고분자가 식 (10)



(10)

<19>

<20> (식중, P^1은, 다음 식 $P^1(1)$



$P^1(1)$

<21>

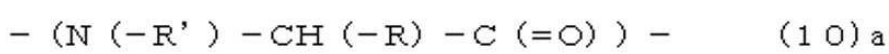
<22> 또는 다음 식 $P^1(2)$



$P^1(2)$

<23>

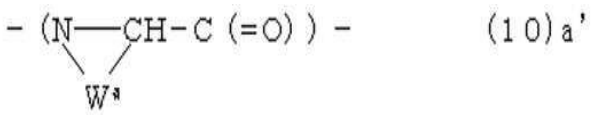
<24> 를 나타내며, P^1이 상기 $P^1(1)$일 때, P^2는 다음 식 -C(=O)-을 나타내고, 또한 Z는 메틸렌기 -CH(-R)-을 나타내고 있으며, 이때 식 (10)은 아미노산 잔기 (10)a



(10)a

<25>

<26> (식중, R, R'은 아미노산 잔기를 구성하는 치환기를 나타내고, R'이 수소원자일 때에는, R은 독립적으로 아미노산 잔기를 구성하는 치환기를 나타내고, R'이 수소원자가 아닐 때에는, R과 R'은 협력해서 수산기로 치환되어 있어도 좋은 함질소환을 형성하고, 아미노산 잔기 (10)a는 아미노산 잔기 (10)a'



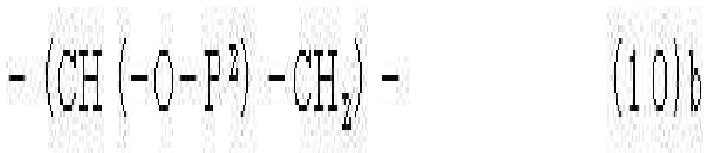
(10)a'

<27>

<28> (식중, W^a는, 식 $-(CR^aR^b)n-$으로 나타내어지는 폴리메틸렌기를 나타내고, 치환기 R^a, R^b는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 또는 수산기를 나타내고, n은 2~8의 정수를 나타낸다.)이어도 좋다.)로 나타내어지는 반복 구조를 나타내고,

<29> P^1이 상기 $P^1(2)$일 때, Z=-O-, 또는 Z=-N(-Q)-이며,

<30> 상기 Z=-O-일 때, P^2=알킬기이며, 식 (10)은 알콕시에틸렌 잔기 (10)b

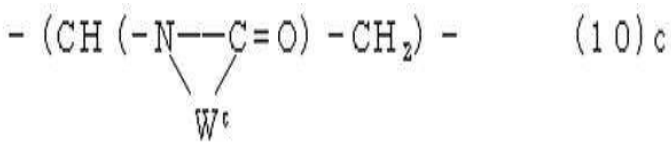


(10)b

<31>

<32> 로 나타내어지는 반복 구조를 나타내고,

<33> 상기 Z=-N(-Q)-일 때, P^2와 Q는 협력해서 락탐환기를 형성하고, 식 (10)은 아미드에틸렌 잔기 (10)c



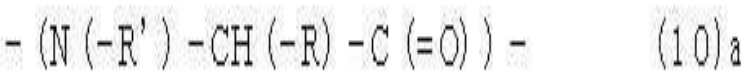
(10)c

<34>

<35> (식중, W^c는 식 $-(CR^cR^d)n-$으로 나타내어지는 폴리메틸렌기를 나타내고, 치환기 R^c, R^d는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기를 나타내고, n은 2~8의 정수를 나타낸다.)로 나타내어지는 반복 구조를 나타낸다.)로 나타내어지는 화학구조를 반복 구조로서 갖는 상기 1에 기재된 대전방지제.

<36> 4.수용성 고분자가, 상기 식 (10)a, (10)b, 또는 (10)c로 나타내어지는 반복 구조 중, 적어도 1종을 분자내에 갖는 수용성 고분자인 상기 1에 기재된 대전방지제.

<37> 5.수용성 고분자가 아미노산 잔기 (10)a

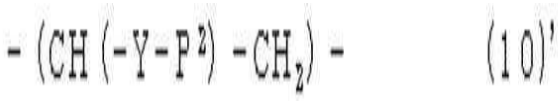


(10)a

<38>

<39> 를 반복 구조로 하는 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자인 상기 1~4 중 어느 1항에 기재된 대전방지제.

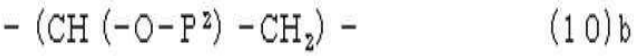
<40> 6.수용성 고분자가 식 (10)'



(10)'

<41>

<42> (식중, Y=-O-일 때, P^2=알킬기이며, 식 (10)'은 알콕시에틸렌 잔기 (10)b

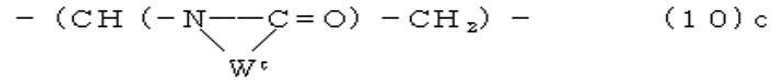


(10)b

<43>

<44> 로 나타내어지는 반복 구조를 나타내고,

<45> Y=-N(-Q)-일 때, P^2와 Q는 협력해서 락탐환기를 형성하고, 식 (10)'은 아미드에틸렌 잔기 (10)c



(10)c

<46>

<47> (식중, W^c는 식 $-(CR^cR^d)n-$으로 나타내어지는 폴리메틸렌기를 나타내고, 치환기 R^c, R^d는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기를 나타내고, n은 2~8의 정수를 나타낸다.)로 나타내어지는 반복 구조를 나타낸다.)로 나타내어지는 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자인 상기 1, 3 또는 4에 기재된 대전방지제.

<48> 7.폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자가 단백질 가수분해물인 상기 2~5 중 어느 1항에 기재된 대전방지제.

<49> 8.수용성 고분자가 폴리펩티드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐카프로락탐, 폴리비닐알킬에테르로 이루어지는 군중, 적어도 1종의 수용성 고분자인 상기 1, 3, 또는 4에 기재된 대전방지제.

<50> 9.수용성 고분자가 폴리비닐피롤리돈인 상기 8에 기재된 대전방지제.

<51> 10.수용성 고분자가 중량 평균 분자량 100000이상의 폴리비닐피롤리돈인 상기 9에 기재된 대전방지제.

<52> 11.계면활성제를 더 함유하는 상기 1~10 중 어느 1항에 기재된 대전방지제.

<53> 12.수용성 도전성 고분자 0.1~20질량%, 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자 0.0001~10질량% 및 용매 70.0

~99.8질량%를 함유하는 상기 1, 2, 3, 4, 5, 또는 7에 기재된 대전방지제.

<54> 13.수용성 도전성 고분자 0.1~20질량%, 폴리비닐 구조를 갖는 수용성 고분자 0.0001~10질량% 및 용매 70.0~99.8질량%를 함유하는 상기 1, 3, 4, 6, 8, 9, 또는 10에 기재된 대전방지제.

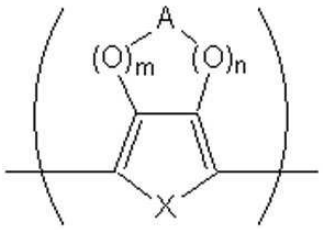
<55> 14.수용성 도전성 고분자 0.1~20질량%, 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자를 0.0001~10질량%, 계면활성제 0.0001~2질량% 및 용매 68.0~99.8질량%를 함유하는 상기 11에 기재된 대전방지제.

<56> 15.수용성 도전성 고분자 0.1~20질량%, 폴리비닐 구조를 갖는 수용성 고분자를 0.0001~10질량%, 계면활성제 0.0001~2질량% 및 용매 68.0~99.8질량%를 함유하는 11에 기재된 대전방지제.

<57> 16.수용성 도전성 고분자가 브론스테드산기 또는 그 염을 갖는 π공역계 도전성 고분자인 상기 1~15 중 어느 1항에 기재된 대전방지제.

<58> 17.브론스테드산기가 술폰산기인 상기 16에 기재된 대전방지제.

<59> 18.수용성 도전성 고분자가 하기 식 (1)

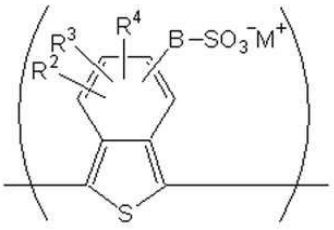


(1)

<60>

<61> (식중, m, n은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. X는, S, N-R^1(R^1은 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 페닐기 및 치환 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.) 또는 O 중 어느 하나를 나타내고, A는, -B-$SO_3^-M^+$로 나타내어지는 치환기를 적어도 1개 갖고, 또한 그 밖의 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~4의 알킬렌 또는 알케닐렌기(이중결합은 2개이상 갖고 있어도 좋다.)를 나타내고, B는 -$(CH_2)_p$-$(O)_q$-$(CH_2)_r$-을 나타내고, p 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1~3의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타낸다. M^+은, 수소이온, 알칼리 금속이온, 또는 제4급 암모늄이온을 나타낸다.)로 나타내어지는 화학구조를 함유하는 상기 17에 기재된 대전방지제.

<62> 19.수용성 도전성 고분자가 하기 식 (2)

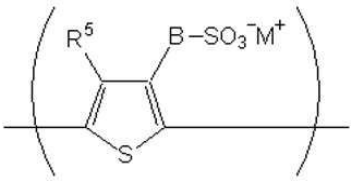


(2)

<63>

<64> (식중, R^2~R^4는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 알콕시기, 수산기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 트리할로메틸기, 페닐기, 치환 페닐기, 또는 -B-$SO_3^-M^+$기를 나타낸다. B는 -$(CH_2)_p$-$(O)_q$-$(CH_2)_r$-을 나타내고, p 및 r은 각각 독립적으로, 0 또는 1~3의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타낸다. M^+은, 수소이온, 알칼리 금속이온, 또는 제4급 암모늄이온을 나타낸다.)로 나타내어지는 화학구조를 함유하는 상기 17에 기재된 대전방지제.

<65> 20.수용성 도전성 고분자가 하기 식 (3)

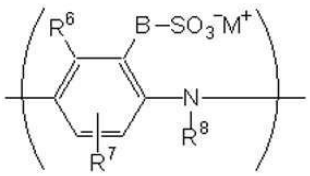


(3)

<66>

<67> (식중, R^5는 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 알콕시기, 수산기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 트리할로메틸기, 페닐기, 치환 페닐기, 또는 $-B-SO_3^-M^+$기를 나타내고, B는 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$을 나타내고, p 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1~3의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타낸다. M^+은 수소이온, 알칼리 금속이온, 또는 제4급 암모늄이온을 나타낸다.)로 나타내어지는 화학구조를 함유하는 상기 17에 기재된 대전방지제.

<68> 21.수용성 도전성 고분자가 하기 식 (4)



(4)

<69>

<70> (식중, R^6과 R^7은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 알콕시기, 수산기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 트리할로메틸기, 페닐기, 치환 페닐기, 또는 $-B-SO_3^-M^+$기를 나타내고, R^8은 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 페닐기 및 치환 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 1가의 기를 나타내고, B는 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$을 나타내고, p 및 r은 각각 독립적으로, 0 또는 1~3의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타낸다. M^+은, 수소이온, 알칼리 금속이온, 또는 제4급 암모늄이온을 나타낸다.)로 나타내어지는 화학구조를 함유하는 상기 17에 기재된 대전방지제.

<71> 22.수용성 도전성 고분자가 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일을 함유하는 중합체인 상기 19에 기재된 대전방지제.

<72> 23.상기 1~22 중 어느 1항에 기재된 대전방지제를 이용하여 얻어지는 대전방지막.

<73> 24.상기 23에 기재된 대전방지막으로 피복되어 얻어지는 피복물품.

<74> 25.피복 표면이 하지기판에 도포된 감광성 조성물 또는 감하전입자선 조성물인 상기 24에 기재된 피복물품.

<75> 26.상기 23에 기재된 대전방지막을 사용하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

<76> 본 발명에 따른 대전방지제는, 수용성 도전성 고분자, 용매 및 수용성 고분자, 특히, 폴리펩티드 결합을 갖는 수용성 고분자화합물, 그 중에서도 상기 식 (10)a로 나타내어지는 아미노산 잔기를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자, 및 상기 식 (10)b로 나타내어지는 알콕시에틸렌 잔기를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자, 및 상기 식 (10)c로 나타내어지는 아미드에틸렌 잔기를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자, 및, 이들 식 (10)a, (10)b, 및 (10)c로 나타내어지는 반복 잔기 중 적어도 1종을 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자를 함유하고, 상기 식 (10)으로 나타내어지는 구조를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자를 함유하는 조성물이며, 계면활성제를 더 함유하고 있어도 좋다.

