



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

(45) 공고일자 2012년08월06일  
(11) 등록번호 10-1169942  
(24) 등록일자 2012년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 313/06 (2006.01) C08K 5/151 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-0120474  
(22) 출원일자 2006년12월01일  
심사청구일자 2010년04월16일  
(65) 공개번호 10-2007-0058352  
(43) 공개일자 2007년06월08일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2005-00349110 2005년12월02일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2002169289 A

(73) 특허권자  
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 지요다꾸 오페마치 2쵸메 6방 1고  
파나소닉 주식회사  
일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006  
반치  
센트럴가라스 가부시끼가이샤  
일본국 야마구찌켄 우베시 오오아자오끼우베 525  
3반치  
(72) 발명자  
하라다 유지  
일본국 니가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시  
마 28 반치 1신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
신키노자이료 기쥬츠 겐큐쇼내  
하타케야마 준  
일본국 니가타켄 조에즈시 구비키쿠 니시 후쿠시  
마 28 반치 1신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
신키노자이료 기쥬츠 겐큐쇼내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
송봉식, 정삼영

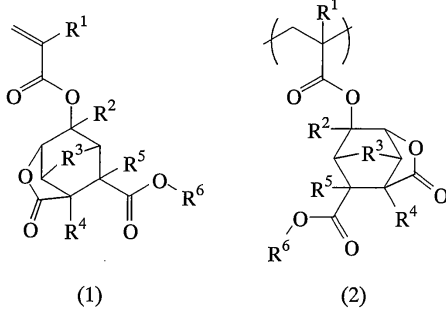
전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 **신규한 에스테르 화합물, 폴리머, 레지스트 조성물, 및 패턴형성방법**

**(57) 요약**

화학식 (1)의 에스테르 화합물의 중합을 통해 얻은 반복 단위 (2)를 포함하는 폴리머를 사용하여 레지스트 조성물을 형성한다. R<sup>1</sup>은 F 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로알킬이고, R<sup>2</sup>는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬이며, R<sup>3</sup>는 O 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌이고, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 또는 플루오로알킬이며, R<sup>6</sup>는 H 또는 산 불안정 기이다. 레지스트 조성물이, ArF 리소그래피에 의해 처리되었을 때, 개선된 분해능, 투명성, 최소화된 선 가장자리 조도, 개선된 에칭 저항성을 포함하는 이점을 갖는다. 레지스트 조성물은 투영렌즈와 웨이퍼 사이에 액체가 개재되는 Arf 침지식 리소그래피에 의해 처리되었을 때 더 나은 성능을 나타낸다.



(72) 발명자

**가와이 요시오**

일본국 니가타켄 조에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마  
28 반지 1신에쓰 가가꾸 고교 가부시킴가이샤 신키  
노자이료 기쥬츠 켄큐쇼내

**사사고 마사루**

일본국 571-8501 오사카후 가도마시 오아자 가도마  
1006 반지마쓰시다 덴기 산교 가부시킴가이샤 내

**엔도 마사유키**

일본국 571-8501 오사카후 가도마시 오아자 가도마  
1006 반지마쓰시다 덴기 산교 가부시킴가이샤 내

**마에다 가즈히코**

일본국 도쿄도 지요다쿠 간다-니시키쵸 3 초메 7  
반 1 고 센트럴가라스 가부시킴가이샤 내

**고모리야 하루히코**

일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이  
2805 반지센트럴 가라스 가부시킴가이샤 가가꾸켄  
큐쇼 내

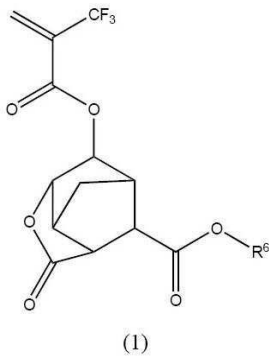
**오오타니 미치타카**

일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이  
2805 반지센트럴 가라스 가부시킴가이샤 가가꾸켄  
큐쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (1)을 갖는 에스테르 화합물:



[(상기 식에서, R<sup>6</sup>은 수소 원자, 하기 화학식 (AL-1) 내지 (AL-3)으로 표시되는 기, 각 알킬기가 탄소수 1-6인 트리알킬실릴기 및 탄소수 4-20의 옥소알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기이다),



(상기 식에서, 점선은 결합손을 나타내고;

R<sub>al</sub><sup>1</sup>, R<sub>al</sub><sup>2</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>3</sup>는 동일하거나 상이한 탄소수 1~20의 1가의 탄화수소기이고 헤테로 원자를 함유할 수 있고, 브릿지 환상 탄화수소기일 수 있고;

R<sub>al</sub><sup>1</sup>과 R<sub>al</sub><sup>2</sup>, R<sub>al</sub><sup>1</sup>과 R<sub>al</sub><sup>3</sup>, 및 R<sub>al</sub><sup>2</sup>와 R<sub>al</sub><sup>3</sup>은 서로 결합하여 환을 형성할 수 있고, 환을 형성할 때 R<sub>al</sub><sup>1</sup>, R<sub>al</sub><sup>2</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>3</sup>는 각각 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기를 나타내며;

R<sub>al</sub><sup>4</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>7</sup>은 탄소수 1-20의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이고 헤테로 원자를 함유할 수 있고;

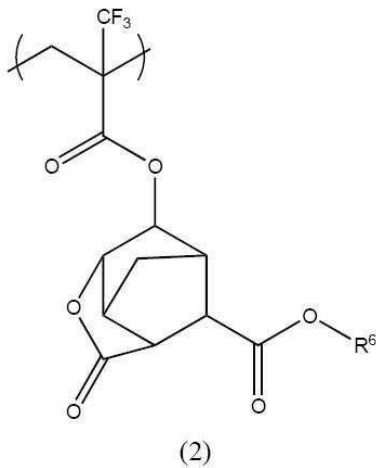
R<sub>al</sub><sup>5</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>6</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1-20의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌기이고 헤테로 원자를 함유할 수 있고;

R<sub>al</sub><sup>5</sup>와 R<sub>al</sub><sup>6</sup>, R<sub>al</sub><sup>5</sup>와 R<sub>al</sub><sup>7</sup>, 및 R<sub>al</sub><sup>6</sup>과 R<sub>al</sub><sup>7</sup>은 각각 결합하여 환을 형성할 수 있고, 환을 형성할 때 R<sub>al</sub><sup>5</sup>, R<sub>al</sub><sup>6</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>7</sup>은 각각 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타내며;

α는 0 또는 1 내지 6의 정수이다)].

**청구항 2**

하기 화학식 (2)로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 중량 평균 분자량이 1,000 내지 500,000인 폴리머:



[(상기 식에서, R<sup>6</sup>은 수소 원자, 하기 화학식 (AL-1) 내지 (AL-3)으로 표시되는 기, 각 알킬기가 탄소수 1-6인 트리알킬실릴기 및 탄소수 4-20의 옥소알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기이다),



(상기 식에서, 점선은 결합손을 나타내고;

R<sub>al</sub><sup>1</sup>, R<sub>al</sub><sup>2</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>3</sup>는 동일하거나 상이한 탄소수 1~20의 1가의 탄화수소기이고 헤테로 원자를 함유할 수 있고, 브릿지 환상 탄화수소기일 수 있고;

R<sub>al</sub><sup>1</sup>과 R<sub>al</sub><sup>2</sup>, R<sub>al</sub><sup>1</sup>과 R<sub>al</sub><sup>3</sup>, 및 R<sub>al</sub><sup>2</sup>와 R<sub>al</sub><sup>3</sup>은 서로 결합하여 환을 형성할 수 있고, 환을 형성할 때 R<sub>al</sub><sup>1</sup>, R<sub>al</sub><sup>2</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>3</sup>은 각각 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기를 나타내며;

R<sub>al</sub><sup>4</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>7</sup>은 탄소수 1-20의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이고 헤테로 원자를 함유할 수 있고;

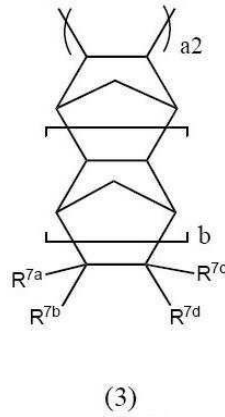
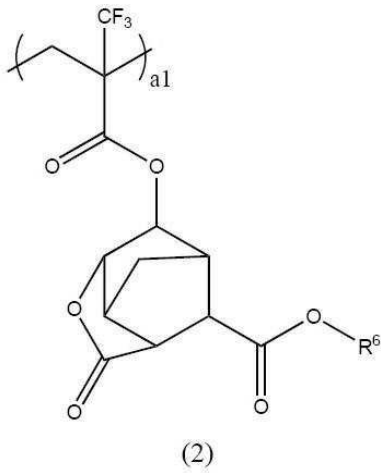
R<sub>al</sub><sup>5</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>6</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1-20의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌기이고 헤테로 원자를 함유할 수 있고;

R<sub>al</sub><sup>5</sup>와 R<sub>al</sub><sup>6</sup>, R<sub>al</sub><sup>5</sup>와 R<sub>al</sub><sup>7</sup>, 및 R<sub>al</sub><sup>6</sup>과 R<sub>al</sub><sup>7</sup>은 서로 결합하여 환을 형성할 수 있고, 환을 형성할 때 R<sub>al</sub><sup>5</sup>, R<sub>al</sub><sup>6</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>7</sup>은 각각 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타내며;

α는 0 또는 1 내지 6의 정수이다)].

**청구항 3**

하기 화학식 (2)로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 (3)으로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 중량 평균 분자량이 1,000 내지 500,000인 폴리머:



[(상기 식에서, R<sup>6</sup>은 수소 원자, 하기 화학식 (AL-1) 내지 (AL-3)으로 표시되는 기, 각 알킬기가 탄소수 1-6인 트리알킬실릴기 및 탄소수 4-20의 옥소알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기이며;

R<sup>7a</sup>, R<sup>7b</sup>, R<sup>7c</sup> 및 R<sup>7d</sup>는 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1-10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기 또는 불화 알킬기, -R<sup>8</sup>-C(=O)-OR<sup>9</sup>로 표시되는 치환기, 또는 R<sup>8</sup>-OR<sup>9</sup>로 표시되는 치환기이며;

R<sup>8</sup>은 단결합 또는 탄소수 1-10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌기 또는 불화 알킬렌기이고;

R<sup>9</sup>은 수소 원자, 하기 화학식 (AL-1) 내지 (AL-3)으로 표시되는 기, 각 알킬기가 탄소수 1-6인 트리알킬실릴기 및 탄소수 4-20의 옥소알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기이며;

a1 및 a2는 0 < a1 < 1, 0 < a2 < 1 이고, 0 < a1 + a2 ≤ 1이며,

b는 0 또는 1이다),



(상기 식에서, 점선은 결합손을 나타내고;

R<sub>al</sub><sup>1</sup>, R<sub>al</sub><sup>2</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>3</sup>는 동일하거나 상이한 탄소수 1-20의 1가의 탄화수소기이고 헤테로 원자를 함유할 수 있고, 브릿지 환상 탄화수소기일 수 있고;

R<sub>al</sub><sup>1</sup>과 R<sub>al</sub><sup>2</sup>, R<sub>al</sub><sup>1</sup>과 R<sub>al</sub><sup>3</sup>, 및 R<sub>al</sub><sup>2</sup>와 R<sub>al</sub><sup>3</sup>은 서로 결합하여 환을 형성할 수 있고, 환을 형성할 때 R<sub>al</sub><sup>1</sup>, R<sub>al</sub><sup>2</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>3</sup>는 각각 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기를 나타내며;

R<sub>al</sub><sup>4</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>7</sup>은 탄소수 1-20의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이고 헤테로 원자를 함유할 수 있고;

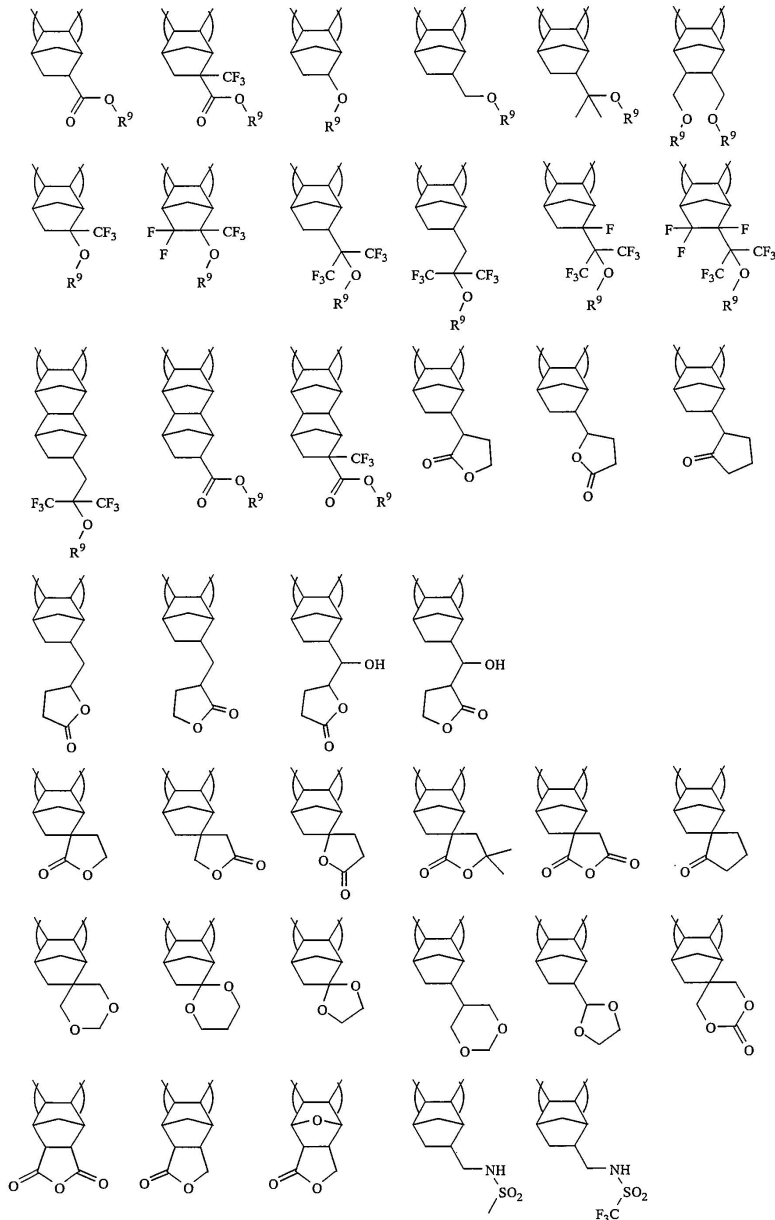
R<sub>al</sub><sup>5</sup> 및 R<sub>al</sub><sup>6</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1-20의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌기이고 헤테로 원자를 함유할 수 있고;

$R_{a1}^5$ 와  $R_{a1}^6$ ,  $R_{a1}^5$ 와  $R_{a1}^7$ , 및  $R_{a1}^6$ 과  $R_{a1}^7$ 은 서로 결합하여 환을 형성할 수 있고, 환을 형성할 때  $R_{a1}^5$ ,  $R_{a1}^6$  및  $R_{a1}^7$ 은 각각 탄소수 1-20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기를 나타내며;

$a$ 는 0 또는 1 내지 6의 정수이다].

**청구항 4**

제 3 항에 있어서, 화학식 (3)의 반복 단위가 하기 식으로부터 선택되는 어느 하나의 반복 단위인 것을 특징으로 하는 폴리머:



(상기 식 중  $R^9$ 는 청구항 3에 정의된 바와 같다)

**청구항 5**

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따르는 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**청구항 6**

(A) 제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 폴리머;

(B) 유기 용매; 및

(C) 광산 발생제를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 증폭 포지티브 레지스트 조성물.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, (D) 염기성 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서, (E) 용해 억제제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

**청구항 9**

(1) 제 5 항의 레지스트 조성물을 기판 위에 도포하는 단계;

(2) 이어서, 열처리한 후 포토마스크를 통해 100 내지 250nm 또는 1 내지 30nm 파장 대역의 고-에너지 방사선에 노출하는 단계; 및

(3) 선택적으로 열처리한 후, 현상제로 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

**청구항 10**

(1) 제 5 항의 레지스트 조성물을 기판 위에 도포하는 단계;

(2) 이어서, 열처리한 후 웨이퍼와 투영렌즈 사이에 액체를 위치시키고, 포토마스크를 통해 100 내지 250nm 파장 대역의 고-에너지 방사선에 노출하는 단계; 및

(3) 선택적으로 열처리하고, 현상제로 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

**청구항 11**

(1) 제 5 항의 레지스트 조성물을 기판 위에 도포하는 단계;

(2) 이어서, 열처리한 후 보호 코팅 재료를 도포하는 단계;

(3) 이어서, 열처리한 후 웨이퍼와 투영렌즈 사이에 액체를 위치시키고, 포토마스크를 통해 100 내지 250nm 파장 대역의 고-에너지 방사선에 노출하는 단계;

(4) 선택적으로 열처리한 후 보호 코팅을 벗기는 단계; 및

(5) 현상제로 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴형성방법.

**청구항 12**

제 9 항에 있어서, 상기 고-에너지 방사선은 ArF 엑시머 레이저, F<sub>2</sub> 레이저, 또는 Ar<sub>2</sub> 레이저인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

삭제

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

[0001] 기술분야

[0002] 본 발명은 일반적으로, 반도체 장치 등의 미소제작을 위한 리소그래피 기술, 특히 투영렌즈와 웨이퍼 사이에 물이 개재되는 것을 이용한 침지식 포토리소그래피에 사용되는 화학적으로 증폭된 포지티브 레지스트 조성물에 관

한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 그러한 레지스트 조성물에 사용되는 베이스 폴리머를 형성하기 위한 모노머로서 유용한 에스테르 화합물, 레지스트 조성물, 및 패턴형성방법에 관한 것이다.

[0003] 배경기술

[0004] LSI 장치의 고집적화 및 고속도화에 대한 최근 경향에 따라서, 패턴롤은 비약적으로 미세화되고 있다. 미세화 패턴롤을 향한 빠른 진보는 일부분 단파장 광원의 개발에 근거한다. i-선(365nm)의 수은램프에서 KrF 엑시머 레이저(248nm)까지 파장의 감소는 64M-비트 다이나믹 랜덤 액세스 메모리(DRAM, 프로세싱 피쳐 크기 0.25 $\mu$ m 미만)의 양산화 공정을 가능하게 했다. 256M 및 1G 이상의 집적도를 갖는 DRAM의 제작을 위해서 ArF 엑시머 레이저 광(193nm)을 이용하는 포토리소그래피가 활발히 연구되고 있다. 0.9 이상의 증가된 구경(NA)을 갖는 렌즈와 조합된 ArF 리소그래피가 65-nm 노드 장치에 부응할 것으로 고려된다. 그 다음 45-nm 노드 장치의 제작을 위해서는 157nm 파장의 F<sub>2</sub> 레이저가 후보가 되었다. 그러나, 스캐너가 비싸지고 광학 시스템이 변경되어야 하며 레지스트의 에칭 저항성이 낮다는 이유로 인해, F<sub>2</sub> 리소그래피의 적용은 연기되었다. 대신 ArF 침지식 리소그래피가 제안되었다. 그때 이래로 이들을 조기 도입하려는 노력이 행해지고 있다(Proc.SPIE Vol. 4690 xxix 참조).

[0005] ArF 침지식 리소그래피에서, 투영렌즈와 웨이퍼 사이의 공간은 물로 채워지며, ArF 엑시머 레이저 선은 물을 통과해 조사된다. 물이 193nm에서 1.44의 굴절율을 갖기 때문에, 1.0 이상의 NA를 갖는 렌즈를 사용해서도 패턴형성이 가능하다. 이론적으로는 NA를 1.44까지 증가시키는 것이 가능하다. NA가 증가한 만큼 분해능이 개선된다. 1.2 이상의 NA를 갖는 렌즈와 초-고 분해능 기술의 조합은 45-nm 노드로의 길을 제시한다(Proc.SPIE, Vol. 5040, p724, 2003 참조).

