



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2024년07월04일  
(11) 등록번호 10-2682172  
(24) 등록일자 2024년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/004 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)  
C08F 220/30 (2006.01) C08F 220/38 (2006.01)  
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
G03F 7/004 (2013.01)  
C08F 220/18 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2022-0156583  
(22) 출원일자 2022년11월21일  
심사청구일자 2022년11월21일  
(65) 공개번호 10-2023-0076776  
(43) 공개일자 2023년05월31일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2021-190187 2021년11월24일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌  
KR1020210103970 A  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고

(72) 발명자  
하타케야마 준  
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시  
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기  
노우 자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이  
기쿠치 슌  
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시  
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기  
노우 자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이  
오야마 고우스케  
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시  
마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기  
노우 자이료 기쥬츠 쟁큐쥬 나이

(74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 **포지티브형 레지스트 조성물 및 패턴 형성 방법**

**(57) 요약**

솔퍼드기에 연결된, 요오드화된 산의 암모늄염으로 말단이 밀봉된 베이스 폴리머를 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물을 제공한다. 제어된 산 확산으로 인해, 조성물의 레지스트막은 고해상도 및 감소된 러프니스 또는 치수 불균일을 갖는 양호한 프로파일의 패턴을 형성한다.

(52) CPC특허분류

*C08F 220/30* (2022.08)

*C08F 220/387* (2020.02)

*G03F 7/0392* (2013.01)

*G03F 7/2004* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020200144069 A

KR1020210003694 A

JP2021165824 A

JP2013218223 A

JP04571598 B2

---

## 명세서

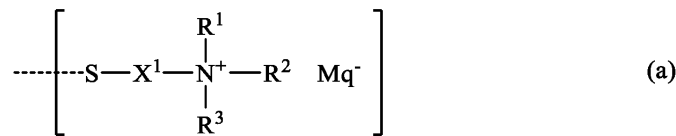
### 청구범위

#### 청구항 1

술퍼드기에 연결된, 요오드화된 산의 암모늄염으로 말단이 밀봉된 베이스 폴리머를 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머가 하기 식 (a)로 표시되는 말단 구조를 갖는 것인 포지티브형 레지스트 조성물:



식 중, X<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드로카르빌렌기이며, 이 히드로카르빌렌기는 히드록시, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 우레탄 결합, 락톤환, 술통환 및 할로겐에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하고 있어도 좋고,

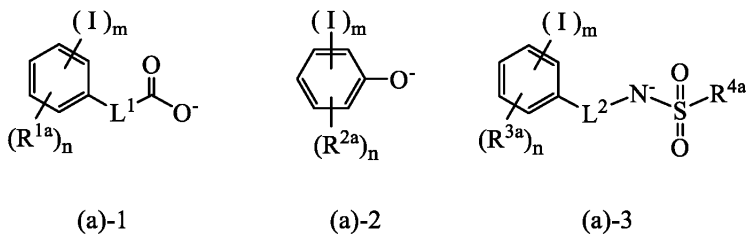
R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 히드로카르빌기이며, 이 히드로카르빌기는 할로겐, 히드록시, 카르복시, 에테르 결합, 에스테르 결합, 티오에테르 결합, 티오에스테르 결합, 티오노에스테르 결합, 디티오에스테르 결합, 아미노, 히드라지드, 니트로 및 시아노에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하고 있어도 좋고, X<sup>1</sup> 및 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup> 중 적어도 2개가 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>가 서로 결합하여 =C(R<sup>1A</sup>)(R<sup>2A</sup>)를 형성하여도 좋고, R<sup>1A</sup> 및 R<sup>2A</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> 히드로카르빌기이며, 이 히드로카르빌기는 산소, 황 또는 질소를 포함하고 있어도 좋고, R<sup>2A</sup>와 R<sup>3</sup>이 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 및 질소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 상기 고리는 이중 결합, 산소, 황 또는 질소를 선택적으로 포함하고,

Mq<sup>-</sup>는 요오드화된 카르복실산 음이온, 요오드화된 페녹시드 음이온 또는 요오드화된 술폰아미드 음이온이고,

파선은 원자가 결합을 나타낸다.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 요오드화된 카르복실산 음이온이 하기 식 (a)-1을 갖고, 상기 요오드화된 페녹시드 음이온이 하기 식 (a)-2를 갖고, 상기 요오드화된 술폰아미드 음이온이 하기 식 (a)-3을 갖는 것인 포지티브형 레지스트 조성물:



식 중, R<sup>1a</sup> 및 R<sup>3a</sup>는 각각 독립적으로 히드록시, 선택적으로 할로겐화된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드로카르빌기, 선택적으로 할로겐화된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드로카르빌옥시기, 선택적으로 할로겐화된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드로카르빌카르보닐기, 선택적으로 할로겐화된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기, 선택적으로 할로겐화된 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 포화 히드로카르빌술폰닐

옥시기, 불소, 염소, 니트로, 시아노,  $-N(R^a)(R^b)$ ,  $-N(R^c)-C(=O)-R^d$ ,  $-N(R^c)-C(=O)-O-R^d$  또는  $-N(R^c)-S(=O)_2-R^d$  이고, n이 2 또는 3일 때, 기  $R^{1a}$  및 기  $R^{3a}$ 는 서로 동일하더라도 좋고, 다르더라도 좋고,

$R^{2a}$ 는 각각 독립적으로 히드록시, 선택적으로 할로겐화된  $C_1-C_6$  포화 히드رو카르빌기, 선택적으로 할로겐화된  $C_1-C_6$  포화 히드رو카르빌옥시기, 선택적으로 할로겐화된  $C_2-C_6$  포화 히드رو카르빌카르보닐기, 선택적으로 할로겐화된  $C_2-C_6$  포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 선택적으로 할로겐화된  $C_1-C_4$  포화 히드رو카르빌술포닐옥시기,  $C_6-C_{10}$  아릴기, 불소, 염소, 브롬, 아미노, 니트로, 시아노,  $-N(R^a)(R^b)$ ,  $-N(R^c)-C(=O)-R^d$ ,  $-N(R^c)-C(=O)-O-R^d$  또는  $-N(R^c)-S(=O)_2-R^d$ 이고, n이 2 또는 3일 때, 기  $R^{2a}$ 는 서로 동일하더라도 좋고, 다르더라도 좋고,

$R^a$  및  $R^b$ 는 각각 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_6$  포화 히드رو카르빌기이고,  $R^c$ 는 수소 또는  $C_1-C_6$  포화 히드رو카르빌기이고,  $R^d$ 는  $C_1-C_6$  포화 히드رو카르빌기 또는  $C_2-C_8$  불포화 지방족 히드رو카르빌기이고,

$R^{4a}$ 는  $C_1-C_{10}$  포화 히드رو카르빌기 또는  $C_6-C_{10}$  아릴기이며, 이 포화 히드رو카르빌기 및 아릴기는 아미노, 니트로, 시아노,  $C_1-C_{12}$  포화 히드رو카르빌기,  $C_1-C_{12}$  포화 히드رو카르빌옥시기,  $C_2-C_{12}$  포화 히드رو카르빌옥시카르보닐기,  $C_2-C_{12}$  포화 히드رو카르빌카르보닐기,  $C_2-C_{12}$  포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 히드록시 또는 할로겐으로 치환되어 있어도 좋고,

$L^1$  및  $L^2$ 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는  $C_1-C_{20}$  2가의 연결기이며, 이 연결기는 에테르 결합, 카르보닐, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술포환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠, 히드록시 또는 카르복시를 포함하고 있어도 좋고,

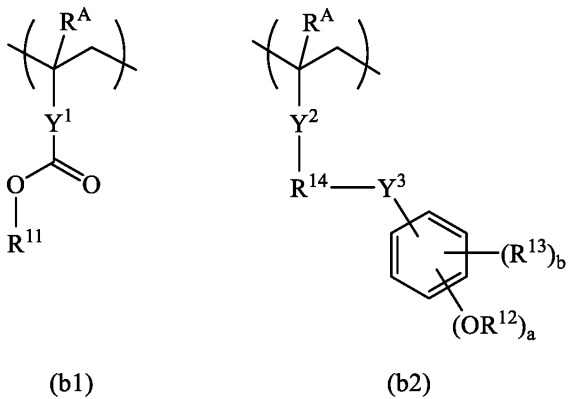
m은 1 내지 5의 정수이고, n은 0 내지 3의 정수이고, m+n의 합은 1 내지 5이다.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머가, 수소가 산 불안정기로 치환된 카르복시기를 갖는 반복 단위 (b1) 또는 수소가 산 불안정기로 치환된 페놀성 히드록시기를 갖는 반복 단위 (b2)를 포함하는 것인 포지티브형 레지스트 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 반복 단위 (b1)이 하기 식 (b1)로 표시되고, 반복 단위 (b2)가 하기 식 (b2)로 표시되는 것인 포지티브형 레지스트 조성물:



식 중,  $R^A$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고,

$Y^1$ 은 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 에스테르 결합, 에테르 결합 및 락톤환에서 선택되는 적어도 1종의

모이어터를 포함하는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 연결기이고,

Y<sup>2</sup>는 단일 결합, 에스테르 결합 또는 아미드 결합이고,

Y<sup>3</sup>은 단일 결합, 에테르 결합 또는 에스테르 결합이고,

R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 각각 독립적으로 산 불안정기이고,

R<sup>13</sup>은 불소, 트리플루오로메틸, 시아노 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드로카르빌기이고,

R<sup>14</sup>는 단일 결합 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알칸디일기이며, 이 알칸디일기는 에테르 결합 또는 에스테르 결합을 포함하고 있어도 좋고,

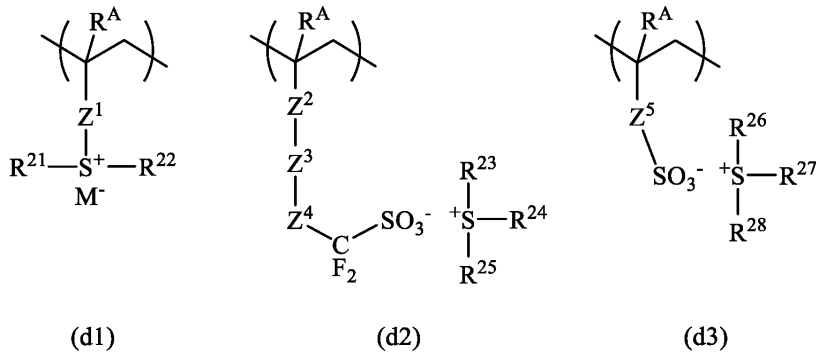
a는 1 또는 2이고, b는 0 내지 4의 정수이고, a+b의 합은 1 내지 5이다.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머가, 히드록시기, 카르복시기, 락톤환, 카보네이트 결합, 티오카보네이트 결합, 카르보닐기, 환상 아세탈기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 시아노기, 아미드 결합, -O-C(=O)-S- 및 -O-C(=O)-NH-에서 선택되는 밀착성의 기를 갖는 반복 단위 (c)를 더 포함하는 것인 포지티브형 레지스트 조성물.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머가 하기 식 (d1) 내지 (d3) 중 어느 하나를 갖는 반복 단위를 더 포함하는 것인 포지티브형 레지스트 조성물:



식 중, R<sup>A</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고,

Z<sup>1</sup>은 단일 결합, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>기, 또는 -O-Z<sup>11</sup>-, -C(=O)-O-Z<sup>11</sup>- 또는 -C(=O)-NH-Z<sup>11</sup>-이고, Z<sup>11</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋고,

Z<sup>2</sup>는 단일 결합 또는 에스테르 결합이고,

Z<sup>3</sup>은 단일 결합, -Z<sup>31</sup>-C(=O)-O-, -Z<sup>31</sup>-O- 또는 -Z<sup>31</sup>-O-C(=O)-이고, Z<sup>31</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합, 브롬 또는 요오드를 포함하고 있어도 좋고,

Z<sup>4</sup>는 메틸렌, 2,2,2-트리플루오로-1,1-에탄디일 또는 카르보닐이고,

$Z^5$ 는 단일 결합, 메틸렌, 에틸렌, 페닐렌, 불소화 페닐렌, 트리플루오로메틸-치환된 페닐렌기,  $-O-Z^{51}-$ ,  $-C(=O)-O-Z^{51}-$  또는  $-C(=O)-NH-Z^{51}-$ 이고,  $Z^{51}$ 은  $C_1-C_6$  지방족 히드록시카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화 페닐렌기 또는 트리플루오로메틸-치환된 페닐렌기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합, 할로겐 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋고,

$R^{21}$  내지  $R^{28}$ 은 각각 독립적으로 할로겐, 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은  $C_1-C_{20}$  히드록시카르빌렌기이고,  $R^{23}$ 과  $R^{24}$  또는  $R^{26}$ 과  $R^{27}$ 의 쌍이 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고,

$M^-$ 는 비구핵성 반대 이온이다.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 산 발생제를 더 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 유기 용제를 더 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 켄처를 더 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 계면활성제를 더 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물.

**청구항 12**

기판 상에 제1항의 포지티브형 레지스트 조성물을 적용하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 고에너지선으로 노광하는 공정, 및 상기 노광된 레지스트막을 현상제에서 현상하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 고에너지선이 i선, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EB 또는 파장 3~15 nm의 EUV인 패턴 형성 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 정규 출원은 35 U.S.C. § 119(a) 하에 일본에서 2021년 11월 24일에 출원된 특허 출원 제2021-190187호에 대한 우선권을 주장하며, 이의 전문은 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 발명은 포지티브형 레지스트 조성물 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005] LSI의 보다 높은 집적화 밀도와 작동 속도에 대한 수요를 충족시키기 위해, 패턴 룰을 감소시키기 위한 노력이 급속히 진행되고 있다. 5G 고속 통신과 인공지능(AI)의 사용이 널리 퍼져서, 이것을 처리하기 위한 고성능 디바이스가 필요하다. 최첨단 미세화 기술로서, 파장 13.5 nm의 EUV를 사용하는 리소그래피에 의한 5 nm 노드의 마이크로전자 디바이스의 제조가 대량으로 구현되고 있다. 차세대 3 nm 노드 디바이스 및 차차세대의 2 nm 노드 디바이스에 있어서 EUV 리소그래피의 적용에 대한 연구가 이루어지고 있다.

[0006] 퍼쳐 크기가 감소함에 따라, 산 확산으로 인한 상의 흐려짐이 문제가 되고 있다. 45 nm 아래의 크기를 갖는 미

세 패턴에 대한 해상성을 확보하기 위해서는, 종래 제안된 바와 같이 용해 콘트라스트의 개선이 중요할 뿐만 아니라, 비특허문헌 1에 제안된 바와 같이 산 확산의 제어도 또한 중요하다. 화학 증폭 레지스트 조성물은 산 확산에 의해서 감도와 콘트라스트를 향상시키도록 설계되기 때문에, 포스트 익스포저 베이킹(PEB)의 온도 및/또는 시간을 감소시킴으로써 산 확산을 최소화하려는 시도가 실패하면, 감도와 콘트라스트의 급격한 저하를 초래한다.

[0007] 별키한 산을 발생시킬 수 있는 산 발생제를 첨가하는 것은 산 확산을 억제하는 데 효과적인 수단이다. 그래서, 중합성 불포화 결합을 갖는 오늄염에 유래하는 반복 단위를 폴리머에 포함하게 하는 것이 제안되어 있다. 생성된 폴리머는 산 발생체로서 기능하며, 이는 폴리머 바운드형 산 발생체라고 한다. 특허문헌 1에는, 특정 술폰산을 발생시킬 수 있는, 중합성 불포화 결합을 갖는 술포늄염 또는 요오도늄염이 개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 주쇄에 직결한 술폰산을 갖는 술포늄염이 개시되어 있다.

[0008] 말단을 수식한 폴리머를 포함하는 레지스트 재료가 제안되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 3은 알킬리튬 개시제를 사용하여 리빙 음이온 중합으로부터 생성된, 말단에 산 불안정기를 붙인 폴리머를 포함하는 레지스트 재료를 개시하고 있다. 특허문헌 4는, 리빙 라디칼 중합(RAFT)으로부터 생성되고 플루오로술폰산을 발생시킬 수 있는 산 발생체가 되는 술포늄염으로 말단이 밀봉된 폴리머를 포함하는 레지스트 재료를 개시하고 있다. 특허문헌 5는 양측에 플루오로술폰산을 발생시킬 수 있는 산 발생체가 되는 술포늄염이 제공된 아조형 중합개시제를 이용하여 중합되어 양 말단에 산 발생체를 붙인 폴리머를 포함하는 레지스트 재료를 개시하고 있다. 그러나, 산 발생체로 말단이 밀봉된 폴리머는, 말단이 움직이기 쉽기 때문에 산 확산을 촉진한다는 결점이 있다.

[0009] 특허문헌 6은 말단에 아미노기를 붙인 폴리머를 포함하는 레지스트 재료를 개시하고 있다. 폴리머 말단의 아미노기는 켄처로서 작용하고, 폴리머가 현상제 내에서 팽윤하지 않게 하지만, 아미노기의 수소 결합에 의해서 폴리머가 서로 응집되도록 한다. 이는 불균일한 산의 확산을 초래하고, 이로 인해 엣지 러프니스가 열화한다.

[0010] 인용 리스트

[0011] 특허문헌 1: JP-A 2006-045311(USP 7482108)

[0012] 특허문헌 2: JP-A 2006-178317

[0013] 특허문헌 3: JP 4132783

[0014] 특허문헌 4: JP-A 2014-065896

[0015] 특허문헌 5: JP-A 2013-001850

[0016] 특허문헌 6: JP-A 2003-301006

[0017] 비특허문헌 1: SPIE Vol. 3331 p531(1998)

**발명의 내용**

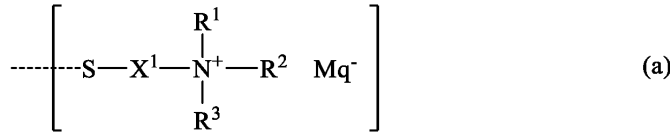
[0018] 본 발명의 목적은 산의 확산이 제어되고, 종래의 포지티브형 레지스트 조성물을 웃도는 높은 해상도를 나타내고, 노광 및 현상 후 감소된 엣지 러프니스 또는 치수 불균일을 갖는 양호한 프로파일의 패턴을 형성하는 포지티브형 레지스트 조성물, 및 상기 레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 고해상도, 낮은 엣지 러프니스 및 작은 치수 불균일을 포함하는, 최근 요건을 충족할 수 있는 포지티브형 레지스트 재료를 찾기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 본 발명자들은 다음을 발견하였다. 요건을 충족하기 위해서는, 산 확산 거리를 최소화해야하고, 알칼리 현상제 내에서의 팽윤을 억제해야 한다. 켄처가 되는 아미노기로 폴리머의 말단이 밀봉되는 경우, 산 확산이 최소화되고, 팽윤을 감소시키는 효과가 발휘된다. EUV 노광 시의 폴리머 흡수를 증가시키기 위해서, 아미노기는 요오드화된 산과 조합되어 염을 형성한다. 산 발생체의 산 발생 부위가 늘어나 균일하게 분포되어, 엣지 러프니스 및 치수 균일성이 개선된다. 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물의 베이스 폴리머로서 상기 폴리머를 사용하여 만족스러운 결과를 얻었다.

[0020] 더욱이, 용해 콘트라스트를 개선하기 위해서, 상기 베이스 폴리머에 수소가 산 불안정기로 치환된 카르복시기 또는 페놀성 히드록시기를 갖는 반복 단위를 도입한다. 그러면, 노광 전후의 알칼리 용해 속도의 상당히 증가된 콘트라스트, 현저한 산 확산 억제 효과, 고해상도, 노광 후의 양호한 패턴 프로파일, 감소된 엣지 러프니스(LWR), 및 개선된 치수 불균일성(CDU)을 갖는 포지티브형 레지스트 조성물을 얻을 수 있다. 따라서, 조성물은 VLSI 제조용 및 포토마스크의 미세 패턴 형성 재료로서 적합하다.

[0021] 한 양태에서, 본 발명은 술포드기에 연결된, 요오드화된 산의 암모늄 염으로 말단이 밀봉된 베이스 폴리머를 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물을 제공한다.

[0022] 바람직한 실시양태에서, 베이스 폴리머는 하기 식 (a)로 표시되는 말단 구조를 갖는다.

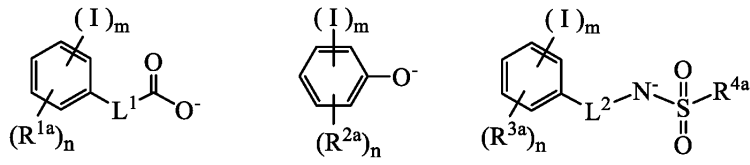


[0023] 식 중, X<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드록시, 에테르, 에스테르, 카보네이트, 우레탄, 락톤환, 술포환 및 할로젠에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하고 있어도 좋다.

[0024] R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 히드록시, 알코올, 에테르, 에스테르, 티오에테르, 티오에스테르, 티오노에스테르, 디티오에스테르, 아미노, 히드라지드, 니트로, 및 시아노에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하고 있어도 좋고, X<sup>1</sup> 및 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup> 중 적어도 2개가 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>가 서로 결합하여 =C(R<sup>1A</sup>)(R<sup>2A</sup>)를 형성하여도 좋다. 식 중, R<sup>1A</sup> 및 R<sup>2A</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> 히드록시, 알코올, 에테르, 에스테르, 티오에테르, 티오에스테르, 티오노에스테르, 디티오에스테르, 아미노, 히드라지드, 니트로, 및 시아노에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하고 있어도 좋고, R<sup>2A</sup>와 R<sup>3</sup>이 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 및 질소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 이 고리는 선택적으로 이중 결합, 산소, 황 또는 질소를 포함한다.

[0025] Mq<sup>-</sup>는 요오드화된 카르복실산 음이온, 요오드화된 페녹시드 음이온 또는 요오드화된 술포아미드 음이온이다. 파선은 원자가 결합을 나타낸다.

[0026] 바람직한 실시양태에서, 상기 요오드화된 카르복실산 음이온이 하기 식 (a)-1을 갖고, 상기 요오드화된 페녹시드 음이온이 하기 식 (a)-2를 갖고, 상기 요오드화된 술포아미드 음이온이 하기 식 (a)-3을 갖는다.



(a)-1                      (a)-2                      (a)-3

[0027] 식 중, R<sup>1a</sup> 및 R<sup>3a</sup>는 각각 독립적으로 히드록시, 선택적으로 할로젠화된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록시, 선택적으로 할로젠화된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록시, 선택적으로 할로젠화된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록시, 선택적으로 할로젠화된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록시, 선택적으로 할로젠화된 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 포화 히드록시, 불소, 염소, 니트로, 시아노, -N(R<sup>a</sup>)(R<sup>b</sup>), -N(R<sup>c</sup>)-C(=O)-R<sup>d</sup>, -N(R<sup>c</sup>)-C(=O)-O-R<sup>d</sup>, 또는 -N(R<sup>c</sup>)-S(=O)<sub>2</sub>-R<sup>d</sup>이고, n이 2 또는 3일 때, 기 R<sup>1a</sup> 및 기 R<sup>3a</sup>는 동일하더라도 좋고, 다르더라도 좋다.

[0028] R<sup>2a</sup>는 각각 독립적으로 히드록시, 선택적으로 할로젠화된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록시, 선택적으로 할로젠화된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록시, 선택적으로 할로젠화된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록시, 선택적으로 할로젠화된 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록시, 선택적으로 할로젠화된 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 포화 히드록시, 불소, 염소, 브롬, 아미노, 니트로, 시아노, -N(R<sup>a</sup>)(R<sup>b</sup>), -N(R<sup>c</sup>)-C(=O)-R<sup>d</sup>, -N(R<sup>c</sup>)-C(=O)-O-R<sup>d</sup>, 또는 -N(R<sup>c</sup>)-S(=O)<sub>2</sub>-R<sup>d</sup>이고, n이 2 또는 3일 때, 기 R<sup>2a</sup>는 서로 동일하더라도 좋고, 다르더라도 좋다. R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 각각



독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드رو카르빌기이고, R<sup>c</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드رو카르빌기이고, R<sup>d</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드رو카르빌기 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 불포화 지방족 히드رو카르빌기이다.

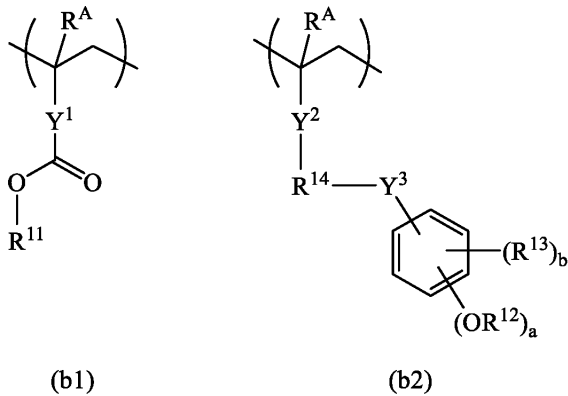
[0031] R<sup>4a</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 포화 히드رو카르빌기 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 아릴기이며, 이 포화 히드رو카르빌기 및 아릴기는 아미노, 니트로, 시아노, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 포화 히드رو카르빌기, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 포화 히드رو카르빌옥시기, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 포화 히드رو카르빌옥시카르보닐기, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 포화 히드رو카르빌카르보닐기, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 히드록시 또는 할로젠으로 치환되어 있어도 좋다.

[0032] L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 2가의 연결기이며, 이 연결기는 에테르 결합, 카르보닐, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술포환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠, 히드록시 또는 카르복시를 포함하고 있어도 좋다.

[0033] 첨자 m은 1 내지 5의 정수이고, n은 0 내지 3의 정수이고, m+n의 합은 1 내지 5이다.

[0034] 바람직한 실시양태에서, 상기 베이스 폴리머가, 수소가 산 불안정기로 치환된 카르복시기를 갖는 반복 단위 (b1) 또는 수소가 산 불안정기로 치환된 페놀성 히드록시기를 갖는 반복 단위 (b2)를 포함한다.

[0035] 구체적으로, 반복 단위 (b1)은 하기 식 (b1)로 표시되고, 반복 단위 (b2)는 하기 식 (b2)로 표시된다.

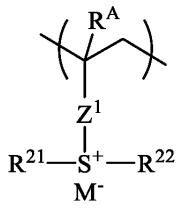


[0036]

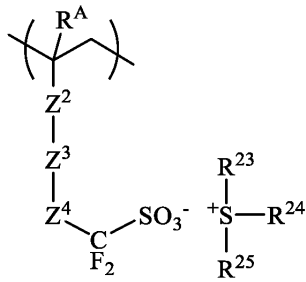
[0037] 식 중, R<sup>A</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다. Y<sup>1</sup>은 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 에스테르 결합, 에테르 결합 및 락톤환에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 연결기이다. Y<sup>2</sup>는 단일 결합, 에스테르 결합 또는 아마이드 결합이다. Y<sup>3</sup>은 단일 결합, 에테르 결합 또는 에스테르 결합이다. R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 각각 독립적으로 산 불안정기이다. R<sup>13</sup>은 불소, 트리플루오로메틸, 시아노 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드رو카르빌기이다. R<sup>14</sup>는 단일 결합 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알칸디일기이며, 이 알칸디일기는 에테르 결합 또는 에스테르 결합을 포함하고 있어도 좋다. 첨자 "a"는 1 또는 2이고, "b"는 0 내지 4의 정수이고, a+b의 합은 1 내지 5이다.

[0038] 바람직한 실시양태에서, 상기 베이스 폴리머가 히드록시기, 카르복시기, 락톤환, 카보네이트 결합, 티오카보네이트 결합, 카르보닐기, 환상 아세탈기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술포산 에스테르 결합, 시아노기, 아마이드 결합, -O-C(=O)-S-, 및 -O-C(=O)-NH-에서 선택되는 밀착성의 기를 갖는 반복 단위 (c)를 더 포함한다.

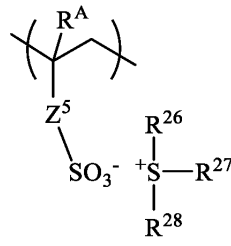
[0039] 바람직한 실시양태에서, 상기 베이스 폴리머가 하기 식 (d1) 내지 (d3) 중 어느 하나를 갖는 반복 단위를 더 포함한다.



(d1)



(d2)



(d3)

[0040]

[0041]

식 중, R<sup>A</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다. Z<sup>1</sup>은 단일 결합, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 기, 또는 -O-Z<sup>11</sup>-, -C(=O)-O-Z<sup>11</sup>- 또는 -C(=O)-NH-Z<sup>11</sup>-이고, Z<sup>11</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. Z<sup>2</sup>는 단일 결합 또는 에스테르 결합이다. Z<sup>3</sup>은 단일 결합, -Z<sup>31</sup>-C(=O)-O-, -Z<sup>31</sup>-O- 또는 -Z<sup>31</sup>-O-C(=O)-이고, 여기서 Z<sup>31</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합, 브롬 또는 요오드를 포함하고 있어도 좋다.

[0042]

Z<sup>4</sup>는 메틸렌, 2,2,2-트리플루오로-1,1-에탄디일 또는 카르보닐이다. Z<sup>5</sup>는 단일 결합, 메틸렌, 에틸렌, 페닐렌, 불소화 페닐렌, 트리플루오로메틸-치환된 페닐렌기, -O-Z<sup>51</sup>-, -C(=O)-O-Z<sup>51</sup>- 또는 -C(=O)-NH-Z<sup>51</sup>-이고, 여기서 Z<sup>51</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 지방족 히드رو카르빌렌기, 페닐렌기, 불소화 페닐렌기, 또는 트리플루오로메틸-치환된 페닐렌기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합, 할로젠 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. R<sup>21</sup> 내지 R<sup>28</sup>은 각각 독립적으로 할로젠 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드رو카르빌기이고, R<sup>23</sup>과 R<sup>24</sup> 또는 R<sup>26</sup>과 R<sup>27</sup>의 쌍이 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. M<sup>-</sup>는 비구형성 반대 이온이다.

[0043]

포지티브형 레지스트 조성물은 산 발생제, 유기 용제, 켄처, 및/또는 계면활성제를 더 포함한다.

[0044]

또 다른 양태에서, 본 발명은 기판 상에 본원에 정의된 포지티브형 레지스트 조성물을 적용하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 고에너지선으로 노광하는 공정, 및 상기 노광된 레지스트막을 현상제에서 현상하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0045]

전형적으로, 상기 고에너지선은 i선, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EB 또는 파장 3~15 nm의 EUV이다.

[0046]

본 발명의 유리한 효과

[0047]

본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 현저한 산 확산을 억제하는 효과, 노광 후의 알칼리 용해 속도의 상당히 증가된 콘트라스트, 및 고해상도를 갖고, 노광 및 현상 후의 감소된 앓지 러프니스 및 개선된 CDU를 갖는 양호한 프로파일의 패턴을 형성한다. 이러한 특성으로 인해, 레지스트 조성물은 상업적 적용에 완전히 유용하고, EB 리소그래피에 의한 포토마스크용 또는 EB 또는 EUV 리소그래피에 의한 VLSI용 미세 패턴 형성 재료로서 가장 적합하다. 본 발명의 레지스트 조성물은 반도체 회로 형성에 있어서의 리소그래피뿐만 아니라, 마스크 회로 패턴의 형성, 마이크로머신, 및 박막 자기 헤드 회로 형성에도 사용할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0048]

본원에 사용된 바와 같이, 단수 형태("a," "an" 및 "the")는, 문맥상 달리 명확하게 지시하지 않는 한, 복수의 지시 대상을 포함한다. "선택적" 또는 "선택적으로"는 후속적으로 기재되는 사건 또는 상황이 발생할 수도 있고 발생하지 않을 수도 있음을 의미하며, 그 기재는 사건 또는 상황이 발생하는 경우와 발생하지 않는 경우를 포함

한다. 표기법(C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>)은 기당 n 내지 m개의 탄소 원자를 포함하는 기를 의미한다. 화학식에서, 파선은 원자가 결합을 나타내고; Me는 메틸을, Ac는 아세틸을 나타낸다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "할로겐화된"은 할로겐-치환된 또는 할로겐-함유 화합물 또는 기를 지칭한다. 마찬가지로, 용어 "요오드화된"은 요오드-치환된 또는 요오드-함유 화합물 또는 기를 지칭한다. 용어 "기" 및 "모이어티"는 상호교환가능하다.

[0049] 약어 및 두문자어는 다음과 같은 의미를 갖는다.

[0050] EB: 전자선

[0051] EUV: 극단 자외선

[0052] Mw: 중량 평균 분자량

[0053] Mn: 수평균 분자량

[0054] Mw/Mn: 분자량 분포 또는 분산

[0055] GPC: 겔 투과 크로마토그래피

[0056] PEB: 포스트 익스포저 베이킹

[0057] PAG: 광산 발생제

[0058] LWR: 선폭 러프니스

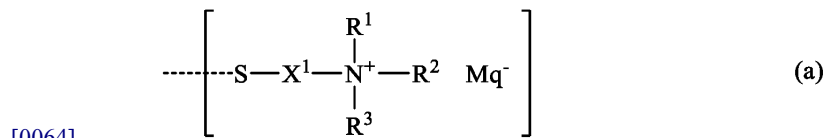
[0059] CDU: 임계 치수 균일성

[0060] 포지티브형 레지스트 조성물

[0061] 베이스 폴리머

[0062] 본 발명의 한 실시양태는 술폰드기에 연결된, 요오드화된 산의 암모늄염으로 말단이 밀봉된 베이스 폴리머를 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물이다.

[0063] 바람직하게는, 베이스 폴리머는 이하, 말단 구조 (a)라고도 하는, 하기 식 (a)로 표시되는 말단 구조를 갖는다.



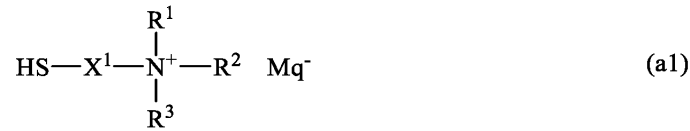
[0065] 식 (a) 중, X<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드로카르빌렌기이며, 이 히드로카르빌렌기는 히드록시, 에테르 결합, 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 우레탄 결합, 락톤환, 술폰환 및 할로겐에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하고 있어도 좋다. 상기 히드로카르빌렌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 메탄디일, 에탄-1,1-디일, 에탄-1,2-디일, 프로판-1,3-디일, 부탄-1,4-디일, 펜탄-1,5-디일, 헥산-1,6-디일, 헵탄-1,7-디일, 옥탄-1,8-디일, 노난-1,9-디일, 데칸-1,10-디일, 운데칸-1,11-디일, 및 도데칸-1,12-디일 등의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알칸디일기; 시클로펜탄디일, 시클로헥산디일, 노르보르난디일, 및 아다만탄디일 등의 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 환식 포화 히드로카르빌렌기; 비닐렌 및 프로펜-1,3-디일 등의 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 불포화 지방족 히드로카르빌렌기; 페닐렌 및 나프틸렌 등의 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴렌기; 및 이들의 조합이 포함된다.

[0066] 식 (a) 중, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> 히드로카르빌기이며, 이 히드로카르빌기는 할로겐, 히드록시, 카르복시, 에테르 결합, 에스테르 결합, 티오에테르 결합, 티오에스테르 결합, 티오노에스테르 결합, 디티오에스테르 결합, 아미노, 히드라지드, 니트로 및 시아노에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하고 있어도 좋다. 상기 히드로카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 및 이코실 등의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬기; 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로프로필메틸, 4-메틸시클로헥실, 시클로헥실메틸, 노르보르닐, 및 아다만틸 등의 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 환식 포화 히드로카르빌기; 비닐, 프로페닐, 부테닐 및

헥세닐 등의 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알케닐기; 에틸닐, 프로피닐, 부틸닐, 2-시클로헥실에틸닐 및 2-페닐에틸닐 등의 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알키닐기; 시클로헥세닐 및 노르보르네닐 등의 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 환식 불포화 지방족 히드록아르빌기; 페닐, 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, 이소프로필페닐, n-부틸페닐, 이소부틸페닐, sec-부틸페닐, tert-부틸페닐, 나프틸, 메틸나프틸, 에틸나프틸, n-프로필나프틸, 이소프로필나프틸, n-부틸나프틸, 이소부틸나프틸, sec-부틸나프틸, 및 tert-부틸나프틸 등의 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴기; 및 벤질 및 페네틸 등의 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 아릴킬기 등을 들 수 있다.

[0067] X<sup>1</sup> 및 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup> 중 적어도 2개가 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>가 서로 결합하여 =C(R<sup>1A</sup>)(R<sup>2A</sup>)를 형성하여도 좋다. R<sup>1A</sup> 및 R<sup>2A</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> 히드록아르빌기이며, 이 히드록아르빌기는 산소, 황 또는 질소를 포함하고 있어도 좋다. 적합한 히드록아르빌기로서는 전술한 것과 같은 것을 들 수 있다. 또한, R<sup>2A</sup>와 R<sup>3</sup>이 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 및 질소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 이 고리 중에, 이중 결합, 산소, 황 또는 질소를 포함하고 있어도 좋다.

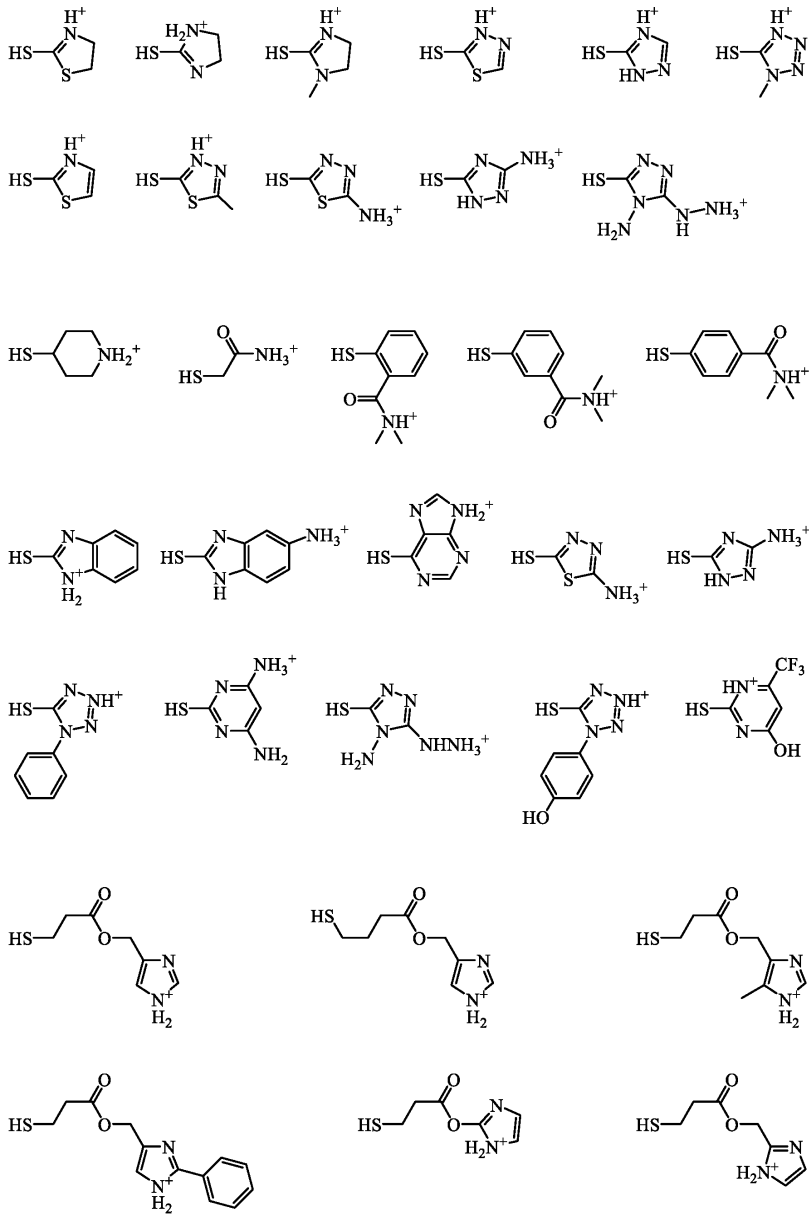
[0068] 폴리머 말단에 술폰드기에 연결된, 요오드화된 산의 암모늄염을 붙이기 위해서는, 예를 들어, 하기에 나타낸 식 (a1)을 갖는 티올 화합물을 연쇄이동제로서 이용한다. 식 (a1)을 갖는 화합물을 중합 전 또는 중합 중에 중합액에 첨가하여 중합 반응을 수행한다. 중합개시제가 분해되어 라디칼이 발생하고, 이는 티올 화합물로 연쇄 이동하여 중합이 시작되고, 이에 의해 말단이 상기 암모늄염으로 밀봉된 폴리머가 형성된다.



[0069]

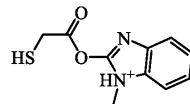
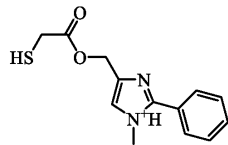
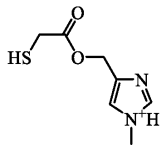
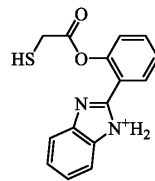
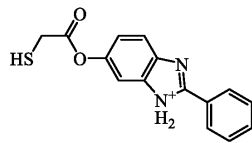
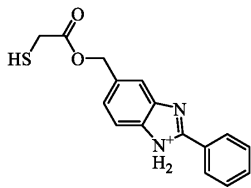
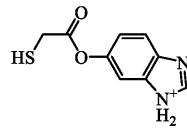
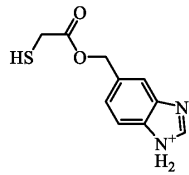
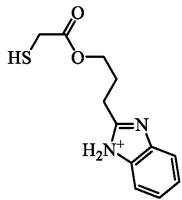
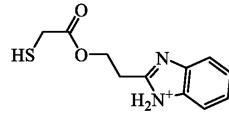
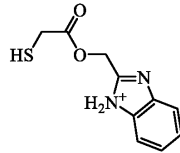
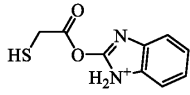
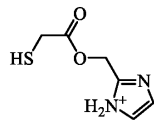
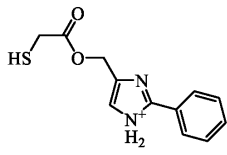
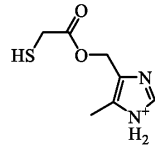
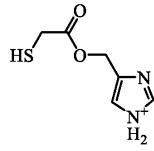
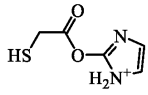
[0070] 식 중, X<sup>1</sup> 및 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>은 상기 정의된 바와 동일하고, Mq<sup>-</sup>는 후술한다.





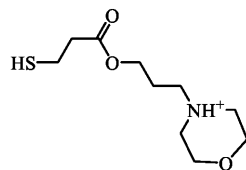
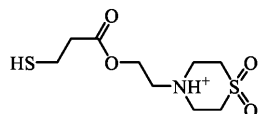
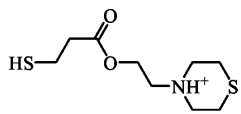
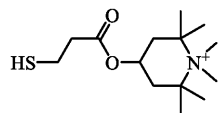
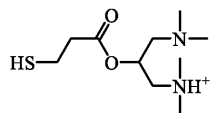
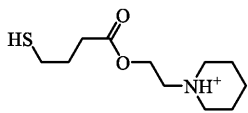
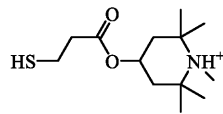
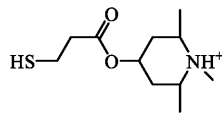
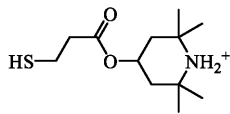
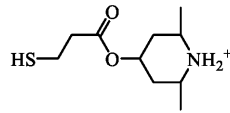
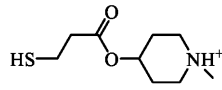
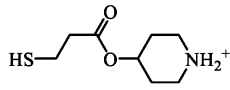
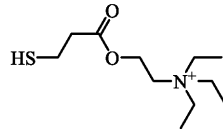
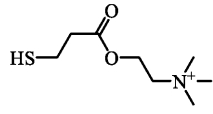
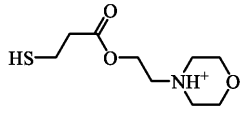
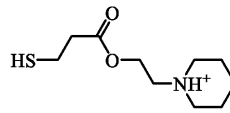
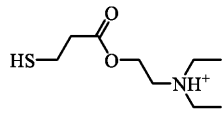
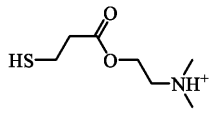
[0073]



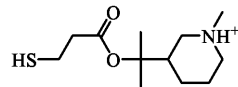
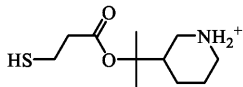
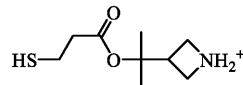
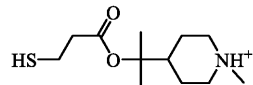
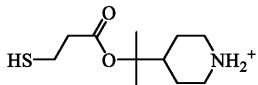
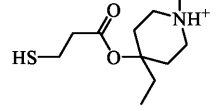
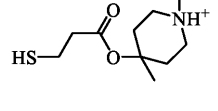
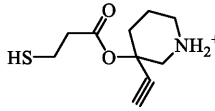
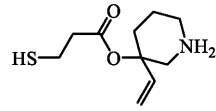
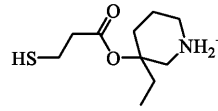
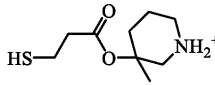
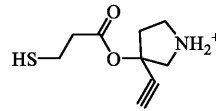
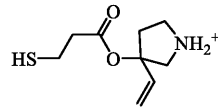
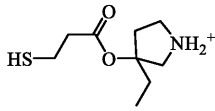
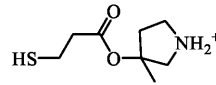
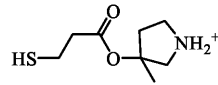
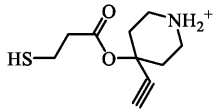
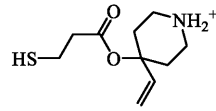
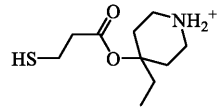
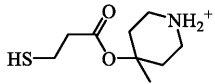


[0075]

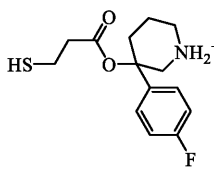
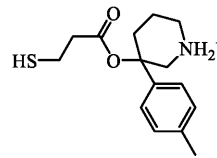
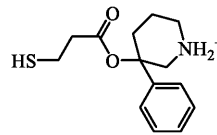
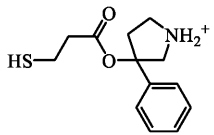
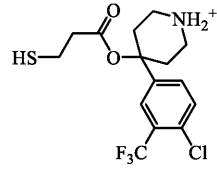
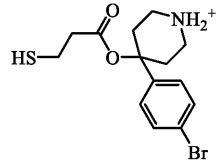
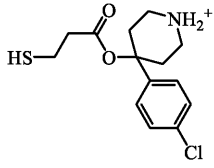
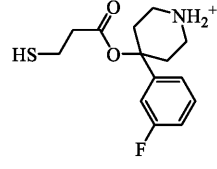
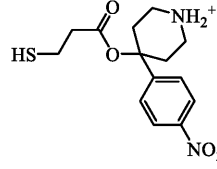
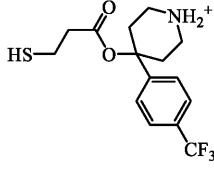
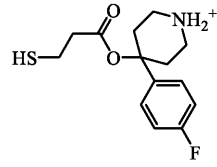
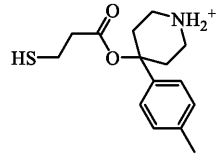
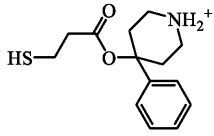




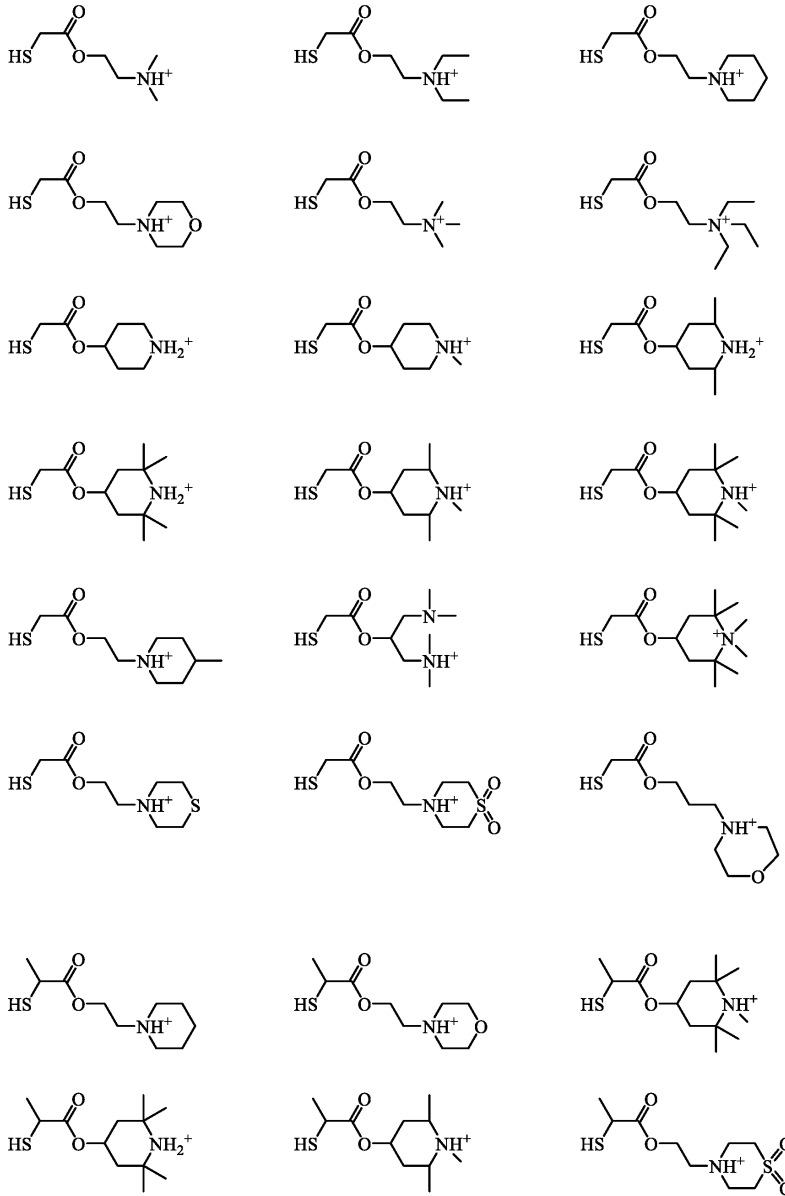
[0076]



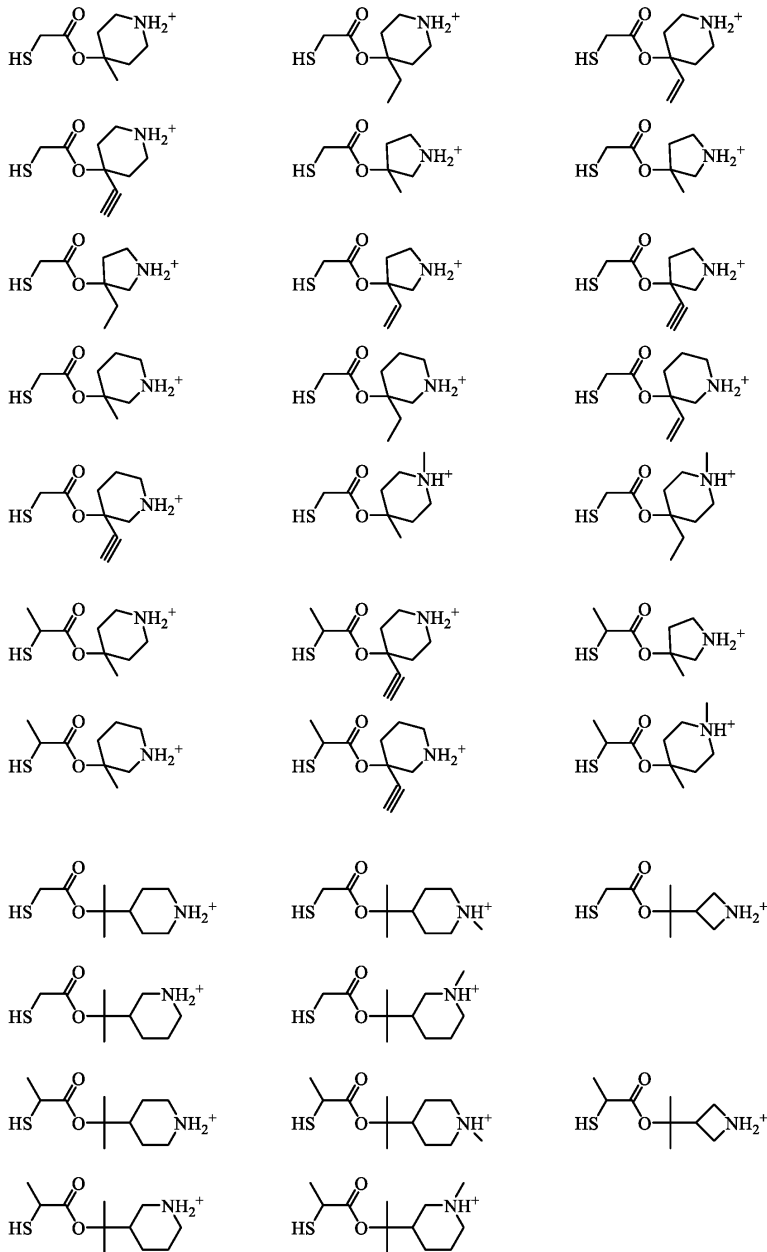
[0077]



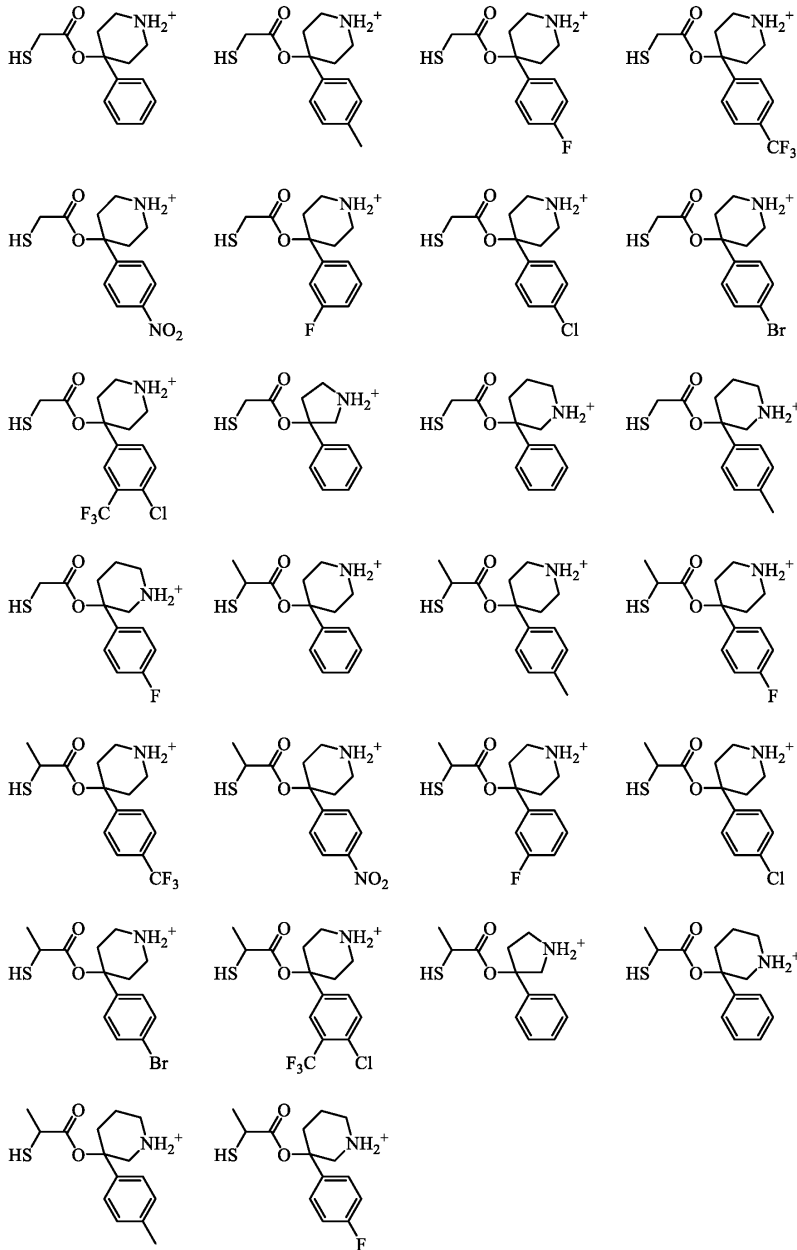
[0078]



[0079]



[0080]



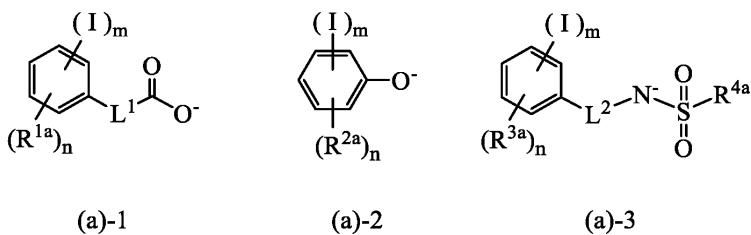
[0081]

[0082]

식 (a) 및 (a1) 중,  $Mq^-$  는 요오드화된 카르복실산 음이온, 요오드화된 페녹시드 음이온 또는 요오드화된 술폰아미드 음이온이다.

[0083]

바람직하게는, 상기 요오드화된 카르복실산 음이온은 하기 식 (a)-1을 갖고; 상기 요오드화된 페녹시드 음이온은 하기 식 (a)-2를 갖고; 상기 요오드화된 술폰아미드 음이온은 하기 식 (a)-3을 갖는다.



