

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.<sup>6</sup>  
C07D 313/04

(45) 공고일자 2005년10월07일  
(11) 등록번호 10-0519404  
(24) 등록일자 2005년09월28일

(21) 출원번호 10-1999-0040854  
(22) 출원일자 1999년09월22일

(65) 공개번호 10-2000-0023368  
(43) 공개일자 2000년04월25일

(30) 우선권주장 98-270673 1998년09월25일 일본(JP)

(73) 특허권자 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 지요다구 오테마치 2쵸메 6방 1고

(72) 발명자 하세가와, 고지  
일본니가따쥬나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28-1신에쓰  
가가꾸고교가부시끼가이샤고세이기쥬쓰쥬쥬쇼내

니시, 쥬네히로  
일본니가따쥬나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28-1신에쓰  
가가꾸고교가부시끼가이샤고세이기쥬쓰쥬쥬쇼내

긴쇼, 다케시  
일본니가따쥬나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28-1신에쓰  
가가꾸고교가부시끼가이샤고세이기쥬쓰쥬쥬쇼내

하따케야마, 준  
일본니가따쥬나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28-1신에쓰  
가가꾸고교가부시끼가이샤고세이기쥬쓰쥬쥬쇼내

와타나베, 오사무  
일본니가따쥬나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28-1신에쓰  
가가꾸고교가부시끼가이샤고세이기쥬쓰쥬쥬쇼내

(74) 대리인 장수길  
구영창

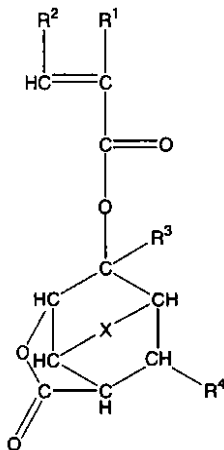
심사관 : 김희수

(54) 신규한 락톤 함유 화합물, 고분자 화합물, 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법

요약

본 발명은 화학식 1로 나타내어지는 락톤 함유 화합물에 관한 것이다.

화학식 1



상기 식에서,  $R^1$ 은 수소 원자, 메틸기 또는  $CH_2CO_2R^5$ 를 나타내고,  $R^2$ 는 수소 원자, 메틸기 또는  $CO_2R^5$ 를 나타내며,  $R^3$ 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고,  $R^4$ 는 수소 원자 또는  $CO_2R^5$ 를 나타내며  $R^5$ 은 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고, X는  $CH_2$ ,  $CH_2CH_2$ , O 또는 S를 나타낸다.

본 발명의 고분자 화합물을 베이스 수지로 한 레지스트 재료는 고에너지선에 감응하고, 감도, 해상성, 에칭 내성이 우수하기 때문에, 전자선 및 원자외선에 의한 미세 가공에 유용하다. 특히, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저의 노광 파장에서의 흡수가 작기 때문에, 미세하고 기관에 대하여 수직인 패턴을 용이하게 형성할 수 있다는 특징을 갖는다.

## 색인어

락톤 함유 화합물, 고분자 화합물, 레지스트, 패턴, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저,

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 (1) 특정한 락톤 함유 구조를 갖는 화합물, (2) 이 화합물을 구성 단위로서 함유하고, 베이스 수지로서 레지스트 재료에 배합하면 양호한 기관 밀착성과 적절한 현상액 침투성과 높은 에칭 내성을 발휘하고, 특히 초LSI 제조용 미세 패턴 형성 재료로서 적합한 레지스트 재료를 제공하는 고분자 화합물, (3) 이 고분자 화합물의 제조방법, (4) 이 고분자 화합물을 함유하는 레지스트 재료 및 (5) 이 레지스트 재료를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

최근, LSI의 고집적화와 고속도화에 따라서 패턴 룰의 미세화가 요구되고 있는 가운데, 차세대의 미세 가공 기술로서 원자외선 리소그래피가 유망시되고 있다. 그 중에서도 KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광을 광원으로 한 포트리소그래피는 0.3  $\mu m$  이하의 초미세 가공에 불가결한 기술로서 그 실현이 절실히 요망되고 있다.

엑시머 레이저광, 특히 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저광에 대하여 높은 투과성을 발휘하는 레지스트 재료의 베이스 수지로서는 폴리아크릴산 또는 폴리메타크릴산의 유도체 및 노르보르넨-무수 말레산 공중합체 등의 지방족 고리상 화합물을 주쇄에 함유하는 고분자 화합물이 사용되고 있다. 화학 증폭 레지스트의 베이스 수지에는 해상성과 직접적으로 관련된 산불안정성 외에, 에칭 내성 및 기관 밀착성이 요구되고 있고, 상기 수지에서는 성질이 다른 복수종의 단량체로 이루어지는 복잡한 공중합체로 함으로써 각각의 특성을 실현하려고 하고 있지만, 아직 실용화하기에는 부족한 것이 현실이다.

즉, 에칭 내성의 부여에는 아다만틸, 트리시클로데실, 노르보르닐 등의 다환식 탄화수소기를 현수기로서 갖는 단량체를 사용하고, 기관 밀착성의 부여에는 수산기, 카르복시기 등의 극성기를 현수기로서 갖는 단량체를 사용하고 있지만, 극단적으로 소수성이 높은 에칭 내성 부여 단량체와 극단적으로 친수성이 높은 기관 밀착성 부여 단량체를 혼합시킨 상태에서는 중합 반응을 균일하게 진행시키는 것이 곤란하고, 단중합체의 부생, 의도하지 않은 블록 공중합체의 생성 등이 발생하게 된다. 이러한 상태에서 얻어진 고분자 화합물을 레지스트 재료에 배합하면, 막내층 분리에 따른 불균일한 용해, 고소수성 부위의 박리에 따른 패턴 파괴, 고친수성 부위로의 무질서한 현상액의 침투에 따른 팽윤 등이 발생하여, 에칭 내성이 높아졌다고 해도, 그 이전에 레지스트의 해상성은 매우 낮은 것이 된다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 사정에 비추어 이루어진 것으로, (1) 에칭 내성과 기관 밀착성을 충분히 또한 균형있게 겸비한 고분자 화합물을 부여하는 락톤 함유 화합물, (2) 베이스 수지로서 레지스트 재료에 배합하였을 경우, 종래품을 크게 상회하는 해상성과 에칭 내성을 실현하는 고분자 화합물, (3) 이 고분자 화합물의 제조 방법, (4) 이 고분자 화합물을 베이스 수지로서 사용한 레지스트 재료 및 (5) 이 레지스트 재료를 이용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

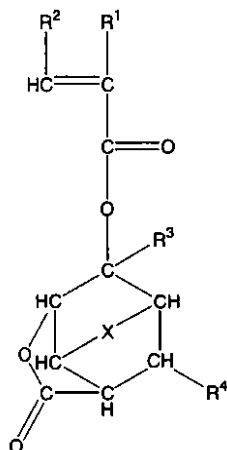
### 발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 후술하는 방법에 의해서 얻어지는 하기 화학식 1로 나타내어지는 신규 락톤 함유 화합물이 우수한 에칭 내성과 기관 밀착성을 겸비한 고분자 화합물의 원료로서 유용하고, 이 화합물을 이용하여 얻어지는 중량 평균 분자량 1,000 내지 500,000의 신규 고분자 화합물을 베이스 수지로서 이용하는 레지스트 재료가 고해상성 및 고에칭 내성을 가지며, 또한 이 레지스트 재료가 정밀한 미세 가공에 매우 유효하다는 것을 발견하였다.

즉, 본 발명은 하기의 락톤 함유 화합물을 제공한다.

[I] 하기 화학식 1로 나타내어지는 락톤 함유 화합물.

<화학식 1>

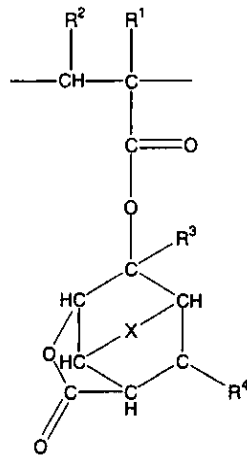


상기 식에서,  $R^1$ 은 수소 원자, 메틸기 또는  $CH_2CO_2R^5$ 를 나타내고,  $R^2$ 는 수소 원자, 메틸기 또는  $CO_2R^5$ 를 나타내며  $R^3$ 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고  $R^4$ 는 수소 원자 또는  $CO_2R^5$ 를 나타내며,  $R^5$ 는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고 X는  $CH_2$ ,  $CH_2CH_2$ , O 또는 S를 나타낸다.

또한, 본 발명은 하기의 고분자 화합물을 제공한다.

[II] 하기 화학식 1a로 나타내어지는 단위를 구성 단위로서 함유하는 것을 특징으로 하는 중량 평균 분자량 1,000 내지 500,000의 고분자 화합물.

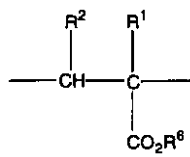
화학식 1a



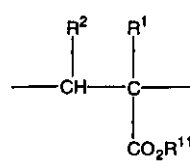
상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 및 X는 상기한 바와 같다.

[III] 하기 화학식 2a 내지 10a로 나타내어지는 단위의 1종 또는 2종 이상을 구성 단위로서 더욱 함유하는 상기 [II]에 기재한 고분자 화합물.

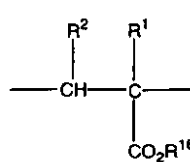
화학식 2a



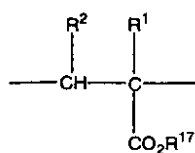
화학식 3a



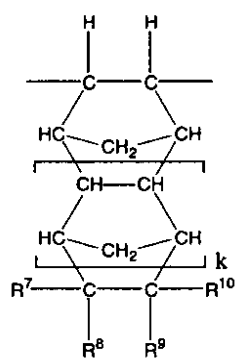
화학식 4a



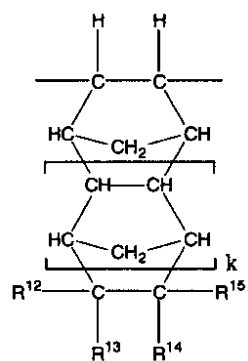
화학식 5a



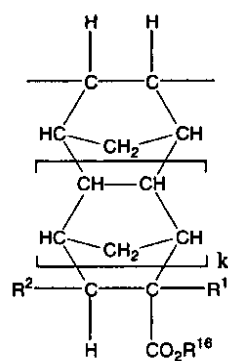
화학식 6a



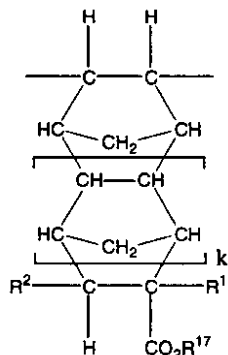
화학식 7a



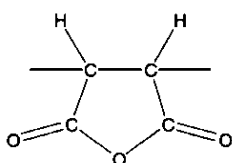
화학식 8a



화학식 9a



화학식 10a



상기 식에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 상기한 바와 같고  $R^6$ 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가의 탄화수소기를 나타내며,  $R^7$  내지  $R^{10}$  중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가의 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고  $R^7$  내지  $R^{10}$ 은 서로 고리를 형성할 수 있으며, 그 경우에는  $R^7$  내지  $R^{10}$ 중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 2가의 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬렌기를 나타낸다.  $R^{11}$ 은 탄소수 3 내지 15의  $-CO_2-$  부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소기를 나타내며,  $R^{12}$  내지  $R^{15}$ 중 한개 이상은 탄소수 2 내지 15의  $-CO_2-$  부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고,  $R^{12}$  내지  $R^{15}$ 는 상호 고리를 형성할 수 있으며 그 경우에는  $R^{12}$  내지  $R^{15}$ 중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15의  $-CO_2-$  부분 구조를 함유하는 2가의 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬렌기를 나타내고,  $R^{16}$ 은 탄소수 7 내지 15의 다환식 탄화수소기 또는 다환식 탄화수소기를 함유하는 알킬기를 나타내며  $R^{17}$ 은 산불안정기를 나타내고  $k$ 는 0 또는 1이다.

또한, 본 발명은 하기의 고분자 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[IV] 상기 화학식 1의 락톤 함유 화합물 및 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 별도의 화합물을 라디칼 중합 또는 음이온 중합시키는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물의 제조방법.

본 발명은 하기의 레지스트 재료도 제공한다.

[V] 상기 [III] 또는 [III]에 기재한 고분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.

[VI] 상기 [II] 또는 [III]에 기재한 고분자 화합물과 고에너지선 또는 전자선에 감응하여 산을 발생하는 화합물과 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.

또한, 본 발명은 하기의 패턴 형성 방법을 제공한다.

[VII] 상기 [V] 또는 [VI]에 기재한 레지스트 재료를 기판상에 도포하는 공정, 가열 처리후 포토마스크를 통해 고에너지선 또는 전자선으로 노광하는 공정, 및 필요에 따라서 가열 처리한 후 현상액을 사용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

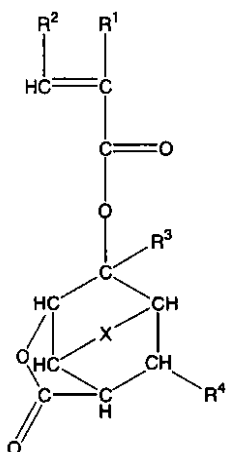
상기 화학식 1로 나타내어지는 락톤 함유 화합물을 구성 단위로서 포함하는 고분자 화합물은 높은 에칭 내성을 가지면서도 충분한 기판 밀착성을 유지하고, 또한 막내층 분리에 따른 불균일한 용해, 고소수성 부위의 박리에 따른 패턴 파괴, 고친수성 부위의 무질서한 현상액의 침투에 따른 팽윤과 같은 종래품의 결점이 모두 해소되어 있다.

상기 화학식 1로 나타내어지는 락톤 함유 화합물은 락톤 구조에 따른 극성 및 축합 3환 구조에 따른 강직성을 동일 분자 내에 함께 갖는다. 이 락톤 함유 화합물을 사용하여 공중합체를 제조하는 경우, 친수성 부위와 소수성 부위의 분리는 원리적으로 일어날 수 없으며, 결과적으로 양호한 용해 특성을 갖는 균일한 고분자 화합물을 얻을 수 있다. 얻어진 고분자 화합물은 락톤 부위가 주쇄에서 떨어진 위치에서 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 환경에 있으므로 도입량에 따라 적합한 기판 밀착성이 유효하게 발휘된다. 또한, 축합 3환 부위의 강직성은 고분자 화합물에 충분한 에칭 내성을 부여할 뿐만 아니라, 그의 소수성이 락톤 부위의 현상액 친화성을 적절히 부드럽게 하여, 과도한 현상액 침투에 따른 팽윤을 피하고, 패턴의 직사각형성 향상도 실현하고 있다. 따라서, 이 고분자 화합물을 베이스 수지로서 배합한 레지스트 재료는 직사각형성이 양호한 패턴을 형성하고, 박리를 일으키지 않으며 에칭 내성도 강한 것이다.

이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

본 발명의 신규 락톤 함유 화합물은 하기 화학식 1로 나타내어지는 것이다.

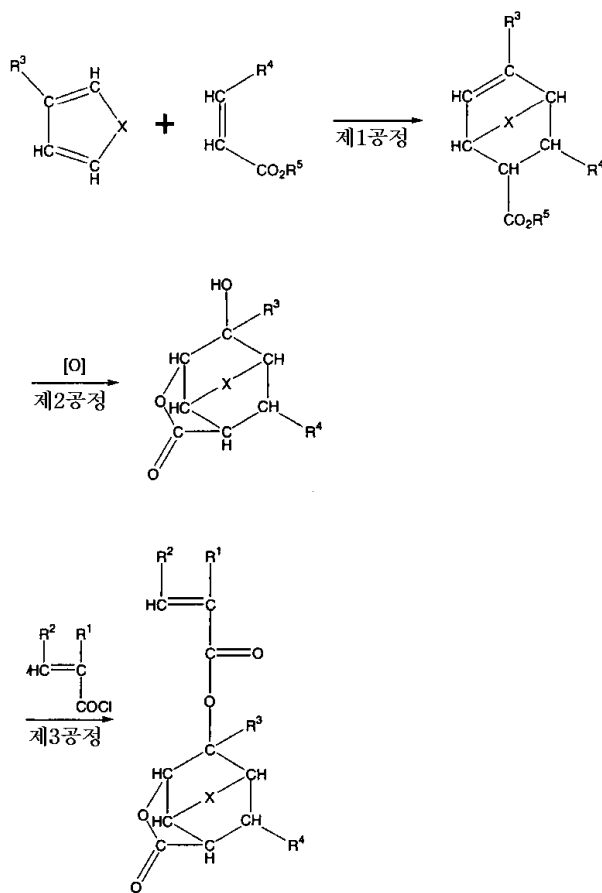
<화학식 1>



상기 식에서,  $R^1$ 은 수소 원자, 메틸기 또는  $CH_2CO_2R^5$ 를 나타내고  $R^5$ 의 구체적인 예로는 후술한다.  $R^2$ 는 수소 원자, 메틸기 또는  $CO_2R^5$ 를 나타낸다.  $R^3$ 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기 등을 예시할 수 있으며  $R^4$ 는 수소 원자 또는  $CO_2R^5$ 를 나타내고  $R^5$ 는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 에틸시클로펜틸기, 부틸시클로펜틸기, 에틸시클로헥실기, 부틸시클로헥실기, 아다만틸기, 에틸아다만틸기, 부틸아다만틸기 등을 예시할 수 있으며 X는  $CH_2$ ,  $CH_2CH_2$ , O 또는 S를 나타낸다.

본 발명의 락톤 함유 화합물의 제조는 예를 들면 하기 반응식 1로 행할 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

반응식 1



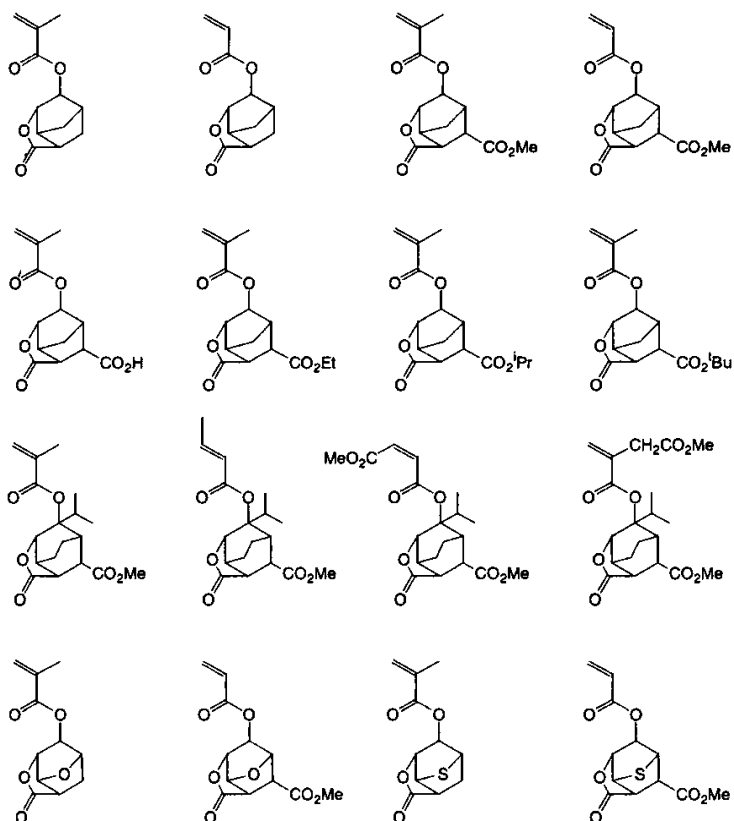
상기 식에서,  $R^1$  내지  $R^5$ ,  $X$ 는 상기한 바와 같다.

