

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2020/091445 A1

(43) 국제공개일
2020 년 5 월 7 일 (07.05.2020)

- (51) 국제특허분류:
C08F 232/02 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/014567
- (22) 국제출원일: 2019 년 10 월 31 일 (31.10.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0131891 2018 년 10 월 31 일 (31.10.2018)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김지혜 (**KIM, Jihye**); 34122 대전시 유성구 문
지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 전성호
(**CHUN, Sung Ho**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG
화학 기술연구원, Daejeon (KR). 임민영 (**LIM, Miny-
oung**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연
구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 정순성 (**CHUNG, Soon-Sung**); 06253 서울시 강
남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: POLYMER CONTAINING PHOTOACID GENERATOR

(54) 발명의 명칭: 광산발생기를 포함하는 중합체

(57) Abstract: The present invention relates to a polymer containing a photoacid generator.

(57) 요약서: 본 발명은 광산발생기를 포함하는 중합체에 관한 것이다.



WO 2020/091445 A1

명세서

발명의 명칭: 광산발생기를 포함하는 중합체

기술분야

- [1] 본 발명은 광산발생기를 포함하는 중합체에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2018년 10월 31일 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2018-0131891호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배경기술

- [3] 반도체의 고집적화는 성능, 신뢰성, 그리고 인적, 물적 인프라 측면에서 타 패터닝 기법의 추종을 불허하는 포토리소그래피 기술의 발전을 따라 진전되어 왔다. 특히, 보다 짧은 광원 그리고 이에 맞는 광화학 반응의 포토레지스트를 적용하게 되면서 고감도 화학 증폭형 포토레지스트를 적용한 KrF 엑시머(excimer) 레이저(248nm), ArF 레이저(193nm) 리소그래피 기술의 발전으로 소자의 집적도는 급격하게 증가해 왔다.
- [4] 감광성 조성물의 구성을 변경하는 다양한 시도를 통해 감도, 해상도, 선폭의 거칠기 등을 향상시켜왔다. 그 중에서도 감광성 조성물에 사용될 다양한 광활성 화합물이 제안되었다. 특히, 산 확산을 제어하고 폴리머와의 혼화성을 개선한 맞춤형 광산발생제(PAG)는 고해상 리소그래피(high resolution lithography)에 매우 중요하다. 예를 들어, 광산발생제가 레지스트 필름에 균일하게 분포되지 않으면 티 토폭(T-topping), 풋 형성(foot formation) 및 노칭(notching)과 같은 결함이 이미지화된 포토레지스트 필름에 발생할 수 있다.
- [5] 광산발생제의 구조는 광산발생제와 다른 포토레지스트 구성의 상호 작용에 영향을 미침으로써 포토레지스트의 전체 성능에 중요한 역할을 한다. 상기 상호작용은 광의 조사로 생성된 산의 확산에 중요한 영향을 미친다. 산 확산 특성을 개선하고 다른 포토레지스트 구성과의 혼화성을 더 좋게 하는 특정한 구조적, 화학적 그리고 물리적 특성을 가지는 광산발생제에 대한 연구가 계속되고 있다.

발명의 상세한 설명

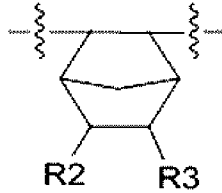
기술적 과제

- [6] 본 발명은 포토레지스트 패턴의 패턴폭의 편차(line width roughness; LWR)를 개선하여 패턴의 균일성을 확보할 수 있는 중합체를 제공한다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 문제를 해결하기 위하여, 본 출원인은 광산발생기를 중합체(A)에 포함시켰다. 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(A)는 하기 화학식 1a로 표시되는 구조 단위; 및 하기 화학식 1b로 표시되는 구조 단위를 포함한다.
- [8] [화학식 1a]

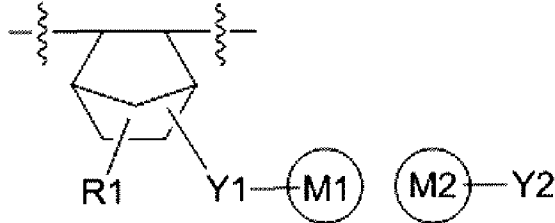
[9]



[10]

[화학식 1b]

[11]



[12]

상기 화학식 1a 및 1b에 있어서,

[13]

M1은 유기 양이온이고, M2는 유기 음이온이며,

[14]

Y1은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; 2가의 포화 탄화수소고리기; 2가의 방향족 탄화수소기; 2가의 포화 헤테로고리기; 2가의 방향족 헤테로고리기; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 2가 고리기; -O-; -C(=O)-; -C(=O)O-; -C(=O)N(R19)-; -N(R19)-; -S-; -S(=O)-; -S(=O)₂-; 및 -S(=O)₂O-으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R19는 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 또는 방향족 탄화수소기이며, 2 이상의 R19는 서로 같거나 상이하며,

[15]

Y2 및 R1 내지 R3는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리기; 방향족 헤테로고리기; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기; -OR; -OC(=O)R; -C(=O)R; -C(=O)OR; -C(=O)NR₂; -NR₂; -SR; -S(=O)R; -S(=O)₂R; 및 -S(=O)₂OR로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R은 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리기; 방향족 헤테로고리기; 또는 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기이고, 2 이상의 R은 서로 같거나 상이하며,

[16]

R1 내지 R3, Y1 및 Y2는 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기; 하이드록시기; 옥소기(=O); 또는 알킬기로 더 치환될 수 있다.

발명의 효과

[17]

본 발명의 중합체(A)를 포함하는 조성물로 형성한 패턴은 최적노광량 및/또는 패턴폭의 편차(line width roughness, LWR)가 우수하다.

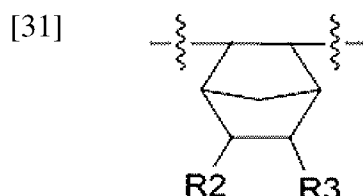
[18]

본 발명의 중합체(A)는 반도체용 미세 패턴을 구현하는 데에 사용될 수 있다.

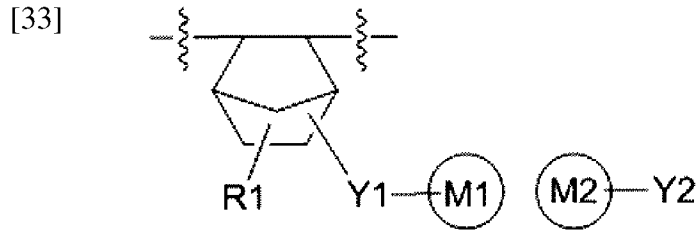
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 본 발명의 일 실시상태를 설명하기에 앞서 우선 본 명세서의 몇몇 용어를 명확히 한다.
- [20] 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [21] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 표준 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이다.
- [22] 일 실시상태에 있어서, 중량 평균 분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC, Waters사 Waters707)를 이용하여 다음의 방법으로 측정할 수 있다. 측정하는 화합물 0.2mg을 10mg의 테트라하이드로퓨란에 용해시켜, 샘플을 제조한다. 이동상으로 테트라하이드로퓨란을 1ml/분의 유속으로 유입한 후, 검출기(RI and PAD Detector)를 이용하여 35°C에서 중량 평균 분자량을 측정한다.
- [23] 본 명세서에 있어서, 는 다른 단위 또는 치환기와 연결되는 부위를 나타낸 것이다.
- [24] 본 명세서에 있어서 유기기라 함은 탄소와 수소 및 비금속 원소(산소, 질소, 염소 등)로 구성된 1가의 화합물을 의미한다. 상기 유기기에는 비환 화합물, 환을 형성하는 화합물, 헤테로고리 화합물 등이 모두 포함된다.
- [25] 이하, 본 발명의 몇몇 실시형태에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명의 사상 및 기술 범위는 하기에서 설명한 본 발명의 특정한 실시 형태에 한정되지 않으며, 다양한 변환, 균등물 내지 대체물을 모두 포함하는 것이다.
- [26] 본 발명의 일 실시상태에 따른 중합체(A)는 전자선용 또는 극자외선용 화학증폭형 화합물이다.
- [27] 본 발명의 일 실시상태에 따른 중합체(A)는 포토레지스트 패턴 형성용 감광성 조성물에 포함될 수 있다.
- [28] 본 발명에 있어서, 상기 중합체(A)를 포함하는 조성물로 형성한 도포층을 노광시, 광이 조사된 부분의 중합체(A)는 분해되어 현상액에 쉽게 용해되는 성질로 변한다. 노광 공정에 의해 노광된 영역을 현상액으로 제거함으로써 패턴을 형성할 수 있다.
- [29] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 상기 중합체(A)는 하기 화학식 1a로 표시되는 구조 단위; 및 하기 화학식 1b로 표시되는 구조 단위를 포함한다.

[30] [화학식 1a]



[32] [화학식 1b]



[34] 상기 화학식 1a 및 1b에 있어서,

[35] M1은 유기 양이온이고, M2는 유기 음이온이며,

[36] Y1은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; 2가의 포화 탄화수소고리기; 2가의 방향족 탄화수소기; 2가의 포화 헤테로고리기; 2가의 방향족 헤테로고리기; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 2가 고리기; -O-; -C(=O)-; -C(=O)O-; -C(=O)N(R19)-; -N(R19)-; -S-; -S(=O)-; -S(=O)₂-; 및 -S(=O)₂O-으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R19는 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 또는 방향족 탄화수소기이며, 2 이상의 R19는 서로 같거나 상이하며,

[37] Y2 및 R1 내지 R3는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리기; 방향족 헤테로고리기; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기; -OR; -OC(=O)R; -C(=O)R; -C(=O)OR; -C(=O)NR₂; -NR₂; -SR; -S(=O)R; -S(=O)₂R; 및 -S(=O)₂OR로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R은 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리기; 방향족 헤테로고리기; 또는 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기이고, 2 이상의 R은 서로 같거나 상이하며,

[38] R1 내지 R3, Y1 및 Y2는 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기; 하이드록시기; 옥소기(=O); 또는 알킬기로 더 치환될 수 있다.

[39] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(A)는 Random(불규칙), Alternating(교대) 또는 Block(블록) 중합체일 수 있다.