[0084]

[0085]

식 (a)-1 및 (a)-3 중,  $R^{1a}$  및  $R^{3a}$  는 각각 독립적으로 히드록시, 선택적으로 할로겐화된  $C_1-C_6$  포화 히드رو카르빌기, 선택적으로 할로겐화된  $C_1-C_6$  포화 히드رو카르빌옥시기, 선택적으로 할로겐화된  $C_2-C_6$  포화 히드رو카르빌카르보닐기, 선택적으로 할로겐화된  $C_2-C_6$  포화 히드رو카르빌카르보닐옥시기, 선택적으로 할로겐화된  $C_1-C_4$  포화 히드

로카르빌술포닐옥시기, 불소, 염소, 니트로, 시아노,  $-N(R^a)(R^b)$ ,  $-N(R^c)-C(=O)-R^d$ ,  $-N(R^c)-C(=O)-O-R^d$  또는  $-N(R^c)-S(=O)_2-R^d$ 이다. n이 2 또는 3일 때, 기  $R^{1a}$ 는 서로 동일하더라도 좋고, 다르더라도 좋고, 기  $R^{3a}$ 는 서로 동일하더라도 좋고, 다르더라도 좋다.

[0086] 식 (a)-2 중,  $R^{2a}$ 는 각각 독립적으로 히드록시, 선택적으로 할로겐화된  $C_1-C_6$  포화 히드로카르빌기, 선택적으로 할로겐화된  $C_1-C_6$  포화 히드로카르빌옥시기, 선택적으로 할로겐화된  $C_2-C_6$  포화 히드로카르빌카르보닐기, 선택적으로 할로겐화된  $C_2-C_6$  포화 히드로카르빌카르보닐옥시기, 선택적으로 할로겐화된  $C_1-C_4$  포화 히드로카르빌술포닐옥시기,  $C_6-C_{10}$  아틸기, 불소, 염소, 브롬, 아미노, 니트로, 시아노,  $-N(R^a)(R^b)$ ,  $-N(R^c)-C(=O)-R^d$ ,  $-N(R^c)-C(=O)-O-R^d$  또는  $-N(R^c)-S(=O)_2-R^d$ 이다. n이 2 또는 3일 때, 기  $R^{2a}$ 는 서로 동일하더라도 좋고, 다르더라도 좋다.

[0087]  $R^a$  및  $R^b$ 는 각각 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_6$  포화 히드로카르빌기이다.  $R^c$ 는 수소 또는  $C_1-C_6$  포화 히드로카르빌기이다.  $R^d$ 는  $C_1-C_6$  포화 히드로카르빌기 또는  $C_2-C_8$  불포화 지방족 히드로카르빌기이다.

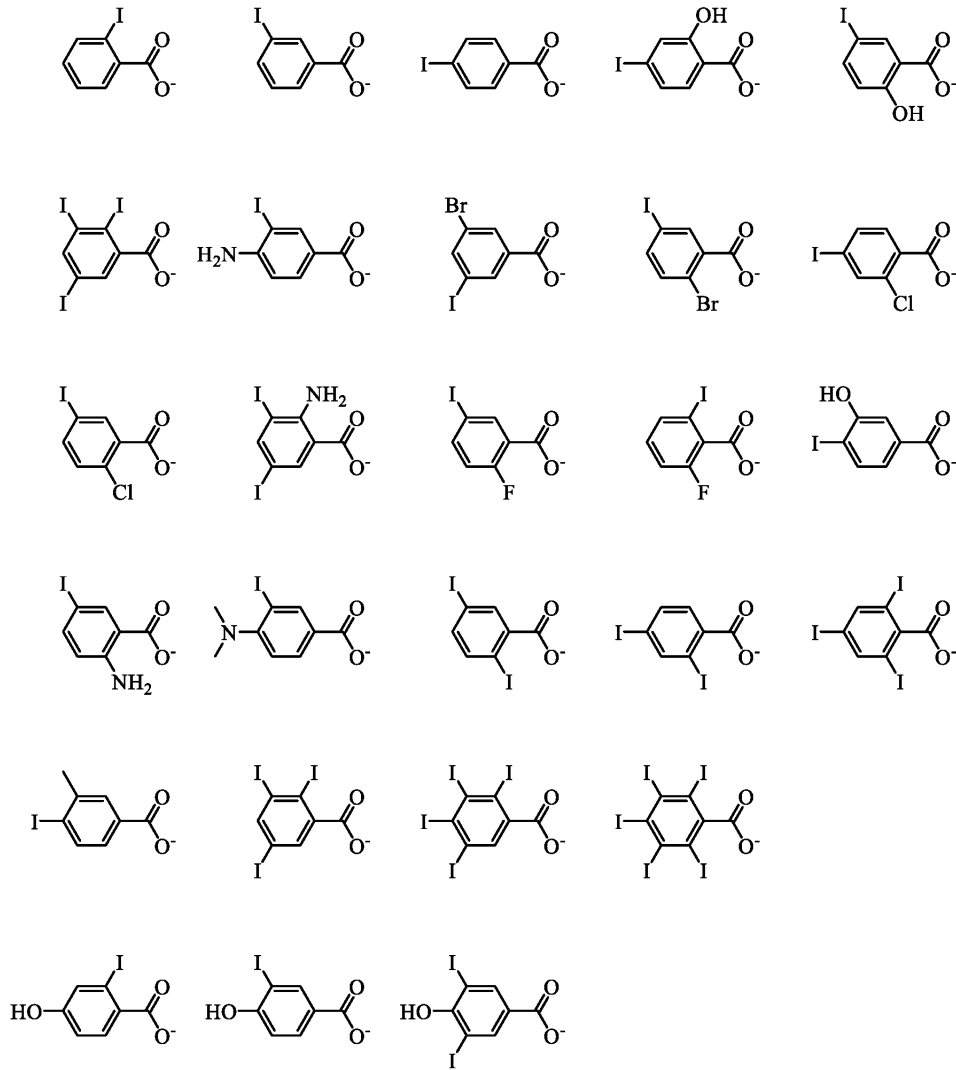
[0088]  $R^{1a}$  내지  $R^{3a}$  및  $R^a$  내지  $R^d$ 로 표시되는,  $C_1-C_6$  포화 히드로카르빌기 및  $C_1-C_6$  포화 히드로카르빌옥시기의 포화 히드로카르빌부는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 및 n-헥실 등의  $C_1-C_6$  알킬기; 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸 및 시클로헥실 등의  $C_3-C_6$  시클로알킬기 등을 들 수 있다.  $R^{1a}$  내지  $R^{3a}$  및  $R^a$  내지  $R^d$ 로 표시되는,  $C_2-C_6$  포화 히드로카르빌카르보닐기 및  $C_2-C_6$  포화 히드로카르빌카르보닐옥시기의 포화 히드로카르빌부의 예로서는, 전술한 포화 히드로카르빌기의 예이나, 그 중 탄소 원자가 1~4개인 것을 들 수 있다. 상기  $C_1-C_4$  포화 히드로카르빌술포닐옥시기의 포화 히드로카르빌부의 예로서는, 전술한 포화 히드로카르빌기의 예이나, 그 중 탄소 원자가 1~4개인 것을 들 수 있다.  $C_6-C_{10}$  아틸기  $R^{2a}$ 의 예로서는 페닐 및 나프틸 등을 들 수 있다.

[0089] 식 (a)-3 중,  $R^{4a}$ 는  $C_1-C_{10}$  포화 히드로카르빌기 또는  $C_6-C_{10}$  아틸기이다. 상기 포화 히드로카르빌기 및 아틸기는, 아미노, 니트로, 시아노,  $C_1-C_{12}$  포화 히드로카르빌기,  $C_1-C_{12}$  포화 히드로카르빌옥시기,  $C_2-C_{12}$  포화 히드로카르빌옥시카르보닐기,  $C_2-C_{12}$  포화 히드로카르빌카르보닐기,  $C_2-C_{12}$  포화 히드로카르빌카르보닐옥시기, 히드록시 또는 할로겐으로 치환되어 있어도 좋다. 상기 포화 히드로카르빌기, 그리고 포화 히드로카르빌옥시기, 포화 히드로카르빌옥시카르보닐기, 포화 히드로카르빌카르보닐기 및 포화 히드로카르빌카르보닐옥시기의 포화 히드로카르빌부는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, 및 n-데실 등의  $C_1-C_{10}$  알킬기; 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 노르보르닐, 및 아다만틸 등의  $C_3-C_{10}$  환식 포화 히드로카르빌기를 들 수 있다. 상기  $C_6-C_{10}$  아틸기의 예로서는 페닐 및 나프틸 등을 들 수 있다.

[0090] 식 (a)-1 및 (a)-3 중,  $L^1$  및  $L^2$ 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는  $C_1-C_{20}$  2가의 연결기이며, 이 연결기는 에테르 결합, 카르보닐, 에스테르 결합, 아미드 결합, 술포환, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠, 히드록시 또는 카르복시를 포함하고 있어도 좋다.

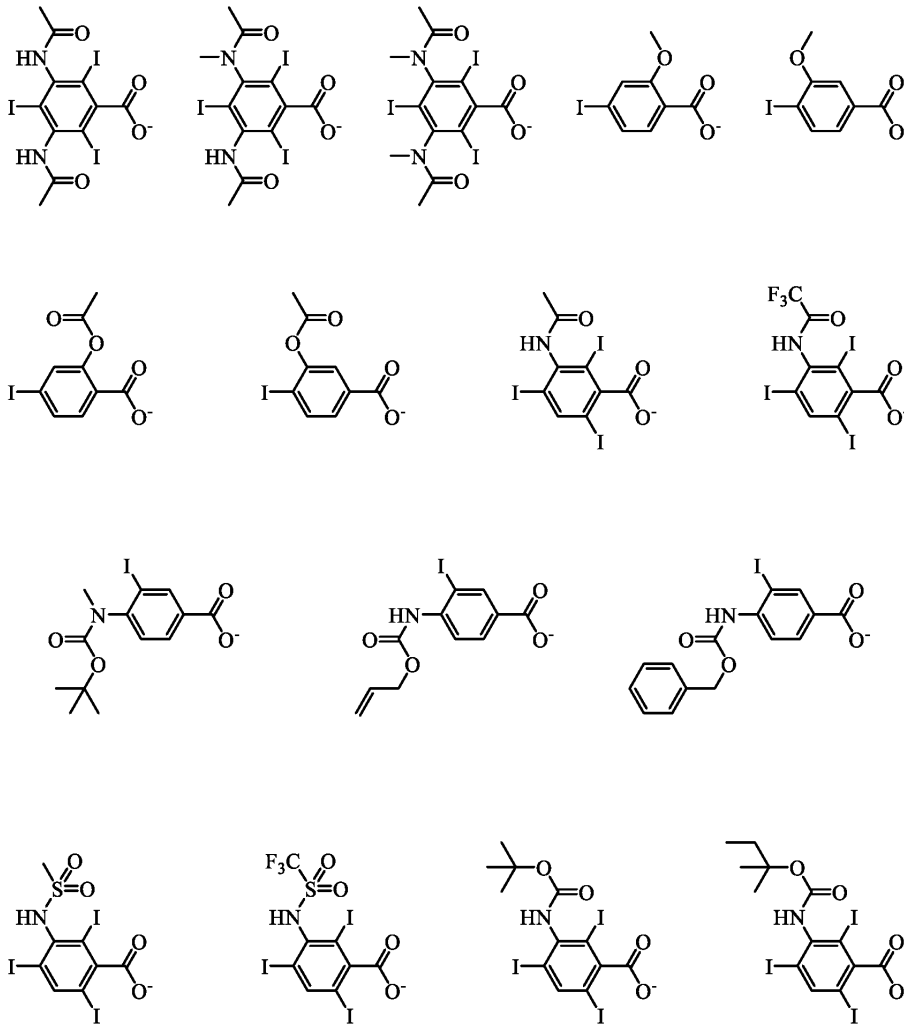
[0091] 식 (a)-1 내지 (a)-3 중, m은 1 내지 5의 정수이고, n은 0 내지 3의 정수이고, m+n의 합은 1 내지 5이다.

[0092] 상기 요오드화된 카르복실산 음이온의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

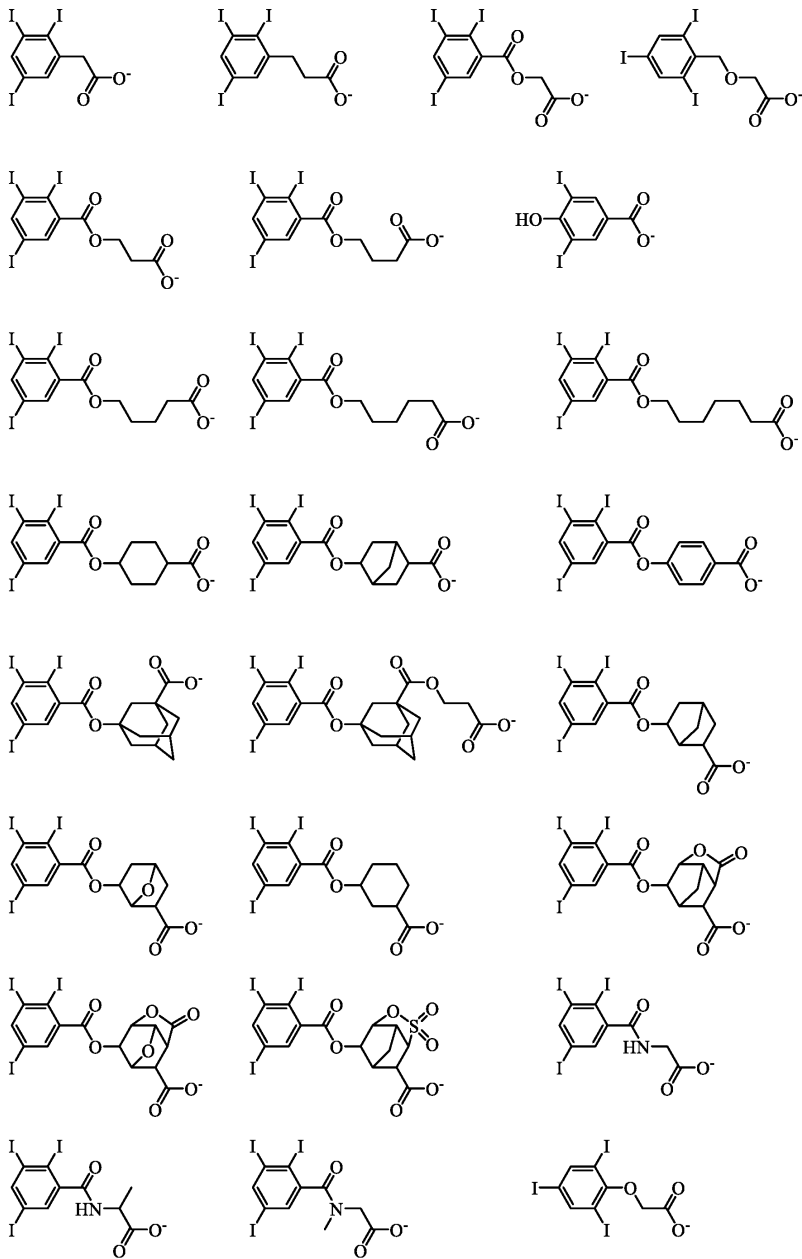


[0093]

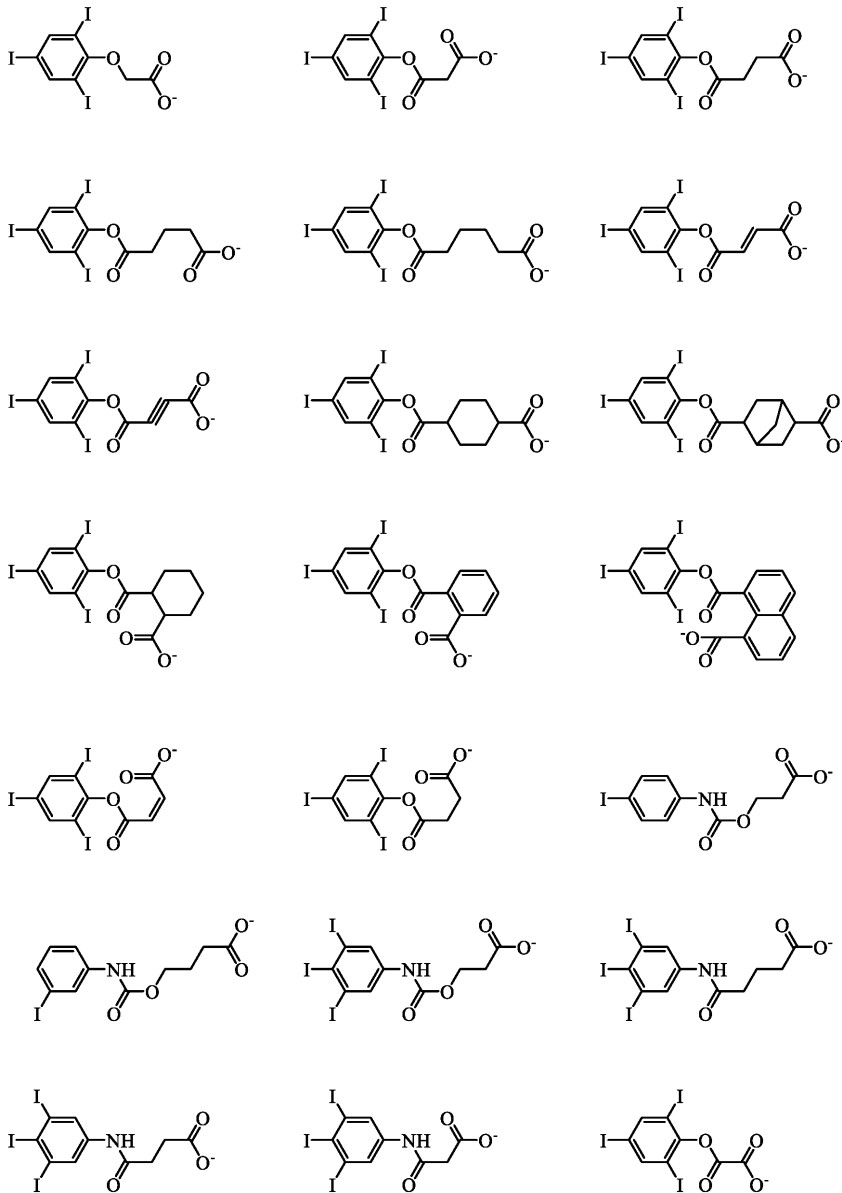




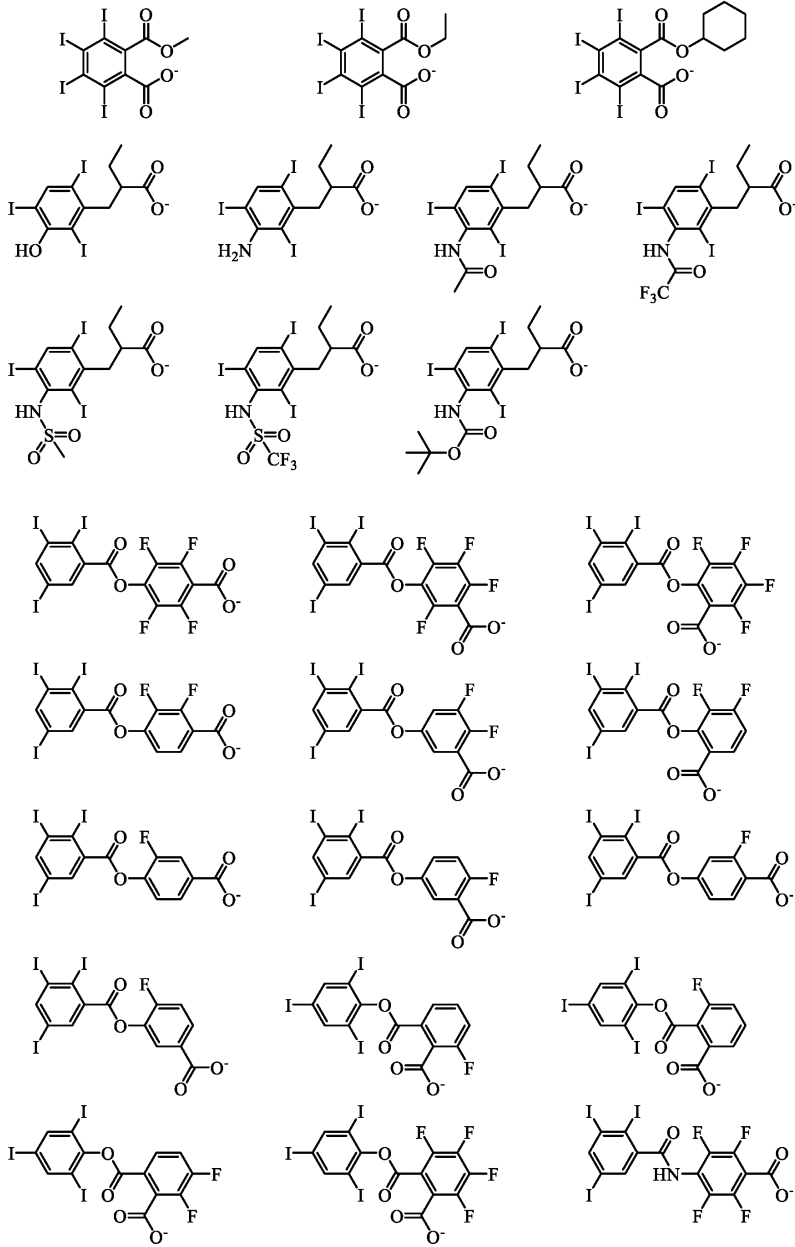
[0094]



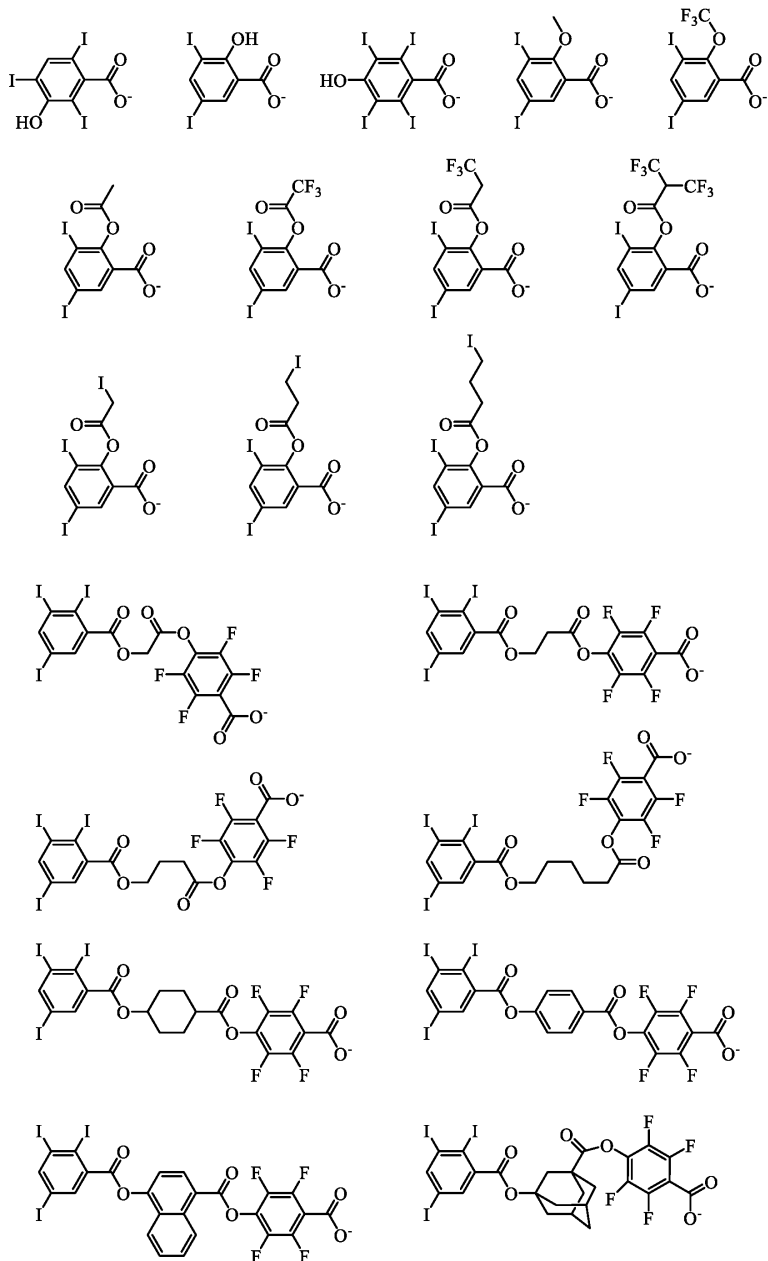
[0095]



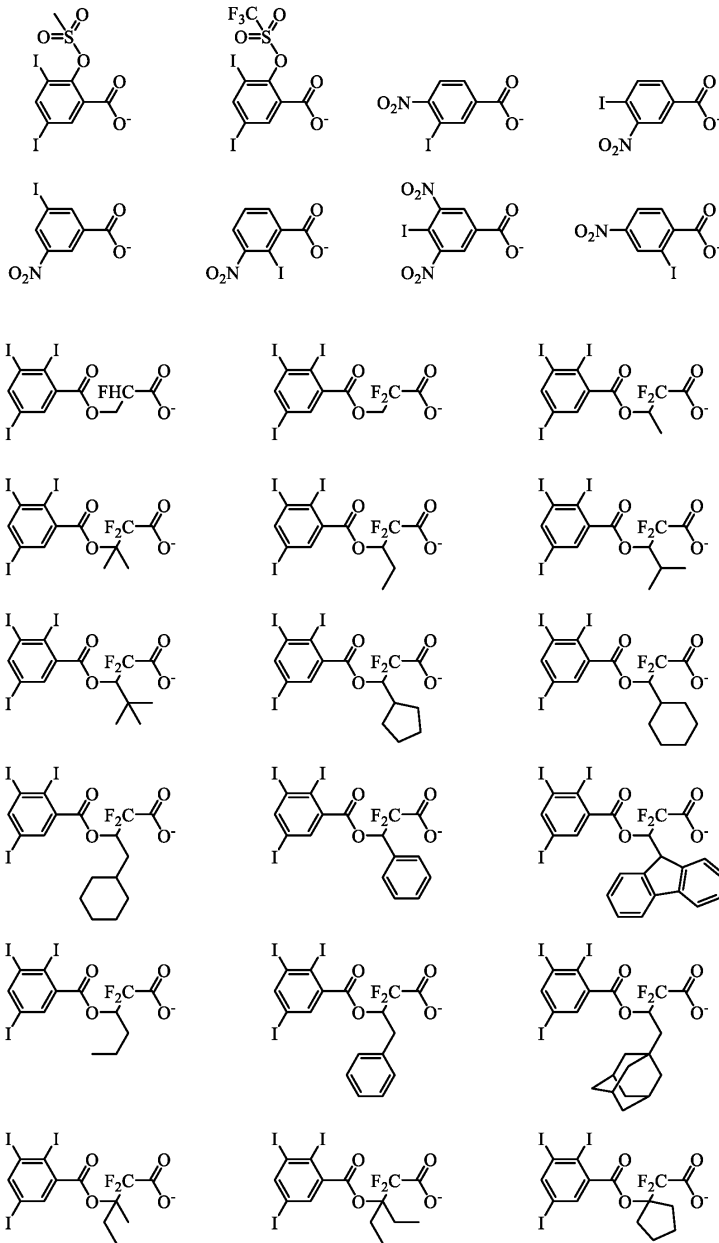
[0096]



[0097]

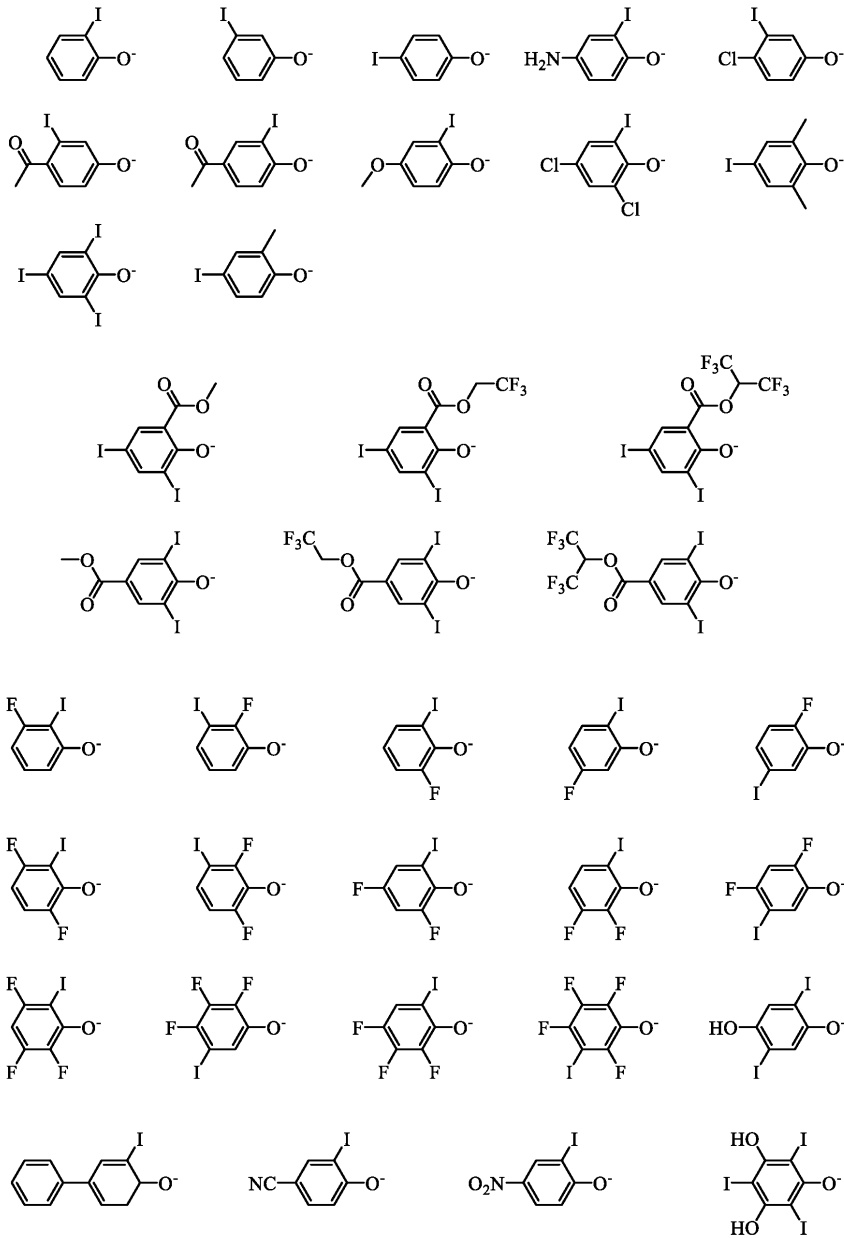


[0098]



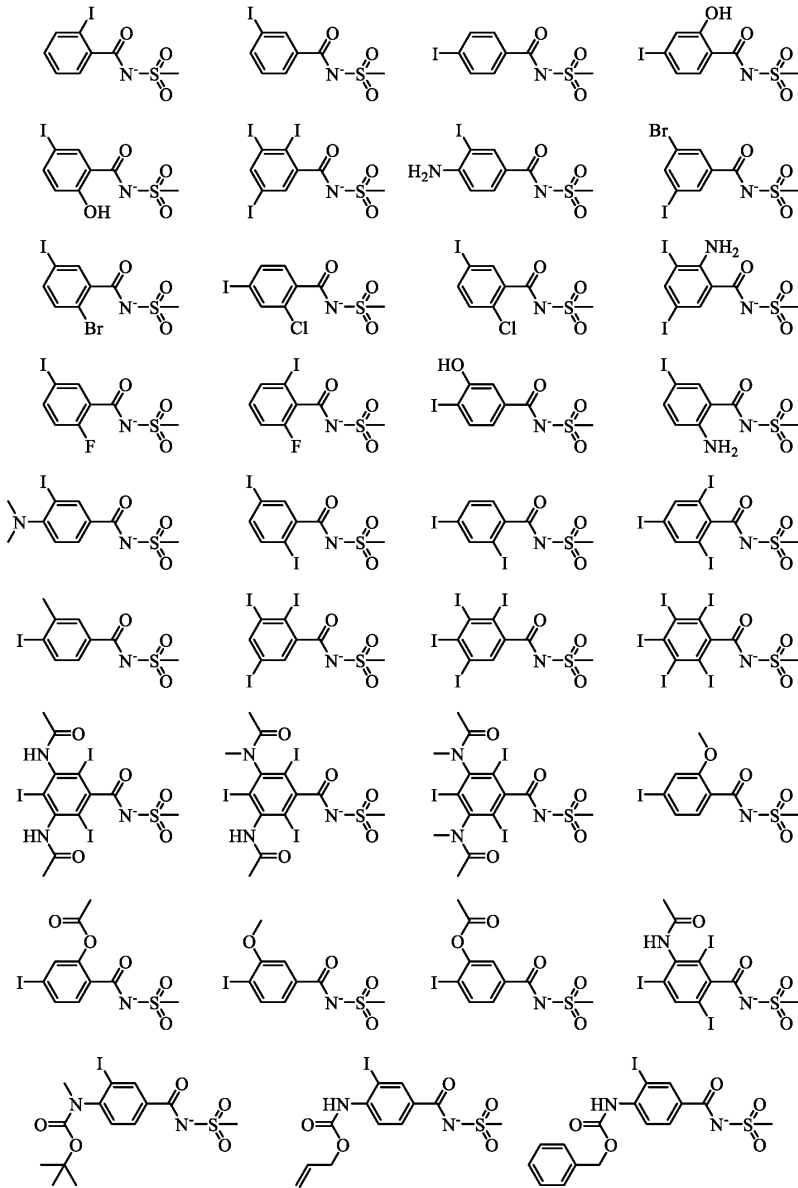
[0099]

[0100] 상기 요오드화된 페녹시드 음이온의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



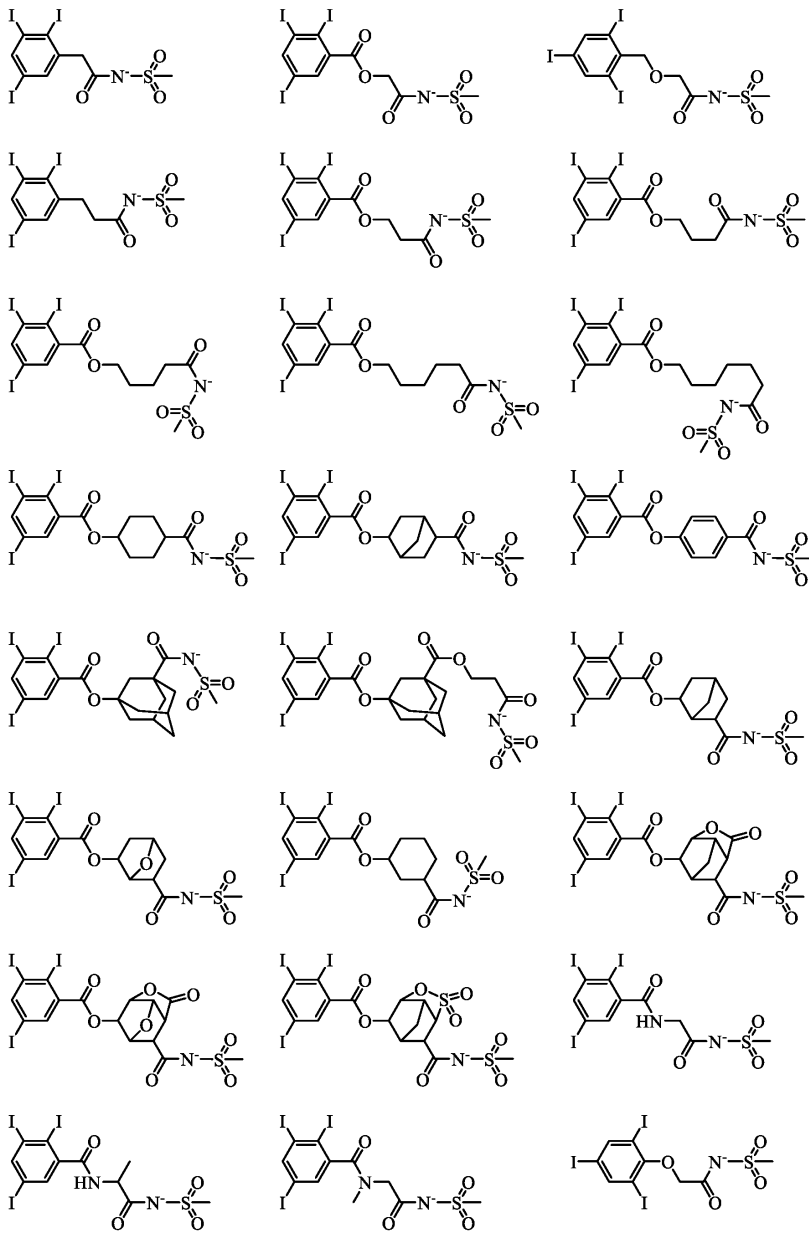
[0101]

[0102] 상기 요오드화된 술폰아미드 음이온의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

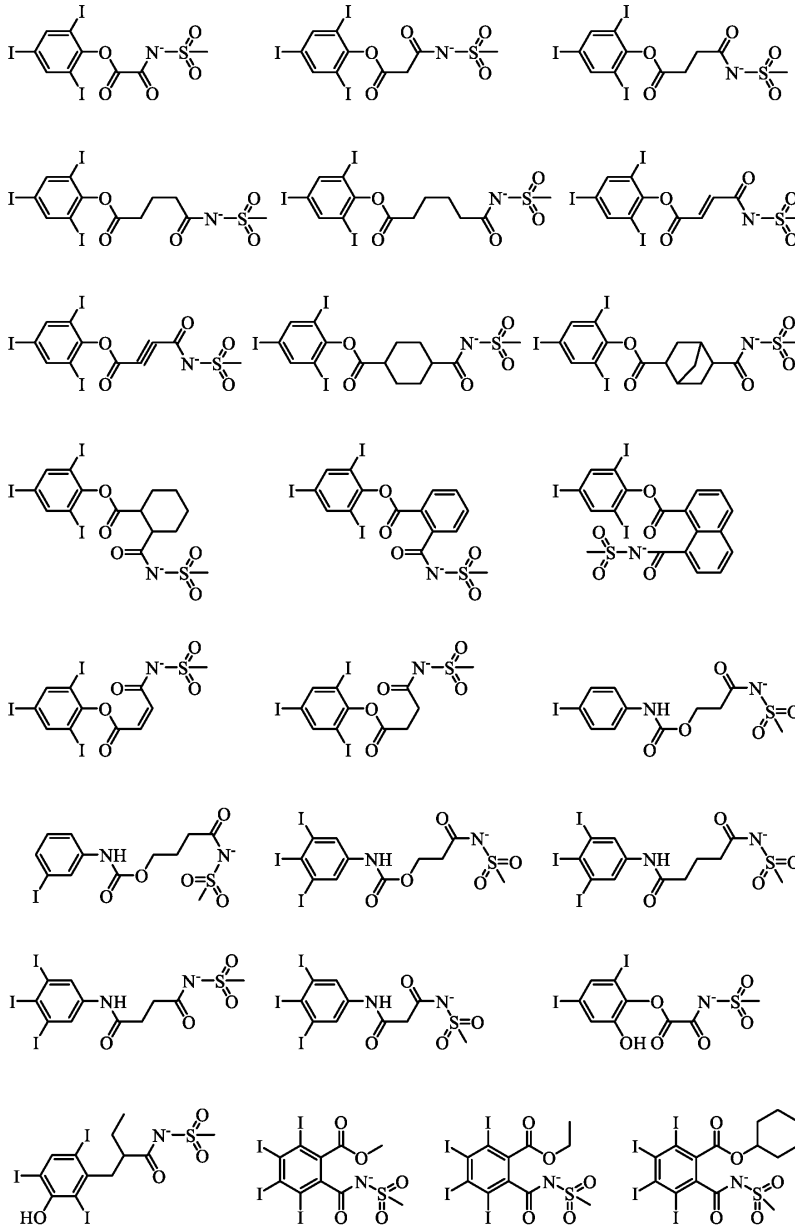


[0103]

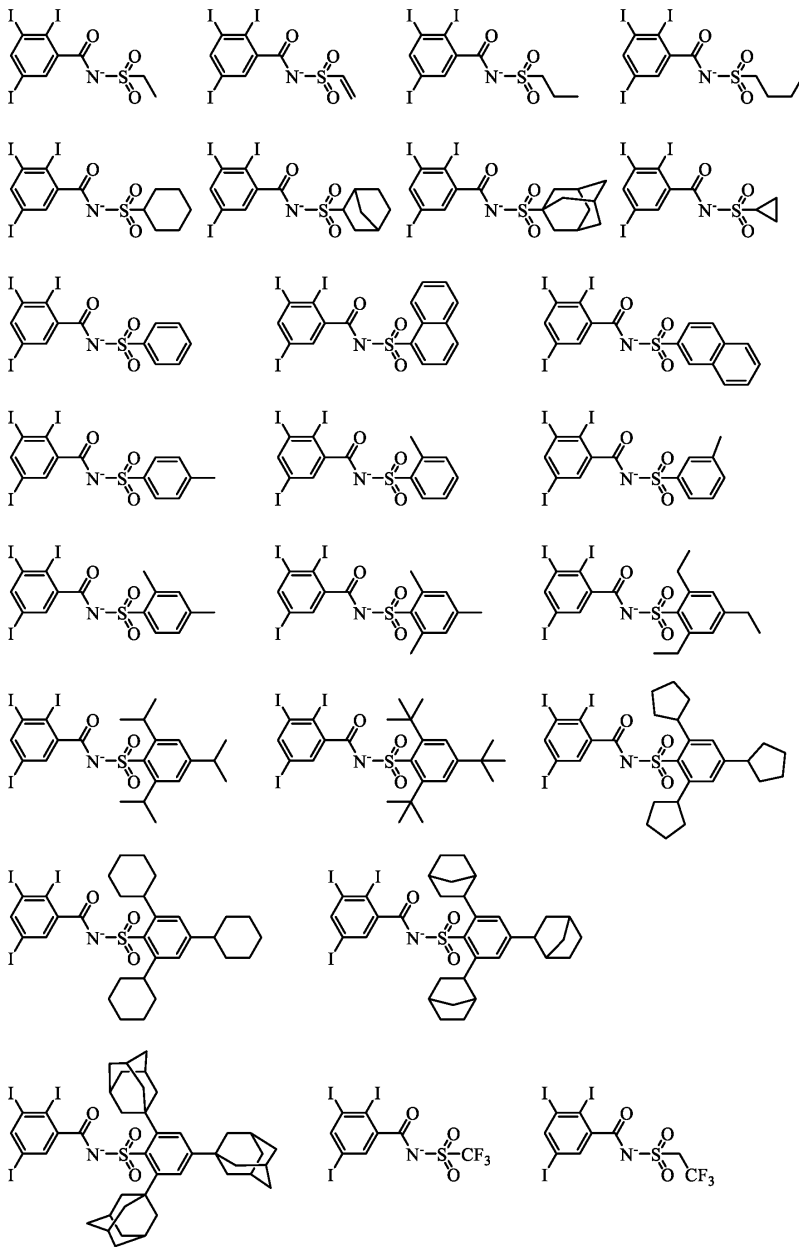




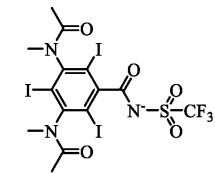
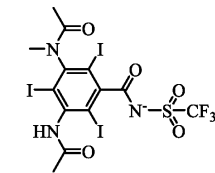
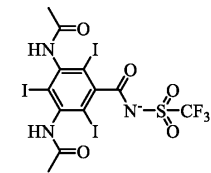
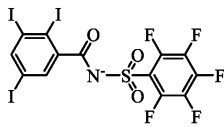
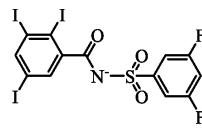
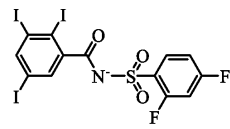
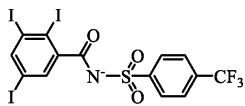
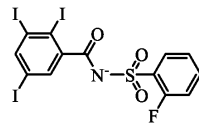
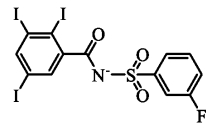
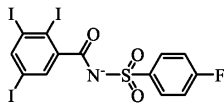
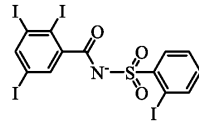
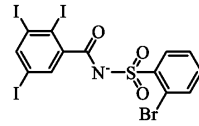
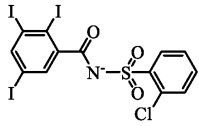
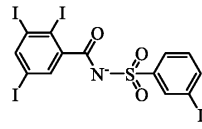
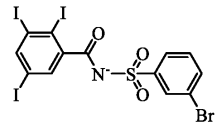
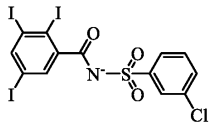
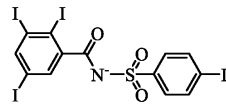
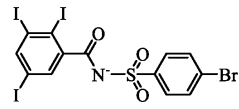
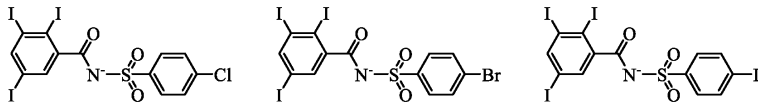
[0104]



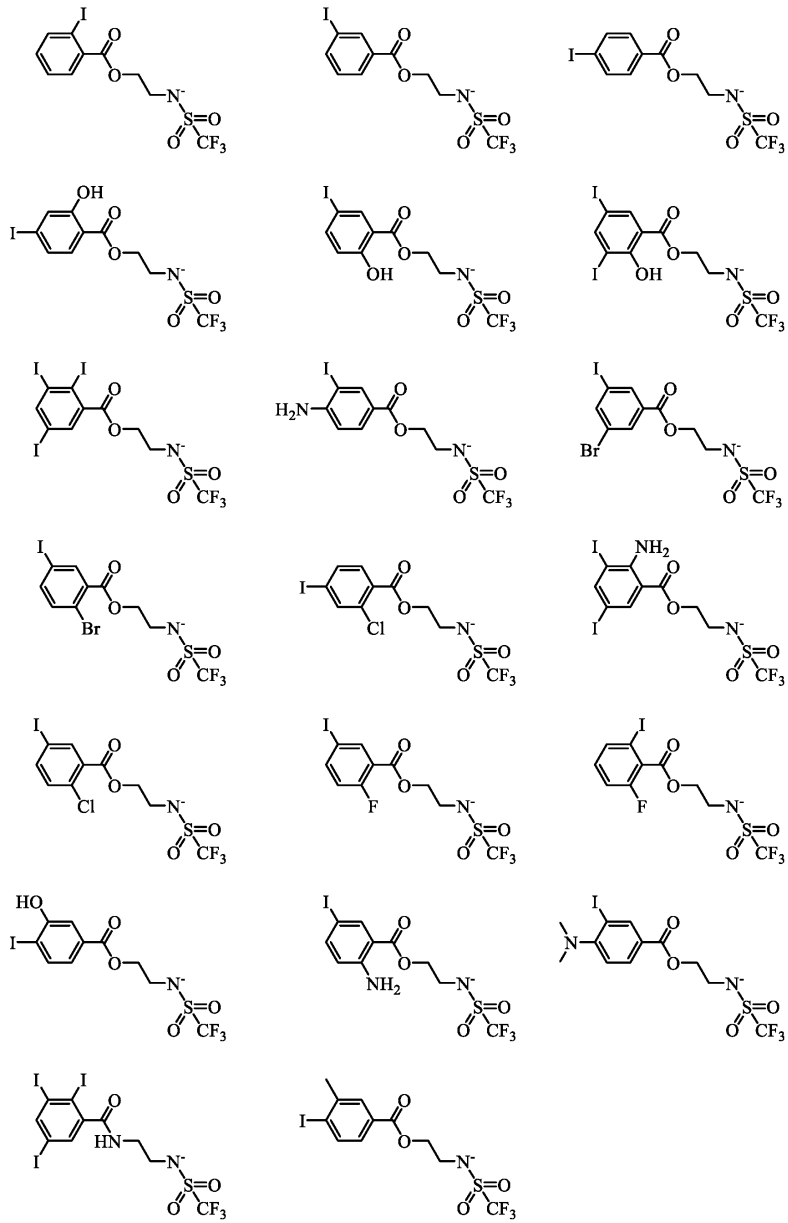
[0105]



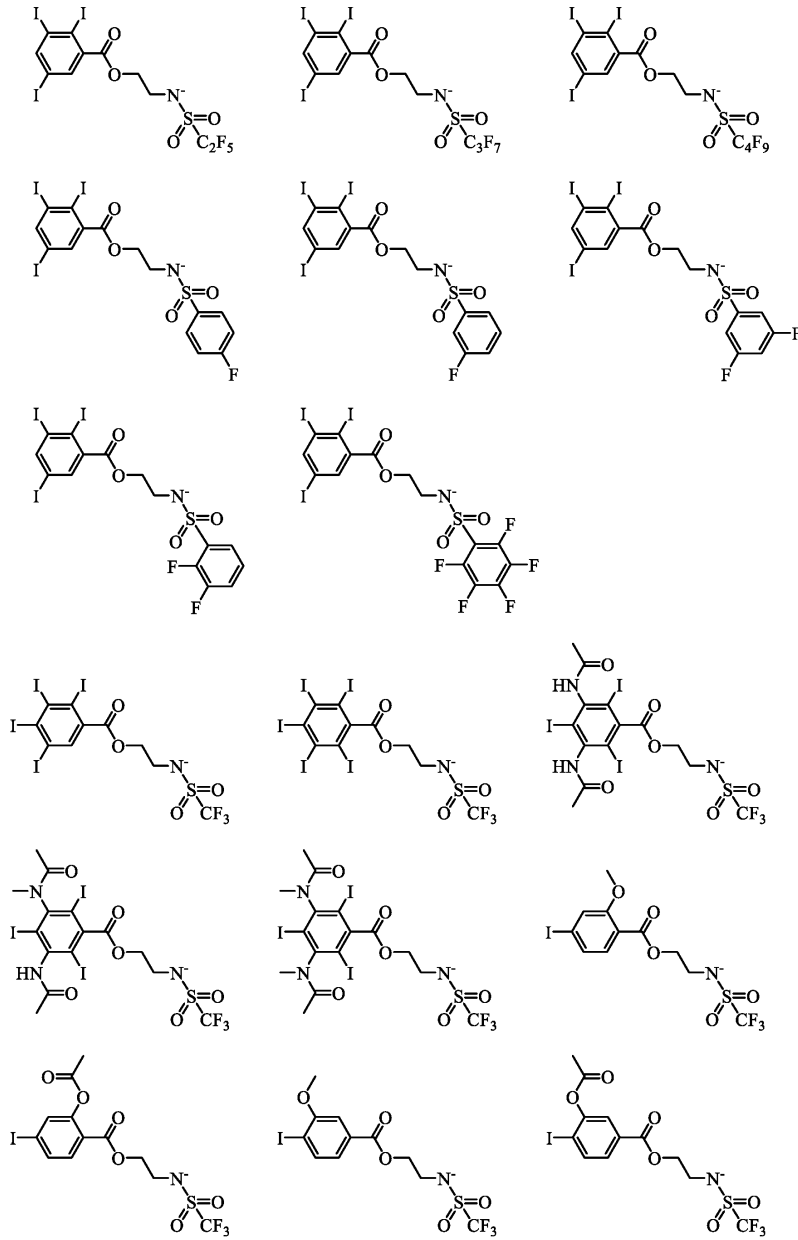
[0106]



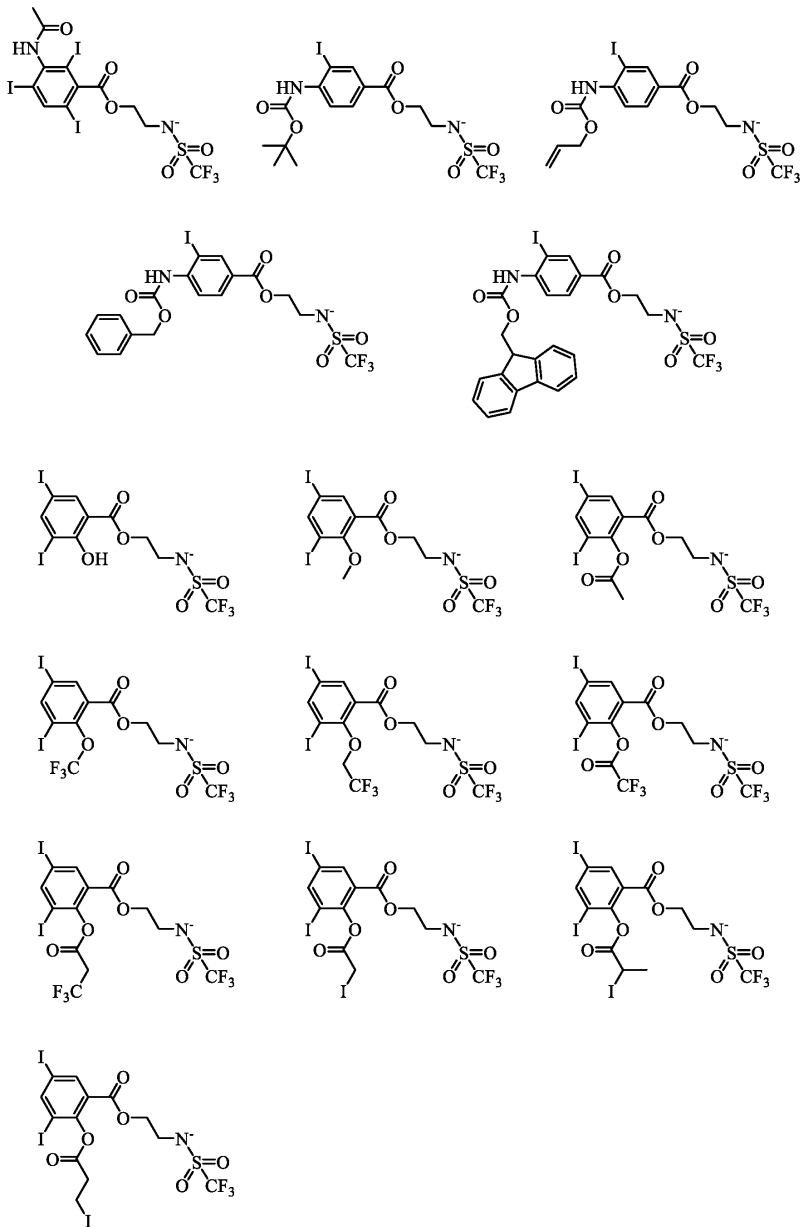
[0107]



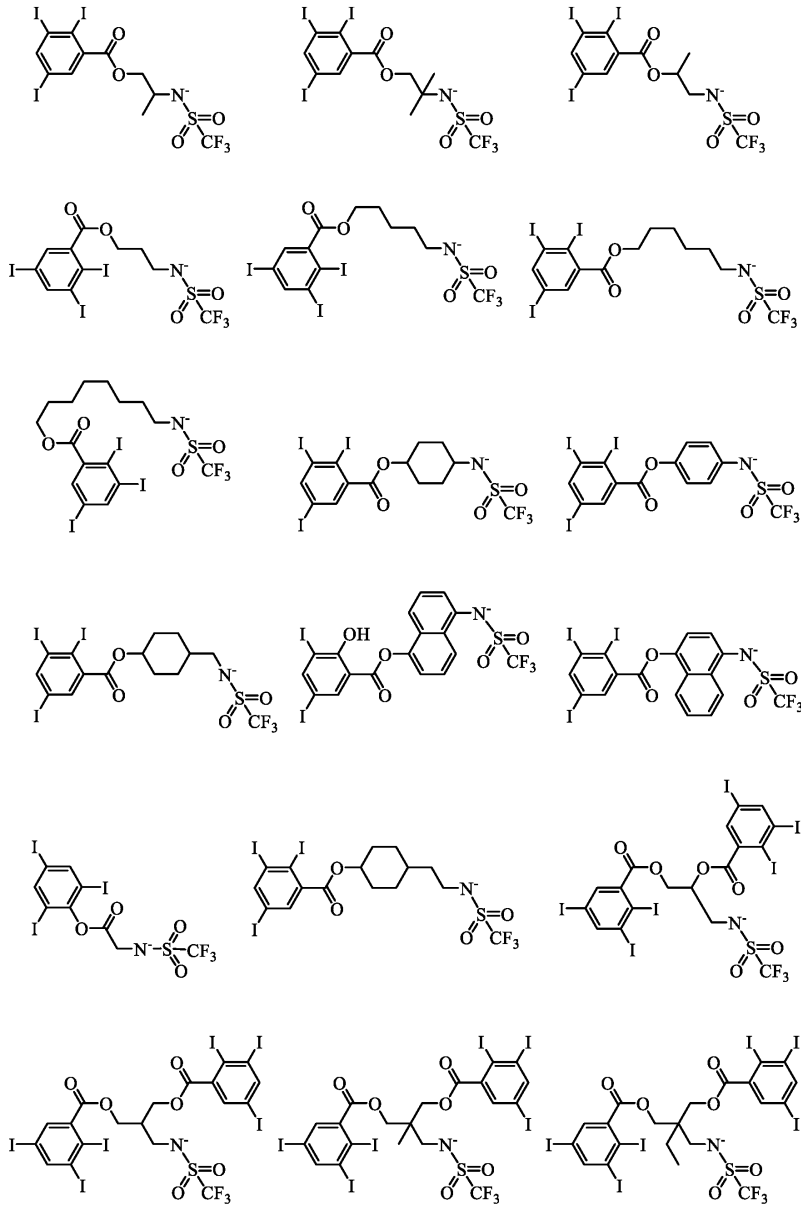
[0108]



[0109]

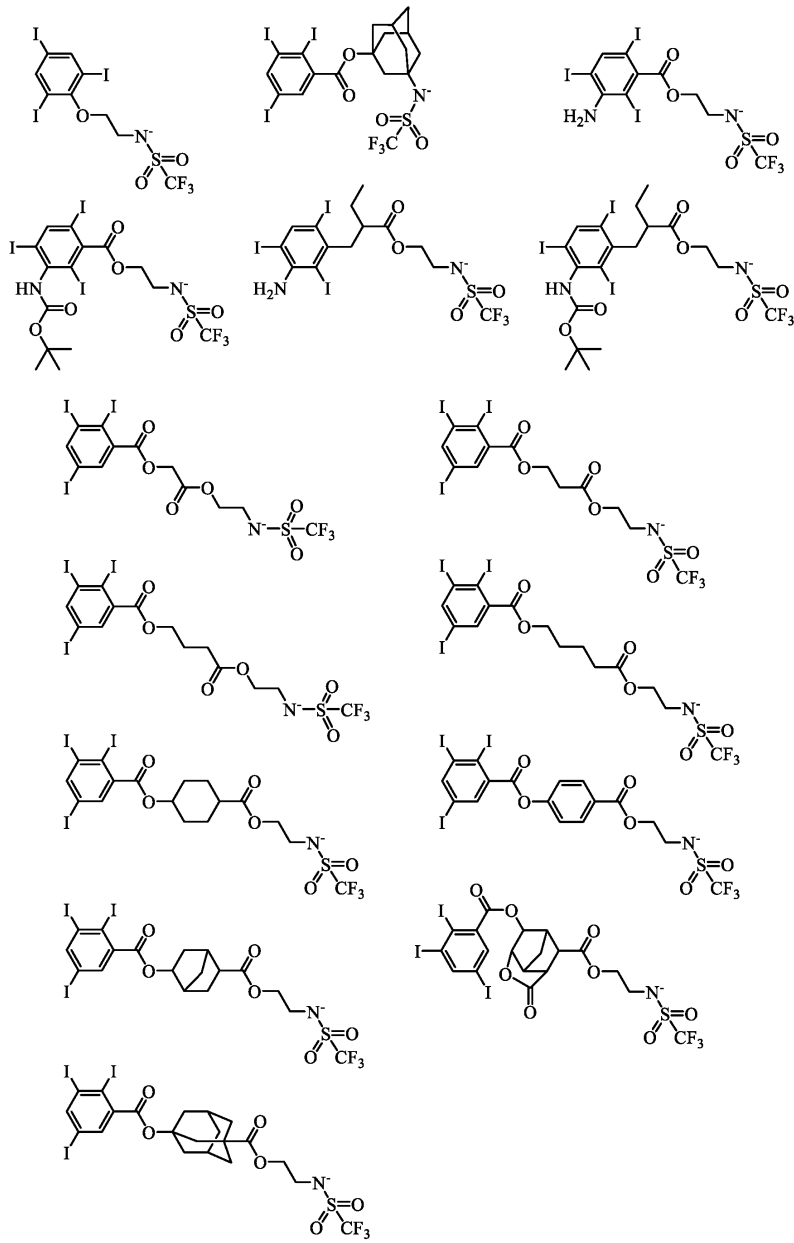


[0110]

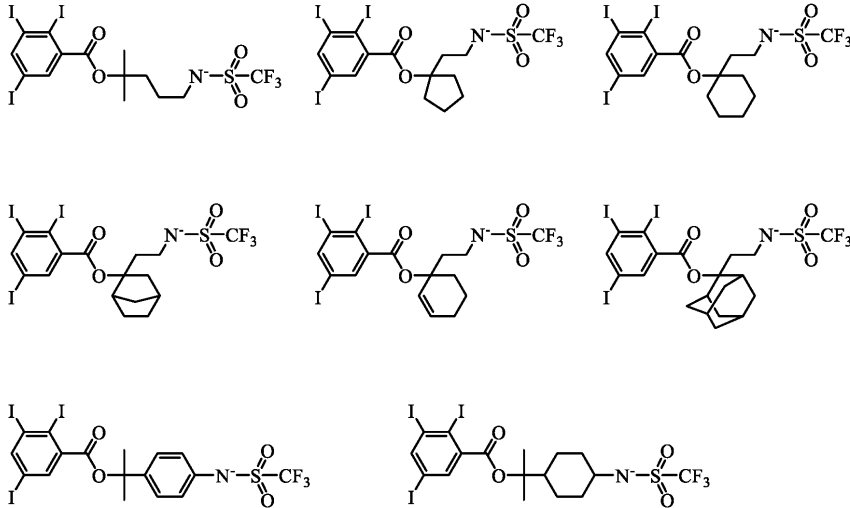
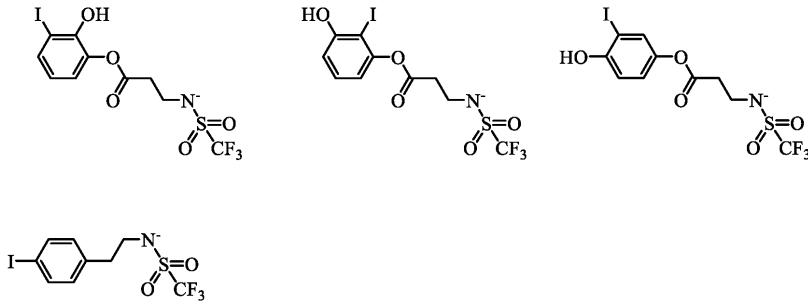


[0111]





[0112]



[0113]

[0114]

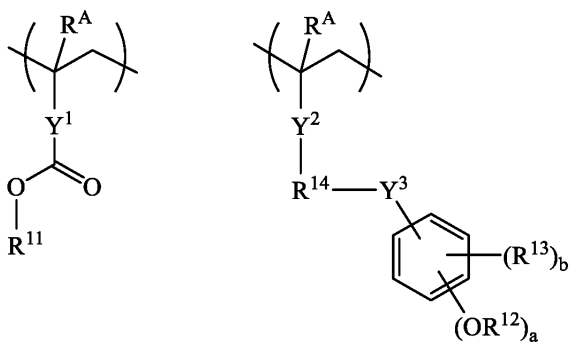
[0115]

[0116]

식 (a1)을 갖는 화합물은, 예컨대 티올기에 연결한 아민 화합물과 요오드화된 산과의 중화 반응에 의해서 합성할 수 있다.