제 1공정은 딜스-알더(Diels-Alder) 반응이다. 반응은 공지된 조건으로 용이하게 진행되지만, 바람직하게는 무용매 또는 벤젠 등의 용매 중에서 필요에 따라 삼불화붕소등의 촉매를 혼합시키고, 또한 필요에 따라서 가열할 수 있다.

제 2공정은 락톤 고리화를 수반하는 이중 결합의 산화이다. 반응은 공지의 조건으로 용이하게 진행되지만, 바람직하게는 포름산 등을 용매 겸 반응제로서 사용하고, 산화제로서 과산화수소를 첨가하며 필요에 따라서 냉각할 수 있다.

제 3공정은 에스테르화이다. 반응은 공지의 조건으로 용이하게 진행되지만, 바람직하게는 염화메틸렌 등의 용매 중에서 아크릴클로라이드, 메타크릴클로라이드 등의 카르복실산할라이드 및 트리에틸아민 등의 염기를 순차 또는 동시에 첨가하고, 필요에 따라서 냉각할 수 있다.

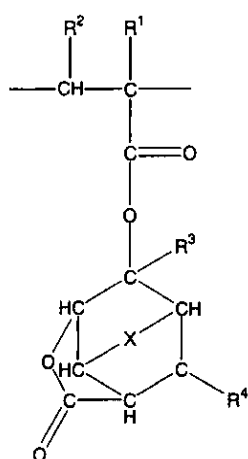
본 발명의 락톤 함유 화합물의 구체예를 이하에 나타내겠지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.



상기 식에서, Me는 메틸기, Et는 에틸기, <sup>i</sup>Pr은 이소프로필기, <sup>t</sup>Bu는 tert-부틸기를 나타낸다.

또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 락톤 함유 화합물을 단량체로서 얻는 하기 화학식 1a의 단위를 구성 단위로서 함유하는 것을 특징으로 하는 중량 평균 분자량 1,000 내지 500,000, 바람직하게는 5,000 내지 100,000의 고분자 화합물을 제공한다.

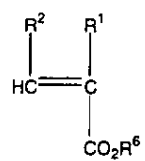
<화학식 1a>



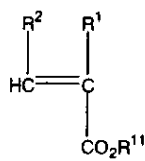
상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>, X는 상기한 바와 같다.

이 경우, 본 발명의 고분자 화합물은 하기 화학식 2 내지 10을 단량체로서 얻는 하기 화학식 2a 내지 10a 단위의 1종 이상을 구성 단위로서 함유할 수도 있다.

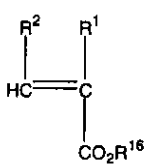
화학식 2



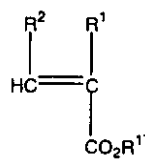
화학식 3



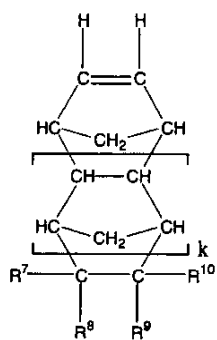
화학식 4



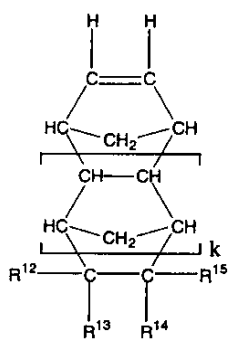
화학식 5



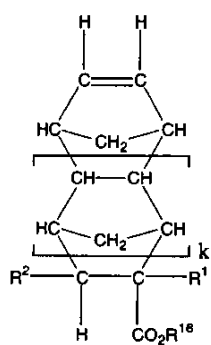
화학식 6



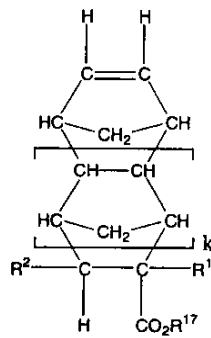
화학식 7



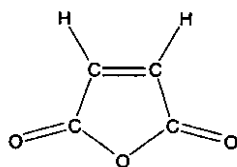
화학식 8



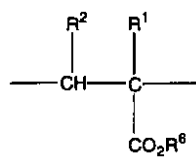
화학식 9



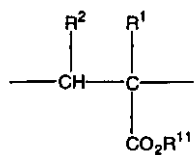
화학식 10



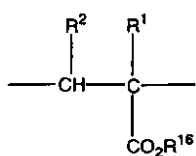
<화학식 2a>



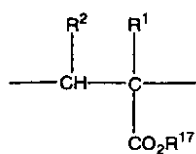
<화학식 3a>



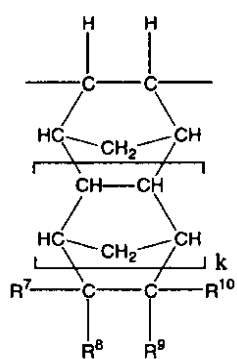
<화학식 4a>



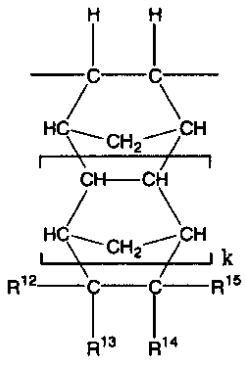
<화학식 5a>



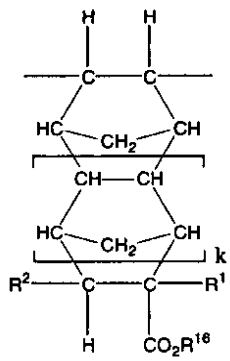
<화학식 6a>



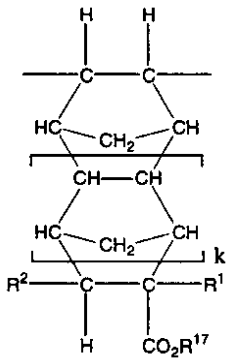
<화학식 7a>



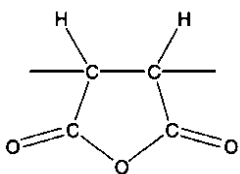
<화학식 8a>



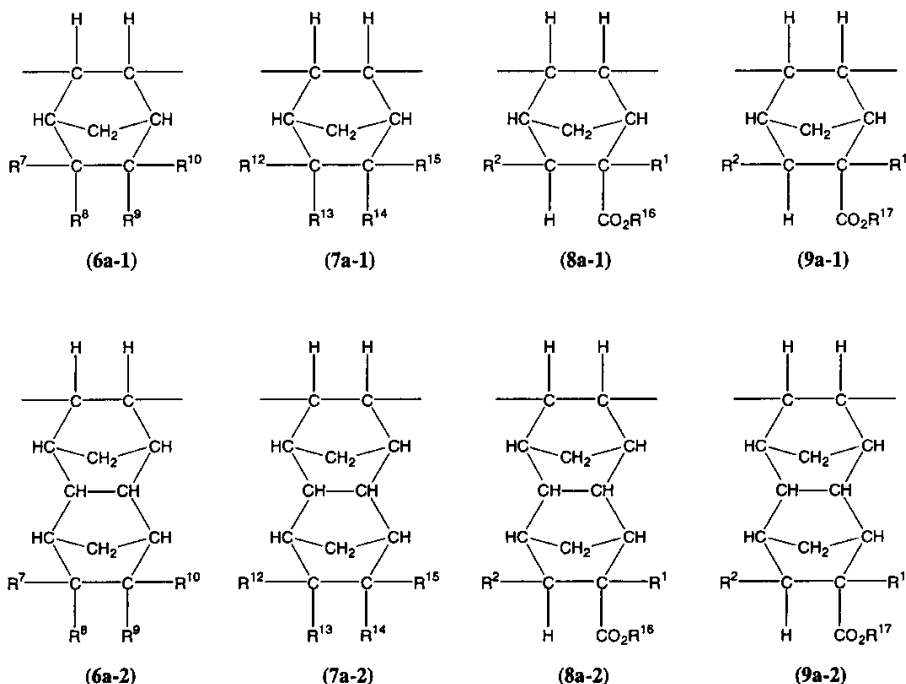
<화학식 9a>



<화학식 10a>



또한, 상기 화학식에서 k는 0 또는 1이며, 따라서 화학식 6a 내지 9a는 하기 화학식 6a-1 내지 9a-2로 나타낼 수 있다.



여기서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 상기한 바와 같다. R<sup>6</sup>은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가의 탄화수소기(바람직하게는 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기)를 나타내고, 구체적으로는 카르복시에틸, 카르복시부틸, 카르복시시클로펜틸, 카르복시시클로헥실, 카르복시노르보르닐, 카르복시아다만틸, 히드록시에틸, 히드록시부틸, 히드록시시클로펜틸, 히드록시시클로헥실, 히드록시노르보르닐, 히드록시아다만틸 등을 예시할 수 있다. R<sup>7</sup> 내지 R<sup>10</sup>중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가의 탄화수소기(바람직하게는 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기)를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타낸다. 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가의 탄화수소기로서는 구체적으로는 카르복시, 카르복시메틸, 카르복시에틸, 카르복시부틸, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시부틸, 2-카르복시에톡시카르보닐, 4-카르복시부톡시카르보닐, 2-히드록시에톡시카르보닐, 4-히드록시부톡시카르보닐, 카르복시시클로펜틸옥시카르보닐, 카르복시시클로헥실옥시카르보닐, 카르복시노르보르닐옥시카르보닐, 카르복시아다만틸옥시카르보닐, 히드록시시클로펜틸옥시카르보닐, 히드록시시클로헥실옥시카르보닐, 히드록시노르보르닐옥시카르보닐, 히드록시아다만틸옥시카르보닐 등을 예시할 수 있다. 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬기로서는 구체적으로, R<sup>5</sup>에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. R<sup>7</sup> 내지 R<sup>10</sup>은 서로 고리를 형성할 수 있고, 그 경우에는 R<sup>7</sup> 내지 R<sup>10</sup>중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 2가의 탄화수소기(바람직하게는 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기)를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬렌기를 나타낸다. 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 2가의 탄화수소기로서는 구체적으로, 상기 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가의 탄화수소기에서 예시한 것에서 수소 원자를 한개 제외한 것 등을 들 수 있다. 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬렌기로서는 구체적으로, R<sup>5</sup>에서 예시한 것에서 수소 원자를 한개 제외한 것 등을 들 수 있다.

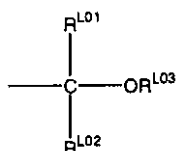
R<sup>11</sup>은 탄소수 3 내지 15의 -CO<sub>2</sub>- 부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 2-옥소옥소란-3-일, 4,4-디메틸-2-옥소옥소란-3-일, 4-메틸-2-옥소옥소란-4-일, 2-옥소-1,3-디옥소란-4-일메틸, 5-메틸-2-옥소옥소란-5-일 등을 예시할 수 있다. R<sup>12</sup> 내지 R<sup>15</sup>중 한개 이상은 탄소수 2 내지 15의 -CO<sub>2</sub>- 부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타낸다. 탄소수 2 내지 15의 -CO<sub>2</sub>- 부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소기로서는 구체적으로, 2-옥소옥소란-3-일옥시카르보닐, 4,4-디메틸-2-옥소옥소란-3-일옥시카르보닐, 4-메틸-2-옥소옥소란-4-일옥시카르보닐, 2-옥소-1,3-디옥소란-4-일메틸옥시카르보닐, 5-메틸-2-옥소옥소란-5-일옥시카르보닐 등을 예시할 수 있다. 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬기로서는 구체적으로, R<sup>5</sup>에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. R<sup>12</sup> 내지 R<sup>15</sup>는 서로 고리를 형성할 수 있고, 그 경우에는 R<sup>12</sup> 내지 R<sup>15</sup>중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15의 -CO<sub>2</sub>- 부분 구조를 함유하는 2가의

탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬렌기를 나타낸다. 탄소수 1 내지 15의  $-CO_2$ -부분 구조를 함유하는 2가의 탄화수소기로서는 구체적으로, 1-옥소-2-옥사프로판-1,3-디일, 1,3-디옥소-2-옥사프로판-1,3-디일, 1-옥소-2-옥사부탄-1,4-디일, 1,3-디옥소-2-옥사부탄-1,4-디일 등 외에, 상기  $-CO_2$ -부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소기에서 예시한 것에서 수소 원자를 한개 제외한 것 등을 들 수 있다. 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬렌기로서는 구체적으로,  $R^5$ 에서 예시한 것에서 수소 원자를 한개 제외한 것 등을 들 수 있다.

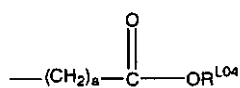
$R^{16}$ 은 탄소수 7 내지 15의 다환식 탄화수소기 또는 다환식 탄화수소기를 함유하는 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 노르보르닐, 비시클로[3.3.1]노닐, 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데실, 아다만틸, 에틸아다만틸, 부틸아다만틸, 노르보르닐메틸, 아다만틸메틸 등을 들 수 있다.  $R^{17}$ 은 산불안정기를 나타낸다. k는 0 또는 1이다.

$R^{17}$ 의 산불안정기로서는 구체적으로, 하기 화학식 11a 내지 11d로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 15의 3급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1 내지 6의 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 등을 들 수 있다.

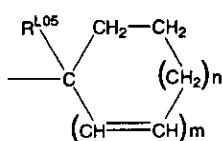
화학식 11a



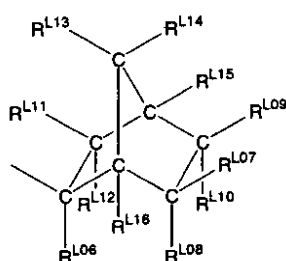
화학식 11b



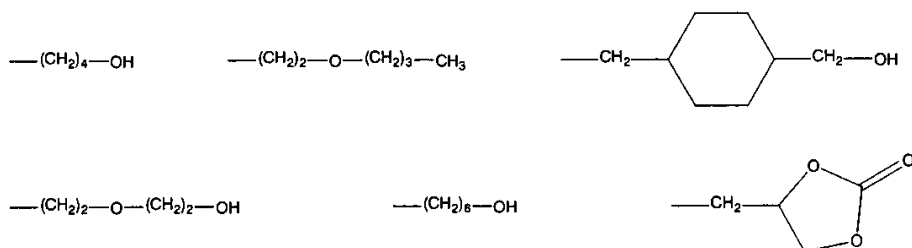
화학식 11c



화학식 11d



상기 식에서,  $R^{L01}$  및  $R^{L02}$ 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기 등을 들 수 있다.  $R^{L03}$ 은 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 산소 원자 등의 헤테로 원자를 가질 수 있는 1가의 탄화수소기를 나타내고, 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬기, 이들의 수소 원자 중 일부가 수산기, 알콕시기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기 등으로 치환된 것을 들 수 있고, 구체적으로는 하기의 치환 알킬기 등을 들 수 있다.



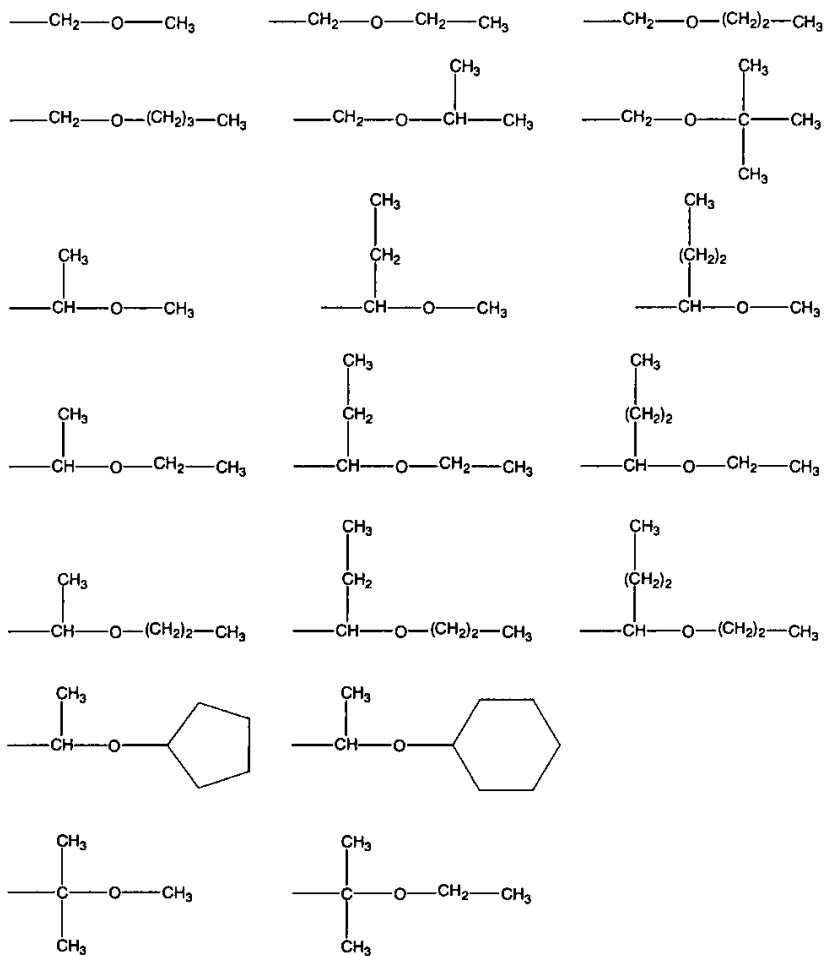
$R^{L01}$ 과  $R^{L02}$ ,  $R^{L01}$ 과  $R^{L03}$  및  $R^{L02}$ 와  $R^{L03}$ 은 고리를 형성할 수 있고, 고리를 형성하는 경우에는  $R^{L01}$ ,  $R^{L02}$ ,  $R^{L03}$ 은 각각 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타낸다.

$R^{L04}$ 는 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 15의 3급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1 내지 6의 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 또는 상기 화학식 11a로 나타내어지는 기를 나타내고, 3급 알킬기로서는 구체적으로, tert-부틸기, tert-아밀기, 1,1-디에틸프로필기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-부틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로헥실기, 1-부틸시클로헥실기, 1-에틸-2-시클로펜테닐기, 1-에틸-2-시클로헥세닐기, 2-메틸-2-아다만틸기 등을 들 수 있고, 트리알킬실릴기로서 구체적으로, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 디메틸-tert-부틸실릴기 등을 들 수 있고, 옥소알킬기로서 구체적으로는 3-옥소시클로헥실기, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일기, 5-메틸-5-옥소옥소란-4-일기 등을 들 수 있다. a는 0 내지 6의 정수이다.

$R^{L05}$ 는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아릴기를 나타내고, 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬기로서 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기 등을 들 수 있고, 치환될 수 있는 아릴기로서 구체적으로는 페닐기, 메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기 등을 들 수 있다. m은 0 또는 1, n은 0, 1, 2, 3중 어느 하나이고,  $2m+n=2$  또는 3를 만족하는 수이다.