[0006] ArF 리소그래피에서는 USP 4,491,628 및 USP 5,310,619(JP-B 2-27660 및 JP-A 63-27829)에 개시된 대로, 산-촉매 화학 증폭 포지티브 작동 레지스트 재료가 사용된다. 노볼락 수지와 폴리히드록시스티렌 수지가 i-선 및 KrF 리소그래피 레지스트에서 알칼리-가용성 베이스 수지로 사용되지만, 이들은 193nm 근처의 파장에서 흡수가 매우 강하기 때문에 ArF 리소그래피에서는 사용될 수 없다. 대신, 중합 단위로서 폴리(메트)아크릴레이트 수지와 노르보르넨 같은 고리지방족 올레핀을 포함하는 수지에 대해 연구되었는데, 이들은 둘 다 알칼리-가용성 기로서 카르복실기를 사용한다(JP-A 9-73173, JP-A 10-10739, JP-A 9-230595 및 WO 97/33198 참조).

[0007] 이들 중에서, 폴리(메트)아크릴레이트 수지가 중합이 용이하기 때문에 실용적 수준에 도달할 것으로 예상된다. 지금까지 제안된 폴리(메트)아크릴레이트 수지 중 하나는, JP-A 9-90637에 개시된 산 불안정 기로서 메틸아다만틸 기와 접착성 기로서 락톤 고리를 갖는 폴리(메트)아크릴레이트 수지이다. JP-A 2000-26446 및 JP-A 2000-159758에 개시된 접착성 기로서 노르보르넨 락톤을 함유하는 수지는 에칭 저항성을 증진시키기 위해서 개발되었다. 노르보르넨과  $\alpha$ -트리플루오로메틸아크릴레이트의 공폴리머를 ArF 리소그래피에 적용하기 위한 연구가 행해지고 있는데, 이것은 193nm 파장 근처에서의 높은 투명성과 높은 에칭 저항성 때문에 F<sub>2</sub> 레지스트를 위한 베이스 폴리머 후보였다(예를 들어, Proc. SPIE, Vol. 4345, p273 (2001) 참조).

[0008] ArF 침지식 리소그래피가 물을 통해 광 노출을 수행하기 때문에, 종래의 리소그래피와 다른 문제가 발생한다. 예를 들어, 만일 노출 후 레지스트 필름 위에 남은 물이 레지스트 필름 안으로 침투한다면, 그것은 아주 미량이라도 현상 결함을 일으킬 수 있다. 물의 침투를 방지하기 위해 지금까지 제안된 수단 중 하나는, 레지스트 필름 위에 탑코트 필름을 형성하는 것이다. 또 다른 고려되는 효과적인 수단은 레지스트 필름 자체의 방수성을 증진시키는 것이다.

[0009] 레지스트 필름의 방수성을 증진시키기 위해서는 베이스 수지가 더욱 방수성이 되어야 한다. 일반적으로 수지는 불소 원자를 결합시킴으로써 더욱 방수성으로 만들어진다. 그러나, 결합되는 불소의 비율이 증가할수록, 수지는 기관에 덜 밀착하게 된다. 우수한 기관 밀착성을 유지하면서도 높은 방수성을 갖는 불소화 수지를 갖는 것이 바람직할 것이다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

[0010] 본 발명의 목적은 효과적인 침지식 리소그래피를 허용하는 레지스트 조성물, 그를 위한 베이스 폴리머, 폴리머의 원료로서 유용한 모노머 화합물, 및 레지스트 조성물을 이용한 패턴형성방법을 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

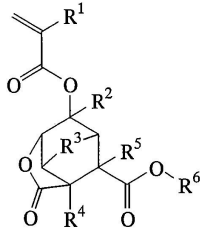
[0011] 발명의 개요



[0012] 본 출원인은, 공통 분자 내에 불화 알킬기, 락톤 고리, 및 산-제거가능한 단위를 함유하는 중합가능한 에스테르 화합물이, 침지식 리소그래피에 필요한 방수성을 충족하고, 수지 투명성, 드라이 에칭 저항성, 및 레지스트 필름 분해능이 개선된 폴리머로 중합될 수 있다는 것을 발견했다.

[0013] 따라서, 본 발명은 하기 정의된 에스테르 화합물, 폴리머, 레지스트 조성물, 및 패터닝성방법을 제공한다.

[0014] 한 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (1)의 에스테르 화합물을 제공한다.

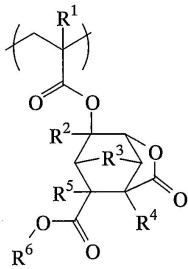


(1)

[0015]

[0016] 상기 식에서, R<sup>1</sup>은 불소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 불화 알킬기이고, R<sup>2</sup>는 수소 원자 또는 1 내지 8개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이고, R<sup>3</sup>은 산소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌기이고, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 수소 원자 또는 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬 또는 불화 알킬기이고, R<sup>6</sup>은 수소 원자 또는 산 불안정 기이다. 더 바람직하게 화학식 (1)에서 R<sup>1</sup>은 트리플루오로메틸이다.

[0017] 다른 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (2)의 반복 단위를 포함하는 폴리머를 제공하며, 이 폴리머는 1,000 내지 500,000의 중량평균 분자량을 가진다.

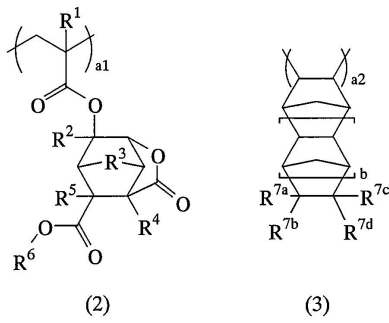


(2)

[0018]

[0019] 상기 식에서, R<sup>1</sup>은 불소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 불화 알킬기이고, R<sup>2</sup>는 수소 원자 또는 1 내지 8개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이고, R<sup>3</sup>은 산소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌기이고, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 수소 원자 또는 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬 또는 불화 알킬기이고, R<sup>6</sup>은 수소 원자 또는 산 불안정 기이다.

[0020] 바람직한 구체예는 화학식 (2)의 반복 단위 및 화학식 (3)의 반복 단위를 포함하는 폴리머이며, 이 폴리머는 1,000 내지 500,000의 중량평균 분자량을 가진다.



[0021]

[0022]

상기 식에서,  $R^1$  내지  $R^6$ 은 상기 정의된 것과 같고,  $R^{7a}$ ,  $R^{7b}$ ,  $R^{7c}$  및  $R^{7d}$ 는 각각 수소 원자, 불소 원자, 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬 또는 불화 알킬기,  $-R^8-C(=O)-OR^9$ , 또는  $R^8-OR^9$ 이고,  $R^8$ 은 단일 결합 또는 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌 또는 불화 알킬렌기이고,  $R^9$ 는 수소 원자 또는 산 불안정 기이고, 하첨자  $a_1$  및  $a_2$ 는  $0 < a_1 < 1$ ,  $0 < a_2 < 1$ , 및  $0 < a_1 + a_2 \leq 1$ 이다. 더 바람직하게, 화학식 (2)에서  $R^1$ 은 트리플루오로메틸이다.

[0023]

다른 양태에서, 본 발명은 상기 정의된 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물; 구체적으로는 (A) 상기 정의된 폴리머, (B) 유기용매, (C) 광 산 발생제, 및 선택적으로 (D) 염기성 화합물 및 (E) 용해 억제제를 포함하는 화학 증폭 포지티브 레지스트 조성물을 제공한다.

[0024]

더 이상의 양태에서, 본 발명은:

[0025]

(1) 상기 정의된 레지스트 조성물을 기판 위에 도포하여 코팅을 형성하는 단계, (2) 코팅을 열처리하고, 그것을 포토마스크를 통해 100 내지 250nm 또는 1 내지 30nm 파장 대역의 고-에너지 방사선에 노출하는 단계, 및 (3) 선택적으로 열처리하고, 노출된 코팅을 현상제로 현상하는 단계를 포함하는, 패턴형성방법;

[0026]

(1) 상기 정의된 레지스트 조성물을 기판 위에 도포하여 레지스트 코팅을 형성하는 단계, (2) 레지스트 코팅을 열처리하고, 기판과 투영렌즈 사이에 액체를 위치시키고, 레지스트 코팅을 포토마스크를 통해 100 내지 250nm 파장 대역의 고-에너지 방사선에 노출하는 단계, 및 (3) 선택적으로 열처리하고, 레지스트 코팅을 현상제로 현상하는 단계를 포함하는, 패턴형성방법; 또는

[0027]

(1) 상기 정의된 레지스트 조성물을 기판 위에 도포하여 레지스트 코팅을 형성하는 단계, (2) 레지스트 코팅을 열처리하고, 거기에 보호 코팅 재료를 도포하는 단계, (3) 열처리하고, 기판과 투영렌즈 사이에 액체를 위치시키고, 레지스트 코팅을 포토마스크를 통해 100 내지 250nm 파장 대역의 고-에너지 방사선에 노출하는 단계, (4) 선택적으로 열처리하고, 보호 코팅을 벗기는 단계, 및 (5) 레지스트 코팅을 현상제로 현상하는 단계를 포함하는, 패턴형성방법

[0028]

을 제공한다.

[0029]

고-에너지 방사선은 전형적으로 ArF 엑시머 레이저, F<sub>2</sub> 레이저, 또는 Ar<sub>2</sub> 레이저이다.

[0030]

발명의 이점

[0031]

본 발명의 에스테르 화합물은 레지스트 조성물을 제조하기 위한 베이스 수지로서 사용되는 폴리머로 중합될 수 있다. ArF 노출을 포함하는 리소그래피에 의해 처리되었을 때, 레지스트 조성물은 개선된 분해능 및 투명성, 최소화된 선 가장자리 조도, 개선된 에칭 저항성, 및 에칭 후 본질적으로 최소화된 표면 조도를 포함하는 많은 이점을 가진다. 이 수지는 충분히 방수성이기 때문에, 레지스트 조성물은 투영렌즈와 웨이퍼 사이에 액체가 개재되는 ArF 침식식 리소그래피에 의해 처리되었을 때 유사한 더 나은 성능을 나타낸다.

[0032]

바람직한 구체예의 설명

[0033]

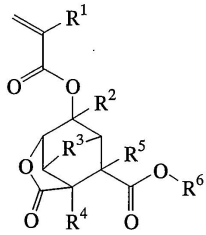
본원에서 용어 "한" 및 "하나"는 양의 제한을 나타내는 것이 아니며, 인용된 항목이 최소한 하나 존재한다는 것을 나타낸다.

[0034]

본원에 사용된 (C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>)라는 표시는 기 당 n 내지 m개의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미한다.

[0035] 에스테르 화합물

[0036] 본 발명의 중합가능한 에스테르 화합물은 하기 화학식 (1)을 가진다.



(1)

[0037]

[0038] 상기 식에서, R<sup>1</sup>은 불소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 불화 알킬기이고, R<sup>2</sup>는 수소 원자 또는 1 내지 8개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이고, R<sup>3</sup>은 산소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌기이고, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 수소 원자 또는 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬 또는 불화 알킬기이고, R<sup>6</sup>은 수소 원자 또는 산 불안정 기이다.

[0039] 화학식 (1)의 화합물에 대해서, 비대칭 탄소와 고리 구조로부터 생긴 거울상 이성질체 및 부분입체 이성질체가 존재할 수 있다. 화학식 (1)은 모든 그러한 입체이성질체를 집합적으로 표시한다. 그러한 입체이성질체는 단독으로 또는 혼합하여 포함될 수 있다.

[0040] R<sup>1</sup>으로 표시된 직쇄 또는 분지쇄 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로알킬기는, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, tert-아밀, n-펜틸, 및 n-헥실과 같은 알킬기의 치환 형태를 포함한다. 구체적인 예들은 트리플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필, 및 1,1,2,2,3,3,3-n-헵타플루오로프로필을 포함한다.

[0041] R<sup>2</sup>로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, tert-아밀, n-펜틸, n-헥실, 시클로펜틸, 및 시클로헥실을 포함한다.

[0042] R<sup>3</sup>으로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌기의 예는 R<sup>2</sup>에 대해 예시된 것과 동일한 알킬기에서 1개 수소 원자가 제거된 것들을 포함한다.

[0043] R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, tert-아밀, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로펜틸부틸, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸, 시클로헥실부틸, 및 아다만틸을 포함한다. 적합한 플루오로알킬기는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 전술한 알킬기의 치환 형태를 포함한다.

[0044] R<sup>6</sup>은 산 불안정 기이며, 이것은 다양한 그러한 기들로부터 선택된다. 산 불안정 기의 예는 하기 화학식 (AL-1) 내지 (AL-3)의 기, 각 알킬 부분이 1 내지 6개 탄소 원자를 갖는 트리알킬실릴기, 및 4 내지 20개 탄소 원자의 옥소알킬기를 포함한다.



[0045]

[0046]

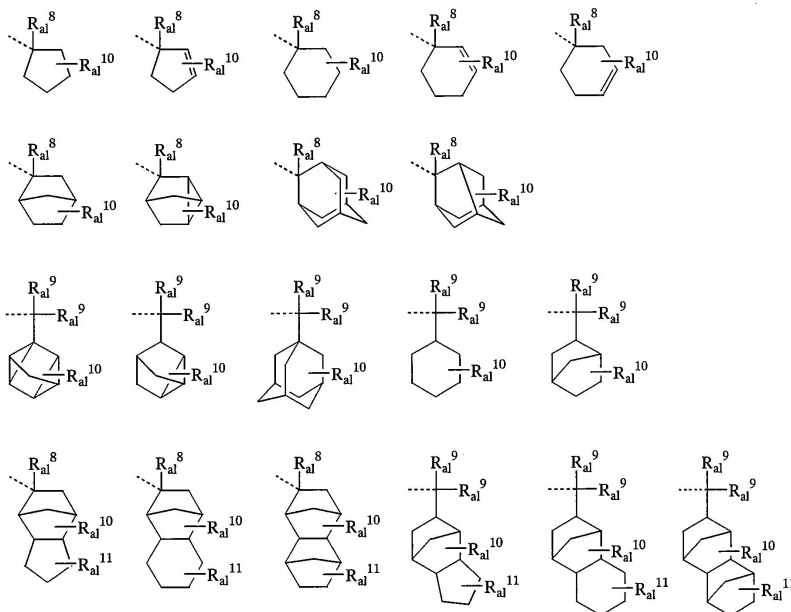
[0047]

이들 화학식 및 명세서 전체에서 점선은 원자가 결합을 나타낸다.

$R_{al}^1$ ,  $R_{al}^2$  및  $R_{al}^3$ 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 산소, 황, 또는 질소와 같은 헤테로 원자를 1개 이상 함유할 수 있는 직쇄, 분지쇄 또는 환상  $C_1$ - $C_{20}$  탄화수소기, 전형적으로는 알킬기를 나타내거나, 또는 브릿지 환상 탄화수소기를 나타낸다. 또는 달리,  $R_{al}^1$ 과  $R_{al}^2$ ,  $R_{al}^1$ 과  $R_{al}^3$ , 및  $R_{al}^2$ 와  $R_{al}^3$ 의 쌍은 함께 고리를 형성할 수 있다.  $R_{al}^1$ ,  $R_{al}^2$  및  $R_{al}^3$ 는 이들이 고리를 형성할 때 각각 직쇄 또는 분지쇄  $C_1$ - $C_{20}$  알킬렌기이다.  $R_{al}^4$  및  $R_{al}^7$ 은 산소, 황, 질소 또는 불소와 같은 헤테로 원자를 1개 이상 함유할 수 있는 직쇄, 분지쇄 또는 환상  $C_1$ - $C_{20}$  알킬기를 나타낸다.  $R_{al}^5$  및  $R_{al}^6$ 은 수소, 또는 산소, 황, 질소 또는 불소와 같은 헤테로 원자를 1개 이상 함유할 수 있는 직쇄, 분지쇄 또는 환상  $C_1$ - $C_{20}$  알킬기를 나타낸다. 또는 달리,  $R_{al}^5$ 와  $R_{al}^6$ ,  $R_{al}^5$ 와  $R_{al}^7$ , 및  $R_{al}^6$ 과  $R_{al}^7$ 의 쌍은 함께 고리를 형성할 수 있다.  $R_{al}^5$ ,  $R_{al}^6$  및  $R_{al}^7$ 은 이들이 고리를 형성할 때 각각 직쇄 또는 분지쇄  $C_1$ - $C_{20}$  알킬렌기이다. 하첨자  $\alpha$ 는 0 내지 6의 정수이다.

[0048]

화학식 (AL-1)에서,  $R_{al}^1$ ,  $R_{al}^2$  및  $R_{al}^3$ 의 예시적 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert-부틸, 시클로헥실, 시클로펜틸, 노르보르닐, 아다만틸, 및 멘틸을 포함한다. 화학식 (AL-1)의 산 불안정 기는 하기 나 타낸 치환기로서 예시된다.



[0049]

[0050]

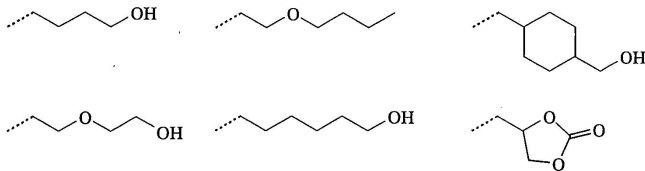
상기식에서,  $R_{al}^8$ , 및  $R_{al}^9$ 은 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬 기를 나타낸다.  $R_{al}^{10}$ , 및  $R_{al}^{11}$ 은 수소 또는 1 내지 6 개 탄소 원자의 1가 탄화수소 기를 나타내며, 이것은 헤테로 원자를 함유하거나 헤테로 원자에 의해 분리될 수

있으며 직쇄, 분지쇄 또는 환상일 수 있다.

[0051]  $R_{a1}^8$ , 및  $R_{a1}^9$ 의 예시적 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, n-펜틸, n-헥실, 시클로프로필, 시클로프로필메틸, 시클로부틸, 시클로펜틸, 및 시클로헥실을 포함한다.  $R_{a1}^{10}$ , 및  $R_{a1}^{11}$ 의 예시적 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, n-펜틸, n-헥실, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 메톡시, 메톡시메톡시, 에톡시, 및 tert-부톡시를 포함한다.  $R_{a1}^{10}$ , 및  $R_{a1}^{11}$ 이 산소, 황 또는 질소와 같은 헤테로 원자를 함유하는 경우, 그들은 예를 들어, -OH, -OR<sub>a1</sub><sup>12</sup>, -O-, -S-, -S(=O)-, -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>a1</sub><sup>12</sup>, -N(R<sub>a1</sub><sup>12</sup>)<sub>2</sub>, -NH- 또는 -NR<sub>a1</sub><sup>12</sup>-의 형태로 함유될 수 있으며, 여기서 R<sub>a1</sub><sup>12</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기이다.

[0052] 화학식 (AL-2)의 산 불안정 기의 예시적 예는 tert-부톡시카르보닐, tert-부톡시카르보닐메틸, tert-아밀옥시카르보닐, tert-아밀옥시카르보닐메틸, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐메틸, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐메틸, 1-에틸-2-시클로펜텐일옥시카르보닐, 1-에틸-2-시클로펜텐일옥시카르보닐메틸, 1-에톡시에톡시카르보닐메틸, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸, 및 2-테트라히드로푸라닐옥시카르보닐메틸을 포함한다.