바람직한 실시양태에서, 상기 베이스 폴리머는 수소가 산 불안정기로 치환된 카르복시기를 갖는 반복 단위 (b1) 또는 수소가 산 불안정기로 치환된 페놀성 히드록시기를 갖는 반복 단위 (b2)를 포함한다.

바람직한 실시양태에서, 반복 단위 (b1) 및 (b2)는 각각 하기 식 (b1) 및 (b2)로 표시된다.



(b1)

(b2)

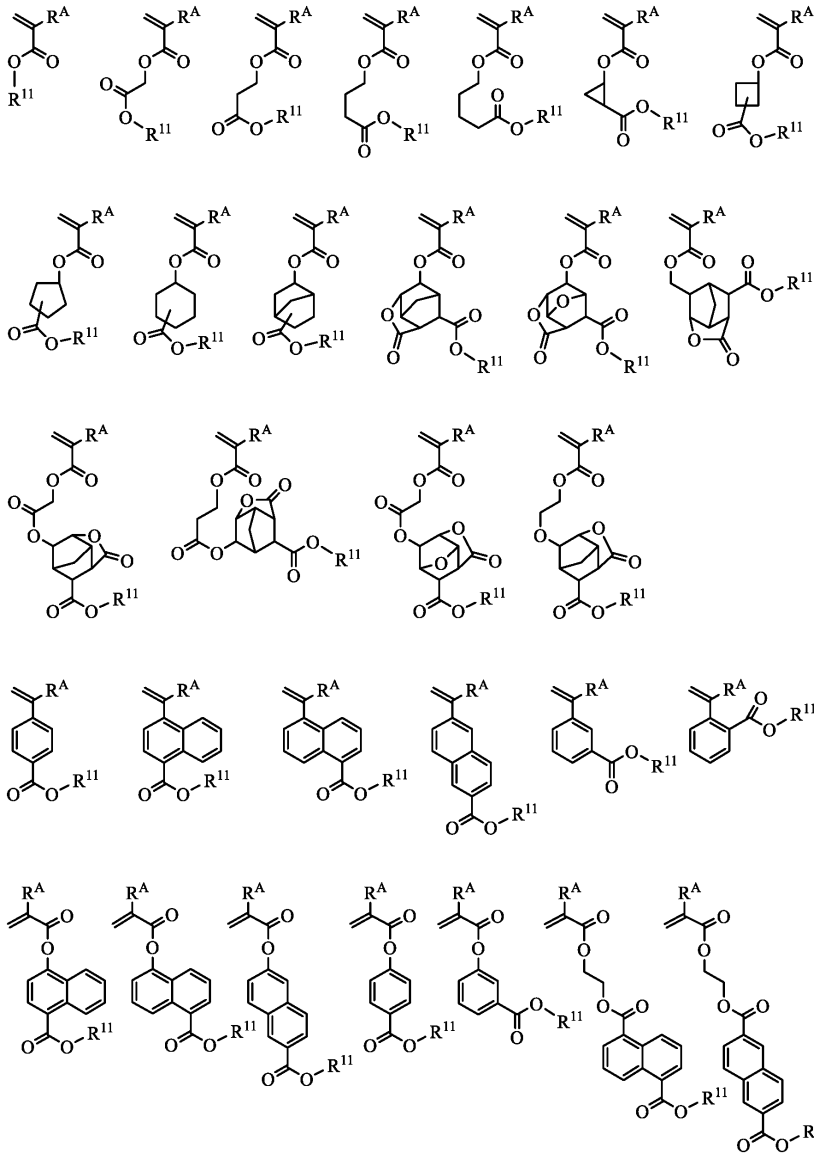
[0117]

[0118]

식 (b1) 및 (b2) 중,  $R^A$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다.  $Y^1$ 은 단일 결합, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 에스테르 결합, 에테르 결합 및 락톤환에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하는  $C_1$ - $C_{12}$  연결기이다.  $Y^2$ 는 단일 결합, 에스테르 결합 또는 아마이드 결합이다.  $Y^3$ 은 단일 결합, 에테르 결합 또는 에스테르 결합이다.  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 각각 독립적으로 산 불안정기이다.  $R^{13}$ 은 불소, 트리플루오로메틸, 시아노 또는  $C_1$ - $C_6$  포화 히드رو카르빌기이다.  $R^{14}$ 는 단일 결합 또는  $C_1$ - $C_6$  알칸디일기이며, 이 알칸디일기는 에테르 결합 또는 에스테르 결합을 포함하고

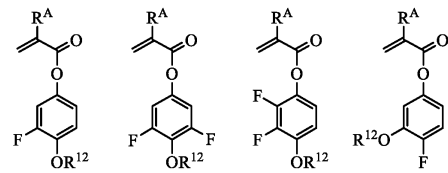
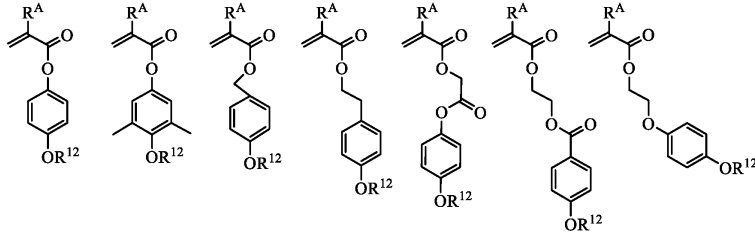
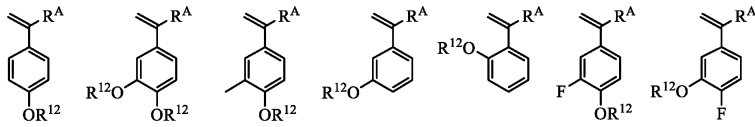
있어도 좋다. 첨자 "a"는 1 또는 2이고, "b"는 0~4의 정수이고, a+b의 합은 1~5이다.

[0119] 반복 단위 (b1)이 유도되는 모노머의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 하기 식 중, R<sup>A</sup> 및 R<sup>11</sup>은 상기에 정의된 바와 같다.



[0120]

[0121] 반복 단위 (b2)가 유도되는 모노머의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 하기 식 중, R<sup>A</sup> 및 R<sup>12</sup>는 상기에 정의된 바와 같다.



[0122]

[0123]

R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>로 표시되는 산 불안정기로서는 다양한 기, 예컨대 하기 식 (AL-1) 내지 (AL-3)을 갖는 기에서 선택될 수 있다.



[0124]

[0125]

식 (AL-1) 중, c는 0~6의 정수이다. R<sup>L1</sup>은 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, 바람직하게는 C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub> 제3급 히드رو카르빌기, 각 히드رو카르빌기가 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드رو카르빌기인 트리히드رو카르빌실릴기, 카르보닐기, 에테르 결합 또는 에스테르 결합을 포함하는 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>의 포화 히드رو카르빌기, 또는 식 (AL-3)으로 표시되는 기이다. 특히, 제3급 히드رو카르빌기란, 탄화수소의 제3급 탄소 원자로부터 수소가 탈리하여 얻어지는 기이다.

[0126]

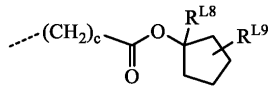
제3급 히드رو카르빌기 R<sup>L1</sup>은 포화라도 불포화라도 좋고, 분기상이라도 환상이라도 좋다. 그 예로서는 tert-부틸, tert-펜틸, 1,1-디에틸프로필, 1-에틸시클로펜틸, 1-부틸시클로펜틸, 1-에틸시클로헥실, 1-부틸시클로헥실, 1-에틸-2-시클로펜텐일, 1-에틸-2-시클로헥세닐, 및 2-메틸-2-아다만틸 등을 들 수 있다. 상기 트리히드رو카르빌실릴기의 예로서는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 디메틸-tert-부틸실릴 등을 들 수 있다. 상기 카르보닐기, 에테르 결합 또는 에스테르 결합을 포함하는 포화 히드رو카르빌기로서는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋지만, 환상인 것이 바람직하고, 그 예로서는 3-옥소시클로헥실, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일, 5-메틸-2-옥소옥솔란-5-일, 2-테트라히드로피라닐 및 2-테트라히드로푸라닐 등을 들 수 있다.

[0127]

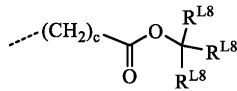
식 (AL-1)을 갖는 산 불안정기의 예로서는 tert-부톡시카르보닐, tert-부톡시카르보닐메틸, tert-펜틸옥시카르보닐, tert-펜틸옥시카르보닐메틸, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐메틸, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐메틸, 1-에틸-2-시클로펜텐일옥시카르보닐, 1-에틸-2-시

클로펜테닐옥시카르보닐메틸, 1-에톡시에톡시카르보닐메틸, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸, 및 2-테트라히드로푸라닐옥시카르보닐메틸 등을 들 수 있다.

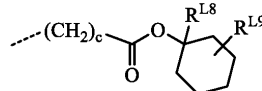
[0128] 식 (AL-1)을 갖는 산 불안정기의 다른 예로서 하기 식 (AL-1)-1 내지 (AL-1)-10을 갖는 기도 들 수 있다.



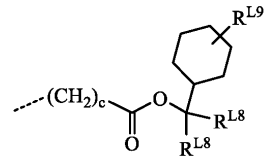
(AL-1)-1



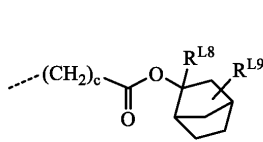
(AL-1)-2



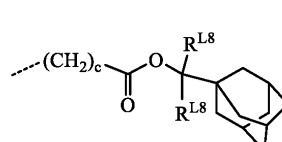
(AL-1)-3



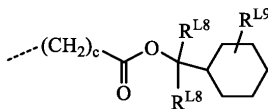
(AL-1)-4



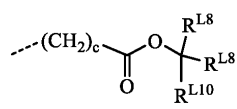
(AL-1)-5



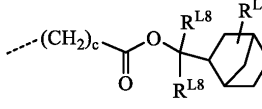
(AL-1)-6



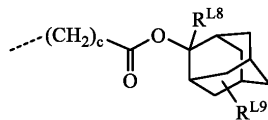
(AL-1)-7



(AL-1)-8



(AL-1)-9



(AL-1)-10

[0129]

[0130]

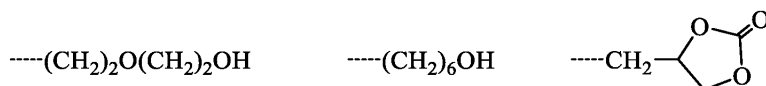
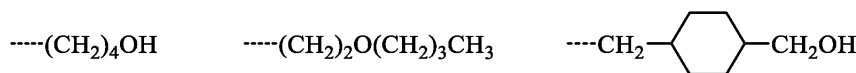
식 (AL-1)-1 내지 (AL-1)-10 중, c는 상기에 정의된 바와 같다. R<sup>L8</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 포화 히드로카르빌기 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴기이다. R<sup>L9</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 포화 히드로카르빌기이다. R<sup>L10</sup>은 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 포화 히드로카르빌기 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴기이다. 상기 포화 히드로카르빌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다.

[0131]

식 (AL-2) 중, R<sup>L2</sup> 및 R<sup>L3</sup>은 각각 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 포화 히드로카르빌기이다. 상기 포화 히드로카르빌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 2-에틸헥실, n-옥틸 등을 들 수 있다.

[0132]

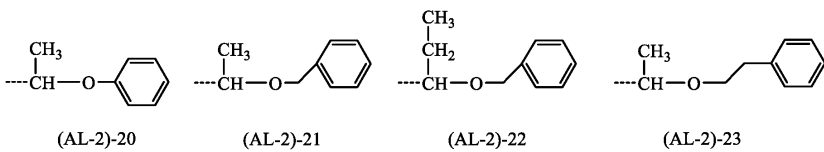
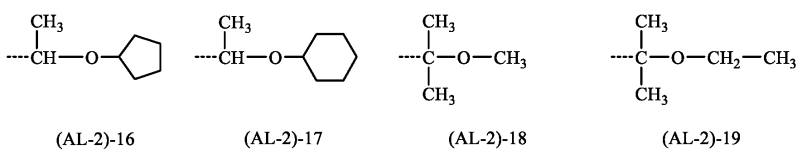
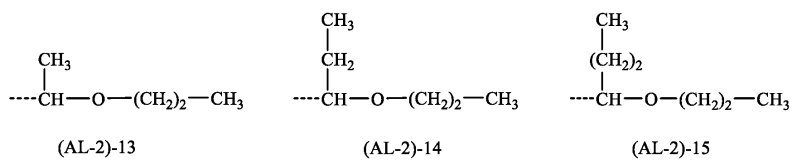
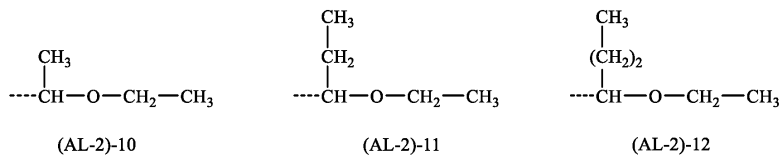
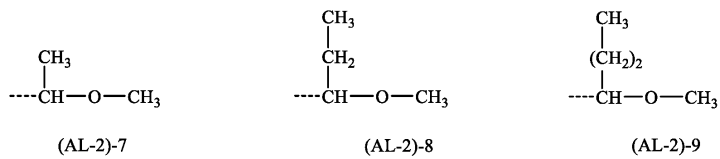
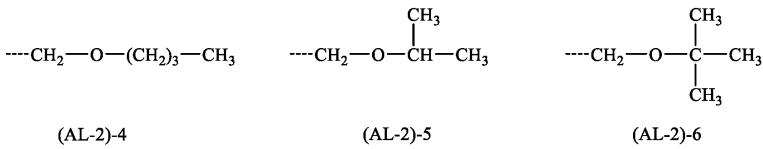
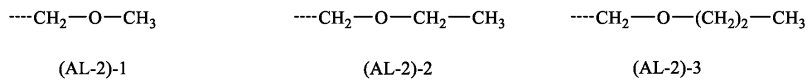
R<sup>L4</sup>는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 히드로카르빌기이다. 상기 히드로카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 상기 히드로카르빌기로서는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 포화 히드로카르빌기가 전형적이고, 이들 수소의 일부가 히드록시, 알콕시, 옥소, 아미노, 또는 알킬아미노 등으로 치환되어 있어도 좋다. 이러한 치환된 포화 히드로카르빌기의 예로서는 이하에 나타내는 것 등을 들 수 있다.



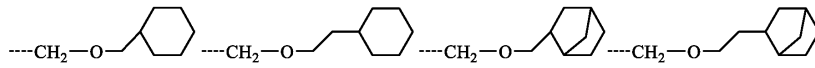
[0133]

[0134]  $R^{L2}$ 와  $R^{L3}$ ,  $R^{L2}$ 와  $R^{L4}$  또는  $R^{L3}$ 과  $R^{L4}$ 의 쌍은 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께, 또는 탄소 및 산소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 고리를 형성하는  $R^{L2}$  및  $R^{L3}$ ,  $R^{L2}$  및  $R^{L4}$ , 또는  $R^{L3}$  및  $R^{L4}$ 는 각각 독립적으로  $C_1$ - $C_{18}$ , 바람직하게는  $C_1$ - $C_{10}$  알칸디일기이다. 이렇게 형성되는 고리는 바람직하게는 3~10개, 보다 바람직하게는 4~10개의 탄소 원자이다.

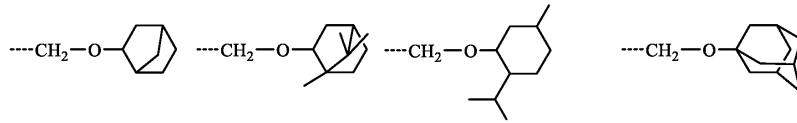
[0135] 식 (AL-2)를 갖는 산 불안정기 중, 적합한 직쇄상 또는 분기상 기는 하기 식 (AL-2)-1 내지 (AL-2)-69를 갖는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



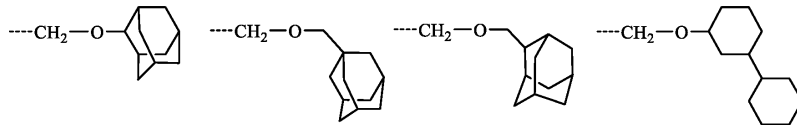
[0136]



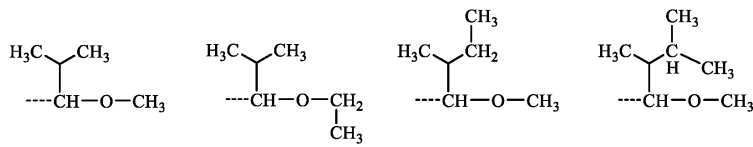
(AL-2)-24                      (AL-2)-25                      (AL-2)-26                      (AL-2)-27



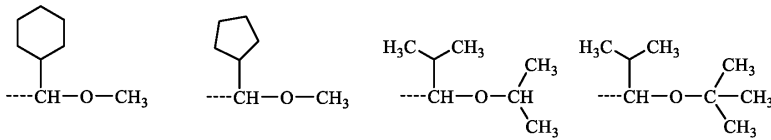
(AL-2)-28                      (AL-2)-29                      (AL-2)-30                      (AL-2)-31



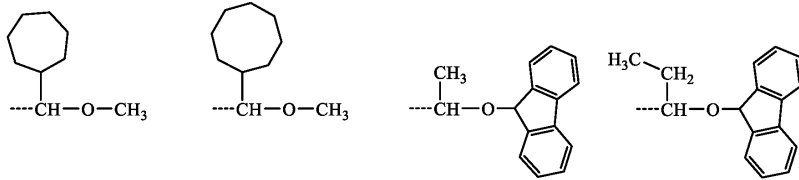
(AL-2)-32                      (AL-2)-33                      (AL-2)-34                      (AL-2)-35



(AL-2)-36                      (AL-2)-37                      (AL-2)-38                      (AL-2)-39

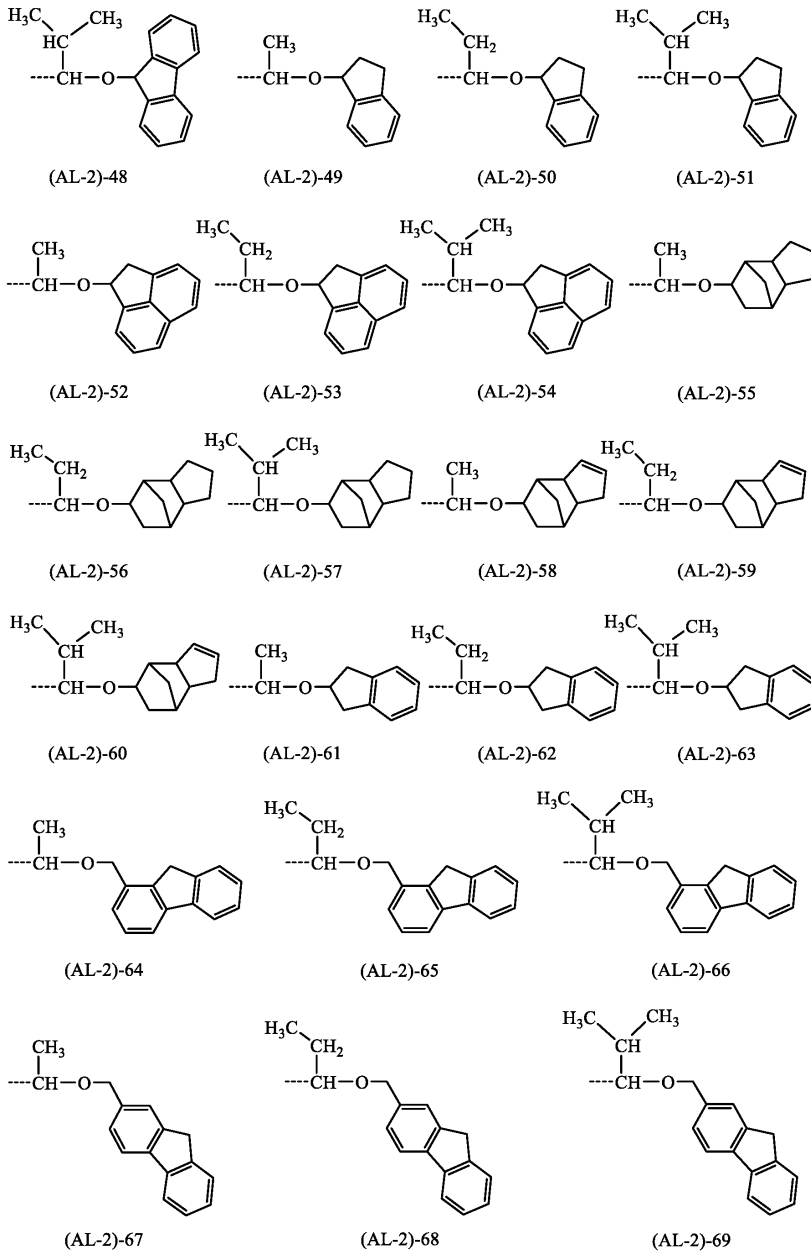


(AL-2)-40                      (AL-2)-41                      (AL-2)-42                      (AL-2)-43



(AL-2)-44                      (AL-2)-45                      (AL-2)-46                      (AL-2)-47

[0137]



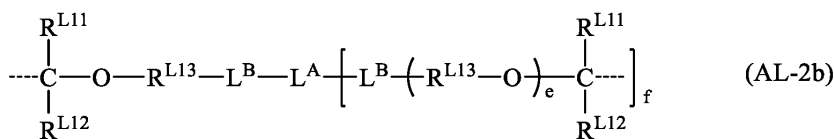
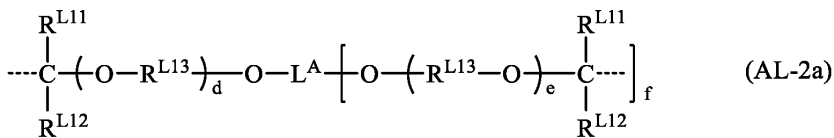
[0138]

[0139]

식 (AL-2)를 갖는 산 불안정기 중, 적합한 환상인 기로서는, 테트라히드로푸란-2-일, 2-메틸테트라히드로푸란-2-일, 테트라히드로피란-2-일, 및 2-메틸테트라히드로피란-2-일 등을 들 수 있다.

[0140]

또한, 산 불안정기로서 하기 식 (AL-2a) 및 (AL-2b)를 갖는 기를 들 수 있다. 상기 산 불안정기에 의해서 베이스 폴리머가 분자 사이 또는 분자 내 가교되어 있어도 좋다.



[0141]

[0142]

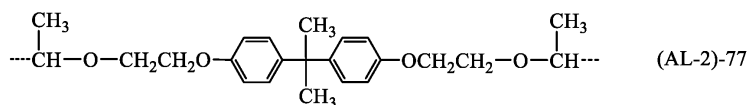
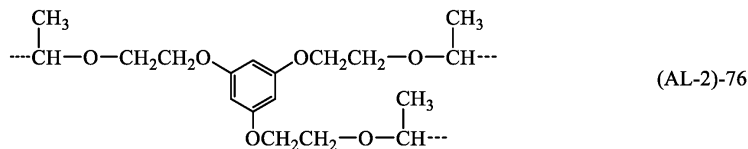
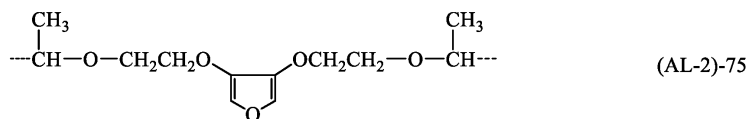
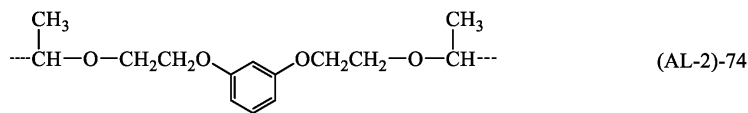
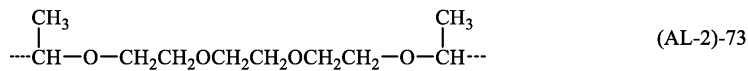
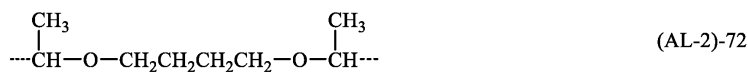
식 (AL-2a) 및 (AL-2b) 중, R<sup>L11</sup> 및 R<sup>L12</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 포화 히드로카르빌기이고, 상기 포화



히드록카르빌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 또한, R<sup>L11</sup>과 R<sup>L12</sup>는 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋고, 이 경우, R<sup>L11</sup> 및 R<sup>L12</sup>는 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알칸디일기이다. R<sup>L13</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 포화 히드록카르빌렌기이고, 상기 포화 히드록카르빌렌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 첨자 d 및 e는 각각 독립적으로 0~10의 정수, 바람직하게는 0~5의 정수이고, f는 1~7, 바람직하게는 1~3의 정수이다.

[0143] 식 (AL-2a) 및 (AL-2b) 중, L<sup>A</sup>는 (f+1)개의 C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> 지방족 포화 탄화수소기, (f+1)개의 C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub> 지환식 포화 탄화수소기, (f+1)개의 C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub> 방향족 탄화수소기 또는 (f+1)개의 C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub> 헤테로환기이다. 이러한 기에서, 일부 구성 -CH<sub>2</sub>-가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋거나, 수소의 일부가 히드록시, 카르복시, 아실기 또는 불소로 치환되어 있어도 좋다. L<sup>A</sup>는 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 포화 히드록카르빌렌, 포화 탄화수소기(예를 들어, 3가 또는 4가 포화 탄화수소기), 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 아릴렌기이다. 상기 포화 탄화수소기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. L<sup>B</sup>는 -C(=O)-O-, -NH-C(=O)-O- 또는 -NH-C(=O)-NH-이다.

[0144] 식 (AL-2a) 또는 (AL-2b)를 갖는 가교형 아세탈기의 예로서는 하기 식 (AL-2)-70 내지 (AL-2)-77을 갖는 기 등을 들 수 있다.



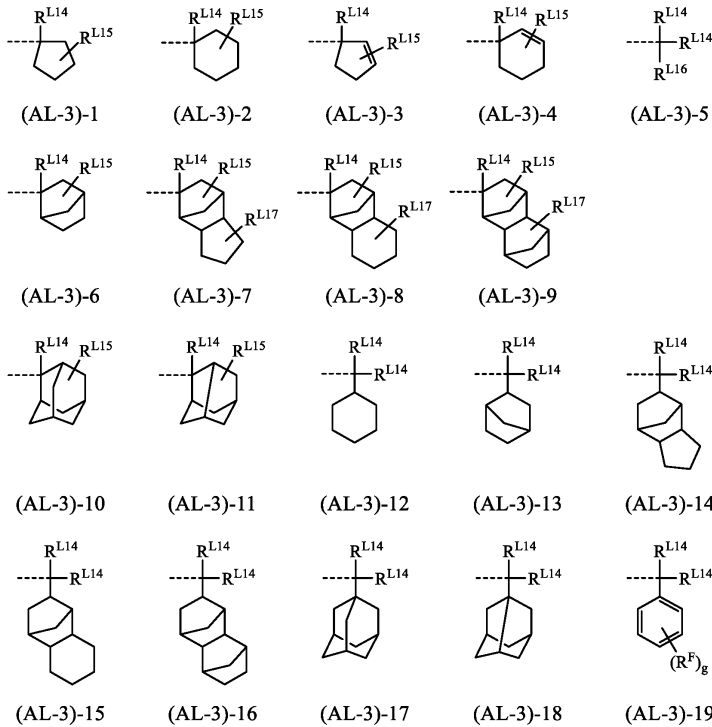
[0145]

[0146] 식 (AL-3) 중, R<sup>L5</sup>, R<sup>L6</sup> 및 R<sup>L7</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드록카르빌기이며, 산소, 황, 질소, 또는 불소 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋다. 상기 히드록카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬기, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 환식 포화 히드록카르빌기, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알케닐기,

C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 환식 불포화 히드رو카르빌기, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 아릴기 등을 들 수 있다. R<sup>L5</sup>와 R<sup>L6</sup>, R<sup>L5</sup>와 R<sup>L7</sup> 또는 R<sup>L6</sup>과 R<sup>L7</sup>의 쌍은 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 지환을 형성하여도 좋다.

[0147] 식 (AL-3)을 갖는 기의 예로서는 tert-부틸, 1,1-디에틸프로필, 1-에틸노르보닐, 1-메틸시클로펜틸, 1-에틸시클로펜틸, 1-이소프로필시클로펜틸, 1-메틸시클로헥실, 2-(2-메틸)아다만틸, 2-(2-에틸)아다만틸, 및 tert-펜틸 등을 들 수 있다.

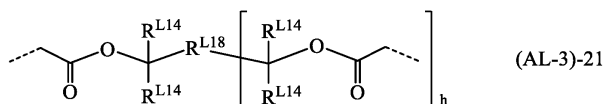
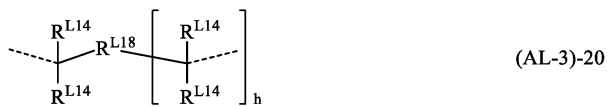
[0148] 식 (AL-3)을 갖는 기의 예로서는 또한 하기 식 (AL-3)-1 내지 (AL-3)-19를 갖는 기 등을 들 수 있다.



[0149]

[0150] 식 (AL-3)-1 내지 (AL-3)-19 중, R<sup>L14</sup>는 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 포화 히드رو카르빌기 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴기이다. R<sup>L15</sup> 및 R<sup>L17</sup>은 각각 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 포화 히드رو카르빌기이다. R<sup>L16</sup>은 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴기이다. 상기 포화 히드رو카르빌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 상기 아릴기로서는 페닐 등이 바람직하다. R<sup>F</sup>는 불소 또는 트리플루오로메틸이고, g는 1~5의 정수이다.

[0151] 식 (AL-3)을 갖는 산 불안정기의 다른 예로서 하기 식 (AL-3)-20 및 (AL-3)-21을 갖는 기를 들 수 있다. 상기 산 불안정기에 의해서 베이스 폴리머가 분자 내 또는 분자 사이 가교되어 있어도 좋다.

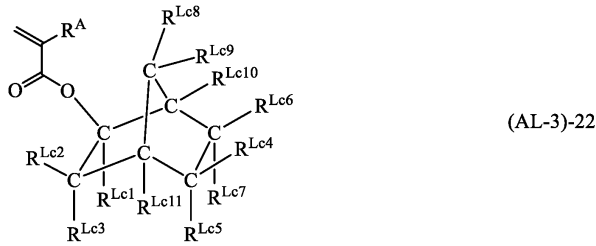


[0152]

[0153] 식 (AL-3)-20 및 (AL-3)-21 중, R<sup>L14</sup>는 상기에 정의된 바와 같다. R<sup>L18</sup>은 (h+1)가의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 포화 히드رو카르빌렌기 또는 (h+1)가의 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴렌기이며, 산소, 황 또는 질소 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋다. 상기 포화 히드رو카르빌렌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 첨자 h는 1~3의 정수이다.

[0154] 식 (AL-3)의 산 불안정기를 포함하는 반복 단위가 유래되는 모노머의 예로서는, 하기 식 (AL-3)-22를 갖는 (액

소체 구조를 포함하는) (메트)아크릴레이트를 들 수 있다.



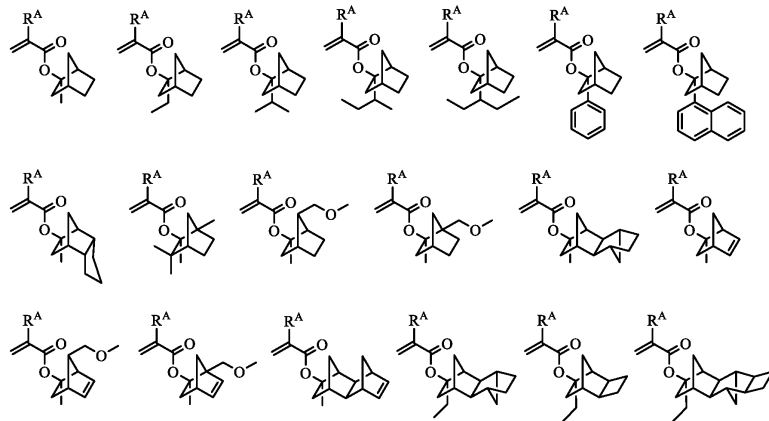
[0155]

[0156]

식 (AL-3)-22 중,  $R^A$ 는 상기에 정의된 바와 같다.  $R^{Lc1}$ 은  $C_1-C_8$  포화 히드رو카르빌기 또는 선택적으로 치환된  $C_6-C_{20}$  아릴기이고; 상기 포화 히드رو카르빌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다.  $R^{Lc2}$  내지  $R^{Lc11}$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은  $C_1-C_{15}$  히드رو카르빌기이고; 산소는 전형적인 헤테로 원자이다. 적합한 히드رو카르빌기로서는  $C_1-C_{15}$  알킬기 및  $C_6-C_{15}$  아릴기 등을 들 수 있다. 대안적으로,  $R^{Lc2}$ 와  $R^{Lc3}$ ,  $R^{Lc4}$ 와  $R^{Lc6}$ ,  $R^{Lc4}$ 와  $R^{Lc7}$ ,  $R^{Lc5}$ 와  $R^{Lc7}$ ,  $R^{Lc5}$ 와  $R^{Lc11}$ ,  $R^{Lc6}$ 과  $R^{Lc10}$ ,  $R^{Lc8}$ 과  $R^{Lc9}$  또는  $R^{Lc9}$ 와  $R^{Lc10}$ 의 쌍은, 서로 결합하여, 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋으며, 이 경우, 고리 형성기는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은  $C_1-C_{15}$  히드رو카르빌렌기이다. 또한, 인접하는 탄소 원자에 결합하는  $R^{Lc2}$ 와  $R^{Lc11}$ ,  $R^{Lc8}$ 과  $R^{Lc11}$  또는  $R^{Lc4}$ 와  $R^{Lc6}$ 의 쌍은 직접 결합하여 이중 결합을 형성하여도 좋다. 본 식은 또한 거울상체도 나타낸다.

[0157]

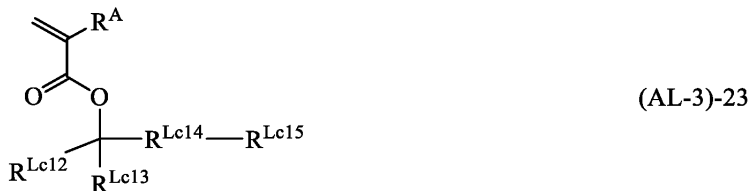
식 (AL-3)-22를 갖는 모노머의 예로서는 USP 6,448,420(JP-A 2000-327633)에 기재된 것 등을 들 수 있다. 적합한 모노머의 예시적인 비제한적 예를 하기에 나타낸다.  $R^A$ 는 상기에 정의된 바와 같다.



[0158]

[0159]

식 (AL-3)의 산 불안정기를 갖는 반복 단위가 유래되는 모노머의 예로서는, 하기 식 (AL-3)-23으로 표시되는, 푸란디일, 테트라히드로푸란디일 또는 옥사노르보르난디일을 갖는 (메트)아크릴산 모노머도 들 수 있다.



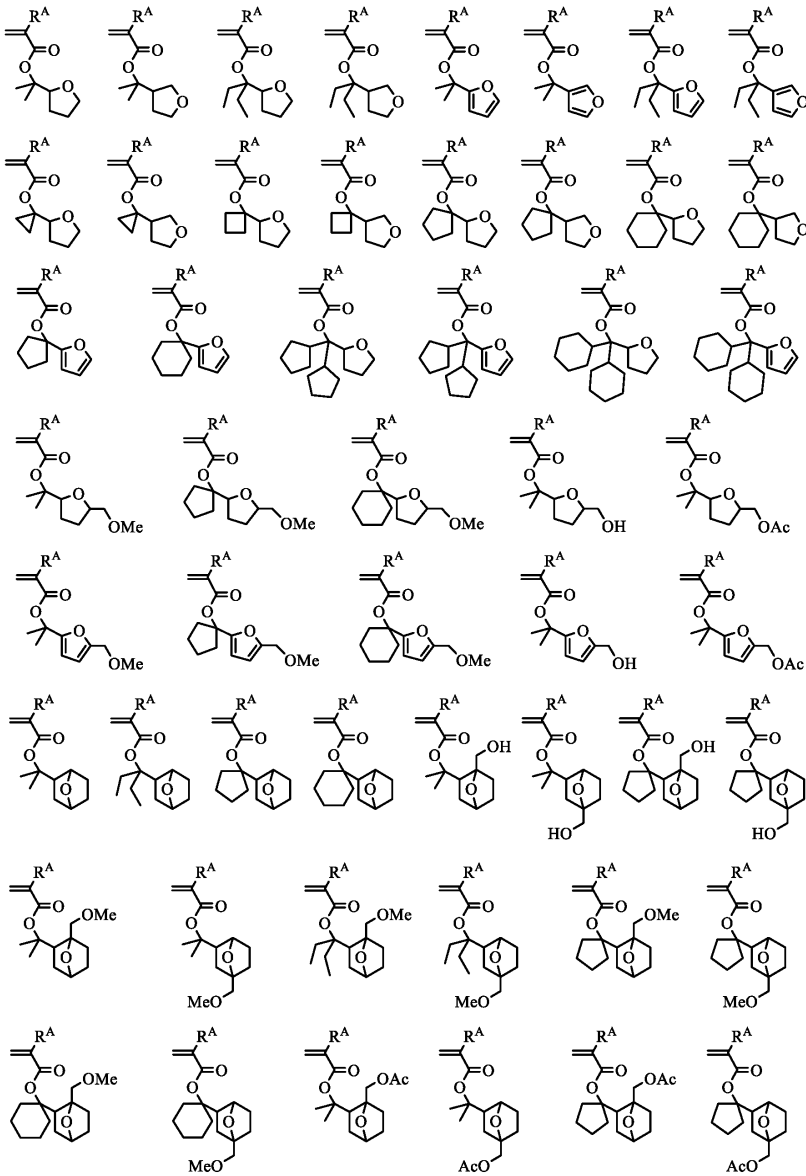
[0160]

[0161]

식 (AL-3)-23 중,  $R^A$ 는 상기에 정의된 바와 같다.  $R^{Lc12}$  및  $R^{Lc13}$ 은 각각 독립적으로  $C_1-C_{10}$  히드رو카르빌기이거나,  $R^{Lc12}$ 와  $R^{Lc13}$ 은, 서로 결합하여, 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 지환을 형성하여도 좋다.  $R^{Lc14}$ 는 푸란디일, 테트라히드로푸란디일 또는 옥사노르보르난디일이다.  $R^{Lc15}$ 는 수소 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은  $C_1-C_{10}$  히드رو카르빌기이다. 상기 히드رو카르빌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 예로서는

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 포화 히드록아르빌기 등을 들 수 있다.

[0162] 식 (AL-3)-23을 갖는 모노머의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 하기 식 중, R<sup>A</sup>는 상기에 정의된 바와 같다.

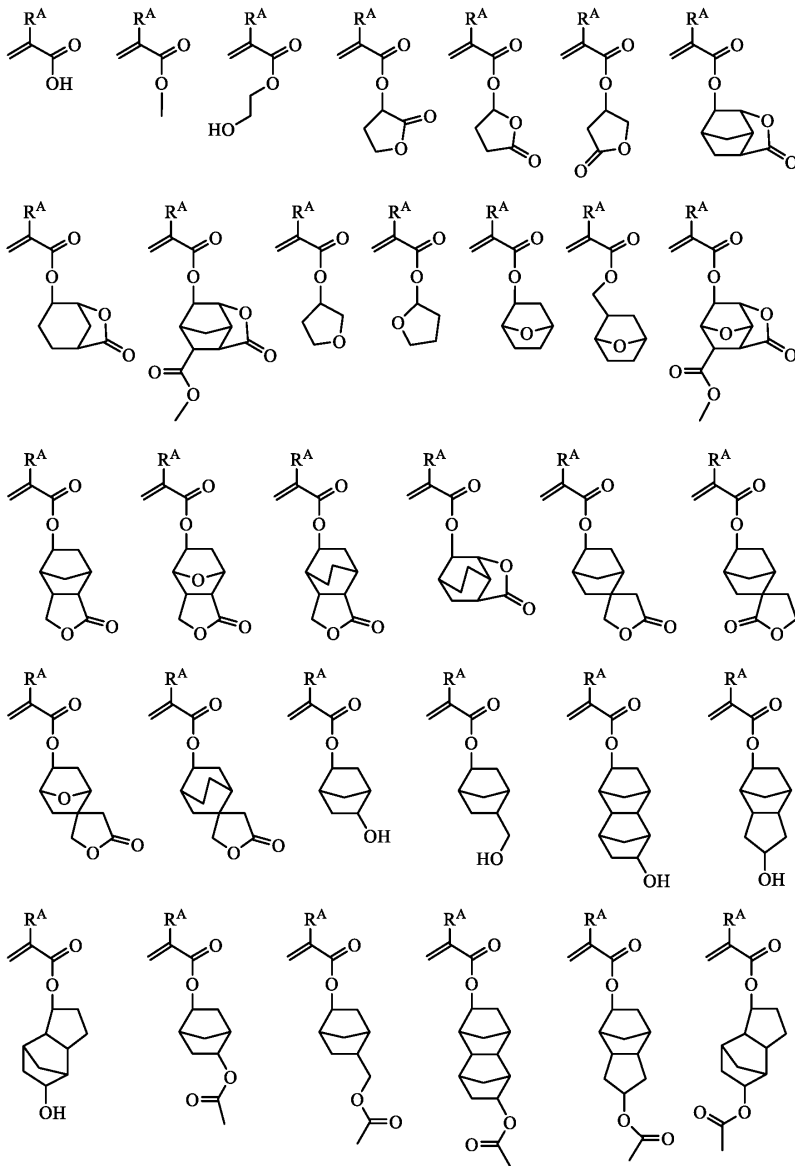


[0163]

[0164] 상기 산 불안정기에 더하여, JP 5565293, JP 5434983, JP 5407941, JP 5655756, 및 JP 5655755에 기재된 방향족기를 포함하는 산 불안정기가 또한 유용하다.

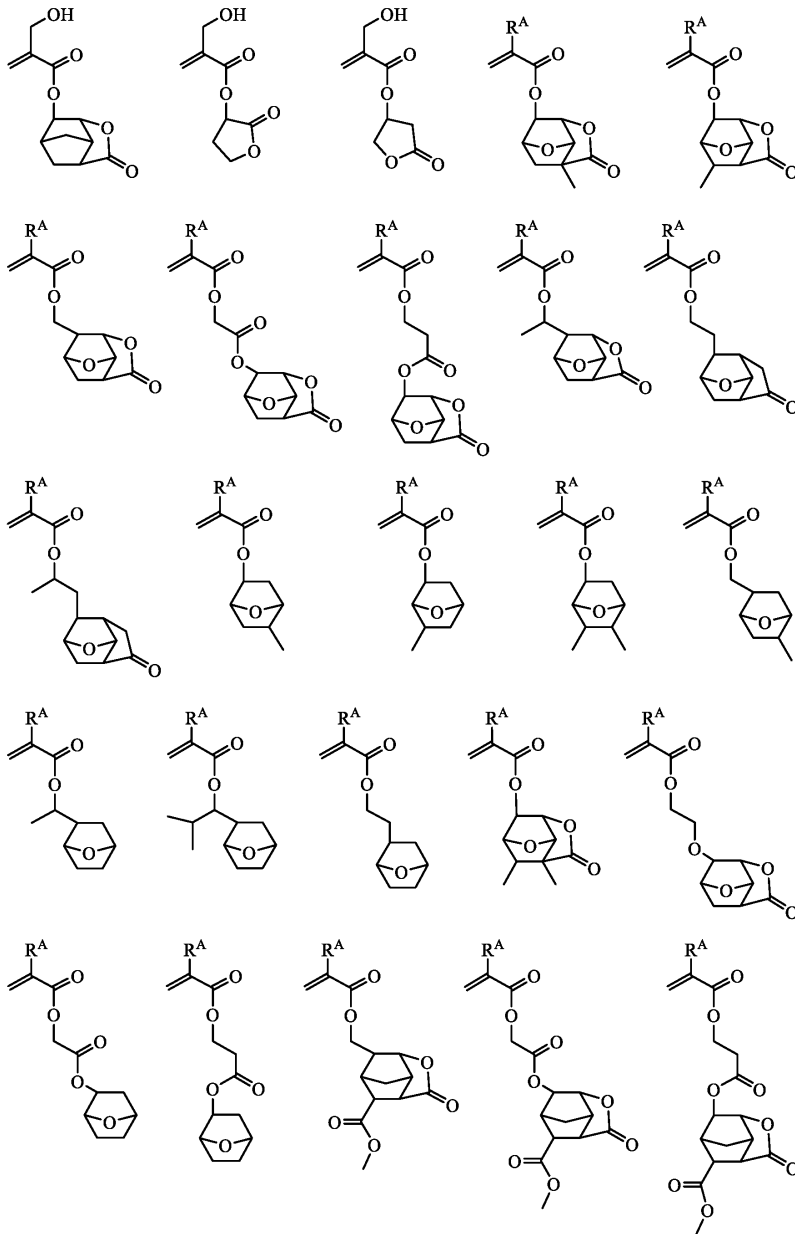
[0165] 상기 베이스 폴리머는 밀착성 기를 갖는 반복 단위 (c)를 더 포함하여도 좋다. 상기 밀착성 기는 히드록시, 카르복시, 락톤환, 카보네이트 결합, 티오카보네이트 결합, 카르보닐, 환상 아세탈, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 시아노, 아마이드 결합, -O-C(=O)-S- 및 -O-C(=O)-NH-에서 선택된다.

[0166] 반복 단위 (c)가 유래되는 모노머의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 하기 식 중, R<sup>A</sup>는 상기에 정의된 바와 같다.