$R^{L06}$ 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아릴기를 나타내고, 구체적으로는  $R^{L05}$ 와 동일한 것을 들 수 있다.  $R^{L07}$  내지  $R^{L16}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 1가의 탄화수소기를 나타내고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기 등의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬기, 이들의 수소 원자 중 일부가 수산기, 알콕시기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기, 시아노기, 머캅토기, 알킬티오기, 술포기 등으로 치환된 것을 들 수 있다.  $R^{L07}$  내지  $R^{L16}$ 은 서로 고리를 형성할 수 있고(예를 들면,  $R^{L07}$ 과  $R^{L08}$ ,  $R^{L07}$ 과  $R^{L09}$ ,  $R^{L08}$ 과  $R^{L10}$ ,  $R^{L09}$ 와  $R^{L10}$ ,  $R^{L11}$ 과  $R^{L12}$ ,  $R^{L13}$ 과  $R^{L14}$  등), 그 경우에는 탄소수 1 내지 15의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 2가의 탄화수소기를 나타내고, 상기 1가의 탄화수소기에서 예시한 것에서 수소 원자를 한개 제외한 것 등을 예시할 수 있다. 또한,  $R^{L07}$  내지  $R^{L16}$ 은 인접하는 탄소에 결합하는 것끼리 아무것도 개재하지 않고 결합하여, 이중 결합을 형성할 수 있다 (예를 들면,  $R^{L07}$ 과  $R^{L09}$ ,  $R^{L09}$ 와  $R^{L15}$ ,  $R^{L13}$ 과  $R^{L15}$  등).

상기 화학식 11a로 나타내어지는 산불안정기 중, 직쇄상 또는 분지상의 것으로서는 구체적으로는 하기의 기를 들 수 있다.

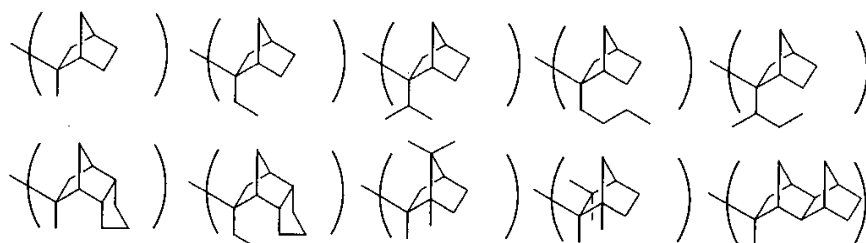


상기 화학식 11a로 나타내어지는 산불안정기 중, 고리상의 것로서는 구체적으로는 테트라히드로푸란-2-일기, 2-메틸테트라히드로푸란-2-일기, 테트라히드로피란-2-일기, 2-메틸테트라히드로피란-2-일기 등을 들 수 있다.

상기 화학식 11b의 산불안정기로서는 구체적으로는 tert-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐메틸기, tert-아밀옥시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐메틸기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐메틸기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐메틸기, 1-에틸-2-시클로펜틸옥시카르보닐기, 1-에틸-2-시클로펜틸옥시카르보닐메틸기, 1-에톡시에톡시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸기 등을 들 수 있다.

상기 화학식 11c의 산불안정기로서는 구체적으로는 1-메틸시클로펜틸, 1-에틸시클로펜틸, 1-n-프로필시클로펜틸, 1-이소프로필시클로펜틸, 1-n-부틸시클로펜틸, 1-sec-부틸시클로펜틸, 1-메틸시클로헥실, 1-에틸시클로헥실, 3-메틸-1-시클로펜텐-3-일, 3-에틸-1-시클로펜텐-3-일, 3-메틸-1-시클로헥센-3-일, 3-에틸-1-시클로헥센-3-일 등을 들 수 있다.

상기 화학식 11d의 산불안정기로서는 구체적으로는 하기의 기를 들 수 있다.



본 발명의 고분자 화합물의 제조는 상기 화학식 1의 락톤 함유 화합물을 제1 단량체로, 상기 화학식 2 내지 10으로 나타내어지는 화합물에서 선택되는 1종 이상을 제2 이후의 단량체로 이용한 공중합 반응에 의해 행할 수 있다.

공중합 반응에 있어서는 각 단량체의 존재 비율을 적절하게 조절함으로써 레지스트 재료로 하였을 때 바람직한 성능을 발휘할 수 있는 고분자 화합물을 만들 수 있다.

이 경우, 본 발명의 고분자 화합물은

(i) 상기 화학식 1의 단량체

(ii) 상기 화학식 2 내지 10의 단량체에 더하여

(iii) 상기 (i), (ii) 이외의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 단량체, 예를 들면, 메타크릴산메틸, 크로톤산메틸, 말레산디메틸, 이타콘산디메틸 등의 치환 아크릴산에스테르류, 말레산, 푸말산, 이타콘산 등의 불포화 카르복실산, 노르보르넨, 노르보르넨-5-카르복실산메틸 등의 치환 노르보르넨류, 무수 이타콘산 등의 불포화 산무수물, 그 밖의 단량체를 공중합하여도 상관이 없다.

본 발명의 고분자 화합물은

(I) 상기 화학식 1의 단량체에 근거한 화학식 1a-1 또는 1a-2의 구성 단위를 0 몰% 이상 100 몰%, 바람직하게는 1 내지 70 몰%, 보다 바람직하게는 5 내지 50 몰% 함유하고,

(II) 상기 화학식 2 내지 10의 단량체에 근거한 화학식 2a 내지 10a의 구성 단위 중 1종 또는 2종 이상을 0 몰% 이상, 100 몰% 미만, 바람직하게는 1 내지 95 몰%, 보다 바람직하게는 5 내지 90 몰% 함유하고, 필요에 따라서

(III) 상기 (iii)의 단량체에 근거한 구성 단위 중 1종 또는 2종 이상을 0 내지 80 몰%, 바람직하게는 0 내지 70 몰%, 보다 바람직하게는 0 내지 50 몰% 함유할 수 있다.

또한, 본 발명의 고분자 화합물의 중량 평균 분자량은 1,000 내지 500,000, 바람직하게는 3,000 내지 100,000이다. 이 범위를 벗어나면, 에칭 내성이 극단적으로 저하하거나, 노광 전후의 용해 속도차를 확보할 수 없어 해상성이 저하되거나 하는 경우가 있다.

또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 락톤 함유 화합물 및 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 별도의 화합물(상기 (ii) 및/또는 (iii)의 단량체)을 라디칼 중합 또는 음이온 중합시키는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물의 제조 방법을 제공한다.

라디칼 중합 반응의 반응 조건은 (가) 용매로서 벤젠 등의 탄화수소류, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 에탄올 등의 알코올류, 또는 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류를 사용하고, (나) 중합 개시제로서 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물, 또는 과산화벤조일, 과산화라우로일 등의 과산화물을 사용하고, (다) 반응 온도를 0 ℃에서 100 ℃정도로 유지하고, (라) 반응 시간을 0.5시간에서 48시간 정도로 하는 것이 바람직하지만, 이 범위를 벗어나는 경우를 배제하는 것은 아니다.

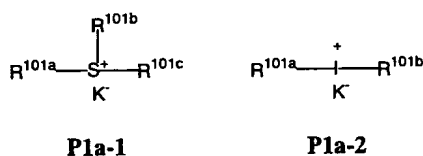
음이온 중합 반응의 반응 조건은 (가) 용매로서 벤젠 등의 탄화수소류, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 또는 액체 암모니아를 사용하고, (나) 중합 개시제로서 나트륨, 칼륨 등의 금속, n-부틸리튬, sec-부틸리튬 등의 알킬 금속, 케틸, 또는 그리나드 시약을 사용하고, (다) 반응 온도를 -78 ℃에서 0 ℃정도로 유지하고, (라) 반응 시간을 0.5시간에서 48시간 정도로 하고, (마) 정지제로서 메탄올 등의 양성자 공여성 화합물, 요오드화메틸 등의 할로젠화물, 그 밖의 전자성 물질을 사용하는 것이 바람직하지만, 이 범위를 벗어나는 경우를 배제하는 것은 아니다.

본 발명의 고분자 화합물은 레지스트 재료의 베이스 중합체로서 유효하고, 본 발명은 이 고분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료를 제공한다.

또한, 본 발명은 이 고분자 화합물과 고에너지선 또는 전자선에 감응하여, 산을 발생하는 화합물과 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료로 할 수 있다.

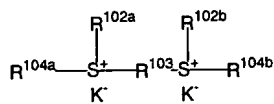
본 발명에서 사용되는 고에너지선 또는 전자선에 감응하여 산을 발생하는 화합물(이하, 산발생제라고 한다)로서는

- i. 하기 화학식 P1a-1, P1a-2 또는 P1b의 오늄염,
- ii. 하기 화학식 P2의 디아조메탄 유도체,
- iii. 하기 화학식 P3의 글리옥심 유도체,
- iv. 하기 화학식 P4의 비스술폰 유도체,
- v. 하기 화학식 P5의 N-히드록시이미드 화합물의 술폰산에스테르,
- vi.  $\beta$ -케토술폰산 유도체,
- vii. 디술폰 유도체,
- viii. 니트로벤질술포네이트 유도체,
- ix. 술폰산에스테르 유도체 등을 들 수 있다.



상기 식에서,  $R^{101a}$ ,  $R^{101b}$ ,  $R^{101c}$ 는 각각 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬기, 알케닐기, 옥소알킬기 또는 옥소알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내고, 이들 기의 수소원자 중 일부 또는 전부가 알콕시기 등에 의해 치환될 수 있으며,  $R^{101b}$ 와  $R^{101c}$ 는 고리를 형성할 수 있고, 고리를 형성하는 경우에는  $R^{101b}$ ,  $R^{101c}$ 는 각각 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기를 나타내고,  $K^-$ 는 비구형성 대향 이온을 나타낸다.

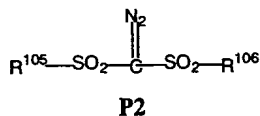
상기  $R^{101a}$ ,  $R^{101b}$ ,  $R^{101c}$ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 구체적으로는 알킬기로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 알케닐기로서는 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다. 옥소알킬기로서는 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기 등을 들 수 있고, 2-옥소프로필기, 2-시클로펜틸-2-옥소에틸기, 2-시클로헥실-2-옥소에틸기, 2-(4-메틸시클로헥실)-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는 페닐기, 나프틸기 등이나, p-메톡시페닐기, m-메톡시페닐기, o-메톡시페닐기, 에톡시페닐기, p-tert-부톡시페닐기, m-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-부틸페닐기, 디메틸페닐기 등의 알킬페닐기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기 등의 알킬나프틸기, 메톡시나프틸기, 에톡시나프틸기 등의 알콕시나프틸기, 디메틸나프틸기, 디에틸나프틸기 등의 디알킬나프틸기, 디메톡시나프틸기, 디에톡시나프틸기 등의 디알콕시나프틸기 등을 들 수 있다. 아랄킬기로서는 벤질기, 페닐에틸기, 페네틸기 등을 들 수 있다. 아릴옥소알킬기로서는 2-페닐-2-옥소에틸기, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸기, 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸기 등의 2-아릴-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다.  $K^-$ 의 비구형성 대향 이온 으로서는 염화물 이온, 브롬화물 이온 등의 할라이드 이온, 트리플레이트, 1,1,1-트리플루오로에탄술포네이트, 노나플루오로부탄술포네이트 등의 플루오로알킬술포네이트, 토실레이트, 벤젠술포네이트, 4-플루오로벤젠술포네이트, 1,2,3,4,5-펜타플루오로벤젠술포네이트 등의 아릴술포네이트, 메실레이트, 부탄술포네이트 등의 알킬술포네이트를 들 수 있다.



**P1b**

상기 식에서,  $R^{102a}$ ,  $R^{102b}$ 는 각각 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고,  $R^{103}$ 은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬렌기를 나타내며  $R^{104a}$ ,  $R^{104b}$ 는 각각 탄소수 3 내지 7의 2-옥소알킬기를 나타내고  $K^-$ 는 비구형성 대향 이온을 나타낸다.

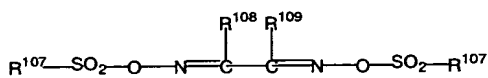
상기  $R^{102a}$ ,  $R^{102b}$ 로서 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기 등을 들 수 있다.  $R^{103}$ 으로서로는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 1,4-시클로헥실렌기, 1,2-시클로헥실렌기, 1,3-시클로펜틸렌기, 1,4-시클로옥틸렌기, 1,4-시클로헥산디메틸렌기 등을 들 수 있다.  $R^{104a}$ ,  $R^{104b}$ 로서로는 2-옥소프로필기, 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기, 2-옥소시클로헵틸기 등을 들 수 있다.  $K^-$ 는 화학식 Pla-1 및 P1a-2에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.



**P2**

상기 식에서,  $R^{105}$ ,  $R^{106}$ 은 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬기 또는 할로젠화 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 할로젠화 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬기를 나타낸다.

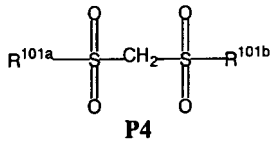
$R^{105}$ ,  $R^{106}$ 의 알킬기로서로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 아밀기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 할로젠화 알킬기로서로는 트리플루오로메틸기, 1,1,1-트리플루오로에틸기, 1,1,1-트리클로로에틸기, 노나플루오로부틸기 등을 들 수 있다. 아릴기로서로는 페닐기, p-메톡시페닐기, m-메톡시페닐기, o-메톡시페닐기, 에톡시페닐기, p-tert-부톡시페닐기, m-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-부틸페닐기, 디메틸페닐기 등의 알킬페닐기를 들 수 있다. 할로젠화 아릴기로서로는 플루오로페닐기, 클로로페닐기, 1,2,3,4,5-펜타플루오로페닐기 등을 들 수 있다. 아랄킬기로서로는 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다.



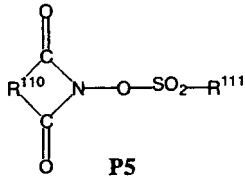
**P3**

상기 식에서,  $R^{107}$ ,  $R^{108}$ ,  $R^{109}$ 는 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬기 또는 할로젠화 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 할로젠화 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬기를 나타내며  $R^{108}$ ,  $R^{109}$ 는 서로 결합하여 고리상 구조를 형성할 수 있고, 고리상 구조를 형성하는 경우  $R^{108}$ ,  $R^{109}$ 는 각각 탄소수 1 내지 6의 직쇄상, 분지상의 알킬렌기를 나타낸다.

$R^{107}$ ,  $R^{108}$ ,  $R^{109}$ 의 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기, 할로젠화 아릴기, 아랄킬기로서로는  $R^{105}$ ,  $R^{106}$ 에서 설명한 것과 동일한 기를 들 수 있다. 또한,  $R^{108}$ ,  $R^{109}$ 의 알킬렌기로서로는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기 등을 들 수 있다.



상기 식에서, R<sup>101a</sup>, R<sup>101b</sup>는 상기한 바와 같다.



상기 식에서, R<sup>110</sup>은 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 6의 알케닐렌기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자 중 일부 또는 전부는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알콕시기, 니트로기, 아세틸기, 또는 페닐기로 더욱 치환될 수 있으며, R<sup>111</sup>은 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 치환의 알킬기, 알케닐기 또는 알콕시알킬기, 페닐기 또는 나프틸기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자 중 일부 또는 전부는 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 알콕시기, 니트로기 또는 아세틸기로 더욱 치환될 수 있는 페닐기; 탄소수 3 내지 5의 헤테로 방향족기; 또는 염소 원자, 불소 원자로 치환될 수 있다.

여기에서, R<sup>110</sup>의 아릴렌기로서는 1,2-페닐렌기, 1,8-나프틸렌기 등을, 알킬렌기로서는 메틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,3-프로필렌기, 1,4-부틸렌기, 1-페닐-1,2-에틸렌기, 노르보르난-2,3-디일기 등을, 알케닐렌기로서는 1,2-비닐렌기, 1-페닐-1,2-비닐렌기, 5-노르보르난-2,3-디일기 등을 들 수 있다. R<sup>111</sup>의 알킬기로서는 R<sup>101a</sup> 내지 R<sup>101c</sup>와 동일한 것을, 알케닐기로서는 비닐기, 1-프로페닐기, 알릴기, 1-부테닐기, 3-부테닐기, 이소푸레닐기, 1-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 디메틸알릴기, 1-헥세닐기, 3-헥세닐기, 5-헥세닐기, 1-헵테닐기, 3-헵테닐기, 6-헵테닐기, 7-옥테닐기 등을, 알콕시알킬기로서는 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 부톡시메틸기, 펜틸옥시메틸기, 헥실옥시메틸기, 헵틸옥시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, 프로폭시에틸기, 부톡시에틸기, 펜틸옥시에틸기, 헥실옥시에틸기, 메톡시프로필기, 에톡시프로필기, 프로폭시프로필기, 부톡시프로필기, 메톡시부틸기, 에톡시부틸기, 프로폭시부틸기, 메톡시펜틸기, 에톡시펜틸기, 메톡시헥실기, 메톡시헵틸기 등을 들 수 있다.

또한, 더욱 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 4의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등을, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기 등을, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 알콕시기, 니트로기 또는 아세틸기로 치환될 수 있는 페닐기로서는 페닐기, 톨릴기, p-tert-부톡시페닐기, p-아세틸페닐기, p-니트로페닐기 등을, 탄소수 3 내지 5의 헤테로 방향족기로서는 피리딜기, 푸릴기 등을 들 수 있다.