<77> 본 발명의 대전방지제를 물품에 도포한 후, 방치 또는 건조시키면, 대전방지제에 함유되는 용매가 휘발 등에 의해 감소되어, 유동성이 없어진 반고체 또는 고체로 된다. 이 유동성이 없어진 막체를 대전방지막이라고 부른다.

<78> (I)수용성 도전성 고분자

<79> 본 발명에서 사용되는 수용성 도전성 고분자로서는, 예를 들면 브론스테드산기 또는 그 염을 갖는 π공역계 도전성 고분자를 들 수 있다. 상기 브론스테드산기는, π전자공역 주쇄에 직접 결합되어 있어도 좋고, 또는 스페이서(예를 들면 알킬렌측쇄 또는 옥시알킬렌측쇄)를 통해 결합되어 있어도 좋고, 결합 형태는 고분자의 1차구조에는 제한되지 않는다.

<80> 브론스테드산기로서는, 예를 들면 술폰산기, 카르복실산기 등을 들 수 있고, 술폰산기가 바람직하다.

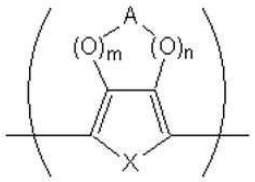
<81> 수용성 도전성 고분자의 구체예로서는, 폴리(이소티아나프텐술폰산), 폴리(티오펜알킬술폰산), 폴리(피롤알킬술폰산), 폴리(아닐린술폰산), 폴리(아닐린알칸술폰산), 폴리(아닐린티오알칸술폰산) 등, 또는 이들 중합체의 술폰산기 또는 염을 갖는 반복 단위를 함유하는 공중합체, 또는 이들 각종 염구조체 및 치환 유도체 등의 자기 도프형 도전성 고분자를 들 수 있다.

<82> 또한 상기 공중합체에 있어서의 술폰산기를 함유하는 반복 단위는 중합체의 전체 반복 단위의 50~100몰%가 바람직하고, 80~100몰%가 더욱 바람직하다.

<83> 본 발명에 사용하는 공중합체는 다른 π공역계 화학구조로 이루어지는 반복 단위를 함유하는 공중합체이어도 좋고, 2~5종의 반복 단위로 이루어지는 공중합체조성이어도 좋다.

<84> 또, 본 발명에서 말하는 「반복 단위를 함유하는 공중합체」는, 반드시 그 단위를 연속해서 함유하는 공중합체에 한정되지 않고, π공역계 주쇄에 기초한 소정의 도전성이 발현되어지는 한에 있어서 랜덤 코폴리머와 같이 π공역계 주쇄에 불규칙, 불연속으로 반복 단위를 함유하는 중합체이어도 좋다.

<85> 수용성 도전성 고분자에 있어서의 술폰산기 또는 그 염을 함유하는 반복 단위의 예로서, 하기 식 (1), (2), (3) 및 (4)로 나타내어지는 화학구조를 들 수 있다.



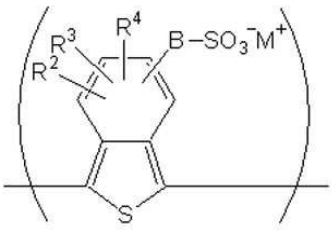
(1)

<86>

<87> 식 (1)중, m, n은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. X는 S, N-R^1 또는 O 중 어느 하나를 나타내고, R^1은 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 페닐기 및 치환 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타내고, A는 -B-$SO_3^-M^+$로 나타내어지는 치환기를 적어도 1개 갖고, 또한 그 밖의 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~4의 알킬렌 또는 알케닐렌기(이중결합은 2개이상 갖고 있어도 좋다.)를 나타내고, B는 -$(CH_2)_p$-$(O)_q$-$(CH_2)_r$-을 나타내고, p 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1~3의 정수를 나타내고, q는 0 또는 1을 나타낸다. M^+은, 수소이온, 알칼리 금속이온, 또는 제4급 암모늄이온을 나타낸다.

<88> 알킬렌 또는 알케닐렌기의 다른 치환기로서는, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 알콕시기, 수산기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 트리할로메틸기, 페닐기, 및 치환 페닐기에서 선택되는 1종이상이다.

<89> R^1이 나타내는 치환 페닐기 및 상기 치환 페닐기의 치환기로서는, 예를 들면 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기, 할로겐 원자 등을 들 수 있고, 치환 페닐기는 이들 치환기에서 선택되는 1~5개의 기로 치환된 페닐기이다.



(2)

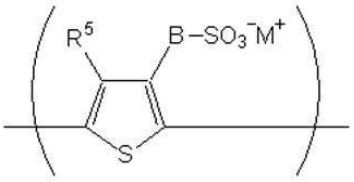
<90>

<91> 식 (2)중, R^2~R^4는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 알콕시기, 수산기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 트리할로메틸기, 페닐기, 치환 페닐기, 또는 $-B-SO_3^-M^+$기를 나타내고, B 및 M^+은 상기와 같은 의미를 나타낸다.

<92> R^2, R^3 또는 R^4가 나타내는 치환 페닐기의 치환기로서는, 예를 들면 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기, 할로겐 원자 등을 들 수 있고, 복수기가 치환되어 있어도 좋다.

<93> R^2, R^3 및 R^4가 나타내는 탄화수소기 및 알콕시기중의 임의의 에틸렌기는 카르보닐기(-CO-), 옥시기(-O-), 카르보닐옥시기(-COO- 또는 -OCO-), 아미노카르보닐기($-NH_2$-CO- 또는 -CO-NH_2-), 아미노술포닐기($-NH_2-SO_2$- 또는 $-SO_2-NH_2$-), 술파닐기(-S-), 술피닐기(-S(O)-), 술포닐기($-SO_2$-), 술포닐옥시기($-SO_2$-O- 또는 -O-SO_2-), 또는 이미노기(-NH-)로 치환되어 있어도 좋다.

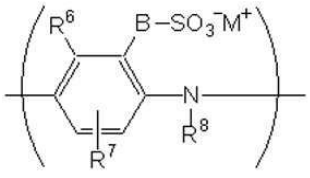
<94> 구체적으로는, 알킬카르보닐알킬기, 알콕시알킬기, 알콕시알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시카르보닐알킬기, 아실옥시기, 아실옥시알킬기, 알킬아미노카르보닐기, 알킬아미노카르보닐알킬기, 알킬카르보닐아미노기, 알킬카르보닐아미노알킬기, 알킬아미노술포닐기, 알킬아미노술포닐알킬기, 알킬술포닐아미노기, 알킬술포닐아미노알킬기, 알킬티오기, 알킬티오알킬기, 알킬술피닐기, 알킬술피닐알킬기, 알킬술포닐기, 알킬술포닐알킬기, 알킬술포닐옥시기, 알킬술포닐옥시알킬기, 알킬아미노기, 및 상기 알킬부분이 치환되어 있어도 좋은 페닐기로 치환된 것을 들 수 있다. 페닐기의 치환기로서는 R^2~R^4가 나타내는 치환 페닐기의 치환기와 같다.



(3)

<95>

<96> 식 (3)중, R^5는 상기 R^2~R^4와 같은 의미를 나타내고, B 및 M^+은 상기와 같은 의미를 나타낸다.



(4)

<97>

<98> 식 (4)중, R^6과 R^7은 각각 독립적으로, R^2~R^4와 같은 의미를 나타내고, B 및 M^+은 상기와 같은 의미를 나타내고, R^8은 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 페닐기 및 치환 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R^8이 나타내는 치환 페닐기의 치환기는 R^2~R^4가 나타내는 치환 페닐기의 치환기와 같다.

<99> 식 (1)~식 (4)의 정의에 있어서 포화 또는 불포화의 탄화수소기는, 탄소원자와 수소원자로 이루어지는 기를 말

하고, 예를 들면 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 시클로알키닐기, 방향족 탄소환 및 이들 기중의 1개 또는 복수의 수소원자가 다른 기에 의해 치환된 기를 들 수 있다.

<100> R^2~R^5로서는, 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 및 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 알콕시기가 바람직하고, 수소원자 및 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 알콕시기가 더욱 바람직하다. R^6 또는 R^7로서는, 수소원자, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 페닐기, 및 치환 페닐기가 바람직하다.

<101> R^2~R^7의 특히 바람직한 예로서는, 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 카르보닐기 함유기, 알콕시알콕시기, 알콕시카르보닐기, 아실옥시기, 페닐기, 치환 페닐기, 및 술폰산기를 들 수 있다. 이들 치환기의 구체예로서는, 메틸, 에틸, 프로필, 알릴, 이소프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 등의 알킬기, 비닐, 1-프로피닐, 1-부테닐 등의 알케닐기, 에톡시에틸, 메톡시에틸, 메톡시에톡시에틸 등의 알콕시알킬기, 아세토닐, 페나실 등의 카르보닐기 함유기, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 옥틸옥시, 도데실옥시 등의 알콕시기, 메톡시에톡시, 메톡시에톡시에톡시 등의 알콕시알콕시기, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 부톡시카르보닐 등의 알콕시카르보닐기, 아세톡시, 부틸로일옥시 등의 아실옥시기, 페닐, 플루오로페닐, 클로로페닐, 브로모페닐, 메틸페닐, 메톡시페닐 등의 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기 등의 치환기를 갖고 있어도 좋은 페닐기 등을 들 수 있다.

<102> 상기 식 (1)~(4)에 있어서, B의 바람직한 예로서는, 단결합, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 아릴렌, 부타디에닐렌, 옥시메틸렌, 옥시에틸렌, 옥시프로필렌, 메틸렌옥시에틸렌, 에틸렌옥시에틸렌 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 B로서는, 단결합, 에틸렌, 프로필렌, 옥시에틸렌, 에틸렌옥시에틸렌이다.

<103> M^+이 나타내는 양이온은 2종이상이 혼재되어 있어도 좋다.

<104> 알칼리 금속이온의 예로서는, 예를 들면 Na^+, Li^+ 및 K^+를 들 수 있다.

<105> 제4급 암모늄이온은 $N(R^9)(R^{10})(R^{11})(R^{12})^+$로 나타내어진다. R^9~R^{12}는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~30의 직쇄상 또는 분기상의 치환 또는 비치환 알킬기, 또는 치환 또는 비치환 아릴기를 나타내고, 알콕시기, 히드록실기, 옥시알킬렌기, 티오알킬렌기, 아조기, 아조벤젠기, p-디페닐렌옥시기 등의 탄소, 수소 이외의 원소를 함유하는 기를 함유하는 알킬 또는 아릴기이어도 좋다.

<106> 제4급 암모늄이온으로서는, 예를 들면 NH_4^+, $NH(CH_3)_3^+$, $NH(C_6H_5)_3^+$, $N(CH_3)_2(CH_2OH)(CH_2\text{-}Z)^+$ 등(단, Z는 화학식량이 600이하인 임의의 치환기를 나타내고, 예를 들면 페녹시기, p-디페닐렌옥시기, p-알콕시디페닐렌옥시기, p-알콕시페닐아조페녹시기 등을 들 수 있다)의 비치환 또는 알킬 치환 또는 아릴 치환형 양이온이 이용된다. 또, 특정 양이온으로 변환하기 위해서, 통상의 이온 교환 수지를 사용해도 좋다.

<107> R^9~R^{12}의 알킬기중의 임의의 에틸렌기는 카르보닐기(-CO-), 옥시기(-O-), 카르보닐옥시기(-COO- 또는 -OCO-), 아미노카르보닐기($-NH_2$-CO- 또는 -CO-NH_2-), 아미노술포닐기($-NH_2-SO_2$- 또는 $-SO_2-NH_2$-), 술파닐기(-S-), 술피닐기(-S(O)-), 술포닐기($-SO_2$-), 술포닐옥시기($-SO_2$-O- 또는 -O-SO_2-), 또는 이미노기(-NH-)로 치환되어 있어도 좋다.

