



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0021237
(43) 공개일자 2012년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0086303
(22) 출원일자 2011년08월29일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2010-191868 2010년08월30일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

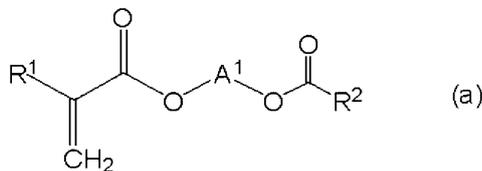
(71) 출원인
스미또모 가가꾸 가부시카이가이사
일본국 도쿄도 류우꾸 신카와 2쵸메 27반 1고
(72) 발명자
마스야마, 다쯔로
일본 554-8558 오사까후 오사까시 고노하나꾸 가
스가테나까 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부
시카이가이사 내
야마모토, 사또시
일본 554-8558 오사까후 오사까시 고노하나꾸 가
스가테나까 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부
시카이가이사 내
이찌까와, 고지
일본 554-8558 오사까후 오사까시 고노하나꾸 가
스가테나까 3쵸메 1반 98고 스미또모 가가꾸 가부
시카이가이사 내
(74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 3 항

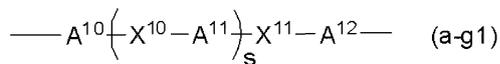
(54) 발명의 명칭 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 레지스트 조성물은 화학식 (a)로 표시되는 화합물로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 수지; 및 산발생제를 함유한다.



[식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고; R²는 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₁₈의 지방족 탄화수소기를 나타내고; A¹은 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₆의 알칸디일기 또는 하기 화학식 (a-g1)로 표시되는 기를 나타냄]



[식 중, s는 0 또는 1을 나타내고; A¹⁰ 및 A¹²는 독립적으로 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₅의 지방족 탄화수소기를 나타내고; A¹¹은 단일 결합 또는 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₅의 지방족 탄화수소기를 나타내고; X¹⁰ 및 X¹¹은 독립적으로 산소 원자, 카르보닐기, 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타내되; 단, A¹⁰, A¹¹, A¹², X¹⁰ 및 X¹¹의 총 탄소수는 6 이하임]

(30) 우선권주장

JP-P-2010-260921 2010년11월24일 일본(JP)

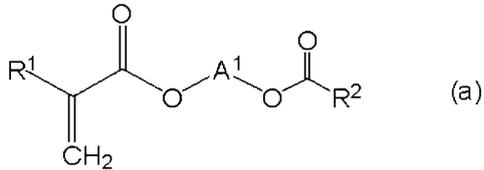
JP-P-2011-039451 2011년02월25일 일본(JP)

JP-P-2011-107973 2011년05월13일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

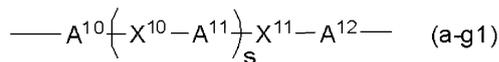
하기 화학식 (a)로 표시되는 화합물로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 수지; 및 산발생제를 포함하는 레지스트 조성물.



[식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

R²는 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₁₈의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

A¹은 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₆의 알칸디일기 또는 하기 화학식 (a-g1)로 표시되는 기를 나타냄]



[식 중, s는 0 또는 1을 나타내고;

A¹⁰ 및 A¹²는 독립적으로 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₅의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

A¹¹은 단일 결합 또는 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₅의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

X¹⁰ 및 X¹¹은 독립적으로 산소 원자, 카르보닐기, 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타내되;

단, A¹⁰, A¹¹, A¹², X¹⁰ 및 X¹¹의 총 탄소수는 6 이하임]

청구항 2

제1항에 있어서, 용매를 더 포함하는 레지스트 조성물.

청구항 3

- (1) 제1항에 기재된 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하는 단계;
- (2) 도포한 조성물을 건조하여 조성물층을 형성하는 단계;
- (3) 노광 장치를 사용하여 조성물층을 노광하는 단계;
- (4) 노광된 조성물층을 가열하는 단계; 및
- (5) 현상 장치를 사용하여 가열된 조성물층을 현상하는 단계

를 포함하는 레지스트 패턴의 제조 방법.

명세서

기술분야

<관련 출원의 상호 참조>

본원은 2010년 8월 30일자로 출원된 일본 출원 제2010-191868호, 2010년 11월 24일자로 출원된 일본 출원 제

[0001]

[0002]

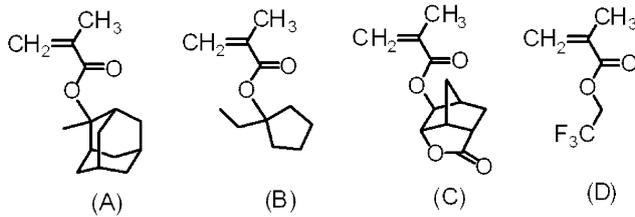
2010-260921호, 2011년 2월 25일자로 출원된 일본 출원 제2011-39451호, 및 2011년 5월 13일자로 출원된 일본 출원 제2011-107973호의 우선권을 청구한다. 일본 출원 제2010-191868호, 일본 출원 제2010-260921호, 일본 출원 제2011-39451호 및 일본 출원 제2011-107973호의 전문은 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 본 발명은 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 반도체 미세가공으로서 ArF 엑시머 레이저 (193 nm의 파장)와 같은 단파장의 광을 노광 광원으로 하는 다양한 종류의 포토리소그래피 기술이 종래에 활발히 연구되어 왔다. 이와 같은 포토리소그래피 기술에 이용되는 레지스트 조성물은 화학식 (A)로 표시되는 화합물, 화학식 (B)로 표시되는 화합물 및 화학식 (C)로 표시되는 화합물로 중합된 중합체; 화학식 (B)로 표시되는 화합물 및 화학식 (D)로 표시되는 화합물로 중합된 중합체; 산발생제로서 p-시클로헥실페닐 디페닐술포늄 퍼플루오로부탄술포네이트; 및 용매를 함유하며, 특히 문헌 공보 제W0 2007/116664호에 기재되어 있다.

[0005]



선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 제W0 2007/116664호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 통상의 레지스트 조성물로는, 레지스트 패턴의 제조시 포커스 마진 (DOF)이 항상 만족할만한 것은 아니고, 얻어지는 레지스트 패턴의 마스크 결함 지수 (MEF)가 항상 만족할만한 것은 아니며, 레지스트 조성물로부터 제조된 레지스트 패턴의 결함 수가 상당히 증가하는 경우가 있다.

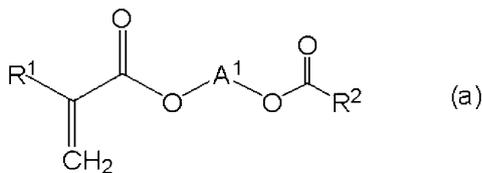
과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 하기의 발명을 제공한다.

[0009] <1> 하기 화학식 (a)로 표시되는 화합물로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 수지; 및

[0010] 산발생제

[0011] 를 포함하는 레지스트 조성물.

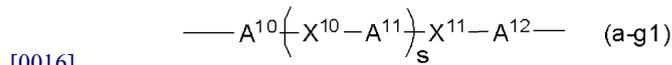


[0012]

[0013] [식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0014] R²는 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₁₈의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0015] A¹은 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₆의 알칸디일기 또는 하기 화학식 (a-g1)로 표시되는 기를 나타냄]



[0017] [식 중, s는 0 또는 1을 나타내고;

[0018] A¹⁰ 및 A¹²는 독립적으로 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₅의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0019] A¹¹은 단일 결합 또는 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₅의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0020] X¹⁰ 및 X¹¹은 독립적으로 산소 원자, 카르보닐기, 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타내되;

[0021] 단, A¹⁰, A¹¹, A¹², X¹⁰ 및 X¹¹의 총 탄소수는 6 이하임]

[0022] <2> 상기 <1>에 있어서, 용매를 더 포함하는 레지스트 조성물.

[0023] <3> (1) 상기 <1>에 기재된 레지스트 조성물을 기관 상에 도포하는 단계;

[0024] (2) 도포한 조성물을 건조하여 조성물층을 형성하는 단계;

[0025] (3) 노광 장치를 사용하여 조성물층을 노광하는 단계;

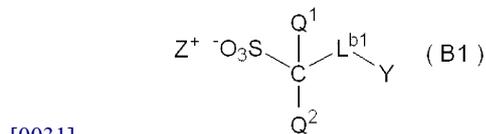
[0026] (4) 노광된 조성물층을 가열하는 단계; 및

[0027] (5) 현상 장치를 사용하여 가열된 조성물층을 현상하는 단계

[0028] 를 포함하는 레지스트 패턴의 제조 방법.

[0029] 또한, 본 발명은 하기의 발명을 제공한다.

[0030] <4> 상기 <1> 또는 <2>에 있어서, 산발생제가 하기 화학식 (B1)로 표시되는 염인 레지스트 조성물.



[0032] [식 중, Q¹ 및 Q²는 독립적으로 불소 원자 또는 C₁ 내지 C₆의 퍼플루오로알킬기를 나타내고;

[0033] L^{b1}은 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₁₇의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 지방족 탄화수소기 중 함유된 -CH₂-는 -O- 또는 -CO-로 치환될 수 있고;

[0034] Y는 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₁₈의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 지방족 탄화수소기 중 함유된 -CH₂-는 -O-, -CO- 또는 -SO₂-로 치환될 수 있고;

[0035] Z⁺는 유기 양이온을 나타냄]

[0036] <5> 상기 <1>, <2> 및 <4> 중 어느 하나에 있어서, 화합물 (a) 중의 A¹이 C₁ 내지 C₆의 알칸디일기인 레지스트 조성물.

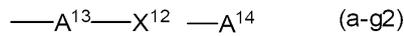
[0037] <6> 상기 <1>, <2>, <4> 및 <5> 중 어느 하나에 있어서, 화합물 (a) 중의 A¹이 에틸렌기인 레지스트 조성물.

[0038] <7> 상기 <1>, <2> 및 <4> 내지 <6> 중 어느 하나에 있어서, 화합물 (a) 중의 R²가 할로젠 원자를 갖는 지방족 탄화수소기인 레지스트 조성물.

[0039] <8> 상기 <1>, <2> 및 <4> 내지 <6> 중 어느 하나에 있어서, 화합물 (a) 중의 R²가 C₁ 내지 C₃의 퍼플루오로알킬

기인 레지스트 조성물.

[0040] <9> 상기 <1>, <2> 및 <4> 내지 <7> 중 어느 하나에 있어서, 화합물 (a) 중의 R²가 하기 화학식 (a-g2)로 표시되는 기인 레지스트 조성물.



[0041]

[0042] [식 중, A¹³은 할로젠 원자를 가질 수도 있는 C₃ 내지 C₁₇의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0043] X¹²는 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타내고;

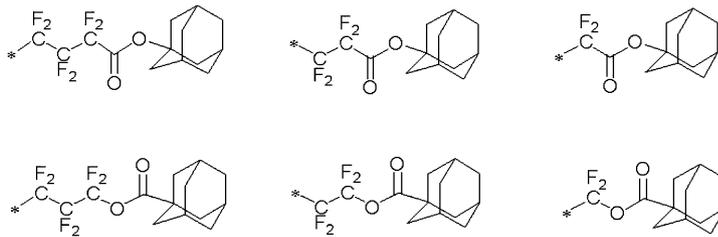
[0044] A¹⁴는 할로젠 원자를 가질 수도 있는 C₃ 내지 C₁₇의 지방족 탄화수소기를 나타내되;

[0045] 단, A¹³, A¹⁴ 및 X¹²의 총 탄소수는 18 이하임]

[0046] <10> 상기 <9>에 있어서, 화학식 (a-g2) 중 A¹³이 할로젠 원자를 갖는 지방족 탄화수소기이거나, A¹⁴가 할로젠 원자를 갖는 지방족 탄화수소기인 레지스트 조성물.

[0047] <11> 상기 <9> 또는 <10>에 있어서, 화학식 (a-g2) 중 A¹⁴가 할로젠 원자를 가질 수도 있는 치환식 탄화수소기인 레지스트 조성물.

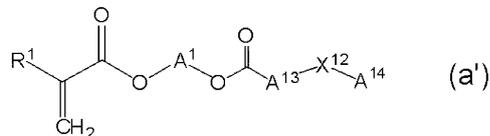
[0048] <12> 상기 상기 <1>, <2> 및 <4> 내지 <11> 중 어느 하나에 있어서, 화합물 (a) 중의 R²가 하기의 기인 레지스트 조성물.



[0049]

[0050] <13> 상기 <1>, <2> 및 <4> 내지 <12> 중 어느 하나에 있어서, Y가 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₁₈의 치환식 탄화수소기인 레지스트 조성물.

[0051] <14> 하기 화학식 (a')로 표시되는 화합물.



[0052]

[0053] [식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

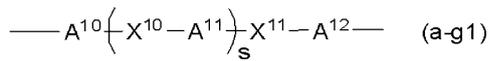
[0054] A¹은 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₆의 알칸디일기 또는 하기 화학식 (a-g1)로 표시되는 기를 나타내고;

[0055] A¹³은 할로젠 원자를 가질 수도 있는 C₃ 내지 C₁₇의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0056] X¹²는 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타내고;

[0057] A¹⁴는 할로젠 원자를 가질 수도 있는 C₃ 내지 C₁₇의 지방족 탄화수소기를 나타내되;

[0058] 단, A¹³ 및 A¹⁴의 총 탄소수는 17 이하임]



[0059]

[0060] [식 중, s는 0 또는 1을 나타내고;

[0061] A¹⁰ 및 A¹²는 독립적으로 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₅의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0062] A¹¹은 단일 결합 또는 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₅의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

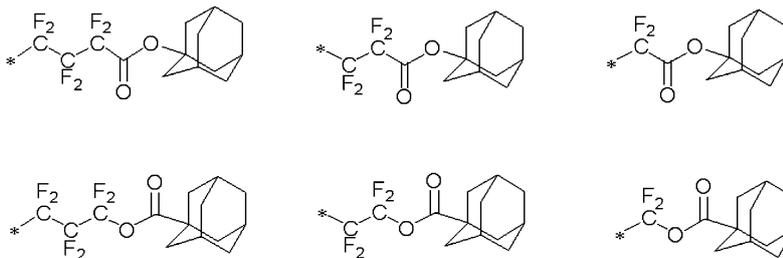
[0063] X¹⁰ 및 X¹¹은 독립적으로 산소 원자, 카르보닐기, 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타내되;

[0064] 단, A¹⁰, A¹¹, A¹², X¹⁰ 및 X¹¹의 총 탄소수는 6 이하임]

[0065] <15> 상기 <14>에 있어서, 화학식 (a') 중 A¹³이 할로젠 원자를 갖는 지방족 탄화수소기인 화합물.

[0066] <16> 상기 <14> 또는 <15>에 있어서, 화학식 (a') 중 A¹⁴가 할로젠 원자를 가질 수도 있는 치환식 탄화수소기인 화합물.

[0067] <17> 상기 <14>에 있어서, 화학식 (a') 중 화학식 *A¹³-X¹²-A¹⁴로 표시되는 구조가 하기의 기인 화합물.



[0068]

[0069] (*는 카르보닐기에 대한 결합을 나타냄)

[0070] <18> 상기 <14> 내지 <17>에 기재된 화합물로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 수지.

발명의 효과

[0071] 본 발명의 레지스트 조성물에 따르면, 레지스트 패턴의 제조시 우수한 DOF (넓은 DOF) 및 우수한 MEF를 가지며 패턴에 결함이 거의 없는 레지스트 패턴을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0072] <레지스트 조성물>

[0073] 본 발명의 레지스트 조성물은

[0074] 수지 (이하 "수지 (A)"로 칭함), 및

[0075] 산발생제 (이하 "산발생제 (B)"로 칭함)

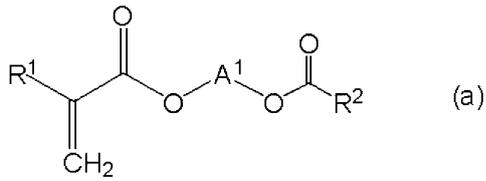
[0076] 를 포함한다.

[0077] 또한, 레지스트 조성물은 이 기술 분야에서 쉐터로서 공지되어 있는 염기성 화합물과 같은 첨가제 및 용매를 필요에 따라 포함할 수 있다.

[0078] <수지 (A)>

[0079] 수지 (A)는 하기 화학식 (a)로 표시되는 화합물 (이하 "화합물 (a)"로 칭함)로부터 유도되는 구조 단위를 갖는다.

[0080] <화합물 (a)>

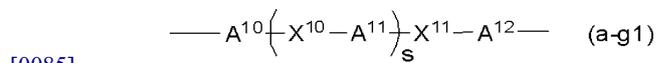


[0081]

[0082] 식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0083] R²는 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₁₈의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0084] A¹은 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₆의 알칸디일기 또는 하기 화학식 (a-g1)로 표시되는 기 (이하 "기(a-g1)"로 칭함)를 나타낸다.



[0085]

[0086] 식 중, s는 0 또는 1을 나타내고;

[0087] A¹⁰ 및 A¹²는 독립적으로 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₅의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0088] A¹¹은 단일 결합 또는 치환될 수도 있는 C₁ 내지 C₅의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

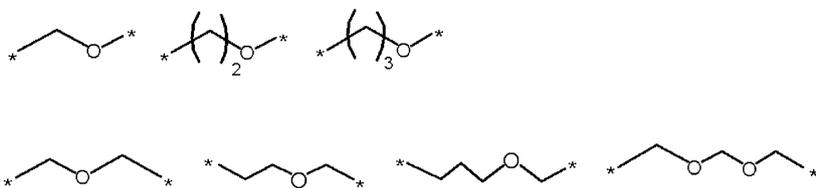
[0089] X¹⁰ 및 X¹¹은 독립적으로 산소 원자, 카르보닐기, 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타내되;

[0090] 단, A¹⁰, A¹¹, A¹², X¹⁰ 및 X¹¹의 총 탄소수는 6 이하이다.

[0091] A¹의 알칸디일기는 직쇄 또는 분지쇄 알칸디일기일 수 있다. 알칸디일기의 예로는, 메틸렌, 에틸렌, 프로판-1,3-디일, 프로판-1,2-디일, 부탄-1,4-디일, 펜탄-1,5-디일, 펜탄-1,4-디일, 헥산-1,6-디일 및 헥산-1,5-디일과 같은 직쇄 알칸디일기; 1-메틸-1,3-프로필렌, 2-메틸-1,3-프로필렌, 2-메틸-1,2-프로필렌, 1-메틸-1,4-부틸렌 및 2-메틸-1,4-부틸렌기와 같은 분지쇄 알칸디일기를 들 수 있다.

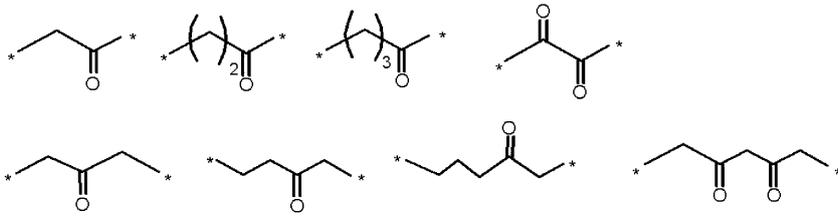
[0092] 알칸디일기의 치환기의 예로는 히드록시기 및 C₁ 내지 C₆의 알콕시기를 들 수 있다.

[0093] 산소 원자를 함유하는 기 (a-g1)의 예로는 하기의 것을 들 수 있다. 하기 화학식에서, 상기 기는 화학식 (a)의 2개의 측기와 부합하도록 나타내는데, 즉 기의 왼쪽은 R¹ 측의 -O-에 결합하고, 기의 오른쪽은 R² 측의 -O-에 결합하며, *는 결합을 나타낸다.



[0094]

[0095] 카르보닐기를 함유하는 기 (a-g1)의 예로는 하기의 것을 들 수 있다.



[0096]

[0097] 카르보닐옥시기를 함유하는 기 (a-g1)의 예로는 하기의 것을 들 수 있다.



[0098]

[0099] 옥시카르보닐기를 함유하는 기 (a-g1)의 예로는 하기의 것을 들 수 있다.



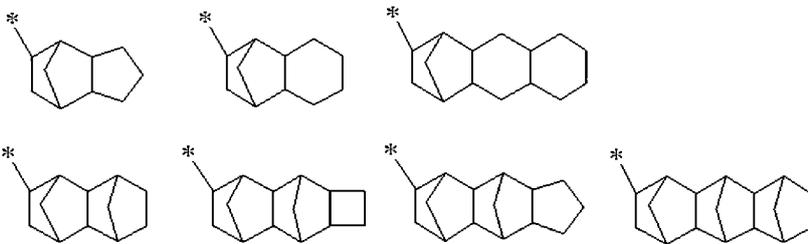
[0100]

[0101] 이들 중, A¹은 바람직하게는 알칸디일기, 더 바람직하게는 비치환된 알칸디일기, 더욱 바람직하게는 C₁ 내지 C₄의 알칸디일기, 더욱더 바람직하게는 에틸렌기이다.

[0102] R²의 지방족 탄화수소기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함할 수 있으나, 포화 지방족 탄화수소기가 바람직하다. R²의 포화 지방족 탄화수소기는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 지환식 탄화수소기, 및 이들 조합의 기일 수 있다.

[0103] 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 및 옥틸기를 들 수 있다.

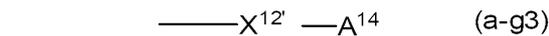
[0104] 지환식 탄화수소기의 예로는 단환식 탄화수소기, 즉 시클로알킬기, 예를 들면 시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실, 디메틸시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸기; 및 다환식 탄화수소기, 예를 들면 데카히드로나프틸, 아다만틸, 노르보르닐 (즉, 비시클로[2.2.1]헥실) 및 메틸 노르보르닐기, 및 또한 하기의 기를 들 수 있다.



[0105]

[0106] R²는 치환된 또는 비치환된 지방족 탄화수소기, 바람직하게는 치환된 지방족 탄화수소기일 수 있다.

[0107] R²의 치환기의 예로는 바람직하게는 할로젠 원자 또는 하기 화학식 (a-g3)으로 표시되는 기 (이하 "기 (a-g3)"으로 칭함)를 들 수 있다.



[0109] 식 중, X^{12'}는 산소 원자, 카르보닐기, 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타내고;

[0110] A¹⁴는 할로젠 원자를 가질 수도 있는 C₃ 내지 C₁₇의 지방족 탄화수소기를 나타낸다.

[0111] R²의 할로젠 원자를 갖는 지방족 탄화수소기의 예로는 할로젠 원자로 치환된 알킬기 및 할로젠 원자로 치환된 지환식 탄화수소기 (바람직하게는 할로젠 원자로 치환된 시클로알킬기)를 들 수 있다.

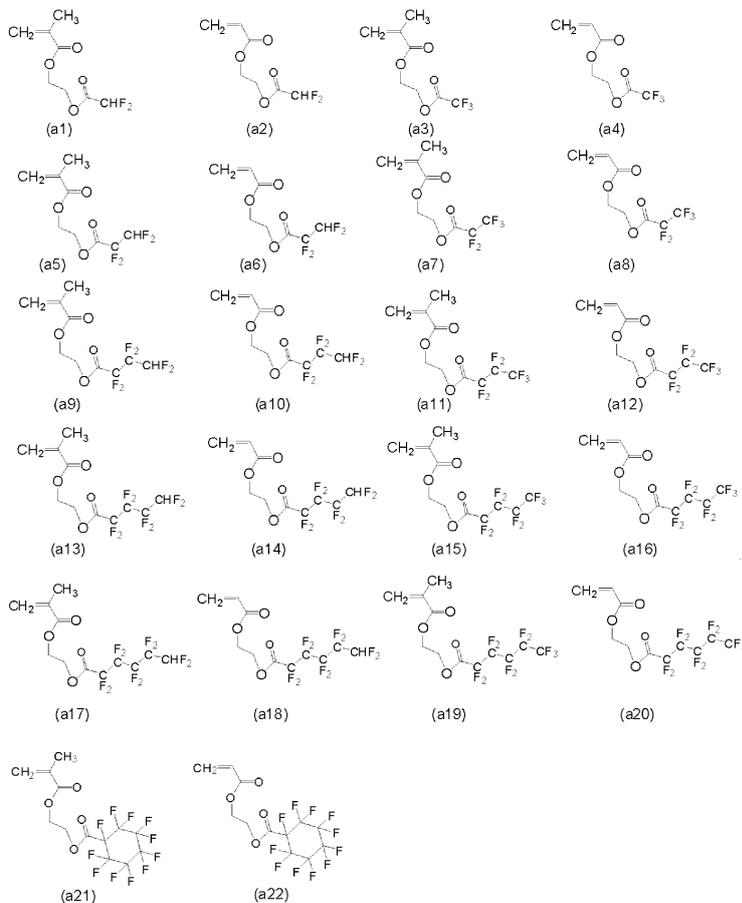
[0112] 할로겐 원자의 예로는 불소, 염소, 브롬 및 요오드 원자를 들 수 있다. 이들 중, 불소 원자가 바람직하다.

[0113] 알킬기를 구성하는 모든 수소 원자가 할로겐 원자로 치환된 퍼플루오로알킬기, 시클로알킬기를 구성하는 모든 수소 원자가 할로겐 원자로 치환된 퍼플루오로시클로알킬기가 R²의 할로겐 원자를 갖는 지방족 탄화수소기로서 바람직하다. 이들 중, 퍼플루오로알킬기가 더 바람직하고, C₁ 내지 C₆의 퍼플루오로알킬기가 더욱 바람직하고, C₁ 내지 C₃의 퍼플루오로알킬기가 더욱더 바람직하다.

[0114] 퍼플루오로알킬기의 예로는 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로부틸, 퍼플루오로펜틸, 퍼플루오로헥실, 퍼플루오로헵틸 및 퍼플루오로옥틸기를 들 수 있다.

[0115] X^{12'}는 바람직하게는 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기이다.

[0116] R²가 불소 원자로 치환된 지방족 탄화수소기이고 A¹이 에틸렌기인 화합물 (a)의 예로는, 하기 화학식 (a1) 내지 화학식 (a22)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0117]

[0118] R²가 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로시클로알킬기인 화합물 (a)는 화학식 (a3), (a4), (a7), (a8), (a11), (a12), (a15), (a16), (a19), (a20), (a21) 및 (a22)로 표시되는 화합물에 해당된다.

[0119] R²의 지방족 탄화수소기가 기 (a-g3)으로 치환되는 경우, 기 (a-g3)의 개수는 하나 이상일 수 있다. 임의의 경우, 기 (a-g3)으로 치환된 R²의 총 탄소수는 바람직하게는 15 이하, 더 바람직하게는 12 이하이다. 따라서, 하나의 기 (a-g3)으로 치환된 R²가 바람직하다.

[0120] 따라서, R²는 바람직하게는 하기 화학식 (a-g2)로 표시되는 기 (이하 "기 (a-g2)"로 칭함)이다.



[0121]

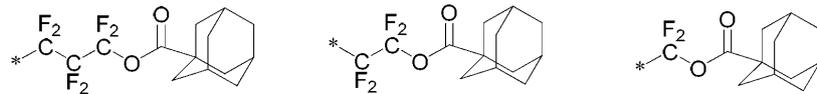
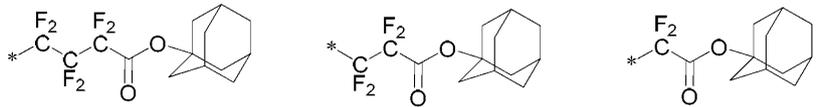
[0122] 식 중, A¹³은 할로젠 원자를 가질 수도 있는 C₃ 내지 C₁₇의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0123] X¹²는 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타내고;

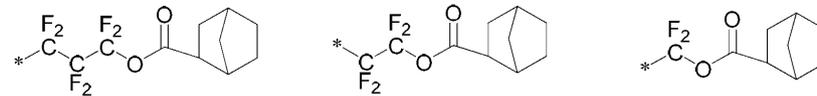
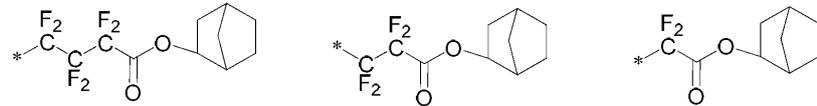
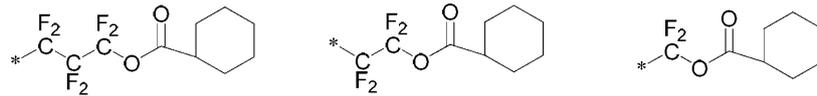
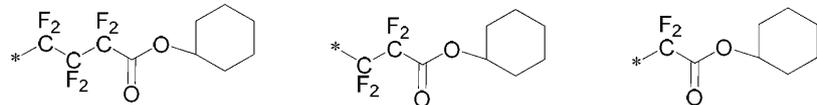
[0124] A¹⁴는 할로젠 원자를 가질 수도 있는 C₃ 내지 C₁₇의 지방족 탄화수소기를 나타내되;

[0125] 단, A¹³, A¹⁴ 및 X¹²의 총 탄소수는 18 이하이다.

[0126] 기 (a-g2)의 바람직한 예로는 하기의 기를 들 수 있다. *는 카르보닐기에 대한 결합을 나타낸다.

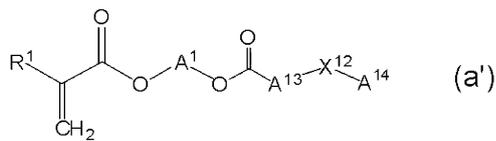


[0127]



[0128]

[0129] R²가 하나의 기 (a-g3)으로 치환된 지방족 탄화수소기, 즉 R²가 기 (a-g2)인 화합물 (a)는, 하기 화학식 (a')로 표시되며, 이하 "화합물 (a')"로 칭한다.



[0130]

[0131] 식 중, A¹³은 할로젠 원자를 가질 수도 있는 C₃ 내지 C₁₇의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0132] X¹²는 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타내고;

[0133] A¹⁴는 할로젠 원자를 가질 수도 있는 C₃ 내지 C₁₇의 지방족 탄화수소기를 나타내되;

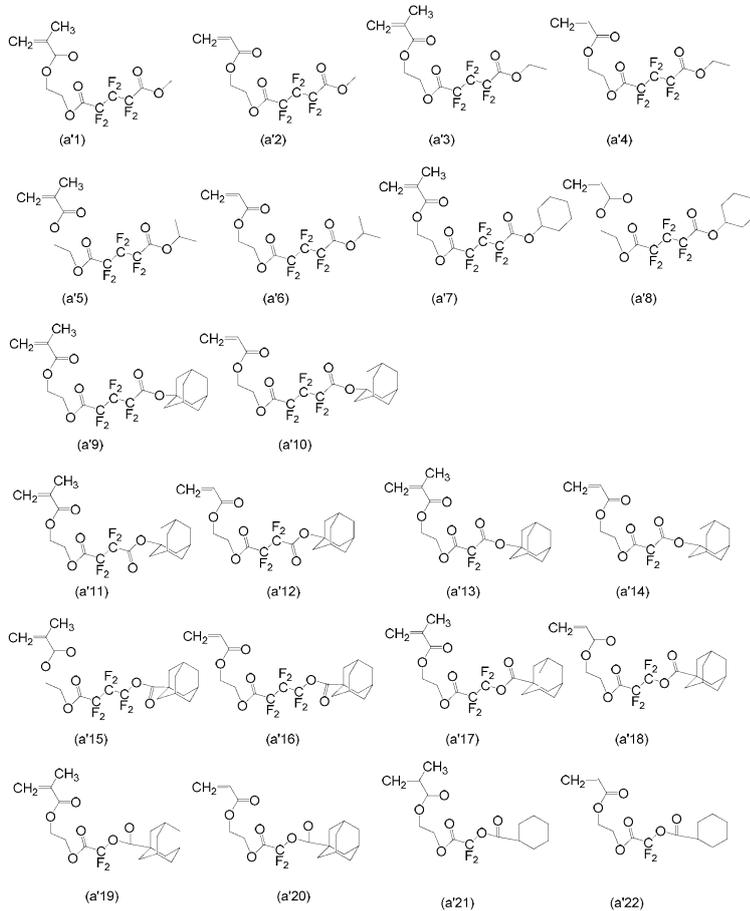
[0134] 단, A¹³ 및 A¹⁴의 총 탄소수는 17 이하이고;

[0135] A¹ 및 R¹은 상기 정의된 바와 동일하다.

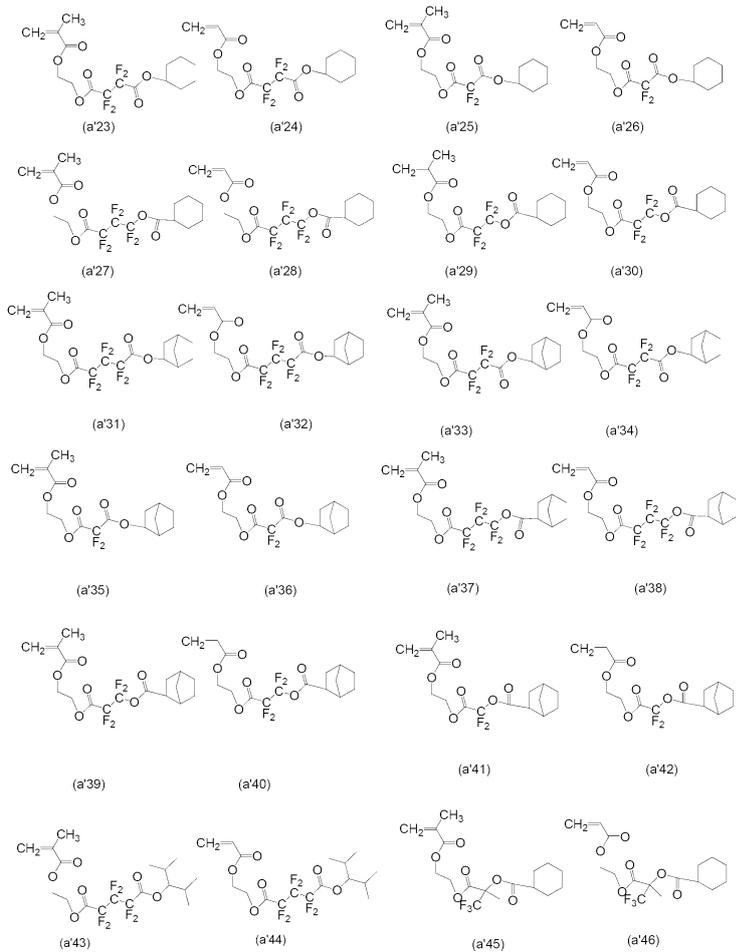
[0136] 화합물 (a')는 본 발명의 레지스트 조성물의 수지 (A)의 제조용 원료로서 유용하며 신규한 것이다. 따라서, 본 발명은 화합물 (a')에 관한 발명을 포함한다.

[0137] 화합물 (a')에서, A¹³ 및 A¹⁴는 둘 모두 할로젠 원자를 갖는 기일 수 있으나, 하나의 기만이 할로젠 원자를 갖는 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하다. 이들 중, A¹³만이 할로젠 원자를 갖는 기인 것이 바람직한데, 특히 A¹³이 불소 원자를 갖는 알칸디일기인 것이 더 바람직하고, A¹³이 퍼플루오로알칸디일기인 것이 더욱 바람직하다.

[0138] R²가 퍼플루오로알칸디일기이고 A¹이 에틸렌기인 화합물 (a')의 예로는, 하기 화학식 (a'1) 내지 화학식 (a'22)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0139]



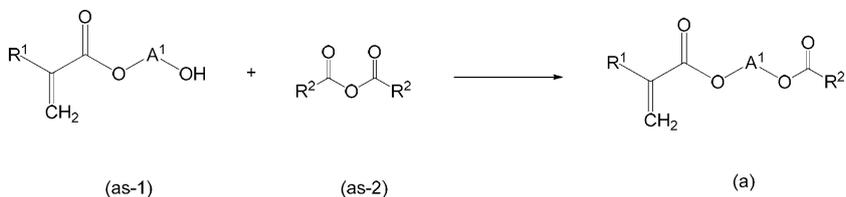
[0140]

[0141] 이들 중, 화학식 (a'7) 내지 화학식 (a'42)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0142] A¹³ 및 A¹⁴의 총 탄소수는 17 이하에서 임의로 선택될 수 있으며, A¹³의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 6, 더 바람직하게는 1 내지 3이고, A¹⁴의 탄소수는 바람직하게는 4 내지 15, 더 바람직하게는 5 내지 12이다. 이들 중, A¹⁴는 바람직하게는 C₆ 내지 C₁₂의 지환식 탄화수소기, 더 바람직하게는 시클로헥실 또는 아다만틸기이다.

[0143] 화합물 (a)는 하기 (1) 내지 (3)에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

[0144] (1) 화학식 (a)로 표시되는 화합물은 염기성 촉매의 존재하에 화학식 (as-1)로 표시되는 화합물 및 화학식 (as-2)로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.



[0145]

[0146] 식 중, R¹, R² 및 A¹은 상기 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다.

[0147] 상기 반응은 통상적으로 용매 중에서 수행된다. 염기성 촉매의 예로는 바람직하게는 피리딘을 들 수 있다. 용매의 예로는 바람직하게는 테트라히드로푸란을 들 수 있다.

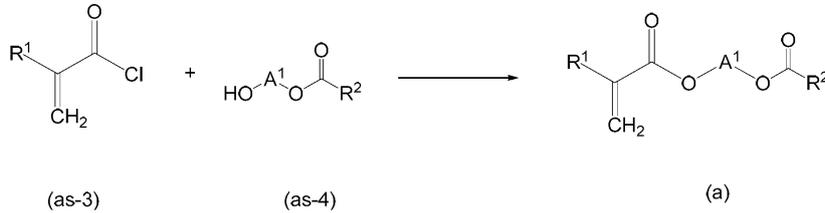
[0148] 화학식 (as-1)로 표시되는 화합물로서, 시판되는 제품 또는 공지된 방법에 따라 제조된 제품을 사용할 수 있다.

[0149] 공지된 방법은, 예를 들면 (메트)아크릴산 또는 유도체 (예를 들면, (메트)아크릴산 클로라이드)를 적절한 디올 (HO-A¹-OH)과 축합시키는 방법이다. 시판되는 제품의 예로는 히드록시에틸메타크릴레이트 및 히드록시부틸메타

크릴레이트를 들 수 있다.

[0150] 화학식 (as-2)로 표시되는 화합물로서는, R²의 종류에 상응하는 카르복실산으로부터 산 무수물로 변환되는 화합물을 사용할 수 있다. 시판되는 제품의 예로는 헵타플루오로이소부티르산 무수물을 들 수 있다.

[0151] (2) 화합물 (a)는 하기 반응식에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.



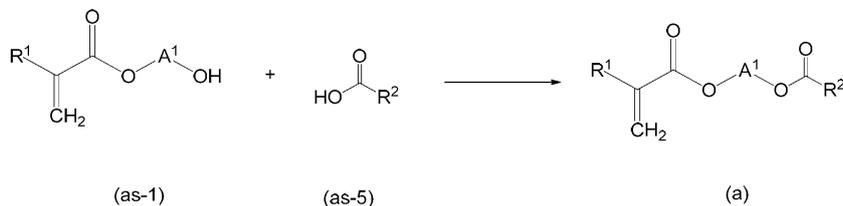
[0152]

[0153] 화학식 (a)로 표시되는 화합물은 용매의 존재하에 또는 부재하에 화학식 (as-3)으로 표시되는 화합물 및 화학식 (as-4)로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 상기 반응시에 탈산제 (예를 들면, 탄산나트륨)를 공존시킬 수도 있다. 용매의 예로는 바람직하게는 테트라히드로푸란, 메틸이소부틸케톤 및 톨루엔을 들 수 있다.

[0154] 화학식 (as-3)으로 표시되는 화합물은 (메트)아크릴 클로라이드이며, 이는 시판되는 제품이다. 별법으로, 염소 원자가 브롬 또는 요오드 원자로 치환된 화학식 (as-3)으로 표시되는 화합물이, 화학식 (as-3)으로 표시되는 화합물 대신에 사용될 수 있다. 염소 원자가 브롬 또는 요오드 원자로 치환된 화학식 (as-3)으로 표시되는 화합물은 (메트)아크릴산 및 브롬화제 또는 요오드화제를 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0155] 화학식 (as-4)로 표시되는 화합물은, R²의 종류에 상응하는 카르복실산 (예를 들면, R²-COOH) 또는 유도체 (예를 들면, R²-COCl)과 적절한 디올 (HO-A¹-OH)의 축합에 의해 제조할 수 있다.

[0156] (3) 화합물 (a)는 하기 반응식에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

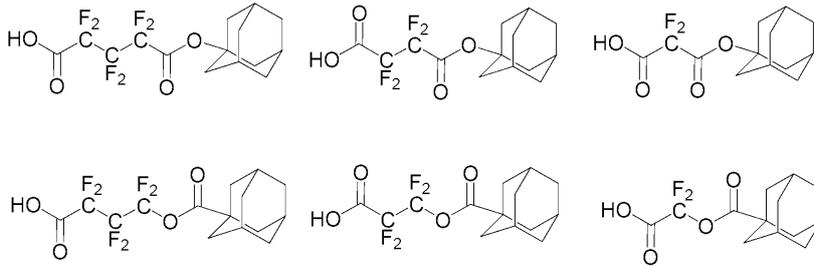


[0157]

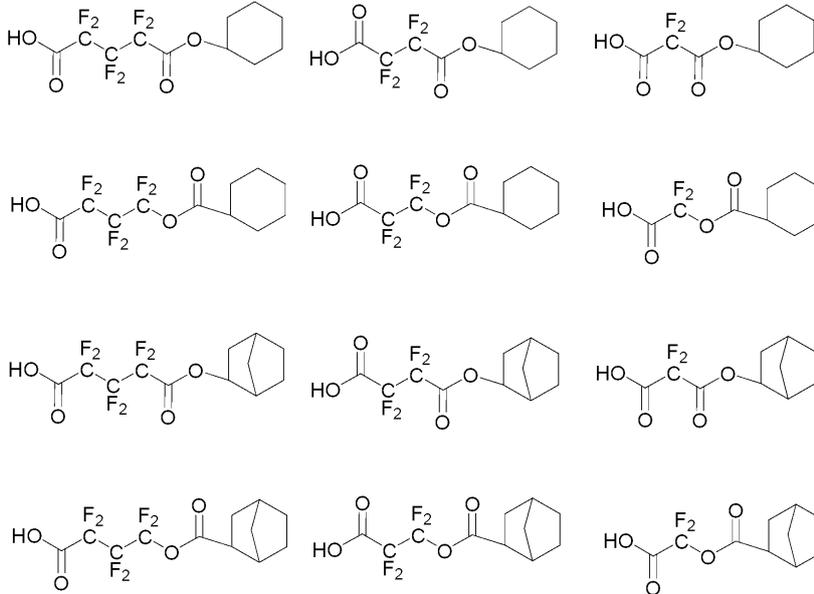
[0158] 화학식 (a)로 표시되는 화합물은 화학식 (as-1)로 표시되는 화합물 및 화학식 (as-5)로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0159] 화학식 (as-1)로 표시되는 화합물의 예로는 상기 정의된 바와 동일한 것을 들 수 있다.

[0160] 화학식 (as-5)로 표시되는 카르복실산은 R²의 종류에 상응하며 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 화학식 (a')로 표시되는 화합물을 제조하는 경우, 하기 화합물을 사용할 수 있다.



[0161]



[0162]

[0163] 화학식 (as-1)로 표시되는 화합물 및 화학식 (as-5)로 표시되는 카르복실산의 반응은 통상적으로 용매 중에서 수행된다. 용매의 예로는 바람직하게는 테트라히드로푸란 및 톨루엔을 들 수 있다. 상기 반응시에 공지된 에스테르화제 (예를 들면, 산 촉매 및 카르보디이미드 촉매)를 공존시킨다.

[0164] 수지 (A) 중 화합물 (a)로부터 유도되는 구조 단위의 분율은 수지 (A)를 구성하는 총 구조 단위 (100 몰%)에 대하여 일반적으로 1 내지 100 몰%, 바람직하게는 5 내지 95 몰%, 더 바람직하게는 10 내지 90 몰%이다.

[0165] 수지 (A) 중 화합물 (a)로부터 유도되는 구조 단위의 분율을 상기 범위 내로 달성하기 위해, 사용된 화합물 (a)의 양을 수지 (A)의 제조시에 사용된 단량체의 총량에 대하여 조정할 수 있다 (이하 상응하는 분율 조정에 대해서도 동일하게 적용됨). 화합물 (a)는 수지 (A)의 제조시에 단독 화합물로 또는 2종 이상의 화합물의 조합으로 사용될 수 있다.

[0166] 본 발명의 레지스트 조성물은 바람직하게는 수지 및 산발생제 (B)의 상승 효과를 통해 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 레지스트 조성물이다. 따라서, 수지 (A)는 바람직하게는 알칼리 수용액에 불용성 또는 난용성이며, 산의 작용에 의해 알칼리 수용액에 가용성이 되는 수지로 변환될 수 있는 특성을 갖는다. 상기 특성을 갖고 화합물 (a)로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이러한 수지를 이하 "수지 (AA)"로 칭한다.

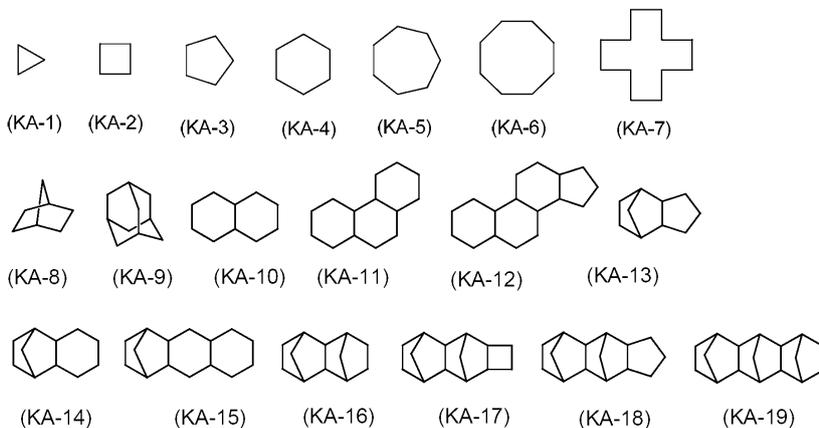
[0167] 여기서 "산의 작용에 의해 알칼리 수용액에 가용성이 되는 수지로 변환될 수 있는"은 산과 접촉하기 전에는 알칼리 수용액에 불용성 또는 난용성이지만 산과 접촉한 후에는 알칼리 수용액에 가용성이 되는 수지를 의미한다.