[40] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(A)는 상기 화학식 1a로 표시되는 구조 단위; 및 상기 화학식 1b로 표시되는 구조 단위의 Random(불규칙) 중합체일 수 있다.

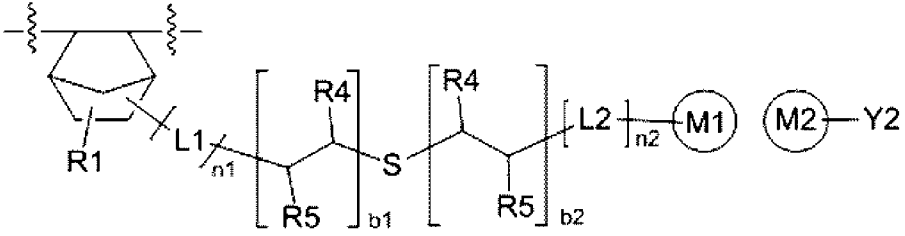
[41] 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1b의 M1과 M2는 각각 유기 양이온, 유기 음이온으로서, 서로 이온결합 상태로 존재한다.

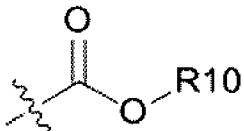
[42] 본 명세서에 있어서, 할로젠기는 플루오로기, 브로모기, 아이오딘기 등을 들 수

있다.

- [43] 본 명세서에 있어서, 직쇄의 알킬렌기는 $-\text{CH}_2-$; $-(\text{CH}_2)_2-$; $-(\text{CH}_2)_3-$ 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [44] 본 명세서에 있어서, 분지쇄의 알킬렌기는 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 등을 의미할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [45] 본 명세서에 있어서, 포화 탄화수소고리기는 단환 또는 다환의 포화 탄화수소고리에서 하나의 수소를 제거한 1가의 기를 의미한다.
- [46] 상기 단환의 포화 탄화수소고리는 사이클로알케인(cycloalkane)을 의미한다. 상기 사이클로알케인은 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [47] 상기 다환의 포화 탄화수소고리란, 바이사이클로형 사이클로알케인; 또는 스파이로형 사이클로알케인을 포함한다. 상기 바이사이클로형 알케인은 축합된(fused) 사이클로알케인; 및 브릿지된(bridged) 사이클로알케인을 포함한다.
- [48] 상기 축합된(fused) 사이클로알케인은 인접한 탄소 원자 쌍을 서로 공유하는 사이클로알케인의 융합 고리를 의미한다. 상기 브릿지된(bridged) 사이클로알케인은 고리 내의 인접하지 않은 2개의 탄소가 직접결합 또는 알킬렌기로 서로 연결된 포화 탄화수소고리를 의미한다. 상기 스파이로(spiro) 결합된 사이클로알케인은 하나의 탄소 원자를 공유하면서 연결된 포화 탄화수소고리를 의미한다.
- [49] 상기 다환의 포화 탄화수소고리는 예를 들어, 아다만탄(adamantane); 노보난(norbornane); 트리사이클로데케인(tricyclodecane); 바이사이클로[3.1.1]헵테인; 데칼린(decalin); 옥타하이드로-1H-4,7-메타노인덴(octahydro-1H-4,7-methanoindene); 옥타하이드로-1H-4,7-에타노인덴(octahydro-1H-4,7-ethanoindene); 바이사이클로[3.1.0]헥세인(bicyclo[3.1.0]hexane); 바이사이클로[2.2.1]헵테인(bicyclo[2.2.1]heptane); 바이사이클로[3.2.0]헵테인(bicyclo[3.2.0]heptane); 바이사이클로[3.1.1]헵테인(bicyclo[3.1.1]heptane); 바이사이클로[4.1.0]헵테인(bicyclo[4.1.0]heptane); 바이사이클로[3.2.1]옥테인(bicyclo[3.2.1]octane); 바이사이클로[2.2.2]옥테인(bicyclo[2.2.2]octane); 바이사이클로[4.2.0]옥테인(bicyclo[4.2.0]octane); 바이사이클로[3.2.2]노네인(bicyclo[3.2.2]nonane); 바이사이클로[4.4.0]데케인(bicyclo[4.4.0]decane); 스파이로[4.3]옥테인(spiro[4.3]octane); 스파이로[5.2]옥테인(spiro[5.2]octane); 스파이로[5.4]데케인(spiro[5.4]decane) 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [50] 본 명세서에 있어서, 방향족 탄화수소는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 테트라센,

- 트리페닐렌, 페난트렌 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [51] 본 명세서에 있어서, 포화 헤테로고리는 상기 포화 탄화수소고리에서 1 이상의 탄소가 S, O, N 또는 Si로 치환된 고리를 의미한다.
- [52] 본 명세서에 있어서, 방향족 헤테로고리는 방향성을 가지면서 2 이상의 원소로 구성된 고리를 의미한다.
- [53] 일 실시상태에 있어서, 상기 Y1은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; 2가의 포화 탄화수소고리기; 2가의 방향족 탄화수소기; 포화 탄화수소고리와 방향족 탄화수소가 축합된 2가 고리기; -O-; -S-; -C(=O)-; -C(=O)O-; 및 -C(=O)NH-로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이다.
- [54] 일 실시상태에 있어서, 상기 Y1은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; -O-; 및 -S-로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이다.
- [55] 조성물에 포함되는 수지와 광산발생제의 혼화성 및 상용성이 좋지 않으면, 감광막에 광산발생제가 균일하게 분포하지 않을 수 있다. 각 부분에서 광산발생제의 함량에 차이가 생기면, 노광시 각 부분에 발생하는 산의 양에 차이가 생기며, 각 부분에서 수지가 현상액에 용해되는 양 또한 달라진다. 이 경우, 포토레지스트 패턴의 패턴폭의 편차(LWR)가 커져 미세 패턴의 조절이 어렵게 된다.
- [56] 반면 본 발명의 중합체(A)는 노보넨을 포함하는 단분자 또는 노보넨 유도체의 중합체에 광 조사시 산을 발생하는 기(광산발생기)가 결합되어 있으므로, 광산발생기가 감광성 조성물에 균일하게 분포할 수 있다. 이에, 수지와 광산발생제 간의 상용성 문제가 발생하지 않아 패턴폭의 편차(LWR)가 개선된다.
- [57] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(A)는 상기 화학식 1a로 표시되는 구조 단위; 및 상기 화학식 1b로 표시되는 구조 단위의 랜덤 중합체이다. 이 경우, 중합체(A)의 주쇄는 노보난 고리로 구성된다. 본 명세서에 있어서, 중합체의 주쇄란 고분자의 골격을 이루는 줄기 분자쇄를 의미한다.
- [58] 상기 중합체(A)의 주쇄가 노보난 고리로 구성되면, 주쇄가 알킬렌기로 구성된 화합물보다 유리 전이 온도(T_g)가 높아진다. 화합물의 유리 전이 온도(T_g)가 낮을수록 노광 후 열처리시 수지의 유동성이 커져 산 확산에 유리하지만, 산 확산이 빠를수록 미세 패턴 형성시 패턴폭의 편차가 커지는 문제가 있다. 수지와 광산발생제의 유리 전이 온도를 높게 만들면 노광시 광산발생제로부터 발생한 산의 확산이 크지 않아 패턴폭이 비교적 균일한 패턴 폭의 미세 패턴의 구현이 가능하다.
- [59] 본 명세서에 있어서, 유리 전이 온도는 시차주사형 열량계(differential Scanning Calorimetry; DSC)로 측정할 수 있다. 일 실시상태에 있어서, 유리 전이 온도는 Melting사의 DSC3를 사용하여 측정할 수 있다.

- [60] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(A)의 중량 평균 분자량은 3,000g/mol 내지 15,000g/mol이다. 상기 중합체(A)의 중량 평균 분자량이 3,000g/mol 미만이면 감광막에 크랙이 발생할 수 있고, 15,000g/mol을 초과하면 감도가 저하되며 풋(foot) 현상이 발생할 수 있다.
- [61] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(A)의 중량 평균 분자량은 15,000g/mol 이하; 12,000g/mol 이하; 9,000g/mol 이하; 또는 7,000g/mol 이하이다.
- [62] 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1a로 표시되는 구조 단위는 상기 중합체(A)에 포함되는 총 구조 단위 대비 80몰% 내지 99.9몰%로 포함된다.
- [63] 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1b로 표시되는 구조 단위는 상기 중합체(A)에 포함되는 총 구조 단위 대비 0.1몰% 내지 20몰%로 포함된다. 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1b로 표시되는 구조 단위가 상기 범위 초과로 포함되는 경우, 패턴의 해상도가 저하될 수 있다.
- [64] 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1a로 표시되는 구조 단위는 상기 중합체(A)에 포함되는 총 구조 단위 대비 80몰% 내지 99.9몰%로 포함되고, 상기 화학식 1b로 표시되는 구조 단위는 상기 중합체(A)에 포함되는 총 구조 단위 대비 0.1몰% 내지 20몰%로 포함된다.
- [65] 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1b는 하기 화학식 1c로 표시된다.
- [66] [화학식 1c]
- [67] 
- [68] 상기 화학식 1c에 있어서,
- [69] R1, M1, M2 및 Y2의 정의는 화학식 1b에서 정의한 바와 같고,
- [70] L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; 2가의 포화 탄화수소고리; 2가의 방향족 탄화수소기; 2가의 포화 헤테로고리; 2가의 방향족 헤테로고리; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 2가 고리; -O-; -C(=O)-; -C(=O)O-; -C(=O)N(R19)-; -N(R19)-; -S-; -S(=O)-; -S(=O)₂-; 및 -S(=O)₂O-으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R19는 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리; 또는 방향족 탄화수소기이며, 2 이상의 R19는 서로 같거나 상이하며,
- [71] L1 및 L2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기; 하이드록시기; 옥소기(=O); 또는 알킬기로 더 치환될 수 있으며,
- [72] n1은 0 이상의 정수이고, n1이 2 이상인 경우 L1은 서로 같거나 상이하며,

