



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월22일
(11) 등록번호 10-1841000
(24) 등록일자 2018년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0073583
(22) 출원일자 2011년07월25일
심사청구일자 2016년06월01일
(65) 공개번호 10-2012-0011813
(43) 공개일자 2012년02월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-169074 2010년07월28일 일본(JP)
JP-P-2011-039453 2011년02월25일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080082480 A*
KR100387319 B1*
JP08253533 A
KR1020010103644 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오꾸 신카와 2쵸메 27반 1고
(72) 발명자
이치카와 고지
일본 오사카후 도요나카시 소네히가시노쵸
2-10-6-405
하타 미쓰히로
미국 뉴욕주 12054 텔마 맨션 불러바드 42 에이피
티. 아이
야스에 다카히로
일본 오사카후 도요나카시 소네히가시노쵸
2-10-1-122
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 **포토레지스트 조성물**

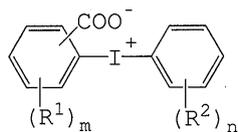
(57) 요약

본 발명은, 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물로부터 유도된 구조 단위를 포함하고, 알칼리 수용액에서 불용성 또는 난용성이지만 산의 작용에 의해 알칼리 수용액에서 가용성이 되는 수지,

산 발생제, 및

화학식 I로 나타내는 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다:

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C1-C12 탄화수소 그룹, C1-C6 알콕시 그룹, C2-C7 아실 그룹, C2-C7 아실옥시 그룹, C2-C7 알콕시카보닐 그룹, 니트로 그룹 또는 할로젠 원자이고,

m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

명세서

청구범위

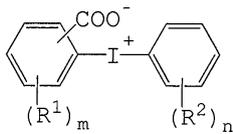
청구항 1

산-불안정성 그룹을 갖는 화합물로부터 유도된 구조 단위를 포함하고, 알칼리 수용액에서 불용성 또는 난용성이지만 산의 작용에 의해 알칼리 수용액에서 가용성이 되는 수지,

산 발생제, 및

화학식 I로 나타내는 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물:

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C1-C12 탄화수소 그룹, C1-C6 알콕시 그룹, C2-C7 아실 그룹, C2-C7 아실옥시 그룹, C2-C7 알콕시카보닐 그룹, 니트로 그룹 또는 할로젠 원자이고,

m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

청구항 2

- (1) 제1항에 따른 포토레지스트 조성물을 기판 위에 도포하는 단계,
- (2) 건조를 수행하여 포토레지스트 필름을 형성하는 단계,
- (3) 상기 포토레지스트 필름을 방사선에 노광시키는 단계,
- (4) 상기 노광된 포토레지스트 필름을 베이킹(baking)하는 단계, 및
- (5) 상기 베이킹된 포토레지스트 필름을 알칼리 현상액으로 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함하는, 포토레지스트 패턴의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리소그래피(lithography) 방법을 사용한 반도체 미세제작(microfabrication)에 사용되는 포토레지스트 조성물은 산-불안정성(acid-labile) 그룹을 갖는 화합물로부터 유도된 구조 단위를 갖고, 알칼리 수용액에서 불용성 또는 난용성이지만 산의 작용에 의해 알칼리 수용액에서 가용성이 되는 수지, 산 발생제 및 염기성 화합물을 함유한다.

[0003] US 2006/0194982 A1은 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트로부터 유도된 구조 단위, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트로부터 유도된 구조 단위, 및 α-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤으로부터 유도된 구조 단위를 갖는 수지, 트리페닐설포늄 1-((3-하이드록시아다만틸)메톡시카보닐)디플루오로메탄설포네이트를 포함하는 산 발생제, 및 2,6-디이소프로필아닐린을 포함하는 포토레지스트 조성물을 개시한다.

발명의 내용

[0004]

발명의 개요

[0005]

본 발명은 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

[0006]

본 발명은 하기에 관한 것이다:

[0007]

<1> 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물로부터 유도된 구조 단위를 포함하고, 알칼리 수용액에서 불용성 또는 난용성이지만 산의 작용에 의해 알칼리 수용액에서 가용성이 되는 수지,

[0008]

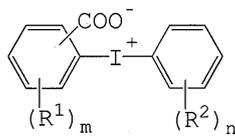
산 발생제, 및

[0009]

화학식 I로 나타내는 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물:

[0010]

[화학식 I]



[0011]

상기 화학식 I에서,

[0013]

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C1-C12 탄화수소 그룹, C1-C6 알콕시 그룹, C2-C7 아실 그룹, C2-C7 아실옥시 그룹, C2-C7 알콕시카보닐 그룹, 니트로 그룹 또는 할로겐 원자이고,

[0014]

m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[0015]

<2> 하기 단계 (1) 내지 (5)를 포함하는 포토레지스트 패턴을 제조하는 방법:

[0016]

(1) <1>에 따른 포토레지스트 조성물을 기판 위에 도포하는 단계,

[0017]

(2) 건조를 수행하여 포토레지스트 필름을 형성하는 단계,

[0018]

(3) 상기 포토레지스트 필름을 방사선에 노광시키는 단계,

[0019]

(4) 상기 노광된 포토레지스트 필름을 베이킹(baking)하는 단계, 및

[0020]

(5) 상기 베이킹된 포토레지스트 필름을 알칼리 현상액으로 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021]

바람직한 양태의 설명

[0022]

본 발명의 포토레지스트 조성물은 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물로부터 유도된 구조 단위를 포함하고, 알칼리 수용액에서 불용성 또는 난용성이지만 산의 작용에 의해 알칼리 수용액에서 가용성이 되는 수지,

[0023]

산 발생제, 및

[0024]

상기 화학식 I로 나타내는 화합물(이하, 화합물 I로 단순히 지칭함)을 포함한다.

[0025]

화학식 I에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C1-C12 탄화수소 그룹, C1-C6 알콕시 그룹, C2-C7 아실 그룹, C2-C7 아실옥시 그룹, C2-C7 알콕시카보닐 그룹, 니트로 그룹 또는 할로겐 원자이고, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0026]

탄화수소 그룹의 예는 C1-C12 지방족 탄화수소 그룹, C3-C12 지환족 탄화수소 그룹, C6-C12 방향족 탄화수소 그룹 및 상기 언급된 그룹들 중의 2개 이상의 그룹을 조합하여 형성된 그룹을 포함한다.

[0027]

C1-C12 지방족 탄화수소 그룹의 예는 C1-C12 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 이소프로필 그룹, 부틸 그룹, 이소부틸 그룹, 3급-부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 헵틸 그룹, 옥틸 그룹 및 노닐

그룹을 포함한다.

[0028] C3-C12 지환족 탄화수소 그룹은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있고, 포화 또는 불포화일 수 있다. 이의 예는 모노사이클릭 지환족 탄화수소 그룹, 예를 들면, C3-C12 사이클로알킬 그룹(예를 들면, 사이클로프로필 그룹, 사이클로부틸 그룹, 사이클로펜틸 그룹, 사이클로헥실 그룹, 사이클로노닐 그룹 및 사이클로도데실 그룹) 및 폴리사이클릭 지환족 탄화수소 그룹, 예를 들면, 아다만틸 그룹 및 노르보르닐 그룹을 포함한다.

[0029] C6-C12 방향족 탄화수소 그룹의 예는 C6-C12 아릴 그룹, 예를 들면, 페닐 그룹, 1-나프틸 그룹, 2-나프틸 그룹, 2-메틸페닐 그룹, 3-메틸페닐 그룹, 4-메틸페닐 그룹, 4-에틸페닐 그룹, 4-프로필페닐 그룹, 4-이소프로필페닐 그룹, 4-부틸페닐 그룹, 4-3급-부틸페닐 그룹, 4-헥실페닐 그룹, 4-사이클로헥실페닐 그룹, 안트릴 그룹, p-아다만틸페닐 그룹, 톨릴 그룹, 크실릴 그룹, 쿠밀 그룹, 메시틸 그룹, 바이페닐 그룹, 페난트릴 그룹, 2,6-디에틸페닐 그룹 및 2-메틸-6-에틸페닐 그룹을 포함한다.

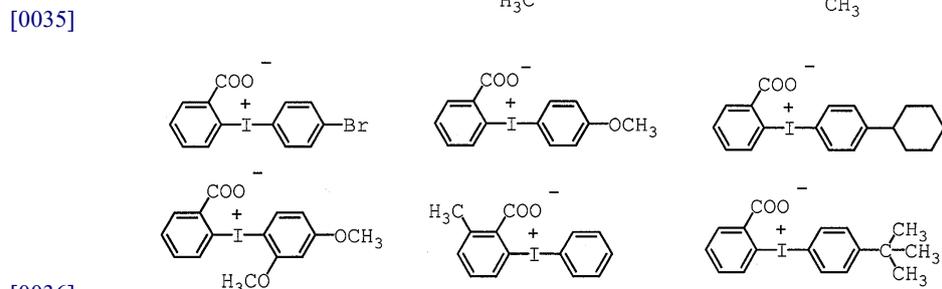
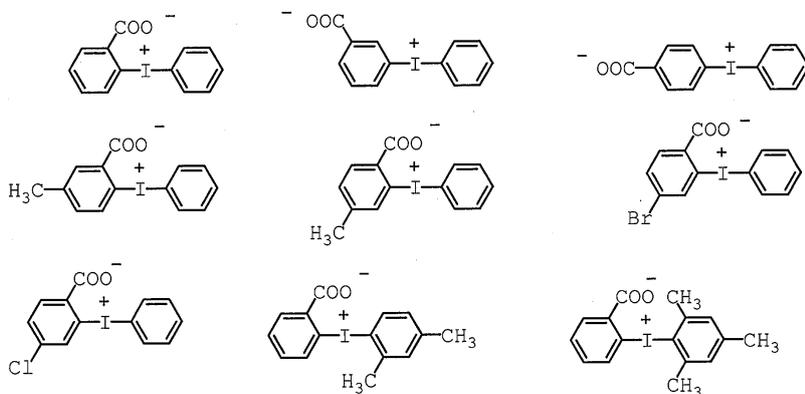
[0030] 상기 언급된 그룹들 중의 2개 이상의 그룹을 조합하여 형성된 그룹의 예는 알킬-사이클로알킬 그룹, 사이클로알킬-알킬 그룹 및 아르알킬 그룹, 예를 들면, 페닐메틸 그룹, 1-페닐에틸 그룹, 2-페닐에틸 그룹, 1-페닐-1-프로필 그룹, 1-페닐-2-프로필 그룹, 2-페닐-2-프로필 그룹, 3-페닐-1-프로필 그룹, 4-페닐-1-부틸 그룹, 5-페닐-1-펜틸 그룹 및 6-페닐-1-헥실 그룹을 포함한다.

[0031] C1-C6 알콕시 그룹의 예는 메톡시 그룹 및 에톡시 그룹을 포함한다. C2-C7 아실 그룹의 예는 아세틸 그룹, 프로피오닐 그룹, 벤조일 그룹 및 사이클로헥산카보닐 그룹을 포함한다. C2-C7 아실옥시 그룹의 예는 아세틸옥시 그룹, 프로피오닐옥시 그룹, 벤조일옥시 그룹 및 사이클로헥산카보닐옥시 그룹을 포함한다. C2-C7 알콕시카보닐 그룹의 예는 메톡시카보닐 그룹 및 에톡시카보닐 그룹을 포함한다. 할로겐 원자의 예는 불소 원자, 염소 원자 및 브롬 원자를 포함한다.

[0032] R¹ 및 R²가 각각 독립적으로 C1-C8 알킬 그룹, C3-C10 사이클로알킬 그룹, C1-C6 알콕시 그룹, C2-C4 아실 그룹, C2-C4 아실옥시 그룹, C2-C4 알콕시카보닐 그룹, 니트로 그룹 또는 할로겐 원자인 것이 바람직하다.

[0033] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수인 것이 바람직하다.

[0034] 화합물 I의 예는 하기의 것들을 포함한다.



[0035] 본 발명의 포토레지스트 조성물 중의 화합물 I의 함량은 고체 성분의 합을 기준으로 일반적으로 0.01 질량% 내지 5 질량%, 바람직하게는 0.01 질량% 내지 3 질량% 및 더욱 바람직하게는 0.01 질량% 내지 1 질량%이다. 본 명세서에서, "고체 성분"은 포토레지스트 조성물 중의 용매를 제외한 성분들을 의미한다.

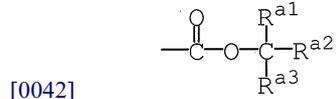
[0038] 상기 수지는 알칼리 수용액에 불용성 또는 난용성이지만, 산의 작용에 의해 알칼리 수용액에 가용성이 된다. 상기 수지는 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물로부터 유도된 구조 단위를 갖고, 상기 수지는 산-불안정성 그룹을

갖는 하나 이상의 화합물들을 중합하여 제조될 수 있다.

[0039] 본 명세서에서, "산-불안정성 그룹"은 산의 작용에 의해 제거될 수 있는 그룹을 의미한다.

[0040] 산-불안정성 그룹의 예는 화학식 10으로 나타내는 그룹을 포함한다:

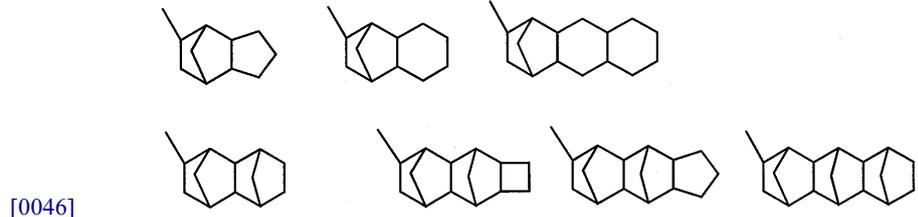
[0041] [화학식 10]



[0043] 상기 화학식 10에서,

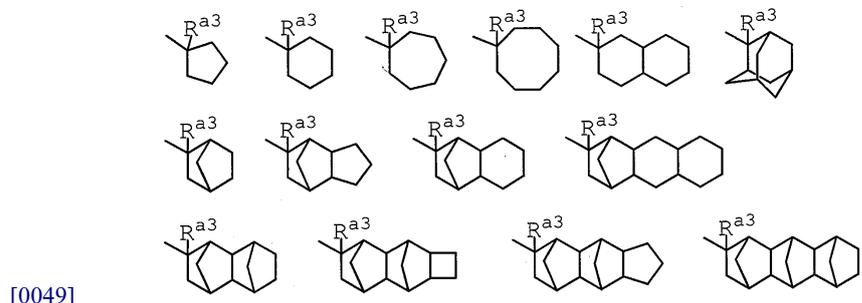
[0044] R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 는 각각 독립적으로 C1-C8 지방족 탄화수소 그룹 또는 C3-C20 지환족 탄화수소 그룹을 나타내고, R^{a1} 및 R^{a2} 는 서로 결합하여 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 C3-C20 환을 형성할 수 있고, 상기 C1-C8 지방족 탄화수소 그룹, C3-C20 지환족 탄화수소 그룹 및 C3-C20 환에서 하나 이상의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-S-$ 또는 $-CO-$ 로 대체될 수 있다.

[0045] 지방족 탄화수소 그룹의 예는 C1-C8 알킬 그룹을 포함한다. C1-C8 알킬 그룹의 구체적인 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 이소프로필 그룹, 부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 헵틸 그룹 및 옥틸 그룹을 포함한다. 지환족 탄화수소 그룹은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있고, 포화 또는 비-방향족 불포화일 수 있다. 이들의 예는 모노사이클릭 지환족 탄화수소 그룹, 예를 들면, C3-C20 사이클로알킬 그룹(예를 들면, 사이클로펜틸 그룹, 사이클로헥실 그룹, 메틸사이클로헥실 그룹, 디메틸사이클로헥실 그룹, 사이클로헵틸 그룹 및 사이클로옥틸 그룹) 및 폴리사이클릭 지환족 탄화수소 그룹, 예를 들면, 테카하이드로나프틸 그룹, 아다만틸 그룹, 노르보르닐 그룹, 메틸노르보르닐 그룹 및 하기의 것들을 포함한다:



[0047] 지환족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 포화 사이클릭 탄화수소 그룹이고, 바람직하게는 3 내지 16개의 탄소 원자를 갖는다.

[0048] R^{a1} 및 R^{a2} 가 서로 결합하여 형성된 환의 예는 하기 그룹을 포함하고, 상기 환은 바람직하게는 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다.



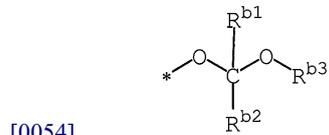
[0050] 여기서, R^{a3} 은 상기 정의된 바와 같다.

[0051] 화학식 10(여기서, R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 는 각각 독립적으로 C1-C8 알킬 그룹, 예를 들면, 3급-부틸 그룹을 나타낸다)으로 나타내는 그룹, 화학식 10(여기서, R^{a1} 및 R^{a2} 는 서로 결합하여 아다만틸 환을 형성하고 R^{a3} 은 C1-C8 알킬 그룹, 예를 들면, 2-알킬-2-아다만틸 그룹이다)으로 나타내는 그룹, 및 화학식 10(여기서, R^{a1} 및 R^{a2} 는 C1-C8 알킬 그룹이고 R^{a3} 이 아다만틸 그룹, 예를 들면, 1-(1-아다만틸)-1-알킬알콕시카보닐 그룹이다)으로 나타내는 그

룹이 바람직하다.

[0052] 산-불안정성 그룹의 예는 화학식 20으로 나타내는 그룹을 포함한다:

[0053] [화학식 20]



[0055] 상기 화학식 20에서,

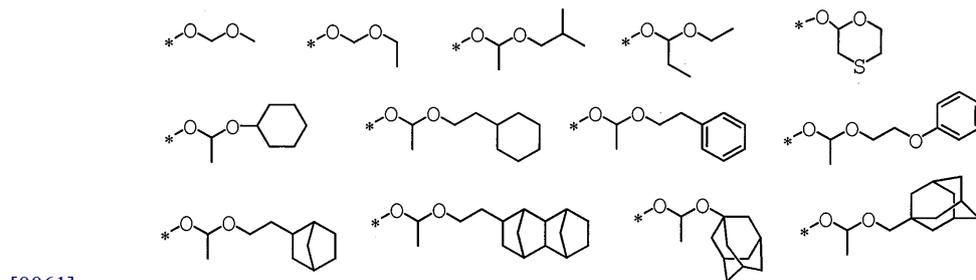
[0056] R^{b1} 및 R^{b2}는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C1-C12 탄화수소 그룹을 나타내고, R^{b3}은 C1-C20 탄화수소 그룹을 나타내며, R^{b2} 및 R^{b3}은 서로 결합하여 이들이 결합되어 있는 탄소 원자 및 산소 원자와 함께 C3-C20 환을 형성할 수 있고, 상기 탄화수소 그룹 및 환에서 하나 이상의 -CH₂-는 -O-, -S- 또는 -CO-로 대체될 수 있다.

[0057] 화학식 20으로 나타내는 그룹은 아세탈 구조를 갖는다.

[0058] 탄화수소 그룹의 예는 지방족 탄화수소 그룹, 지환족 탄화수소 그룹 및 방향족 탄화수소 그룹을 포함한다.

[0059] 하나 이상의 R^{b1} 및 R^{b2}가 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0060] 화학식 20으로 나타내는 그룹의 예는 하기의 것들을 포함한다.

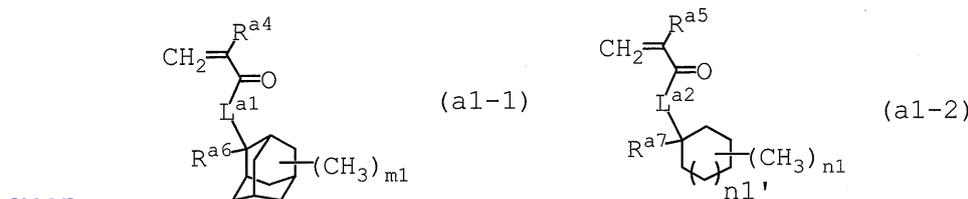


[0062] 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물은 바람직하게는 이의 측쇄에 산-불안정성 그룹을 갖고 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체이고, 더욱 바람직하게는 산-불안정성 그룹을 측쇄에 갖는 아크릴레이트 단량체이거나 산-불안정성 그룹을 측쇄에 갖는 메타크릴레이트 단량체이다.

[0063] 화학식 10 또는 20으로 나타내는 그룹을 측쇄에 갖고 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체가 바람직하고, 화학식 10으로 나타내는 그룹을 측쇄에 갖는 아크릴레이트 단량체 또는 화학식 10으로 나타내는 그룹을 측쇄에 갖는 메타크릴레이트 단량체가 더욱 바람직하다.

[0064] R^{a1} 및 R^{a2}가 서로 결합하여 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 C5-C20 지환족을 형성하는 화학식 10으로 나타내는 그룹을 측쇄에서 갖는 아크릴레이트 단량체, 또는 R^{a1} 및 R^{a2}가 서로 결합하여 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 C5-C20 지환족을 형성하는 화학식 10으로 나타내는 그룹을 측쇄에서 갖는 메타크릴레이트 단량체가 특히 바람직하다.

[0065] 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물의 바람직한 예는 화학식 a1-1 및 a1-2로 나타내는 단량체들을 포함한다:



[0067] 상기 화학식 a1-1 및 a1-2에서,

[0068] R^{a4} 및 R^{a5} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 그룹을 나타내고, R^{a6} 및 R^{a7} 은 각각 독립적으로 C1-C8 지방족 탄화수소 그룹 또는 C3-C10 지환족 탄화수소 그룹을 나타내고, L^{a1} 및 L^{a2} 는 각각 독립적으로 *-O- 또는 $*(CH_2)_{k1}-CO-O-$ 를 나타내고(여기서, *는 -CO-에 대한 결합 위치를 나타내고, $k1$ 은 1 내지 7의 정수를 나타낸다), $m1$ 은 0 내지 14의 정수를 나타내고, $n1$ 은 0 내지 10의 정수를 나타내고, $n1'$ 은 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

[0069] 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 지환족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖고, 더욱 바람직하게는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 지환족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 포화 지방족 사이클릭 탄화수소 그룹이다.

[0070] 지방족 탄화수소 그룹의 예는 C1-C8 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 이소프로필 그룹, 부틸 그룹, 3급-부틸 그룹, 2,2-디메틸에틸 그룹, 1-메틸프로필 그룹, 2,2-디메틸프로필 그룹, 1-에틸프로필 그룹, 1-메틸부틸 그룹, 2-메틸부틸 그룹, 3-메틸부틸 그룹, 1-프로필부틸 그룹, 펜틸 그룹, 1-메틸펜틸 그룹, 헥실 그룹, 1,4-디메틸헥실 그룹, 헵틸 그룹, 1-메틸헵틸 그룹 및 옥틸 그룹을 포함한다. 포화 사이클릭 탄화수소 그룹의 예는 사이클로헥실 그룹, 메틸사이클로헥실 그룹, 디메틸사이클로헥실 그룹, 사이클로헵틸 그룹, 메틸사이클로헵틸 그룹, 노르보르닐 그룹 및 메틸노르보르닐 그룹을 포함한다.

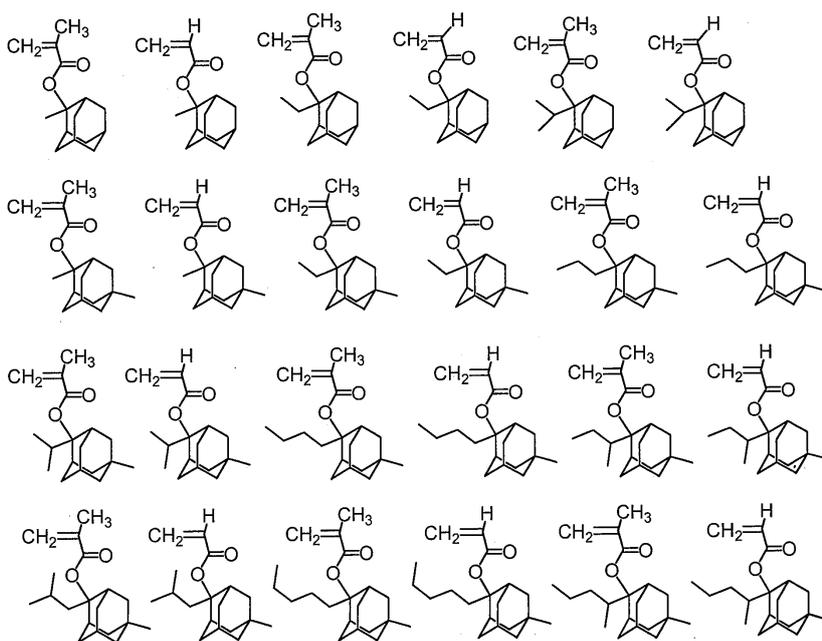
[0071] L^{a1} 은 바람직하게는 *-O- 또는 $*(CH_2)_{f1}-CO-O-$ 이고(여기서, *는 -CO-에 대한 결합 위치를 나타내고, $f1$ 은 1 내지 4의 정수이다), 더욱 바람직하게는 *-O- 또는 $*-O-CH_2-CO-O-$ 이고, 특히 바람직하게는 *-O-이다. L^{a2} 는 바람직하게는 *-O- 또는 $*(CH_2)_{f1}-CO-O-$ 이고(여기서, *는 -CO-에 대한 결합 위치를 나타내고, $f1$ 은 상기 정의된 바와 같다), 더욱 바람직하게는 *-O- 또는 $*-O-CH_2-CO-O-$ 이고, 특히 바람직하게는 *-O-이다.

[0072] 화학식 a1-1에서, $m1$ 은 바람직하게는 0 내지 3의 정수이고, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이다. 화학식 a1-2에서, $n1$ 은 바람직하게는 0 내지 3의 정수이고, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이고, $n1'$ 은 바람직하게는 0 또는 1이다.

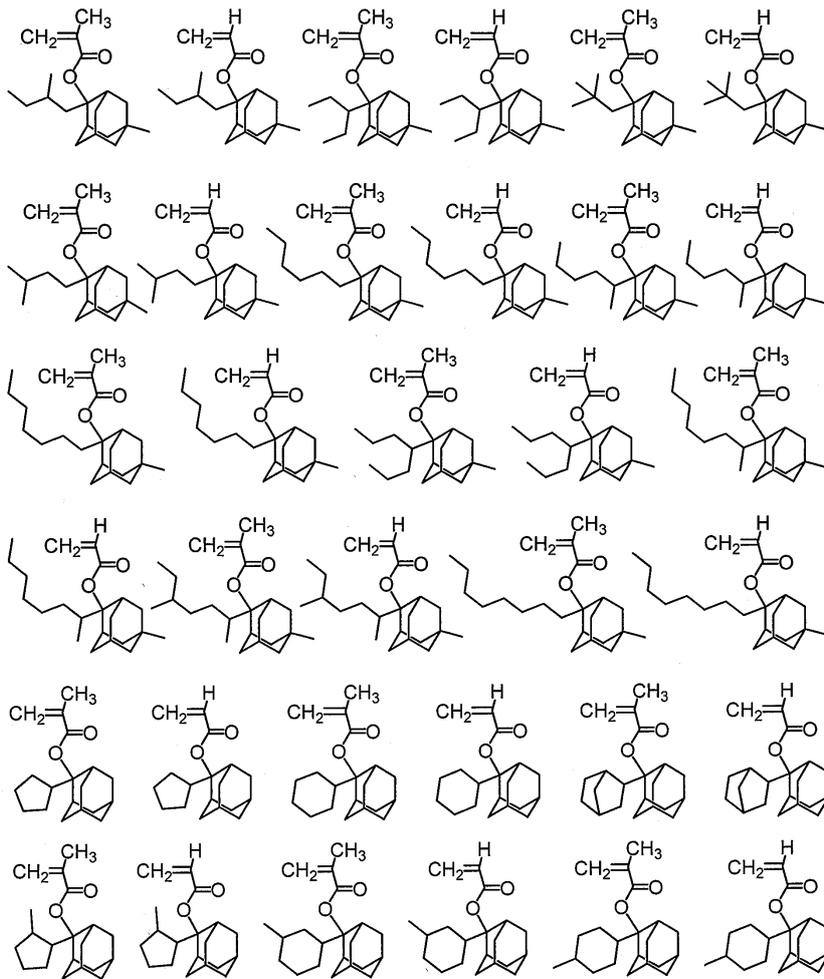
[0073] R^{a4} 및 R^{a5} 는 바람직하게는 메틸 그룹이다.

[0074] 특히, 포토레지스트 조성물이 벌크한 구조(bulky structure), 예를 들면, 포화 사이클릭 탄화수소 그룹을 갖는 단량체로부터 유도된 수지를 함유하는 경우, 우수한 해상도를 갖는 포토레지스트 조성물이 수득되는 경향이 있다.

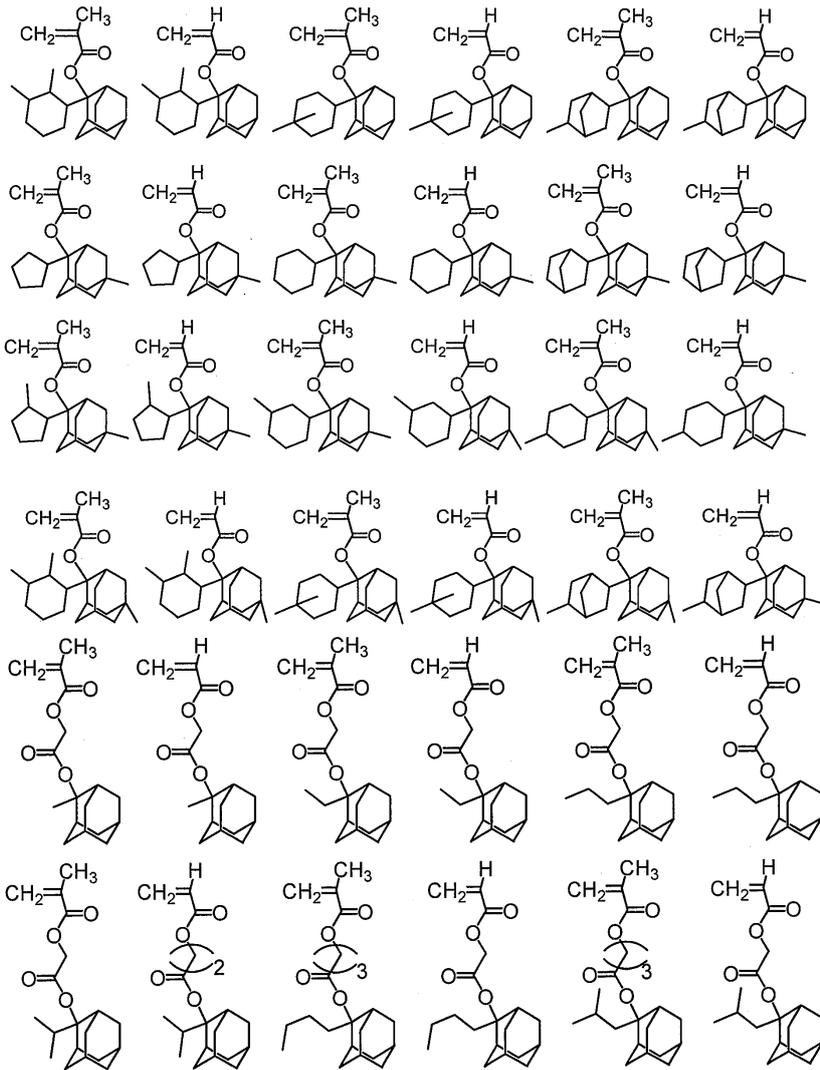
[0075] 화학식 a1-1로 나타내는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다.



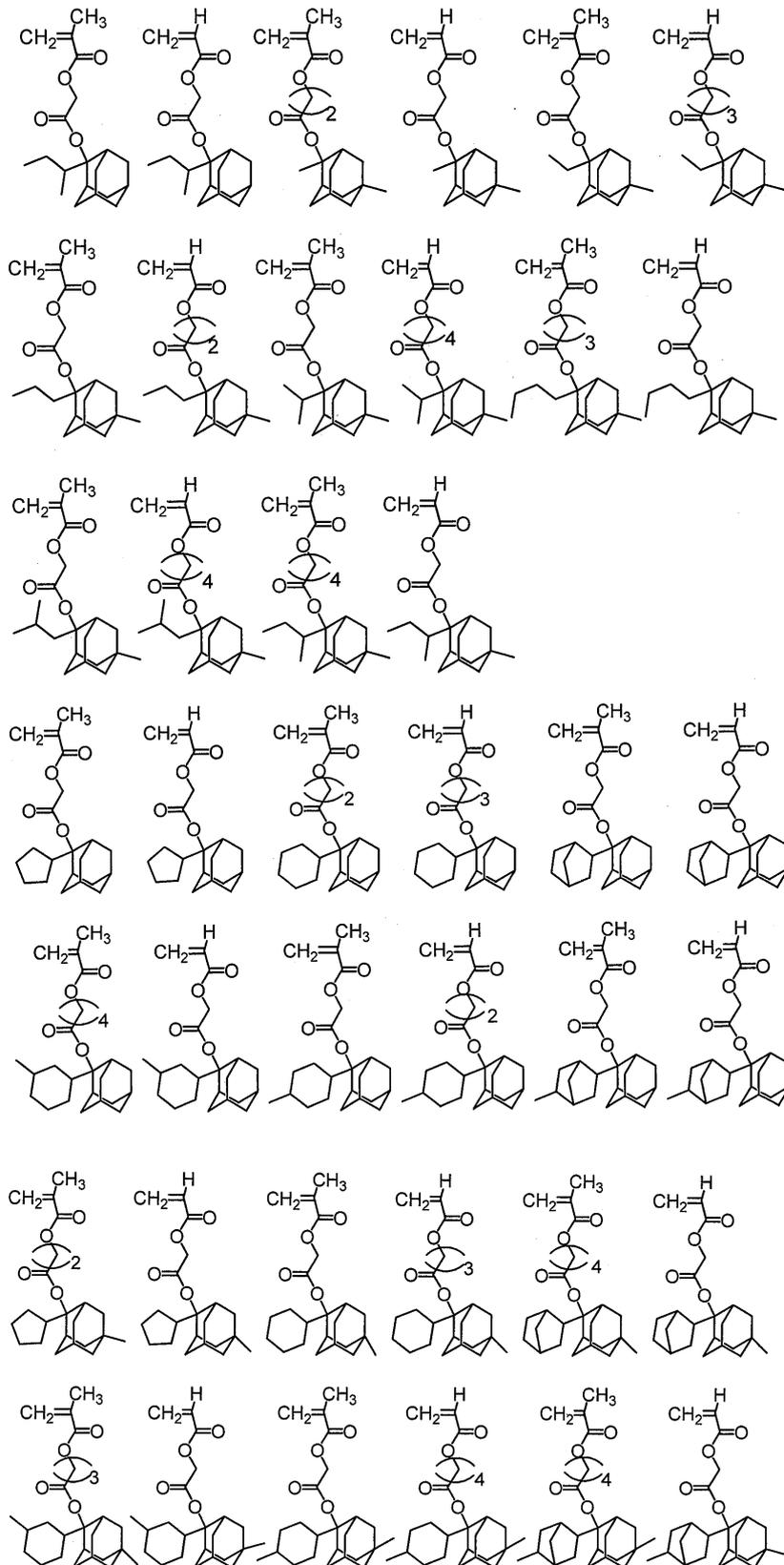
[0076]



[0077]



[0078]



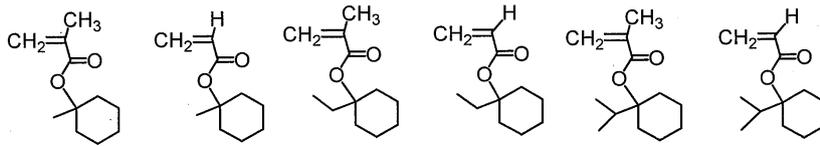
[0079]

[0080]

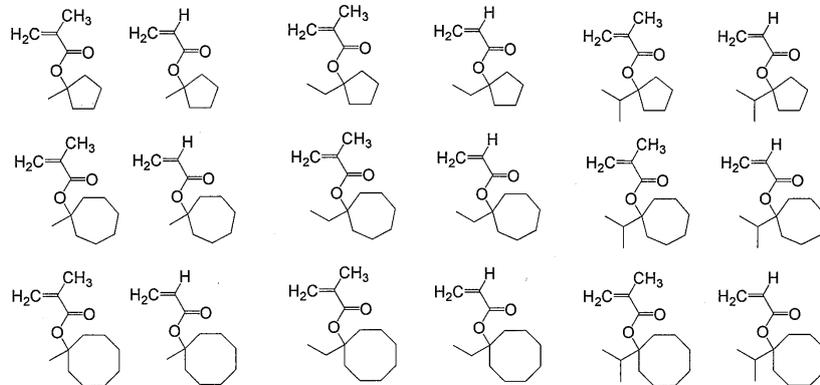
[0081]

이들 중, 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 2-이소프로필-2-아다만틸 아크릴레이트 및 2-이소프로필-2-아다만틸 메타크릴레이트가 바람직하고, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 및 2-이소프로필-2-아다만틸 메타크릴레이트가 더욱 바람직하다.

[0082] 화학식 a1-2로 나타내는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다.



[0083]



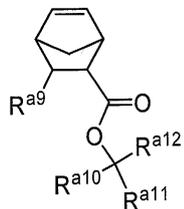
[0084]

[0085] 이들 중, 1-에틸-1-사이클로헥실 아크릴레이트 및 1-에틸-1-사이클로헥실 메타크릴레이트가 바람직하고, 1-에틸-1-사이클로헥실 메타크릴레이트가 더욱 바람직하다.

[0086] 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물로부터 유도된 구조 단위의 수지 중 함량은 수지의 모든 구조 단위 100mol%를 기준으로 일반적으로 10 내지 95mol%이고, 바람직하게는 15 내지 90mol%이고, 더욱 바람직하게는 20 내지 85mol%이다.

[0087] 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물의 다른 예는 화학식 a1-3으로 나타내는 단량체를 포함한다:

[0088] [화학식 a1-3]



[0089]

[0090] 상기 화학식 a1-3에서,

[0091] R^{a9} 는 수소 원자, 하나 이상의 하이드록실 그룹을 가질 수 있는 C1-C3 지방족 탄화수소 그룹, 카복실 그룹, 시아노 그룹 또는 $-COOR^{a13}$ 그룹(여기서, R^{a13} 은 C1-C8 지방족 탄화수소 그룹 또는 C3-C8 포화 사이클릭 탄화수소 그룹을 나타내며, 상기 C1-C8 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 C3-C8 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹을 가질 수 있고, 상기 C1-C8 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 C3-C8 포화 사이클릭 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 또는 $-CO-$ 로 대체될 수 있다)을 나타내고,

[0092] R^{a10} , R^{a11} 및 R^{a12} 는 각각 독립적으로 C1-C12 지방족 탄화수소 그룹 또는 C3-C12 포화 사이클릭 탄화수소 그룹을 나타내고, R^{a10} 및 R^{a11} 은 서로 결합하여 R^{a10} 과 R^{a11} 이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 C3-C20 환을 형성할 수 있으며, 상기 C1-C12 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 C3-C12 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 하나 이상의 하이드록실 그룹을 가질 수 있고, 상기 C1-C12 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 C3-C12 포화 사이클릭 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 또는 $-CO-$ 로 대체될 수 있다.