[0168] 따라서 수지 (AA)는 적어도 일부가 산의 작용에 의해 제거될 수 있는 보호기로 보호되어 있는 친수성 기를 함유하고, 바람직하게는 모든 친수성 기가 보호기로 보호되어 있다. 이러한 보호기는 산의 작용에 의해 탈보호되어, 수지 (AA)는 알칼리 수용액에 가용성인 수지로 변환될 것이다. 이하 보호기로 보호된 친수성 기는 "산불안정기 (acid-labile group)"라고도 칭한다. 산불안정기의 예로는 히드록시기 및 카르복시기를 들 수 있고, 카르복시기가 바람직하다. 즉, "산불안정기"는 제거기 (즉, 보호기)가 산과의 접촉으로 분리되어 카르복시기 또는 히드록시기와 같은 친수성 기를 갖게 되는 기를 의미한다. 수지 (AA)는 화합물 (a)와 산불안정기를 갖는 단량체를 중합함으로써 제조할 수 있다.

[0169] 본 발명의 레지스트 조성물에서, 레지스트 (A) 자체는 항상 상기 특성을 갖는 것은 아니다. 화합물 (a)로부터

유도되는 구조 단위를 갖지만 상기 특성을 갖지 않는 이러한 수지를 이하 "수지 (AB)"로 칭한다.

- [0170] 수지 (AA) 및/또는 수지 (AB)를 레지스트 조성물 중에 포함함으로써, 레지스트 패턴 형성시에 조성물은 마스크 결합 지수 (MEF)가 우수하고 포커스 마진 (DOF)이 넓고, 결합이 거의 없는 레지스트 패턴을 레지스트 조성물로부터 형성할 수 있다.
- [0171] 수지 (A)는 바람직하게는 하기 단량체 또는 공지된 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 것이다.
- [0172] 본 명세서에서, 하기 예시된 임의의 기는, 다르게 기재하지 않는 한, 탄소수를 경우에 따라 선택하여, 유사한 기를 갖는 임의의 화학식에 적용가능하다. 기가 직쇄 또는 분지쇄 및/또는 환상의 구조가 가능한 경우, 다르게 기재하지 않는 한, 모든 구조가 포함될 수 있으며 하나의 기에 동시에 존재할 수 있다. 입체이성체 형태가 있는 경우, 모든 입체이성체 형태가 포함된다. 각각의 기는 결합된 위치 및 결합 형태에 따라서 1가, 2가 또는 다가의 기일 수 있다.
- [0173] 탄화수소기로는 지방족 탄화수소기 및 방향족기를 들 수 있다. 지방족 탄화수소기로는 쇠상 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 그의 조합을 들 수 있다. 지방족 탄화수소기는 탄소-탄소 이중 결합을 포함할 수 있으나, 포화 지방족 탄화수소기가 바람직하다.
- [0174] 1가의 쇠상 지방족 탄화수소기의 예로는, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 도데실, 헥실데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 및 옥타데실기를 들 수 있다. 지방족 탄화수소기는 직쇄 및 분지쇄 지방족 탄화수소기 중 임의의 것일 수 있다.
- [0175] 2가의 쇠상 지방족 탄화수소기의 예로는, 1가의 쇠상 지방족 탄화수소기로부터 하나의 수소 원자가 제거된 기를 들 수 있다.
- [0176] 환식 지방족 탄화수소기로는, 단환식 또는 다환식 지방족 탄화수소기 중 하나일 수 있다. 환식 지방족 탄화수소기는 이하 "지환식 탄화수소기"로 칭한다.
- [0177] 1가의 지환식 탄화수소기의 예로는, 지환식 탄화수소로부터 하나의 수소 원자가 제거된 기를 들 수 있다. 2가의 지환식 탄화수소기의 예로는, 지환식 탄화수소기로부터 2개의 수소 원자가 제거된 기를 들 수 있다.
- [0178] 지환식 탄화수소의 예로는, 통상 하기의 시클로알칸을 들 수 있다.



- [0179]
- [0180] 방향족 탄화수소기의 예로는, 통상 페닐, 나프틸, 안트릴, 비페닐, 페난트릴 및 플루오레닐기와 같은 아릴기를 들 수 있다.
- [0181] 지방족 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기는 치환기로 치환될 수 있다.
- [0182] 지방족 탄화수소기의 치환기의 통상적인 예로는, 할로젠 원자, 알콕시기, 알킬티오기, 아실기, 아릴기, 아랄킬기 및 아릴옥시기를 들 수 있다.
- [0183] 방향족 탄화수소기의 치환기의 통상적인 예로는, 할로젠 원자, 알콕시기, 알킬티오기, 아실기, 알킬기 및 아릴옥시기를 들 수 있다.
- [0184] 할로젠 원자의 예로는 불소, 염소, 브롬 및 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0185] 알콕시기의 예로는, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 데실옥시 및

도데실옥시기를 들 수 있다. 알콕시기는 직쇄 및 분지쇄 알콕시기 중 하나일 수 있다.

[0186] 알킬티오기의 예로는, 알콕시기 중 산소 원자가 황 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0187] 아실기의 예로는, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 발레릴, 헥실카르보닐, 헵틸카르보닐, 옥틸카르보닐, 데실카르보닐 및 도데실카르보닐기와 같이 알킬기에 카르보닐기가 결합된 기, 및 아릴기에 카르보닐기가 결합된 기를 들 수 있다. 아실기 중 알킬기는 직쇄 및 분지쇄 알킬기 중 하나일 수 있다.

[0188] 아릴옥시기의 예로는, 산소 원자가 아릴기에 결합된 기를 들 수 있다.

[0189] 아랄킬기의 예로는, 벤질, 페네틸, 페닐프로필, 나프틸메틸 및 나프틸에틸기를 들 수 있다.

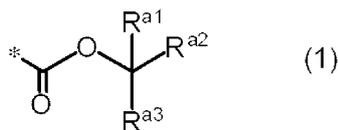
[0190] 아릴기 및 알킬기의 예로는 상기 정의된 바와 동일한 것을 들 수 있다.

[0191] "(메트)아크릴 단량체"는 "CH₂=CH-CO-" 또는 "CH₂=C(CH₃)-CO-"의 구조를 갖는 적어도 하나의 단량체를 의미하며, "(메트)아크릴레이트" 및 "(메트)아크릴산"은 "적어도 하나의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트" 및 "적어도 하나의 아크릴산 또는 메타크릴산"을 각각 의미한다.

[0192] <단량체 (a1)>

[0193] 산불안정기를 갖는 단량체는 이하 "단량체 (a1)"로 칭한다. 친수성기가 카르복시기인 경우 산불안정기의 예로는, 카르복시기 (즉, -COOH)의 수소 원자를 유기기로 치환하고 카르복시기의 -O-에 결합한 유기기의 원자가 3급 탄소 원자인 기를 들 수 있다.

[0194] 이와 같은 산불안정기 중, 그의 바람직한 예로는, 하기 화학식 (1)로 표시되는 기를 들 수 있다. 이하, 화학식 (1)로 표시되는 기는 "산불안정기 (1)"로 칭한다.



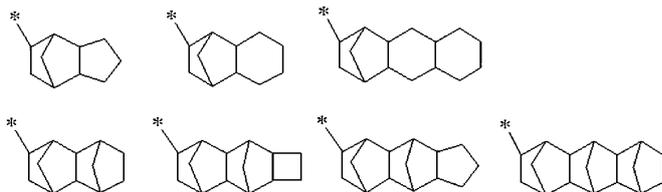
[0195]

[0196] 식 중, R^{a1} 내지 R^{a3}은 독립적으로 C₁ 내지 C₈의 지방족 탄화수소기를 나타내거나, R^{a1} 및 R^{a2}는 R^{a1} 및 R^{a2}에 결합된 탄소 원자와 함께 결합하여 C₃ 내지 C₂₀의 환을 형성할 수 있고, 지방족 탄화수소기 또는 환 중 함유된 적어도 하나의 -CH₂-는 -O-, -S- 또는 -CO-로 치환될 수 있으며, *는 결합을 나타낸다.

[0197] R^{a1} 내지 R^{a3}의 지방족 탄화수소기의 예로는 알킬기 및 지환식 탄화수소기를 들 수 있다.

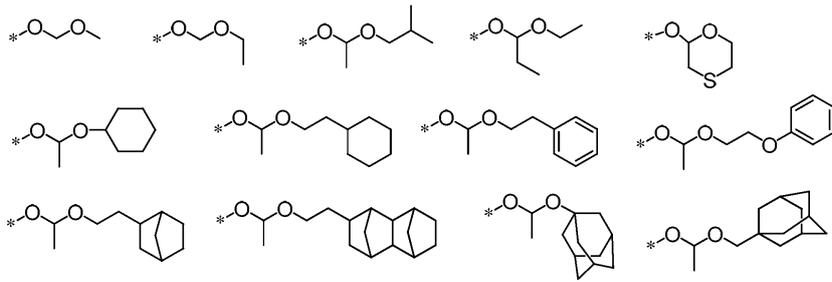
[0198] 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 이소-부틸, n-펜틸, 이소-펜틸, tert-펜틸, 네오-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥틸, 1,2-디메틸프로필 및 1-에틸프로필기를 들 수 있다. 이들 중, 알킬기가 1 내지 8의 탄소수를 갖는 것이 바람직하다.

[0199] 지환식 탄화수소기의 예로는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸기와 같은 단환식 또는 다환식 포화 탄화수소기; 및 데카히드로나프틸, 아다만틸, 노르보르닐 (즉, 비시클로[2.2.1]헥실) 및 메틸 노르보르닐기, 및 또한 하기의 기와 같은 다환식 탄화수소기를 들 수 있다.



[0200]

[0201] R^{a1} 및 R^{a2}가 함께 결합하여 환을 형성하는 경우, 기 -C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})의 예로는 하기의 기를 들 수 있다.

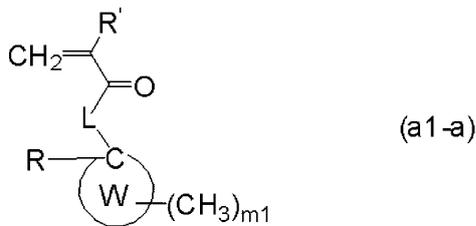


[0217]

[0218] 산불안정기를 갖는 단량체 (a1)로는 바람직하게는 산불안정기 및 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체, 예를 들면 산불안정기 (1) 및/또는 산불안정기 (2) 및 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체, 더 바람직하게는 산불안정기를 갖는 (메트)아크릴 단량체, 예를 들면 산불안정기 (1)을 갖는 (메트)아크릴 단량체를 들 수 있다.

[0219] 산불안정기 (1)을 갖는 (메트)아크릴 단량체 중, C₅ 내지 C₂₀의 지환식 탄화수소기를 갖는 산불안정기를 포함하는 단량체가 바람직하다. 지환식 탄화수소기와 같은 부피가 큰 구조를 갖는 단량체를 중합하여 얻어질 수 있는 수지 (AA)를 사용하는 경우, 레지스트 패턴의 제조시에 해상도가 우수한 레지스트 조성물이 얻어지는 경향이 있다.

[0220] 지환식 탄화수소기를 갖는 산불안정기를 포함하는 (메트)아크릴 단량체의 예로는, 하기 화학식 (a1-a)로 표시되는 단량체 (이하 "단량체 (a1-1)"로 칭함)를 들 수 있다.



[0221]

[0222] 식 중, R'은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0223] L은 *-O- 또는 *-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-를 나타내며, k1은 1 내지 7의 정수를 나타내고, *는 카르보닐기 (-CO-)에 대한 결합을 나타내고;

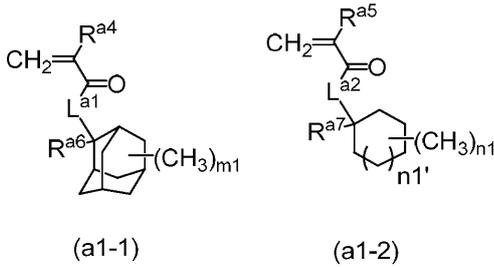
[0224] 환 W는 C₅ 내지 C₂₀의 지환식 탄화수소기를 나타내고;

[0225] R은 C₁ 내지 C₁₀의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0226] m1은 0 내지 14의 정수를 나타낸다.

[0227] 화학식 (a1-a) 중, 지환식 탄화수소기는 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₂의 단환식 및 다환식 탄화수소기, 더 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₀의 지환식 탄화수소기이다.

[0228] 지환식 탄화수소기를 포함하는 산불안정기 (1)을 포함하는 (메트)아크릴 단량체 중, 하기 화학식 (a1-1)로 표시되는 아다만틸기를 갖는 단량체 (이하 "단량체 (a1-1)"로 칭함) 및 하기 화학식 (a1-2)로 표시되는 시클로알킬기를 갖는 단량체 (이하 "단량체 (a1-2)"로 칭함)가 바람직하다. 이들은 단독 화합물로 또는 2종 이상의 화합물의 혼합물로 사용될 수 있다.



[0229]

[0230] 식 중, L^{a1} 및 L^{a2} 는 독립적으로 $*-O-$ 또는 $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ 를 나타내며, $k1$ 은 1 내지 7의 정수를 나타내고, *는 카르보닐기 ($-CO-$)에 대한 결합을 나타내고;

[0231] R^{a4} 및 R^{a5} 는 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0232] R^{a6} 및 R^{a7} 은 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 의 지방족 탄화수소기를 나타내고;

[0233] $m1$ 은 0 내지 14의 정수를 나타내고;

[0234] $n1$ 은 0 내지 10의 정수를 나타내고;

[0235] $n1'$ 은 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

[0236] 화학식 (a1-1) 및 화학식 (a1-2) 중, L^{a1} 및 L^{a2} 는 바람직하게는 $-O-$ 또는 $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ 이고, 여기서 $k1'$ 은 1 내지 4의 정수, 더 바람직하게는 $-O-$ 또는 $*-O-CH_2-CO-O-$ 이고, 더욱더 바람직하게는 $-O-$ 이다.

[0237] R^{a4} 및 R^{a5} 는 바람직하게는 메틸기이다.

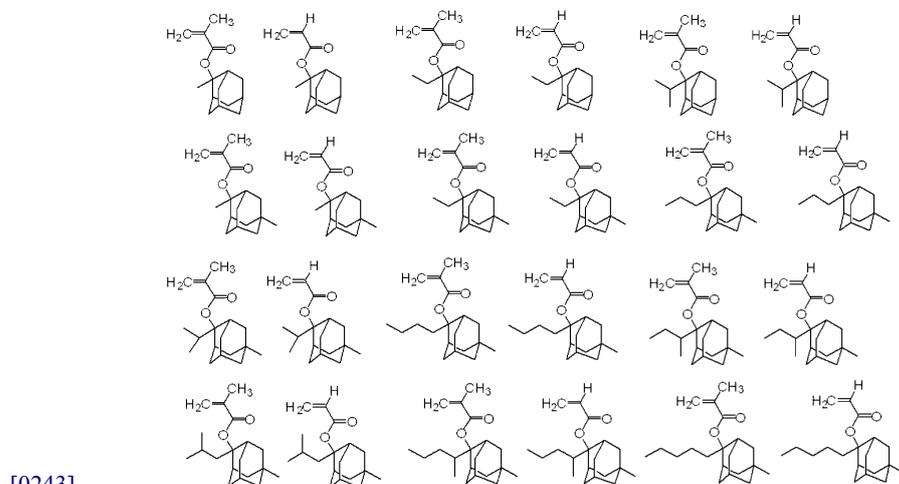
[0238] R^{a6} 및 R^{a7} 의 지방족 탄화수소기는 독립적으로 바람직하게는 C_1 내지 C_8 의 알킬기 또는 C_3 내지 C_{10} 의 지환식 탄화수소기이고, 더 바람직하게는 C_1 내지 C_8 의 알킬기 또는 C_3 내지 C_8 의 지환식 탄화수소기이고, 더욱더 바람직하게는 C_1 내지 C_6 의 알킬기 또는 C_3 내지 C_6 의 지환식 탄화수소기이다.

[0239] $m1$ 은 바람직하게는 0 내지 3의 정수이고, 더 바람직하게는 0 또는 1이다.

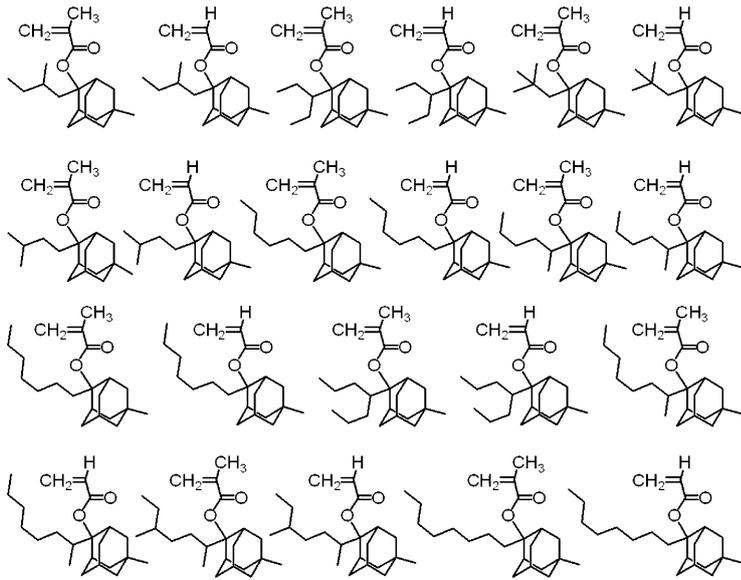
[0240] $n1$ 은 바람직하게는 0 내지 3의 정수이고, 더 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0241] $n1'$ 은 바람직하게는 0 또는 1이고, 더 바람직하게는 1이다.

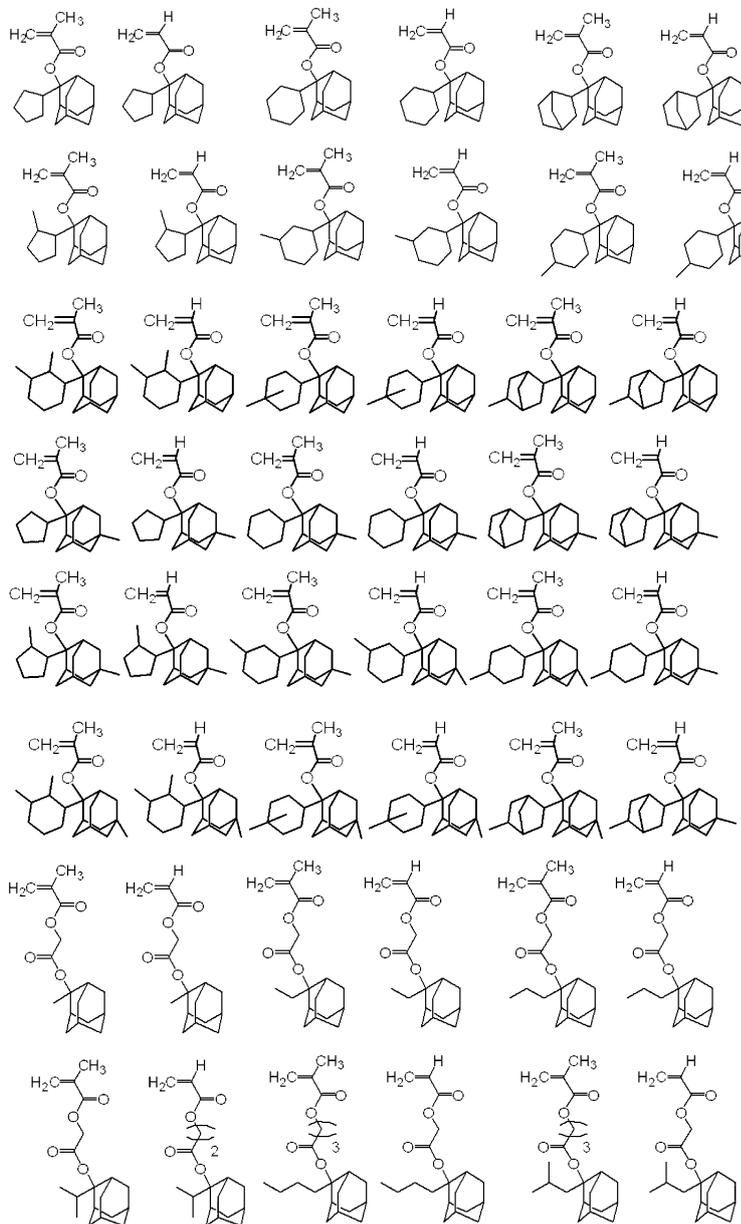
[0242] 단량체 (a1-1)의 예로는 하기의 기를 들 수 있다.



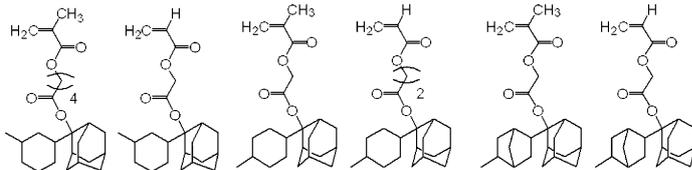
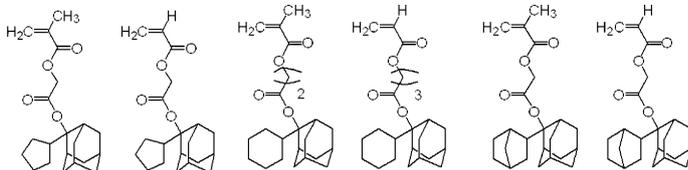
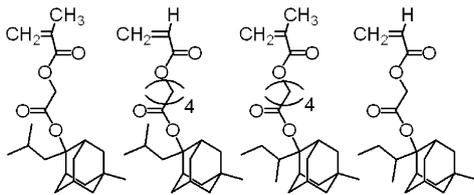
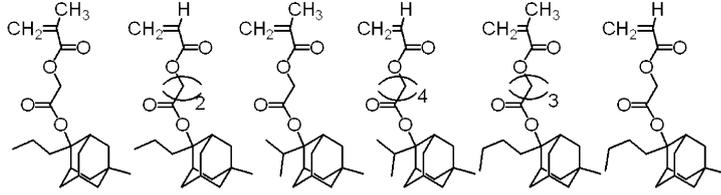
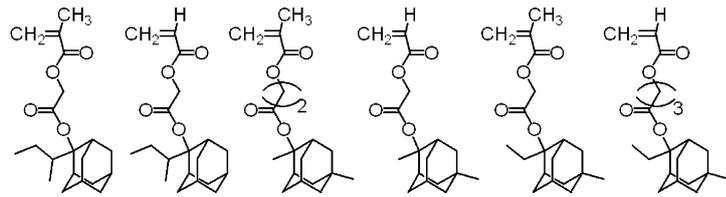
[0243]



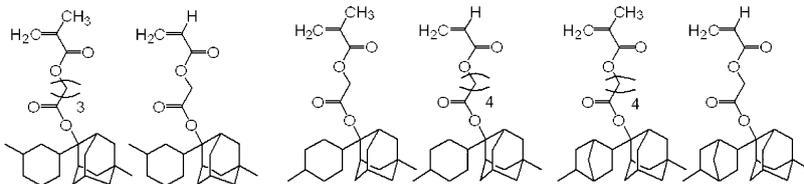
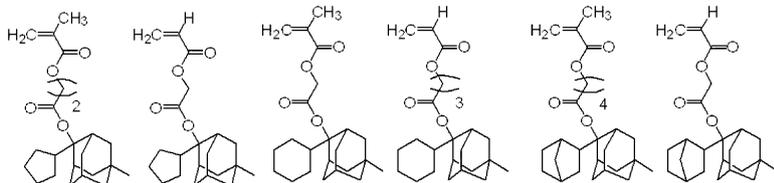
[0244]



[0245]



[0246]

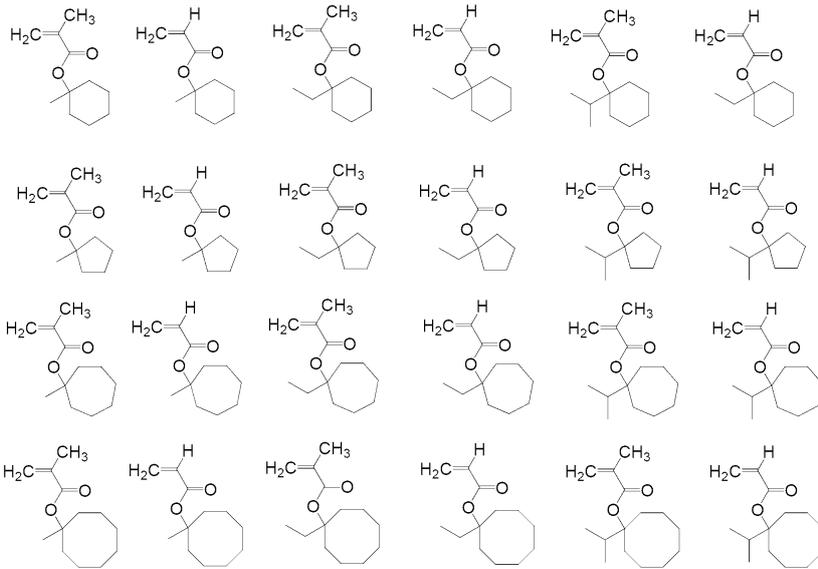


[0247]

[0248]

이들 중, 단량체 (a1-1)로서, 2-메틸아다만탄-2-일 (메트)아크릴레이트, 2-에틸아다만탄-2-일 (메트)아크릴레이트 및 2-이소프로필아다만탄-2-일 (메트)아크릴레이트가 바람직하고, 2-메틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트, 2-에틸아다만탄-2-일 메타크릴레이트 및 2-이소프로필아다만탄-2-일 메타크릴레이트가 더 바람직하다.

[0249] 단량체 (a1-2)로서 하기의 기를 들 수 있다.

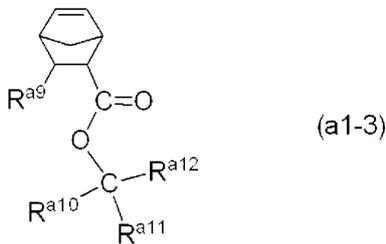


[0250]

[0251] 이들 중, 단량체 (a1-2)로서, 1-에틸시클로hex산-1-일 (메트)아크릴레이트가 바람직하고, 1-에틸시클로hex산-1-일 메타크릴레이트가 더 바람직하다.

[0252] 수지 (AA)가 단량체 (a1-1) 및/또는 단량체 (a1-2)로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 총 분율은 수지 (AA)의 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 10 내지 95 몰%, 바람직하게는 15 내지 90 몰%, 더 바람직하게는 20 내지 85 몰%이다.

[0253] 산불안정기 (1) 및 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체로는 하기 화학식 (a1-3)으로 표시되는 노르보르넨환을 갖는 단량체를 들 수 있다. 이러한 단량체를 이하 "단량체 (a1-3)"으로 칭한다.



[0254]

[0255] 식 중, R^{a9}는 수소 원자, 히드록시기를 가질 수도 있는 C₁ 내지 C₃의 알킬기, 카르복시기, 시아노기 또는 -COOR^{a13}을 나타내며,

[0256] R^{a13}은 C₁ 내지 C₂₀의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 여기에 함유된 하나 이상의 수소 원자는 히드록시기로 치환될 수 있고, 여기에 함유된 하나 이상의 -CH₂-는 -O- 또는 -CO-로 치환될 수 있고;

[0257] R^{a10} 내지 R^{a12}는 독립적으로 C₁ 내지 C₂₀의 지방족 탄화수소기를 나타내거나, 또는 R^{a10} 및 R^{a11}은 함께 결합하여 환을 형성할 수 있고, 여기에 함유된 하나 이상의 수소 원자는 히드록시기 등으로 치환될 수 있고, 여기에 함유된 하나 이상의 -CH₂-는 -O- 또는 -CO-로 치환될 수 있다.

[0258] R^{a9}의 히드록시기를 갖는 알킬기의 예로는 히드록시메틸 및 2-히드록시에틸기를 들 수 있다.

[0259] R^{a9}의 -COOR^{a13}기의 예로는 카르보닐기가 알콕시기에 결합한 기, 예를 들면 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐기를 들 수 있다.

[0260] R^{a10} 내지 R^{a12} 의 지방족 탄화수소기의 예로는 메틸, 에틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실, 히드록시시클로헥실, 옥소시클로헥실 및 아다만틸기를 들 수 있다.

[0261] R^{a10} , R^{a11} 및 여기에 결합된 탄소 원자와 함께 형성된 환의 예로는 시클로헥실 및 아다만틸기와 같은 지방족 탄화수소기를 들 수 있다.

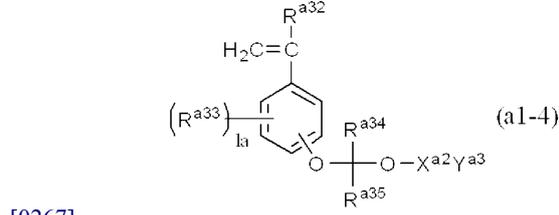
[0262] R^{a13} 의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 2-옥소-옥솔란-3-일 및 2-옥소-옥솔란-4-일기를 들 수 있다. R^{a13} 은 바람직하게는 C_1 내지 C_8 의 알킬 또는 C_3 내지 C_{20} 의 지환식 탄화수소기이다.

[0263] 노르보르넨환을 갖는 단량체 (a1-3)의 예로는, 예를 들면 tert-부틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트, 1-시클로헥실-1-메틸에틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트, 1-메틸시클로헥실 5-노르보르넨-2-카르복실레이트, 2-메틸-2-아다만탄-2-일 5-노르보르넨-2-카르복실레이트, 2-에틸-2-아다만탄-2-일 5-노르보르넨-2-카르복실레이트, 1-(4-메틸시클로헥실)-1-메틸에틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트, 1-(4-히드록시시클로헥실)-1-메틸에틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트, 1-메틸-(4-옥소시클로헥실)-1-에틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트, 및 1-(1-아다만탄-1-일)-1-메틸에틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트를 들 수 있다.

[0264] 단량체 (a1-3)으로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 수지는 부피가 큰 구조를 갖기 때문에 얻어지는 레지스트 조성물의 해상도를 향상시킬 수 있고, 또한 수지 (AA)의 주쇄로 도입된 경질의 노르보르넨환으로 인해 얻어진 레지스트 조성물의 드라이-에칭 내성을 향상시킬 수 있다.

[0265] 수지 (A)가 화학식 (a1-3)으로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 10 내지 95 몰%, 바람직하게는 15 내지 90 몰%, 더 바람직하게는 20 내지 85 몰%이다.

[0266] 산불안정기 (2) 및 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체 (a1)의 예로는 하기 화학식 (a1-4)로 표시되는 단량체를 들 수 있다. 이러한 단량체를 이하 "단량체 (a1-4)"로 칭한다.



[0267] 식 중, R^{a32} 는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 할로젠 원자를 가질 수도 있는 C_1 내지 C_6 의 알킬기를 나타내고;

[0269] R^{a33} 은 각 경우에 독립적으로 할로젠 원자, 히드록시기, C_1 내지 C_6 의 알킬기, C_1 내지 C_6 의 알콕시기, C_2 내지 C_4 의 아실기, C_2 내지 C_4 의 아실옥시기, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내고;

[0270] l 은 0 내지 4의 정수를 나타내고;

[0271] R^{a34} 및 R^{a35} 는 독립적으로 수소 원자 또는 C_1 내지 C_{12} 의 탄화수소기를 나타내고;

[0272] X^{a2} 는 단일 결합 또는 치환될 수도 있는 C_1 내지 C_{17} 의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 여기에 함유된 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, C_1 내지 C_6 의 알킬기, C_1 내지 C_6 의 알콕시기, C_2 내지 C_4 의 아실기 및 C_2 내지 C_4 의 아실옥시기로 치환될 수 있고, 여기에 함유된 하나 이상의 $-CH_2-$ 는 $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ 또는 $-N(R^c)-$ 로 치환될 수 있으며, R^c 는 수소 원자 또는 C_1 내지 C_6 의 알킬기를 나타내고;

[0273] Y^{a3} 은 C_1 내지 C_{18} 의 탄화수소기를 나타내고, 여기에 함유된 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, C_1 내지 C_6 의 알킬기, C_1 내지 C_6 의 알콕시기, C_2 내지 C_4 의 아실기, 및 C_2 내지 C_4 의 아실옥시기로 치환될 수 있다.

[0274] R^{a32} 의 할로젠 원자를 가질 수도 있는 알킬기의 예로는, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로-이소프로필, 퍼플루오로부틸, 퍼플루오로-sec-부틸, 퍼플루오로-tert-부틸, 퍼플루오로펜틸, 퍼플루오로헥실, 트리클로로메틸, 트리브로모메틸 및 트리요오도메틸기를 들 수 있다.

[0275] 알킬기, 알콕시기 등의 예로는 상기 기재한 예와 동일한 것을 들 수 있다.

[0276] 아실기의 예로는 아세틸, 프로피오닐 및 부티릴기를 들 수 있다.

[0277] 아실옥시기의 예로는, 아세틸옥시, 프로피오닐옥시 및 부티릴옥시기를 들 수 있다.

[0278] 화학식 (a1-4) 중, R^{a32} 및 R^{a33} 의 알킬기는 바람직하게는 C_1 내지 C_4 의 알킬기이고, 더 바람직하게는 C_1 내지 C_2 의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 메틸기이다.

[0279] R^{a33} 의 알콕시기는 바람직하게는 C_1 내지 C_4 의 알콕시기이고, 더 바람직하게는 C_1 내지 C_2 의 알콕시기이고, 더욱 바람직하게는 메톡시기이다.

[0280] R^{a34} 및 R^{a35} 의 탄화수소기의 예로는, 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기 중 임의의 것을 들 수 있다.

[0281] 지방족 기의 바람직한 예로는, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸 및 2-에틸헥실기를 들 수 있다.

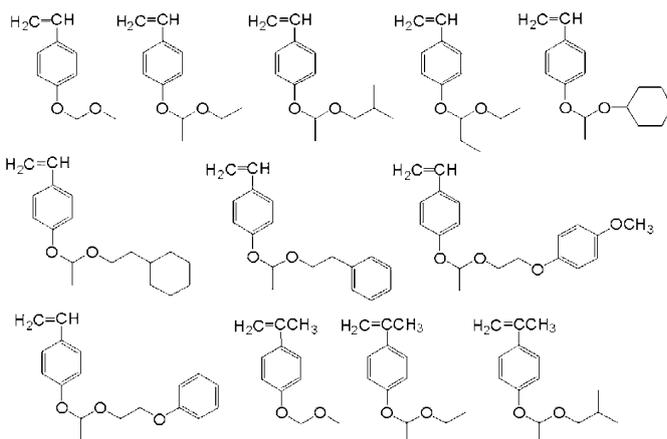
[0282] 지환식 탄화수소기의 바람직한 예로는, 시클로헥실, 아다만틸, 2-알킬-아다만탄-2-일, 1-(1-아다만탄-1-일)-1-알킬, 알칸-1-일 및 이소보르닐기와 같은 단환식 또는 다환식 포화 탄화수소기를 들 수 있다.

[0283] 방향족 탄화수소기의 바람직한 예로는 페닐, 나프틸, 안트라닐, p-메틸페닐, p-tert-부틸페닐, p-아다만틸페닐, 톨릴, 크실릴, 쿠메닐, 메시틸, 비페닐, 안트릴, 페난트릴, 2,6-디에틸페닐 및 2-메틸-6-에틸페닐기를 들 수 있다.

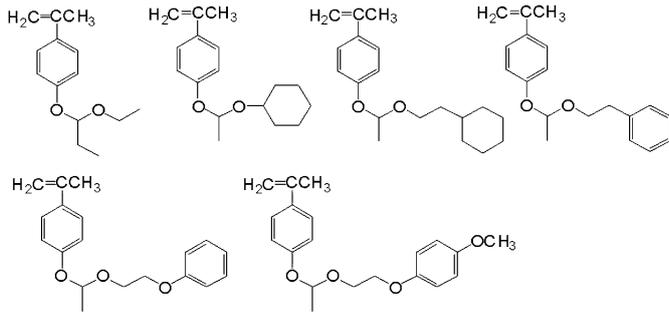
[0284] Y^{a3} 의 탄화수소기는 바람직하게는 C_1 내지 C_{18} 의 지방족 탄화수소기, C_3 내지 C_{18} 의 지환식 탄화수소기 및 C_6 내지 C_{18} 의 방향족 탄화수소기이다.

[0285] X^{a2} 및 Y^{a3} 에 임의로 치환될 수 있는 치환기의 바람직한 예로는 히드록시기를 들 수 있다.

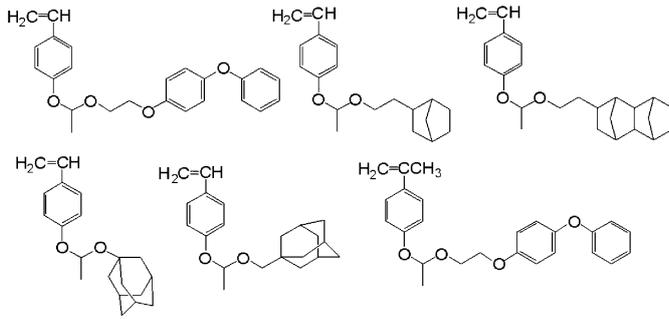
[0286] 화학식 (a1-4)로 표시되는 단량체의 예로는 하기 단량체를 들 수 있다.



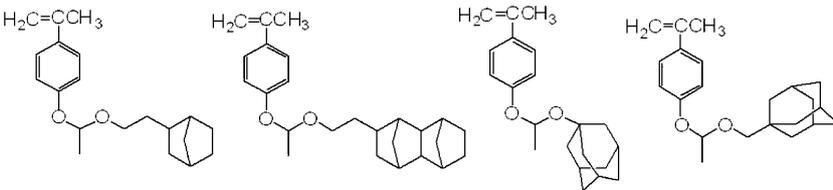
[0287]



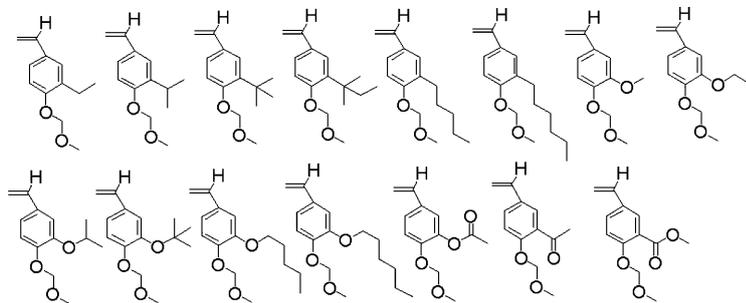
[0288]



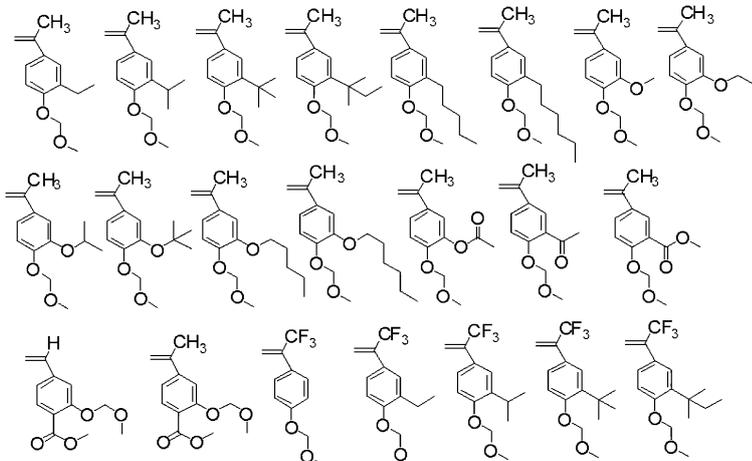
[0289]



[0290]



[0291]



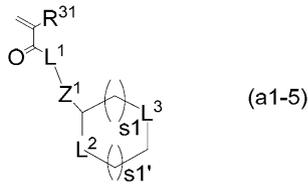
[0292]

[0293]

수지 (AA)가 화학식 (a1-4)로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 10 내지 95 몰%이고, 바람직하게는 15 내지 90 몰%이고,

더 바람직하게는 20 내지 85 몰%이다.

[0294] 산불안정기 (2) 및 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체의 예로는, 하기 화학식 (a1-5)로 표시되는 단량체를 들 수 있다. 이러한 단량체를 이하 "단량체 (a1-5)"로 칭한다.



[0295]

[0296] 식 중, R³¹은 수소 원자, 할로겐 원자 또는 할로겐 원자를 가질 수도 있는 C₁ 내지 C₆의 알킬기를 나타내고;

[0297] L¹ 내지 L³은 독립적으로 *-O-, *-S- 또는 *-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-를 나타내며, k1은 1 내지 7의 정수를 나타내고, *는 카르보닐기 (-CO-)에 대한 결합을 나타내고;

[0298] s1은 1 내지 4의 정수를 나타내고;

[0299] s1'은 0 내지 4의 정수를 나타내고;

[0300] Z¹은 단일 결합 또는 C₁ 내지 C₆의 알칸디일기를 나타내고, 알칸디일기 중 함유된 -CH₂-는 -O- 또는 -CO-로 치환될 수 있다.

[0301] 화학식 (a1-5) 중, R³¹은 바람직하게는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고;

[0302] L¹은 바람직하게는 -O-이고;

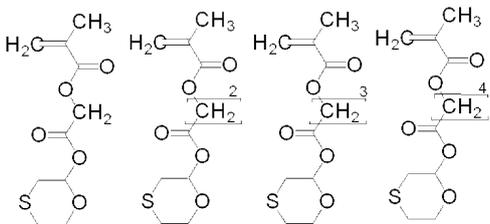
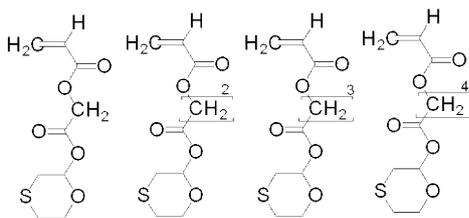
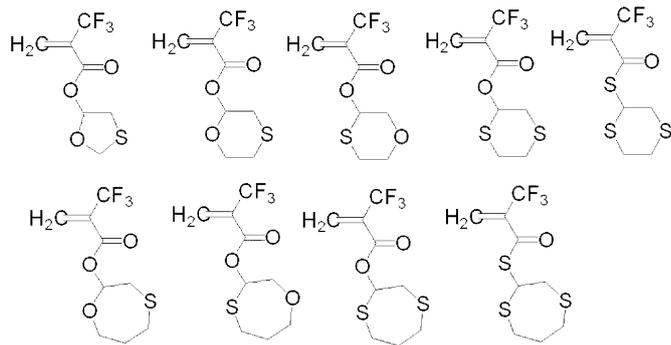
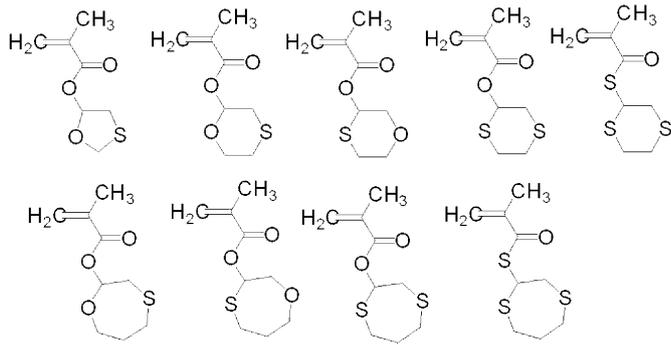
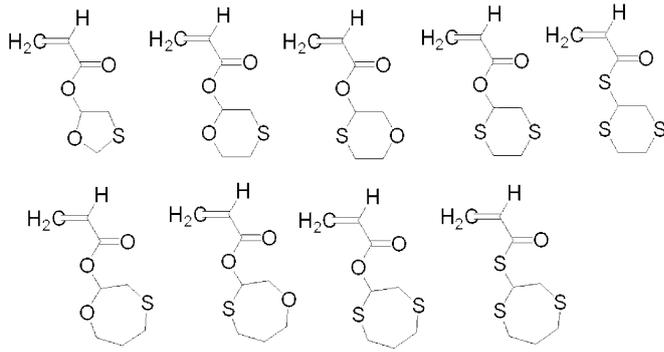
[0303] L² 및 L³은 독립적으로 바람직하게는 *-O- 또는 *-S-, 더 바람직하게는 하나는 -O-이며 다른 하나는 -S-이고;

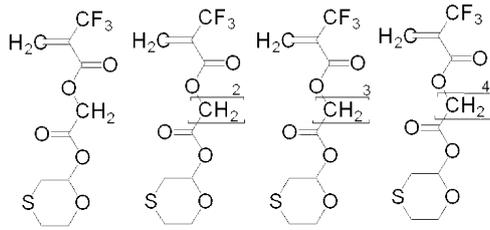
[0304] s1은 바람직하게는 1이고;

[0305] s1'은 바람직하게는 0 내지 2의 정수이고;

[0306] Z¹은 바람직하게는 단일 결합 또는 -CH₂-CO-O-이다.

[0307] 화학식 (a1-5)로 표시되는 화합물의 예로는, 하기 화합물을 들 수 있다.