- [73] n_2 는 0 이상의 정수이고, n_2 가 2 이상인 경우 L2는 서로 같거나 상이하며,
 [74] R4 및 R5는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 R1의 정의와 같으며,
 [75] b_1 은 0 또는 1이고, b_2 는 0 또는 1이며, b_1 과 b_2 의 합은 1이다.
 [76] 일 실시상태에 있어서, 상기 L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; 2가의 포화 탄화수소고리기; 2가의 방향족 탄화수소기; 포화 탄화수소고리와 방향족 탄화수소가 축합된 2가 고리기; -O-; -C(=O)-; -C(=O)O-; 및 -C(=O)N(R19)-로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R19는 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 또는 방향족 탄화수소기이며, 2 이상의 R19는 서로 같거나 상이하다.
- [77] 일 실시상태에 있어서, 상기 L1은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; 2가의 포화 탄화수소고리기; -O-; 및 -C(=O)-로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, 상기 L1은 중수소; 할로젠기; 하이드록시기; 옥소기(=O); 또는 알킬기로 더 치환될 수 있다.
- [78] 일 실시상태에 있어서, 상기 n_1 은 1 내지 10; 1 내지 8; 1 내지 6; 또는 1 내지 4의 정수이다.
- [79] 일 실시상태에 있어서, 상기 L2는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; 2가의 포화 탄화수소고리기; 및 2가의 방향족 탄화수소기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, 상기 L2는 중수소; 할로젠기; 하이드록시기; 옥소기(=O); 또는 지방족 탄화수소기로 더 치환될 수 있다.
- [80] 일 실시상태에 있어서, 상기 n_2 는 1 내지 10; 1 내지 8; 1 내지 6; 또는 1 내지 4의 정수이다.
- [81] 일 실시상태에 있어서, 상기 R1은 수소이다.
- [82] 일 실시상태에 있어서, 상기 R2는 수소이다.
- [83] 일 실시상태에 있어서, 상기 R3는 하기 화학식 4로 표시된다.
- [84] [화학식 4]
- [85] 
- [86] 상기 화학식 4에 있어서,
- [87] R10은 중수소; 할로젠기; 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 할로알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리기; 방향족 헤테로고리기; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기; -OR'; -OC(=O)R'; -C(=O)R'; -C(=O)OR'; -C(=O)NR'_2; -NR'_2; -SR'; -S(=O)R'; -S(=O)_2R'; 및 -S(=O)_2OR'로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며,

R'은 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리기; 방향족 헤테로고리기; 또는 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기이며, 2 이상의 R'은 서로 같거나 상이하며, R10은 옥소기로 더 치환될 수 있다.

[88] 일 실시상태에 있어서, 상기 R10은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리기; 방향족 헤테로고리기; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기; -OR'; -OC(=O)R'; -C(=O)R'; 및 -C(=O)OR'로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R'은 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 또는 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기이며, 2 이상의 R'은 서로 같거나 상이하며, R10은 옥소기로 더 치환될 수 있다.

[89] 일 실시상태에 있어서, 상기 R10은 중수소; 할로젠기; 하이드록시기; 알콕시기; 아릴옥시기; 할로알킬기; 알킬기; 및 옥소기(=O)로 치환 또는 비치환된 포화 탄화수소고리기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이다.

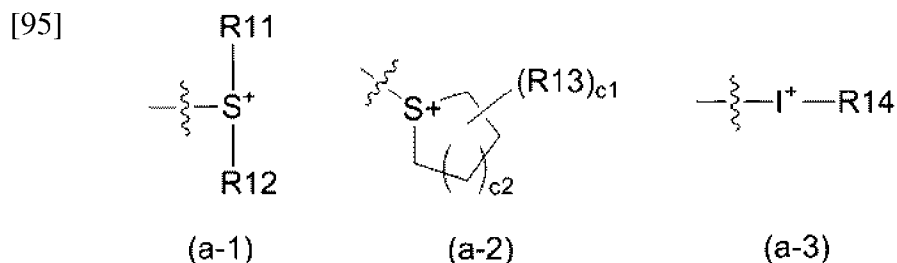
[90] 일 실시상태에 있어서, 상기 R10은 알킬기 또는 하이드록시기가 연결된 포화 탄화수소고리기이다.

[91] 일 실시상태에 있어서, 상기 R10은 알킬기 또는 하이드록시기가 연결된 아다만타닐기이다.

[92] 일 실시상태에 있어서, 상기 b1은 1이다.

[93] 일 실시상태에 있어서, 상기 b2는 1이다.

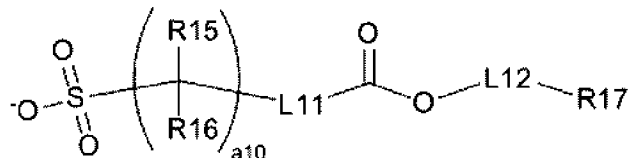
[94] 일 실시상태에 있어서, 상기 M1은 하기 화학식 a-1 내지 화학식 a-3 중 어느 하나로 표시된다.



[96] 상기 화학식 a-1 내지 화학식 a-3에 있어서,

[97]  는 Y1과 연결되는 부위를 나타내며,

[98] R11 내지 R14는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리기; 방향족 헤테로고리기; 또는 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기이며,

- [99] R11 내지 R14는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기; 하이드록시기; 알콕시기; 옥소기(=O); 또는 알킬기로 더 치환될 수 있으며,
- [100] c1은 0 이상의 정수이고, c1이 2 이상인 경우 R13은 서로 같거나 상이하며,
- [101] c2는 1 내지 10의 정수이다.
- [102] 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1c의 M1은 상기 화학식 a-1 내지 화학식 a-3로 표시되며, 이 경우 $-\underset{\text{X}}{\text{Z}}-$ 는 L2와 연결되는 부위를 나타낸다.
- [103] 일 실시상태에 있어서, 상기 R11 내지 R14는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 벤질메틸기, 페닐에틸기, 2-옥소프로필기, 2-사이클로펜틸-1-옥소에틸기, 2-사이클로헥실-1-옥소에틸기, 2-(4-메틸사이클로헥실)-1-옥소에틸기, 2-페닐-1-옥소에틸기, 2-(1-나프틸)-1-옥소에틸기, 2-(2-나프틸)-1-옥소에틸기 등의 알킬기; 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로프로필기, 2-메틸사이클로헥실기, 3-메틸사이클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만타닐기, 2-옥소사이클로펜틸기, 2-옥소사이클로헥실기 등의 포화 탄화수소고리; 또는 페닐기, 나프틸기, p-메톡시페닐기, m-메톡시페닐기, o-메톡시페닐기, 에톡시페닐기, p-tert-부톡시페닐기, m-tert-부톡시페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-부틸페닐기, 디메틸페닐기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기, 메톡시나프틸기, 에톡시나프틸기, 디메틸나프틸기, 디에틸나프틸기, 디메톡시나프틸기, 디에톡시나프틸기 등의 방향족 탄화수소기일 수 있다.
- [104] 일 실시상태에 있어서, 상기 R11 내지 R14는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 C6-C30의 방향족 탄화수소기이다.
- [105] 일 실시상태에 있어서, 상기 R11 내지 R14는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 페닐기이다.
- [106] 일 실시상태에 있어서, 상기 R11 및 R12는 페닐기이다.
- [107] 일 실시상태에 있어서, 상기 R14는 페닐기이다.
- [108] 일 실시상태에 있어서, 상기 c2는 1 내지 3의 정수이다.
- [109] 일 실시상태에 있어서, 상기 M2-Y2는 하기 화학식 10으로 표시된다.
- [110] [화학식 10]
- [111]
- 
- [112] 상기 화학식 10에 있어서,
- [113] R15는 할로젠기이고, R16은 할로젠기이며,
- [114] a10은 1 내지 5의 정수이며, a10이 2 이상인 경우 2 이상의 R15 및 R16은 각각

서로 같거나 상이하고,

- [115] L11 및 L12는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 단일결합; 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; 2가의 포화 탄화수소고리기; 2가의 방향족 탄화수소기; 2가의 포화 헤테로고리기; 2가의 방향족 헤테로고리기; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 2가 고리기; -O-; -C(=O)-; -C(=O)O-; -C(=O)N(R19)-; -N(R19)-; -S-; -S(=O)-; -S(=O)₂-; 및 -S(=O)₂O-으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R19는 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 또는 방향족 탄화수소기이며, 2 이상의 R19는 서로 같거나 상이하며,
- [116] R17은 포화 탄화수소고리이며,
- [117] L11, L12 및 R17은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기; 하이드록시기; 옥소기(=O); 또는 알킬기로 더 치환될 수 있다.
- [118] 일 실시상태에 있어서, 상기 R15는 플루오로기이다.
- [119] 일 실시상태에 있어서, 상기 R16은 플루오로기이다.
- [120] 일 실시상태에 있어서, 상기 a10은 1 또는 2이다.
- [121] 일 실시상태에 있어서, 상기 L11은 단일결합이다.
- [122] 일 실시상태에 있어서, 상기 L12는 직쇄의 알킬렌기이다.
- [123] 일 실시상태에 있어서, 상기 L12는 C1-C15; C1-C10; C1-C6; 또는 C1-C4의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [124] 일 실시상태에 있어서, 상기 R17은 하이드록시기로 치환 또는 비치환된 아다만타닐기이다.
- [125] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(A)는 감광성 조성물에 포함되어, 감광막을 형성할 수 있다.
- [126] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물은 광산발생제를 더 포함할 수 있다.
- [127] 일 실시상태에 있어서, 상기 광산발생제는 술포늄염; 아이오도늄염; 다이아조늄염; 포스포늄염; 피리디늄염; 할로젠 함유 화합물; 술포늄 화합물; 술포네이트 에스테르 화합물; 퀴논다이아지드 화합물; 및 다이아조메탄 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [128] 상기 술포늄염은 예를 들어, 디페닐(4-페닐티오펜)술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 4,4'-비스[디페닐술포니올페닐술포이드 비스헥사플루오로안티모네이트 및 이들의 조합, 트리페닐술포늄 노나플루오로부탄술포네이트, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄 파이레네술포네이트, 트리페닐술포늄 도데실벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 트리페닐술포늄 벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄 10-캄포술포네이트, 트리페닐술포늄 옥탄술포네이트, 트리페닐술포늄 2-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 트리페닐술포늄