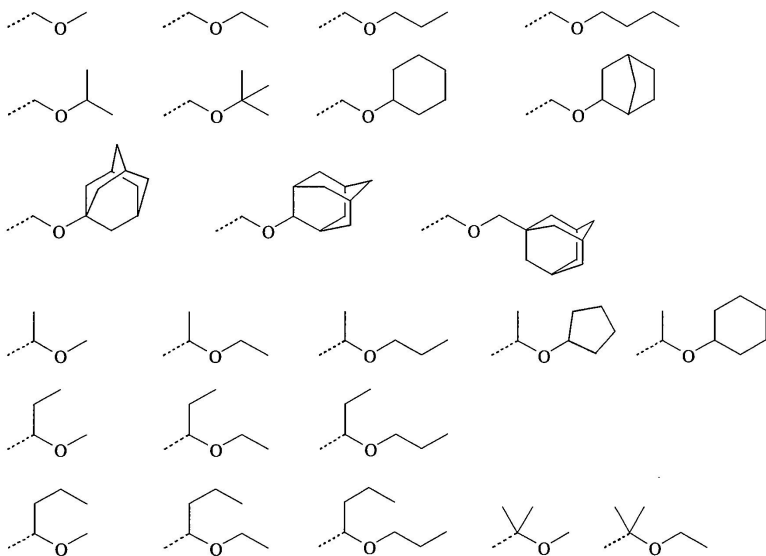
[0053] 화학식 (AL-3)에서, R<sub>a1</sub><sup>5</sup> 및 R<sub>a1</sub><sup>6</sup>으로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 2-에틸헥실, 및 n-옥틸을 포함한다. R<sub>a1</sub><sup>7</sup>으로 표시된 적당한 탄화수소 기의 예는 하기 나타낸 바와 같은 치환 알킬 기를 포함한다.



[0054]

[0055] 화학식 (AL-3)를 갖는 산 불안정 기 중에서, 환상 기의 예는 테트라히드로푸란-2-일, 2-메틸테트라히드로푸란-2-일, 테트라히드로피란-2-일, 및 2-메틸테트라히드로피란-2-일을 포함한다. 직쇄 및 분지쇄 기의 예는 하기 들로서 예시되며, 에톡시에틸, 부톡시에틸 및 에톡시프로필이 바람직하다.

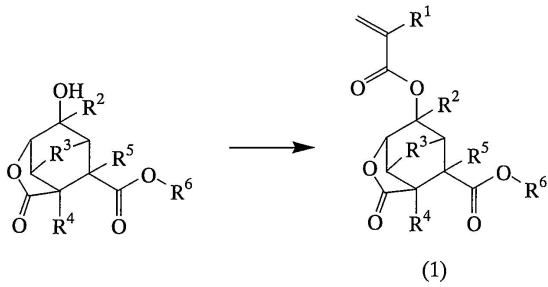
[0056] 삭제



[0057]

[0058] 본 발명의 중합가능한 에스테르 화합물은 하기 나타낸 바와 같이 알콜 반응물의 히드록실 기를 아실화하여 제조

할 수 있다. 아실화 반응의 경우, 예를 들어, 아실화제와의 반응, 카르복실산과의 반응, 및 에스테르교환 반응과 같은 어떤 주지의 에스테르 제조법이 적용될 수 있다.



[0059]

[0060]

상기식에서, R<sup>1</sup>은 불소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 불화 알킬기이고, R<sup>2</sup>는 수소 원자 또는 1 내지 8개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이고, R<sup>3</sup>은 산소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌기이고, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 수소 원자 또는 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬 또는 불화 알킬기이고, R<sup>6</sup>은 수소 원자 또는 산 불안정 기이다.

[0061]

아실화제를 사용하는 아실화 반응에서, 알콜 반응물은 유기 용매와 혼합하고, 아실화제 및 염기를 순차적으로 또는 동시에 그것에 공급하여 반응을 발생시킨다. 아실화제의 예는 아크릴 클로라이드, 메타크릴 클로라이드, 아크릴 브로마이드, 메타크릴 브로마이드, α-플루오로아크릴 클로라이드, 및 α-트리플루오로메틸아크릴 클로라이드와 같은 산 할로젠화물, 및 아크릴 무수물, 메타크릴 무수물, α-플루오로아크릴 무수물, α-트리플루오로메틸아크릴 무수물, 아크릴 산/트리플루오로아세트산 혼합된 산 무수물, 메타크릴 산/트리플루오로아세트산 혼합된 산 무수물, α-트리플루오로메틸아크릴 산/트리플루오로아세트산 혼합된 산 무수물, 아크릴 산/p-니트로벤조산 혼합된 산 무수물, 메타크릴산/p-니트로벤조산 혼합된 산 무수물, 에틸 아크릴레이트/탄산 혼합된 산 무수물과 같은 산 무수물을 포함한다. 본원에서 사용된 유기 용매의 예는 단독으로 또는 임의의 혼합으로, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름 및 트리클로로에틸렌과 같은 염화 용매, 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 쿠멘과 같은 탄화수소, 디부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 및 1,4-디옥산과 같은 에테르, 아세토니트릴과 같은 니트릴, 아세톤 및 2-부타논과 같은 케톤, 에틸 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트와 같은 에스테르, 및 N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 술폰, 및 트리아미드화 헥사메틸인산과 같은 비양성자성 극성 용매를 포함한다. 염기의 예는 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, N,N-디메틸아닐린, 피리딘, 및 4-디메틸아미노피리딘을 포함한다. 적절한 반응 온도는 사용되는 아실화제의 유형 및 기타 반응 조건에 따라서 선택될 수 있다. 반응 온도는 바람직하게는 -50℃ 내지 용매의 끓는점 부근, 더 바람직하게는 -20℃ 내지 실온이다. 사용되는 아실화제의 적절한 양은 그것이 아실화제의 구조에 의존적이기는 하지만, 1 몰의 알콜 반응물 당 1 내지 40 몰, 더 바람직하게는 1 내지 5 몰이다.

[0062]

카르복실산과의 아실화 반응은 대응 카르복실산, 즉, 아크릴산, 메타크릴산 및 α-트리플루오로메틸아크릴산 중 어느 것과 알콜 반응물로부터의 탈수 반응이며, 이것은 일반적으로 산 촉매의 존재하에 수행된다. 사용되는 카르복실산의 적절한 양은, 그것이 산의 구조에 의존적이기는 하지만, 1 몰의 알콜 반응물 당 1 내지 40 몰, 더 바람직하게는 1 내지 5 몰이다. 산 촉매의 예는 단독으로 또는 어떤 혼합으로, 염산, 브롬화수소산, 황산, 및 질산과 같은 무기산, 및 옥살산, 트리플루오로아세트산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 및 p-톨루엔술폰산과 같은 유기산을 포함한다. 사용되는 산 촉매의 적절한 양은 1 몰의 알콜 반응물 당 0.001 내지 1 몰, 더 바람직하게는 0.01 내지 0.05 몰이다. 사용되는 용매의 예는 아실화제와의 반응을 위해 상기 예시된 것과 같다. 반응 온도는 사용되는 카르복실산의 유형 및 기타 반응 조건에 의존적이기는 하지만, 바람직하게는 -50℃ 내지 용매의 끓는점 부근이다. 또한, 반응은 시스템으로부터 형성된 물을 공비 증류하면서, 용매의 끓는점 근처로 시스템을 가열함으로써, 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 쿠멘과 같은 탄화수소를 포함하는 용매에서 수행될 수도 있다. 이 구체예에서, 물은 대기압에서 환류 가열함으로써 증류될 수도 있으며, 또는 물은 끓는점 보다 낮은 온도 및 감압하에서 증류될 수도 있다.

[0063]

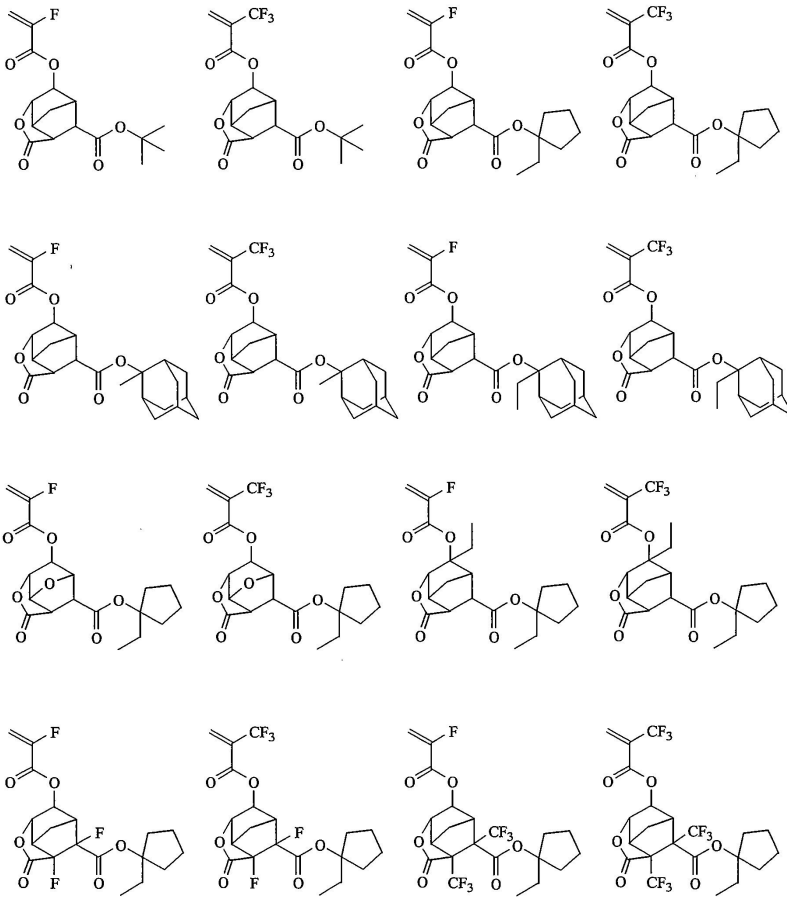
에스테르교환 반응은 알콜 반응물을 촉매의 존재하에 대응 카르복실산 에스테르, 즉, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 α-트리플루오로메틸아크릴레이트 중 어느 것과 반응시키고, 형성된 알콜을 제거함으로써 실행된다. 사용되는 카르복실산 에스테르는 바람직하게는 1차 알킬 에스테르이다. 특히, 메틸, 에틸 및 n-프로필 에스테르가 저비용 및 반응의 순조로운 진행으로 인하여 선호된다. 사용되는 카르복실산 에스테르의 적절한 양은 그것이 에

스테르의 구조에 의존적이기는 하지만, 1 몰의 알콜 반응물 당 1 내지 40 몰, 더 바람직하게는 1 내지 5 몰이다. 촉매의 예는 염산, 브롬화수소산, 황산, 및 질산과 같은 무기산, 옥살산, 트리플루오로아세트산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 및 p-톨루엔술폰산과 같은 유기산, 및 소듐 메톡사이드, 소듐 에톡사이드, 칼륨 t-부톡사이드, 및 4-디메틸아미노피리딘과 같은 염기, 시안화 나트륨, 시안화 칼륨, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 아세트산칼슘, 아세트산 주석, 아세트산 알루미늄, 알루미늄 아세토아세테이트, 알루미늄과 같은 염, 및 알루미늄 트리클로라이드, 알루미늄 에톡시드, 알루미늄 이소프로프로옥시드, 삼불화 붕소, 삼염화 붕소, 삼브롬화 붕소, 사염화 주석, 사브롬화 붕소, 디부틸틴 디클로라이드, 디부틸틴 디메톡시드, 디부틸틴 옥시드, 사염화 티타늄, 사브롬화 티타늄, 티타늄(IV) 메톡시드, 티타늄(IV) 에톡시드, 티타늄(IV) 이소프로프로옥시드, 및 티타늄(IV) 옥시드와 같은 루이스 산을 포함한다. 사용되는 촉매의 적절한 양은 1 몰의 알콜 반응물 당 0.001 내지 20 몰, 더 바람직하게는 0.01 내지 0.05 몰이다. 반응은 무용매 시스템으로 수행될 수도 있으며(시약인 카르복실산 에스테르 자체가 용매로 작용할 수 있음), 농축 및 용매 회수와 같은 외적 작용이 제거된다는 점에서 바람직하다. 용매는 표적 화합물과 시약의 중합을 막기 위한 목적으로 보충 방식으로 사용될 수도 있다. 사용되는 경우, 용매의 예는 단독으로 또는 혼합하여, 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 쿠멘과 같은 탄화수소, 및 디부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 및 1,4-디옥산과 같은 에테르를 포함한다. 적절한 반응 온도는 사용되는 카르복실산 에스테르의 유형 및 기타 반응 조건에 따라 선택될 수 있다. 일반적으로, 반응은 고온에서 수행된다. 반응이 메탄올, 에탄올 또는 1-프로판올과 같은 에스테르교환 반응에 의해 형성된 낮은 끓는점 알콜의 끓는점 부근의 온도에서 수행되고, 이로써 형성된 알콜이 반응중에 증류되는 경우, 더 나은 결과가 얻어진다. 알콜은 끓는점보다 더 낮은 온도 및 감압하에서 증류될 수도 있다.

[0064]

박층 크로마토그래피(TLC) 또는 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 반응의 과정을 모니터링함으로써 아실화 반응의 시간이 결정되는 것이 더 높은 수율을 위해 요구된다. 반응 시간은 일반적으로 약 0.1 시간 내지 약 240 시간이다. 반응의 완료 후, 표적 중합가능한 에스테르 화합물 (1)을 물을 이용한 워시업과 같은 전통적 후처리에 의해 반응 혼합물로부터 회수한다. 필요한 경우, 에스테르 화합물 (1)은 재결정, 크로마토그래피 또는 증류와 같은 임의의 전통적 기술에 의해 정제할 수 있다.

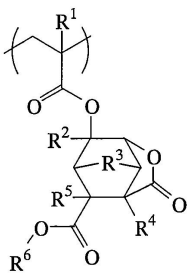
[0065] 중합가능한 에스테르 화합물 (1)의 예시적, 비한정적 예는 하기에 제공된다.



[0066]

[0067] 폴리머

[0068] 본 발명의 폴리머는 화학식 (2)를 갖는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 한다.



(2)

[0069]

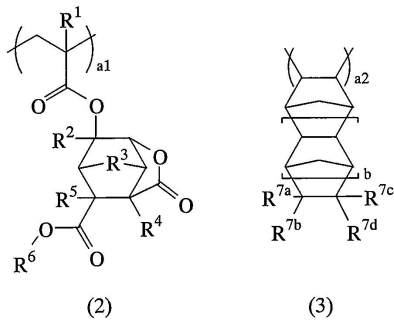
[0070] 상기식에서, R<sup>1</sup>은 불소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 불화 알킬기이고, R<sup>2</sup>는 수소 원자 또는 1 내지 8개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이고, R<sup>3</sup>은 산소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌기이고, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 수소 원자 또는 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬 또는 불화 알킬기이고, R<sup>6</sup>은 수소 원자 또는 산 불안정 기이다.

[0071]

R<sup>1</sup>으로 표시된 직쇄 또는 분지쇄 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로알킬기, R<sup>2</sup>로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, R<sup>3</sup>로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌 기, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 또는 플루오로알킬기, 및 R<sup>6</sup>로 표시된 산 불안정 기는 중합가능한 에스테르 화합물에 대하여 앞서 설명한 바와 같다.



[0072] 본 발명의 바람직한 폴리머는 화학식 (2)를 갖는 반복 단위 및 화학식 (3)을 갖는 반복 단위를 포함한다.



[0073]

[0074] 상기 식에서, R<sup>1</sup>은 불소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 불화 알킬기이고, R<sup>2</sup>는 수소 원자 또는 1 내지 8개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이며, R<sup>3</sup>은 산소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌기이고, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 수소 원자 또는 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬 또는 불화 알킬기이며, R<sup>6</sup>은 수소 원자 또는 산 불안정 기이고, R<sup>7a</sup>, R<sup>7b</sup>, R<sup>7c</sup> 및 R<sup>7d</sup>는 각각 수소 원자, 불소 원자, 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬 또는 불화 알킬기, -R<sup>8</sup>-C(=O)-OR<sup>9</sup>, 또는 R<sup>8</sup>-OR<sup>9</sup>이며, R<sup>8</sup>은 단일결합 또는 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬렌 또는 불화 알킬렌기이고, R<sup>9</sup>는 수소 원자 또는 산 불안정 기이며, 하첨자 a1 및 a2는 0<a1<1, 0<a2<1, 및 0<a1+a2≤1이다.

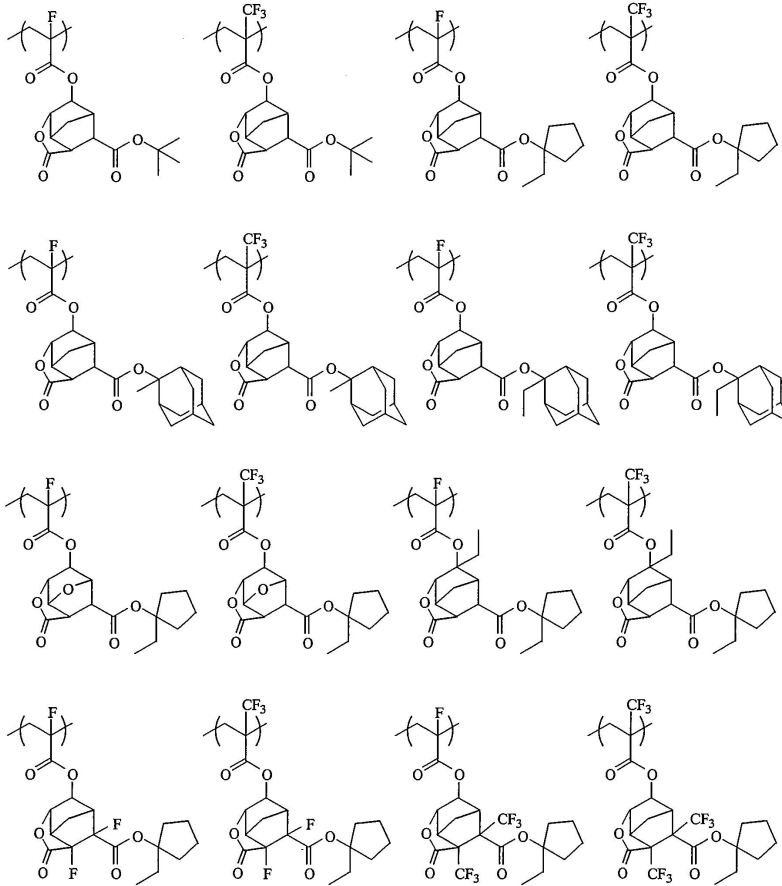
[0075]

R<sup>1</sup>으로 표시된 직쇄 또는 분지쇄 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로알킬기, R<sup>2</sup>로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬기, R<sup>3</sup>로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌 기, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 또는 플루오로알킬기, 및 R<sup>6</sup>로 표시된 산 불안정 기는 중합가능한 에스테르 화합물에 대하여 앞서 설명한 바와 같다. R<sup>7a</sup>, R<sup>7b</sup>, R<sup>7c</sup> 및 R<sup>7d</sup>로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, tert-아밀, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로펜틸부틸, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸, 시클로헥실부틸, 및 아다만틸을 포함하고; 플루오로알킬기의 예는 하나 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 상기 알킬기의 치환된 형태를 포함한다. R<sup>8</sup>로 표시되는 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌 또는 플루오로알킬렌기는 1개의 수소 원자가 제거된 상기 알킬 또는 플루오로알킬기에 해당한다. R<sup>9</sup>로 표시된 산 불안정 기는 화학식 (1)의 중합가능한 에스테르 화합물에서 R<sup>6</sup>와 동일하다.