[0093] 하나 이상의 하이드록실 그룹을 가질 수 있는 C1-C3 지방족 탄화수소 그룹의 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 하이드록시메틸 그룹 및 2-하이드록시에틸 그룹을 포함한다. R^{a13} 의 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 2-옥소-옥솔란-3-일 그룹 및 2-옥소-옥솔란-4-일 그룹을 포함한다. R^{a10} , R^{a11} 및 R^{a12} 의 예는 메틸 그

룹, 에틸 그룹, 사이클로헥실 그룹, 메틸사이클로헥실 그룹, 하이드록시사이클로헥실 그룹, 옥소사이클로헥실 그룹 및 아다만틸 그룹을 포함하고, R^{a10} 및 R^{a11}이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 R^{a10} 및 R^{a11}이 서로 결합하여 형성된 C3-C20 환의 예는 사이클로헥산 환 및 아다만탄 환을 포함한다.

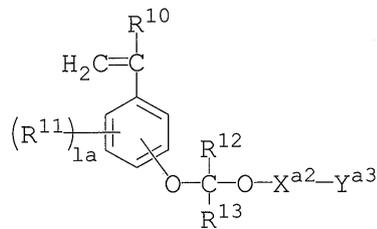
[0094] 화학식 a1-3으로 나타내는 단량체의 예는 3급-부틸 5-노르보르넨-2-카복실레이트, 1-사이클로헥실-1-메틸에틸 5-노르보르넨-2-카복실레이트, 1-메틸사이클로헥실 5-노르보르넨-2-카복실레이트, 2-메틸-2-아다만틸 5-노르보르넨-2-카복실레이트, 2-에틸-2-아다만틸 5-노르보르넨-2-카복실레이트, 1-(4-메틸사이클로헥실)-1-메틸에틸 5-노르보르넨-2-카복실레이트, 1-(4-하이드록실사이클로헥실)-1-메틸에틸 5-노르보르넨-2-카복실레이트, 1-메틸-1-(4-옥소사이클로헥실)에틸 5-노르보르넨-2-카복실레이트 및 1-(1-아다만틸)-1-메틸에틸 5-노르보르넨-2-카복실레이트를 포함한다.

[0095] 수지가 화학식 a1-3으로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 갖는 경우, 우수한 해상도 및 보다 높은 건식-에칭 내성(dry-etching resistance)을 갖는 포토레지스트 조성물이 수득되는 경향이 있다.

[0096] 수지가 화학식 a1-3으로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 화학식 a1-3으로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 몰을 기준으로 일반적으로 10 내지 95mol%이고, 바람직하게는 15 내지 90mol%이고, 더욱 바람직하게는 20 내지 85mol%이다.

[0097] 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물의 다른 예는 화학식 a1-4로 나타내는 단량체를 포함한다:

[0098] [화학식 a1-4]



[0099]

[0100] 상기 화학식 a1-4에서,

[0101] R¹⁰은 수소 원자, 할로젠 원자, C1-C6 알킬 그룹 또는 C1-C6 할로젠화 알킬 그룹을 나타내고, R¹¹은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 하이드록실 그룹, C1-C6 알킬 그룹, C1-C6 알콕시 그룹, C2-C4 아실 그룹, C2-C4 아실옥시 그룹, 아크릴로일 그룹 또는 메타크릴로일 그룹이고, 1a는 0 내지 4의 정수를 나타내고, R¹² 및 R¹³은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C1-C12 탄화수소 그룹을 나타내고, X^{a2}는 단일 결합, 또는 하나 이상의 -CH₂-가 -O-, -CO-, -S-, -SO₂- 또는 -N(R^c)-로 대체될 수 있는 C1-C17 2가 포화 탄화수소 그룹을 나타내고(여기서, R^c는 수소 원자 또는 C1-C6 알킬 그룹을 나타낸다), Y^{a3}은 C1-C12 지방족 탄화수소 그룹, C3-C18 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 C6-C18 방향족 탄화수소 그룹을 나타내고, 상기 C1-C17 2가 포화 탄화수소 그룹, 상기 C1-C12 지방족 탄화수소 그룹, 상기 C2-C18 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 및 상기 C6-C18 방향족 탄화수소 그룹은 할로젠 원자, 하이드록실 그룹, C1-C6 알킬 그룹, C1-C6 알콕시 그룹, C2-C4 아실 그룹 및 C2-C4 아실옥시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 가질 수 있다.

[0102] 할로젠 원자의 예는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 포함한다.

[0103] C1-C6 알킬 그룹의 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 이소프로필 그룹, 부틸 그룹, 이소부틸 그룹, 2급-부틸 그룹, 3급-부틸 그룹, 펜틸 그룹 및 헥실 그룹을 포함하고, C1-C4 알킬 그룹이 바람직하고, C1-C2 알킬 그룹이 더욱 바람직하고, 메틸 그룹이 특히 바람직하다.

[0104] C1-C6 할로젠화 알킬 그룹의 예는 트리플루오로메틸 그룹, 펜타플루오로에틸 그룹, 헵타플루오로프로필 그룹, 헵타플루오로이소프로필 그룹, 노나플루오로부틸 그룹, 노나플루오로-2급-부틸 그룹, 노나플루오로-3급-부틸 그룹, 퍼플루오로펜틸 그룹, 퍼플루오로헥실 그룹, 퍼클로로메틸 그룹, 퍼브로모메틸 그룹 및 퍼요오도메틸 그룹을 포함한다.

[0105] C1-C6 알콕시 그룹의 예는 메톡시 그룹, 에톡시 그룹, 프로폭시 그룹, 이소프로폭시 그룹, 부톡시 그룹, 이소부

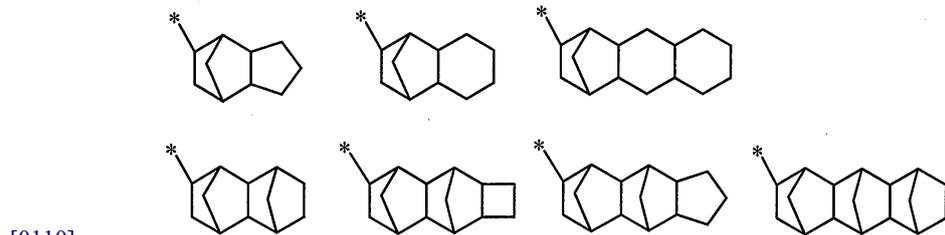
톡시 그룹, 2급-부톡시 그룹, 3급-부톡시 그룹, 펜틸옥시 그룹 및 헥실옥시 그룹을 포함하고, C1-C4 알콕시 그룹이 바람직하고, C1-C2 알콕시 그룹이 더욱 바람직하고, 메톡시 그룹이 특히 바람직하다.

[0106] C2-C4 아실 그룹의 예는 아세틸 그룹, 프로피오닐 그룹 및 부티릴 그룹을 포함하고, C2-C4 아실옥시 그룹의 예는 아세틸옥시 그룹, 프로피오닐옥시 그룹 및 부티릴옥시 그룹을 포함한다.

[0107] C1-C12 탄화수소 그룹의 예는 C1-C12 지방족 탄화수소 그룹, 예를 들면, 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 이소프로필 그룹, 부틸 그룹, 이소부틸 그룹, 2급-부틸 그룹, 3급-부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 헵틸 그룹, 옥틸 그룹, 2-에틸헥실 그룹, 노닐 그룹, 데실 그룹, 운데실 그룹 및 도데실 그룹, C3-C12 지환족 탄화수소 그룹, 예를 들면, 사이클로헥실 그룹, 아다만틸 그룹, 2-알킬-2-아다만틸 그룹, 1-(1-아다만틸)-1-알킬 그룹 및 이소보르닐 그룹, C6-C12 방향족 탄화수소 그룹 및 하나 이상의 상기 언급된 그룹들을 조합하여 형성된 그룹을 포함한다. 이들 중, 이소프로필 그룹, 부틸 그룹, 2급-부틸 그룹, 3급-부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 옥틸 그룹, 2-에틸헥실 그룹, 사이클로헥실 그룹, 아다만틸 그룹, 2-알킬-2-아다만틸 그룹, 1-(1-아다만틸)-1-알킬 그룹 및 이소보르닐 그룹이 바람직하다.

[0108] C1-C17 2가 포화 탄화수소 그룹의 예는 C1-C17 알칸디일 그룹, 예를 들면, 메틸렌 그룹, 에틸렌 그룹, 프로판-1,3-디일 그룹, 부탄-1,4-디일 그룹, 펜탄-1,5-디일 그룹, 헥산-1,6-디일 그룹, 헵탄-1,7-디일 그룹, 옥탄-1,8-디일 그룹, 노난-1,9-디일 그룹, 데칸-1,10-디일 그룹, 운데칸-1,11-디일 그룹, 도데칸-1,12-디일 그룹, 트리데칸-1,13-디일 그룹, 테트라데칸-1,14-디일 그룹, 펜타데칸-1,15-디일 그룹, 헥사데칸-1,16-디일 그룹 및 헵타데칸-1,17-디일 그룹을 포함한다.

[0109] C1-C12 지방족 탄화수소 그룹의 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 이소프로필 그룹, 부틸 그룹, 이소부틸 그룹, 2급-부틸 그룹, 3급-부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 헵틸 그룹, 옥틸 그룹, 2-에틸헥실 그룹, 노닐 그룹, 데실 그룹, 운데실 그룹 및 도데실 그룹을 포함한다. C3-C18 포화 사이클릭 탄화수소 그룹의 예는 사이클로프로필 그룹, 사이클로부틸 그룹, 사이클로펜틸 그룹, 사이클로헥실 그룹, 사이클로헵틸 그룹, 사이클로옥틸 그룹, 사이클로노닐 그룹, 사이클로데실 그룹, 노르보르닐 그룹, 1-아다만틸 그룹, 2-아다만틸 그룹, 이소보르닐 그룹 및 하기의 그룹들을 포함한다:

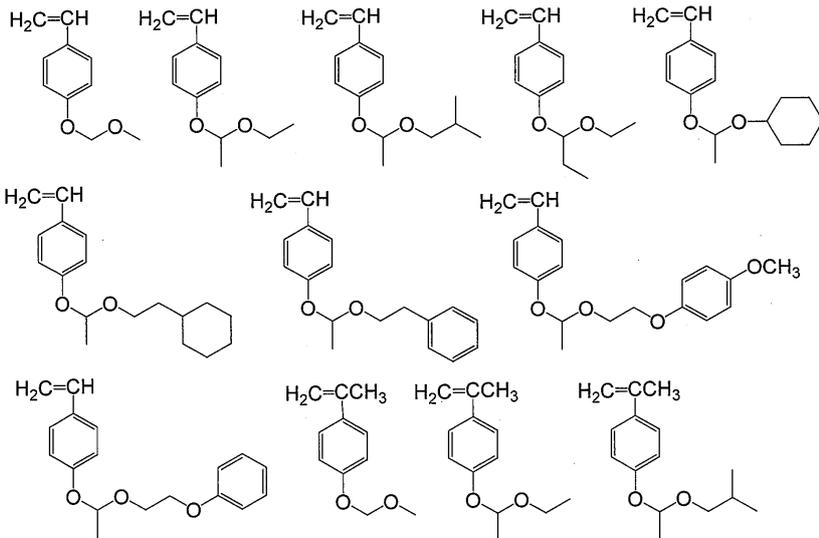


[0110]

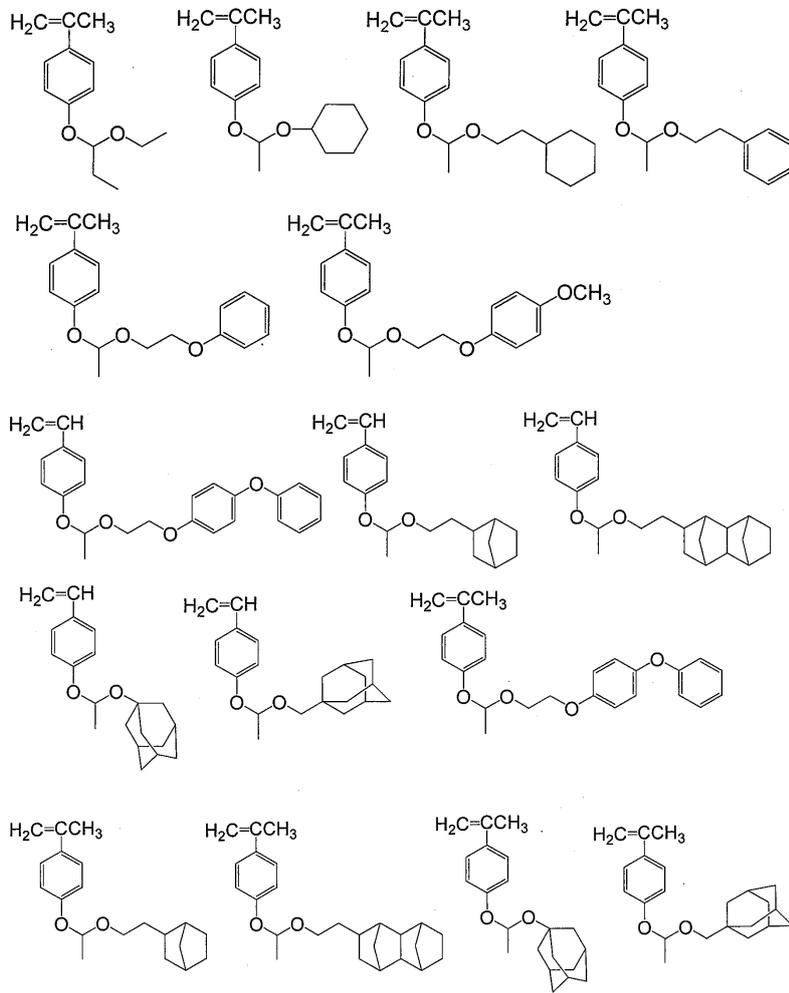
[0111] C6-C18 방향족 탄화수소 그룹의 예는 페닐 그룹, 나프틸 그룹, 안트릴 그룹, p-메틸페닐 그룹, p-3급-부틸페닐 그룹 및 p-아다만틸페닐 그룹을 포함한다.

[0112] X^{a2} 및 Y^{a3} 의 바람직한 치환체는 하이드록실 그룹이다.

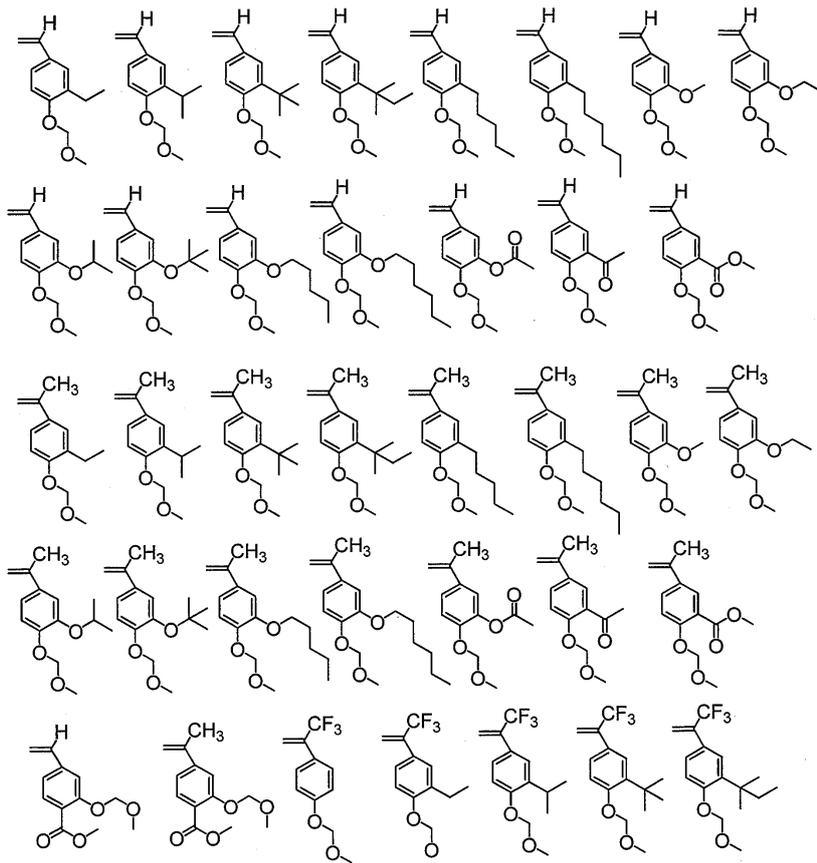
[0113] 화학식 a1-4로 나타내는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다.



[0114]



[0115]



[0116]

[0117]

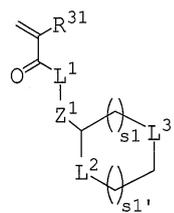
수지가 화학식 a1-4로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 화학식 a1-4로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 몰을 기준으로 일반적으로 10 내지 95mol%이고, 바람직하게는 15 내지 90mol%이고, 더욱 바람직하게는 20 내지 85mol%이다.

[0118]

산-불안정성 그룹을 갖는 화합물의 다른 예는 화학식 a1-5로 나타내는 단량체를 포함한다:

[0119]

[화학식 a1-5]



[0120]

상기 화학식 a1-5에서,

[0122]

R³¹은 수소 원자, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환될 수 있는 C1-C4 알킬 그룹을 나타내고, L¹은 -O-, -S- 또는 *-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-를 나타내고, k1은 1 내지 7의 정수를 나타내고, *는 -CO-에 대한 결합 위치를 나타내고, L² 및 L³는 각각 독립적으로 -O- 또는 -S-를 나타내고, Z¹은 단일 결합 또는 C1-C6 알킬렌 그룹(여기서, 하나 이상의 -CH₂-는 -O- 또는 -CO-로 대체될 수 있다)을 나타내고, s₁ 및 s₁'는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0123]

R³¹은 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸 그룹이다.

[0124]

L¹은 바람직하게는 -O-이다.

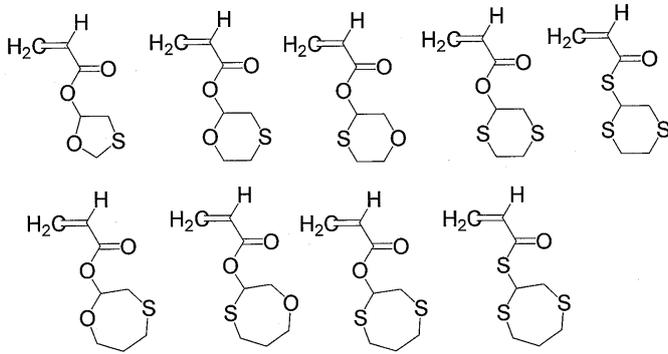
[0125]

L² 및 L³ 중 하나가 -O-이고 나머지가 -S-인 것이 바람직하다.

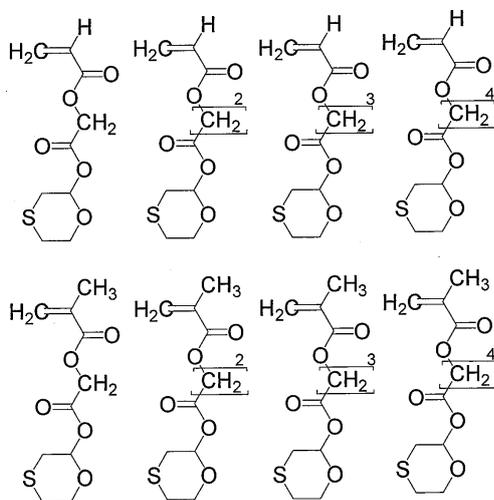
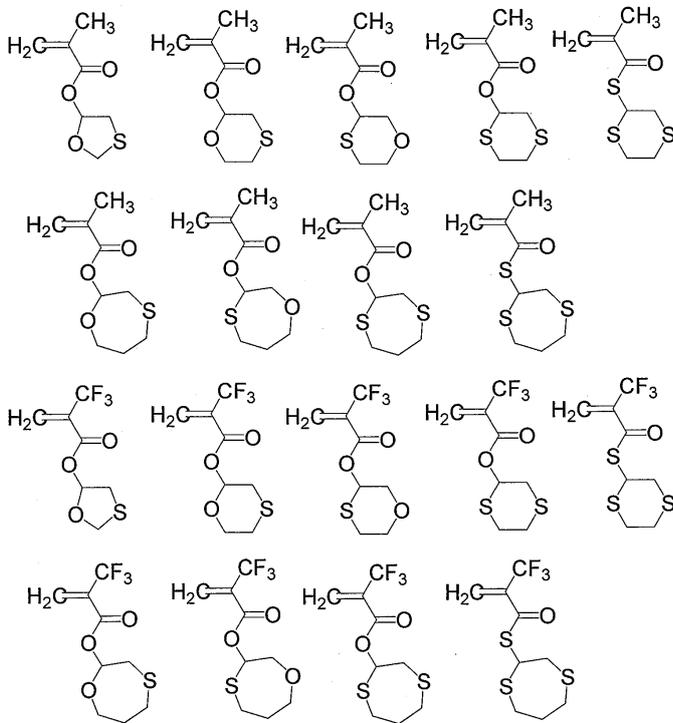
[0126] 화학식 a1-5에서, s1은 바람직하게는 1이고, s1'는 바람직하게는 0, 1 또는 2이다.

[0127] Z¹은 바람직하게는 단일 결합 또는 -CH₂-CO-O-이다.

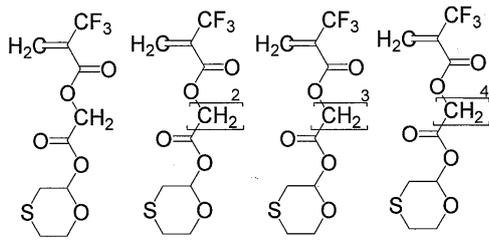
[0128] 화학식 a1-5로 나타내는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다.



[0129]



[0130]



[0131]

[0132] 상기 수지가 화학식 a1-5로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 화학식 a1-5로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 몰을 기준으로 일반적으로 10 내지 95mol%이고, 바람직하게는 15 내지 90mol%이고, 더욱 바람직하게는 20 내지 85mol%이다.

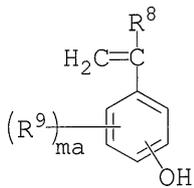
[0133] 상기 수지는 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물로부터 유도된 2종 이상의 구조 단위를 가질 수 있다.

[0134] 상기 수지는 바람직하게는 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물로부터 유도된 구조 단위 및 산-불안정성 그룹을 갖지 않는 화합물로부터 유도된 구조 단위를 함유한다. 수지는 산-불안정성 그룹을 갖지 않는 화합물로부터 유도된 2종 이상의 구조 단위를 가질 수 있다. 상기 수지가 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물로부터 유도된 구조 단위 및 산-불안정성 그룹을 갖지 않는 화합물로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 산-불안정성 그룹을 갖는 화합물로부터 유도된 구조 단위의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 몰을 기준으로 일반적으로 10 내지 80mol%이고, 바람직하게는 20 내지 60mol%이다. 산-불안정성 그룹을 갖지 않는 화합물로부터 유도된 구조 단위에서, 아다만틸 그룹을 갖는 단량체, 특히 화학식 a1-1로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위의 함량은 포토레지스트 조성물의 건식-에칭 내성의 관점에서 바람직하게는 15mol% 이상이다.

[0135] 산-불안정성 그룹을 갖지 않는 화합물은 바람직하게는 하나 이상의 하이드록실 그룹 또는 락톤 환을 함유한다. 상기 수지가, 산-불안정성 그룹을 갖지 않고 하나 이상의 하이드록실 그룹 또는 락톤 환을 갖는 화합물로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 해상도 및 기관에 대한 포토레지스트의 접착성이 양호한 포토레지스트 조성물이 수득되는 경향이 있다.

[0136] 산-불안정성 그룹을 갖지 않고 하나 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물의 예는 화학식 a2-0으로 나타내는 단량체 및 화학식 a2-1로 나타내는 단량체를 포함한다:

[0137] [화학식 a2-0]

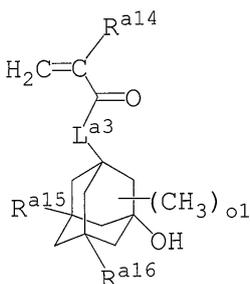


[0138]

[0139] 상기 화학식 a2-0에서,

[0140] R⁸은 수소 원자, 할로젠 원자, C1-C6 알킬 그룹 또는 C1-C6 할로젠화 알킬 그룹을 나타내고, R⁹는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 하이드록실 그룹, C1-C6 알킬 그룹, C1-C6 알콕시 그룹, C2-C4 아실 그룹, C2-C4 아실옥시 그룹, 아크릴로일 그룹 또는 메타크릴로일 그룹이고, ma는 0 내지 4의 정수이고,

[0141] [화학식 a2-1]



[0142]

[0143] 상기 화학식 a2-1에서,

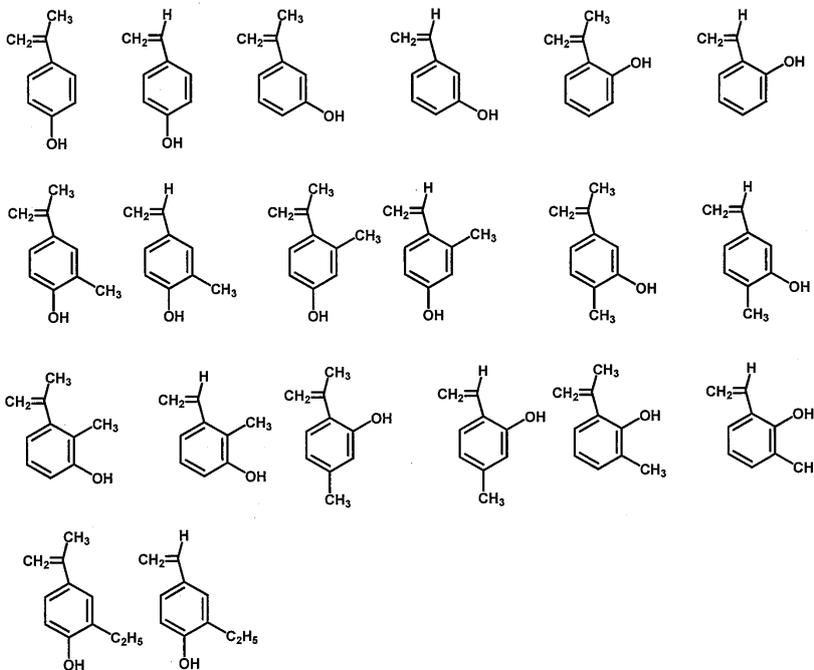
[0144] R^{a14} 는 수소 원자 또는 메틸 그룹을 나타내고, R^{a15} 및 R^{a16} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸 그룹 또는 하이드록실 그룹을 나타내고, L^{a3} 은 *-O- 또는 *-O-(CH₂)_{k2}-CO-O-를 나타내고(여기서, *는 -CO-에 대한 결합 위치를 나타내고, k2는 1 내지 7의 정수를 나타낸다), o1은 0 내지 10의 정수를 나타낸다.

[0145] KrF 엑시머 레이저(파장: 248nm) 리소그래피 시스템 또는 고에너지 레이저, 예를 들면, 전자 빔 및 극 자외선이 노광 시스템으로 사용되는 경우, 화학식 a2-0으로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유한 수지가 바람직하고, ArF 엑시머 레이저(파장: 193nm)가 노광 시스템으로 사용되는 경우, 화학식 a2-1로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유한 수지가 바람직하다.

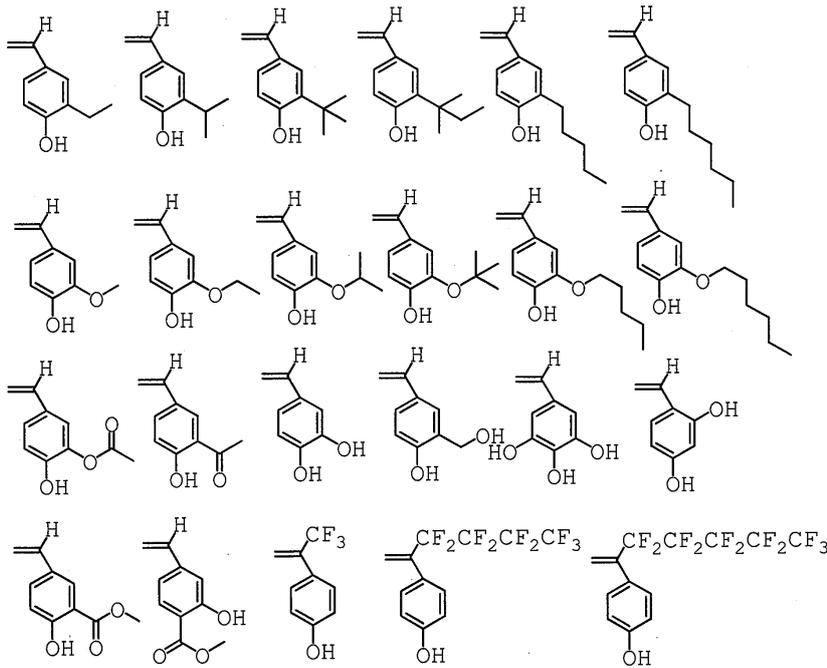
[0146] 화학식 a2-0에서, 할로젠 원자의 예는 불소 원자를 포함하고, C1-C6 알킬 그룹의 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 이소프로필 그룹, 부틸 그룹, 이소부틸 그룹, 2급-부틸 그룹, 3급-부틸 그룹, 펜틸 그룹 및 헥실 그룹을 포함하고, C1-C4 알킬 그룹이 바람직하고, C1-C2 알킬 그룹이 더욱 바람직하고, 메틸 그룹이 특히 바람직하다. C1-C6 할로젠화 알킬 그룹의 예는 트리플루오로메틸 그룹, 펜타플루오로에틸 그룹, 헵타플루오로프로필 그룹, 헵타플루오로이소프로필 그룹, 노나플루오로부틸 그룹, 노나플루오로-2급-부틸 그룹, 노나플루오로-3급-부틸 그룹, 퍼플루오로펜틸 그룹 및 퍼플루오로헥실 그룹을 포함한다. C1-C6 알콕시 그룹의 예는 메톡시 그룹, 에톡시 그룹, 프로폭시 그룹, 이소프로폭시 그룹, 부톡시 그룹, 이소부톡시 그룹, 2급-부톡시 그룹, 3급-부톡시 그룹, 펜틸옥시 그룹 및 헥실옥시 그룹을 포함하고, C1-C4 알콕시 그룹이 바람직하고, C1-C2 알콕시 그룹이 더욱 바람직하고, 메톡시 그룹이 특히 바람직하다. C2-C4 아실 그룹의 예는 아세틸 그룹, 프로피오닐 그룹 및 부티릴 그룹을 포함하고, C2-C4 아실옥시 그룹의 예는 아세틸옥시 그룹, 프로피오닐옥시 그룹 및 부티릴옥시 그룹을 포함한다. 화학식 a2-0에서, ma는 바람직하게는 0, 1 또는 2이고, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이고, 특히 바람직하게는 0이다.

[0147] 화학식 a2-0으로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 수지를, 예를 들면, 화학식 a2-0으로 나타내는 단량체의 하이드록실 그룹을 보호 그룹, 예를 들면, 아세틸 그룹으로 보호하여 수득한 단량체를 중합한 다음 상기 수득된 중합체를 산 또는 염기로 탈보호하여 제조할 수 있다.

[0148] 화학식 a2-0으로 나타내는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다:



[0149]



[0150]

[0151]

[0152]

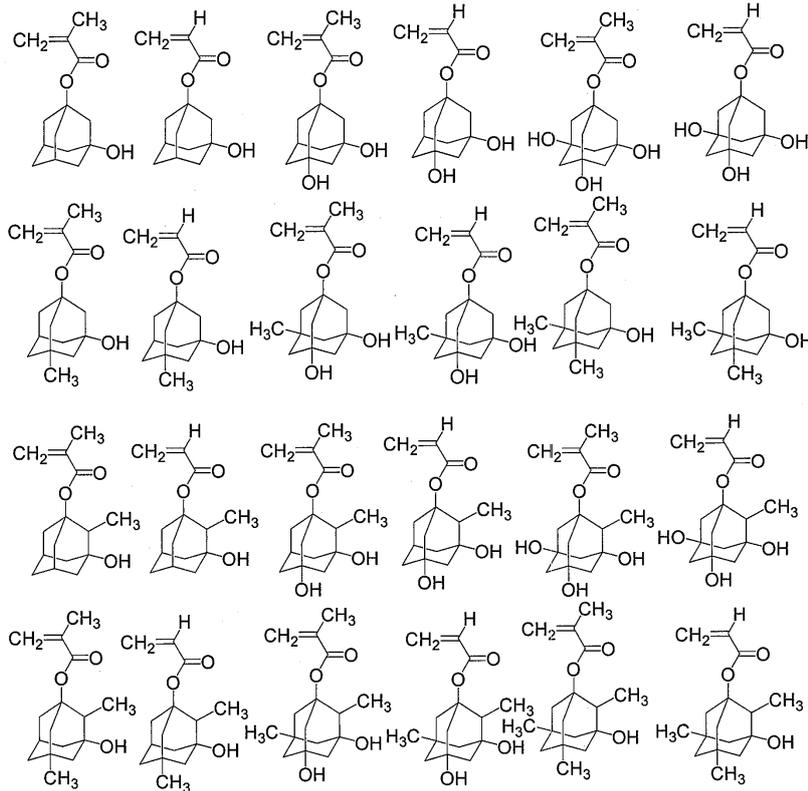
[0153]

이들 중, 4-하이드록시스티렌 및 4-하이드록시- α -메틸스티렌이 바람직하다.

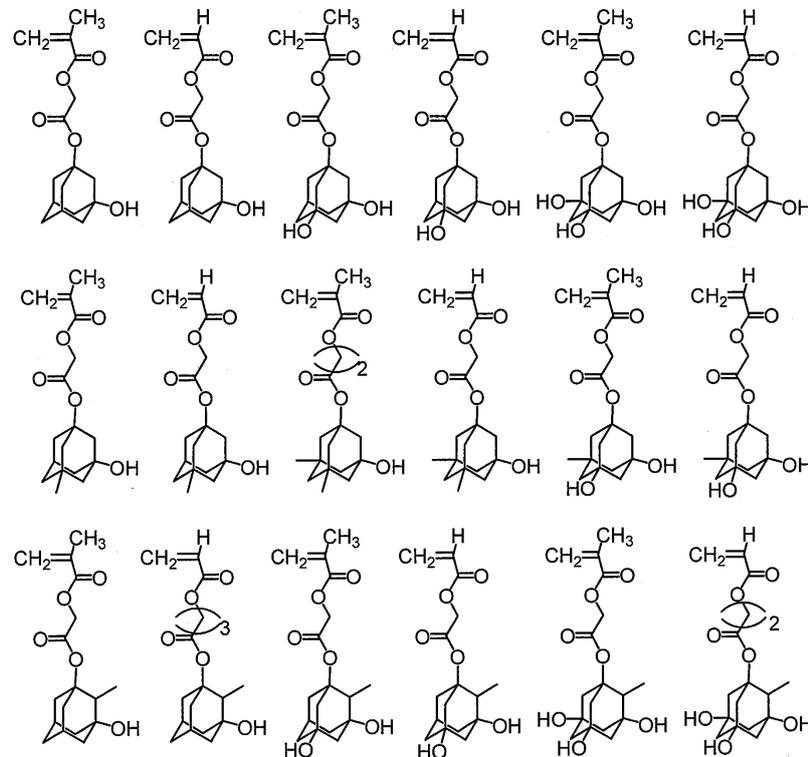
상기 수지가 화학식 a2-0으로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 화학식 a2-0으로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 물을 기준으로 일반적으로 5 내지 95mol%이고, 바람직하게는 10 내지 80mol%이고, 더욱 바람직하게는 15 내지 80mol%이다.

화학식 a2-1에서, R^{a14} 는 바람직하게는 메틸 그룹이고, R^{a15} 는 바람직하게는 수소 원자이고, R^{a16} 은 바람직하게는 수소 원자 또는 하이드록실 그룹이고, L^{a3} 은 바람직하게는 *-O- 또는 *-O-(CH₂)_{f2}-CO-O-이고(여기서, *는 -CO-에 대한 결합 위치를 나타내고, f2는 1 내지 4의 정수를 나타낸다), 더욱 바람직하게는 *-O-이고, o1은 바람직하게는 0, 1, 2 또는 3이고, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0154] 화학식 a2-1로 나타내는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다.



[0155]



[0156]

[0157]

이들 중, 3-하이드록시-1-아다만틸 아크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 3,5-디하이드록시-1-아다만틸 아크릴레이트, 3,5-디하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 1-(3,5-디하이드록시-1-아다만틸옥시카보닐)메틸 아크릴레이트 및 1-(3,5-디하이드록시-1-아다만틸옥시카보닐)메틸 메타크릴레이트가 바람직하고, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 및 3,5-디하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트가 더욱 바람직하다.

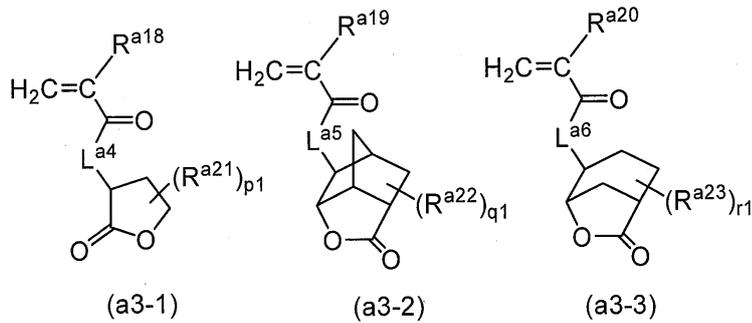
[0158]

상기 수지가 화학식 a2-1로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 화학식 a2-1로 나타내는

단량체로부터 유도된 구조 단위의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 몰을 기준으로 일반적으로 3 내지 40mol% 이고, 바람직하게는 5 내지 35mol%이고, 더욱 바람직하게는 5 내지 30mol%이고, 특히 바람직하게는 5 내지 15mol%이다.