<108> 식 (1), (2) 또는 (3)으로 나타내어지는 화학구조의 바람직한 구체예로서는, 5-(3'-프로판술포)-4,7-디옥시시클로헥사[2,3-c]티오펜-1,3-디일, 5-(2'-에탄술포)-4,7-디옥시시클로헥사[2,3-c]티오펜-1,3-디일, 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 4-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 4-메틸-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-메틸-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-메틸-4-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 5-메틸-4-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-에틸-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-프로필-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-부틸-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-헥실-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-데실-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-메톡시-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-에톡시-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-클로로-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-브로모-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 6-트리플루오로메틸-5-술포이소티아나프텐-1,3-디일, 5-(술포메탄)이소티아나프텐-1,3-디일, 5-(2'-술포에탄)이소티아나프텐-1,3-디일, 5-(2'-술포에톡시)이소티아나프텐-1,3-디일, 5-(2'-(2"-술포에톡시)메탄)-이소티아나프텐-1,3-디일, 5-(2'-(2"-술포에톡시)에탄)-이소티아나프텐-1,3-디일 등, 또는 이들의 리튬염, 나트륨염, 암모늄염, 메틸암모늄염, 에틸암모늄염, 디메틸암모늄염, 디에틸암모늄염,

트리메틸암모늄염, 트리에틸암모늄염, 테트라메틸암모늄염, 테트라에틸암모늄염 등을 들 수 있다.

<109> 식 (4)로 나타내어지는 화학구조의 바람직한 구체예로서는, 2-술포-1,4-이미노페닐렌, 3-메틸-2-술포-1,4-이미노페닐렌, 5-메틸-2-술포-1,4-이미노페닐렌, 6-메틸-2-술포-1,4-이미노페닐렌, 5-에틸-2-술포-1,4-이미노페닐렌, 5-헥실-2-술포-1,4-이미노페닐렌, 3-메톡시-2-술포-1,4-이미노페닐렌, 5-메톡시-2-술포-1,4-이미노페닐렌, 6-메톡시-2-술포-1,4-이미노페닐렌, 5-에톡시-2-술포-1,4-이미노페닐렌, 2-술포-N-메틸-1,4-이미노페닐렌, 2-술포-N-에틸-1,4-이미노페닐렌 등, 또는 그 리튬염, 나트륨염, 암모늄염, 메틸암모늄염, 에틸암모늄염, 디메틸암모늄염, 디에틸암모늄염, 트리메틸암모늄염, 트리에틸암모늄염, 테트라메틸암모늄염, 테트라에틸암모늄염 등을 들 수 있다.

<110> 또한 본 발명에 있어서 사용할 수 있는, 상기 식 (1)~(4) 이외의 수용성 도전성 고분자의 구체예로서는, 폴리(카르바졸-N-알칸술폰산), 폴리(페닐렌-옥시알칸술폰산), 폴리(페닐렌비닐렌-알칸술폰산), 폴리(페닐렌비닐렌-옥시알칸술폰산), 폴리(아닐린-N-알칸술폰산), 폴리(티오펜알킬카르복실산), 폴리(티오펜옥시알킬카르복실산), 폴리(폴리피롤알킬카르복실산), 폴리(피롤옥시알킬카르복실산), 폴리(카르바졸-N-알킬카르복실산), 폴리(페닐렌-옥시알킬카르복실산), 폴리(페닐렌비닐렌-알킬카르복실산), 폴리(페닐렌비닐렌-옥시알킬카르복실산), 폴리(아닐린-N-알킬카르복실산) 또는 이들의 치환 유도체, 6-술포나프토[2,3-c]티오펜-1,3-디일 등, 또는 이들의 리튬염, 나트륨염, 암모늄염, 메틸암모늄염, 에틸암모늄염, 디메틸암모늄염, 디에틸암모늄염, 트리메틸암모늄염, 트리에틸암모늄염, 테트라메틸암모늄염, 테트라에틸암모늄염 등을 들 수 있다.

<111> 본 발명에 이용되는 수용성 도전성 고분자의 분자량으로서는 주쇄를 구성하는 반복 단위수(중합도)로 5~2000, 바람직하게는 10~1000이다.

<112> 본 발명에 사용하는 수용성 도전성 고분자의 특히 바람직한 구체예로서는, 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일의 중합체, 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일을 80몰%이상 함유하는 랜덤 공중합체, 5-술포이소티아나프텐-1,3-디일과 이소티아나프텐-1,3-디일의 공중합체, 폴리(3-(3-티에닐)에탄술폰산), 폴리(3-(3-티에닐)프로판술폰산), 폴리(2-(3-티에닐)옥시에탄술폰산), 2-술포-1,4-이미노페닐렌을 50몰%이상 함유하는 랜덤코폴리머, 2-술포-1,4-이미노페닐렌과 1,4-이미노페닐렌의 공중합체, 또는 이들의 중합체의 리튬염, 나트륨염, 암모늄염, 트리에틸암모늄염 등을 들 수 있다.

<113> (II)용매

<114> 본 발명에서 사용하는 용매는, 물과 혼화되어 수용성 고분자 및 수용성 도전성 고분자를 용해하는 것이다. 용매의 구체예로서는, 물, 1,4-디옥산이나 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트류, 아세토니트릴이나 벤조니트릴 등의 니트릴류, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 등의 알코올류, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비프로톤성 극성 용매, 황산 등의 광산, 초산 등의 유기산 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 단독으로, 또는 2종이상의 혼합 용매로서 사용할 수 있다.

<115> (III)수용성 고분자

<116> 본 발명에서 사용하는 수용성 고분자로서는, 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자, 및 식 (10)

<117> $$P^1\text{-}Z\text{-}P^2 \qquad (10)$$

<118> (식중, P^1은, 다음 식 $P^1(1)$

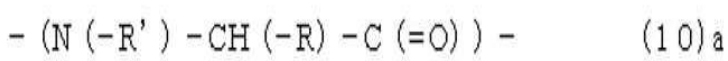
<119> $$-N(-R')- \qquad P^1(1)$$

<120> 또는 다음 식 $P^1(2)$

<121> $$-(CH-CH_2)- \qquad P^1(2)$$

<122> 를 나타내며, P^1이 상기 $P^1(1)$일 때, P^2는 다음 식 -C(=O)-를 나타내고, 또한 Z는 메틸렌기 -CH(-R)-을 나타내고

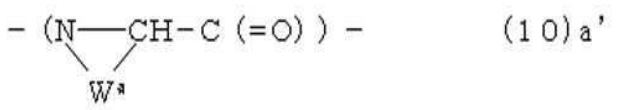
있으며, 이때 식 (10)은 아미노산 잔기 (10)a



(10)a

<123>

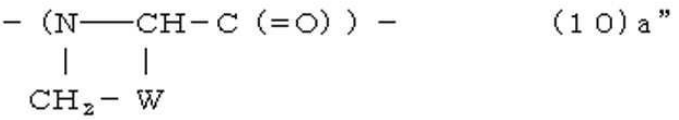
<124> (식중, R, R'은, 아미노산 잔기를 구성하는 치환기를 나타내고, R'이 수소원자일 때는 R은 독립적으로 아미노산 잔기를 구성하는 치환기를 나타내고, R'이 수소원자가 아닐 때는, R과 R'은 협력해서 수산기로 치환되어 있어도 좋은 함질소환을 형성하고, 아미노산 잔기 (10)a는 아미노산 잔기 (10)a'



(10)a'

<125>

<126> (식중, W^a는, 식 $-(CR^aR^b)n-$으로 나타내어지는 폴리메틸렌기를 나타내고, 치환기 R^a, R^b는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 또는 수산기를 나타내고, n은 2~8의 정수를 나타낸다.)이어도 좋고, 식 (10)a'는 바람직하게는 식 (10)a"



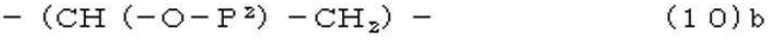
(10)a"

<127>

<128> (식중, W는, 어느 하나의 탄소원자가 수산기로 치환되어 있어도 좋은 에틸렌기를 나타낸다)이어도 좋다.)로 나타내어지는 반복 구조(폴리펩티드 구조)를 나타내고,

<129> P^1이 상기 P^1(2)일 때, Z=-O-, 또는 Z=-N(-Q)-이며,

<130> 상기 Z=-O-일 때, P^2=알킬기이며, 식 (10)은 알콕시에틸렌 잔기 (10)b

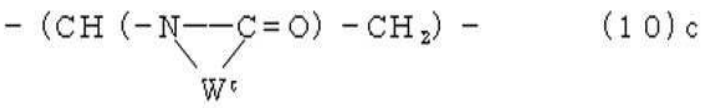


(10)b

<131>

<132> 로 나타내어지는 반복 구조(폴리비닐 알킬에테르 구조)를 나타내고,

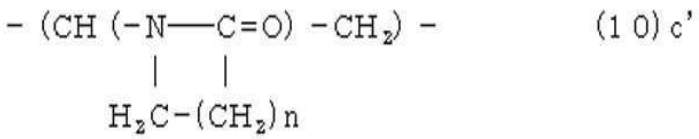
<133> 상기 Z=-N(-Q)-일 때, P^2와 Q는 협력해서 락탐환기를 형성하고, 식 (10)은 아미드에틸렌 잔기



(10)c

<134>

<135> (식중, W^c는 식 $-(CR^cR^d)n-$으로 나타내어지는 폴리메틸렌기를 나타내고, 치환기 R^c, R^d는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기를 나타내고, n은 2~8의 정수를 나타낸다.)로 나타내어지는 반복 구조를 나타내고, 식 (10)c 중, 다음 식 (10)c'



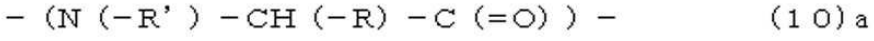
(10)c'

<136>

<137> (단, n은, 1~7의 정수를 나타낸다.)로 나타내어지는 반복 구조(폴리비닐락탐 구조)가 바람직하다.)로 나타내어지는 화학구조를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자가 바람직하다.

<138> [폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자]

<139> 본 발명에서 사용하는 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자는 상기 아미노산 잔기 (10)a



(10)a

<140>

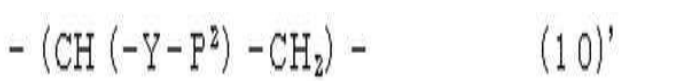
<141> 를 반복 구조로 하는 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자를 함유하고, 이들은, 각종 단백질을 가수분해해서 얻는 방법, 임의의 아미노산이나 올리고펩티드 등으로부터 합성하는 방법, 미생물 등의 생물을 이용하여 생산하는 방법 등에 의해 얻을 수 있다. 각종 단백질을 가수분해하는 경우, 사용하는 단백질은 천연에 넓게 존재해서 용이하게 입수할 수 있는 천연유래물이 바람직하고, 예를 들면 케라틴이나 콜라겐이라는 단백질은 섬유성 단백질로, 생체를 형성하는 구조 단백질이기도 하다. 임의의 아미노산으로부터 폴리펩티드를 합성하는 예로서는, 2개의 아미노산분자 또는 그 유도체(예를 들면 산클로리드로 한 것 등) 사이의 축합을 반복해서 하나하나의 아미노산 잔기(예를 들면 식 (10)a로 나타내어지는 아미노산 잔기 등)를 펩티드 결합시키는 방법, 정제 아미노산N-카르복시 무수물을 중합하는 방법, 폴리스티렌 필름과 같은 고분자에 반응기를 붙여서 1종류의 아미노산을 결합시키고, 그 아미노산을 반응하기 좋은 구조로 바꾸고 나서, 또 다음의 다른 아미노산을 결합시켜 간다는 메리필드의 고상 합성방법을 들 수 있다. 또, 아미노산 잔기 (10)a로서는, 글리신(Gly), 알라닌(Ala), 발린(Val), 류신(Leu), 이소류신(Ile), 세린(Ser), 트레오닌(Thr), 아스파라긴산(Asp), 아스파라긴(Asn), 글루타민산(Glu), 글루타민(Gln), 시스테인(Cys), 메티오닌(Met), 리신(Lys), 아르기닌(Arg), 히스티딘(His), 페닐알라닌(Phe), 티로신(Tyr), 트립토판(Trp), 프롤린(Pro), 3-히드록시프롤린(3Hyp), 4-히드록시프롤린(4Hyp)의 아미노산 잔기(상기 예시의 아미노산에 대해서 괄호내에 그 아미노산 잔기의 3문자 약호를 나타냈다.) 등을 들 수 있다.