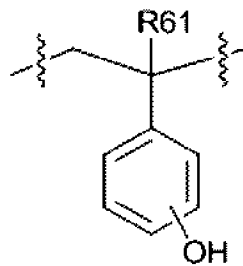
헥사플루오로안티모네이트 동일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [129] 상기 아이오도늄염은 예를 들어, 디페닐아이오도늄
트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐아이오도늄 파이렌술포네이트,
디페닐아이오도늄 도데실벤젠술포네이트, 디페닐아이오도늄
p-톨루엔술포네이트, 디페닐아이오도늄 벤젠술포네이트, 디페닐아이오도늄
10-캄포술포네이트, 디페닐아이오도늄 옥탄술포네이트, 디페닐아이오도늄
2-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)아이오도늄
노나플루오로부탄술포네이트 동일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [130] 상기 다이아조늄염은 예를 들어, 페닐다이아조늄 헥사플루오로포스페이트,
페닐다이아조늄 헥사플루오로안티모네이트, 페닐다이아조늄
테트라플루오로보레이트, 페닐다이아조늄
테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 동일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [131] 상기 포스포늄염은 예를 들어, 트리페닐포스포늄 클로라이드,
트리페닐포스포늄 브로마이드, 트리(p-메톡시페닐)포스포늄
테트라플루오로보레이트, 트리(p-메톡시페닐)포스포늄
헥사플루오로포스페이트, 트리(p-에톡시페닐)포스포늄
테트라플루오로보레이트, 벤질트리페닐포스포늄 헥사플루오로안티모네이트
동일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [132] 상기 피리디늄염은 예를 들어, 1-벤질-2-시아노피리디늄
헥사플루오로포스페이트, 1-벤질-2-시아노피리디늄
헥사플루오로안티모네이트, 1-벤질-2-시아노피리디늄
테트라플루오로보레이트, 1-벤질-2-시아노피리디늄
테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 1-(나프틸메틸)-2-시아노피리디늄
헥사플루오로포스페이트, 1-(나프틸메틸)-2-시아노피리디늄
헥사플루오로안티모네이트 동일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [133] 할로젠 함유 화합물은 할로알킬기 함유 탄화수소 화합물 및 할로알킬기 함유
헤테로고리 화합물을 포함한다. 할로젠 함유 화합물은 예를 들어,
페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아딘,
4-메톡시페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아딘 및
1-나프틸-비스(트리클로로메틸)-s-트리아딘과 같은
(폴리)트리클로로메틸-s-트리아딘; 및
1,1-비스(4-클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄 동일 수 있으나, 이에 한정되지
않는다.
- [134] 술폰 화합물은 예를 들면, β -케토술폰 및 β -술폰닐술폰 및 이들의 α -디아조
화합물을 포함한다. 술폰화합물의 구체적인 예는 페나실페닐술폰,
메시틸페나실술폰, 비스(페닐술폰닐)메탄, 1,1-비스(페닐술폰닐)시클로부탄,
1,1-비스(페닐술폰닐)시클로펜탄, 1,1-비스(페닐술폰닐)시클로헥산 및
4-트리스페나실술폰 동일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [135] 술폰산 에스테르(sulfonic acid esters) 화합물은 알킬술폰네이트 에스테르, 할로알킬 술폰네이트 에스테르, 아릴 술폰네이트 에스테르 및 아미노 술폰네이트를 포함한다. 술폰네이트 에스테르 화합물은 예를 들어, 벤조인 토실레이트, 피로갈롤 트리스트리플루오로메탄술폰네이트, 피로갈롤 트리스노나플루오로부탄술폰네이트, 피로갈롤 메탄술폰네이트 트리에스테르 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [136] 상기 다이아조메탄 화합물은 예를 들어, 비스(트리플루오로메틸술폰닐)다이아조메탄, 비스(시클로헥실술폰닐)다이아조메탄, 비스(페닐술폰닐)다이아조메탄, 비스(p-톨루엔 술폰닐)다이아조메탄, 메틸술폰닐-p-톨루엔술폰닐다이아조메탄, 1-시클로헥실술폰닐-1-(1,1-디메틸에틸술폰닐)다이아조메탄 및 비스(1,1-디메틸에틸술폰닐)다이아조메탄 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [137] 상기 퀴논다이아지드 화합물은 예를 들어, 1,2-벤조퀴논다이아지드-4-선폰산에스테르, 1,2-나프토퀴논다이아지드-4-선폰산에스테르와 같은 퀴논다이아지드 유도체의 선폰산에스테르; 및 1,2-벤조퀴논-2-다이아지드-4-선폰산클로라이드, 1,2-나프토퀴논-2-다이아지드-4-선폰산클로라이드, 1,2-나프토퀴논-다이아지드-5-선폰산클로라이드, 1,2-나프토퀴논-1-다이아지드-6-선폰산클로라이드와 같은 퀴논다이아지드 유도체의 선폰산클로라이드 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [138] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물은 상기 중합체(A) 이외에 별도의 광산발생제를 포함하지 않을 수 있다. 상기 광산발생제는 활성광선 또는 방사선을 조사했을 때 산을 발생시키는 화합물이다. 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물이 광산발생제로 상기 중합체(A)만을 포함하는 경우, 패턴의 패턴폭의 편차(LWR)가 더 줄어들 수 있다.
- [139] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(A)는 상기 감광성 조성물에 포함되는 광산발생제(광 조사시 산을 발생시키는 화합물) 100 중량부 대비 100 중량부로 포함된다.
- [140] 상기 감광성 조성물은 감도 조절 및 패턴 프로파일을 향상시키기 위해 하이드록시기를 포함하는 구조 단위를 포함하는 중합체(B)를 더 포함할 수 있다.
- [141] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물에 포함되는 상기 중합체(A)와 상기 중합체(B)의 중량비는 8:2 내지 4:6; 또는 7:3 내지 5:5일 수 있다. 상기 중합체(B)의 함량이 상기 범위 미만이면 포토레지스트층을 현상한 이후에 기판에 잔막이 남을 수 있고, 상기 범위 초과이면 현상이 과하게 일어나 목적하는 패턴 모양 외의 부분까지 현상이 일어나 패턴의 모양이 망가질 수 있다.
- [142] 일 실시상태에 있어서, 상기 하이드록시기를 포함하는 구조 단위는 하기

화학식 c-1으로 표시되는 구조 단위이다.

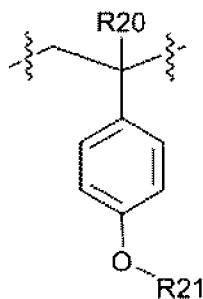
[143]



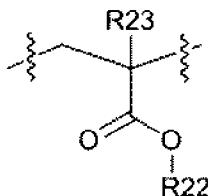
(c-1)

- [144] 상기 화학식 c-1에 있어서, R61은 수소; 또는 알킬기이다.
- [145] 일 실시상태에 있어서, 상기 R61은 수소; 또는 메틸기이다.
- [146] 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 c-1의 OH기는 벤젠의 para 위치에 결합된다.
- [147] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(B)는 산분해성기로 보호된 하이드록시기를 가지는 구조 단위; 및 산분해성기로 보호된 카르복실기를 가지는 구조 단위 중 1 이상을 더 포함한다.
- [148] 본 명세서에 있어서, 산분해성기(acid-labile group)란 산에 의하여 결합이 제거되는 기를 의미한다.
- [149] 상기 산분해성기로 보호된 하이드록시기를 가지는 구조 단위는 산 조건에서 하이드록시기로 분해되고, 산분해성기로 보호된 카르복실기를 가지는 구조 단위는 산 조건에서 카르복실산으로 분해될 수 있다.
- [150] 또한 본 발명의 감광성 조성물은 중합체(B)를 포함함으로써, 감도 조절이 용이하여 패턴 형상을 미세하게 조절할 수 있다.
- [151] 일 실시상태에 있어서, 상기 산분해성기로 보호된 하이드록시기를 가지는 구조 단위는 하기 화학식 d-1으로 표시되는 구조 단위이고, 상기 산분해성기로 보호된 카르복실기를 가지는 구조 단위는 하기 화학식 d-2로 표시되는 구조 단위이다.

[152]



(d-1)



(d-2)

- [153] 상기 화학식 d-1 및 d-2에 있어서,
- [154] R21 및 R22는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 -Si(R24)(R25)(R26); 치환 또는 비치환되고 락톤을 포함하는 고리; 치환 또는 비치환되고 설폰을 포함하는 고리; -C(R27)(R28)O(R29); -(CH₂)_nC(=O)O(R30); -C(R31)(R32)(R33);

-C(=O)(R34); 치환 또는 비치환된 지방족 고리기; 또는 치환 또는 비치환된 방향족 고리기이며,

- [155] R24 내지 R34는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 니트릴기; -N(R42)(R43); -C(=O)(R44); -C(=O)O(R45); 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 지방족 고리기; 및 치환 또는 비치환된 방향족 고리기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 '선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R42 내지 R45는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기; 또는 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기이며,

- [156] n은 0 내지 6의 정수이고,

- [157] R20 및 R23은 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소; 또는 알킬기이다.

- [158] 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 d-1 및 d-2의 치환기의 정의에 있어서, '치환 또는 비치환된'은 중수소; 니트릴기; -O(R46); 옥소기(=O); -N(R47)(R48); -C(=O)(R49); -C(=O)O(R50); 알킬기; 지방족 고리기; 및 방향족 고리기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기, 또는 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미하며, R46 내지 R50은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 알킬기; 지방족 탄화수소기; 또는 방향족 탄화수소기이다.

- [159] 일 실시상태에 있어서, 상기 R21 및 R22의 알킬기의 탄소수는 1 내지 30; 1 내지 20; 또는 1 내지 10이다.

- [160] 일 실시상태에 있어서, 상기 R21 및 R22의 지방족 고리기는 지방족 탄화수소고리기; 또는 S, O 또는 N을 포함하는 지방족 헤테로고리기일 수 있다. 상기 지방족 고리기는 단환; 또는 다환일 수 있다. 상기 다환의 고리는 바이사이클로; 또는 스파이로 구조 형태를 포함한다.