[0159] 산-불안정성 그룹을 갖지 않고 락톤 환을 갖는 화합물의 락톤 환의 예는 모노사이클릭 락톤 환, 예를 들면, β-프로피오락톤 환, γ-부티로락톤 환 및 γ-발레로락톤 환, 및 모노사이클릭 락톤 환 및 기타 환으로부터 형성된 축합된 환을 포함한다. 이들 중에, γ-부티로락톤 환, 및 γ-부티로락톤 환 및 기타 환으로부터 형성된 축합된 락톤 환이 바람직하다.

[0160] 산-불안정성 그룹을 갖지 않고 락톤 환을 갖는 단량체의 바람직한 예는 화학식 a3-1, a3-2 및 a3-3으로 나타내는 단량체를 포함한다:



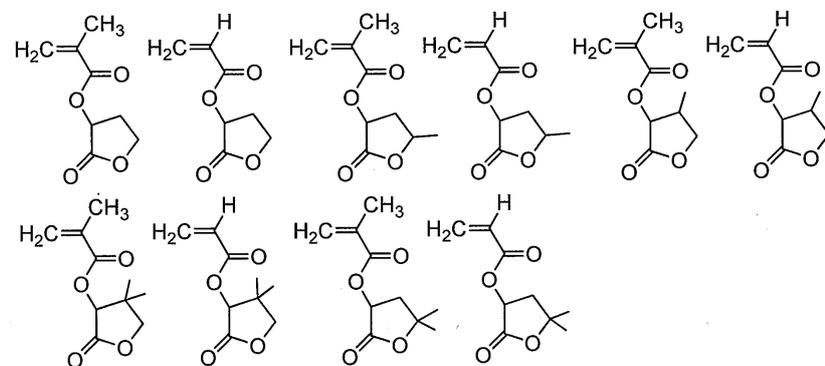
[0161]

[0162] 상기 화학식 a3-1, a3-2 및 a3-3에서,

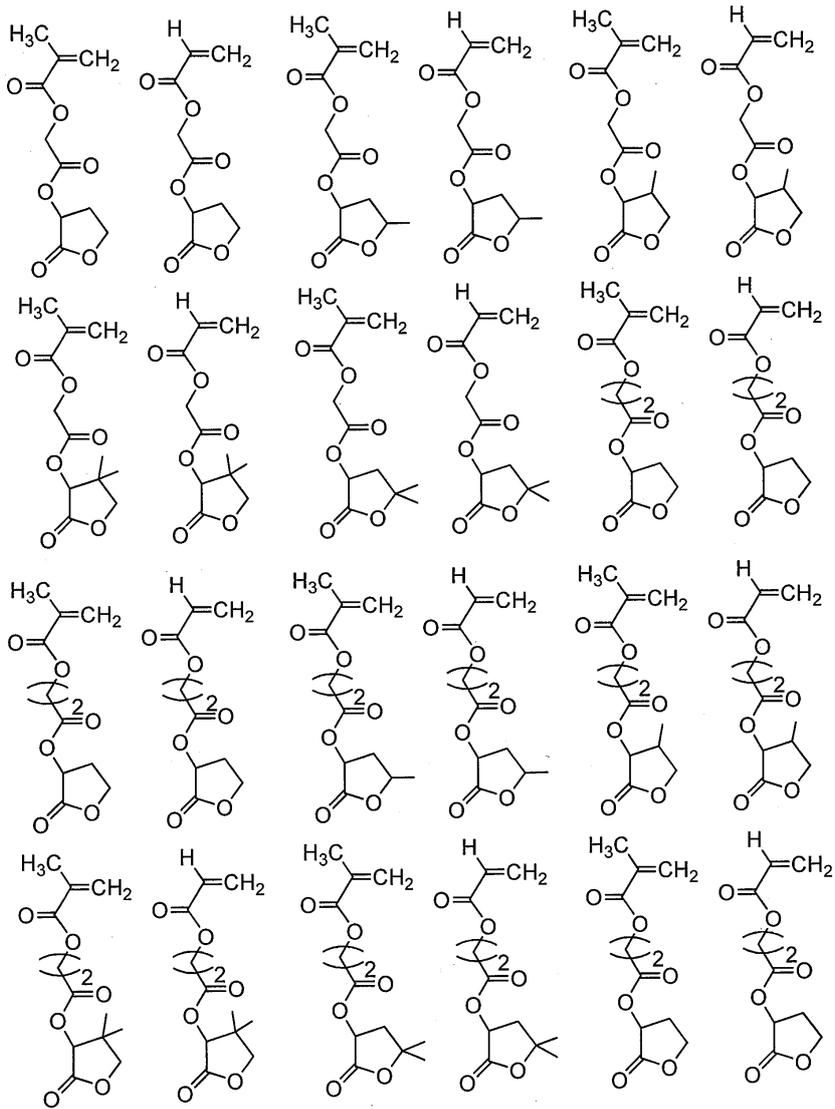
[0163] L^{a4}, L^{a5} 및 L^{a6}은 각각 독립적으로 *-O- 또는 *-O-(CH₂)_{k3}-CO-O-(여기서, *는 -CO-에 대한 결합 위치를 나타내고, k3은 1 내지 7의 정수를 나타낸다)를 나타내고, R^{a18}, R^{a19} 및 R^{a20}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸 그룹을 나타내고, R^{a21}은 C1-C4 지방족 탄화수소 그룹을 나타내고, R^{a22} 및 R^{a23}은 각각 독립적으로 카복실 그룹, 시아노 그룹 또는 C1-C4 지방족 탄화수소 그룹이고, p1은 0 내지 5의 정수를 나타내고, q1 및 r1은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

[0164] L^{a4}, L^{a5} 및 L^{a6}이 각각 독립적으로 *-O- 또는 *-O-(CH₂)_{d1}-CO-O-(여기서, *는 -CO-에 대한 결합 위치를 나타내고, d1은 1 내지 4의 정수를 나타낸다)를 나타내는 것이 바람직하고, L^{a4}, L^{a5} 및 L^{a6}이 *-O-인 것이 더욱 바람직하다. R^{a18}, R^{a19} 및 R^{a20}은 바람직하게는 메틸 그룹이다. R^{a21}은 바람직하게는 메틸 그룹이다. R^{a22} 및 R^{a23}은 각각 독립적으로 카복실 그룹, 시아노 그룹 또는 메틸 그룹인 것이 바람직하다. p1은 0 내지 2의 정수인 것이 바람직하고, p1은 0 또는 1인 것이 더욱 바람직하다. q1 및 r1은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수인 것이 바람직하고, q1 및 r1은 각각 독립적으로 0 또는 1인 것이 더욱 바람직하다.

[0165] 화학식 a3-1로 나타내는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다.

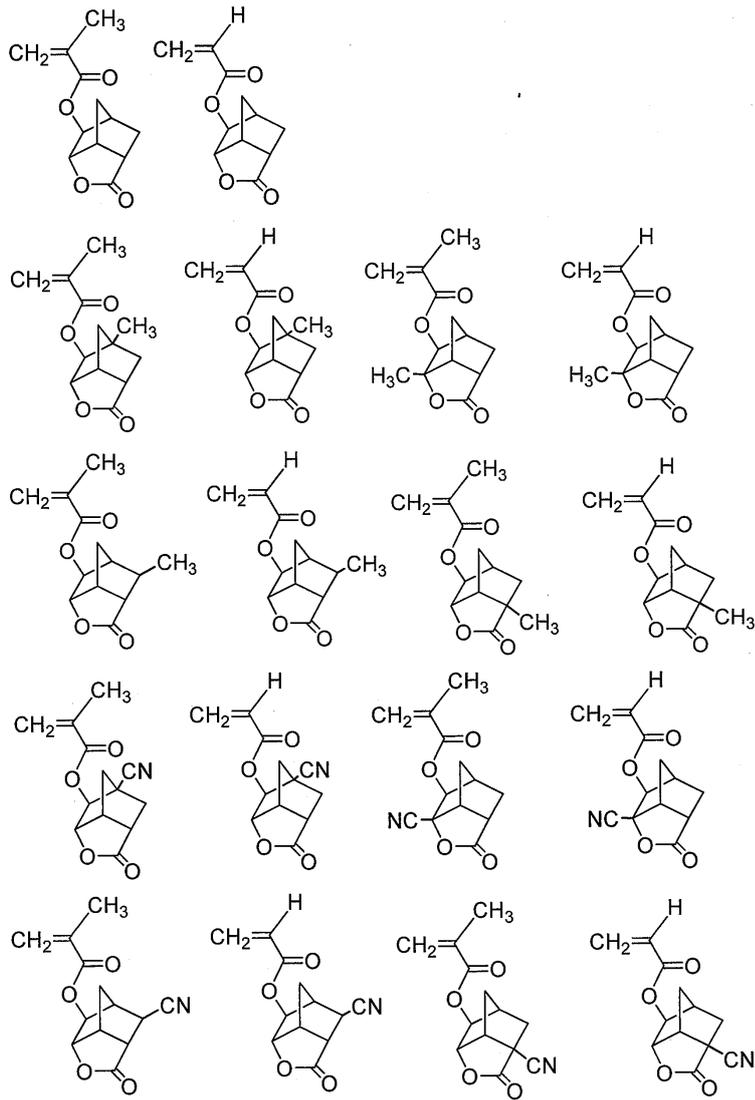


[0166]

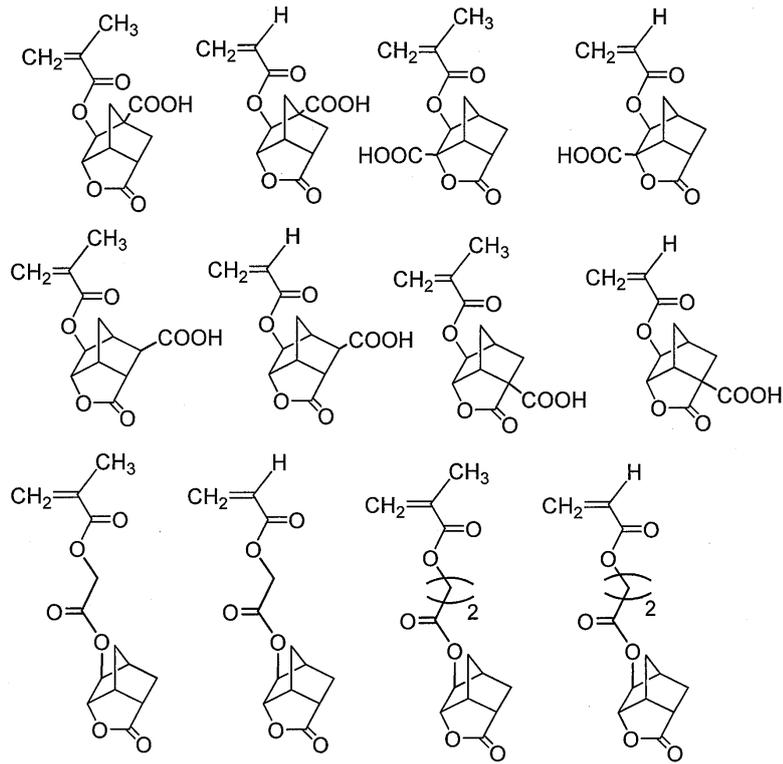


[0167]

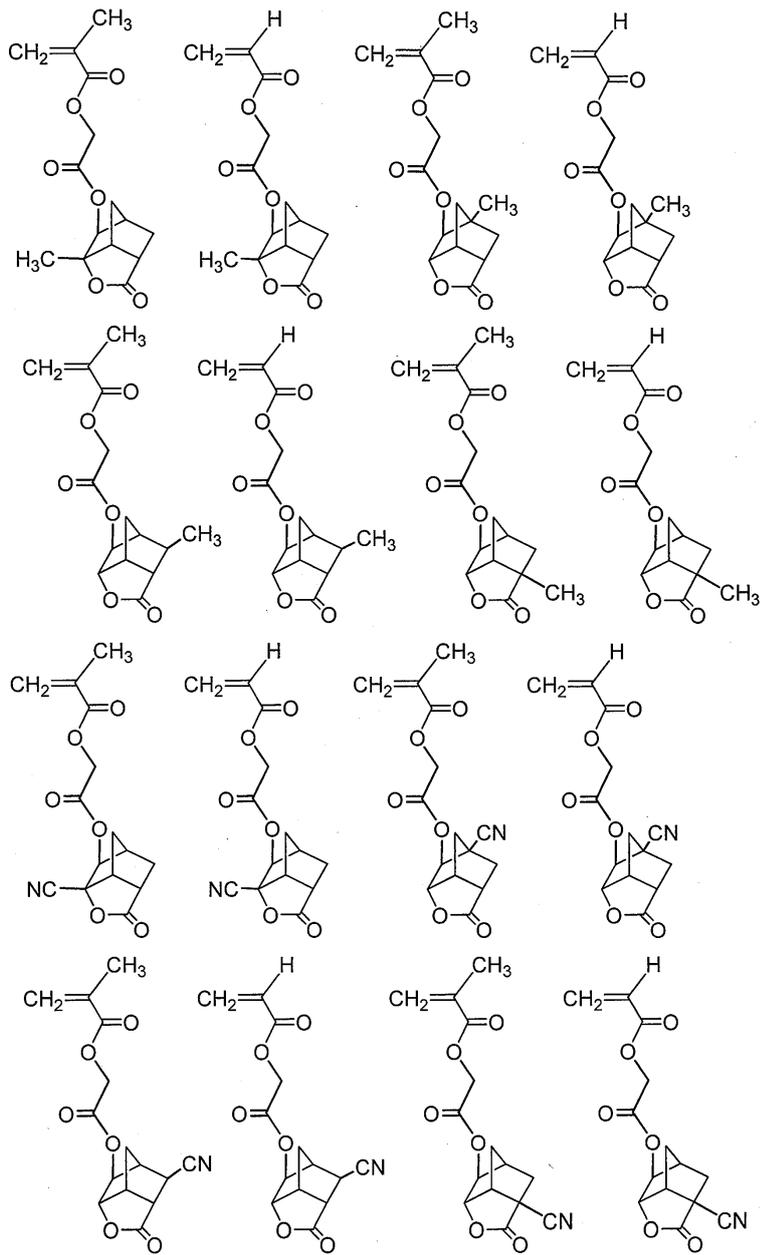
[0168] 화학식 a3-2로 나타내는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다.



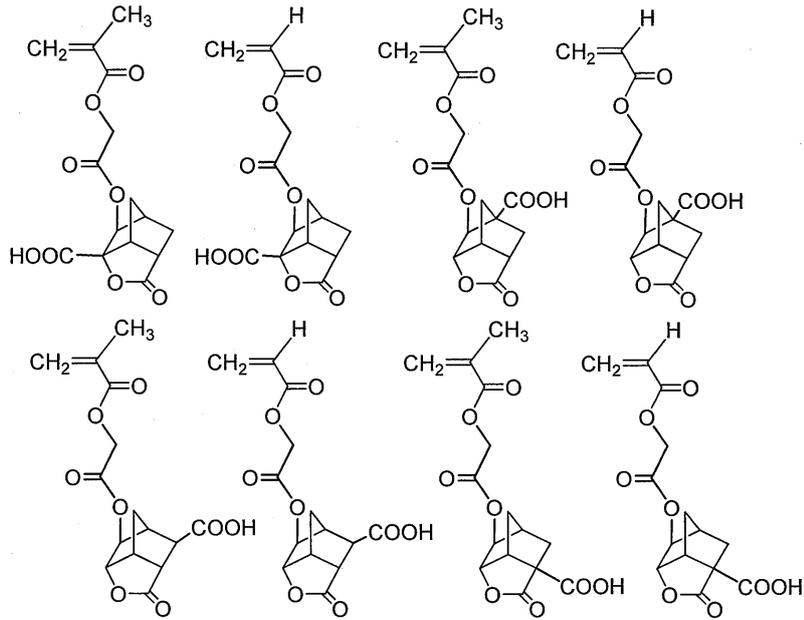
[0169]



[0170]

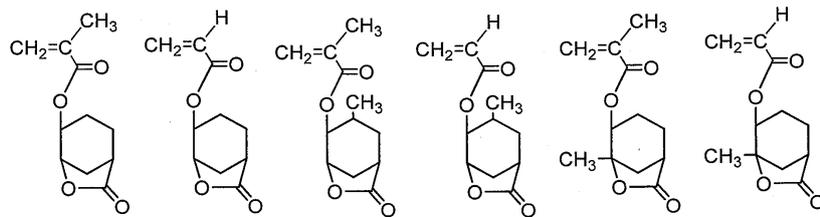


[0171]

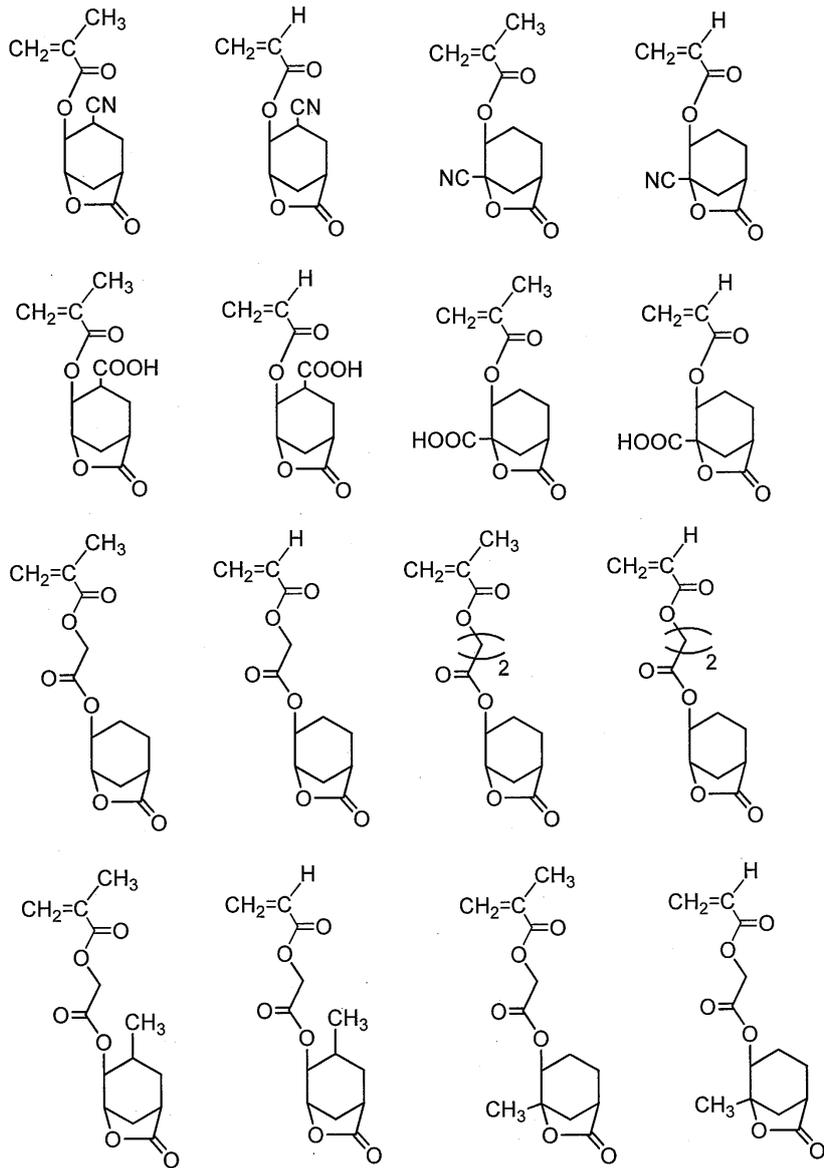


[0172]

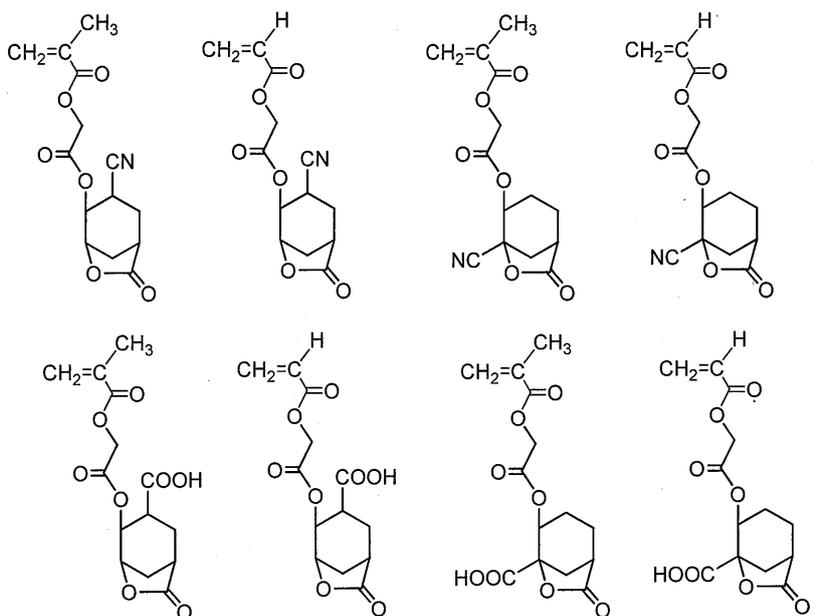
[0173] 화학식 a3-3으로 나타내는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다.



[0174]



[0175]



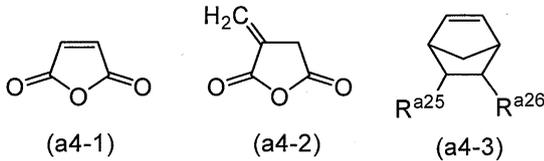
[0176]

[0177] 이들 중, 5-옥소-4-옥사트리사이클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-2-일 아크릴레이트, 5-옥소-4-옥사트리사이클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-2-일 메타크릴레이트, 테트라하이드로-2-옥소-푸릴 아크릴레이트, 테트라하이드로-2-옥소-푸릴 메타크릴레이트, 2-(5-옥소-4-옥사트리사이클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸 아크릴레이트 및 2-(5-옥소-4-옥사트리사이클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸 메타크릴레이트가 바람직하고, 5-옥소-4-옥사트리사이클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-2-일 메타크릴레이트, 테트라하이드로-2-옥소-푸릴 메타크릴레이트 및 2-(5-옥소-4-옥사트리사이클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸 메타크릴레이트가 더욱 바람직하다.

[0178] 상기 수지가 산-불안정성 그룹을 갖지 않고 락톤 환을 갖는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 이의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 몰을 기준으로 일반적으로 5 내지 60mol%이고, 바람직하게는 5 내지 50mol%이고, 더욱 바람직하게는 10 내지 40mol%이고, 특히 바람직하게는 15 내지 40mol%이다.

[0179] 상기 수지가 화학식 a3-1, a3-2 또는 a3-3으로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 이의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 몰을 기준으로 일반적으로 5 내지 60mol%이고, 바람직하게는 10 내지 55mol%이고, 더욱 바람직하게는 20 내지 50mol%이다.

[0180] 산-불안정성 그룹을 갖지 않는 다른 단량체의 예는 화학식 a4-1, a4-2 및 a4-3으로 나타내는 단량체들을 포함한다:



[0181]

[0182] 상기 화학식 a4-1, a4-2 및 a4-3에서,

[0183] R^{a25} 및 R^{a26}은 각각 독립적으로 수소 원자, 하나 이상의 하이드록실 그룹을 가질 수 있는 C1-C3 지방족 탄화수소 그룹, 카복실 그룹, 시아노 그룹 또는 -COOR^{a27} 그룹(여기서, R^{a27}은 C1-C18 지방족 탄화수소 그룹 또는 C3-C18 지환족 탄화수소 그룹을 나타내며, 상기 C1-C18 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 C3-C18 지환족 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -O- 또는 -CO-로 대체될 수 있고, 단, R^{a27}의 -COO의 -O-에 결합된 탄소 원자는 3급 탄소 원자가 아니다)을 나타내거나, R^{a25} 및 R^{a26}은 함께 결합하여 -C(=O)-O-C(=O)-로 나타내는 카복실산 무수 잔기를 형성한다.

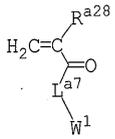
[0184] C1-C3 지방족 탄화수소 그룹의 치환체의 예는 하이드록실 그룹을 포함한다. 하나 이상의 하이드록실 그룹을 가질 수 있는 C1-C3 지방족 탄화수소 그룹의 예는 C1-C3 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸 그룹, 에틸 그룹 및 프로필 그룹, 및 C1-C3 하이드록시알킬 그룹, 예를 들면, 하이드록시메틸 그룹 및 2-하이드록시에틸 그룹을 포함한다. R^{a27}로 나타내는 C1-C18 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 C1-C8 지방족 탄화수소 그룹이고, 더욱 바람직하게는 C1-C6 지방족 탄화수소 그룹이다. R^{a27}로 나타내는 C3-C18 지환족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 C4-C18 지환족 탄화수소 그룹이고, 더욱 바람직하게는 C4-C12 지환족 탄화수소 그룹이다. R^{a27}의 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 2-옥소-옥솔란-3-일 그룹 및 2-옥소-옥솔란-4-일 그룹을 포함한다.

[0185] 화학식 a4-3으로 나타내는 단량체의 예는 2-노르보르넨, 2-하이드록시-5-노르보르넨, 5-노르보르넨-2-카복실산, 메틸 5-노르보르넨-2-카복실레이트, 2-하이드록시에틸 5-노르보르넨-2-카복실레이트, 5-노르보르넨-2-메탄올 및 5-노르보르넨-2,3-디카복실산 무수물을 포함한다.

[0186] 수지가 화학식 a4-1, a4-2 또는 a4-3으로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 이의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 몰을 기준으로 일반적으로 2 내지 40mol%이고, 바람직하게는 3 내지 30mol%이고, 더욱 바람직하게는 5 내지 20mol%이다.

[0187] 산-불안정성 그룹을 갖지 않는 다른 단량체의 예는 화학식 a4-4로 나타내는 단량체를 포함한다:

[0188] [화학식 a4-4]

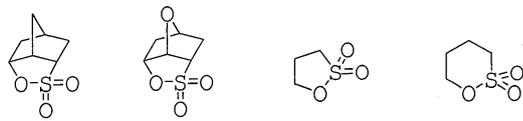


[0189]

[0190] 상기 화학식 a4-4에서,

[0191] R^{a28} 은 수소 원자 또는 메틸 그룹을 나타내고, L^{a7} 은 -O- 또는 *-O-(CH₂)_{k2}-CO-O-(여기서, *은 -CO-에 대한 결합 위치를 나타내고, k2는 1 내지 7의 정수를 나타낸다)를 나타내고, W^1 은 하나 이상의 치환체를 가질 수 있는 설톤 환을 함유하는 그룹을 나타낸다.

[0192] 설톤 환의 예는 하기의 것들을 포함한다.



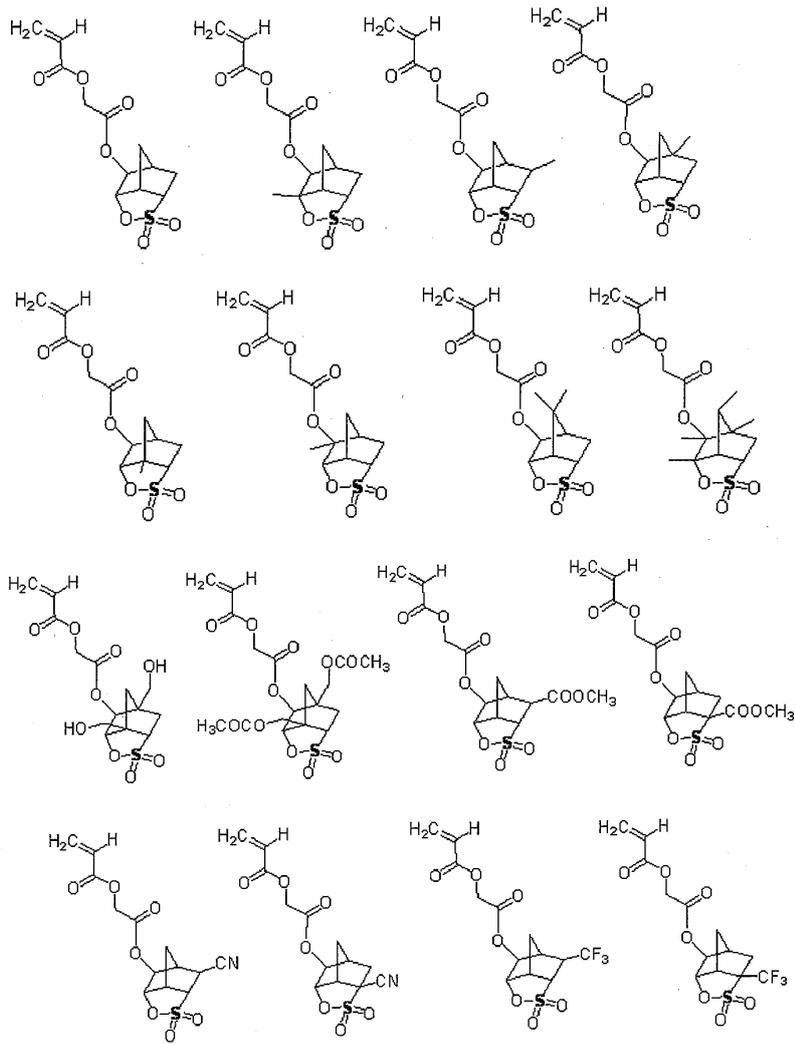
[0193]

[0194] 설톤 환을 함유하는 그룹의 예는 상기 언급된 설톤 환으로부터 임의의 하나의 수소 원자를 제거하여 형성된 그룹을 포함한다. 치환체의 예는 하이드록실 그룹, 시아노 그룹, C1-C6 알킬 그룹, C1-C6 불화 알킬 그룹, C1-C6 하이드록시알킬 그룹, C1-C6 알콕시 그룹, C2-C7 알콕시카보닐 그룹, C2-C8 아실 그룹 및 C2-C7 아실옥시 그룹을 포함한다.

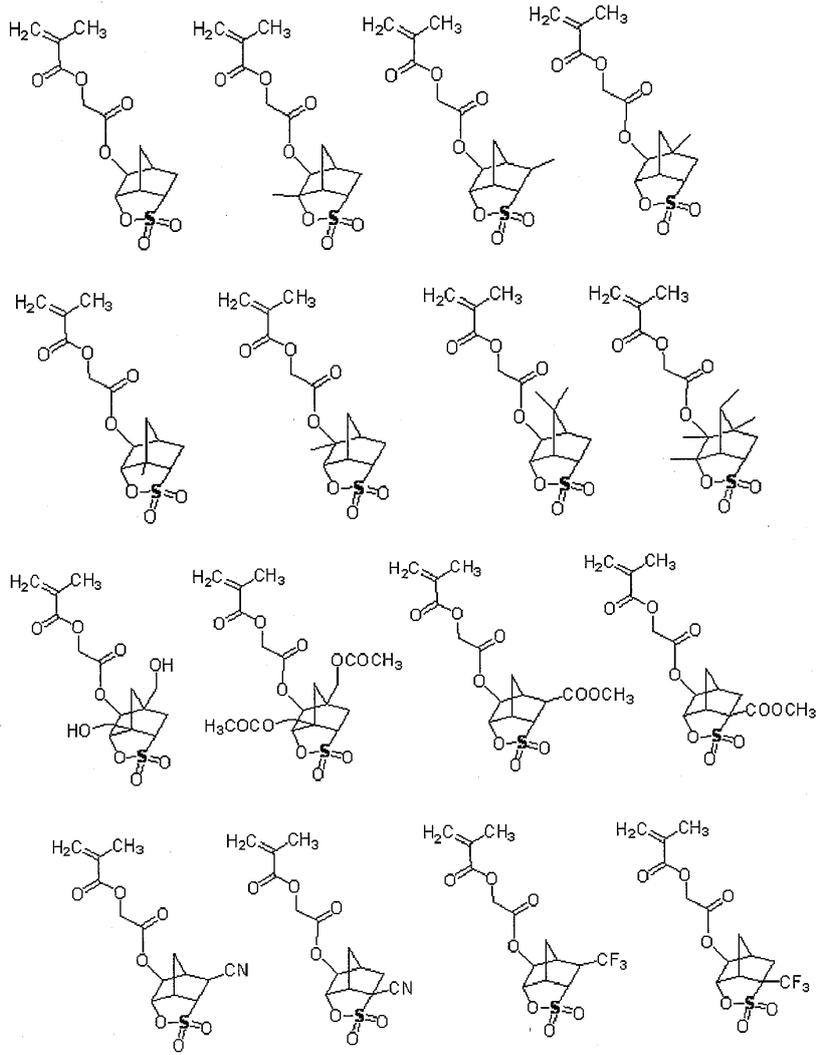
[0195] 불화 알킬 그룹의 예는 디플루오로메틸 그룹, 트리플루오로메틸 그룹, 1,1-디플루오로에틸 그룹, 2,2-디플루오로에틸 그룹, 2,2,2-트리플루오로에틸 그룹, 퍼플루오로에틸 그룹, 1,1,2,2-테트라플루오로프로필 그룹, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로필 그룹, (퍼플루오로에틸)메틸 그룹, 1-(트리플루오로메틸)-1,2,2,2-테트라플루오로에틸 그룹, 퍼플루오로프로필 그룹, 1,1,2,2-테트라플루오로부틸 그룹, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로부틸 그룹, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸 그룹, 퍼플루오로부틸 그룹, 1,1-비스(트리플루오로메틸)-2,2,2-트리플루오로에틸 그룹, 2-(퍼플루오로프로필)에틸 그룹, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로펜틸 그룹, 퍼플루오로펜틸 그룹, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-데카플루오로펜틸 그룹, 1,1-비스(트리플루오로메틸)-2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 그룹, 퍼플루오로펜틸 그룹, 2-(퍼플루오로부틸)에틸 그룹, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-데카플루오로헥실 그룹, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-도데카플루오로헥실 그룹, (퍼플루오로펜틸)메틸 그룹 및 퍼플루오로헥실 그룹을 포함한다. 이들 중, C1-C4 불화 알킬 그룹이 바람직하고, 트리플루오로메틸 그룹, 퍼플루오로에틸 그룹 및 퍼플루오로프로필 그룹이 더욱 바람직하고, 트리플루오로메틸 그룹이 특히 바람직하다.

[0196] 하이드록시알킬 그룹의 예는 하이드록시메틸 그룹 및 2-하이드록시에틸 그룹을 포함한다.

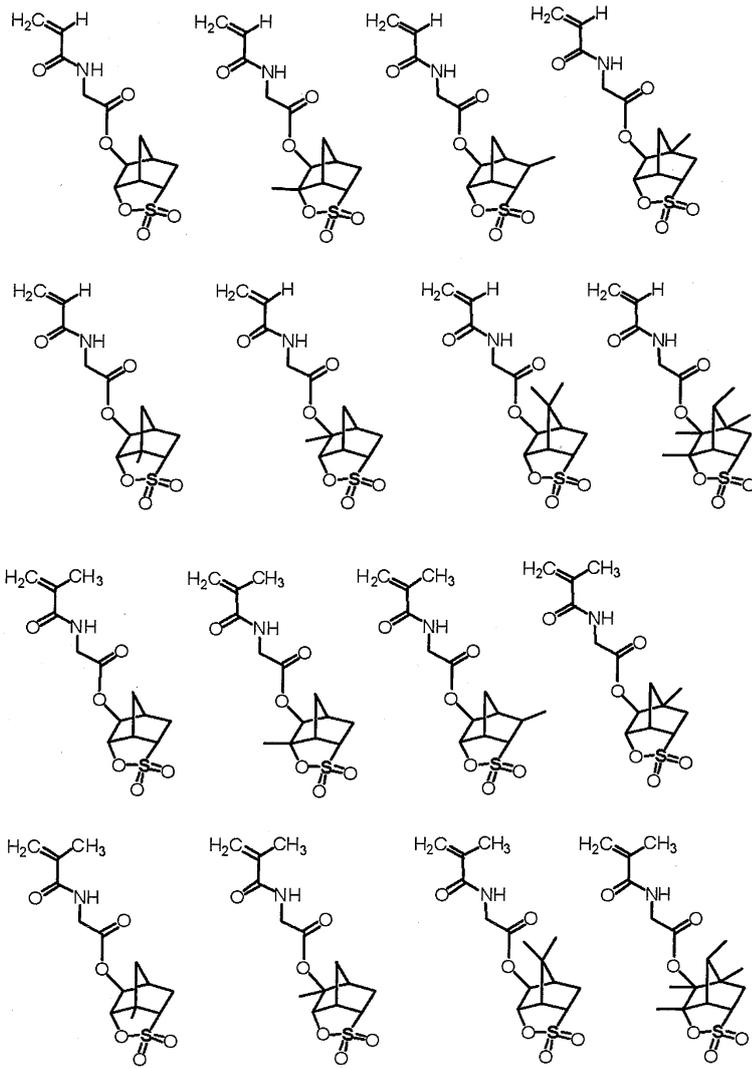
[0197] 화학식 a4-4로 나타내는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다.