<142> 단백질의 가수분해물로서는, 예를 들면 우피유래 젤라틴, 돈피유래 젤라틴, 어피유래 젤라틴이나 어린(魚鱗) 등에 많이 함유되는 콜라겐의 가수분해물인 가수분해 콜라겐이나, 양모나 깃털 등에 많이 함유되는 케라틴의 가수분해물인 가수분해 케라틴 등이나, 우유 등에 많이 함유되는 카제인의 가수분해물인 가수분해 카제인 등 동물성 단백질유래의 가수분해물이 있다. 또한 견사로부터는 실크를 유래로 하는 가수분해 실크, 대두 단백을 유래로 하는 가수분해 카제인, 콘키올린이나 소맥 단백 등, 식물성 단백질의 가수분해물을 들 수 있다.

<143> 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자는 상기 각종 아미노산을 함유하는 점에서, 화학수식을 용이하게 행할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 화학수식을 행한 여러가지 유도체도 사용할 수 있다. 화학수식의 구체예로서는, 폴리펩티드 말단 아미노기의 4급 암모늄 양이온화 및 실릴화나, 말단 카르복실기의 에스테르화 등을 들 수 있다. 4급 암모늄 양이온화는 폴리펩티드 말단 아미노기 뿐만 아니라, 리신이나 히스티딘 등의 염기성 아미노산의 측쇄에 유도할 수 있다. 또한 용매 가용화나 계면활성효과를 부여하는 목적으로 각종 지방산을 축합시킬 수도 있다.

<144> [폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자]

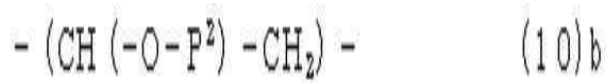
<145> 본 발명에서 사용하는 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자로서는, 특히 바람직한 것으로서, 상기 식 (10)'



(10)'

<146>

<147> (식중, Y=-O-일 때, P^2=알킬기이며, 식 (10)'은 알콕시에틸렌 잔기 (10)b

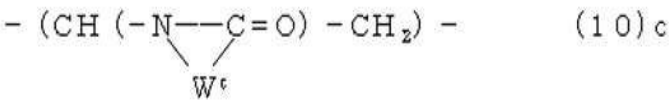


(10)b

<148>

<149> 로 나타내어지는 반복 구조(폴리비닐알킬에테르 구조)를 나타내고,

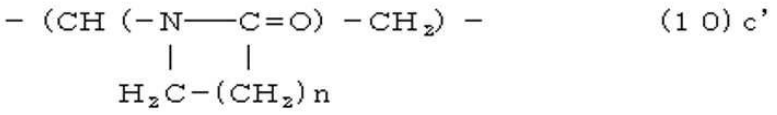
<150> Y=-N(-Q)-일 때, P^2와 Q는 협력해서 락탐환기를 형성하고, 식 (10)'은 아미드에틸렌 잔기



(10)c

<151>

<152> (식중, W^c는 식 $-(CR^cR^d)n-$으로 나타내어지는 폴리메틸렌기를 나타내고, 치환기 R^c, R^d는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기를 나타내고, n은 2~8의 정수를 나타낸다.)로 나타내어지는 반복 구조를 나타내고, 식 (10)c 중, 다음식 (10)c'

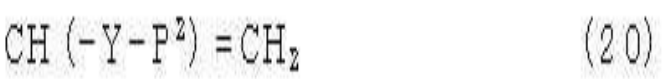


(10)c'

<153>

<154> (단, n은, 1~7의 정수를 나타낸다.)로 나타내어지는 반복 구조(폴리비닐락탐 구조)가 바람직하다.)로 나타내어지는 화학구조(폴리비닐 구조)를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자가 바람직하다.

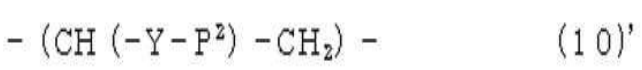
<155> 본 발명에 따른 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자의 제법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 대응하는 비닐기를 갖는 모노머 중 적어도 1종을 과산화물, 아황산염, 아조 촉매, 불화 붕소, 염화 알루미늄 등의 중합촉매를 이용해서 중합시킴으로써, 목적의 수용성 고분자를 얻을 수 있다. 즉, 예를 들면 상기 식 (20)



(20)

<156>

<157> 으로 나타내어지는 비닐기를 갖는 모노머의 1종 또는 2종이상을 단독으로 또는 복수를, 중합촉매를 이용하여 중합 또는 공중합시키는 것에 의해서도, 식 (10)'



(10)'

<158>

<159> 으로 나타내어지는 반복 구조(폴리비닐 구조)를 갖는 수용성 고분자를 제조할 수 있다.

<160> 즉, 본 발명에서 특히 바람직하게 이용되는 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자 (10)'은 식 (20)



(20)

<161>

<162> (식중, Y=-O-일 때, P^2=알킬기이며, 식 (20)은 비닐알킬에테르 (20)b

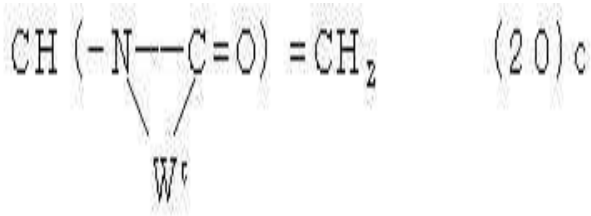


(20)b

<163>

<164> 를 나타내며,

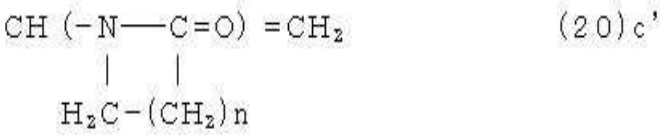
<165> Y=-N(-Q)-일 때, P^2와 Q는 협력해서 락탐환기를 형성하고, 식 (20)은 N-비닐락탐 (20)c



(20)c

<166>

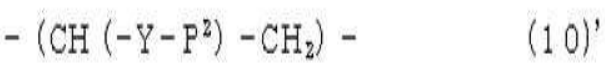
<167> (식중, W^c는 식 $-(CR^cR^d)n-$으로 나타내어지는 폴리메틸렌기를 나타내고, 치환기 R^c, R^d는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기를 나타내고, n은 2~8의 정수를 나타낸다.)를 나타내고, 식 (20)c 중, 다음식 (20)c'



(20)c'

<168>

<169> (단, n은, 1~7의 정수를 나타낸다.)가 바람직하다.)로 나타내어지는 비닐기를 갖는 모노머의 적어도 1종을 중합시키는 것에 의해서도 얻을 수 있다. 얻어지는 목적의 수용성 고분자는, 식 (10)'



(10)'

<170>

<171> (식중, Y=-O-일 때, P^2=알킬기이며, 식 (10)'은, 알콕시에틸렌 잔기 (10)b



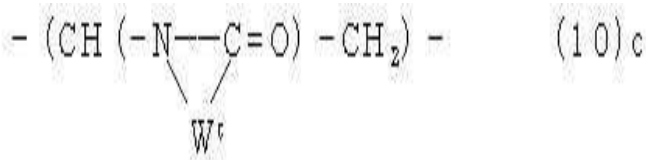
(10)b

<172>

<173> 로 나타내어지는 반복 구조(폴리비닐 알킬에테르 구조)를 나타내고,

<174> Y=-N(-Q)-일 때, P^2와 Q는 협력해서 락탐환기를 형성하고, 식 (10)'은,

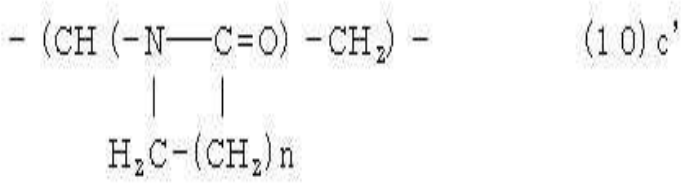
<175> 아미드에틸렌 잔기



(10)c

<176>

<177> (식중, W^c는 식 $-(CR^cR^d)n-$으로 나타내어지는 폴리메틸렌기를 나타내고, 치환기 R^c, R^d는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 알킬기를 나타내고, n은 2~8의 정수를 나타낸다.)로 나타내어지는 반복 구조를 나타내고, 식 (10)c 중, 다음식 (10)c'



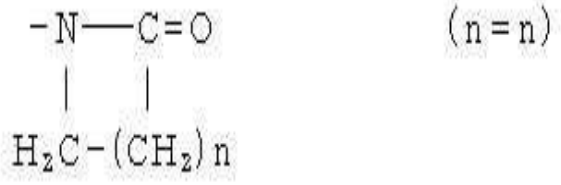
(10)c'

<178>

<179> (단, n은, 1~7의 정수를 나타낸다.)로 나타내어지는 반복 구조(폴리비닐락탐 구조)가 바람직하다.)로 나타내어지는 화학구조(폴리비닐 구조)를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자가 바람직하다.

<180> 상기 알킬기 P^2, R^a, R^b, R^c, 및 R^d로서는, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 쇄상 또는 환상 알킬기가 바람직하고, 그 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기 등의 직쇄상 또는 분기상의 쇄상 알킬기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 환상 알킬기를 들 수 있고, 이들 중, 탄소수 1~8의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등의 탄소수 1~4의 저급 알킬기가 보다 바람직하다. 상기 N-비닐락탐 (20)c 및 상기 아미드에틸렌 잔기 (10)c의 락탐환기를 형성하는 메틸렌기 $-(CH_2)n-$의 n은, 1~7의 정수가 바람직하고, 1~5의 정수가 보다 바람직하다.

<181> 상기 P^2와 Q가 협력해서 형성하는 락탐환기 중, 특히 바람직한 락탐환기 (n=n)

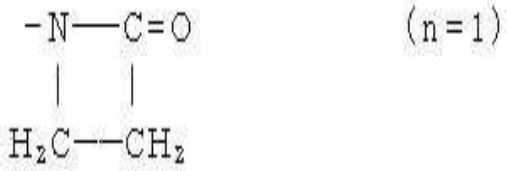


(n=n)

<182>

<183> 의 구체예로서는,

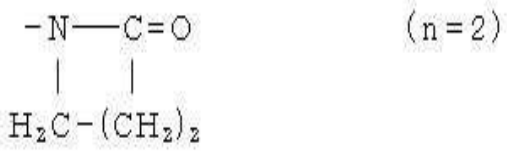
<184> n=1의 락탐환기(β-프로피오락탐기)



(n=1)

<185>

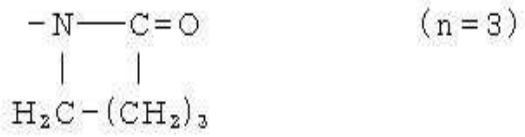
<186> n=2의 락탐환기(γ-부틸로락탐기=비닐피롤리돈 또는 그 중합체의 락탐환기)



(n=2)

<187>

<188> n=3의 락탐환기(δ-발레로락탐기)



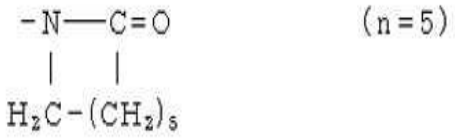
<189>

<190> n=4의 락탐환기(ε-카프로락탐기=비닐카프로락탐 또는 그 중합체의 락탐환기)



<191>

<192> n=5의 락탐환기



<193>

<194> 등을 들 수 있다.

<195> 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특히 바람직한 수용성 고분자의 구체예로서는, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐카프로락탐, 및 이들의 공중합체, 또는, 폴리비닐메틸에테르, 폴리비닐에틸에테르, 및 이들의 공중합체 등을 들 수 있다. 공중합체의 공중합비는 임의이다. 이용되는 고분자는 수용성이면 좋지만, 상기 수용성 고분자의 중량 평균 분자량의 바람직한 범위는 모노머의 종류에 따라 다르지만, 통상, 1000~2,000,000의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5000~2,000,000의 범위이다. 분자량이 낮으면 충분한 효과가 얻어지지 않을 우려가 있을 뿐만 아니라, 레지스트를 용해시킬 우려가 있다. 2,000,000을 넘으면 용해시키는 것이 곤란해지는 경우가 있거나, 용해후의 조성물의 점도상승에 의해 도포가 곤란해지는 경우가 있다. 폴리비닐피롤리돈은, 통상, 중량 평균 분자량이 100,000이상, 바람직하게는 800,000~2,000,000의 범위, 보다 바람직하게는, 1,000,000~1,800,000의 것을 사용한다. 100,000 미만에서는, 원하는 효과가 얻어지지 않을 우려가 있다.