- [161] 본 명세서에 있어서, 상기 지방족 고리기는 지방족 탄화수소고리기; 및 지방족 헤테로고리기를 의미한다. 상기 지방족 탄화수소고리기는 포화 탄화수소고리기와 불포화 탄화수소고리기를 포함한다. 상기 불포화 탄화수소고리기는 사이클로알킬기, 바이사이클로형 사이클로알킬기 및 스파이로형 사이클로알킬기의 일부 단일 결합이 불포화 결합으로 대체된 기를 의미한다. 상기 지방족 헤테로고리기는 지방족 탄화수소고리기의 일부 탄소가 O, S, Se 또는 N으로 치환된 기를 의미한다.

- [162] 일 실시상태에 있어서, 상기 R24 내지 R34는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 메틸기; 에틸기; n-프로필기; 이소프로필기; tert-부틸기; 시클로펜틸기; 시클로헥실기; 바이사이클로[2.2.1]헵테인; 트라이사이클로[2.2.1.0^{2,6}]헵테인; 아다만탄; 테트라사이클로[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]헵테인; 옥타하이드로-1H-인덴; 옥타하이드로-1H-4,7-메타노인덴; 데카하이드로-1,4-메타노나프탈렌; 데카하이드로-1,4:5,8-다이메타노나프탈렌 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [163] 일 실시상태에 있어서, 상기 $-(CH_2)_nC(=O)O(R30)$ 는 tert-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐메틸기, tert-아밀옥시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐메틸기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐메틸기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐메틸기, 1-에틸-2-시클로펜테닐옥시카르보닐기, 1-에틸-2-시클로펜테닐옥시카르보닐메틸기, 1-에톡시에톡시카르보닐메틸기, 2-테트라하이드로피라닐옥시카르보닐메틸기, 2-테트라하이드로프라닐옥시카르보닐메틸기일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [164] 일 실시상태에 있어서, 상기 R21 및 R22의 지방족 고리기는 시클로펜틸기; 시클로헥실기; 바이사이클로[2.2.1]헵타닐기; 트라이사이클로[2.2.1.0^{2,6}]헵타닐기; 아다만탄; 테트라사이클로[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]헵타닐기; 옥타하이드로-1H-인덴yl기; 옥타하이드로-1H-4,7-메타노인덴yl기; 데카하이드로-1,4-메타노나프틸기; 데카하이드로-1,4:5,8-다이메타노나프틸기 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [165] 본 명세서에 있어서, 상기 방향족 고리기는 방향족 탄화수소기; 또는 O, N, Se 또는 S를 포함하는 방향족 헤테로고리일 수 있다. 상기 방향족 탄화수소기는 예를 들어 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 스틸베닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 방향족 헤테로고리기는 예를 들어 티오펜yl기, 퓨라닐기, 피롤yl기, 이미다졸yl기, 티아졸yl기, 옥사졸yl기, 옥사디아졸yl기, 트리아졸yl기, 피리디닐기, 비피리디닐기, 피리미딜기, 트리아지닐기, 아크리디닐기, 피리다지닐기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸리닐기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도피리미디닐기, 피리도피라지닐기, 피라지노피라지닐기, 이소퀴놀리닐기, 인돌yl기, 카바졸yl기, 벤즈옥사졸yl기, 벤즈이미다졸yl기, 벤조티아졸yl기, 벤조카바졸yl기, 디벤조카바졸yl기, 벤조티오펜yl기, 디벤조티오펜yl기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기; 벤조실롤기; 디벤조실롤기; 페난트롤리닐기(phenanthrolinyl group), 티아졸yl기, 이소옥사졸yl기, 옥사디아졸yl기, 티아디아졸yl기, 벤조티아졸yl기, 페노티아지닐기, 페노옥사지닐기 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [166] 본 명세서에 있어서, 락톤은 고리형 에스터를 의미하며, 5 내지 7 원환일 수 있다. 상기 락톤을 포함하는 고리는 락톤에 바이사이클로 구조 또는 스파이로 구조 형태로 다른 고리가 축합된 고리를 포함한다. 일 실시상태에 있어서, 상기 락톤을 포함하는 고리는 다이하이드로퓨란-2(3H)-온; 테트라하이드로-2H-파이란-2-온; 6-옥사바이사이클로[3.2.1]옥탄-7-온; 헥사하이드로-2H-3,5-메타노사이클로펜타[b]퓨란-2-온; 테트라하이드로-2,6-메타노퓨로[3,2-b]퓨란-5(2H)-온;

헥사하이드로-3,6-메타노벤조퓨란-2(3H)-온; 헥사하이드로벤조퓨란-2(3H)-온;
 헥사하이드로-4,7-메타노벤조퓨란-2(3H)-온;
 2-옥사바이사이클로[2.2.2]-옥탄-3-온; 4-옥타트리사이클로[4.3.0.0^{3,8}]노난-5-온;
 2-옥사스파이로[4.5]데칸-1-온;
 다이하이드로-2'H-스파이로[바이사이클로[2.2.1]헵탄-2,3'-퓨란]2'-온;
 테트라하이드로퓨로[3,2-b]퓨란-2(5H)-온;
 테트라하이드로-2H-사이클로펜타[b]퓨란-2-온; 4-옥사트리사이클로[4.3.1.1^{3,8}]
]운데칸-5-온 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

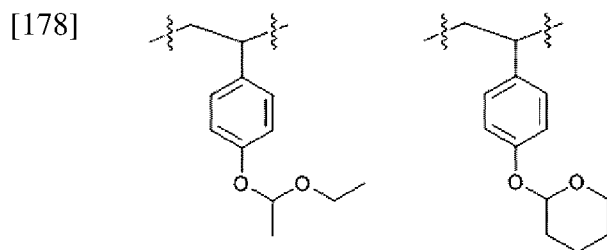
- [167] 본 명세서에 있어서, 설펜은 고리형 설펜산 에스터를 의미하며, 5 내지 7 원환일 수 있다. 상기 설펜을 포함하는 고리는 설펜에 바이사이클로 구조 또는 스파이로 구조 형태로 다른 고리가 축합된 고리를 포함한다. 일 실시상태에 있어서, 상기 설펜을 포함하는 고리는 헥사하이드로-3,5-메타노사이클로펜타[c][1,2]옥사이올 1,1-다이옥사이드; 1,2-옥사싸이올란 2,2-다이옥사이드(1,2-oxathiolane 2,2-dioxide); 1,2-옥사싸이안 2,2-다이옥사이드(1,2-oxathiane 2,2-dioxide) 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [168] 일 실시상태에 있어서, 상기 R21 및 R22는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 트리메틸실릴(TMS)기; 트리에틸실릴(TEs)기; t-부틸디메틸실릴(TBS)기; t-부틸디페닐실릴(TBS)기; 트리아이소프로필실릴(TIPS)기; 테트라하이드로피라닐(THP)기; 테트라하이드로퓨라닐(THF)기; p-메톡시벤질메틸기; o-나이트로벤질메틸기; p-나이트로벤질메틸기; 아다만타닐기; -COCH₃; -COC(CH₃)₃; -COCH(CH₃)₂; -CO(C₆H₅); C1-C10의 알킬기; C3-C12의 지방족 고리기; 또는 C6-C30의 방향족 고리기일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [169] 일 실시상태에 있어서, 상기 R20 및 R23은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 C1-C10의 알킬기이다.
- [170] 일 실시상태에 있어서, 상기 R20 및 R23은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 메틸기이다.
- [171] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(B)는 상기 화학식 d-1 및/또는 d-2로 표시되는 구조 단위와; 상기 화학식 c-1으로 표시되는 구조 단위의 랜덤 중합체이다.
- [172] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(B)는 상기 화학식 d-1 및/또는 d-2로 표시되는 구조 단위와; 상기 화학식 c-1으로 표시되는 구조 단위가 선상으로 불규칙하게 배열된 중합체이다.
- [173] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(B)는 상기 화학식 c-1, d-1 및 d-2로 표시되는 구조 단위가 e1:e2:e3의 몰비로 선상으로 불규칙하게 배열된 중합체이다. 일 실시상태에 있어서, 상기 e1:e2+e3는 9:1 내지 5:5; 또는 8:2 내지 6:4이다.
- [174] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(B)는 상기 화학식 c-1 및 d-1으로 표시되는

구조 단위가 f1:f2의 몰비로 선상으로 불규칙하게 배열된 중합체이다. 일 실시상태에 있어서, 상기 f1:f2는 9:1 내지 5:5; 또는 8:2 내지 6:4이다.

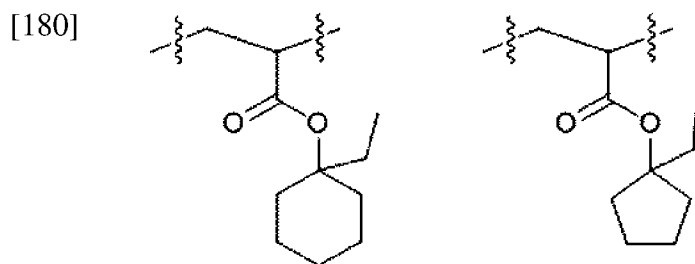
[175] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(B)는 상기 화학식 c-1 및 d-2로 표시되는 구조 단위가 g1:g2의 몰비로 선상으로 불규칙하게 배열된 중합체이다. 일 실시상태에 있어서, 상기 g1:g2는 9:1 내지 5:5; 또는 8:2 내지 6:4이다.

[176] 상기 중합체(B)에 있어서, 산분해성기로 보호된 기를 포함하는 구조 단위의 비율이 상기 범위 미만이면 중합체(B)의 감도가 낮아 패턴 형상이 균일하지 않을 수 있고, 상기 범위 초과이면 현상이 과하게 일어나 목적하는 패턴 모양 외의 부분까지 현상이 일어나 패턴의 모양이 망가질 수 있다.

[177] 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 d-1으로 표시되는 구조 단위는 하기 구조 단위 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.



[179] 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 d-2로 표시되는 구조 단위는 하기 구조 단위 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.