[0076]

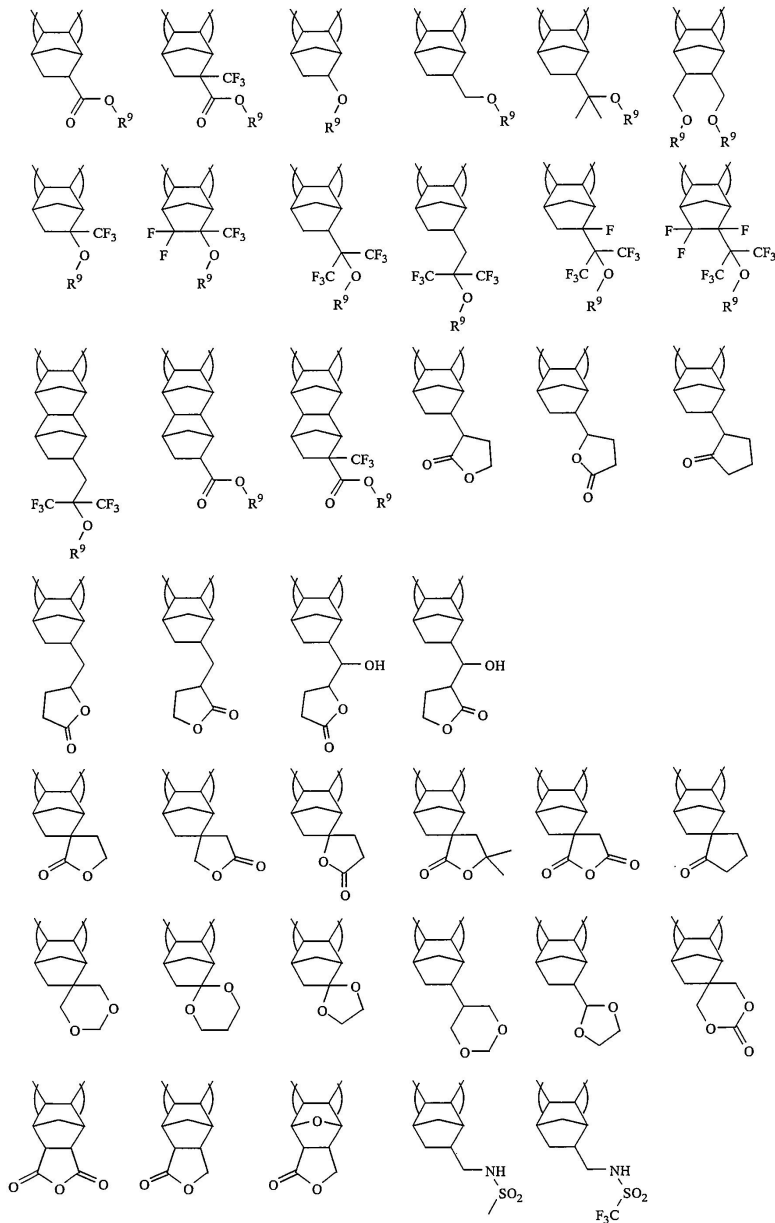
일반식 (2)의 반복 단위가 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup>의 조합에 따라 다양한 변형을 포함하며, 일반식 (2)는 모든 그러한 반복 단위를 집합적으로 나타낸다는 것이 이해된다. 일반식 (3)의 반복 단위는 R<sup>7a</sup> 내지 R<sup>9</sup>의 조합에 따라 많은 변형을 포함하며, 일반식 (3)은 모든 그러한 반복 단위를 집합적으로 나타낸다. 본 발명의 폴리머는 각 반복 단위에 대하여 단지 1종류의 반복 단위만을 함유하거나, 또는 1종류 이상의 반복 단위를 함유할 수 있다.

[0077] 예를 들어, 일반식 (2)의 반복 단위의 비제한적인 예가 아래 주어진다.



[0078]

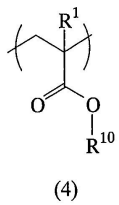
[0079] 예를 들어, 일반식 (3)의 반복 단위의 비제한적인 예가 아래 주어진다.



[0080]

[0081] 상기 식들에서, R<sup>9</sup>는 수소 또는 산 불안정 기이다.

[0082] 일반식 (2) 및 (3)의 반복 단위를 포함하는 본 발명의 폴리머에는, 레지스트 필름의 분해능 특성 및 수지의 투명성, 예칭 저항성, 밀착성 및 방수성을 개선하기 위한 목적으로 일반식 (4)의 반복 단위가 결합될 수 있다.

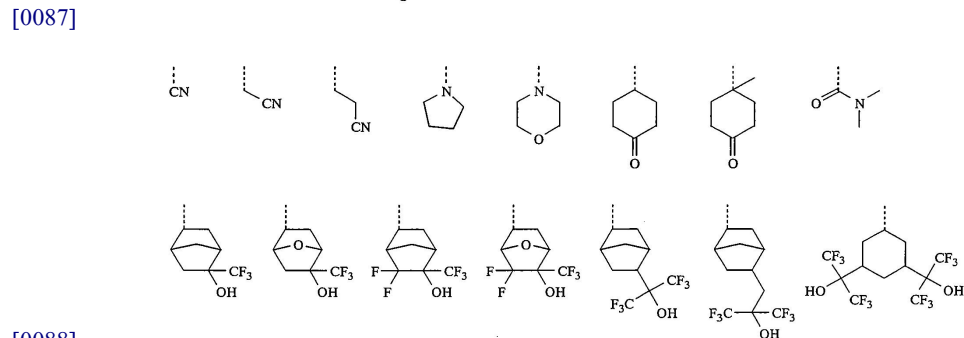
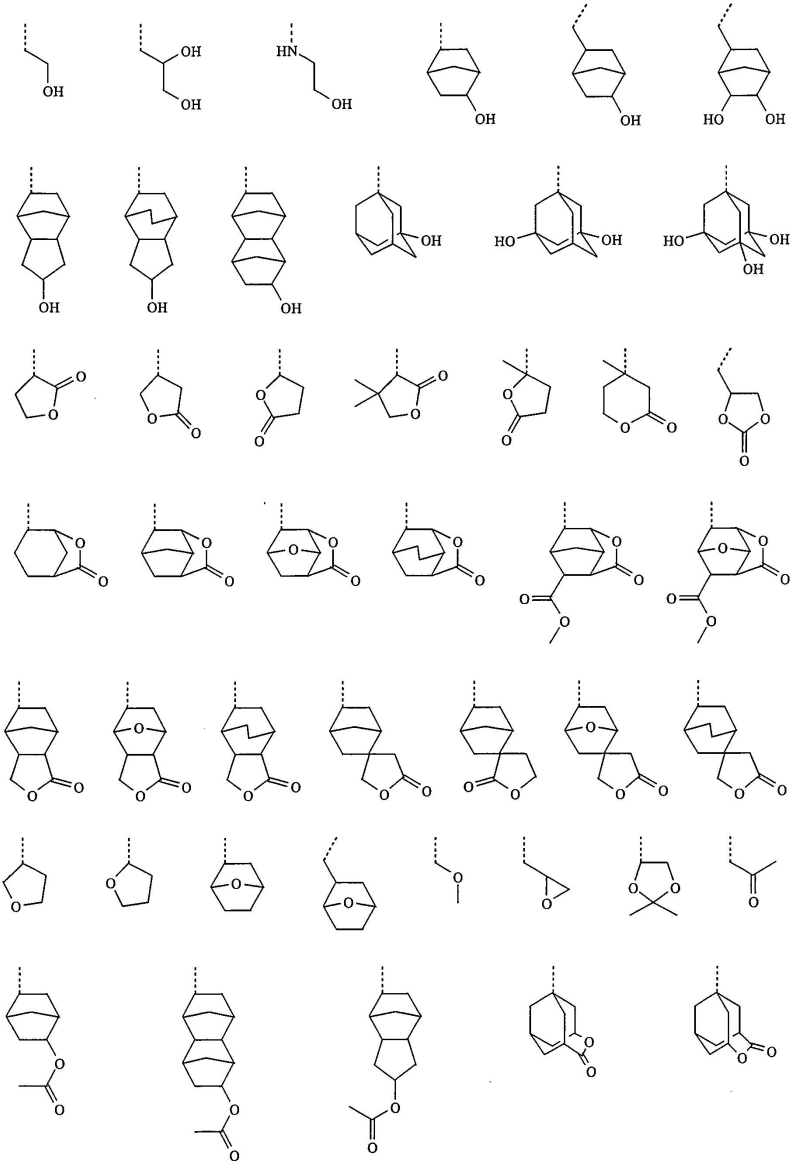


[0083]

[0084] 상기 식에서, R<sup>1</sup>은 불소 원자 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 불화 알킬기이고, R<sup>10</sup>은 수소 원자, 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 불화 알킬기, 산 불안정 기, 또는 밀착성 기이다.

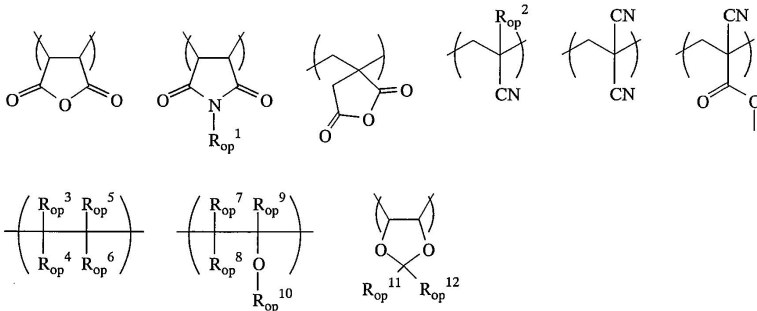
[0085] R<sup>10</sup>으로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 플루오로알킬기의 예는, 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된, 치환된 형태의 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, tert-아밀, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로펜틸에틸, 시클로펜틸부틸, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸, 시클로헥실부틸, 및 아다만틸 기를 포함한다. R<sup>10</sup>으로 표시된 산 불안정 기는 일반식 (1)의 중합가능한 에스테르 화합물에서의 R<sup>6</sup>과 동일하다.

[0086] R<sup>10</sup>으로 표시된 밀착성 기는 다양한 그러한 기들로부터 선택되며, 바람직하게는 아래 나타낸 기들로부터 선택된다.



[0089] 일반식 (4)의 반복 단위가 R<sup>1</sup>과 R<sup>10</sup>의 조합에 따라 많은 변형을 포함하며, 일반식 (4)는 모든 그러한 반복 단위를 집합적으로 나타낸다는 것이 이해된다. 본 발명의 폴리머는 일반식 (4)에 대해서 단지 1종류의 반복 단위를 함유하거나, 또는 1종류 이상의 반복 단위를 함유할 수 있다.

[0090] 일반식 (2) 및 (3) 및/또는 (4)의 반복 단위를 포함하는 본 발명의 폴리머에는, 레지스트 필름의 분해능 특성 및 수지의 투명성, 에칭 저항성, 밀착성 및 방수성을 개선하기 위한 목적으로 아래 나타낸 반복 단위의 1종류 이상이 더 결합될 수 있다.



[0091]

[0092] 상기 식들에서, R<sub>op</sub><sup>1</sup> 및 R<sub>op</sub><sup>2</sup>는 각각 수소 원자 또는 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 또는 플루오로알킬기이다. R<sub>op</sub><sup>3</sup> 내지 R<sub>op</sub><sup>6</sup>은 각각 수소 원자, 불소 원자 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 플루오로알킬기이고, R<sub>op</sub><sup>3</sup> 내지 R<sub>op</sub><sup>6</sup> 중 적어도 1개는 불소 원자(들)을 함유한다. R<sub>op</sub><sup>7</sup>, R<sub>op</sub><sup>8</sup>, 및 R<sub>op</sub><sup>9</sup>는 각각 수소 원자, 불소 원자 또는 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 또는 플루오로알킬기이다. R<sub>op</sub><sup>10</sup>은 수소 원자, 또는 헤테로 원자를 함유할 수 있는 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬 또는 플루오로알킬기이다. R<sub>op</sub><sup>7</sup>, R<sub>op</sub><sup>8</sup>, R<sub>op</sub><sup>9</sup> 및 R<sub>op</sub><sup>10</sup> 중 2개 이상이 함께 결합하여 그들이 부착되어 있는 탄소 및 산소 원자와 함께 고리를 형성할 수 있다. R<sub>op</sub><sup>11</sup> 및 R<sub>op</sub><sup>12</sup>는 각각 수소 원자, 메틸 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0093] R<sub>op</sub><sup>1</sup>, R<sub>op</sub><sup>2</sup>, R<sub>op</sub><sup>7</sup> 내지 R<sub>op</sub><sup>10</sup>으로 표시된 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, tert-아밀, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸메틸, 시클로헵틸에틸, 시클로헵틸부틸, 시클로헥실메틸, 시클로헥실에틸, 시클로헥실부틸, 및 아다만틸을 포함하고, 플루오로알킬기의 예는 전술한 알킬기에서 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된, 치환된 형태의 알킬기를 포함한다. R<sub>op</sub><sup>3</sup> 내지 R<sub>op</sub><sup>6</sup>으로 표시된 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 플루오로알킬기의 예는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된, 치환된 형태의 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 및 tert-부틸 기를 포함한다.

[0094] 본 발명의 폴리머는 일반적으로 일반식 (2), (3) 및 (4)를 갖는 반복 단위에 해당하는 모노머와 밀착성 또는 투명성-개선 단위에 해당하는 모노머를 용매 중에서 용해하는 단계, 거기에 촉매를 가하는 단계, 그리고 필요에 따라 시스템을 가열 또는 냉각하면서 중합반응을 행하는 단계에 의해 합성된다. 또한, 중합반응은 개시제 또는 촉매의 종류, 촉발 수단(빛, 열, 복사선 및 플라즈마), 및 중합 조건(온도, 압력, 농도, 용매 및 첨가제를 포함함)에 의존한다. 본 발명의 폴리머의 제조에 통상 사용되는 것은, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴(AIBN) 등의 라디칼로 중합을 촉발시키는 라디칼 공중합, 및 알킬리튬 및 유사한 촉매의 존재하에서의 이온 중합(음이온 중합)이다. 이들 중합반응은 종래의 방식으로 수행될 수 있다.

[0095] 라디칼 중합에 사용되는 개시제는 중요하지 않다. 전형적인 개시제는 AIBN, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 및 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄)과 같은 아조 화합물; 및 tert-부틸 퍼옥시퍼발레이트, 라우로일 퍼옥시드, 벤조일 퍼옥시드 및 tert-부틸 퍼옥시라우레이트와 같은 과산화물 화합물을 포함한다. 수용성 개시제는 과황산 칼륨과 같은 과황산염, 및 과황산 칼륨 또는 과산화수소와 같은 과산화물과 아황산 나트륨과 같은 환원제의 산화환원 조합을 포함한다. 중합 개시제의 사용량은 개시제의 종류 및 중합 조건과 같은 요인들에 따라서 적절하게 결정되며, 주로 중합되는 모노머의 총 물질을 기준으로 약 0.001 내지 10몰%, 특히 약 0.01 내지 5몰%의 범위이다.

- [0096] 도데실메르캅탄 및 2-메르캅토에탄올과 같은 공지의 분자량 조정제 중 어느 것이 중합 시스템에 바람직하게는 0.01 내지 10몰%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0097] 중합 반응에는 용매가 사용될 수 있다. 본원에서 사용되는 중합 용매는 중합 반응을 방해하지 않는 것이 바람직하다. 전형적인 용매는 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및  $\gamma$ -부티로락톤과 같은 에스테르 용매, 아세톤, 메틸에틸 케톤 및 메틸이소부틸 케톤과 같은 케톤 용매, 톨루엔, 크실렌 및 시클로헥산과 같은 지방족 또는 방향족 탄화수소 용매, 이소프로필 알코올 및 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르와 같은 알코올 용매, 및 디에틸 에테르, 디옥산 및 테트라히드로푸란(THF)과 같은 에테르 용매를 포함한다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 중합 용매의 사용량은 원하는 중합도(또는 분자량), 개시제 첨가량, 중합 온도 및 다른 조건들에 따라 변경될 수 있다. 가장 일반적으로, 용매는 중합되는 모노머의 농도가 0.1 내지 95중량%, 특히 5 내지 90중량%가 되도록 하는 양으로 첨가된다.
- [0098] 중합반응의 온도는 중합 개시제의 종류 및 용매의 끓는점에 따라서 변하며, 통상 바람직하게는 약 20 내지 200 °C, 특히 약 50 내지 140°C의 범위이다. 어떤 바람직한 반응기나 용기가 중합반응에 사용될 수 있다.
- [0099] 이와 같이 얻어진 폴리머의 용액 또는 분산액으로부터 반응 매질로서 작용한 유기용매나 물이 공지 기술 중 어느 것에 의해 제거된다. 적합한 기술은 예를 들어 재침전 후 여과 및 진공하의 가열 증류를 포함한다.
- [0100] 바람직하게, 폴리스티렌 표준물질을 사용한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정했을 때, 폴리머는 약 1,000 내지 약 500,000, 특히 약 2,000 내지 약 30,000의 중량평균 분자량(Mw)을 가진다.
- [0101] 본 발명의 폴리머에서, U1이 일반식 (2)의 단위에 해당하는 모노머를 표시하고, U2가 일반식 (3)의 단위에 해당하는 모노머를 표시하고, U3가 일반식 (4)의 단위에 해당하는 모노머를 표시하고, U4가 밀착성 및 투명성-개선 단위에 해당하는 모노머를 표시할 때,  $U1+U2+U3+U4=U$ 라는 전체하에, U1 내지 U4의 몰비는 바람직하게는 다음 식을 만족하도록 결정된다:
- [0102]  $0 < U1/U \leq 1$ , 더 바람직하게는  $0.2 < U1/U \leq 0.8$ ,
- [0103]  $0 \leq U2/U \leq 0.6$ , 더 바람직하게는  $0.2 \leq U2/U \leq 0.5$ ,
- [0104]  $0 \leq U3/U \leq 0.5$ , 더 바람직하게는  $0.1 \leq U3/U \leq 0.4$ , 및
- [0105]  $0 \leq U4/U \leq 0.3$ , 더 바람직하게는  $0 \leq U4/U \leq 0.1$ .
- [0106] 본 발명의 폴리머는 레지스트 조성물, 전형적으로 화학 증폭 레지스트 조성물, 더 전형적으로 화학 증폭 포지티브 작동 레지스트 조성물의 베이스 수지로서, 그리고 레지스트 보호 필름용 베이스 수지로서 사용될 수 있다. 본 발명의 폴리머는 폴리머 필름의 역학적 성질, 열적 성질, 알칼리 용해성 및 다른 물성들을 바꾸기 위한 목적으로 다른 폴리머와 혼합될 수 있다는 것이 이해된다. 혼합될 수 있는 다른 폴리머의 종류는 중요하지 않다. 레지스트 용도에 유용하다고 공지된 폴리머 중 어느 것이 어떤 바람직한 비율로 혼합될 수 있다.
- [0107] 레지스트 조성물
- [0108] 본 발명의 중합체가 베이스 수지로 사용되는 한, 본 발명의 레지스트 조성물은 공지된 성분들을 사용하여 제조될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 화학 증폭 포지티브 레지스트 조성물은 (A) 베이스 수지로서 상기 정의된 중합체, (B) 유기 용매, 및 (C) 광 산발생제를 포함한다. 레지스트 조성물에는 (D) 염기성 화합물 및/또는 (E) 용해 억제제가 더 배합될 수 있다.
- [0109] 성분 (B)
- [0110] 본 발명에서 성분 (B)로 사용되는 유기 용매는 베이스 수지(발명 중합체), 광 산발생제 및 다른 성분들이 용해 가능한 어떤 유기 용매일 수 있다. 유기 용매의 비제한적 실례는 시클로헥사논 및 메틸-2-n-아밀케톤과 같은 케톤; 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올 및 1-에톡시-2-프로판올과 같은 알코올; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 및 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르와 같은 에테르; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸 락테이트, 에틸 피루베이트, 부틸 아세테이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, tert-부틸 아세테이트, tert-부틸 프로피오네이트, 및 프로필렌 글리콜 모노-tert-부틸 에테르 아세테이트와 같은 에스테르를 포함한다.