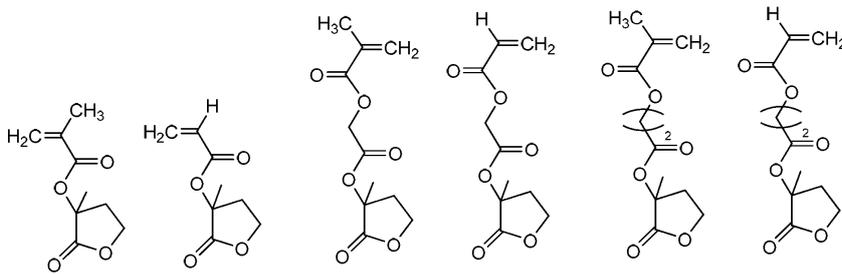


[0313]

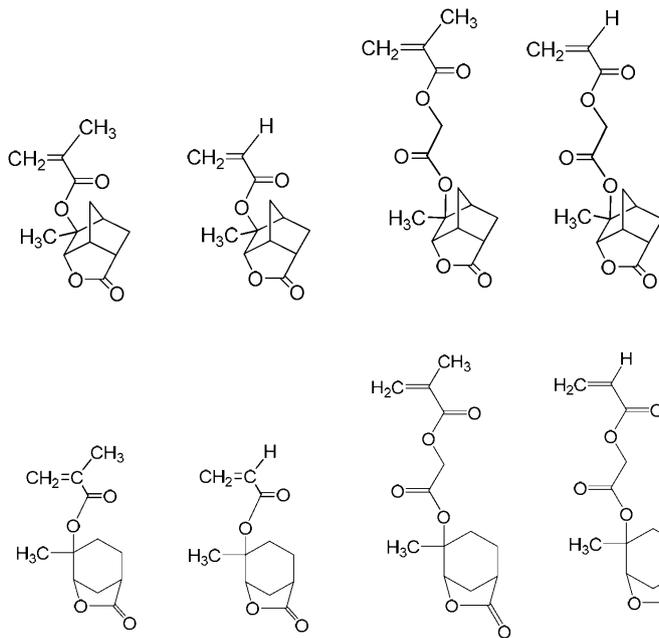
[0314] 수지 (AA)가 화학식 (a1-5)로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 10 내지 95 몰%이고, 바람직하게는 15 내지 90 몰%이고, 더 바람직하게는 20 내지 85 몰%이다.

[0315] 또한, 산불안정기 (1) 및 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체 (a1)을 수지 (AA)에 사용할 수 있다.

[0316] 이러한 또다른 단량체의 구체예로는 하기 단량체를 들 수 있다.



[0317]



[0318]

[0319]

[0320] 수지 (AA)가 다른 산불안정 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 10 내지 95 몰%이고, 바람직하게는 15 내지 90 몰%이고, 더 바람직하게는 20 내지 85 몰%이다.

[0321] <산안정 단량체>

[0322] 수지 (AA)는 바람직하게는 화합물 (a), 산불안정기를 갖는 단량체 (a1) 및 산불안정기를 갖지 않는 단량체 (이하, "산안정 단량체 (acid-stable monomer)"로서 칭함)의 공중합체이다.

[0323] 수지 (AB)는 바람직하게는 화합물 (a)와 산안정 단량체의 공중합체이다.

[0324] 산안정 단량체는 단독 화합물로 또는 2종 이상의 화합물의 혼합물로 사용할 수 있다.

[0325] 수지 (AA)가 산안정 단량체를 사용하여 제조되는 경우, 산안정 단량체의 분율은 산불안정 단량체 (a1)의 양을

기준으로 조정할 수 있다. 예를 들면, [산불안정 단량체 (a1)]:[산안정 단량체]의 비는 바람직하게는 10 내지 80 몰%:90 내지 20 몰%, 더 바람직하게는 20 내지 60 몰%:80 내지 40 몰%이다.

[0326] 아다만틸기를 갖는 단량체를 단량체 (a1)로서 사용하는 경우, 아다만틸기를 갖는 단량체 (특히, 산불안정기를 갖는 단량체 (a1-1))의 분율은 산불안정기를 갖는 단량체 (a1)에 대하여 바람직하게는 15 몰% 이상이다. 상기 범위 내에서 아다만틸기를 갖는 단량체의 몰 비율이 증가할수록, 얻어진 레지스트의 드라이 에칭 내성이 향상된다. 산불안정 단량체 및 산안정 단량체의 분율을 최적화하는 경우, 화합물 (a)는 산안정 단량체로서 카운팅할 수 있다.

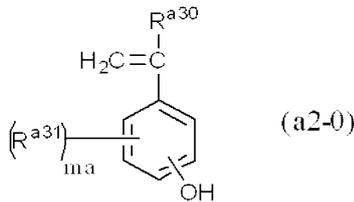
[0327] 산안정 단량체로서, 히드록시기 또는 락톤환을 갖는 단량체가 바람직하다. 히드록시기를 갖는 산안정 단량체 (이하 이러한 산안정 단량체를 "산안정 단량체 (a2)"로 칭함) 또는 락톤환을 갖는 산안정 단량체 (이하 이러한 산안정 단량체를 "산안정 단량체 (a3)"으로 칭함)로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 수지가 사용되는 경우, 기관에 대한 레지스트의 접착성 및 레지스트의 해상성이 향상되는 경향이 있다.

[0328] <산안정 단량체 (a2)>

[0329] 산안정 단량체 (a2)는 바람직하게는 레지스트 패턴의 제조시에 노광 광원의 종류에 따라 선택된다.

[0330] 즉, KrF 엑시머 레이저 리소그래피 (248 nm), 또는 전자빔 또는 EUV광과 같은 고에너지 조사를 레지스트 조성물에 사용하는 경우, 히드록시스티렌과 같은 페놀성 히드록시기를 갖는 산안정 단량체 (a2-0)을 히드록시기를 갖는 산안정 단량체 (a2)로서 사용하는 것이 바람직하다. ArF 엑시머 레이저 리소그래피 (193 nm), 즉 단파장의 엑시머 레이저 리소그래피를 사용하는 경우, 화학식 (a2-1)로 표시되는 히드록시 아다만틸기를 갖는 산안정 단량체 (a2)를 히드록시기를 갖는 산안정 단량체로서 사용하는 것이 바람직하다. 히드록시기를 갖는 산안정 단량체 (a2)는 단독 화합물로 또는 2종 이상의 화합물의 혼합물로 사용할 수 있다.

[0331] 페놀성 히드록시기를 갖는 산안정 단량체 (a2)의 예로는, p- 또는 m-히드록시스티렌과 같은 화학식 (a2-0)으로 표시되는 스티렌 단량체 (이하 이러한 단량체를 "산안정 단량체 (a2-0)"으로 칭함)를 들 수 있다.



[0332]

[0333] 식 중, R^{a30}은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 할로젠 원자를 가질 수도 있는 C₁ 내지 C₆의 알킬기를 나타내고;

[0334] R^{a31}은 각 경우에 독립적으로 할로젠 원자, 히드록시기, C₁ 내지 C₆의 알킬기, C₁ 내지 C₆의 알콕시기, C₂ 내지 C₄의 아실기, C₂ 내지 C₄의 아실옥시기, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내고;

[0335] ma는 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

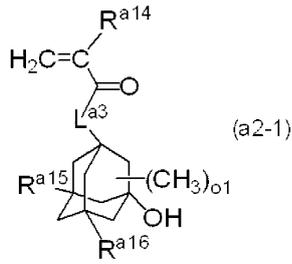
[0336] 화학식 (a2-0) 중, R^{a30}의 할로젠 원자를 갖는 알킬기의 예로는 화학식 (a1-4)의 R^{a32}에 기재한 예와 동일한 것을 들 수 있다.

[0337] R^{a30} 및 R^{a31}의 알킬기는 바람직하게는 C₁ 내지 C₄의 알킬기, 더 바람직하게는 C₁ 내지 C₂ 알킬기, 더욱 바람직하게는 메틸기이다.

[0338] R^{a31}의 알콕시기는 바람직하게는 C₁ 내지 C₄의 알콕시기이고, 더 바람직하게는 C₁ 내지 C₂의 알콕시기이고, 더욱 바람직하게는 메톡시기이다.

[0339] ma는 바람직하게는 0, 1 또는 2이고, 더 바람직하게는 0 또는 1이고, 더욱더 바람직하게는 0이다.

[0340] 수지 (A)가 산안정 단량체 (a2-0)을 이용하여 제조되는 경우, 페놀성 히드록시기가 보호기로 보호된 단량체를 사용할 수 있다. 이러한 보호기는 산 또는 염기와의 접촉을 통해 탈보호될 수 있는 기일 수 있다. 보호기로 보호된 페놀성 히드록시기는 산 또는 염기와의 접촉을 통해 탈보호되기 때문에, 산안정 단량체 (a2-0)을 용이하



[0348]

[0349] 식 중, L^{a3}은 바람직하게는 *-O- 또는 *-O-(CH₂)_{k2}-CO-O-이며, k2는 1 내지 7의 정수를 나타내고, *는 카르보닐기 (-CO-)에 대한 결합을 나타내고;

[0350] R^{a14}는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0351] R^{a15} 및 R^{a16}은 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 히드록시기를 나타내고;

[0352] o1은 0 내지 10의 정수를 나타낸다.

[0353] 화학식 (a2-1) 중, L^{a3}은 바람직하게는 *-O-, *-O-(CH₂)_{k2'}-CO-O-이며, 여기서 k2'는 1 내지 4의 정수를 나타내고, 더 바람직하게는 *-O-이고;

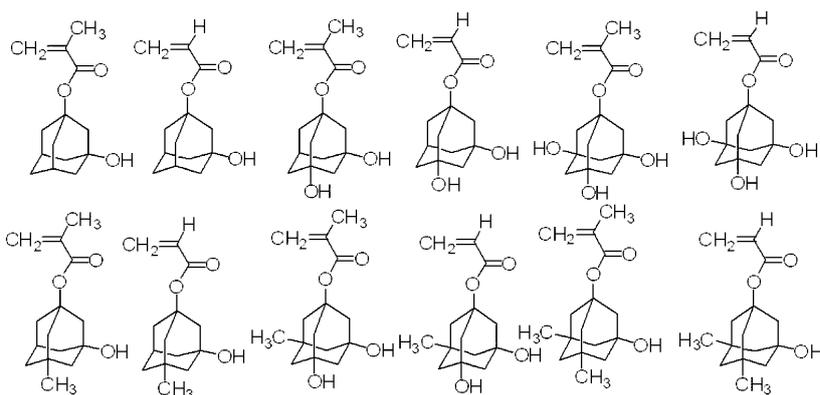
[0354] R^{a14}는 바람직하게는 메틸기이다.

[0355] R^{a15}는 바람직하게는 수소 원자이다.

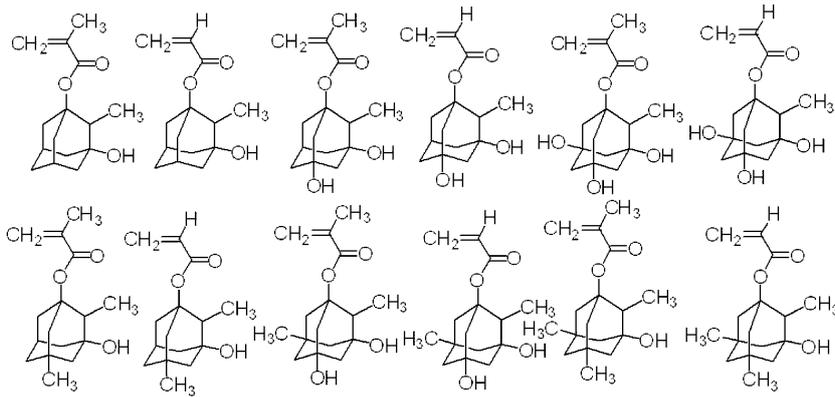
[0356] R^{a16}은 바람직하게는 수소 원자 또는 히드록시기이다.

[0357] o1은 바람직하게는 0 내지 3의 정수, 더 바람직하게는 0 또는 1의 정수이다.

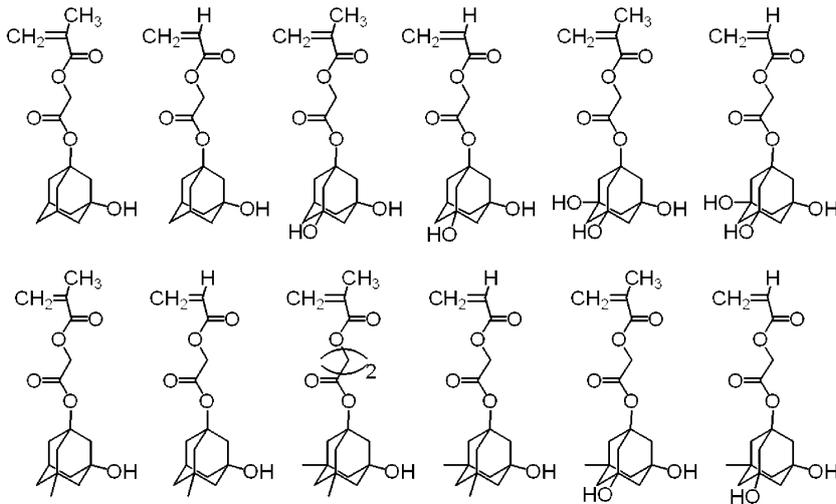
[0358] 히드록시 아다만틸기를 갖는 산안정 단량체 (a2-1)의 예는 하기 단량체를 들 수 있다. 이들 중, 3-히드록시 아다만탄-1-일 (메트)아크릴레이트, 3,5-디히드록시아다만탄-1-일 (메트)아크릴레이트 및 1-(3,5-디히드록시아다만탄-1-일 옥시카르보닐) 메틸 (메트)아크릴레이트가 바람직하고, 3-히드록시아다만탄-1-일 (메트)아크릴레이트 및 3,5-디히드록시아다만탄-1-일 (메트)아크릴레이트가 더 바람직하고, 3-히드록시아다만탄-1-일 메타크릴레이트 및 3,5-디히드록시아다만탄-1-일 메타크릴레이트가 더욱 바람직하다.



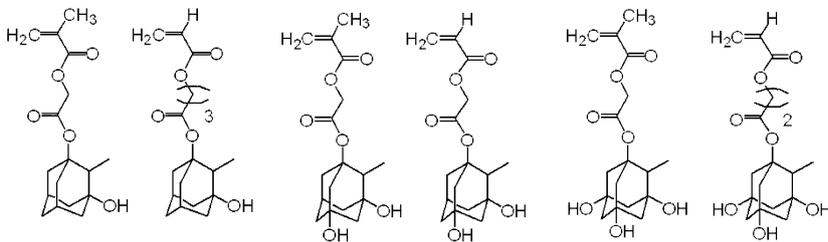
[0359]



[0360]



[0361]



[0362]

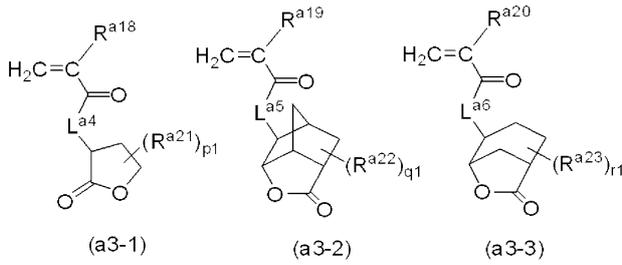
[0363] 수지 (AA)가 화학식 (a2-1)로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 3 내지 45 몰%, 바람직하게는 5 내지 40 몰%, 더 바람직하게는 5 내지 35 몰%이다.

[0364] 수지 (AB)가 화학식 (a2-1)로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AB)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 3 내지 45 몰%, 바람직하게는 5 내지 40 몰%, 더 바람직하게는 5 내지 35 몰%이다.

[0365] <산안정 단량체 (a3)>

[0366] 산안정 단량체 (a3) 중에 포함되는 락톤환은 β -프로피오락톤환, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤과 같은 단환식 화합물, 또는 단환식 락톤환과 다른 환의 축합환일 수 있다. 이들 중, γ -부티로락톤 및 γ -부티로락톤과 다른 환의 축합환이 바람직하다.

[0367] 락톤환을 갖는 산안정 단량체 (a3)의 예로는, 하기 화학식 (a3-1), 화학식 (a3-2) 또는 (a3-3) 중 임의의 것으로 표시되는 단량체를 들 수 있다. 이들 단량체는 단독 화합물로 또는 2종 이상의 화합물의 혼합물로 사용할 수 있다.



[0368]

[0369] 식 중, L^{a4} 내지 L^{a6} 은 독립적으로 $*-O-$ 또는 $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ 를 나타내며, $k3$ 은 1 내지 7의 정수를 나타내고, $*$ 는 카르보닐기에 대한 결합을 나타내고;

[0370] R^{a18} 내지 R^{a20} 은 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0371] R^{a21} 은 C_1 내지 C_4 의 알킬기를 나타내고;

[0372] R^{a22} 및 R^{a23} 은 독립적으로 카르복시기, 시아노기 또는 C_1 내지 C_4 의 알킬기를 나타내고;

[0373] $p1$ 은 0 내지 5의 정수를 나타내고;

[0374] $q1$ 및 $r1$ 은 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

[0375] 화학식 (a3-1) 내지 (a3-3) 중, L^{a4} 내지 L^{a6} 은 독립적으로 바람직하게는 $*-O-$, $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ 이며, 여기서 $k3'$ 은 1 내지 4의 정수를 나타내고, 더 바람직하게는 $*-O-$ 이다.

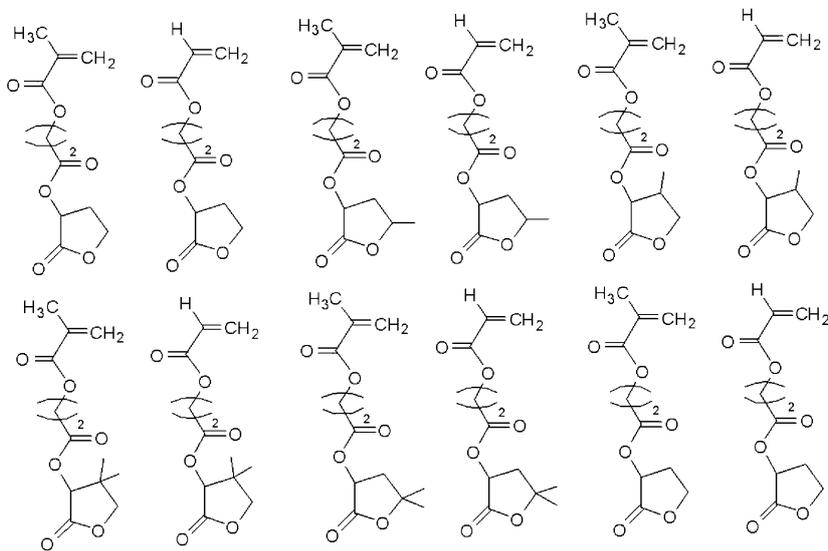
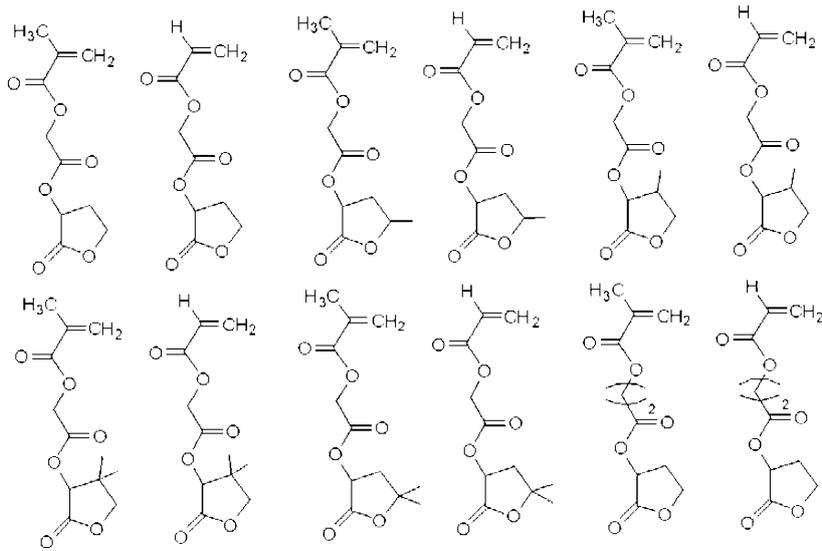
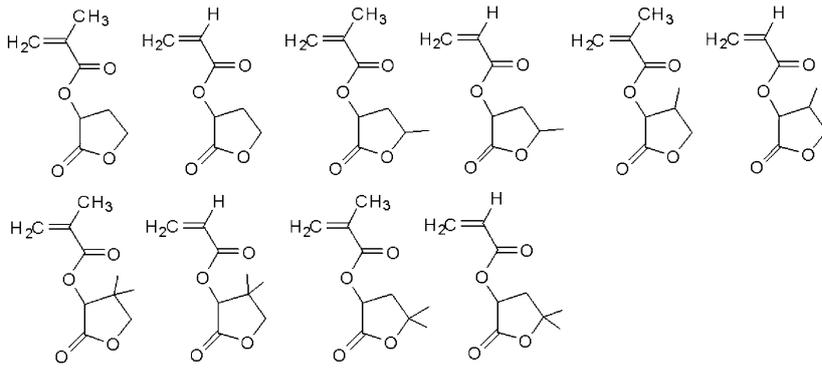
[0376] R^{a18} 내지 R^{a20} 은 바람직하게는 메틸기이다.

[0377] R^{a21} 은 바람직하게는 메틸기이다.

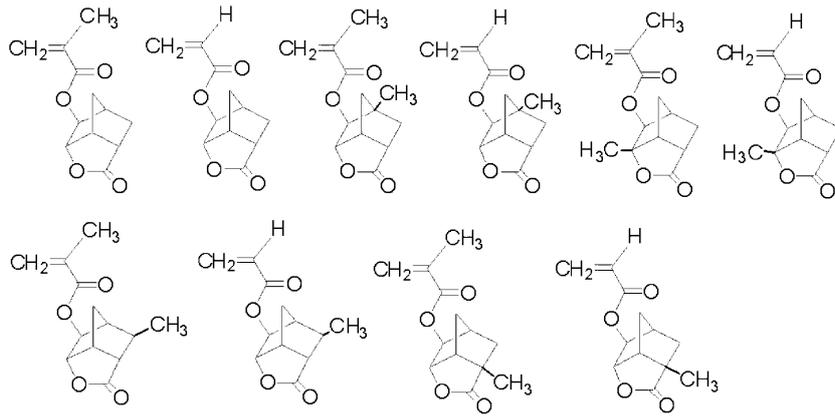
[0378] R^{a22} 및 R^{a23} 은 독립적으로 바람직하게는 카르복시기, 시아노기 또는 메틸기이다.

[0379] $p1$, $q1$ 및 $r1$ 은 독립적으로 바람직하게는 0 내지 2의 정수이고, 더 바람직하게는 0 또는 1이다.

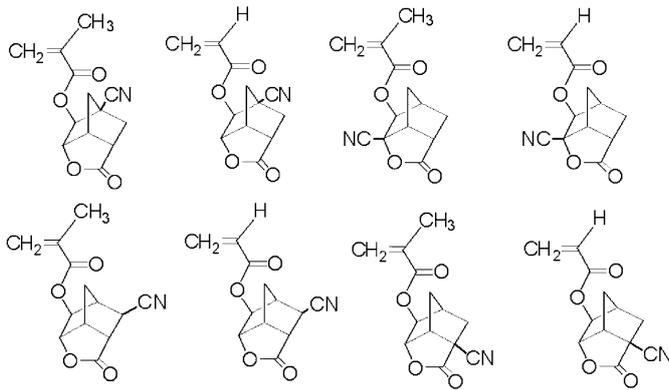
[0380] γ -부티로락톤환을 갖는 산안정 단량체 (a3-1)의 예로는 하기 단량체를 들 수 있다.



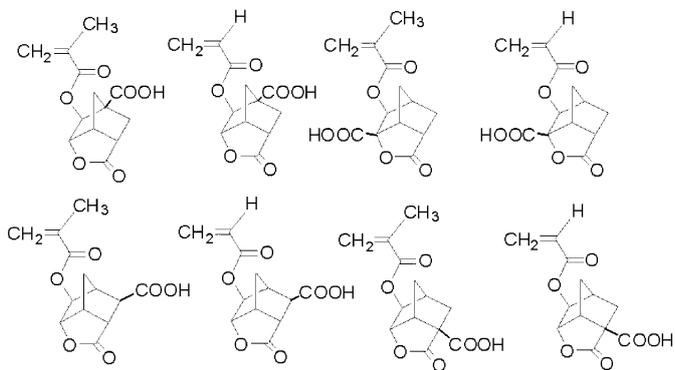
[0384] γ -부티로락톤환 및 노르보르넨환을 갖는 화학식 (a3-2)로 표시되는 산안정 단량체의 예로는 하기 단량체를 들 수 있다.



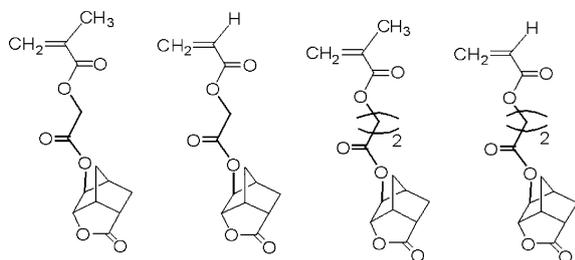
[0385]



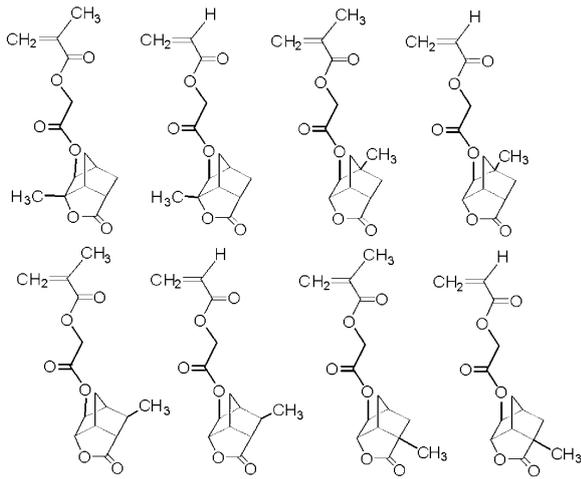
[0386]



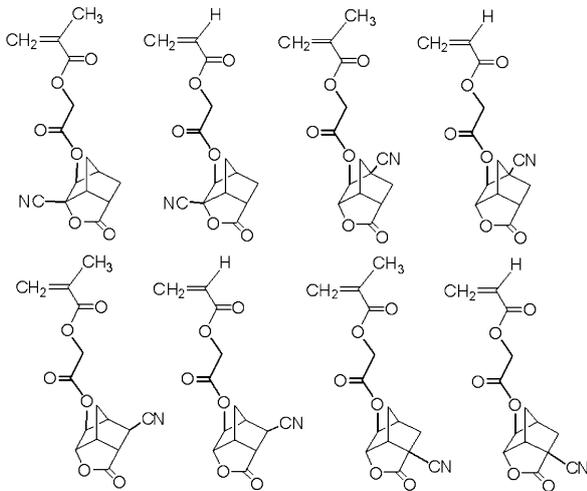
[0387]



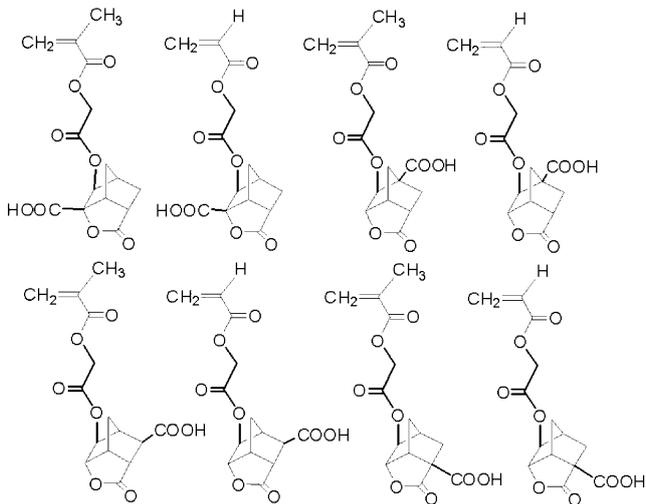
[0388]



[0389]

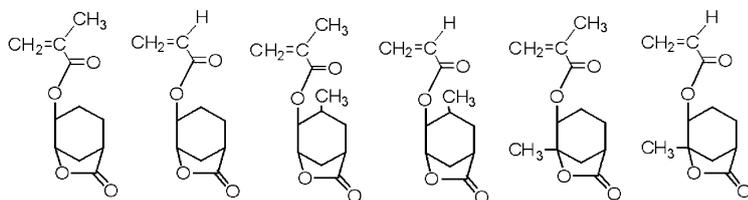


[0390]

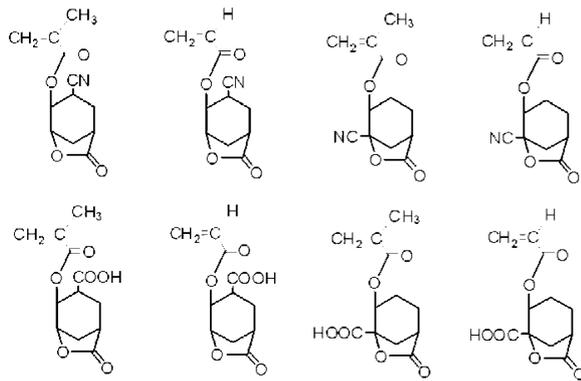


[0391]

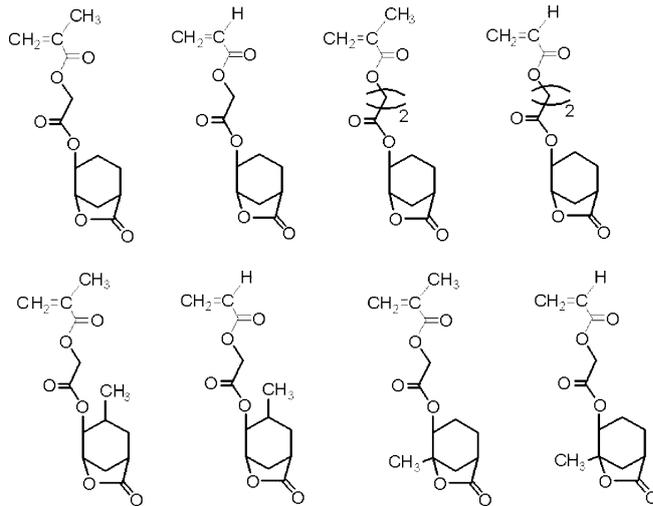
[0392] γ -부티로락톤환과 시클로헥산환의 축합환을 갖는 화학식 (a3-3)으로 표시되는 산안정 단량체의 예로는 하기 단량체를 들 수 있다.



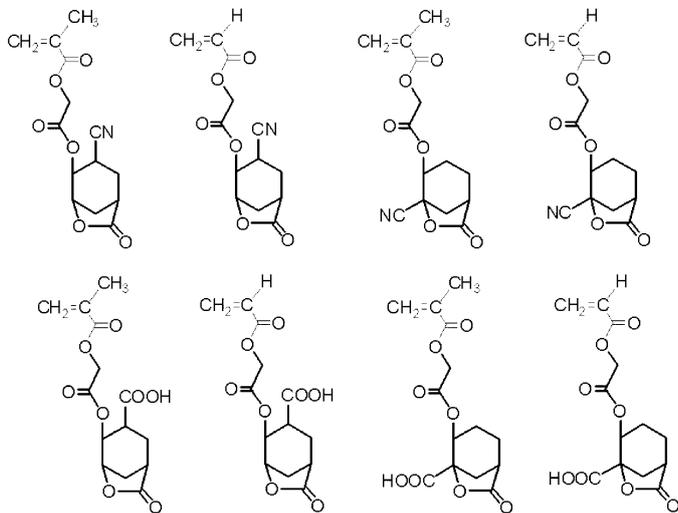
[0393]



[0394]



[0395]



[0396]

[0397] 락톤환을 갖는 산안정 단량체 (a3) 중, (5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-2-일) (메트)아크릴레이트, 테트라히드로-2-옥소-3-푸릴 (메트)아크릴레이트, 및 2-(5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-2-일옥시)-2-옥소에틸 (메트)아크릴레이트가 바람직하고, (메트)아크릴레이트 화합물이 더 바람직하다.

[0398] 수지 (AA)가 화학식 (a3-1)로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위, 화학식 (a3-2)로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위 및/또는 화학식 (a3-3)으로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 각각 수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 5 내지 50 몰%, 바람직하게는 10 내지 40 몰%, 더 바람직하게는 15 내지 40 몰%이다.

[0399] 수지 (AA)가 락톤환을 갖는 산안정 단량체 (a3)으로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 총 분율은

수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 바람직하게는 5 내지 60 몰%, 더 바람직하게는 15 내지 55 몰%이다.

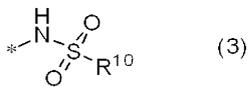
[0400] 수지 (AB)가 화학식 (a3-1)으로 표시되는 산안정 단량체로부터 유도되는 구조 단위, 화학식 (a3-2)로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위 및/또는 화학식 (a3-3)으로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 각각 수지 (AB)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 5 내지 50 몰%, 바람직하게는 10 내지 40 몰%, 더 바람직하게는 15 내지 40 몰%이다.

[0401] 수지 (AB)가 락톤환을 갖는 산안정 단량체 (a3)으로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 총 분율은 수지 (AB)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 바람직하게는 5 내지 60 몰%, 더 바람직하게는 15 내지 55 몰%이다.

[0402] <산안정 단량체 (a4)>

[0403] 산안정 단량체 (a4) 및 산안정 단량체 (a5)를 수지 (AA)의 제조에 사용할 수 있다.

[0404] 산안정 단량체 (a4)는 하기 화학식 (3)으로 표시되는 기를 갖는다.



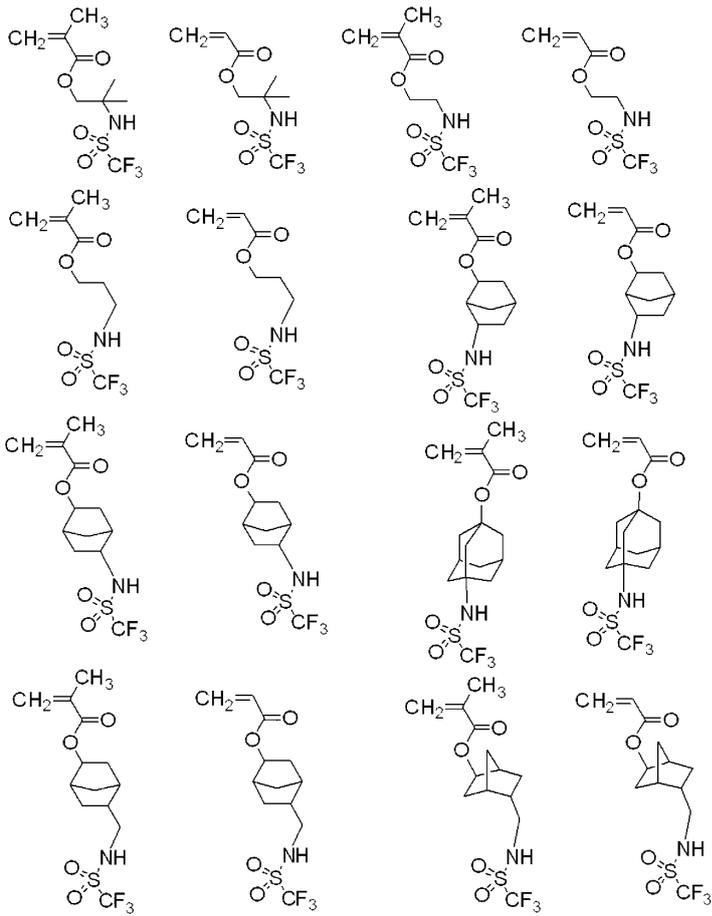
[0405]

[0406] 식 중, R¹⁰은 C₁ 내지 C₆의 불소화 알킬기를 나타낸다.

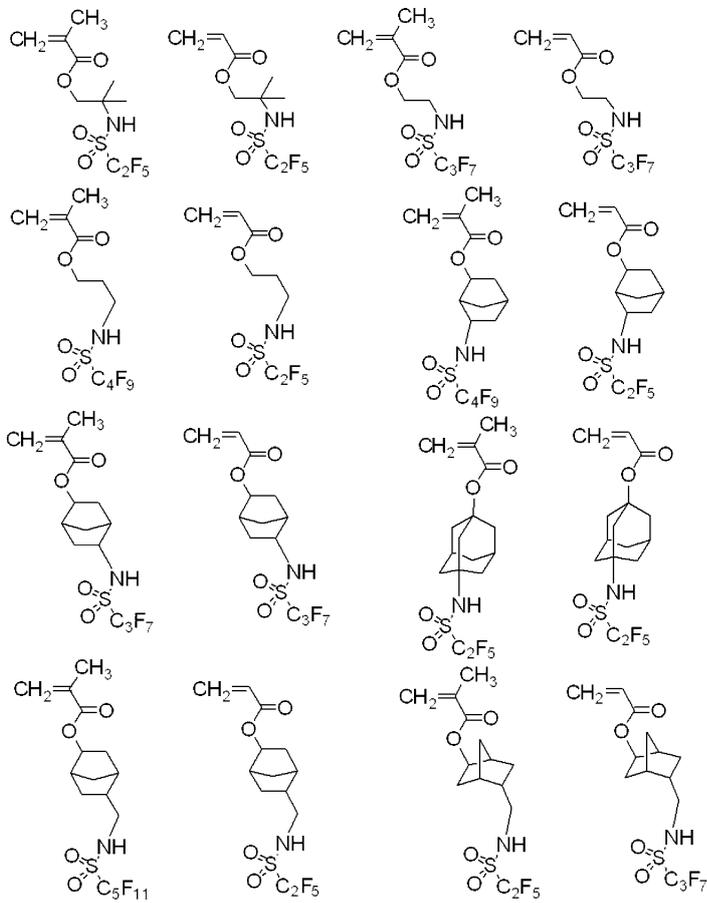
[0407] R¹⁰의 불소화 알킬기의 예로는 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 1,1-디플루오로에틸, 2,2-디플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 퍼플루오로에틸, 1,1,2,2-테트라플루오로프로필, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로필, 퍼플루오로에틸메틸, 1-(트리플루오로메틸)-1,2,2,2-테트라트리플루오로에틸, 퍼플루오로프로필, 1,1,2,2-테트라플루오로부틸, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로부틸, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸, 퍼플루오로부틸, 1,1-비스(트리플루오로)메틸-2,2,2-트리플루오로에틸, 2-(퍼플루오로프로필)에틸, 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로펜틸, 퍼플루오로펜틸, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-데카플루오로펜틸, 1,1-비스(트리플루오로메틸)-2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필, 2-(퍼플루오로부틸)에틸, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-데카플루오로헥실, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-도데카플루오로헥실, 퍼플루오로펜틸메틸 및 퍼플루오로헥실기를 들 수 있다.

[0408] R¹⁰의 불소화 알킬기는 바람직하게는 1 내지 4의 탄소수를 가지며, 더 바람직하게는 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸 및 퍼플루오로프로필기이고, 더욱 바람직하게는 트리플루오로메틸기이다.

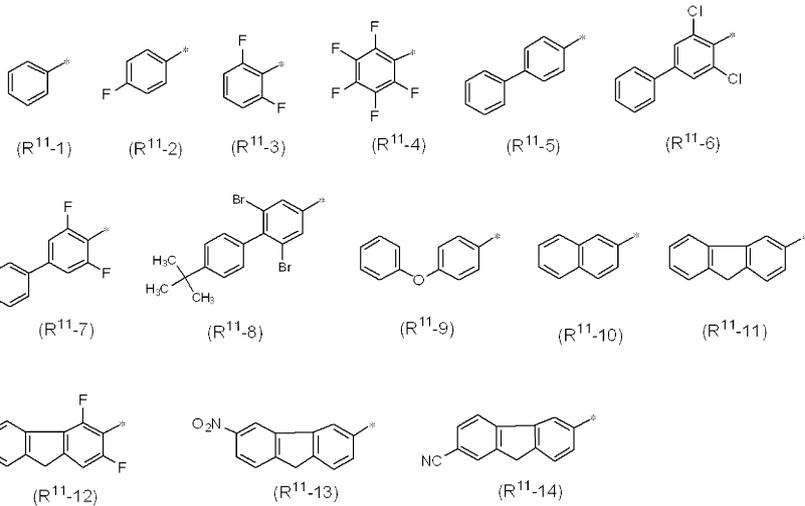
[0409] 화학식 (a4)로 표시되는 기를 갖는 산안정 단량체 (a4)의 구체예로는 하기의 단량체를 들 수 있다.



[0410]



[0411]



[0425]

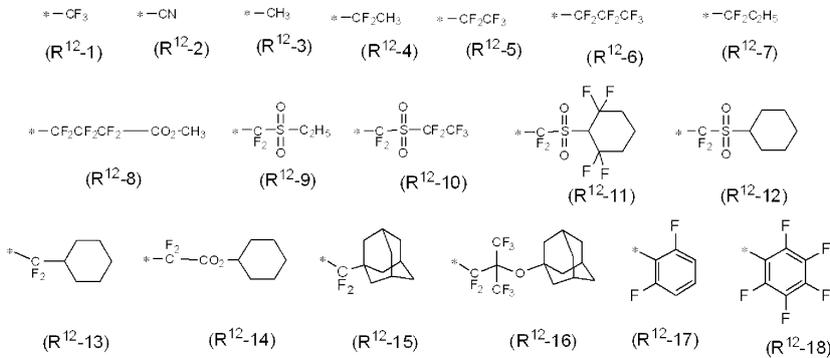
[0426] R^{12} 의 탄화수소기는 직쇄상 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기 중 어느 것일 수 있다.

[0427] 지방족 탄화수소기의 통상적인 예는 알킬기이며, 알킬기의 예로는 상기 기재되어 있는 기와 동일한 기를 들 수 있다.

[0428] 지환식 탄화수소기의 예로는 상기 기재되어 있는 동일한 기를 들 수 있다.

[0429] R^{12} 가 지방족 탄화수소기 또는 지환식 탄화수소기인 경우, 이들은 헤테로원자를 함유할 수 있다. 헤테로원자의 예로는 할로겐 원자, 황 원자, 산소 원자 및 질소 원자를 들 수 있고, 술폰닐기 및 카보닐기와 같은 연결기의 배열을 포함할 수 있다.

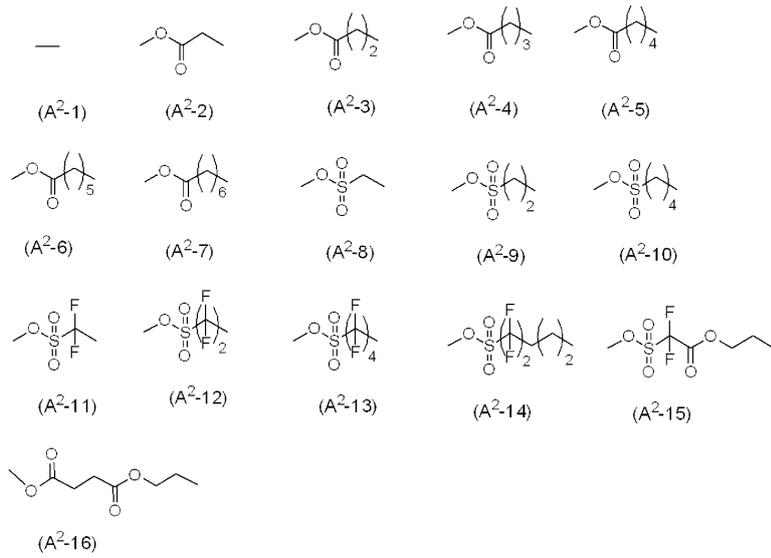
[0430] 이와 같은 헤테로원자를 함유하는 R^{12} 의 구체예로는 하기의 기를 들 수 있다.



[0431]

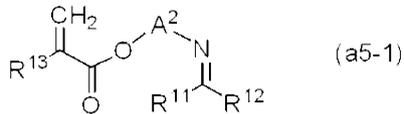
[0432] R^{12} 가 방향족 탄화수소기인 경우, 그의 구체예로는 R^{11} 과 동일한 예를 들 수 있다.

[0433] A^2 의 구체예로는 하기의 기를 들 수 있다.



[0434]

[0435] 화학식 (4)로 표시되는 기를 함유하는 산안정 단량체 (a5)로는 하기 화학식 (a5-1)로 표시되는 산안정 단량체를 들 수 있다.

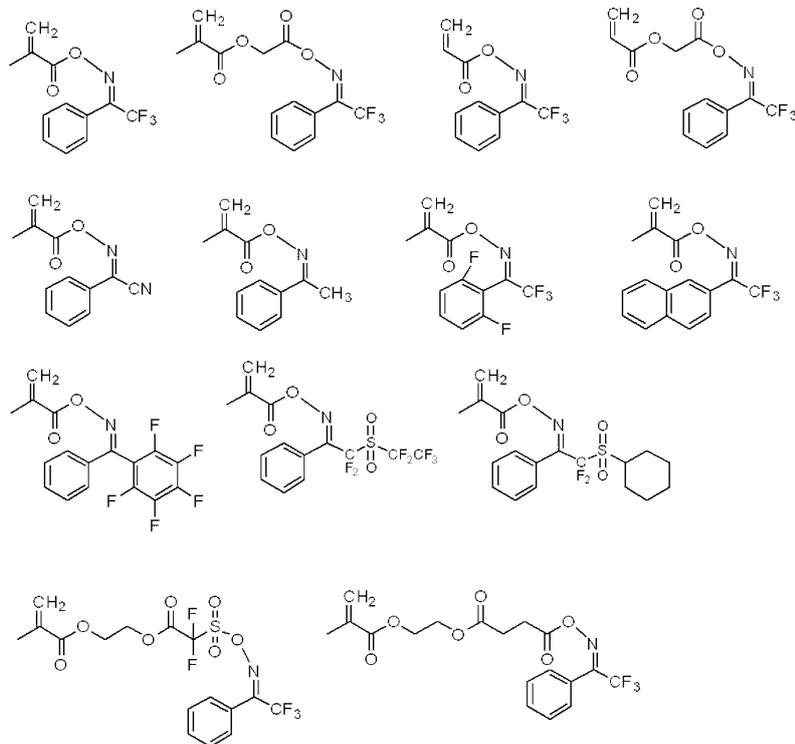


[0436]

[0437] 식 중, R¹³은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0438] R¹¹, R¹² 및 A²는 상기에 기재된 정의와 동일하다.

[0439] 산안정 단량체 (a5-1)의 구체예로는 하기 단량체를 들 수 있다.



[0440]

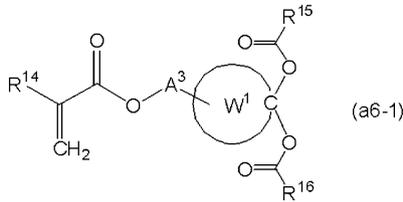
[0441] 수지 (AA)가 화학식 (a5-1)로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 1 내지 30 몰%, 바람직하게는 3 내지 25 몰%, 더 바람직

하계는 5 내지 20 몰%이다.