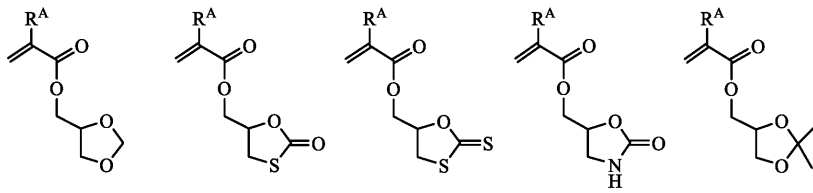
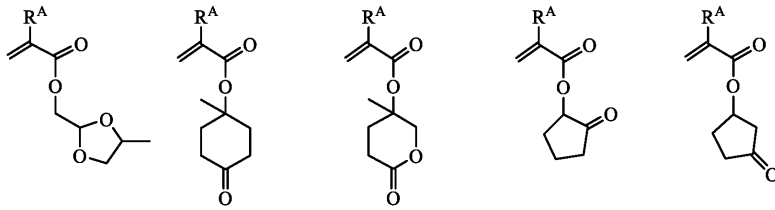
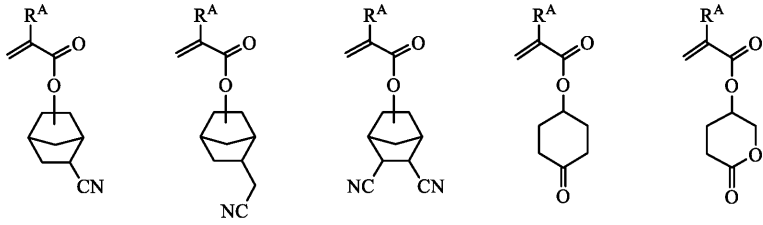
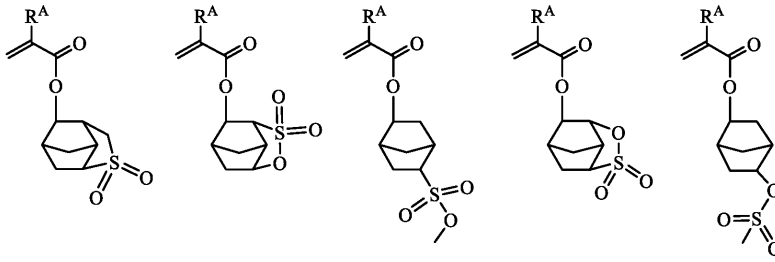


[0167]



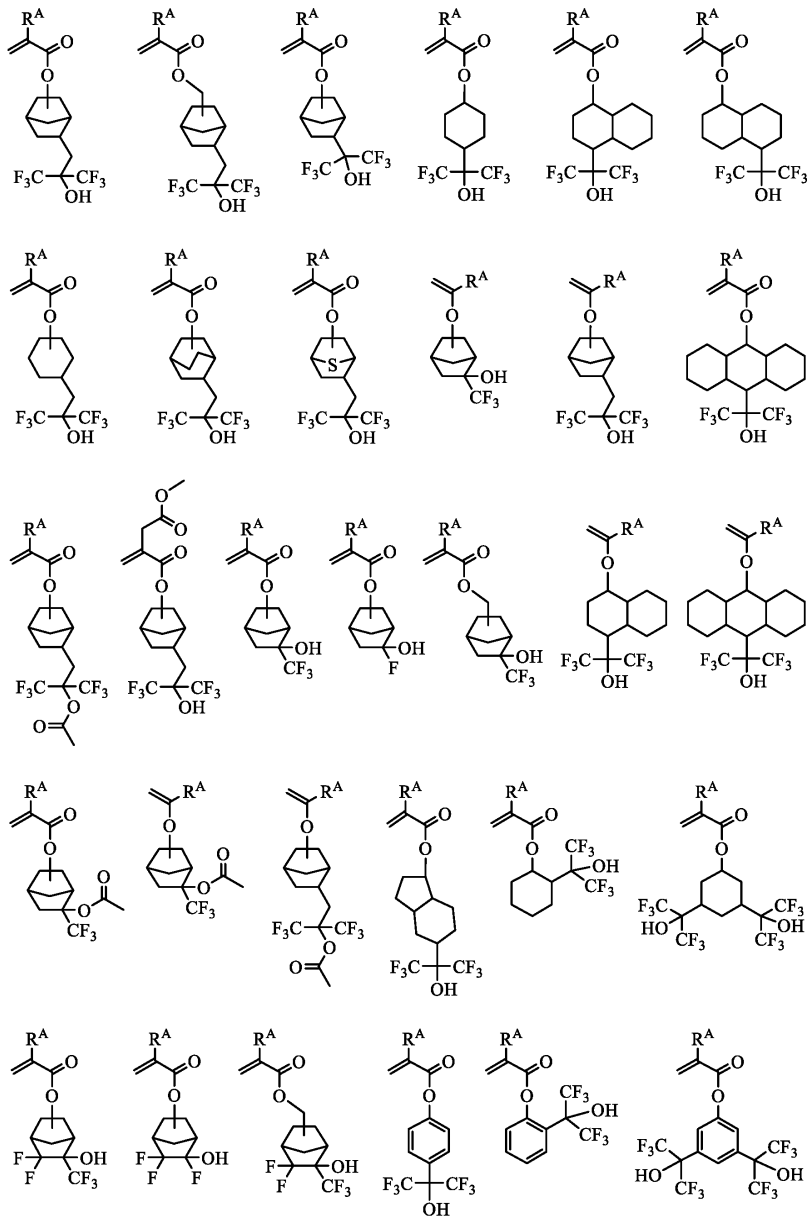


[0169]

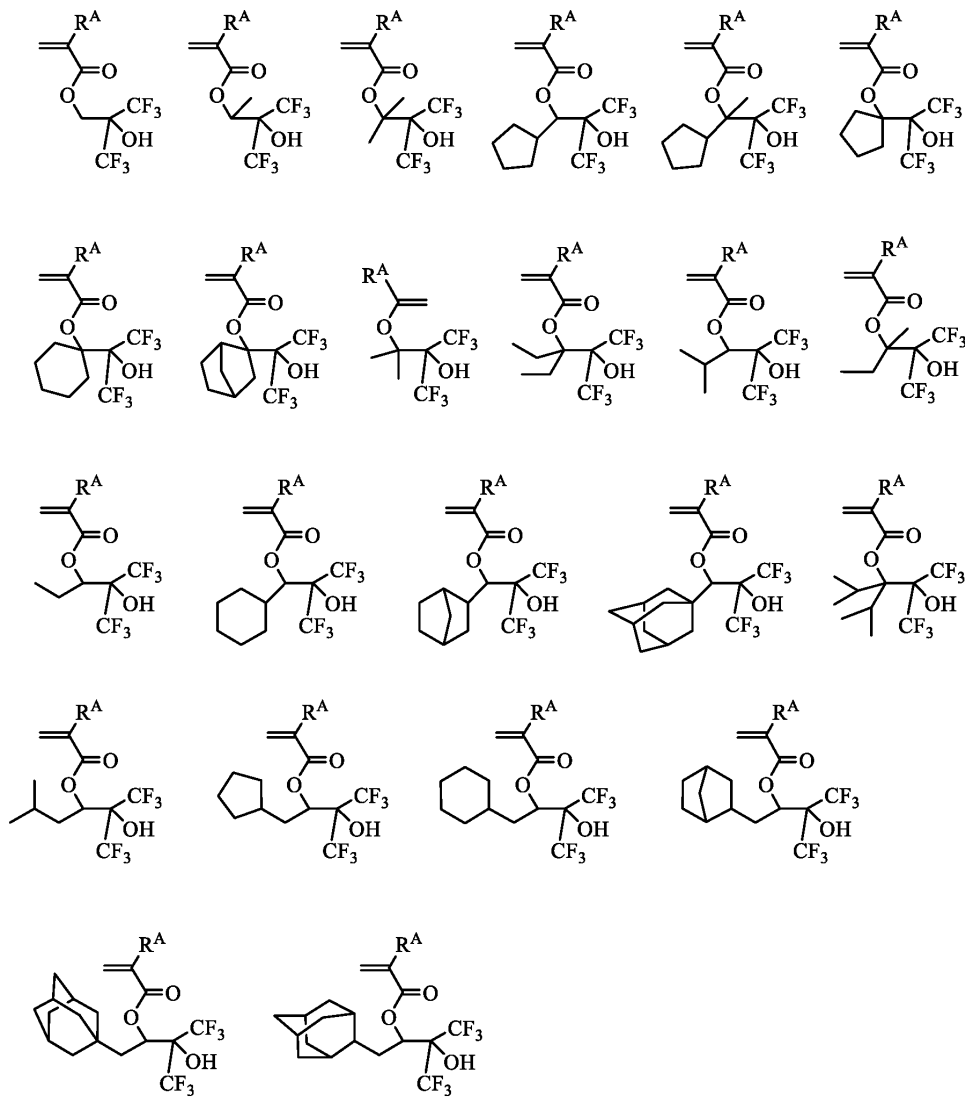


[0170]

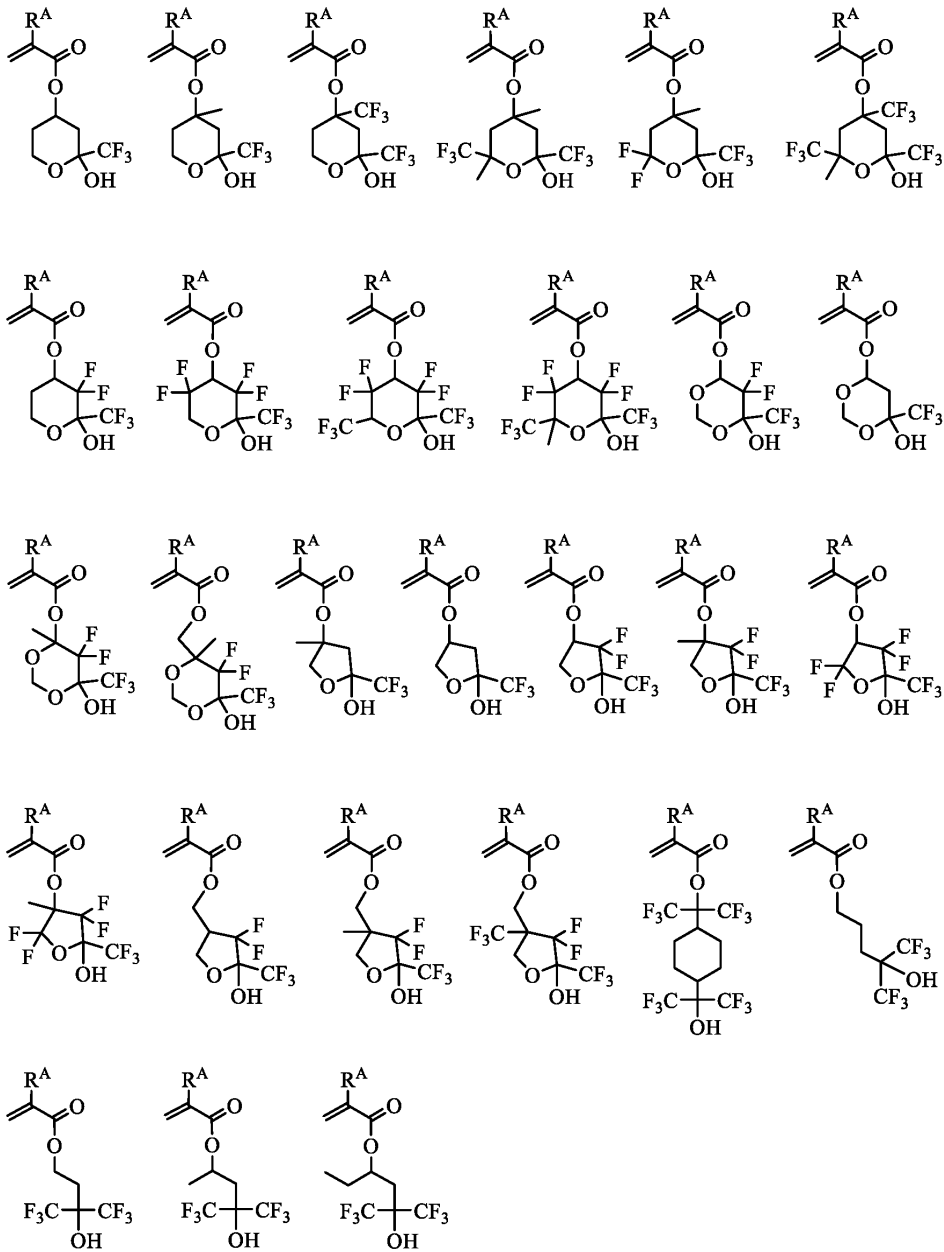




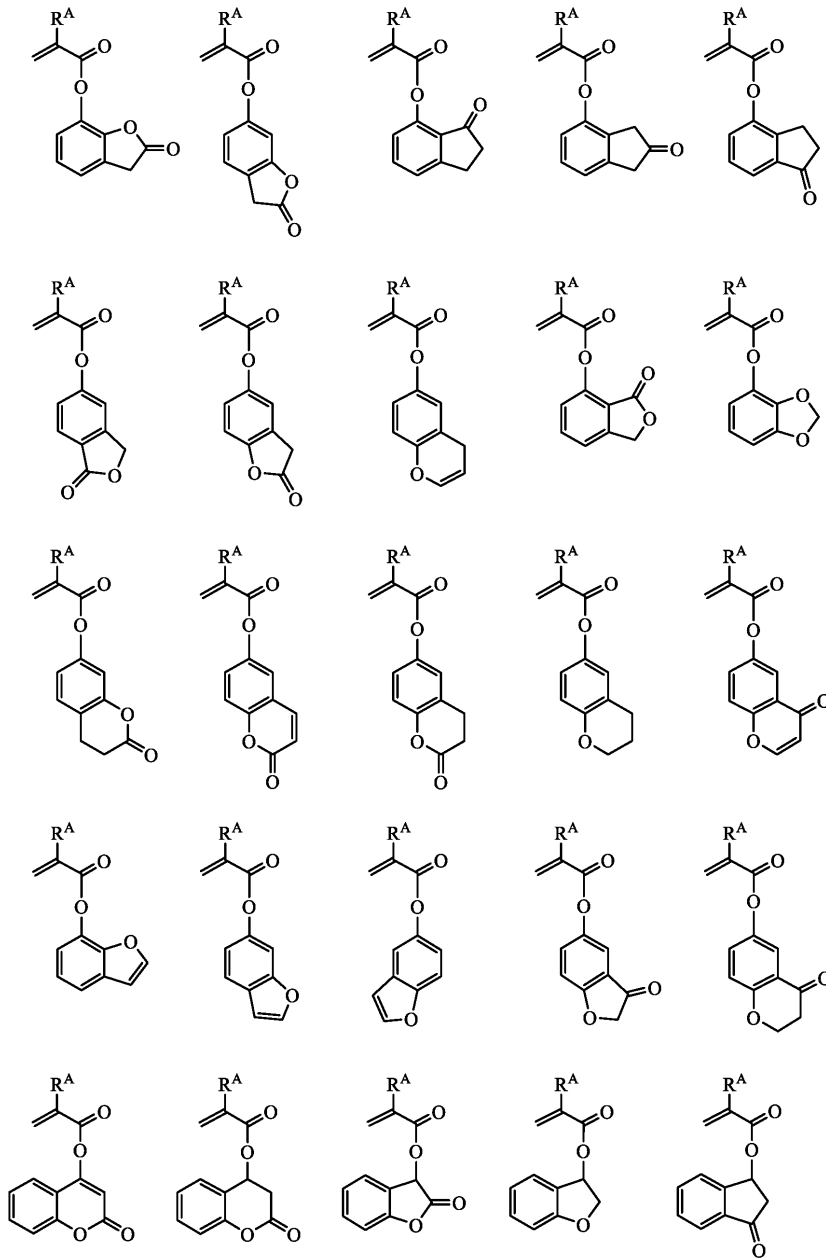
[0171]



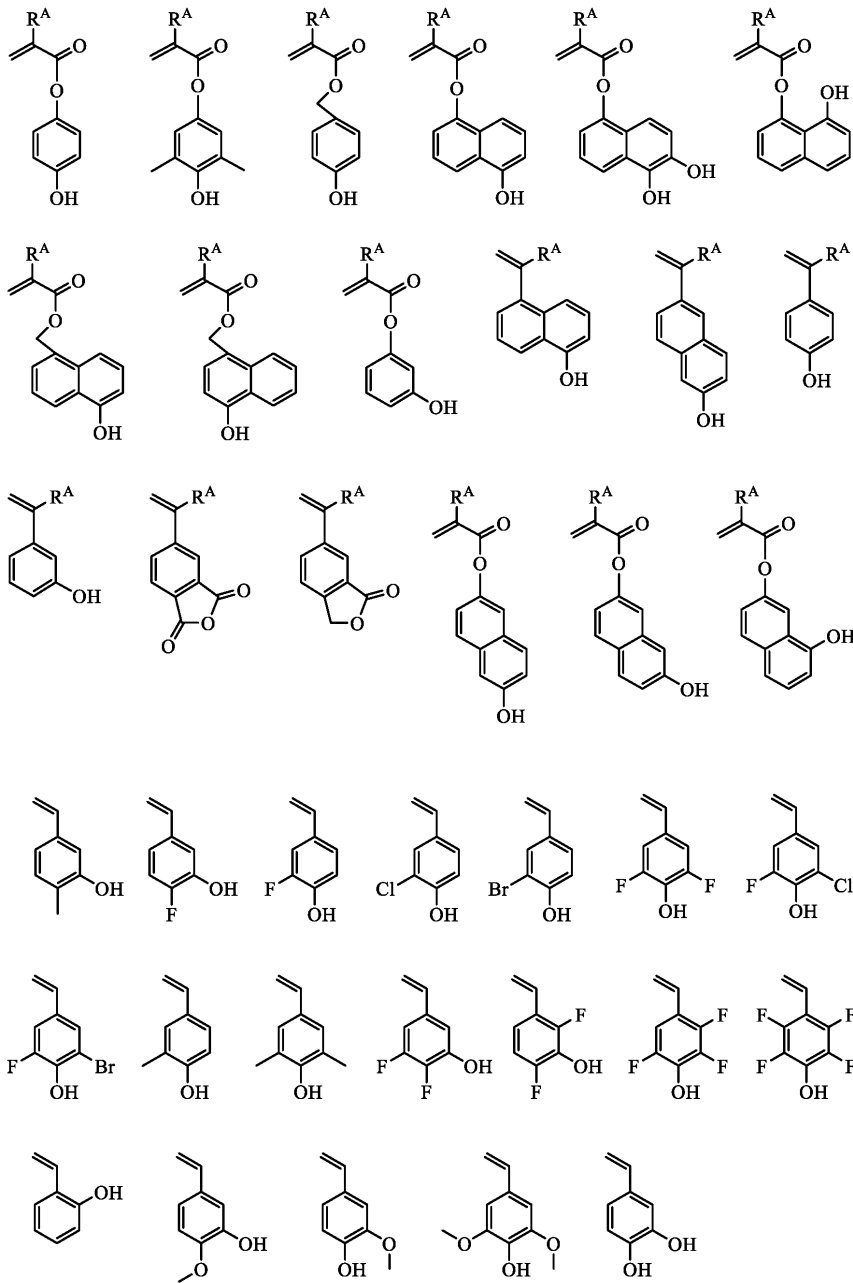
[0172]



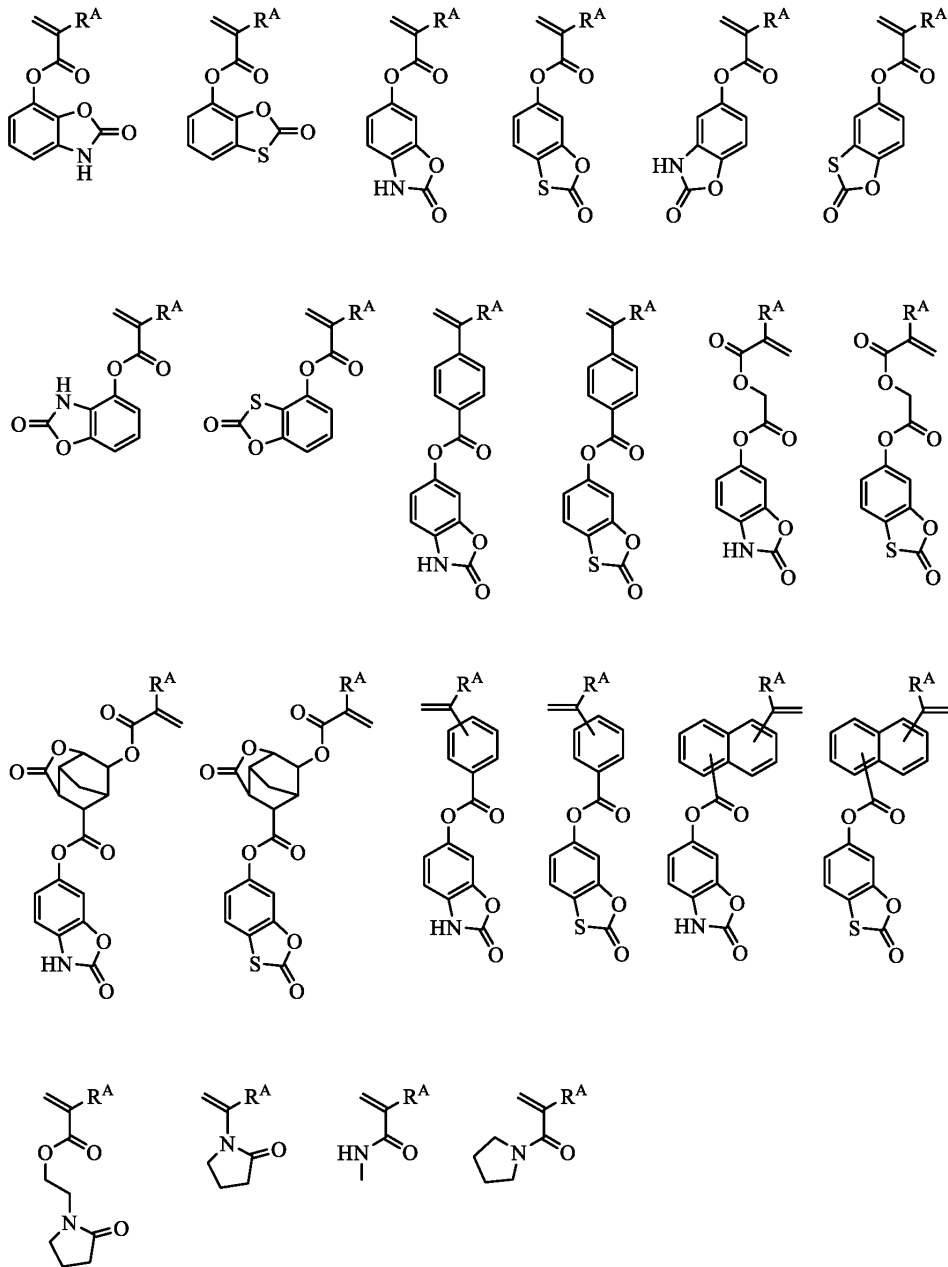
[0173]



[0174]



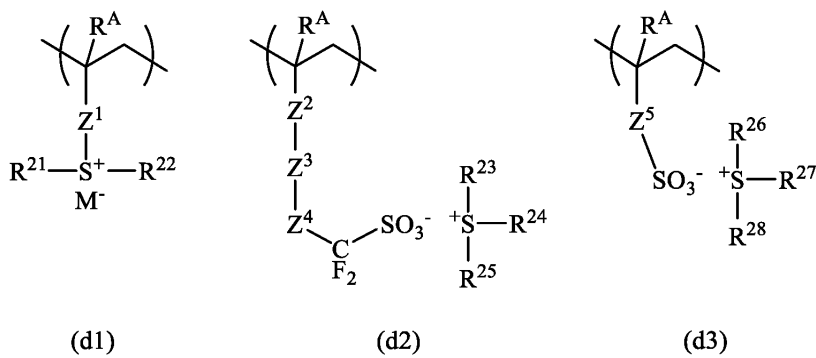
[0175]



[0176]

[0177]

추가된 실시양태에서, 상기 베이스 폴리머는 하기 식 (d1), (d2) 및 (d3)을 갖는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위 (d)를 포함하여도 좋다. 이러한 단위는 반복 단위 (d1), (d2) 및 (d3)이라고도 한다.



[0178]

[0179]

식 (d1) 내지 (d3) 중, RA는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이다. Z1은 단일 결합, C1-C6 지방족 히드록카르빌 렌기, 페닐렌, 나프틸렌 또는 이들을 조합하여 얻어지는 C7-C18기, 또는 -O-Z1-, -C(=O)-O-Z1- 또는 -C(=O)-NH-

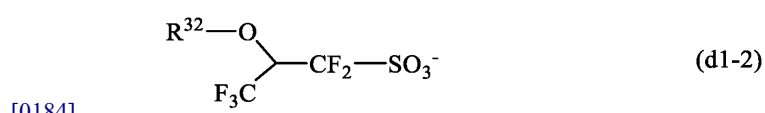
$Z^{11}$ -이고,  $Z^{11}$ 은  $C_1$ - $C_6$  지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌, 나프틸렌 또는 이들을 조합하여 얻어지는  $C_7$ - $C_{18}$ 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다.  $Z^2$ 는 단일 결합 또는 에스테르 결합이다.  $Z^3$ 은 단일 결합,  $-Z^{31}-C(=O)-O-$ ,  $-Z^{31}-O-$  또는  $-Z^{31}-O-C(=O)-$ 이고,  $Z^{31}$ 은  $C_1$ - $C_{12}$  지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌기 또는 이들을 조합하여 얻어지는  $C_7$ - $C_{18}$ 기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합, 브롬 또는 요오드를 포함하고 있어도 좋다.  $Z^4$ 는 메틸렌, 2,2,2-트리플루오로-1,1-에탄디일 또는 카르보닐이다.  $Z^5$ 는 단일 결합, 메틸렌, 에틸렌, 페닐렌, 불소화 페닐렌, 트리플루오로메틸-치환된 페닐렌,  $-O-Z^{51}-$ ,  $-C(=O)-O-Z^{51}-$  또는  $-C(=O)-NH-Z^{51}-$ 이고,  $Z^{51}$ 은  $C_1$ - $C_6$  지방족 히드로카르빌렌기, 페닐렌, 불소화 페닐렌 또는 트리플루오로메틸-치환된 페닐렌기이며, 카르보닐기, 에스테르 결합, 에테르 결합, 할로젠 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다.  $Z^1$ ,  $Z^{11}$ ,  $Z^{31}$  및  $Z^{51}$ 로 표시되는 지방족 히드로카르빌렌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다.

[0180] 식 (d1) 내지 (d3) 중,  $R^{21}$  내지  $R^{28}$ 은 각각 독립적으로 할로젠 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은  $C_1$ - $C_{20}$  히드로카르빌기이다. 적합한 할로젠 원자로서는 불소, 염소, 브롬, 및 요오드 등을 들 수 있다. 상기 히드로카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는, 후술하는 식 (1-1) 및 (1-2) 중  $R^{101}$  내지  $R^{105}$ 의 설명에서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0181]  $R^{23}$ 과  $R^{24}$  또는  $R^{26}$ 과  $R^{27}$ 의 쌍이 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 상기 고리의 예로서는, 후술하는 식 (1-1)의 설명에서  $R^{101}$ 과  $R^{102}$ 가 서로 결합하여, 이들이 결합하는 황 원자와 함께 형성하는 고리로서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0182] 식 (d1) 중,  $M$ 는 비구핵성 반대 이온이다. 상기 비구핵성 반대 이온의 예로서는, 염화물 이온, 및 브롬화물 이온 등의 할로젠화물 이온; 트리플레이트, 1,1,1-트리플루오로에탄술포네이트, 및 노나플루오로부탄술포네이트 등의 플루오로알킬술포네이트 이온; 토실레이트, 벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 및 1,2,3,4,5-펜타플루오로벤젠술포네이트 등의 아릴술포네이트 이온; 메실레이트 및 부탄술포네이트 등의 알킬술포네이트 이온; 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 비스(피플루오로에틸술포닐)이미드 및 비스(피플루오로부틸술포닐)이미드 등의 이미드 이온; 트리스(트리플루오로메틸술포닐)메티드, 및 트리스(피플루오로에틸술포닐)메티드 등의 메티드 이온을 들 수 있다.

[0183] 또한 하기 식 (d1-1)으로 표시되는  $\alpha$  위치가 불소로 치환된 술포산 이온 및 하기 식 (d1-2)로 표시되는  $\alpha$  위치가 불소로 치환되고  $\beta$  위치가 트리플루오로메틸로 치환된 술포산 이온 등을 들 수 있다.

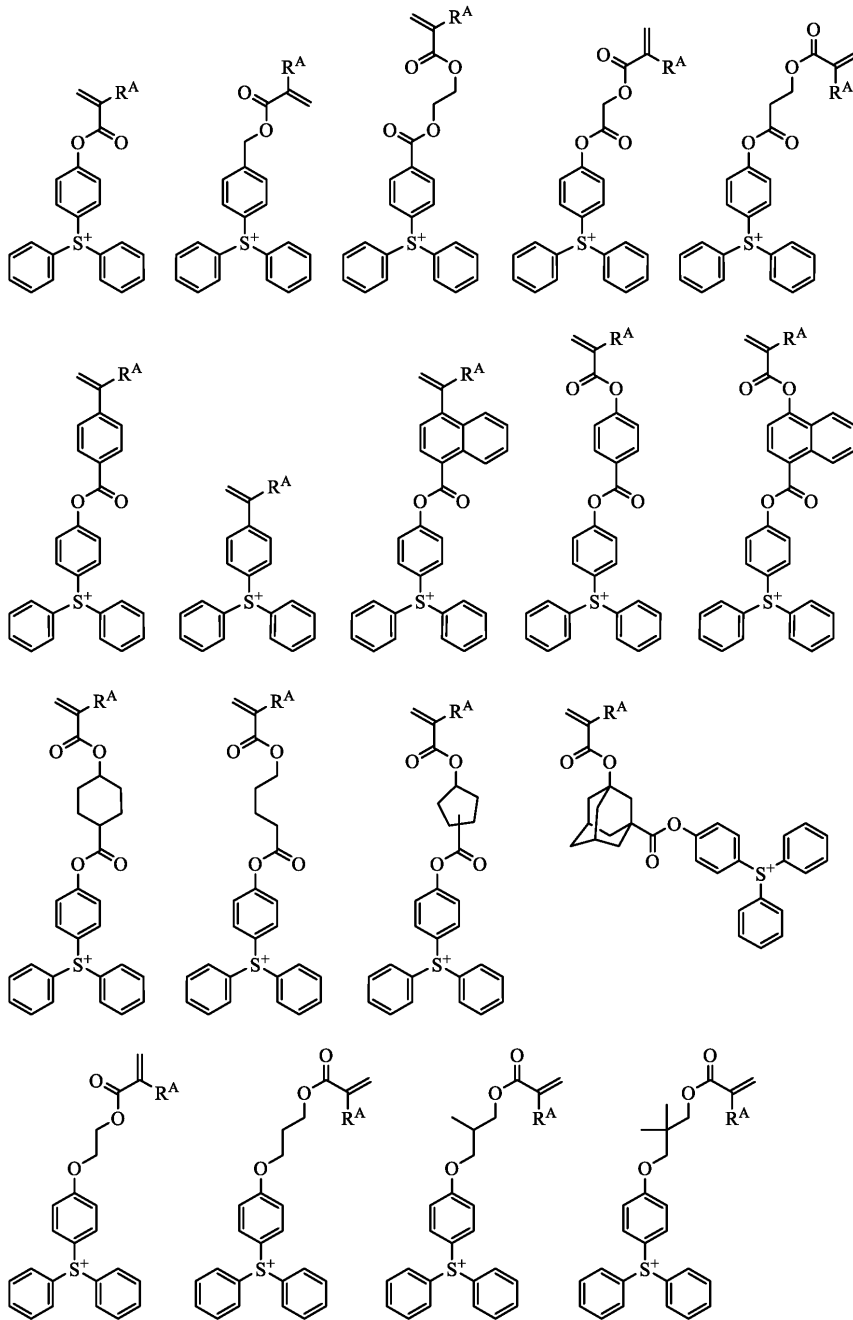


[0184] 식 (d1-1) 중,  $R^{31}$ 은 수소 또는  $C_1$ - $C_{20}$  히드로카르빌기이고, 이 히드로카르빌기는 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 락톤환 또는 불소 원자를 포함하고 있어도 좋다. 상기 히드로카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는, 후술하는 식 (1A')에서 히드로카르빌기  $R^{111}$ 로서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0186] 식 (d1-2) 중,  $R^{32}$ 는 수소, 또는  $C_1$ - $C_{30}$  히드로카르빌기 또는  $C_2$ - $C_{30}$  히드로카르빌카르보닐기이며, 이 히드로카르빌기 및 히드로카르빌카르보닐기는 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기 또는 락톤환을 포함하고 있어도 좋다. 상기 히드로카르빌기 및 히드로카르빌카르보닐기의 히드로카르빌부는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상, 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는, 후술하는 식 (1A')에서 히드로카르빌기  $R^{111}$ 로서 예시

하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

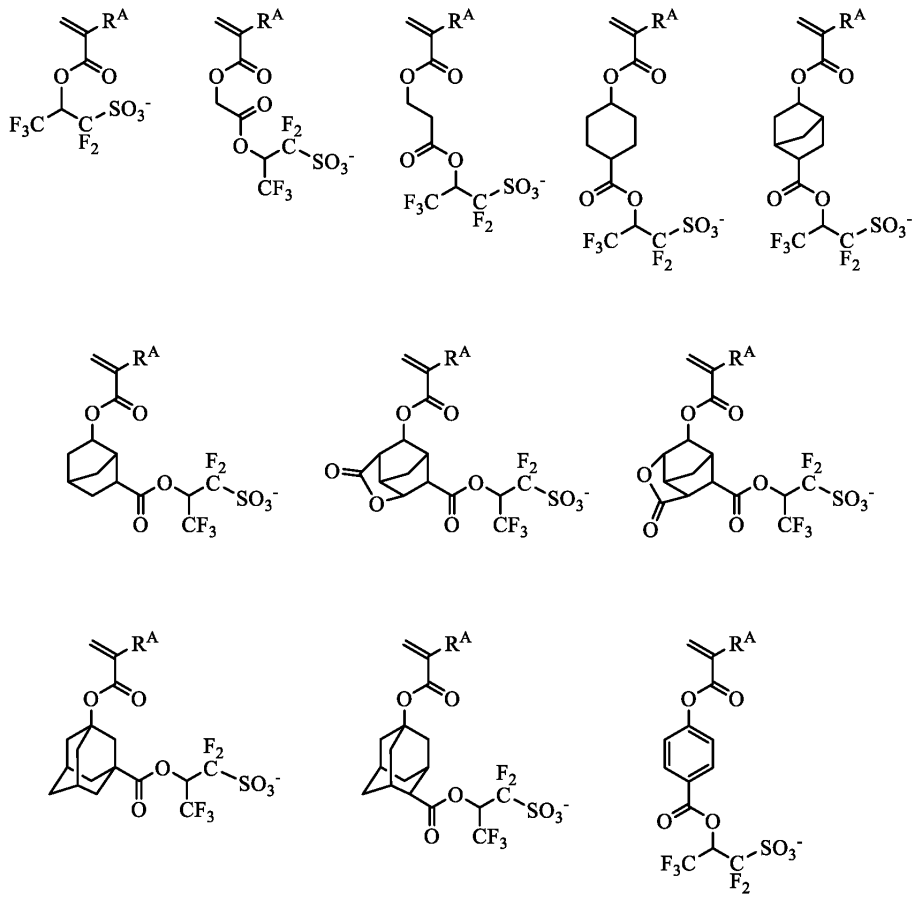
[0187] 반복 단위 (d1)이 유래되는 모노머의 양이온의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. R<sup>A</sup>는 상기에 정의된 바와 같다.



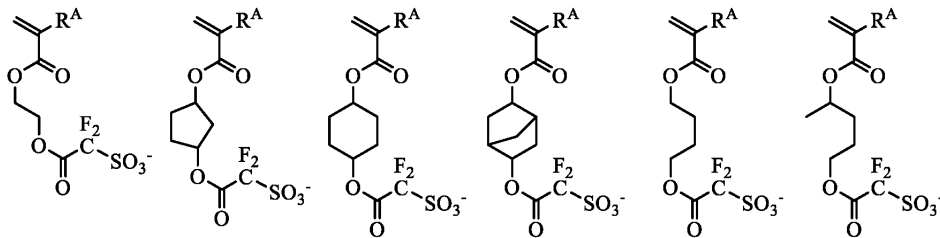
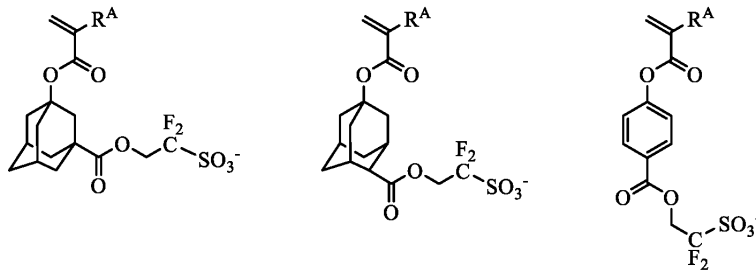
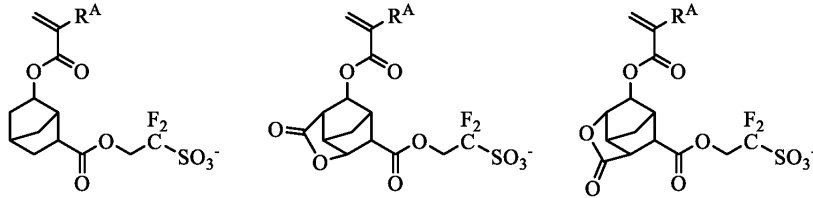
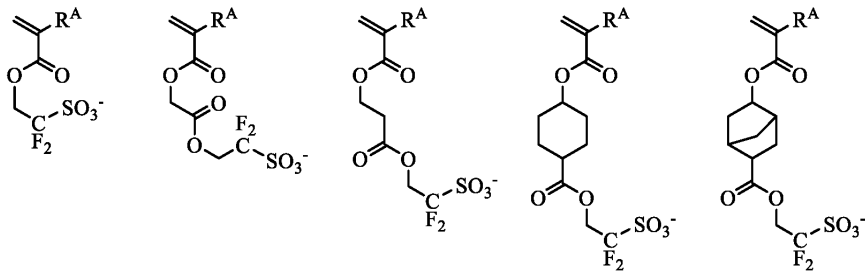
[0188] 반복 단위 (d2) 또는 (d3)이 유래되는 모노머의 양이온의 예로서는, 후술하는 식 (1-1)을 갖는 술포늄염의 양이온으로서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0190] 반복 단위 (d2)가 유래되는 모노머의 음이온의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. R<sup>A</sup>는 상기에 정의된 바와 같다.

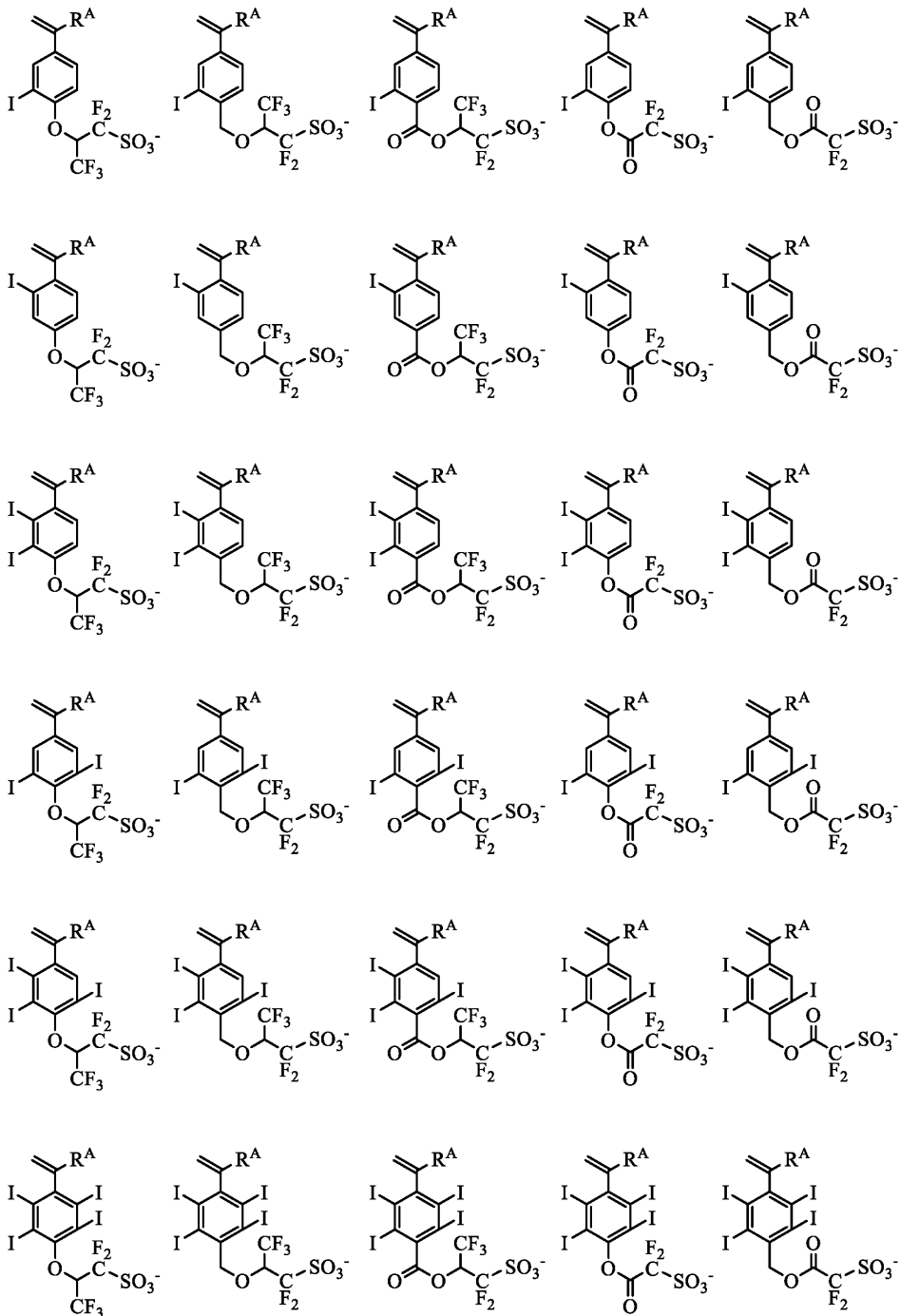




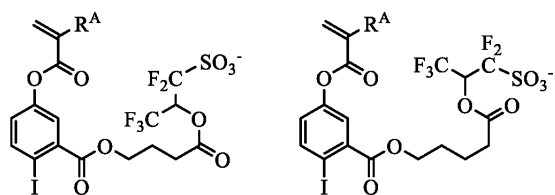
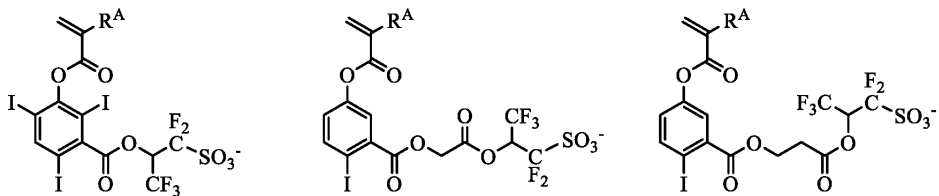
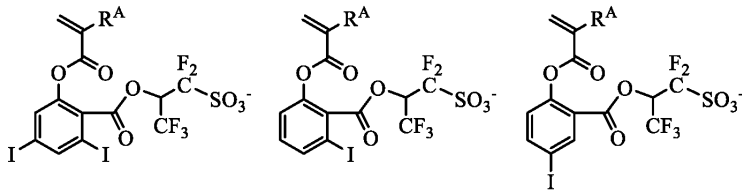
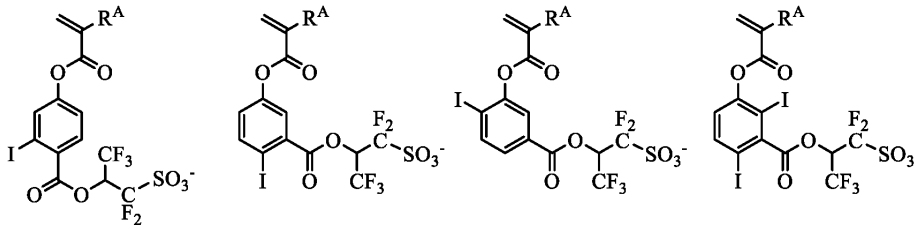
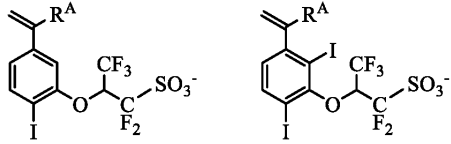
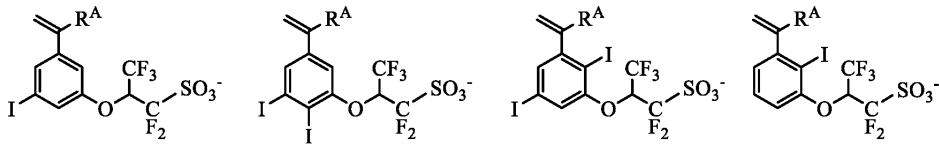
[0191]



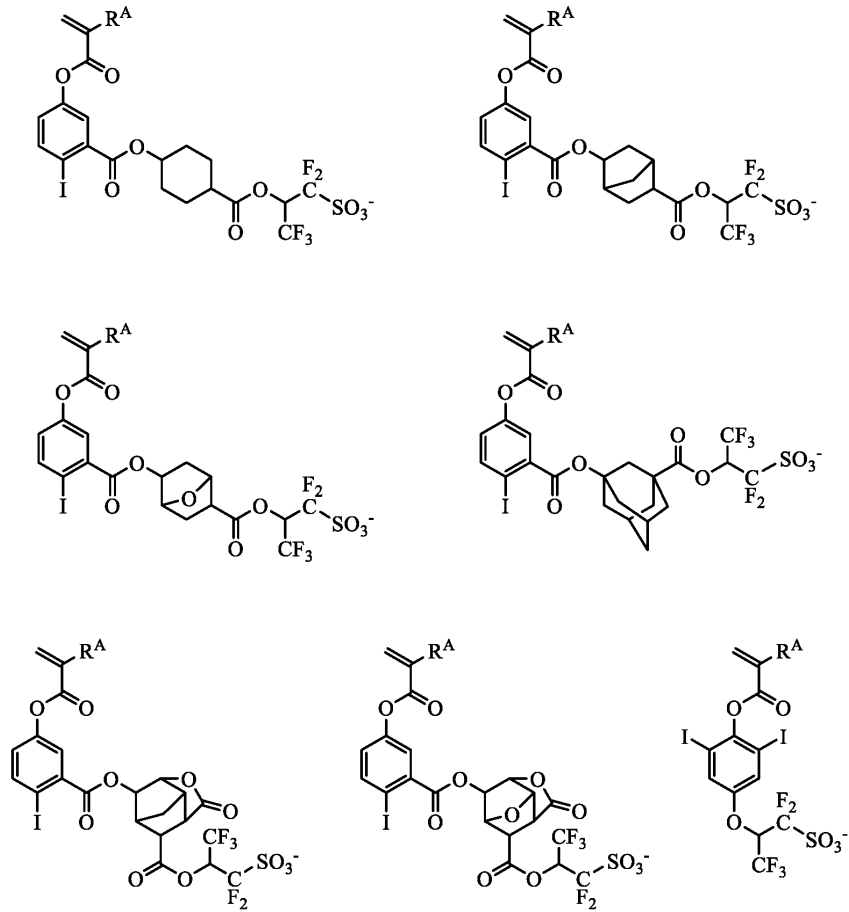
[0192]



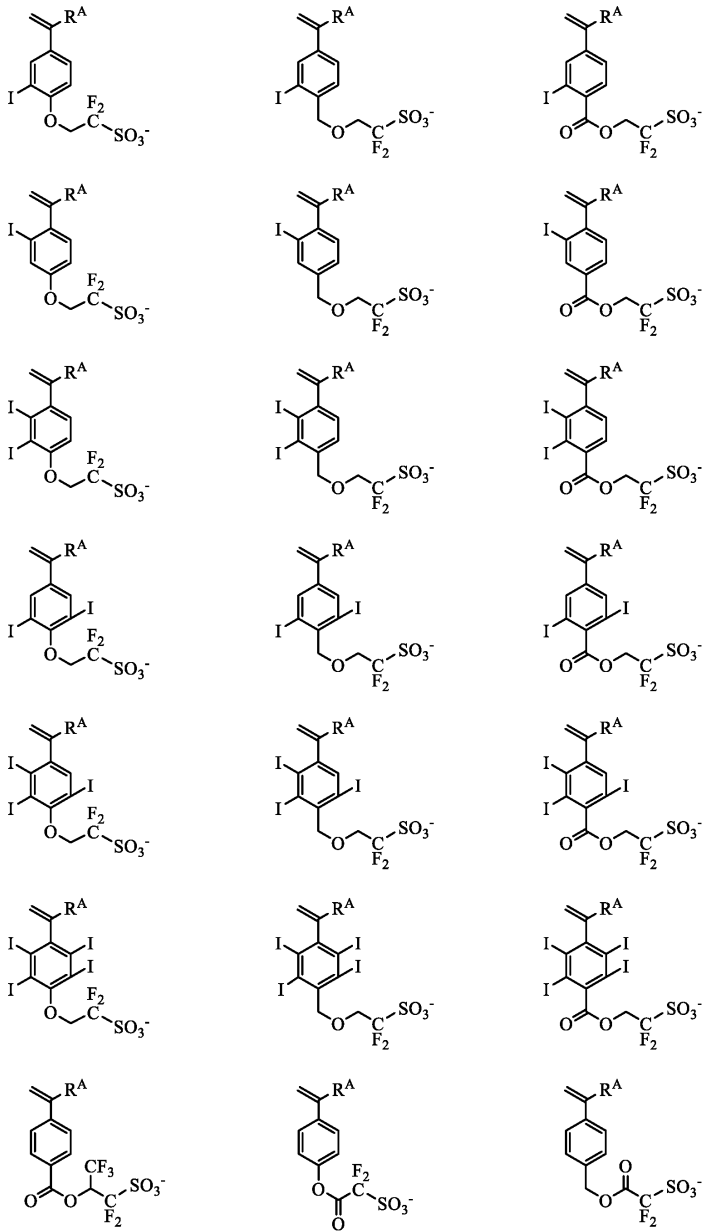
[0193]



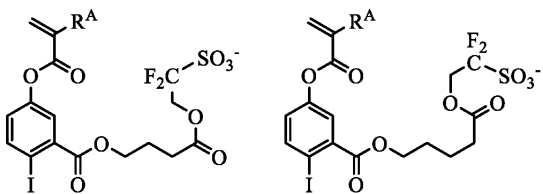
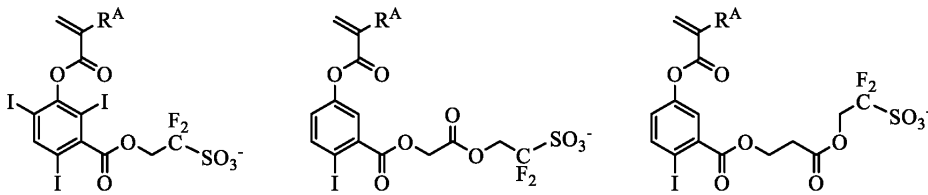
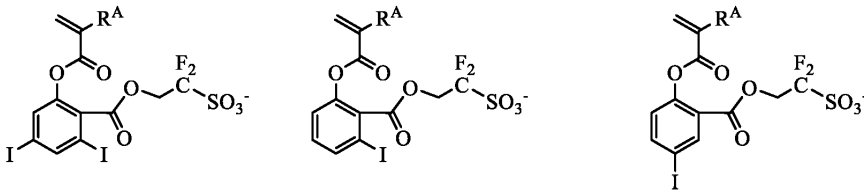
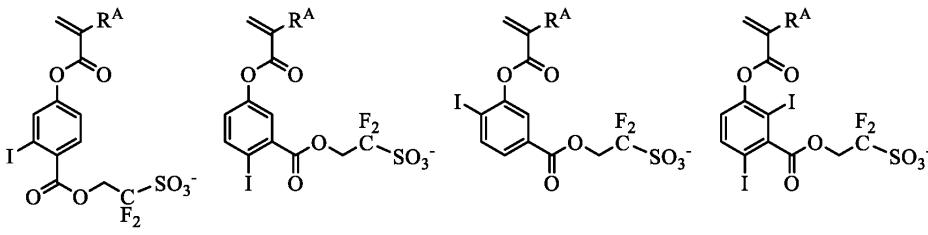
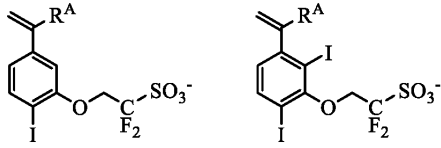
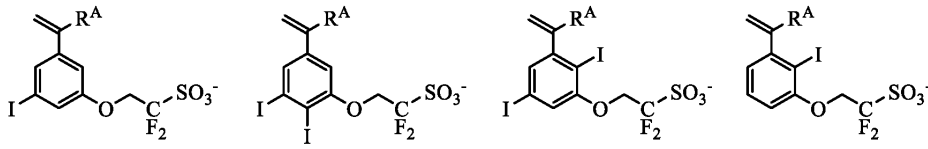
[0194]



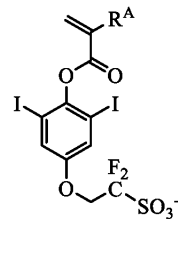
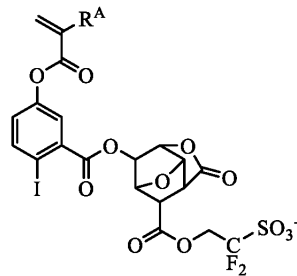
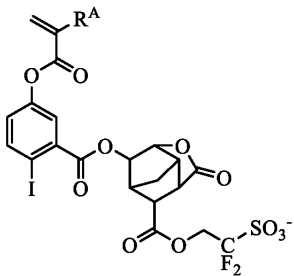
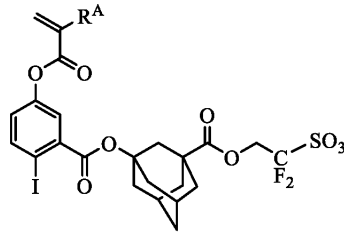
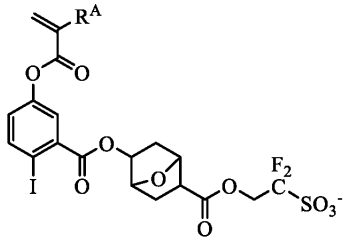
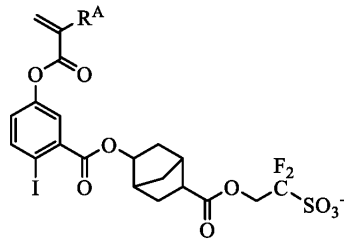
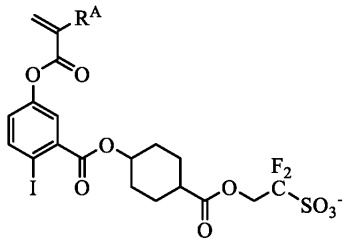
[0195]



[0196]



[0197]

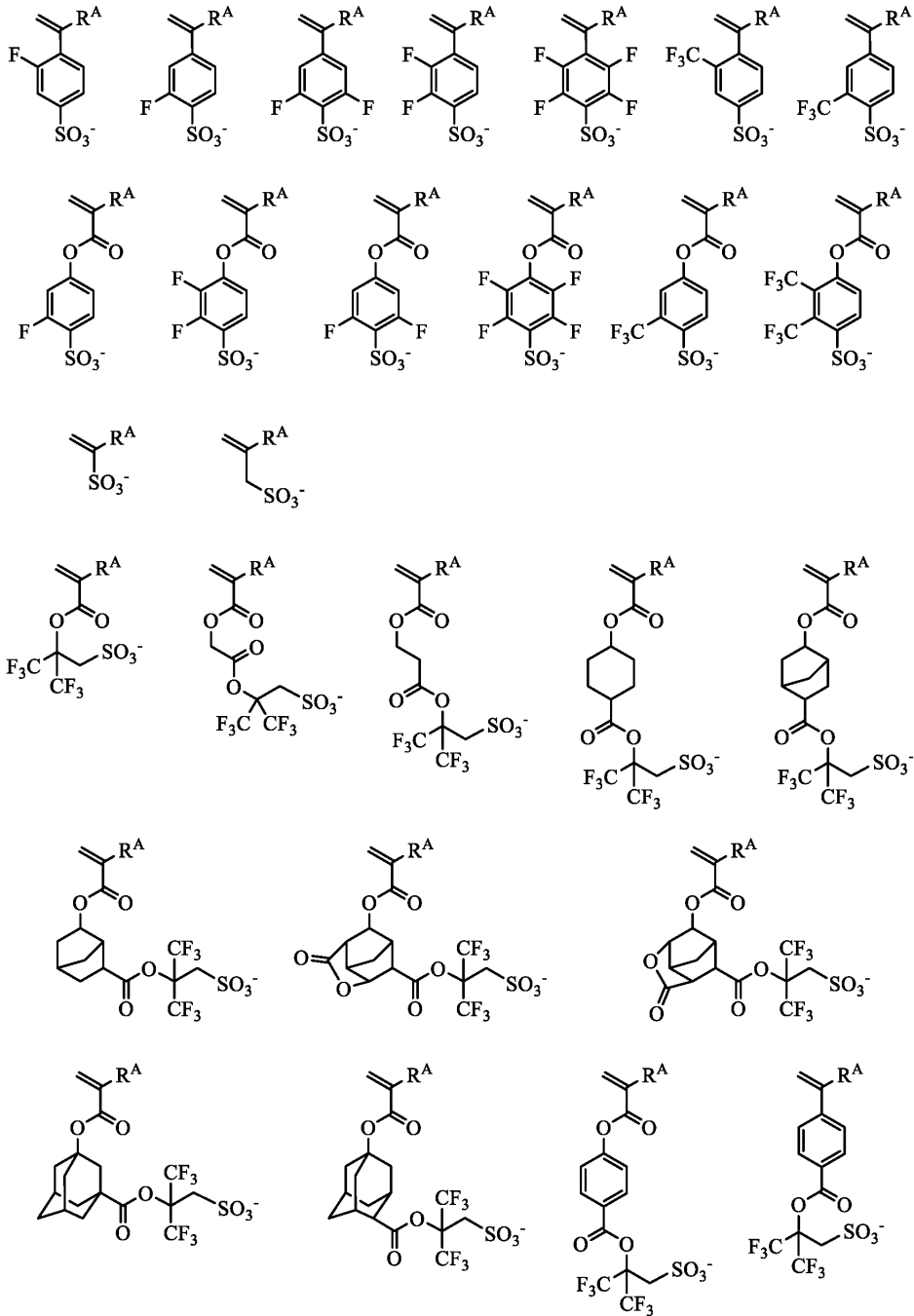


[0198]

[0199]

반복 단위 (d3)이 유래되는 모노머의 음이온의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. R<sup>A</sup>는 상기에 정의된 바와 같다.





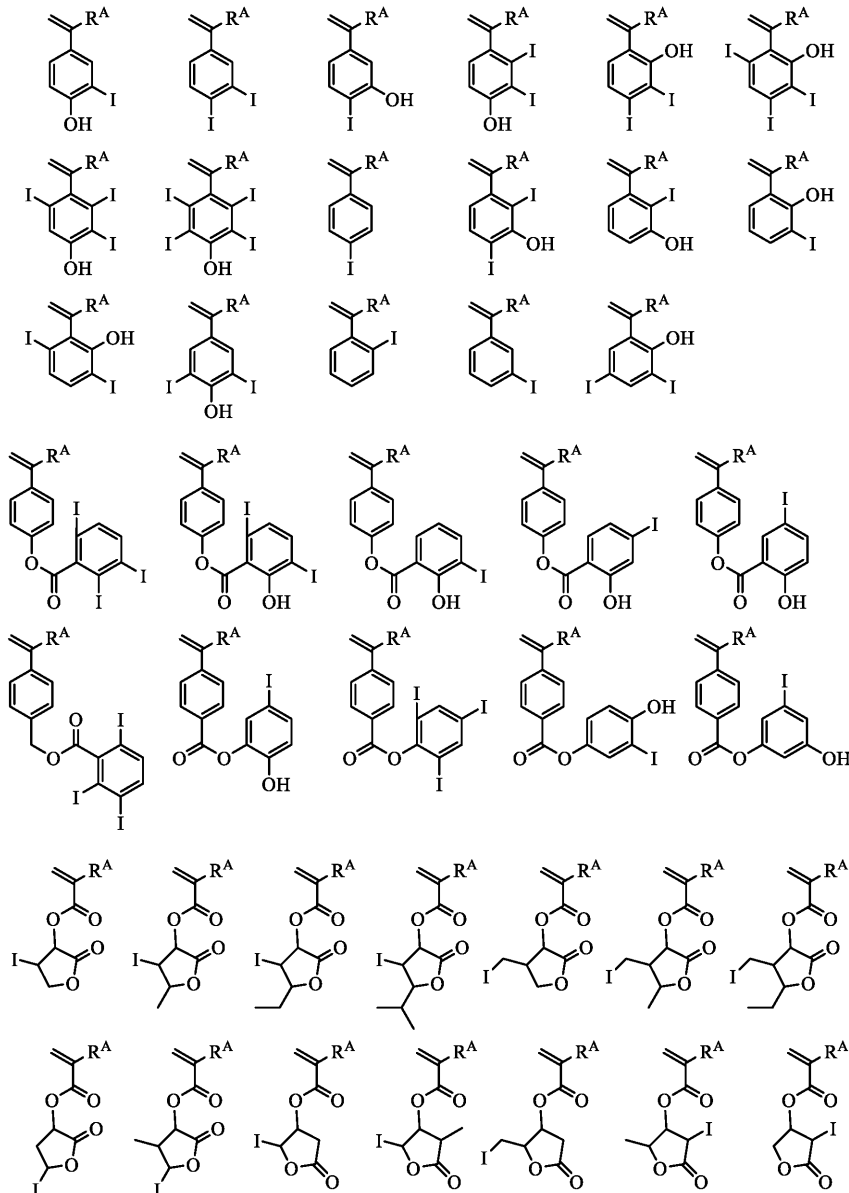
[0200]

[0201]

반복 단위 (d1) 내지 (d3)은 산 발생제로서의 기능을 갖는다. 폴리머 주쇄에 산 발생제를 결합시키는 것은 산 확산을 작게 하는 데 효과적이며, 이에 의해 산 확산의 흐려짐에 의한 해상도의 저하를 방지할 수 있다. 또한, 산 발생제가 균일하게 분산함으로써 LWR 및 CDU가 개선된다. 반복 단위 (d)를 포함하는 베이스 폴리머, 즉, 폴리머 바운드형 산 발생제를 이용하는 경우, (후술하는) 첨가형 산 발생제를 생략할 수 있다.

[0202]

상기 베이스 폴리머는 요오드를 포함하는 반복 단위 (e)를 더 포함하여도 좋다. 반복 단위 (e)가 유래되는 모노머의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 하기 식 중, R<sup>A</sup>는 상기에 정의된 바와 같다.



[0203]

[0204] 상기 베이스 폴리머는 전술한 반복 단위 이외의 스티렌, 비닐나프탈렌, 인덴, 아세나프틸렌, 쿠마린, 및 쿠마론 화합물로부터 유래하는 반복 단위 (f)를 더 포함하여도 좋다.

[0205] 상기 베이스 폴리머에 있어서, 반복 단위 (b1), (b2), (c), (d1), (d2), (d3), (e) 및 (f)의 함유 비율은:

[0206] 바람직하게는  $0 \leq b1 \leq 0.9$ ,  $0 \leq b2 \leq 0.9$ ,  $0.1 \leq b1+b2 \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.9$ ,  $0 \leq d1 \leq 0.5$ ,  $0 \leq d2 \leq 0.5$ ,  $0 \leq d3 \leq 0.5$ ,  $0 \leq d1+d2+d3 \leq 0.5$ ,  $0 \leq e \leq 0.5$  및  $0 \leq f \leq 0.5$ 이고;

[0207] 보다 바람직하게는  $0 \leq b1 \leq 0.8$ ,  $0 \leq b2 \leq 0.8$ ,  $0.2 \leq b1+b2 \leq 0.8$ ,  $0 \leq c \leq 0.8$ ,  $0 \leq d1 \leq 0.4$ ,  $0 \leq d2 \leq 0.4$ ,  $0 \leq d3 \leq 0.4$ ,  $0 \leq d1+d2+d3 \leq 0.4$ ,  $0 \leq e \leq 0.4$  및  $0 \leq f \leq 0.4$ 이고;

[0208] 훨씬 보다 바람직하게는  $0 \leq b1 \leq 0.7$ ,  $0 \leq b2 \leq 0.7$ ,  $0.25 \leq b1+b2 \leq 0.7$ ,  $0 \leq c \leq 0.7$ ,  $0 \leq d1 \leq 0.3$ ,  $0 \leq d2 \leq 0.3$ ,  $0 \leq d3 \leq 0.3$ ,  $0 \leq d1+d2+d3 \leq 0.3$ ,  $0 \leq e \leq 0.3$  및  $0 \leq f \leq 0.3$ 이다. 특히,  $b1+b2+c+d1+d2+d3+e+f=1.0$ 이다.