[0111] 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 유기 용매 중에서, 광 산발생제가 가장 잘 용해하는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 1-에톡시-2-프로판올, 및 안전한 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 그리고 그것들의 혼합물이 바람직하다.

[0112] 용매는 바람직하게, 베이스 수지 100중량부 당 약 300 내지 10,000중량부, 더 바람직하게 약 500 내지 5,000중량부의 양으로 사용된다.

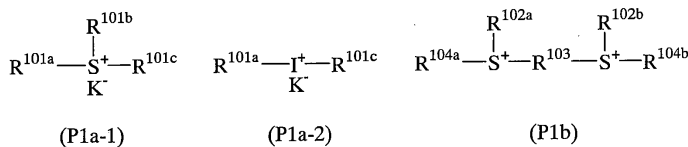
[0113] 성분 (C)

[0114] 본원에서 사용된 광 산발생제는 다음을 포함한다.

- [0115] (i) 화학식 (P1a-1), (P1a-2) 또는 (P1b)의 오늄염,
- [0116] (ii) 화학식 (P2)의 디아조메탄 유도체,
- [0117] (iii) 화학식 (P3)의 글리옥심 유도체,
- [0118] (iv) 화학식 (P4)의 비스술폰 유도체,
- [0119] (v) 화학식 (P5)의 N-히드록시이미드 화합물의 술폰산 에스테르,
- [0120] (vi) β-케토술폰산 유도체,
- [0121] (vii) 디술폰 유도체,
- [0122] (viii) 니트로벤질술포네이트 유도체, 및
- [0123] (ix) 술포네이트 유도체

[0124] 이들 산발생제를 상세히 설명한다.

[0125] (i) 화학식 (P1a-1), (P1a-2) 또는 (P1b)의 오늄염:



[0126] 상기 식에서, R<sup>101a</sup>, R<sup>101b</sup>, 및 R<sup>101c</sup>는 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬, 알케닐, 옥시알킬 또는 옥시알케닐 기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아릴킬 또는 아릴옥시알킬기를 독립적으로 표시하며, 여기서 수소 원자의 일부 또는 전부는 알콕시 또는 다른 기들로 치환될 수 있다. 또한, R<sup>101b</sup> 및 R<sup>101c</sup>는 함께 고리를 형성할 수 있다. 그것들이 고리를 형성할 때 R<sup>101b</sup> 및 R<sup>101c</sup>는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이다. R<sup>102a</sup> 및 R<sup>102b</sup>는 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 또는 환상 알킬기를 독립적으로 표시한다. R<sup>103</sup>은 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 또는 환상 알킬렌기를 표시한다. R<sup>104a</sup> 및 R<sup>104b</sup>는 탄소수 3 내지 7의 2-옥소알킬기를 독립적으로 표시한다. K<sup>-</sup>는 비친핵성 반대 이온이다.

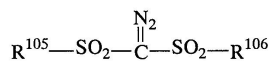
[0128] R<sup>101a</sup>, R<sup>101b</sup>, 및 R<sup>101c</sup>는 동일 또는 상이할 수 있으며 아래에 예시된다. 전형적인 알킬기들은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로프로필메틸, 4-메틸시클로헥실, 시클로헥실메틸, 노르보르닐, 및 아다만틸을 포함한다. 전형적인 알케닐기들은 비닐, 알릴, 프로페닐, 부테닐, 헥세닐, 및 시클로헥세닐을 포함한다. 전형적인 옥소알킬기들은 2-옥소시클로펜틸 및 2-옥소시클로헥실 뿐만 아니라 2-옥소프로필, 2-시클로펜틸-2-옥소에틸, 2-시클로헥실-2-옥소에틸, 및 2-(4-메틸시클로헥실-2-옥소에틸)을 포함한다. 전형적인 아릴기들은 페닐 및 나프틸; p-메톡시페닐, m-메톡시페닐, o-메톡시페닐, 에톡시페닐, p-tert-부톡시페닐, 및 m-tert-부톡시페닐과 같은 알콕시페닐기; 2-메틸페닐, 3-메틸페닐, 4-메틸페닐, 에틸페닐, 4-tert-부틸페닐, 4-부틸페닐, 및 디메틸페닐과 같은 알킬페닐기; 메틸나프틸 및 에틸나프틸과 같은 알킬나프틸기; 메톡시나프틸 및 에톡시나프틸과 같은 알콕시나프틸기; 디메틸나프틸 및 디에틸나프틸과 같은 디알킬나프틸기; 및 디메톡시나프틸 및 디에톡시나프틸과 같은 디알콕시나프틸기를 포함한다. 전형적인 아릴킬기들은 벤질, 페닐에틸 및 페네틸을 포함한다. 전형적인 아릴옥소알킬기들은 2-페닐-2-

옥소에틸, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸, 및 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸과 같은 2-아릴-2-옥소에틸기이다.

[0129] R<sup>102a</sup> 및 R<sup>102b</sup>로 표시된 기의 예들은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로프로필메틸, 4-메틸시클로헥실, 및 시클로헥실메틸이다. R<sup>103</sup>으로 표시된 기의 예들은 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 1,4-시클로헥실렌, 1,2-시클로헥실렌, 1,3-시클로펜틸렌, 1,4-시클로옥틸렌, 및 1,4-시클로헥산디메틸렌이다. R<sup>104a</sup> 및 R<sup>104b</sup>로 표시된 기의 예들은 2-옥소프로필, 2-옥소시클로펜틸, 2-옥소시클로헥실 및 2-옥소시클로헵틸이다.

[0130] K<sup>-</sup>로 표시된 비-친핵성 반대 이온의 예들은 클로라이드 및 브로마이드 이온과 같은 할로겐화 이온, 트리플레이트, 1,1,1-트리플루오로에탄술포네이트, 및 노나플루오로부탄술포네이트와 같은 플루오로알킬술포네이트 이온, 토실레이트, 벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트 및 1,2,3,4,5-펜타플루오로벤젠술포네이트와 같은 아릴술포네이트 이온, 및 메실레이트 및 부탄술포네이트와 같은 알킬술포네이트 이온을 포함한다.

[0131] (ii) 화학식 (P2)의 디아조메탄 유도체:



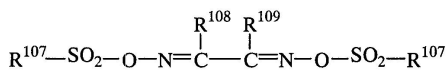
(P2)

[0132]

[0133] 상기 식에서, R<sup>105</sup> 및 R<sup>106</sup>은 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 직쇄, 분지쇄 알킬기 또는 환상 알킬기 또는 할로겐화 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 할로겐화 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬기를 표시한다.

[0134] R<sup>105</sup> 및 R<sup>106</sup>로 표시된 기들 중에서 전형적인 알킬기들은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 아밀, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 노르보르닐, 및 아다만틸을 포함한다. 전형적인 할로겐화 알킬기들은 트리플루오로메틸, 1,1,1-트리플루오로에틸, 1,1,1-트리클로로에틸 및 노나플루오로부틸을 포함한다. 전형적인 아릴기들은 페닐; p-메톡시페닐, m-메톡시페닐, o-메톡시페닐, 에톡시페닐, p-tert-부톡시페닐, 및 m-tert-부톡시페닐과 같은 알콕시페닐기; 및 2-메틸페닐, 3-메틸페닐, 4-메틸페닐, 에틸페닐, 4-tert-부틸페닐, 4-부틸페닐, 및 디메틸페닐과 같은 알킬페닐기를 포함한다. 전형적인 할로겐화 아릴기들은 플루오로페닐, 클로로페닐, 및 1,2,3,4,5-펜타플루오로페닐을 포함한다. 전형적인 아랄킬기들은 벤질 및 페네틸을 포함한다.

[0135] (iii) 화학식 (P3)의 글리옥심 유도체:



(P3)

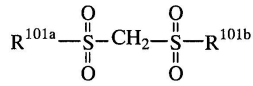
[0136]

[0137] 상기 식에서, R<sup>107</sup>, R<sup>108</sup>, 및 R<sup>109</sup>는 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기 또는 할로겐화 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴 또는 할로겐화 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬기를 표시한다. 또한, R<sup>108</sup> 및 R<sup>109</sup>는 함께 고리를 형성할 수 있다. 그것들이 고리를 형성할 때 R<sup>108</sup> 및 R<sup>109</sup>는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이다.

[0138] R<sup>107</sup>, R<sup>108</sup>, 및 R<sup>109</sup>로 표시된 알킬, 할로겐화 알킬, 아릴, 할로겐화 아릴, 및 아랄킬기의 예들은 R<sup>105</sup> 및 R<sup>106</sup>에 대해 예시된 것과 동일하다. R<sup>108</sup> 및 R<sup>109</sup>로 표시된 알킬렌기의 예들은 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 및 헥실렌을 포함한다.



[0139] (iv) 화학식 (P4)의 비스술폰 유도체:

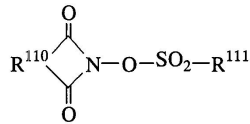


(P4)

[0140]

[0141] 상기 식에서, R<sup>101a</sup> 및 R<sup>101b</sup>는 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬, 알케닐, 옥소알킬 또는 옥소알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬 또는 아릴옥시알킬기를 독립적으로 표시하며, 여기서 수소 원자의 일부 또는 전부는 알콕시 또는 다른 기들로 치환될 수 있다. R<sup>101a</sup> 및 R<sup>101b</sup>의 예는 오늄염(i)에 대하여 상기 설명한 바와 같다.

[0142] (v) 화학식 (P5)의 N-히드록시이미드 화합물의 술폰산 에스테르:



(P5)

[0143]

[0144] 상기 식에서, R<sup>110</sup>은 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 알케닐렌기이며, 여기서 수소 원자의 일부 또는 전부는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 또는 알콕시기, 니트로, 아세틸, 또는 페닐기로 대체될 수 있다. R<sup>111</sup>은 탄소수 1 내지 8의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기, 알케닐, 알콕시알킬, 페닐 또는 나프틸기이며, 여기서 수소 원자의 일부 또는 전부는 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 알콕시기, 페닐기(이것은 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 알콕시, 니트로, 또는 아세틸기로 치환될 수 있다), 탄소수 3 내지 5의 헤테로-방향족기, 또는 염소 또는 플루오르 원자로 치환될 수 있다.

[0145] R<sup>110</sup>으로 표시된 기들 중에서 전형적인 아릴렌기는 1,2-페닐렌 및 1,8-나프틸렌을 포함하고; 전형적인 알킬렌기는 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 페닐에틸렌, 및 노르보르난-2,3-디일을 포함하고; 전형적인 알케닐렌기는 1,2-비닐렌, 1-페닐-1,2-비닐렌, 및 5-노르보르넨-2,3-디일을 포함한다. R<sup>111</sup>로 표시된 기들 중에서 전형적인 알킬기들은 R<sup>101a</sup> 내지 R<sup>101c</sup>에 대해 예시된 것과 동일하고; 전형적인 알케닐기들은 비닐, 1-프로페닐, 알릴, 1-부테닐, 3-부테닐, 이소프레닐, 1-펜테닐, 3-펜테닐, 4-펜테닐, 디메틸알릴, 1-헥세닐, 3-헥세닐, 5-헥세닐, 1-헵테닐, 3-헵테닐, 6-헵테닐, 및 7-옥테닐을 포함하고; 전형적인 알콕시알킬기들은 메톡시메틸, 에톡시메틸, 프로폭시메틸, 부톡시메틸, 펜틸옥시메틸, 헥실옥시메틸, 헵틸옥시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 프로폭시에틸, 부톡시에틸, 펜틸옥시에틸, 헥실옥시에틸, 메톡시프로필, 에톡시프로필, 프로폭시프로필, 부톡시프로필, 메톡시부틸, 에톡시부틸, 프로폭시부틸, 메톡시펜틸, 에톡시펜틸, 메톡시헥실, 및 메톡시헵틸을 포함한다.

[0146] 이들 기에 대한 치환기들 중에서 탄소수 1 내지 4의 알킬기들은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 tert-부틸을 포함하고, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기들은 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, 및 tert-부톡시를 포함하고, 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 알콕시, 니트로, 또는 아세틸기로 치환될 수 있는 페닐기들은 페닐, 톨릴, p-tert-부톡시페닐, p-아세틸페닐 및 p-니트로페닐을 포함하고; 탄소수 3 내지 5의 헤테로-방향족기들은 피리딜 및 푸릴을 포함한다.

[0147] 산발생제(i) 내지 (ix)의 예들은:

[0148] 디페닐요도늄 트리플루오로메탄술포네이트, (p-tert-부톡시페닐)페닐요도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요도늄 p-톨루엔술포네이트, (p-tert-부톡시페닐)페닐요도늄 p-톨루엔술포네이트, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 비스(p-tert-부톡시페닐)페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 비스(p-tert-부톡시페닐)페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리페닐술포늄 노나플루오로부탄술포네이트, 트리페닐술포늄 부탄술포네이트, 트리메틸술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리

메틸술포늄 p-톨루엔술포네이트, 시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄 p-톨루엔술포네이트, 디메틸페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디메틸페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 디시클로헥실페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디시클로헥실페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리나프틸술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 시클로헥실메틸 (2-옥소시클로헥실)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, (2-노르보르닐)메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 에틸렌비스[메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트], 및 1,2'-나프틸카르보닐메틸테트라히드로티오펜 트립레이트와 같은 오염염;

- [0149] 비스(벤젠술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(크실렌술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(n-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(이소부틸술포닐)디아조메탄, 비스(sec-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(n-프로필술포닐)디아조메탄, 비스(이소프로필술포닐)디아조메탄, 비스(tert-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(n-아밀술포닐)디아조메탄, 비스(이소아밀술포닐)디아조메탄, 비스(sec-아밀술포닐)디아조메탄, 비스(tert-아밀술포닐)디아조메탄, 1-시클로헥실술포닐-1-(tert-부틸술포닐)디아조메탄, 1-시클로헥실술포닐-1-(tert-아밀술포닐)디아조메탄, 및 1-tert-아밀술포닐-1-(tert-부틸술포닐)디아조메탄과 같은 디아조메탄 유도체;
- [0150] 비스-0-(p-톨루엔술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심,
- [0151] 비스-0-(p-톨루엔술포닐)- $\alpha$ -디페닐글리옥심,
- [0152] 비스-0-(p-톨루엔술포닐)- $\alpha$ -디시클로헥실글리옥심,
- [0153] 비스-0-(p-톨루엔술포닐)-2,3-펜탄디온글리옥심,
- [0154] 비스-0-(p-톨루엔술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온글리옥심,
- [0155] 비스-0-(n-부탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심,
- [0156] 비스-0-(n-부탄술포닐)- $\alpha$ -디페닐글리옥심,
- [0157] 비스-0-(n-부탄술포닐)- $\alpha$ -디시클로헥실글리옥심,
- [0158] 비스-0-(n-부탄술포닐)-2,3-펜탄디온글리옥심,
- [0159] 비스-0-(n-부탄술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온글리옥심,
- [0160] 비스-0-(메탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심,
- [0161] 비스-0-(트리플루오로메탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심,
- [0162] 비스-0-(1,1,1-트리플루오로에탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심,
- [0163] 비스-0-(tert-부탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심,
- [0164] 비스-0-(피플루오로옥탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심,
- [0165] 비스-0-(시클로헥산술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심,
- [0166] 비스-0-(벤젠술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심,
- [0167] 비스-0-(p-플루오로벤젠술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심,
- [0168] 비스-0-(p-tert-부틸벤젠술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심,
- [0169] 비스-0-(크실렌술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 및
- [0170] 비스-0-(캄포르술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심과 같은 글리옥심 유도체;
- [0171] 비스나프틸술포닐메탄, 비스트리플루오로메틸술포닐메탄, 비스메틸술포닐메탄, 비스에틸술포닐메탄, 비스프로필술포닐메탄, 비스이소프로필술포닐메탄, 비스-p-톨루엔술포닐메탄, 및 비스벤젠술포닐메탄과 같은 비스술포닐 유도체;
- [0172] 2-시클로헥실카르보닐-2-(p-톨루엔술포닐)프로판 및 2-이소프로필카르보닐-2-(p-톨루엔술포닐)프로판과 같은  $\beta$ -케토술포닐 유도체;

- [0173] 디페닐 디술폰 및 디시클로헥실 디술폰과 같은 디술폰 유도체;
- [0174] 2,6-디니트로벤질 p-톨루엔술포네이트 및 2,4-디니트로벤질 p-톨루엔술포네이트와 같은 니트로벤질 술포네이트 유도체;
- [0175] 1,2,3-트리스(메탄술포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄술포닐옥시)벤젠, 및 1,2,3-트리스(p-톨루엔술포닐옥시)벤젠과 같은 술폰산 에스테르 유도체; 및
- [0176] N-히드록시숙신이미드 메탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드 트리플루오로메탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드 에탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드 1-프로판술포네이트, N-히드록시숙신이미드 2-프로판술포네이트, N-히드록시숙신이미드 1-펜탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드 1-옥탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드 p-톨루엔술포네이트, N-히드록시숙신이미드 p-메톡시벤젠술포네이트, N-히드록시숙신이미드 2-클로로에탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드 벤젠술포네이트, N-히드록시숙신이미드 2,4,6-트리메틸벤젠술포네이트, N-히드록시숙신이미드 1-나프탈렌술포네이트, N-히드록시숙신이미드 2-나프탈렌술포네이트, N-히드록시-2-페닐숙신이미드 메탄술포네이트, N-히드록시말레이미드 메탄술포네이트, N-히드록시말레이미드 에탄술포네이트, N-히드록시-2-페닐말레이미드 메탄술포네이트, N-히드록시글루타르이미드 메탄술포네이트, N-히드록시글루타르이미드 벤젠술포네이트, N-히드록시프탈이미드 메탄술포네이트, N-히드록시프탈이미드 벤젠술포네이트, N-히드록시프탈이미드 트리플루오로메탄술포네이트, N-히드록시프탈이미드 p-톨루엔술포네이트, N-히드록시나프탈이미드 메탄술포네이트, N-히드록시나프탈이미드 벤젠술포네이트, N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드 메탄술포네이트, N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드 트리플루오로메탄술포네이트, 및 N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드 p-톨루엔술포네이트와 같은 N-히드록시이미드의 술폰산 에스테르
- [0177] 를 포함한다.
- [0178] 이들 산발생제들 중에서, 바람직한 것은 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리나프틸술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, (2-노르보르넨)메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 및 1,2'-나프틸카르보닐메틸테트라히드로티오펜 트리플레이트와 같은 오늄염; 비스(벤젠술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(n-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(이소부틸술포닐)디아조메탄, 비스(sec-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(n-프로필술포닐)디아조메탄, 비스(이소프로필술포닐)디아조메탄, 및 비스(tert-부틸술포닐)디아조메탄과 같은 디아조메탄 유도체; 비스-O-(p-톨루엔술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심 및 비스-O-(n-부탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심과 같은 글리옥심 유도체; 비스나프틸술포닐메탄과 같은 비스술폰 유도체; 및 N-히드록시숙신이미드 메탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드 트리플루오로메탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드 1-프로판술포네이트, N-히드록시숙신이미드 2-프로판술포네이트, N-히드록시숙신이미드 1-펜탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드 p-톨루엔술포네이트, N-히드록시나프탈이미드 메탄술포네이트, 및 N-히드록시나프탈이미드 벤젠술포네이트와 같은 N-히드록시이미드 화합물의 술폰산 에스테르이다.
- [0179] 이들 광 산발생제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 디아조메탄 유도체 및 글리옥심 유도체가 정제과 저감에 효과적인 반면, 오늄염은 구형성 향상에 효과적이다. 오늄염과 디아조메탄 또는 글리옥심 유도체의 조합은 프로파일의 미세 조정을 허용한다.
- [0180] 광 산발생제는 바람직하게 베이스 수지(A) 100중량부 당 0.1 내지 50중량부, 특히 0.5 내지 40중량부의 양으로 첨가된다. 0.1중량부 미만의 산 발생제는 노광시 발생하는 산의 양이 너무 작아 감도 및 분해능이 불량해진다. 산 발생제를 50중량부를 초과하여 첨가하면 레지스트의 투명성이 저하되고 분해능이 불량해질 수 있다.
- [0181] 성분 (D)
- [0182] 염기성 화합물(D)은 바람직하게 광 산발생제에 의해 발생된 산이 레지스트 막 안으로 확산될 때, 확산 속도를 억제할 수 있는 화합물이다. 이 종류의 염기성 화합물의 배합은 레지스트 막 안에서의 산 확산 속도를 억제하여 보다 나은 분해능을 가져온다. 게다가, 그것은 노광 후의 감도 변화를 억제하여 기관 및 환경 의존성을 줄일 뿐만 아니라 노광 여유도 및 패턴 프로파일을 개선시킨다.
- [0183] 적합한 염기성 화합물의 예는 1차, 2차 및 3차 지방족 아민, 혼성 아민, 방향족 아민, 복소환식 아민, 카르복실

기를 갖는 함질소 화합물, 술폰닐기를 갖는 함질소 화합물, 히드록실기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물, 아미드 유도체, 및 이미드 유도체를 포함한다.