[181] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(B)의 중량 평균 분자량은 3,000/mol 이상 15,000g/mol 이하; 3,500g/mol 이상 10,000g/mol 이하; 또는 4,000g/mol 이상 7,000g/mol 이하이다. 상기 중합체(B)의 분자량이 상기 범위 미만이면 형성된 감광막에 크랙이 발생할 수 있고, 상기 범위 초과이면 감도가 저하되며 풋(foot) 현상이 발생할 수 있다.

[182] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물은 산화산 억제제를 더 포함할 수 있다.

[183] 상기 산화산 억제제로는 상기 중합체(A)로부터 발생하는 산의 확산 속도를 억제할 수 있는 화합물이 적합하며, 일 실시상태에 있어서 상기 산화산 억제제로는 염기성 화합물을 사용할 수 있다. 산화산 억제제의 배합에 의해 감광막 중에서의 산의 확산 속도가 억제되어 해상도가 향상되고, 노광 후의 감도 변화를 억제하거나, 기판이나 환경 의존성을 적게 하여 노광 여유도나 패턴 프로파일 등이 향상될 수 있다.

- [184] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 산화산 억제제는 지방족, 방향족 또는 복소환 아민; 카르복실기, 술폰기, 하이드록시기 또는 카르바메이트기를 포함하는 함질소 화합물; 아미드 유도체; 및 이미드 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [185] 상기 지방족 아민은 모노-, 디- 또는 트리- 지방족 아민일 수 있다. 상기 지방족 아민은, 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, *n*-프로필아민, 이소프로필아민, *n*-부틸아민, 이소부틸아민, *sec*-부틸아민, *tert*-부틸아민, 펜틸아민, *tert*-아밀아민, 시클로펜틸아민, 헥실아민, 시클로헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 도데실아민, 테트라에틸렌펜타민, 디메틸아민, 디에틸아민, 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 디-*n*-프로필아민, 디이소프로필아민, 디-*n*-부틸아민, 디이소부틸아민, 디-*sec*-부틸아민, 디펜틸아민, 디시클로펜틸아민, 디헥실아민, 디시클로헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디도데실아민, *N,N*-디메틸메틸렌디아민, *N,N*-디메틸에틸렌디아민, *N,N*-디메틸테트라에틸렌펜타민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-*n*-프로필아민, 트리이소프로필아민, 트리-*n*-부틸아민, 트리이소부틸아민, 트리-*sec*-부틸아민, 트리펜틸아민, 트리시클로펜틸아민, 트리헥실아민, 트리시클로헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리노닐아민, 트리데실아민, 트리도데실아민, 트리세틸아민, *N,N,N',N'*-테트라메틸메틸렌디아민, *N,N,N',N'*-테트라메틸에틸렌디아민, *N,N,N',N'*-테트라메틸테트라에틸렌펜타민 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [186] 상기 방향족 아민 및 복소환 아민의 구체예로서는 아닐린, *N*-메틸아닐린, *N*-에틸아닐린, *N*-프로필아닐린, *N,N*-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 에틸아닐린, 프로필아닐린, 트리메틸아닐린, 2-니트로아닐린, 3-니트로아닐린, 4-니트로아닐린, 2,4-디니트로아닐린, 2,6-디니트로아닐린, 3,5-디니트로아닐린, *N,N*-디메틸톨루이딘 등의 아닐린 유도체; 디페닐(*p*-톨릴)아민; 메틸디페닐아민; 트리페닐아민; 페닐렌디아민; 나프틸아민; 디아미노나프탈렌; 피롤, 1-메틸피롤, 2,4-디메틸피롤, 2,5-디메틸피롤, *N*-메틸피롤 등의 피롤 유도체; 옥사졸, 이소옥사졸 등의 옥사졸 유도체; 티아졸, 이소티아졸 등의 티아졸 유도체; 이미다졸, 4-메틸이미다졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸 등의 이미다졸 유도체; 피라졸 유도체; 푸라잔 유도체; 피롤린, 2-메틸-1-피롤린 등의 피롤린 유도체; 피롤리딘, *N*-메틸피롤리딘, 피롤리돈, *N*-메틸피롤리돈 등의 피롤리딘 유도체; 이미다졸린 유도체; 이미다졸리딘 유도체; 피리딘, 메틸피리딘, 에틸피리딘, 프로필피리딘, 부틸피리딘, (1-부틸펜틸)피리딘, 디메틸피리딘, 트리메틸피리딘, 트리에틸피리딘, 페닐피리딘, 3-메틸-2-페닐피리딘, 4-*tert*-부틸피리딘, 디페닐피리딘, 벤질피리딘, 메톡시피리딘, 부톡시피리딘, 디메톡시피리딘, 4-피롤리디노피리딘, 1-메틸-4-페닐피리딘, 2-(1-에틸프로필)피리딘,

아미노피리딘, 디메틸아미노피리딘 등의 피리딘 유도체; 피리다진 유도체; 피리미딘 유도체; 피라진 유도체; 피라졸린 유도체; 피라졸리딘 유도체; 피페리딘 유도체; 피페라진 유도체; 모르폴린 유도체; 인돌 유도체; 이소인돌 유도체; 1H-인다졸 유도체; 인돌린 유도체; 퀴놀린, 3-퀴놀린카르보니트릴 등의 퀴놀린 유도체; 이소퀴놀린 유도체; 신놀린 유도체; 퀴나졸린 유도체; 퀴녹살린 유도체; 프탈라진 유도체; 푸린 유도체; 프테리딘 유도체; 카르바졸 유도체; 페난트리딘 유도체; 아크리딘 유도체; 페나진 유도체; 1,10-페난트롤린 유도체; 아데닌 유도체; 아데노신 유도체; 구아닌 유도체; 구아노신 유도체; 우라실 유도체; 우리딘 유도체 등일 수 있다.

[187] 상기 카르복시기를 갖는 함질소 화합물은 아미노벤조산, 인돌카르복실산, 아미노산 유도체(예를 들면, 니코틴산, 알라닌, 아르기닌, 아스파라긴산, 글루탐산, 글리신, 히스티딘, 이소류신, 글리실류신, 류신, 메티오닌, 페닐알라닌, 트레오닌, 리신, 3-아미노피라진-2-카르복실산, 메톡시알라닌) 등일 수 있다.

[188] 상기 술폰닐기를 갖는 함질소 화합물은 3-피리딘술폰산, p-톨루엔술폰산 피리디늄 등일 수 있다.

[189] 상기 하이드록시기를 갖는 함질소 화합물은 하이드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물로서는 2-하이드록시피리딘, 아미노크레졸, 2,4-퀴놀린디올, 3-인돌메탄올히드레이트, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, 트리아소프로판올아민, 2,2'-이미노디에탄올, 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 4-(2-하이드록시에틸)모르폴린, 2-(2-하이드록시에틸)피리딘, 1-(2-하이드록시에틸)피페라진, 1-[2-(2-하이드록시에톡시)에틸]피페라진, 피페리딘에탄올, 1-(2-하이드록시에틸)피롤리딘, 1-(2-하이드록시에틸)-2-피롤리디논, 3-피페리디노-1,2-프로판디올, 3-피롤리디노-1,2-프로판디올, 8-하이드록시유롤리딘, 3-퀴누클리딘올, 3-트로판올, 1-메틸-2-피롤리딘에탄올, 1-아지리딘에탄올, N-(2-하이드록시에틸)프탈이미드, N-(2-하이드록시에틸)이소니코틴아미드 등이 예시된다.

[190] 아미드 유도체는 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, 프로피온아미드, 벤즈아미드, N,N-비스(2-하이드록시에틸)피발아미드, 테트라부틸말론아미드 등일 수 있다.

[191] 이미드 유도체는 프탈이미드, 숙신이미드, 말레이미드 등일 수 있다.

[192] 일 실시상태에 있어서, 상기 산화산 억제제는 터트-펜틸-4-하이드록시피페리딘-1-카르복실레이트이다.

[193] 일 실시상태에 있어서, 상기 산화산 억제제는 상기 중합체(A) 100 중량부 대비 0.1 내지 2 중량부; 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부로 감광성 조성물에 포함된다.

[194] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물은 용매를 더 포함한다.

- [195] 상기 용매로는 구체적으로, γ -부티로락톤, 1,3-디메틸이미다졸리디논, 메틸에틸케톤, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 카르비톨, N,N-디에틸아세트아미드, 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸포름아미드(DEF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈(NEP), 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N,N-디메틸메톡시아세트아미드, 디메틸술폰, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸포스포아미드, 테트라메틸우레아, N-메틸카르보락탐, 테트라히드로퓨란, m-디옥산, P-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 1,2-비스(2-메톡시에톡시)에탄, 비스[2-(2-메톡시에톡시)]에테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.
- [196] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물은 용해속도 조절제, 증감제, 접착력 증진제, 가소제, 충전제, 레벨링제 및 계면활성제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [197] 상기 첨가제는 상기 중합체(A) 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부의 범위로 사용될 수 있다.
- [198] 구체적으로 상기 접착력 증진제로는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)-실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에톡시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 또는 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등을 사용할 수 있으며, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [199] 상기 계면 활성제로는 감광성 조성물에 사용될 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 그 중 불소계 계면활성제 또는 실리콘계