구체적으로는, 예를 들면 트리플루오로메탄술폰산디페닐요오드늄, 트리플루오로메탄술폰산(p-tert-부톡시페닐)페닐요오드늄, p-톨루엔술폰산디페닐요오드늄, p-톨루엔술폰산(p-tert-부톡시페닐)페닐요오드늄, 트리플루오로메탄술폰산트리페닐술포늄, 트리플루오로메탄술폰산(p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 트리플루오로메탄술폰산비스(p-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리플루오로메탄술폰산트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄, p-톨루엔술폰산트리페닐술포늄, p-톨루엔술폰산(p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, p-톨루엔술폰산비스(p-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, p-톨루엔술폰산트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄, 노나플루오로부탄술폰산트리페닐술포늄, 부탄술폰산트리페닐술포늄, 트리플루오로메탄술폰산트리메틸술포늄, p-톨루엔술폰산트리메틸술포늄, 트리플루오로메탄술폰산시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, p-톨루엔술폰산시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, 트리플루오로메탄술폰산디메틸페닐술포늄, p-톨루엔술폰산디메틸페닐술포늄, 트리플루오로메탄술폰산디시클로헥실페닐술포늄, p-톨루엔술폰산디시클로헥실페닐술포늄, 트리플루오로메탄술폰산트리나프틸술포늄, 트리플루오로메탄술폰산시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, 트리플루오로메탄술폰산(2-노르보르닐)메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, 에틸렌비스[메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄]트리플루오로메탄술포네이트, 1,2'-나프틸카르보닐메틸테트라하드로티오펜트리플레이트 등의 오늄염, 비스(벤젠술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(크실렌술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헵틸술포닐)디아조메탄, 비스(n-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(이소부틸술포닐)디아조메탄, 비스(sec-부틸술포닐)디아조

메탄, 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, 1-tert-아밀술포닐-1-(tert-부틸술포닐)디아조메탄 등의 디아조메탄 유도체, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)- $\alpha$ -디페닐글리옥심, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)- $\alpha$ -디시클로헥실글리옥심, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)-2,3-펜탄디온글리옥심, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온글리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)- $\alpha$ -디페닐글리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)- $\alpha$ -디시클로헥실글리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)-2,3-펜탄디온글리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온글리옥심, 비스-O-(메탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(트리플루오로메탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(1,1,1-트리플루오로에탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(tert-부탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(퍼플루오로옥탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(시클로헥산술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(벤젠술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(p-플루오로벤젠술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(p-tert-부틸벤젠술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(크실렌술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(캄페롤술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심 등의 글리옥심 유도체, 비스나프틸술포닐메탄, 비스트리플루오로메틸술포닐메탄, 비스메틸술포닐메탄, 비스에틸술포닐메탄, 비스프로필술포닐메탄, 비스이소프로필술포닐메탄, 비스-p-톨루엔술포닐메탄, 비스벤젠술포닐메탄 등의 비스술포 유도체, 2-시클로헥실카르보닐-2-(p-톨루엔술포닐)프로판, 2-이소프로필카르보닐-2-(p-톨루엔술포닐)프로판 등의  $\beta$ -케토술포 유도체, 디페닐디술포, 디시클로헥실디술포 등의 디술포유도체, p-톨루엔술포산2,6-디니트로벤질, p-톨루엔술포산2,4-디니트로벤질 등의 니트로벤질술포네이트 유도체, 1,2,3-트리스(메탄술포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄술포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(p-톨루엔술포닐옥시)벤젠 등의 술포산에스테르 유도체, N-히드록시숙신이미드메탄술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드트리플루오로메탄술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드에탄술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드1-프로판술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드2-프로판술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드1-펜탄술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드1-옥탄술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드p-톨루엔술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드p-메톡시벤젠술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드2-클로로에탄술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드벤젠술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드2,4,6-트리메틸벤젠술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드1-나프탈렌술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드2-나프탈렌술포산에스테르, N-히드록시-2-페닐숙신이미드메탄술포산에스테르, N-히드록시말레이미드메탄술포산에스테르, N-히드록시말레이미드에탄술포산에스테르, N-히드록시-2-페닐말레이미드메탄술포산에스테르, N-히드록시글루타미드메탄술포산에스테르, N-히드록시글루타미드벤젠술포산에스테르, N-히드록시프탈미드메탄술포산에스테르, N-히드록시프탈미드벤젠술포산에스테르, N-히드록시프탈미드트리플루오로메탄술포산에스테르, N-히드록시프탈미드p-톨루엔술포산에스테르, N-히드록시나프탈미드메탄술포산에스테르, N-히드록시나프탈미드벤젠술포산에스테르, N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드메탄술포산에스테르, N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드트리플루오로메탄술포산에스테르, N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드p-톨루엔술포산에스테르 등의 N-히드록시이미드 화합물의 술포산에스테르 유도체 등을 들 수 있지만, 트리플루오로메탄술포산트리페닐술포늄, 트리플루오로메탄술포산(p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 트리플루오로메탄술포산트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄, p-톨루엔술포산트리페닐술포늄, p-톨루엔술포산(p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, p-톨루엔술포산트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄, 트리플루오로메탄술포산트리나프틸술포늄, 트리플루오로메탄술포산시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, 트리플루오로메탄술포산(2-노르보닐)메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, 1,2'-나프틸카르보닐메틸테트라히드로티오펜트리플레이트 등의 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, 비스(tert-부틸술포닐)디아조메탄 등의 디아조메탄 유도체, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심 등의 글리옥심 유도체, 비스나프틸술포닐메탄 등의 비스술포 유도체, N-히드록시숙신이미드메탄술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드트리플루오로메탄술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드1-프로판술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드2-프로판술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드1-펜탄술포산에스테르, N-히드록시숙신이미드p-톨루엔술포산에스테르, N-히드록시나프탈미드메탄술포산에스테르, N-히드록시나프탈미드벤젠술포산에스테르 등의 N-히드록시이미드 화합물의 술포산에스테르 유도체가 바람직하게 사용된다. 또한, 상기 산발생체는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 오늄염은 직사각형성 향상 효과가 우수하고, 디아조메탄 유도체 및 글리옥심 유도체는 정재과 저감 효과가 우수하기 때문에, 양자를 조합시킴으로써 프로파일의 미세 조정이 가능하다.

산발생체의 첨가량은 베이스 수지 100부(중량부, 이하 동일)에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 15부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 8부이다. 0.1부보다 적으면 감도가 나쁜 경우가 있고, 15부보다 많으면 알칼리 용해 속도가 저하됨으로써 레지스트 재료의 해상성이 저하되는 경우가 있고, 저분자 성분이 과잉 상태가 되기 때문에 내열성이 저하하는 경우가 있다.

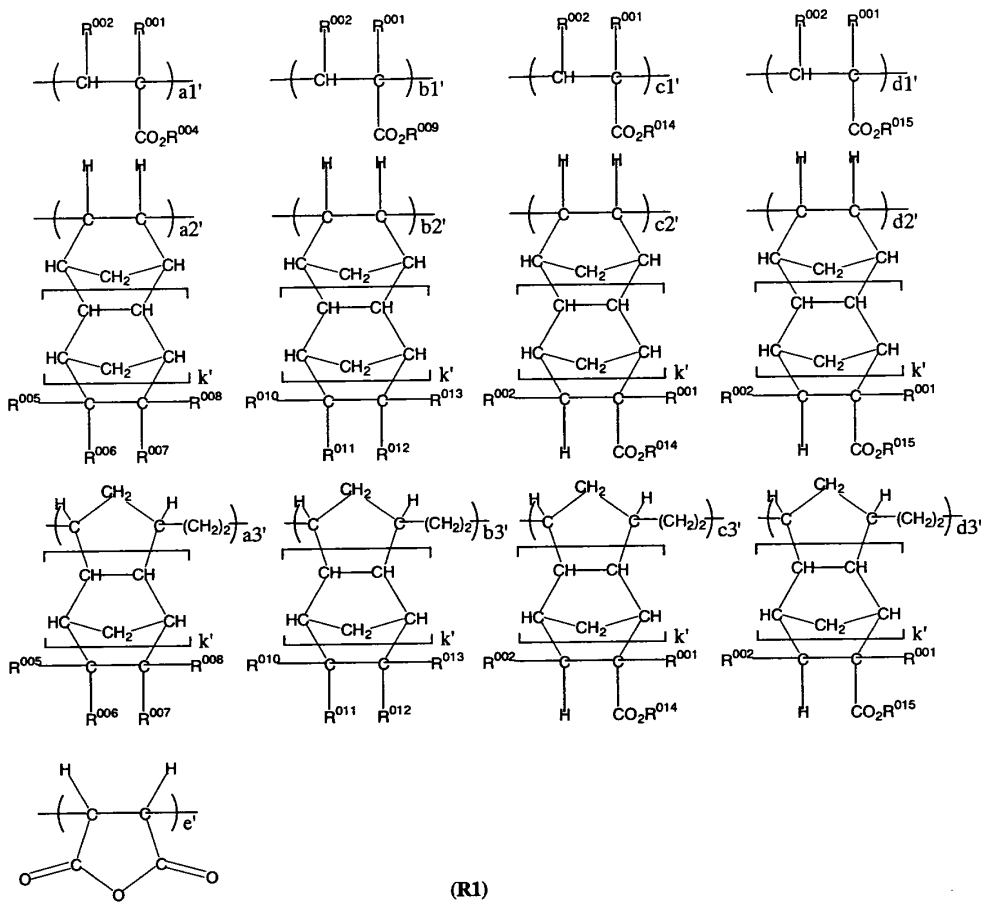
본 발명에서 사용되는 유기 용매로서는 베이스 수지, 산발생체, 그 밖의 첨가제 등이 용해 가능한 유기 용매라면 어느 것이라도 좋다. 이러한 유기 용매로서는 예를 들면 시클로헥사논, 메틸-2-n-아밀케톤 등의 케톤류, 3-메톡시부탄올, 3-메

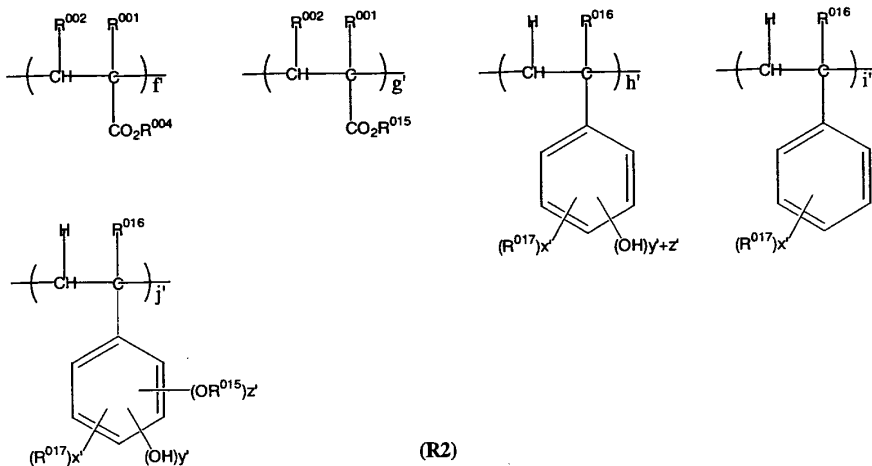
틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올 등의 알코올류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 락트산에틸, 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 아세트산 tert-부틸, 프로피온산 tert-부틸, 프로필렌글리콜모노tert-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류를 들 수 있고, 이들의 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서는 이들 유기 용매 중에서도 레지스트 성분 중의 산발생체의 용해성이 가장 우수한 디에틸렌글리콜디메틸에테르 또는 1-에톡시-2-프로판올 외에, 안전 용매인 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 그 혼합 용매가 바람직하게 사용된다.

유기 용매의 사용량은 베이스 수지 100부에 대하여 200 내지 1,000부, 특히 400 내지 800부가 적합하다.

본 발명의 레지스트 재료에는 본 발명의 고분자 화합물과는 별도의 고분자 화합물을 더욱 첨가할 수 있다.

본 발명의 고분자 화합물과는 별도의 고분자 화합물의 구체적인 예로서는 하기 화학식 R1 및(또는) 하기 화학식 R2로 나타내어지는 단위를 갖는 중량 평균 분자량 1,000 내지 500,000, 바람직하게는 5,000 내지 100,000인 것을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.





상기 식에서,  $R^{001}$ 은 수소 원자, 메틸기 또는  $CH_2CO_2R^{003}$ 를 나타내며  $R^{002}$ 는 수소 원자, 메틸기 또는  $CO_2R^{003}$ 를 나타내고  $R^{003}$ 은 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내며  $R^{004}$ 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가의 탄화수소기를 나타내고  $R^{005}$  내지  $R^{008}$ 중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가의 탄화수소기를 나타내며, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타낸다.  $R^{005}$  내지  $R^{008}$ 은 서로 고리를 형성할 수 있고, 그 경우에는  $R^{005}$  내지  $R^{008}$ 중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 2가의 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬렌기를 나타내며,  $R^{009}$ 는 탄소수 3 내지 15의  $-CO_2-$  부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소기를 나타내고,  $R^{010}$  내지  $R^{013}$ 중 한개 이상은 탄소수 2 내지 15의  $-CO_2-$  부분 구조를 함유하는 1가의 탄화수소기를 나타내며, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고  $R^{010}$  내지  $R^{013}$ 은 서로 고리를 형성할 수 있으며, 그 경우에는  $R^{010}$  내지  $R^{013}$ 중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15의  $-CO_2-$  부분 구조를 함유하는 2가의 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬렌기를 나타내며  $R^{014}$ 는 탄소수 7 내지 15의 다환식 탄화수소기 또는 다환식 탄화수소기를 함유하는 알킬기를 나타내고  $R^{015}$ 는 산불안정기를 나타내며  $R^{016}$ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고  $R^{017}$ 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내며  $k'$ 는 0 또는 1이고,  $a1', a2', a3', b1', b2', b3', c1', c2', c3', d1', d2', d3', e'$ 는 0 이상 1 미만의 수이고,  $a1' + a2' + a3' + b1' + b2' + b3' + c1' + c2' + c3' + d1' + d2' + d3' + e' = 1$ 를 만족하며  $f', g', h', i', j'$ 는 0 이상 1 미만의 수이고,  $f' + g' + h' + i' + j' = 1$ 를 만족한다.

또한, 각각의 기의 구체예에 대해서는  $R^1$  내지  $R^{17}$ 에서 설명한 것과 동일하다.

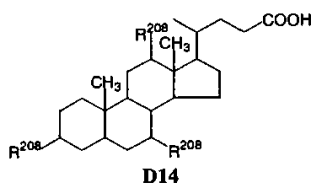
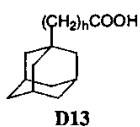
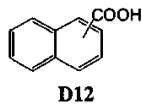
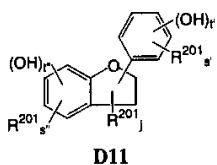
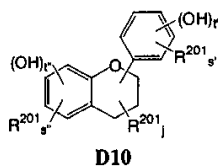
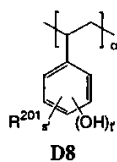
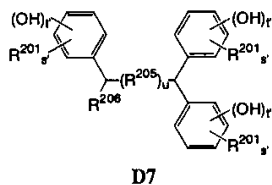
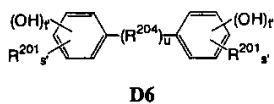
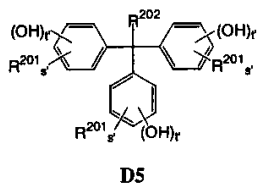
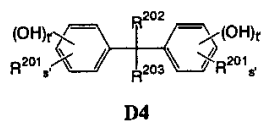
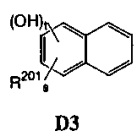
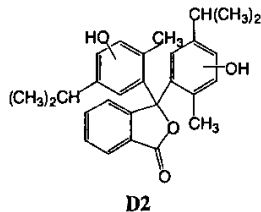
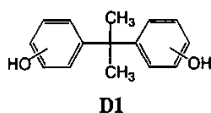
본 발명의 고분자 화합물과는 별도의 고분자 화합물의 배합 비율은 10:90 내지 90:10, 특히 20:80 내지 80:20의 중량비의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 고분자 화합물의 배합비가 이보다 적으면, 레지스트 재료로서 바람직한 성능을 얻지 못하는 경우가 있다. 상기한 배합 비율을 적절히 변경함으로써, 레지스트 재료의 성능을 조정할 수 있다.

또한, 상기 고분자 화합물은 1종에 한정되지 않고, 2종 이상을 첨가할 수 있다. 복수종의 고분자 화합물을 사용함으로써, 레지스트 재료의 성능을 조정할 수 있다.

본 발명의 레지스트 재료에는 용해 제어제를 더욱 첨가할 수 있다. 용해 제어제로서는 평균 분자량이 100 내지 1,000, 바람직하게는 150 내지 800이고, 분자내에 페놀성 수산기를 두개 이상 갖는 화합물의 당해 페놀성 수산기의 수소 원자를 산불안정기에 의해 전체적으로 평균 0 내지 100 몰%의 비율로 또는 분자 내에 카르복시기를 갖는 화합물의 당해 카르복시기의 수소 원자를 산불안정기에 의해 전체적으로 평균 80 내지 100 몰%의 비율로 치환한 화합물을 배합한다.

또한, 페놀성 수산기 또는 카르복시기의 수소 원자의 산불안정기에 의한 치환율은 평균적으로 페놀성 수산기 또는 카르복시기 전체의 0 몰% 이상, 바람직하게는 30 몰% 이상이며, 그 상한은 100 몰%, 보다 바람직하게는 80 몰%이다.

이 경우, 이러한 페놀성 수산기를 두개 이상 갖는 화합물 또는 카르복시기를 갖는 화합물로서는 하기 화학식 D1 내지 D14로 나타내어지는 것이 바람직하다.

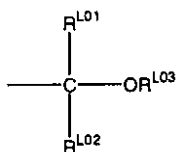


상기 식에서,  $R^{201}$  및  $R^{202}$ 는 각각 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알케닐기를 나타내며  $R^{203}$ 은 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알케닐기, 또는  $-(R^{207})_h\text{COOH}$ 를 나타내며  $R^{204}$ 는  $-(\text{CH}_2)_i-$  ( $i=2$  내지 10), 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰닐기, 산소 원자 또는 황 원자를 나타내며,  $R^{205}$ 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰닐기, 산소 원자 또는 황 원자를 나타내며  $R^{206}$ 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 알케닐기, 또는 각각 수산기로 치환된 페닐기 또는 나프틸기를 나타내며,  $R^{207}$ 은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타내며  $R^{208}$ 은 수소 원자 또는 수산기를 나타내며,  $j$ 는 0 내지 5의 정수이며  $u, h$ 는 0 또는 1이고  $s, t, s', t', s'', t''$ 는 각각  $s+t=8, s'+t'=5, s''+t''=4$ 을 만족하고, 동시에 각 페닐 골격 중에 하나 이상의 수산기를 갖는 수이며  $a$ 는 화학식 D8, D9의 화합물의 분자량을 100 내지 1,000으로 하는 수이다.

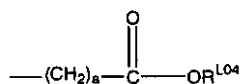
상기 식 중  $R^{201}$  및  $R^{202}$ 로서는 예를 들면 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 프로필기, 에틸닐기, 시클로헥실기,  $R^{203}$ 으로서는 예를 들면  $R^{201}, R^{202}$ 와 동일한 것, 또는  $-\text{COOH}, -\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $R^{204}$ 로서는 예를 들면 에틸렌기, 페닐렌기, 카르보닐기, 술폰닐기, 산소 원자, 황 원자 등,  $R^{205}$ 로서는 예를 들면 메틸렌기, 또는  $R^{204}$ 와 동일한 것,  $R^{206}$ 으로서는 예를 들면 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 프로필기, 에틸닐기, 시클로헥실기, 및 각각 수산기로 치환된 페닐기 및 나프틸기 등을 들 수 있다.

여기에서, 용해 제어제의 산불안정기로서는 하기 화학식 11a 내지 11d로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 각각 1 내지 6의 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 등을 들 수 있다.

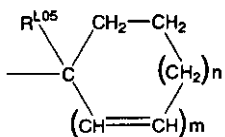
<화학식 11a>



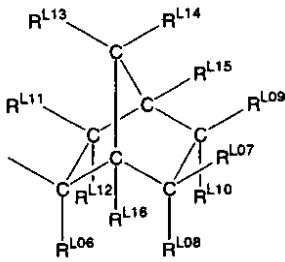
<화학식 11b>



<화학식 11c>



<화학식 11d>



상기 식에서,  $R^{L01}$  내지  $R^{L16}$ , a, m, n의 정의 및 구체예는 상기한 바와 같다.

상기 용해 제어제의 배합량은 베이스 수지 100부에 대하여 0 내지 50부, 바람직하게는 5 내지 50부, 보다 바람직하게는 10 내지 30부이며, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 배합량이 5부 미만이면 해상성이 향상되지 않는 경우가 있고, 50부를 넘으면 패턴의 막 감소가 생겨 해상도가 저하되는 경우가 있다.

또한, 상기와 같은 용해 제어제는 페놀성 수산기 또는 카르복시기를 갖는 화합물에 대하여, 유기 화학적 처방을 사용하여 산불안정기를 도입함으로써 합성된다.

또한, 본 발명의 레지스트 재료에는 염기성 화합물을 배합할 수 있다.

염기성 화합물로서는 산발생제에서 발생하는 산이 레지스트막 중에 확산될 때의 확산 속도를 억제할 수 있는 화합물이 적합하다. 염기성 화합물의 배합에 의해, 레지스트막 중에서의 산의 확산 속도가 억제되어 해상도가 향상되고, 노광 후의 감도 변화를 억제하거나, 기판 및 환경 의존성을 적게 하여 노광 여유도나 패턴 프로파일 등을 향상시킬 수 있다.