[0184] 적합한 1차 지방족 아민의 예는 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소-부틸아민, sec-부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, tert-아밀아민, 시클로펜틸아민, 헥실아민, 시클로헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 도데실아민, 세틸아민, 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 및 테트라에틸렌펜타민을 포함한다.

적합한 2차 지방족 아민의 예는 디메틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디-이소-프로필아민, 디-n-부틸아민, 디-이소-부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디펜틸아민, 디시클로펜틸아민, 디헥실아민, 디시클로헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디도데실아민, 디세틸아민, N,N-디메틸메틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, 및 N,N-디메틸테트라에틸렌펜타민을 포함한다.

[0185] 적합한 3차 지방족 아민의 예는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-이소-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-이소-부틸아민, 트리-sec-부틸아민, 트리펜틸아민, 트리시클로펜틸아민, 트리헥실아민, 트리시클로헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리노닐아민, 트리데실아민, 트리도데실아민, 트리세틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 및 N,N,N',N'-테트라메틸테트라에틸렌펜타민을 포함한다.

[0186] 적합한 혼성 아민의 예는 디메틸에틸아민, 메틸에틸프로필아민, 벤질아민, 페넬아민, 및 벤질디메틸아민을 포함한다.

[0187] 적합한 방향족 및 복소환식 아민의 예는 아닐린 유도체(예를 들어, 아닐린, N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, N-프로필아닐린, N,N-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 에틸아닐린, 프로필아닐린, 트리메틸아닐린, 2-니트로아닐린, 3-니트로아닐린, 4-니트로아닐린, 2,4-디니트로아닐린, 2,6-디니트로아닐린, 3,5-디니트로아닐린 및 N,N-디메틸톨루이딘), 디페닐(p-톨릴)아민, 메틸디페닐아민, 트리페닐아민, 페닐렌디아민, 나프틸아민, 및 디아미노나프탈렌; 및 피롤 유도체(예를 들어, 피롤, 2H-피롤, 1-메틸피롤, 2,4-디메틸피롤, 2,5-디메틸피롤 및 N-메틸피롤), 옥사졸 유도체(예를 들어, 옥사졸 및 이소옥사졸), 티아졸 유도체(예를 들어, 티아졸 및 이소티아졸), 이미다졸 유도체(예를 들어, 이미다졸, 4-메틸이미다졸 및 4-메틸-2-페닐이미다졸), 피라졸 유도체, 푸라잔 유도체, 피롤린 유도체(예를 들어, 피롤린 및 2-메틸-1-피롤린), 피롤리딘 유도체(예를 들어, 피롤리딘, N-메틸피롤리딘, 피롤리딘논 및 N-메틸피롤리딘), 이미다졸린 유도체, 이미다졸리딘 유도체, 피리딘 유도체(예를 들어, 피리딘, 메틸피리딘, 에틸피리딘, 프로필피리딘, 부틸피리딘, 4-(1-부틸헵틸)피리딘, 디메틸피리딘, 트리메틸피리딘, 트리에틸피리딘, 페닐피리딘, 3-메틸-2-페닐피리딘, 4-tert-부틸피리딘, 디페닐피리딘, 벤질피리딘, 메톡시피리딘, 부톡시피리딘, 디메톡시피리딘, 1-메틸-2-피리딘, 4-피롤리디노피리딘, 1-메틸-4-페닐피리딘, 2-(1-에틸프로필)피리딘, 아미노피리딘 및 디메틸아미노피리딘), 피리다진 유도체, 피리미딘 유도체, 피라진 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸리딘 유도체, 피페리딘 유도체, 피페라진 유도체, 모르폴린 유도체, 인돌 유도체, 이소인돌 유도체, 1H-인다졸 유도체, 인돌린 유도체, 퀴놀린 유도체(예를 들어, 퀴놀린 및 3-퀴놀린 카르보니트릴), 이소퀴놀린 유도체, 신놀린 유도체, 퀴나졸린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 프탈라진 유도체, 푸린 유도체, 프테리딘 유도체, 카르바졸 유도체, 페난트리딘 유도체, 아크리딘 유도체, 페나진 유도체, 1,10-페난트롤린 유도체, 아데닌 유도체, 아데노신 유도체, 구아닌 유도체, 구아노신 유도체, 우라실 유도체, 및 우리딘 유도체를 포함한다.

[0188] 적합한 카르복실기를 갖는 함질소 화합물의 예는 아미노벤조산, 인돌카르복실산, 및 아미노산 유도체(예를 들어, 니코틴산, 알라닌, 알기닌, 아스파르트산, 글루탐산, 글리신, 히스티딘, 이소로이신, 글리실로이신, 로이신, 메티오닌, 페닐알라닌, 트레오닌, 리신, 3-아미노피라진-2-카르복실산 및 메톡시알라닌)을 포함한다.

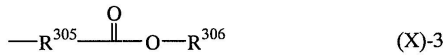
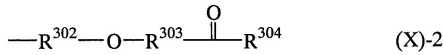
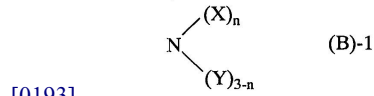
[0189] 적합한 술폰닐기를 갖는 함질소 화합물의 예는 3-피리딘술폰산 및 피리디늄 p-톨루엔술포네이트를 포함한다.

[0190] 적합한 히드록실기를 갖는 함질소 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 및 알코올성 함질소 화합물의 예는 2-히드록시피리딘, 아미노크레졸, 2,4-퀴놀린디올, 3-인돌메탄올 수화물, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, 트리아소프로판올아민, 2,2'-이미노디에탄올, 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 4-(2-히드록시에틸)모르폴린, 2-(2-히드록시에틸)피리딘, 1-(2-히드록시에틸)피페라진, 1-[2-(2-히드록시에톡시)에틸]피페라진, 피페리딘 에탄올, 1-(2-히드록시에틸)피롤리딘, 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리딘논, 3-피페리디노-1,2-프로판디올, 3-피롤리디노-1,2-프로판디올, 8-히드록시줄로리딘, 3-퀴누클리디놀, 3-트로판올, 1-메틸-2-피롤리딘 에탄올, 1-아지리딘 에

탄올, N-(2-히드록시에틸)프탈이미드, 및 N-(2-히드록시에틸)이소니코틴아미드를 포함한다.

[0191] 적합한 아미드 유도체의 예는 포르مام이드, N-메틸포르مام이드, N,N-디메틸포르مام이드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드 및 벤즈아미드를 포함한다. 적합한 이미드 유도체는 프탈이미드, 숙신이미드 및 말레이미드를 포함한다.

[0192] 여기에 더하여, 또한 다음 화학식 (B)-1의 염기성 화합물이 단독으로 또는 혼합물로 포함될 수 있다.

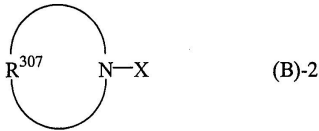


[0194] 상기 식에서, n은 1, 2 또는 3이다. 측쇄 X는 동일 또는 상이할 수 있으며, 화학식 (X)-1, (X)-2 또는 (X)-3로 표시된다. 측쇄 Y는 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 또는 에테르 또는 히드록실기를 함유할 수 있는 탄소수 1 내지 20의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이다. 2개 또는 3개의 X'가 함께 결합하여 고리를 형성할 수 있다. R<sup>300</sup>, R<sup>302</sup> 및 R<sup>305</sup>는 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이고; R<sup>301</sup> 및 R<sup>304</sup>는 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이며, 이것은 적어도 1개의 히드록실기, 에테르기, 에스테르기 또는 락톤 고리를 함유할 수 있고; R<sup>303</sup>은 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이고; R<sup>306</sup>은 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기이며, 이것은 적어도 1개의 히드록실기, 에테르기, 에스테르기 또는 락톤 고리를 함유할 수 있다.

[0196] 화학식 (B)-1의 화합물의 비제한적인 예들은 트리스(2-메톡시메톡시에틸)아민, 트리스{2-(2-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(2-메톡시메톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-에톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-에톡시프로폭시)에틸}아민, 트리스[2-{2-(2-히드록시에톡시)에톡시}에틸]아민, 4,7,13,16,21,24-헥사옥사-1,10-디아조비스클로[8.8.8]헥사코산, 4,7,13,18-테트라옥사-1,10-디아자비스클로[8.5.5]에이코산, 1,4,10,13-테트라옥사-7,16-디아자비스클로 옥타데칸, 1-아자-12-클라운-4, 1-아자-15-클라운-5, 1-아자-18-클라운-6, 트리스(2-포르밀옥시에틸)아민, 트리스(2-아세톡시에틸)아민, 트리스(2-프로피오닐옥시에틸)아민, 트리스(2-부틸옥시에틸)아민, 트리스(2-이소부틸옥시에틸)아민, 트리스(2-발레릴옥시에틸)아민, 트리스(2-피발로일옥시에틸)아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-(아세톡시아세톡시)에틸아민, 트리스(2-메톡시카르보닐옥시에틸)아민, 트리스(2-tert-부톡시카르보닐옥시에틸)아민, 트리스[2-(2-옥소프로폭시)에틸]아민, 트리스[2-(메톡시카르보닐메틸)옥시에틸]아민, 트리스[2-(tert-부톡시카르보닐메틸옥시)에틸]아민, 트리스[2-(시클로헥실옥시카르보닐메틸옥시)에틸]아민, 트리스(2-메톡시카르보닐)에틸)아민, 트리스(2-에톡시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(메톡시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-(메톡시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(에톡시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-(에톡시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(2-메톡시에톡시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-(2-메톡시에톡시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(2-아세톡시에틸)-2-(2-아세톡시에톡시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-[(메톡시카르보닐)메톡시카르보닐]에틸)아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-[(메톡시카르보닐)메톡시카르보닐]에틸)아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(2-옥소프로폭시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-(2-옥소프로폭시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(테트라히드로푸르푸릴옥시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-(테트라히드로푸르푸릴옥시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-[(2-옥소테트라히드로푸란-3-일)옥시카르보닐]에틸)아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-[(2-옥소테트라히드로푸란-3-일)옥시카르보닐]에틸)아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(4-히드록시부톡시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)-2-(4-포르밀옥시부톡시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)-2-(2-포르밀옥시에톡시카르보닐)에틸)아민, N,N-비스(2-메톡시에틸)-2-(메톡시카르보닐)에틸)아민, N-(2-히드록시에틸)-비스[2-메톡시카르보닐]에틸)아민, N-(2-아세톡시에틸)-비스[2-메톡시카르보닐]에틸)아민, N-(2-히드록시에

틸)-비스[2-(에톡시카르보닐)에틸]아민, N-(2-아세톡시에틸)-비스[2-(에톡시카르보닐)에틸]아민, N-(3-히드록시-1-프로필)-비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(3-아세톡시-1-프로필)-비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(2-메톡시에틸)-비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-부틸-비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-부틸-비스[2-(2-메톡시에톡시카르보닐)에틸]아민, N-메틸-비스(2-아세톡시에틸)아민, N-에틸-비스(2-아세톡시에틸)아민, N-메틸-비스-(2-피발로일옥시에틸)아민, N-에틸-비스[2-(메톡시카르보닐옥시)에틸]아민, N-에틸-비스[2-(tert-부톡시카르보닐옥시)에틸]아민, 트리스(메톡시카르보닐메틸)아민, 트리스(에톡시카르보닐메틸)아민, N-부틸-비스(메톡시카르보닐메틸)아민, N-헥실-비스(메톡시카르보닐메틸)아민, 및 β-(디에틸아미노)-δ-발레로락톤을 포함한다.

[0197] 또한, 다음 화학식 (B)-2를 갖는 환상 구조의 염기성 화합물 중 1종 이상이 유용하다.



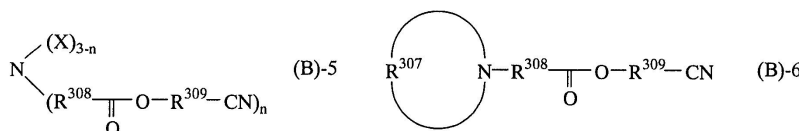
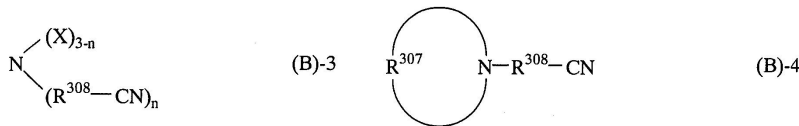
[0198]

[0199] 상기 식에서, X는 상기 나타낸 (X)-1 내지 (X)-3의 치환기이며, R<sup>307</sup>은 1개 이상의 카르보닐, 에테르, 에스테르 또는 술폰기기를 함유할 수 있는 직쇄 또는 분지쇄 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬렌기이다.

[0200]

화학식 (B)-2를 갖는 화합물의 예들은 1-[2-메톡시메톡시]에틸]피롤리딘, 1-[2-(메톡시메톡시)에틸]피페리딘, 4-[2-(메톡시메톡시)에틸]모르폴린, 1-[2-[(2-메톡시에톡시)메톡시]에틸]피롤리딘, 1-[2-[(2-메톡시에톡시)메톡시]에틸]피페리딘, 4-[2-[(2-메톡시에톡시)메톡시]에틸]모르폴린, 2-(1-피롤리디닐)에틸 아세테이트, 2-피페리디노에틸 아세테이트, 2-모르폴리노에틸 아세테이트, 2-(1-피롤리디닐)에틸 포르메이트, 2-피페리디노에틸 프로피오네이트, 2-모르폴리노에틸 아세톡시아세테이트, 2-(1-피롤리디닐)에틸 메톡시아세테이트, 4-[2-(메톡시카르보닐옥시)에틸]모르폴린, 1-[2-(t-부톡시카르보닐옥시)에틸]피페리딘, 4-[2-(2-메톡시에톡시카르보닐옥시)에틸]모르폴린, 메틸 3-(1-피롤리디닐)프로피오네이트, 메틸 3-피페리디노프로피오네이트, 메틸 3-모르폴리노프로피오네이트, 메틸 3-(티오모르폴리노)프로피오네이트, 메틸 2-메틸-3-(1-피롤리디닐)프로피오네이트, 에틸 3-모르폴리노프로피오네이트, 메톡시카르보닐메틸 3-피페리디노프로피오네이트, 2-히드록시에틸 3-(1-피롤리디닐)프로피오네이트, 2-아세톡시에틸 3-모르폴리노프로피오네이트, 2-옥소테트라히드로푸란-3-일 3-(1-피롤리디닐)프로피오네이트, 테트라히드로푸르푸릴 3-모르폴리노프로피오네이트, 글리시딜 3-피페리디노프로피오네이트, 2-메톡시에틸 3-모르폴리노프로피오네이트, 2-(2-메톡시에톡시)에틸 3-(1-피롤리디닐)프로피오네이트, 부틸 3-모르폴리노프로피오네이트, 시클로헥실 3-피페리디노프로피오네이트, α-(1-피롤리디닐)메틸-γ-부티로락톤, β-피페리디노-γ-부티로락톤, β-모르폴리노-δ-발레로락톤, 메틸 1-피롤리디닐아세테이트, 메틸 피페리디노아세테이트, 메틸 모르폴리노아세테이트, 메틸 티오모르폴리노아세테이트, 에틸 1-피롤리디닐아세테이트, 및 2-메톡시에틸 모르폴리노아세테이트를 포함한다.

[0201] 또한, 다음 화학식 (B)-3 내지 (B)-6의 시안기를 갖는 염기성 화합물 중 1종 이상이 혼합될 수 있다.



[0202]

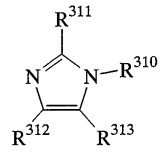
[0203] 상기 식에서, X는 상기 나타낸 바와 같이, (X)-1 내지 (X)-3의 치환기이고, R<sup>307</sup>은 상기 정의된 바와 같으며, n은 1, 2 또는 3이고, R<sup>308</sup> 및 R<sup>309</sup> 각각은 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기이다.

[0204]

화학식 (B)-3 내지 (B)-6으로 표시되는 시안기를 갖는 염기성 화합물의 예들은 3-(디에틸아미노)프로피오노니트릴, N,N-비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N,N-비스(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴,

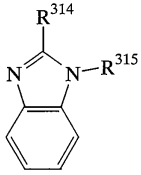
N,N-비스[2-(메톡시메톡시)에틸]-3-아미노프로피오노니트릴, 메틸 N-(2-시아노에틸)-N-(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 메틸 N-(2-시아노에틸)-N-(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 메틸 N-(2-아세톡시에틸)-N-(2-시아노에틸)-3-아미노프로피오네이트, N-(2-시아노에틸)-N-에틸-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-아세톡시에틸)-N-(2-시아노에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-(2-포르밀옥시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-[2-(메톡시메톡시)에틸]-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-(3-히드록시-1-프로필)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(3-아세톡시-1-프로필)-N-(2-시아노에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-(3-포르밀옥시-1-프로필)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-테트라히드로푸르푸릴-3-아미노프로피오노니트릴, N,N-비스(2-시아노에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, 디에틸아미노아세트니트릴, N,N-비스(2-히드록시에틸)아미노아세트니트릴, N,N-비스(2-아세톡시에틸)아미노아세트니트릴, N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)아미노아세트니트릴, N,N-비스(2-메톡시에틸)아미노아세트니트릴, N,N-비스[2-(메톡시메톡시)에틸]아미노아세트니트릴, 메틸 N-시아노메틸-N-(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 메틸 N-시아노메틸-N-(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 메틸 N-(2-아세톡시에틸)-N-시아노메틸-3-아미노프로피오네이트, N-시아노메틸-N-(2-히드록시에틸)아미노아세트니트릴, N-(2-아세톡시에틸)-N-(시아노메틸)아미노아세트니트릴, N-시아노메틸-N-(2-포르밀옥시에틸)아미노아세트니트릴, N-시아노메틸-N-(2-메톡시에틸)아미노아세트니트릴, N-시아노메틸-N-[2-(메톡시메톡시)에틸]아미노아세트니트릴, N-시아노메틸-N-(3-히드록시-1-프로필)아미노아세트니트릴, N-(3-아세톡시-1-프로필)-N-(시아노메틸)아미노아세트니트릴, N-시아노메틸-N-(3-포르밀옥시-1-프로필)아미노아세트니트릴, N,N-비스(시아노메틸)아미노아세트니트릴, 1-피롤리딘프로피오노니트릴, 1-피페리딘프로피오노니트릴, 4-모르폴린프로피오노니트릴, 1-피롤리딘아세트니트릴, 1-피페리딘아세트니트릴, 4-모르폴린아세트니트릴, 시아노메틸 3-디에틸아미노프로피오네이트, 시아노메틸 N,N-비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 시아노메틸 N,N-비스(2-아세톡시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 시아노메틸 N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 시아노메틸 N,N-비스(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 시아노메틸 N,N-비스[2-(메톡시메톡시)에틸]-3-아미노프로피오네이트, 2-시아노에틸 3-디에틸아미노프로피오네이트, 2-시아노에틸 N,N-비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 2-시아노에틸 N,N-비스(2-아세톡시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 2-시아노에틸 N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 2-시아노에틸 N,N-비스(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피오네이트, 2-시아노에틸 N,N-비스[2-(메톡시메톡시)에틸]-3-아미노프로피오네이트, 시아노메틸 1-피롤리딘프로피오네이트, 시아노메틸 1-피페리딘프로피오네이트, 시아노메틸 4-모르폴린프로피오네이트, 2-시아노에틸 1-피롤리딘프로피오네이트, 2-시아노에틸 1-피페리딘프로피오네이트, 및 2-시아노에틸 4-모르폴린프로피오네이트를 포함한다.