[0442] 수지 (AB)가 화학식 (a5-1)로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AB)를 구성하는 총 구조 단위 (100 몰%)에 대하여 일반적으로 5 내지 90 몰%, 바람직하게는 10 내지 80 몰%, 더 바람직하게는 20 내지 70 몰%이다.

[0443] <산안정 단량체 (a6)>

[0444] 산안정 단량체 (a6)은 하기 화학식 (a6-1)으로 표시되는 단량체이다.



[0445]

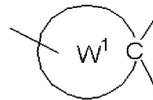
[0446] 식 중, 환 W¹은 C₃ 내지 C₃₆의 지환식 탄화수소기를 나타내고;

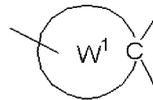
[0447] A³은 단일 결합 또는 C₁ 내지 C₁₇의 2개의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 지방족 탄화수소기 중 함유된 -CH₂-는 -O- 또는 -CO-로 치환될 수 있되, 단 -O-에 결합한 원자는 탄소 원자이고;

[0448] R¹⁴는 할로겐 원자를 가질 수도 있는 C₁ 내지 C₆의 알킬기, 수소 원자 또는 할로겐 원자를 나타내고;

[0449] R¹⁵ 및 R¹⁶은 독립적으로 할로겐 원자를 가질 수도 있는 C₁ 내지 C₆의 알킬기를 나타낸다.

[0450] 환 W¹의 지환식 탄화수소기로는 단환식 또는 다환식 탄화수소기, 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₈의 지환식 탄화수소기, 더 바람직하게는 C₆ 내지 C₁₂의 지환식 탄화수소기를 들 수 있다. 그의 예로는 화학식 (KA-1) 내지 화학식 (KA-



19)로 표시되는 환을 들 수 있다. 즉, 화학식 (a6-1) 중 기 는, 화학식 (KA-1) 내지 화학식 (KA-19)로 표시되는 임의의 하나의 환을 구성하는 원자에 결합된 하나의 수소 원자를 A³에 대한 결합으로 치환하고, 환을 구성하는 또다른 원자에 결합된 다른 2개의 수소 원자를 각각 -O-CO-R¹⁵에 대한 결합 및 -O-CO-R¹⁶에 대한 결합으로 치환한 기이다.

[0451] 환 W¹의 예로는 바람직하게는 시클로hexan환, 아다만탄환, 보르보르넨환 및 보르보르난환을 들 수 있다.

[0452] A³의 2개의 지방족 탄화수소기의 예로는

[0453] 메틸렌, 에틸렌, 프로판-1,3-디일, 프로판-1,2-디일, 부탄-1,4-디일, 펜탄-1,5-디일, 헥산-1,6-디일, 헵탄-1,7-디일, 옥탄-1,8-디일, 노난-1,9-디일, 데칸-1,10-디일, 운데칸-1,11-디일, 도데칸-1,12-디일, 트리데칸-1,13-디일, 테트라데칸-1,14-디일, 펜타데칸-1,15-디일, 헥사데칸-1,16-디일, 헵타데칸-1,17-디일기, 에탄-1,1-디일, 프로판-1,1-디일 및 프로판-2,2-디일기와 같은 직쇄 알칸디일기;

[0454] 예를 들면 부탄-1,3-디일, 2-메틸프로판-1,3-디일, 2-메틸프로판-1,2-디일, 펜탄-1,4-디일, 2-메틸부탄-1,4-디일기와 같은, 직쇄 알칸디일기에 C₁ 내지 C₄의 알킬기 (예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸 및 tert-부틸)의 측쇄가 결합된 기와 같은 분지쇄 알칸디일기;

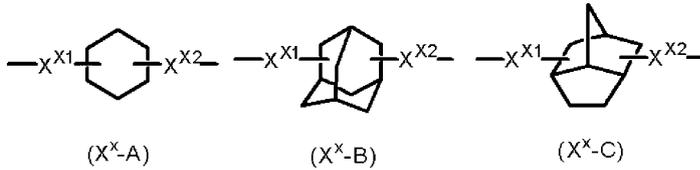
[0455] 시클로부탄-1,3-디일, 시클로펜탄-1,3-디일, 시클로헥산-1,2-디일, 1-메틸헥산-1,2-디일, 시클로헥산-1,4-디일, 시클로옥탄-1,2-디일, 시클로옥탄-1,5-디일기와 같은 단환-지환식 탄화수소기;

[0456] 노르보르난-2,3-디일, 노르보르난-1,4-디일, 노르보르난-2,5-디일, 아다만탄-1,5-디일 및 아다만탄-2,6-디일기와 같은 다환-지환식 탄화수소기; 및

[0457] 2종 이상의 기의 조합을 들 수 있다.

[0458] A³의 지방족 탄화수소기는 치환기를 가질 수도 있다.

[0459] 알칸디일기 및 치환식 탄화수소기의 조합의 예로는 하기의 기를 들 수 있다.



[0460]

[0461] 식 중, X^{X1} 및 X^{X2}는 독립적으로 C₁ 내지 C₆의 알칸디일기 또는 단일 결합을 나타내되, 단 X^{X1} 및 X^{X2} 모두가 단일 결합은 아니고, 기의 총 탄소수는 각각 17 이하이다.

[0462] 지방족 탄화수소기 중 함유된 -CH₂-가 -O- 또는 -CO-로 치환된 A³의 예로는, 예를 들면 화학식 (a) 중 기 (a-g1)과 동일한 예를 들 수 있다.

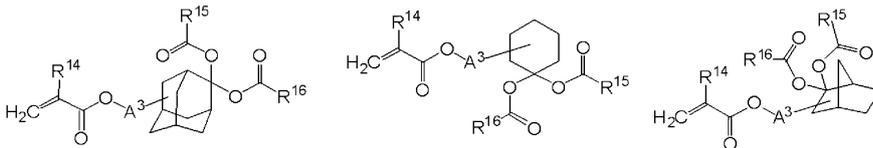
[0463] A³은 바람직하게는 단일 결합 또는 $-(CH_2)_{s1}-CO-O-$ 로 표시되는 기이며, s1은 1 내지 6의 정수를 나타내고, *은 결합을 나타내고, 더 바람직하게는 단일 결합 또는 $*-CH_2-CO-O-$ 이다.

[0464] R¹⁴는 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0465] R¹⁴ 내지 R¹⁶의 할로겐 원자는 바람직하게는 불소 원자이다.

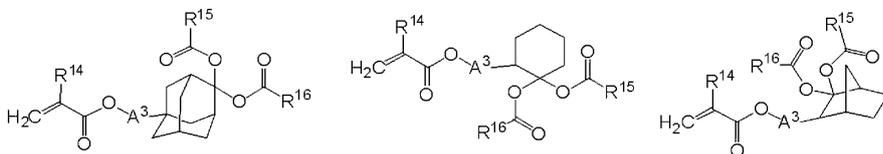
[0466] 할로겐 원자를 갖는 알킬기의 예로는 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로-이소프로필, 퍼플루오로부틸, 퍼플루오로-sec-부틸, 퍼플루오로-tert-부틸, 퍼플루오로펜틸 및 퍼플루오로헥실기를 들 수 있다. 이들 중, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸 및 퍼플루오로프로필이 바람직하다.

[0467] 산안정 단량체 (a6-1)의 예로는 하기 산안정 단량체를 들 수 있다. R¹⁴ 내지 R¹⁶ 및 A³은 상기 기재된 것과 동일한 의미를 나타낸다.



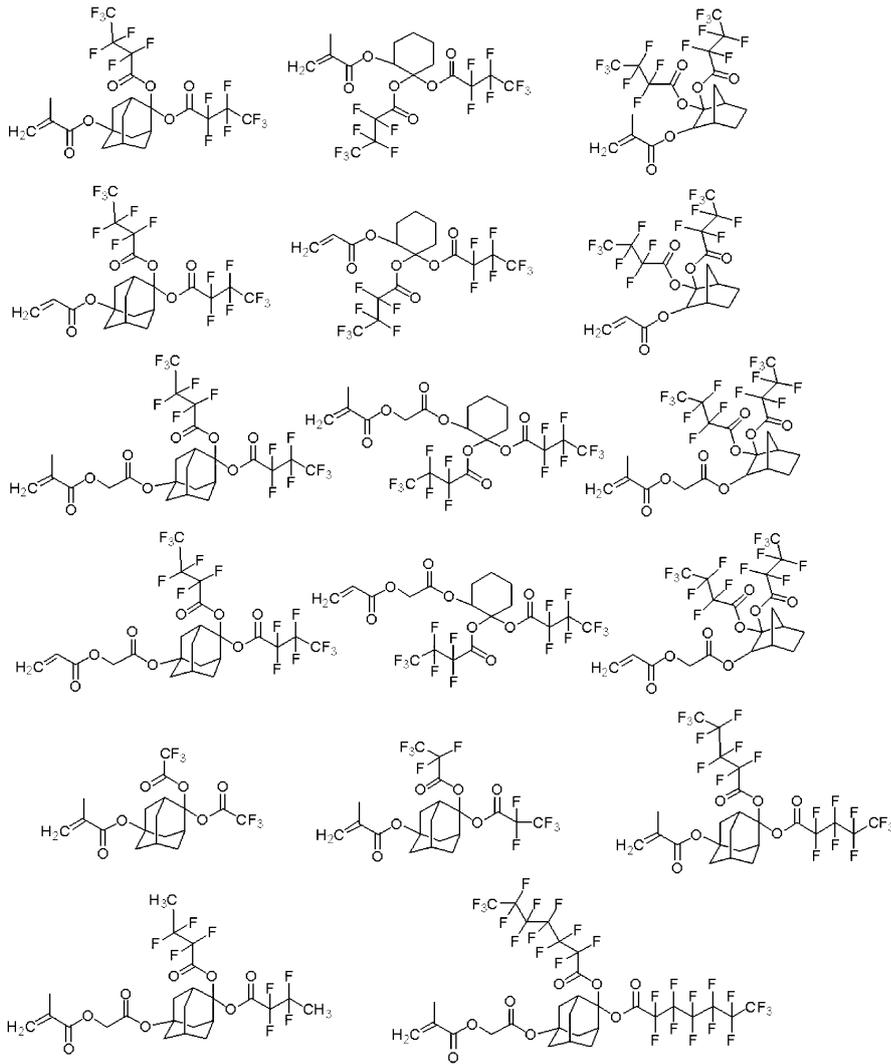
[0468]

[0469] 이들 중, 하기 화학식으로 표시되는 산안정 단량체가 바람직하다.



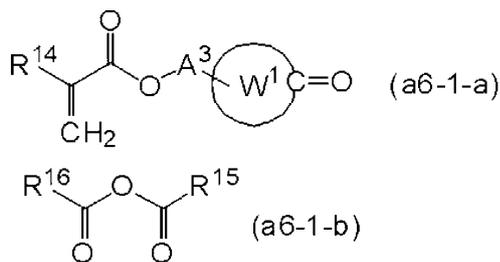
[0470]

[0471] 산안정 단량체 (a6-1)의 구체예로는 하기 산안정 단량체를 들 수 있다.



[0472]

[0473] 바람직한 산안정 단량체 (a6-1)은 화학식 (a6-1-a)로 표시되는 화합물 및 화학식 (a6-1-b)로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.



[0474]

[0475] 식 중, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, A³ 및 W¹은 상기 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다.

[0476] 화학식 (a6-1-a)로 표시되는 통상적인 화합물은 일본특허공개공보 2002-226436-A에 기재된 1-메타크릴로일옥시-4-옥소아다만탄이다.

[0477] 화학식 (a6-1-b)로 표시되는 화합물의 예로는 헵타플루오로프로피온산 무수물, 헵타플루오로부티르산 무수물 및 트리플루오로부티르산 무수물을 들 수 있다. 반응은 바람직하게는 사용된 화학식 (a6-1-b)로 표시되는 화합물의 비점 부근에서 수행된다.

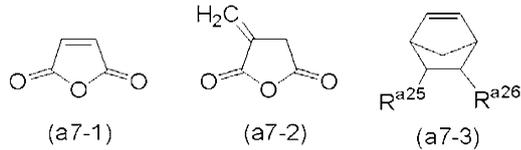
[0478] 수지 (AA)가 화학식 (a6)으로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 1 내지 30 몰%, 바람직하게는 3 내지 25 몰%, 더 바람직

하계는 5 내지 20 몰%이다.

[0479] 수지 (AB)가 화학식 (a6)으로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AB)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 5 내지 90 몰%, 바람직하게는 10 내지 80 몰%, 더 바람직하게는 20 내지 70 몰%이다.

[0480] <산안정 단량체 (a7)>

[0481] 상기 이외의 산안정 단량체의 예로는, 예를 들면 화학식 (a7-1)로 표시되는 말레산 무수물, 화학식 (a7-2)로 표시되는 이타콘산 무수물 또는 화학식 (a7-3)으로 표시되는 보르보르넨환을 갖는 산안정 단량체를 들 수 있다.



[0482]

[0483] 식 중, R^{a25} 및 R^{a26} 은 독립적으로 수소 원자, 히드록시기를 가질 수도 있는 C_1 내지 C_3 의 알킬기, 시아노기, 카르복시기 또는 $-COOR^{a27}$ 을 나타내거나, 또는 R^{a25} 및 R^{a26} 이 함께 결합하여 $-CO-O-CO-$ 를 형성할 수도 있고, R^{a27} 은 C_1 내지 C_{18} 의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 지방족 탄화수소기 중 함유된 하나 이상의 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 또는 $-CO-$ 로 치환될 수 있되, 단 $-COOR^{a27}$ 이 산불안정기인 기는 제외하는데, 즉 R^{a27} 에는 3급 탄소 원자가 $-O-$ 에 결합하는 기는 포함되지 않는다.

[0484] R^{a25} 및 R^{a26} 의 히드록시기를 가질 수도 있는 알킬기의 예로는, 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 히드록시메틸 및 2-히드록시에틸기를 들 수 있다.

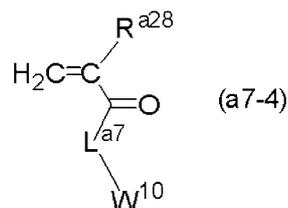
[0485] R^{a27} 의 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 C_1 내지 C_6 의 알킬기 및 C_4 내지 C_{18} 의 지환식 탄화수소기, 더 바람직하게는 C_1 내지 C_6 알킬기 및 C_4 내지 C_{12} 의 지환식 탄화수소기, 더욱더 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 2-옥소-옥솔란-3-일 및 2-옥소-옥솔란-4-일기이다.

[0486] 노르보르넨환을 갖는 산안정 단량체 (a7-3)의 구체예로서는, 2-노르보르넨, 2-히드록시-5-노르보르넨, 5-노르보르넨-2-카르복실산, 메틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트, 2-히드록시-1-에틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트, 5-노르보르넨-2-메탄올 및 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물을 들 수 있다.

[0487] 수지 (AA)가 화학식 (a7-1)로 표시되는 단량체, 화학식 (a7-2)로 표시되는 단량체 및/또는 화학식 (a7-3)으로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 총 분율은 수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 2 내지 40 몰%, 바람직하게는 3 내지 30 몰%, 더 바람직하게는 5 내지 20 몰%이다.

[0488] 수지 (AB)가 화학식 (a7-1)로 표시되는 단량체, 화학식 (a7-2)로 표시되는 단량체 및/또는 화학식 (a7-3)으로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 총 분율은 수지 (AB)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 5 내지 70 몰%, 바람직하게는 10 내지 60 몰%, 더 바람직하게는 20 내지 50 몰%이다.

[0489] 또한, 상기 이외의 산안정 단량체의 예로는 화학식 (a7-4)로 표시되는 술포환을 갖는 단량체를 들 수 있다.



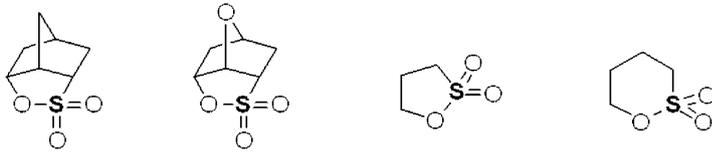
[0490]

[0491] 식 중, L^{a7} 은 산소 원자 또는 $^*T-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ 를 나타내며, k_2 는 1 내지 7의 정수를 나타내고, T는 산소 원자 또는 NH를 나타내고, *는 카르보닐기에 대한 단일 결합을 나타내고;

[0492] R^{a28}은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고;

[0493] W¹⁰은 치환될 수도 있는 술통환을 갖는 기를 나타낸다.

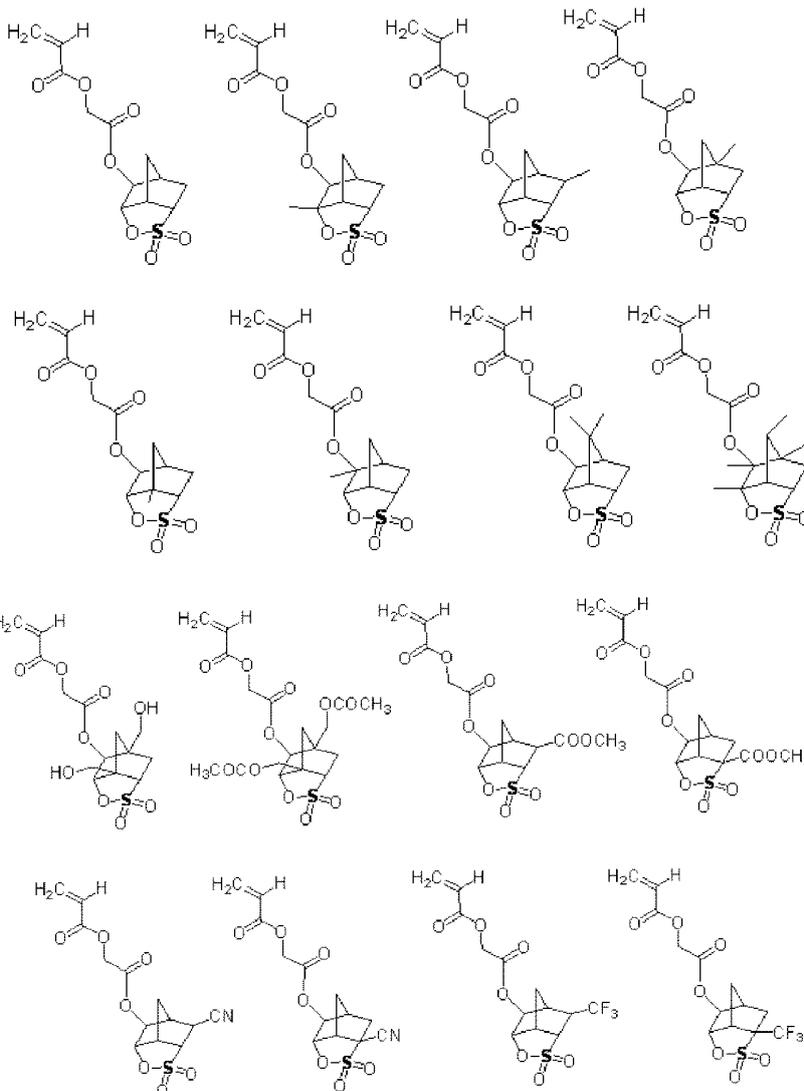
[0494] 술통환은 2개의 인접한 메틸렌기가 산소 원자 및 술폰닐기로 각각 치환된 환이고, 그의 예로는 하기 환을 들 수 있다. 술통환기는 하기 술통환 중 함유된 수소 원자가 결합으로 치환된 기이며, 상기 결합은 화학식 (a7-4) 중 L^{a7}로의 결합에 해당한다.



[0495]

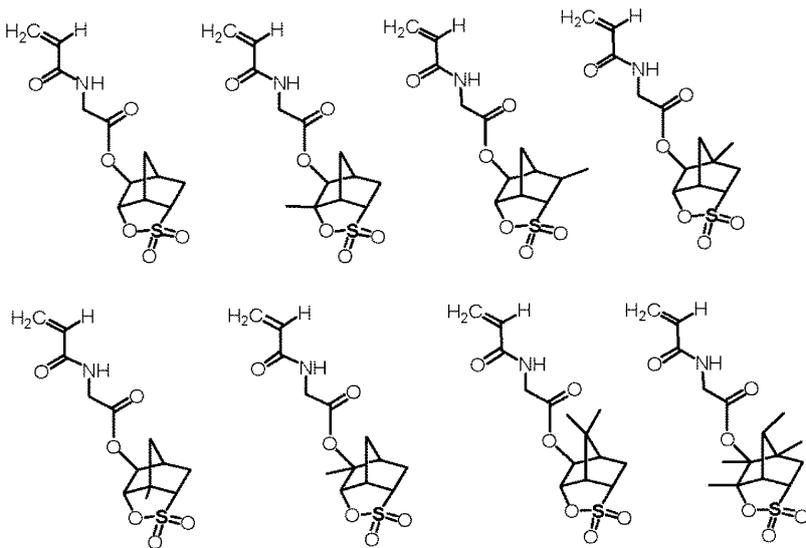
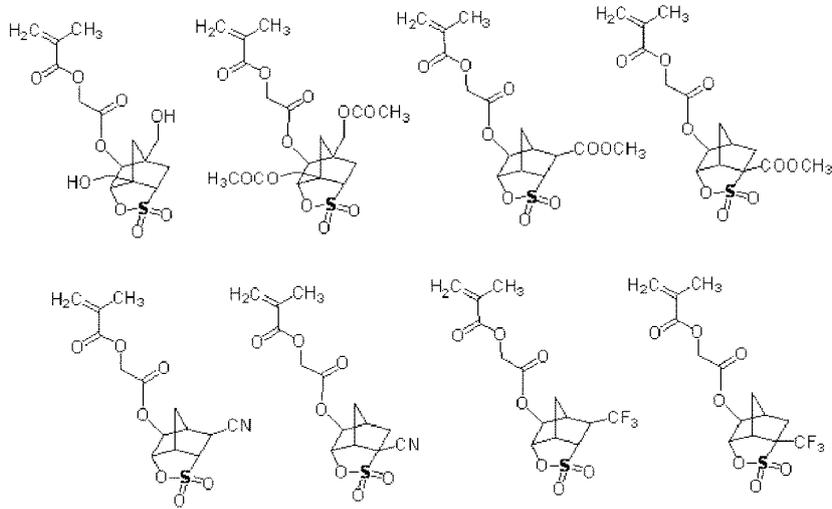
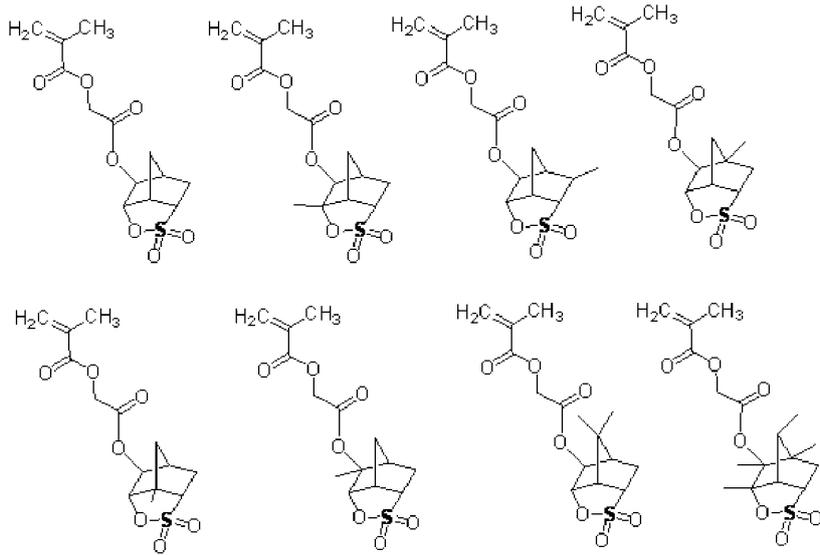
[0496] 치환될 수도 있는 술통환을 갖는 기는, 술통환 중 함유된 결합으로 치환된 수소 원자 이외의 수소 원자가 치환기 (수소 원자 이외의 1가의 기)로 치환된 기를 의미하며, 그의 예로는 히드록시기, 시아노기, C₁ 내지 C₆의 알킬기, C₁ 내지 C₆의 불소화 알킬기, C₁ 내지 C₆의 히드록시 알킬기, C₁ 내지 C₆의 알콕시기, C₁ 내지 C₇의 알콕시 카르보닐기, C₁ 내지 C₇의 아실기 및 C₁ 내지 C₈의 아실옥시기를 들 수 있다.

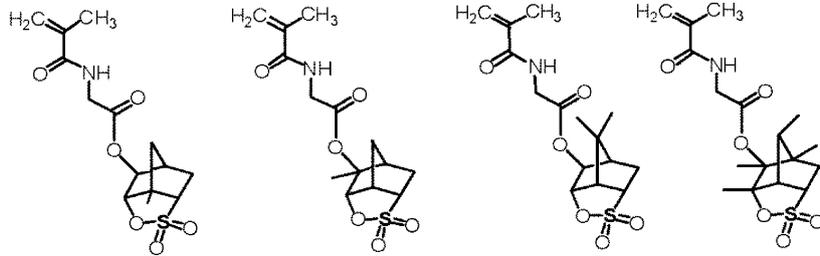
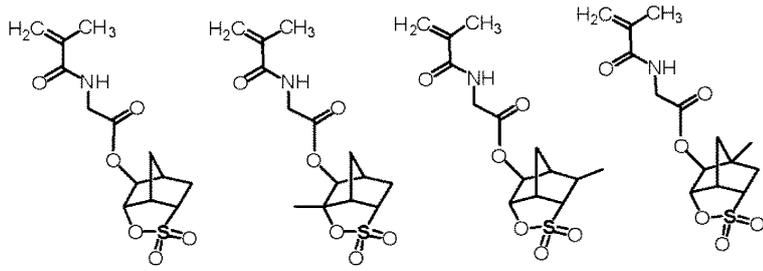
[0497] 술통환을 갖는 산안정 단량체 (a7-4)의 구체예로는 하기 단량체를 들 수 있다.



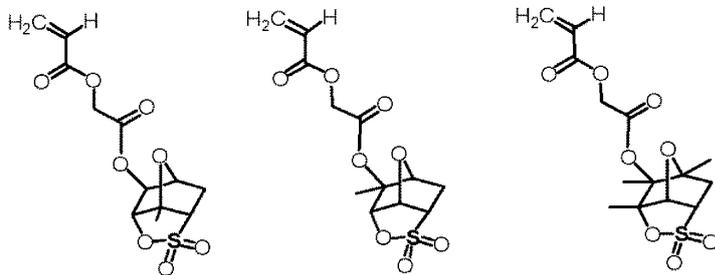
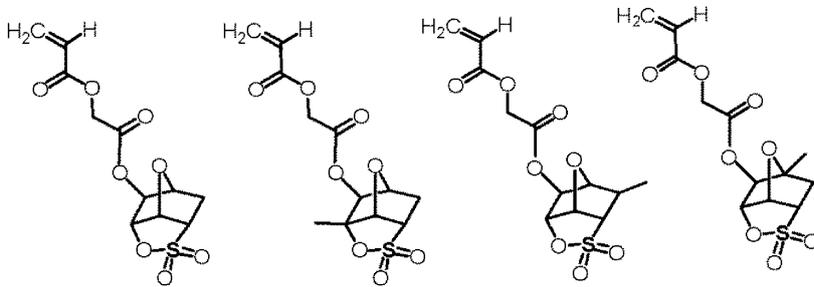
[0498]

[0499]

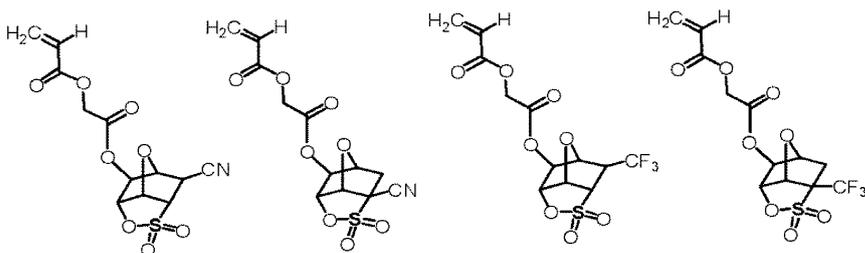
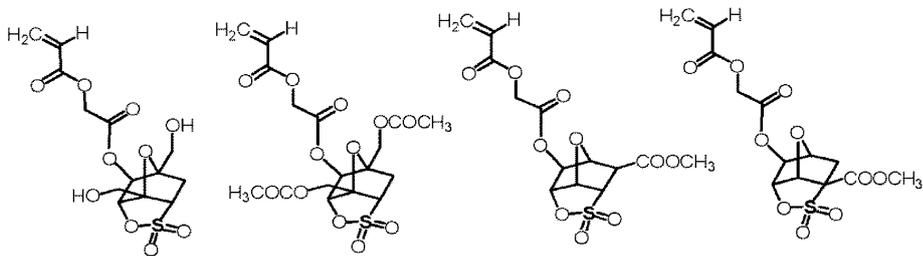




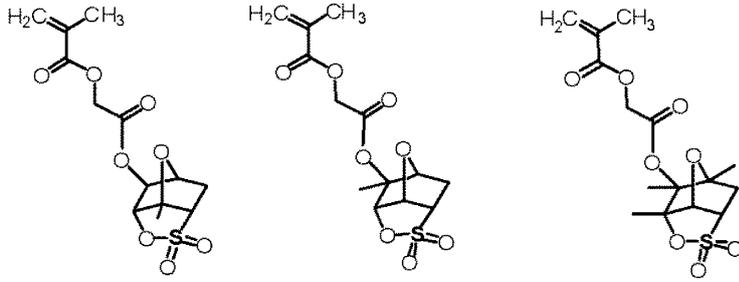
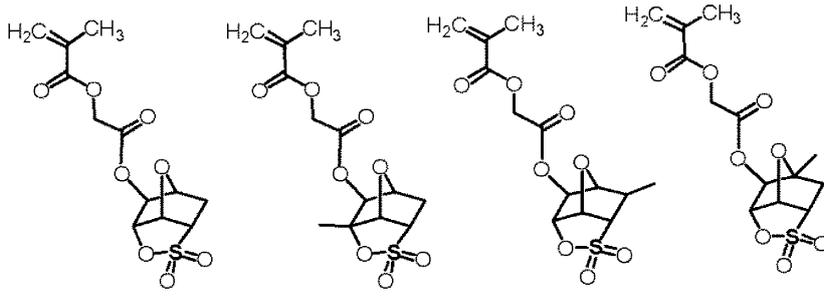
[0503]



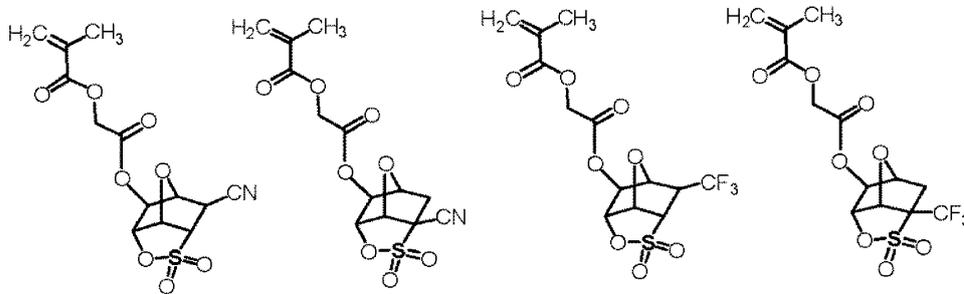
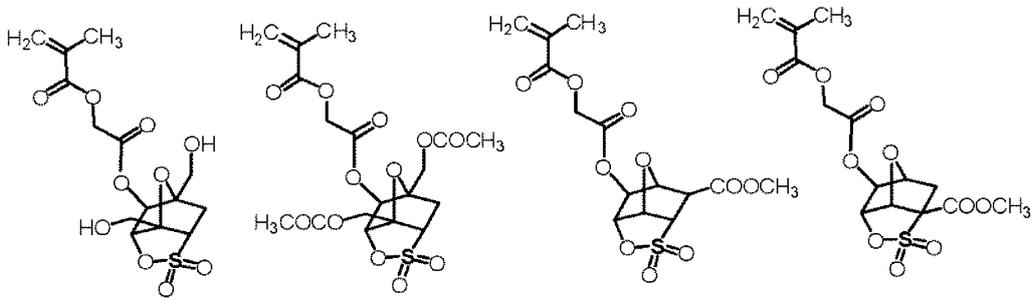
[0504]



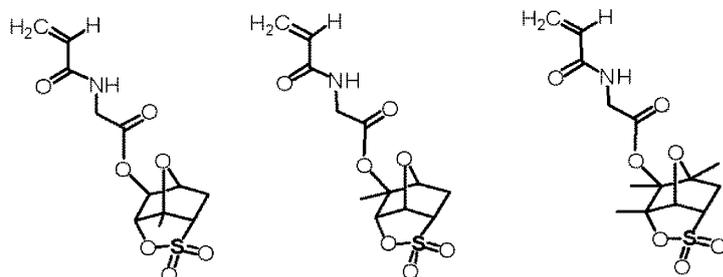
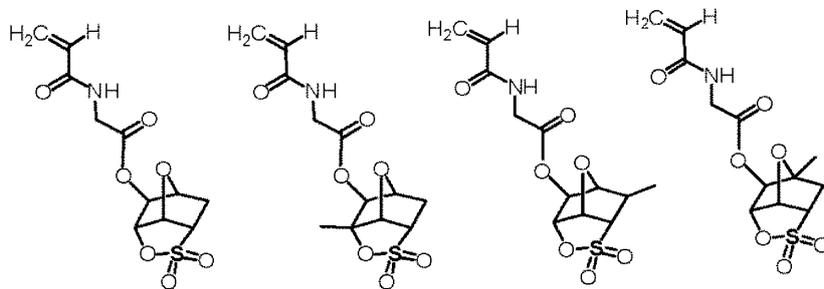
[0505]



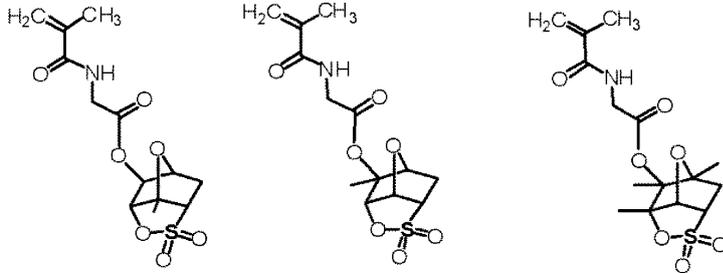
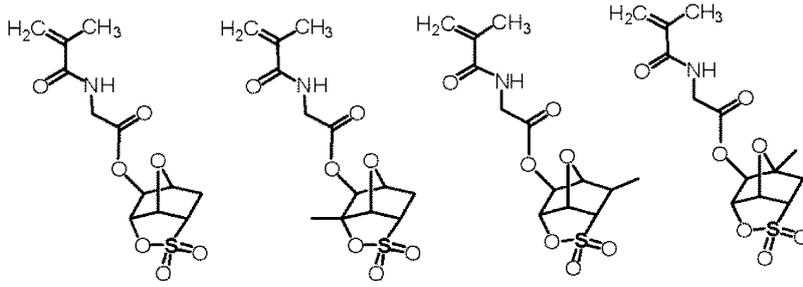
[0506]



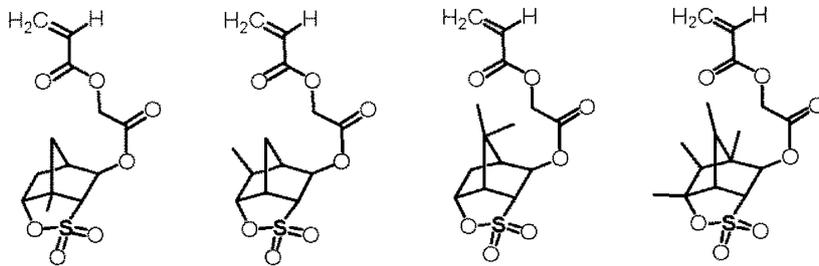
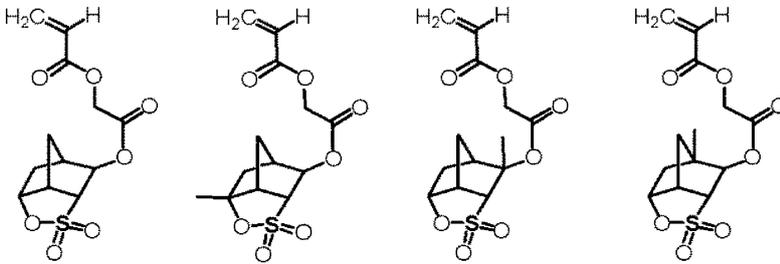
[0507]



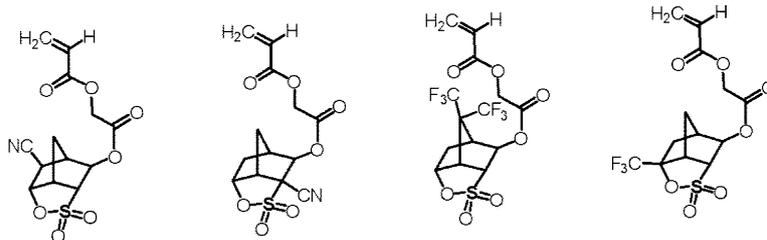
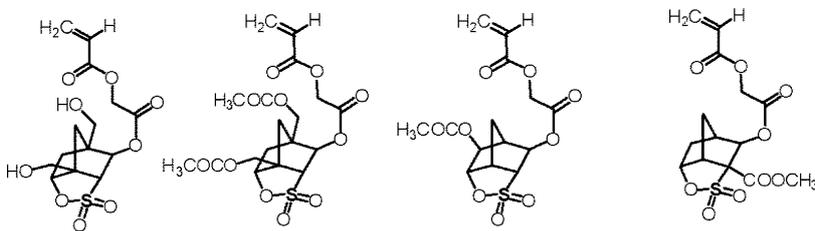
[0508]



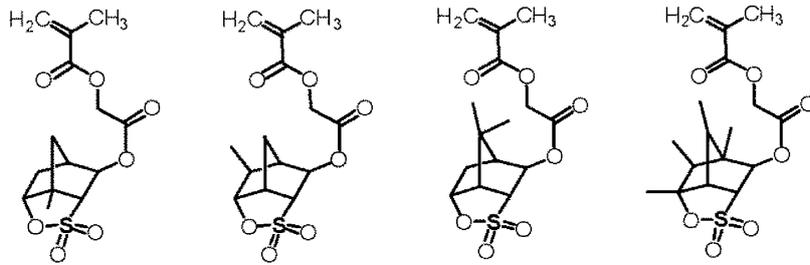
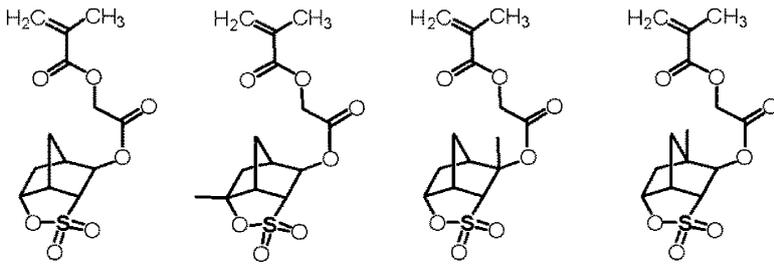
[0509]



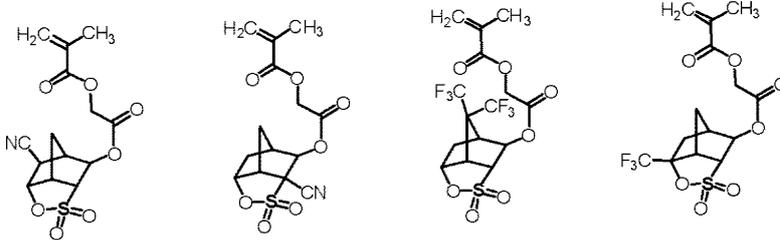
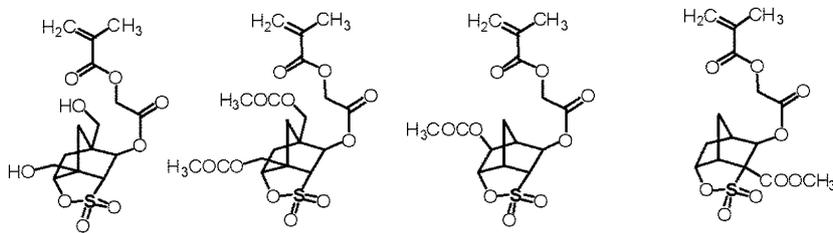
[0510]



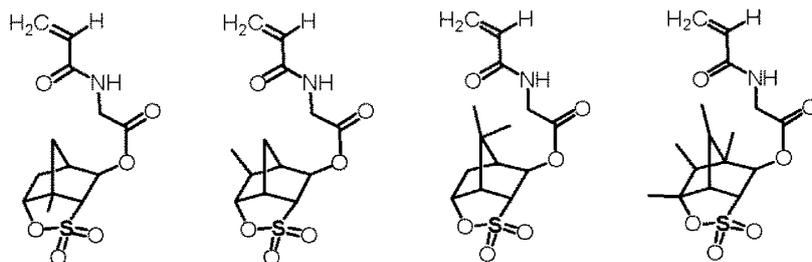
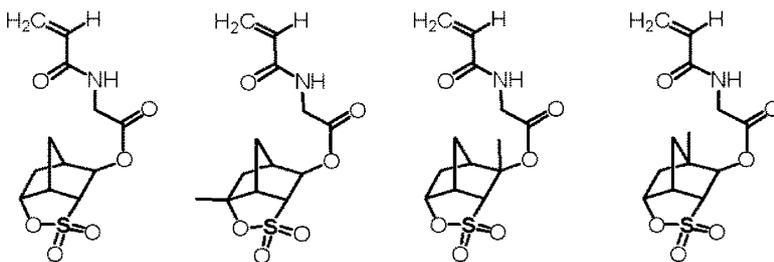
[0511]



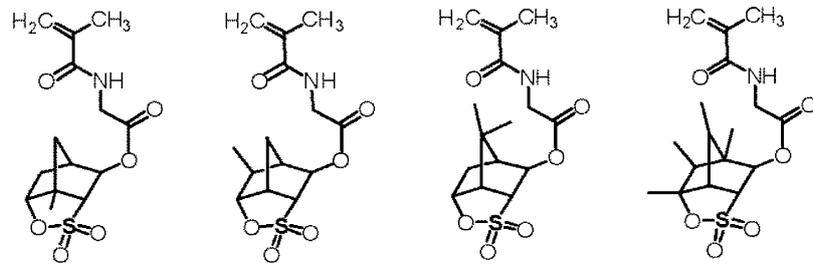
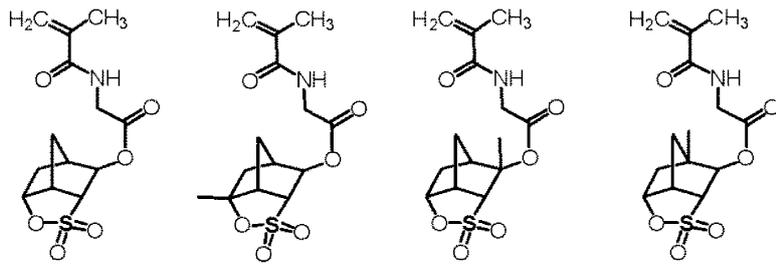
[0512]



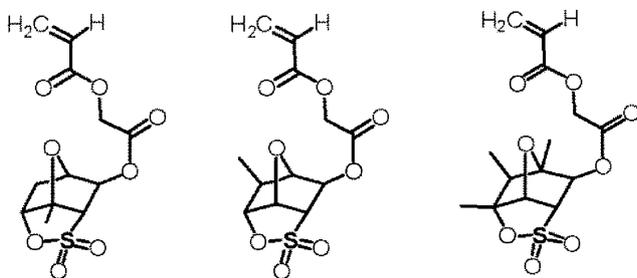
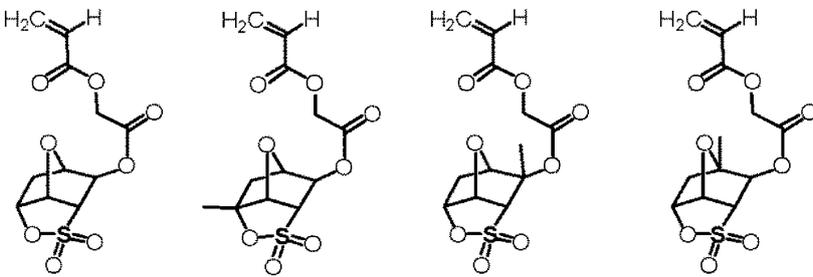
[0513]



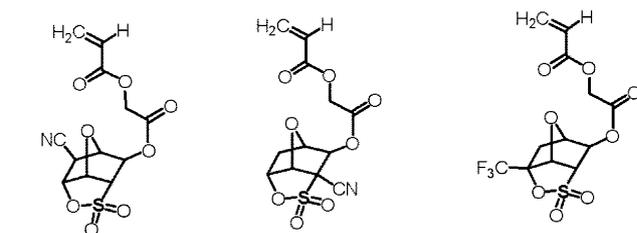
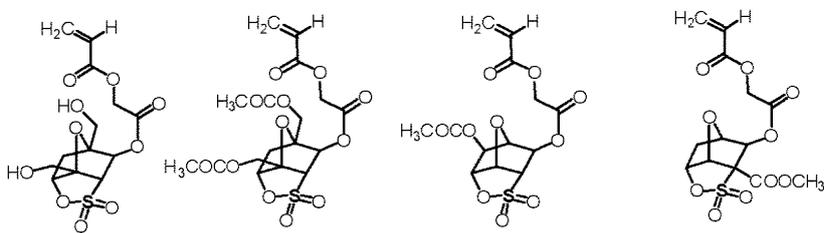
[0514]



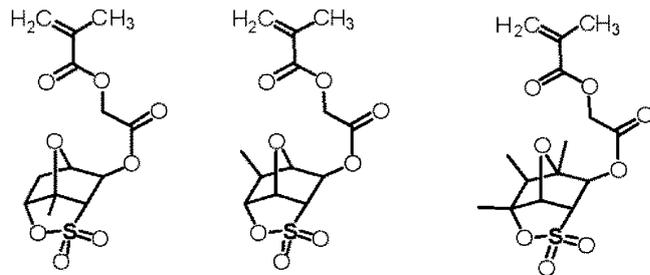
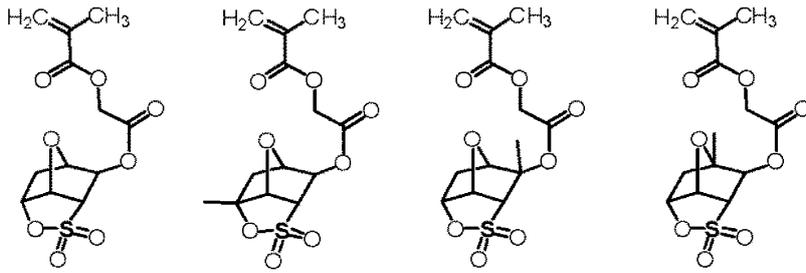
[0515]



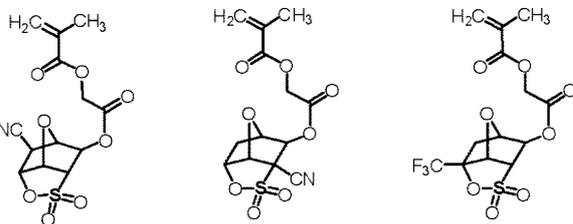
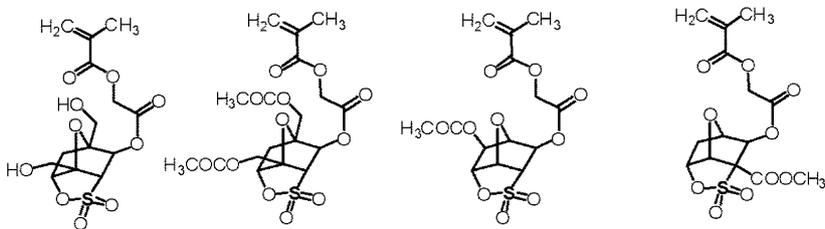
[0516]



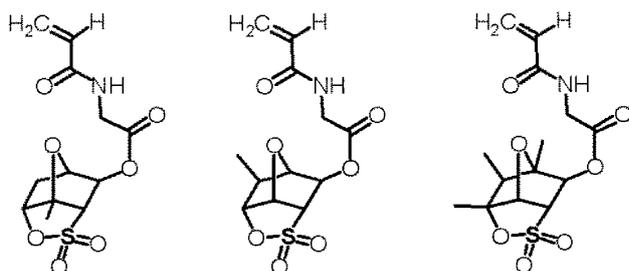
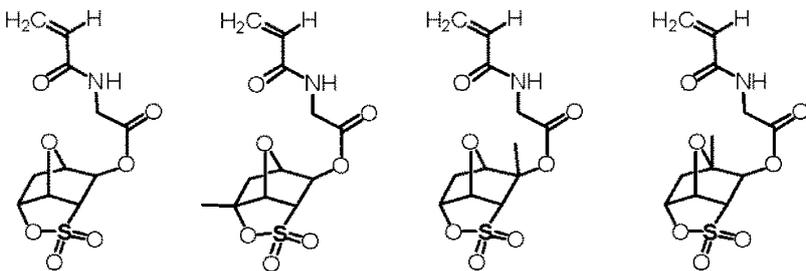
[0517]



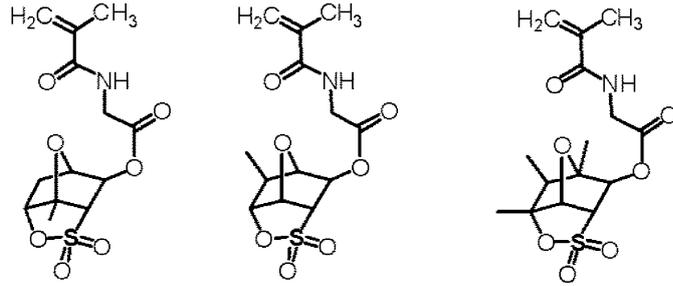
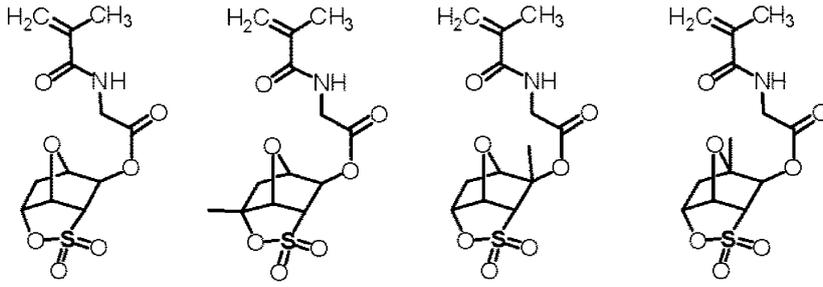
[0518]



[0519]



[0520]



[0521]

[0522]

수지 (AA)가 화학식 (a7-4)로 표시되는 산안정 단량체 (a7)로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위 (100 몰%)에 대하여 일반적으로 2 내지 40 몰%, 바람직하게는 3 내지 35 몰%, 더 바람직하게는 5 내지 30 몰%이다.