[0209] 상기 베이스 폴리머는 임의의 방법, 예를 들어, 전술한 반복 단위에 상응하는 모노머를 유기 용제 중 용해시키고, 라디칼 중합개시제와, 티올기에 연결한 암모늄염 형태의 연쇄이동제를 용액에 가하고, 중합을 위해 가열하여 합성할 수 있다. 상기 연쇄이동제를 이용함으로써, 상기 베이스 폴리머의 말단을 술폰드기에 연결한 암모늄염으로 밀봉할 수 있다. 중합개시제 및 연쇄이동제는 중합 시작 시에 첨가하여도 좋고, 중합 중에 첨가하여도, 또는 중합 중에 서서히 첨가하여도 좋다. 또는, 티올기에 연결한 아민 화합물을 이용하여, 중합 반응을 행하여 말단에 아미노기를 갖는 폴리머를 형성하고, 말단에 아미노기를 갖는 폴리머와 요오드화된 산과의 중화 반응을

수행하여, 말단에 암모늄염을 갖는 폴리머를 수득한다.

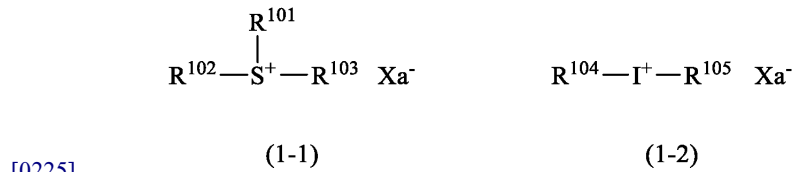
- [0210] 연쇄이동제는 일반적으로 폴리머의 분자량을 내리기 위해서 이용된다. 중합개시제가 라디칼을 발생시키고, 이에 의해서 중합이 이루어진다. 활성화 라디칼이 본 발명의 연쇄이동제, 즉, 티올기에 연결한 암모늄염으로 이동하여, 여기에서부터 중합이 스타트한다. 이런 방식으로, 티올기에 연결한 암모늄염은 폴리머의 말단에 결합한다.
- [0211] 분자량이 작아지면, 폴리머가 현상제 중에 팽윤이 일어나기 어렵게 된다는 이점이 있다. 폴리머의 유리 전이점 온도(Tg)가 이에 따라 저하함으로써, PEB 중의 산 확산이 커진다고 하는 단점이 있다. 폴리머형 켄처는, 현저한 산 확산 효과를 갖고, 이는 폴리머의 분자량을 작게 하더라도 유지된다. 특히 본 발명과 같이 폴리머 말단에 켄처를 배치함으로써, 산의 포획능을 높일 수 있다. 본 발명은 분자량을 감소시킴에 의한 현상제의 팽윤 저감과 낮은 산 확산을 양립할 수 있는 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0212] 상기 연쇄이동제의 사용량은 목적으로 하는 분자량, 단량체 또는 반응물, 중합 온도 및 방법 등의 제조 조건에 따라서 선택할 수 있다.
- [0213] 본원에 사용된 중합개시제는 라디칼 중합개시제로서 시판되는 것을 선택할 수 있다. 바람직한 라디칼 중합개시제는 아조 및 과산화물계 개시제를 포함하며 이들은 단독으로 또는 혼합하여 이용할 수 있다. 중합개시제의 사용량은, 목적으로 하는 분자량, 단량체 또는 반응물, 및 중합 온도나 방법 등의 제조 조건에 따라서 선택할 수 있다.
- [0214] 아조 개시제의 예로서는, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴(AIBN)), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산염), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 및 디메틸 2,2'-아조비스(이소부티르산염) 등을 들 수 있다. 과산화물계 개시제의 예로서는, 벤조일 퍼옥사이드, 데카노일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 숙신산 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시피발레이트, 및 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등을 들 수 있다.
- [0215] 중합에 사용되는 유기 용제의 예로서는 톨루엔, 벤젠, 테트라히드로푸란(THF), 디에틸에테르, 및 디옥산 등을 들 수 있다. 바람직한 것은 중합 온도는 50~80℃이다. 반응 시간은 바람직한 것은 2~100시간, 보다 바람직하게는 5~20시간이다.
- [0216] 히드록시기를 갖는 모노머의 경우, 중합 전에 히드록시기를 전형적으로 에톡시에톡시 등의 산에 의해서 탈보호하기 쉬운 아세탈기로 치환해 두고서, 중합 후에 약산과 물에 의해서 탈보호를 행하여도 좋다. 또는, 중합 전에 히드록시기를 아세틸, 포르밀, 피발로일 또는 유사한 기로 치환해 두고서, 중합 후에 알칼리 가수분해를 행하여도 좋다.
- [0217] 히드록시스티렌이 또는 히드록시비닐나프탈렌을 공중합하는 경우는, 대안적인 방법이 가능하다. 구체적으로, 히드록시스티렌 또는 히드록시비닐나프탈렌 대신에 아세톡시스티렌 또는 아세톡시비닐나프탈렌을 이용하고, 중합 후에, 상기 알칼리 가수분해에 의해서 아세톡시기를 탈보호하여, 폴리머 생성물을 히드록시스티렌 또는 히드록시비닐나프탈렌으로 전환하여도 좋다. 알칼리 가수분해 시, 염기로서는 암모니아수, 또는 트리에틸아민 등을 사용할 수 있다. 바람직한 것은 반응 온도는 -20℃~100℃, 보다 바람직하게는 0℃~60℃이고, 반응 시간은 바람직하게는 0.2~100시간, 보다 바람직하게는 0.5~20시간이다.
- [0218] 상기 베이스 폴리머는, 바람직하게는 용제로서 테트라히드로푸란(THF)를 이용한 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000~500,000, 보다 바람직하게는 2,000~30,000의 범위이다. Mw가 지나치게 작으면 레지스트 조성물이 내열성이 뒤떨어지는 것으로 된다. Mw가 지나치게 크면 알칼리 용해성이 저하하여 패턴 형성 후에 풋팅 현상이 생기기 쉽게 된다.
- [0219] 상기 베이스 폴리머에 있어서 분자량 분포 또는 분산(Mw/Mn)이 넓은 경우는, 저분자량이나 고분자량의 폴리머 분획이 존재하기 때문에, 노광 후에 패턴 상에 이물이 보이거나 패턴의 형상이 악화하거나 할 우려가 있다. 패턴 룰이 미세화함에 따라서, Mw 및 Mw/Mn의 영향이 커지기 쉽다. 따라서, 작은 피쳐 치수로의 미세 패턴화에 적합한 레지스트 조성물을 얻기 위해서는, 상기 베이스 폴리머는 바람직하게는 1.0~2.0, 특히 1.0~1.5의 협분산(Mw/Mn)을 갖는다.
- [0220] 상기 베이스 폴리머는 조성 비율, Mw 또는 Mw/Mn이 다른 2개 이상의 폴리머의 블렌드하여도 좋다. 또한, 다른 말단 구조 (a)를 포함하는 폴리머끼리를 블렌드하여도 좋고, 말단 구조 (a)를 포함하는 폴리머와 말단 구조 (a)를 포함하지 않는 폴리머를 블렌드하여도 좋다.

[0221] 산 발생제

[0222] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 이하, 첨가형 산 발생제라고도 하는, 강산을 발생시킬 수 있는 산 발생제를 포함하여도 좋다. 여기서 말하는 "강산"이란, 베이스 폴리머의 산 불안정기의 탈보호 반응을 일으키기에 충분한 산성도를 갖고 있는 화합물을 의미한다.

[0223] 상기 산 발생제로서는 전형적으로 활성 광선 또는 방사선에 감응하여 산을 발생시킬 수 있는 화합물(PAG)을 들 수 있다. PAG로서는, 고에너지선 노광시 산을 발생시킬 수 있는 화합물이라면 어떠한 것이라도 상관없지만, 술폰산, 이미드산 또는 메티드산을 발생시킬 수 있는 것이 바람직하다. 적합한 PAG로서는 술포늄염, 요오도늄염, 술폰리디아조메탄, N-술폰닐옥시이미드, 및 옥심-O-술포네이트 산 발생제 등이 있다. 적합한 PAG는 USP 7,537,880(JP-A 2008-111103, 단락 [0122]-[0142])에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.

[0224] 본원에 사용된 PAG로서, 하기 식 (1-1)을 갖는 술포늄염 및 하기 식 (1-2)를 갖는 요오도늄염도 또한 바람직하다.



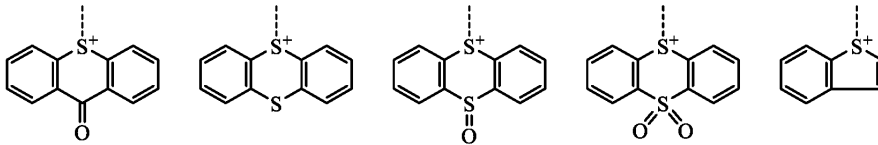
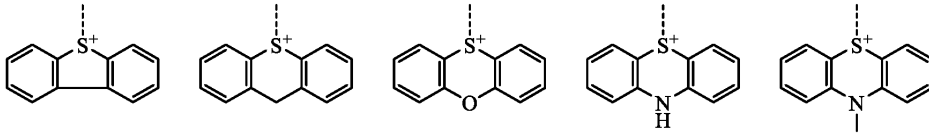
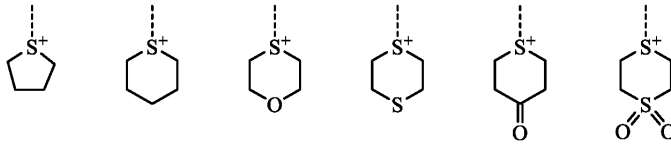
[0225] 식 (1-1) 및 (1-2) 중, R<sup>101</sup> 내지 R<sup>105</sup>는 각각 독립적으로 할로젠 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드로카르빌기이다.

[0227] 적합한 할로젠 원자로서는 불소, 염소, 브롬, 및 요오드 등을 들 수 있다.

[0228] R<sup>101</sup> 내지 R<sup>105</sup>로 표시되는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드로카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이어도 좋다. 그 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 옥타데실, 노나데실, 및 이코실 등의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬기; 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로프로필메틸, 4-메틸시클로헥실, 시클로헥실메틸, 노르보르닐, 및 아다만틸 등의 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 환식 포화 히드로카르빌기; 비닐, 프로페닐, 부테닐, 및 헥세닐 등의 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알케닐기; 에티닐, 프로피닐, 및 부티닐 등의 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알키닐기; 시클로헥세닐 및 노르보르네닐 등의 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 환식 불포화 지방족 히드로카르빌기; 페닐, 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, 이소프로필페닐, n-부틸페닐, 이소부틸페닐, sec-부틸페닐, tert-부틸페닐, 나프틸, 메틸나프틸, 에틸나프틸, n-프로필나프틸, 이소프로필나프틸, n-부틸나프틸, 이소부틸나프틸, sec-부틸나프틸, 및 tert-부틸나프틸 등의 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴기; 벤질 및 페네틸 등의 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 아랄킬기; 및 이들의 조합 등을 들 수 있다.

[0229] 상기 히드로카르빌기에서, 수소 원자의 일부 또는 전부가, 산소, 황, 질소, 또는 할로젠 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드로카르빌기의 일부 구성 -CH<sub>2</sub>-가, 산소, 황, 또는 질소 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 기는 히드록시, 불소, 염소, 브롬, 요오드, 시아노, 니트로, 카르보닐, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포톤환, 카르복실산무수물, 또는 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0230] R<sup>101</sup>과 R<sup>102</sup>가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 고리의 바람직한 예로서는 이하에 나타낸다.



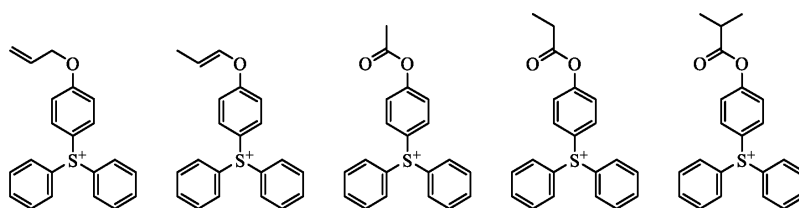
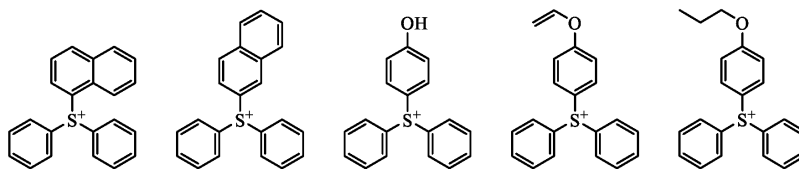
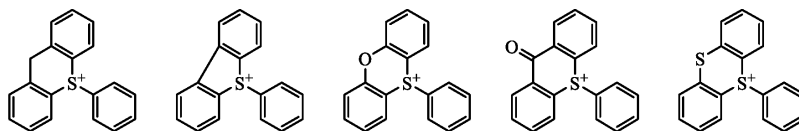
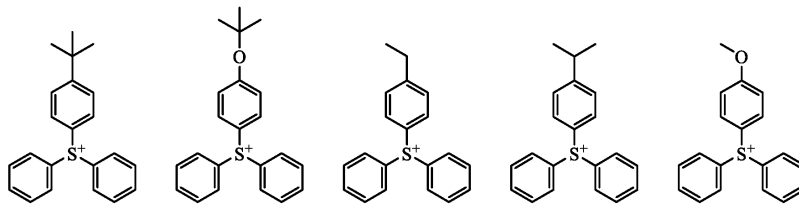
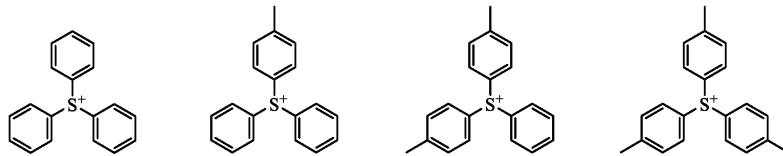
[0231]

[0232]

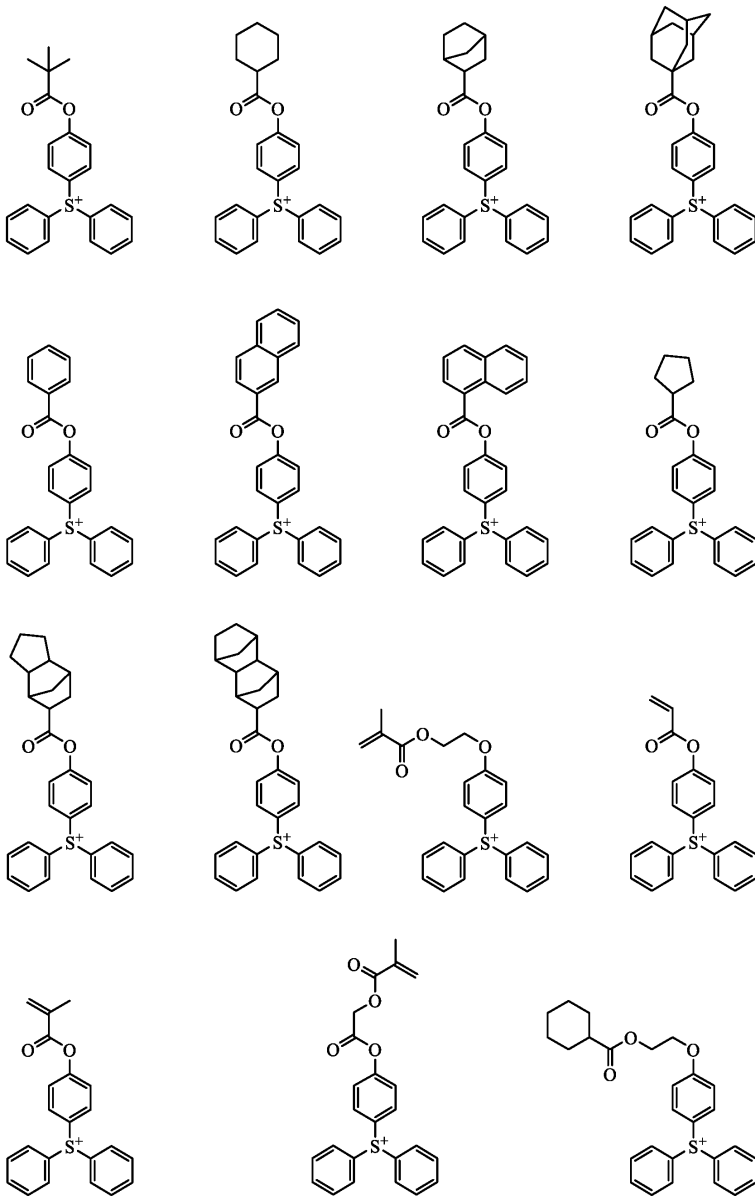
식 중, 파선은 R<sup>103</sup> 과의 결합수를 나타낸다.

[0233]

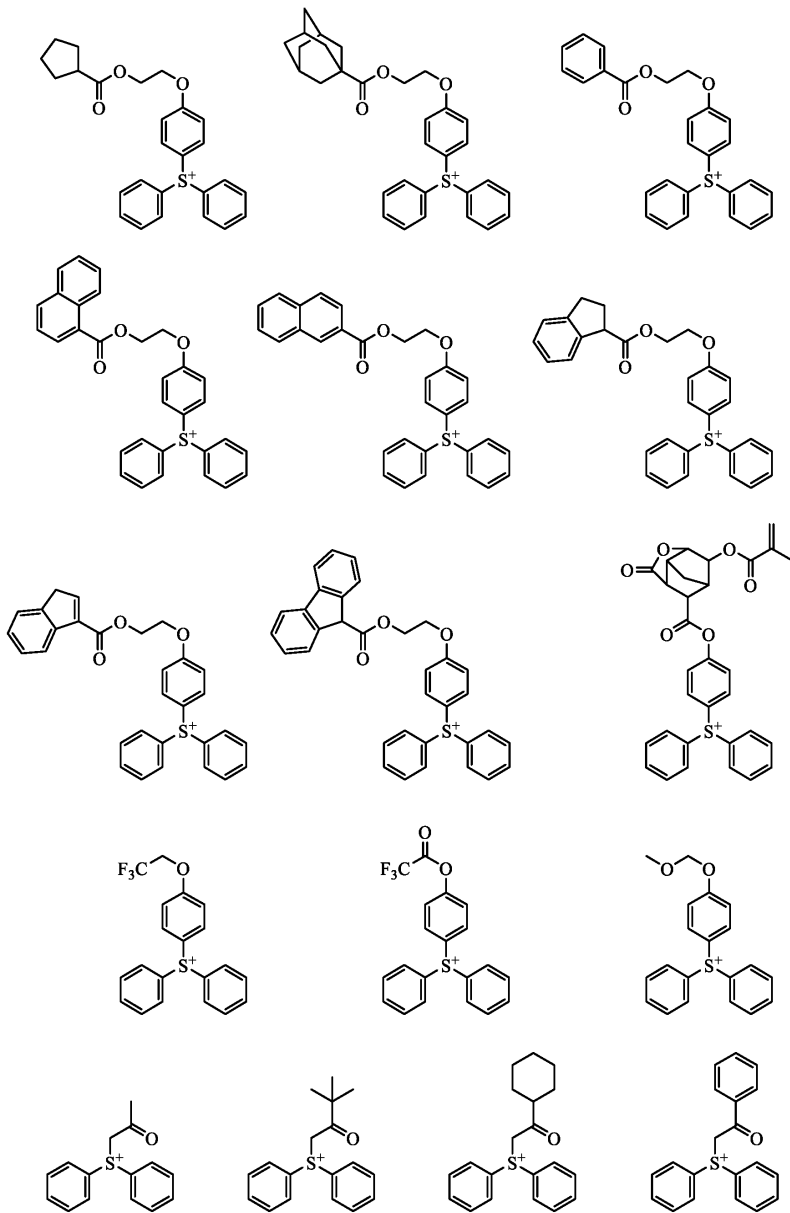
식 (1-1)을 갖는 술포늄염의 양이온의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



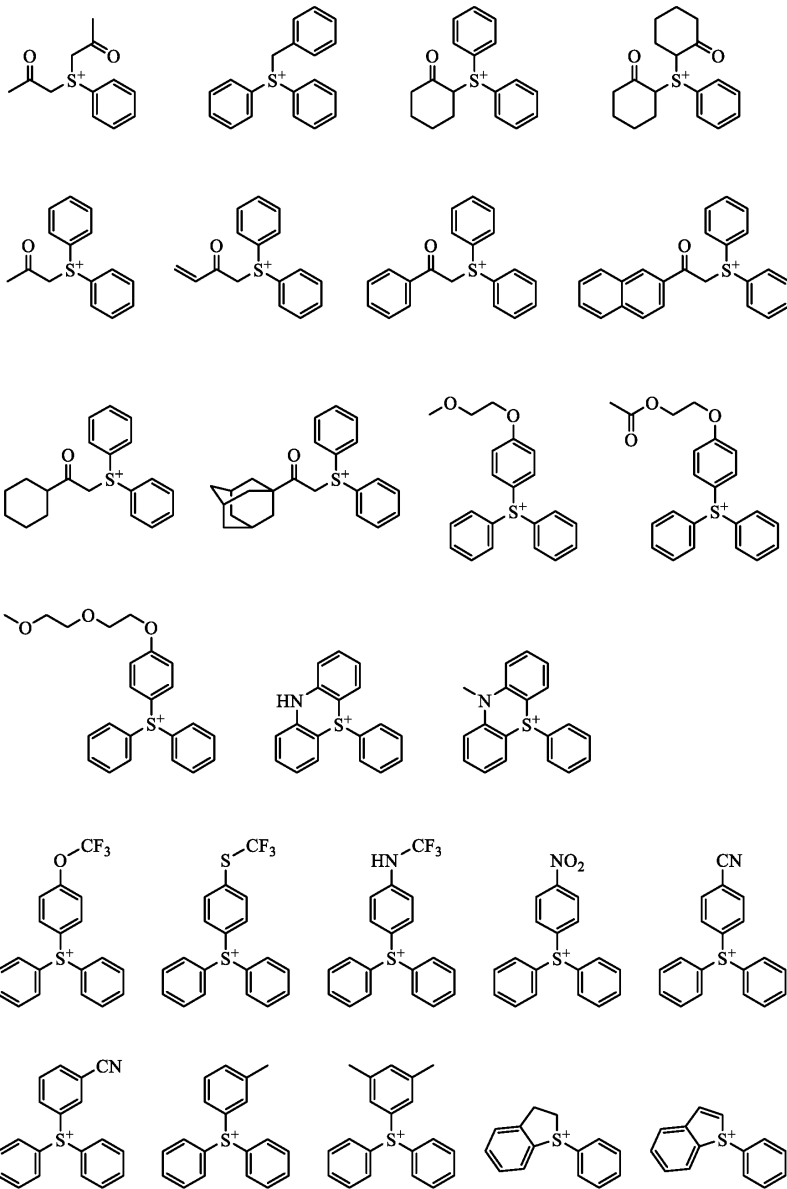
[0234]



[0235]

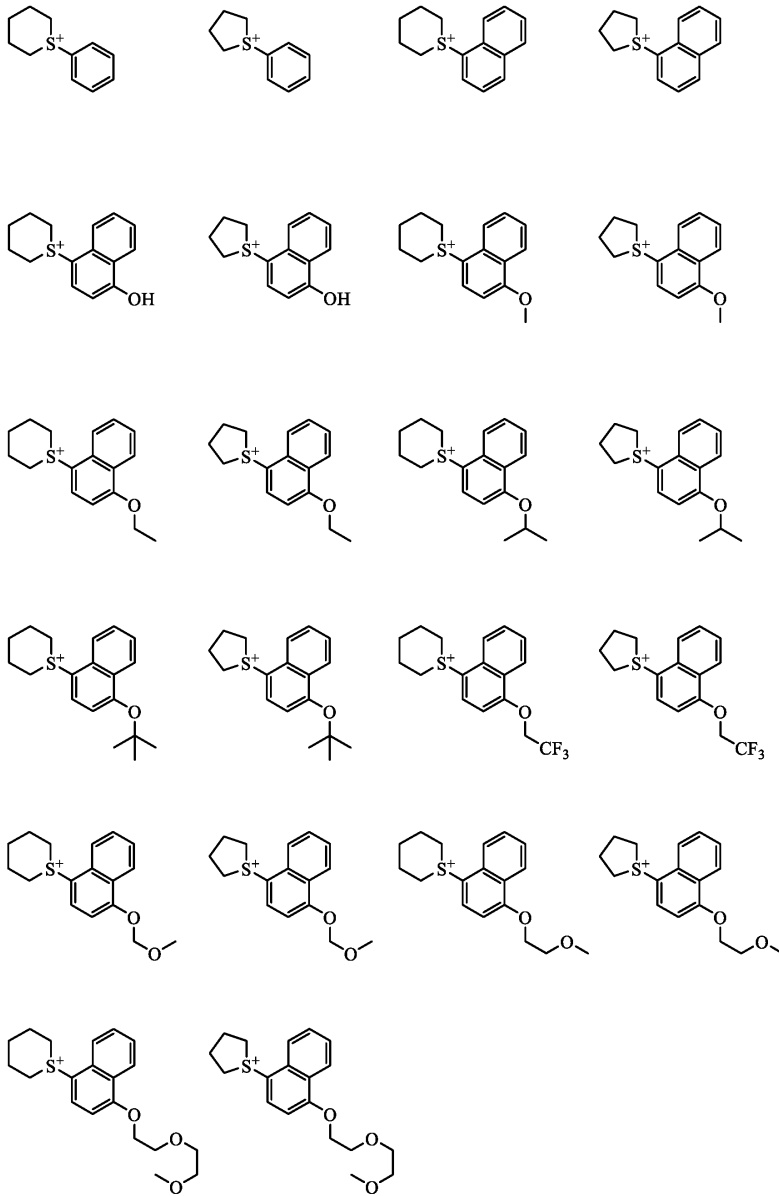


[0236]

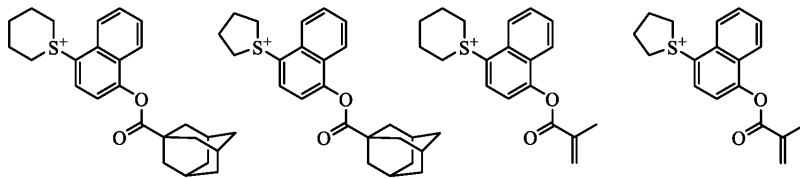
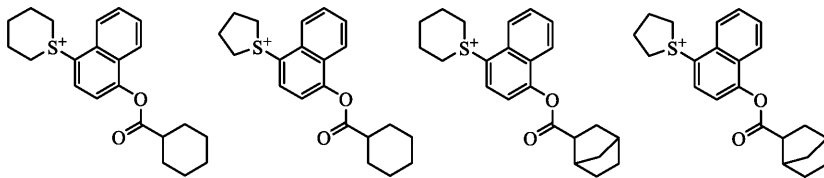
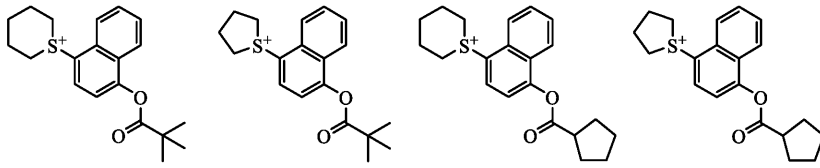
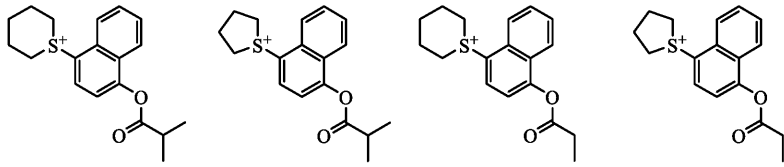
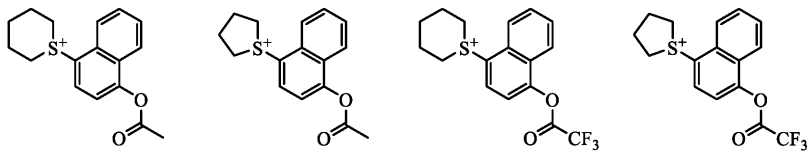


[0237]

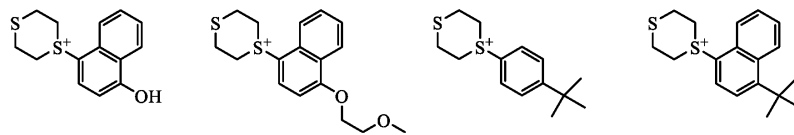
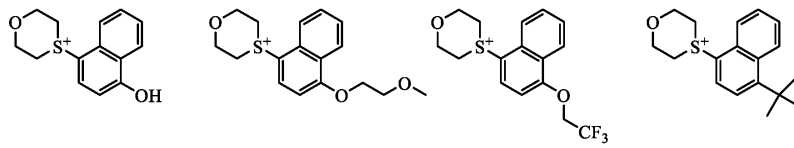
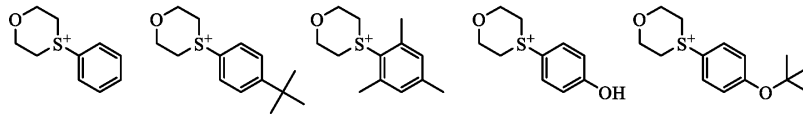
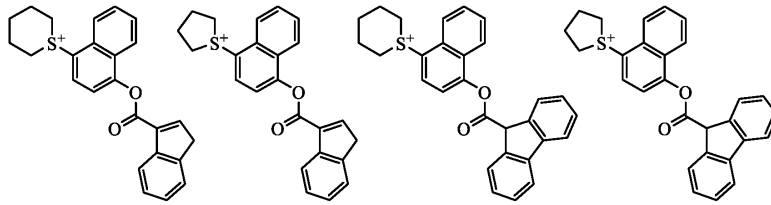
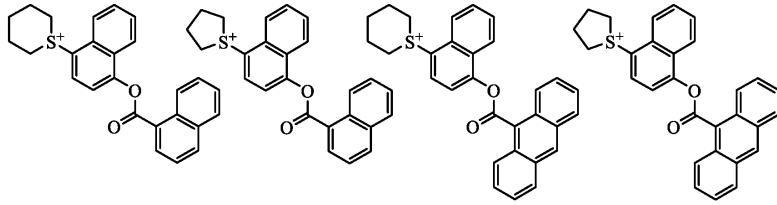
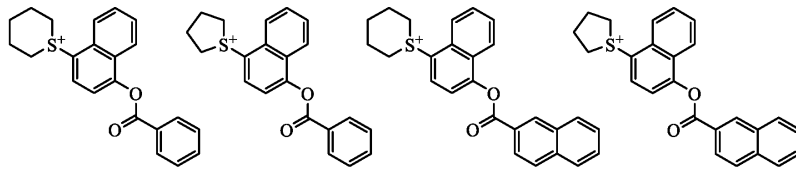




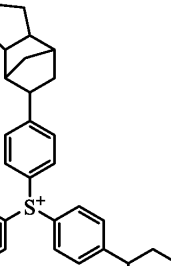
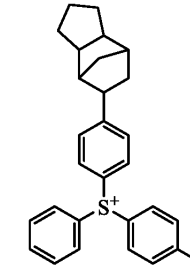
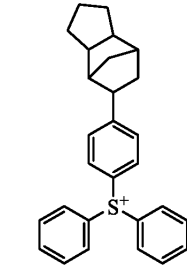
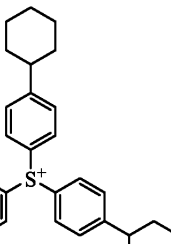
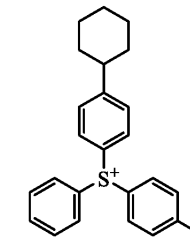
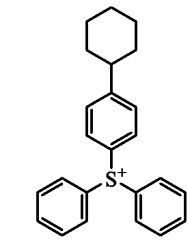
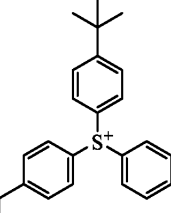
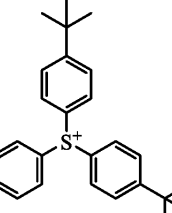
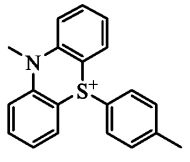
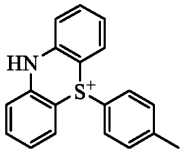
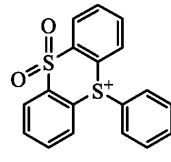
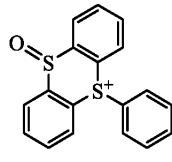
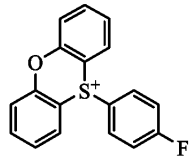
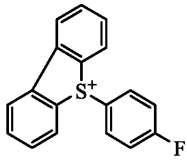
[0238]



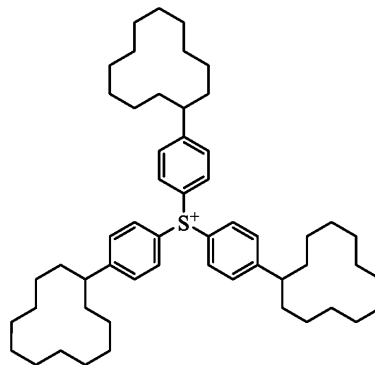
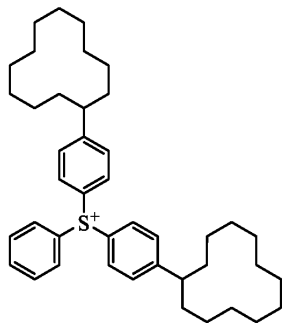
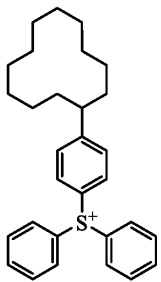
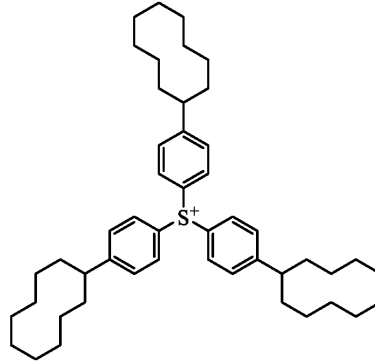
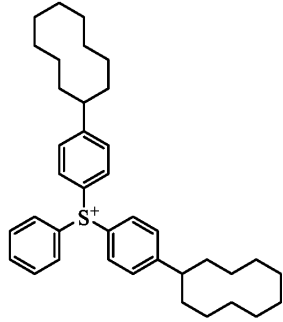
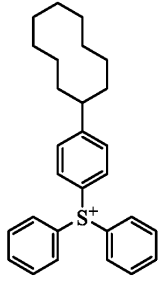
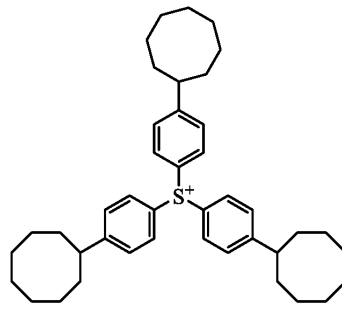
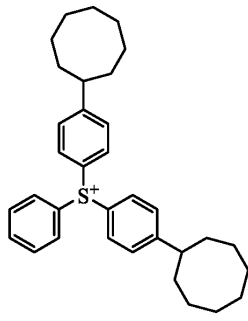
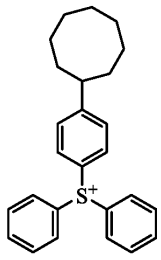
[0239]



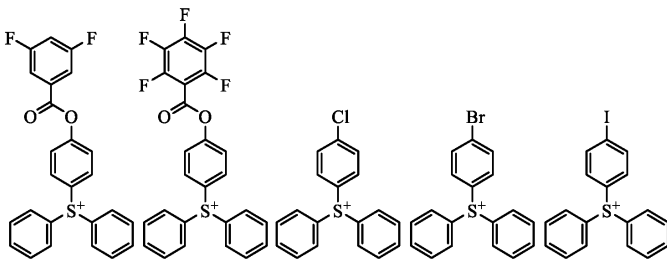
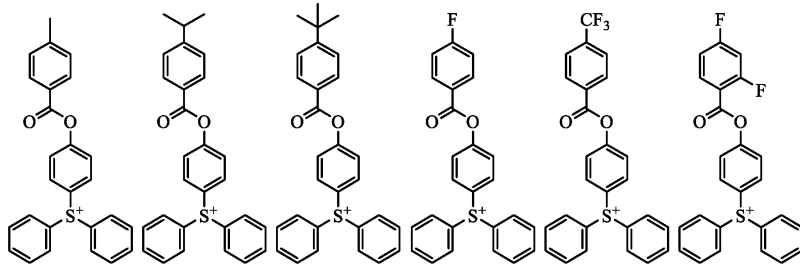
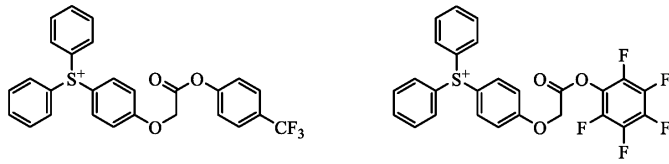
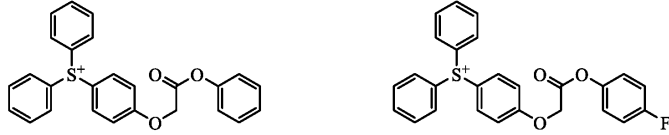
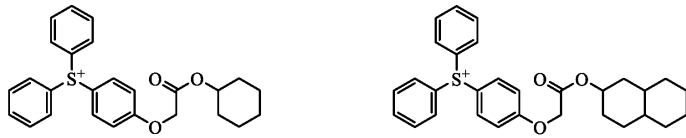
[0240]



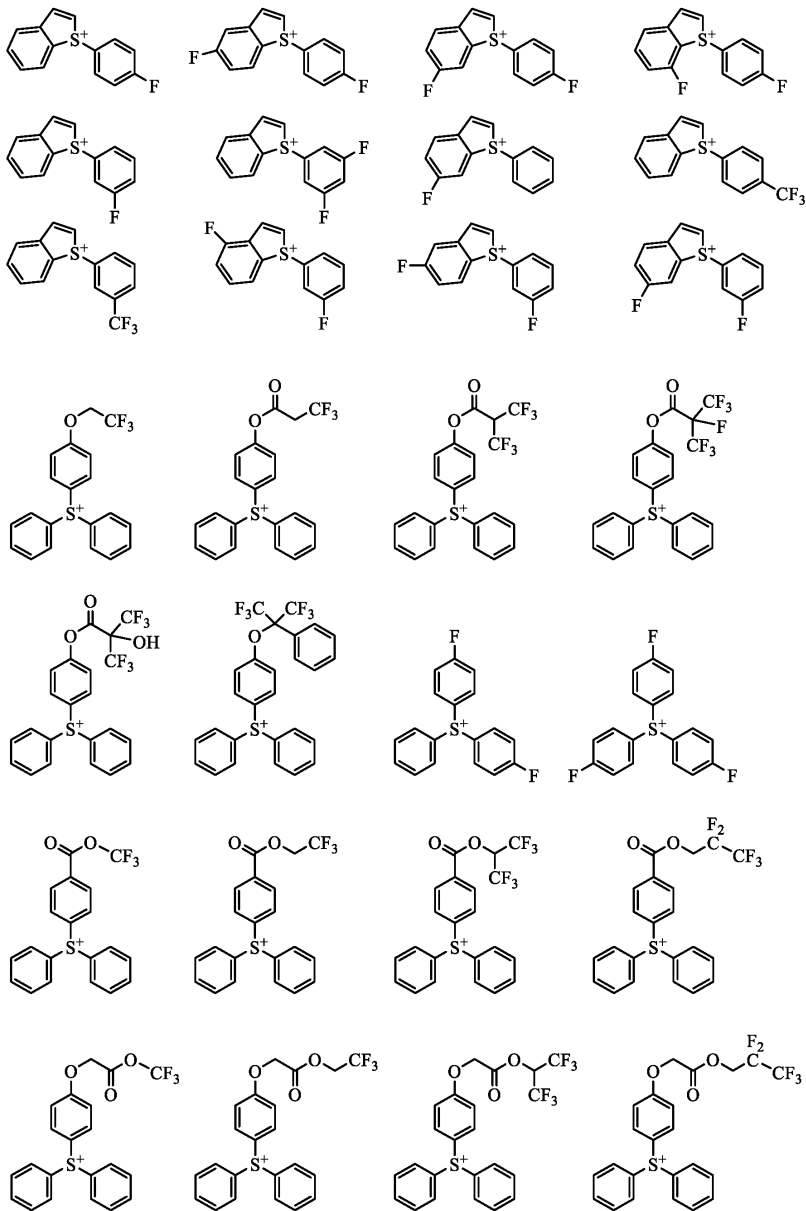
[0241]



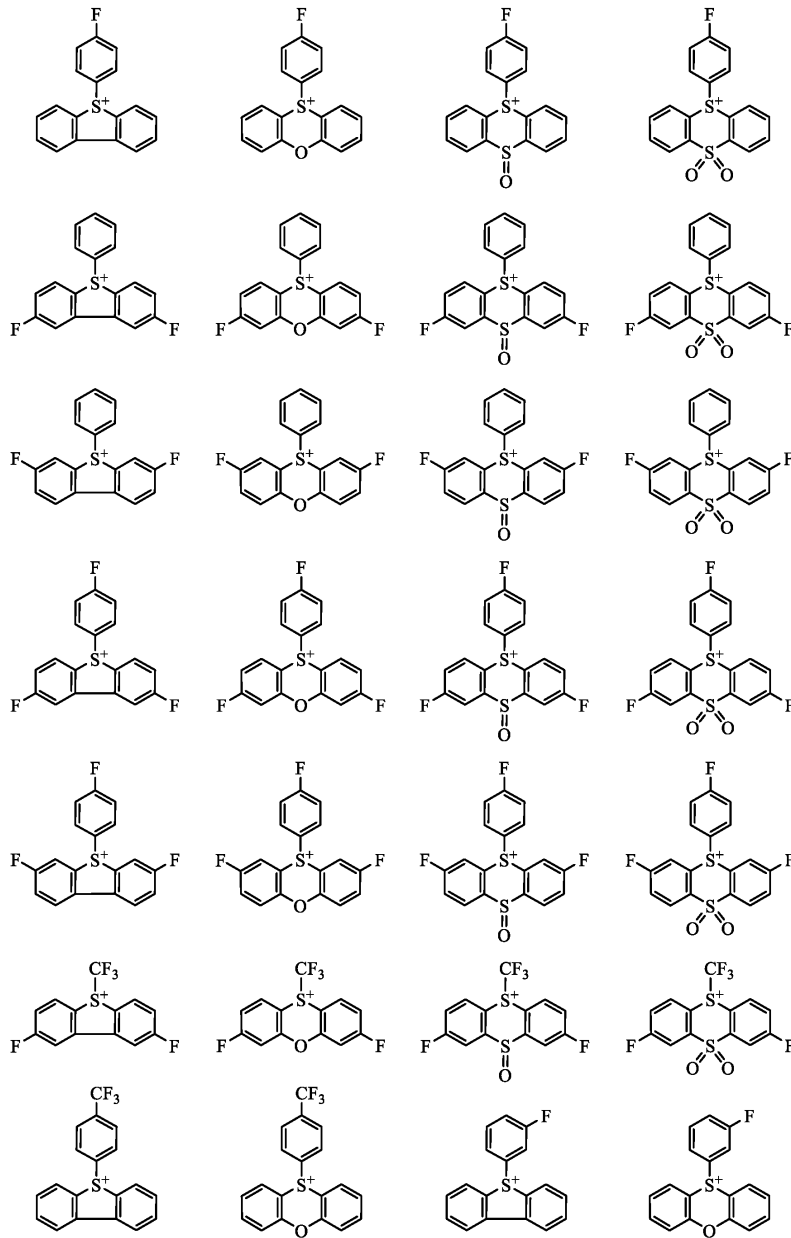
[0242]



[0243]

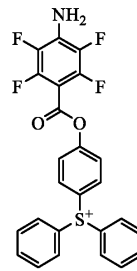
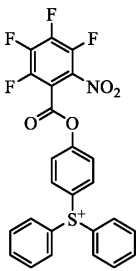
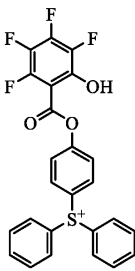
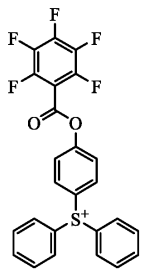
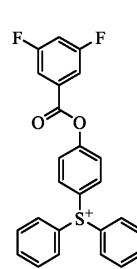
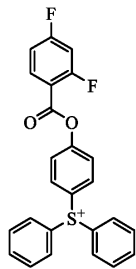
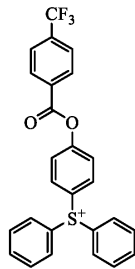
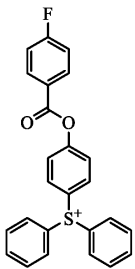
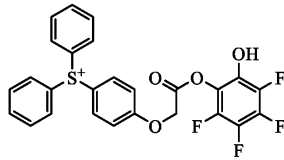
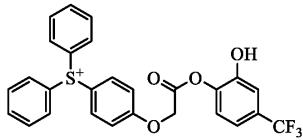
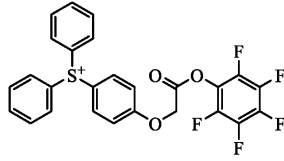
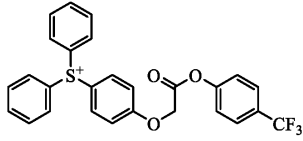
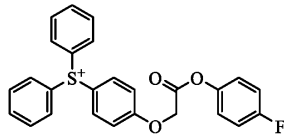
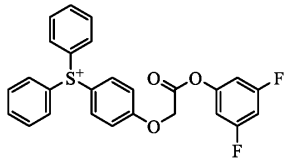


[0244]

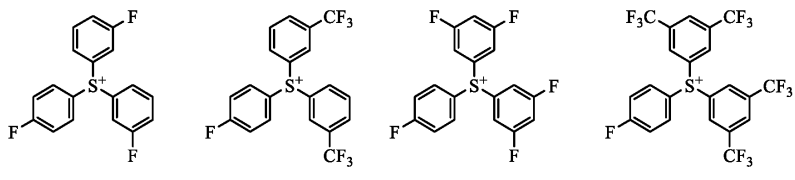
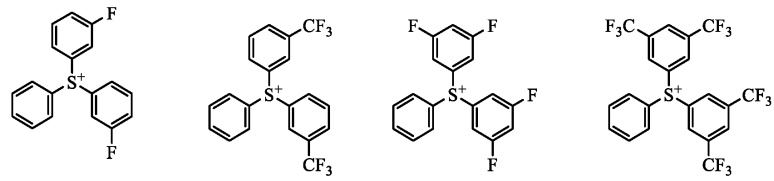
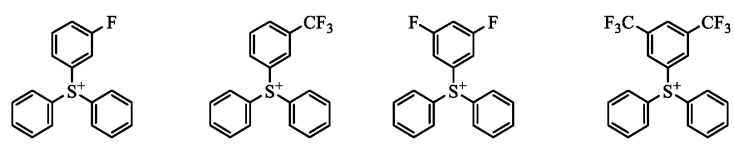
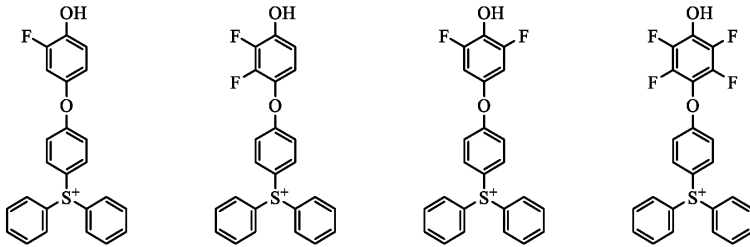
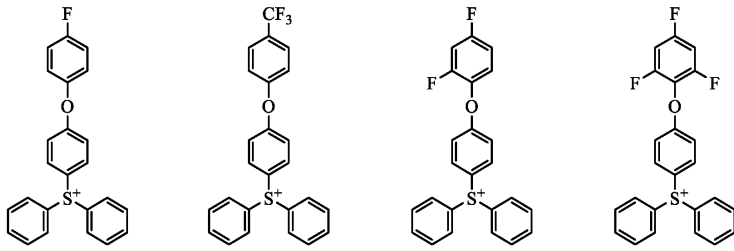


[0245]

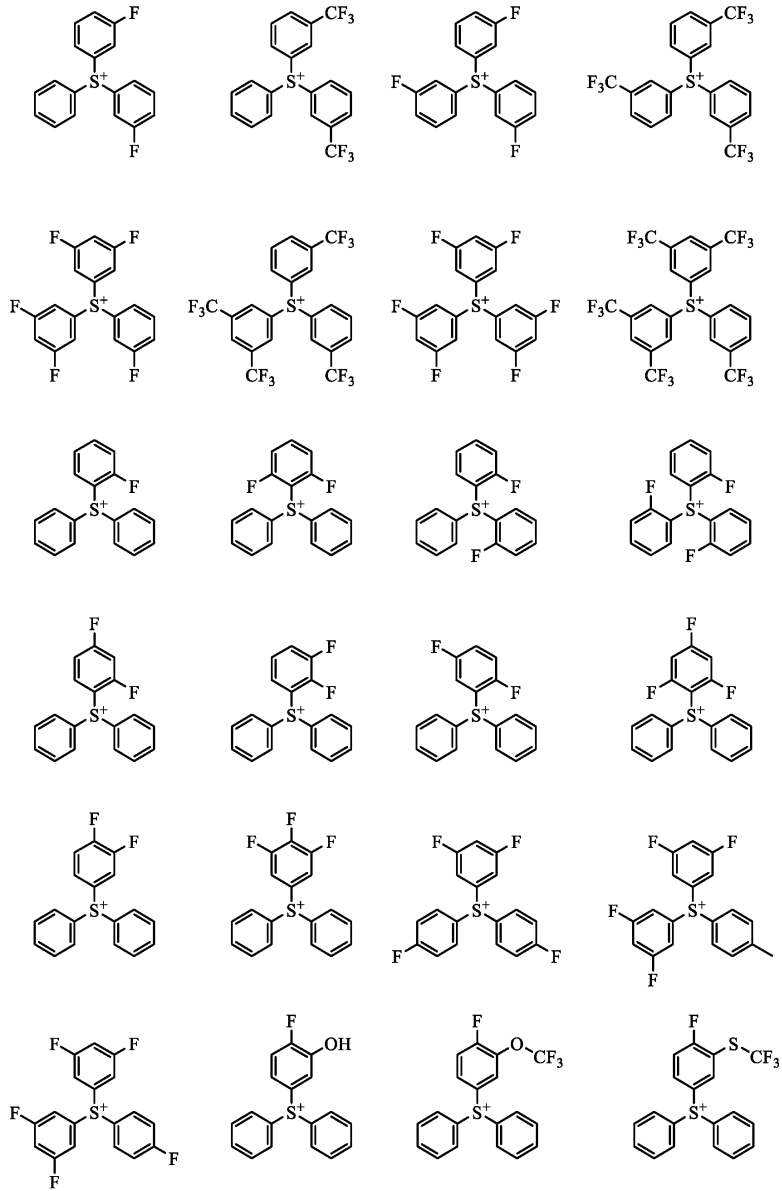




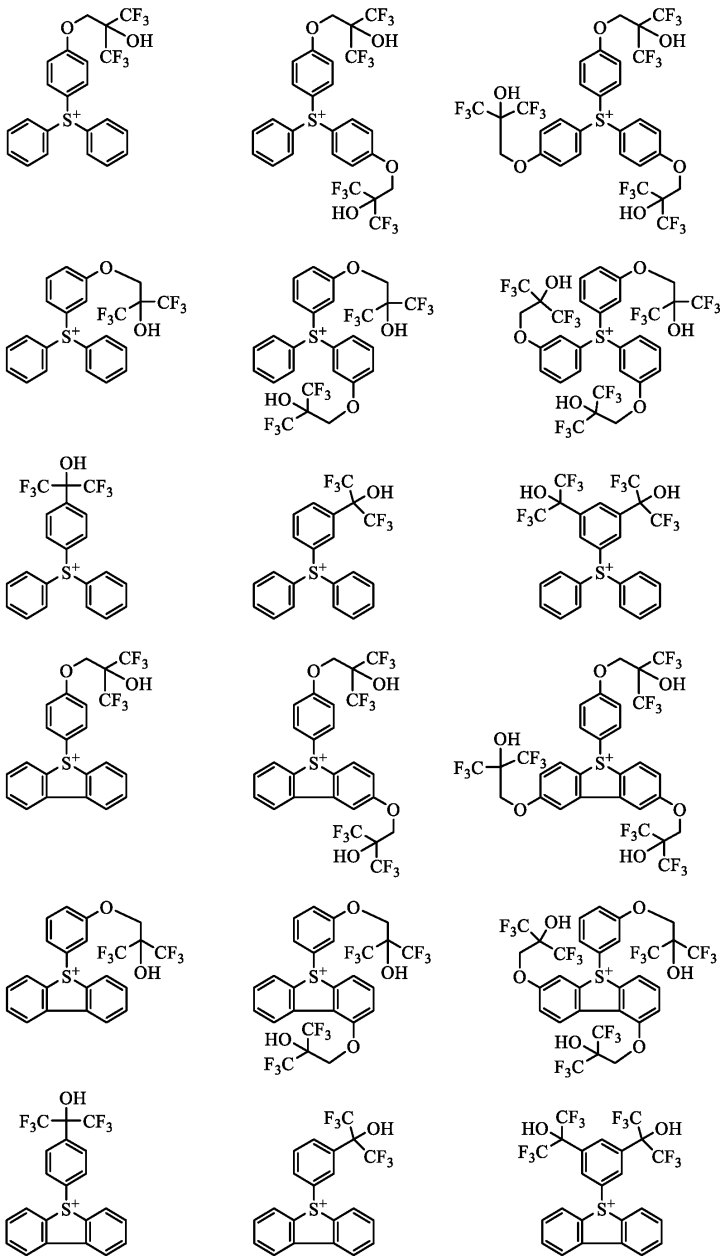
[0246]



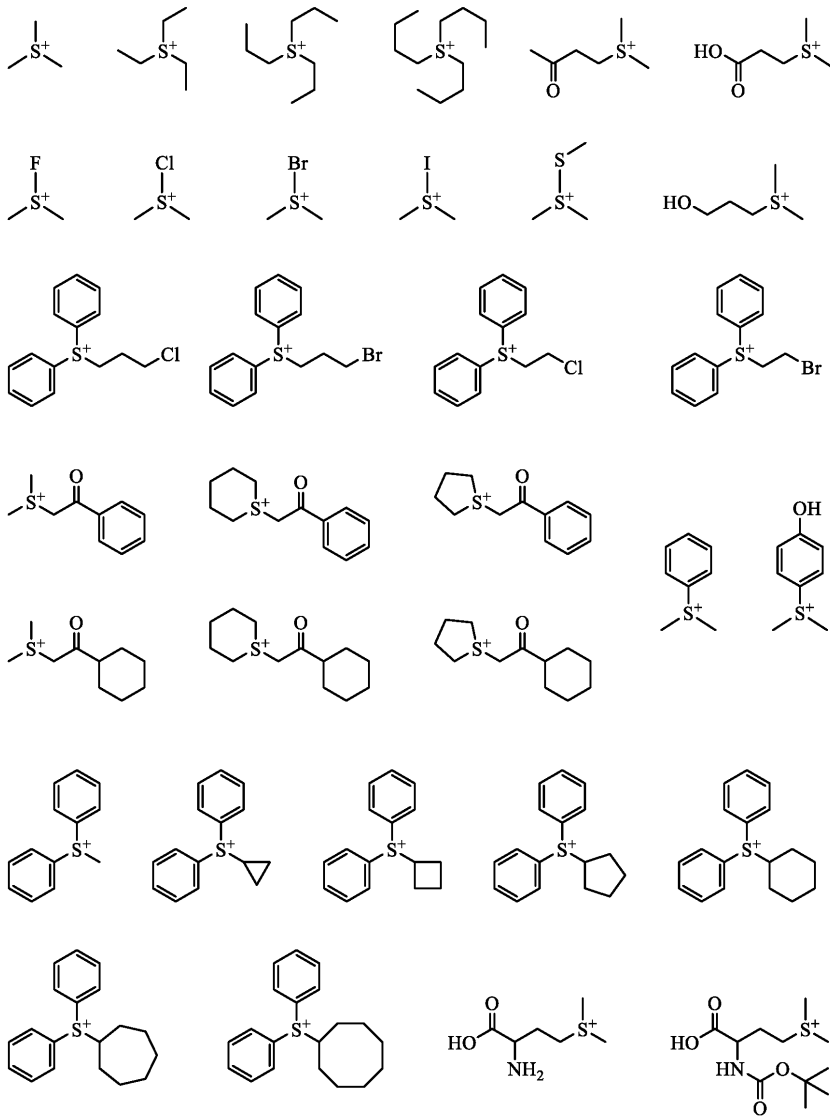
[0247]



[0248]



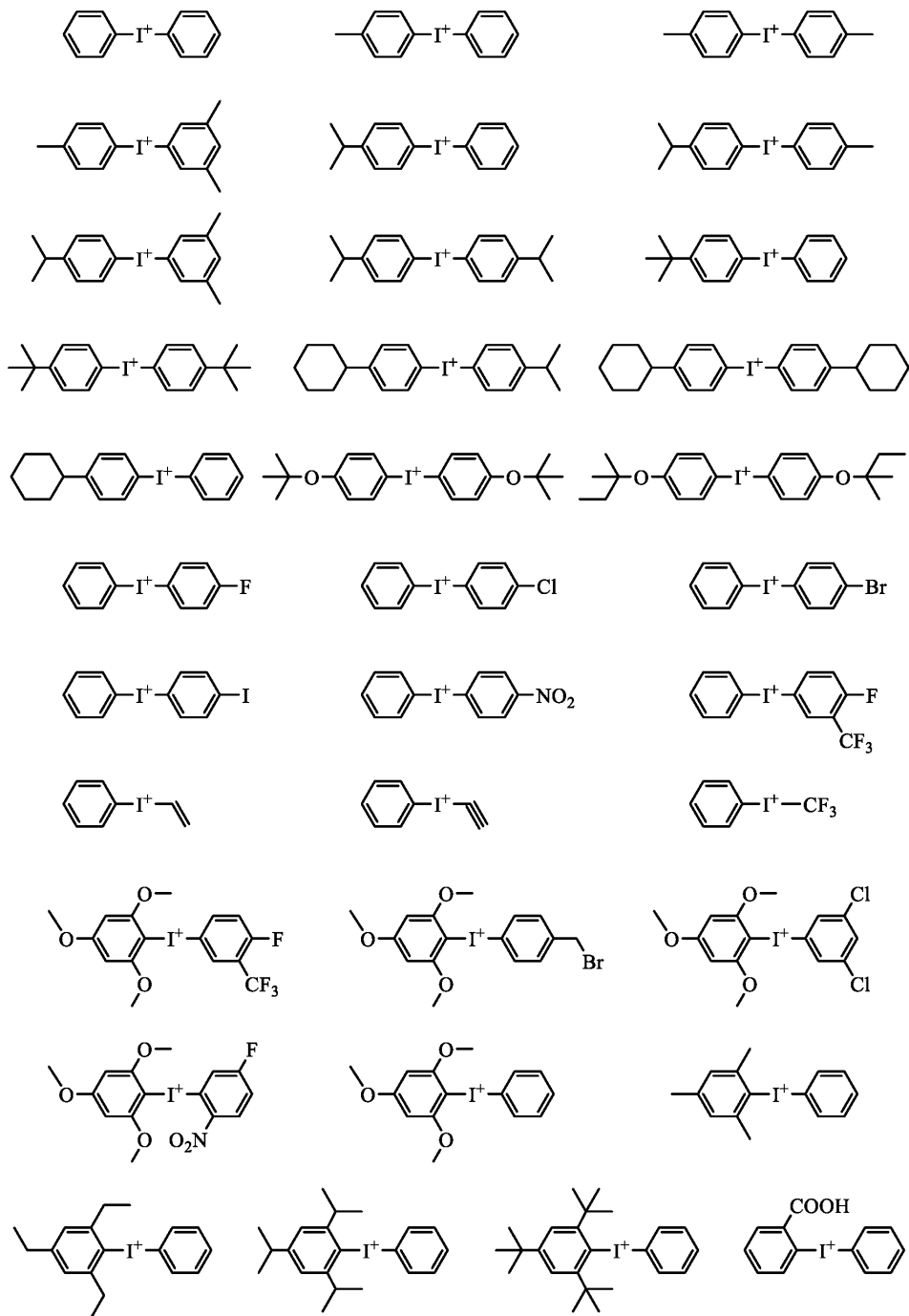
[0249]



[0250]

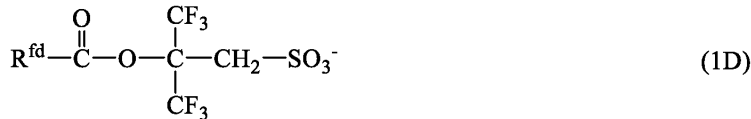
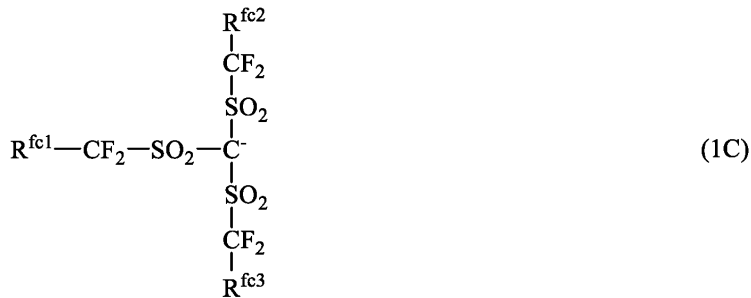
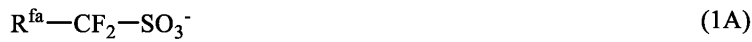
[0251]

식 (1-2)를 갖는 요오도늄염의 양이온의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.