<196> 본 발명에 따른 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자는, 이들을 계면활성제와 병용해서 함유시킴으로써, 도포 우수성을 유지하면서, 믹싱을 방지할 수 있다. 이들, 본 발명에 따른 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자의 믹싱 억제의 효과에는 용량 의존성이 인정되고, 통상, 조성물 전체에 대해서 0.0001~10%의 범위, 보다 바람직하게는 0.01~2질량%의 범위에서 이용된다. 너무 적으면, 믹싱 억제 효과가 불충분하게 될 우려가 있으며, 너무 많으면, 도전성 폴리머의 비율이 낮아짐으로써 도전성의 저하를 초래할 우려가 있다. 구체적으로는, 예를 들면 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐카프로락탐, 및 이들의 중합체, 및 공중합체 등의 상기 폴리비닐락탐 구조를 갖는 수용성 고분자에는, 믹싱 억제 효과가 인정되고, 폴리비닐피롤리돈의 경우에는, 분자량에 의존해서 분자량이 클수록 믹싱 억제 효과가 커지는 경향이 있다. 또한 상기 폴리비닐알킬에테르 구조를 갖는 수용성 고분자에도 같은 믹싱 억제 효과가 인정된다. 또, 본 발명에 따른 상기 폴리비닐 구조를 갖는 수용성 고분자를 함유해도, 레지스트에의 영향은 인정되지 않는다. 이것에 대해서 수용성 고분자로서, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌술폰산을 사용할 때는, 그 분자량의 대소에 관계없이, 믹싱을 억제하지 않는다. 즉, 도전성 고분자에 계면활성제, 및 이들의 수용성 고분자를 함유시키면, 도포성은 향상되지만, 레지스트에의 믹싱이 일어나서, 네거티브 레지스트의 경우, 현상시간이 연장된다. 또한 폴리비닐이미다졸, 폴리알릴아민, 폴리에틸렌이민 등의 염기성 잔기를 갖는 수용성 폴리머는 술폰산기를 갖는 수용성 도전성 고분자와 병용함으로써, 침전이 생기는 일이 있어 바람직하지 못하다.

<197> 본 발명의 대전방지제, 특히, 상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자 또는 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자를 사용한 대전방지제는, 화학증폭계 레지스트에 대한 믹싱 억제 뿐만 아니라, 비화학증폭계 레지스트에 대한 믹싱 억제에도 효과가 있다. 즉, 예를 들면 상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자 또는 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자를 사용한 대전방지제는 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대해서 믹싱 억제 효과를 나타낼 뿐만 아니라, 비화학증폭계 레지스트에 대해서도 믹싱 억제 효과를 나타낸다. 또한, 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자를 사용한 대전방지제, 또는 상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자를 사용한 경우에는, 포지티브형 화학증폭계 레지스트의 막감소가 작다. 또한 본 발명의 대전방지제는, 화학증폭계 레지스트 및 비화학증폭계 레지스트에 있어서도 저접촉각화된 상태로 계면활성제에 의한 레지스트에의 영향을 억제할 수 있다.

<198> 이들의, 상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자, 또는 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자는 화학증폭계 레지스트와 믹싱을 일으키지 않는다. 또한, 대전방지제중에 후술하는 계면활성제 등의 레지스트와 믹싱을 일으키는 화합물을 함유하고 있어도, 이들 상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자, 또는 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자가 함유됨으로써 내(耐) 레지스트 믹싱 억제 특성을 부여할 수 있다.

<199> (IV)계면활성제

<200> 본 발명에서 사용할 수 있는 계면활성제는 계면활성효과를 발현하는 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제 중 어느 것이나 사용가능하다.

<201> 음이온성 계면활성제의 구체예로서는, 알킬에테르카르복실산, 직쇄 알킬벤젠술폰산, α-올레핀술폰산, 알칸술포네이트, 디알킬술포숙신산, 나프탈렌술폰산 포름알데히드 축합물, 알킬황산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산 에스테르, 고급 알코올인산 에스테르, 고급 알코올산화 에틸렌 부가물 인산 에스테르, 아실-N-메틸타우린 등을 들 수 있고, 그 염류도 사용할 수 있다.

<202> 양이온성 계면활성제의 구체예로서는, 모노알킬암모늄, 디알킬암모늄, 에톡시화 암모늄, 4급 아민, 알킬아민초산 등을 들 수 있고, 그 염류도 사용할 수 있다.

<203> 양성 계면활성제의 구체예로서는, 라우릴디메틸아미노초산 베타인, 스테아릴디메틸아미노초산 베타인, 라우릴디메틸아민옥사이드, 2-알킬-N-카르복시메틸-N-히드록시에틸이미다졸리늄 베타인, 라우린산 아미드프로필 베타인, 라우릴히드록시술포 베타인, 알라닌류 등을 들 수 있고, 그 염류도 사용할 수 있다.

<204> 비이온성 계면활성제의 구체예로서는, 글리세린 지방산 에스테르, 프로필렌글리콜 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 자당 지방산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 알킬글리세릴에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌에테르, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 아세틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비톨 지방산 에스테르, 알킬글리세릴에테르, 지방산 알킬렌옥사이드 부가물, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 지방산 알칸올아미드, 지방산 아미드알킬렌옥사이드 부가물, 아민 EO 부가물, 아민 PO 부가물 등을 들 수 있다.

<205> 이들 계면활성제는, 단독으로 사용하거나 또는 2종이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 바람직하게는 음이온성 계면활성제 및 양성 계면활성제 중 적어도 1종의 계면활성제이며, 또한, 양성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 또는 양이온성 계면활성제나 수용성 고분자 등의 계면활성효과를 갖는 화합물을 혼합해서 사용할 수도 있다.

<206> (V)배합량

<207> 본 발명의 대전방지제의 각 성분의 배합량으로서는, 수용성 도전성 고분자 0.1~20질량%, 상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자, 또는 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자 0.0001~10질량% 및 용매 70.0~99.8질량%가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 수용성 도전성 고분자 0.2~5질량%, 상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자, 또는 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자 0.01~2질량% 및 용매가 93~99.7질량%이다.

<208> 또한 계면활성제를 함유하는 조성에서는, 수용성 도전성 고분자 0.1~20질량%, 상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자, 또는 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자를 0.0001~10질량%, 계면활성제 0.0001~2질량% 및 용매 68.0~99.8질량%가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 수용성 도전성 고분자 0.2~5질량%, 상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자, 또는 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자 0.01~2질량%, 계면활성제 0.0001~10질량% 및 용매 83~99.7질량%이다.

<209> 상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자, 또는 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자의 양이 0.0001질량%미만에서는, 레지스트에의 믹싱층 형성 억제 효과는 기대할 수 없다. 또한 10질량%를 넘으면 도전성이 저하될 우려가 있으므로 바람직하지 못하다. 본 발명에서 사용되는 상기 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자, 또는 상기 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자의 수용성이란 상기 효과가 발현되는 첨가량에 있어서 용해되는 것을 말한다.

<210> (VI)용도

<211> 본 발명의 대전방지제는 비화학증폭계 레지스트 및 화학증폭계 레지스트 중 어느 것에 대해서나 사용할 수 있다. 또한 포지티브형 레지스트 및 네거티브형 레지스트 중 어느 것에나 사용할 수 있다.

<212> 비화학증폭계 레지스트에 대해서는, 도포성이 우수한 대전방지제로서 유효하다. 비화학증폭계 레지스트의 구체예로서는, 노볼락 수지 등의 페놀계 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 폴리아크릴레이트 수지 등의 아크릴계 수지, α-메틸스티렌과 α-클로로아크릴산의 공중합체계 등이나 칼릭사렌을 들 수 있다.

<213> 그 밖에는, 비화학증폭계 레지스트에는 무기계의 레지스트도 있지만, 구체예로서는, 히드로젠실세스퀴옥산(HSQ)을 메틸이소부틸케톤 등의 용제에 녹인 것이 있다. HSQ는 플래시 메모리 등의 반도체 디바이스의 층간 절연막으로서 사용되고 있으며, 레지스트는 표면 소수성이 강하다. 이 레지스트는 대전방지제에 의해 레지스트 믹싱을 일으키는 일이 있다.

<214> 화학증폭계 레지스트에 대해서는, 본 발명의 대전방지막과 화학증폭계 레지스트의 접촉면의 믹싱층의 형성 방지가 보다 효과적으로 인정된다. 화학증폭계 레지스트의 구체예로서는, 페놀 수지계, 아크릴 수지계, 아지드 화합물계 등의 감광성 수지, 폴리메타크릴레이트 수지계, 폴리비닐페놀계나 폴리히드록시스티렌계, α-메틸스티렌과 α-클로로아크릴산의 공중합체계 등의 감하전입자선 수지를 들 수 있다.

<215> 또한 상기 비화학증폭계 레지스트 및 화학증폭계 레지스트중에는 감광제, 아지드 화합물, 가교제, 용해 저해제, 산발생제 등의 첨가제가 첨가되어도 좋다.

<216> 본 발명의 대전방지제는, 용액중에 함유되는 수용성 도전성 고분자의 브론스테드산 및 기타 첨가제의 중화에 M^+-OH^-(식중, M^+은 상기와 같은 의미이며, 수소이온, 알칼리 금속이온 또는 제4급 암모늄이온을 나타낸다.)로 나타내어지는 화합물을 사용할 수 있다. 이 화합물의 첨가량을 바꿈으로써, 대전방지제의 pH를 산성~알칼리성의 사이에서 임의로 조정할 수 있다.

<217> 본 발명의 대전방지제의 pH로서는, pH 2~9가 바람직하고, pH 3~8이 더욱 바람직하다. 화학증폭계 레지스트를 사용하는 경우에는, pH 2미만이면 프로톤 농도가 높아 레지스트의 현상 성능에 악영향을 미칠 가능성이 있다. pH 9를 넘으면 수용성 도전성 고분자가 탈(脫) 도프를 일으켜 버려 전기 전도도가 저하될 우려가 있다.

<218> 본 발명의 대전방지제를 레지스트 표면에 도포하여, 대전방지막을 형성한다. 대전방지제를 레지스트 표면에 도포하는 방법으로서는, 회전 도포법이 바람직하지만, 그 밖의 방법, 예를 들면 디핑법(침지법), 분사법, 바코터법 등을 사용해도 좋다. 도포후에 실온하에서 풍건조, 또는 오븐이나 핫플레이트에서 레지스트가 도포된 기재를 가열 처리함으로써 대전방지막이 형성된다. 또, 불활성 가스 분위기중에서 가열 처리를 행하면 용매성 제거를 위해 보다 바람직하다.

<219> 본 발명의 대전방지막이 피복된 물품으로서는, 예를 들면 대전방지막과 레지스트가 적층된 상태의 기판 등을 들 수 있다. 기판재료로서는, 실리콘 웨이퍼, 갈륨비소 웨이퍼, 인듐인 웨이퍼 등의 화합물 반도체 웨이퍼, 석영기판, 유리기판, 자성체 기판 등을 들 수 있다. 또한 레지스트를 사용하지 않고 이온빔 등으로 조형하는 경우 등 가공하고 싶은 재료에 피복할 수도 있다.

<220> 또, 본 발명의 물품에는, 반도체 제조과정 및 포토마스크, 레티클, 스텐실마스크, 나노임프린트의 템플릿 등의 제조과정에서 일시적으로 존재하는 기판도 포함된다.

<221> 실시예

<222> 이하, 실시예 및 비교예를 들어서 본 발명을 더 설명하지만, 본 발명은 이하의 예에 의해 하등 제한되는 것은 아니다. 또, 수용액의 pH는, 유리 전극식 수소이온 농도계 pH METER F-13((주)호리바세이사쿠쇼제)으로 측정했다.