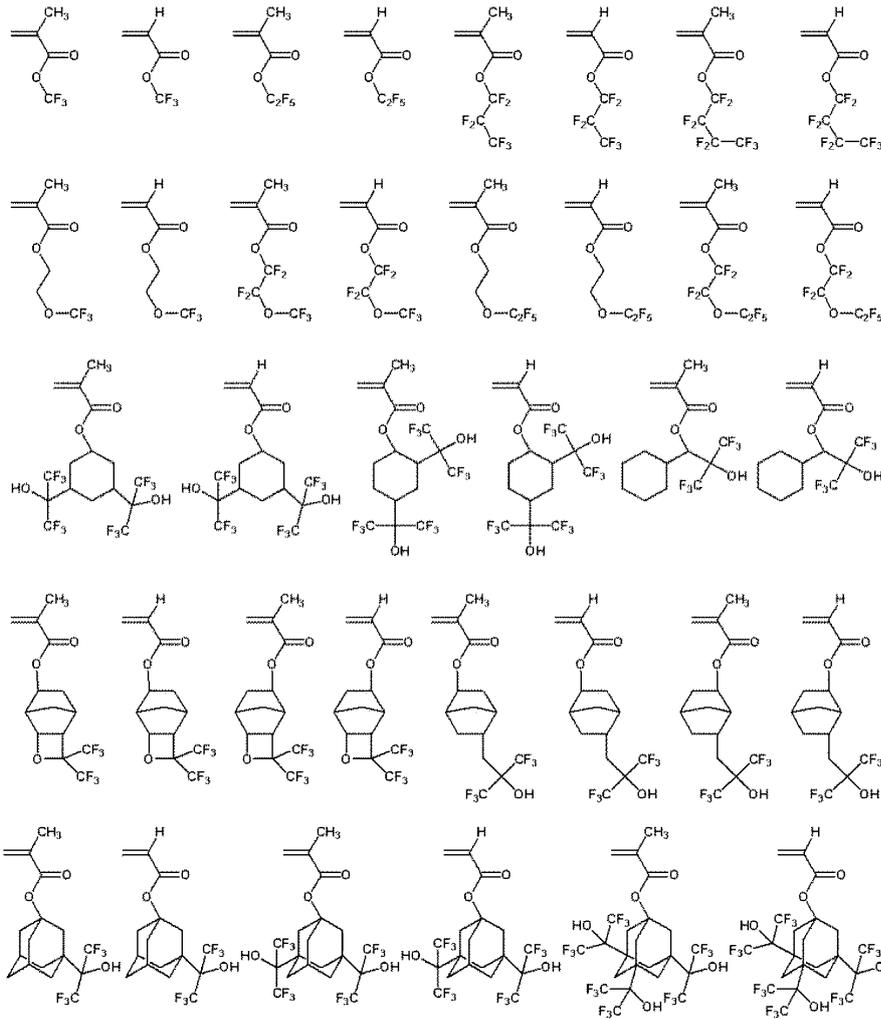
[0523]

수지 (AB)가 화학식 (a7-4)로 표시되는 산안정 단량체 (a7)로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AB)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 5 내지 90 몰%, 바람직하게는 10 내지 80 몰%, 더 바람직하게는 20 내지 70 몰%이다.

[0524]

<산안정 단량체 (a8)>

[0525] 하기와 같이 불소 원자를 함유하는 산안정 단량체 (a8)이 수지 (A)의 제조에 사용된다.



[0526]

[0527] 이들 중, 단환- 또는 다환-지환식 탄화수소를 갖는, 5-(3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-[트리플루오로메틸]프로필) 비시클로[2.2.1]헵트-2-일 (메트)아크릴레이트, 6-(3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-[트리플루오로메틸]프로필)비시클로[2.2.1]헵트-2-일 (메트)아크릴레이트, 4,4-비스(트리플루오로메틸)-3-옥사트리시클로[4.2.1.0^{2,5}]노닐이 바람직하다.

[0528] 수지 (AA)가 화학식 (a8)로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AA)를 구성하는 총 구조 단위에 대하여 일반적으로 1 내지 20 몰%, 바람직하게는 2 내지 15 몰%, 더 바람직하게는 3 내지 10 몰%이다.

[0529] 수지 (AB)가 화학식 (a8)로 표시되는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 분율은 수지 (AB)를 구성하는 총 구조 단위 (100 몰%)에 대하여 일반적으로 5 내지 90 몰%, 바람직하게는 10 내지 80 몰%, 더 바람직하게는 20 내지 70 몰%이다.

[0530] <수지의 제조>

[0531] 수지 (AA)는 적어도 화합물 (a) 및 단량체 (a1) 및 필요에 따라 산안정 단량체가 중합된 공중합체, 바람직하게는 화합물 (a), 단량체 (a1) 및 산안정 단량체 (a2) 및/또는 산안정 단량체 (a3)이 중합된 공중합체일 수 있다.

[0532] 수지 (AA)의 제조시, 사용된 단량체 (a1)는 바람직하게는 아다만틸기를 갖는 단량체 (a1-1) 및 시클로알킬기를 갖는 단량체 (a1-2) 중 적어도 하나이고, 더 바람직하게는 아다만틸기를 갖는 단량체 (a1-1)이다.

[0533] 산안정 단량체는 바람직하게는 히드록시아다만틸기를 갖는 단량체 (a2-1) 및 산안정 단량체 (a3)이다. 락톤환을 갖는 단량체 (a3)은 바람직하게는 γ -부티로락톤환을 갖는 단량체 (a3-1), 및 γ -부티로락톤환과 노르보르넨환의 축합환을 갖는 단량체 (a3-2) 중 적어도 하나이다.

- [0534] 수지 (AA)는 공지된 중합 방법, 예를 들면 라디칼 중합 방법으로 제조할 수 있다. 단량체는 수지 (AA)의 제조 시 단독 화합물로 또는 2종 이상의 화합물의 혼합물로 사용할 수 있다.
- [0535] 수지 (AA)가 단량체 (a1)로부터 유도되는 구조 단위를 함유하는 경우, 그의 총 분율은 수지 (AA)의 총 구조 단위 (100 몰%)에 대하여 일반적으로 10 내지 95 몰%, 바람직하게는 20 내지 80 몰%이다.
- [0536] 수지 (AA)의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 2500 이상 (더 바람직하게는 3000 이상, 더욱 바람직하게는 3500 이상)이고, 50,000 이하 (더 바람직하게는 30,000 이하, 더욱 바람직하게는 10,000 이하)이다. 중량 평균 분자량은 표준 물질로서 폴리스티렌을 이용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되는 값이다. 이 분석법의 상세한 조건은 실시예에 기재한다.
- [0537] 수지 (AB)는 화합물 (a)로부터 유도되는 구조 단위만 갖는 산안정 수지, 또는 화합물 (a)로부터 유도되는 구조 단위 및 산안정 단량체 (바람직하게는 산안정 단량체 (a2) 내지 (a8)로부터 선택되는 적어도 하나의 산안정 단량체)로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 산안정 수지일 수 있다. 이들 중, 화합물 (a)로부터 유도되는 구조 단위와, 산안정 단량체 (a5)로부터 유도되는 구조 단위 및 산안정 단량체 (a6)으로부터 유도되는 구조 단위 중 적어도 하나를 갖는 산안정 수지가 바람직하다.
- [0538] 본 발명의 레지스트 조성물은 수지 (AA)에 더하여 또는 수지 (AA) 대신에 수지 (AB)를 함유할 수 있다. 수지 (AA)에 더하여 수지 (AB)를 첨가하는 경우, 수지 (AB)의 함량은 수지 (AA) 100 중량부에 대하여 일반적으로 0.1 내지 20 중량부이다.
- [0539] 수지 (AB)는 공지된 중합 방법, 예를 들면 라디칼 중합 방법으로 제조할 수 있다. 단량체는 수지 (AB)의 제조 시 단독 화합물로 또는 2종 이상의 화합물의 혼합물로 사용할 수 있다.
- [0540] 수지 (AB)의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 8000 이상 (더 바람직하게는 10000 이상, 더욱 바람직하게는 11000 이상)이고, 80,000 이하 (더 바람직하게는 60,000 이하, 더욱 바람직하게는 50,000 이하)이다.
- [0541] <수지 (X)>
- [0542] 본 발명의 레지스트 조성물이 수지 (AA) 대신에 수지 (AB)를 함유하는 경우, 레지스트 조성물은 바람직하게는 산불안정기를 함유하는 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 수지, 즉 상기 특성을 갖는 수지를 더 포함한다. 이와 같은 수지는 화합물 (a)로부터 유도되는 구조 단위는 없지만 상기 특성을 갖는 수지이며, 이하 이러한 수지를 하기 기재된 바와 같이 "수지 (X)"로 칭한다.
- [0543] 본 발명의 레지스트 조성물이 수지 (AB)에 더하여 수지 (X)를 함유하는 경우, 수지 (AB)의 함량은, 예를 들면 수지 (X) 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부이다.
- [0544] 수지 (X)는 수지 (AA)와의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0545] 본 발명의 레지스트 조성물이 수지 (AA) 및 수지 (X)를 함유하는 경우, 수지 (AA):(X)의 중량비는 1:100 내지 99.9:0.1일 수 있다.
- [0546] 수지 (X)는 바람직하게는 적어도 단량체 (a1), 및 산안정 단량체 (a2) 및/또는 산안정 단량체 (a3)으로 중합된 공중합체이다.
- [0547] 수지 (X)의 제조시, 사용된 단량체 (a1)은 바람직하게는 아다만틸기를 갖는 단량체 (a1-1) 및 시클로알킬기를 갖는 단량체 (a1-2) 중 적어도 하나이고, 더 바람직하게는 아다만틸기를 갖는 단량체 (a1-1)이다.
- [0548] 산안정 단량체 (a2)는 바람직하게는 히드록시아다만틸기를 갖는 단량체 (a2-1)이고, 락톤환을 갖는 산안정 단량체 (a3)은 바람직하게는 γ -부티로락톤환을 갖는 단량체 (a3-1) 및 γ -부티로락톤환과 보르보르넨환의 축합환을 갖는 단량체 (a3-2) 중 적어도 하나이다.
- [0549] 수지 (X)는 공지된 중합 방법, 예를 들면 라디칼 중합 방법으로 제조할 수도 있다. 수지 (X)의 제조시 단량체를 단독 화합물로 또는 2종 이상의 화합물의 혼합물로 사용할 수 있다.
- [0550] 수지 (X)의 제조시, 상기 단량체의 분율은 상기 기재된 범위와 동일한 범위일 수 있거나, 또는 수지의 특성을 고려하여 임의의 범위로 설정할 수 있다. 특히, 사용된 단량체 (a1):단량체 (a2) 및/또는 (a3)의 몰비는 10:90 내지 95:5일 수 있다.
- [0551] 수지 (X)의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 2,500 이상 (더 바람직하게는 3,000 이상, 더욱 바람직하게는

3,500 이상)이고, 50,000 이하 (더 바람직하게는 30,000 이하, 더욱 바람직하게는 10,000 이하)이다.

[0552] <산발생제 (B)>

[0553] 산발생제 (B)는 비이온계 또는 이온계 산발생제로 분류된다. 본 발명의 레지스트 조성물에서는 어느 산발생제나 사용될 수 있다.

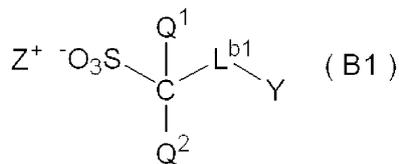
[0554] 비이온계 산발생제의 예로는 유기 할로겐화 화합물; 2-니트로벤질 에스테르, 방향족 술포네이트, 옥심 술포네이트, N-술포닐 옥시이미드, 술포닐 옥시케톤 및 디아조 나프토크논 4-술포네이트와 같은 술포네이트 에스테르; 디술포, 케토술포 및 술포 디아조메탄과 같은 술포를 들 수 있다.

[0555] 이온계 산발생제의 예로는 오늄 양이온을 포함하는 오늄 염 (예를 들면, 디아조늄 염, 포스포늄 염, 술포늄 염, 요오도늄 염)을 들 수 있다.

[0556] 오늄 염의 음이온의 예로는 술포네이트 음이온, 술포닐이미드 음이온 및 술포닐메티드 음이온을 들 수 있다.

[0557] 산발생제 (B)로는, 일본특허공개공보 (소)63-26653-A, 일본특허공개공보 (소)55-164824-A, 일본특허공개공보 (소)62-69263-A, 일본특허공개공보 (소)63-146038-A, 일본특허공개공보 (소)63-163452-A, 일본특허공개공보 (소)62-153853-A, 일본특허공개공보 (소)63-146029-A, 미국 특허 3,779,778-B, 미국 특허 3,849,137-B, 독일 특허 3,914,407-B 및 유럽 특허 126,712-A에 기재되어 있는 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 사용할 수 있다.

[0558] 산발생제 (B)로는 불소-함유 산발생제가 바람직하고, 하기 화학식 (B1)로 표시되는 술포산 염이 더 바람직하며, 이하 이러한 산발생제를 하기에 기재한 바와 같이 "산발생제 (B1)"로 칭한다. 산발생제 (B1) 중, 양전하의 Z^+ 는 이하 "유기 양이온"으로 칭하고, 화합물로부터 유기 양이온이 제거된 음전하의 것은 "술포네이트 음이온"으로 칭한다.



[0559]

[0560] 식 중, Q^1 및 Q^2 는 독립적으로 불소 원자 또는 C_1 내지 C_6 의 퍼플루오로알킬기를 나타내고;

[0561] L^{b1} 은 치환될 수도 있는 C_1 내지 C_{17} 의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 지방족 탄화수소기 중 함유된 $-CH_2-$ 는 $-O-$ 또는 $-CO-$ 로 치환될 수 있고;

[0562] Y 는 치환될 수도 있는 C_1 내지 C_{18} 의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 지방족 탄화수소기 중 함유된 $-CH_2-$ 는 $-O-$, $-CO-$ 또는 $-SO_2-$ 로 치환될 수 있고;

[0563] Z^+ 는 유기 양이온을 나타낸다.

[0564] Q^1 및 Q^2 의 퍼플루오로알킬기의 예로는 트리플루오로메틸, 퍼플루오로에틸, 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로-이소프로필, 퍼플루오로부틸, 퍼플루오로-sec-부틸, 퍼플루오로-tert-부틸, 퍼플루오로펜틸 및 퍼플루오로헥실기를 들 수 있다.

[0565] 이들 중, Q^1 및 Q^2 는 독립적으로 바람직하게는 트리플루오로메틸 또는 불소 원자이고, 더 바람직하게는 둘 모두 불소 원자이다.

[0566] L^{b1} 의 2가의 지방족 탄화수소기의 예로는

[0567] 메틸렌, 에틸렌, 프로판-1,3-디일, 프로판-1,2-디일, 부탄-1,4-디일, 펜탄-1,5-디일, 헥산-1,6-디일, 헵탄-1,7-디일, 옥탄-1,8-디일, 노난-1,9-디일, 데칸-1,10-디일, 운데칸-1,11-디일, 도데칸-1,12-디일, 트리데칸-1,13-디일, 테트라데칸-1,14-디일, 펜타데칸-1,15-디일, 헥사데칸-1,16-디일, 헵타데칸-1,17-디일기, 에탄-1,1-

디일, 프로판-1,1-디일 및 프로판-2,2-디일기와 같은 직쇄 알칸디일기;

[0568] 예를 들면 부탄-1,3-디일, 2-메틸프로판-1,3-디일, 2-메틸프로판-1,2-디일, 펜탄-1,4-디일, 2-메틸부탄-1,4-디일기와 같은, 직쇄 알칸디일기에 C₁ 내지 C₄의 알킬기 (예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸 및 tert-부틸)의 측쇄가 결합된 기와 같은 분지쇄 알칸디일기;

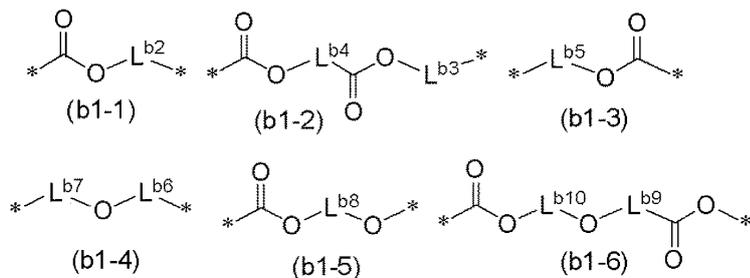
[0569] 시클로부탄-1,3-디일, 시클로펜탄-1,3-디일, 시클로헥산-1,2-디일, 1-메틸헥산-1,2-디일, 시클로헥산-1,4-디일, 시클로옥탄-1,2-디일, 시클로옥탄-1,5-디일기와 같은 단환-지환식 탄화수소기;

[0570] 노르보르난-2,3-디일, 노르보르난-1,4-디일, 노르보르난-2,5-디일, 아다만탄-1,5-디일 및 아다만탄-2,6-디일기와 같은 다환-지환식 탄화수소기; 및

[0571] 2종 이상의 기의 조합을 들 수 있다.

[0572] 지방족 탄화수소기 중 함유된 -CH₂-가 -O- 또는 -CO-로 치환된 L^{b1}의 지방족 탄화수소기의 예로는, 예를 들면 화학식 (b1-1) 내지 화학식 (b1-6)으로 표시되는 기를 들 수 있다. 이들 중, 화학식 (b1-1) 내지 화학식 (b1-4)로 표시되는 기가 바람직하고, 화학식 (b1-1) 또는 화학식 (b1-2)로 표시되는 기가 더 바람직하다.

[0573] 화학식 (b1-1) 내지 화학식 (b1-6)에 있어서, 기는 화학식 (B1)의 2개의 측기와 부합하도록 나타내는데, 즉 기의 왼쪽은 C(Q¹)(Q²)-에 결합하고, 기의 오른쪽은 -Y에 결합한다 (화학식 (b1-1) 내지 화학식 (b1-6)의 예는 상기와 동일함). *는 결합을 나타낸다.



[0574]

[0575] 식 중, L^{b2}는 단일 결합 또는 C₁ 내지 C₁₅의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내며, 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 포화 지방족 탄화수소기이고;

[0576] L^{b3}은 단일 결합 또는 C₁ 내지 C₁₂의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내며, 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 포화 지방족 탄화수소기이고;

[0577] L^{b4}는 C₁ 내지 C₁₃의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내며, 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 포화 지방족 탄화수소기이고, L^{b3} 및 L^{b4}의 총 탄소수는 최대 13이고;

[0578] L^{b5}는 C₁ 내지 C₁₅의 2가의 포화 탄화수소기를 나타내고;

[0579] L^{b6} 및 L^{b7}은 독립적으로 C₁ 내지 C₁₅의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내며, 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 포화 지방족 탄화수소기이고, L^{b6} 및 L^{b7}의 총 탄소수는 최대 16이고;

[0580] L^{b8}은 C₁ 내지 C₁₄의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내며, 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 포화 지방족 탄화수소기이고;

[0581] L^{b9} 및 L^{b10}은 독립적으로 C₁ 내지 C₁₁의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내며, 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 포화 지방족 탄화수소기이고, L^{b9} 및 L^{b10}의 총 탄소수는 최대 12이다.

[0582] 이들 중, 화학식 (b1-1)로 표시되는 2가의 기가 바람직하고, L^{b2}가 단일 결합 또는 -CH₂-를 나타내는 화학식

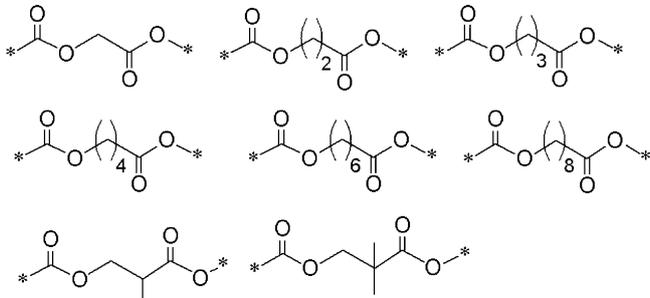
(b1-1)로 표시되는 2가의 기가 더 바람직하다.

[0583] 화학식 (b1-1)로 표시되는 2가의 기의 구체예로는 이하의 기를 들 수 있다.



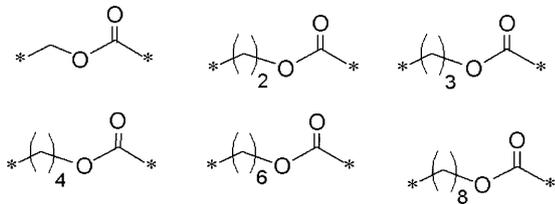
[0584]

[0585] 화학식 (b1-2)로 표시되는 2가의 기의 구체예로는 이하의 기를 들 수 있다.



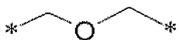
[0586]

[0587] 화학식 (b1-3)으로 표시되는 2가의 기의 구체예로는 이하의 기를 들 수 있다.



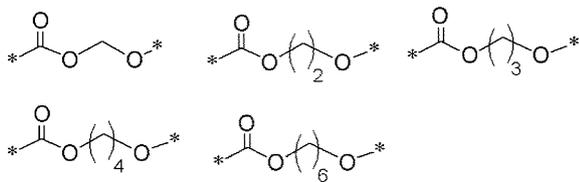
[0588]

[0589] 화학식 (b1-4)로 표시되는 2가의 기의 구체예로는 이하의 기를 들 수 있다.



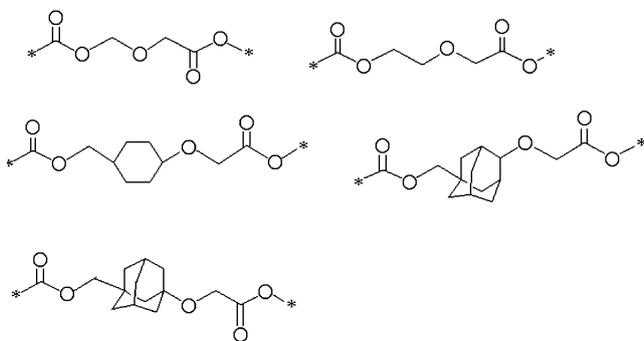
[0590]

[0591] 화학식 (b1-5)로 표시되는 2가의 기의 구체예로는 이하의 기를 들 수 있다.



[0592]

[0593] 화학식 (b1-6)으로 표시되는 2가의 기의 구체예로는 이하의 기를 들 수 있다.



[0594]

[0595] L^{al}의 지방족 탄화수소기는 치환기를 가질 수 있다.

[0596] 그 치환기의 예로는 할로겐 원자, 히드록시기, 카르복시기, C₆ 내지 C₁₈의 방향족 탄화수소기, C₇ 내지 C₂₁의 아

알킬기, C₂ 내지 C₄의 아실기 및 글리시딜옥시기를 들 수 있다.

[0597] 방향족 탄화수소기의 예로는, 페닐, 나프틸, p-메틸페닐, p-tert-부틸페닐, p-아다만틸페닐, 톨릴, 크실릴, 쿠메닐, 메시틸, 비페닐, 안트릴, 페난트릴, 2,6-디에틸페닐 및 2-메틸-6-에틸페닐기를 들 수 있다.

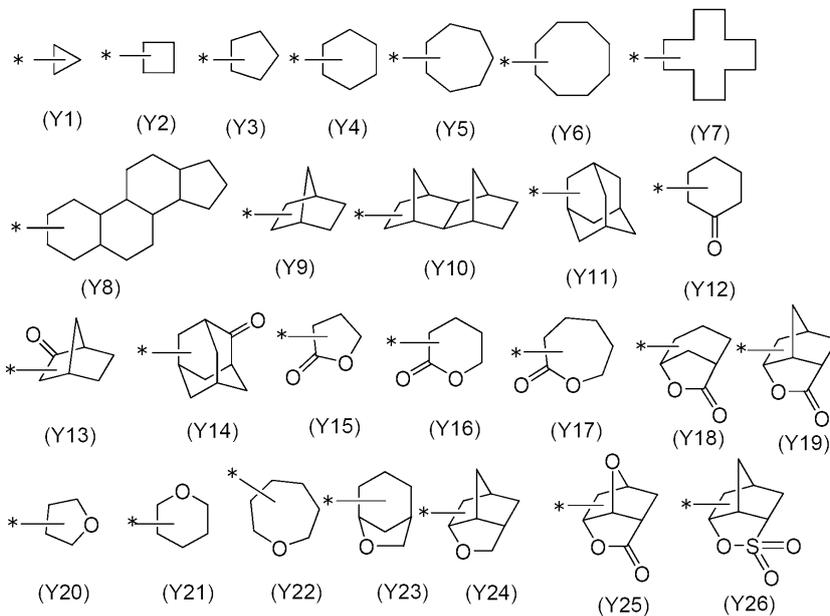
[0598] 아랄킬기의 예로는 벤질, 페네틸, 페닐프로필, 트리틸, 나프틸메틸 및 나프틸에틸기를 들 수 있다.

[0599] 아실기의 예로는 아세틸, 프로피오닐 및 부티릴기를 들 수 있다.

[0600] Y의 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 알킬기 및 지환식 탄화수소기 또는 그의 조합의 기이다.

[0601] 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헵틸 및 헥실기를 들 수 있다. 알킬기는 바람직하게는 C₁ 내지 C₆의 알킬기이다.

[0602] 지환식 탄화수소기의 예로는 하기 기재된 바와 같이 화학식 (Y1) 내지 화학식 (Y11)로 표시되는 기를 들 수 있다. 지환식 탄화수소기는 바람직하게는 C₃ 내지 C₁₂의 지환식 탄화수소기이다.



[0603]

[0604] 지방족 탄화수소기 중 함유된 -CH₂-가 -O-, -CO- 또는 -SO₂-로 치환된 Y의 예로는, 예를 들면

[0605] 환식 에테르기 (1개 또는 2개의 -CH₂-가 1개 또는 2개의 -O-로 치환된 기),

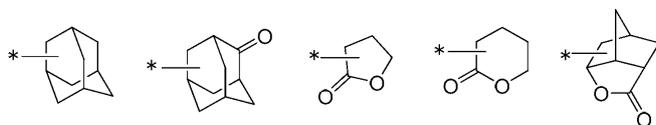
[0606] 환식 케톤기 (1개 또는 2개의 -CH₂-가 1개 또는 2개의 -CO-로 치환된 기),

[0607] 술통환기 (화학식 (a7-4)로 기재된, 인접한 2개의 -CH₂-가 각각 -O- 및 -SO₂-로 치환된 기), 또는

[0608] 락톤환기 (인접한 2개의 -CH₂-가 각각 -O- 및 -CO-로 치환된 기)를 들 수 있다.

[0609] 그의 예로는 상기 기재된 바와 같이 화학식 (Y12) 내지 화학식 (Y26)으로 표시되는 기를 들 수 있다.

[0610] 이들 중, Y의 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 화학식 (Y1) 내지 화학식 (Y19)로 표시되는 기이고, 더 바람직하게는 하기의 기이다.



[0611]

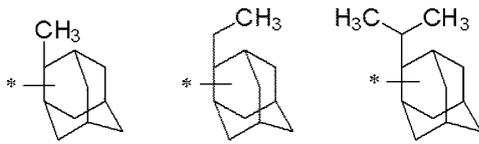
[0612] Y의 치환기의 예로는, (불소 원자 이외의) 할로젠 원자, 히드록시기, C₁ 내지 C₁₂의 알콕시기, C₆ 내지 C₁₈의 방

방향족 탄화수소기, C₇ 내지 C₂₁의 아랄킬기, C₂ 내지 C₄의 아실기, 글리시딜옥시기 또는 -(CH₂)_{j2}-O-CO-R^{b1} 기를 들 수 있고, 여기서 R^{b1}은 C₁ 내지 C₁₆의 탄화수소기를 나타내고, j2는 0 내지 4의 정수를 나타낸다. 방향족 탄화수소기 및 아랄킬기는 C₁ 내지 C₆의 알킬기, 할로젠 원자 또는 히드록시기와 같은 치환기를 더 가질 수 있다.

[0613] 알콕시기의 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 헥실옥시, 옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시 및 도데실옥시기를 들 수 있다.

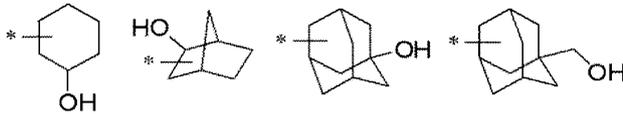
[0614] R^{b1}의 탄화수소기의 예로는, C₁ 내지 C₁₆의 쇄상 지방족 탄화수소기, C₃ 내지 C₁₆의 지환식 탄화수소기 및 C₆ 내지 C₁₈의 방향족 탄화수소기를 들 수 있다.

[0615] 알킬기-함유 지환식 탄화수소기를 갖는 Y의 예로는 하기의 기를 들 수 있다.



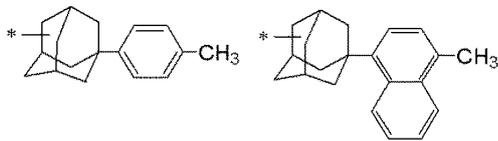
[0616]

[0617] 히드록시기 또는 히드록시기-함유 지환식 탄화수소기를 갖는 Y의 예로는 하기의 기를 들 수 있다.



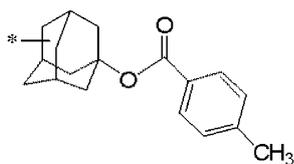
[0618]

[0619] 방향족 탄화수소기-함유 지환식 탄화수소를 갖는 Y의 예로는 하기의 기를 들 수 있다.



[0620]

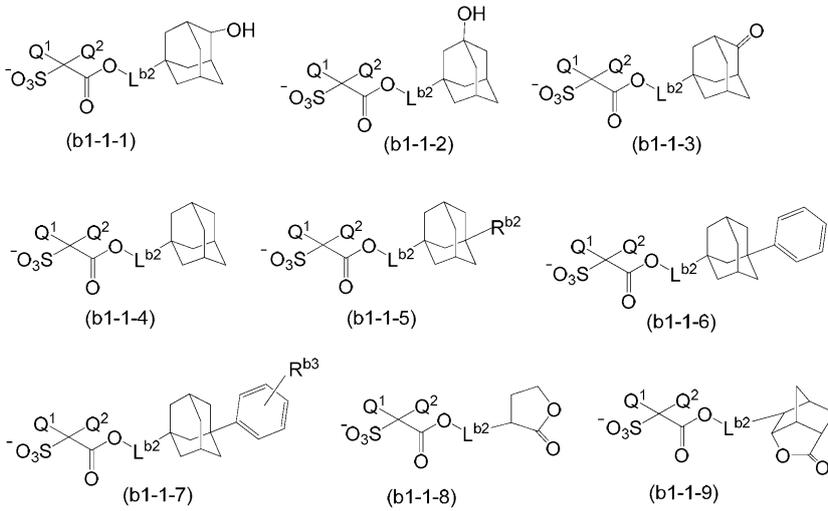
[0621] -(CH₂)_{j2}-O-CO-R^{b1} 기-함유 지환식 탄화수소기를 갖는 Y의 예로는 하기의 기를 들 수 있다.



[0622]

[0623] Y는 바람직하게는 예를 들면 히드록시기로 치환될 수도 있는 아다만틸기이고, 더 바람직하게는 아다만틸기 및 히드록시아다만틸기이다.

[0624] 술포네이트 음이온은 바람직하게는 화학식 (b1-1)로 표시되는 2가의 기이고, 더 바람직하게는 하기 화학식 (b1-1-1) 내지 화학식 (b1-1-9)로 표시되는 기이다.



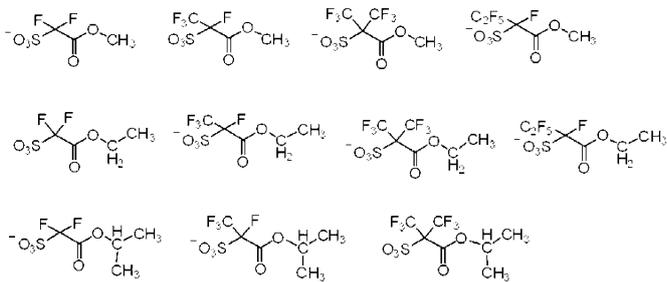
[0625]

[0626]

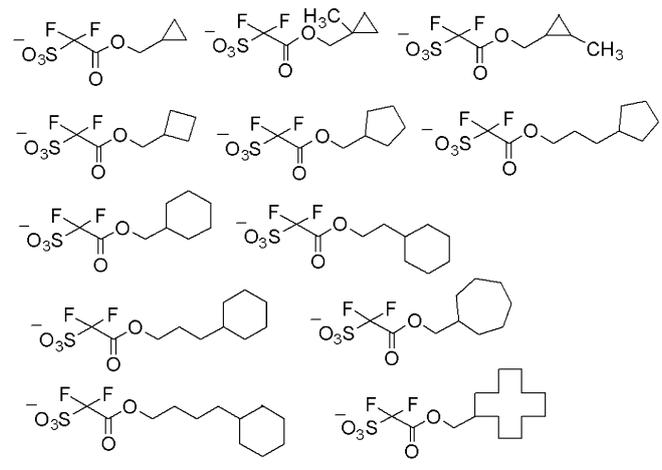
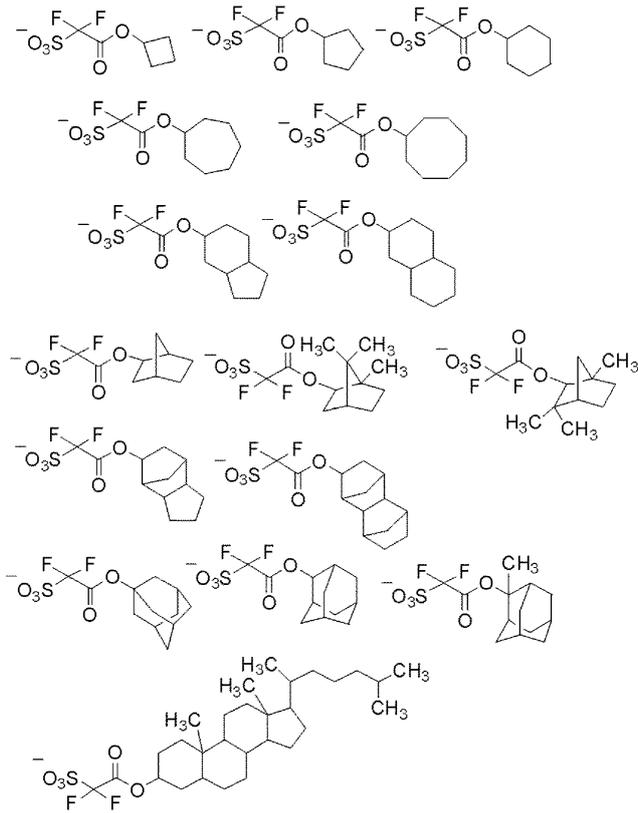
화학식 (b1-1-1) 내지 화학식 (b1-1-9) 중, Q^1 , Q^2 및 L^{b2} 는 상기 기재된 것과 동일한 의미를 나타낸다 (바람직하게는 Q^1 및 Q^2 가 둘 모두 불소 원자이고, 바람직하게는 L^{b2} 가 화학식 (b1-1)로 표시되는 기임). R^{b2} 및 R^{b3} 은 독립적으로 C_1 내지 C_4 의 지방족 탄화수소기 또는 히드록시기 (바람직하게는 메틸기 또는 히드록시기)를 나타낸다.

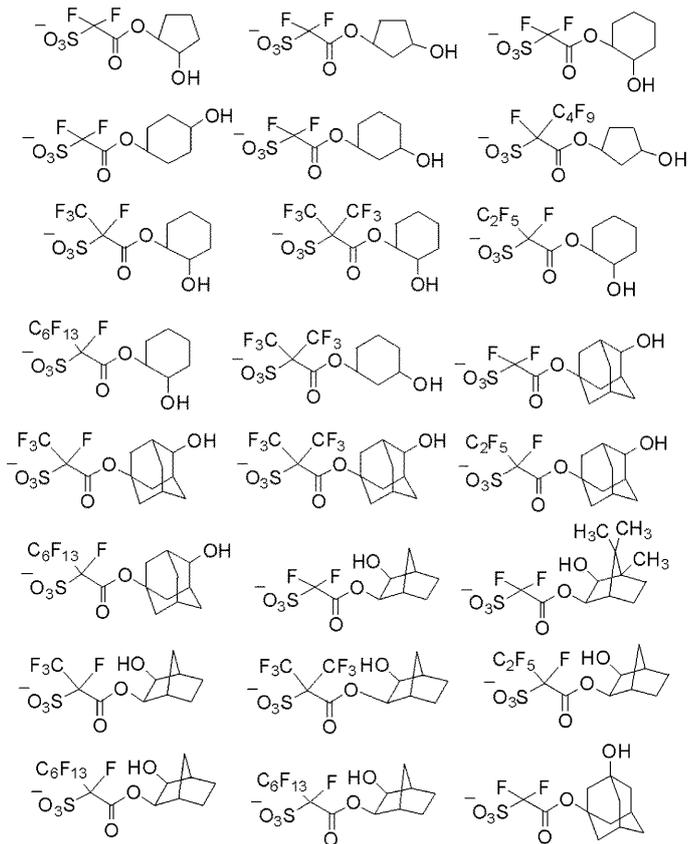
[0627]

Y가 쇠상 지방족 탄화수소기 또는 비치환된 지환식 탄화수소기이고 L^{a1} 이 화학식 (b1-1)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.

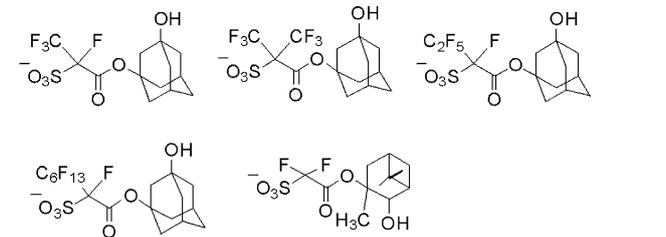


[0628]

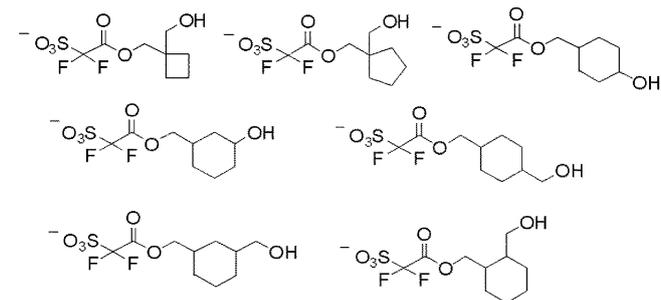




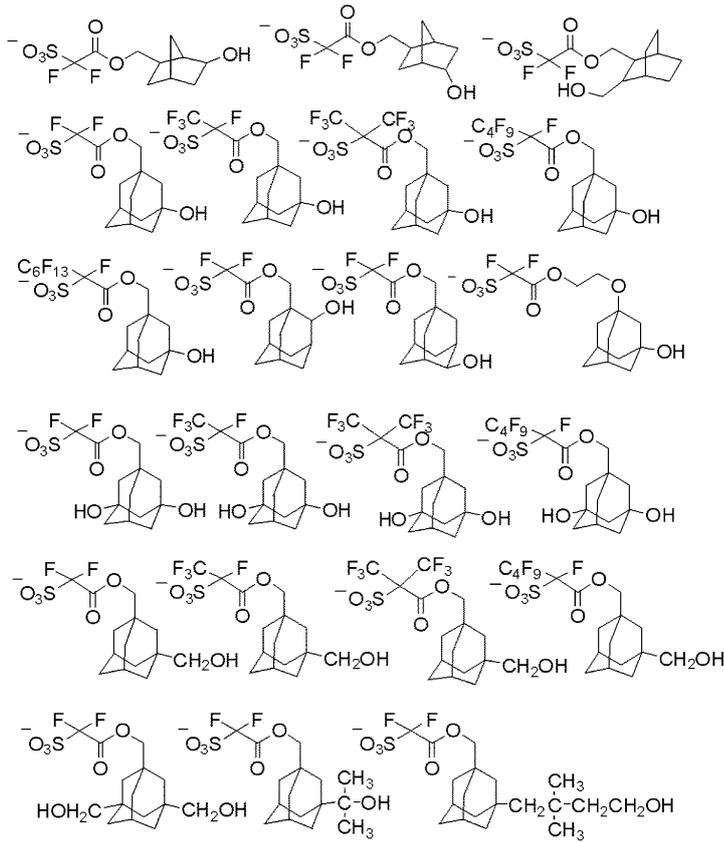
[0635]



[0636]

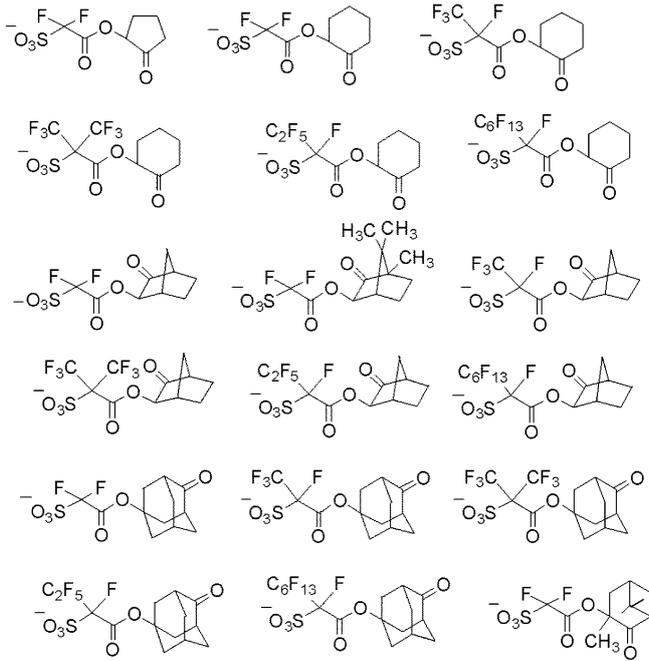


[0637]



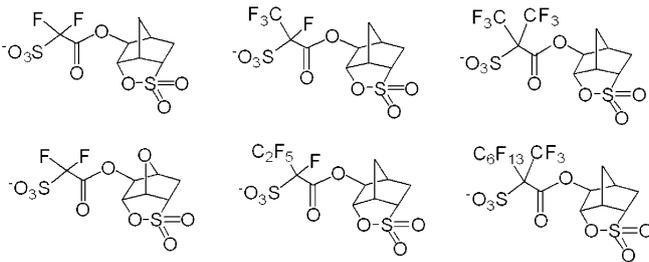
[0638]

[0639] Y가 방향족 탄화수소기 또는 아랄킬기로 치환된 지방족 탄화수소기이고 L^{a1}이 화학식 (b1-1)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기의 음이온을 들 수 있다.