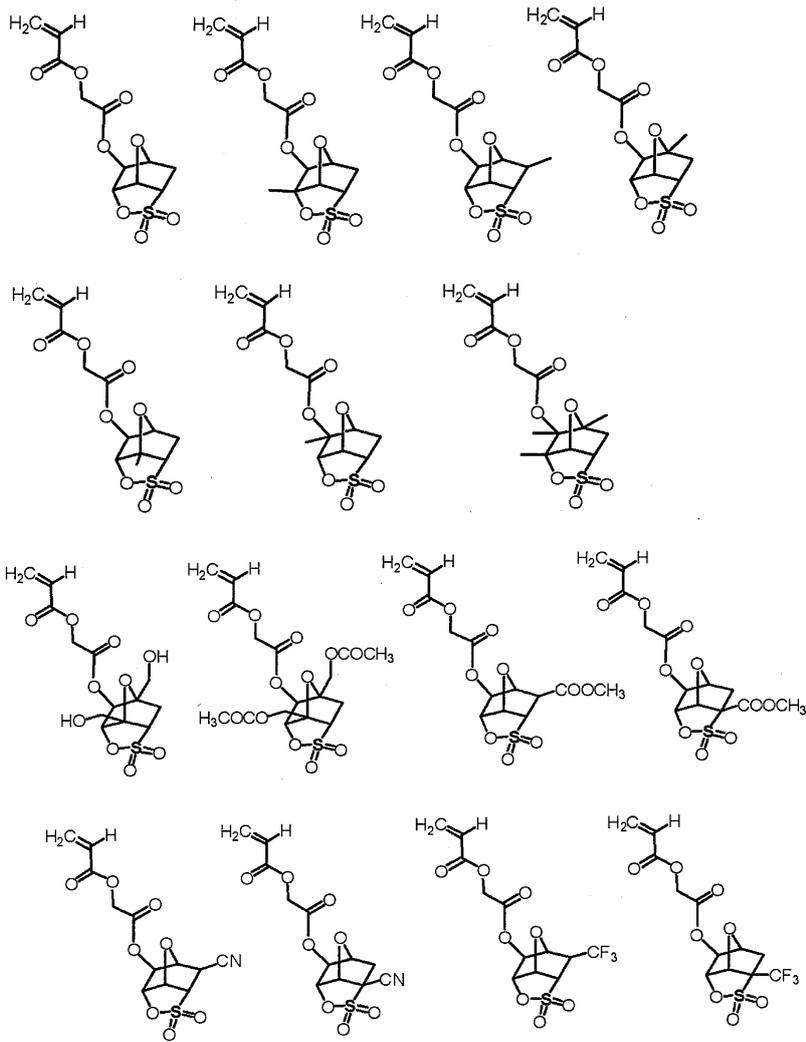
[0198]



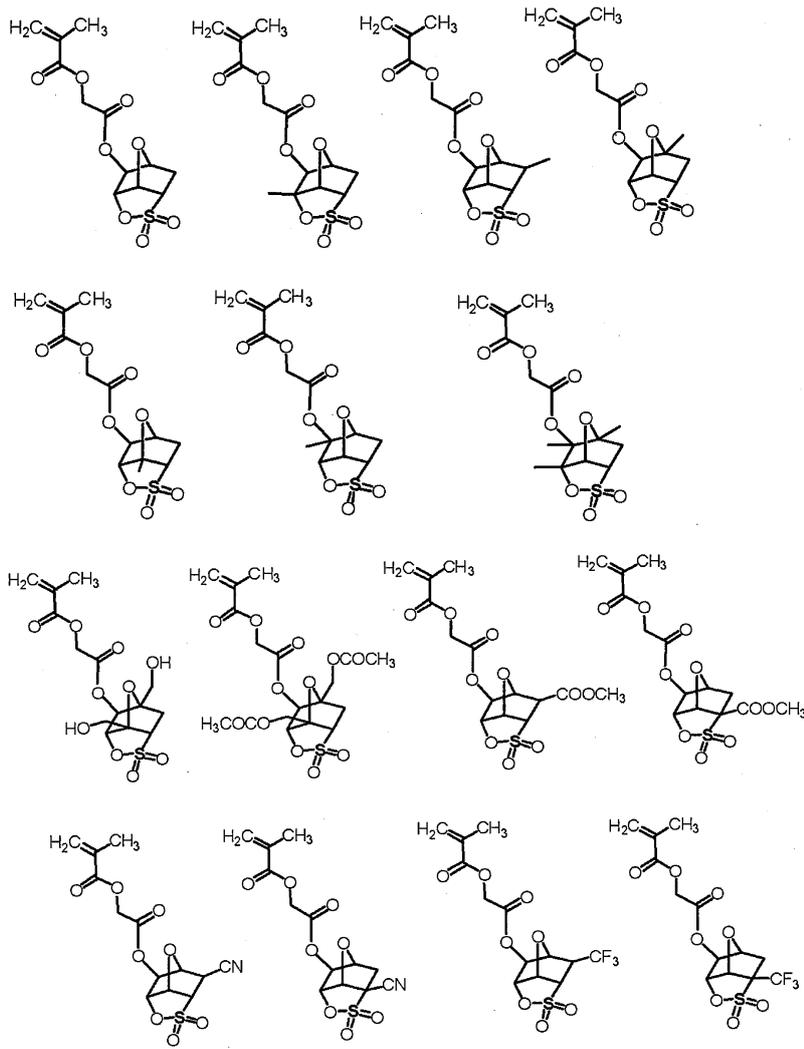
[0199]



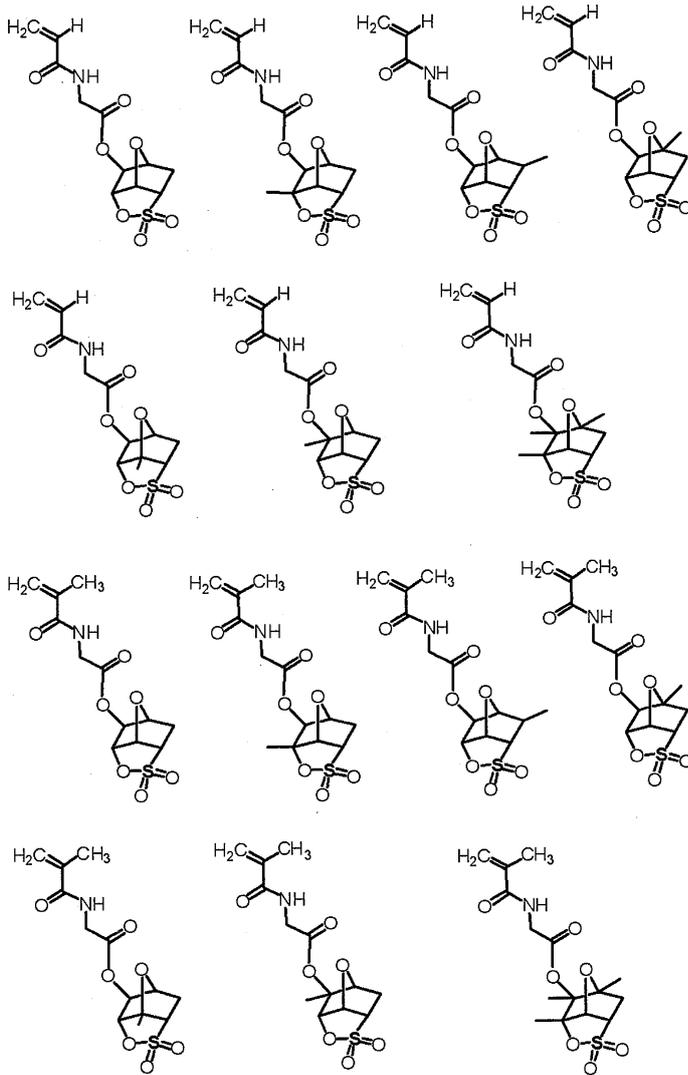
[0200]



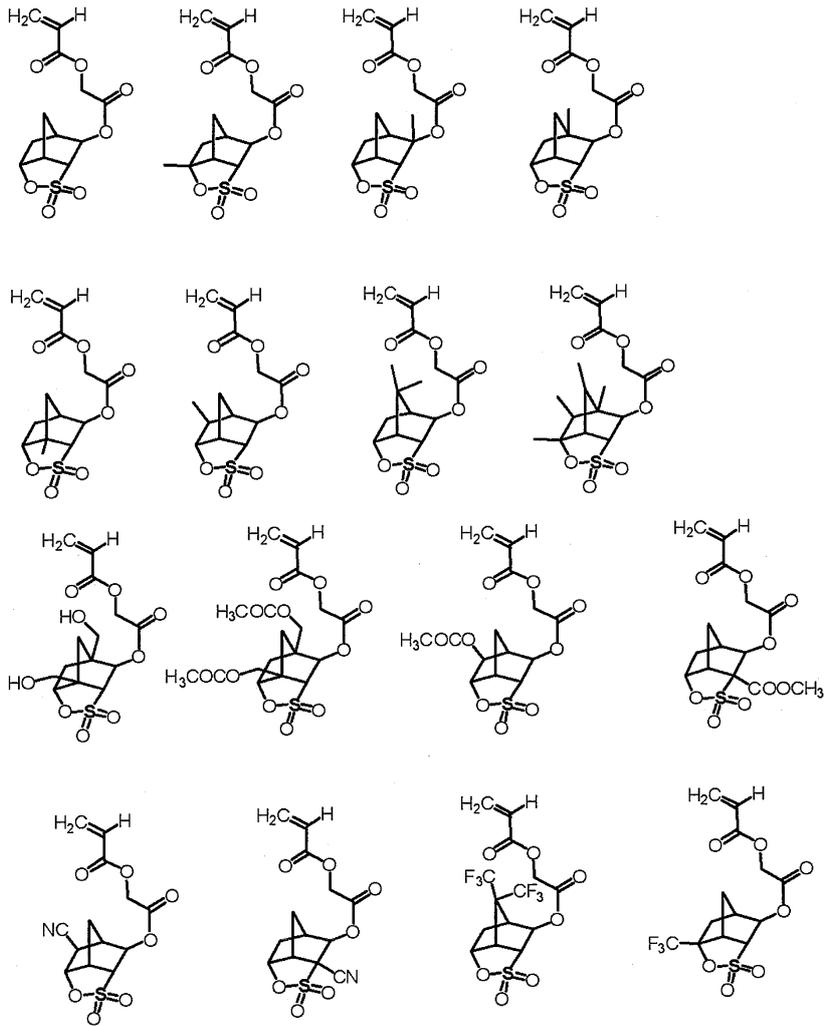
[0201]



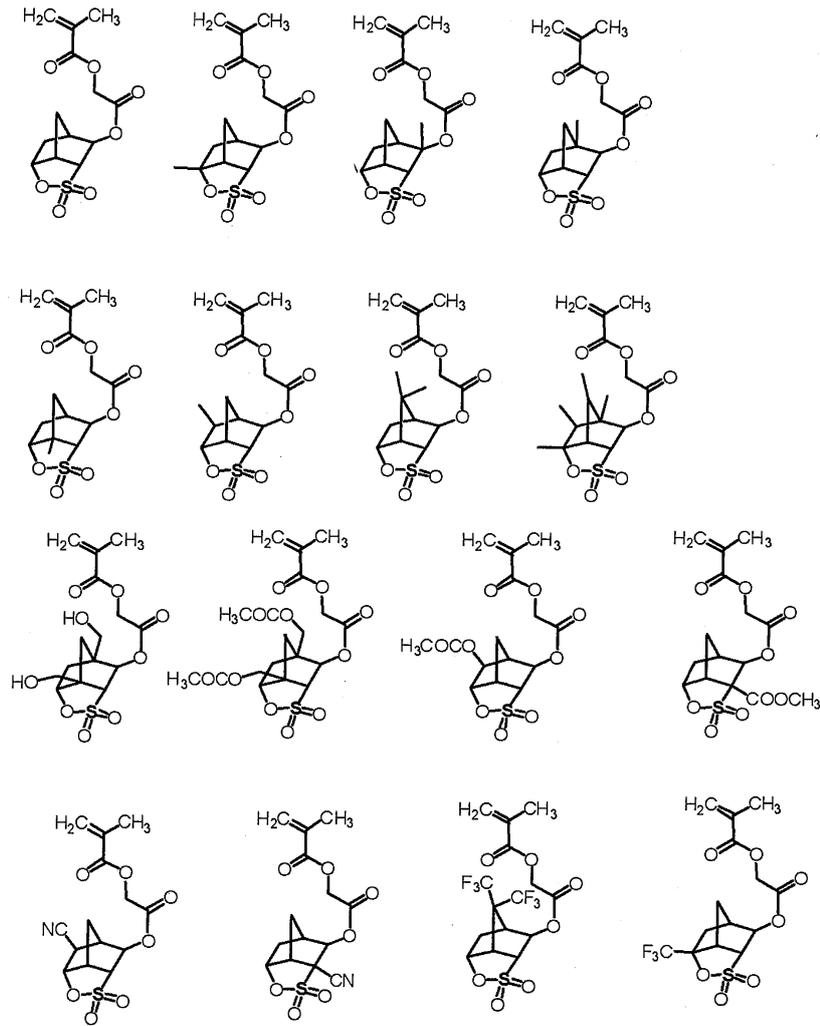
[0202]



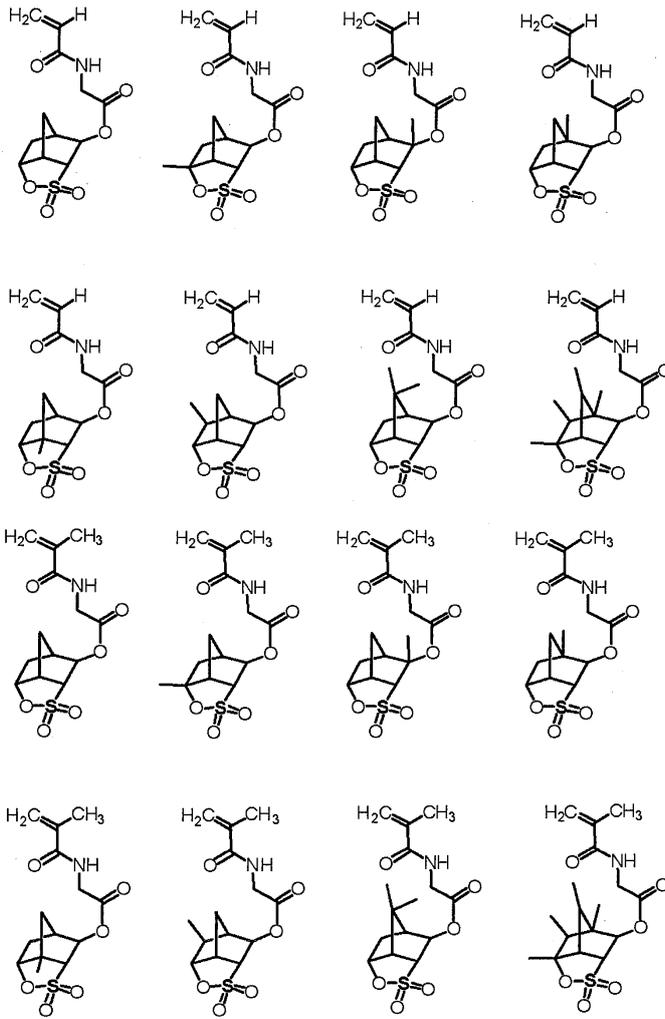
[0203]



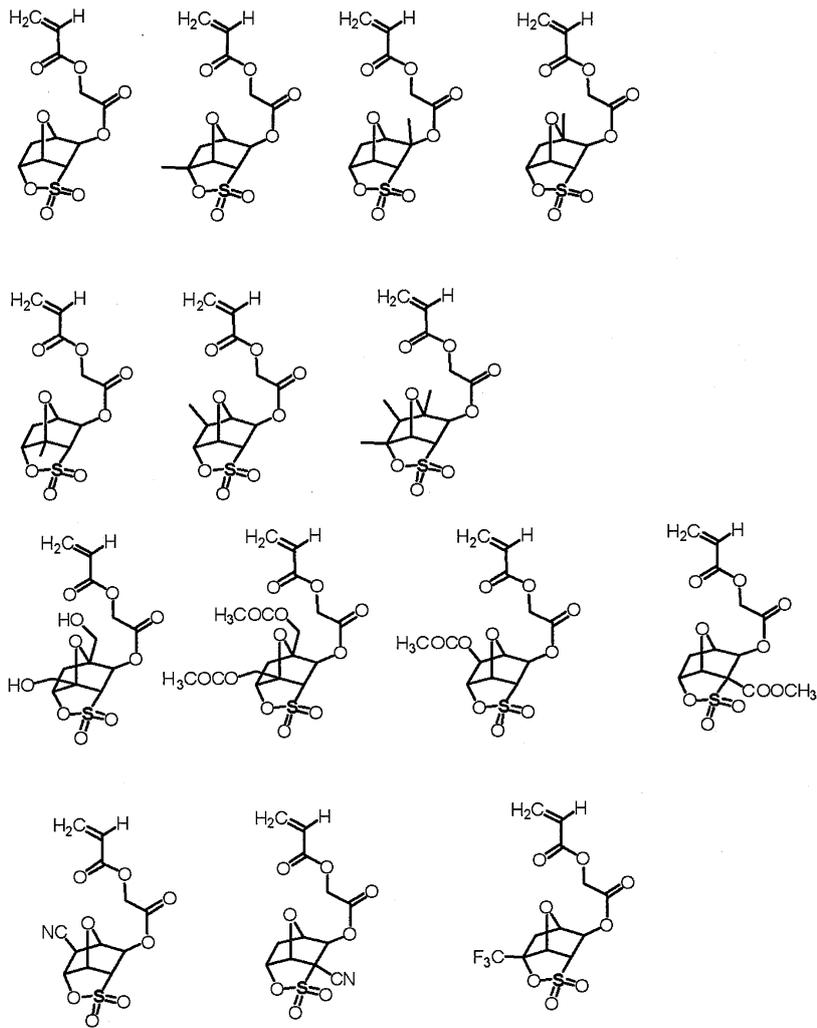
[0204]



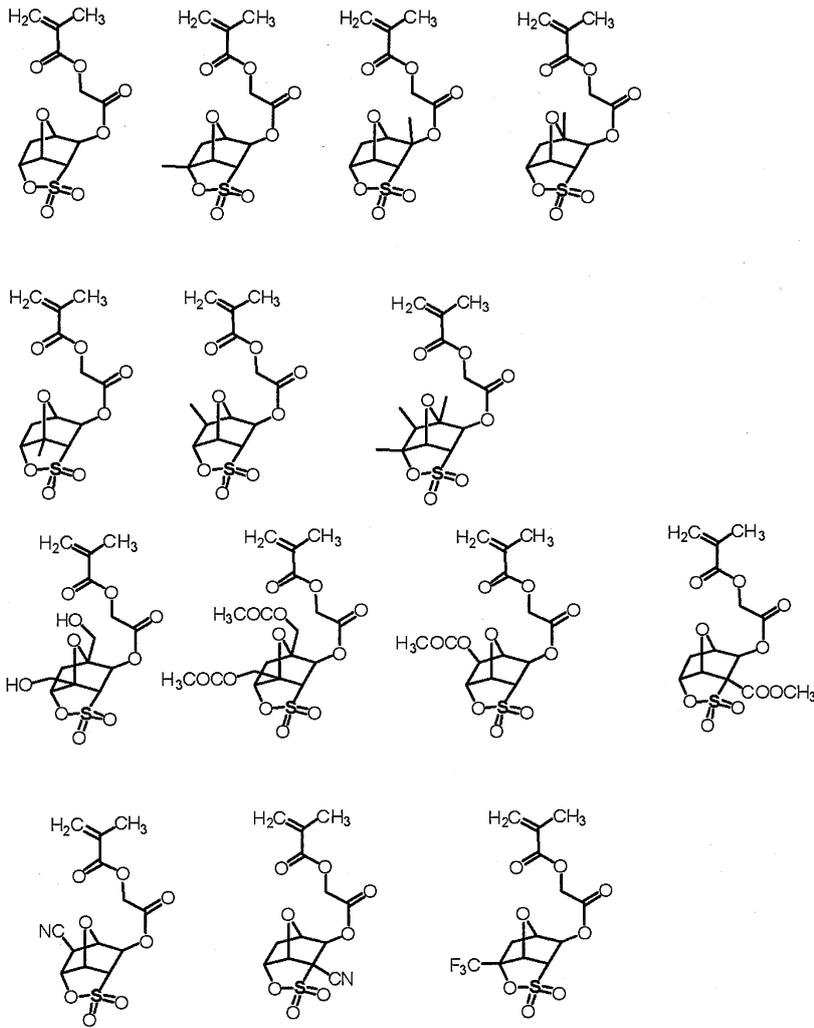
[0205]



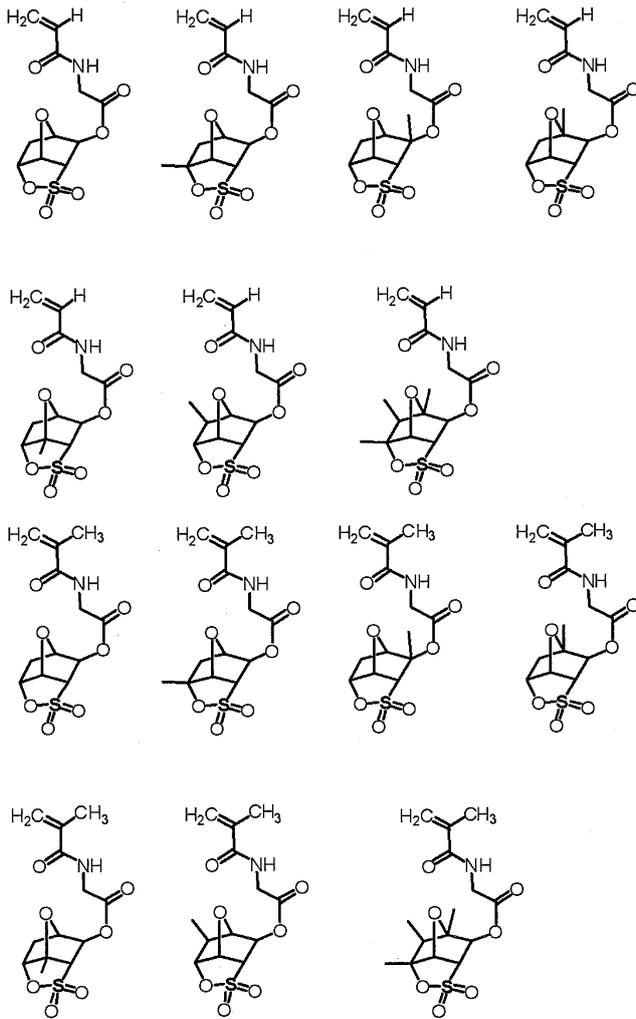
[0206]



[0207]



[0208]

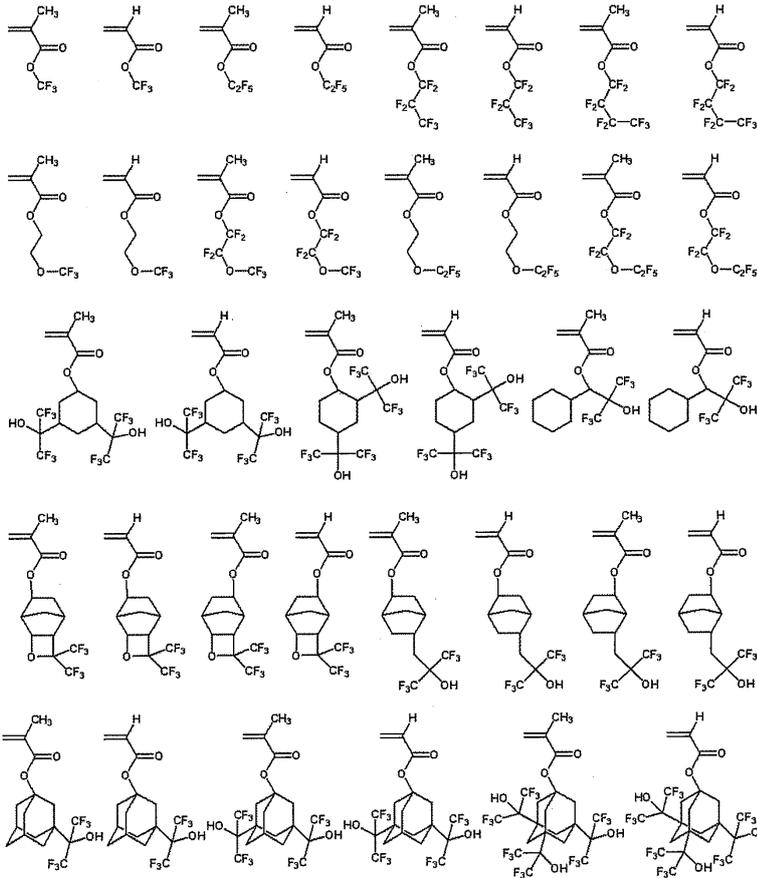


[0209]

[0210]

상기 수지가 화학식 a4-4로 나타내는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 이의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 물을 기준으로 일반적으로 2 내지 40mol%이고, 바람직하게는 3 내지 35mol%이고, 더욱 바람직하게는 5 내지 30mol%이다.

[0211] 산-불안정성 그룹을 갖지 않는 다른 단량체의 예는 하기 화학식들로 나타내는 불소-함유 단량체들을 포함한다.



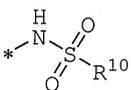
[0212]

[0213] 이들 중, 5-(3,3,3-트리플루오로-2-하이드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필)바이사이클로[2.2.1]헵트-2-일 아크릴레이트, 5-(3,3,3-트리플루오로-2-하이드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필)바이사이클로[2.2.1]헵트-2-일 메타크릴레이트, 6-(3,3,3-트리플루오로-2-하이드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필)바이사이클로[2.2.1]헵트-2-일 아크릴레이트, 5-(3,3,3-트리플루오로-2-하이드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필)바이사이클로[2.2.1]헵트-2-일 메타크릴레이트, 4,4-비스(트리플루오로메틸)-3-옥사트리사이클로[4.2.1.0^{2,5}]노닐 아크릴레이트 및 4,4-비스(트리플루오로메틸)-3-옥사트리사이클로[4.2.1.0^{2,5}]노닐 메타크릴레이트가 바람직하다.

[0214] 상기 수지가 상기 언급된 불소-함유 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 이의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 몰을 기준으로 일반적으로 1 내지 20mol%이고, 바람직하게는 2 내지 15mol%이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 10mol%이다.

[0215] 산-불안정성 그룹을 갖지 않는 다른 단량체의 예는 화학식 3으로 나타내는 그룹을 이의 측쇄에 갖는 단량체들을 포함한다:

[0216] [화학식 3]



[0217]

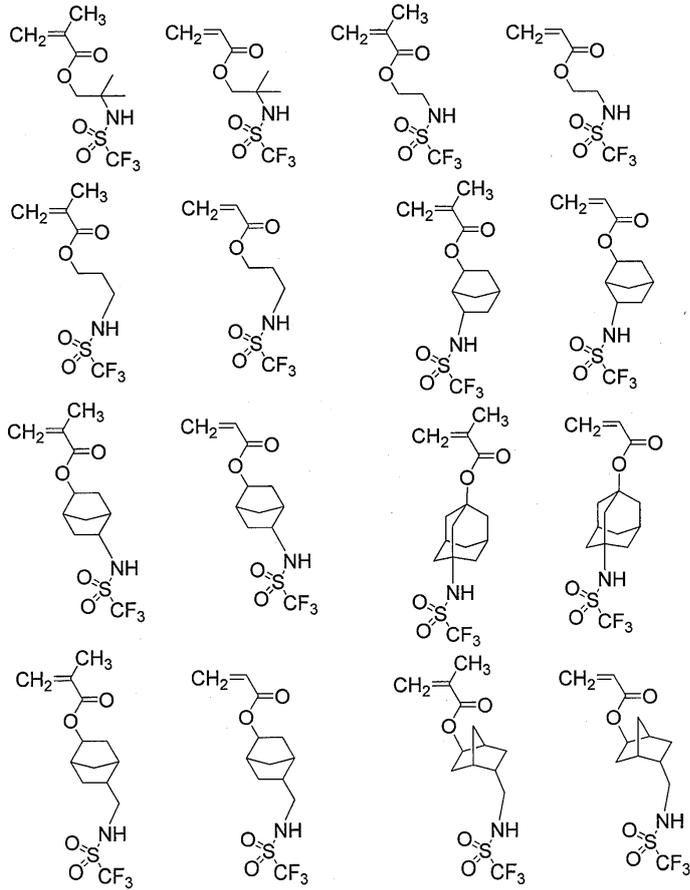
[0218] 상기 화학식 3에서,

[0219] R¹⁰은 C1-C6 불화 알킬 그룹을 나타낸다.

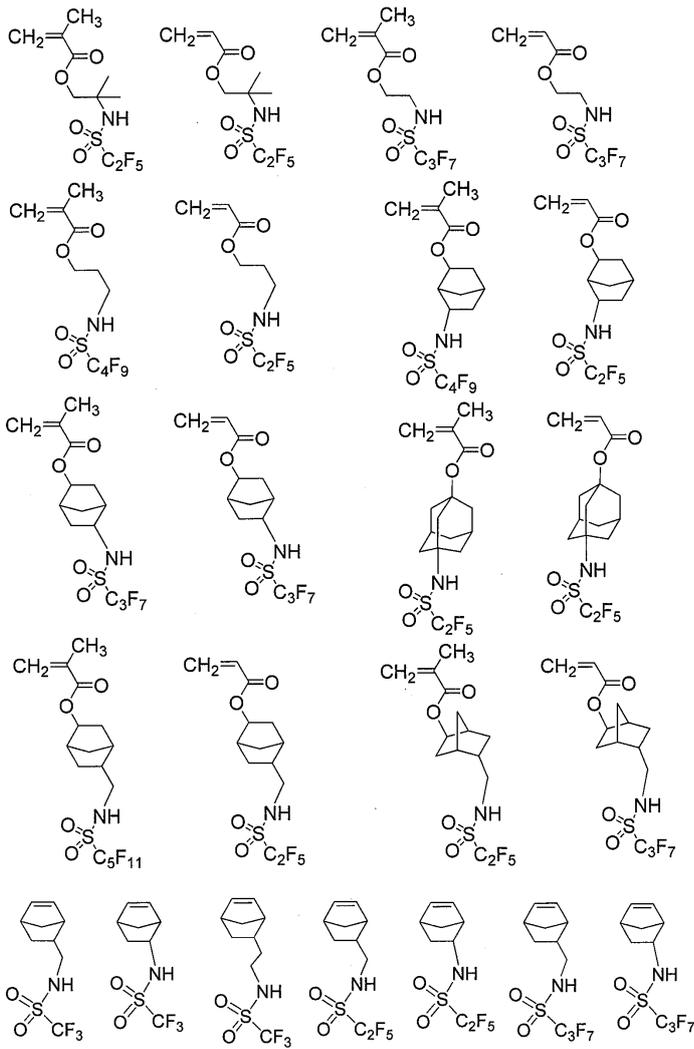
[0220] C1-C6 불화 알킬 그룹의 예는 디플루오로메틸 그룹, 트리플루오로메틸 그룹, 1,1-디플루오로에틸 그룹, 2,2-디플루오로에틸 그룹, 2,2,2-트리플루오로에틸 그룹, 퍼플루오로에틸 그룹, 1,1,2,2-테트라플루오로프로필 그룹, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로필 그룹, (퍼플루오로에틸)메틸 그룹, 1-(트리플루오로메틸)-1,2,2,2-테트라플루오로에틸 그룹, 퍼플루오로프로필 그룹, 1,1,2,2-테트라플루오로부틸 그룹, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로부틸

그룹, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸 그룹, 퍼플루오로부틸 그룹, 1,1-비스(트리플루오로메틸)-2,2,2-트리플루오로에틸 그룹, 2-(퍼플루오로프로필)에틸 그룹, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로펜틸 그룹, 퍼플루오로펜틸 그룹, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-데카플루오로펜틸 그룹, 1,1-비스(트리플루오로메틸)-2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 그룹, 퍼플루오로펜틸 그룹, 2-(퍼플루오로부틸)에틸 그룹, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-데카플루오로헥실 그룹, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-도데카플루오로헥실 그룹, (퍼플루오로펜틸)메틸 그룹 및 퍼플루오로헥실 그룹을 포함한다. 이들 중, C1-C4 불화 알킬 그룹이 바람직하고, 트리플루오로메틸 그룹, 퍼플루오로에틸 그룹 및 퍼플루오로프로필 그룹이 더욱 바람직하고, 트리플루오로메틸 그룹이 특히 바람직하다.

[0221] 화학식 3으로 나타내는 그룹을 이의 측쇄에 갖는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다.



[0222]



[0223]

[0224]

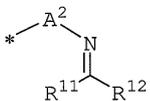
상기 수지가 화학식 3으로 나타내는 그룹을 이의 측쇄에 갖는 상기 언급된 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 이의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 몰을 기준으로 일반적으로 5 내지 90mol%이고, 바람직하게는 10 내지 80mol%이고, 더욱 바람직하게는 20 내지 70mol%이다.

[0225]

산-불안정성 그룹을 갖지 않는 다른 단량체의 예는 화학식 4로 나타내는 그룹을 이의 측쇄에 갖는 단량체를 포함한다:

[0226]

[화학식 4]



[0227]

[0228]

상기 화학식 4에서,

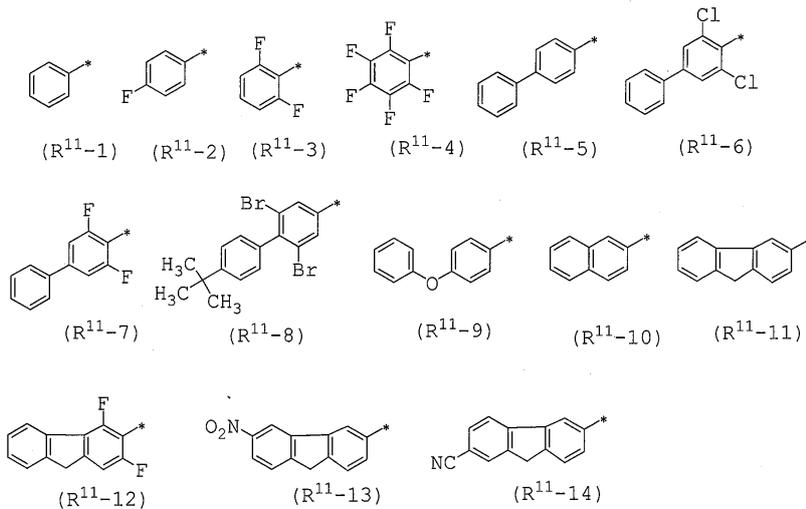
[0229]

R^{11} 은 하나 이상의 치환체를 가질 수 있는 C6-C12 방향족 탄화수소 그룹을 나타내고, R^{12} 은 하나 이상의 치환체를 가질 수 있고 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있는 C1-C12 탄화수소 그룹을 나타내고, A^2 는 단일 결합, $-(CH_2)_m-SO_2-O^*$ 또는 $-(CH_2)_m-CO-O^*$ (여기서, 하나 이상의 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-CO-$ 또는 $-SO_2-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 불소 원자로 대체될 수 있고, m 은 1 내지 12의 정수를 나타낸다)를 나타낸다.

[0230]

방향족 탄화수소 그룹의 치환체의 예는 C1-C4 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 이소프로필 그룹, 부틸 그룹, 이소부틸 그룹 및 3급-부틸 그룹, 할로겐 원자, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자 및 브롬 원자, 페닐 그룹, 니트로 그룹, 시아노 그룹, 하이드록실 그룹, 페녹시 그룹, 및 3급-부틸페닐 그룹을 포함한다.

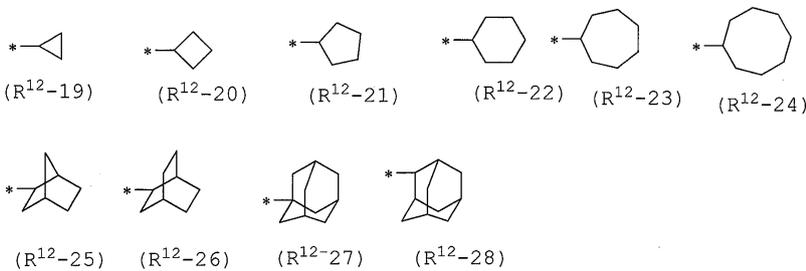
[0231] R¹¹의 예는 하기의 것들을 포함한다. 하기 화학식들에서, *는 -C(R¹²)=N에 대한 결합 위치를 나타낸다.



[0232]

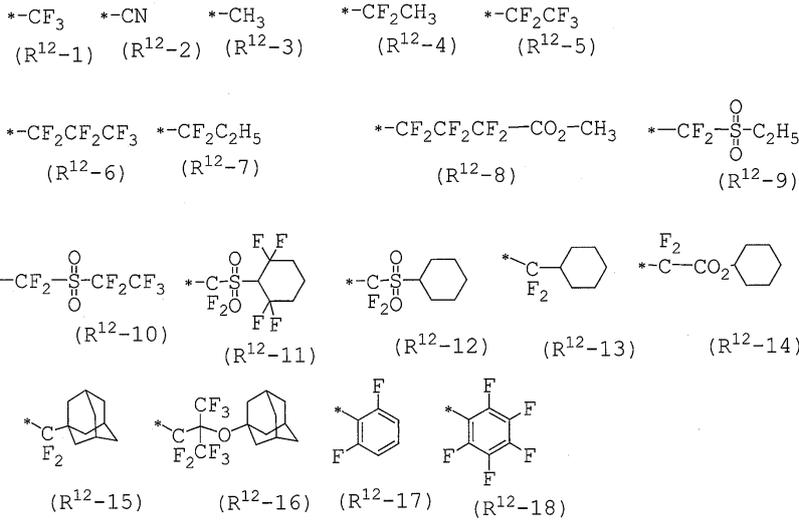
[0233] C1-C12 탄화수소 그룹의 예는 C1-C12 지방족 탄화수소 그룹, C3-C12 지환족 탄화수소 그룹 및 C6-C12 방향족 탄화수소 그룹을 포함한다. C1-C12 지방족 탄화수소 그룹의 예는 선형 지방족 탄화수소 그룹, 예를 들면, 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 헵틸 그룹, 옥틸 그룹, 노닐 그룹, 데실 그룹, 운데실 그룹 및 도데실 그룹, 및 측쇄 지방족 탄화수소 그룹, 예를 들면, 이소프로필 그룹, 2급-부틸 그룹, 3급-부틸 그룹, 메틸펜틸 그룹, 에틸펜틸 그룹, 메틸헥실 그룹, 에틸헥실 그룹, 프로필헥실 그룹 및 3급-옥틸 그룹을 포함한다. 측쇄 지방족 탄화수소 그룹이 바람직하고, 이소프로필 그룹, 2급-부틸 그룹, 3급-부틸 그룹 및 에틸헥실 그룹이 더욱 바람직하다.

[0234] C3-C12 지환족 탄화수소 그룹의 예는 하기의 것들을 포함한다. 하기 화학식들에서, *는 -C(R¹¹)=N에 대한 결합 위치를 나타낸다.



[0235]

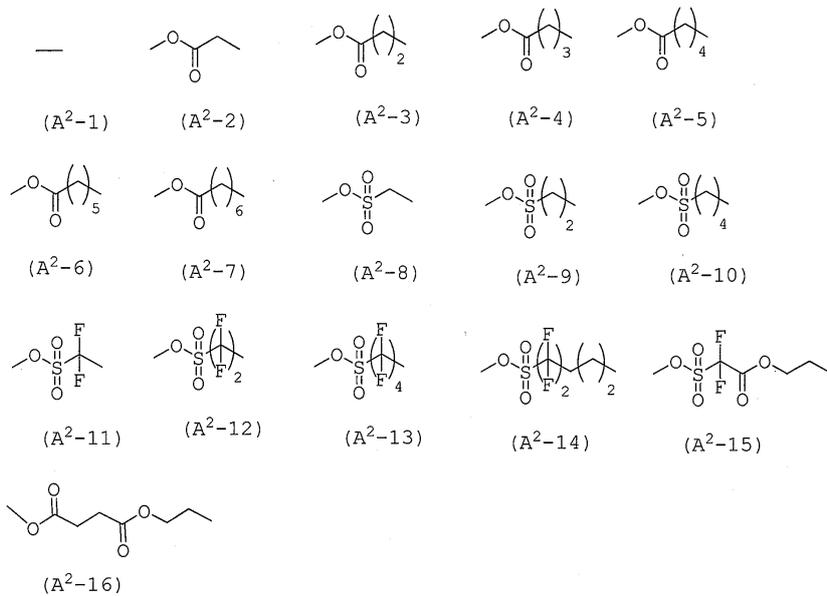
[0236] C1-C12 탄화수소 그룹은 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들면, 할로겐 원자, 황 원자, 산소 원자 및 질소 원자를 함유할 수 있고, 이는 또한 2개 이상의 헤테로원자를 조합하여 형성된 그룹, 예를 들면, -SO₂- 및 -CO-를 함유할 수 있다. 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 C1-C12 탄화수소 그룹의 예는 하기의 것들을 포함한다.