[0205] 또한, 하기 화학식 (B)-7로 표시되는, 이미다졸 골격과 극성 작용기를 가진 염기성 화합물도 포함된다:



(B)-7

- [0206]
- [0207] 상기 식에서, R<sup>310</sup>은 히드록실, 카르보닐, 에스테르, 에테르, 술폰드, 카르보네이트, 시아노 및 아세탈기 중에서 선택되는 1 이상의 극성 작용기를 가진 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬기이고; R<sup>311</sup>, R<sup>312</sup> 및 R<sup>313</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기이다.
- [0208] 또한, 하기 화학식 (B)-8로 표시되는, 벤즈이미다졸 골격과 극성 작용기를 가진 유기 질소 함유 화합물도 포함된다:

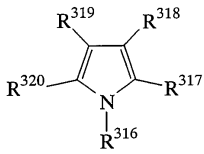


(B)-8

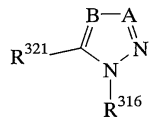
[0209]

[0210] 상기 식에서, R<sup>314</sup>는 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기이다. R<sup>315</sup>는 극성 작용기를 가진 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬기이고, 상기 알킬기는 극성 작용기로서 에스테르, 아세탈 및 시아노기 중에서 선택되는 1 이상의 기를 함유하며, 히드록실, 카르보닐, 에테르, 술피드 및 카보네이트기 중에서 선택되는 1 이상의 기를 더 함유할 수 있다.

[0211] 또한, 하기 화학식 (B)-9 및 (B)-10으로 표시되는, 극성 작용기를 가진 복소환 질소 함유 화합물도 포함된다:



(B)-9



(B)-10

[0212]

[0213] 상기 식에서, A는 질소 원자 또는 ≡C-R<sup>322</sup>이고, B는 질소 원자 또는 ≡C-R<sup>323</sup>이며, R<sup>316</sup>은 히드록실, 카르보닐, 에스테르, 에테르, 술피드, 카보네이트, 시아노 및 아세탈기 중에서 선택되는 1 이상의 극성 작용기를 가진 직쇄, 분지쇄 또는 환상 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알킬기이며; R<sup>317</sup>, R<sup>318</sup>, R<sup>319</sup> 및 R<sup>320</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 가진 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기 또는 아릴기이거나, 또는 R<sup>317</sup>과 R<sup>318</sup>의 쌍 및 R<sup>319</sup>와 R<sup>320</sup>의 쌍은 그들이 부착된 탄소 원자와 함께 벤젠, 나프탈렌 또는 피리딘 고리를 형성할 수 있고; R<sup>321</sup>은 수소 원자, 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 가진 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기 또는 아릴기이며; R<sup>322</sup> 및 R<sup>323</sup>은 각각 수소 원자, 또는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 가진 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기 또는 아릴기이거나, 또는 R<sup>321</sup>과 R<sup>323</sup>의 쌍은 그들이 부착된 탄소 원자와 함께 벤젠 또는 나프탈렌 고리를 형성할 수 있다.

[0214] 염기성 화합물 또는 복소환식 질소 함유 화합물은 단독으로 또는 2가지 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 염기성 화합물(D)은 베이스 수치 (A)의 100 중량부 당 0.001 내지 2 중량부, 특히 0.01 내지 1 중량부의 양으로 조제하는 것이 바람직하다. 염기성 화합물이 0.001 부 미만이면 첨가 효과는 거의 달성되지 않는 한편, 2 부 이상이면, 너무 낮은 감도가 초래될 수 있다.

[0215] 성분(E)

[0216] 용해 억제제(E)는 산의 작용 하에 알칼리 현상액 중에서의 용해도를 변화시키는, 분자량이 3,000 이하인 화합물로서, 통상적으로 히드록실기의 일부 또는 전부가 산 불안정 기(상기 설명됨)로 치환되고, 2,500 이하의 중량평균 분자량을 가진, 페놀 및 카르복실산 유도체 중에서 선택된다.

[0217] 중량평균 분자량이 2,500 이하인 페놀 또는 카르복실산 유도체의 예는 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스페놀, (1,1'-비페닐-4,4'-디올)-2,2'-메틸렌비스(4-메틸페놀), 4,4'-비스(4'-히드록시페닐)발레르산, 트리스(4'-히드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-히드록시페닐)에탄, 페놀프탈레인, 티몰프탈레인, 3,3'-디플루오로[(1,1'-비페닐)-4,4'-디올], 3,3',5,5'-테트라플루오로[(1,1'-비페닐)-4,4'-디올], 4,4'-[2,2,2-트리플루오로-1-(트리플루오로메틸)에틸리덴]비스페놀, 4,4'-메틸렌비스(2-플루오로페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-플루오로페놀), 4,4'-이소프로필리덴비스(2-플루오로페놀), 시클로헥실리덴비스(2-플루오로페놀), 4,4'-[(4-플루오로페닐)메틸렌]비스(2-플루오로페놀), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디플루오로페놀), 4,4'-(4-플루오로페닐)메틸렌비스(2,6-디플루오로페놀), 2,6-비스[(2-히드록시-5-플루오로페닐)메틸]-4-플루오로페놀, 2,6-비스[(4-히드록시-3-플루오로페닐)메틸]-4-플루오로페놀 및 2,4-비스[(3-히드록시-4-히드록시페닐)메틸]-6-메틸페놀



을 포함한다. 산 불안정 기는 상기 설명된 화학식 (AL-1) 내지 (AL-3)과 동일하다.

[0218] 본 발명에 유용한 용해 억제제의 예시적이고 비한정적인 예로는 3,3',5,5'-테트라플루오로[(1,1'-비페닐)-4,4'-디-t-부톡시카르보닐], 4,4'-[2,2,2-트리플루오로-1-(트리플루오로메틸)에틸리덴]-비스페놀-4,4'-디-t-부톡시카르보닐, 비스(4-(2'-테트라히드로피란일옥시)페닐)메탄, 비스(4-(2'-테트라히드로푸란일옥시)페닐)메탄, 비스(4-tert-부톡시페닐)메탄, 비스(4-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)메탄, 비스(4-(1'-에톡시에톡시)페닐)메탄, 비스(4-(1'-에톡시프로필옥시)페닐)메탄, 2,2-비스(4'-(2"-테트라히드로피란일옥시))프로판, 2,2-비스(4'-(2"-테트라히드로푸란일옥시)페닐)프로판, 2,2-비스(4'-tert-부톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4'-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4'-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)프로판, 2,2-비스(4'-(1"-에톡시에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4'-(1"-에톡시프로필옥시)페닐)프로판, tert-부틸 4,4-비스(4'-(2"-테트라히드로피란일옥시)페닐)발레레이트, tert-부틸 4,4-비스(4'-tert-부톡시페닐)발레레이트, tert-부틸 4,4-비스(4-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)발레레이트, tert-부틸 4,4-비스(4'-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)발레레이트, tert-부틸 4,4-비스(4'-(1"-에톡시에톡시)페닐)발레레이트, tert-부틸 4,4-비스(4'-(1"-에톡시프로필옥시)페닐)발레레이트, 트리스(4-(2'-테트라히드로피란일옥시)페닐)메탄, 트리스(4-(2'-테트라히드로푸란일옥시)페닐)메탄, 트리스(4-tert-부톡시페닐)메탄, 트리스(4-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)메탄, 트리스(4-tert-부톡시카르보닐옥시메틸페닐)메탄, 트리스(4-(1'-에톡시에톡시)페닐)메탄, 트리스(4-(1'-에톡시프로필옥시)페닐)메탄, 1,1,2-트리스(4'-(2"-테트라히드로피란일옥시)페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-(2"-테트라히드로푸란일옥시)페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-tert-부톡시페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-tert-부톡시카르보닐옥시페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-(1"-에톡시에톡시)페닐)에탄, 1,1,2-트리스(4'-(1"-에톡시프로필옥시)페닐)에탄, t-부틸 2-트리플루오로메틸벤젠카르복실레이트, t-부틸 2-트리플루오로메틸시클로hex산카르복실레이트, t-부틸 데카히드로나프탈렌-2,6-디카르복실레이트, t-부틸 콜레이트, t-부틸 데옥시콜레이트, t-부틸 아다만탄카르복실레이트, t-부틸 아다만탄아세테이트 및 테트라-t-부틸 1,1'-비시클로hex-3,3',4,4'-테트라카르복실레이트가 있다.

[0219] 본 발명의 레지스트 조성물에서, 용해 억제제(E)의 적당량은 베이스 수지(A) 100 중량부 당 약 20 중량부 이하, 특히 약 15 중량부 이하이다. 용해 억제제가 20 부 이상이면 모노머 성분의 함량이 증가되어 레지스트 조성물은 내열성이 적어진다.

[0220] 상기 성분 이외에도, 본 발명의 레지스트 조성물은 임의의 성분, 통상적으로 코팅 특성을 개선시키는 데 통용되는 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 임의의 성분은 이것이 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 한, 통상의 양으로 첨가할 수 있다.

[0221] 비이온성 계면활성제가 바람직하며, 그 예로는 퍼플루오로알킬 폴리옥시에틸렌 에탄올, 플루오르화 알킬 에스테르, 퍼플루오로알킬아민 옥시드, 퍼플루오로알킬 EO-부가 생성물 및 플루오르화 유기실록산 화합물이 있다. 예시적인 예로는 스미토모 3M 리미티드 제품인 Fluorad FC-430 및 FC-431, 아사히 글라스 컴파니 리미티드 제품인 Surfion S-141 및 S-145, 다이킨 인더스트리즈 리미티드 제품인 Unidyne DS-401, DS-403 및 DS-451, 다이니폰 잉크 앤드 케미컬즈 인코포레이티드 제품인 Megaface F-8151 및 신에츠 케미컬 컴파니 리미티드 제품인 X-70-092 및 X-70-093이 있다. 바람직한 계면활성제로는 스미토모 3M 리미티드 제품인 Fluorad FC-430 및 신에츠 케미컬 컴파니 리미티드 제품인 X-70-093이 있다.

[0222] 본 발명의 레지스트 조성물을 사용하는 패턴 형성은 공지된 리소그래피 기술에 의해 수행될 수 있다. 예를 들면, 레지스트 조성물을 스핀 코팅 등에 의해 실리콘 웨이퍼와 같은 기판에 도포하여 두께가 0.1 내지 1.0 μm 인 레지스트 필름을 형성한 다음, 60 내지 200℃에서 10 초 내지 10 분 동안, 바람직하게는 80 내지 150℃에서 1/2 내지 5 분 동안 핫 플레이트 상에서 프리베이킹한다. 그 다음, 소정 패턴을 가진 패턴링 마스크를 레지스트 필름 위에 놓고, 상기 필름을 마스크를 통하여 또는 예컨대 원자외선, 엑시머 레이저 빔, 또는 x 선과 같이 파장이 100-250 nm 또는 1-30 nm인 고에너지 방사선, 또는 전자 빔에 약 1 내지 200 mJ/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 약 10 내지 100 mJ/cm<sup>2</sup>의 방사선량으로 노광시킨 후, 핫 플레이트 상에서 60 내지 150℃에서 10 초 내지 5 분 동안, 바람직하게는 80 내지 130℃에서 1/2 내지 3 분 동안 노광후 베이킹(PEB)한다. 최종적으로, 현상은 현상제로서 알카리 수용액, 예컨대 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 2 내지 3 중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH)를 사용하여 수행할 수 있는데, 이는 통상의 기술, 예컨대 침지, 퍼들 또는 분무 기술에 의하여 10 초 내지 3 분 동안, 바람직하게는 30 초 내지 2 분 동안 수행된다. 이러한 단계로 기판 상에 소정 패턴이 형성된다.

[0223] 사용될 수 있는 다양한 유형의 고에너지 방사선 중에서, 본 발명의 레지스트 조성물은, 특히 파장이 254 내지

120 nm인 원자외선, 엑시머 레이저, 특히 ArF 엑시머 레이저(193 nm), F<sub>2</sub> 레이저(157 nm), Kr<sub>2</sub> 레이저(146 nm), KrAr 엑시머 레이저(134 nm) 또는 Ar<sub>2</sub> 레이저(126 nm), x 선 또는 전자 빔을 이용하는 마이크로패턴 형성에 적합하다. 소정 패턴은 상기 범위의 상하한 범위 외에서는 얻을 수 없다.

[0224] 본 발명의 레지스트 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 경우, 상기 설명한 바와 동일한 과정에 의해 레지스트 조성물을 도포하는 단계, 웨이퍼와 투영렌즈 사이에 액체를 공급하는 단계, 레지스트 코팅을 마스크를 통해 고에너지 방사선에 노광시키는 단계를 포함하는, 침지식 리소그래피로 공지된 다른 접근법이 사용될 수 있다. 웨이퍼와 투영렌즈 사이에 액체를 채우면 높은 굴절률과 고 투명성을 가질 것이다. ArF 침지식 리소그래피에서, 193 nm 파장에서 1.44의 굴절률을 갖는 웨이퍼가 흔히 사용된다.

[0225] 침지식 리소그래피의 실행에서, 발생된 산과 레지스트 필름에 부가된 염기성 화합물이 물에 용해되지 않도록 하기 위해, 보호 필름이 노광 전에 레지스트 필름 상에 형성될 수도 있다. 보호 필름은 보호 코팅 재료로서 어떤 주지의 폴리머를 사용하고, 그것을 용매에 용해시키고, 스핀 코팅과 같은 적당한 기술에 의해 레지스트 필름상에 용액을 도포함으로써 형성된다. 바람직하게 보호 필름은 두께가 10 내지 500 nm이다. 노광은 레지스트 보호 필름과 투영렌즈 사이에 액체를 삽입하고 투영렌즈 및 상기 마스크를 통해 레지스트 필름에 고에너지 방사선을 조사함으로써 수행된다.

[0226] 그 후, 보호 필름은 보호 코팅 재료의 종류에 따라 선택되는 기술에 의해 벗겨진다. 알칼리-용해성 보호 코팅 물질의 경우에, 보호 필름은 레지스트 필름이 알칼리 현상액으로 현상되는 동시에 벗겨진다. 알칼리-용해성 코팅 재료의 경우에, 보호 필름은 현상 전에 벗김 액체를 사용하여 제거된다.

[0227] 실시예

[0228] 본 발명의 실시예는 예시를 위하여 아래에 주어지며, 본 발명을 제한하지 않는다. 중량평균 분자량의 Mw 및 수평균 분자량의 Mn은 폴리스티렌 표준에 대한 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정된다.

[0229] 모노머 합성 실시예 1

[0230] 모노머 1의 합성

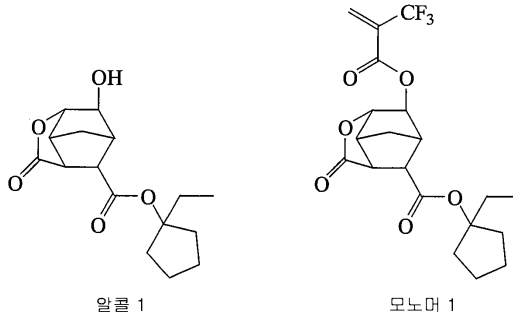
[0231] 질소 흐름 가운데에, 200-mL 플라스크를 하기 나타낸 16.9 g의 알콜 반응물 1, 및 50 g의 메틸렌 클로라이드로 채우고 빙욕에서 냉각시켰다. 이어서 10.2 g의 (α-트리플루오로메틸)아크릴 클로라이드를 적하 깔때기로부터 플라스크로 5분간 적가하였다. 이어서 6.0 g의 트리에틸아민을 적하 깔때기로부터 플라스크로 15분간 적가하였다. 트리에틸아민이 전부 첨가된 후, 플라스크를 2시간 동안 반응이 발생하도록 빙욕에 두었다. 물, 100 g을 반응 시스템에 첨가하고, 유기층을 포화 탄산수소 나트륨 용액으로 세척하였다. 그 후, 유기층을 100g의 물로 2번 세척하고 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 황산나트륨을 분리시키고, 용액을 감압하에 증발기에서 농축시켰다. 헥산을 잔여 유성 물질에 첨가하였다. 후속 냉각하여 백색 결정성 고체를 수득하였으며, 이것을 모노머 1이라 칭한다. 양은 18.2g였고 수율은 69.4%였다.

FT-IR (KBr):  $\nu = 2973, 2942, 2925, 2877, 1791, 1731, 1720, 1461, 1409, 1384, 1346, 1305, 1295, 1247, 1211, 1178, 1155, 1137, 1116, 1110, 1058, 1043, 1010, 983, 948, 933, 809, 746, 700 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (300.5 MHz in DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 0.82$  (t,  $J=7.3$  Hz, 3H), 1.55-2.01 (m, 12H), 2.70-3.32 (m, 4H), 4.55-4.77 (m, 2H), 4.82 (s, 1H), 6.77 (m, 1H), 6.93 (m, 1H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.6 MHz in  $\text{CHCl}_3$ - $d_1$ ):  $\delta = 8.8, 24.0, 29.6, 31.9, 37.1, 41.5, 44.6, 45.5, 48.2, 79.4, 83.8, 95.7, 126.5, 130.3, 134.3, 159.9, 169.6, 177.6$  ppm

$^{19}\text{F-NMR}$  (282.8 MHz in DMSO- $d_6$ ):  $\delta = -65.4$  (total: 3F) ppm



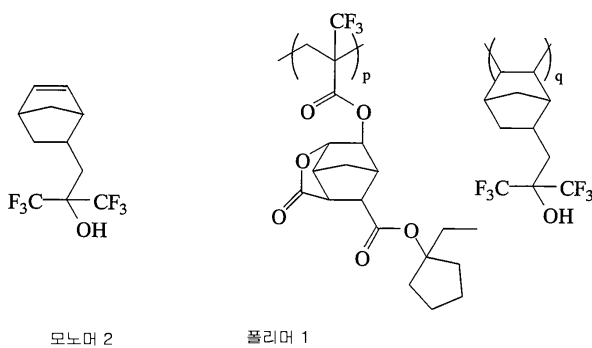
[0232]

[0233] 폴리머 합성 실시예 1

[0234] 폴리머 1의 합성

[0235] 200-ml 플라스크를 15.60 g의 모노머 1, 하기 나타낸 4.40 g의 모노머 2, 및 용매로서 8.58 g의 톨루엔으로 채웠다. 질소 분위기 중에서, 반응기를  $-70^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨 다음 진공 배기시키고 질소가 흐르게 하였으며, 이것을 3번 반복하였다. 반응기를 실온으로 가온하고, 중합 개시제 AIBN 0.26 g을 첨가하고, 반응기를  $60^\circ\text{C}$ 로 가열하여, 반응을 24시간 동안 발생시켰다. 반응 용액을 침전을 위해 300 g의 n-헥산에 부었다. 결과의 폴리머를 n-헥산으로 세척하고, 분리하고,  $40^\circ\text{C}$ 에서 20 시간 동안 진공 건조시켰다. 이 폴리머를 폴리머 1이라 칭한다.