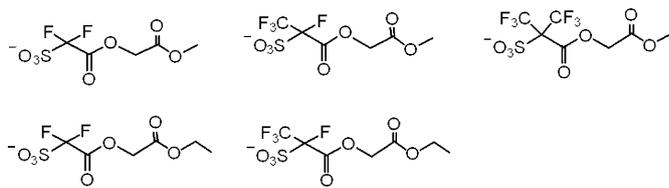
[0647]

[0648] Y가 술폰환기이고 L^{al}이 화학식 (b1-1)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.

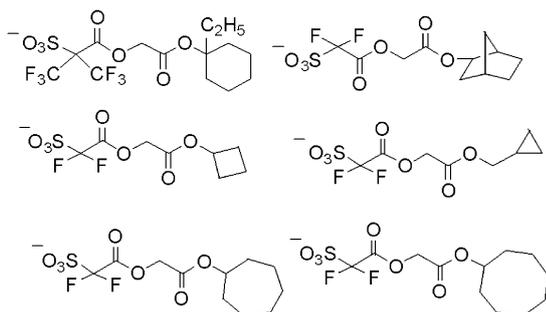
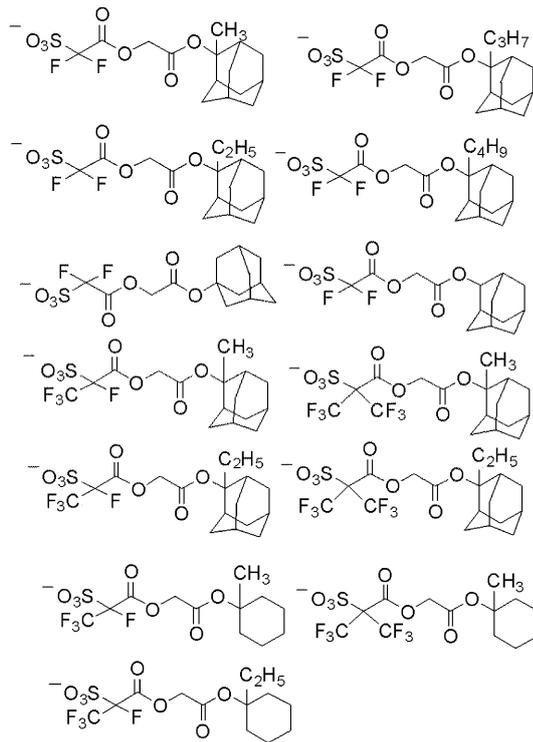
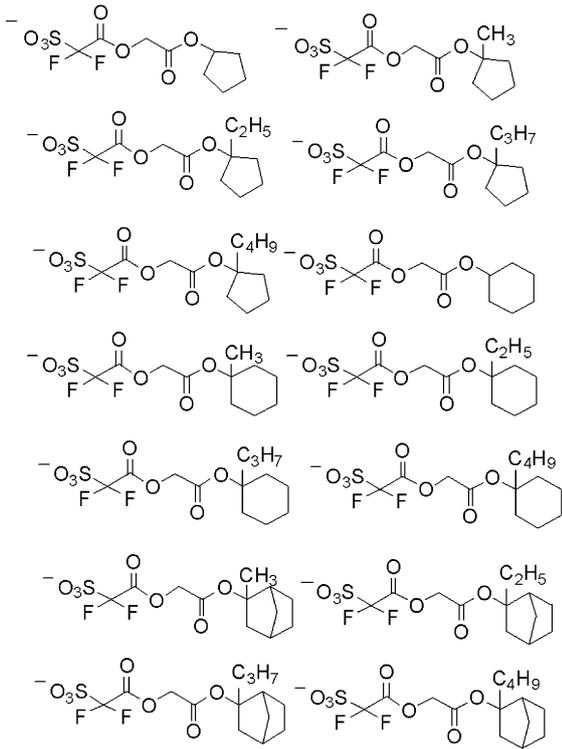


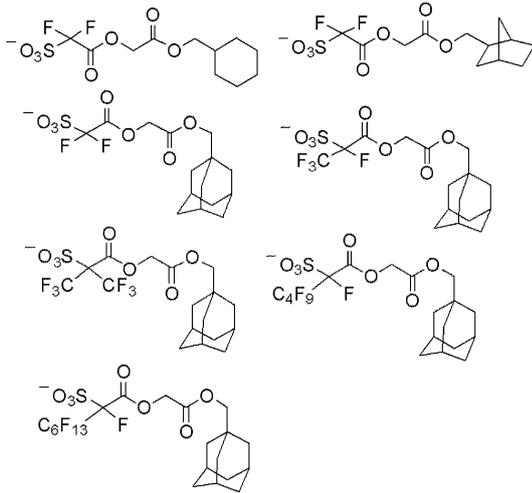
[0649]

[0650] Y가 쇠상 지방족 탄화수소기 또는 비치환된 지환식 탄화수소이고 L^{al}이 화학식 (b1-2)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.

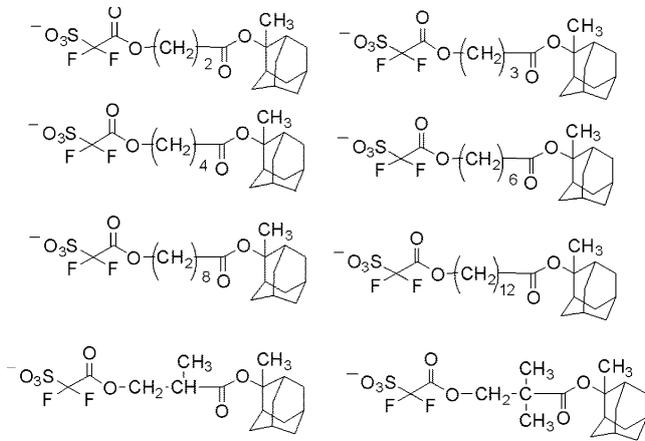


[0651]



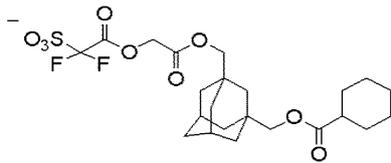


[0655]



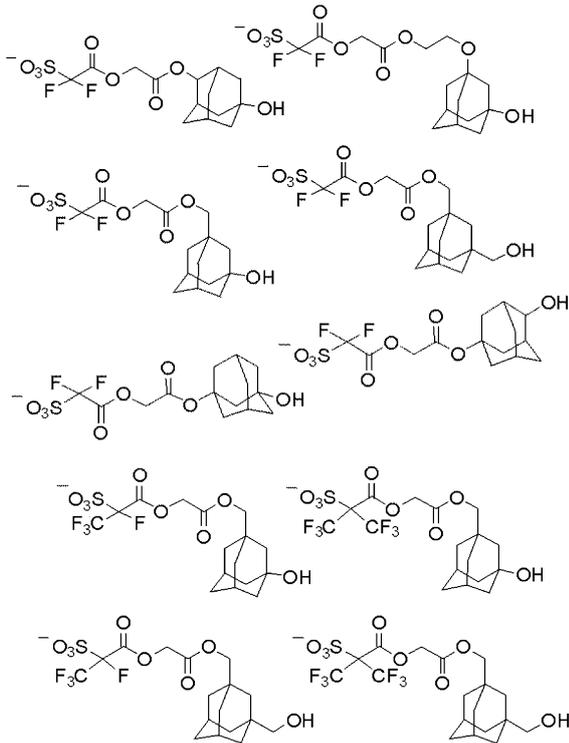
[0656]

[0657] Y가 $-(CH_2)_j-CO-O-R^{b1}$ 기로 치환된 지환식 탄화수소기이고 L^{a1} 이 화학식 (b1-2)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.

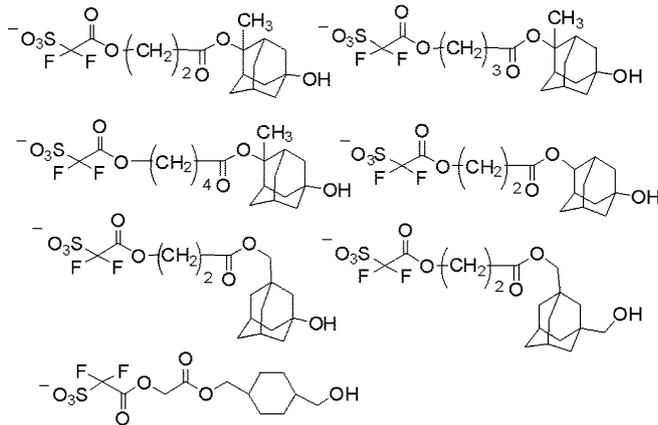


[0658]

[0659] Y가 히드록시기로 치환된 지환식 탄화수소기이고 L^{a1} 이 화학식 (b1-2)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.

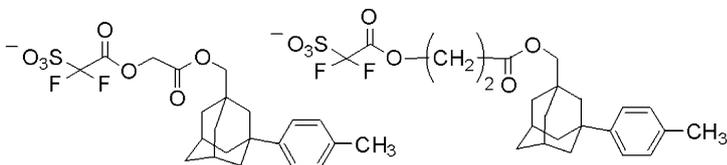


[0660]



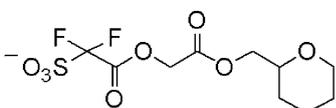
[0661]

[0662] Y가 방향족 탄화수소기 또는 아랄킬기로 치환된 지방족 탄화수소기이고 L^{a1}이 화학식 (b1-2)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



[0663]

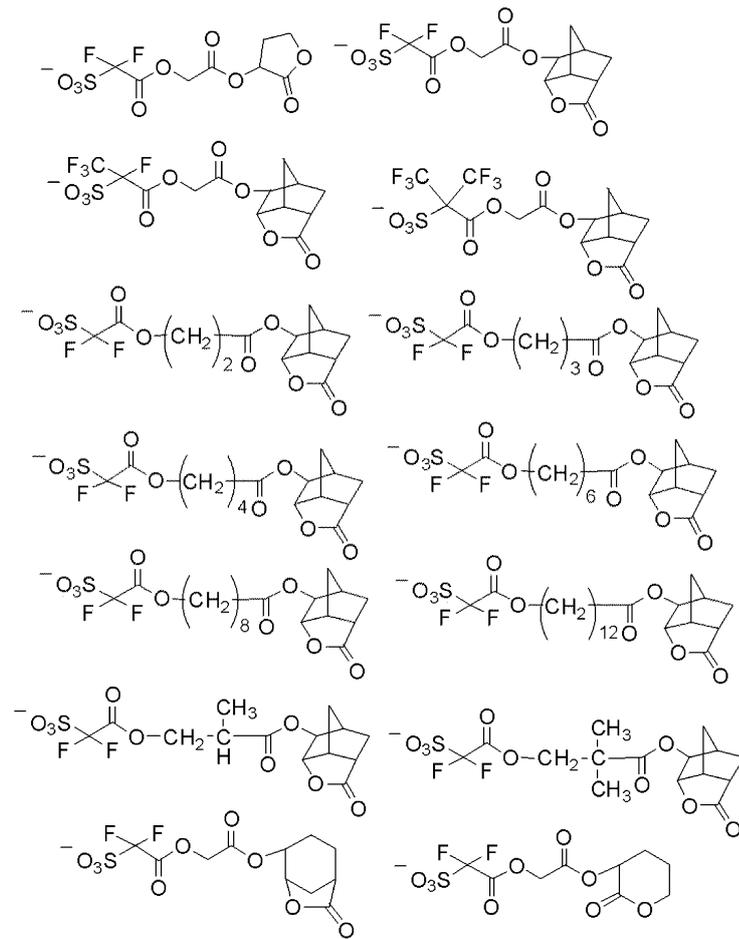
[0664] Y가 환식 에테르기이고 L^{a1}이 화학식 (b1-2)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



[0665]

[0666] Y가 락톤환이고 L^{a1}이 화학식 (b1-2)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수

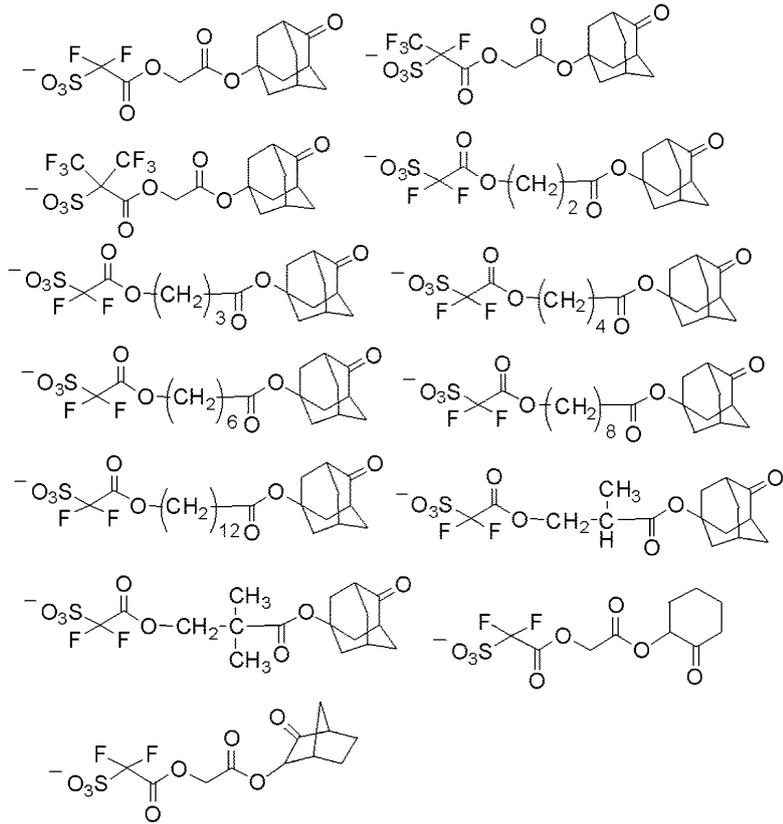
있다.



[0667]

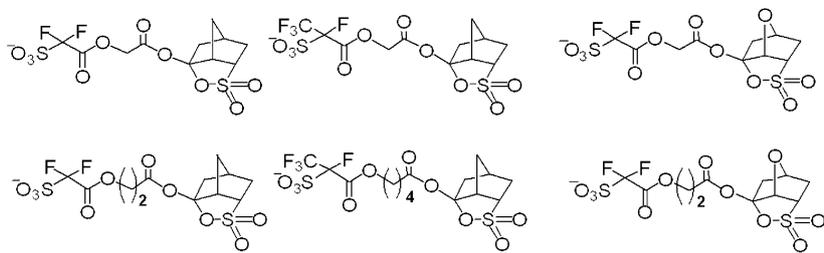
[0668]

Y가 환식 케톤기이고 L^{a1}이 화학식 (b1-2)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



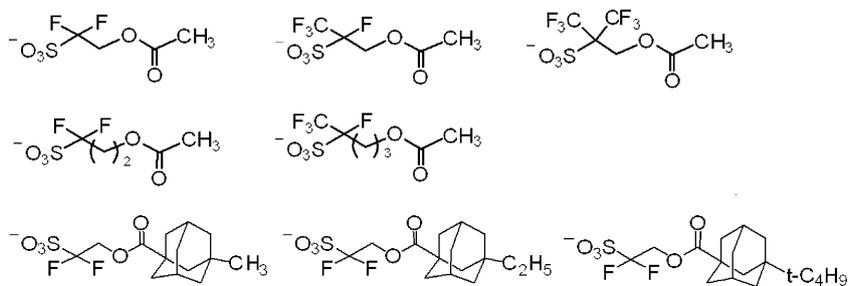
[0669]

[0670] Y가 술통환기이고 L^{al}이 화학식 (b1-2)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



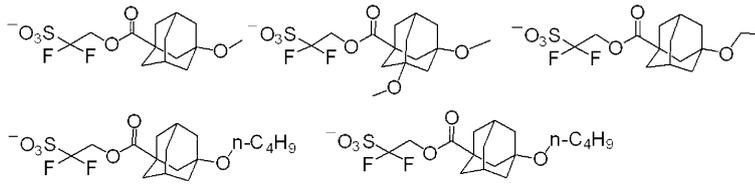
[0671]

[0672] Y가 쇠상 지방족 탄화수소기이고 L^{al}이 화학식 (b1-3)으로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



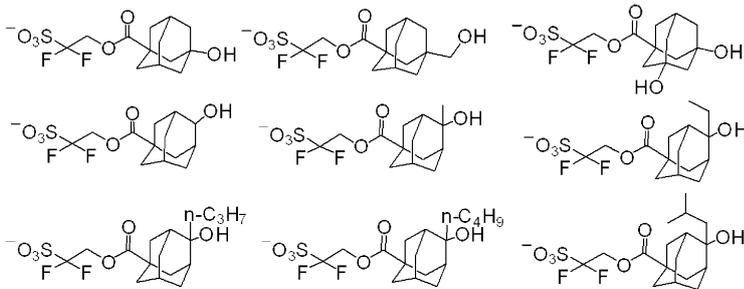
[0673]

[0674] Y가 알콕시기로 치환된 지환식 탄화수소기이고 L^{al}이 화학식 (b1-3)으로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



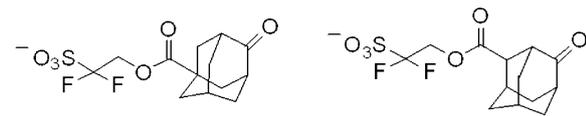
[0675]

[0676] Y가 히드록시기로 치환된 지환식 탄화수소기이고 L^{a1}이 화학식 (b1-3)으로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



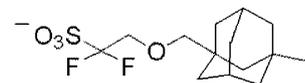
[0677]

[0678] Y가 환식 케톤기이고 L^{a1}이 화학식 (b1-3)으로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



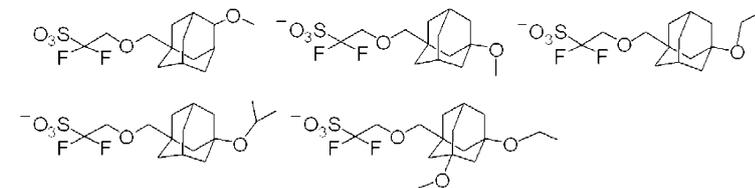
[0679]

[0680] Y가 쇄상 지방족 탄화수소기이고 L^{a1}이 화학식 (b1-4)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



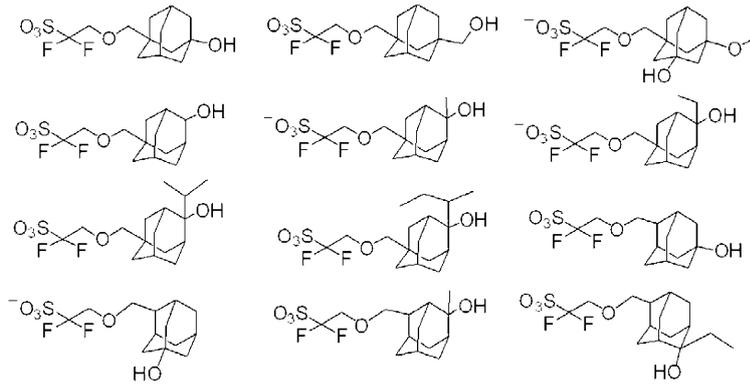
[0681]

[0682] Y가 알콕시기로 치환된 지환식 탄화수소기이고 L^{a1}이 화학식 (b1-4)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



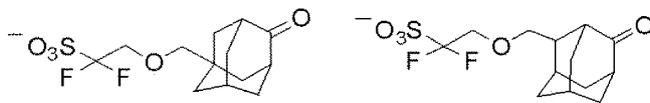
[0683]

[0684] Y가 히드록시기로 치환된 지환식 탄화수소기이고 L^{a1}이 화학식 (b1-4)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



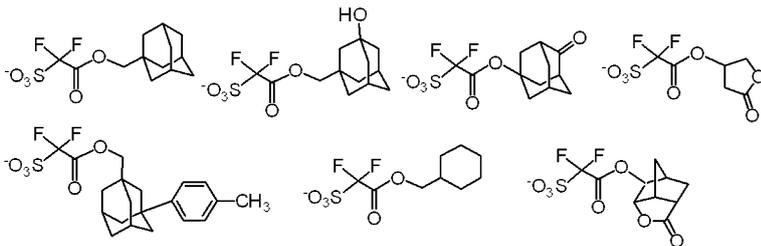
[0685]

[0686] Y가 환식 케톤기이고 L^{a1}이 화학식 (b1-4)로 표시되는 2가의 기인 술포네이트 음이온의 예로는, 하기 음이온을 들 수 있다.



[0687]

[0688] 이들 중, L^{a1}의 경우 화학식 (b1-1)로 표시되는 2가의 기를 함유하는 술포네이트 음이온이 바람직하다. 바람직한 술포네이트 음이온의 구체예로는 하기 음이온을 들 수 있다.

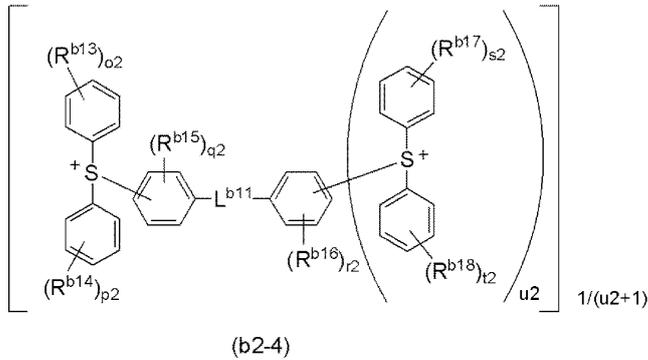
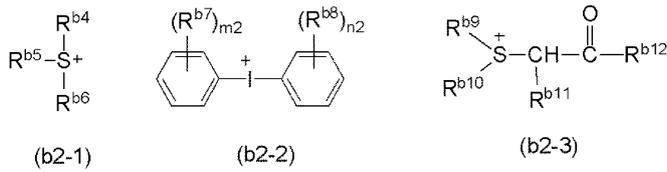


[0689]

[0690] 특히, Y가 치환될 수도 있는 C₃ 내지 C₁₈의 치환식 탄화수소기인 술포네이트 음이온이 더 바람직하다.

[0691] 산발생제 (B)의 양이온의 예로는, 오늄 양이온, 예를 들면 술포늄 양이온, 요오도늄 양이온, 암모늄 양이온, 벤조티아졸륨 양이온 및 포스포늄 양이온을 들 수 있다. 이들 중, 술포늄 양이온 및 요오도늄 양이온이 바람직하고, 화학식 (b2-1) 내지 화학식 (b2-4) 중 어느 것으로 표시되는 유기 양이온이 더 바람직하다.

[0692] 화학식 (B1)의 Z⁺는 바람직하게는 화학식 (b2-1) 내지 화학식 (b2-4) 중 어느 것으로 표시된다.



[0693]

[0694] 식 중, R^{b4} 내지 R^{b6}은 독립적으로 C₁ 내지 C₃₀의 알킬기, C₃ 내지 C₁₈의 지환식 탄화수소기 또는 C₆ 내지 C₁₈의 방향족 탄화수소기를 포함하는 C₁ 내지 C₃₀의 탄화수소기를 나타내며, 상기 알킬기는 히드록시기, C₁ 내지 C₁₂의 알콕시기 또는 C₆ 내지 C₁₈의 방향족 탄화수소기로 치환될 수 있고, 지환식 탄화수소기는 할로젠 원자, C₂ 내지 C₄의 아실기 및 글리시딜옥시기로 치환될 수 있고, 방향족 탄화수소기는 할로젠 원자, 히드록시기, C₁ 내지 C₁₈의 알킬기, C₃ 내지 C₁₈의 지환식 탄화수소기 또는 C₁ 내지 C₁₂의 알콕시기로 치환될 수 있고;

[0695] R^{b7} 및 R^{b8}은 각 경우에 독립적으로 히드록시기, C₁ 내지 C₁₂의 알킬기 또는 C₁ 내지 C₁₂의 알콕시기를 나타내고;

[0696] m₂ 및 n₂는 독립적으로 0 내지 5의 정수를 나타내고;

[0697] R^{b9} 및 R^{b10}은 독립적으로 C₁ 내지 C₁₈의 알킬기 또는 C₃ 내지 C₁₈의 지환식 탄화수소기를 나타내고;

[0698] R^{b11}은 수소 원자, C₁ 내지 C₁₈의 알킬기, C₃ 내지 C₁₈의 지환식 탄화수소기 또는 C₆ 내지 C₁₈의 방향족 탄화수소기를 나타내고;

[0699] R^{b12}은 C₁ 내지 C₁₈의 알킬기, C₃ 내지 C₁₈의 지환식 탄화수소기 또는 C₆ 내지 C₁₈의 방향족 탄화수소기를 포함하는 C₁ 내지 C₁₈의 탄화수소기를 나타내며, 상기 방향족 탄화수소기는 C₁ 내지 C₁₂의 알킬기, C₁ 내지 C₁₂의 알콕시기, C₃ 내지 C₁₈의 지환식 탄화수소기 또는 알킬 카르보닐옥시기로 치환될 수 있고;

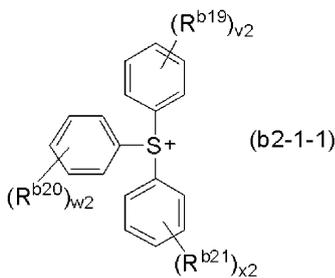
[0700] R^{b9} 및 R^{b10}은 결합하여 황-함유 C₃ 내지 C₁₂의 환 (바람직하게는 C₃ 내지 C₇의 환)을 형성할 수 있고, 환 중에 함유된 -CH₂-는 -O-, -S- 또는 -CO-로 치환될 수 있고;

[0701] R^{b11} 및 R^{b12}은 결합하여 -CH-CO-를 함유하는 C₃ 내지 C₁₂의 환 (바람직하게는 C₄ 내지 C₇의 환)을 형성할 수 있고, 환 중에 함유된 -CH₂-는 -O-, -S- 또는 -CO-로 치환될 수 있고;

[0702] R^{b13} 내지 R^{b18}은 각 경우에 독립적으로 히드록시기, C₁ 내지 C₁₂의 알킬기 또는 C₁ 내지 C₁₂의 알콕시기를 나타내고;

[0703] L^{b11}은 -S- 또는 -O-를 나타내고;

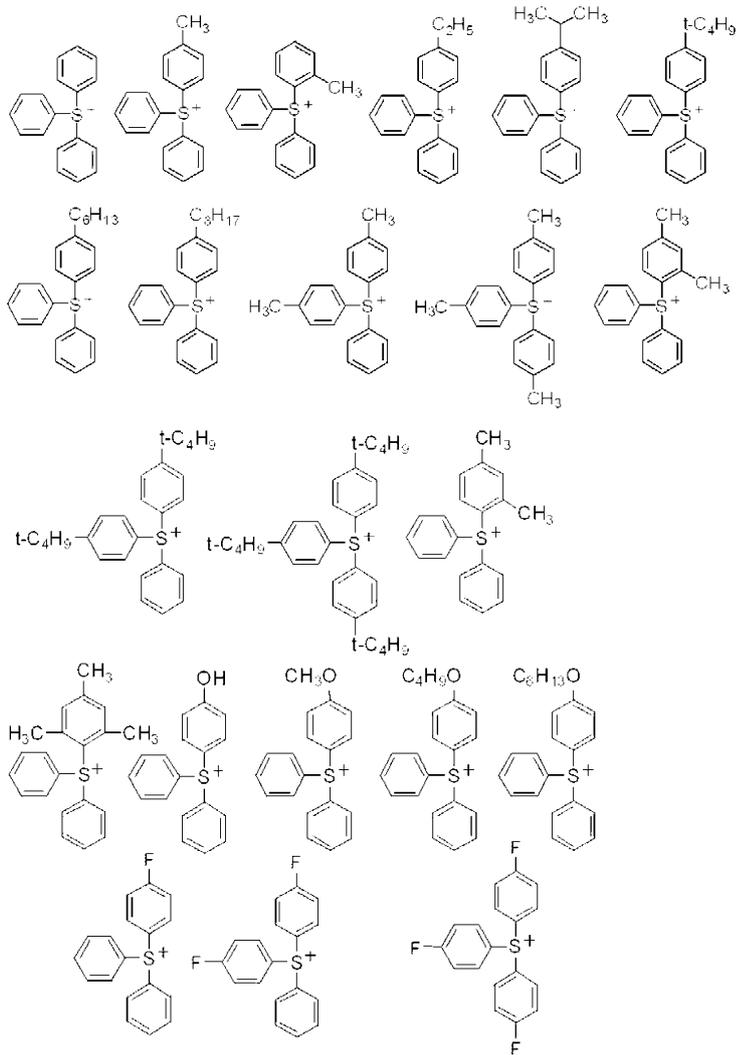
- [0704] o2, p2, s2 및 t2는 독립적으로 0 내지 5의 정수를 나타내고;
- [0705] q2 또는 r2는 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내고;
- [0706] u2는 0 또는 1의 정수를 나타낸다.
- [0707] 알킬기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 알콕시기, 할로젠 원자 및 아실기의 예로는, 상기 정의된 바와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0708] R^{b12}의 알킬카르보닐옥시기의 예로는 메틸카르보닐옥시, 에틸카르보닐옥시, n-프로필카르보닐옥시, 이소프로필카르보닐옥시, n-부틸카르보닐옥시, sec-부틸카르보닐옥시, tert-부틸카르보닐옥시, 펜틸카르보닐옥시, 헥실카르보닐옥시, 옥틸카르보닐옥시 및 2-에틸헥실카르보닐옥시를 들 수 있다.
- [0709] 바람직한 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 옥틸 및 2-에틸헥실기를 들 수 있고, 특히 R^{b9} 내지 R^{b11}의 알킬기는 바람직하게는 C₁ 내지 C₁₂의 알킬기이다.
- [0710] 바람직한 지환식 탄화수소기의 예로는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥탄, 2-알킬아다만탄-2-일, 1-(아다만탄-1-일)알칸-1-일 및 이소보르닐기를 들 수 있고, 특히 R^{b9} 내지 R^{b11}의 지환식 탄화수소기는 바람직하게는 C₃ 내지 C₁₈의 지환식 탄화수소기, 더 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₂의 지환식 탄화수소기이다.
- [0711] 바람직한 방향족 탄화수소기의 예로는, 페닐, 4-메톡시페닐, 4-에틸페닐, 4-tert-부틸페닐, 4-시클로헥실페닐, 4-메톡시페닐, 비페닐 및 나프틸기를 들 수 있다.
- [0712] 알킬기로 치환된 방향족기의 예로는, 통상 벤질, 페네틸, 페닐프로필, 트리틸, 나프틸메틸 및 나프틸에틸기와 같은 아랄킬기를 나타낸다.
- [0713] R^{b9} 및 R^{b10}가 함께 결합하여 형성된 환의 예로는, 티올란-1-움 환 (테트라히드로티오펜환), 티안-1-움 환 및 1,4-옥사티안-4-움 환을 들 수 있다.
- [0714] R^{b11} 및 R^{b12}가 함께 결합하여 형성된 환의 예로는, 옥소시클로헵탄환, 옥소시클로헥산환, 옥소노르보르난환 및 옥소아다만탄환을 들 수 있다.
- [0715] 화학식 (b2-1) 내지 화학식 (b2-4)로 표시되는 양이온 중, 화학식 (b2-1)로 표시되는 양이온이 바람직하고, 트리페닐 술포늄 양이온 (화학식 (b2-1-1) 중, v2=w2=x2=0) 및 트리톨릴 술포늄 양이온 (화학식 (b2-1-1) 중, v2=w2=x2=1, 및 R^{b19}, R^{b20} 및 R^{b21}은 메틸기)이 더 바람직하다.



- [0716]
- [0717] 식 중, R^{b19} 내지 R^{b21}은 각 경우에 독립적으로 할로젠 원자, 히드록시기, C₁ 내지 C₁₈의 지방족 탄화수소기 또는 C₁ 내지 C₁₂의 알콕시기를 나타내고;
- [0718] v2 내지 x2는 독립적으로 0 내지 5의 정수를 나타낸다.
- [0719] 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 C₁ 내지 C₁₂의 알킬기 또는 C₄ 내지 C₁₈의 지환식 탄화수소기이다.
- [0720] 화학식 (b2-1-1) 중, R^{b19} 내지 R^{b21}은 독립적으로 바람직하게는 할로젠 원자 (더 바람직하게는 불소 원자), 히드록시기, C₁ 내지 C₁₂의 알킬기 또는 C₁ 내지 C₁₂의 알콕시기를 나타내고;

[0721] v2 내지 x2는 독립적으로 바람직하게는 0 또는 1을 나타낸다.

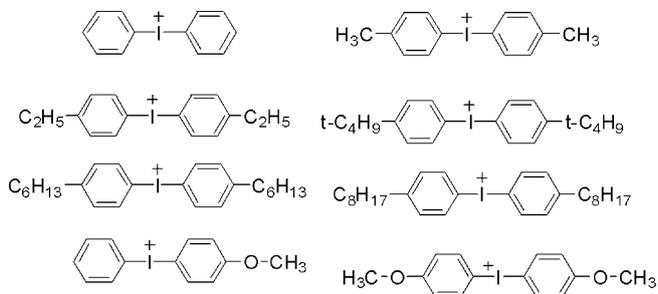
[0722] 화학식 (b2-1-1)의 양이온의 구체예로는 하기 양이온을 들 수 있다.



[0723]

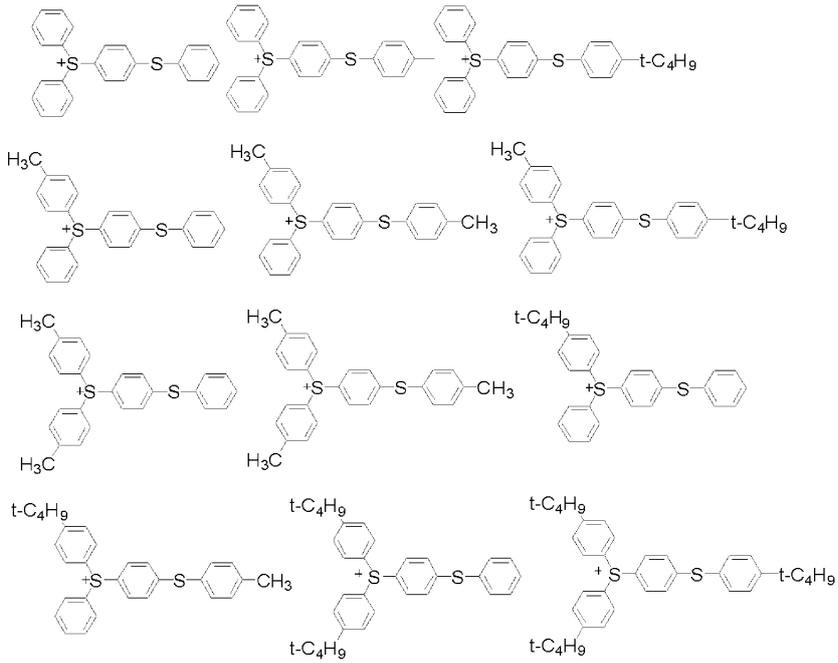
[0724] 이러한 유기 양이온을 갖는 산발생제 (B1)을 포함하는 레지스트 조성물로 레지스트 패턴 제조시 양호한 포커스 마진을 얻을 수 있다.

[0725] 화학식 (b2-2)의 양이온의 구체예로는 하기 양이온을 들 수 있다.

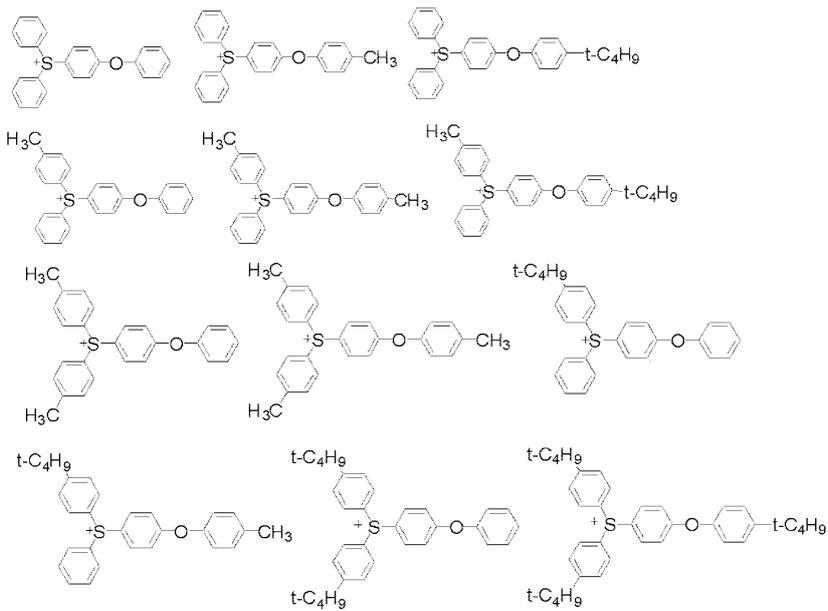


[0726]

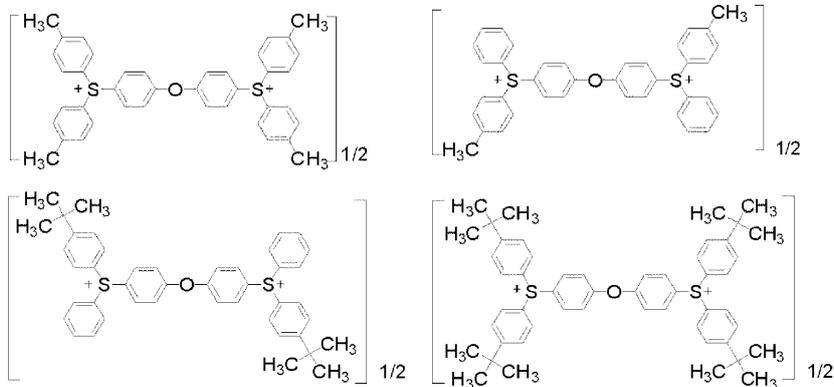
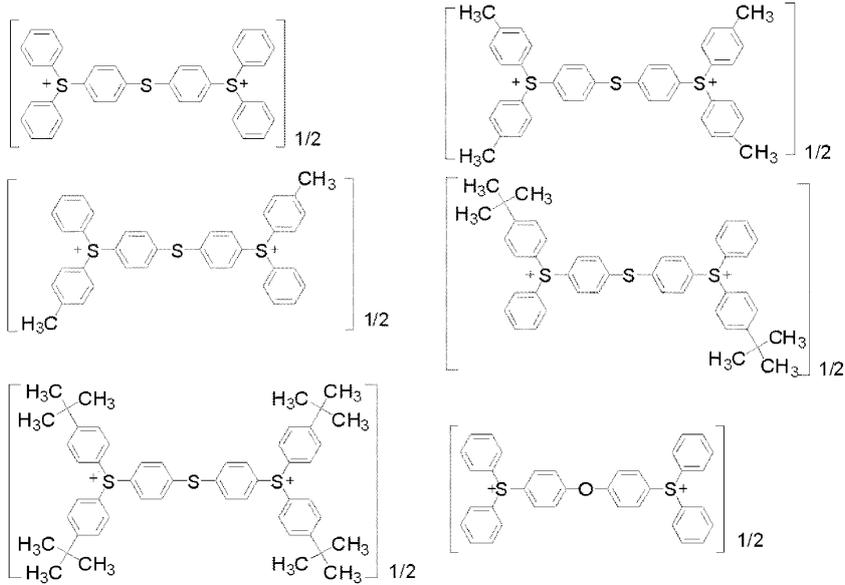
[0730] 화학식 (b2-4)의 양이온의 구체예로는 하기 양이온을 들 수 있다.



[0731]



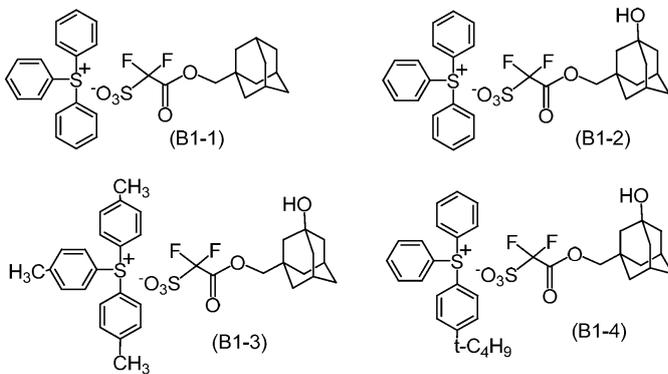
[0732]

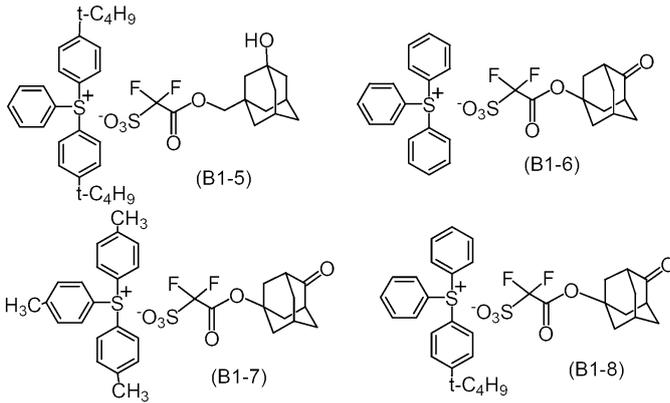


[0735] 산발생제 (B1)은 상기 술포네이트 음이온과 유기 양이온의 조합의 화합물이다.

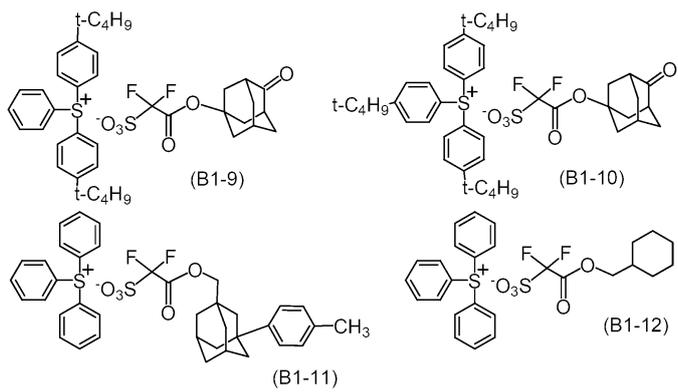
[0736] 상기 술포네이트 음이온 및 유기 양이온은 임의로 조합할 수 있고, 화학식 (b1-1-1) 내지 화학식 (b1-1-9)로 표시되는 음이온 중 어느 것과 화학식 (b2-1-1)로 표시되는 양이온의 조합, 및 화학식 (b1-1-3) 내지 화학식 (b1-1-5)로 표시되는 음이온 중 어느 것과 화학식 (b2-3)으로 표시되는 양이온의 조합이 바람직하다.

[0737] 바람직한 산발생제 (B1)은 화학식 (B1-1) 내지 화학식 (B1-17)로 표시되는 염이다. 이들 중, 트리페닐 술포늄 양이온 또는 트리톨릴 술포늄 양이온을 함유하는 화학식 (B1-1), (B1-2), (B1-3), (B1-6), (B1-11), (B1-12), (B1-13) 및 (B1-14)가 바람직하고, 화학식 (B1-1), (B1-2), (B1-3), (B1-11) 및 (B1-12)가 더 바람직하다.

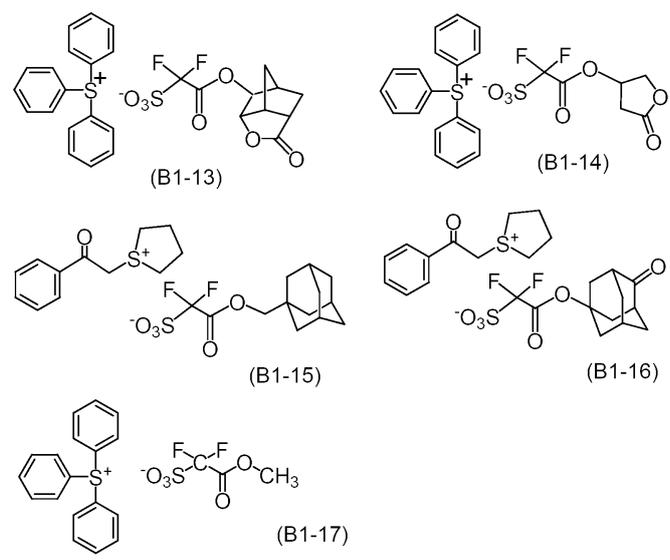




[0739]



[0740]



[0741]

[0742]

[0743]

[0744]

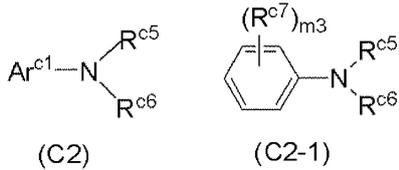
[0745]

<염기성 화합물 (이하 "염기성 화합물 (C)"로 칭함)>

본 발명의 레지스트 조성물은 염기성 화합물 (C)를 함유할 수 있다. 염기성 화합물 (C)는 산발생제로부터 발생한 산을 켄칭하는 특성을 갖는 화합물이며, "켄처"로 칭한다.