계면활성제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

- [200] 일 실시상태에 있어서, 상기 중합체(A)는 M1 및 M2를 포함하는 노보넨 유도체와 M1 및 M2를 포함하지 않는 노보넨 유도체를 중합시켜 형성할 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고, M1 및 M2를 포함하지 않는 노보넨 유도체를 중합시켜, 주쇄가 노보넨 고리로 구성된 중합체를 형성한 후, M1 및 M2를 포함하는 화합물과 반응시켜 형성할 수도 있다.
- [201] 본 명세서의 일 실시상태는 상기 감광성 조성물을 이용하여 형성된 패턴을 제공한다. 일 실시상태에 있어서, 상기 패턴은 상기 중합체(A) 또는 이의 경화물을 포함한다.
- [202] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물을 이용하여 패턴을 형성하는 방법은 (1) 상기 감광성 조성물을 이용하여 기판 상에 감광막을 형성하는 단계; (2) 상기 감광막을 선택적으로 노광(exposure)하는 단계; 및 (3) 노광된 감광막을 현상(develope)하는 단계를 포함한다.
- [203] 상기 (1) 감광막을 형성하는 단계는 감광성 조성물을 기판 상에 도포하는 단계; 및 상기 도포물을 건조하는 단계(soft baked)를 포함한다.
- [204] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물의 도포 방법으로는, 스핀 코터, 바 코터, 블레이드 코터, 커튼 코터, 스크린 인쇄기 등으로 도포하는 방법이나 스프레이 코터로 분무하는 방법 등을 사용할 수 있으나, 감광성 조성물을 도포할 수 있는 방법이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [205] 상기 도포물을 건조(soft bake)하는 단계에 있어서, 상기 도포물을 90°C 내지 120°C에서 1초 내지 10분의 조건으로 건조할 수 있다. 건조 방법으로는 예를 들어 오븐, 핫플레이트, 진공 건조 등을 할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 건조 단계를 거치면 감광성 조성물로부터 용매가 제거되어 기판과 감광막의 접착력이 증가한다.
- [206] 상기 (2) 감광막을 선택적으로 노광(exposure)하는 단계는 마스크를 포토레지스트층 상에 정렬(alignment)시킨 후, 마스크로 가려지지 않은 감광막의 영역을 광에 노출시키는 단계이다. 상기 마스크는 감광막에 접할 수도 있고, 감광막에서 일정 거리를 두고 떨어져서 정렬될 수도 있다. 상기 노광 공정에 있어서, 광 조사 수단으로 조사되는 광원으로는 전자파, 자외선으로부터 가시광, 전자선, X-선, 레이저광 등을 들 수 있다. 또한, 광원의 조사방법으로는 고압 수은등, 크세논등, 카본 아크등, 할로젠 램프, 복사기용 냉음극관, LED, 반도체 레이저 등 공지의 수단을 사용할 수 있다.
- [207] 상기 (2) 감광막을 선택적으로 노광하는 단계는, 노광 후 노광된 감광막을 가열(post-exposure bake)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 노광된 감광막을 가열함으로써, 감광성 조성물 내의 성분들을 재정렬시켜, 감광막의 물결 현상(standing wave)을 감소시킬 수 있다. 또한 상기 가열(post-exposure bake)은 노광시 발생한 산의 확산을 도와주며, 중합체(B)에 포함되는 산분해성기의 분해(deprotecting)를 원활하게 한다.

- [208] 상기 가열(post-exposure bake)은 감광막을 110°C 내지 130°C에서 1초 내지 10분의 조건으로 할 수 있으나, 상기 도포물을 건조(soft bake)하는 온도가 이상이라면 한정되지 않는다.
- [209] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물을 실리콘 기판에 코팅하고 핫플레이트로 120°C에서 60초간 가열하여 56nm 두께의 감광막을 형성하고, 포토 마스크(패턴폭 16nm)를 이용하여 ArF 자외선 하에서 노광하고, 상기 노광된 기판을 110°C에서 90초간 가열하고, 2.38wt% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 용액에서 현상하고, 32nm 라인 패턴을 형성할 수 있는 노광량을 최적 노광량(Eop)이라고 할 때, 상기 감광성 조성물의 최적 노광량은 75mJ/cm² 이하; 73mJ/cm² 이하; 또는 70mJ/cm² 이하이다.
- [210] 상기 (3) 노광된 감광막을 현상(develope)하는 단계는 감광막 중 미노광부를 현상액에 침지하여 제거하는 단계이다. 상기 현상 방법으로는, 종래 알려져 있는 감광막의 현상 방법, 예를 들어 회전 스프레이법, 패들법, 초음파 처리를 수반하는 침지법 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [211] 상기 현상액으로는 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 탄산염, 탄산 수소염, 암모니아수 4급 암모늄염과 같은 염기성 수용액을 사용할 수 있다. 이 중, 테트라메틸 암모늄 수용액과 같은 암모니아 4급 암모늄 수용액이 특히 바람직하다.
- [212] 상기 (3) 노광된 감광막을 현상(develope)하는 단계는 노광된 감광막을 현상한 후, 현상된 패턴을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 현상 후 공기 또는 질소 분위기 하에서 건조시킴으로써 패턴을 형성할 수 있다.
- [213] 상기 (3) 노광된 감광막을 현상(develope)하는 단계는 패턴을 건조시키는 단계 이후에 패턴을 가열(post bake)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계는 반도체 기판과 감광막의 접착력 및 내식각성을 증가시키기 위하여 더 수행될 수 있다. 상기 가열은 오븐, 핫플레이트 등을 사용하여 120°C 내지 150°C에서 1초 내지 30분의 조건으로 이루어질 수 있다. 감광막의 내식각성을 크게 증가시킬 필요가 있는 경우, 감광막을 120°C 내지 190°C의 고온에서 deep UV를 쬌어주면서 1초 내지 30분간 가열(deep UV hardening)할 수 있다.
- [214] 일 실시상태에 있어서, 상기 패턴의 두께는 100nm 이하이다.
- [215] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물은 극자외선(EUV) 또는 전자빔(E-beam) 등을 광원으로 하여 10nm 미만의 미세 패턴을 형성하는 데에 사용할 수 있다.
- [216] 일 실시상태에 있어서, 상기 패턴의 형태는 라인 형태일 수 있다.
- [217] 일 실시상태에 있어서, 상기 패턴은 감광성 조성물을 실리콘 기판 상에 코팅하고 120°C에서 60초간 베이킹(soft bake)하여 박막을 형성하고, 포토 마스크(패턴폭 16nm)를 이용하여 ArF 자외선 하에서 노광(exposure)시킨 후, 110°C의 온도에서 90초간 베이킹(post exposure bake)하고, 2.38wt% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 용액에서 현상할 때의 패턴폭의

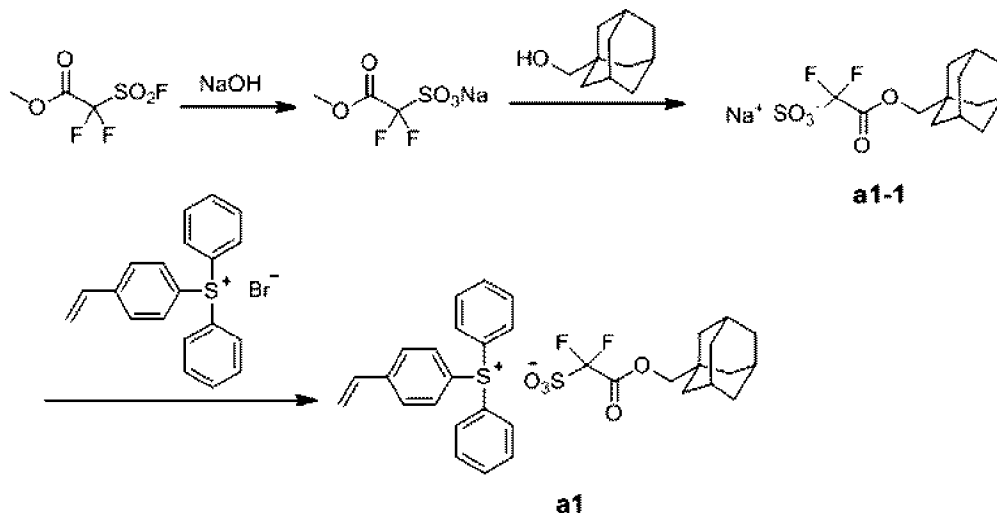
편차(Line Width Roughness)는 10.5nm 이하; 또는 10.2nm 이하이다.

- [218] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물이 별도의 광산발생제를 포함하지 않는 경우, 상기 패턴폭의 편차는 9nm 이하; 8.7nm 이하; 8.4nm 이하; 또는 8.2nm 이하일 수 있다.
- [219] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 감광성 조성물은, 미세 패턴을 필요로 하는 모든 리소그래피 공정에 사용될 수 있으며, 반도체용 또는 기타 모든 전자 디바이스의 제조에 사용될 수 있다. 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물은 EUV 리소그래피 공정에 사용할 수 있다.
- [220] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 포토레지스트층의 패턴 형성 방법은 반도체 회로 제조 공정에 사용될 수 있다. 일 실시상태에 있어서, 반도체 회로 제조 공정은, 상기 패턴 형성 공정에 (4) 포토레지스트층에 의해 가려지지 않은 반도체 기판의 영역을 에칭(etching)하고 포토레지스트층을 반도체 기판으로부터 제거(ashing)하는 단계를 더 포함하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [221] 상기 (4) 감광막에 의해 가려지지 않은 기판의 영역을 에칭(etching)하는 단계는 감광막의 패턴 이외의 기판 영역을 식각하는 단계이다. 일 실시상태에 있어서, 상기 기판은 반도체 기판일 수 있다. 상기 감광막을 기판으로부터 제거하는 단계는, 공지된 방법을 사용할 있으며, 예를 들어 반응 챔버를 이용하여 저압상태에서 웨이퍼를 가열한 후 산소기나 산소 이온을 포함하는 플라즈마를 주입하여 수행할 수 있다.
- [222] 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물은 반도체 회로 제조용 감광성 조성물이다. 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 조성물을 이용하여 실리콘 웨이퍼 등의 반도체에 회로 패턴을 형성할 수 있다.
- [223] 이외에도, 상기 감광성 조성물, 포토레지스트층 또는 포토레지스트 패턴은 본 발명의 감광성 조성물은 반도체 후공정에 사용되는 소자 등의 분야에 제한없이 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [224] 본 발명에 따른 실시예들은, 발명의 보다 더 상세한 설명을 위한 것인 바, 후술하여 설명한 이외의 다른 여러 가지 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 권리범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정하려는 것은 아니다.
- [225] **합성예 1** (화합물 a1, a2, b1 및 b2의 제조)
- [226] 화합물 a1의 제조

[227]



[228] 메틸 2,2-디플루오로-2-(플루오로설포닐)아세테이트 57.6g(0.3mol)을 57.6g의 물에 녹인 용액을 0°C로 냉각한 후, 50%의 수산화나트륨(NaOH) 용액 28g을 천천히 떨어뜨렸다. 상기 용액을 3시간 동안 100°C로 가열하고, 반응이 종료하면 상온으로 냉각시킨다. 37%의 염산 34.5g을 사용하여 중화시키고 농축하여 나트륨 1,1-디플루오로-2-메톡시-2-옥소에탄설포네이트를 수득하였다.