[0236] 폴리머를  $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 조성에 대하여 분석하고 GPC에 의해 분자량에 대하여 분석하였으며, 결과를 하기에 나타낸다. 수율은 72.5%였다.



$M_w = 9,800, M_w/M_n = 1.5, p:q = 69:31$

[0237]

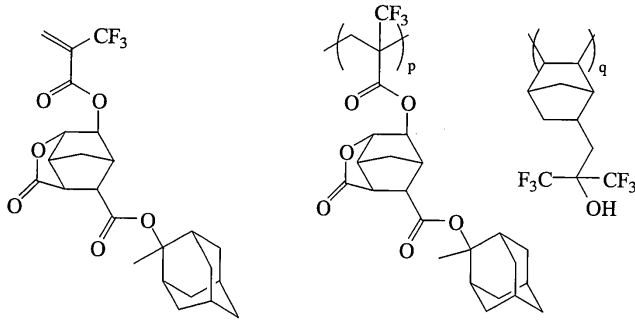
[0238] 폴리머 합성 실시예 2

[0239] 폴리머 2의 합성

[0240] 200-ml 플라스크를 4.01 g의 모노머 2, 하기 나타낸 16.00 g의 모노머 3, 및 용매로서 8.58 g의 톨루엔으로 채웠다. 질소 분위기 중에서, 반응기를  $-70^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨 다음 진공 배기시키고 질소가 흐르게 하였으며, 이것을 3번 반복하였다. 반응기를 실온으로 가온하고, 중합 개시제 AIBN 0.24 g을 첨가하고, 반응기를  $60^\circ\text{C}$ 로 가열하여, 반응을 24시간 동안 발생시켰다. 반응 용액을 침전을 위해 300 g의 n-헥산에 부었다. 결과의 폴리머

를 n-헥산으로 세척하고, 분리하고, 40℃에서 20 시간 동안 진공 건조시켰다. 이 폴리머를 폴리머 2라 칭한다.

[0241] 폴리머를 <sup>1</sup>H-NMR에 의해 조성에 대하여 분석하고 GPC에 의해 분자량에 대하여 분석하였으며, 결과를 하기에 나타낸다. 수율은 70.3%였다.



모노머 3

폴리머 2

Mw = 9,200, Mw/Mn = 1.5, p:q = 66:34

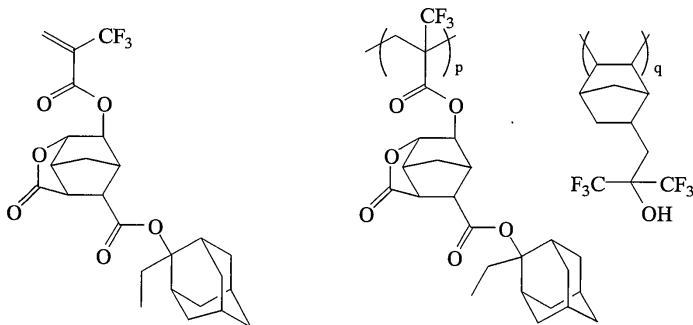
[0242]

[0243] 폴리머 합성 실시예 3

[0244] 폴리머 3의 합성

[0245] 200-ml 플라스크를 3.92 g의 모노머 2, 하기 나타낸 16.08 g의 모노머 4, 및 용매로서 8.58 g의 톨루엔으로 채웠다. 질소 분위기 중에서, 반응기를 -70℃로 냉각시킨 다음 진공 배기시키고 질소가 흐르게 하였으며, 이것을 3번 반복하였다. 반응기를 실온으로 가온하고, 중합 개시제 AIBN 0.24 g을 첨가하고, 반응기를 60℃로 가열하여, 반응을 24시간 동안 발생시켰다. 반응 용액을 침전을 위해 300 g의 n-헥산에 부었다. 결과의 폴리머를 n-헥산으로 세척하고, 분리하고, 40℃에서 20 시간 동안 진공 건조시켰다. 이 폴리머를 폴리머 3이라 칭한다.

[0246] 폴리머를 <sup>1</sup>H-NMR에 의해 조성에 대하여 분석하고 GPC에 의해 분자량에 대하여 분석하였으며, 결과를 하기에 나타낸다. 수율은 72.5%였다.



모노머 4

폴리머 3

Mw = 10,500, Mw/Mn = 1.5, p:q = 67:33

[0247]

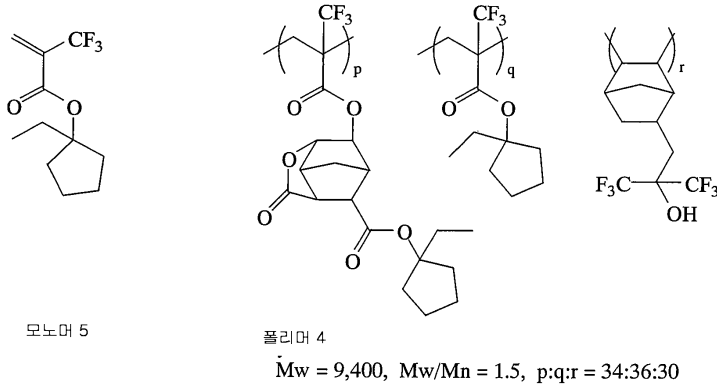
[0248] 폴리머 합성 실시예 4

[0249] 폴리머 4의 합성

[0250] 200-ml 플라스크를 9.38 g의 모노머 1, 5.30 g의 모노머 2, 하기 나타낸 5.32 g의 모노머 5, 및 용매로서 8.58 g의 톨루엔으로 채웠다. 질소 분위기 중에서, 반응기를 -70℃로 냉각시킨 다음 진공 배기시키고 질소가 흐르게 하였으며, 이것을 3번 반복하였다. 반응기를 실온으로 가온하고, 중합 개시제 AIBN 0.32 g을 첨가하고, 반응기를 60℃로 가열하여, 반응을 24시간 동안 발생시켰다. 반응 용액을 침전을 위해 300 g의 n-헥산에 부었다. 결과의 폴리머를 n-헥산으로 세척하고, 분리하고, 40℃에서 20 시간 동안 진공 건조시켰다. 이 폴리머를 폴리머 4라 칭한다.

[0251] 폴리머를 <sup>1</sup>H-NMR에 의해 조성에 대하여 분석하고 GPC에 의해 분자량에 대하여 분석하였으며, 결과를 하기에 나타낸다.

타낸다. 수율은 74.1%였다.



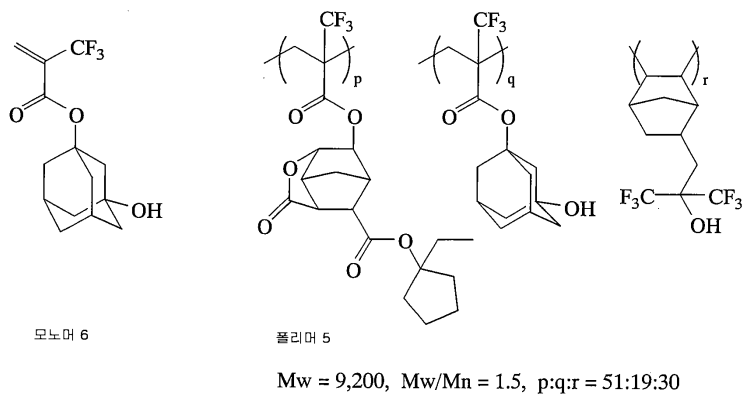
[0252]

[0253] 폴리머 합성 실시예 5

[0254] 폴리머 5의 합성

[0255] 200-ml 플라스크를 12.33 g의 모노머 1, 4.87 g의 모노머 2, 하기 나타낸 2.80 g의 모노머 6, 및 용매로서 8.58 g의 톨루엔으로 채웠다. 질소 분위기 중에서, 반응기를  $-70^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨 다음 진공 배기 시키고 질소가 흐르게 하였으며, 이것을 3번 반복하였다. 반응기를 실온으로 가온하고, 중합 개시제 AIBN 0.29 g을 첨가하고, 반응기를  $60^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여, 반응을 24시간 동안 발생시켰다. 반응 용액을 침전을 위해 300 g의 n-헥산에 부었다. 결과의 폴리머를 n-헥산으로 세척하고, 분리하고,  $40^{\circ}\text{C}$ 에서 20 시간 동안 진공 건조시켰다. 이 폴리머를 폴리머 5라 칭한다.

[0256] 폴리머를  $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 조성에 대하여 분석하고 GPC에 의해 분자량에 대하여 분석하였으며, 결과를 하기에 나타낸다. 수율은 70.0%였다.



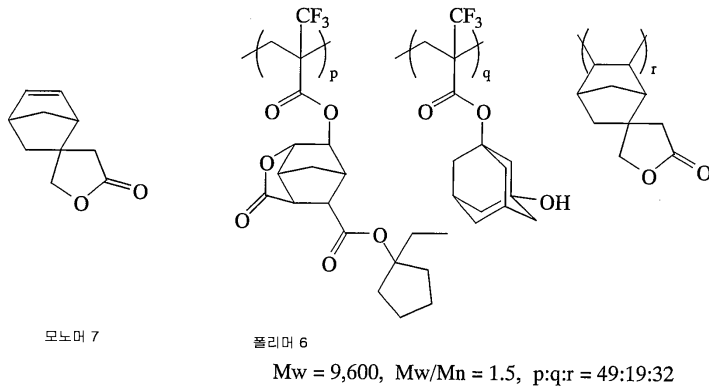
[0257]

[0258] 폴리머 합성 실시예 6

[0259] 폴리머 6의 합성

[0260] 200-ml 플라스크를 13.67 g의 모노머 1, 3.10 g의 모노머 6, 하기 나타낸 3.23 g의 모노머 7, 및 용매로서 8.58 g의 톨루엔으로 채웠다. 질소 분위기 중에서, 반응기를  $-70^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨 다음 진공 배기시키고 질소가 흐르게 하였으며, 이것을 3번 반복하였다. 반응기를 실온으로 가온하고, 중합 개시제 AIBN 0.32 g을 첨가하고, 반응기를  $60^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여, 반응을 24시간 동안 발생시켰다. 반응 용액을 침전을 위해 300 g의 n-헥산에 부었다. 결과의 폴리머를 n-헥산으로 세척하고, 분리하고,  $40^{\circ}\text{C}$ 에서 20 시간 동안 진공 건조시켰다. 이 폴리머를 폴리머 6이라 칭한다.

[0261] 폴리머를  $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 조성에 대하여 분석하고 GPC에 의해 분자량에 대하여 분석하였으며, 결과를 하기에 나타낸다. 수율은 66.8%였다.



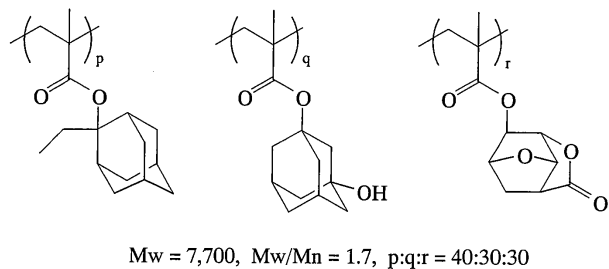
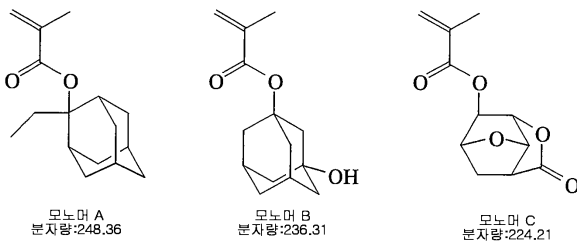
[0262]

[0263] 비교 합성 실시예 1

[0264] 비교 폴리머 1의 합성

[0265] 300-ml 플라스크를 모두 하기에 나타낸 8.37 g의 모노머 A, 5.97 g의 모노머 B, 5.66 g의 모노머 C, 및 용매로서 60.0 g의 톨루엔으로 채웠다. 질소 분위기 중에서, 반응기를  $-70^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨 다음 진공 배기시키고 질소가 흐르게 하였으며, 이것을 3번 반복하였다. 반응기를 실온으로 가온하고, 중합 개시제 AIBN 0.42 g을 첨가하고, 반응기를  $60^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여, 반응을 24시간 동안 발생시켰다. 반응 용액을 침전을 위해 400 g의 n-헥산에 부었다. 결과의 폴리머를 n-헥산으로 세척하고, 분리하고,  $40^{\circ}\text{C}$ 에서 20 시간 동안 진공 건조시켰다. 이 폴리머를 비교 폴리머 1이라 칭한다.

[0266] 폴리머를  $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 조성에 대하여 분석하고 GPC에 의해 분자량에 대하여 분석하였으며, 결과를 하기에 나타낸다. 수율은 89.8%였다.



[0267]

[0268] 레지스트 제조 및 노광

[0269] 레지스트 용액을 표 1에서 나타낸 양으로 용매(PGMEA)에 폴리머(폴리머 1 내지 6, 또는 비교 폴리머 1), 광산 발생제(PAG1 내지 PAG3), 염기성 화합물(TMMEA, AAA, 또는 AACN) 및 용해 억제제(DRI1)을 혼합하고 통상의 방식으로 처리함으로써 제조하였다.

[0270] 두께 78 nm로 코팅된 ARC-29A(Nissan Chemicals Industries, Led.)의 필름을 갖는 실리콘 웨이퍼 상에, 레지스트 용액을 스핀 코팅시킨 후,  $110^{\circ}\text{C}$ 에서 90 초간 핫 플레이트 상에서 베이킹 하여 두께가 200 nm인 레지스트 필름을 얻었다.

[0271] 레지스트 필름은 노광량 및 초점을 변화시키면서 ArF 엑시머 레이저 스캐너 모델 NSR-S305B(니콘 코포레이션, NA 0.85,  $\sigma$  0.93, 6% 1/2 상 이동 마스크, +30 nm 바이어스, 120 nm 홀, 240 nm 피치)에 노광시켰다. 노광 직

후, 레지스트 필름을 120℃에서 60초 동안 베이킹(PEB)한 다음, 60초 동안 테트라메틸암모늄 히드록시드의 2.38 wt% 수용액으로 현상하여, 포지티브 패턴을 얻었다.

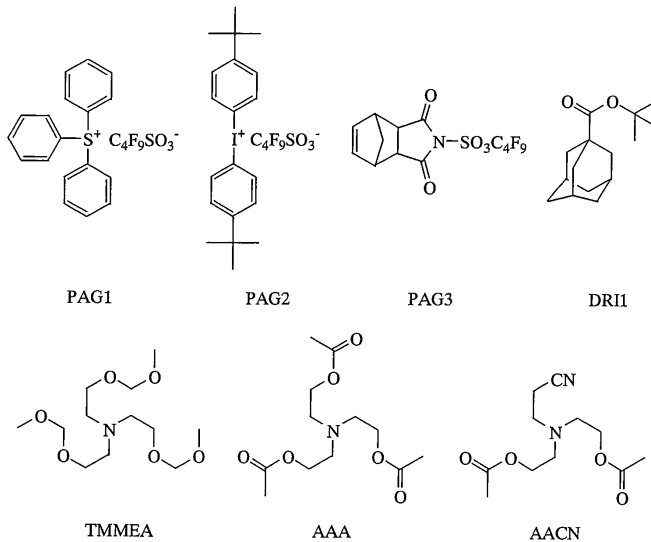
[0272]

레지스트 패턴을 평가하였다. 120 nm 홀 패턴이 115-125 nm의 범위 내에 열려 있는 노광량( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )은 최적 노광량 Eop이다. 홀이 100 nm 이상에서 열려 있는 초점 심도(DOF)을 결정하였다. 또한, 결과는 표 1에서 나타낸다.

표 1

폴리머 (총량부)	광산 발생기 (총량부)	염기성 화합물 (총량부)	용해 억제제 (총량부)	용매 (총량부)	감도 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	DOF ( $\mu\text{m}$ )
폴리머 1 (100)	PAG1 (3.0)	TMMEA (0.3)	-	PGMEA (800)	35	0.6
폴리머 2 (100)	PAG1 (3.0)	TMMEA (0.3)	-	PGMEA (800)	44	0.5
폴리머 3 (100)	PAG1 (3.0)	TMMEA (0.3)	-	PGMEA (800)	41	0.5
폴리머 4 (100)	PAG1 (3.0)	TMMEA (0.3)	-	PGMEA (800)	38	0.7
폴리머 5 (100)	PAG1 (3.0)	TMMEA (0.3)	-	PGMEA (800)	43	0.5
폴리머 6 (100)	PAG1 (3.0)	TMMEA (0.3)	-	PGMEA (800)	44	0.5
폴리머 4 (100)	PAG2 (4) PAG3 (3)	TMMEA (0.3)	-	PGMEA (800)	48	0.6
폴리머 4 (100)	PAG1 (3.0)	AAA (0.3)	-	PGMEA (800)	44	0.7
폴리머 4 (100)	PAG1 (3.0)	AACN (0.3)	-	PGMEA (800)	47	0.7
폴리머 4 (100)	PAG1 (3.0)	TMMEA (0.3)	DRI1 (10)	PGMEA (800)	30	0.6
비교 폴리머 1 (100)	PAG1 (3.0)	TMMEA (0.3)	-	PGMEA (800)	48	0.3

PGMEA : 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트



[0273]

[0274]

건식 에칭 테스트

[0275]

각각의 폴리머 2 g을 PGMEA 10 g에 철저히 용해시키고, 공극 크기가 0.2  $\mu\text{m}$ 인 필터에 통과시켜 폴리머 용액을 얻었다. 폴리머 용액을 실리콘 기판 상에 스핀 코팅하고, 베이킹하여 300 nm 두께의 폴리머 필름을 형성하였다. 건식 에칭 테스트는 폴리머 필름에 대하여 두 가지 세트의 조건 하에 이들을 에칭함으로써 수행하였다.  $\text{CHF}_3/\text{CF}_4$  가스 에칭 테스트에서, 건식 에칭 기기 TE-8500P(도쿄 일렉트론 가부시키키가이샤)를 사용하였다.  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  가스 에칭 테스트에서, 건식 에칭 기기 L-507D-L(니치텐 아네르바 가부시키키가이샤)를 사용하였다. 각 테스트에서, 에칭 전후의 폴리머 필름 두께차를 측정하였다. 에칭 조건은 표 2에 요약한다.

표 2

	CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 가스	Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 가스
챔버 압력(Pa)	40.0	40.0
RF 힘(W)	1000	300
갭(mm)	9	9
가스 흐름 속도(ml/분)	CHF <sub>3</sub> : 30 CF <sub>4</sub> : 30 Ar: 100	Cl <sub>2</sub> : 30 BCl <sub>3</sub> : 30 CHF <sub>3</sub> : 100 O <sub>2</sub> : 2
시간(초)	60	60

[0276]

[0277]

에칭 테스트의 결과를 표 3에 나타낸다. 이 평가에서, 보다 적은 폴리머 필름 두께차, 즉 더 적은 필름 손실은 더 큰 에칭 저항성을 나타낸다. 발명 레지스트 조성물은 선행기술 레지스트 조성물에 필적할 만한 에칭 저항성을 갖는다.

표 3

폴리머	CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 가스 에칭 속도 (nm/분)	Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 가스 에칭 속도 (nm/분)
폴리머 1	130	150
폴리머 2	125	140
폴리머 3	122	139
폴리머 4	126	144
폴리머 5	122	138
폴리머 6	122	140
비교 폴리머 1	144	168

[0278]

**발명의 효과**

[0279]

일부 바람직한 구체예가 설명되긴 했지만, 본원에서는 상기 교시 내용에 비추어 많은 변형 및 수정이 만들어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구항의 범위로부터 벗어나지 않는다면, 특별히 기술된 바와 다르게도 실행될 수 있다는 것이 이해된다.