[0252]

[0253] 식 (1-1) 및 (1-2) 중,  $Xa^-$ 는 하기 식 (1A), (1B), (1C) 또는 (1D)의 음이온이다.



[0254]

[0255] 식 (1A) 중,  $R^{fa}$ 는 불소 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은  $C_1-C_{40}$  히드록아르빌기이다. 상기 히드록아르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 후술하는 식 (1A')에서 히드록아르빌기  $R^{111}$ 로서 예시하는 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0256] 식 (1A)를 갖는 음이온으로서는, 하기 식 (1A')를 갖는 음이온이 바람직하다.



[0257]

[0258] 식 (1A') 중,  $R^{HF}$ 는 수소 또는 트리플루오로메틸이며, 바람직하게는 트리플루오로메틸이다.

[0259]  $R^{111}$ 은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은  $C_1-C_{38}$  히드록아르빌기이다. 상기 헤테로 원자로서는, 산소, 질소, 황 및 할로젠 원자 등이 바람직하고, 산소가 가장 바람직하다.  $R^{111}$ 로 표시되는 상기 히드록아르빌기로서는, 미세 패턴 형성에 있어서 높은 해상도를 얻는다는 관점에서, 6~30개 탄소 원자인 기가 바람직하다. 히드록아르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 2-에틸헥실, 노닐, 운데실, 트리데실, 펜타데실, 헵타데실, 및 이코실 등의  $C_1-C_{38}$  알킬기; 시클로펜틸, 시클로헥실, 1-아다만틸, 2-아다만틸, 1-아다만틸메틸, 노르보르닐, 노르보르닐메틸, 트리시클로데카닐, 테트라시클로도데카닐, 테트라시클로도데카닐메틸, 및 디시클로헥실메틸 등의  $C_3-C_{38}$  환식 포화 히드록아르빌기; 알릴 및 3-시클로헥세닐 등의  $C_2-C_{38}$  불포화 지방족 히드록아르빌기; 페닐, 1-나프틸, 및 2-나프틸 등의  $C_6-C_{38}$  아릴기; 벤질 및 디페닐메틸 등의  $C_7-C_{38}$  아랄킬기; 및 이들의 조합 등을 들 수 있다.

[0260] 상기 히드록아르빌기에서, 수소 원자의 일부 또는 전부가, 산소, 황, 질소, 또는 할로젠 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드록아르빌기의 일부 구성  $-CH_2-$ 가 산소, 황 또는 질소 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 기는 히드록시, 불소, 염소, 브롬, 요오드, 시아노,

니트로, 카르보닐, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술폰환, 카르복실산수수물, 또는 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다. 헤테로 원자를 포함하는 히드록카르빌기의 예로서는, 테트라히드로푸릴, 메톡시메틸, 에톡시메틸, 메틸티오메틸, 아세트아미드메틸, 트리플루오로에틸, (2-메톡시에톡시)메틸, 아세톡시메틸, 2-카르복시-1-시클로헥실, 2-옥소프로필, 4-옥소-1-아다만틸, 및 3-옥소시클로헥실 등을 들 수 있다.

[0261] 식 (1A')의 음이온을 갖는 술포늄염의 합성에 관해서는, JP-A 2007-145797, JP-A 2008-106045, JP-A 2009-007327, 및 JP-A 2009-258695를 참조할 수 있다. 또한, JP-A 2010-215608, JP-A 2012-041320, JP-A 2012-106986, 및 JP-A 2012-153644에 기재된 술포늄염도 유용하다.

[0262] 식 (1A)를 갖는 음이온의 예로서는, JP-A 2018-197853의 식 (1A)를 갖는 음이온으로서 예시된 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0263] 식 (1B) 중, R<sup>fb1</sup> 및 R<sup>fb2</sup>는 각각 독립적으로 불소 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 히드록카르빌기이다. 상기 히드록카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 예로서는 식 (1A')에서 R<sup>111</sup>로서 상기에 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 바람직하게는 R<sup>fb1</sup> 및 R<sup>fb2</sup>는 불소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 직쇄상 불소화 알킬기이다. 또한, R<sup>fb1</sup>과 R<sup>fb2</sup>는 서로 결합하여 이들이 결합하는 기: -CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-N<sup>-</sup>-SO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-와 함께 고리를 형성하여도 좋다. R<sup>fb1</sup>과 R<sup>fb2</sup>의 조합이 불소화 에틸렌 또는 불소화 프로필렌기인 것이 바람직하다.

[0264] 식 (1C) 중, R<sup>fc1</sup>, R<sup>fc2</sup> 및 R<sup>fc3</sup>은 각각 독립적으로 불소 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 히드록카르빌기이다. 상기 히드록카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 예로서는 식 (1A')에서 R<sup>111</sup>로서 상기에 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 바람직하게는 R<sup>fc1</sup>, R<sup>fc2</sup> 및 R<sup>fc3</sup>은 불소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 직쇄상 불소화 알킬기이다. 또한, R<sup>fc1</sup>과 R<sup>fc2</sup>는 서로 결합하여 이들이 결합하는 기: -CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sup>-</sup>-SO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-와 함께 고리를 형성하여도 좋다. R<sup>fc1</sup>과 R<sup>fc2</sup>의 조합이 불소화 에틸렌 또는 불소화 프로필렌기인 것이 바람직하다.

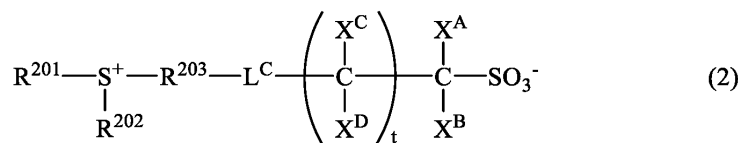
[0265] 식 (1D) 중, R<sup>fd</sup>는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 히드록카르빌기이다. 상기 히드록카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋고, 그 예로서는, 식 (1A')에서 R<sup>111</sup>로 상기에 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0266] 식 (1D)의 음이온을 갖는 술포늄염의 합성에 관해서는, JP-A 2010-215608 및 JP-A 2014-133723을 참조할 수 있다.

[0267] 식 (1D)를 갖는 음이온의 예로서는, USP 11,022,883(JP-A 2018-197853)의 식 (1D)를 갖는 음이온으로서 예시된 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0268] 특히, 식 (1D)의 음이온을 갖는 화합물은 술포기에 대해 α 위치에 불소를 갖고 있지 않지만, β 위치에 2개의 트리플루오로메틸기를 갖고 있다. 이러한 이유로, 이는 베이스 폴리머 중의 산 불안정기를 절단하기에 충분한 산성도를 갖고 있다. 그 때문에 상기 화합물은 효과적인 PAG이다.

[0269] 또 다른 바람직한 PAG는 하기 식 (2)를 갖는 화합물이다.



[0270]

[0271] 식 (2) 중, R<sup>201</sup> 및 R<sup>202</sup>는 각각 독립적으로 할로겐 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 히드록카르빌기이다. R<sup>203</sup>은 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 히드록카르빌렌기이다. R<sup>201</sup>, R<sup>202</sup> 및 R<sup>203</sup> 중 어느 2



개가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 상기 고리의 예로서는, 식 (1-1)의 R<sup>101</sup>과 R<sup>102</sup>가 서로 결합하여, 이들이 결합하는 황 원자와 함께 형성하는 고리로서 상기 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

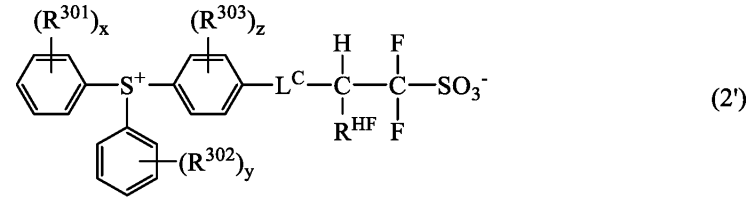
[0272] 히드로카르빌기 R<sup>201</sup> 및 R<sup>202</sup>는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, tert-펜틸, n-헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 및 n-데실 등의 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알킬기; 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로펜틸부틸, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸, 시클로헥실부틸, 노르보르닐, 트리시클로 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐, 및 아다만틸 등의 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 환식 포화 히드로카르빌기; 페닐, 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, 이소프로필페닐, n-부틸페닐, 이소부틸페닐, sec-부틸페닐, tert-부틸페닐, 나프틸, 메틸나프틸, 에틸나프틸, n-프로필나프틸, 이소프로필나프틸, n-부틸나프틸, 이소부틸나프틸, sec-부틸나프틸, tert-부틸나프틸, 및 안트라세닐 등의 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 아릴기; 및 이들의 조합 등을 들 수 있다. 상기 히드로카르빌기 중, 수소 원자의 일부 또는 전부가, 산소, 황, 질소, 또는 할로젠 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드로카르빌기의 일부 구성 -CH<sub>2</sub>-가 산소, 황, 또는 질소 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 기는 히드록시, 불소, 염소, 브롬, 요오드, 시아노, 니트로, 카르보닐, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산무수물 또는 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0273] 히드로카르빌렌기 R<sup>203</sup>은 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 메탄디일, 에탄-1,1-디일, 에탄-1,2-디일, 프로판-1,3-디일, 부탄-1,4-디일, 펜탄-1,5-디일, 헥산-1,6-디일, 헵탄-1,7-디일, 옥탄-1,8-디일, 노난-1,9-디일, 데칸-1,10-디일, 운데칸-1,11-디일, 도데칸-1,12-디일, 트리데칸-1,13-디일, 테트라데칸-1,14-디일, 펜타데칸-1,15-디일, 헥사데칸-1,16-디일, 및 헵타데칸-1,17-디일 등의 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 알칸디일기; 시클로펜탄디일, 시클로헥산디일, 노르보르난디일, 및 아다만탄디일 등의 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 환식 포화 히드로카르빌렌기; 페닐렌, 메틸페닐렌, 에틸페닐렌, n-프로필페닐렌, 이소프로필페닐렌, n-부틸페닐렌, 이소부틸페닐렌, sec-부틸페닐렌, tert-부틸페닐렌, 나프틸렌, 메틸나프틸렌, 에틸나프틸렌, n-프로필나프틸렌, 이소프로필나프틸렌, n-부틸나프틸렌, 이소부틸나프틸렌, sec-부틸나프틸렌, 및 tert-부틸나프틸렌 등의 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 아릴렌기; 이들의 조합 등을 들 수 있다. 상기 히드로카르빌렌기 중, 수소 원자의 일부 또는 전부가, 산소, 황, 질소, 또는 할로젠 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드로카르빌렌기의 일부 구성 -CH<sub>2</sub>-가 산소, 황, 또는 질소 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 히드록시, 불소, 염소, 브롬, 요오드, 시아노, 니트로, 카르보닐, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술포환, 카르복실산무수물, 또는 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다. 상기 헤테로 원자로서는, 산소가 바람직하다.

[0274] 식 (2) 중, L<sup>C</sup>는 단일 결합, 에테르 결합 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드로카르빌렌기이다. 상기 히드로카르빌렌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 R<sup>203</sup>으로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0275] 식 (2) 중, X<sup>A</sup>, X<sup>B</sup>, X<sup>C</sup> 및 X<sup>D</sup>는 각각 독립적으로 수소, 불소 또는 트리플루오로메틸이고, 단, X<sup>A</sup>, X<sup>B</sup>, X<sup>C</sup> 및 X<sup>D</sup> 중 적어도 하나는 불소 또는 트리플루오로메틸이고, t는 0~3의 정수이다.

[0276] 식 (2)를 갖는 PAG로서는, 하기 식 (2')를 갖는 것이 바람직하다.



[0277]

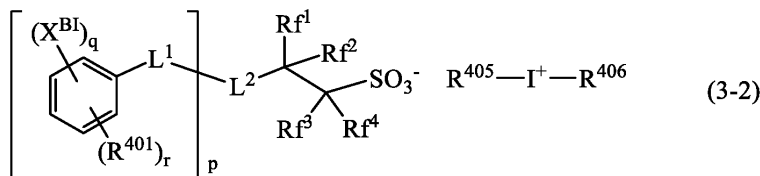
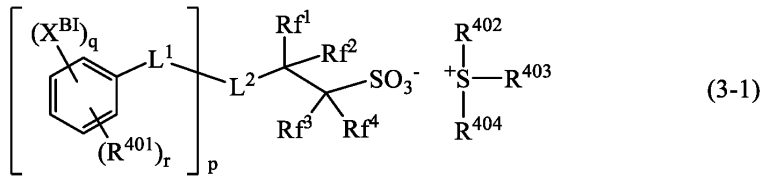
[0278] 식 (2') 중, L<sup>C</sup>는 상기에 정의된 바와 같다. R<sup>HF</sup>는 수소 또는 트리플루오로메틸이며, 바람직하게는 트리플루오로

메틸이다. R<sup>301</sup>, R<sup>302</sup> 및 R<sup>303</sup>은 각각 독립적으로 수소 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드록아르빌기이다. 상기 히드록아르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 식 (1A')에서 R<sup>111</sup>로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 첨자 x 및 y는 각각 독립적으로 0~5의 정수이고, z는 0~4의 정수이다.

[0279] 식 (2)를 갖는 PAG의 예로서는, USP 9,720,324(JP-A 2017-026980)의 식 (2)를 갖는 PAG로서 예시된 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0280] 상기 PAG 중, 식 (1A') 또는 (1D)의 음이온을 갖는 것은, 산 확산이 작으며 또한 용제에의 용해성도 우수하여, 특히 바람직하다. 또한, 식 (2')를 갖는 것은 산 확산이 매우 작아 특히 바람직하다.

[0281] 요오드화 또는 브롬화 방향환을 포함하는 음이온을 갖는 술포늄염 또는 요오도늄염을 PAG로서 이용할 수도 있다. 하기 식 (3-1) 및 (3-2)를 갖는 술포늄염 및 요오도늄염이 적합하다.



[0282] 식 (3-1) 및 (3-2) 중, p는 1~3의 정수이고, q는 1~5의 정수이고, r은 0~3의 정수이고, 1≤q+r≤5이다. 바람직하게는, q는 1~3의 정수이고, 보다 바람직하게는 2 또는 3이고, r은 0~2의 정수이다.

[0284] X<sup>BI</sup>는 요오드 또는 브롬이고, p 및/또는 q가 2 이상일 때, 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다.

[0285] L<sup>1</sup>은 단일 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 또는 에테르 결합 또는 에스테르 결합을 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록아르빌렌기이다. 상기 포화 히드록아르빌렌기는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다.

[0286] L<sup>2</sup>는 p가 1일 때는 단일 결합 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 2가의 연결기이거나, p가 2 또는 3일 때는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> (p+1)가의 연결기이며, 이 연결기는 선택적으로 산소, 황 또는 질소 원자를 포함한다.

[0287] R<sup>401</sup>은 히드록시기, 카르복시기, 불소, 염소, 브롬, 아미노기, 또는 불소, 염소, 브롬, 히드록시, 아미노 또는 에테르 결합을 포함하고 있어도 좋은, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드록아르빌, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드록아르빌옥시, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 히드록아르빌카르보닐, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 히드록아르빌옥시카르보닐, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 히드록아르빌카르보닐옥시 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드록아르빌술포닐옥시기, 또는 -N(R<sup>401A</sup>)(R<sup>401B</sup>), -N(R<sup>401C</sup>)-C(=O)-R<sup>401D</sup> 또는 -N(R<sup>401C</sup>)-C(=O)-O-R<sup>401D</sup>이다. R<sup>401A</sup> 및 R<sup>401B</sup>는 각각 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록아르빌기이다. R<sup>401C</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록아르빌기이며, 할로젠, 히드록시, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록아르빌옥시, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록아르빌카르보닐 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록아르빌카르보닐옥시를 포함하고 있어도 좋다. R<sup>401D</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> 지방족 히드록아르빌, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> 아랄킬기이며, 할로젠, 히드록시, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록아르빌옥시, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록아르빌카르보닐 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드록아르빌카르보닐옥시를 포함하고 있어도 좋다. 상기 지방족 히드록아르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 상기 히드록아르빌, 히드록아르빌옥시, 히드록아르빌카르보닐, 히드록아르빌옥시카르보닐, 히드록아르빌카르보닐옥시 및 히드록아르빌술포닐옥시는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도

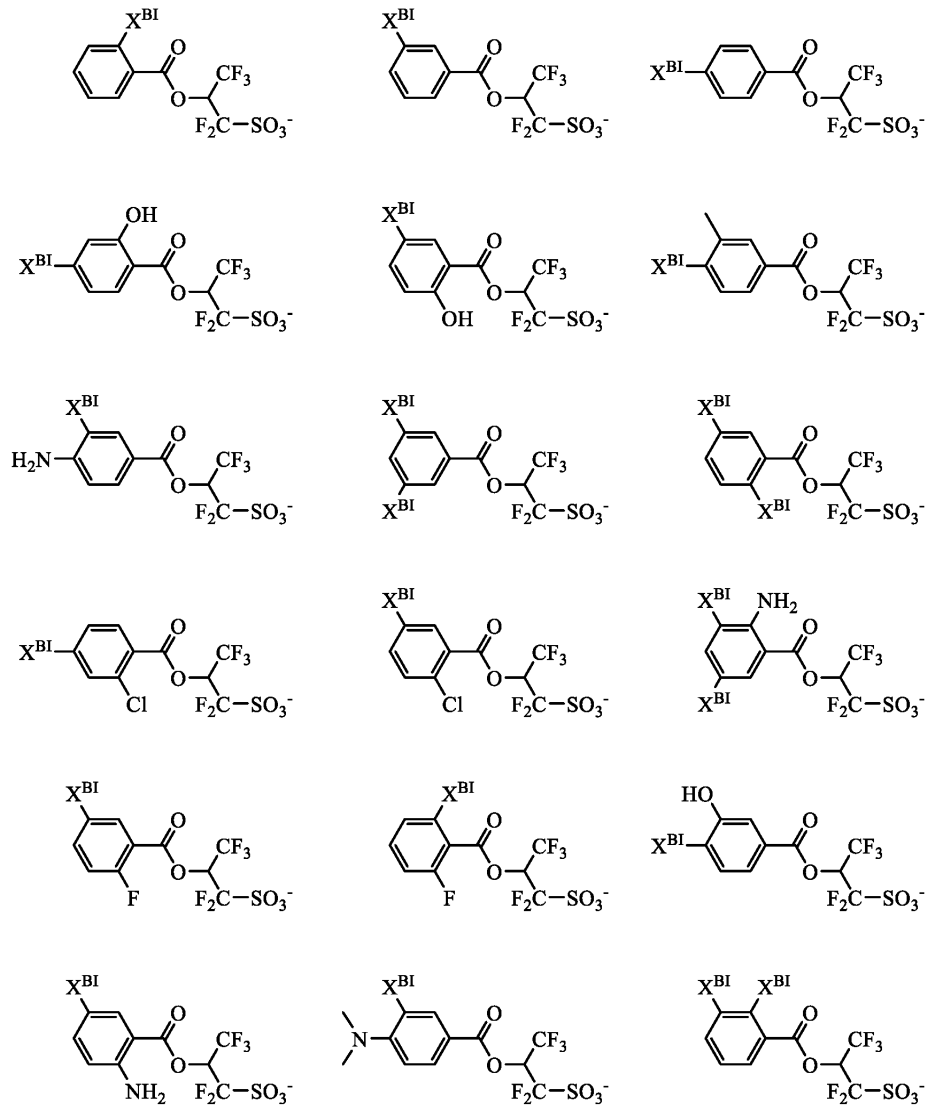
좋다. p 및/또는 r이 2 이상일 때, 기  $R^{401}$ 은 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다. 이들 중,  $R^{401}$ 은 바람직하게는 히드록시,  $-N(R^{401C})-C(=O)-R^{401D}$ ,  $-N(R^{401C})-C(=O)-O-R^{401D}$ , 불소, 염소, 브롬, 메틸, 또는 메톡시이다.

[0288] 식 (3-1) 및 (3-2) 중,  $Rf^1$  내지  $Rf^4$ 는 각각 독립적으로 수소, 불소 또는 트리플루오로메틸이지만,  $Rf^1$  내지  $Rf^4$  중 적어도 하나는 불소 또는 트리플루오로메틸이거나,  $Rf^1$ 과  $Rf^2$ 가 서로 결합하여, 카르보닐기를 형성하여도 좋다. 특히,  $Rf^3$  및  $Rf^4$ 가 함께 불소이다.

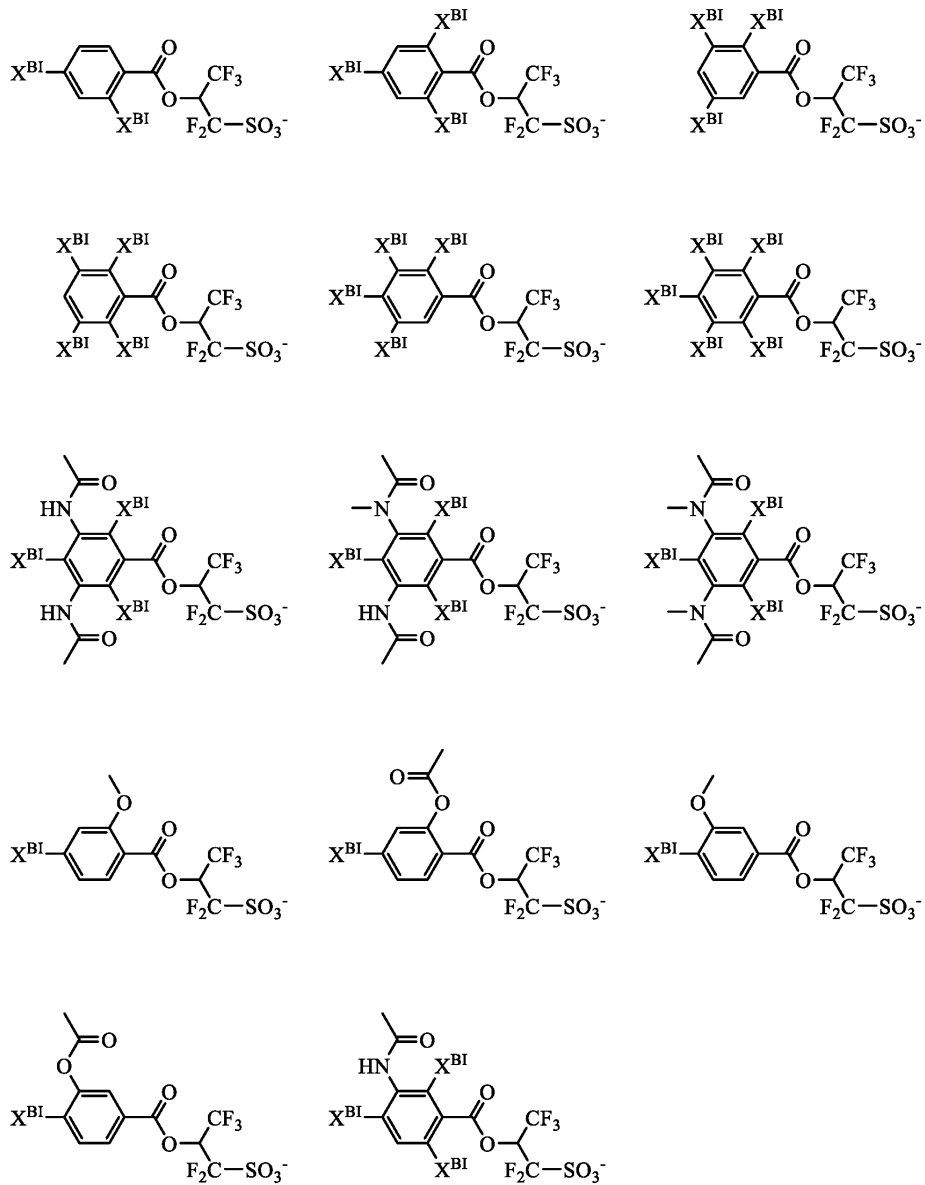
[0289]  $R^{402}$  내지  $R^{406}$ 은 각각 독립적으로 할로겐 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은  $C_1-C_{20}$  히드رو카르빌기이다. 상기 히드رو카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 식 (1-1) 및 (1-2)의 히드رو카르빌기  $R^{101}$  내지  $R^{105}$ 로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 상기 히드로카르빌기 중, 수소 원자의 일부 또는 전부가, 히드록시, 카르복시, 할로겐, 시아노, 니트로, 머캅토, 술폰, 술포 또는 술포늄염 함유 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드رو카르빌기의 일부 구성  $-CH_2-$ 가 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 아마이드 결합, 카보네이트 결합 또는 술폰산 에스테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다.  $R^{402}$  및  $R^{403}$ 이 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다. 예시적인 고리로서는, 식 (1-1)의  $R^{101}$ 과  $R^{102}$ 가 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 형성하는 고리로서 상기 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0290] 식 (3-1)을 갖는 술포늄염의 양이온의 예로서는 식 (1-1)을 갖는 술포늄염의 양이온으로서 상기 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 식 (3-2)를 갖는 요오도늄염의 양이온의 예로서는 식 (1-2)를 갖는 요오도늄염의 양이온으로서 상기 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

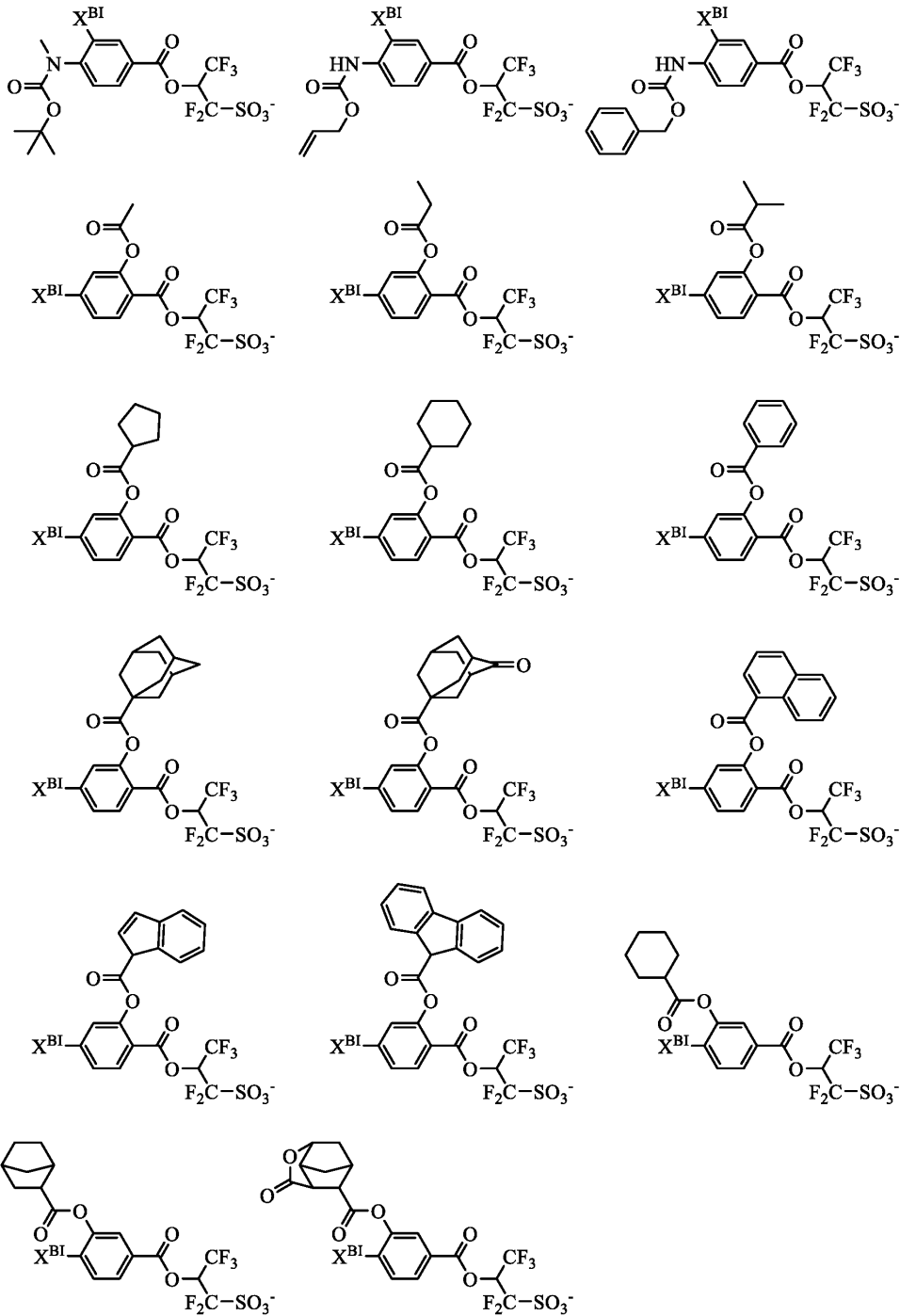
[0291] 식 (3-1) 및 (3-2)를 갖는 오늄염의 음이온의 예로서는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 하기 식 중,  $X^{BI}$ 는 상기에 정의된 바와 같다.



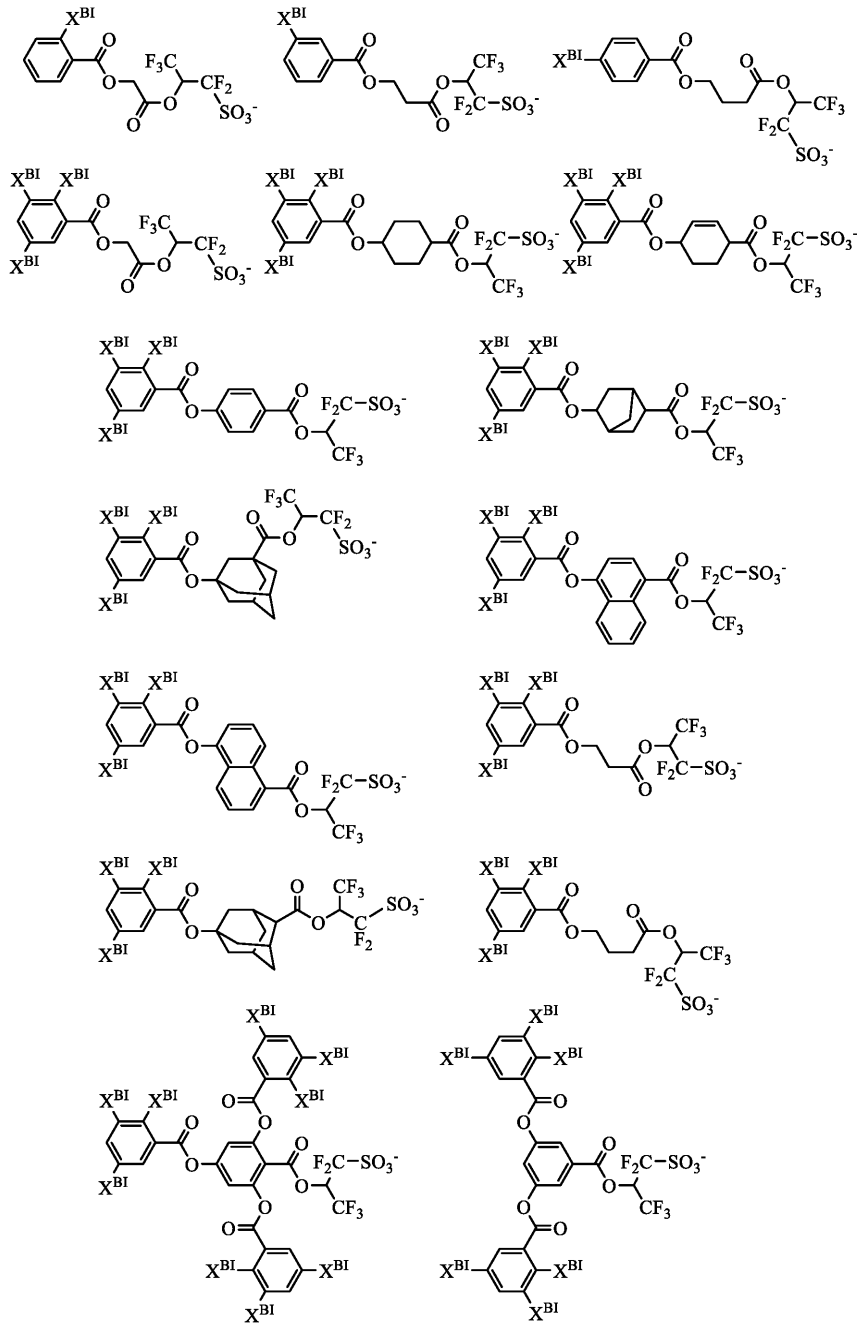
[0292]



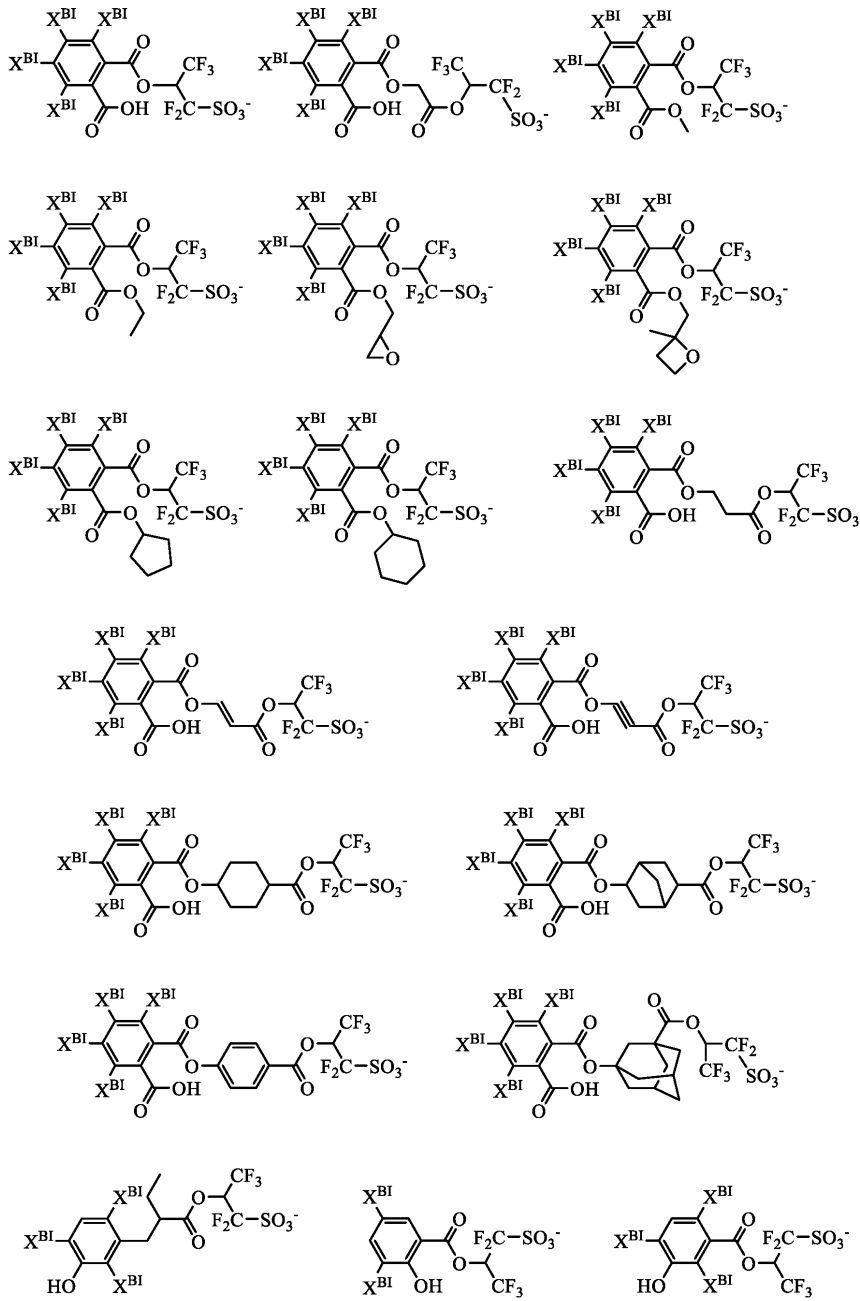
[0293]



[0294]

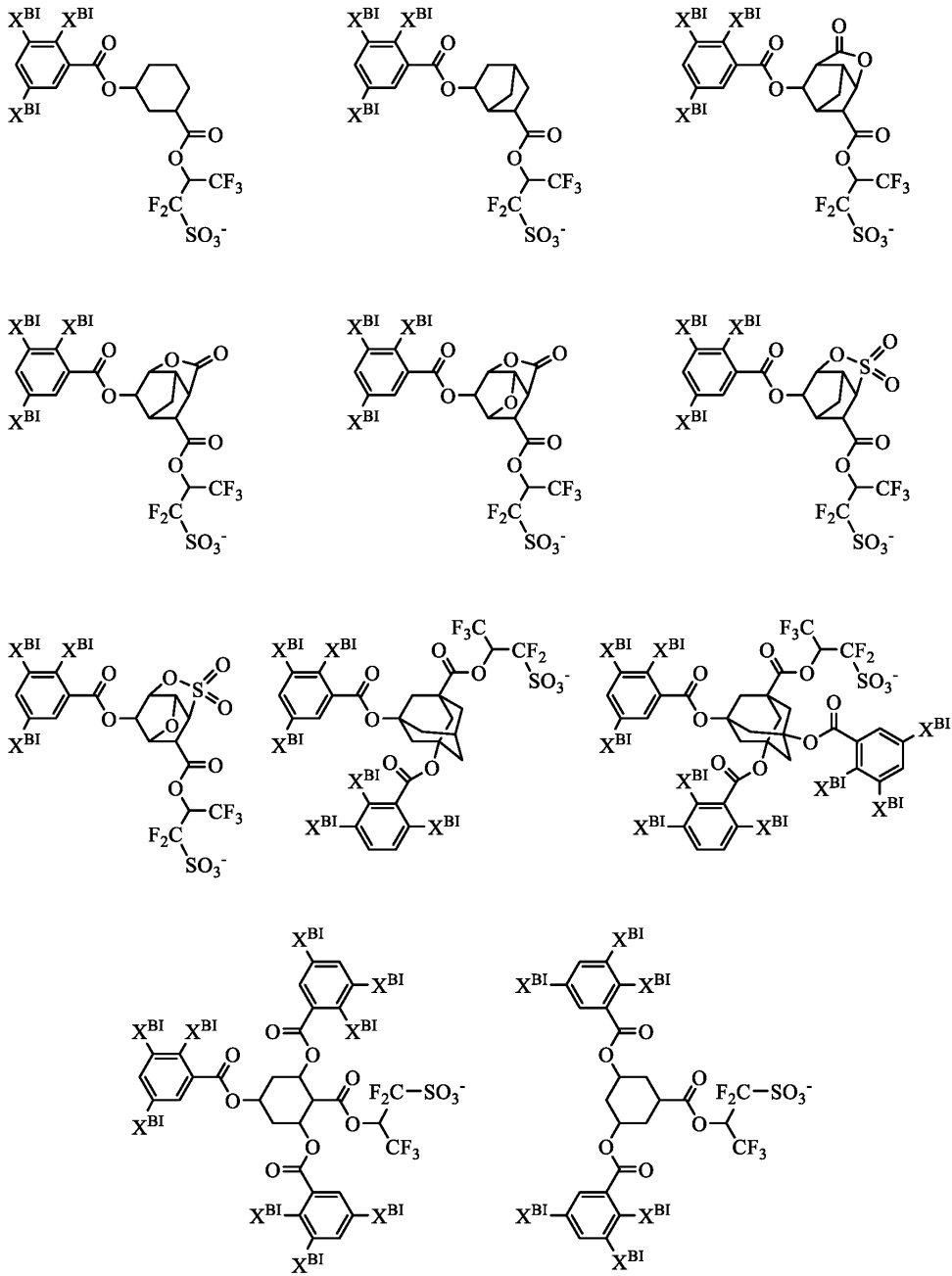


[0295]

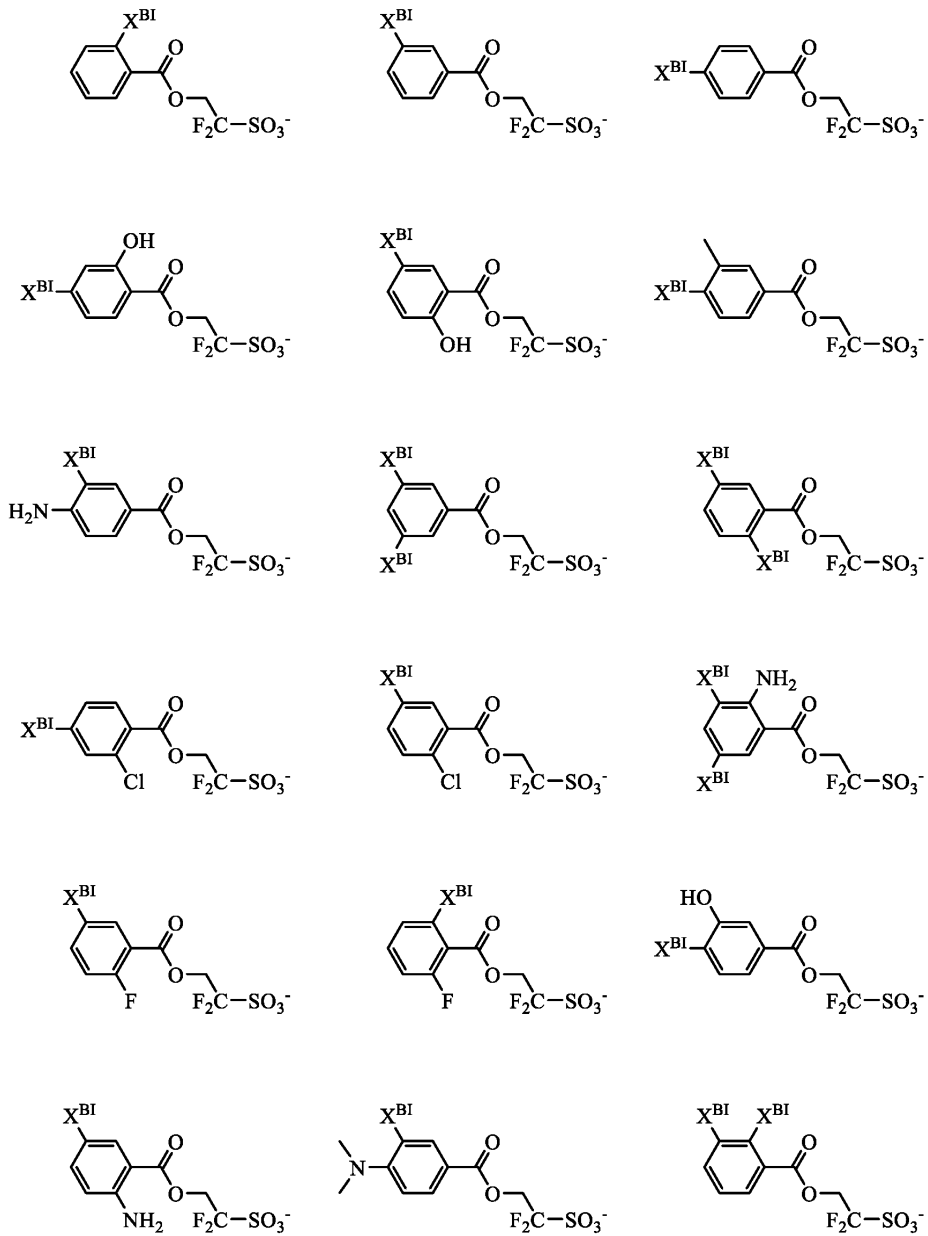


[0296]

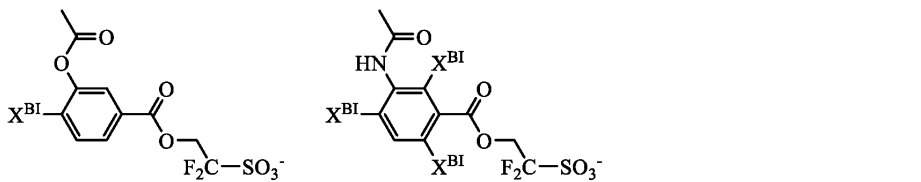
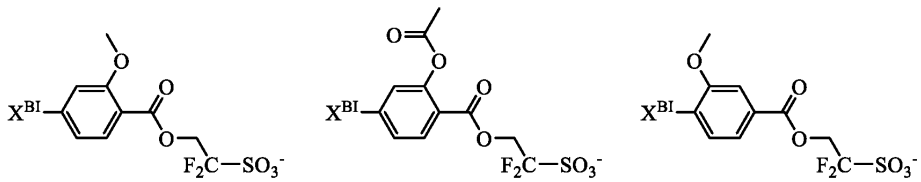
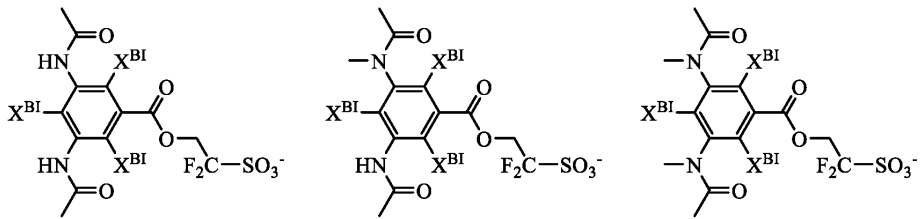
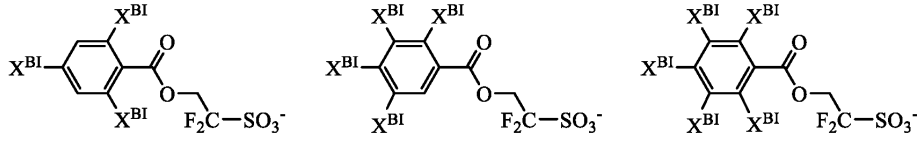
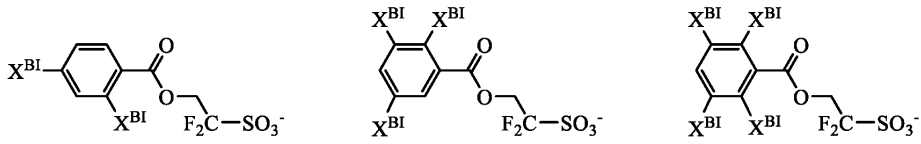




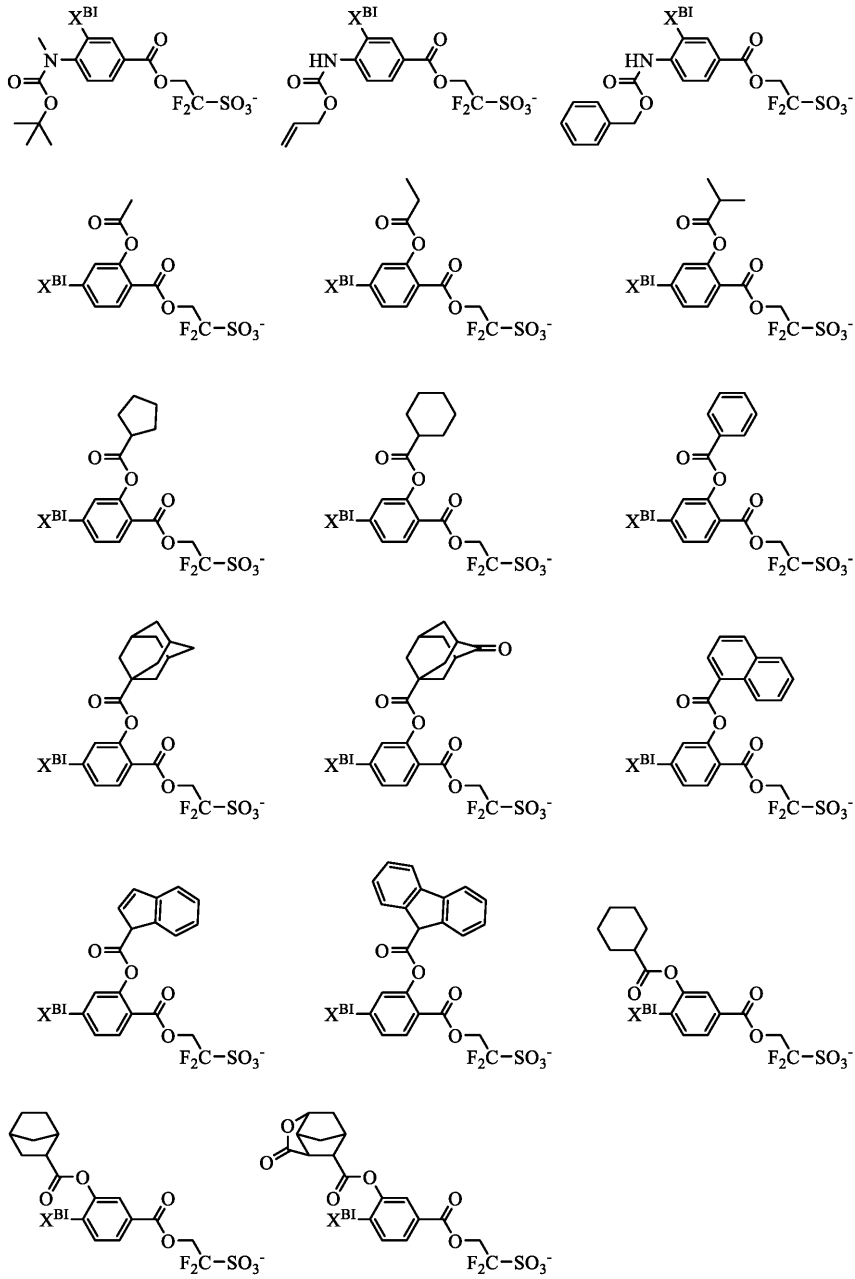
[0297]



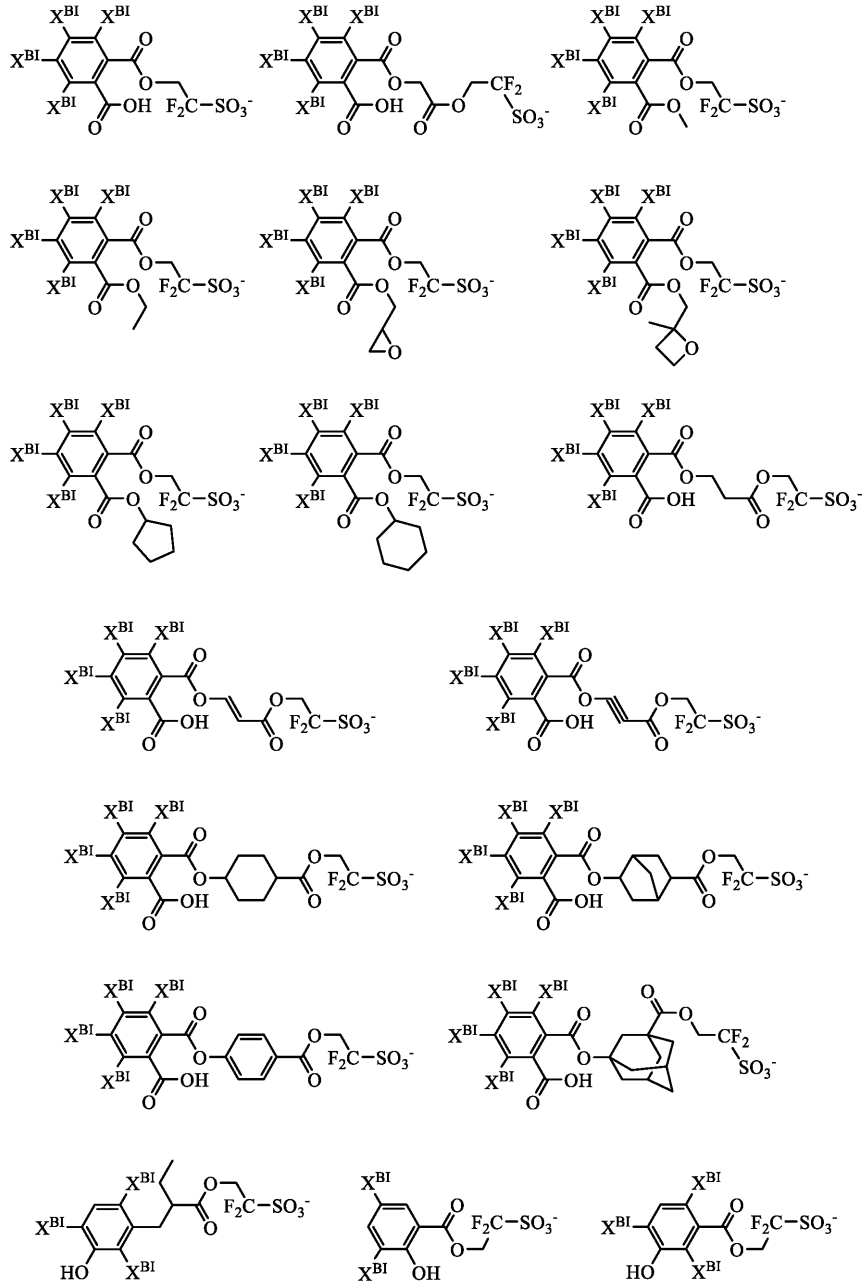
[0298]