<223> [수용성 도전성 고분자]

<224> · 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일):

<225> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일)을 일본 특허공개 평7-48436호 공보에 기재된 방법을 참고로 해서 합성 및 정제했다. 얻어진 수용성 도전성 고분자는 중합체 반복 단위의 술폰산기에 의한 치환률을 알칼리에 의한 중화적정으로 구한 결과, 술폰산 치환체 조성이 거의 100몰%(몰 분률로 1.0)의 중합체였다. 분자량은 GPC측정으로부터 수평균 분자량이 18000이었다(폴리스티렌술폰산나트륨 환산). 얻어진 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일)은 0.1wt% 수용액이 되도록 조제하고, 1wt%가 되도록, 밀리포어사제 펠리콘XL(막타입 Biomax-10)에 의해 농축했다. 이 조작을 5회 반복 실시함으로써 정제했다.

<226> · 폴리(3-(3-티에닐)프로판술폰산):

<227> 폴리(3-(3-티에닐)프로판술폰산)은, 제39회 고분자학회 예고집(Polymer Preprints Japan) 제39권. 561페이지(1990년)에 기재된 방법을 이용하여 합성했다. 분자량은, GPC측정으로부터 중량 평균 분자량이 100000이었다(폴루란 환산). 얻어진 폴리(3-(3-티에닐)프로판술폰산)은 0.1wt% 수용액이 되도록 조제하고, 1wt%가 되도록, 밀리포어사제 펠리콘XL(막타입 Biomax-10)에 의해 농축했다. 이 조작을 5회 반복 실시함으로써 정제했다.

<228> · 폴리(아닐린-3-술폰산):

<229> 폴리(아닐린-3-술폰산)은, J.Am.Chem.Soc., 112. 2800페이지(1990년)를 참고로 해서 합성했다. 분자량은 GPC측정으로부터 중량 평균 분자량이 20000이었다(폴루란 환산). 얻어진 폴리(아닐린-3-술폰산)은 0.1wt% 수용액이 되도록 조제하고, 1wt%가 되도록, 밀리포어사제 펠리콘XL(막타입 Biomax-10)에 의해 농축했다. 이 조작을 5회 반복 실시함으로써 정제했다.

<230> [폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자]

<231> · 가수분해 콜라겐(첨가제A):프로모이스 W-42SP(Mn:1000)

<232> · 가수분해 콜라겐(첨가제B):프로모이스 W-32(Mn:400)

<233> · 가수분해 콜라겐(첨가제C):프로모이스 W-52P (Mn:2000)

<234> · 가수분해 케라틴(첨가제D):프로모이스 WK-H(Mn:1000)

<235> · 가수분해 케라틴(첨가제E):프로모이스 WK-L(Mn:4000)

<236> · 가수분해 실크(첨가제F):프로모이스 SILK-700SP(Mn:350)

<237> · 가수분해 실크(첨가제G):프로모이스 SILK-1000P(Mn:1000)

<238> 각 첨가제의 분자량은 수평균 분자량(Mn)으로 나타내고 있으며, 첨가제A~F는 총질소량 및 아미노산 질소량을 기초로 계산한 것, 첨가제G는 겔여과분석에 의해 측정한 것이다. 상기의 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자는 모두 세이와 카세이(주)사제이다.

<239> [폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자]

<240> · 폴리비닐메틸에테르(첨가제H):알드리치사제 폴리(메틸비닐에테르) 50% 수용액

<241> · 폴리비닐피롤리돈(첨가제I):알드리치사제(Mw 1300000)

<242> · 비닐피롤리돈/비닐카프로락탐 공중합체(첨가제J):BASF사제 Luvitec VPC55K 65W

<243> · 폴리비닐카프로락탐(첨가제K):BASF사제 Luvicap EG를 한외여과막에 의해 정제해서 제작했다.

<244> · 폴리비닐피롤리돈(첨가제L):알드리치사제(Mw 55,000)

<245> · 폴리스티렌술폰산 암모늄염(첨가제M):알드리치사제(Mw 200,000)

<246> · 폴리아크릴아미드(첨가제N):알드리치사제(Mw 10,000)

<247> · 폴리아크릴산(첨가제O):알드리치사제(Mw 250,000)

<248> 또, 한외여과막에 의한 정제는, 밀리포어사제 펠리콘XL(막타입 Biomax-5)을 사용하고, BASF사제 Luvicap EG에 대해서, 정제수에 의한 희석, 농축을 반복해서, 정제수 이외의 용제를 제거함으로써 행했다.

<249> [계면활성제]

<250> · 도데실벤젠술폰산(첨가제P):카오(주)사제 펠렉스FS

<251> · 알킬디페닐에테르디술폰산(첨가제Q):카오(주)사제 펠렉스SSH(알킬디페닐에테르디술폰산 나트륨)을 양이온형 이온교환 수지(오르가노(주)사제 엠버라이트IR-120B)에 의해 탈 나트륨함으로써 제작.

<252> 실시예 1

<253> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 가수분해 콜라겐(첨가제A) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여, 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<254> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각 측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표1에 나타낸다.

<255> 실시예 2

<256> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부, 가수분해 콜라겐(첨가제A) 0.1질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<257> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각 측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표1에 나타낸다.

<258> 실시예 3

<259> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부, 가수분해 콜라겐(첨가제A) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<260> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각 측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B 및 B-2), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표1 및 표2에 나타낸다.

<261> 실시예 4

<262> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 알킬디페닐에테르디술폰산(첨가제Q) 0.05질량부, 가수분해 콜라겐(첨가제A) 0.1질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<263> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각 측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표1에 나타낸다.

<264> 실시예 5

<265> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 알킬디페닐에테르디술폰산(첨가제Q) 0.05질량부, 가수분해 콜라겐(첨가제A) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<266> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각 측정 A), 포지티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 B), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B), 포지티브형 화학증폭계 레지스트의 막감소측정(측정조건 E), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표1 및 표7에 나타낸다.

<267> 실시예 6

<268> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부, 가수분해 콜라겐(첨가제B) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<269> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각 측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B-2), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표2에 나타낸다.

<270> 실시예 7

<271> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부, 가수분해 콜라겐(첨가제C) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<272> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각 측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B-2), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표2에 나타낸다.

<273> 실시예 8

<274> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부, 가수분해 케라틴(첨가제D) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<275> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각 측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B-2), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표2에 나타낸다.

<276> 실시예 9

<277> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부, 가수분해 케라틴(첨가제E) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<278> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각 측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B-2), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표2에 나타낸다.

<279> 실시예 10

<280> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부, 가수분해 실크(첨가제F) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<281> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각 측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B-2), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표2에 나타낸다.

<282> 실시예 11

<283> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부, 가수분해 실크(첨가제G) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<284> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각 측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B-2), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표2에 나타낸다.

<285> 실시예 12

<286> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 폴리비닐메틸에테르(첨가제H) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<287> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각

측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표3에 나타낸다.

<288> 실시예 13~24

<289> 실시예 12와 마찬가지로, 표3에 나타낸 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 수용성 고분자(첨가제H~K), 계면활성제(첨가제P, Q)를 이용하여 대전방지제를 조제했다.

<290> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 C), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표3에 나타낸다.

<291> 실시예 25

<292> 폴리(3-(3-티에닐)프로판술폰산)) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부, 가수분해 콜라겐(첨가제A) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<293> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B-2)을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

<294> 실시예 26

<295> 술폰화 폴리아닐린 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부, 가수분해 콜라겐(첨가제A) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<296> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B-2)을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

<297> 실시예 27

<298> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.05질량부, 가수분해 콜라겐(첨가제A) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<299> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A-2), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 C), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표5에 나타낸다.

<300> 실시예 28

<301> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.05질량부, 폴리비닐메틸에테르(첨가제H) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<302> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A-2), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 C), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표5에 나타낸다.

<303> 실시예 29

<304> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.1질량부, 가수분해 콜라겐(첨가제A) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<305> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로, 네거티브형 비화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A-3), 네거티브형 비화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 D)을 행했다. 결과를 표6에 나타낸다.

<306> 실시예 30

<307> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.1질량부, 폴리비닐메틸에테르(첨가제H) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<308> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로, 네거티브형 비화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A-3), 네거티브형 비화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 D)을 행했다. 결과를 표6에 나타낸다.

<309> 비교예 1

<310> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부를 물에 용해하여 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<311> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표1에 나타낸다.

<312> 비교예 2

<313> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부를 물에 용해하여 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다. 얻어진 대전방지제를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B 및 B-2), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표1 및 표2에 나타낸다.

<314> 비교예 3

<315> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 알킬디페닐에테르디술폰산(첨가제Q) 0.050질량부를 물에 용해하여 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다. 얻어진 대전방지제를 이용하여, 실시예 5와 동일한 방법에 의해 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A), 포지티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 B), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 A-4), 포지티브형 화학증폭계 레지스트의 막감소측정(측정조건 E), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표1 및 표7에 나타낸다.

<316> 비교예 4~7

<317> 실시예 12의 첨가제H 대신에, 표3에 나타낸 수용성 고분자(첨가제L~O), 계면활성제(첨가제P)를 이용하여 대전방지제를 조제했다.

<318> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표3에 나타낸다.

<319> 비교예 8

<320> 폴리(3-(3-티에닐)프로판술폰산) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<321> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B-2)을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

<322> 비교예 9

<323> 술폰화 폴리아닐린 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.025질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<324> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각

측정 A), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B-2)을 행했다. 결과를 표4에 나타낸다.

<325> 비교예 10

<326> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.05질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<327> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로 네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A-2), 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 C), 대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)을 행했다. 결과를 표5에 나타낸다.

<328> 비교예 11

<329> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 도데실벤젠술폰산(첨가제P) 0.1질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<330> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로, 네거티브형 비화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A-3), 네거티브형 비화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 D)을 행했다. 결과를 표6에 나타낸다.

<331> 비교예 12

<332> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<333> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법으로, 네거티브형 비화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A-3), 네거티브형 비화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 D)을 행했다. 결과를 표6에 나타낸다.

<334> 각 물성의 측정방법 및 평가방법은 이하와 같다. 이하에 있어서, 대전방지막 및 레지스트막의 회전 도포에 의한 제작, 초순수에 의한 대전방지막의 박리, 현상후의 현상액의 털어냄(shaking off) 등은 스피너 1H-III(교에이세미컨덕터(주)사제)을 사용했다. 또한 레지스트막 두께 및 대전방지막 두께는 각각 막에 폭 약 1mm의 홈을 파고, 촉침식 단차계 Dektak-3030(니혼신쿠(주)사제)으로 그 단차를 측정함으로써 구했다.

<335> 1)네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A)

<336> 접촉각은 교와카이멘카가쿠(주)사제 DM-500 접촉각 측정장치로 측정했다. 접촉각측정은 레지스트막 표면에 대전방지제의 액적 작성후, 30초후에 그 액적과 레지스트막의 접촉각을 판독했다. 레지스트막은, 4×4cm의 실리콘 웨이퍼 상에 네거티브형 화학증폭계 레지스트 0.2mL 적하후, 즉시 스피너를 이용하여, 1500rpm으로 회전 도포하고, 프리베이크를 핫플레이트에서 105℃, 90초간 행하여 용매를 제거함으로써 제작했다. 네거티브형 화학증폭계 레지스트는, 롬앤하스 덴시자이료사제 마이크로포지트 SAL-601-SR2 E-빔레지스트를 사용했다.

<337> 1-2)네거티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A-2)

<338> 접촉각은 교와카이멘카가쿠(주)사제 DM-500 접촉각 측정장치로 측정했다. 접촉각측정은 레지스트막 표면에 대전방지제의 액적 작성후, 30초후에 그 액적과 레지스트막의 접촉각을 판독했다. 레지스트막은 4×4cm의 실리콘 웨이퍼 상에 네거티브형 화학증폭계 레지스트 0.2mL 적하후, 즉시 스피너를 이용하여, 1500rpm으로 회전 도포하고, 프리베이크를 핫플레이트에서 105℃, 90초간 행하여 용제를 제거함으로써 제작했다. 네거티브형 화학증폭계 레지스트는, 후지 필름 일렉트로닉스 머트리얼즈사제 FEN-270레지스트를 사용했다.