[0237]

[0238] C6-C12 방향족 탄화수소 그룹의 예는 R¹¹의 예와 동일한 것들을 포함한다.

[0239] A²의 예는 하기의 것들을 포함한다.

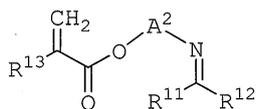


[0240]

[0241] 상기 화학식들에서, 화학식 A²-1로 나타내는 그룹은 단일 결합을 나타낸다.

[0242] 화학식 4로 나타내는 그룹을 갖는 단량체의 바람직한 예는 화학식 a6-1로 나타내는 단량체를 포함한다:

[0243] [화학식 a6-1]

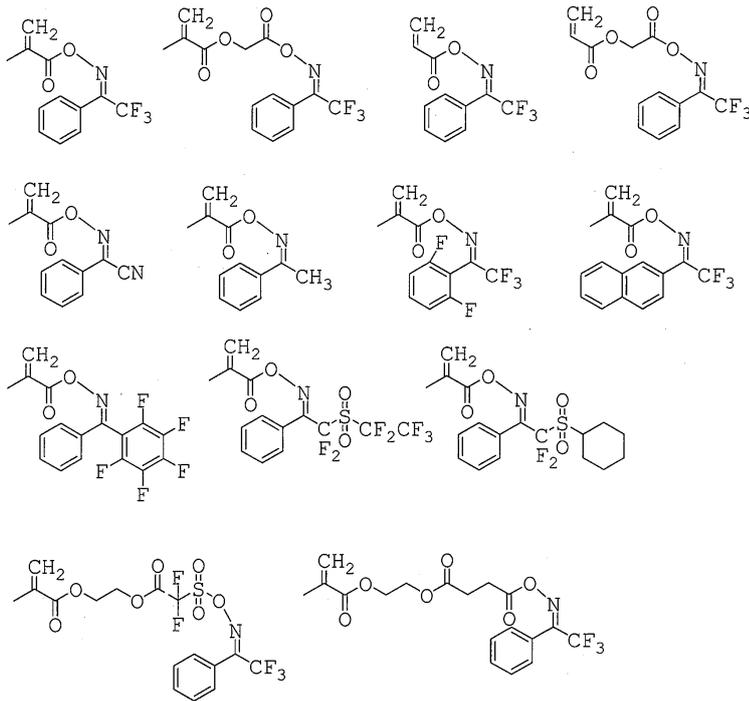


[0244]

[0245] 상기 화학식 a6-1에서,

[0246] A², R¹¹ 및 R¹²는 상기 정의된 바와 동일하고, R¹³은 수소 원자 또는 메틸 그룹을 나타낸다.

[0247] 화학식 a6-1로 나타내는 단량체의 예는 하기의 것들을 포함한다.



[0248]

[0249] 상기 수지가 화학식 4로 나타내는 그룹을 이의 측쇄에 갖는 상기 언급된 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 경우, 이의 함량은 수지의 모든 구조 단위의 총 물을 기준으로 일반적으로 5 내지 90mol%이고, 바람직하게는 10 내지 80mol%이고, 더욱 바람직하게는 20 내지 70mol%이다.

[0250] 바람직한 수지는 산-불안정성 그룹을 갖는 단량체로부터 유도된 구조 단위 및 산-불안정성 그룹을 갖지 않는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 수지이고, 더욱 바람직한 수지는 산-불안정성 그룹을 갖는 단량체로부터 유도된 구조 단위 및 하나 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 단량체 및/또는 락톤 환을 갖는 단량체로부터 유도된 구조 단위를 함유하는 수지이다. 산-불안정성 그룹을 갖는 단량체는 바람직하게는 화학식 a1-1로 나타내는 단량체이거나 화학식 a1-2로 나타내는 단량체이고, 더욱 바람직하게는 화학식 a1-1로 나타내는 단량체이다. 하나 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 단량체는 바람직하게는 화학식 a2-1로 나타내는 단량체이고, 락톤 환을 갖는 단량체는 바람직하게는 화학식 a3-1 또는 a3-2로 나타내는 단량체이다.

[0251] 상기 수지는 공지된 중합 방법, 예를 들면, 라디칼 중합에 따라 제조될 수 있다.

[0252] 상기 수지는 일반적으로 2,500 이상의 중량-평균 분자량, 바람직하게는 3,000 이상의 중량-평균 분자량 및 더욱 바람직하게는 4,000 이상의 중량-평균 분자량을 갖는다. 수지는 일반적으로 50,000 이하의 중량-평균 분자량, 바람직하게는 30,000 이하의 중량-평균 분자량, 더욱 바람직하게는 10,000 이하의 중량-평균 분자량을 갖는다. 중량-평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정할 수 있다.

[0253] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 일반적으로 고체 성분의 함을 기준으로 수지의 80질량% 이상 및 99질량% 이하를 포함한다.

[0254] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 산 발생제를 함유한다.

[0255] 산 발생제는 이 물질 자체 또는 이 물질을 함유하는 포토레지스트 조성물 상에 방사선, 예를 들면, 빛, 전자 빔 등이 가해질 때 분해되어 산을 생성시키는 물질이다. 산 발생체로부터 생성된 산은 수지 상에 작용하여 수지에 존재하는 산-불안정성 그룹을 절단시킨다.

[0256] 산 발생제의 예는 비이온성 산 발생제, 이온성 산 발생제 및 이들의 배합물을 포함한다. 비이온성 산 발생제의 예는 유기-할로겐 화합물, 설폰 화합물, 예를 들면, 디설폰, 케토설폰 및 설폰닐디아조메탄, 설폰네이트 화합물, 예를 들면, 2-니트로벤질설폰네이트, 방향족 설폰네이트, 옥심 설폰네이트, N-설폰닐옥시이미드, 설폰닐옥시케톤 및 디아조나프토퀴논 4-설폰네이트를 포함한다. 이온성 산 발생제의 예는 오늄 염 화합물, 예를 들면, 디아조늄 염, 포스포늄 염, 설폰늄 염 및 요오도늄 염을 포함한다. 오늄 염의 음이온의 예는 설폰산 음이

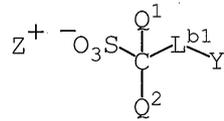
온, 설포닐이미드 음이온 및 설포놀메티드 음이온을 포함한다. 오늄 염 화합물이 바람직하다.

[0257] 산 발생제의 다른 예는 JP 63-26653 A, JP 55-164824 A, JP 62-69263 A, JP 63-146038 A, JP 63-163452 A, JP 62-153853 A, JP 63-146029 A, 미국 특허 제3,779,778호, 미국 특허 제3,849,137호, 독일 특허 제3914407호 및 유럽 특허 제126,712호에 기재된 산 발생제를 포함한다.

[0258] 불소-함유 산 발생제가 바람직하다.

[0259] 산 발생제의 바람직한 예는 화학식 B1으로 나타내는 염을 포함한다:

[0260] [화학식 B1]



[0261] 상기 화학식 B1에서,
 [0262] 상기 화학식 B1에서,

[0263] Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 C1-C6 퍼플루오로알킬 그룹을 나타내고,

[0264] L^{b1}은 단일 결합, 또는 하나 이상의 치환체를 가질 수 있는 C1-C17 포화 2가 탄화수소 그룹을 나타내고, 상기 포화 2가 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -O- 또는 -CO-로 대체될 수 있고,

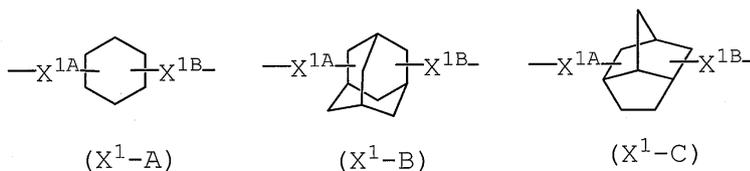
[0265] Y는 C1-C18 지방족 탄화수소 그룹 또는 C3-C18 포화 사이클릭 탄화수소 그룹을 나타내고, 상기 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 하나 이상의 치환체를 가질 수 있고, 상기 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -O-, -CO- 또는 -SO₂-로 대체될 수 있고,

[0266] Z⁺는 유기 양이온을 나타낸다.

[0267] C1-C6 퍼플루오로알킬 그룹의 예는 트리플루오로메틸 그룹, 펜타플루오로에틸 그룹, 헵타플루오로프로필 그룹, 노나플루오로부틸 그룹, 운데카플루오로펜틸 그룹 및 트리데카플루오로헥실 그룹을 포함하고, 트리플루오로메틸 그룹이 바람직하다. Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 바람직하게는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸 그룹을 나타내고, Q¹ 및 Q²는 더욱 바람직하게는 불소 원자이다.

[0268] C1-C17 포화 2가 탄화수소 그룹의 예는 C1-C17 알칸디일 그룹, 및 지환족 2가 탄화수소 그룹을 갖는 2가 그룹을 포함한다. 상기 알칸디일 그룹의 예는 선형 알칸디일 그룹, 예를 들면, 메틸렌 그룹, 에틸렌 그룹, 프로판-1,3-디일 그룹, 부탄-1,4-디일 그룹, 펜탄-1,5-디일 그룹, 헥산-1,6-디일 그룹, 헵탄-1,7-디일 그룹, 옥탄-1,8-디일 그룹, 노난-1,9-디일 그룹, 데칸-1,10-디일 그룹, 운데칸-1,11-디일 그룹, 도데칸-1,12-디일 그룹, 트리데칸-1,13-디일 그룹, 테트라데칸-1,14-디일 그룹, 펜타데칸-1,15-디일 그룹, 헥사데칸-1,16-디일 그룹 및 헵타데칸-1,17-디일 그룹, 상기 언급된 선형 알칸디일 그룹의 하나 이상의 수소 원자를 C1-C4 알킬 그룹으로 대체하여 형성된 측쇄 알칸디일 그룹, 및

[0269] 지환족 2가 탄화수소 그룹을 갖는 2가 그룹, 예를 들면, 화학식 X¹-A 내지 X¹-C로 나타내는 하기 그룹들을 포함한다:



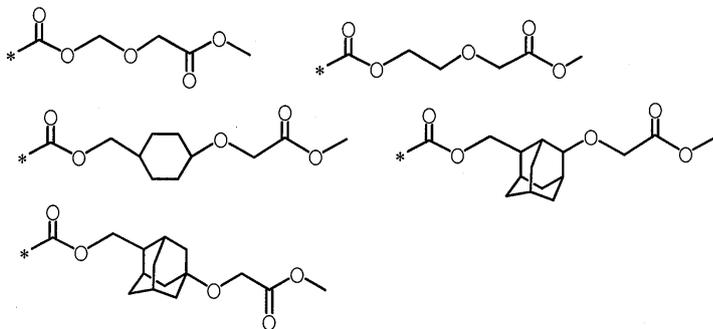
[0270] 상기 화학식 X¹-A 내지 X¹-C에서,
 [0271] 상기 화학식 X¹-A 내지 X¹-C에서,

[0272] X^{1A} 및 X^{1B}는 각각 독립적으로 하나 이상의 치환체를 가질 수 있는 C1-C6 알킬렌 그룹을 나타내고, 단, 화학식 X¹-A, X¹-B 또는 X¹-C로 나타내는 그룹의 총 탄소수는 1 내지 17이다.

[0273] C1-C6 알킬렌 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -O- 또는 -CO-로 대체될 수 있다.

[0274] 하나 이상의 -CH₂-가 -O- 또는 -CO-로 대체된 C1-C17 포화 탄화수소 그룹의 예는, *-CO-O-L^{b2}-, *-CO-O-L^{b4}-CO-O-L^{b3}-, *-L^{b5}-O-CO-, *-L^{b7}-O-L^{b6}-, *-CO-O-L^{b8}-O-, 및 *-CO-O-L^{b10}-O-L^{b9}-CO-O-(여기서 L^{b2}는 단일 결합 또는 C1-C15 알칸디일 그룹을 나타내고, L^{b3}은 단일 결합 또는 C1-C12 알칸디일 그룹을 나타내고, L^{b4}는 단일 결합 또는 C1-C13 알칸디일 그룹을 나타내고, 단, L^{b3}와 L^{b4}의 총 탄소수는 1 내지 13이고, L^{b5}는 C1-C15 알칸디일 그룹을 나타내고, L^{b6}은 C1-C15 알칸디일 그룹을 나타내고, L^{b7}은 C1-C15 알칸디일 그룹을 나타내고, 단, L^{b6}과 L^{b7}의 총 탄소수는 1 내지 16이고, L^{b8}은 C1-C14 알칸디일 그룹을 나타내고, L^{b9}는 C1-C11 알칸디일 그룹을 나타내고, L^{b10}은 C1-C11 알칸디일 그룹을 나타내고, 단, L^{b9}와 L^{b10}의 총 탄소수는 1 내지 12이고, *는 -C(Q¹)(Q²)-에 대한 결합 위치를 나타낸다)를 포함한다. 이들 중에, *-CO-O-L^{b2}-, *-CO-O-L^{b4}-CO-O-L^{b3}-, *-L^{b5}-O-CO- 및 *-L^{b7}-O-L^{b6}-이 바람직하고, *-CO-O-L^{b2}- 및 *-CO-O-L^{b4}-CO-O-L^{b3}-이 더욱 바람직하고, *-CO-O-L^{b2}-가 보다 더욱 바람직하고, L^{b2}가 단일 결합 또는 -CH₂-인 *-CO-O-L^{b2}-가 특히 바람직하다.

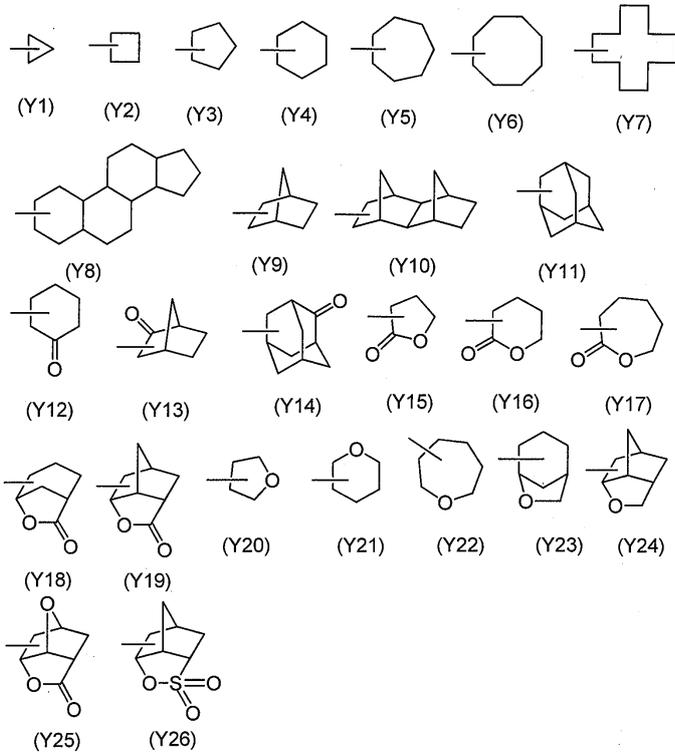
[0275] *-CO-O-L^{b2}-의 예는 *-CO-O- 및 *-CO-O-CH₂-를 포함한다. *-CO-O-L^{b4}-CO-O-L^{b3}-의 예는 *-CO-O-CH₂-CO-O-, *-CO-O-(CH₂)₂-CO-O-, *-CO-O-(CH₂)₃-CO-O-, *-CO-O-(CH₂)₄-CO-O-, *-CO-O-(CH₂)₆-CO-O-, *-CO-O-(CH₂)₈-CO-O-, *-CO-O-CH₂-CH(CH₃)-CO-O- 및 *-CO-O-CH₂-C(CH₃)₂-CO-O-를 포함한다. *-L^{b5}-O-CO-의 예는 *-CH₂-O-CO-, *-(CH₂)₂-O-CO-, *-(CH₂)₃-O-CO-, *-(CH₂)₄-O-CO-, *-(CH₂)₆-O-CO- 및 *-(CH₂)₈-O-CO-를 포함한다. *-L^{b7}-O-L^{b6}-의 예는 *-CH₂-O-CH₂-를 포함한다. *-CO-O-L^{b8}-O-의 예는 *-CO-O-CH₂-O-, *-CO-O-(CH₂)₂-O-, *-CO-O-(CH₂)₃-O-, *-CO-O-(CH₂)₄-O- 및 *-CO-O-(CH₂)₆-O-를 포함한다. *-CO-O-L^{b10}-O-L^{b9}-CO-O-의 예는 하기의 것들을 포함한다.



[0276] Y 중의 치환체의 예는 할로겐 원자, 하이드록실 그룹, 옥소 그룹, 글리시딜옥시 그룹, C2-C4 아실 그룹, C1-C12 알콕시 그룹, C2-C7 알콕시카보닐 그룹, C1-C12 지방족 탄화수소 그룹, C1-C12 하이드록시-함유 지방족 탄화수소 그룹, C3-C16 포화 사이클릭 탄화수소 그룹, C6-C18 방향족 탄화수소 그룹, C7-C21 아르알킬 그룹 및 -(CH₂)_{j2}-O-CO-R^{b1}-(여기서, R^{b1}은 C1-C16 지방족 탄화수소 그룹, C3-C16 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 C6-C18 방향족 탄화수소 그룹을 나타내고, j2는 0 내지 4의 정수를 나타낸다)을 포함한다. 할로겐 원자의 예는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 포함한다. 아실 그룹의 예는 아세틸 그룹 및 프로피오닐 그룹을 포함하고, 알콕시 그룹의 예는 메톡시 그룹, 에톡시 그룹, 프로폭시 그룹, 이소프로폭시 그룹 및 부톡시 그룹을 포함한다. 알콕시카보닐 그룹의 예는 메톡시카보닐 그룹, 에톡시카보닐 그룹, 프로폭시카보닐 그룹, 이소프로폭시카보닐 그룹 및 부톡시카보닐 그룹을 포함한다. 지방족 탄화수소 그룹의 예는 상기와 동일한 것을 포함한다. 하이드록실-함유 지방족 탄화수소 그룹의 예는 하이드록시메틸 그룹을 포함한다. C3-C16 포화 사이클릭 탄화수소 그룹의 예는 상기와 동일한 것을 포함하고, 방향족 탄화수소 그룹의 예는 페닐 그룹, 나프틸 그룹, 안트라닐 그룹, p-메틸페닐 그룹, p-3급-부틸페닐 그룹 및 p-아다만틸페닐 그룹을 포함한다. 아르알킬 그룹의 예는 벤질 그룹, 펜에틸 그룹, 페닐프로필 그룹, 트리틸 그룹, 나프틸메틸 그룹 및 나프틸에틸 그룹을 포함

한다.

[0278] Y로 나타내는 C1-C18 지방족 탄화수소 그룹의 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 이소프로필 그룹, 부틸 그룹, 이소부틸 그룹, 2급-부틸 그룹, 3급-부틸 그룹, 펜틸 그룹, 네오펜틸 그룹, 1-메틸부틸 그룹, 2-메틸부틸 그룹, 1,2-디메틸프로필 그룹, 1-에틸프로필 그룹, 헥실 그룹, 1-메틸헥실 그룹, 헵틸 그룹, 옥틸 그룹, 2-에틸헥실 그룹, 노닐 그룹, 데실 그룹, 운데실 그룹 및 도데실 그룹을 포함하고, C1-C6 알킬 그룹이 바람직하다. Y로 나타내는 C3-C18 포화 사이클릭 탄화수소 그룹의 예는 화학식 Y1 내지 Y26으로 나타내는 그룹들을 포함한다:

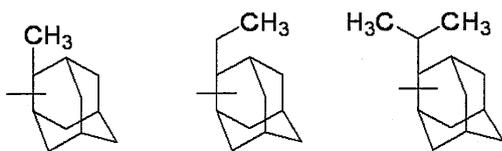


[0279]

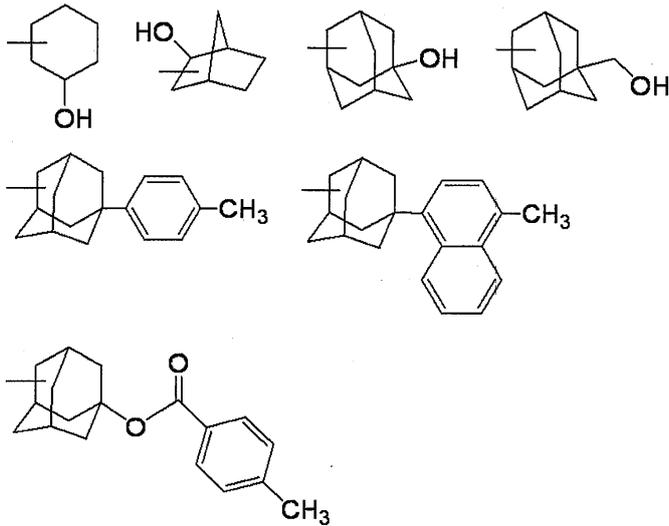
[0280] 이들 중에, 화학식 Y1 내지 Y19로 나타내는 그룹들이 바람직하고, 화학식 Y11, Y14, Y15 및 Y19로 나타내는 그룹들이 더욱 바람직하다. 화학식 Y11 및 Y14로 나타내는 그룹들이 특히 바람직하다.

[0281]

하나 이상의 치환체를 갖는 Y의 예는 하기의 것들을 포함한다:



[0282]



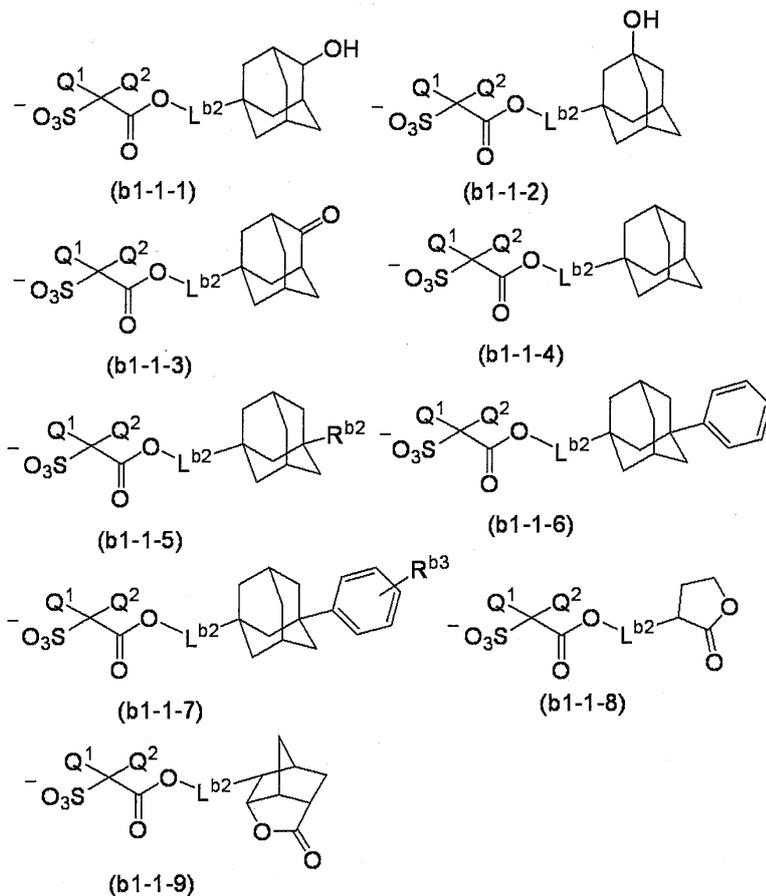
[0283]

[0284]

Y는 바람직하게는 하나 이상의 치환체를 가질 수 있는 아다만틸 그룹이고, 더욱 바람직하게는 아다만틸 그룹 또는 하이드록시아다만틸 그룹이다.

[0285]

화학식 B1으로 나타내는 산 발생체의 설펡산 음이온들 중에, 상기 언급된 화학식 b1-1로 나타내는 그룹을 갖는 설펡산 음이온이 바람직하고, 화학식 b1-1-1 내지 b1-1-9로 나타내는 음이온들이 더욱 바람직하다.



[0286]

[0287]

상기 화학식 b1-1-1 내지 b1-1-9에서,

[0288]

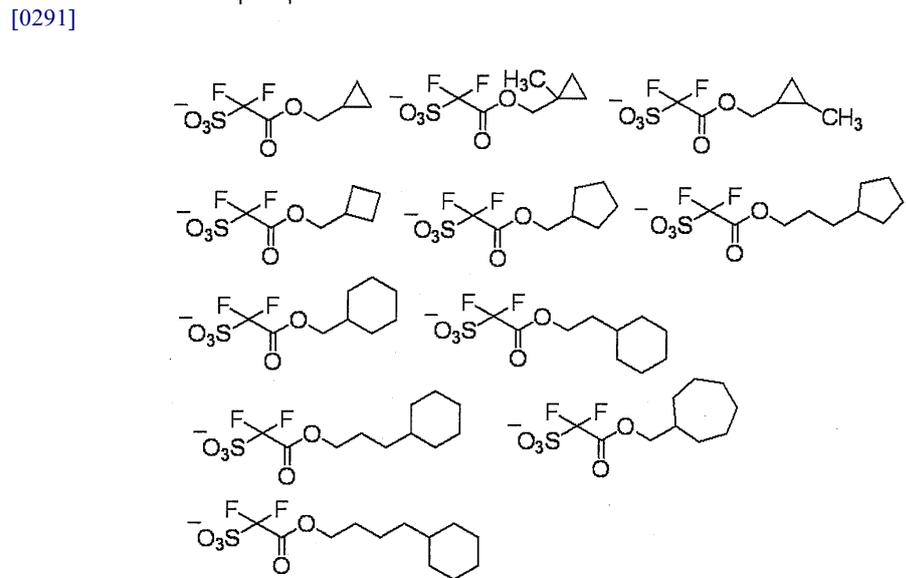
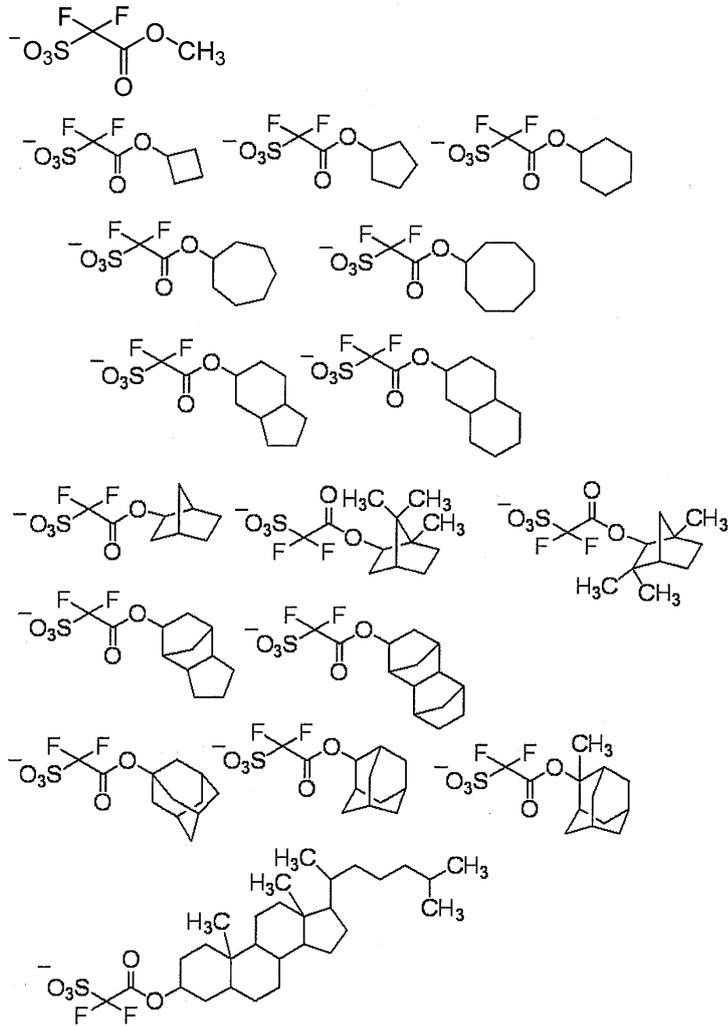
Q^1 , Q^2 및 L^{b2} 는 상기 정의된 바와 동일하고, R^{b2} 및 R^{b3} 은 각각 독립적으로 Y로 나타내는 지방족 탄화수소 그룹 또는 지환족 탄화수소 그룹의 치환체와 동일한 것을 나타낸다.

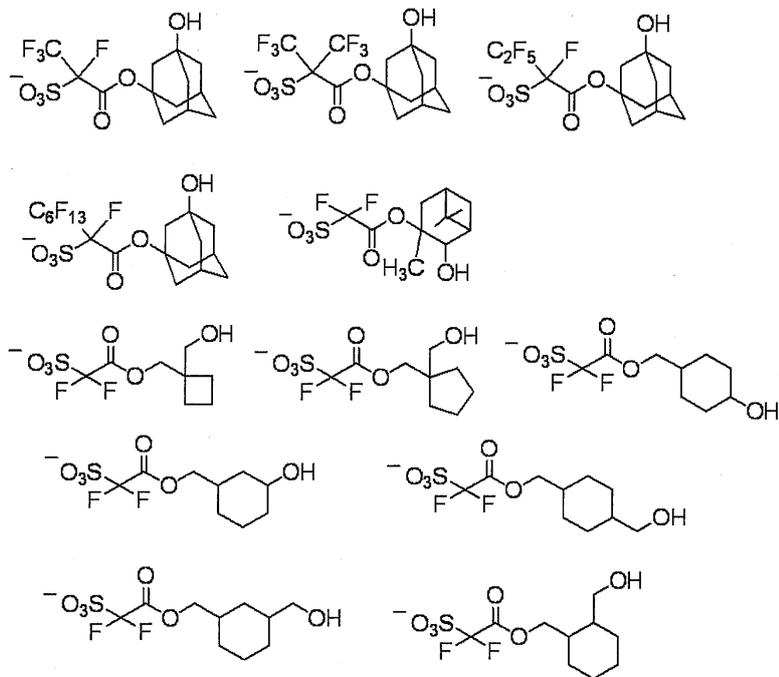
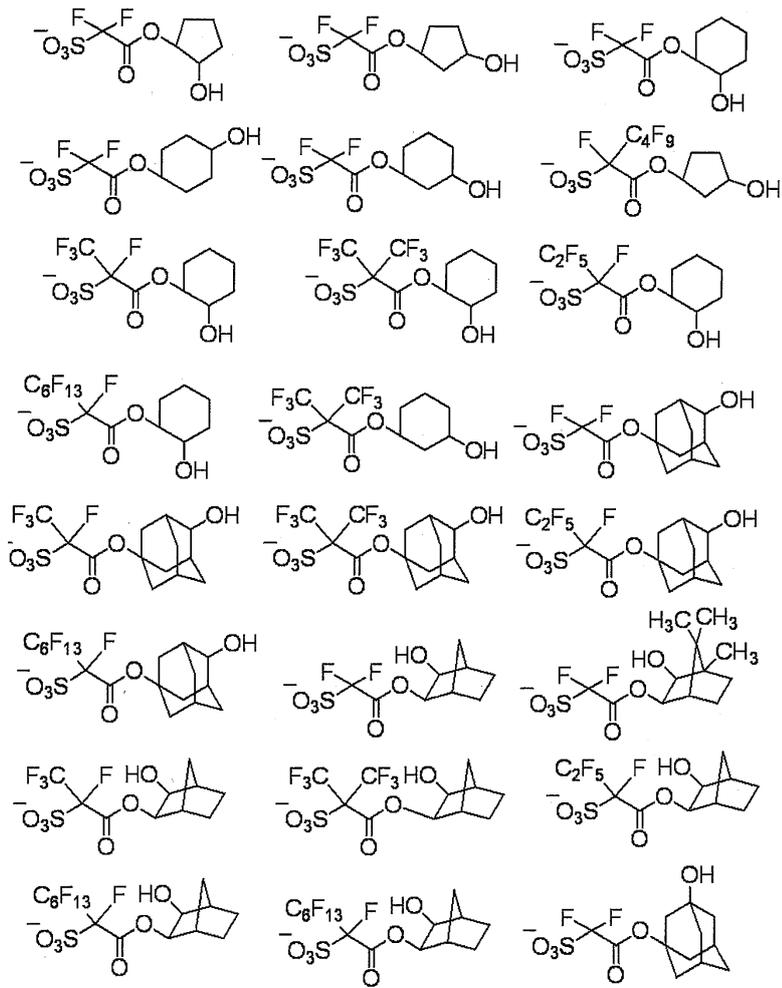
[0289]

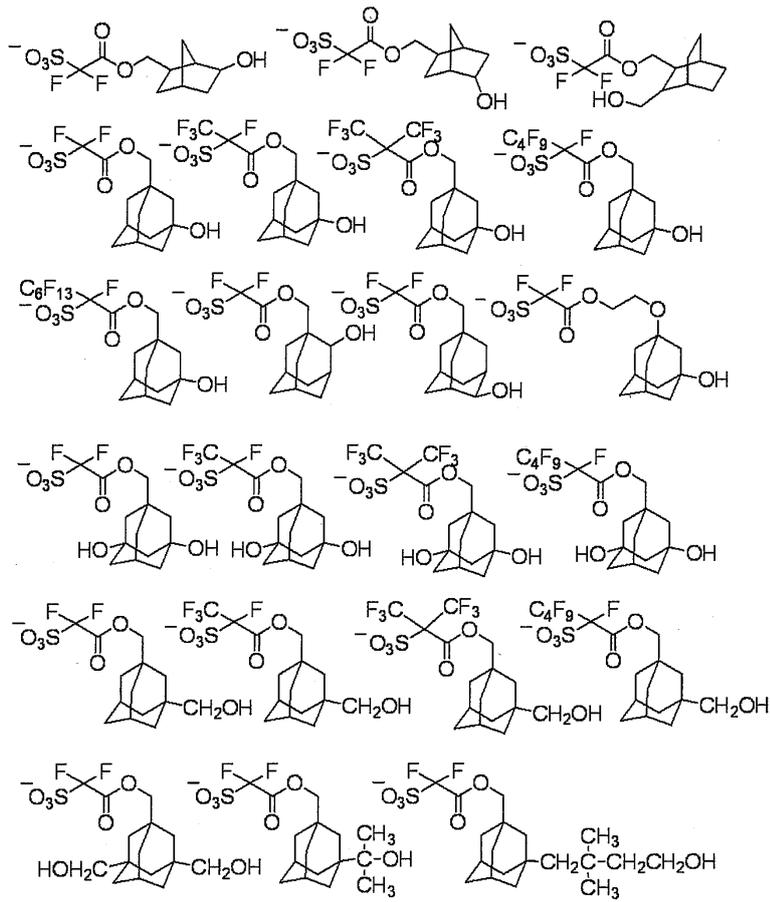
R^{b2} 및 R^{b3} 이 각각 독립적으로 C1-C4 지방족 탄화수소 그룹 또는 하이드록실 그룹을 나타내는 것이 바람직하고,

R^{b2} 및 R^{b3} 이 각각 독립적으로 메틸 그룹 또는 하이드록실 그룹을 나타내는 것이 더욱 바람직하다.

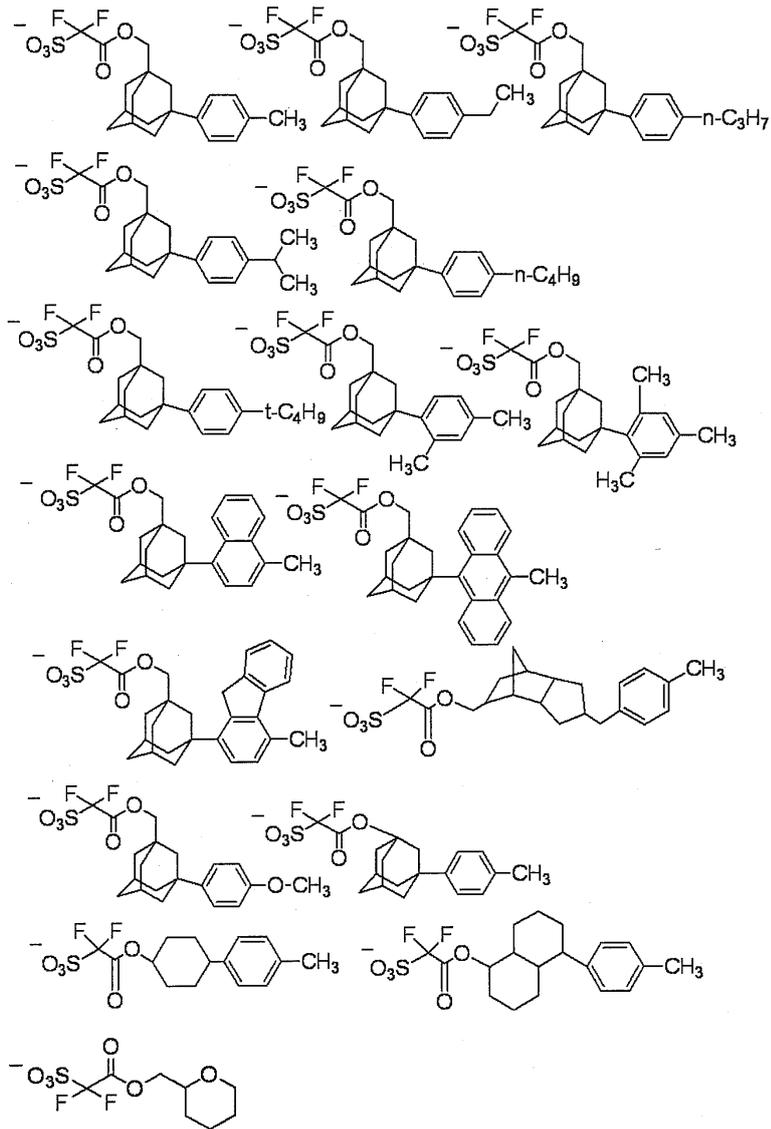
[0290] 설펜산 음이온의 구체적인 예는 하기의 것들을 포함한다.