이러한 염기성 화합물로서는 제1급, 제2급, 제3급의 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환 아민류, 카르복시기를 갖는 질소 함유 화합물, 술폰닐기를 갖는 질소 함유 화합물, 수산기를 갖는 질소 함유 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 질소 함유 화합물, 알코올성 질소 함유 화합물, 아마이드 유도체, 이미드 유도체 등을 들 수 있다.

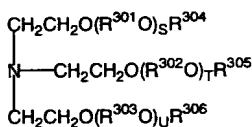
구체적으로는 제1급의 지방족 아민류로서 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, sec-부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, tert-아밀아민, 시클로펜틸아민, 헥실아민, 시클로헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 도데실아민, 세틸아민, 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 테트라에틸렌펜타민 등이 예시되고, 제2급의 지방족 아민류로서 디메틸아민, 디에틸아민, di-n-프로필아민, 디이소프로필아민, di-n-부틸아민, 디이소부틸아민, di-sec-부틸아민, 디펜틸아민, 디시클로펜틸아민, 디헥실아민, 디시클로헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디도데실아민, 디세틸아민, N,N-디메틸메틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디메틸테트라에틸렌펜타민 등이 예시되고, 제3급의 지방족 아민류로서 트리메틸아민, 트리에틸아민, tri-n-프로필아민, 트리이소프로필아민, tri-n-부틸아민, 트리이소부틸아민, tri-sec-부틸아민, 트리펜틸아민, 트리시클로펜틸아민, 트리헥실아민, 트리시클로헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리노닐아민, 트리데실아민, 트리도데실아민, 트리세틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸테트라에틸렌펜타민 등이 예시된다.

또한, 혼성 아민류로서는 예를 들면 디메틸에틸아민, 메틸에틸프로필아민, 벤질아민, 페넬아민, 벤질디메틸아민 등이 예시된다. 방향족 아민류 및 복소환 아민류의 구체예로서는 아닐린 유도체(예를 들면 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, N,N-디메틸톨루이딘 등), 디페닐(p-톨릴)아민, 메틸디페닐아민, 트리페닐아민, 페닐렌디아민, 나프틸아민, 디아미노나프탈렌, 피롤 유도체(예를 들면 피롤, 2H-피롤, 1-메틸피롤, 2,4-디메틸피롤, 2,5-디메틸피롤, N-메틸피롤 등), 옥사졸 유도체(예를 들면 옥사졸, 이소옥사졸 등), 티아졸 유도체(예를 들면 티아졸, 이소티아졸 등), 이미다졸 유도체(예를 들면 이미다졸, 4-메틸이미다졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸 등), 피라졸 유도체, 푸라잔 유도체, 피롤린 유도체(예를 들면 피롤린, 2-메틸-1-피롤린 등), 피롤리딘 유도체(예를 들면 피롤리딘, N-메틸피롤리딘, 피롤리딘, N-메틸피롤리돈 등), 이미다졸린 유도체, 이미다졸리딘 유도체, 피리딘 유도체(예를 들면 피리딘, 메틸피리딘, 에틸피리딘, 프로필피리딘, 부틸피리딘, 4-(1-부틸펜틸)피리딘, 디메틸피리딘, 트리메틸피리딘, 트리에틸피리딘, 페닐피리딘, 3-메틸-2-페닐피리딘, 4-tert-부틸피리딘, 디페닐피리딘, 벤질피리딘, 메톡시피리딘, 부톡시피리딘, 디메톡시피리딘, 1-메틸-2-피리돈, 4-

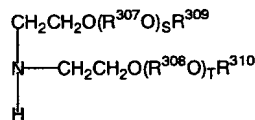
피롤리디노피리딘, 1-메틸-4-페닐피리딘, 2-(1-에틸프로필)피리딘, 아미노피리딘, 디메틸아미노피리딘 등), 피리다진 유도체, 피리미딘 유도체, 피라진 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸리딘 유도체, 피페리딘 유도체, 피페라진 유도체, 모르폴린 유도체, 인돌 유도체, 이소인돌 유도체, 1H-인다졸 유도체, 인돌린 유도체, 퀴놀린 유도체(예를 들면 퀴놀린, 3-퀴놀린카르보니트릴 등), 이소퀴놀린 유도체, 신놀린 유도체, 퀴나졸린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 프탈라진 유도체, 푸린 유도체, 프테리딘 유도체, 카르바졸 유도체, 페난트리딘 유도체, 아크리딘 유도체, 페나딘 유도체, 1,10-페난트롤린 유도체, 아데닌 유도체, 아데노신 유도체, 구아닌 유도체, 구아노신 유도체, 우라실 유도체, 우리딘 유도체 등이 예시된다.

또한, 카르복시기를 갖는 질소 함유 화합물로서는 예를 들면 아미노벤조산, 인돌카르복실산, 아미노산 유도체(예를 들면, 니코틴산, 알라닌, 아르기닌, 아스파라긴산, 글루타민산, 글리신, 히스티딘, 이소로이신, 글리실로이신, 로이신, 메티오닌, 페닐알라닌, 트레오닌, 리진, 3-아미노피라진-2-카르복실산, 메톡시알라닌)등이 예시되고, 술폰닐기를 갖는 질소 함유 화합물로서 3-피리딘술폰산, p-톨루엔술폰산피리디늄 등이 예시되고, 수산기를 갖는 질소 함유 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 질소 함유 화합물, 알코올성 질소 함유 화합물로서는 2-히드록시피리딘, 아미노크레졸, 2,4-퀴놀린디올, 3-인돌메탄올히드레이트, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, 트리스opropan올아민, 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, 피페리딘에탄올, 1-(2-히드록시에틸)피롤리딘, 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리디논, 3-피페리디노-1,2-프로판디올, 3-피롤리디노-1,2-프로판디올, 8-히드록시유로리진, 3-퀴누클리딘올, 3-트로판올, 1-메틸-2-피롤리딘에탄올, 1-아지리딘에탄올, N-(2-히드록시에틸)프탈이미드, N-(2-히드록시에틸)이소니코틴아미드 등이 예시된다. 아미드 유도체로서는 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드, 벤즈아미드 등이 예시된다. 이미드 유도체로서는 프탈이미드, 숙신이미드, 말레이미드 등이 예시된다.

또한, 하기 화학식 B1 및 B2로 나타내어지는 염기성 화합물을 배합할 수도 있다.



**B1**



**B2**

상기 식에서, R<sup>301</sup>, R<sup>302</sup>, R<sup>303</sup>, R<sup>307</sup> 및 R<sup>308</sup>은 각각 독립적으로 직쇄상, 분지쇄상 또는 고리상의 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, R<sup>304</sup>, R<sup>305</sup>, R<sup>306</sup>, R<sup>309</sup> 및 R<sup>310</sup>은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 아미노기를 나타내고, R<sup>304</sup>와 R<sup>305</sup>, R<sup>304</sup>와 R<sup>306</sup>, R<sup>305</sup>와 R<sup>307</sup>, R<sup>304</sup>와 R<sup>305</sup>와 R<sup>306</sup> 및 R<sup>309</sup>와 R<sup>310</sup>은 각각 결합하여 고리를 형성할 수 있으며, S, T 및 U는 각각 0 내지 20의 정수이지만, 단 S, T, U=0일 때, R<sup>304</sup>, R<sup>305</sup>, R<sup>306</sup>, R<sup>309</sup> 및 R<sup>310</sup>은 수소 원자를 포함하지 않는다.

여기에서, R<sup>301</sup>, R<sup>302</sup>, R<sup>303</sup>, R<sup>307</sup> 및 R<sup>308</sup>의 알킬렌기로서는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 더욱 바람직하게는 1 내지 8의 것이고, 구체적으로는 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, n-펜틸렌기, 이소펜틸렌기, 헥실렌기, 노닐렌기, 데실렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기 등을 들 수 있다.

또한, R<sup>304</sup>, R<sup>305</sup>, R<sup>306</sup>, R<sup>309</sup> 및 R<sup>310</sup>의 알킬기로서는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 1 내지 6의 것이고, 이들은 직쇄상, 분지상, 고리상 중 어느 것이어도 좋다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 헥실기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 트리데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

또한, R<sup>304</sup>와 R<sup>305</sup>, R<sup>304</sup>와 R<sup>306</sup>, R<sup>305</sup>와 R<sup>306</sup>, R<sup>304</sup>와 R<sup>305</sup>와 R<sup>306</sup> 및 R<sup>309</sup>와 R<sup>310</sup>이 고리를 형성하는 경우, 그 고리의 탄소수는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 8, 더욱 바람직하게는 1 내지 6이고, 또한 이들의 고리는 탄소수 1 내지 6, 특히 1 내지 4의 알킬기가 분지될 수 있다.

S, T, U는 각각 0 내지 20의 정수이고, 보다 바람직하게는 1 내지 10, 더욱 바람직하게는 1 내지 8의 정수이다.

상기(B1), (B2)의 화합물로서 구체적으로는, 트리스{2-(메톡시메톡시)에틸}아민, 트리스{2-(메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스[2-((2-메톡시에톡시)메톡시)에틸]아민, 트리스{2-(2-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-에톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-에톡시프로폭시)에틸}아민, 트리스[2-((2-히드록시에톡시)에톡시)에틸]아민, 4,7,13,16,21,24-헥사옥사-1,10-디아자비시클로[8.8.8]헥사코산, 4,7,13,18-테트라옥사-1,10-디아자비시클로[8.5.5]에이코산, 1,4,10,13-테트라옥사-7,16-디아자비시클로옥타데칸, 1-아자-12-크라운-4, 1-아자-15-크라운-5, 1-아자-18-크라운-6 등을 들 수 있다. 특히 제3급 아민, 아닐린 유도체, 피롤리딘 유도체, 피리딘 유도체, 퀴놀린 유도체, 아미노산 유도체, 수산기를 갖는 질소 함유 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 질소 함유 화합물, 알코올성 질소 함유 화합물, 아마이드 유도체, 이미드 유도체, 트리스{2-(메톡시메톡시)에틸}아민, 트리스{(2-(2-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스[2-((2-메톡시에톡시)메틸)에틸]아민, 1-아자-15-크라운-5 등이 바람직하다.

상기 염기성 화합물의 배합량은 산발생제 1부에 대하여 0.001 내지 10부, 바람직하게는 0.01 내지 1부이다. 배합량이 0.001부 미만이면 첨가제로서의 효과를 충분히 얻지 못하는 경우가 있고, 10부를 넘으면 해상도나 감도가 저하하는 경우가 있다.

또한, 본 발명의 레지스트 재료에는 분자내에  $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ 로 나타내어지는 기를 갖는 화합물을 배합할 수 있다.

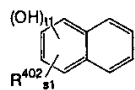
분자내에  $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ 로 나타내어지는 기를 갖는 화합물로서는 예를 들면 하기 I군 및 II군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화합물을 사용할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 본 성분의 배합에 의해, 레지스트의 PED 안정성이 향상되고, 질화 막 기판상에서의 에지 조도가 개선되는 것이다.

#### [I 군]

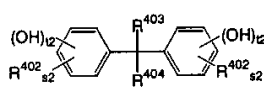
하기 화학식 A1 내지 A10으로 나타내어지는 화합물의 페놀성 수산기의 수소 원자중 일부 또는 전부를  $-\text{R}^{401}-\text{COOH}$ ( $\text{R}^{401}$ 은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기)에 의해 치환하여 이루어지고, 동시에 분자 중의 페놀성 수산기(C)와  $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ 로 나타내어지는 기(D)와의 몰 비율이  $\text{C}/(\text{C}+\text{D})=0.1$  내지 1.0인 화합물.

#### [II 군]

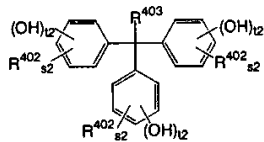
하기 화학식 A11 내지 A15로 나타내어지는 화합물.



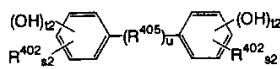
A1



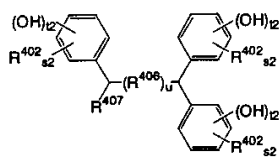
A2



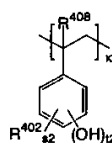
A3



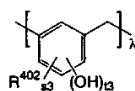
A4



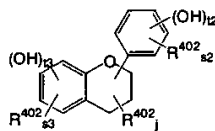
A5



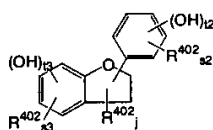
A6



A7



A8

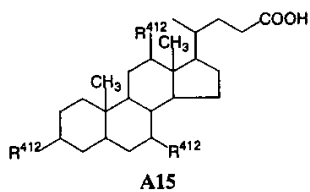
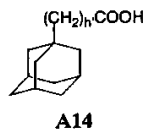
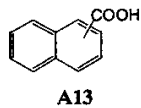
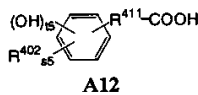
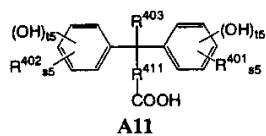


A9



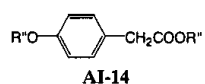
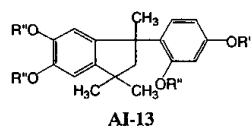
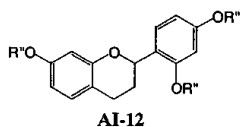
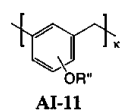
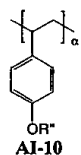
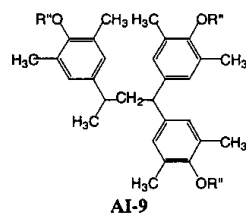
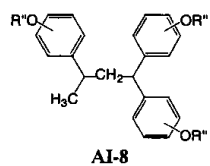
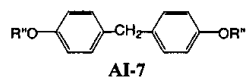
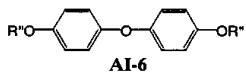
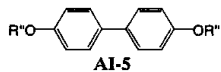
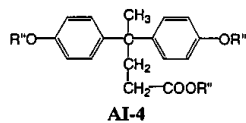
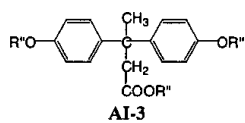
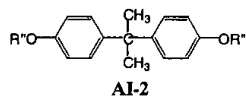
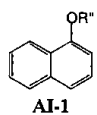
A10

상기 식에서,  $R^{408}$ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고  $R^{402}$  및  $R^{403}$ 은 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알케닐기를 나타내며  $R^{404}$ 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알케닐기, 또는  $-(R^{409})_h-COOR'$ 기( $R'$ 는 수소 원자 또는  $-R^{409}-COOH$ )를 나타내고  $R^{405}$ 는  $-(CH_2)_i-$  ( $i=2$  내지 10), 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰기, 산소 원자 또는 황 원자를 나타내며,  $R^{406}$ 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰기, 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고,  $R^{407}$ 은 수소 원자 또한 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 알케닐기, 각각 수산기로 치환된 페닐기 또는 나프틸기를 나타내며  $R^{409}$ 는 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타내고  $R^{410}$ 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알케닐기 또는  $-R^{411}-COOH$ 기를 나타내고  $R^{411}$ 은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타낸다.  $j$ 는 0 내지 5의 정수이며  $u$ ,  $h$ 는 0 또는 1이고  $s_1$ ,  $t_1$ ,  $s_2$ ,  $t_2$ ,  $s_3$ ,  $t_3$ ,  $s_4$ ,  $t_4$ 는 각각  $s_1+t_1=8$ ,  $s_2+t_2=5$ ,  $s_3+t_3=4$ ,  $s_4+t_4=6$ 을 만족하고, 또한 각 페닐 골격 중에 하나 이상의 수산기를 갖는 수이며  $\kappa$ 는 화학식 A6의 화합물을 중량 평균 분자량 1,000 내지 5,000으로 하는 수이고,  $\lambda$ 는 화학식 A7의 화합물을 중량 평균 분자량 1,000 내지 10,000으로 하는 수이다.

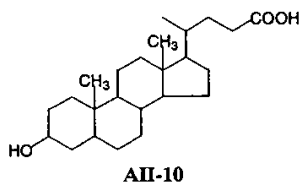
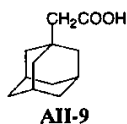
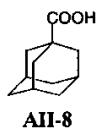
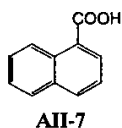
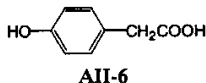
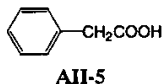
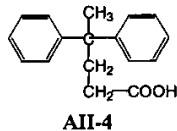
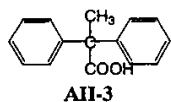
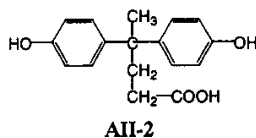
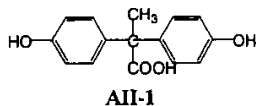


상기 식에서,  $R^{402}$ ,  $R^{403}$  및  $R^{411}$ 은 상기한 바와 같고,  $R^{412}$ 는 수소 원자 또는 수산기를 나타내고,  $s_5$ ,  $t_5$ 는  $s_5 \geq 0$ ,  $t_5 \geq 0$  이고,  $s_5 + t_5 = 5$ 를 만족하는 수이며  $h$ 는 0 또는 1이다.

본 성분으로서 구체적으로는 하기 화학식 AI-1 내지 14 및 AII-1 내지 10으로 나타내어지는 화합물을 들 수 있지만, 이 들로 한정되는 것은 아니다.



상기 식에서, R''는 수소 원자 또는 CH<sub>2</sub>COOH기를 나타내고, 각 화합물에서 R''의 10 내지 100 몰%는 CH<sub>2</sub>COOH기이고 α, κ는 상기과 동일한 의미를 나타낸다.

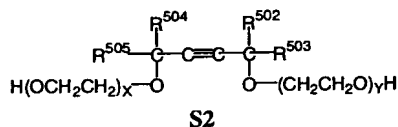
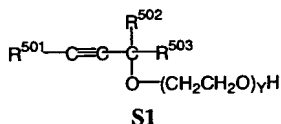


또한, 상기 분자 내에  $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ 로 나타내어지는 기를 갖는 화합물은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

상기 분자 내에  $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ 로 나타내어지는 기를 갖는 화합물의 첨가량은 베이스 수지 100부에 대하여 0 내지 5부, 바람직하게는 0.1 내지 5부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2부이다. 5부보다 많으면 레지스트 재료의 해상성이 저하되는 경우가 있다.

또한, 본 발명의 레지스트 재료에는 첨가제로서 아세틸렌알코올 유도체를 배합할 수 있고, 이에 따라 보존 안정성을 향상시킬 수 있다.

아세틸렌알코올 유도체로서는 하기 화학식 S1, S2로 나타내어지는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.



상기 식에서,  $\text{R}^{501}$ ,  $\text{R}^{502}$ ,  $\text{R}^{503}$ ,  $\text{R}^{504}$  및  $\text{R}^{505}$ 는 각각 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기이고, X 및 Y는 0 또는 양수를 나타내고,  $0 \leq X \leq 30$ ,  $0 \leq Y \leq 30$ ,  $0 \leq X + Y \leq 40$ 이다.)

아세틸렌알코올 유도체로서 바람직하게는, 서피놀61, 서피놀82, 서피놀104, 서피놀104E, 서피놀104H, 서피놀104A, 서피놀TG, 서피놀PC, 서피놀440, 서피놀465, 서피놀485 (Air Products and Chemicals Inc 제품), 서피놀EI004(닛신 가가꾸 고교(주)제품) 등을 들 수 있다.