<339> 1-3)비화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A-3)

<340> 접촉각은 교와카이멘카가쿠(주)사제 DM-500 접촉각 측정장치로 측정했다. 접촉각측정은 레지스트막 표면에 대전방지제의 액적 작성후, 30초후에 그 액적과 레지스트막의 접촉각을 판독했다. 레지스트막은 4×4cm의 실리콘 웨이퍼 상에 네거티브형 비화학증폭계 레지스트 0.2mL 적하후, 즉시 스피너를 이용하여, 1500rpm으로 회전 도포하고, 프리베이크를 핫플레이트에서 180℃, 40분간 행하여 용제를 제거함으로써 제작했다. 비화학증폭계 레지스트는, 다우코닝사제 Fox-12레지스트를 사용했다.

<341> 1-4)포지티브형 화학증폭계 레지스트에 대한 접촉각의 측정(접촉각측정 A-4)

<342> 접촉각은 교와카이멘카가쿠(주)사제 DM-500 접촉각 측정장치로 측정했다. 접촉각측정은 레지스트막 표면에 대전방지제의 액적 작성후, 30초후에 그 액적과 레지스트막의 접촉각을 판독했다. 레지스트막은 4×4cm의 실리콘 웨이퍼 상에 포지티브형 화학증폭계 레지스트 0.2mL 적하후, 즉시 스피너를 이용하여, 1500rpm으로 회전 도포하고, 프리베이크를 핫플레이트에서 120℃, 90초간 행하여 용매를 제거함으로써 제작했다. 포지티브형 화학증폭계 레지스트는, 후지필름 일렉트로닉스 머트리얼즈사제 FEP-171레지스트를 사용했다.

<343> 2)네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B)

<344> 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간은, 이하의 순서로 평가했다.

<345> (1)레지스트막 형성:4×4cm의 실리콘 웨이퍼 상에 네거티브형 화학증폭계 레지스트 0.2mL 적하후, 즉시 스피너를 이용하여, 1500rpm으로 회전 도포하고, 프리베이크 105℃, 90초간 행하여 용매를 제거함으로써 막 두께 약 300㎚의 레지스트막을 얻었다. 네거티브형 화학증폭계 레지스트는, 롬앤하스 덴시자이료사제 마이크로포지트 SAL-601-SR2 E-빔레지스트를 사용했다.

<346> (2)대전방지막 형성:도포된 상기 레지스트 표면에 대전방지제 2mL를 적하하고, 10분 경과후, 스피너 1H-III(교에이 세미컨덕터(주)제)을 이용하여, 800rpm으로 회전 도포를 행하고, 막두께 약 20㎚의 대전방지막을 형성했다.

<347> (3)베이크 처리:대전방지막과 레지스트가 적층된 기판을 핫플레이트에서, 80℃, 180초간 가열후, 공기중 상온하에서 5분 방치했다.

<348> (4)대전방지막의 박리:베이크 처리후의 대전방지막 표면에 초순수 10mL를 적하하고, 60초간 정치한 후, 800rpm으로 스핀코터로 초순수에 용해된 대전방지제를 제거했다.

<349> (5)재베이크 처리:레지스트의 포스트 익스포져 베이크조건이 되는 가열을 110℃/60초간 행한 후, 공기중 상온하에서 5분 방치했다.

<350> (6)현상:현상액인 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액 2mL를 (5)에서 얻어진 레지스트 표면에 적하하고, 현상액에 접하고 있는 레지스트막이 기판상에서 소실되는 시간을 현상시간으로 해서 측정했다.

<351> 2-2)네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 B-2)

<352> 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간은 2) (3)의 베이크 처리에 있어서 80℃, 180초간의 가열 대신에 75℃, 60초간의 가열로 한 것 이외는 측정조건 B와 동일하게 해서 측정했다.

<353> 3)네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 C)

<354> 네거티브형 화학증폭계 레지스트의 현상시간은, 이하의 순서로 평가했다.

<355> (1)레지스트막 형성:4×4cm의 실리콘 웨이퍼 상에 네거티브형 화학증폭계 레지스트 0.2mL 적하후, 즉시 스피너를 이용하여, 1000rpm으로 회전 도포하고, 프리베이크 120℃, 90초간 행하여 용제를 제거함으로써 막 두께 약 300㎚의 레지스트막을 얻었다. 네거티브형 화학증폭계 레지스트는, 후지 필름 일렉트로닉스 머테리얼즈사제 FEN-270레지스트를 사용했다.

<356> (2)대전방지막 형성:도포된 상기 레지스트 표면에 대전방지 처리제 2mL를 적하하고, 10분 경과후, 스피너 1H-III(교에이 세미컨덕터(주)제)을 이용하여, 800rpm으로 회전 도포를 행하여 막 두께 약 20㎚의 대전방지막을 형성했다.

<357> (3)베이크 처리:대전방지막과 레지스트가 적층된 기판을 핫플레이트에서, 80℃, 90초간 가열후, 공기중 상온하에서 5분 방치했다.

<358> (4)재베이크 처리:레지스트의 포스트 익스포져 베이크조건이 되는 가열을 110℃/90초간 행한 후, 공기중 상온하에서 5분 방치했다.

<359> (5)대전방지막의 박리:베이크 처리후의 대전방지막 표면에 초순수 10mL를 적하하고, 60초간 정치한 후, 800rpm으로 스핀코터로 초순수에 용해된 대전방지제를 제거했다.

<360> (6)현상:현상액인 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액 2mL를 (5)에서 얻어진 레지스트 표면에 적하

하고, 현상액에 접하고 있는 레지스트막이 기판상에서 소실되는 시간을 현상시간으로 해서 측정했다.

<361> 4)네거티브형 비화학증폭계 레지스트의 현상시간측정(측정조건 D)

<362> 네거티브형 비화학증폭계 레지스트의 현상시간은, 이하의 순서로 평가했다.

<363> (1)레지스트막 형성:4×4cm의 실리콘 웨이퍼 상에 네거티브형 비화학증폭계 레지스트 0.2mL 적하후, 즉시 스피너를 이용하여, 1500rpm으로 회전 도포하고, 프리베이크 180℃, 10분간 행하여 용매를 제거함으로써 막 두께 약 200㎚의 레지스트막을 얻었다. 네거티브형 비화학증폭계 레지스트는 다우코닝사제 Fox-12레지스트를 사용했다.

<364> (2)대전방지막 형성:도포된 상기 레지스트 표면에 대전방지 처리제 2mL를 적하하고, 10분 경과후, 스피너 1H-III(교에이 세미컨덕터(주)제)을 이용하여, 800rpm으로 회전 도포를 행하고, 막 두께 약 20㎚의 대전방지막을 형성했다.

<365> (3)대전방지막의 박리:베이크 처리후의 대전방지막 표면에 초순수 10mL를 적하하고, 60초간 정치한 후, 800rpm으로 스핀코터로 초순수에 용해된 대전방지제를 제거했다.

<366> (4)현상:현상액인 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액 2mL를 (3)에서 얻어진 레지스트 표면에 적하하고, 현상액에 접하고 있는 레지스트막이 기판상에서 소실되는 시간을 현상시간으로 해서 측정했다.

<367> 본 특허의 실시예 및 비교예의 대전방지제를 사용하지 않고 상기 (1)의 레지스트막에 상기 (4)의 조작을 행한 경우, 그 TMAH 현상시간은 60초였다.

<368> 5)포지티브형 화학증폭계 레지스트의 막감소측정(측정조건 E)

<369> 포지티브형 화학증폭계 레지스트의 막감소측정은, 이하의 순서로 평가했다.

<370> (1)포지티브형 레지스트막 형성:4×4cm의 실리콘 웨이퍼 상에 포지티브형 화학증폭계 레지스트 0.2mL 적하후, 즉시 스피너를 이용하여, 1500rpm으로 회전 도포하고, 프리베이크 120℃, 90초간 행하여 용매를 제거함으로써 막 두께 약 300㎚의 레지스트막을 얻었다. 포지티브형 화학증폭계 레지스트에는, 후지 필름 일렉트로닉스 머테리얼즈사제 FEP-171레지스트를 사용했다.

<371> (2)막두께의 측정:레지스트막 두께는 레지스트에 폭 약 1㎜의 홈을 파고, 촉침식 단차계로 측정했다. 이것을 레지스트 도포 직후의 막두께로 했다.

<372> (3)대전방지막 형성:도포된 상기 레지스트 표면에 대전방지제 2mL를 적하하고, 1분 경과후, 스피너를 이용하여, 800rpm으로 회전 도포를 행하여 막두께 약 20㎚의 대전방지막을 형성했다.

<373> (4)베이크 처리:대전방지막과 레지스트가 적층된 기판을 핫플레이트에서 80℃, 90초간 가열후, 공기중 상온하에서 5분 방치했다.

<374> (5)재베이크 처리:레지스트의 포스트 익스포져 베이킹조건이 되는 가열을 110℃/60초간 행한 후, 공기중 상온하에서 5분 방치했다.

<375> (6)대전방지제의 박리:재베이크 처리후의 대전방지막 표면에 초순수 10mL를 적하하고, 60초간 정치한 후, 800rpm으로 스핀코터로 초순수에 용해된 대전방지제를 제거했다.

<376> (7)현상:현상액인 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액 2mL를 대전방지막 제거후의 레지스트 표면에 적하하고, 실온에서 60초간 정치한 후, 200rpm으로 스핀코터로 현상액을 털어내면서 초순수 10mL를 적하하고, 다시 800rpm으로 레지스트 표면에 남은 물방울을 털어냈다.

<377> (8)막두께의 재측정:현상후의 레지스트막 두께는 레지스트에 형성한 폭 약 1㎜의 홈을 촉침식 단차계로 재측정했다. 이것을 현상후의 레지스트막 두께로 했다.

<378> (9)막감소값 측정:(2)에서 측정한 막두께에서 (8)에서 측정한 막 두께를 뺌으로써 레지스트의 막감소값으로 했다.

<379> 6)대전방지제의 표면저항의 측정(측정조건 F)

<380> 60×60㎜의 유리기판(코닝사제 #1737) 상에 대전방지제 2mL를 적하한 후, 스피너를 이용하여 800rpm으로 회전 도포해서 대전방지제의 도포막을 제작했다. 얻어진 대전방지제의 도포막을 표면저항 측정기 메가레스타 MODEL HT-301(시시도 세이덴키(주)사제)을 이용하여 표면저항값을 측정했다.

<381> (표1)

	첨가제 A (ppm)	첨가제 P (ppm)	첨가제 Q (ppm)	접촉각 측정 A (°)	현상시간 (초) 측정조건 B	표면저항 (Ω/sq) 측정조건 F
실시예 1	2000	-	-	70.1	54	3×10^6
실시예 2	1000	250	-	29.2	235	2×10^6
실시예 3	2000	250	-	30.4	129	3×10^6
실시예 4	1000	-	500	28.2	154	2×10^6
실시예 5	2000	-	500	27.3	88	3×10^6
비교예 1	-	-	-	67.2	153	1×10^6
비교예 2	-	250	-	34.1	>300	1×10^6
비교예 3	-	-	500	30.9	>300	1×10^6

<382>

<383> 실시예 1에서는, 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자를 첨가함으로써 비교예 1에 대해서, 현상시간을 짧게 할 수 있다. 실시예 2~5에서는, 계면활성제에 의해 저접촉각화할 수 있어 양호한 도포성을 부여할 수 있고, 또한 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자를 첨가함으로써 네거티브형 화학증폭계 레지스트 현상시간을 짧게 할 수 있다. 비교예 1에서는, 접촉각이 커서 스핀 코트에 의한 도포에서는 도포불량이 발생하여, 저접촉각화하지 않으면 양호하게 도포할 수 없다. 비교예 2 및 3에서는, 계면활성제의 첨가에 의해, 저접촉각화할 수 있어 도포성이 양호하여 도포불량은 발생하지 않았지만, 네거티브형 화학증폭계 레지스트가 현상액에 의해 용해되지 않아 현상 불량이 일어났다.