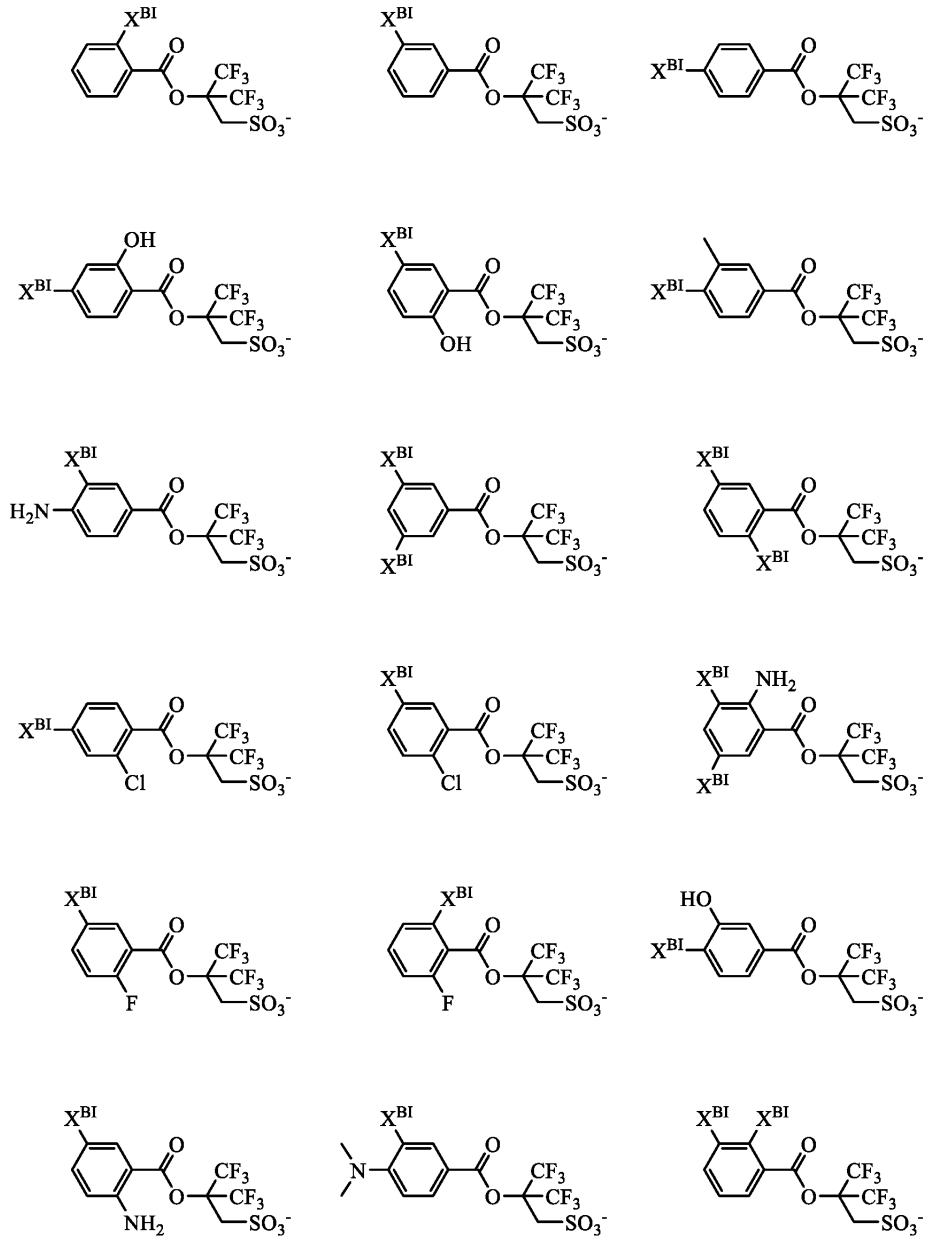
[0299]



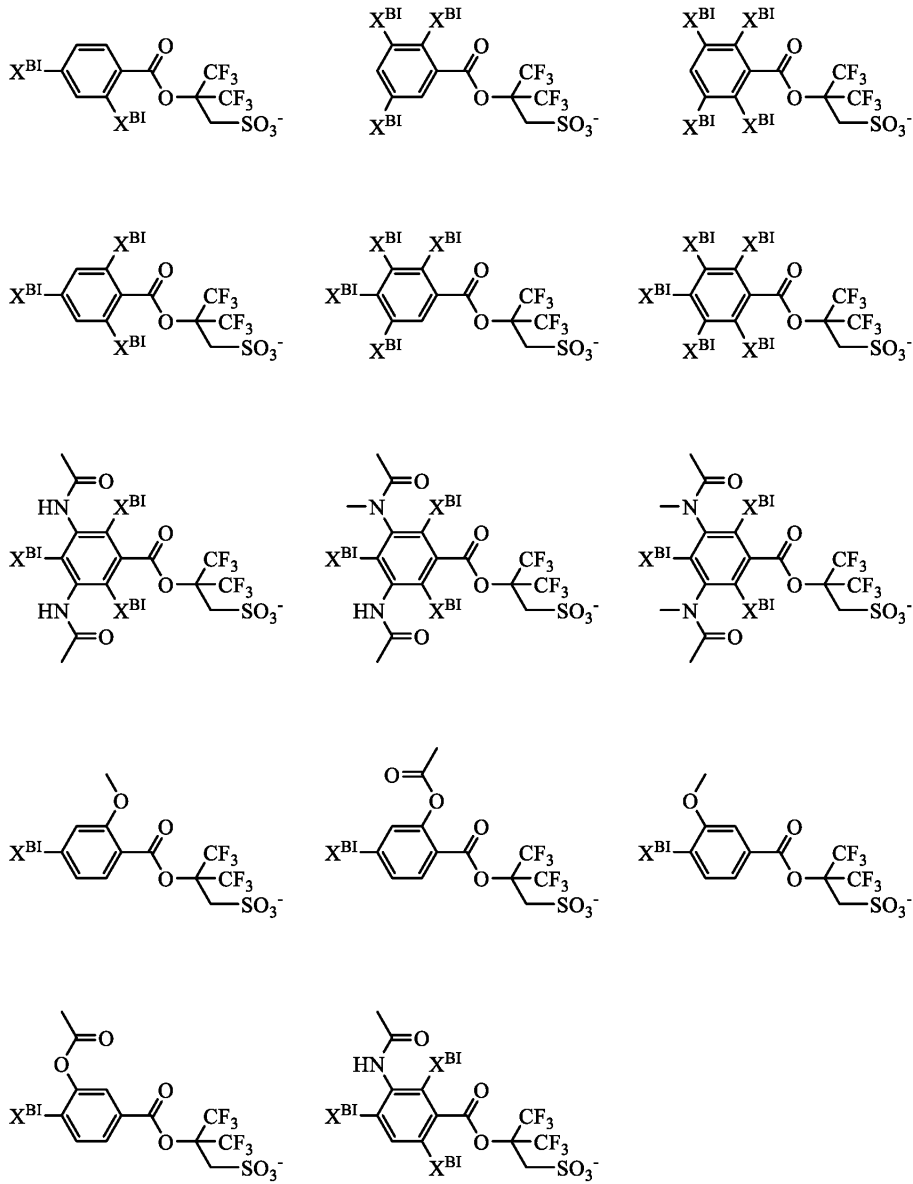
[0300]



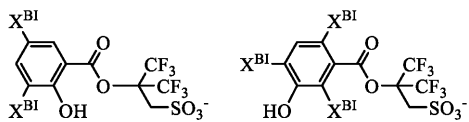
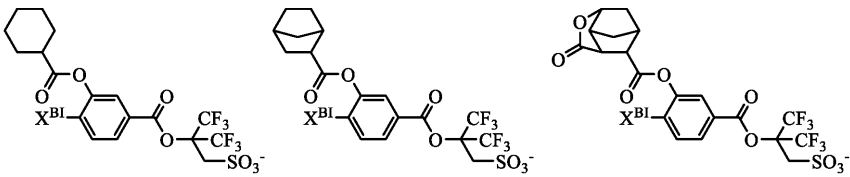
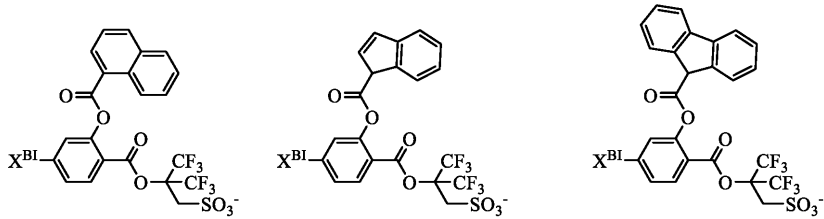
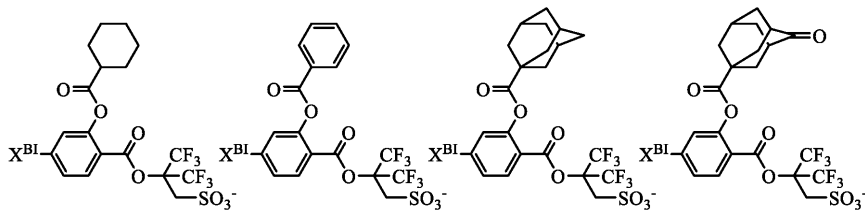
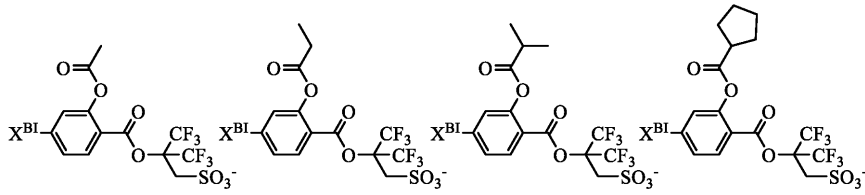
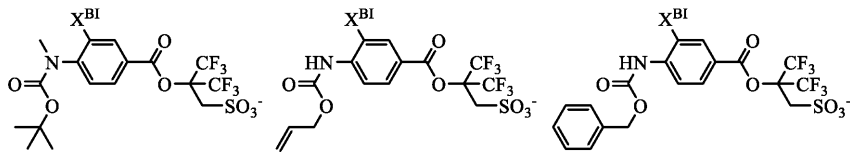
[0301]



[0302]

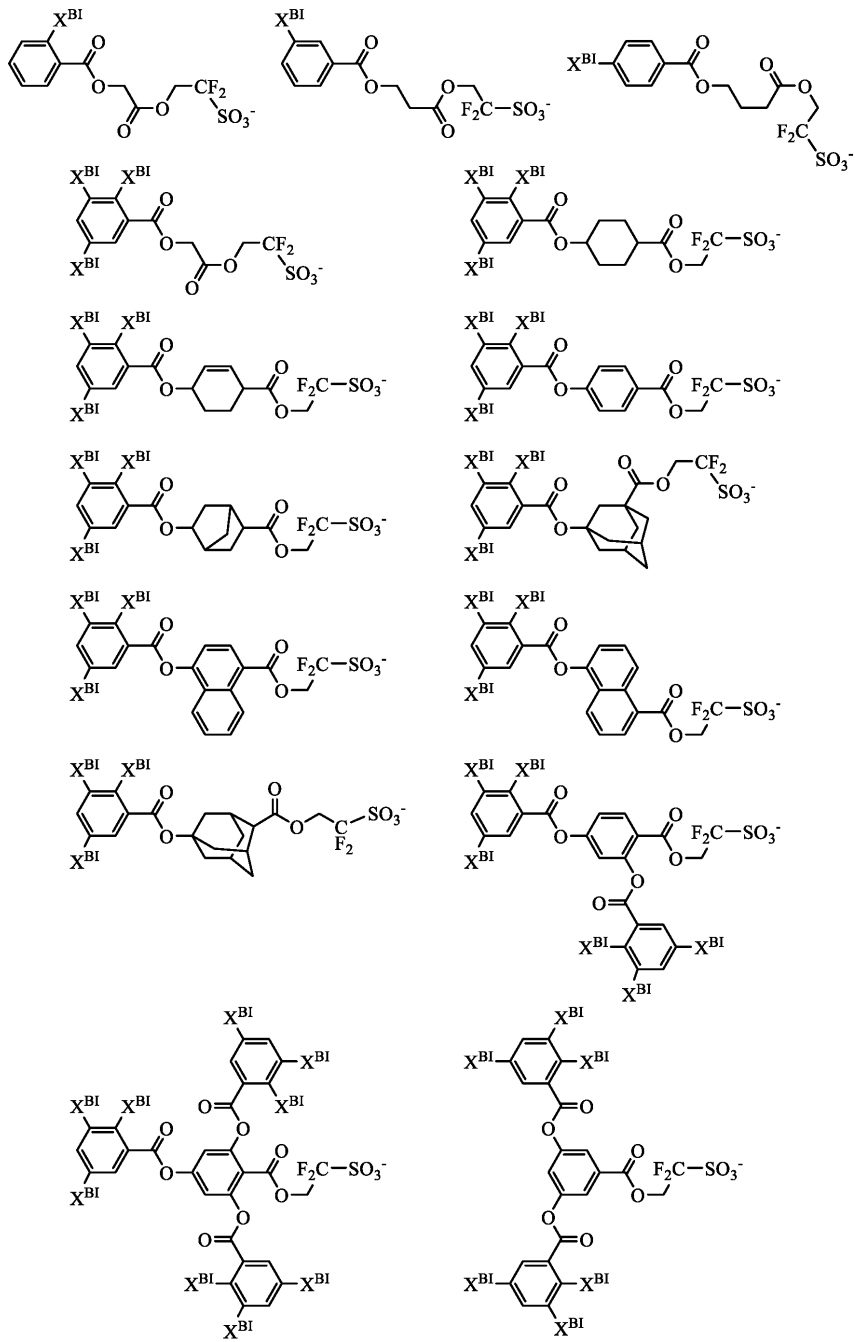


[0303]

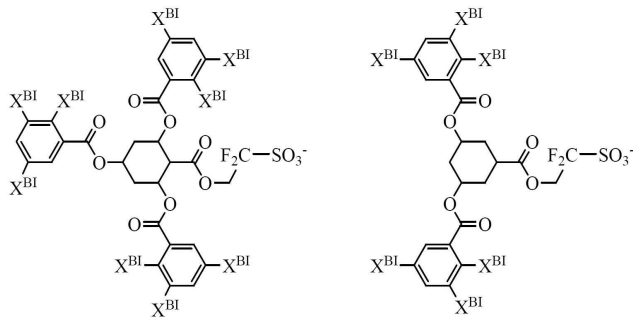
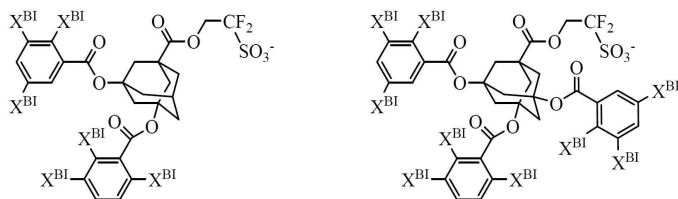
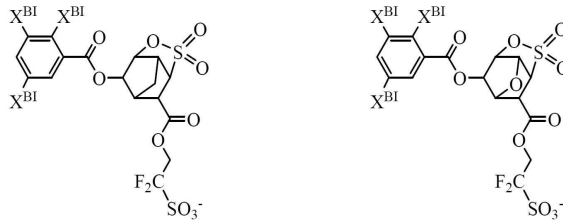
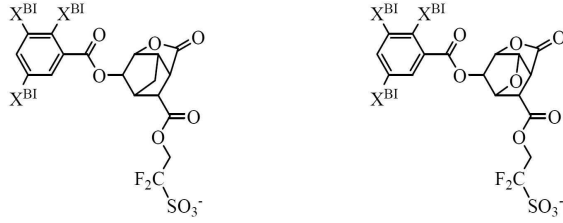
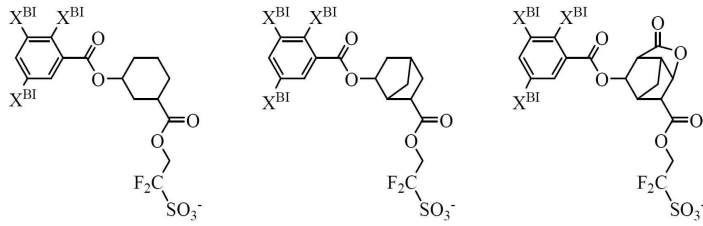


[0304]

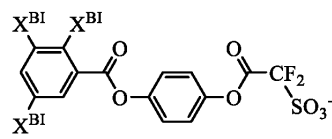
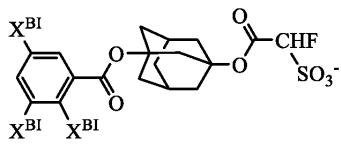
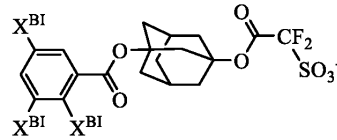
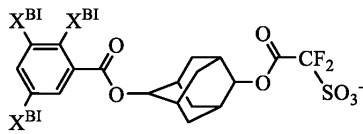
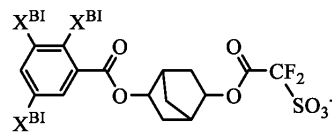
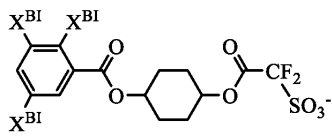
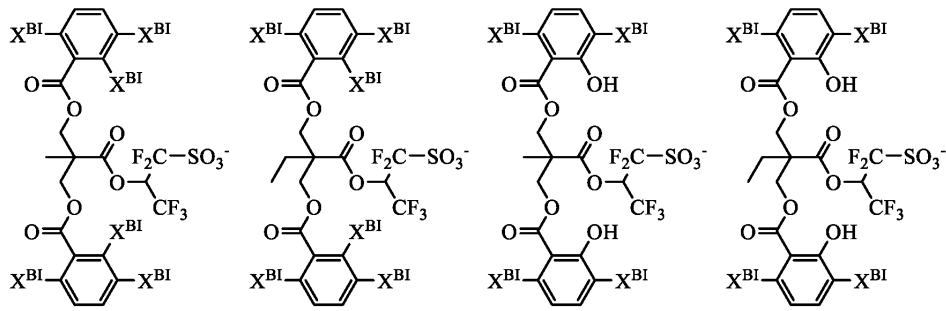




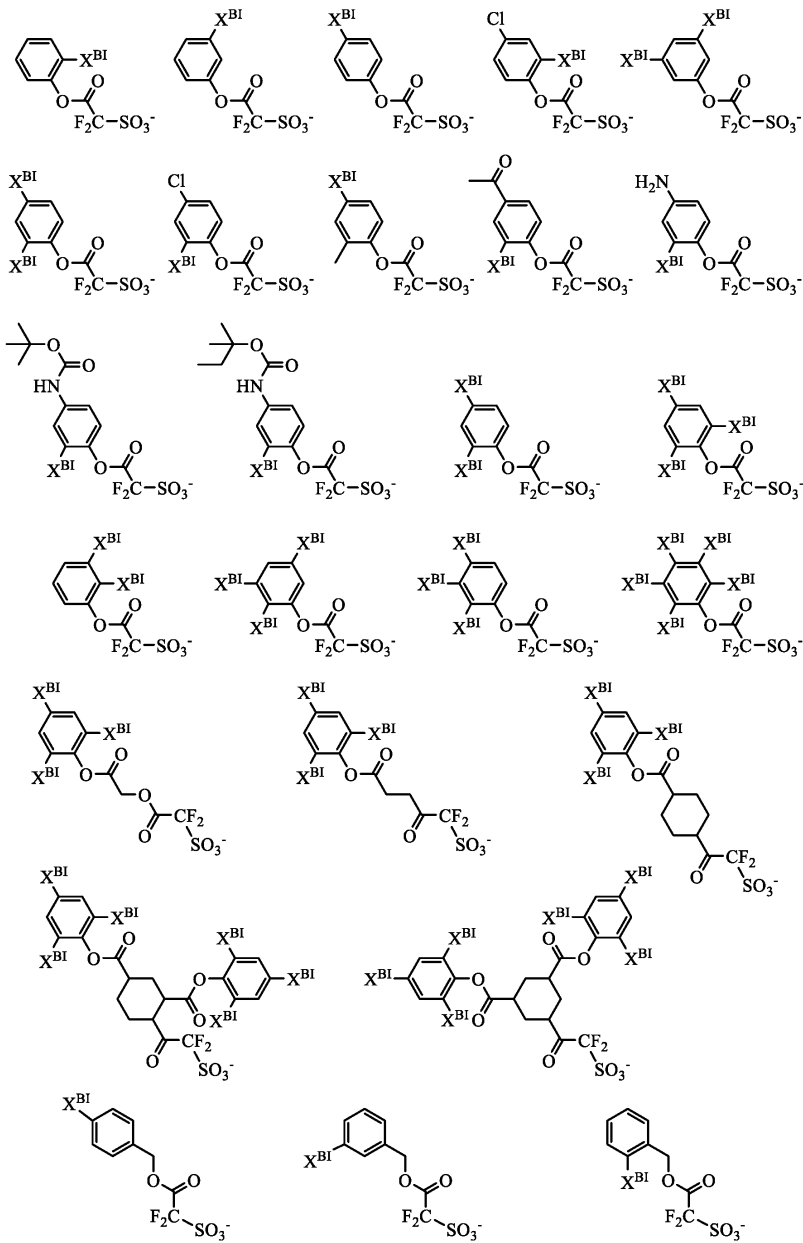
[0305]



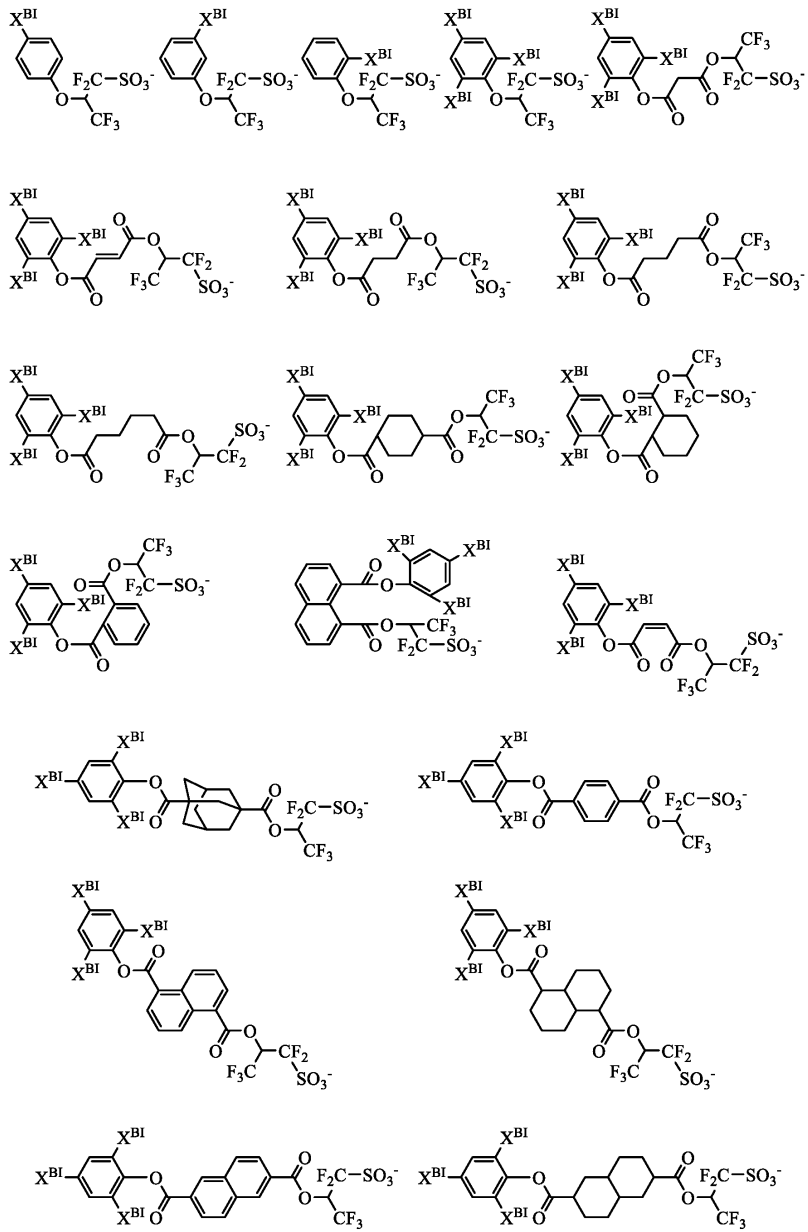
[0306]



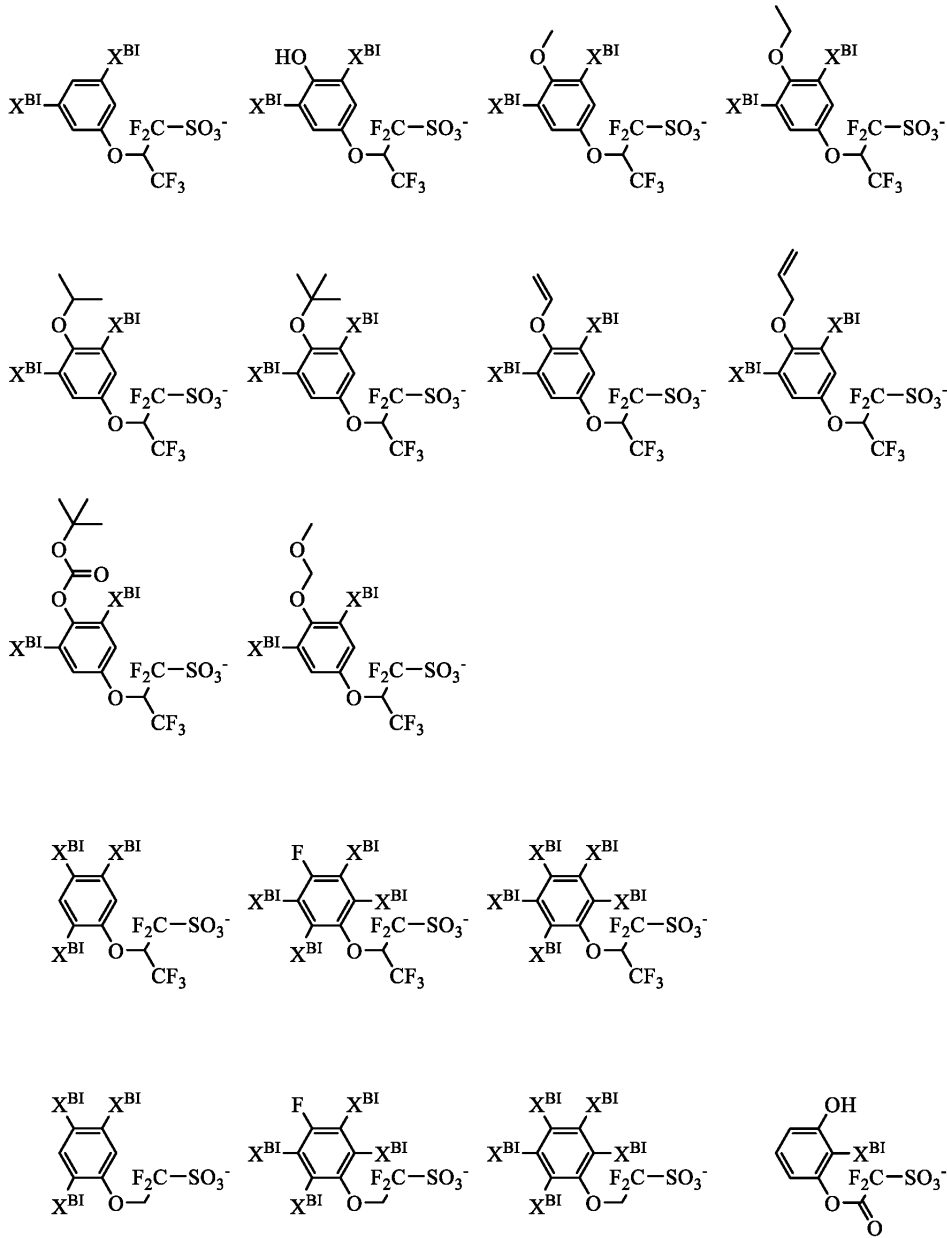
[0307]



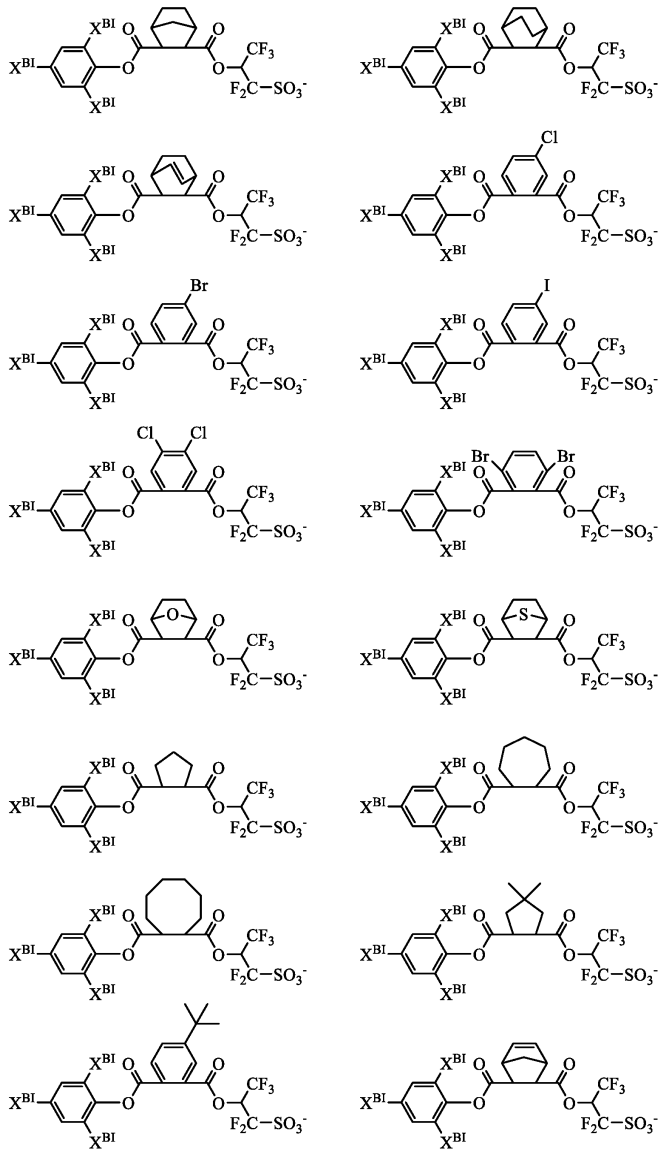
[0308]



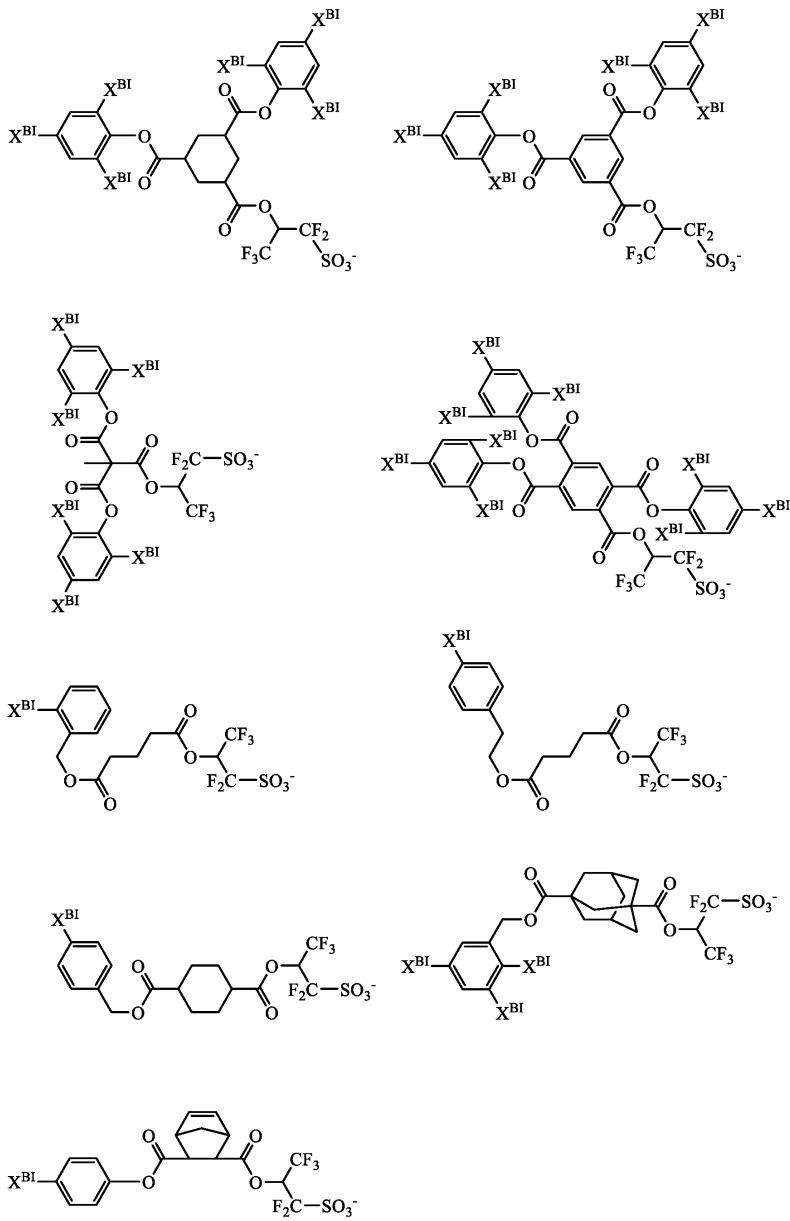
[0309]



[0310]

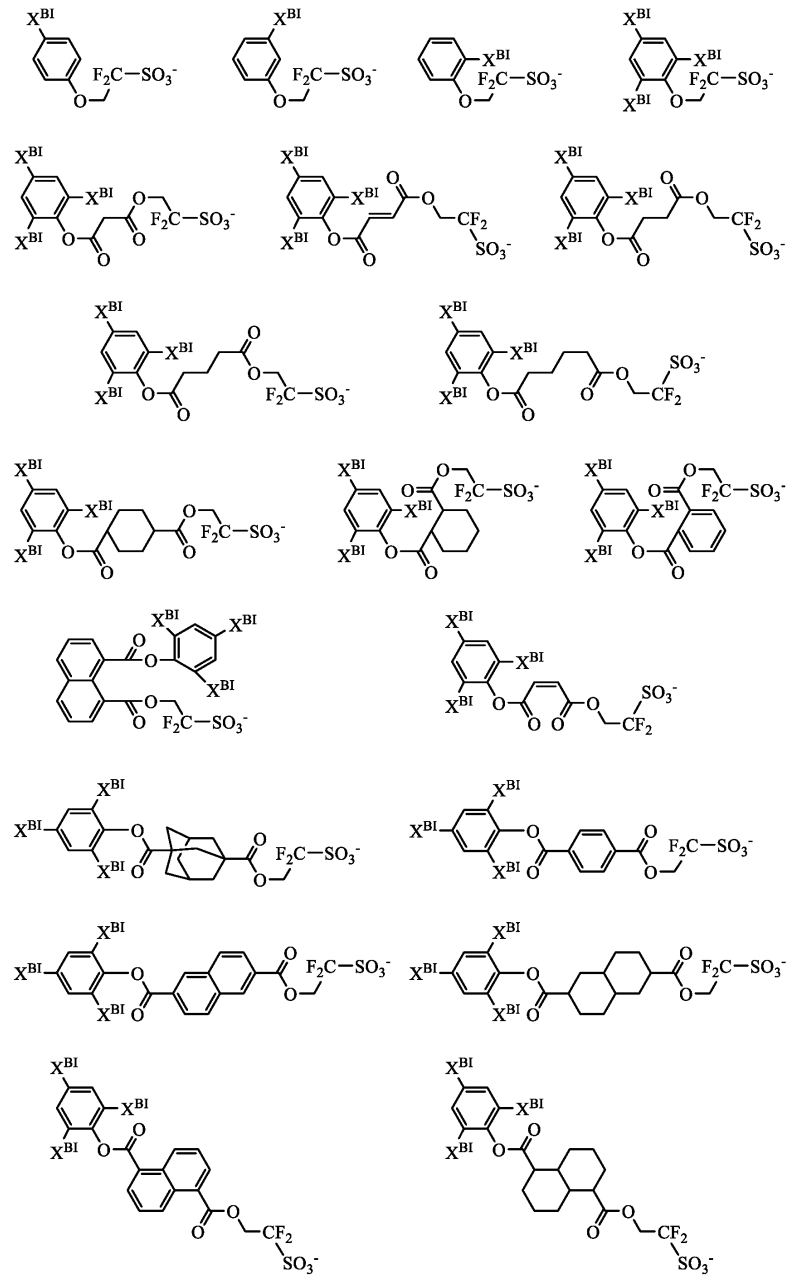


[0311]

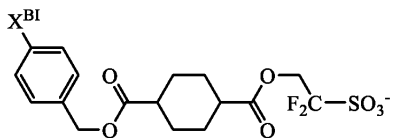
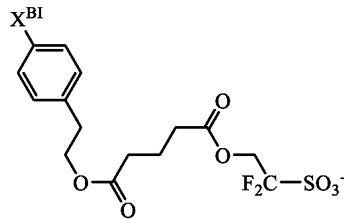
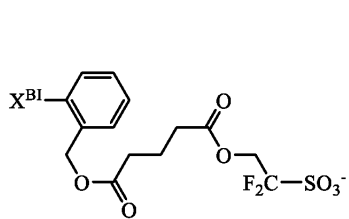
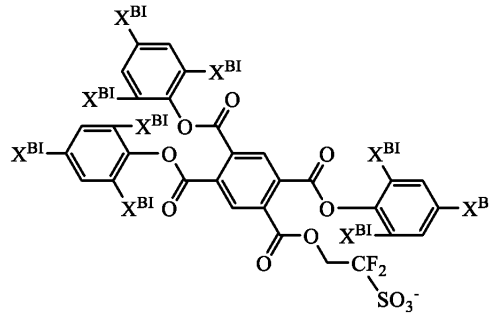
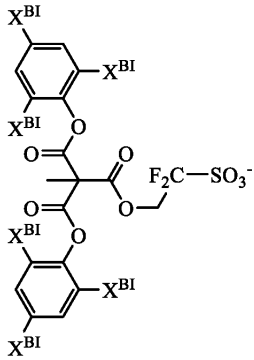
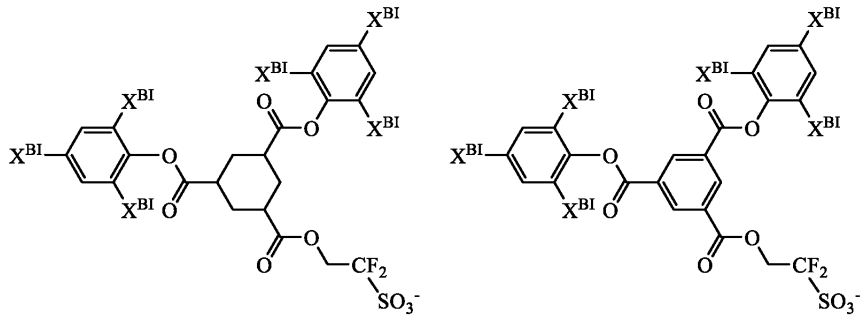


[0312]

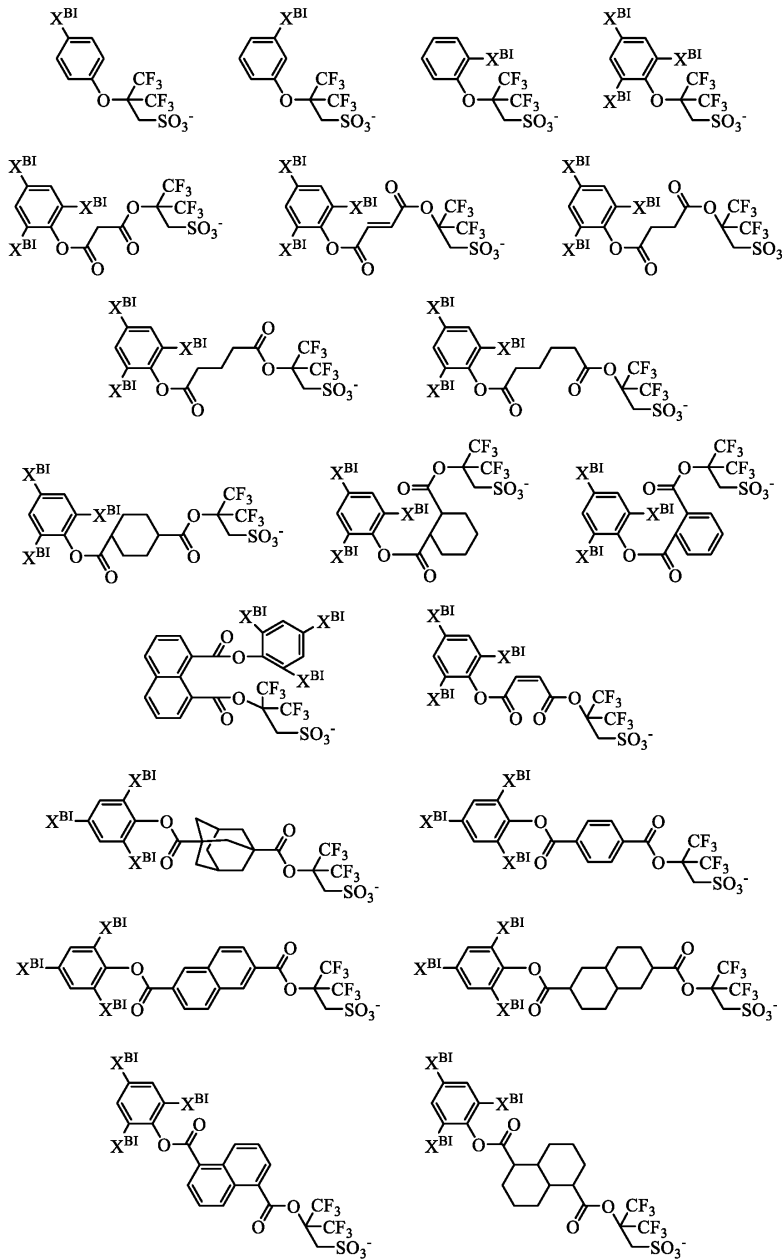




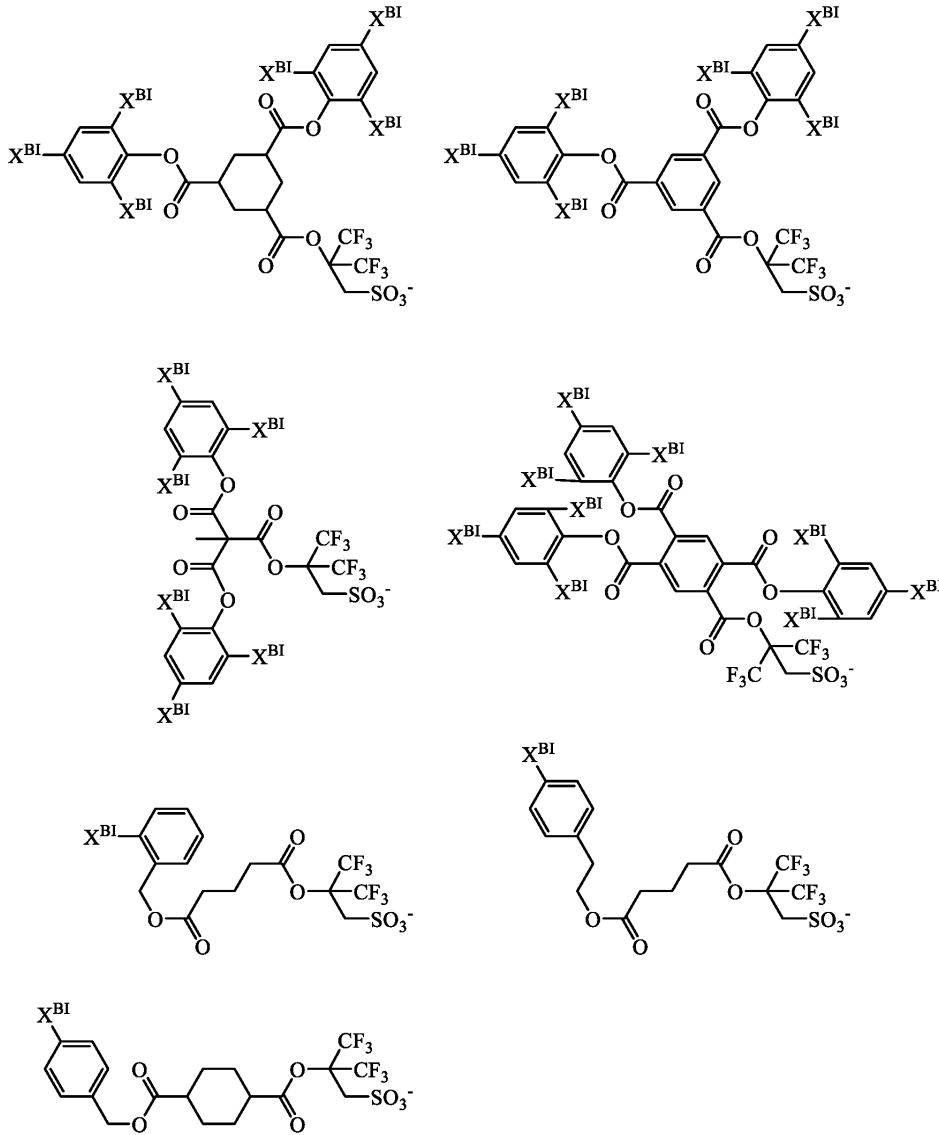
[0313]



[0314]



[0315]



[0316]

[0317]

첨가형 산 발생제를 사용하는 경우, 그 함유량은 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.1~50 질량부의 양으로, 보다 바람직하게는 1~40 질량부의 양으로 첨가된다. 상기 첨가형 산 발생제는, 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 혼합하여 사용하여도 좋다. 상기 베이스 폴리머가 반복 단위 (d)를 포함함으로써 및/또는 첨가형 산 발생제를 포함함으로써, 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로서 기능할 수 있다.

[0318]

유기 용제

[0319]

본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 유기 용제를 첨가하여도 좋다. 상기 유기 용제는 전술한 각 성분 및 후술하는 각 성분이 용해 가능한 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 상기 유기 용제의 예는, JP-A 2008-111103, 단락 [0144]~[0145](USP 7,537,880)에 기재되어 있다. 예시적인 용제의 예는 시클로헥산, 시클로펜타논, 메틸-2-n-펜틸케톤, 및 2-헵타논 등의 케톤; 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 및 디아세톤알코올(DAA) 등의 알코올; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 및 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등의 에테르; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 젯산 에틸(L-, D- 또는 DL-체), 피루브산 에틸, 아세트산 부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 아세트산 tert-부틸, 프로피온산 tert-부틸, 및 프로필렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르 아세테이트 등의 에스테르; 및  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤 등을 들 수 있다.

[0320]

상기 유기 용제의 함유량은, 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 바람직하게는 100~10,000 질량부, 보다 바람

직하계는 200~8,000 질량부이다. 상기 유기 용제는, 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 혼합하여 사용하여도 좋다.

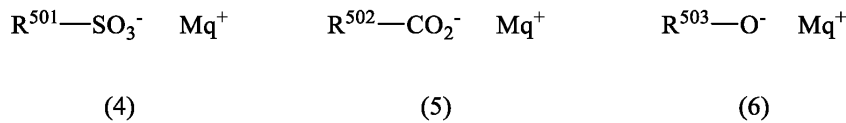
[0321] 켄처

[0322] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은, 말단에 암모늄염형 켄처를 갖는 베이스 폴리머를 포함하지만, 별도로 켄처를 포함하여도 좋다. 여기서, 켄처란, 레지스트 조성물 중의 산 발생제로부터 발생한 산을 트랩함으로써 산이 미노광부로 확산하는 것을 막을 수 있는 화합물을 의미한다.

[0323] 상기 켄처로서는 전형적으로 종래 형태의 염기성 화합물을 들 수 있다. 종래 형태의 염기성 화합물로서는, 제1급, 제2급, 및 제3급의 지방족 아민, 혼성 아민, 방향족 아민, 복소환 아민, 카르복시기를 갖는 함질소 화합물, 술폰닐기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물, 아마이드 유도체, 이미드 유도체, 및 카바메이트 유도체등을 들 수 있다. JP-A 2008-111103, 단락 [0146]~[0164]에 기재된 제1급, 제2급, 및 제3급의 아민 화합물, 특히 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 락톤환, 시아노기 또는 술폰산 에스테르 결합을 갖는 아민 화합물 및 JP 3790649에 기재된 카바메이트기를 갖는 화합물 등이 포함된다. 이러한 염기성 화합물을 첨가함으로써, 예컨대 레지스트막 내에서의 산 확산 속도를 더욱 억제하거나 형상을 보정하거나 할 수 있다.

[0324] 상기 켄처로서, USP 8,795,942(JP-A 2008-158339)에 기재되어 있는 α 위치가 불소화되지 않은 술폰산, 카르복실산 또는 불소화된 알콕시드의, 술폰염염, 요오드염염, 및 암모늄염 등의 오늄염도 또한 사용할 수 있다. α-불소화된 술폰산, 이미드산 및 메티드산은, 카르복실산에스테르의 산 불안정기를 탈보호시키기 위해서 필요하지만, α-비불소화된 오늄염과의 염 교환에 의해서 α-비불소화된 술폰산, 카르복실산 또는 불소화 알코올이 방출된다. α-비불소화된 술폰산, 카르복실산 및 불소화 알코올은 탈보호 반응을 일으키지 않기 때문에 켄처로서 기능한다.

[0325] 이러한 켄처의 예로서는, 하기 식 (4)를 갖는 화합물(α-비불소화된 술폰산의 오늄염), 하기 식 (5)를 갖는 화합물(카르복실산의 오늄염) 및 하기 식 (6)을 갖는 화합물(알콕시드의 오늄염)을 들 수 있다.



[0326]

[0327] 식 (4) 중, R<sup>501</sup>은 수소 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 히드로카르빌기이지만, 술폰기의 α 위치의 탄소 원자에 결합하는 수소가 불소 또는 플루오로알킬기로 치환된 것을 제외한다.

[0328] 상기 히드로카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, tert-펜틸, n-펜틸, n-헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 및 n-데실 등의 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 알킬기; 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로펜틸부틸, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸, 시클로헥실부틸, 노르보르닐, 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카닐, 아다만틸, 및 아다만틸메틸 등의 C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> 환식 포화 히드로카르빌기; 비닐, 알릴, 프로페닐, 부테닐, 및 헥세닐 등의 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 알케닐기; 시클로헥세닐 등의 C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> 환식 불포화 지방족 히드로카르빌기; 페닐, 나프틸, 알킬페닐(예를 들어, 2-메틸페닐, 3-메틸페닐, 4-메틸페닐, 4-에틸페닐, 4-tert-부틸페닐, 4-n-부틸페닐), 디알킬페닐기(예를 들어, 2,4-디메틸페닐, 및 2,4,6-트리이소프로필페닐), 알킬나프틸기(예를 들어, 메틸나프틸 및 에틸나프틸), 디알킬나프틸기(예를 들어, 디메틸나프틸 및 디에틸나프틸) 등의 C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 아릴기; 및 벤질, 1-페닐에틸, 및 2-페닐에틸 등의 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 아랄킬기 등을 들 수 있다.

[0329] 상기 히드로카르빌기 중, 수소의 일부가, 산소, 황, 질소, 또는 할로젠 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋고, 상기 히드로카르빌기의 일부 구성 -CH<sub>2</sub>-가, 산소, 황, 또는 질소 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 좋으며, 그 결과, 기는 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카보네이트 결합, 락톤환, 술폰환, 카르복실산무수물, 또는 할로알킬기 등을 포함하고 있어도 좋다. 적합한 헤테로 원자를 포함하는 히드로카르빌기로서는, 티에닐 및 인돌일 등의 헤테로아릴기; 4-히드록시페닐, 4-메톡시페닐, 3-메톡시페닐, 2-메톡시페닐, 4-에톡시페닐, 4-tert-부톡시페닐 및 3-tert-부톡

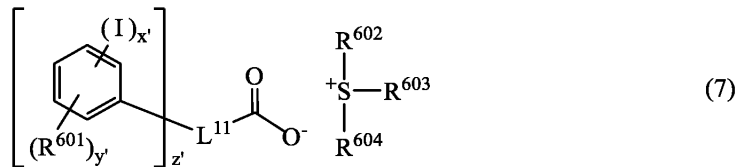
시페닐 등의 알콕시페닐기; 메톡시나프틸, 에톡시나프틸, n-프로폭시나프틸, 및 n-부톡시나프틸 등의 알콕시나프틸기; 디메톡시나프틸 및 디에톡시나프틸 등의 디알콕시나프틸기; 및 2-페닐-2-옥소에틸, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸 및 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸 등의 2-아릴-2-옥소에틸기 등의 아릴옥소알킬기 등을 들 수 있다.

[0330] 식 (5) 중, R<sup>502</sup>는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 히드로카르빌기이다. R<sup>502</sup>로 표시되는 히드로카르빌기의 예로서는 히드로카르빌기 R<sup>501</sup>로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 또한, 트리플루오로메틸, 트리플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로-1-메틸-1-히드록시에틸, 2,2,2-트리플루오로-1-(트리플루오로메틸)-1-히드록시에틸 등의 할불소알킬기, 및 펜타플루오로페닐 및 4-트리플루오로메틸페닐 등의 할불소아릴기 등을 들 수 있다.

[0331] 식 (6) 중, R<sup>503</sup>은 적어도 3개의 불소 원자를 갖는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 포화 히드로카르빌기 또는 적어도 3개의 불소 원자를 갖는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 아릴기이다. 히드로카르빌기 및 아릴기는 니트로기를 갖고 있어도 좋다.

[0332] 식 (4) 내지 (6) 중, Mq<sup>+</sup>는 양이온이다. 상기 양이온은 바람직하게는 술포늄, 요오도늄 및 암모늄 양이온으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 술포늄 및 요오도늄 양이온이다. 상기 술포늄 양이온의 예로서는, 식 (1-1)을 갖는 술포늄염의 양이온으로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 요오도늄 양이온의 예로서는, 식 (1-2)를 갖는 요오도늄염의 양이온으로서 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0333] 켄처로서, 하기 식 (7)을 갖는 요오드화 벤젠환 함유 카르복실산의 술포늄염도 유용하다.



[0334] 식 (7) 중, R<sup>601</sup>은 히드록시, 불소, 염소, 브롬, 아미노, 니트로, 시아노, 또는 수소의 일부 또는 전부가 할로젠으로 치환되어 있어도 좋은, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드로카르빌, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드로카르빌옥시, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드로카르빌카르보닐옥시 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 포화 히드로카르빌술포닐옥시, 또는 -N(R<sup>601A</sup>)-C(=O)-R<sup>601B</sup>, -N(R<sup>601A</sup>)-C(=O)-O-R<sup>601B</sup>이다. R<sup>601A</sup>는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드로카르빌기이다. R<sup>601B</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 포화 히드로카르빌 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 불포화 지방족 히드로카르빌기이다.

[0335] 식 (7) 중, x'는 1~5의 정수이고, y'는 0~3의 정수이고, z'는 1~3의 정수이다. L<sup>11</sup>은 단일 결합 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> (z'+1)개의 연결기이며, 에테르 결합, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 술포늄, 락탐환, 카보네이트 결합, 할로젠, 히드록시기 및 카르복시기에서 선택되는 적어도 1종의 모이어티를 포함하고 있어도 좋다. 상기 포화 히드로카르빌, 포화 히드로카르빌옥시, 포화 히드로카르빌카르보닐옥시 및 포화 히드로카르빌술포닐옥시는 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. y' 및/또는 z'가 2 또는 3일 때, 기 R<sup>601</sup>은 서로 동일하더라도 다르더라도 좋다.

[0336] 식 (7) 중, R<sup>602</sup>, R<sup>603</sup> 및 R<sup>604</sup>는 각각 독립적으로 할로젠 또는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 히드로카르빌기이다. 상기 히드로카르빌기는 포화라도 불포화라도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 그 예로서는 식 (1-1) 및 (1-2)에서 히드로카르빌기 R<sup>101</sup> 내지 R<sup>105</sup>로서 상기 예시한 것과 같은 것을 들 수 있다. 상기 히드로카르빌기 중, 수소의 일부 또는 전부가, 히드록시, 카르복시, 할로젠, 옥소기, 시아노, 니트로, 술포, 술포 또는 술포늄염 함유 기로 치환되어 있어도 좋거나, 상기 히드로카르빌기의 일부 구성 -CH<sub>2</sub>-가 에테르 결합, 에스테르 결합, 카르보닐기, 아마이드 결합, 카보네이트 결합 또는 술포산 에스테르 결합으로 치환되어 있어도 좋다. 또한, R<sup>602</sup>와 R<sup>603</sup>이 서로 결합하여 이들이 결합하는 황 원자와 함께 고리를 형성하여도 좋다.

[0337] 식 (7)을 갖는 화합물의 예로서는 USP 10,295,904(JP-A 2017-219836)에 기재된 것을 들 수 있다.

[0338] 상기 켄처의 다른 예로서 USP 7,598,016(JP-A 2008-239918)에 기재된 폴리머형 켄처가 또한 유용하다. 폴리머형 켄처는 레지스트 표면에 배향함으로써 레지스트 패턴의 구형성을 높인다. 액침 노광용에서 흔히 볼 수 있는 바

와 같이 보호막을 적용했을 때, 폴리머형 캔처는 레지스트 패턴의 막 두께 손실이나 패턴 톱의 라운딩을 방지하는 효과도 있다.

[0340] 상기 캔처를 사용하는 경우, 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0~5 질량부, 보다 바람직하게는 0~4 질량부로 첨가된다. 상기 캔처는, 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0341] 그 밖의 성분

[0342] 전술한 성분에 더하여, 다른 성분, 예컨대 계면활성제, 용해 저지제, 발수성 향상제, 및 아세틸렌 알코올 등을 임의의 조합으로 배합하여 포지티브형 레지스트 조성물을 제조할 수 있다.

[0343] 상기 계면활성제의 예로서는 JP-A 2008-111103, 단락 [0165]~[0166]에 기재된 것을 들 수 있다. 계면활성제를 첨가함으로써, 레지스트 조성물의 도포성을 한층 더 향상시키거나 또는 제어할 수 있다. 상기 계면활성제를 사용하는 경우, 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.0001~10 질량부의 양으로 첨가된다. 상기 계면활성제는, 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0344] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 용해 저지제를 배합함으로써, 노광부와 미노광부의 용해 속도의 차를 한층 더 크게 할 수 있고, 해상도를 한층 더 향상시킬 수 있다. 사용될 수 있는 용해 저지제로서는, 분자량이 바람직하게는 100~1,000, 보다 바람직하게는 150~800이며 또한 분자 내에 페놀성 히드록시기를 2개 이상 포함하는 화합물의 상기 페놀성 히드록시기의 수소 원자를 산 불안정기에 의해서 전체적으로 0~100 몰%의 비율로 치환한 화합물, 또는 분자 내에 카르복시기를 포함하는 화합물의 상기 카르복시기의 수소 원자를 산 불안정기에 의해서 전체적으로 평균 50~100 몰%의 비율로 치환한 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는 비스페놀A, 트리스페놀, 페놀프탈레인, 크레졸노볼락, 나프탈렌카르복실산, 아다만탄카르복실산, 및 콜산 유도체의 히드록시, 카르복시기의 수소 원자를 산 불안정기로 치환한 화합물 등을 들 수 있고, 예컨대 USP 7,771,914(JP-A 2008-122932, 단락 [0155]-[0178])에 기재되어 있다.