상기 아세틸렌알코올 유도체의 첨가량은 레지스트 조성물 100 중량% 중, 0.01 내지 2 중량%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 1 중량%이다. 0.01 중량%보다 적으면, 도포성 및 보존 안정성의 개선 효과를 충분히 얻지 못하는 경우가 있고, 2 중량%보다 많으면, 레지스트 재료의 해상성이 저하되는 경우가 있다.

본 발명의 레지스트 재료에는 상기 성분 이외의 임의 성분으로서 도포성을 향상시키기 위해서 관용되고 있는 계면 활성제를 첨가할 수 있다. 또한, 임의 성분의 첨가량은 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 통상량으로 할 수 있다.

여기에서, 계면 활성제로서는 비이온성의 것이 바람직하고, 퍼플루오로알킬폴리옥시에틸렌에탄올, 불소화알킬에스테르, 퍼플루오로알킬아민옥시드, 퍼플루오로알킬EO부가물, 불소 함유 오르가노실록산계 화합물 등을 들 수 있다. 예를 들면 플로라이드 「FC-430」, 「FC-431」(모두 스미또모 쓰리엠(주) 제품), 서프론 「S-141」, 「S-145」(모두 아사히 가라스(주) 제품), 유니다인 「DS-401」, 「DS-403」, 「DS-451」(모두 다이킨 고교(주) 제품), 메가팩 「F-8151」(다이닛본 잉크 고교(주) 제품), 「X-70-092」, 「X-70-093」(모두 신에쓰 가가꾸 고교(주) 제품) 등을 들 수 있다. 바람직하게는 플로라이드 「FC-430」(스미또모 쓰리엠(주) 제품), 「X-70-093」(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제품)를 들 수 있다.

본 발명의 레지스트 재료를 사용하여 패턴을 형성하기 위해서는 공지된 리소그래피 기술을 채용하여 행할 수 있고, 예를 들면 실리콘 웨이퍼 등의 기판상에 스핀 코팅 등의 수법으로 막 두께가 0.3 내지 2.0  $\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하고, 이것을 핫 플레이트상에서 60 내지 150  $^{\circ}\text{C}$ 로 1 내지 10분간, 바람직하게는 80 내지 130  $^{\circ}\text{C}$ 로 1 내지 5분간 프리 베이킹한다. 이어서, 원하는 패턴을 형성하기 위한 마스크를 상기한 레지스트막 위에 찍우고, 원자외선, 엑시머 레이저, X선 등의 고에너지선 또는 전자선을 노광량 1 내지 200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  정도, 바람직하게는 10 내지 100 $\text{mJ}/\text{cm}^2$  정도가 되도록 조사한 후, 핫 플레이트상에서 60 내지 150  $^{\circ}\text{C}$ 로 1 내지 5분간, 바람직하게는 80 내지 130  $^{\circ}\text{C}$ 로 1 내지 3분간 포스트 익스포저 베이킹(PEB)한다. 다시, 0.1 내지 5 %, 바람직하게는 2 내지 3 %의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 등의 알칼리 수용액의 현상액을 사용하여 0.1 내지 3분간, 바람직하게는 0.5 내지 2분간, 침지법, 퍼들법, 스프레이법 등의 통상적인 방법에 의해 현상함으로써, 기판상에 원하는 패턴이 형성된다. 또한, 본 발명 재료는 특히 고에너지선 중에서도 248 내지 193 nm의 원자외선 또는 엑시머 레이저, X선 및 전자선에 의한 미세 패턴닝에 최적이다. 또한, 상기 범위를 상한값 및 하한값에서 벗어나는 경우에는 원하는 패턴을 얻지 못하는 경우가 있다.

#### <실시예>

이하, 합성에 및 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하겠지만, 본 발명은 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

#### [합성예]

본 발명의 락톤 함유 화합물 및 그것을 포함하는 고분자 화합물을 이하에 나타낸 처방으로 합성하였다.

#### [합성예 1-1] 단량체 1의 합성

324.3 g의 아크릴산을 300 ml의 벤젠에 용해시켰다. 이 반응 혼합물에 대하여 327.2 g의 시클로펜타디엔을 40  $^{\circ}\text{C}$  이하에서 2시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 후 실온에서 12시간 계속 교반하고, 그 후 감압하에 농축했더니 608.5 g의 5-노르보르넨-2-카르복실산을 얻었다. 수율은 97.9 % 였다.

328.2 g의 5-노르보르넨-2-카르복실산과 240.6 g의 포름산을 혼합하였다. 이 반응 혼합물에 대하여 254.5 g의 35 % 과산화수소수를 50  $^{\circ}\text{C}$  이하에서 6시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 후, 이 반응 혼합물을 1.5 l의 물과 0.8 kg의 아황산나트륨 혼합물에 넣었다. 1 l의 아세트산에틸로 3회 추출하고 유기상은 물로 세척한 후, 건조시켜 감압하에 농축하였다. 얻어진 잔류물을 1.2 l의 메탄올에 용해하고, 촉매량의 탄산칼륨을 첨가하여 실온에서 1시간 교반하였다. 메탄올을 감압하에 증류 제거한 후, 통상의 추출 처리, 세정 처리를 행하여 247.6 g의 2-히드록시-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-5-온을 얻었다. 수율은 65.5 % 였다.

231.2 g의 2-히드록시-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-5-온과 227.2 g의 트리에틸아민을 1 l의 염화메틸렌에 용해시켰다. 이 반응 혼합물에 대하여 188.2 g의 메타크릴클로라이드를 15  $^{\circ}\text{C}$  이하에서 1시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 후,

실온에서 2시간 계속 교반한 후, 통상의 추출 처리, 세정 처리를 행하여 얻어진 유상 물질을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래프로 정제하여 236.8 g의 메타크릴산 5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-2-일 (단량체 1)을 얻었다. 수율은 71.0 %였다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 270MHz):δ1.64(1H, ddd), 1.77(1H, ddd), 1.92(3H, d), 1.96 내지 2.11(2H, m), 2.52 내지 2.61(2H, m), 3.21(1H, ddd), 4.55(1H, d), 4.62(1H, d), 5.59(1H, t), 6.08(1H, t)

FT-IR(NaCl):1776 cm<sup>-1</sup>, 1712 cm<sup>-1</sup>, 1635 cm<sup>-1</sup>

[합성에 1-2] 단량체 2의 합성

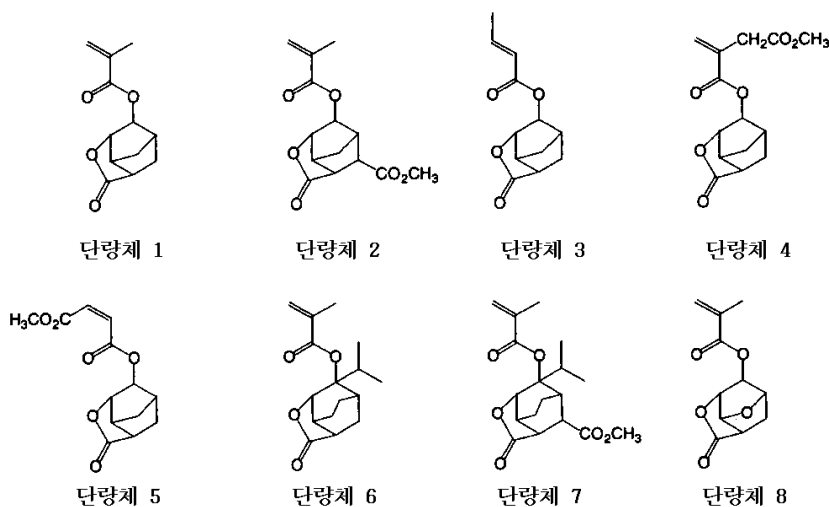
단량체 1의 합성에 있어서, 아크릴산을 말레산디메틸로 바꾼 것 이외는 거의 동일한 작업을 반복하여 단량체 2를 얻었다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 270MHz):δ1.80(1H, ddd), 1.93(3H, s), 1.96(1H, ddd), 2.78(1H, s), 2.91(1H, s), 3.09(1H, d), 3.24(1H, d), 3.09(3H, s), 4.59(1H, d), 4.66 (1H, d), 5.61(1H, t), 6.09(1H, t)

FT-IR(NaCl):1797 cm<sup>-1</sup>, 1734 cm<sup>-1</sup>, 1714 cm<sup>-1</sup>, 1633 cm<sup>-1</sup>

[합성에 1-3 내지 8] 단량체 3 내지 8의 합성

동일한 수법으로 단량체 3 내지 8를 얻었다.



[합성에 2-1] 중합체 1의 합성

88.8 g의 단량체 1, 8.6 g의 메타크릴산3-카르복시-1-메틸프로필, 78.1 g의 메타크릴산tert-부틸을 테트라히드로푸란 2 L에 용해하고, 13.1 g의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 첨가하였다. 60 ℃에서 15시간 교반한 후, 감압하에 농축하였다. 얻어진 잔류물을 테트라히드로푸란 800 ml에 용해하고, n-헥산 20 l에 적하하였다. 생성된 고형물을 여과하고 다시 n-헥산 20 l로 세정하여 40 ℃에서 6시간 진공 건조하여 101.2 g의 하기 중합체 1로 나타내어지는 고분자 화합물을 얻었다. 수율은 57.6 %였다.

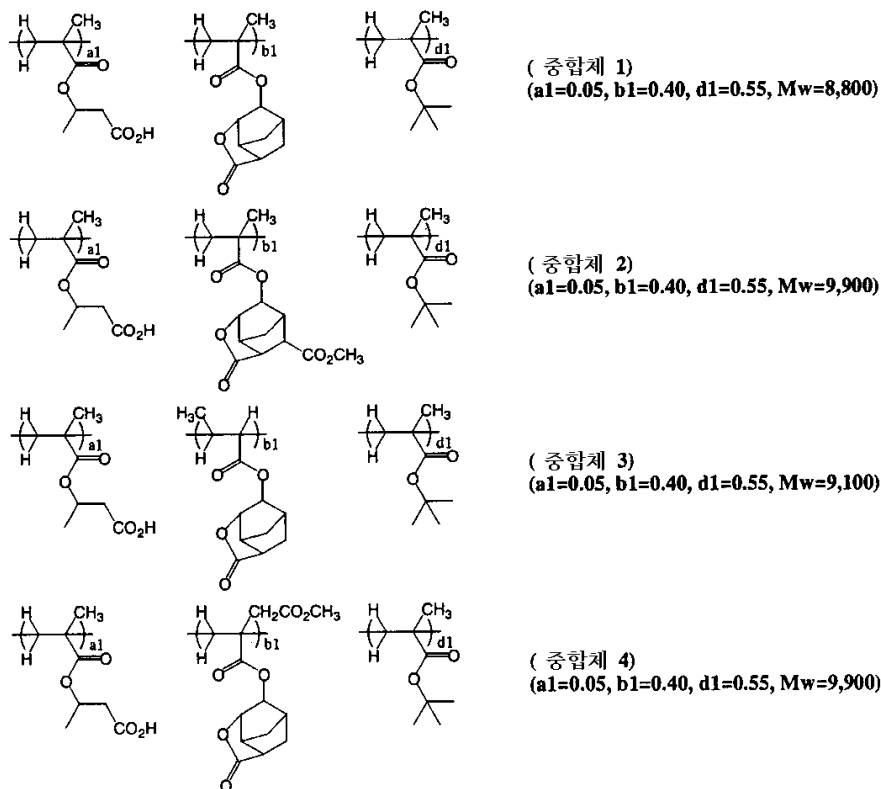
[합성에 2-2] 중합체 2의 합성

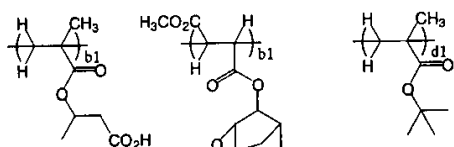
112.0 g의 단량체 2, 8.6 g의 메타크릴산3-카르복시-1-메틸프로필, 78.1 g의 메타크릴산tert-부틸을 테트라히드로푸란 2 l에 용해하고, 13.1 g의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 첨가하였다. 60 ℃에서 15시간 교반한 후, 감압하에 농축

하였다. 얻어진 잔류물을 테트라히드로푸란 800 ml에 용해하고, n-헥산 20 L에 적하하였다. 생성된 고형물을 여과하고 다시 n-헥산 20 L로 세정하여 40 °C에서 6시간 진공 건조하여 106.8 g의 하기 중합체 2로 나타내어지는 고분자 화합물을 얻었다. 수율은 53.7 % 였다.

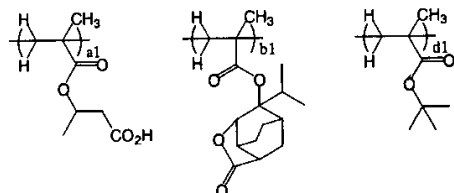
[합성에 2-3 내지 40] 중합체 3 내지 40의 합성

동일한 방법으로, 중합체 3 내지 40를 얻었다.

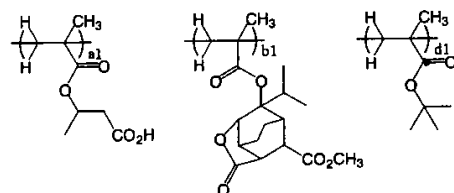




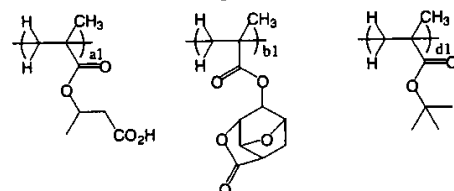
(중합체 5)  
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=9,900)



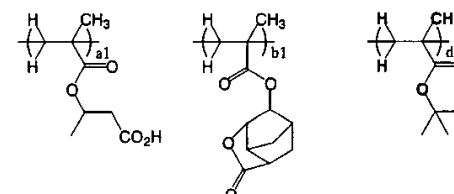
(중합체 6)  
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=9,900)



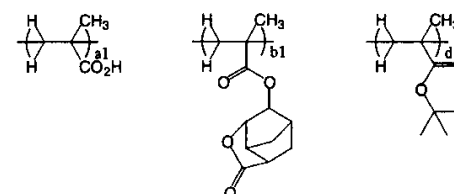
(중합체 7)  
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=11,100)



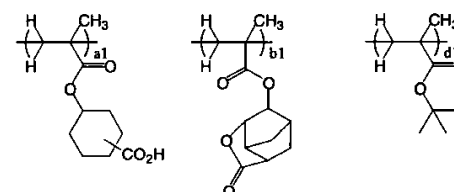
(중합체 8)  
(a1=0.05, b1=0.40, d1=0.55, Mw=8,800)



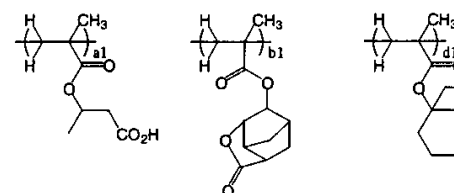
(중합체 9)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=8,100)



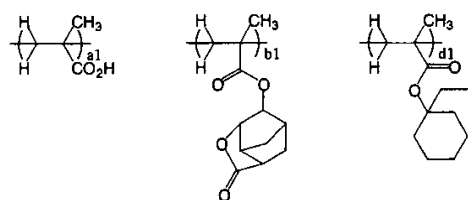
(중합체 10)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=7,600)



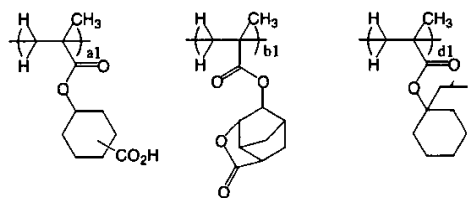
(중합체 11)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=8,300)



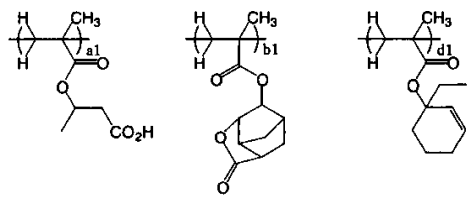
(중합체 12)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=10,000)



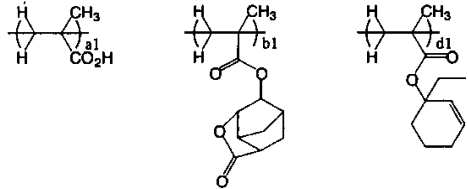
(중합체 13)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,500)



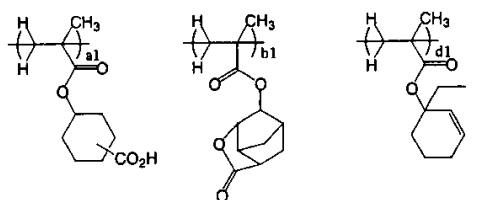
(중합체 14)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=10,200)



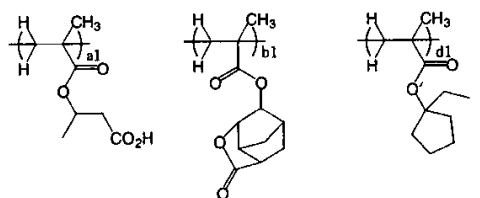
(중합체 15)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,900)



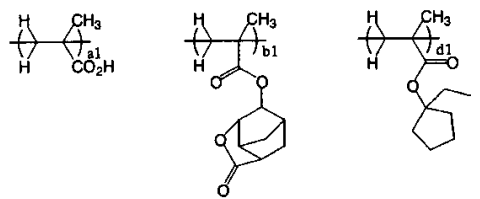
(중합체 16)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,500)



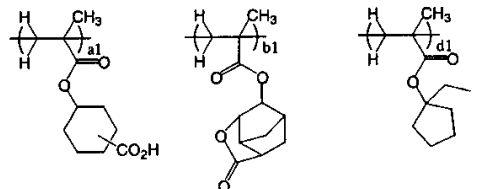
(중합체 17)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=10,100)



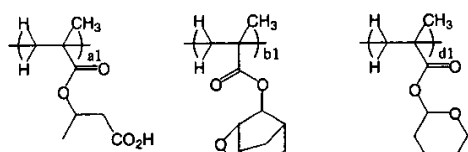
(중합체 18)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,500)



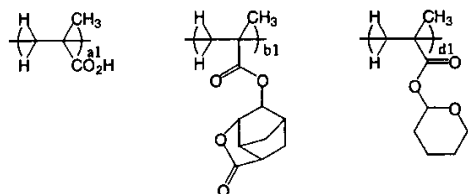
(중합체 19)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,000)



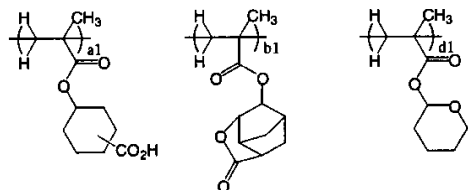
(중합체 20)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,700)



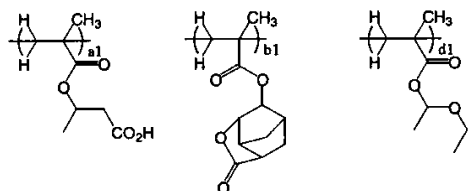
(중합체 21)  
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=19,200)



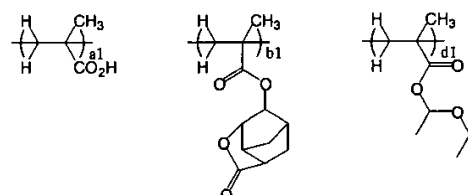
(중합체 22)  
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=18,200)