염기성 화합물 (C)로서, 질소-함유 염기성 화합물 (예를 들면, 아민 및 수산화암모늄)이 바람직하다. 아민은 지방족 아민 또는 방향족 아민일 수 있다. 지방족 아민으로는 1차 아민, 2차 아민 및 3차 아민 중 어느 것들을 들 수 있다. 방향족 아민으로는 아닐린과 같이 아미노기가 방향족환에 결합된 아민 및 피리딘과 같이 헤테로-방향족 아민에 결합된 아민을 들 수 있다.

바람직한 염기성 화합물 (C)로는 화학식 (C2)로 표시되는 방향족 아민, 특히 화학식 (C2-1)로 표시되는 방향족 아민을 들 수 있다.



[0746]

[0747]

[0748]

[0749]

[0750]

[0751]

[0752]

[0753]

[0754]

[0755]

[0756]

[0757]

식 중, Ar^{c1}은 방향족 탄화수소기를 나타내고;

R^{c5} 및 R^{c6}은 독립적으로 수소 원자, 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 C₁ 내지 C₆의 쇠상 지방족 탄화수소기, 즉 알킬기 또는 C₅ 내지 C₁₀의 지환식 탄화수소기, 즉 시클로알킬기) 또는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기 중 함유된 수소 원자는 히드록시기, 아미노기 또는 C₁ 내지 C₆의 알콕시기로 치환될 수 있고, 아미노기 중 함유된 수소 원자는 C₁ 내지 C₄의 알킬기로 치환될 수 있고;

R^{c7}은 각 경우에 독립적으로 쇠상 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 C₁ 내지 C₆의 알킬기), C₁ 내지 C₆의 알콕시기, 지환식 탄화수소기 (바람직하게는 C₅ 내지 C₁₀의 지환식 탄화수소기, 더 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₀의 시클로알킬기) 또는 방향족 탄화수소기(바람직하게는 C₆ 내지 C₁₀의 방향족 탄화수소기)를 나타내고, 지방족 탄화수소기, 알콕시기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기 중 함유된 수소 원자는 히드록시기, 아미노기 또는 C₁ 내지 C₆의 알콕시기로 치환될 수 있고, 아미노기 중 함유된 수소 원자는 C₁ 내지 C₄의 알킬기로 치환될 수 있고;

m₃은 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

지방족 탄화수소기는 바람직하게는 C₁ 내지 C₆이고,

지환식 탄화수소기는 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₀이고,

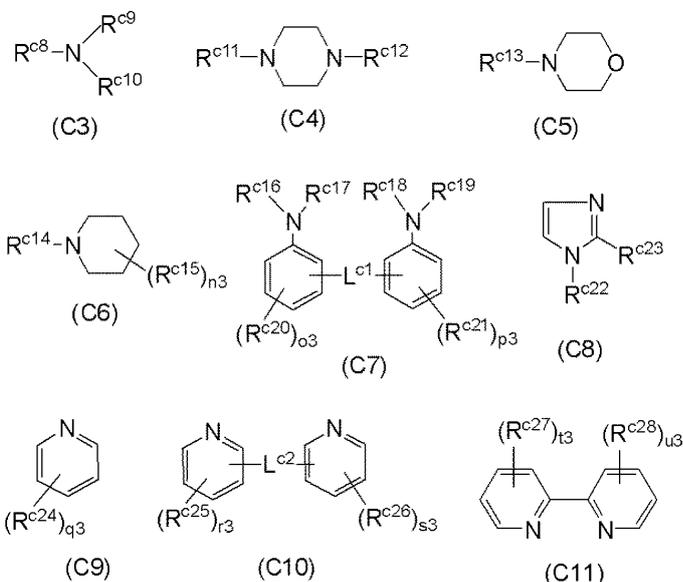
방향족 탄화수소기는 바람직하게는 C₆ 내지 C₁₀이고;

알콕시기는 바람직하게는 C₁ 내지 C₆이다.

화학식 (C2)로 표시되는 방향족 아민의 구체예로는 1-나프틸아민 및 2-나프틸아민을 들 수 있다.

화학식 (C2-1)로 표시되는 아닐린의 구체예로는 아닐린, 디이소프로필아닐린, 2-, 3- 또는 4-메틸아닐린, 4-니트로아닐린, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린 및 디페닐아민을 들 수 있다.

또한, 염기성 화합물 (C)의 예로는 화학식 (C3) 내지 화학식 (C11)로 표시되는 화합물을 들 수 있고;



[0758]

- [0759] 식 중, R^{c8} , R^{c20} , R^{c21} , R^{c23} , R^{c24} , R^{c25} , R^{c26} , R^{c27} 및 R^{c28} 은 독립적으로 R^{c7} 에 기재된 기 중 어느 것을 나타내고;
- [0760] R^{c9} 내지 R^{c14} , R^{c16} 내지 R^{c19} 및 R^{c22} 는 독립적으로 R^{c5} 및 R^{c6} 에 기재된 기 중 어느 것을 나타내고;
- [0761] R^{c15} 는 각 경우에 독립적으로 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 또는 알카노일기를 나타내고;
- [0762] $n3$ 은 0 내지 8의 정수를 나타내고;
- [0763] $o3$ 내지 $u3$ 은 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고;
- [0764] L^{c1} 및 L^{c2} 는 독립적으로 2가의 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 C_1 내지 C_6 의 지방족 탄화수소기, 더 바람직하게는 C_1 내지 C_6 의 알칸디일기), $-CO-$, $-C(=NH)-$, $-C(=NR^{c3})-$, $-S-$, $-S-S-$ 또는 그의 조합을 나타내고;
- [0765] R^{c3} 은 C_1 내지 C_4 의 알킬기를 나타낸다.
- [0766] R^{c15} 의 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 C_1 내지 C_6 의 지방족 탄화수소기이며, 지환식 탄화수소기는 바람직하게는 C_3 내지 C_6 의 지환식 탄화수소기이고, 알카노일기는 바람직하게는 C_2 내지 C_6 의 알카노일기이다.
- [0767] 알카노일기의 예로는 아세틸기, 2-메틸아세틸기, 2,2-디메틸아세틸기, 프로피오닐기, 부틸기, 이소부틸기, 펜타노일기 및 2,2-디메틸프로피오닐기를 들 수 있다.
- [0768] 화학식 (C3)으로 표시되는 화합물의 구체예로는, 예를 들면 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리노닐아민, 트리데실아민, 메틸디부틸아민, 메틸디펜틸아민, 메틸디헥실아민, 메틸디시클로헥실아민, 메틸디헵틸아민, 메틸디옥틸아민, 메틸디노닐아민, 메틸디데실아민, 에틸디부틸아민, 에틸디펜틸아민, 에틸디헥실아민, 에틸디헵틸아민, 에틸디옥틸아민, 에틸디노닐아민, 에틸디데실아민, 디시클로헥실메틸아민, 트리스[2-(2-메톡시에톡시)에틸]아민, 트리아이소프로판올아민, 에틸렌 디아민, 테트라메틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민, 4,4'-디아미노-1,2-디페닐에탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄 및 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸디페닐메탄을 들 수 있다.
- [0769] 화학식 (C4)로 표시되는 화합물의 구체예로는, 예를 들면 피페라진을 들 수 있다.
- [0770] 화학식 (C5)로 표시되는 화합물의 구체예로는, 예를 들면 모르폴린을 들 수 있다.
- [0771] 화학식 (C6)으로 표시되는 화합물의 구체예로는, 예를 들면 피페리진, 일본특허공개공보 (평)11-52575-A에 기재된 피페리진 골격을 갖는 힌더드 아민 화합물을 들 수 있다.
- [0772] 화학식 (C7)로 표시되는 화합물의 구체예로는, 예를 들면 2,2'-메틸렌비스아닐린을 들 수 있다.
- [0773] 화학식 (C8)로 표시되는 화합물의 구체예로는, 예를 들면 이미다졸 및 4-메틸이미다졸을 들 수 있다.
- [0774] 화학식 (C9)로 표시되는 화합물의 구체예로는, 예를 들면 피리진 및 4-메틸피리진을 들 수 있다.
- [0775] 화학식 (C10)으로 표시되는 화합물의 구체예로는, 예를 들면 1,2-디(2-피리딜)에탄, 1,2-디(4-피리딜)에탄, 1,2-디(2-피리딜)에텐, 1,2-디(4-피리딜)에텐, 1,3-디(4-피리딜)프로판, 1,2-디(4-피리딜옥시)에탄, 디(2-피리딜)케톤, 4,4'-디피리딜 술피드, 4,4'-디피리딜 디술피드, 2,2'-디피리딜아민 및 2,2'-디피롤릴아민을 들 수 있다.
- [0776] 화학식 (C11)로 표시되는 화합물의 구체예로는, 예를 들면 비피리딘을 들 수 있다.
- [0777] 수산화암모늄의 예로는, 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라이소프로필암모늄, 수산화 테트라부틸암모늄, 수산화 테트라헥실암모늄, 수산화 테트라옥틸암모늄, 수산화 페닐트리메틸암모늄, 수산화 3-(트리플루오로메틸)페닐트리메틸암모늄, 테트라-n-부틸 암모늄 살리실레이트 및 콜린을 들 수 있다.
- [0778] 이들 중, 본 발명의 레지스트 화합물 중 함유된 염기성 화합물 (C)로서 디이소프로필아닐린 (특히 2,6-디이소프로필아닐린)이 바람직하다.

- [0779] <용매 (이하 "용매 (D)"로 칭함)>
- [0780] 본 발명의 레지스트 조성물은 용매 (D)를 포함할 수 있다. 용매 (D)는 우수한 코팅 특성의 관점으로부터 바람직하게는 화합물 (a)로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 수지 (A), 즉 수지 (AA) 또는 수지 (AB)의 종류와 양, 및 산발생제의 종류와 양에 따라서 선택할 수 있다.
- [0781] 용매 (D)의 예로는, 에틸셀로솔브 아세테이트, 메틸셀로솔브 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트와 같은 글리콜 에테르 에스테르; 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르와 같은 에테르; 에틸 락테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트 및 에틸 피루베이트와 같은 에스테르; 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 2-헥타논 및 시클로헥사논과 같은 케톤; 및 γ -부티로락톤과 같은 환식 에스테르를 들 수 있다. 이들 용매는 단독 용매로 또는 2종 이상의 용매의 조합으로 사용할 수 있다.
- [0782] <기타 성분 (이하 "기타 성분 (F)"로 칭함)>
- [0783] 레지스트 조성물은 또한 필요에 따라 각종 첨가제를 포함할 수 있다. 기타 성분 (F)의 예로는 증감제, 용해 억제제, 계면활성제, 안정화제 및 염료가 있다.
- [0784] <레지스트 조성물의 제조>
- [0785] 본 발명의 레지스트 조성물은 수지 (A), 특히 수지 (AA) 및 산발생제 (B)를 혼합하거나, 또는 수지 (A), 특히 수지 (AA), 산발생제 (B), 및 또한 염기성 화합물 (C), 용매 (D) 및 기타 성분 (F)를 필요에 따라 혼합하여 제조할 수 있다. 혼합의 순서에는 특별히 제한이 있는 것은 아니다. 혼합은 임의의 순서로 행할 수 있다. 혼합 온도는 화합물 (a)로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 수지의 종류 및 화합물 (a)로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 수지의 용매 (D)에 대한 용해도에 따라 10 내지 40 °C의 범위 내에서 적절한 온도로 조정할 수 있다. 혼합 시간은 혼합 온도에 따라서 0.5 내지 24 시간의 범위 내에서 적절한 시간으로 조정할 수 있다. 혼합 도구에 특별한 제한은 없다. 교반 혼합을 이용할 수 있다.
- [0786] 상기 성분을 혼합한 후, 약 0.01 내지 0.2 μm 구멍 직경을 갖는 필터를 통해 혼합물을 여과하여 본 발명의 레지스트 조성물을 제조할 수 있다.
- [0787] 본 발명의 레지스트 조성물은 수지 (AA)를 수지 (A)로서 사용하는 경우, 레지스트 조성물의 총 고체 분율에 대하여 바람직하게는 80 중량% 이상 및 99 중량% 이하의 수지 (A)를 함유한다.
- [0788] 본 발명의 레지스트 조성물은 수지 (AB)를 수지 (A)로서 사용하는 경우, 레지스트 조성물의 총 고체 분율에 대하여 바람직하게는 0.1 중량% 이상 및 10 중량% 이하의 수지 (A)를 함유한다.
- [0789] 본 명세서에서, 용어 "레지스트 조성물의 고체 분율"은 용매 (D)를 제외한 모든 성분의 총 분율을 의미한다. 예를 들면, 용매 (D)의 분율이 90 중량%인 경우, 레지스트 조성물의 고체 분율은 10 중량%이다.
- [0790] 본 발명의 레지스트 조성물에서, 산발생제 (B)의 분율은, 수지 (A) 100 중량부에 대하여 바람직하게는 1 중량부 이상 (더 바람직하게는 3 중량부 이상)이고, 또한 바람직하게는 30 중량부 이하 (더 바람직하게는 25 중량부 이하)이다.
- [0791] 수지 (AA) 대신에 수지 (AB) 및 수지 (X)를 수지 (A)로서 사용하는 경우, 산발생제 (B)의 분율은, 수지 (X) 100 중량부에 대하여 바람직하게는 1 중량부 이상 (더 바람직하게는 3 중량부 이상)이고, 또한 바람직하게는 30 중량부 이하 (더 바람직하게는 25 중량부 이하)이다.
- [0792] 레지스트 조성물이 염기성 화합물 (C)를 포함하는 경우, 그의 분율은 레지스트 조성물의 총 고체 분율에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%이다.
- [0793] 용매의 분율은 수지 (A)의 종류에 따라 조정할 수 있으며, 90 중량% 이상, 바람직하게는 92 중량% 이상, 더 바람직하게는 94 중량% 이상, 및 또한 바람직하게는 99.9 중량% 이하, 더 바람직하게는 99 중량% 이하일 수 있다. 레지스트 조성물이 이와 같은 범위 내의 용매를 함유하는 경우, 이러한 조성물은 박막 레지스트 필름을 형성하는 데 바람직하여, 30 내지 300 nm 두께의 조성물 층을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0794] 수지 (A), 산발생제 (B), 염기성 화합물 (C) 및 용매 (D)의 분율은 본 발명의 레지스트 조성물의 제조시 사용되는 각 성분 에 따라서 조정가능하고, 본 발명의 레지스트 조성물을 제조한 후 예를 들면 액체 크로마토그래피 및 가스 크로마토그래피와 같은 공지된 분석 방법으로 측정할 수 있다.
- [0795] 기타 성분 (F)을 본 발명의 레지스트 조성물에 사용하는 경우, 그의 분율은 그의 종류에 따라서 조정할 수

있다.

- [0796] <레지스트 패턴의 형성 방법>
- [0797] 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법은
- [0798] (1) 본 발명의 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하는 단계;
- [0799] (2) 도포한 조성물을 건조하여 조성물층을 형성하는 단계;
- [0800] (3) 노광 장치를 사용하여 조성물층을 노광하는 단계;
- [0801] (4) 노광된 조성물층을 가열하는 단계; 및
- [0802] (5) 현상 장치를 사용하여 가열된 조성물층을 현상하는 단계
- [0803] 를 포함한다.
- [0804] 기판 상의 레지스트 조성물의 도포는 통상 반도체 미세가공 기술 분야에서 공지되어 있는 스핀 코터와 같은 레지스트 도포 장치를 이용하여 수행할 수 있다. 도포된 레지스트 조성물층의 두께는 레지스트 도포 장치의 다양한 조건을 제어함으로써 조정가능하다. 이 조건은 사전에 수행된 예비 실험을 기초로 선택할 수 있다. 미세가공하고자 하는 다양한 기판으로부터 기판을 선택할 수 있다. 레지스트 조성물의 도포 전에, 기판은 세정할 수 있고, 시판 반사방지 조성물을 이용하여 유기 반사방지 필름을 기판에 형성할 수 있다.
- [0805] 예를 들면, 도포된 조성물층의 건조는 핫플레이트(소위 "예비 소성")와 같은 가열 장치, 감압 장치 또는 이들의 조합을 이용하여 행할 수 있다. 따라서, 용매를 레지스트 조성물로부터 증발시켜, 용매가 제거된 조성물층을 형성한다. 가열 장치 및 감압 장치의 조건은 사용된 용매의 종류에 따라서 조건을 조절할 수 있다. 이 경우의 온도는 일반적으로 50 내지 200 °C의 범위 내에 있다. 또한, 압력은 통상 1 내지 1.0×10^5 Pa의 범위 내에 있다.
- [0806] 이렇게 얻어진 조성물층은 일반적으로 노광 장치 또는 액침 노광 장치를 이용하여 노광된다. 노광은 일반적으로 요구되는 패턴에 상응하는 마스크를 통해 수행한다. KrF 엑시머 레이저 (파장: 248 nm), ArF 엑시머 레이저 (파장: 193 nm), F₂ 엑시머 레이저 (파장: 157 nm)와 같은 자외선 레이저에 의한 조사, 또는 고체-상태 레이저원 (YAG 또는 반도체 레이저 등) 또는 진공 자외선 고조파 레이저광 등으로부터의 원자외선 파장-변환 레이저광에 의한 조사와 같은 다양한 종류의 노광 광원을 사용할 수 있다. 또한, 노광 장치는 전자빔 또는 극자외선 광(EUV)을 조사하는 것일 수 있다.
- [0807] 조성물층은 마스크를 통해 수행되는 상기 노광에 의해 노광부 및 비노광부를 형성할 수 있다. 노광부에서는, 노광 에너지를 받으면 레지스트 조성물 내에 함유된 산발생제로부터 산이 발생한다. 따라서, 수지 (AA) 또는 수지 (X)에 함유된 산불안정기는 산과 반응하여 보호기가 제거된다. 그 결과 조성물층의 노광부의 수지는 알칼리 수용액에 가용성이 된다. 한편, 비노광부에서는, 수지 (AA) 또는 수지 (X)는 비노광으로 인해 알칼리 수용액에 불용성 또는 난용성으로 남아있다. 이런 식으로, 알칼리 용액에서의 용해도는 노광부의 조성물층과 비노광부의 조성물층 간에 매우 상이할 것이다.
- [0808] 노광 후, 조성물층을 가열 처리 (소위 "노광후 소성")하여 탈보호 반응을 촉진한다. 가열 처리는 핫플레이트와 같은 가열 장치를 사용하여 수행할 수 있다. 가열 온도는 일반적으로 50 내지 200°C, 바람직하게는 70 내지 150°C의 범위이다.
- [0809] 조성물층을 가열 처리한 후 통상 알칼리 현상 용액을 사용하고 현상 장치를 이용하여 현상한다. 여기서 현상은 가열 처리 후 조성물층을 알칼리 용액과 접촉시키는 것을 의미한다. 이에 따라, 조성물층의 노광부는 알칼리 용액에 의해 용해되어 제거되고, 조성물층의 비노광부는 기판 상에 남게 되어, 레지스트 패턴이 생성된다. 여기서, 알칼리 현상 용액으로서, 이 분야에서 사용되는 각종 알칼리 수용액이면 된다. 예로서는 수산화 테트라메틸암모늄 및 수산화 (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄 (관용명: 콜린)의 수용액을 들 수 있다.
- [0810] 현상 후, 초순수로 기판 및 패턴을 세정하고 그 위의 임의의 남아있는 물을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0811] 본 발명의 레지스트 패턴의 제조 방법에 따르면, 우수한 MEF를 가지며 패턴에 결함이 거의 없는 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0812] <이용 분야>

[0813] 본 발명의 레지스트 조성물은 ArF, KrF 등과 같은 엑시머 레이저 리소그래피를 위한 레지스트 조성물 및 전자빔 (EB) 노광 리소그래피 및 극자외선 (EUV) 노광 리소그래피, 또한 액침 노광 리소그래피를 위한 레지스트 조성물로서 유용하다.

[0814] 본 발명의 레지스트 조성물은 반도체 미세가공 및 액정, 회로 기판의 열감응 인쇄 헤드 등의 제조, 또한 다른 포토패브리케이션 공정에 이용가능하며, 이들은 광범위한 이용 분야에 적절하게 사용할 수 있다.

[0815] <실시예>

[0816] 본 발명은 실시예에 의해 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되서는 안 된다.

[0817] 실시예 및 비교예에서 사용되는 분율 또는 양을 표현하는 모든 백분율 및 부는 다르게 기재되지 않는 한 중량을 기초로 한다.

[0818] 화합물의 구조는 질량 분석 (LC: 애질런트 (Agilent) 1100형, MASS: 애질런트 LC/MSD형 또는 LC/MSD TOF형)으로 확인하였다.

[0819] 중량 평균 분자량은 표준 물질로서 폴리스티렌을 이용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 값이다.

[0820] 컬럼: TSK 겔 멀티포어 (TSK gel Multipore) HXL-M×3 연결 + 가드 컬럼 (도소사 (Tosoh Co., ltd.) 제조)

[0821] 용리액: 테트라히드로푸란

[0822] 유속: 1.0 mL/분

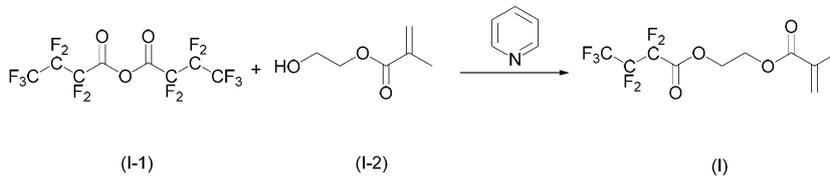
[0823] 검출 장치: RI 검출기

[0824] 컬럼 온도: 40℃

[0825] 주입량: 100 μL

[0826] 분자량 측정을 위한 표준 물질: 표준 폴리스티렌 (도소사 제조)

[0827] 합성예 1: 화합물 (I)의 합성

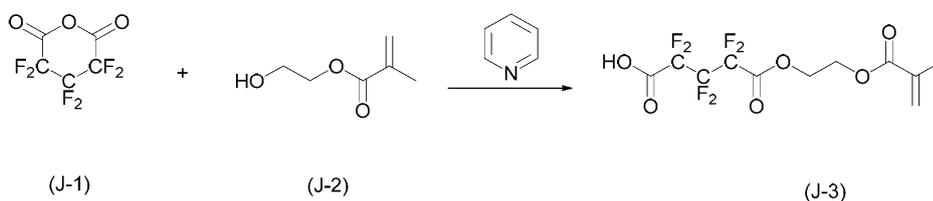


[0828]

[0829] 화합물 (I-2) 10.00 부, 테트라히드로푸란 40.00 부 및 피리딘 7.29 부를 반응기에 투입하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (I-1) 33.08 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 23℃까지 승온하고, 혼합물을 동일한 온도에서 3시간 동안 교반하였다. 얻어진 반응물에 에틸 아세테이트 361.51 부 및 5% 염산 용액 20.19 부를 첨가하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 정지시킨 후, 얻어진 용액을 분리하여, 유기층을 회수하였다. 유기층에 포화 탄산수소나트륨 81.42 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정지시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 이온교환수 90.38 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정지시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하여, 화합물 (I) 23.40 부를 얻었다.

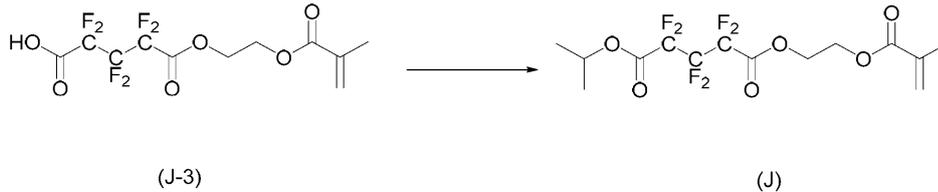
[0830] MS (질량 분석) : 326.0 (분자 이온 피크)

[0831] 합성예 2: 화합물 (J)의 합성



[0832]

[0833] 화합물 (J-2) 8.50 부, 테트라히드로푸란 34.00 부 및 피리딘 6.20 부를 반응기에 투입하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (J-1) 13.78 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 23℃까지 승온하고, 혼합물을 동일한 온도에서 3시간 동안 교반하였다. 얻어진 반응물에 에틸 아세테이트 249.91 부 및 5% 염산 17.16 부를 첨가하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 정치시킨 후, 얻어진 용액을 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 포화 탄산수소나트륨 62.62 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 이온교환수 62.62 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하고, 이렇게 얻어진 농축물을 컬럼 분취하여 (조건: 고정상 머크(Merck) 제조의 실리카 겔 60-200 메시, 전개 용매 에틸 아세테이트), 화합물 (J-3) 13.00 부를 얻었다.

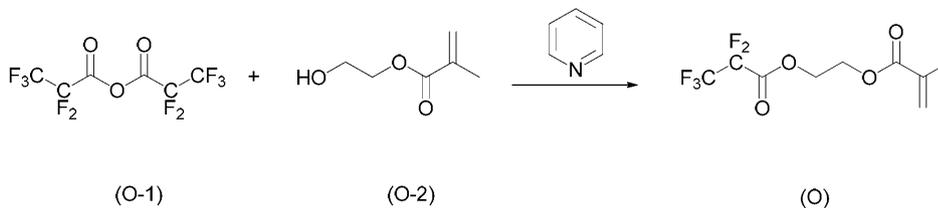


[0834]

[0835] 화합물 (J-3) 13.00 부, 이소프로판올 39.00 부 및 황산 0.20 부를 반응기에 투입하고, 85℃에서 3시간 동안 교반하였다. 얻어진 반응물을 23℃로 냉각시켰다. 얻어진 반응물에 에틸 아세테이트 156.59 부 및 포화 탄산수소나트륨 42.00 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 이온교환수 39.15 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하고, 이렇게 얻어진 농축물을 컬럼 분취하여 (조건: 고정상 머크 제조의 실리카 겔 60-200 메시, 전개 용매 n-헵탄/에틸 아세테이트=1/1), 화합물 (J) 11.64 부를 얻었다.

[0836] MS (질량 분석) : 394.1 (분자 이온 피크)

[0837] 합성예 3: 화합물 (O)의 합성

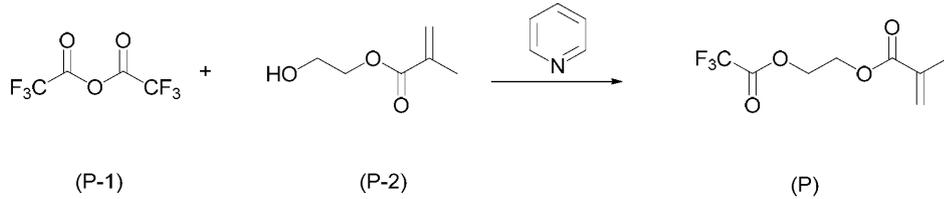


[0838]

[0839] 화합물 (O-2) 88.00 부, 메틸이소부틸케톤 616.00 부 및 피리딘 60.98 부를 23℃에서 30분 동안 교반하면서 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (O-1) 199.17 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 10℃로 승온시키고, 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 반응물을 n-헵탄 1446.22 부 및 2% 염산 용액 703.41 부에 첨가하여 혼합물을 얻고, 혼합물을 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 유기층에 2% 염산 용액 337.64 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 이온교환수 361.56 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 유기층에 10% 탄산칼륨 수용액 443.92 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 상기 작업을 2회 반복하였다. 회수된 유기층에 이온교환수 361.56 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하여, 화합물 (O) 163.65 부를 얻었다.

[0840] MS (질량 분석) : 276.0 (분자 이온 피크)

[0841] 합성예 4: 화합물 (P)의 합성

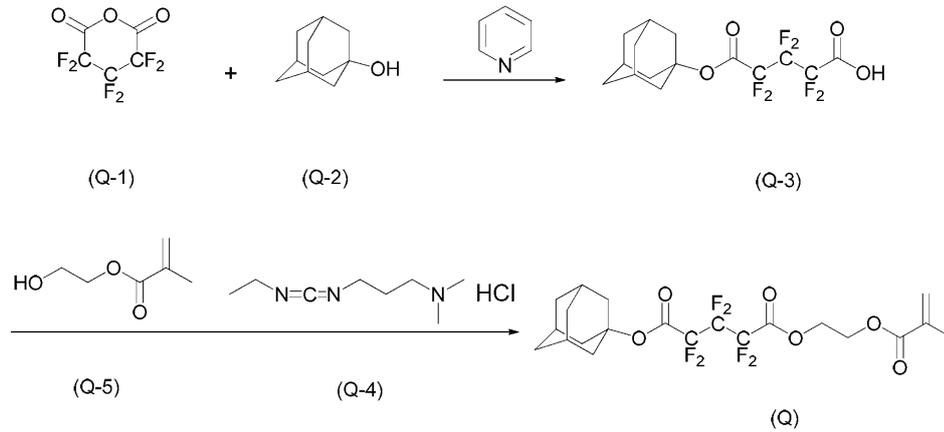


[0842]

[0843] 화합물 (P-2) 80.00 부, 메틸이소부틸케톤 560.00 부 및 피리딘 58.35 부를 23℃에서 30분 동안 교반하면서 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (P-1) 135.57 부를 1시간에 걸쳐 첨가하고, 약 10℃로 승온시키고, 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 얻어진 반응물에 에틸 아세테이트 2084.79 부, 5% 염산 용액 323.10 부 및 이온교환수 521.20 부를 첨가하여 혼합물을 얻고, 혼합물을 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 이온교환수 521.20 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 세정한 유기층에 10% 탄산칼륨 수용액 267.63 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 세정하였다. 상기 세정 작업을 2회 반복하였다. 회수된 유기층에 이온교환수 521.20 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 4회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하여, 화합물 (P) 130.40 부를 얻었다.

[0844] MS (질량 분석) : 226.1 (분자 이온 피크)

[0845] 합성예 5: 화합물 (Q)의 합성

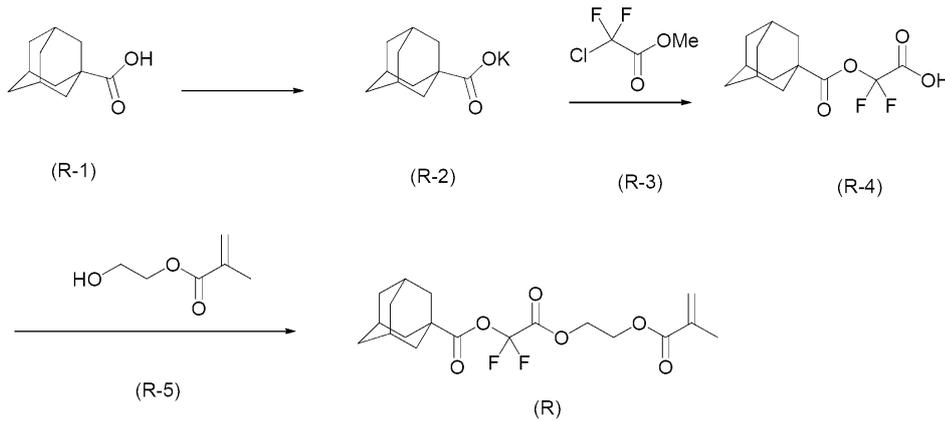


[0846]

[0847] 화합물 (Q-2) 9.60 부, 테트라히드로푸란 38.40 부 및 피리딘 5.99 부를 혼합하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (Q-1) 14.00 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 10℃로 승온시키고, 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 화합물 (Q-3)을 함유하는 반응물에 화합물 (Q-4) (1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드 히드록로라이드) 14.51 부 및 화합물 (Q-5) 8.20 부를 첨가하고, 23℃에서 3시간 동안 교반하였다. 얻어진 반응물 용액에 에틸 아세테이트 271.95 부 및 5% 염산 용액 16.57 부를 첨가하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 정치시킨 후, 얻어진 용액을 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 포화 탄산수소나트륨 63.64 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 세정하였다. 상기 세정 작업을 2회 반복하였다. 세정한 유기층에 이온교환수 67.99 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하고, 이렇게 얻어진 농축물에 에틸 아세테이트 107.71 부를 첨가하고, 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 그 후, 여기에 n-헵탄 646.26 부를 적하하였다. 이어서, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 여과하여, 화합물 (Q) 15.11 부를 얻었다.

[0848] MS (질량 분석) : 486.2 (분자 이온 피크)

[0849] 합성예 6: 화합물 (R)의 합성



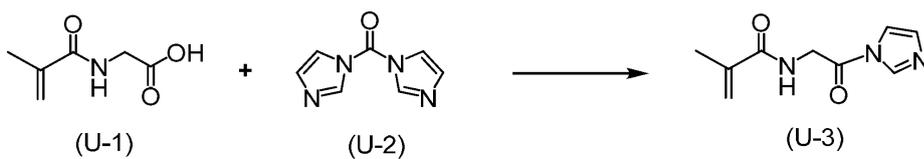
[0850]

[0851] 화합물 (R-1) 5.00 부, 디메틸 포름아미드 20.00 부 및 탄산칼륨 2.30 부를 혼합하고, 40℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 화합물 (R-2)를 함유하는 반응 혼합물에 화합물 (R-3) 6.59 부를 첨가하고, 얻어진 혼합물을 60℃에서 10시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 반응물 용액을 에틸 아세테이트 100.00 부 및 5% 염산 용액 24.30 부에 첨가하여 혼합물을 얻고, 혼합물을 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 유기층에 이온교환수 50.00 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하여, 화합물 (R-4) 5.70 부를 얻었다.

[0852] 얻어진 화합물 (R-4) 5.70 부, 화합물 (R-5) 3.70 부, 톨루엔 36.47 부 및 황산 0.05 부를 혼합하고, 얻어진 혼합물을 115℃에서 6시간 동안 가열 탈수시켰다. 얻어진 반응물 용액을 냉각시키고, 여기에 에틸 아세테이트 200.00 부, 이온교환수 125.00 부 및 탄산수소나트륨 3.00 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 이온교환수 125.00 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하고, 이렇게 얻어진 농축물을 컬럼 분취하여 (조건: 고정상 머크 제조의 실리카 겔 60-200 메시, 전개 용매 에틸 아세테이트), 화합물 (R) 4.82 부를 얻었다.

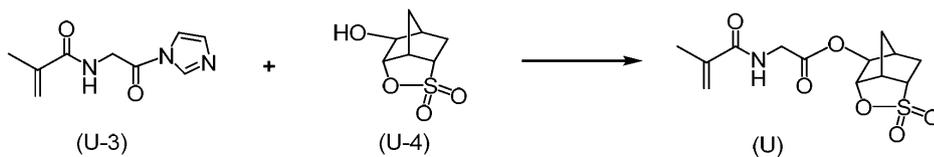
[0853] MS (질량 분석) : 386.2 (분자 이온 피크)

[0854] 합성예 7: 화합물 (U)의 합성



[0855]

[0856] 화합물 (U-1) 33.25 부, 디클로로헥실 카르보디이미드 23.93 부 및 메틸렌 클로라이드 40.00 부를 반응기에 투입하고, 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시키고, 여기에 화합물 (U-2) 18.83 부를 첨가하였다. 혼합물을 0℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 약 23℃로 승온시키고, 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 혼합물을 여과하여 불용분을 제거하고, 얻어진 여액을 농축하여, 화합물 (U-3) 44.19 부를 얻었다.



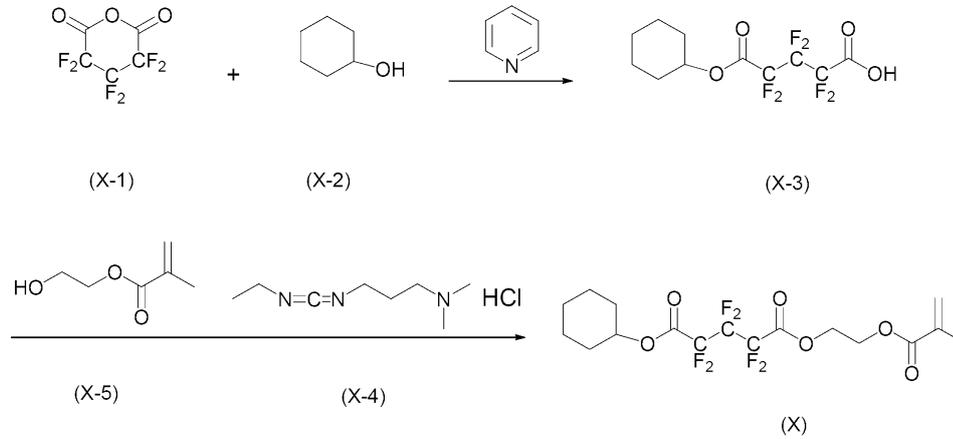
[0857]

[0858] 얻어진 화합물 (U-3) 19.33 부, 화합물 (U-4) 19.02 부 및 아세트니트릴 200 부를 반응기에 투입하고, 혼합하고, 50℃에서 3시간 동안 교반하였다. 얻어진 혼합물을 농축하고, 여기에 클로로포름 300 부 및 이온교환수 150 부를 첨가하였다. 얻어진 용액을 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수한 유기층을 이온교환수 150 부로 세정하고, 농축하였다. 얻어진 농축물을 컬럼 분취하여 (조건: 고정상 머크 제조의 실리카 겔 60-200 메

시, 전개 용매 에틸 아세테이트), 화합물 (U) 14.58 부를 얻었다.

[0859] MS (질량 분석) : 315.1 (분자 이온 피크)

[0860] 합성예 8: 화합물 (X)의 합성

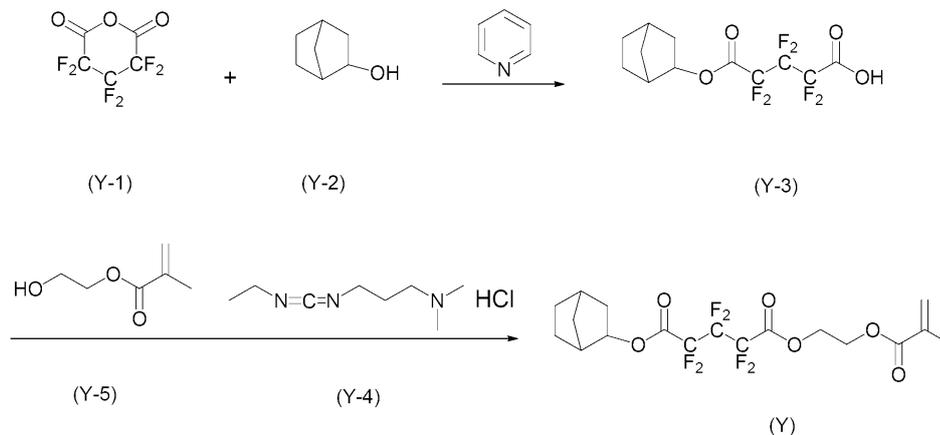


[0861]

[0862] 화합물 (X-2) 6.32 부, 테트라히드로푸란 30.00 부 및 피리딘 5.99 부를 23℃에서 30분 동안 교반하면서 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (X-1) 14.00 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 10℃로 승온시키고, 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 화합물 (X-3)을 함유하는 반응물에 화합물 (X-4) (1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸 카르보디이미드 히드로클로라이드) 14.51 부 및 화합물 (X-5) 8.20 부를 첨가하고, 23℃에서 3시간 동안 교반하였다. 얻어진 반응물 용액에 에틸 아세테이트 270 부 및 5% 염산 용액 16.57 부를 첨가하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 정치시킨 후, 얻어진 용액을 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 포화 탄산수소나트륨 65 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 세정하였다. 상기 세정 작업을 2회 반복하였다. 세정한 유기층에 이온교환수 65 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하고, 이렇게 얻어진 농축물을 컬럼 분취하여 (조건: 고정상 머크 제조의 실리카 겔 60-200 메시, 전개 용매 n-헵탄/에틸 아세테이트), 화합물 (X) 9.90 부를 얻었다.

[0863] MS (질량 분석) : 434.1 (분자 이온 피크)

[0864] 합성예 9: 화합물 (Y)의 합성



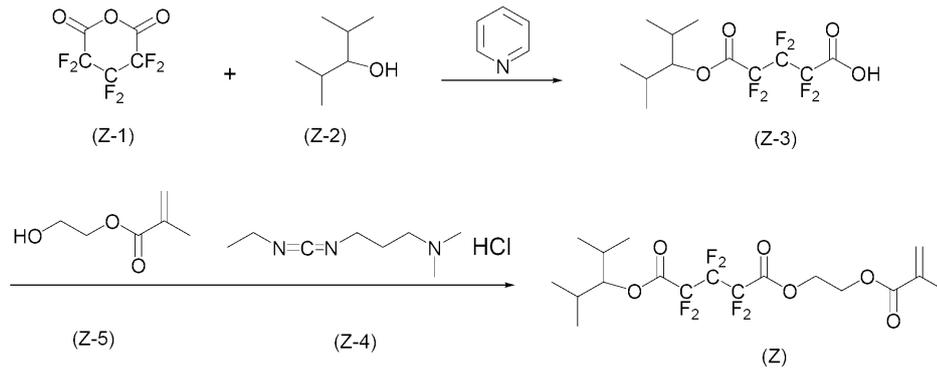
[0865]

[0866] 화합물 (Y-2) 7.08 부, 테트라히드로푸란 30.00 부 및 피리딘 5.99 부를 23℃에서 30분 동안 교반하면서 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (Y-1) 14.00 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 10℃로 승온시키고, 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 화합물 (Y-3)을 함유하는 반응물에 화합물 (Y-4) (1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸 카르보디이미드 히드로클로라이드) 14.51 부 및 화합물 (Y-5) 8.20 부를 첨가하고, 23℃에서 3시간 동안 교반

였다. 얻어진 반응물 용액에 에틸 아세테이트 270 부 및 5% 염산 용액 16.57 부를 첨가하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 정치시킨 후, 얻어진 용액을 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 포화 탄산수소나트륨 65 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 세정하였다. 상기 세정 작업을 2회 반복하였다. 세정한 유기층에 이온교환수 65 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하고, 이렇게 얻어진 농축물을 컬럼 분취하여 (조건: 고정상 머크 제조의 실리카 겔 60-200 메시, 전개 용매 n-헵탄/에틸 아세테이트), 화합물 (Y) 10.24 부를 얻었다.

[0867] MS (질량 분석) : 446.1 (분자 이온 피크)

[0868] 합성예 10: 화합물 (Z)의 합성

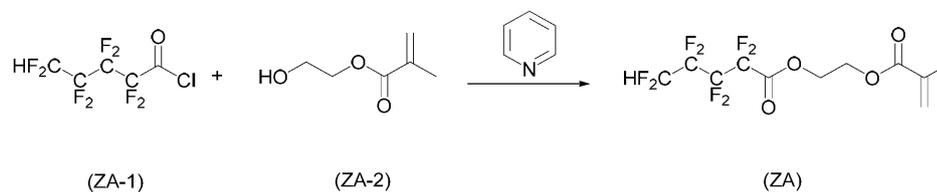


[0869]

[0870] 화합물 (Z-2) 7.33 부, 테트라히드로푸란 30.00 부 및 피리딘 5.99 부를 23℃에서 30분 동안 교반하면서 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (Z-1) 14.00 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 10℃로 승온시키고, 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 화합물 (Z-3)을 함유하는 반응물에 화합물 (Z-4) (1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸 카르보디이미드 히드로클로라이드) 14.51 부 및 화합물 (Z-5) 8.20 부를 첨가하고, 23℃에서 3시간 동안 교반하였다. 얻어진 반응물 용액에 에틸 아세테이트 270 부 및 5% 염산 용액 16.57 부를 첨가하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 정치시킨 후, 얻어진 용액을 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 포화 탄산수소나트륨 65 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 세정하였다. 상기 세정 작업을 2회 반복하였다. 세정한 유기층에 이온교환수 65 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하고, 이렇게 얻어진 농축물을 컬럼 분취하여 (조건: 고정상 머크 제조의 실리카 겔 60-200 메시, 전개 용매 n-헵탄/에틸 아세테이트), 화합물 (Z) 10.24 부를 얻었다.

[0871] MS (질량 분석) : 450.2 (분자 이온 피크)

[0872] 합성예 11: 화합물 (ZA)의 합성



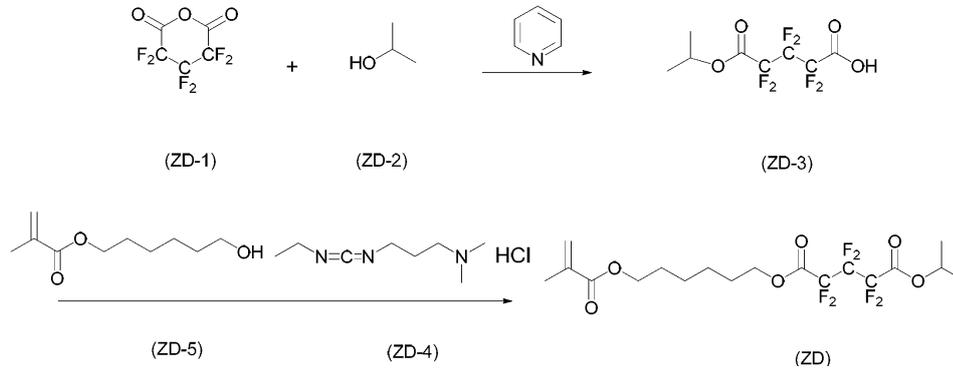
[0873]

[0874] 화합물 (ZA-2) 10.40 부, 메틸이소부틸케톤 72.80 부 및 피리딘 7.21 부를 23℃에서 30분 동안 교반하면서 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (ZA-1) 20.08 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 10℃로 승온시키고, 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 반응물을 n-헵탄 220.97 부, 2% 염산 용액 99.76 부에 첨가하여 혼합물을 얻고, 혼합물을 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 5% 염산 용액 39.90 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 이온교환수 55.34 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 세정한 유

11.60 부를 얻었다.

[0883] MS (질량 분석) : 422.1 (분자 이온 피크)

[0884] 합성예 14: 화합물 (ZD)의 합성

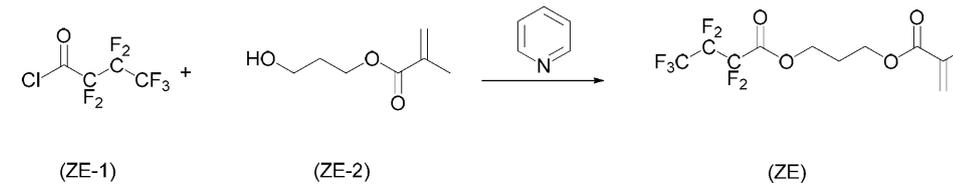


[0885]

[0886] 화합물 (ZD-2) 3.79 부, 테트라히드로푸란 20.00 부 및 피리딘 5.99 부를 23℃에서 30분 동안 교반하면서 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (ZD-1) 14.00 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 10℃로 승온시키고, 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 화합물 (ZD-3)을 함유하는 반응물에 화합물 (ZD-4) (1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드 히드록로라이드) 14.51 부 및 화합물 (ZD-5) 11.74 부를 첨가하고, 23℃에서 3시간 동안 교반하였다. 얻어진 반응물 용액에 에틸 아세테이트 300 부 및 5% 염산 용액 16.57 부를 첨가하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 포화 탄산수소나트륨 65 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 세정하였다. 상기 세정 작업을 2회 반복하였다. 세정한 유기층에 이온교환수 100 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하고, 이렇게 얻어진 농축물을 컬럼 분취하여 (조건: 고정상 머크 제조의 실리카 겔 60-200 메시, 전개 용매 n-헵탄/에틸 아세테이트), 화합물 (ZD) 15.49 부를 얻었다.