[0345] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물이 상기 용해 저지제를 포함하는 경우, 용해 저지제는 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0~50 질량부, 보다 바람직하게는 5~40 질량부가 첨가된다. 상기 용해 저지제는, 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0346] 상기 발수성 향상제는, 레지스트막 표면의 발수성을 향상시키는 것으로, 레지스트 조성물에 첨가될 수 있다. 상기 발수성 향상제는 톱코트를 이용하지 않는 액침 리소그래피에 이용할 수 있다. 적합한 발수성 향상제로서는, 불화알킬기를 포함하는 폴리머, 및 특정 구조의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 포함하는 폴리머 등이 바람직하고, JP-A 2007-297590 및 JP-A 2008-111103 등에 예시되어 있는 것이 보다 바람직하다. 상기 발수성 향상제는 알칼리 현상제나 유기 용제 현상제에 용해할 필요가 있다. 전술한 특정 구조의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 발수성 향상제는 현상제에의 용해성이 양호하다. 반복 단위로서 공중합된 아미노기 또는 아민염을 갖는 폴리머는 발수성 향상제로서 역할을 할 수 있고, PEB 중의 산 증발을 막는 데 효과적이어서, 현상 후의 홀 패턴의 개구 불량을 방지하는 효과가 높다. 적절한 양의 발수성 향상제는 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 0~20 질량부이고, 0.5~10 질량부가 보다 바람직하다. 상기 발수성 향상제는, 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0347] 또한 상기 아세틸렌 알코올은 레지스트 조성물에 블렌드될 수 있다. 적합한 아세틸렌 알코올로서는 JP-A 2008-122932, 단락 [0179]~[0182]에 기재된 것을 들 수 있다. 블렌드된 적절한 양의 상기 아세틸렌 알코올은 베이스 폴리머 100 질량부에 대하여 0~5 질량부이다. 상기 아세틸렌 알코올은 1종 단독으로 사용하여도 좋고, 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0348] 패턴 형성 방법

[0349] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 다양한 집적 회로 제조에 이용된다. 레지스트 조성물을 이용한 패턴 형성은 잘 공지된 리소그래피 방법에 의해 수행될 수 있다. 방법은 일반적으로 기판 상에 전술한 포지티브형 레지스트 조성물을 적용하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 고에너지선으로 노광하는 공정, 및 상기 노광된 레지스트막을 현상제에서 현상하는 공정을 포함한다. 필요한 경우, 임의의 추가 공정을 추가할 수 있다.

[0350] 우선, 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물을 집적 회로 제조용 기판(예를 들어, Si, SiO<sub>2</sub>, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 또는 유기 반사방지막) 또는 마스크 회로 제조용 기판(예를 들어, Cr, CrO, CrON, MoSi<sub>2</sub>, 또는

SiO<sub>2</sub>) 상에 스피코트, 롤코트, 플로우코트, 딥코트, 스프레이코트, 또는 닥터코트 등의 적당한 코팅 기술에 의해 도포한다. 코팅을 핫플레이트 상에서, 60~150℃, 10초~30분간, 보다 바람직하게는 80~120℃, 30초~20분간 프리베이크한다. 생성된 레지스트막의 두께는 일반적으로 0.01~2 μm이다.

[0351] 이어서, 원하는 패턴의 고에너지선, 예컨대 UV, 원-UV, EB, 파장 3~15 nm의 EUV, i선, X선, 연X선, 엑시머 레이저광, γ선 또는 싱크로트론 방사선으로 상기 레지스트막을 노광한다. 상기 고에너지선으로서 UV, 원-UV, EUV, X선, 연X선, 엑시머 레이저광, γ선 또는 싱크로트론 방사선 등을 이용하는 경우는, 직접 또는 목적으로 하는 패턴을 형성하기 위한 마스크를 이용하여, 노광량이 바람직하게는 약 1~200 mJ/cm<sup>2</sup>, 보다 바람직하게는 약 10~100 mJ/cm<sup>2</sup>가 되도록 조사한다. 상기 고에너지선으로서 EB를 이용하는 경우는, 레지스트막을 노광량이 바람직하게는 0.1~100 μC/cm<sup>2</sup>, 보다 바람직하게는 0.5~50 μC/cm<sup>2</sup>로 직접 또는 목적으로 하는 패턴을 형성하기 위한 마스크를 이용하여 노광한다. 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은, 특히 고에너지선 중에서도 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EB, EUV, i선, X선, 연X선, γ선, 또는 싱크로트론 방사선에 의한 미세 패턴닝에 적합하며, 특히 EB 또는 EUV에 의한 미세 패턴닝에 적합한 것으로 평가된다.

[0352] 노광 후, 핫플레이트 상 또는 오븐 안에서, 바람직하게는 50~150℃, 10초~30분간, 바람직하게는 60~120℃, 30초~20분간 베이킹(PEB)를 행하여도 좋다.

[0353] 노광 후 또는 PEB 후, 알칼리 수용액 형태의 현상제에서, 3초~3분간, 바람직하게는 5초~2분간, 침지법, 퍼들법, 및 스프레이법 등의 통상의 기술에 의해 노광한 레지스트막을 현상한다. 전형적인 현상제는 0.1~10 질량%, 바람직하게는 2~5질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH), 테트라에틸암모늄히드록시드(TEAH), 테트라프로필암모늄히드록시드(TPAH), 또는 테트라부틸암모늄히드록시드(TBAH)의 수용액이다. 빛을 조사한 레지스트막은 현상제에서 용해되고, 반면 노광되지 않은 레지스트막은 용해되지 않는다. 이런 방식으로, 기판 상에 목적으로 하는 포지티브형 패턴이 형성된다.

[0354] 대안적인 실시양태에서, 상기 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여, 유기 용제 현상에 의해서 네거티브형 패턴을 형성할 수도 있다. 이때에 이용하는 현상제로서는, 바람직하게는 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸 케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산펜틸, 아세트산부테닐, 아세트산이소펜틸, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산펜틸, 포름산이소펜틸, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 젯산메틸, 젯산에틸, 젯산프로필, 젯산부틸, 젯산이소부틸, 젯산펜틸, 젯산이소펜틸, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 안식향산메틸, 안식향산에틸, 아세트산페닐, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.

[0355] 현상의 종료 시에는 레지스트막에 린스를 행한다. 린스액으로서, 현상제와 혼용하여, 레지스트막을 용해시키지 않는 용제가 바람직하다. 적합한 용제로서는, 탄소 원자 3~10개의 알코올, 탄소 원자 8~12개의 에테르 화합물, 탄소 원자 6~12개의 알칸, 알켄, 및 알킨, 및 방향족계 용제가 포함된다.

[0356] 구체적으로, 탄소 원자 3~10개의 적합한 알코올로서는, n-프로필 알코올, 이소프로필 알코올, 1-부틸 알코올, 2-부틸 알코올, 이소부틸 알코올, t-부틸 알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, t-펜틸 알코올, 네오펜틸 알코올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 시클로펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-3-펜탄올, 시클로헥산올 및 1-옥탄올 등을 들 수 있다. 탄소 원자 8~12개의 적합한 에테르 화합물로서는, 디-n-부틸 에테르, 디이소부틸 에테르, 디-s-부틸 에테르, 디-n-펜틸 에테르, 디이소펜틸 에테르, 디-s-펜틸 에테르, 디-t-펜틸 에테르, 및 디-n-헥실 에테르 등을 들 수 있다. 탄소 원자 6~12개의 적합한 알칸으로서, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 메틸시클로펜탄, 디메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 및 시클로노난 등을 들 수 있다. 탄소 원자 6~12개의 적합한 알켄으로서, 헥센, 헵텐, 옥텐, 시클로헥센, 메틸시클로헥센, 디메틸시클로헥센, 시클로헵텐, 및 시클로옥텐 등을 들 수 있다. 탄소 원자 6~12개의 적합한 알킨으로서, 헥신, 헵틴, 및 옥틴 등을 들 수 있다. 적합한 방향족계 용제로서는 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠, t-부틸벤젠 및 메시틸렌 등을 들 수 있다. 용제는 단독으로 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[0357] 린스를 행하는 것은 레지스트 패턴의 붕괴 및 결함의 발생을 최소화하는 데 효과적이다. 그러나, 린스는 필수는



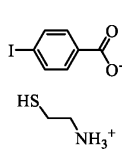
아니다. 린스를 하지 않는 경우, 용제의 사용량을 절감할 수 있다.

[0358] 현상 후의 홀 패턴 또는 트렌치 패턴을, 서멀 플로우, RELACS® 또는 DSA 기술로 수축시킬 수도 있다. 홀 패턴 상에 수축제를 도포하고, 베이킹 중인 레지스트막으로부터의 산 촉매의 확산에 의해서 레지스트막의 표면에서 수축제의 가교가 일어나, 수축제가 홀 패턴의 측벽에 부착된다. 베이킹 온도는 바람직하게는 70~180℃, 보다 바람직하게는 80~170℃이며, 베이킹 시간은 바람직하게는 10~300초이고, 불필요한 수축제를 제거하여, 홀 패턴을 축소시킨다.

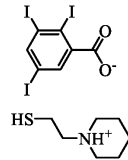
[0359] 실시예

[0360] 본 발명의 실시예가 예시적으로, 그러나 제한하지 않는 방식으로 이하에 주어진다. 약어 "pbw"는 질량부이다.

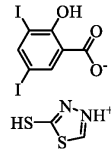
[0361] 베이스 폴리머의 합성에 이용한 연쇄이동제 CTA-1 내지 CTA-24는 이하에 나타낸 구조를 갖는다.



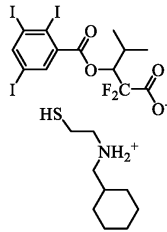
CTA-1



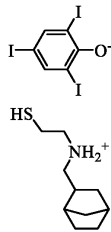
CTA-2



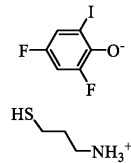
CTA-3



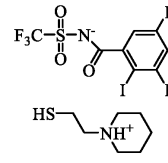
CTA-4



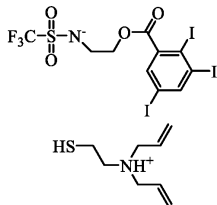
CTA-5



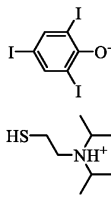
CTA-6



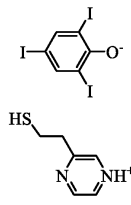
CTA-7



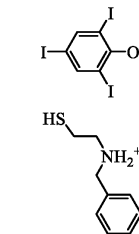
CTA-8



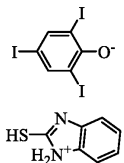
CTA-9



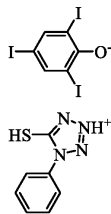
CTA-10



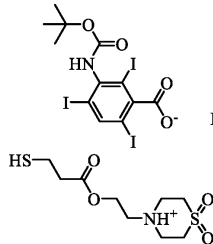
CTA-11



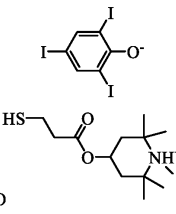
CTA-12



CTA-13

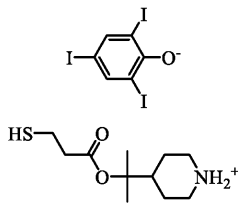


CTA-14

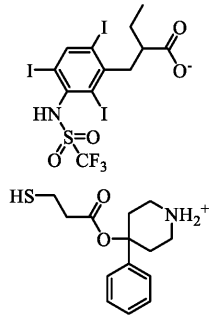


CTA-15

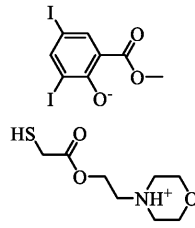
[0362]



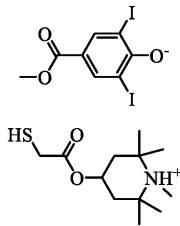
CTA-16



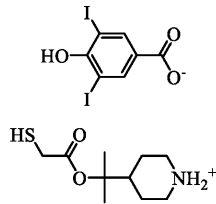
CTA-17



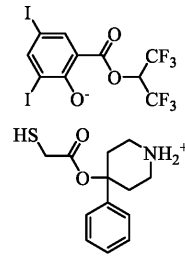
CTA-18



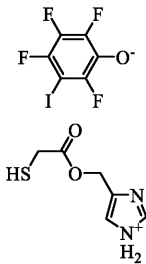
CTA-19



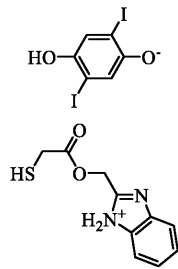
CTA-20



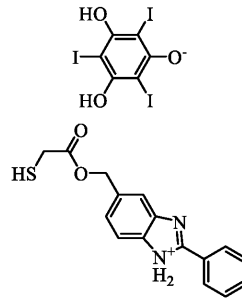
CTA-21



CTA-22



CTA-23



CTA-24

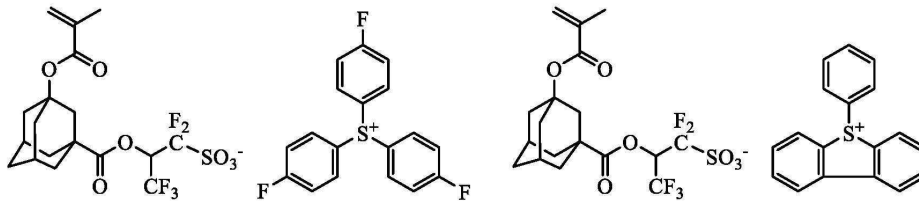
[0363]

[0364]

[1] 베이스 폴리머의 합성

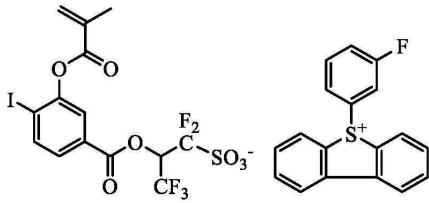
[0365]

베이스 폴리머의 합성에 이용한 모노머 PM-1 내지 PM-3, AM-1 내지 AM-10, FM-1 및 FM-2는 이하에 나타낸 구조를 갖는다. 폴리머는 조성에 대해서는  $^{13}\text{C}$ - 및  $^1\text{H}$ -NMR 분광법에 의해 분석되고 Mw 및 Mw/Mn에 대해서는 테트라히드로푸란(THF) 용제를 이용한 GPC 대 폴리스티렌 표준에 의해 분석된다.

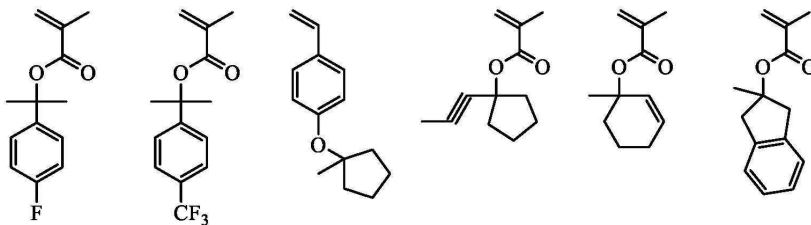


PM-1

PM-2



PM-3



AM-1

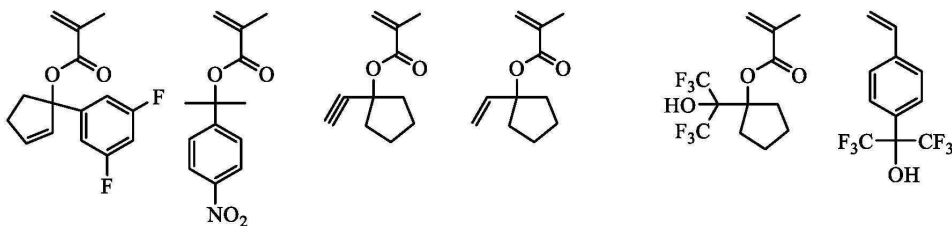
AM-2

AM-3

AM-4

AM-5

AM-6



AM-7

AM-8

AM-9

AM-10

FM-1

FM-2

[0366]

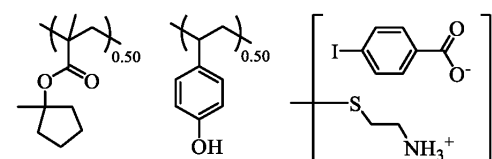
[0368] 합성예 1

[0369] 폴리머 P-1의 합성

[0370]

2 L의 플라스크에, 메타크릴산-1-메틸-1-시클로펜틸을 8.4 g, 4-히드록시스티렌을 6.0 g, 및 용제로서 THF를 40 g 첨가했다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 불로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-1을 1.9 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 이소프로필 알코올(IPA) 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-1을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

P-1  
Mw = 5,400  
Mw/Mn = 1.40

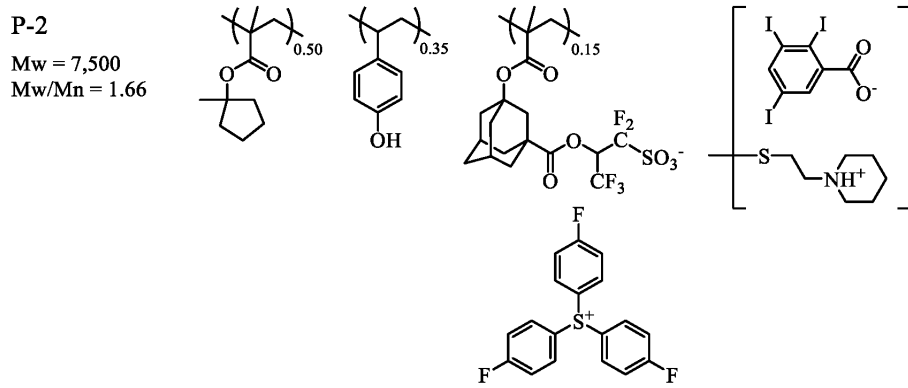


[0371]

[0372] 합성예 2

[0373] 폴리머 P-2의 합성

[0374] 2 L의 플라스크에, 메타크릴산1-메틸-1-시클로펜틸을 8.4 g, 4-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-1을 11.9 g 및 THF 용제를 40 g 충전했다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-2를 3.9 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-2를 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

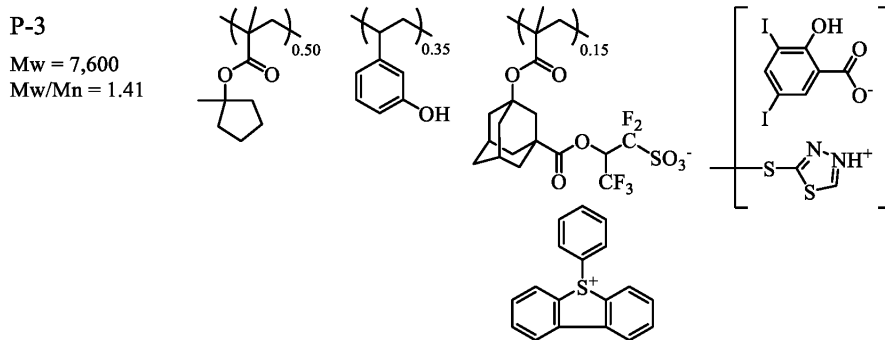


[0375]

[0376] 합성예 3

[0377] 폴리머 P-3의 합성

[0378] 2 L의 플라스크에, 메타크릴산1-메틸-1-시클로펜틸을 8.4 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 첨가했다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-3을 3.1 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-3을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

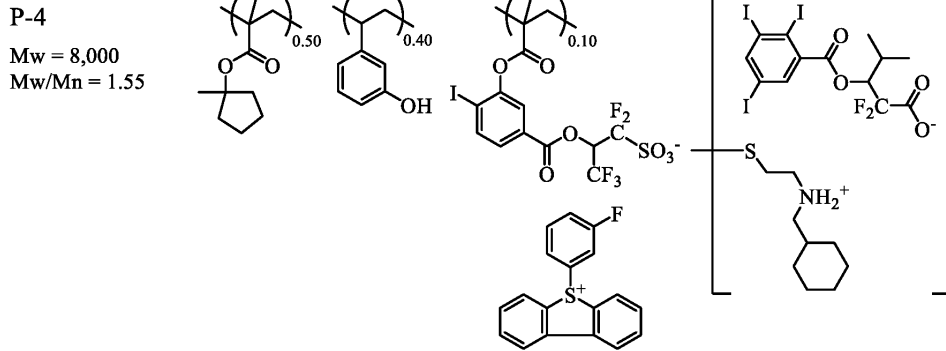


[0379]

[0380] 합성예 4

[0381] 폴리머 P-4의 합성

[0382] 2 L의 플라스크에, 메타크릴산1-메틸-1-시클로펜틸을 8.4 g, 3-히드록시스티렌을 4.8 g, 모노머 PM-3을 8.2 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-4를 4.9 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-4를 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

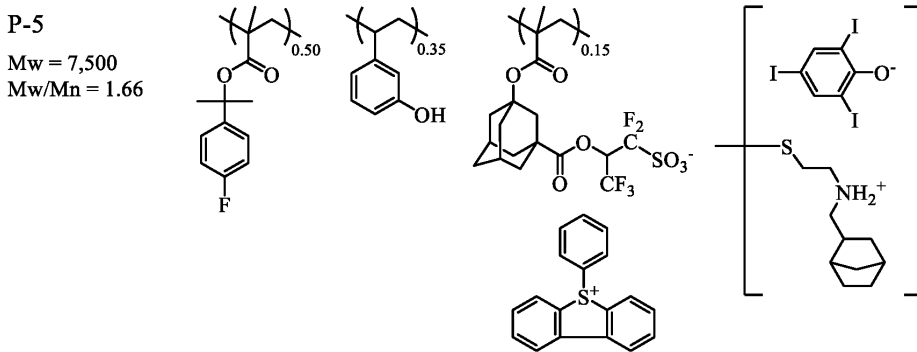


[0383]

[0384] 합성예 5

[0385] 폴리머 P-5의 합성

[0386] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-1을 11.1 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-5를 3.9 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-5를 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

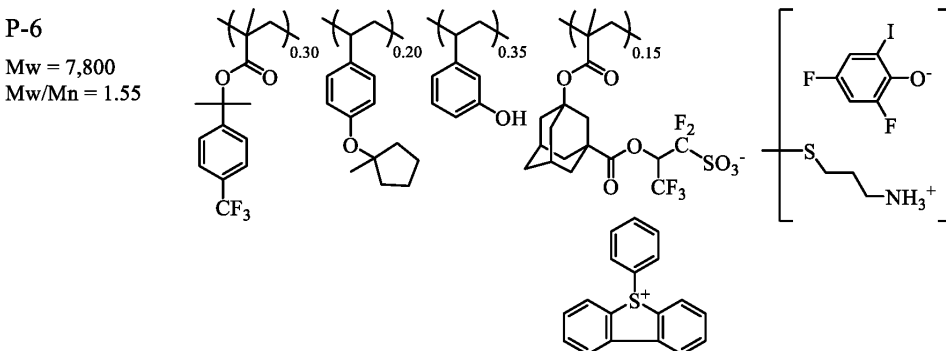


[0387]

[0388] 합성예 6

[0389] 폴리머 P-6의 합성

[0390] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-2를 8.2 g, 모노머 AM-3을 4.0 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-6을 2.1 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-6를 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.



[0391]

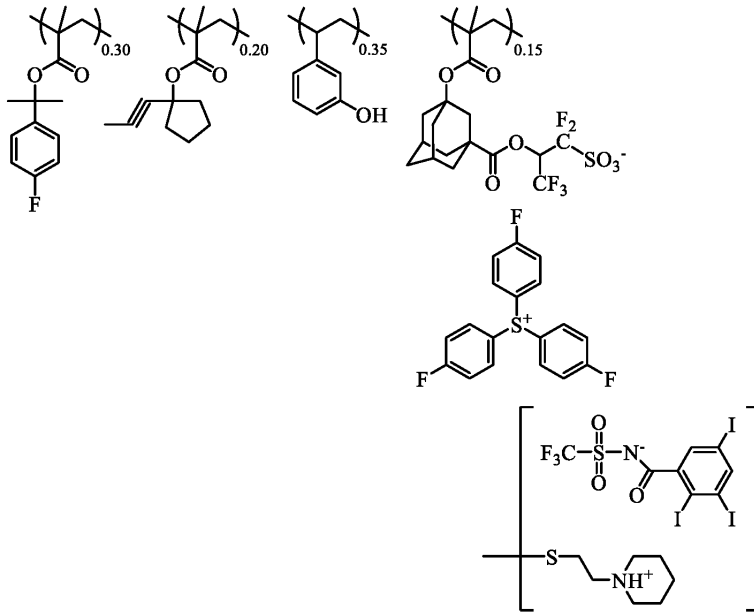
[0392] 합성예 7

[0393] 폴리머 P-7의 합성

[0394] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-1을 6.7 g, 모노머 AM-4를 3.8 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-1을 11.9 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-7을 4.7 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-7을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

P-7

Mw = 7,700  
Mw/Mn = 1.57



[0395]

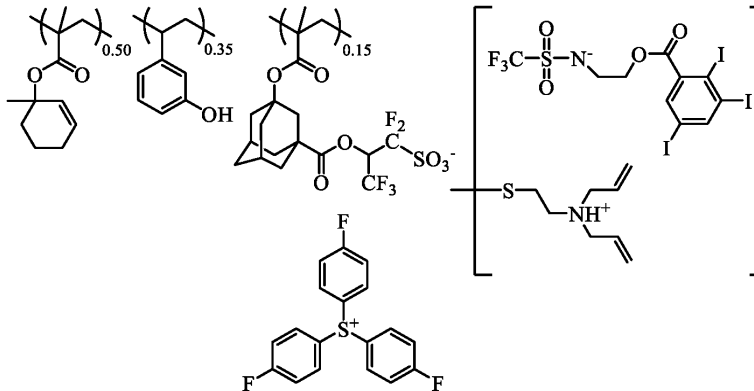
[0396] 합성예 8

[0397] 폴리머 P-8의 합성

[0398] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-5를 9.0 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-1을 11.9 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-8을 5.0 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-8을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

P-8

Mw = 7,800  
Mw/Mn = 1.83



[0399]

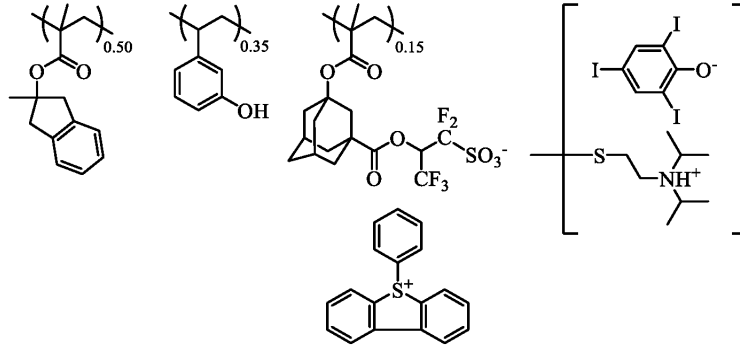
[0400] 합성예 9

[0401] 폴리머 P-9의 합성

[0402] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-6을 10.8 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-9를 3.8 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-9를 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

P-9

Mw = 7,700  
Mw/Mn = 1.58



[0403]

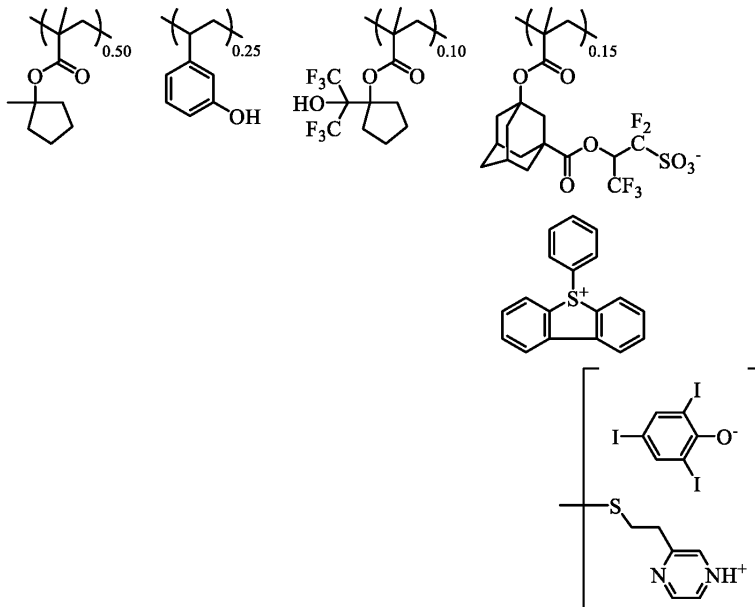
[0404] 합성예 10

[0405] 폴리머 P-10의 합성

[0406] 2 L의 플라스크에, 메타크릴산1-메틸-1-시클로펜틸을 8.4 g, 3-히드록시스티렌을 3.0 g, 모노머 FM-1을 3.2 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-10을 3.7 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-10을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

P-10

Mw = 7,900  
Mw/Mn = 1.47



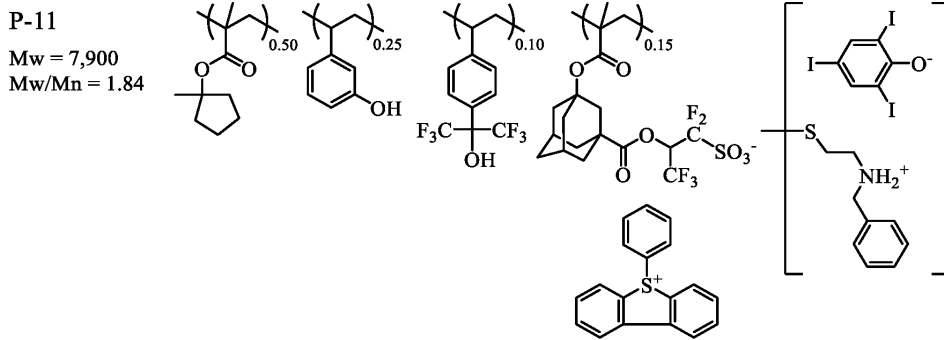
[0407]

[0408] 합성예 11

[0409] 폴리머 P-11의 합성

[0410] 2 L의 플라스크에, 메타크릴산1-메틸-1-시클로펜틸을 8.4 g, 3-히드록시스티렌을 3.0 g, 모노머 FM-2를 2.7 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-

아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-11을 3.8 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-11을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

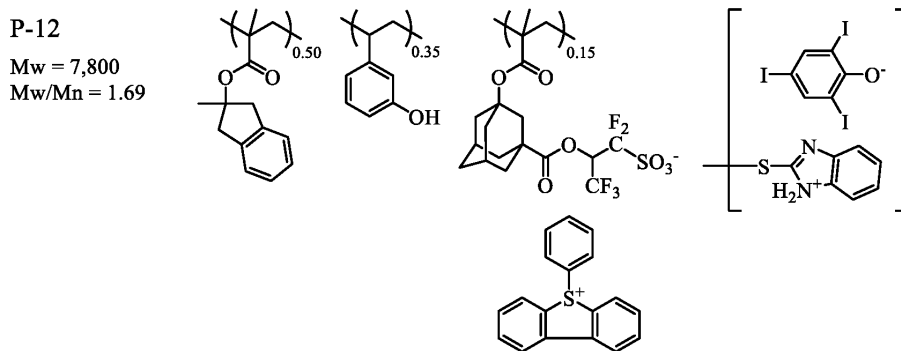


[0411]

[0412] 합성예 12

[0413] 폴리머 P-12의 합성

[0414] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-6을 10.8 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-12를 3.7 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-12를 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.



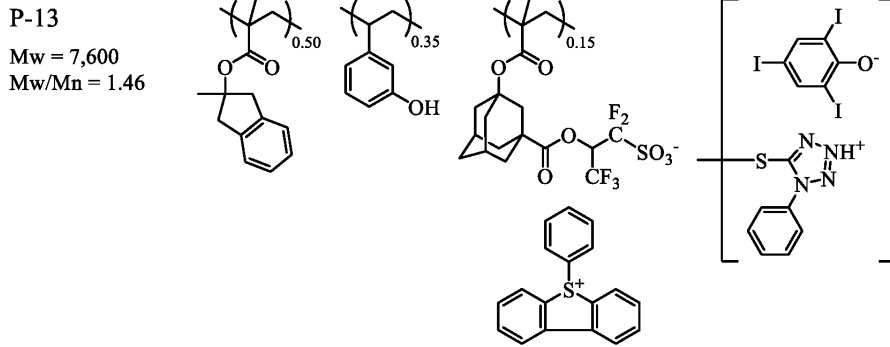
[0415]

[0416] 합성예 13

[0417] 폴리머 P-13의 합성

[0418] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-6을 10.8 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-13을 3.9 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-13을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.



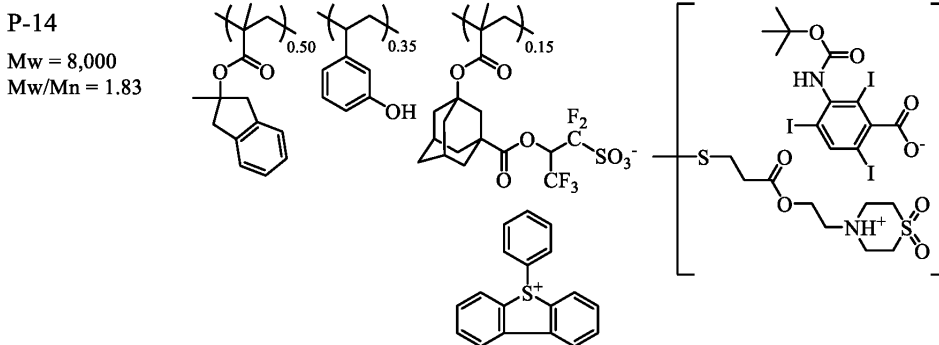


[0419]

[0420] 합성예 14

[0421] 폴리머 P-14의 합성

[0422] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-6을 10.8 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70°C까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-14를 5.3 g 가하였다. 반응 용기를 60°C까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60°C에서 진공 건조하여, 폴리머 P-14를 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

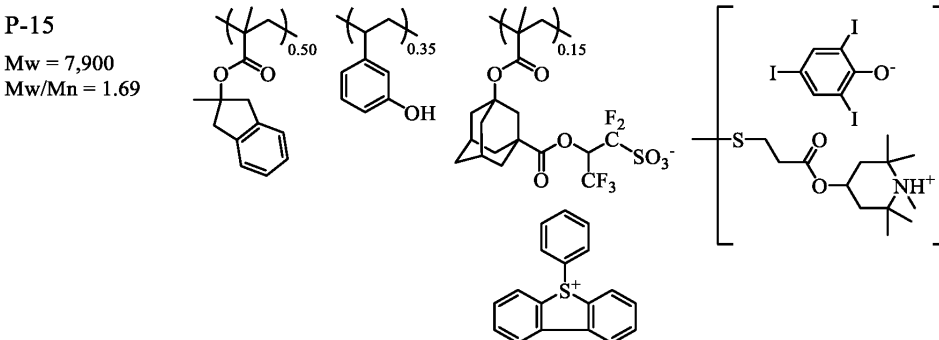


[0423]

[0424] 합성예 15

[0425] 폴리머 P-15의 합성

[0426] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-6을 10.8 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70°C까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-15를 4.4 g 가하였다. 반응 용기를 60°C까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60°C에서 진공 건조하여, 폴리머 P-15를 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

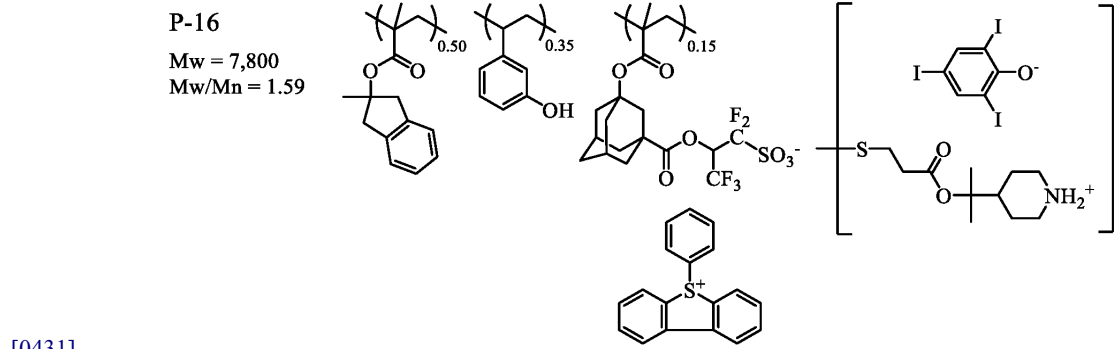


[0427]

[0428] 합성예 16

[0429] 폴리머 P-16의 합성

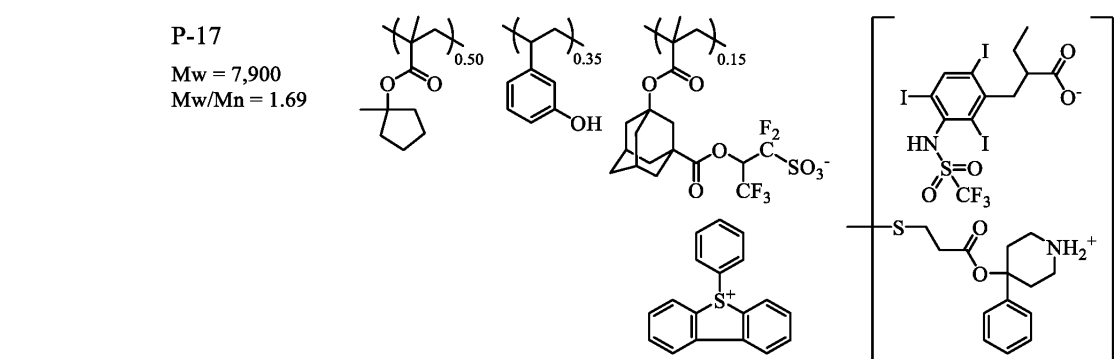
[0430] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-6을 10.8 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-16을 4.2 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-16을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.



[0432] 합성예 17

[0433] 폴리머 P-17의 합성

[0434] 2 L의 플라스크에, 메타크릴산1-메틸-1-시클로펜틸을 8.4 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-2를 11.0 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-17을 5.8 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-17을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

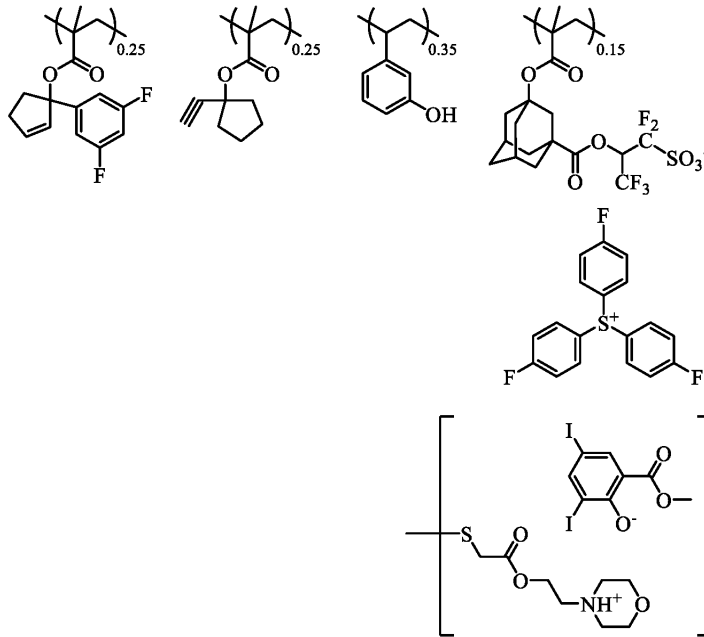


[0436] 합성예 18

[0437] 폴리머 P-18의 합성

[0438] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-7을 6.6 g, 모노머 AM-9를 4.5 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-1을 11.9 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각하고, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-18을 3.7 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-18을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

P-18  
Mw = 7,300  
Mw/Mn = 1.64



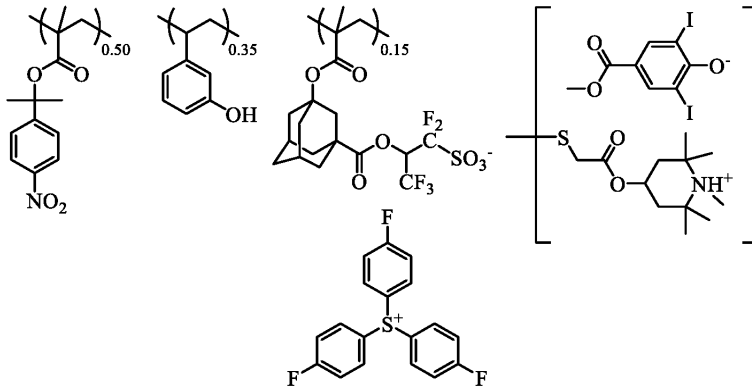
[0439]

[0440] 합성예 19

[0441] 폴리머 P-19의 합성

[0442] 2 L의 플라스크에, 모노머 AM-8을 12.5 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-1을 11.9 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-19를 3.9 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-19를 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

P-19  
Mw = 7,900  
Mw/Mn = 1.69



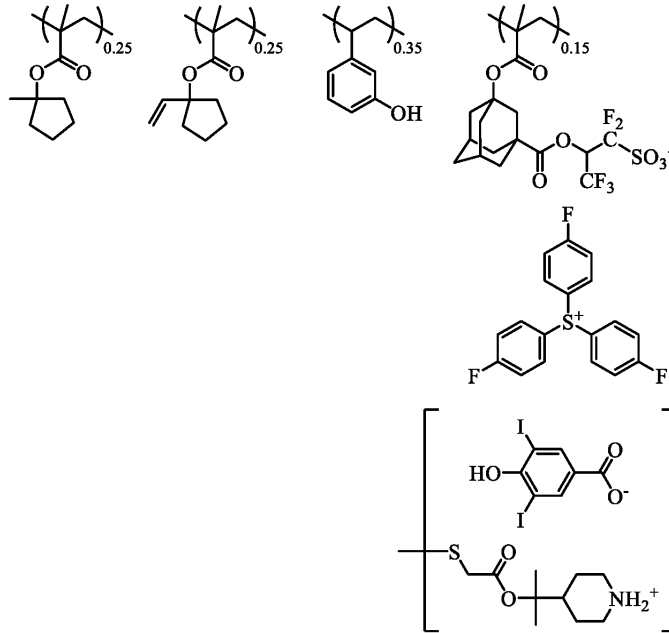
[0443]

[0444] 합성예 20

[0445] 폴리머 P-20의 합성

[0446] 2 L의 플라스크에, 메타크릴산1-메틸-1-시클로펜틸을 4.2 g, 모노머 AM-10을 4.5 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-1을 11.9 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-20을 3.7 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-20을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

P-20  
Mw = 7,800  
Mw/Mn = 1.71



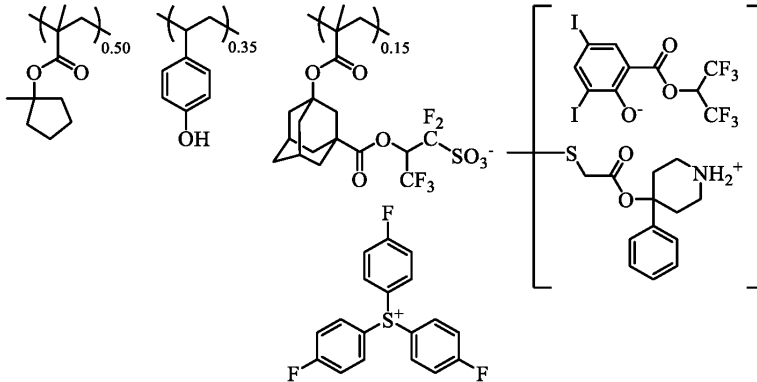
[0447]

[0448] 합성예 21

[0449] 폴리머 P-21의 합성

[0450] 2 L의 플라스크에, 메타크릴산1-메틸-1-시클로펜틸을 8.4 g, 4-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-1을 11.9 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-21을 4.5 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-21을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

P-21  
Mw = 7,600  
Mw/Mn = 1.64



[0451]

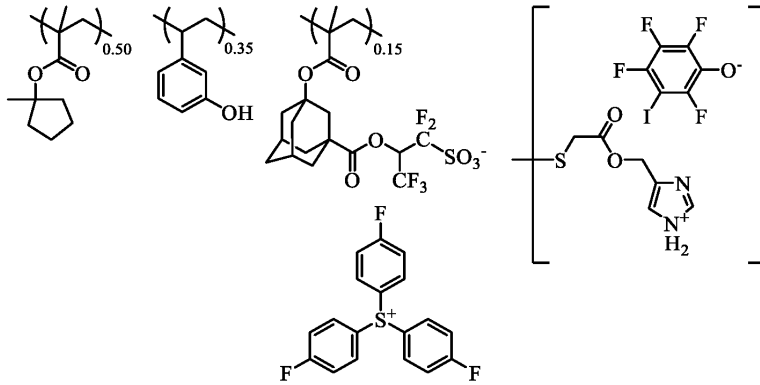
[0452] 합성예 22

[0453] 폴리머 P-22의 합성

[0454] 2 L의 플라스크에, 메타크릴산1-메틸-1-시클로펜틸을 8.4 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-1을 11.9 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-22를 3.9 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-22를 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

P-22

Mw = 7,300  
Mw/Mn = 1.59



[0455]

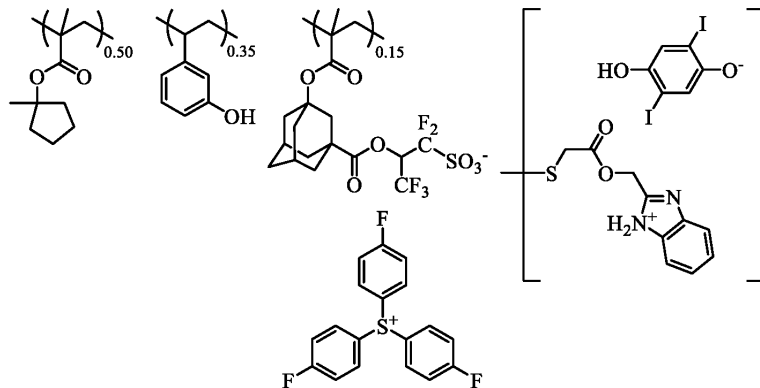
[0456] 합성예 23

[0457] 폴리머 P-23의 합성

[0458] 2 L의 플라스크에, 메타크릴산1-메틸-1-시클로펜틸을 8.4 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-1을 11.9 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-23을 3.6 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-23을 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

P-23

Mw = 7,700  
Mw/Mn = 1.77

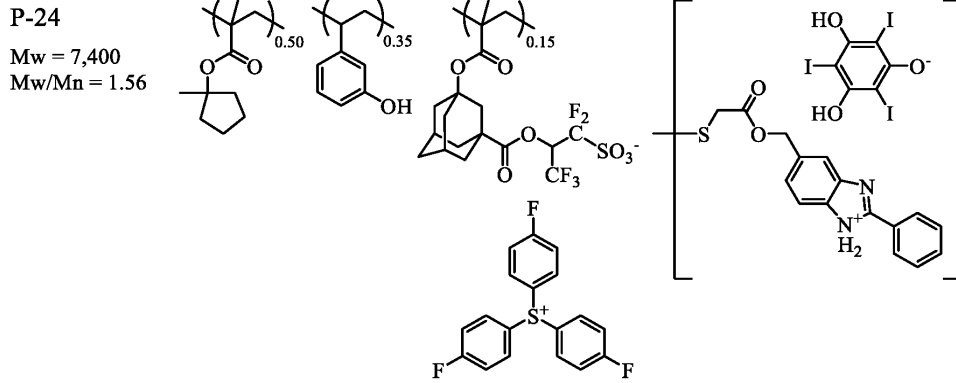


[0459]

[0460] 합성예 24

[0461] 폴리머 P-24의 합성

[0462] 2 L의 플라스크에, 메타크릴산1-메틸-1-시클로펜틸을 8.4 g, 3-히드록시스티렌을 4.2 g, 모노머 PM-1을 11.9 g 및 용제로서 THF를 40 g 충전하였다. 이 반응 용기를 질소 분위기 하에 -70℃까지 냉각한 후, 진공 펌핑 및 질소 블로우를 3회 반복했다. 반응 용기를 실온까지 승온한 후, 여기에 중합개시제로서 2,2'-아조비스(이소부티르산)디메틸을 1.2 g 및 CTA-24를 4.9 g 가하였다. 반응 용기를 60℃까지 승온하고, 반응을 위해 15시간 동안 그 온도로 유지하였다. 이 반응 용액을 석출을 위해 IPA 1 L 중에 가하였다. 얻어진 백색 고체를 여과에 의해 수집하였고 60℃에서 진공 건조하여, 폴리머 P-24를 얻었다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

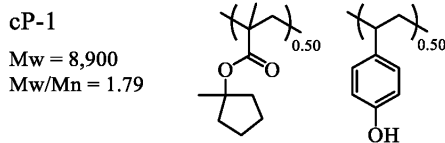


[0463]

[0464] 비교 합성예 1

[0465] 비교 폴리머 cP-1의 합성

[0466] CTA-1을 이용하지 않은 것 이외에는 합성예 1과 같은 방법으로 비교 폴리머 cP-1을 합성하였다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

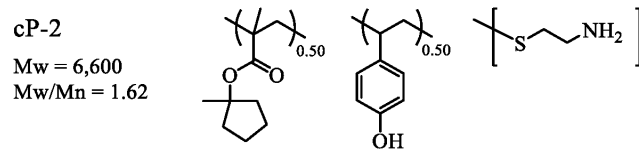


[0467]

[0468] 비교 합성예 2

[0469] 비교 폴리머 cP-2의 합성

[0470] CTA-1 대신에 2-머캅토아미노에탄올을 연쇄이동제로서 이용한 것 이외에는 합성예 1과 같은 방법으로 비교 폴리머 cP-2를 합성하였다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.

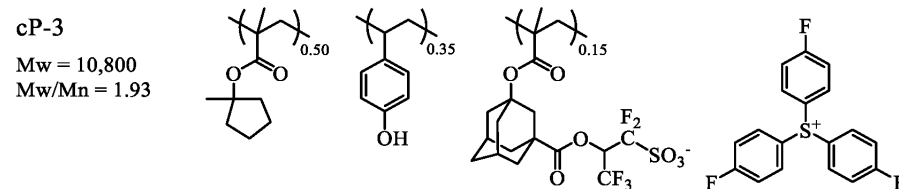


[0471]

[0472] 비교 합성예 3

[0473] 비교 폴리머 cP-3의 합성

[0474] CTA-2를 이용하지 않은 것 이외에는 합성예 2와 같은 방법으로 비교 폴리머 cP-3을 합성하였다. 폴리머를 NMR 분광법 및 GPC에 의해 분석하였다.



[0475]

[0476] [2] 포지티브형 레지스트 조성물의 조제 및 그 평가

[0477] 실시예 1 내지 26 및 비교예 1 내지 3

[0478] (1) 포지티브형 레지스트 조성물의 조제

[0479] 표 1 및 2에 나타내는 레시피에 따라 선택된 성분을 용제에 용해시키고, 0.02 μm 기공 사이즈를 갖는 고밀도 폴리에틸렌 필터로 여과하여 포지티브형 레지스트 조성물을 조제했다. 용제는 50 ppm의 계면활성제 PolyFox PF-

636(Omnova Solutions Inc.)을 함유한다.

[0480] 표 1 및 2에서 각 성분은 이하에 나타낸다.

[0481] 유기 용제:

[0482] PGMEA(프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트)

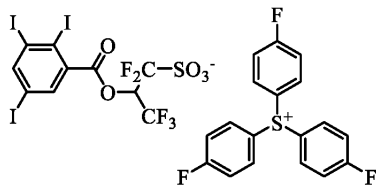
[0483] DAA(디아세톤 알코올)

[0484] EL(1:1 D/L체 젯산 에틸 혼합물)

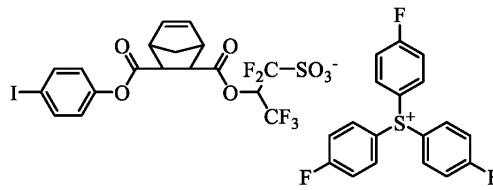
[0485] Cyh(시클로헥사논)

[0486] Cyp(시클로펜타논)

[0487] 산 발생제: PAG-1, PAG-2



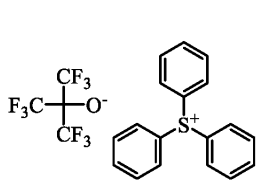
PAG-1



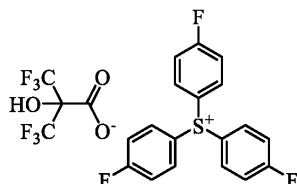
PAG-2

[0488]

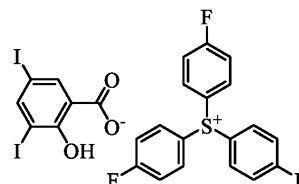
[0489] 켈처: Q-1 내지 Q-3



Q-1



Q-2



Q-3

[0490]

[0491] (2) EUV 리소그래피 테스트

[0492] 표 1 및 2의 각 포지티브형 레지스트 조성물을 규소 함유 스피온 하드 마스크 SHB-A940(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 규소 함유량 43 질량%)의 20 nm 코팅을 갖는 실리콘 기판 상에 스피코트하고, 핫플레이트 상에서 105°C에서 60초간 프리베이킹하여 막 두께 60 nm의 레지스트막을 제작했다. EUV 스캐너 NXE3400(ASML, NA 0.33,  $\sigma$  0.9/0.6, 쿼드러플 조명)를 사용하여, 피치(웨이퍼 상 치수) 46 nm +20% 바이어를 갖는 홀 패턴을 보유한 마스크를 통해 상기 레지스트막을 EUV에 노광하였다. 상기 레지스트막을 핫플레이트 상에서 표 1 및 2에 기재한 온도에서 60초간 베이킹(PEB) 하고, 2.38 질량%의 TMAH 수용액에서 30초간 현상을 행하여 치수 23 nm를 갖는 홀 패턴을 형성했다.

[0493] 레지스트 패턴을 CD-SEM(CG-6300, Hitachi High-Technologies Corp.) 하에 관찰하였다. 23 nm 치수의 홀 패턴을 제공하는 노광량을 감도로서 보고했다. 홀 50개의 치수를 측정하고, 이로부터 표준편차( $\sigma$ )의 3배치( $3\sigma$ )를 CDU로서 산출하고 보고했다.

[0494] 레지스트 조성물을 EUV 리소그래피의 감도 및 CDU와 함께 표 1 및 표 2에 나타낸다.

표 1

	베이스 폴리머 (pbw)	산 발생제 (pbw)	퀀처 (pbw)	유기 용제 (pbw)	PEB 온도 (°C)	감도 (mJ/cm <sup>2</sup> )	CDU (nm)	
표 1	1	P-1 (100)	PAG-1 (25.0)	Q-1 (3.50)	PGMEA (2,000) DAA (500)	80	26	2.7
	2	P-1 (100)	PAG-2 (25.0)	Q-1 (3.50)	PGMEA (2,000) DAA (500)	80	27	2.6
	3	P-2 (100)	-	Q-1 (3.50)	PGMEA (2,000) DAA (500)	80	27	2.4
	4	P-3 (100)	-	Q-1 (3.50)	PGMEA (2,000) DAA (500)	85	24	2.5
	5	P-4 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (2,000) DAA (500)	85	24	2.4
	6	P-5 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (2,000) DAA (500)	85	23	2.4
	7	P-6 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (2,000) DAA (500)	80	22	2.4
	8	P-7 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (2,000) DAA (500)	80	24	2.4
	9	P-8 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (2,000) DAA (500)	80	23	2.5
	10	P-9 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (2,000) DAA (500)	80	23	2.5
	11	P-10 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (1,500) EL (1,000)	80	24	2.4
	12	P-11 (100)	-	Q-3 (4.94)	PGMEA (1,000) EL (1,000) DAA (500)	80	25	2.4
	13	P-12 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (1,500) EL (1,000)	80	25	2.4
	14	P-13 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (1,500) EL (1,000)	80	25	2.4
	15	P-14 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (1,500) EL (1,000)	80	24	2.5
	16	P-15 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (1,500) EL (1,000)	80	24	2.5
	17	P-16 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (1,500) EL (1,000)	80	23	2.4
	18	P-17 (100)	-	Q-2 (4.00)	PGMEA (1,500) EL (1,000)	80	24	2.3
	19	P-18 (100)	-	Q-2 (4.00)	Cyp (500) EL (2,000)	80	24	2.3
	20	P-19 (100)	-	Q-2 (4.00)	Cyp (500) EL (2,000)	80	23	2.4
	21	P-20 (100)	-	Q-2 (4.00)	Cyp (500) EL (2,000)	80	23	2.5
	22	P-21 (100)	-	Q-2 (4.00)	Cyh (1,000) EL (1,500)	80	21	2.6
	23	P-22 (100)	-	Q-2 (4.00)	Cyh (1,000) EL (1,500)	80	26	2.2
	24	P-23 (100)	-	Q-2 (4.00)	Cyh (1,000) EL (1,500)	80	25	2.4
	25	P-24 (100)	-	Q-2 (4.00)	Cyh (1,000) EL (1,500)	80	23	2.5
	26	P-11 (100)	-	-	PGMEA (1,000) EL (1,000) DAA (500)	80	18	2.8

[0495]

표 2

	베이스 폴리머 (pbw)	산 발생제 (pbw)	퀀처 (pbw)	유기 용제 (pbw)	PEB 온도 (°C)	감도 (mJ/cm <sup>2</sup> )	CDU (nm)	
표 2	1	cP-1 (100)	PAG-1 (25.0)	Q-1 (4.98)	PGMEA (2,000) DAA (500)	80	33	4.2
	2	cP-2 (100)	PAG-1 (25.0)	Q-1 (4.98)	PGMEA (2,000) DAA (500)	80	35	3.7
	3	cP-3 (100)	-	Q-1 (4.98)	PGMEA (2,000) DAA (500)	80	28	3.0

[0496]



- [0497]        슬퍼드기에 연결된, 요오드화된 산의 암모늄염으로 말단이 밀봉된 베이스 폴리머를 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물은 개선된 CDU를 갖는 패턴을 형성함이 표 1 및 표 2에서 입증된다.
- [0498]        일본 특허 출원 제2021-190187호는 본원에 참조로 포함된다.
- [0499]        일부 바람직한 실시양태가 설명되었지만, 상기 교시에 비추어 많은 수정 및 변경이 이루어질 수 있다. 따라서 본 발명은 첨부된 청구범위의 범위를 벗어나지 않고 구체적으로 기술된 것과 다르게 실시될 수 있음을 이해해야 한다.