<384> (표2)

	첨가제의 종류	첨가량 (ppm)	첨가제 P (ppm)	접촉각 측정 A (°)	현상시간 (초) 측정조건 B-2	표면저항 (Ω/sq) 측정조건 F
비교예 2	-	-	250	34.1	286	1×10^6
실시예 3	첨가제 A	2000	250	30.4	73	3×10^6
실시예 6	첨가제 B	2000	250	26.4	88	3×10^6
실시예 7	첨가제 C	2000	250	30.9	81	3×10^6
실시예 8	첨가제 D	2000	250	25.4	112	3×10^6
실시예 9	첨가제 E	2000	250	39.0	94	3×10^6
실시예 10	첨가제 F	2000	250	30.5	110	3×10^6
실시예 11	첨가제 G	2000	250	29.3	81	3×10^6

<385>

<386> 실시예 1에서 사용한 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자의 분자량이나 유래하는 단백질원료의 종류에 상관없이, 계면활성제에 의해 저접촉각화할 수 있어 양호한 도포성을 부여할 수 있고, 또한, 네거티브형 화학증폭계 레지스트 현상시간을 짧게 할 수 있다.

<387> (표3)

	첨가제의 종류	첨가량 (ppm)	첨가제 P (ppm)	첨가제 Q (ppm)	접촉각 측정 A (°)	현상시간 (초) 측정조건 B	표면저항 (Ω/sq) 측정조건 F
실시예 12	첨가제 H	2000	--	—	68.2	95	8×10^{6}
실시예 13	첨가제 I	2000	--	—	71.4	88	5×10^{7}
실시예 14	첨가제 J	2000	--	—	74.7	73	2×10^{6}
실시예 15	첨가제 H	1000	250	—	26.1	239	2×10^{6}
실시예 16	첨가제 H	2000	250	—	33.1	129	6×10^{6}
실시예 17	첨가제 H	2000	--	500	23	118	4×10^{6}
실시예 18	첨가제 I	1000	250	—	26.6	189	1×10^{6}
실시예 19	첨가제 I	2000	250	—	28.6	184	5×10^{6}
실시예 20	첨가제 J	1000	250	—	29	210	2×10^{6}
실시예 21	첨가제 J	2000	250	—	29.4	158	5×10^{6}
실시예 22	첨가제 J	2000	--	750	32.1	117	1×10^{7}
실시예 23	첨가제 K	2000	250	—	28.8	215	1×10^{7}
실시예 24	첨가제 K	3000	250	—	29.7	126	8×10^{7}
비교예 4	첨가제 L	1000	250	—	29	>300	1×10^{6}
비교예 5	첨가제 M	1000	250	—	25.8	>300	9×10^{5}
비교예 6	첨가제 N	1000	250	—	27.8	>300	2×10^{6}
비교예 7	첨가제 O	1000	250	—	27.1	>300	3×10^{6}

<388>

<389> 첨가제H:폴리비닐메틸에테르

<390> 첨가제I:폴리비닐피롤리돈(Mw 1300000)

<391> 첨가제J:비닐피롤리돈/비닐카프로락탐 공중합체

<392> 첨가제K:폴리비닐카프로락탐

<393> 첨가제L:폴리비닐피롤리돈(Mw 55,000)

<394> 첨가제M:폴리스티렌술폰산 NH_3(Mw 200,000)

<395> 첨가제N:폴리아크릴아미드(Mw 10,000)

<396> 첨가제O:폴리아크릴산(Mw 250,000)

<397> 실시예 12~14에서는 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자를 함유함으로써 네거티브형 화학증폭계 레지스트 현상시간을 짧게 할 수 있다.

<398> 실시예 15~24에서는, 계면활성제에 의해 저접촉각화할 수 있어 양호한 도포성을 부여할 수 있고, 또한 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자를 함유함으로써 네거티브형 화학증폭계 레지스트 현상시간을 짧게 할 수 있다.

<399> 비교예 4~7에서는, 계면활성제와 수용성 고분자를 함유함으로써, 저접촉각화할 수 있어 도포성이 양호하여 도포불량은 발생하지 않았지만, 네거티브형 화학증폭계 레지스트가 현상액에 의해 용해되지 않아 현상 불량이 일어났다.

<400> (표4)

	도전성 고분자	첨가제 A (ppm)	첨가제 P (ppm)	접촉각 측정 A (°)	현상시간 (초) 측정조건 B－2
실시예 25	폴리(3-(3-티에닐)프로판술폰산)	2000	250	38	80
실시예 26	술폰화폴리아닐린	2000	250	18.7	286
비교예 8	폴리(3-(3-티에닐)프로판술폰산)	—	250	41.6	>300
비교예 9	술폰화폴리아닐린	—	250	19.3	>300

<401>

<402> 실시예 25 및 26에서는, 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자(첨가제A)를 첨가함으로써, 현상시간을 짧게 할 수 있다. 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 뿐만 아니라, 폴리(3-(3-티에닐)프로판술폰산)) 및 술폰화 폴리아닐린에 있어서도, 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자 또는 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자를 함유하는 대전방지제는 레지스트 믹싱을 일으키기 어렵다. 비교예 8 및 9는, 계면활성제 P를 함유하여 레지스트 기판에 도포할 수 있지만, 네거티브형 화학증폭계 레지스트가 현상액에 의해 용해되지 않아 현상 불량이 일어났다.

<403> (표5)

	첨가제 의 종류	첨가량 (ppm)	첨가제 P (ppm)	접촉각 측정 A－2 (°)	현상시간 (초) 측정조건 C
실시예 27	첨가제 A	2000	500	24.7	87
실시예 28	첨가제 H	2000	500	25.9	70
비교예 10	—	—	500	24.7	116

<404>

<405> (표6)

	첨가제 의 종류	첨가량 (ppm)	첨가제 P (ppm)	접촉각 측정 A－2 (°)	현상시간 (초) 측정조건 C
실시예 27	첨가제 A	2000	500	24.7	87
실시예 28	첨가제 H	2000	500	25.9	70
비교예 10	—	—	500	24.7	116

<406>

<407> 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자 또는 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자를 함유하는 대전방지제인 실시예 29 및 30의 네거티브형 비화학증폭계 레지스트인 Fox-12의 TMAH 현상시간과, 대전방지제를 사용하지 않은 경우의 TMAH 현상시간은 거의 동등한 것에 대해서, 비교예 11의 TMAH 현상시간은 짧게 되어 있으며, 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자 또는 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자를 함유하는 대전방지제에 의해 레지스트 믹싱을 억제하고 있다.

<408> 실시예 12는 계면활성제를 함유하지 않으므로, Fox-12에 대한 접촉각은 79° 로 높아 Fox-12에 도포할 수 없었다. Fox-12와 같은 도포가 곤란한 레지스트에는, 계면활성제가 필요하며, 레지스트 믹싱을 방지하기 위해서

는 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자 또는 폴리비닐 구조를 반복 구조로서 갖는 특정의 수용성 고분자를 함유하는 대전방지제가 필요하다.

<409> (표7)

	첨가제A (ppm)	첨가제Q (ppm)	레지스트막감소 (nm) 측정조건 E	접촉각 측정 A-4 (°)
실시예 5	2000	500	16	34.6
비교예 3	-	500	20	38.0

<410>

<411> 포지티브형 화학증폭계 레지스트에 있어서는 레지스트에의 영향은 막감소로 되어 나타나는 결과, 비교예 3의 대전방지제를 사용하면 20㎚의 막감소값이 있었지만, 실시예 5에서 사용한 폴리펩티드 구조를 갖는 수용성 고분자를 첨가한 대전방지제를 사용함으로써 막감소값을 16㎚로 저감시킬 수 있었다. 즉, 본 발명의 대전방지제는 포지티브형 화학증폭계 레지스트에 있어서도 저접촉각화한 상태로 계면활성제에 의한 레지스트에의 영향을 억제할 수 있다.

<412> 실시예 31

<413> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 알킬디페닐에테르디술폰산(첨가제Q) 0.075질량부, 가수분해콜라겐(첨가제A) 0.2질량부를 물에 용해하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<414> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 하기의 방법에 의해 전자선 묘화를 행하여 레지스트 패턴형성 평가를 행했다.

<415> 전자선 묘화에 의한 레지스트 패턴형성 평가의 방법은 이하와 같다.

<416> (1)레지스트막 형성:레지스트막은 2×2cm 실리콘 웨이퍼 상에 네거티브형 화학증폭계 레지스트 0.2mL를 적하하고, 스피너를 이용하여 2000rpm, 60초로 회전 도포해서 제작했다. 도포후, 핫플레이트에서 프리베이크 105℃, 60초간 행하여 용매를 제거하고, 대기중 상온하에서 5분간 냉각함으로써 막두께 약 300㎚의 레지스트막을 얻었다. 네거티브형 화학증폭계 레지스트는 롬앤하스 덴시자이료사제 마이크로포지트 SAL-601-SR2 E-빔레지스트를 사용했다.

<417> (2)대전방지막 형성:도포된 상기 레지스트 표면에 대전방지제 2mL를 적하하고, 10분 경과후, 스피너를 이용하여, 1500rpm으로 회전 도포를 행하고, 레지스트 상에 막두께 약 20㎚의 대전방지막을 형성했다.

<418> (3)베이크 처리:대전방지막과 레지스트가 적층된 기판을 핫플레이트에서 75℃, 180초간 가열후, 공기중 상온하에서 10분 방치했다.

<419> (4)전자선 묘화:전자선 묘화는 니혼덴시제 JBX-6000FS를 사용해서 행했다. 전자선 노광은, 전류량 100pA, DOSE량 5~52.5μC/㎠의 조건으로 라인 앤드 스페이스 디자인(L/S)의 세선을 묘화했다. L/S는, 길이 50㎛, 피치폭 200㎚, 500㎚, 1000㎚이며, 라인과 스페이스가 같은 폭이 되는 디자인을 설정했다.

<420> (5)대전방지막의 박리:베이크 처리후의 대전방지막 표면에 순수중에 30초간 정치한 후에 꺼내고, 질소 가스로 건조시킴으로써 대전방지막을 제거했다.

<421> (6)재베이크 처리:레지스트의 포스트 익스포져 베이킹조건이 되는 가열을, 115℃/60초간 행한 후, 공기중 상온하에서 5분 방치했다.

<422> (7)현상:현상액인 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액에 (6)에서 얻어진 레지스트가 형성된 기판을 5분간 침지해서 현상을 행하고, 다시 순수중에 30초간 침지함으로써 기판의 린스를 행했다.

<423> (8)현상으로 얻어진 레지스트 패턴을 SEM으로 관찰함으로써 전자선 묘화에 의한 레지스트 패턴형성 평가를 행했다.

<424> 비교예 13

<425> 폴리(5-술포이소티아나프텐-1,3-디일) 0.6질량부, 알킬디페닐에테르디술폰산(첨가제Q) 0.075질량부를 물에 용해

하고, 전량을 80질량부로 하고, 암모니아수를 첨가함으로써 pH 4.5로 조정후, 다시 물을 첨가하여 전량을 100질량부로 해서 대전방지제를 조제했다.

<426> 얻어진 대전방지제를 이용하여, 실시예 31과 동일한 방법에 의해 전자선 묘화를 행하여 레지스트 패턴형성 평가를 행했다.

<427> 그 결과, 비교예 13에서 얻어진 대전방지제를 사용한 경우에는, 광학현미경에서의 톱뷰 관찰에 있어서, 전자선 조사부분 이외에도 레지스트의 잔존개소가 많이 보여지고, 또 L/S패턴의 묘화개소에서는 스페이스부분이 없어 원하는 레지스트 패턴은 얻어지지 못했다. 한편, 실시예 31에서 얻어진 대전방지제를 사용한 경우에는, 원하는 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴이 얻어졌다. 그리고, 레지스트 단면을 SEM으로 관찰한 결과, 최적 DOSE량은 250㎛L/S에서는 10～14μC/㎠였다.

발명의 효과

<428> 본 발명의 대전방지제는, 화학증폭계 레지스트 표면에 도포해서 피복 대전방지막을 형성할 때 화학증폭계 레지스트의 품질변화(예를 들면 포깅, 막감소, T톱이나 흐림현상(dulling) 등의 레지스트의 형상변화)를 일으키는 일이 없으므로, 패턴을 정밀도 좋게 형성할 수 있고, 대전방지효과에 의해 하전입자선을 사용한 묘화공정에서 위치 어긋남을 방지할 수 있으므로, 보다 좋은 정밀도로 패턴을 형성할 수 있다. 또한 본 발명의 대전방지제는 화학증폭계 레지스트 표면에 도포해서 사용하여 현상 불량, 현상시간의 변화 등의 믹싱을 억제하는 효과가 있을 뿐만 아니라, 비화학증폭계 레지스트에 대한 믹싱 억제에도 효과가 있다.