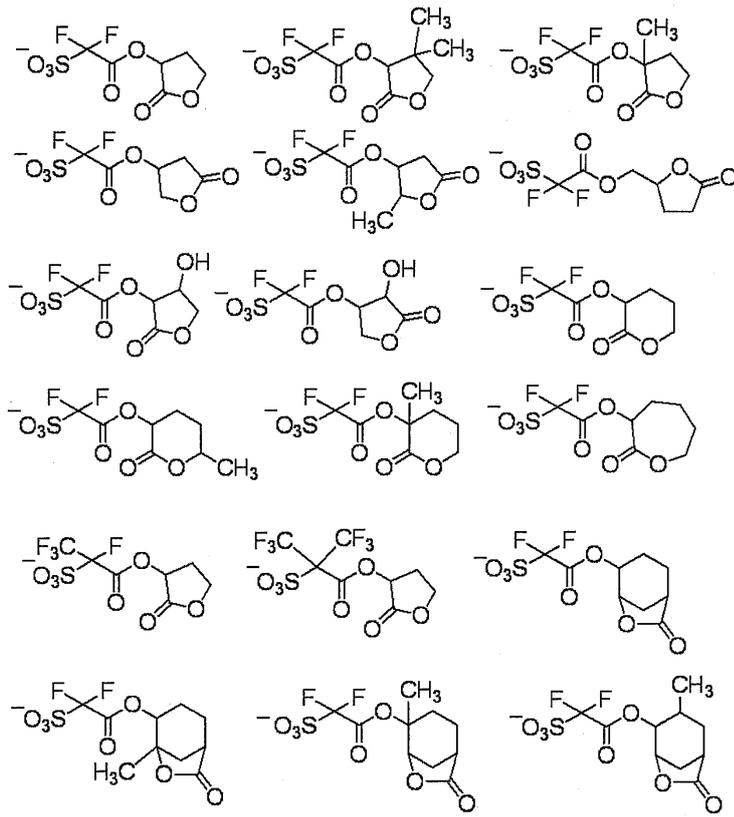




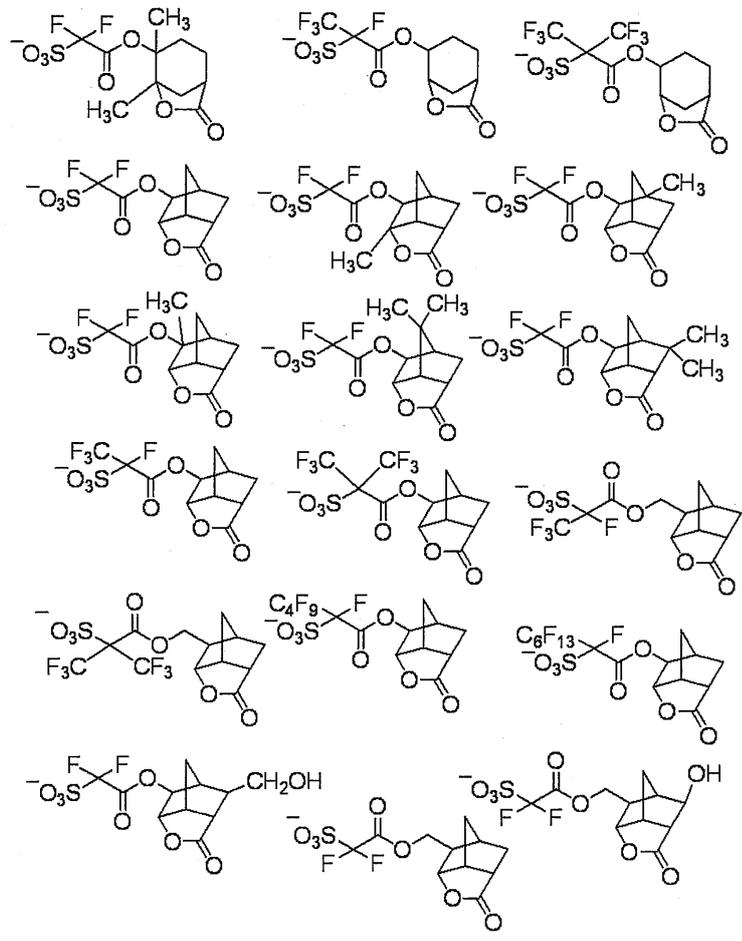
[0297]



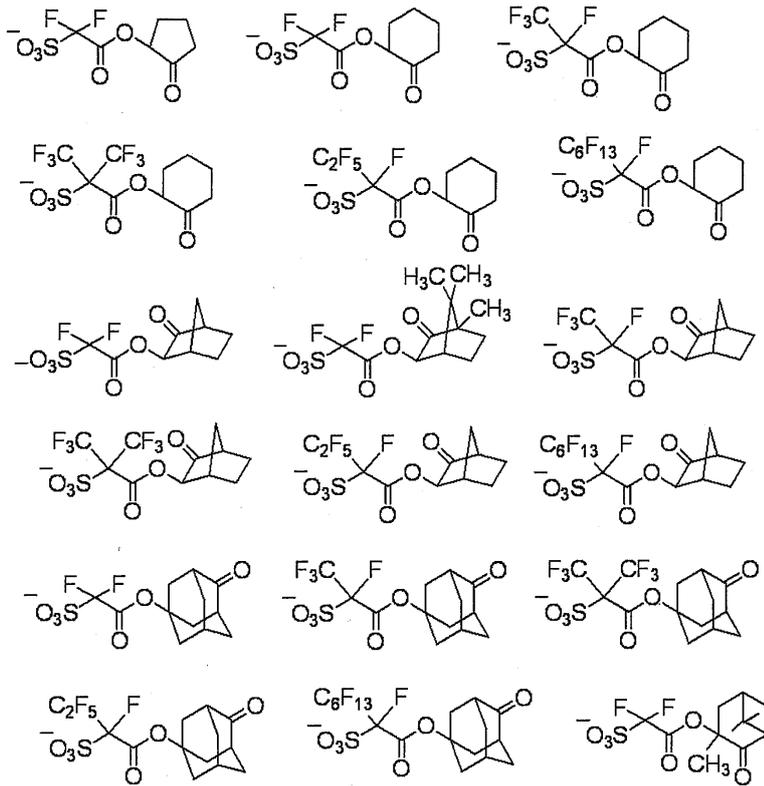
[0298]



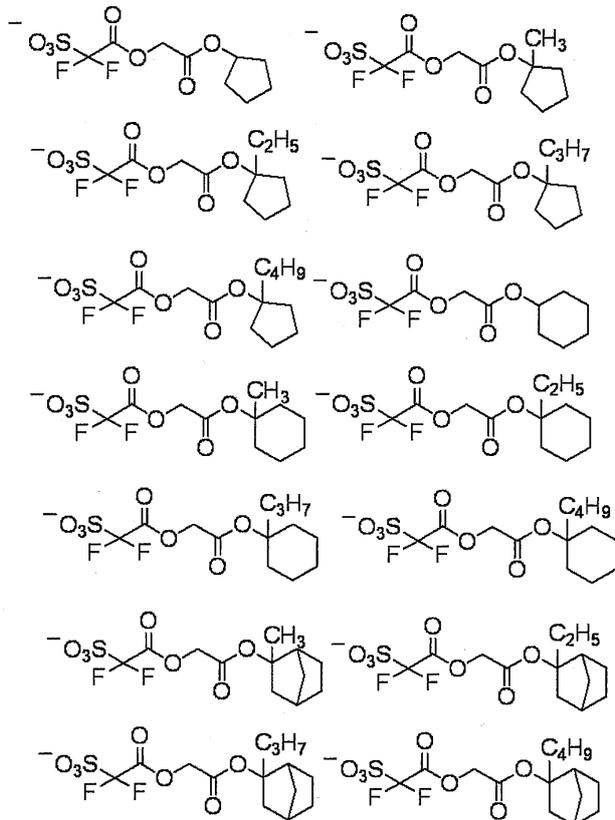
[0299]



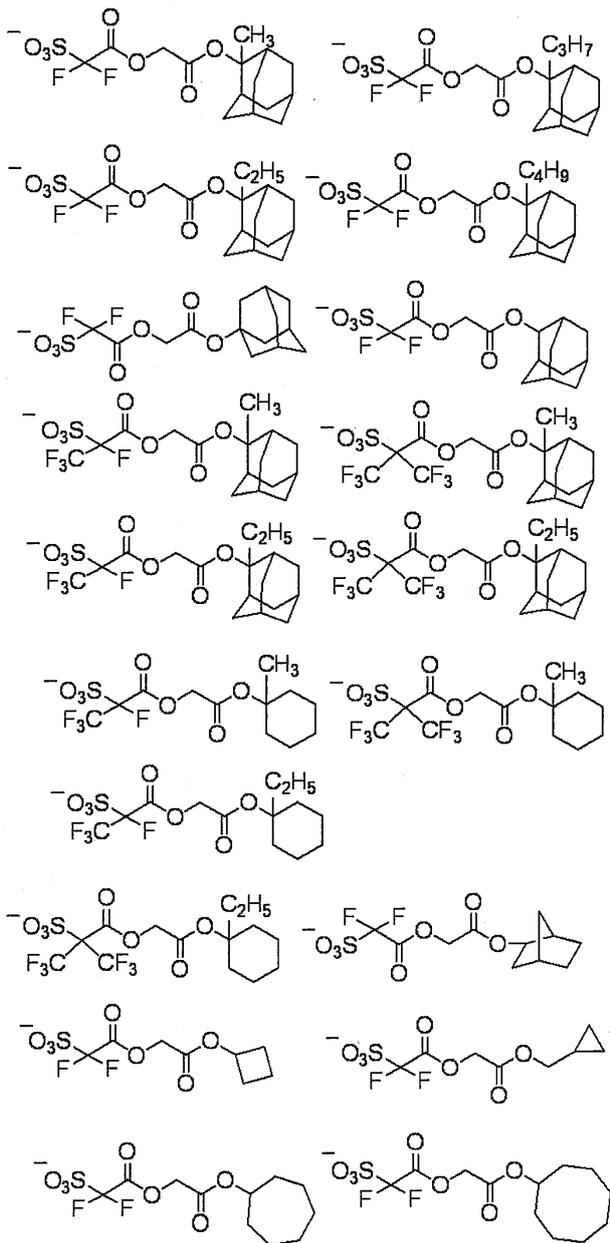
[0300]



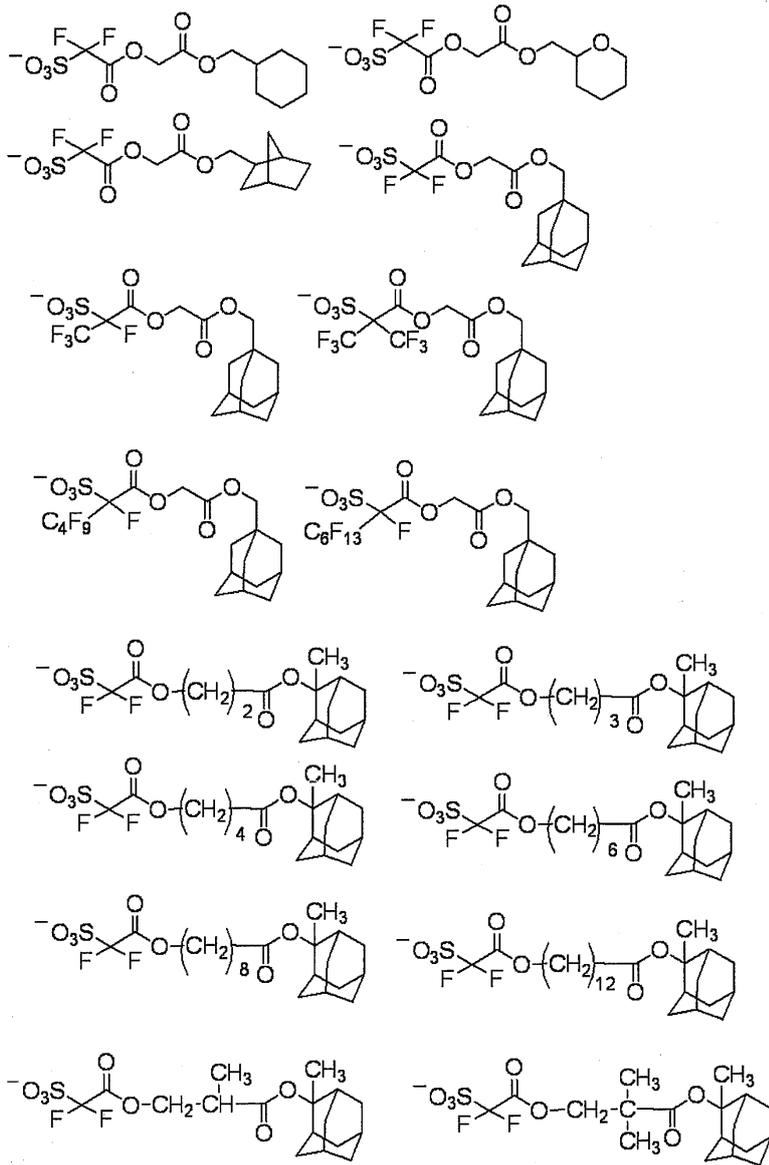
[0301]



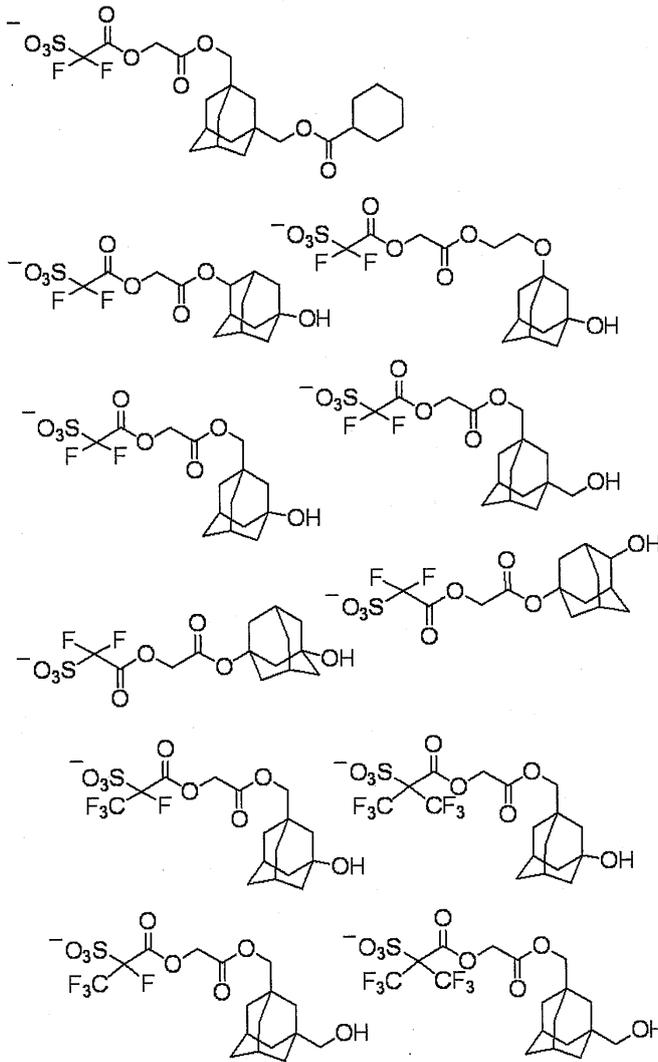
[0302]



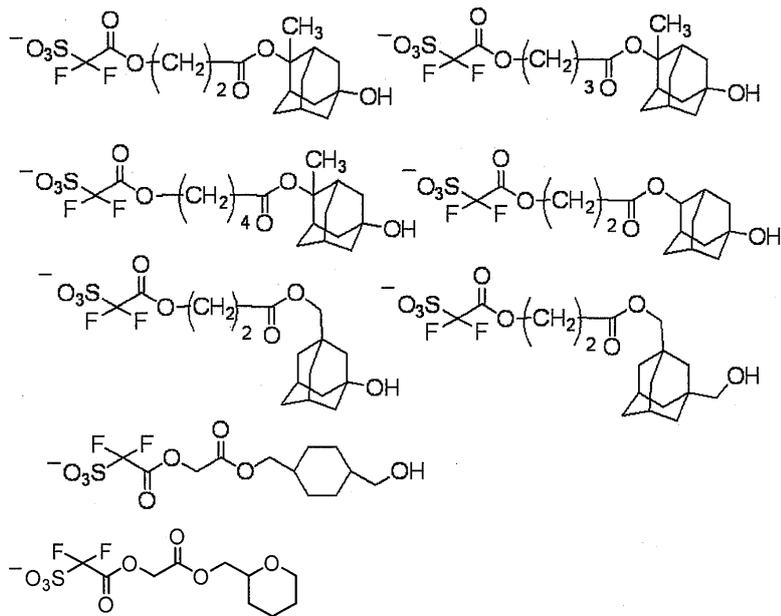
[0303]



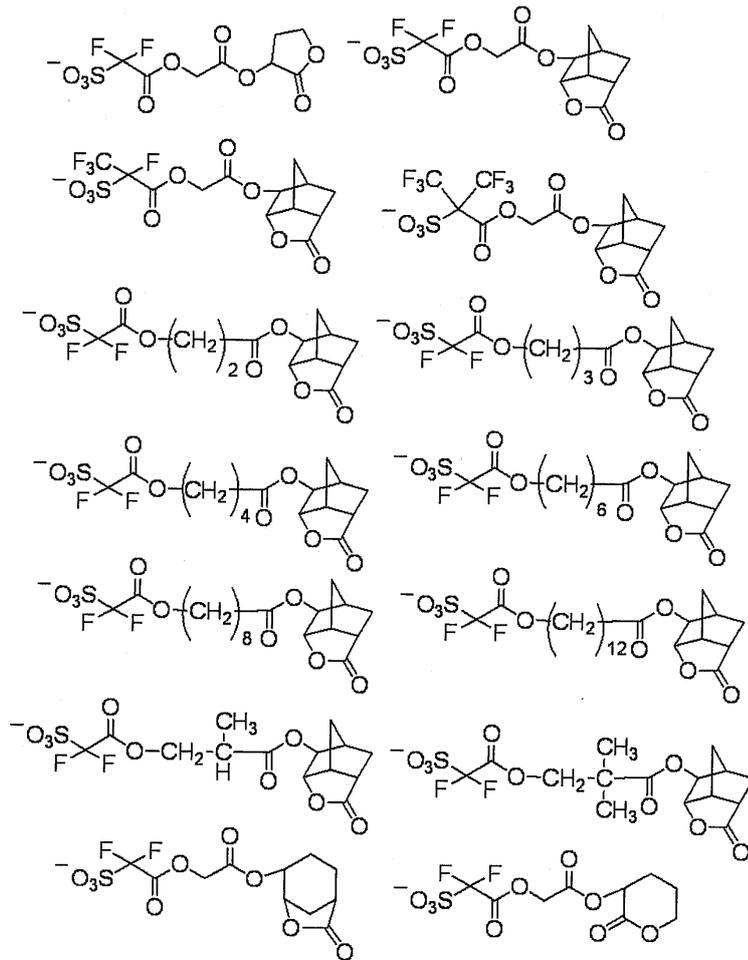
[0304]



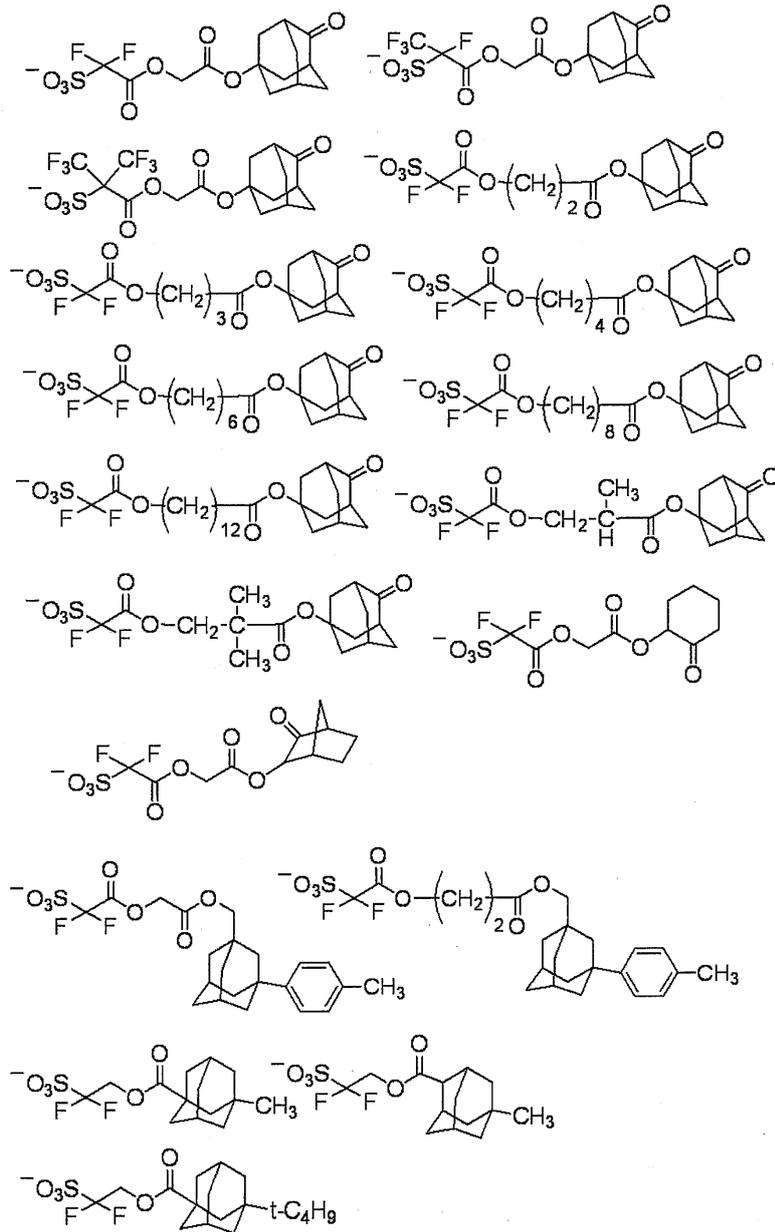
[0305]



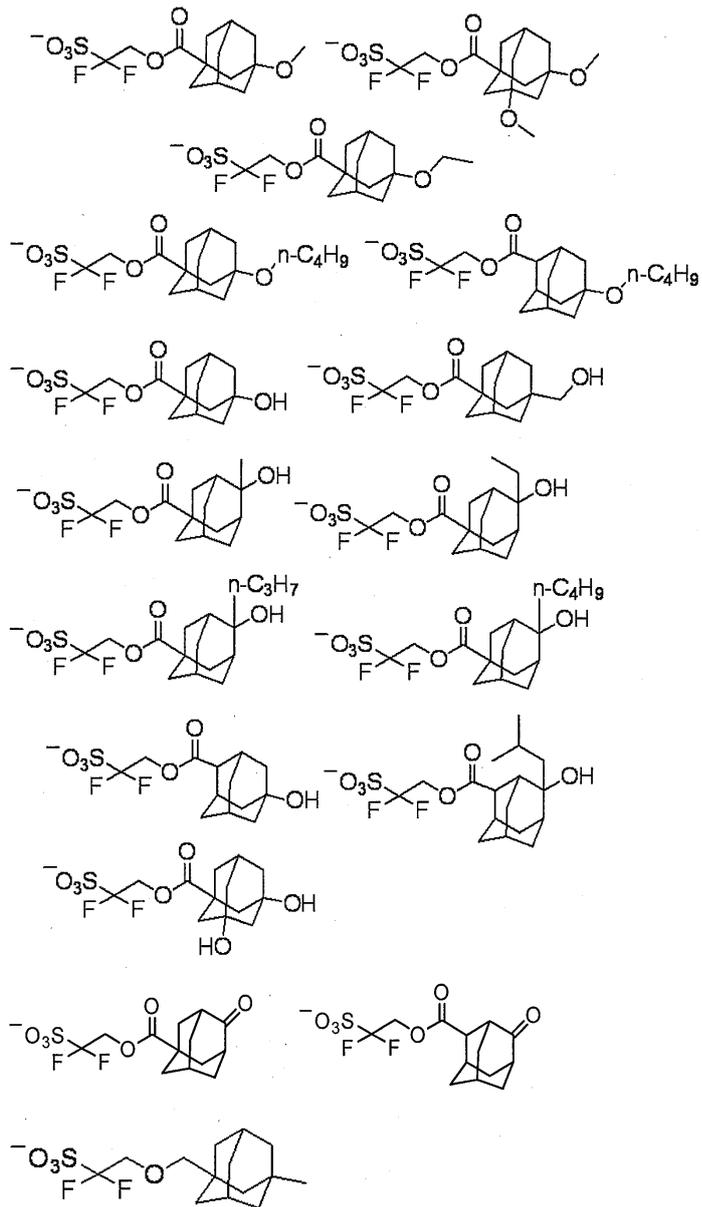
[0306]



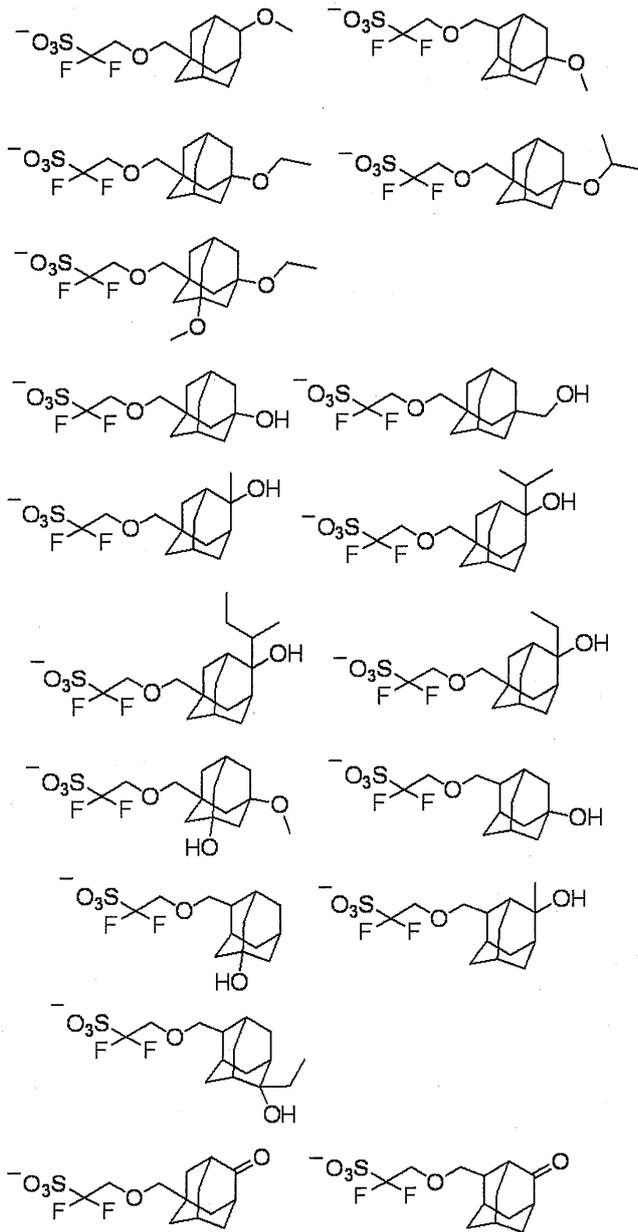
[0307]



[0308]



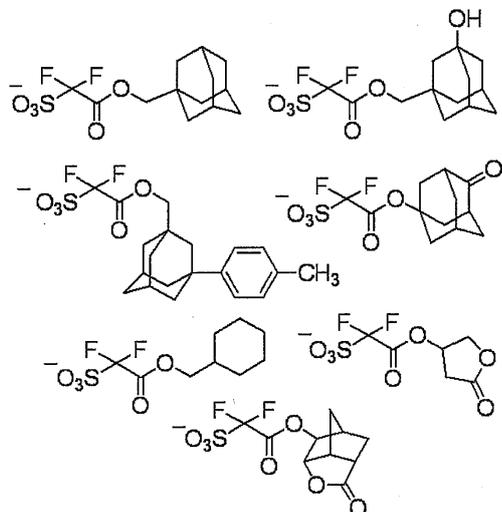
[0309]



[0310]

[0311]

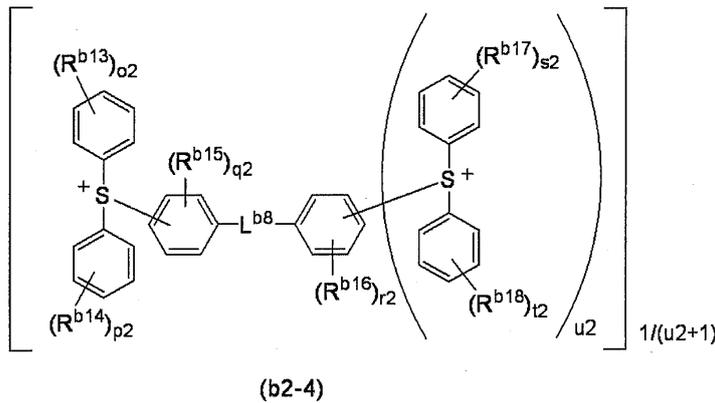
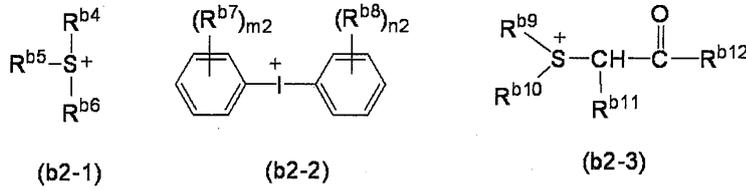
이들 중에, 하기의 설포늄 음이온들이 바람직하다.



[0312]

[0313] Z⁺로 나타내는 양이온 부분의 예는 오피늄 양이온, 예를 들면, 설펜 양이온, 요오도늄 양이온, 암모늄 양이온, 벤조티아졸륨 양이온 및 포스포늄 양이온을 포함하고, 설펜 양이온 및 요오도늄 양이온이 바람직하고, 아틸설펜 양이온이 더욱 바람직하다.

[0314] Z⁺로 나타내는 양이온 부분의 바람직한 예는 화학식 b2-1 내지 b2-4로 나타내는 양이온들을 포함한다:



[0315] [0316] 상기 화학식 b2-1 내지 b2-4에서,

[0317] R^{b4}, R^{b5} 및 R^{b6}은 각각 독립적으로 하이드록실 그룹, C1-C12 알콕시 그룹 및 C6-C18 방향족 탄화수소 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 가질 수 있는 C1-C30 지방족 탄화수소 그룹; 할로겐 원자, C2-C4 아실 그룹 및 글리시딜옥시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 가질 수 있는 C3-C36 포화 사이클릭 탄화수소 그룹; 또는 할로겐 원자, 하이드록실 그룹, C1-C36 지방족 탄화수소 그룹, C3-C36 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 가질 수 있는 C6-C18 방향족 탄화수소 그룹을 나타내고,

[0318] R^{b7} 및 R^{b8}은 각각 독립적으로 하이드록실 그룹, C1-C12 지방족 탄화수소 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹이고,

[0319] m2 및 n2는 독립적으로 0 내지 5의 정수를 나타내고,

[0320] R^{b9} 및 R^{b10}은 각각 독립적으로 C1-C36 지방족 탄화수소 그룹 또는 C3-C36 포화 사이클릭 탄화수소 그룹을 나타내거나, R^{b9} 및 R^{b10}은 결합하여 인접한 S⁺와 함께 환을 형성하는 C2-C11 2가 비환식 탄화수소 그룹을 형성하고, 상기 2가 비환식 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-가 -CO-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고,

[0321] R^{b11}은 수소 원자, C1-C36 지방족 탄화수소 그룹, C3-C36 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 C6-C18 방향족 탄화수소 그룹을 나타내고, R^{b12}는 C1-C12 지방족 탄화수소 그룹, C3-C18 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 C6-C18 방향족 탄화수소 그룹을 나타내고, 상기 방향족 탄화수소 그룹은 C1-C12 지방족 탄화수소 그룹, C1-C12 알콕시 그룹, C3-C18 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 및 아실옥시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 가질 수 있고, 또한 R^{b11} 및 R^{b12}는 서로 결합하여 인접한 -CHCO-와 함께 2-옥소사이클로알킬 그룹을 형성하는 C1-C10 2가 비환식 탄화수소 그룹을 형성하고, 상기 2가 비환식 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -CO-, -O- 또는 -S-로 대체될 수 있고,

[0322] R^{b13}, R^{b14}, R^{b15}, R^{b16}, R^{b17} 및 R^{b18}은 각각 독립적으로 하이드록실 그룹, C1-C12 지방족 탄화수소 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹을 나타내고, L^{b8}은 -S- 또는 -O-를 나타내고, o2, p2, s2 및 t2는 각각 독립적으로 0 내지 5의

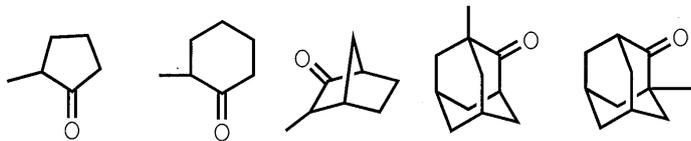
정수를 나타내고, q2 및 r2는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내고, u2는 0 또는 1을 나타낸다.

[0323] R^{b9} 내지 R^{b11} 로 나타내는 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. R^{b9} 내지 R^{b11} 로 나타내는 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 바람직하게는 3 내지 36개의 탄소 원자를 갖고, 더욱 바람직하게는 4 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다.

[0324] 상기 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 방향족 탄화수소 그룹의 예는 상기와 동일한 것을 포함한다. 지방족 탄화수소 그룹의 바람직한 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 이소프로필 그룹, 부틸 그룹, 2급-부틸 그룹, 3급-부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 옥틸 그룹 및 2-에틸헥실 그룹을 포함한다. C4-C12 사이클릭 지방족 탄화수소 그룹이 바람직하다. 사이클릭 지방족 탄화수소 그룹의 바람직한 예는 사이클로프로필 그룹, 사이클로부틸 그룹, 사이클로펜틸 그룹, 사이클로헥실 그룹, 사이클로헵틸 그룹, 사이클로데실 그룹, 2-알킬-a-아다만틸 그룹, 1-(1-아다만틸)-1-알킬 그룹 및 이소보르닐 그룹을 포함한다. 방향족 그룹의 바람직한 예는 페닐 그룹, 4-메틸페닐 그룹, 4-에틸페닐 그룹, 4-3급-부틸페닐 그룹, 4-사이클로헥실페닐 그룹, 4-메톡시페닐 그룹, 바이페닐 그룹 및 나프틸 그룹을 포함한다. 방향족 탄화수소 그룹을 갖는 지방족 탄화수소 그룹의 예는 벤질 그룹을 포함한다. 알콕시 그룹의 예는 메톡시 그룹, 에톡시 그룹, 프로폭시 그룹, 이소프로폭시 그룹, 부톡시 그룹, 2급-부톡시 그룹, 3급-부톡시 그룹, 펜틸옥시 그룹, 헥실옥시 그룹, 헵틸옥시 그룹, 옥틸옥시 그룹, 2-에틸헥실옥시 그룹, 노닐옥시 그룹, 데실옥시 그룹, 운데실옥시 그룹 및 도데실옥시 그룹을 포함한다.

[0325] R^{b9} 및 R^{b10} 의 결합에 의해 형성된 C3-C12 2가 비환식 탄화수소 그룹의 예는 트리메틸렌 그룹, 테트라메틸렌 그룹 및 펜타메틸렌 그룹을 포함한다. 인접한 S^+ 및 2가 비환식 탄화수소 그룹과 함께 형성된 환 그룹의 예는 티올란-1-움 환(테트라하이드로티페늄 환), 티안-1-움 환 및 1,4-옥사티안-4-움 환을 포함한다. C3-C7 2가 비환식 탄화수소 그룹이 바람직하다.

[0326] R^{b11} 및 R^{b12} 의 결합에 의해 형성된 C1-C10 2가 비환식 탄화수소 그룹의 예는 메틸렌 그룹, 에틸렌 그룹, 트리메틸렌 그룹, 테트라메틸렌 그룹 및 펜타메틸렌 그룹을 포함하고, 상기 환 그룹의 예는 하기의 것들을 포함한다:

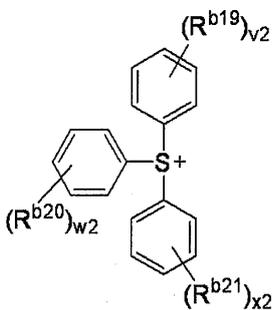


[0327]

[0328] C1-C5 2가 비환식 탄화수소 그룹이 바람직하다.

[0329] 상기 언급된 양이온들 중에, 화학식 b2-1로 나타내는 양이온이 바람직하고, 화학식 b2-1-1로 나타내는 양이온이 더욱 바람직하고, 트리페닐설폰 양이온이 특히 바람직하다.

[0330] [화학식 b2-1-1]



[0331]

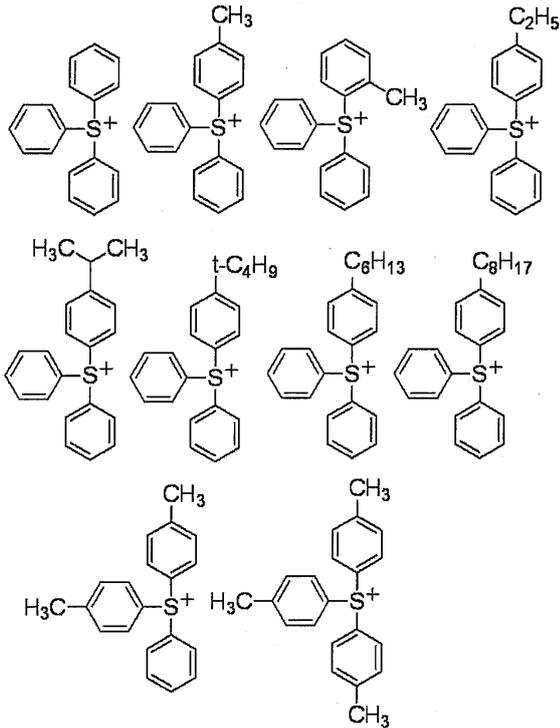
[0332] 상기 화학식 b2-1-1에서,

[0333] R^{b19} , R^{b20} 및 R^{b21} 은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 하이드록실 그룹, C1-C36 지방족 탄화수소 그룹, C3-C36 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹이고, 상기 지방족 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 수소 원자는 하이드록실 그룹, C1-C12 알콕시 그룹 또는 C6-C18 방향족 탄화수소 그룹으로 대체될 수 있고, 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 글리시딜옥시 그룹 또는 C2-C4 아실 그룹으로 대체될 수 있고, v2, w2 및 x2는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수를 나타낸다.