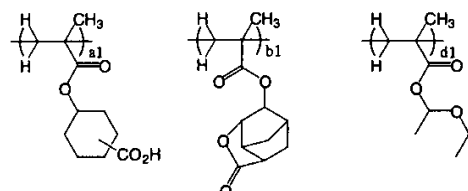
(중합체 23)  
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=19,600)



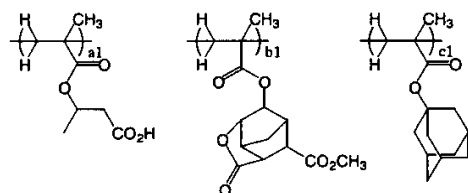
(중합체 24)  
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=18,600)



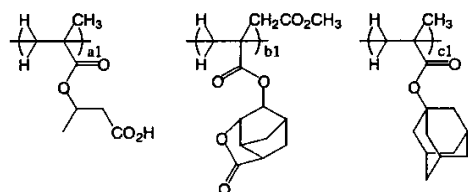
(중합체 25)  
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=17,600)



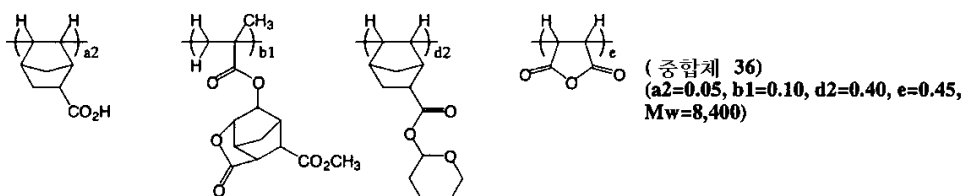
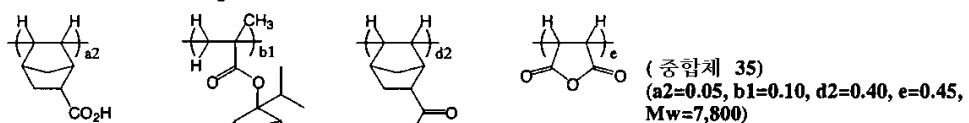
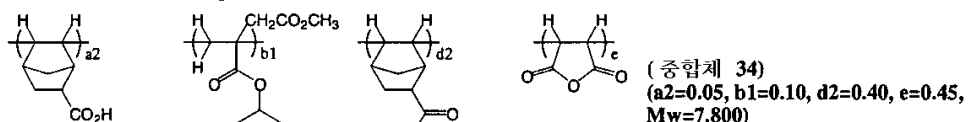
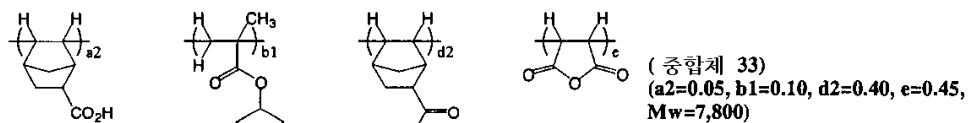
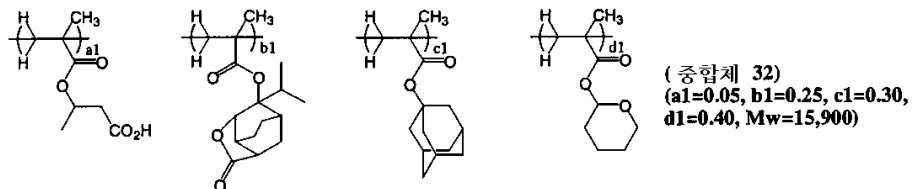
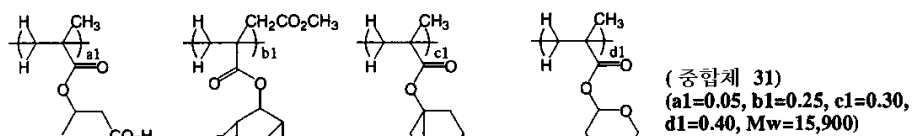
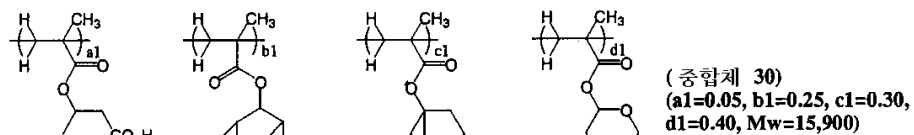
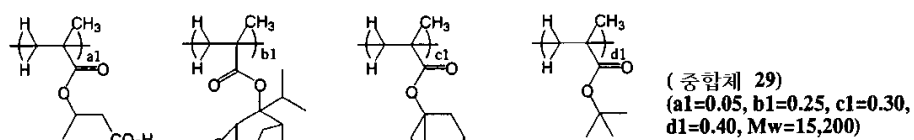
(중합체 26)  
(a1=0.10, b1=0.40, d1=0.50, Mw=19,000)

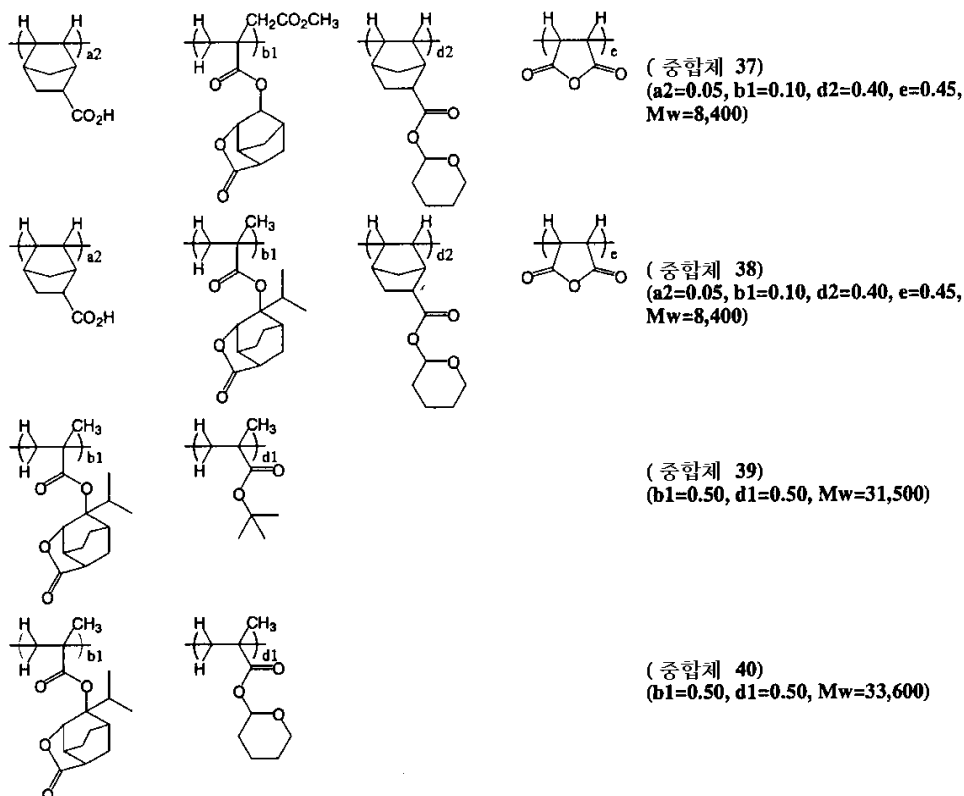


(중합체 27)  
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30, d1=0.40, Mw=15,200)



(중합체 28)  
(a1=0.05, b1=0.25, c1=0.30, d1=0.40, Mw=15,200)

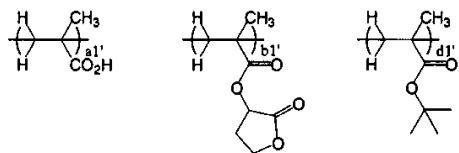




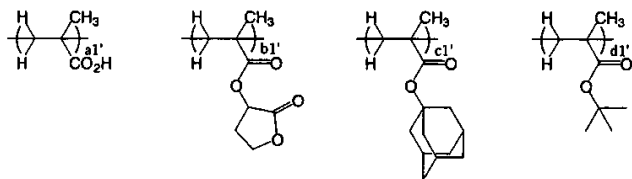
#### [실시예 I-1 내지 70] 레지스트의 해상성 평가

상기 합성예에서 얻어진 중합체(중합체 1 내지 40)에 대하여 레지스트로 했을 때의 해상성을 평가하였다.

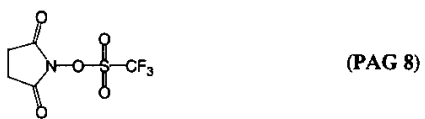
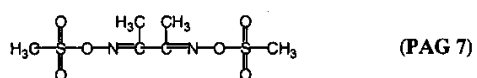
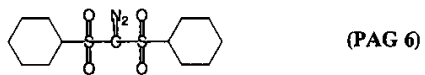
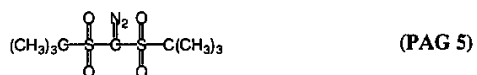
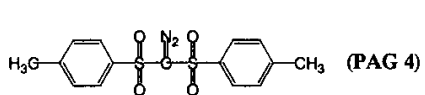
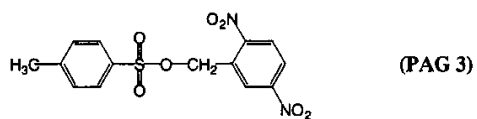
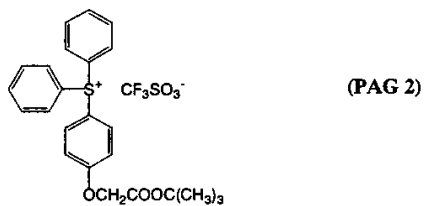
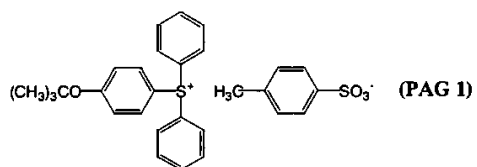
상기 합성예에서 얻어진 중합체(중합체 1 내지 40) 및 하기 중합체(중합체 41, 42)를 베이스 수지로서 사용하고, 하기 화학식으로 나타내어지는 산발생제(PAG 1 내지 8), 하기 용해 제어제(DRR 1 내지 4), 염기성 화합물, 하기 분자내에 ≡C-COOH로 나타내어지는 기를 갖는 화합물(ACC 1)을 표에 나타낸 조성으로 FC-430(스미또모 쓰리엠 제품) 0.05 중량%를 포함하는 용매 중에 용해시켜 레지스트 재료를 조합하고, 다시 각 조성물을 0.2 μm의 테프론제 필터로 여과함으로써 레지스트액을 각각 제조하였다. 또한, 표 중의 괄호안은 중량부이다.

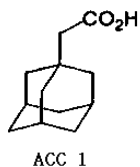
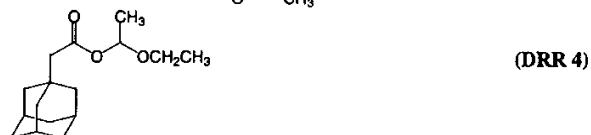
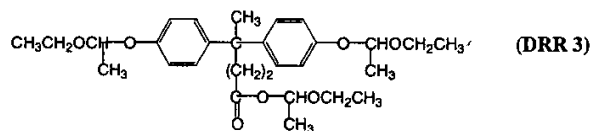
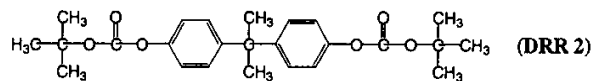
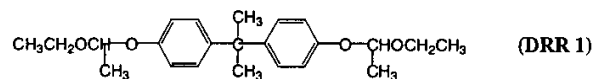


(중합체 41)  
( $a1'=0.15$ ,  $b1'=0.35$ ,  $d1'=0.50$ ,  $Mw=8,900$ )



(중합체 42)  
( $a1'=0.15$ ,  $b1'=0.20$ ,  $c1'=0.15$ ,  $d1'=0.50$ ,  
 $Mw=10,200$ )





레지스트액을 실리콘 웨이퍼상에 스핀 코팅하고, 0.5  $\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하였다. 이어서, 이 실리콘 웨이퍼를 핫 플레이트를 사용하여 110  $^{\circ}\text{C}$ 에서 90초간 베이킹하였다. 이것을 ArF 엑시머 레이저 스테퍼(니콘사 제품, NA=0.55)를 사용하여 노광하고, 110  $^{\circ}\text{C}$ 에서 90초간 베이킹(PEB)하여, 2.38 %의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 현상했더니, 포지티브형의 패턴을 얻을 수 있었다.

레지스트의 평가는 이하의 항목에 대하여 실시하였다. 우선, 감도(Eth,  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )를 구하였다. 이어서 0.25  $\mu\text{m}$ 의 라인 앤드 스페이스를 1:1로 해상하는 노광량을 최적 노광량( $E_{op}$ ,  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )으로 하고, 이 노광량에 있어서의 분리되어 있는 라인 앤드 스페이스의 최소 선폭( $\mu\text{m}$ )을 평가 레지스트의 해상도로 하였다. 해상한 레지스트 패턴의 형상은 주사형 전자 현미경을 사용하여 관찰하였다.

각 레지스트의 조성 및 평가 결과를 하기 표 1 내지 3에 나타내었다. 또한, 표 1 내지 3에서 용매 및 염기성 화합물은 하기와 같다.

PGMEA: 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트,

PG/EL: PGMEA 70 %와 락트산에틸 30 %의 혼합 용매,

TBA: 트리부틸아민,

TEA: 트리에탄올아민,

TMMEA: 트리스메톡시메톡시에틸아민,

TMEMEA: 트리스메톡시에톡시메톡시에틸아민,

표 1.

실시예	수지	산발생제	용해 억제제	염기성 화합물	용매	감도	해상도	형상
I-1	중합체 1 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.5	0.18	직사각형
I-2	중합체 2 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.4	0.18	직사각형
I-3	중합체 3 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.5	0.18	직사각형
I-4	중합체 4 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.3	0.20	직사각형
I-5	중합체 5 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.3	0.20	직사각형
I-6	중합체 6 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.1	0.18	직사각형
I-7	중합체 7 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.18	직사각형
I-8	중합체 8 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.5	0.18	직사각형
I-9	중합체 9 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.18	직사각형
I-10	중합체 10 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.9	0.18	직사각형
I-11	중합체 11 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.1	0.18	직사각형
I-12	중합체 12 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.1	0.18	직사각형
I-13	중합체 13 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.20	직사각형
I-14	중합체 14 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.18	직사각형
I-15	중합체 15 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.9	0.18	직사각형
I-16	중합체 16 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.9	0.18	직사각형
I-17	중합체 17 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.8	0.18	직사각형
I-18	중합체 18 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.18	직사각형
I-19	중합체 19 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.9	0.20	직사각형
I-20	중합체 20 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.9	0.18	직사각형
I-21	중합체 21 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.8	0.15	직사각형
I-22	중합체 22 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.7	0.18	직사각형
I-23	중합체 23 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.8	0.18	직사각형
I-24	중합체 24 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.6	0.18	직사각형
I-25	중합체 25 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.20	직사각형
I-26	중합체 26 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.18	직사각형
I-27	중합체 27 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.7	0.18	직사각형
I-28	중합체 28 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.6	0.18	직사각형
I-29	중합체 29 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.4	0.18	직사각형
I-30	중합체 30 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.1	0.18	직사각형
I-31	중합체 31 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.0	0.18	직사각형
I-32	중합체 32 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.8	0.15	직사각형

표 2.

실시예	수지	산발생제	용해 억제제	염기성 화합물	용매	감도	해상도	형상
I-33	중합체 33 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.8	0.18	직사각형
I-34	중합체 34 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.7	0.18	직사각형
I-35	중합체 35 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.5	0.18	직사각형
I-36	중합체 36 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.3	0.18	직사각형
I-37	중합체 37 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.3	0.18	직사각형
I-38	중합체 38 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.2	0.18	직사각형
I-39	중합체 39 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	6.2	0.18	직사각형
I-40	중합체 40 (80)	PAG1(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	5.5	0.15	직사각형
I-41	중합체 1 (80)	PAG1(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	6.7	0.15	직사각형
I-42	중합체 1 (80)	PAG2(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	3.9	0.15	직사각형
I-43	중합체 1 (80)	PAG3(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	6.6	0.15	직사각형
I-44	중합체 1 (80)	PAG4(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	6.5	0.18	직사각형
I-45	중합체 1 (80)	PAG5(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	6.4	0.18	직사각형
I-46	중합체 1 (80)	PAG6(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	6.4	0.18	직사각형
I-47	중합체 1 (80)	PAG7(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	4.2	0.15	직사각형
I-48	중합체 1 (80)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PG/EL (600)	3.5	0.15	직사각형
I-49	중합체 2 (80)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.5	0.18	직사각형
I-50	중합체 2 (80)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.7	0.15	직사각형
I-51	중합체 2 (80)	PAG8(2)		TMMEA (0.125)	PGMEA (600)	3.2	0.18	직사각형
I-52	중합체 2 (80)	PAG8(2)		TMEMEA (0.125)	PGMEA (600)	3.0	0.18	직사각형
I-53	중합체 6 (80)	PAG8(2)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.4	0.18	직사각형
I-54	중합체 6 (80)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.5	0.15	직사각형
I-55	중합체 6 (80)	PAG8(2)		TMMEA (0.125)	PGMEA (600)	3.3	0.15	직사각형
I-56	중합체 6 (80)	PAG8(2)		TMEMEA (0.125)	PGMEA (600)	3.2	0.15	직사각형
I-57	중합체 21 (80)	PAG8(2)	DRR1(4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.9	0.18	약간 순 타이퍼형
I-58	중합체 21 (80)	PAG8(2)	DRR2(4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.8	0.18	약간 순 타이퍼형
I-59	중합체 21 (80)	PAG8(2)	DRR3(4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.8	0.18	약간 순 타이퍼형
I-60	중합체 21 (80)	PAG8(2)	DRR4(4)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.2	0.15	직사각형
I-61	중합체 29 (80)	PAG2(1) PGA8(1)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.3	0.15	직사각형
I-62	중합체 32 (80)	PAG2(1) PAG8(1)		TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.1	0.15	직사각형
I-63	중합체 35 (80)	PAG8(2)	ACC1(6)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.4	0.18	직사각형
I-64	중합체 38 (80)	PAG8(2)	ACC1(6)	TBA (0.125)	PGMEA (600)	3.3	0.18	직사각형

표 3.

실시예	수지	산발생제	용해 억제제	염기성 화합물	용매	감도	해상도	형상
I-65	중합체 29 (40) 중합체 40 (40)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.4	0.15	직사각형
I-66	중합체 32 (40) 중합체 39 (40)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.0	0.15	직사각형
I-67	중합체 30 (40) 중합체 41 (40)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.3	0.15	직사각형
I-68	중합체 32 (40) 중합체 41 (40)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.3	0.15	직사각형
I-69	중합체 36 (40) 중합체 42 (40)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	4.2	0.18	직사각형
I-70	중합체 38 (40) 중합체 42 (40)	PAG8(2)		TEA (0.125)	PGMEA (600)	3.9	0.18	직사각형

#### [실시예 II-1 내지 40] 중합체의 에칭 내성 평가

상기 합성예에서 얻어진 중합체(중합체 1 내지 40)에 대하여 에칭 내성을 평가하였다.