[0887] MS (질량 분석) : 450.2 (분자 이온 피크)

[0888] 합성예 15: 화합물 (ZE)의 합성

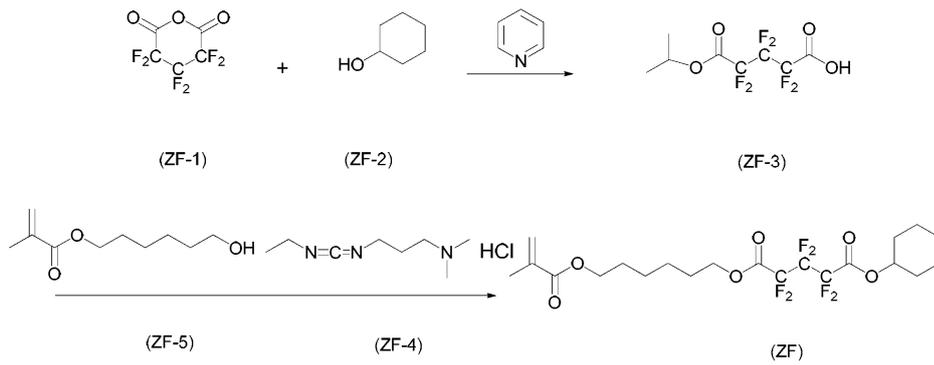


[0889]

[0890] 화합물 (ZE-2) 27.34 부, 메틸이소부틸케톤 190.00 부 및 피리딘 18.00 부를 23℃에서 30분 동안 교반하면서 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (ZE-1) 48.50 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 5℃로 승온시키고, 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 반응물을 에틸 아세테이트 570 부, 5% 염산 용액 99.68 부 및 이온교환수 126 부에 첨가하여 혼합물을 얻고, 혼합물을 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 유기층에 10% 탄산칼륨 수용액 86.50 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 세정하였다. 상기 세정 작업을 2회 반복하였다. 회수된 유기층에 이온교환수 157 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하여, 화합물 (ZE) 23.89 부를 얻었다.

[0891] MS (질량 분석) : 340.1 (분자 이온 피크)

[0892] 합성예 16: 화합물 (ZF)의 합성

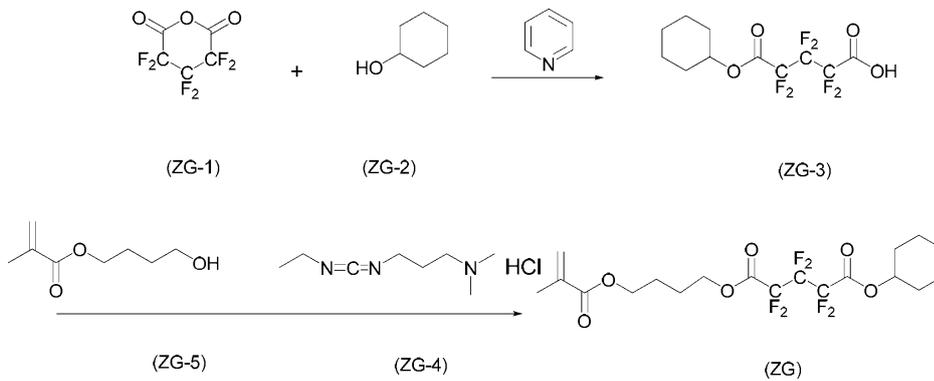


[0893]

[0894] 화합물 (ZF-2) 6.32 부, 테트라히드로푸란 30.00 부 및 피리딘 5.99 부를 23℃에서 30분 동안 교반하면서 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (ZF-1) 14.00 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 10℃로 승온시키고, 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 화합물 (ZF-3)을 함유하는 반응물에 화합물 (ZF-4) (1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드 히드록로라이드) 14.51 부 및 화합물 (ZF-5) 11.74 부를 첨가하고, 23℃에서 3시간 동안 교반하였다. 얻어진 반응물 용액에 에틸 아세테이트 300 부 및 5% 염산 용액 16.57 부를 첨가하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 포화 탄산수소나트륨 65 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 세정하였다. 상기 세정 작업을 2회 반복하였다. 세정한 유기층에 이온교환수 100 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하고, 이렇게 얻어진 농축물을 컬럼 분취하여 (조건: 고정상 머크 제조의 실리카 겔 60-200 메시, 전개 용매 n-헵탄/에틸 아세테이트), 화합물 (ZF) 16.89 부를 얻었다.

[0895] MS (질량 분석) : 490.2 (분자 이온 피크)

[0896] 합성예 17: 화합물 (ZG)의 합성



[0897]

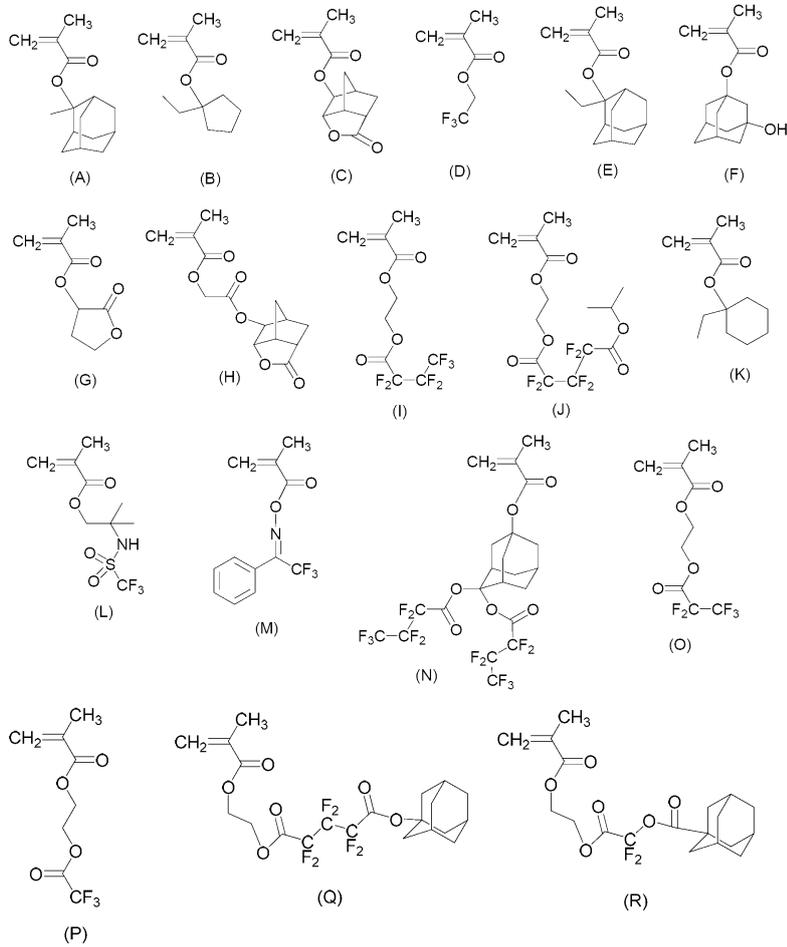
[0898] 화합물 (ZF-2) 6.32 부, 테트라히드로푸란 30.00 부 및 피리딘 5.99 부를 23℃에서 30분 동안 교반하면서 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0℃로 냉각시켰다. 동일한 온도를 유지하면서 상기 혼합물에 화합물 (ZG-1) 14.00 부를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 약 10℃로 승온시키고, 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 화합물 (ZG-3)을 함유하는 반응물에 화합물 (ZG-4) (1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드 히드록로라이드) 14.51 부 및 화합물 (ZG-5) 9.97 부를 첨가하고, 23℃에서 3시간 동안 교반하였다. 얻어진 반응물 용액에 에틸 아세테이트 300 부 및 5% 염산 용액 16.57 부를 첨가하고, 23℃에서 30분 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 회수하였다. 회수된 유기층에 포화 탄산수소나트륨 65 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 세정하였다. 상기 세정 작업을 2회 반복하였다. 세정한 유기층에 이온교환수 100 부를 첨가하고, 얻어진 용액을 23℃에서 30분 동안 교반하고, 정치시키고, 이어서 분리하여, 유기층을 물로 세정하였다. 상기 물 세정 작업을 5회 반복하였다. 얻어진 유기층을 농축하고, 이렇게 얻어진 농축물을 컬럼 분취하여 (조

건: 고정상 머크 제조의 실리카 겔 60-200 메시, 전개 용매 n-헵탄/에틸 아세테이트), 화합물 (ZG) 19.85 부를 얻었다.

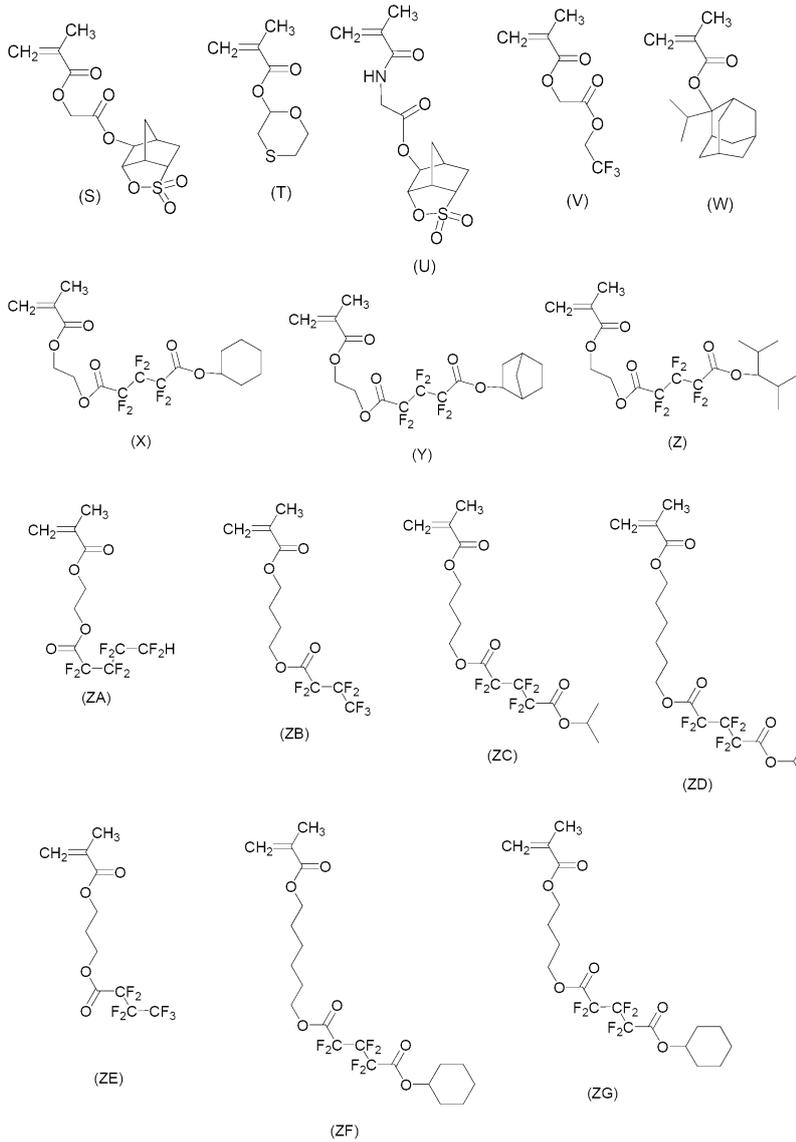
[0899] MS (질량 분석) : 462.2 (분자 이온 피크)

[0900] 수지의 합성예

[0901] 수지의 합성에 사용된 단량체를 하기에 기재한다.



[0902]



[0903]

이들 단량체는 "단량체 (A)" 내지 "단량체 (Z)" 및 "단량체 (ZA)" 내지 "단량체 (ZG)"로 칭한다.

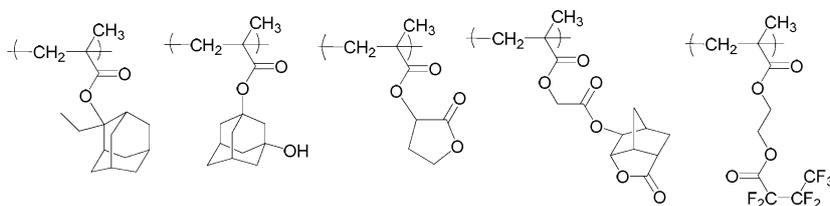
[0904]

합성예 18: 수지 A1의 합성

[0905]

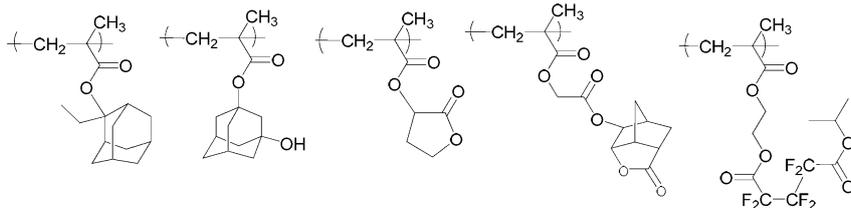
[0906] 단량체 (E), 단량체 (F), 단량체 (G), 단량체 (H) 및 단량체 (I)를 몰비 단량체 (E):단량체 (F):단량체 (G):단량체 (H):단량체 (I) = 40:10:17:30:3으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 이온교환수의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 7700인 공중합체를 60% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A1로 하였다.

[0907]



[0908] 합성예 19: 수지 A2의 합성

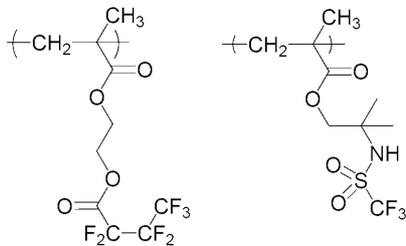
[0909] 단량체 (E), 단량체 (F), 단량체 (G), 단량체 (H) 및 단량체 (J)를 몰비 단량체 (E):단량체 (F):단량체 (G):단량체 (H):단량체 (J) = 38:10:17:30:5로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 8000인 공중합체를 59% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A2로 하였다.



[0910]

[0911] 합성예 20: 수지 A3의 합성

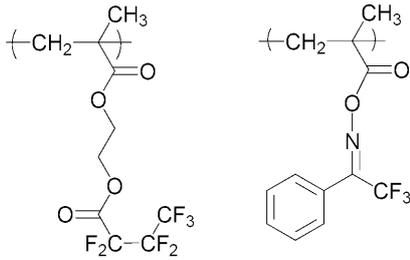
[0912] 단량체 (I) 및 단량체 (L)을 몰비 단량체 (I):단량체 (L) = 50:50으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 16000인 공중합체를 68% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A3으로 하였다.



[0913]

[0914] 합성예 21: 수지 A4의 합성

[0915] 단량체 (I) 및 단량체 (M)을 몰비 단량체 (I):단량체 (M) = 50:50으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 17000인 공중합체를 68% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A4로 하였다.



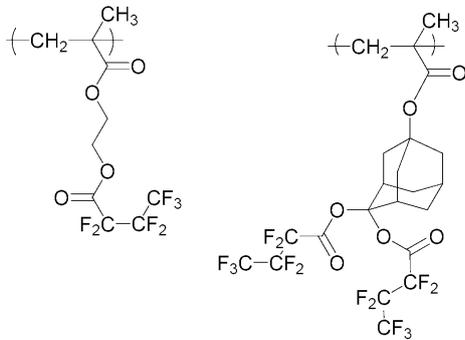
[0916]

[0917]

[0918]

합성예 22: 수지 A5의 합성

단량체 (I) 및 단량체 (N)을 몰비 단량체 (I):단량체 (N) = 80:20으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 17000인 공중합체를 62% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A5로 하였다.



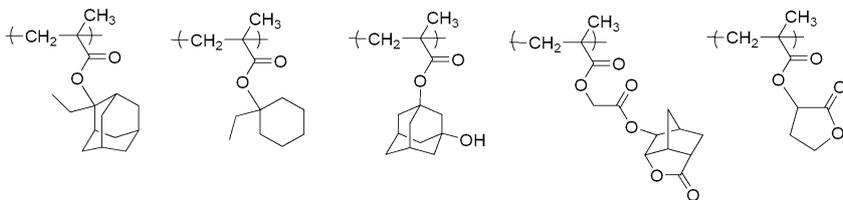
[0919]

[0920]

[0921]

합성예 23: 수지 A6의 합성

단량체 (E), 단량체 (K), 단량체 (F), 단량체 (H) 및 단량체 (G)를 몰비 단량체 (E):단량체 (K):단량체 (F):단량체 (H):단량체 (G) = 32:7:8:10:43으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 73°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 이온교환수의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 8900인 공중합체를 78% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A6으로 하였다.



[0922]

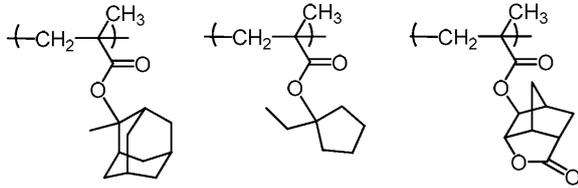
[0923]

[0924]

합성예 24: 수지 A7의 합성

단량체 (A), 단량체 (B) 및 단량체 (C)를 몰비 단량체 (A):단량체 (B):단량체 (C) = 36:34:30으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1.5 몰% 및 4.5 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합

물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 5000인 공중합체를 48% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A7로 하였다.



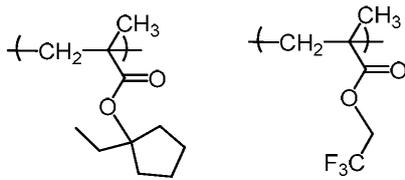
[0925]

[0926]

합성예 25: 수지 A8의 합성

[0927]

단량체 (B) 및 단량체 (D)를 몰비 단량체 (B):단량체 (D) = 70:30으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 6700인 공중합체를 58% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A8로 하였다.



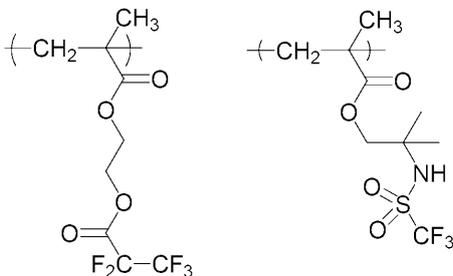
[0928]

[0929]

합성예 26: 수지 A9의 합성

[0930]

단량체 (O) 및 단량체 (L)을 몰비 단량체 (O):단량체 (L) = 70:30으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 15000인 공중합체를 78% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A9로 하였다.



[0931]

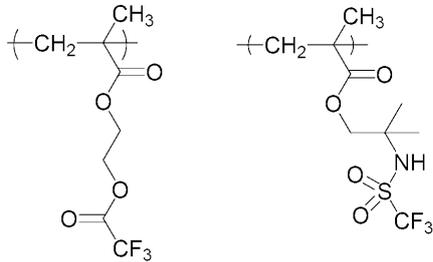
[0932]

합성예 27: 수지 A10의 합성

[0933]

단량체 (P) 및 단량체 (L)을 몰비 단량체 (P):단량체 (L) = 80:20으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고,

얻어진 혼합물을 75°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 16000인 공중합체를 82% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A10으로 하였다.



[0934]

[0935] 합성예 28: 수지 A11의 합성

[0936] 단량체 (O)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 이온교환수의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 18000인 중합체를 77% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체를 수지 A11로 하였다.

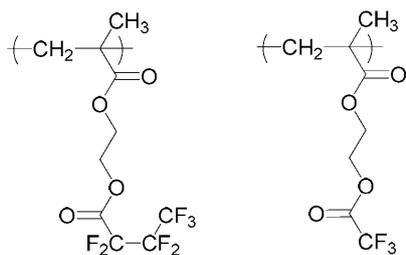
[0937]

[0938] 합성예 29: 수지 A12의 합성

[0939] 단량체 (I) 및 단량체 (P)를 몰비 단량체 (I):단량체 (P) = 80:20으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 15000인 공중합체를 85% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A12로 하였다.

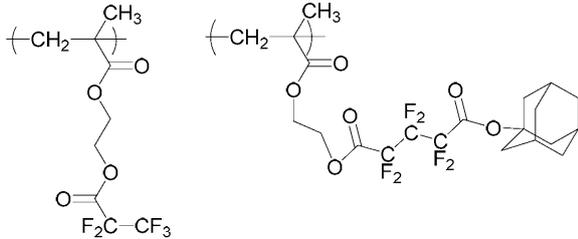
[0940]

[0941] 합성예 30: 수지 A13의 합성



[0942]

단량체 (O) 및 단량체 (Q)를 몰비 단량체 (O):단량체 (Q) = 90:10으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 17000인 공중합체를 82% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A13으로 하였다.



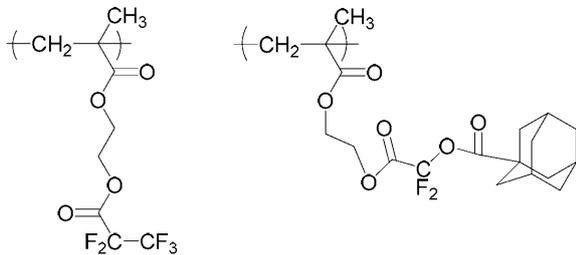
[0943]

합성예 31: 수지 A14의 합성

[0944]

단량체 (O) 및 단량체 (R)을 몰비 단량체 (O):단량체 (R) = 90:10으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 17000인 공중합체를 80% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A14로 하였다.

[0945]



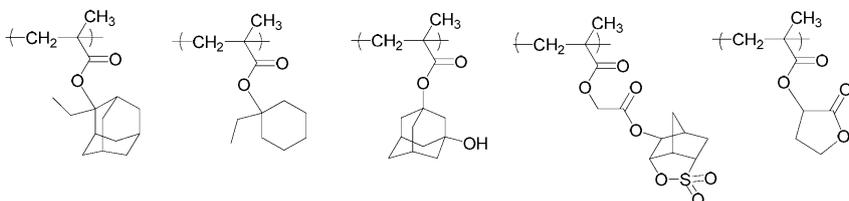
[0946]

합성예 32: 수지 A15의 합성

[0947]

단량체 (E), 단량체 (K), 단량체 (F), 단량체 (S) 및 단량체 (G)를 몰비 단량체 (E):단량체 (K):단량체 (F):단량체 (S):단량체 (G) = 32:7:8:10:43으로 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 70℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 9000인 공중합체를 80% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A15로 하였다.

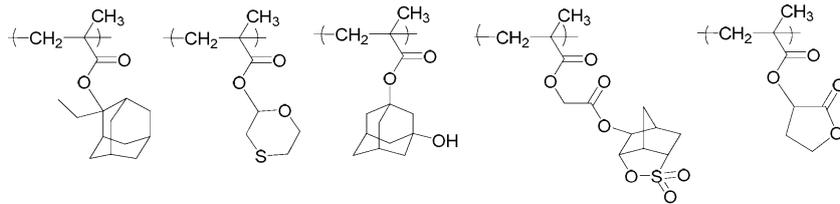
[0948]



[0949]

[0950] 합성예 33: 수지 A16의 합성

[0951] 단량체 (E), 단량체 (T), 단량체 (F), 단량체 (S) 및 단량체 (G)를 몰비 단량체 (E):단량체 (T):단량체 (F):단량체 (S):단량체 (G) = 32:7:8:10:43으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 70℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 8700인 공중합체를 76% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A16으로 하였다.

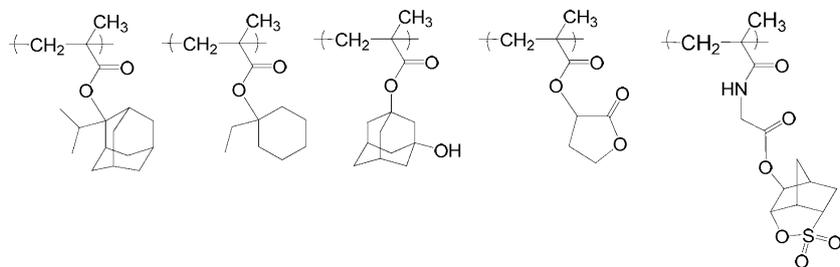


[0952]

[0953] 합성예 34: 수지 A17의 합성

[0954] 단량체 (W), 단량체 (K), 단량체 (F), 단량체 (G) 및 단량체 (U)를 몰비 단량체 (W):단량체 (K):단량체 (F):단량체 (G):단량체 (U) = 35:10:6:37:12로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 7200인 공중합체를 65% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 성

[0954] 단량체 (W), 단량체 (K), 단량체 (F), 단량체 (G) 및 단량체 (U)를 몰비 단량체 (W):단량체 (K):단량체 (F):단량체 (G):단량체 (U) = 35:10:6:37:12로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 7200인 공중합체를 65% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A17로 하였다.

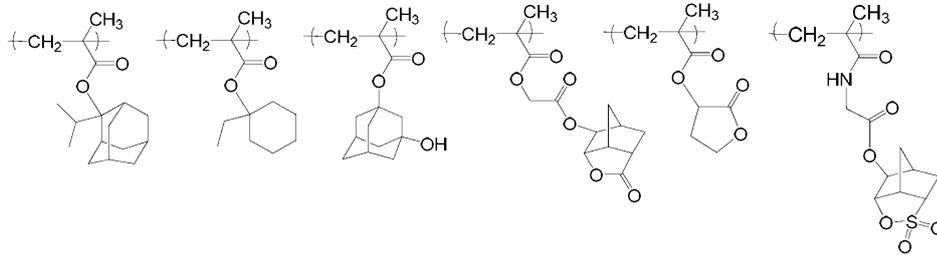


[0955]

[0956] 합성예 35: 수지 A18의 합성

[0957] 단량체 (W), 단량체 (K), 단량체 (F), 단량체 (H), 단량체 (G) 및 단량체 (U)를 몰비 단량체 (W):단량체 (K):단량체 (F): 단량체 (H):단량체 (G):단량체 (U) = 35:10:8:12:23:12로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스

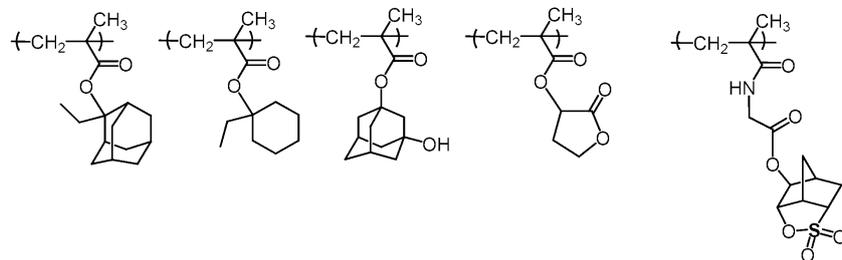
(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 7400인 공중합체를 66% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A18로 하였다.



[0958]

[0959] 합성예 36: 수지 A19의 합성

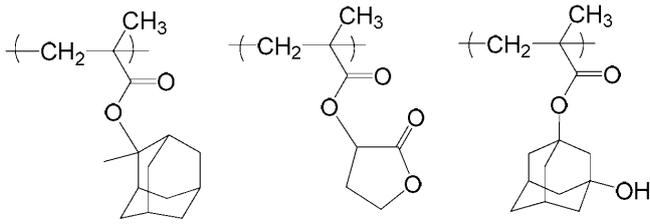
[0960] 단량체 (E), 단량체 (K), 단량체 (F), 단량체 (G) 및 단량체 (U)를 몰비 단량체 (E):단량체 (K):단량체 (F):단량체 (G):단량체 (U) = 32:7:8:43:10으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 7500인 공중합체를 78% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A19로 하였다.



[0961]

[0962] 합성예 37: 수지 A20의 합성

[0963] 단량체 (A), 단량체 (G) 및 단량체 (F)를 몰비 단량체 (A):단량체 (G):단량체 (F) = 35:45:20으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1.5 몰% 및 4.5 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 7000인 공중합체를 75% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A20으로 하였다.



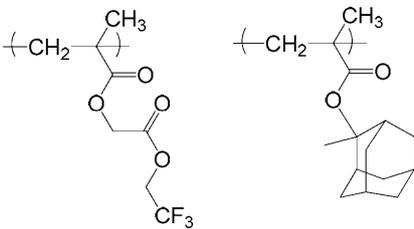
[0964]

[0965]

합성예 38: 수지 A21의 합성

[0966]

단량체 (V) 및 단량체 (A)를 몰비 단량체 (V):단량체 (A) = 80:20으로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 0.5 몰% 및 1.5 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 이온교환수의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 28000인 공중합체를 70% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A21로 하였다.



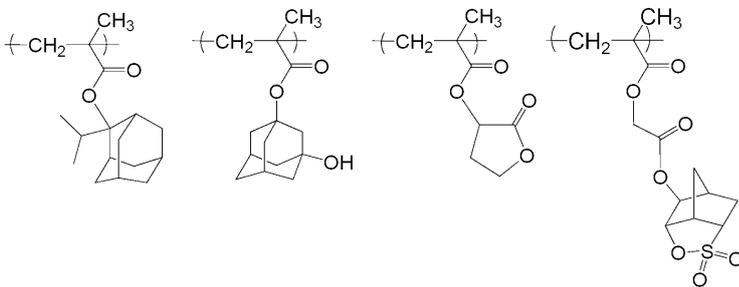
[0967]

[0968]

합성예 39: 수지 A22의 합성

[0969]

단량체 (W), 단량체 (F), 단량체 (G) 및 단량체 (S)를 몰비 단량체 (W):단량체 (F):단량체 (G):단량체 (S): = 51.7:7.8:23.3:17.2로 함께 혼합하고, 여기에 디옥산을 단량체 총량의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 여기에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 전량에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 7700인 공중합체를 64% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 공중합체를 수지 A22로 하였다.



[0970]

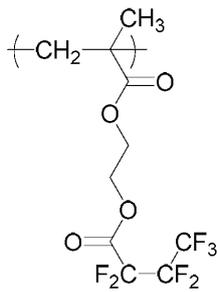
[0971]

합성예 40: 수지 A23의 합성

[0972]

단량체 (I)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이

약 19000인 중합체를 83% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체를 수지 A23으로 하였다.



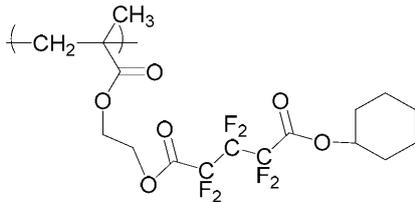
[0973]

[0974]

합성예 41: 수지 A24의 합성

[0975]

단량체 (X)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시체로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 20000인 중합체를 85% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체를 수지 A24로 하였다.



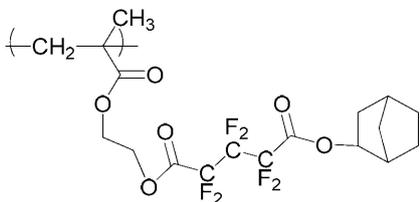
[0976]

[0977]

합성예 42: 수지 A25의 합성

[0978]

단량체 (Y)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 여기에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시체로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 19000인 중합체를 83% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체를 수지 A25로 하였다.



[0979]

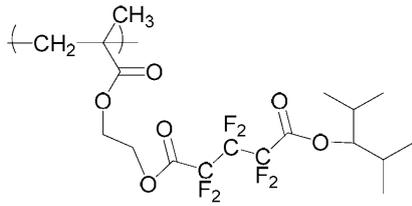
[0980]

합성예 43: 수지 A26의 합성

[0981]

단량체 (Z)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 여기에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시체로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어

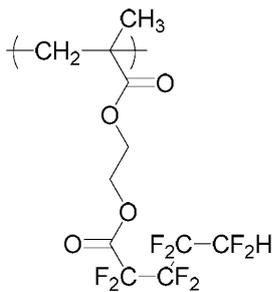
진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 21000인 중합체를 81% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체를 수지 A26으로 하였다.



[0982]

[0983] 합성예 44: 수지 A27의 합성

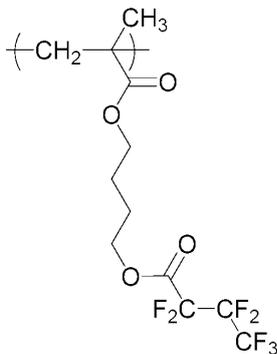
[0984] 단량체 (ZA)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 18000인 중합체를 78% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체를 수지 A27로 하였다.



[0985]

[0986] 합성예 45: 수지 A28의 합성

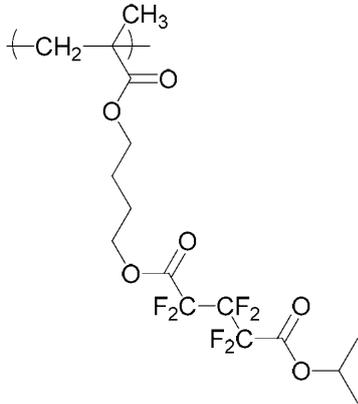
[0987] 단량체 (ZB)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 19000인 중합체를 73% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체를 수지 A28로 하였다.



[0988]

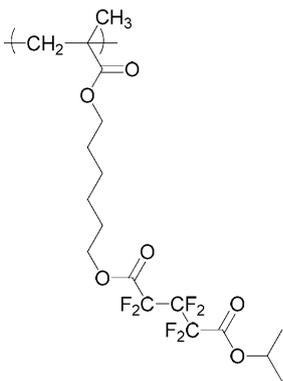
[0989] 합성예 46: 수지 A29의 합성

[0990] 단량체 (ZC)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 16000인 중합체를 71% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체를 수지 A29로 하였다.



[0991]
 [0992] 합성예 47: 수지 A30의 합성

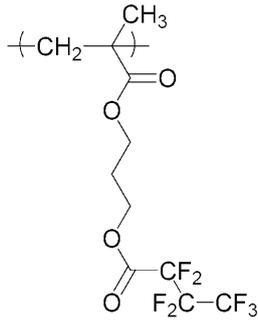
[0993] 단량체 (ZD)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 16000인 중합체를 69% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체를 수지 A30으로 하였다.



[0994]
 [0995] 합성예 48: 수지 A31의 합성

[0996] 단량체 (ZE)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시제로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 물의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 18000인 중합체를 76% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체

를 수지 A31로 하였다.



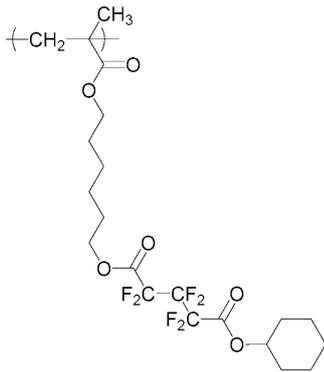
[0997]

[0998]

합성예 49: 수지 A32의 합성

[0999]

단량체 (ZF)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시체로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 이온교환수의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 이온교환수의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 17000인 중합체를 70% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체를 수지 A32로 하였다.



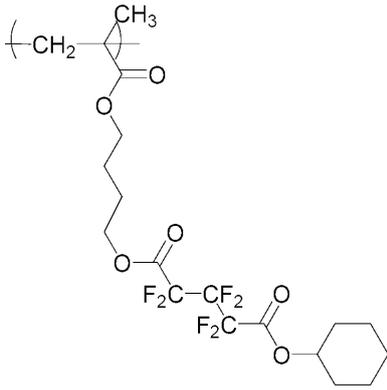
[1000]

[1001]

합성예 50: 수지 A33의 합성

[1002]

단량체 (ZG)를 사용하고, 여기에 디옥산을 단량체 양의 1.5 중량배의 양으로 첨가하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 개시체로서 단량체 양에 대하여 각각 0.7 몰% 및 2.1 몰%의 양으로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75°C에서 약 5시간 동안 가열하였다. 그 후, 얻어진 반응 혼합물을 대량의 메탄올과 이온교환수의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 이렇게 얻어진 수지를 또다른 디옥산에 용해시켜 용액을 얻고, 용액을 메탄올과 이온교환수의 혼합물에 부어 수지를 침전시켰다. 얻어진 수지를 여과하였다. 마지막 두 문장에 기재된 이들 조작을 2회 반복하여, 중량 평균 분자량이 약 18000인 중합체를 76% 수율로 얻었다. 하기 화학식의 단량체로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 이 중합체를 수지 A33으로 하였다.



[1003]

[1004] (레지스트 조성물 제조)

[1005] 레지스트 조성물을, 하기 표 1에 기재된 각 성분을 혼합 및 용해하고, 이후 0.2 μm 구멍 직경의 플루오로레진 필터를 통해 여과하여 제조하였다.

표 1

	수지 (부)	산발생제 (부)	염기성 화합물 (부)	PB/PEB (°C/°C)
실시예 1	A1=10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 2	A2=10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 3	A3/A6=0.3/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 4	A4/A6=0.3/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 5	A5/A6=0.3/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 6	A5/A7=0.3/10	B1=1.00	C1=0.07	115/110
실시예 7	A3/A6=0.2/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 8	A3/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 9	A9/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 10	A10/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 11	A11/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 12	A12/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 13	A13/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 14	A14/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 15	A11/A6=0.3/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 16	A11/A6=0.5/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 17	A11/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 18	A11/A15=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 19	A11/A16=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 20	A11/A17=0.7/10	B1=1.10	C1=0.07	95/85
실시예 21	A11/A18=0.7/10	B1=1.10	C1=0.07	95/85
실시예 22	A11/A19=0.7/10	B1=1.10	C1=0.07	110/105
실시예 23	A11/A19=0.7/10	B3/B4=1.0/0.1	C1=0.07	110/105
실시예 24	A23/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 25	A24/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 26	A25/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 27	A26/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 28	A27/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 29	A28/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 30	A29/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 31	A30/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 32	A31/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 33	A32/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
실시예 34	A33/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
비교예 1	A8/A7=0.3/10	B2=1.00	C1=0.07	115/110
비교예 2	A21/A20=0.3/10	B3/B4=1.0/0.1	C1=0.07	110/105
비교예 3	A22=10	B5=1.10	C1=0.07	95/85

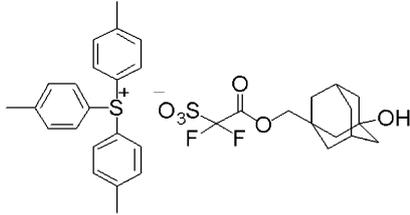
[1006]

[1007] <수지>

[1008] A1 내지 A33: 합성예로 제조된 수지 A1 내지 수지 A33

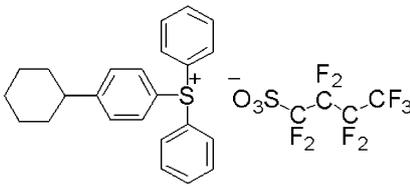
[1009] <산발생제>

[1010] 산발생제 B1:



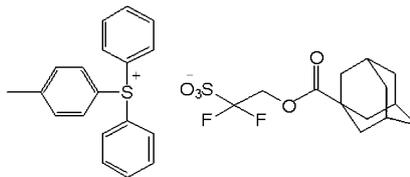
[1011]

[1012] 산발생제 B2:



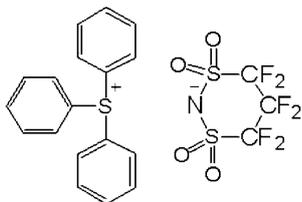
[1013]

[1014] 산발생제 B3:



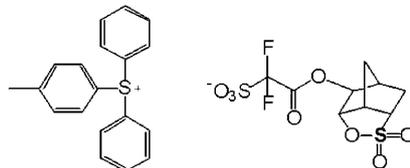
[1015]

[1016] 산발생제 B4:



[1017]

[1018] 산발생제 B5:



[1019]

[1020] <퀵처>

[1021] C1: 2,6-디이소프로필아닐린

[1022] <용매>

[1023] 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 265.0 부

[1024] 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 20.0 부

[1025] 2-헵타논 20.0 부

- [1026] γ -부티로락톤 3.5 부
- [1027] (결합의 평가)
- [1028] 상기 레지스트 조성물을 각 12인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅으로 도포하여, 건조후 얻어진 필름의 두께가 150 nm가 되었다.
- [1029] 이후 얻어진 웨이퍼를 표 1의 "PB" 컬럼에 주어진 온도로 직접 핫플레이트 상에서 60초간 예비 소성하여 조성물 층을 얻었다.
- [1030] 조성물층이 생성된 이와 같이 하여 얻어진 웨이퍼를 현상 장치 (ACT-12, 도쿄 일렉트론 가부시기가이샤(Tokyo electron Co. Ltd.) 제조)를 이용하여 60초간 물로 세정하였다.
- [1031] 이후, 결합 조사 장치 (KLA-2360, KLA-텐코사 (KLA-Tencor Co. Ltd.) 제조)를 이용하여 결합 수를 세었다.
- [1032] 하기 표 2에 그 결과를 나타낸다.
- [1033] (레지스트 패턴 1 제조)
- [1034] 유기 반사방지 필름용 조성물("ARC-29", 닛산 가가꾸사(Nissan Chemical Co. Ltd.) 제조)을 각 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고 205 °C에서 60초간 소성하여 78 nm 두께의 유기 반사방지 필름을 형성하였다.
- [1035] 이후 그 위에 상기 레지스트 조성물을 스핀 코팅으로 도포하여, 건조후 얻어진 조성물층의 두께가 85 nm가 되었다.
- [1036] 이후 얻어진 웨이퍼를 표 1의 "PB" 컬럼에 기재된 온도로 직접 핫 플레이트 상에서 60초간 예비 소성하여 조성물층을 형성하였다.
- [1037] 이와 같이 하여 조성물층이 형성되어 있는 웨이퍼 상에, 이후 접촉 홀 패턴을 액침 리소그래피용 ArF 엑시머 레이저 스테퍼 ("XT:1900Gi", ASML사(ASML Ltd.) 제조: NA=1.35, 3/42 에놀라 X-Y 편극)를 이용하여 노광량을 단계적으로 변화시켜 마스크 패턴 (홀 피치: 100 nm, 홀 직경: 70 nm)을 사용하여 노광하였다. 초순수를 침지의 매체로서 이용하였다.
- [1038] 노광후, 노광후 소성을 표 1의 "PEB" 컬럼에 기재된 온도로 60초간 수행하였다.
- [1039] 이후, 퍼들 현상을 2.38 중량%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액으로 60초간 행하여, 레지스트 패턴을 얻었다.
- [1040] (마스크 결합 지수 (MEF) 평가)
- [1041] 라인 패턴의 마스크 크기가 각각 48 nm, 50 nm 및 52 nm인 마스크를 이용하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 마스크의 피치 폭은 100 nm였다. 노광량은, 1:1의 라인 앤드 스페이스 패턴 (라인 패턴: 50 nm, 피치 폭: 100nm의 사이즈 마스크)을 사용하여 노광함으로써 50 nm 폭의 라인 패턴이 형성되는 정도로 설정하였다.
- [1042] 마스크 크기를 수평축으로 설정하고, 마스크를 사용하여 형성된 라인 패턴의 선폭을 수직축으로 설정하여 얻어진 결과를 플롯팅하고, 각 플롯으로부터 얻어진 회귀 직선의 기울기를 MEF로서 측정하였다.
- [1043] 하기 표 2에 그 결과를 나타낸다.

표 2

	결함 수	MEF
실시예 1	580	2.32
실시예 2	1800	2.48
실시예 3	320	2.18
실시예 4	480	2.35
실시예 5	280	2.24
실시예 6	720	2.74
실시예 7	360	2.08
실시예 8	380	2.06
실시예 9	390	2.04
실시예 10	400	2.08
실시예 11	380	2.06
실시예 12	350	2.08
실시예 13	180	2.09
실시예 14	240	2.12
실시예 15	340	2.08
실시예 16	310	2.12
실시예 17	220	2.07
실시예 18	140	2.02
실시예 19	190	2.05
실시예 20	240	2.32
실시예 21	210	2.24
실시예 22	220	2.18
실시예 23	320	2.89
실시예 24	180	2.08
실시예 25	160	2.07
실시예 26	130	2.09
실시예 27	260	2.16
실시예 28	170	2.12
실시예 29	170	2.09
실시예 30	160	2.12
실시예 31	160	2.13
실시예 32	160	2.10
실시예 33	130	2.14
실시예 34	140	2.09
비교예 1	12500	3.45

[1044]

[1045] 본 발명의 레지스트 조성물 (실시예 1 내지 34)을 사용하여 결함이 더 적은 레지스트 패턴을 생성할 수 있고, 레지스트 패턴의 제조시에 우수한 MEF를 달성하는 것이 가능하였다.

[1046] 한편, 비교예 1에서는, 얻어진 레지스트 패턴에 대한 다수의 결함 및 레지스트 패턴의 제조시 불량한 MEF가 확인되었다.

[1047] (포커스 마진 (DOF) 평가)

[1048] 마스크 패턴 (홀 피치: 100 nm, 홀 직경: 70 nm)을 사용하여 레지스트 조성물로부터 각각의 레지스트 패턴을 제조하였다. 패턴에서 50 nm 홀 직경이 달성되는 때의 노광량을 실효 감도로서 정의하였다.

[1049] 실효 감도에서 마스크를 이용하여 포커스를 단계적으로 변화시켜 레지스트 패턴을 형성하는 경우, 레지스트 패턴의 홀 직경이 55 nm ± 5% (57.5 내지 52.5 nm) 내인 포커스 범위를, 지표 (DOF)로 설정하였다.

[1050] 하기 표 3에 그 결과를 나타낸다.

표 3

	DOF	결함 수
실시예 20	0.20	240
실시예 21	0.22	210
실시예 22	0.20	220
실시예 23	0.18	320
비교예 2	0.06	720
비교예 3	0.17	7200

[1051]

산업상 이용가능성

[1052]

본 발명의 레지스트 조성물에 따르면, 레지스트 패턴 제조시에 우수한 DOF (넓은 DOF) 및 MEF를 가지며 패턴에 결함이 거의 없는 레지스트 패턴을 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명의 레지스트 조성물은 반도체 미세가공에 사용할 수 있다.