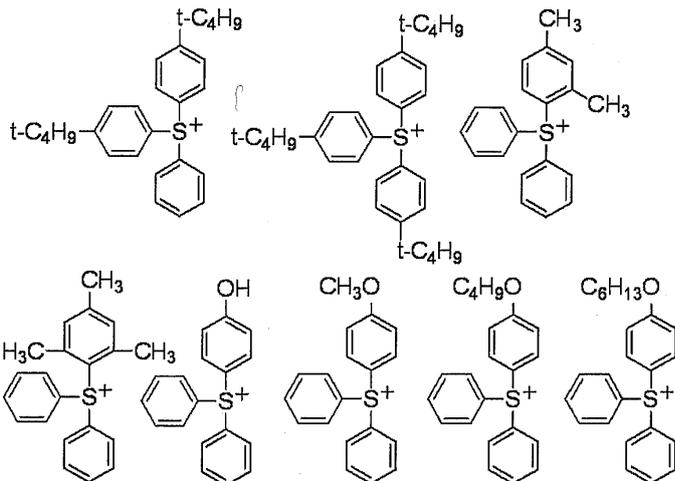
[0334] 상기 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖고, 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 바람직하게는 4 내지 36개의 탄소 원자를 갖고, v2, w2 및 x2는 바람직하게는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.

[0335] R^{b19}, R^{b20} 및 R^{b21}은 각각 독립적으로 할로겐 원자, 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹이고, v2, w2 및 x2는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수인 것이 바람직하고; R^{b19}, R^{b20} 및 R^{b21}은 각각 독립적으로 불소 원자, 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹이고, v2, w2 및 x2는 바람직하게는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내는 것이 더욱 바람직하다.

[0336] 화학식 b2-1로 나타내는 양이온의 예는 하기의 것들을 포함한다.

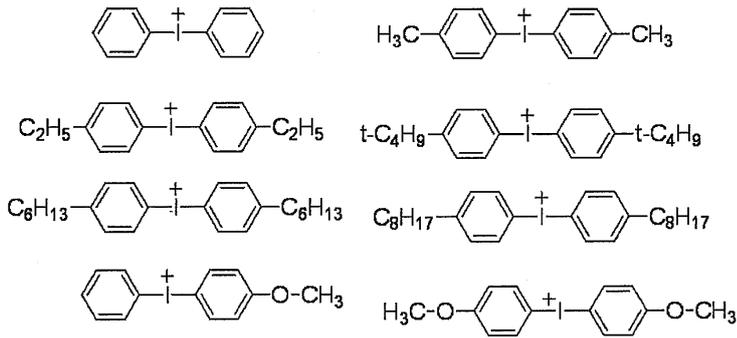


[0337]



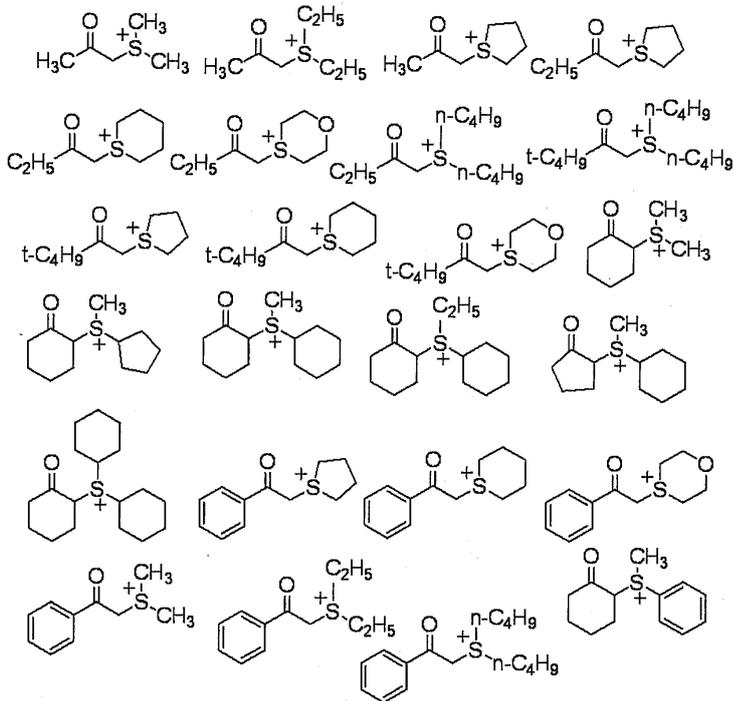
[0338]

[0339] 화학식 b2-2로 나타내는 양이온의 예는 하기의 것들을 포함한다.

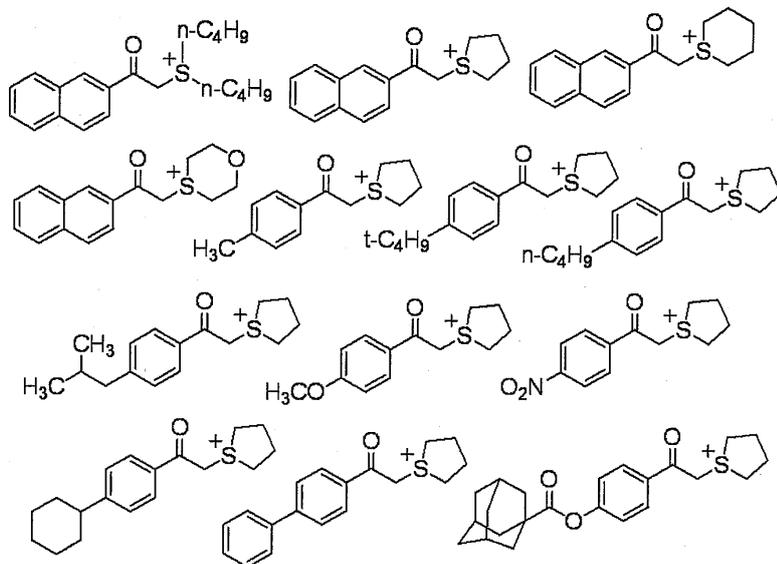


[0340]

[0341] 화학식 b2-3으로 나타내는 양이온의 예는 하기의 것들을 포함한다.

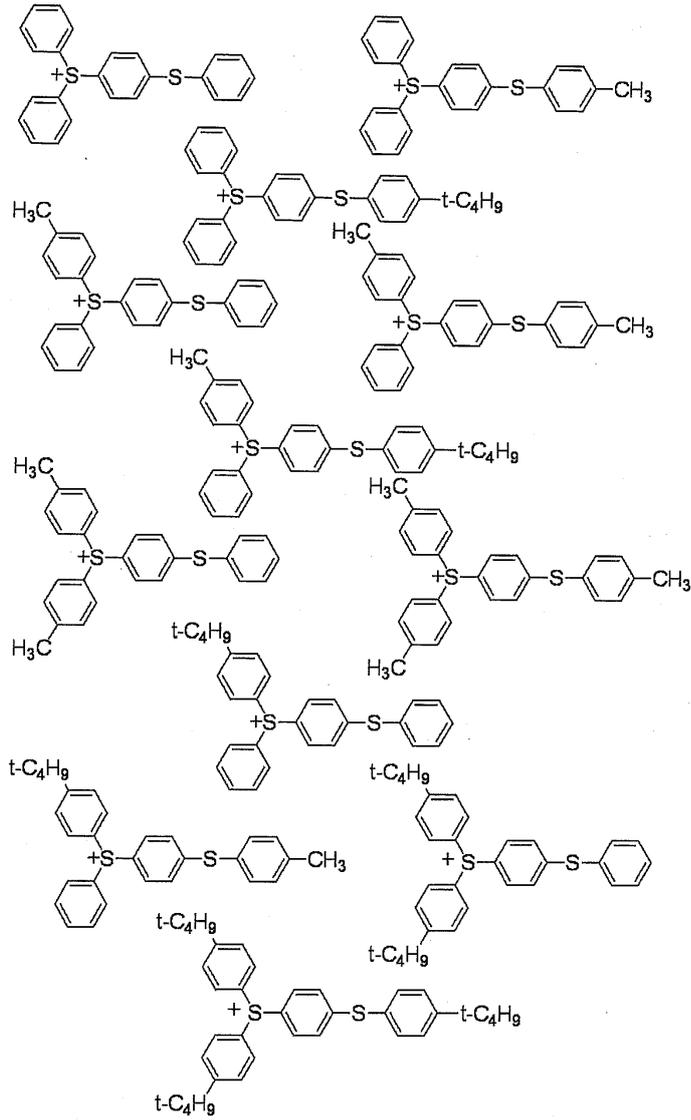


[0342]

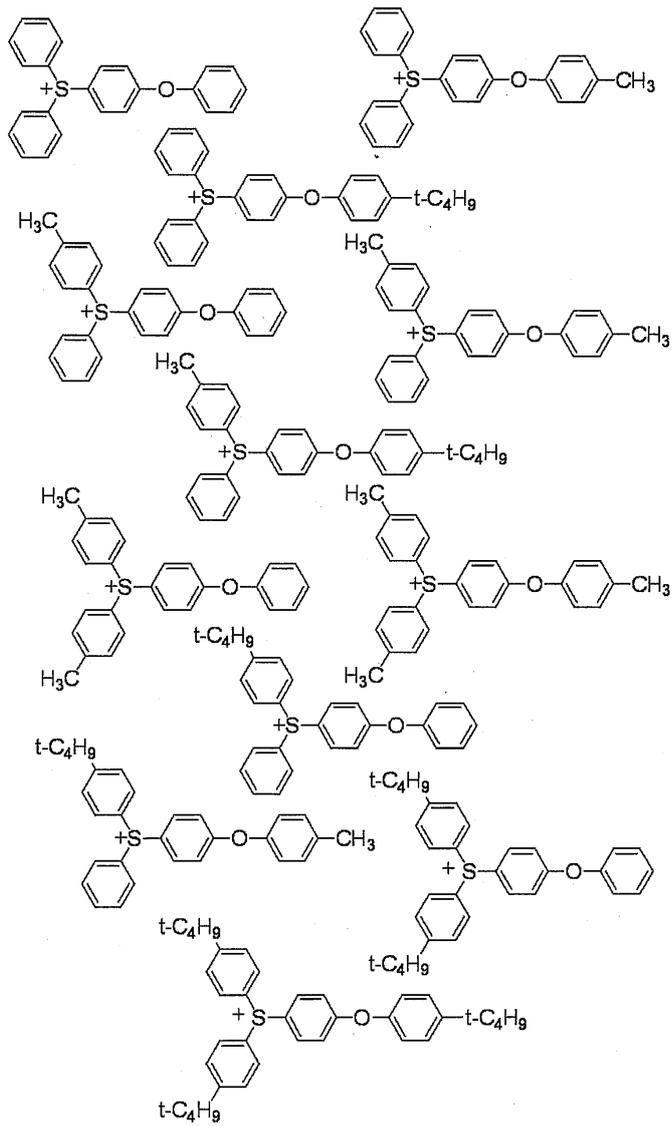


[0343]

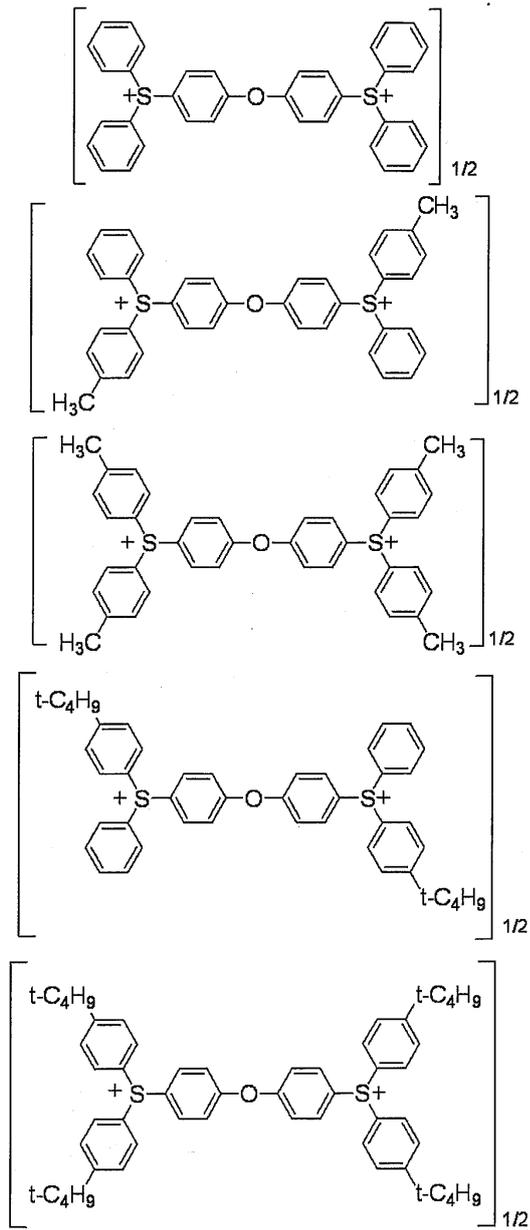
[0344] 화학식 b2-4로 나타내는 양이온의 예는 하기의 것들을 포함한다.



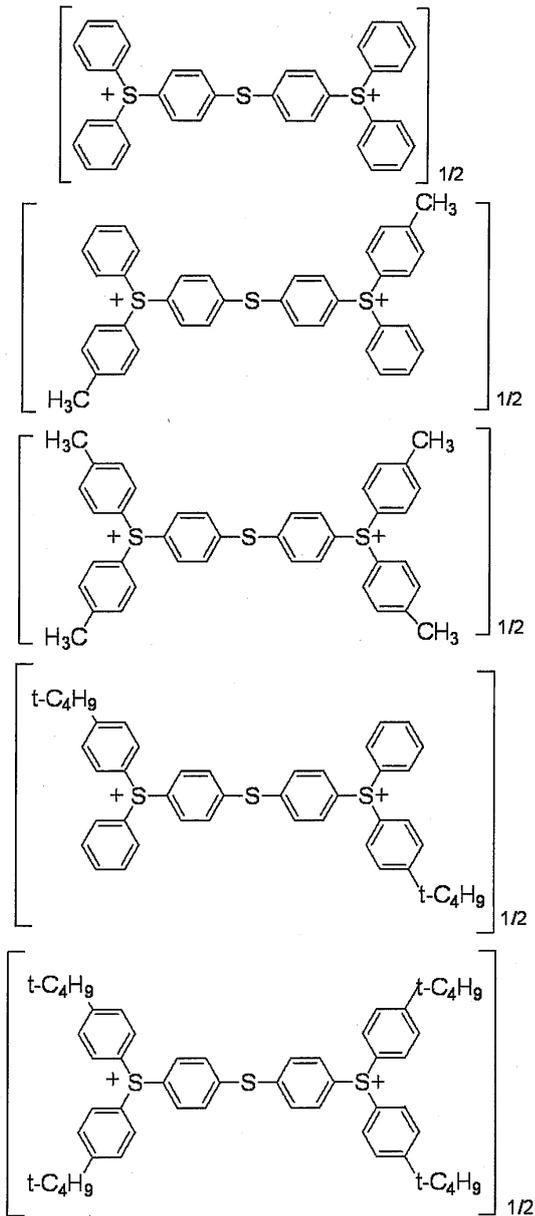
[0345]



[0346]



[0347]



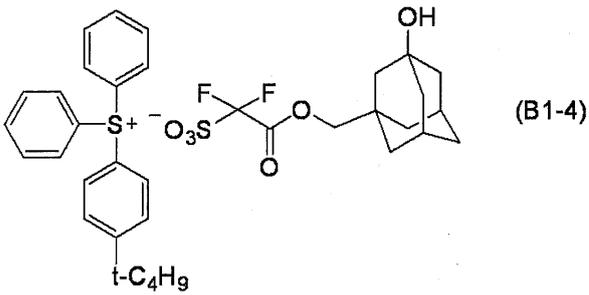
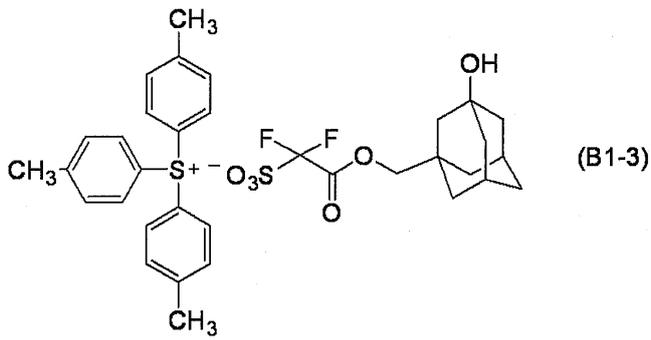
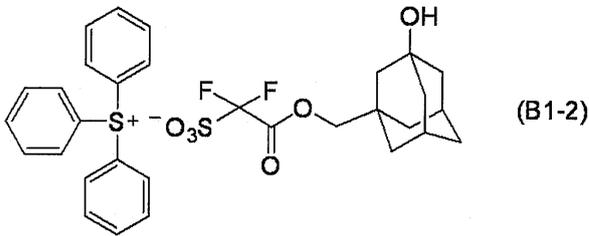
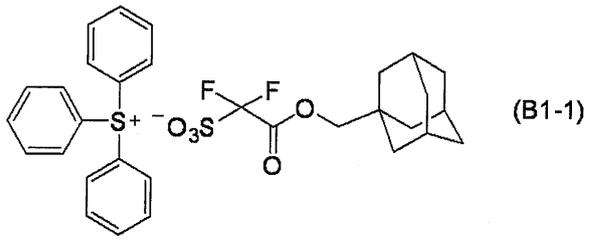
[0348]

[0349]

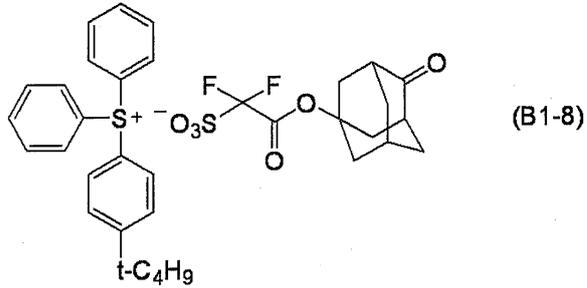
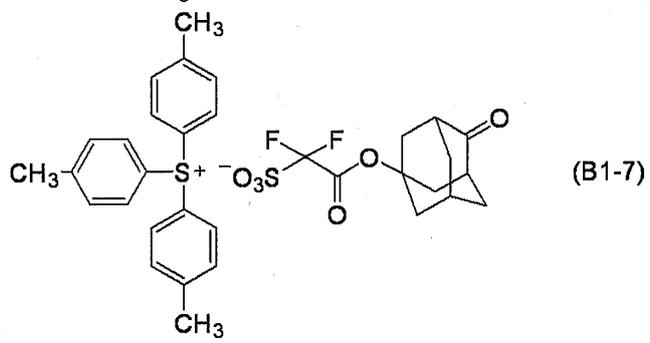
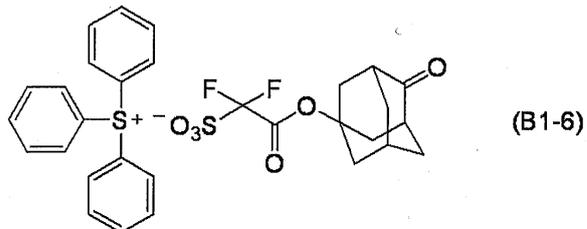
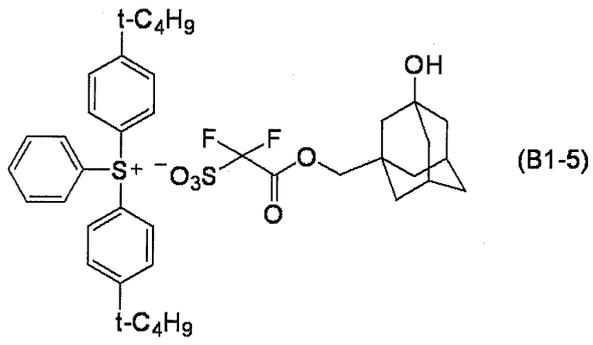
화학식 B1로 나타내는 염의 예는 음이온 부분이 상기 언급된 음이온 부분 중 임의의 하나이고, 양이온 부분이 상기 언급된 양이온 부분 중 임의의 하나인 염을 포함한다. 염의 바람직한 예는 화학식 b1-1-1 내지 b1-1-9로 나타내는 음이온 중 임의의 하나와 화학식 b2-1-1로 나타내는 양이온의 조합 및 화학식 b1-1-3 내지 b1-1-5로 나타내는 음이온 중 임의의 하나와 화학식 b2-3으로 나타내는 양이온의 조합을 포함한다.

[0350]

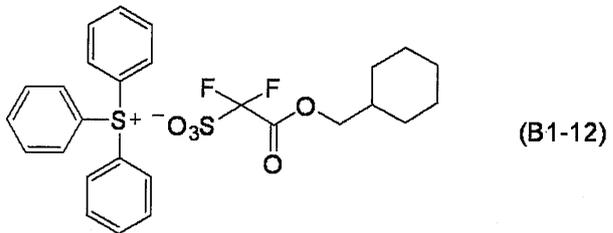
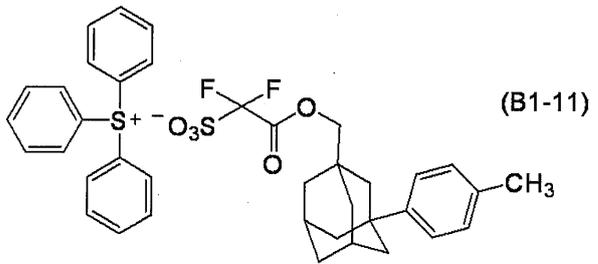
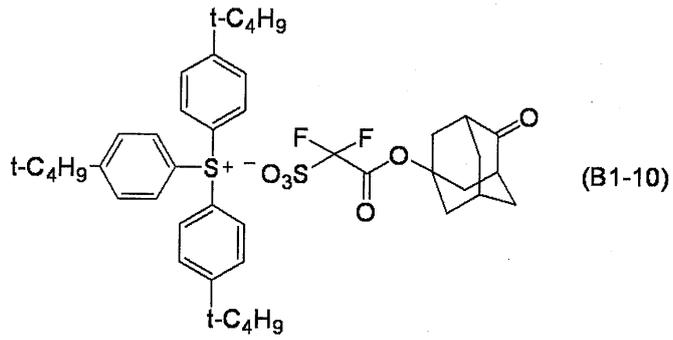
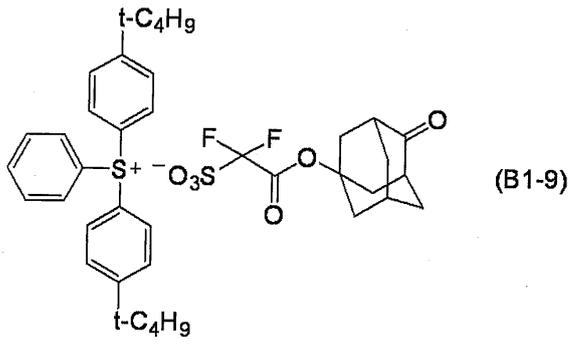
화학식 B1-1 내지 B1-17로 나타내는 염이 바람직하고, 화학식 B1-1, B1-2, B1-3, B1-6, B1-11, B1-12, B1-13 및 B1-14로 나타내는 염이 더욱 바람직하다.



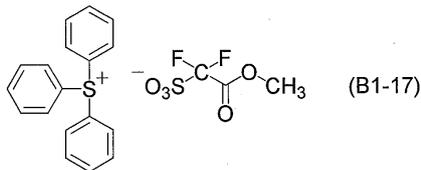
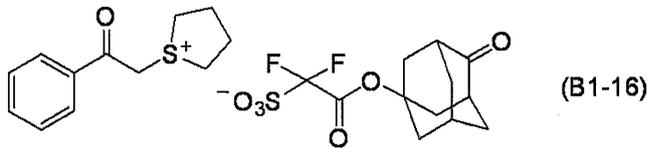
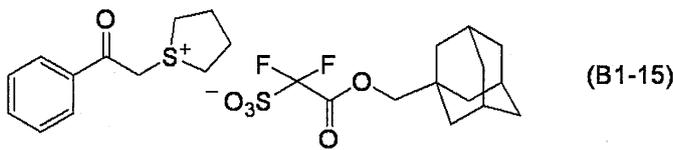
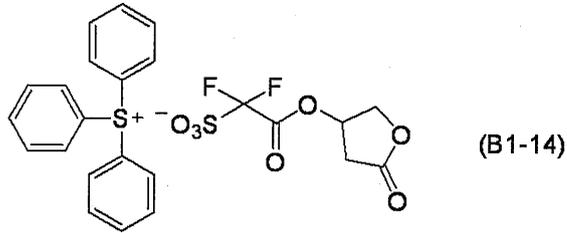
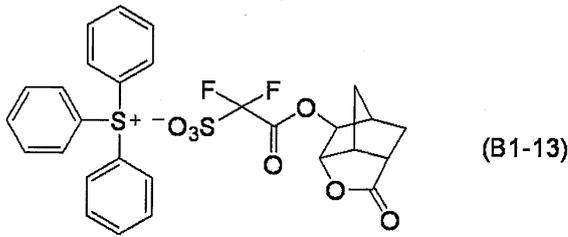
[0351]



[0352]



[0353]



[0354]

[0355] 화학식 B1로 나타내는 염은, 예를 들면, JP 2008-209917 A에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있다.

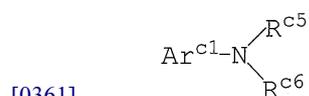
[0356] 2종 이상의 산 발생제를 배합하여 사용할 수 있다.

[0357] 산 발생제의 함량은 수지 성분 100 중량부 당 일반적으로 1중량부 이상이고, 바람직하게는 3중량부 이상이고, 수지 성분 100 중량부 당 30중량부 이하이고, 바람직하게는 25중량부 이하이다.

[0358] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 하나 이상의 염기성 화합물을 함유할 수 있고, 상기 염기성 화합물의 함량은 고체 성분을 기준으로 일반적으로 0.01 내지 1질량%이다. 염기성 화합물의 함량이 본 발명의 포토레지스트 조성물 중의 화합물 I의 함량보다 적은 것이 바람직하다. 염기성 화합물은 산, 특히 방사선을 적용함으로써 산 발생제로부터 발생된 산을 트래핑(trapping)할 수 있는 특성을 갖는다.

[0359] 염기성 화합물은 바람직하게는 염기성 질소-함유 유기 화합물이고, 이의 예는 아민 화합물, 예를 들면, 지방족 아민 및 방향족 아민, 및 암모늄 염을 포함한다. 지방족 아민의 예는 1급 아민, 2급 아민 및 3급 아민을 포함한다. 방향족 아민의 예는 방향족 환에 하나 이상의 아미노 그룹을 갖는 방향족 아민, 예를 들면, 아닐린, 및 헤테로방향족 아민, 예를 들면, 피리딘을 포함한다. 이의 바람직한 예는 화학식 C2로 나타내는 방향족 아민을 포함한다:

[0360] [화학식 C2]



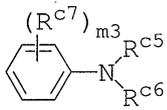
[0362] 상기 화학식 C2에서,

[0363] Ar^{c1}은 방향족 탄화수소 그룹을 나타내고, R^{c5} 및 R^{c6}은 각각 독립적으로 수소 원자, 지방족 탄화수소 그룹, 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 방향족 탄화수소 그룹을 나타내고, 상기 지방족 탄화수소 그룹, 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 및 방향족 탄화수소 그룹은 하이드록실 그룹, 아미노 그룹, 1 또는 2개의 C1-C4 알킬 그룹을 갖는 아미노 그룹 및 C1-C6 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 가질 수 있다.

[0364] 상기 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 알킬 그룹이고, 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 바람직하게는 사이클로알킬 그룹이다. 상기 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 바람직하게는 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 방향족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다.

[0365] 화학식 C2로 나타내는 방향족 아민으로서 화학식 C2-1로 나타내는 아민이 바람직하다:

[0366] [화학식 C2-1]

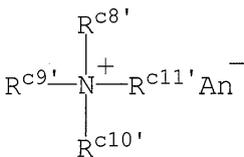


[0367] [0368] 상기 화학식 C2-1에서,

[0369] R^{c5} 및 R^{c6}은 상기 정의된 바와 동일하고, R^{c7}은 각각 독립적으로 지방족 탄화수소 그룹, 알콕시 그룹, 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 방향족 탄화수소 그룹이고, 상기 지방족 탄화수소 그룹, 상기 알콕시 그룹, 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 및 상기 방향족 탄화수소 그룹은 하이드록실 그룹, 아미노 그룹, 1 또는 2개의 C1-C4 알킬 그룹을 갖는 아미노 그룹 및 C1-C6 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 가질 수 있고, m3은 0 내지 3의 정수를 나타낸다. 상기 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 알킬 그룹이고, 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 바람직하게는 사이클로알킬 그룹이다. 상기 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 바람직하게는 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 방향족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 알콕시 그룹은 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다.

[0370] 화학식 C2-2로 나타내는 암모늄 염이 또한 바람직하다:

[0371] [화학식 C2-2]



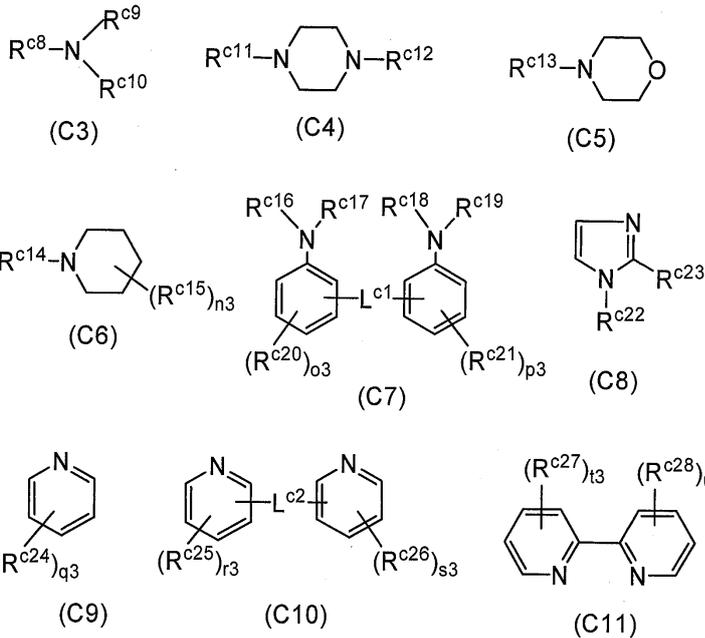
[0372] [0373] 상기 화학식 C2-2에서,

[0374] R^{c8'}, R^{c9'}, R^{c10'} 및 R^{c11'}는 각각 독립적으로 지방족 탄화수소 그룹, 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 방향족 탄화수소 그룹을 나타내고, 상기 지방족 탄화수소 그룹, 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 및 상기 방향족 탄화수소 그룹은 하이드록실 그룹, 아미노 그룹, 1 또는 2개의 C1-C4 알킬 그룹을 갖는 아미노 그룹 및 C1-C6 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 가질 수 있고, An⁻는 OH⁻를 나타낸다. 상기 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 알킬 그룹이고, 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 바람직하게는 사이클로알킬 그룹이다. 상기 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 바람직하게는 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 방향족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 알콕시 그룹은 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다.

[0375] 화학식 C2로 나타내는 방향족 아민의 예는 1-나프틸아민, 2-나프틸아민, 아닐린, 디이소프로필아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 4-니트로아닐린, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린 및 디페닐아민을 포함하고, 이들 중, 디이소프로필아닐린이 바람직하고, 2,6-디이소프로필아닐린이 더욱 바람직하다. 화학식 C2-2로

나타내는 암모늄 염의 예는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 및 테트라부틸암모늄 하이드록사이드를 포함한다.

[0376] 염기성 화합물의 다른 예는 화학식 C3 내지 C11로 나타내는 아민을 포함한다:



[0377]

[0378] 상기 화학식 C3 내지 C11에서,

[0379] R^{c8} , R^{c20} , R^{c21} 및 R^{c23} 내지 R^{c28} 은 각각 독립적으로 지방족 탄화수소 그룹, 알콕시 그룹, 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 방향족 탄화수소 그룹을 나타내고, 상기 지방족 탄화수소 그룹, 상기 알콕시 그룹, 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 및 상기 방향족 탄화수소 그룹은 하이드록실 그룹, 아미노 그룹, 1 또는 2개의 C1-C4 알킬 그룹을 갖는 아미노 그룹 및 C1-C6 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 가질 수 있고,

[0380] R^{c9} , R^{c10} , R^{c11} 내지 R^{c14} , R^{c16} 내지 R^{c19} 및 R^{c22} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 지방족 탄화수소 그룹, 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 방향족 탄화수소 그룹을 나타내고, 상기 지방족 탄화수소 그룹, 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 및 상기 방향족 탄화수소 그룹은 하이드록실 그룹, 아미노 그룹, 1 또는 2개의 C1-C4 알킬 그룹을 갖는 아미노 그룹 및 C1-C6 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 가질 수 있고,

[0381] R^{c15} 는 각각 독립적으로 지방족 탄화수소 그룹, 포화 사이클릭 탄화수소 그룹 또는 알카노일 그룹이고,

[0382] L^{c1} 및 L^{c2} 는 각각 독립적으로 2가 지방족 탄화수소 그룹, $-CO-$, $-C(=NH)-$, $-C(=NR^{c3})-$, $-S-$, $-S-S-$ 또는 이의 조합을 나타내고, R^{c3} 은 C1-C4 알킬 그룹을 나타내고,

[0383] o_3 내지 u_3 은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고, n_3 은 0 내지 8의 정수를 나타낸다.

[0384] 상기 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 상기 포화 사이클릭 탄화수소 그룹은 바람직하게는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 상기 알카노일 그룹은 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 2가 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 2가 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 알킬렌 그룹이다.

[0385] 화학식 C3으로 나타내는 아민의 예는 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리노닐아민, 트리데실아민, 메틸디부틸아민, 메틸디펜틸아민, 메틸디헥실아민, 메틸디사이클로헥실아민, 메틸디헵틸아민, 메틸디옥틸아민, 메틸디노닐아민, 메틸디데실아민, 에틸디부틸아민, 에틸디펜틸아민, 에틸디헥실아민, 에틸디헵틸아민, 에틸디옥틸아민, 에틸디노닐아민, 에틸디데실아민, 디사이클로헥실메틸아민, 트리스[2-(2-메톡시에톡시)에틸]아민, 트리

이소프로판올아민, 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디아미노-1,2-디페닐에탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄 및 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸디페닐메탄을 포함한다.

[0386] 화학식 C4로 나타내는 아민의 예는 피페라진을 포함한다. 화학식 C5로 나타내는 아민의 예는 모르폴린을 포함한다. 화학식 C6으로 나타내는 아민의 예는 피페리딘, 및 JP 11-52575 A에 개시된 피페리딘 골격을 갖는 장애(hindered) 아민 화합물을 포함한다. 화학식 C7로 나타내는 아민의 예는 2,2'-메틸렌비스아닐린을 포함한다. 화학식 C8로 나타내는 아민의 예는 이미다졸 및 4-메틸이미다졸을 포함한다. 화학식 C9로 나타내는 아민의 예는 피리딘 및 4-메틸피리딘을 포함한다. 화학식 C10으로 나타내는 아민의 예는 디-2-피리딜 케톤, 1,2-디(2-피리딜)에탄, 1,2-디(4-피리딜)에탄, 1,3-디(4-피리딜)프로판, 1,2-비스(2-피리딜)에탄, 1,2-비스(4-피리딜)에탄, 1,2-디(4-피리딜옥시)에탄, 4,4'-디피리딜 섀파이드, 4,4'-디피리딜 디섀파이드, 2,2'-디피리딜아민 및 2,2'-디피롤릴아민을 포함한다. 화학식 C11로 나타내는 아민의 예는 바이피리딘을 포함한다.

[0387] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 일반적으로 하나 이상의 용매를 함유한다. 용매의 예는 글리콜 에테르 에스테르, 예를 들면, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 글리콜 에테르, 예를 들면, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르; 비환식 에스테르, 예를 들면, 에틸 락테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트 및 에틸 피루베이트; 케톤, 예를 들면, 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 2-헥산온 및 사이클로헥산온; 및 사이클릭 에스테르, 예를 들면, γ -부티로락톤을 포함한다.

[0388] 용매의 양은 본 발명의 포토레지스트 조성물의 총량을 기준으로 일반적으로 90중량% 이상이고, 바람직하게는 92중량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 94중량% 이상이다. 용매의 양은 본 발명의 포토레지스트 조성물의 총량을 기준으로 일반적으로 99.9중량% 이하이다. 용매를 함유하는 포토레지스트 조성물은 바람직하게는 박층 포토레지스트 패턴을 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0389] 본 발명의 효과가 방해받지 않는 한, 본 발명의 포토레지스트 조성물은, 필요한 경우, 소량의 다양한 첨가제, 예를 들면, 감광제, 용해 억제제, 기타 중합제, 계면활성제, 안정제 및 염료를 함유할 수 있다.

[0390] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 화학적으로 증폭된 포토레지스트 조성물에 유용하다.

[0391] 포토레지스트 패턴은 하기의 단계 (1) 내지 (5)로 제조될 수 있다:

[0392] (1) 본 발명의 포토레지스트 조성물을 기판 위에 도포하는 단계,

[0393] (2) 건조를 수행하여 포토레지스트 필름을 형성하는 단계,

[0394] (3) 상기 포토레지스트 필름을 방사선에 노광시키는 단계,

[0395] (4) 상기 노광된 포토레지스트 필름을 베이킹하는 단계, 및

[0396] (5) 상기 베이킹된 포토레지스트 필름을 알칼리 현상액으로 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계.

[0397] 기판 위에 포토레지스트 조성물을 도포하는 단계는 일반적으로 통상적인 장치, 예를 들면, 스핀 코팅기를 사용하여 수행된다. 포토레지스트 조성물은 바람직하게는 도포하기 전에 0.2 μ m의 기공 크기를 갖는 필터로 여과한다. 기판의 예는 센서, 회로, 트랜지스터 등이 형성되는 실리콘 웨이퍼 또는 석영 웨이퍼를 포함한다.

[0398] 포토레지스트 필름의 형성은 일반적으로 가열 장치, 예를 들면, 핫플레이트 또는 감압 장치를 사용하여 수행하고, 가열 온도는 일반적으로 50 내지 200 $^{\circ}$ C이고, 작동 압력은 일반적으로 1 내지 1.0*10⁵ Pa이다.