상기 합성예에서 얻어진 중합체(중합체 1 내지 40) 및 비교용 중합체(폴리메타크릴산메틸, 분자량 10,000)를 시클로헥사논에 용해시키고, 실리콘 웨이퍼상에 스핀 코팅하여 1.0  $\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하였다. 이어서, 이 실리콘 웨이퍼를 핫 플레이트를 이용하여 110  $^{\circ}\text{C}$ 에서 90초간 베이킹하였다. 이들에 대하여 염소계 가스 및 불소계 가스에 의한 에칭에서의 에칭율(A/min)을 측정하였다.

평가 결과를 하기 표 4 및 5에, 측정 기기의 조건을 표 6에 나타내었다. 또한, 표 중의 괄호안은 중량부이다.

**표 4.**

실시예	수지	용매	염소계 예칭	불소계 예칭
II-1	중합체 1 (80)	시클로헥산 (480)	1860	1760
II-2	중합체 2 (80)	시클로헥산 (480)	1850	1830
II-3	중합체 3 (80)	시클로헥산 (480)	1800	1750
II-4	중합체 4 (80)	시클로헥산 (480)	1850	1840
II-5	중합체 5 (80)	시클로헥산 (480)	1850	1810
II-6	중합체 6 (80)	시클로헥산 (480)	1750	1700
II-7	중합체 7 (80)	시클로헥산 (480)	1810	1780
II-8	중합체 8 (80)	시클로헥산 (480)	1870	1810
II-9	중합체 9 (80)	시클로헥산 (480)	1870	1790
II-10	중합체 10 (80)	시클로헥산 (480)	1810	1700
II-11	중합체 11 (80)	시클로헥산 (480)	1810	1820
II-12	중합체 12 (80)	시클로헥산 (480)	1700	1720
II-13	중합체 13 (80)	시클로헥산 (480)	1700	1760
II-14	중합체 14 (80)	시클로헥산 (480)	1720	1770
II-15	중합체 15 (80)	시클로헥산 (480)	1720	1770
II-16	중합체 16 (80)	시클로헥산 (480)	1660	1730
II-17	중합체 17 (80)	시클로헥산 (480)	1680	1740
II-18	중합체 18 (80)	시클로헥산 (480)	1730	1800
II-19	중합체 19 (80)	시클로헥산 (480)	1770	1800
II-20	중합체 20 (80)	시클로헥산 (480)	1690	1820
II-21	중합체 21 (80)	시클로헥산 (480)	1790	1800
II-22	중합체 22 (80)	시클로헥산 (480)	1770	1780
II-23	중합체 23 (80)	시클로헥산 (480)	1830	1770
II-24	중합체 24 (80)	시클로헥산 (480)	1810	1790
II-25	중합체 25 (80)	시클로헥산 (480)	1780	1770
II-26	중합체 26 (80)	시클로헥산 (480)	1750	1750
II-27	중합체 27 (80)	시클로헥산 (480)	1800	1750
II-28	중합체 28 (80)	시클로헥산 (480)	1800	1750
II-29	중합체 29 (80)	시클로헥산 (480)	1710	1770
II-30	중합체 30 (80)	시클로헥산 (480)	1820	1830
II-31	중합체 31 (80)	시클로헥산 (480)	1820	1830
II-32	중합체 32 (80)	시클로헥산 (480)	1750	1750

표 5.

실시예	수지	용매	염소계 예칭	불소계 예칭
II-33	중합체 33 (80)	시클로헥산은 (480)	1780	1710
II-34	중합체 34 (80)	시클로헥산은 (480)	1780	1710
II-35	중합체 35 (80)	시클로헥산은 (480)	1720	1650
II-36	중합체 36 (80)	시클로헥산은 (480)	1840	1770
II-37	중합체 37 (80)	시클로헥산은 (480)	1840	1770
II-38	중합체 38 (80)	시클로헥산은 (480)	1780	1710
II-39	중합체 39 (80)	시클로헥산은 (480)	1690	1680
II-40	중합체 40 (80)	시클로헥산은 (480)	1840	1780
비교	폴리메타크릴산메틸	시클로헥산은 (480)	2500	2250

표 6.

측정 기기의 조건

	염소계 예칭	불소계 예칭
메이커	니썬 아네르바	도쿄 일렉트론
제품 번호	L451D	TE8500
가스/유량	Cl <sub>2</sub> /20sccm	CHF <sub>3</sub> /7sccm
	O <sub>2</sub> /2sccm	CF <sub>4</sub> /45sccm
	CHF <sub>3</sub> /15sccm	O <sub>2</sub> /20sccm
	BCl <sub>3</sub> /100sccm	Ar/90sccm
RF 파워	300W	600W
압력	2Pa	450mTorr
온도	23℃	-20℃
시간	360sec	60sec

표 1 내지 5의 결과로부터, 본 발명의 레지스트 재료가 고해상성 및 고에칭 내성을 갖는 것이 확인되었다.

#### 발명의 효과

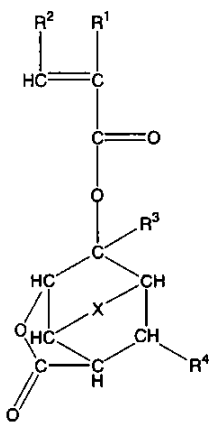
본 발명의 고분자 화합물을 베이스 수지로 한 레지스트 재료는 고에너지선에 감응하고, 감도, 해상성, 에칭 내성이 우수하기 때문에, 전자선이나 원자외선에 의한 미세 가공에 유용하다. 특히 ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저의 노광 과정에서 흡수가 작기 때문에 미세하고, 기관에 대하여 수직인 패턴을 용이하게 형성할 수 있다는 특징을 갖는다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

하기 화학식 1로 나타내어지는 락톤 함유 화합물.

<화학식 1>



상기 식에서,

$R^1$ 은 수소 원자, 메틸기 또는  $CH_2CO_2R^5$ 를 나타내고,

$R^2$ 는 수소 원자, 메틸기 또는  $CO_2R^5$ 를 나타내며,

$R^3$ 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고,

$R^4$ 는 수소 원자 또는  $CO_2R^5$ 를 나타내며

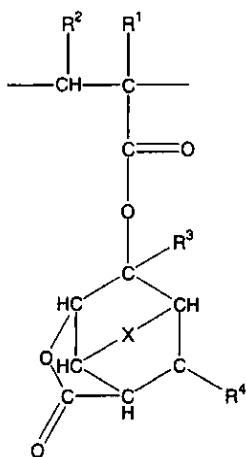
$R^5$ 는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고,

X는  $CH_2$ ,  $CH_2CH_2$ , O 또는 S를 나타낸다.

## 청구항 2.

구성 단위로서 하기 화학식 1a로 나타내어지는 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 중량 평균 분자량 1,000 내지 500,000의 고분자 화합물.

<화학식 1a>

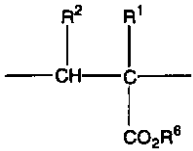


상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 및 X는 제1항에 정의된 바와 같다.

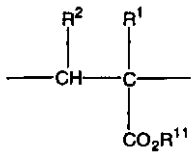
### 청구항 3.

제2항에 있어서, 구성 단위로서 1종 또는 2종 이상의 하기 화학식 2a 내지 10a로 나타내어지는 단위를 더 함유하는 고분자 화합물.

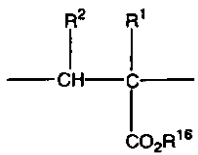
<화학식 2a>



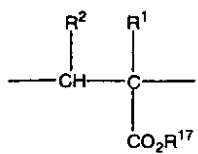
<화학식 3a>



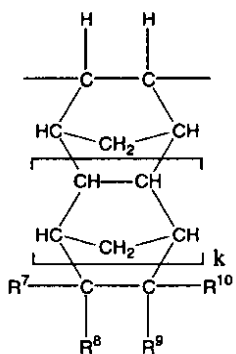
<화학식 4a>



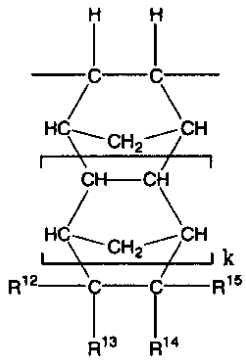
<화학식 5a>



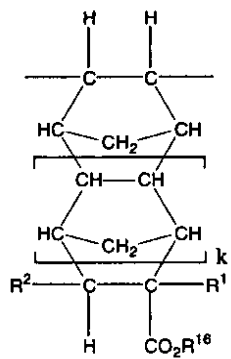
<화학식 6a>



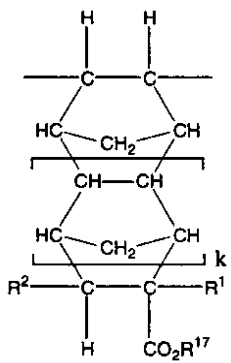
<화학식 7a>



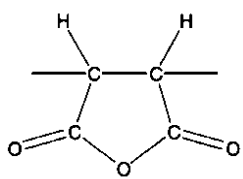
<화학식 8a>



<화학식 9a>



<화학식 10a>



상기 식에서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 제1항에 정의된 바와 같고,

$R^6$ 은 탄소수 1 내지 15이며 수소 원자, 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내며,

$R^7$  내지  $R^{10}$ 중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15이며 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내며,

$R^7$  내지  $R^{10}$ 은 함께 고리를 형성할 수 있으며, 그 경우에는  $R^7$  내지  $R^{10}$ 중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15이며 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 2가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬렌기를 나타내며,

$R^{11}$ 은 탄소수 3 내지 15이며  $-CO_2-$  부분 구조를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고,

$R^{12}$  내지  $R^{15}$ 중 한개 이상은 탄소수 2 내지 15이며  $-CO_2-$ 부분 구조를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내며,

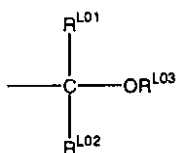
$R^{12}$  내지  $R^{15}$ 는 함께 고리를 형성할 수 있고, 그 경우에는  $R^{12}$  내지  $R^{15}$ 중 한개 이상은 탄소수 1 내지 15이며  $-CO_2-$  부분 구조를 함유하는 2가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬렌기를 나타내며,

$R^{16}$ 은 탄소수 7 내지 15의 다환식 탄화수소기 또는 다환식 탄화수소기를 함유하는 알킬기를 나타내고,

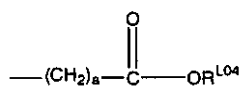
$R^{17}$ 은 하기 화학식 11a 내지 11d로 나타내어지는 기, 탄소수 4 내지 20의 3급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기로 구성되는 군으로부터 선택되는 산불안정기를 나타내며,

k는 0 또는 1이다.

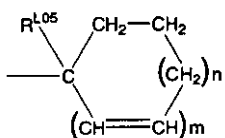
<화학식 11a>



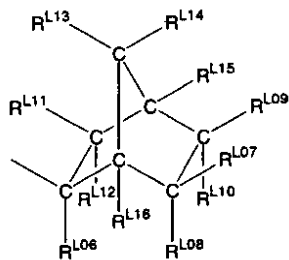
<화학식 11b>



<화학식 11c>



<화학식 11d>



상기 식에서,  $R^{L01}$  및  $R^{L02}$ 는 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 18의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고,  $R^{L03}$ 은 탄소수 1 내지 18이며 산소, 질소 또는 황 원자를 가질 수 있는 1가의 탄화수소기를 나타내고,

$R^{L01}$ 과  $R^{L02}$ ,  $R^{L01}$ 과  $R^{L03}$  및  $R^{L02}$ 와  $R^{L03}$ 은 고리를 형성할 수 있고, 고리를 형성하는 경우에는  $R^{L01}$ ,  $R^{L02}$ ,  $R^{L03}$ 은 각각 탄소수 1 내지 18의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타내고,

$R^{L04}$ 는 탄소수 4 내지 20의 3급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소 알킬기 또는 상기 화학식 11a로 나타내어지는 기를 나타내고,

$a$ 는 0 내지 6의 정수이고,

$R^{L05}$ 는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아틸기를 나타내고,

$m$ 은 0 또는 1이고,

$n$ 은 0, 1, 2, 3중 어느 하나이면서  $2m+n=2$  또는 3를 만족하는 수이고,

$R^{L06}$ 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수 있는 아틸기를 나타내고,  $R^{L07}$  내지  $R^{L16}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 15이며 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있는 1가의 탄화수소기를 나타내고,

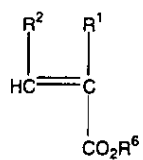
$R^{L07}$  내지  $R^{L16}$ 은 서로 고리를 형성할 수 있고, 그 경우에는 탄소수 1 내지 15이며 산소, 질소 또는 황 원자를 포함할 수 있는 2가의 탄화수소기를 나타내고,

또한,  $R^{L07}$  내지  $R^{L16}$ 은 인접하는 탄소에 결합하는 것끼리 아무것도 개재하지 않고 결합하여 이중 결합을 형성할 수도 있다.

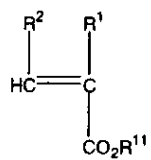
#### 청구항 4.

제1항에 기재한 화학식 1의 락톤 함유 화합물과, 하기 화학식 2 내지 10의 단량체, 치환 아크릴산에스테르류, 불포화 카르복실산, 치환 노르보르넨류 및 불포화 산무수물로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 라디칼 중합 또는 음이온 중합시키는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물의 제조 방법.

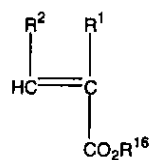
[화학식 2]



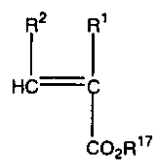
[화학식 3]



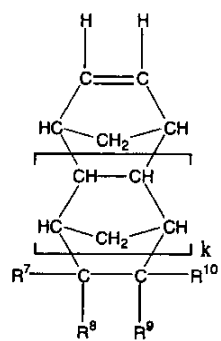
[화학식 4]



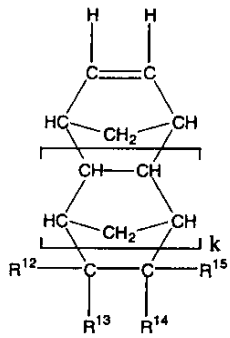
[화학식 5]



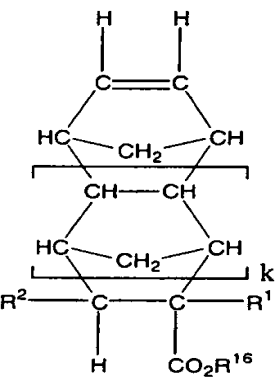
[화학식 6]



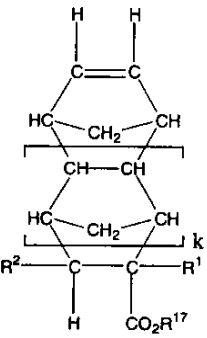
[화학식 7]



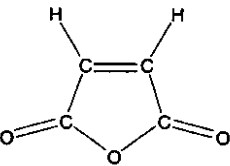
[화학식 8]



[화학식 9]



[화학식 10]



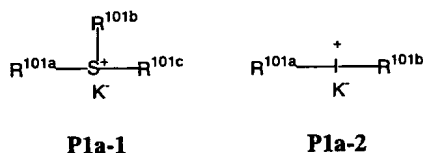
(상기 화학식에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> 및 k는 제3항에 정의된 바와 같다)

청구항 5.

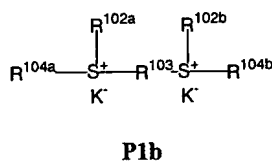
제2항 또는 제3항에 기재한 고분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.

## 청구항 6.

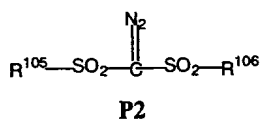
제2항 또는 제3항에 기재한 고분자 화합물; 하기 화학식 P1a-1, P1a-2 또는 P1b의 오늄염, 하기 화학식 P2의 디아조메탄 유도체, 하기 화학식 P3의 글리옥심 유도체, 하기 화학식 P4의 비스술폰 유도체, 하기 화학식 P5의 N-히드록시이미드 화합물의 술폰산에스테르, β-케토술폰산 유도체, 디술폰 유도체, 니트로벤질술포네이트 유도체 및 술폰산에스테르 유도체로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 산발생제; 및 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.



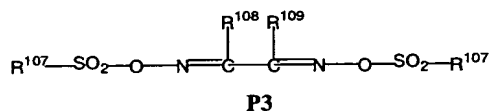
(상기 식에서, R<sup>101a</sup>, R<sup>101b</sup>, R<sup>101c</sup>는 각각 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬기, 알케닐기, 옥소알킬기 또는 옥소알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내고, 이들기의 수소원자 중 일부 또는 전부가 알콕시기 등에 의해 치환될 수 있으며, R<sup>101b</sup>와 R<sup>101c</sup>는 고리를 형성할 수 있고, 고리를 형성하는 경우에는 R<sup>101b</sup>, R<sup>101c</sup>는 각각 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기를 나타내고, K<sup>-</sup>는 비구핵성 대향 이온을 나타낸다.)



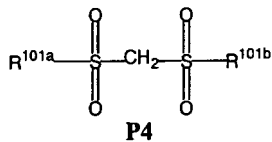
(상기 식에서, R<sup>102a</sup>, R<sup>102b</sup>는 각각 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬기를 나타내고, R<sup>103</sup>은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 고리상의 알킬렌기를 나타내며 R<sup>104a</sup>, R<sup>104b</sup>는 각각 탄소수 3 내지 7의 2-옥소알킬기를 나타내고 K<sup>-</sup>는 비구핵성 대향 이온을 나타낸다.)



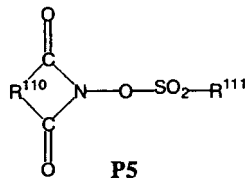
(상기 식에서, R<sup>105</sup>, R<sup>106</sup>은 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬기 또는 할로젠화 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 할로젠화 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬기를 나타낸다.)



(상기 식에서, R<sup>107</sup>, R<sup>108</sup>, R<sup>109</sup>는 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬기 또는 할로젠화 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 할로젠화 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬기를 나타내며 R<sup>108</sup>, R<sup>109</sup>는 서로 결합하여 고리상 구조를 형성할 수 있고, 고리상 구조를 형성하는 경우 R<sup>108</sup>, R<sup>109</sup>는 각각 탄소수 1 내지 6의 직쇄상, 분지상의 알킬렌기를 나타낸다.)



(상기 식에서,  $R^{101a}$ ,  $R^{101b}$ 는 상기한 바와 같다.)



(상기 식에서,  $R^{110}$ 은 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 6의 알케닐렌기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자 중 일부 또는 전부는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알콕시기, 니트로기, 아세틸기, 또는 페닐기로 더욱 치환될 수 있으며,  $R^{111}$ 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 치환의 알킬기, 알케닐기 또는 알콕시알킬기, 페닐기 또는 나프틸기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자 중 일부 또는 전부는 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 알콕시기, 니트로기 또는 아세틸기로 더욱 치환될 수 있는 페닐기; 탄소수 3 내지 5의 헤테로 방향족기; 또는 염소 원자, 불소 원자로 치환될 수 있다.)

## 청구항 7.

제5항에 기재한 레지스트 재료를 기판상에 도포하는 단계, 가열 처리 후 포토마스크를 통해 고에너지선 또는 전자선으로 노광하는 단계, 및 필요에 따라서 가열 처리한 후 현상액을 사용하여 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.