[0399] 수득된 포토레지스트 필름은 노광 시스템을 사용하여 방사선에 노광시킨다. 노광은 일반적으로 목적하는 포토레지스트 패턴에 상응하는 패턴을 갖는 마스크(mask)를 통해 수행된다. 노광 공급원의 예는 UV-영역에서 레이저 광을 방사하는 광원, 예를 들면, KrF 엑시머 레이저(파장: 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장: 193nm) 및 F₂ 레이저(파장: 157nm), 및 고체 레이저 광원으로부터 레이저 광을 파장 전환시켜서 원자외선 영역 또는 진공 자외선 영역의 조화파 레이저 광(harmonic laser light)을 방사하는 광원(예를 들면, YAG 또는 반도체 레이저)을 포함한다. 노광 공급원의 기타 예는 EUV(극 자외선) 및 EB(전자 빔)를 포함한다.

[0400] 노광된 포토레지스트 필름을 베이킹하는 온도는 일반적으로 50 내지 200 $^{\circ}$ C이고, 바람직하게는 70 내지 150 $^{\circ}$ C이다.

[0401] 베이킹된 포토레지스트 필름의 현상은 일반적으로 현상 장치를 사용하여 수행된다. 사용되는 알칼리 현상액은 당업계에서 사용되는 다양한 알칼리 수용액 중 임의의 하나일 수 있다. 일반적으로, 테트라메틸암모늄 하이드

록사이드 또는 (2-하이드록시에틸)트리메틸암모늄 하이드록사이드("콜린"으로서 일반적으로 공지됨)의 수용액이 종종 사용된다. 현상 후, 형성된 포토레지스트 패턴은 바람직하게는 초순수로 세척하고, 포토레지스트 패턴 및 기판 위에 잔류하는 물은 바람직하게는 제거한다.

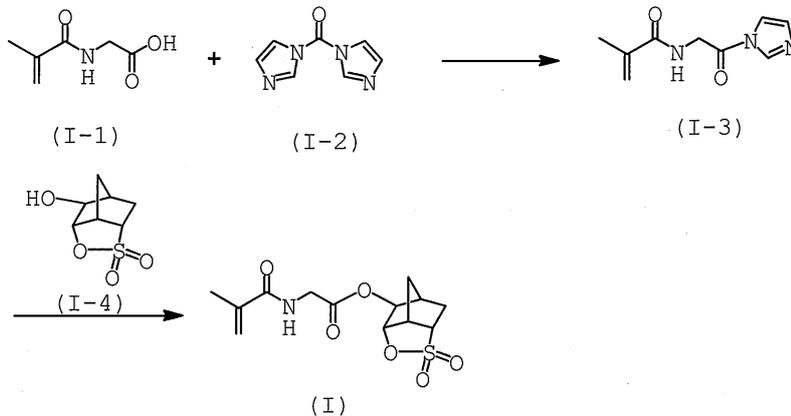
[0402] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 양호한 초점 마진(focus margin)을 나타내는 포토레지스트 패턴을 제공하며, 따라서 본 발명의 포토레지스트 조성물은 ArF 엑시머 레이저 리소그래피, KrF 엑시머 레이저 리소그래피, EUV (극 자외선) 리소그래피, EUV 합침 리소그래피 및 EB(전자 빔) 리소그래피에 적합하고, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 EUV(극 자외선) 리소그래피 및 EB(전자 빔) 리소그래피에 특히 적합하다.

[0403] 실시예

[0404] 본 발명은 실시예에 의해 더욱 구체적으로 기재되며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것으로 이해되지 않는다.

[0405] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 임의의 성분의 함량과 임의의 물질의 양을 나타내기 위해 사용된 "%" 및 "부"는 달리 구체적으로 언급되지 않는 한 중량 기준이다. 하기 실시예에 사용된 임의의 물질의 중량-평균 분자량은, 표준 참조 물질로서 표준 폴리스티렌(제조원: 토소 코포레이션(TOSOH CORPORATION))을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피[컬럼(가드 컬럼이 구비된 3개의 컬럼): TSK겔 멀티포어 HXL-M, 제조원: 토소 코포레이션, 용매: 테트라하이드로푸란, 유속: 1.0mL/분, 검출기: RI 검출기, 컬럼 온도: 40℃, 주입 용적: 100μl]에 의해 측정된 값이다. 수치 중에서 각각의 단량체로부터 유도된 구조 단위의 함량비는 액체 크로마토그래피 분석으로 측정된 반응 혼합물 중의 미반응 단량체의 양을 기준으로 계산하였다.

[0406] 합성예 1



[0407]

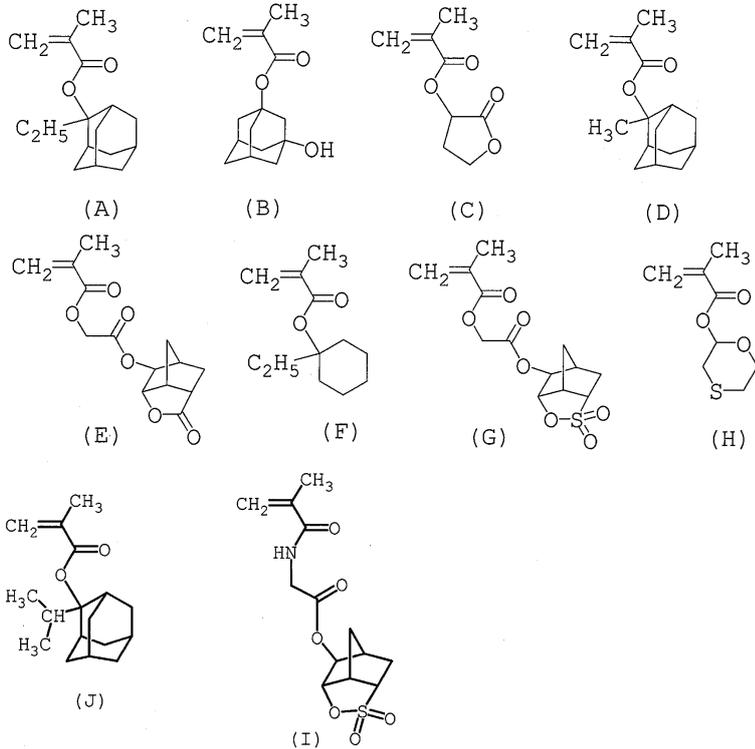
[0408] 반응기에, 화학식 I-1로 나타내는 화합물 33.25부, 디사이클로헥실카보디이미드 23.93부 및 디클로로메탄 40.00부를 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 약 0℃로 냉각한 후, 여기에 화학식 I-2로 나타내는 화합물 18.83부를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 약 0℃에서 1시간 동안 교반시켰다. 혼합물을 23℃까지 가열한 후, 23℃에서 30분 동안 추가로 교반시켰다. 수득된 혼합물을 여과하여 불용성 물질을 제거하였다. 수득된 여과액을 농축하여 화학식 I-3으로 나타내는 화합물 44.19부를 수득하였다.

[0409] 반응기에, 화학식 I-3으로 나타내는 화합물 19.33부, 화학식 I-4로 나타내는 화합물 19.02부 및 아세트니트릴 200부를 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 혼합물을 50℃에서 3시간 동안 교반시켰다. 수득된 혼합물을 농축하였다. 수득된 잔류물에 클로로포름 300부 및 이온-교환 수 150부를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 교반시키고, 유기층 및 수층으로 분리하였다. 유기층은 이온-교환 수 150부로 세척하고 농축시켰다. 잔류물은 컬럼 크로마토그래피(머크(Merck) KGaA로부터 입수가 가능한 실리카 겔 60-200 메시, 현상 용매: 에틸 아세테이트)로 정제하여 화학식 I로 나타내는 단량체 14.58부를 수득하였다. 이를 단량체 (I)로 칭한다.

[0410] MS: 315.1 (분자 이온 피크)

[0411] 수치 합성예에서, 화학식 A 내지 J로 나타내는 단량체들을 사용하였다. 화학식 A로 나타내는 단량체는 단량체 A로 칭한다. 화학식 B로 나타내는 단량체는 단량체 B로 칭한다. 화학식 C로 나타내는 단량체는 단량체 C로 칭

한다. 화학식 D로 나타내는 단량체는 단량체 D로 칭한다. 화학식 E로 나타내는 단량체는 단량체 E로 칭한다. 화학식 F로 나타내는 단량체는 단량체 F로 칭한다. 화학식 G로 나타내는 단량체는 단량체 G로 칭한다. 화학식 H로 나타내는 단량체는 단량체 H로 칭한다. 화학식 J로 나타내는 단량체는 단량체 J로 칭한다.



[0412]

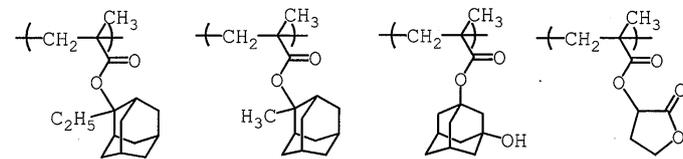
[0413]

[0414]

수지 합성에 1

단량체 A, 단량체 D, 단량체 B 및 단량체 C를 13:25:23:39(단량체 A:단량체 D:단량체 B:단량체 C)의 몰비로 혼합하고, 여기에 모든 단량체의 총량을 기준으로 1.5배 질량의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 생성된 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 모든 단량체의 몰량을 기준으로 0.80mol%의 비율로 첨가하고, 개시제로서 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 모든 단량체의 몰량을 기준으로 2.40mol%의 비율로 첨가하였다. 수득된 혼합물을 69℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 이후, 수득된 반응 혼합물을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으켰다. 침전물을 여과하여 분리하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 생성된 용액을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으키고, 이 작업을 반복하여 정제하였다. 결과로서, 약 1.9×10^4 의 중량-평균 분자량을 갖는 수지를 72%의 수율로 수득하였다. 이를 수지 A1로 칭한다. 수지 A1은 단량체 A, 단량체 D, 단량체 B 및 단량체 C로부터 유도된 구조 단위를 가졌다.

[0415]



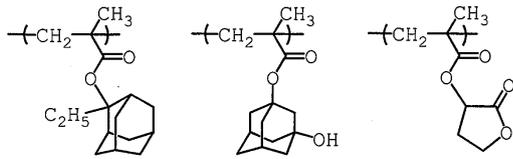
[0416]

[0417]

수지 합성에 2

단량체 A, 단량체 B 및 단량체 C를 50:25:25(단량체 A:단량체 B:단량체 C)의 몰비로 혼합하고, 여기에 모든 단량체의 총량을 기준으로 1.5배 질량의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 생성된 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 모든 단량체의 몰량을 기준으로 1mol%의 비율로 첨가하고, 개시제로서 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 모든 단량체의 몰량을 기준으로 3mol%의 비율로 첨가하였다. 수득된 혼합물을 80℃에서 약 8시간 동안 가열하였다. 이후, 수득된 반응 혼합물을 메탄올과 물의 다량의 혼합물(메탄올/물=4/1(질량비))에 부어 침전을 일으켰다. 침전물을 여과하여 분리하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 생성된 용액을 메탄올과 물의 다량의 혼합물(메탄올/물=4/1(질량비))에 부어 침전을 일으키고, 상기 작업을 2회 반복하여 정제하였다. 결과로서,

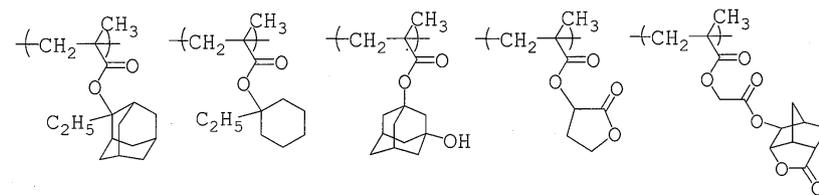
약 9.2×10^3 의 중량-평균 분자량을 갖는 수지를 60%의 수율로 수득하였다. 이를 수지 A2로 칭한다. 수지 A2는 단량체 A, 단량체 B 및 단량체 C로부터 유도된 구조 단위를 가졌다.



[0418]

[0419] 수지 합성에 3

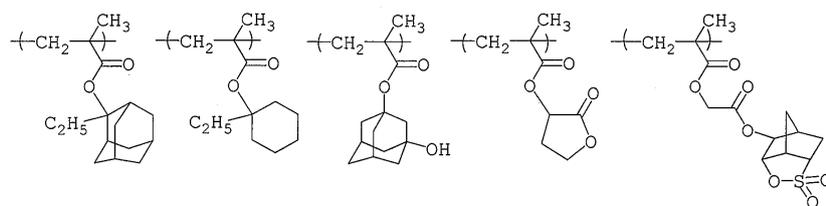
[0420] 단량체 A, 단량체 F, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 E를 32:7:8:43:10(단량체 A:단량체 F:단량체 B:단량체 C:단량체 E)의 몰비로 혼합하고, 여기에 모든 단량체의 총량을 기준으로 1.5배 질량의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 생성된 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 1mol%의 비율로 첨가하고, 개시제로서 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 3mol%의 비율로 첨가하였다. 수득된 혼합물을 73°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 이후, 수득된 반응 혼합물을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으켰다. 침전물을 여과하여 분리하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 생성된 용액을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으키고, 이 작업을 반복하여 정제하였다. 결과로서, 약 8.9×10^3 의 중량-평균 분자량을 갖는 수지를 78%의 수율로 수득하였다. 이를 수지 A3으로 칭한다. 수지 A3은 단량체 A, 단량체 F, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 E로부터 유도된 구조 단위를 가졌다.



[0421]

[0422] 수지 합성에 4

[0423] 단량체 A, 단량체 F, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 G를 32:7:8:43:10(단량체 A:단량체 F:단량체 B:단량체 C:단량체 G)의 몰비로 혼합하고, 여기에 모든 단량체의 총량을 기준으로 1.5배 질량의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 생성된 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 1mol%의 비율로 첨가하고, 개시제로서 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 3mol%의 비율로 첨가하였다. 수득된 혼합물을 70°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 이후, 수득된 반응 혼합물을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으켰다. 침전물을 여과하여 분리하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 생성된 용액을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으키고, 이 작업을 반복하여 정제하였다. 결과로서, 약 9.0×10^3 의 중량-평균 분자량을 갖는 수지를 80%의 수율로 수득하였다. 이를 수지 A4로 칭한다. 수지 A4는 단량체 A, 단량체 F, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 G로부터 유도된 구조 단위를 가졌다.

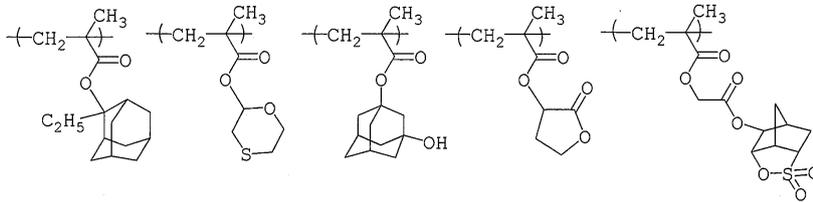


[0424]

[0425] 수지 합성에 5

[0426] 단량체 A, 단량체 H, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 G를 32:7:8:43:10(단량체 A:단량체 H:단량체 B:단량체 C:단량체 G)의 몰비로 혼합하고, 여기에 모든 단량체의 총량을 기준으로 1.5배 질량의 1,4-디옥산을 첨가하였다.

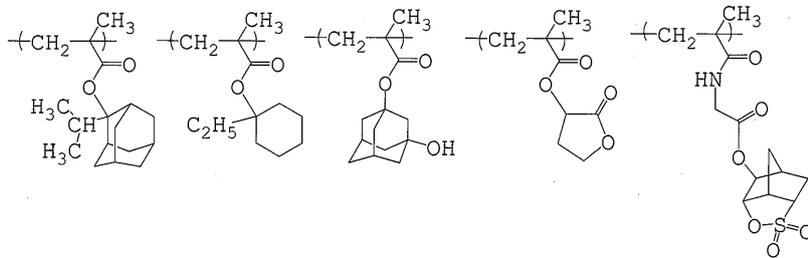
생성된 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 1mol%의 비율로 첨가하고, 개시제로서 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 3mol%의 비율로 첨가하였다. 수득된 혼합물을 70℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 이후, 수득된 반응 혼합물을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으켰다. 침전물을 여과하여 분리하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 생성된 용액을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으키고, 이 작업을 반복하여 정제하였다. 결과로서, 약 8.7×10^3 의 중량-평균 분자량을 갖는 수지를 76%의 수율로 수득하였다. 이를 수지 A5로 칭한다. 수지 A5는 단량체 A, 단량체 H, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 G로부터 유도된 구조 단위를 가졌다.



[0427]

[0428] 수지 합성에 6

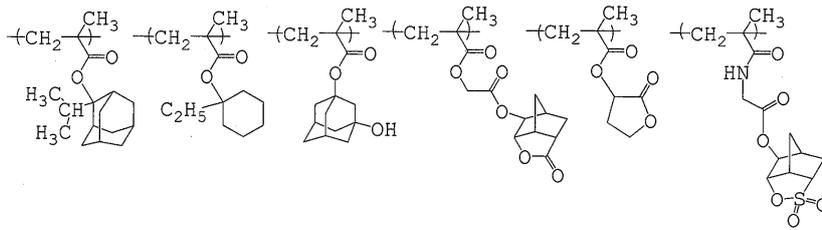
[0429] 단량체 J, 단량체 F, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 I를 35:10:6:37:12(단량체 J:단량체 F:단량체 B:단량체 C:단량체 I)의 몰비로 혼합하고, 여기에 모든 단량체의 총량을 기준으로 1.5배 질량의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 생성된 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 1mol%의 비율로 첨가하고, 개시제로서 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 3mol%의 비율로 첨가하였다. 수득된 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 이후, 수득된 반응 혼합물을 메탄올과 물의 혼합물 다량에 부어 침전을 일으켰다. 침전물을 여과하여 분리하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 생성된 용액을 메탄올과 물의 혼합물 다량에 부어 침전을 일으키고, 이 작업을 반복하여 정제하였다. 결과로서, 약 7.2×10^3 의 중량-평균 분자량을 갖는 수지를 65%의 수율로 수득하였다. 이를 수지 A6으로 칭한다. 수지 A6은 단량체 J, 단량체 F, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 I로부터 유도된 구조 단위를 가졌다.



[0430]

[0431] 수지 합성에 7

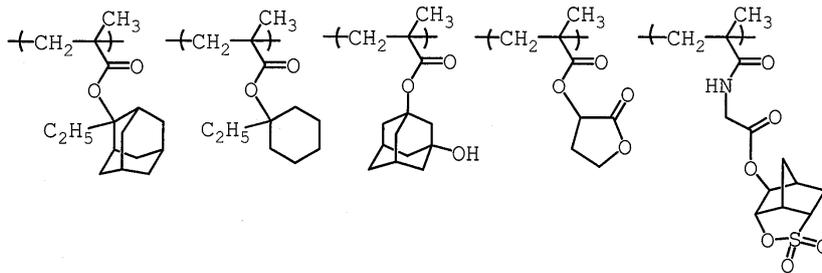
[0432] 단량체 J, 단량체 F, 단량체 B, 단량체 E, 단량체 C 및 단량체 I를 35:10:8:12:23:12(단량체 J:단량체 F:단량체 B:단량체 E:단량체 C:단량체 I)의 몰비로 혼합하고, 여기에 모든 단량체의 총량을 기준으로 1.5배 질량의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 생성된 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 1mol%의 비율로 첨가하고, 개시제로서 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 3mol%의 비율로 첨가하였다. 수득된 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 이후, 수득된 반응 혼합물을 메탄올과 물의 혼합물 다량에 부어 침전을 일으켰다. 침전물을 여과하여 분리하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 생성된 용액을 메탄올과 물의 혼합물 다량에 부어 침전을 일으키고, 이 작업을 반복하여 정제하였다. 결과로서, 약 7.4×10^3 의 중량-평균 분자량을 갖는 수지를 66%의 수율로 수득하였다. 이를 수지 A7로 칭한다. 수지 A7은 단량체 J, 단량체 F, 단량체 B, 단량체 E, 단량체 C 및 단량체 I로부터 유도된 구조 단위를 가졌다.



[0433]

[0434] 수지 합성에 8

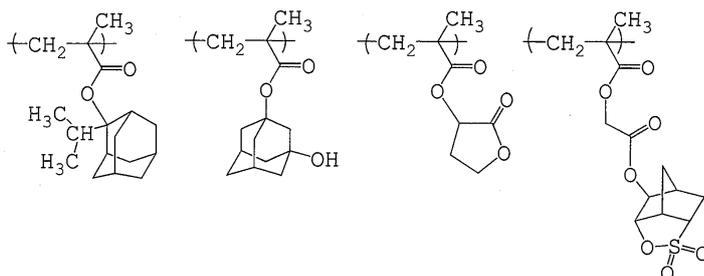
[0435] 단량체 A, 단량체 F, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 I를 32:7:8:43:10(단량체 A:단량체 F:단량체 B:단량체 C:단량체 I)의 몰비로 혼합하고, 여기에 모든 단량체의 총량을 기준으로 1.5배 질량의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 생성된 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 1mol%의 비율로 첨가하고, 개시제로서 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 3mol%의 비율로 첨가하였다. 수득된 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 이후, 수득된 반응 혼합물을 메탄올과 물의 혼합물 다량에 부어 침전을 일으켰다. 침전물을 여과하여 분리하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 생성된 용액을 메탄올과 물의 혼합물 다량에 부어 침전을 일으키고, 이 작업을 반복하여 정제하였다. 결과로서, 약 7.5×10^3 의 중량-평균 분자량을 갖는 수지를 78%의 수율로 수득하였다. 이를 수지 A8로 칭한다. 수지 A8은 단량체 A, 단량체 F, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 I로부터 유도된 구조 단위를 가졌다.



[0436]

[0437] 수지 합성에 9

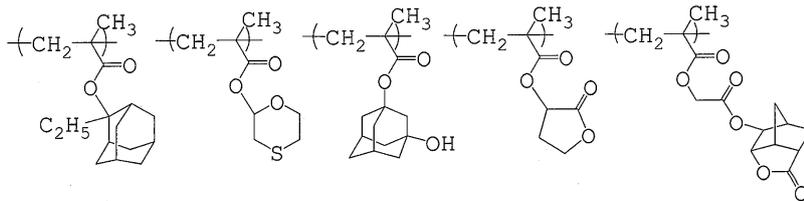
[0438] 단량체 J, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 G를 51.7:7.8:23.3:17.2(단량체 J:단량체 B:단량체 C:단량체 G)의 몰비로 혼합하고, 여기에 모든 단량체의 총량을 기준으로 1.5배 질량의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 생성된 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 1mol%의 비율로 첨가하고, 개시제로서 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 3mol%의 비율로 첨가하였다. 수득된 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 이후, 수득된 반응 혼합물을 메탄올과 물의 혼합물 다량에 부어 침전을 일으켰다. 침전물을 여과하여 분리하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 생성된 용액을 메탄올과 물의 혼합물 다량에 부어 침전을 일으키고, 이 작업을 반복하여 정제하였다. 결과로서, 약 7.7×10^3 의 중량-평균 분자량을 갖는 수지를 64%의 수율로 수득하였다. 이를 수지 A9로 칭한다. 수지 A9는 단량체 J, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 G로부터 유도된 구조 단위를 가졌다.



[0439]

[0440] 수지 합성에 10

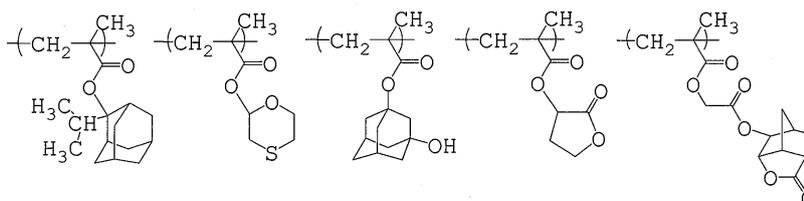
[0441] 단량체 A, 단량체 H, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 E를 32:7:8:43:10(단량체 A:단량체 H:단량체 B:단량체 C:단량체 E)의 몰비로 혼합하고, 여기에 모든 단량체의 총량을 기준으로 1.5배 질량의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 생성된 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 1mol%의 비율로 첨가하고, 개시제로서 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 3mol%의 비율로 첨가하였다. 수득된 혼합물을 73℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 이후, 수득된 반응 혼합물을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으켰다. 침전물을 여과하여 분리하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 생성된 용액을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으키고, 이 작업을 반복하여 정제하였다. 결과로서, 약 7.9×10^3 의 중량-평균 분자량을 갖는 수지를 76%의 수율로 수득하였다. 이를 수지 A10으로 칭한다. 수지 A10은 단량체 A, 단량체 H, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 E로부터 유도된 구조 단위를 가졌다.



[0442]

[0443] 수지 합성에 11

[0444] 단량체 J, 단량체 H, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 E를 35:7:8:40:10(단량체 J:단량체 H:단량체 B:단량체 C:단량체 E)의 몰비로 혼합하고, 여기에 모든 단량체의 총량을 기준으로 1.5배 질량의 1,4-디옥산을 첨가하였다. 생성된 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 1mol%의 비율로 첨가하고, 개시제로서 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 모든 단량체의 몰 량을 기준으로 3mol%의 비율로 첨가하였다. 수득된 혼합물을 73℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 이후, 수득된 반응 혼합물을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으켰다. 침전물을 여과하여 분리하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 생성된 용액을 다량의 메탄올에 부어 침전을 일으키고, 이 작업을 반복하여 정제하였다. 결과로서, 약 7.5×10^3 의 중량-평균 분자량을 갖는 수지를 66%의 수율로 수득하였다. 이를 수지 A11로 칭한다. 수지 A11은 단량체 J, 단량체 H, 단량체 B, 단량체 C 및 단량체 E로부터 유도된 구조 단위를 가졌다.



[0445]

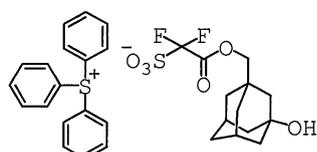
[0446] 실시예 1 내지 21 및 비교예 1 및 2

[0447] <수지>

[0448] 수지 A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11

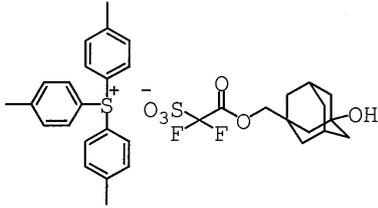
[0449] <산 발생제>

[0450] B1: 화학식 B-1로 나타내는 염



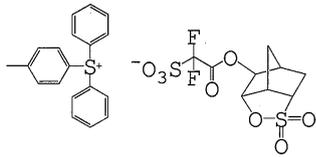
[0451]

[0452] B2: 하기 화학식으로 나타내는 염



[0453]

[0454] B3: 하기 화학식으로 나타내는 염



[0455]

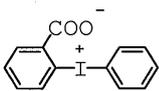
[0456] <염기성 화합물>

[0457] C1: 2,6-디이소프로필아닐린

[0458] C2: 트리스[2-2-(메톡시에톡시)에틸]아민

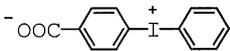
[0459] <화합물 I>

[0460] I1: 화학식 I-1로 나타내는 화합물



[0461]

[0462] I2: 화학식 I-2로 나타내는 화합물



[0463]

[0464] <용매>

[0465]	E1: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트	265.0부
[0466]	프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르	20.0부
[0467]	γ-부티로락톤	3.5부
[0468]	2-헵탄온	20.0부
[0469]	E2: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트	240.0부
[0470]	프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르	20.0부
[0471]	γ-부티로락톤	3.5부
[0472]	2-헵탄온	20.0부

[0473] 하기 성분을 혼합하고 용해시키고, 추가로 0.2 μ m의 기공 직경을 갖는 불소 수지 필터를 통해 여과시켜 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[0474] 수지(종류 및 양은 표 1에 기재되어 있다)

[0475] 산 발생제(종류 및 양은 표 1에 기재되어 있다)

[0476] 화합물 I(종류 및 양은 표 1에 기재되어 있다)

[0477] 염기성 화합물(종류 및 양은 표 1에 기재되어 있다)

[0478] 용매(종류 및 양은 표 1에 기재되어 있다)

표 1

	수지 (종류/양(부))	산 발생제 (종류/양(부))	화합물 I (종류/양(부))	염기성 화합물 (종류/양(부))	용매
실시예 1	A1 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	-	E1
실시예 2	A1 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C1 / 0.12	E1
실시예 3	A1 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C2 / 0.12	E1
실시예 4	A1 / 10	B1 / 0.85	I2 / 0.10	-	E1
실시예 5	A1 / 10	B1 / 0.85	I2 / 0.10	C1 / 0.12	E1
실시예 6	A1 / 10	B1 / 0.85	I2 / 0.10	C2 / 0.12	E1
실시예 7	A2 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	-	E1
실시예 8	A2 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C1 / 0.12	E1
실시예 9	A2 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C2 / 0.12	E1
실시예 10	A3 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	-	E1
실시예 11	A4 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	-	E1
실시예 12	A5 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	-	E1
실시예 13	A4 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C1 / 0.12	E1
실시예 14	A4 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C2 / 0.12	E1
실시예 15	A6 / 10	B2 / 1.10	I1 / 0.10	-	E2
실시예 16	A7 / 10	B2 / 1.10	I1 / 0.10	-	E2
실시예 17	A8 / 10	B2 / 1.10	I1 / 0.10	-	E2
실시예 18	A6 / 10	B3 / 1.10	I1 / 0.10	-	E2
실시예 19	A10 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	-	E1
실시예 20	A10 / 10	B2 / 1.10	I1 / 0.10	-	E1
실시예 21	A11 / 10	B2 / 1.10	I1 / 0.10	-	E2
비교예 1	A2 / 10	B1 / 0.85	-	C1 / 0.12	E1
비교예 2	A9 / 10	B3 / 1.10	-	C1 / 0.1	E2

[0479]

표 2

	PB (°C)	PB (°C)
실시예 1	125	125
실시예 2	125	125
실시예 3	125	125
실시예 4	125	125
실시예 5	125	125
실시예 6	125	125
실시예 7	125	125
실시예 8	125	125
실시예 9	125	125
실시예 10	125	125
실시예 11	125	125
실시예 12	125	125
실시예 13	125	125
실시예 14	125	125
실시예 15	95	85
실시예 16	95	85
실시예 17	110	105
실시예 18	95	85
실시예 19	125	125
실시예 20	125	125
실시예 21	95	85
비교예 1	125	125
비교예 2	95	85

[0480]

[0481]

실리콘 웨이퍼(12인치)를 반사 방지성 유기 피복 조성물인 "ARC-29"(제조원: 니산 케미칼 인더스트리즈 리미티드(Nissan Chemical Industries, Ltd.))로 각각 피복한 후, 205°C, 60초의 조건 하에 베이킹하여 78nm-두께 반사 방지성 유기 피복물을 형성하였다. 실시예 1 내지 14, 19 및 20 및 비교예 1에서 제조된 각각의 포토레지스트 조성물을 반사 방지성 피복물 위에 스핀-피복하여 생성된 필름의 두께가 건조 후에 110nm가 되도록 하였다. 이렇게 각각의 포토레지스트 조성물로 피복된 실리콘 웨이퍼를 표 2의 "PB" 열에 나타난 온도로 직접 핫플레이트 상에서 60초 동안 각각 예비 베이킹(prebaking)하였다. 합침 노광용 ArF 액시머 레이저 스텝퍼("XT:1900Gi", 제조원: ASML, NA=1.35, HTM P90L45 DipoleX35, Y 편광, s=0.985/0.875)를 사용하여, 이렇게 각각의 포토레지스트 필름으로 형성된 각각의 웨이퍼를 라인 앤드 스페이스 패턴(line and space pattern)을 갖는 포토마스크를 사용하여 노광량을 단계적으로 변화시키면서 노광 처리하였다. 합침 매질로서 초순수를 사용하였다.

[0482]

노광 후, 각각의 웨이퍼를 표 2의 "PEB" 열에 나타난 온도로 핫플레이트 상에서 60초 동안 노광-후 베이킹 처리한 후, 2.38중량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드의 수용액으로 60초 동안 패들 현상(paddle development) 처리하였다.

[0483]

현상 후, 반사 방지성 유기 피복 기관 위에 현상된 각각의 라인 앤드 스페이스 패턴을 주사 전자 현미경(scanning electron microscope)으로 관찰하였고, 이의 결과를 표 3에 나타내었다.

[0484]

유효 감도(Effective Sensitivity; ES): 이는, 라인 앤드 스페이스 패턴 마스크를 통한 노광 및 현상 후에 45nm의 라인 앤드 스페이스 패턴이 1:1이 되는 노광량으로서 나타내었다.

[0485]

라인 에지 조도(Line Edge Roughness; LER): ES에서의 포토레지스트 패턴을 주사 전자 현미경으로 관찰하였다. 포토레지스트 패턴의 거친 벽 표면(scabrous wall surface)의 최고점 높이 및 최저점 높이의 차이를 측정하였다. 차이가 2.5nm 이하인 경우, LER은 매우 양호하며, 이에 대한 평가는 "◎"로 표시하였고, 차이가

2.5nm 초과이고 3.0nm 이하인 경우, LER은 양호하며, 이에 대한 평가는 "○"로 표시하였고, 차이가 3.0nm 초과인 경우, LER은 불량하며, 이에 대한 평가는 "×"로 표시하였다. 추가로, 각각의 차이를 또한 "LER" 열의 괄호 안에 나타내었다. 차이가 작을수록, 패턴은 보다 양호하다. 차이를 표 3에 괄호 안에 나타내었다.

[0486] 초점 마진(DOF): 포토레지스트 패턴을 ES의 노광량에서 초점 거리를 단계적으로 변화시키면서 45nm 라인 앤드 스페이스 패턴 포토마스크를 사용하여 수득하였다. 현상 후에 반사 방지성 유기 피복 기관 위에 현상된 각각의 패턴을 관찰하고, 패턴의 라인 폭이 $45\text{nm} \pm 5\%$ (약 42.75 내지 47.25nm)인 경우 초점 거리를 측정하고, 초점 거리의 최대값과 초점 거리의 최소값의 차이를 계산하였다. 차이가 $0.15\mu\text{m}$ 이상인 경우, DOF는 양호하며, 이에 대한 평가는 "○"으로 표시하였고, 차이가 $0.15\mu\text{m}$ 미만인 경우, DOF는 불량하며, 이에 대한 평가는 "×"로 표시하였다. 추가로, 각각의 차이를 또한 "DOF" 열의 괄호 안에 나타내었다. 차이가 클수록, 포토레지스트 조성물은 보다 양호한 초점 마진을 갖는다.

표 3

	LER	DOF
실시예 1	◎ (2.22)	○ (0.15)
실시예 2	○ (2.52)	○ (0.15)
실시예 3	◎ (2.14)	○ (0.15)
실시예 4	◎ (2.48)	○ (0.15)
실시예 5	○ (2.68)	○ (0.15)
실시예 6	◎ (2.44)	○ (0.15)
실시예 7	○ (2.78)	○ (0.15)
실시예 8	○ (2.74)	○ (0.15)
실시예 9	○ (2.91)	○ (0.15)
실시예 10	◎ (2.20)	○ (0.18)
실시예 11	◎ (2.23)	○ (0.18)
실시예 12	◎ (2.28)	○ (0.18)
실시예 13	◎ (2.18)	○ (0.18)
실시예 14	◎ (2.16)	○ (0.18)
실시예 19	◎ (2.14)	○ (0.18)
실시예 20	◎ (2.06)	○ (0.21)
비교예 1	× (3.28)	× (0.12)

[0487]

[0488] 실리콘 웨이퍼(12인치)를 반사 방지성 유기 피복 조성물인 "ARC-29"(제조원: 니싼 케미칼 인터스트리즈 리미티드)로 각각 피복한 후, 205℃, 60초의 조건 하에 베이킹하여 78nm-두께 반사 방지성 유기 피복을 형성하였다. 실시예 15 내지 18 및 21 및 비교예 2에서 제조된 각각의 포토레지스트 조성물 각각을 반사 방지성 피복물 위에 스핀-피복하여 생성된 필름의 두께가 건조 후에 85nm가 되도록 하였다. 이렇게 각각의 포토레지스트 조성물로 피복된 실리콘 웨이퍼를 표 2의 "PB" 열에 나타낸 온도로 직접 핫플레이트 상에서 60초 동안 각각 예비 베이킹 하였다. 함침 노광용 ArF 엑시머 레이저 스텝퍼("XT:1900Gi", 제조원: ASML, NA=1.35, 3/4 애눌러(annular), X-Y 편광)를 사용하여, 이렇게 각각의 포토레지스트 필름으로 형성된 각각의 웨이퍼를 접촉 홀 패턴을 갖는 포토마스크를 사용하여 노광량을 단계적으로 변화시키면서 노광 처리하였다. 함침 매질로서 초순수를 사용하였다.

[0489] 노광 후, 각각의 웨이퍼를 표 2의 "PEB" 열에 나타낸 온도로 핫플레이트 상에서 60초 동안 노광-후 베이킹 처리한 후, 2.38중량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드의 수용액으로 60초 동안 패들 현상 처리하였다.

[0490] 현상 후 반사 방지성 유기 피복 기관 위에 현상된 각각의 접촉 홀 패턴을 주사 전자 현미경으로 관찰하였고, 이의 결과를 표 4에 나타내었다.

[0491] 유효 감도(ES): 이는, 70nm의 직경을 갖는 접촉 홀 패턴 포토마스크를 통한 노광 및 현상 후에 접촉 홀 패턴의 홀 직경이 55nm가 되는 노광량으로서 나타내었다.

[0492] 초점 마진(DOF): 포토레지스트 패턴을 ES의 노광량에서 초점 거리를 단계적으로 변화시키면서 70nm의 직경을 갖

는 접촉 홀 패턴 포토마스크를 사용하여 수득하였다. 현상 후에 반사 방지성 유기 피복 기판 위에서 현상된 각각의 패턴을 관찰하고, 패턴의 홀 직경이 52.2nm 이상 내지 57.7nm인 경우 초점 거리를 측정하고, 초점 거리의 최대값과 초점 거리의 최소값의 차이를 계산하였다. 차이가 0.18 μ m 이상인 경우, DOF는 양호하며, 이에 대한 평가는 "○"으로 표시하였고, 차이가 0.18 μ m 미만인 경우, DOF는 불량하며, 이에 대한 평가는 "×"로 표시하였다. 추가로, 각각의 차이를 또한 "DOF" 열의 괄호 안에 나타내었다. 차이가 클수록, 포토레지스트 조성물은 보다 양호한 초점 마진을 갖는다.

표 4

	DOF
실시예 15	○ (0.24)
실시예 16	○ (0.24)
실시예 17	○ (0.21)
실시예 18	○ (0.21)
실시예 21	○ (0.24)
비교예 2	× (0.17)

[0493]

[0494]

본 발명의 포토레지스트 조성물은 양호한 초점 마진을 갖는 양호한 레지스트 패턴을 제공하고, ArF 엑시머 레이저 리소그래피, EUV 리소그래피 및 EB 리소그래피에 특히 적합하다.