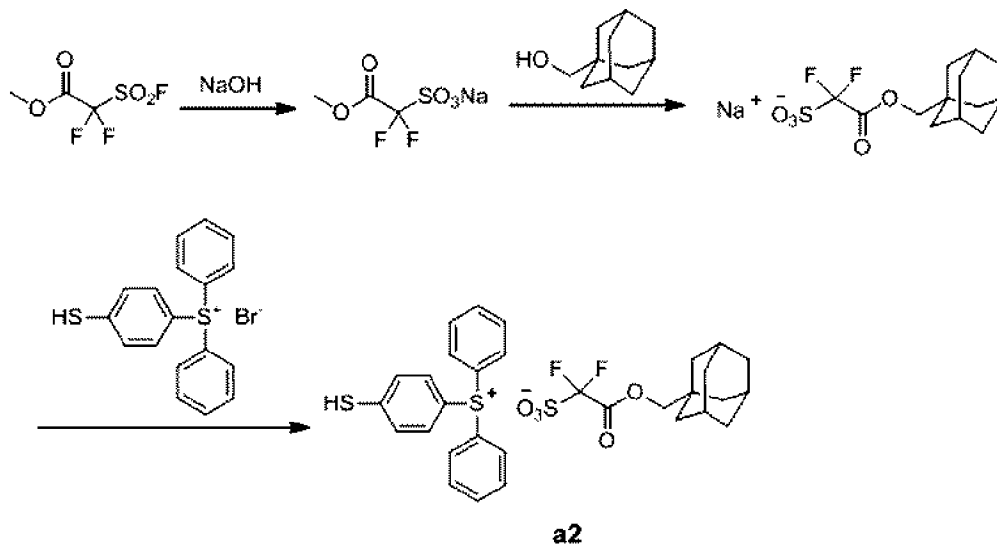
[229] 나트륨 1,1-디플루오로-2-메톡시-2-옥소에탄설포네이트 42.4g(0.2mol), 1-아다만틸메탄올 41.5g(0.25mol) 및 p-톨루엔설포산(p-TsOH) 51.6g(0.3mol)을 디클로로에탄 140g에 녹인 후 4시간 동안 85°C로 가열하였다. 혼합액을 농축하여 디클로로에탄을 제거하고, t-부틸메틸에테르 280g으로 세척한 후 필터하였다. 수득한 고체에 아세트나이트릴 100g을 첨가하여 교반 후 필터하였다. 여액을 농축시켜 중간체 a1-1을 얻었다.

[230] 중간체 a1-1 34.6g(0.1mol)을 아세트나이트릴 170g에 용해시킨 후, 다이페닐(4-바이닐페닐)설포늄 브로마이드 40.48g(0.11mol) 및 물 200g을 첨가하여 15시간 동안 교반하였다. 농축된 용액을 t-부틸메틸에테르로 세척하고 필터하여 백색 고체 형태의 화합물 a1을 얻었다. 화합물 a1의 핵자기 공명(NMR) 데이터는 아래와 같다.

[231] ¹H-NMR (500MHz, DMSO-D₆) : (ppm) 1.7(m, 15H), 1.8(m, 3H), 3.94(s, 2H), 5.25(d, 1H), 5.76(d, 1H), 6.72(q, 1H), 7.36(m, 14H)

[232] 화합물 a2의 제조

[233]

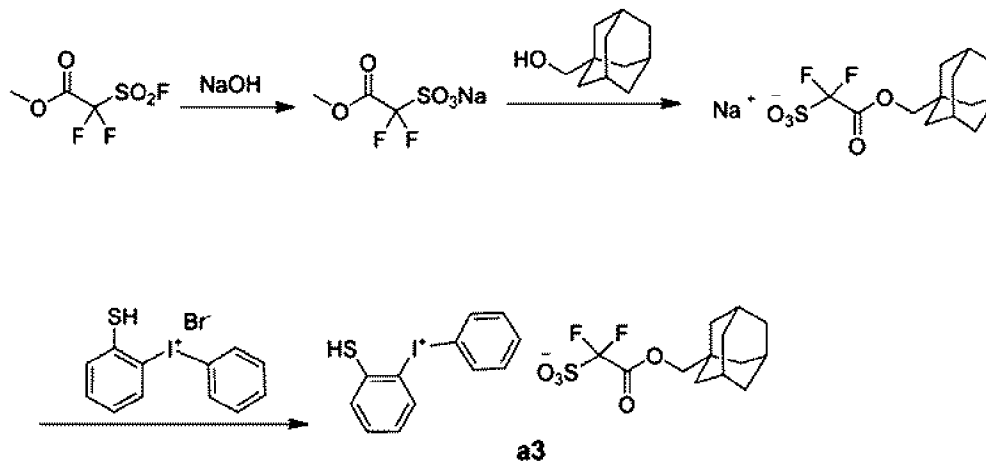


[234] 다이페닐(4-바이닐페닐)설포늄 브로마이드 대신 (4-머캅토펜)다이페닐설포늄 브로마이드를 사용한 것을 제외하고는 화합물 a1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 a2를 제조하였다. 상기 화합물 a2의 핵자기 공명(NMR) 데이터는 아래와 같다.

[235] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- D_6) : (ppm) 1.76(m, 15H), 1.87(m, 3H), 3.4(s, 1H), 3.9(s, 2H), 7.17(d, 2H), 7.35(m, 12H)

[236] 화합물 a3의 제조

[237]

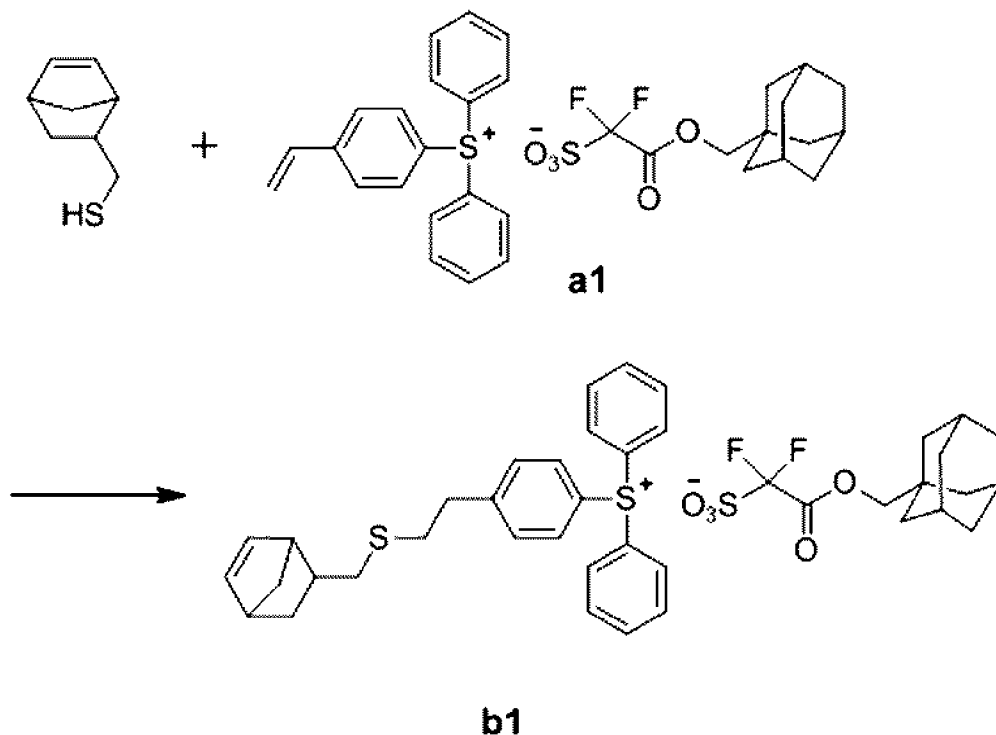


[238] 다이페닐(4-바이닐페닐)설포늄 브로마이드 대신 (2-머캅토펜)페닐아이오디늄 브로마이드를 사용한 것을 제외하고는 화합물 a1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 a3을 제조하였다. 상기 화합물 a3의 핵자기 공명(NMR) 데이터는 아래와 같다.

[239] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- D_6) : (ppm) 1.76(m, 15H), 1.87(m, 3H), 3.9(s, 2H), 4.0(s, 1H), 7.25(m, 3H), 7.45(m, 2H), 8.25(d, 3H)

[240] 화합물 b1의 제조

[241]

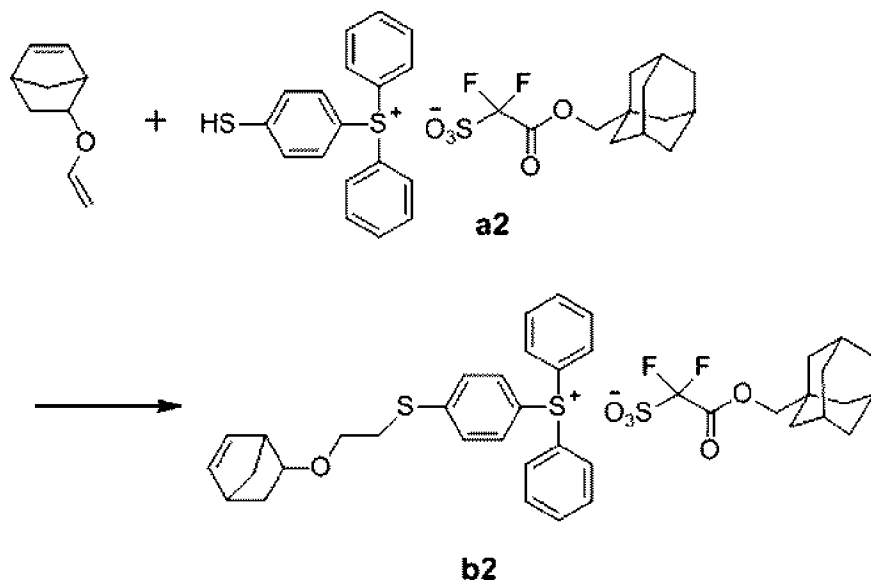


[242] 화합물 **a1** 62.2g(0.1mol), 아조비스이소부티로니트릴 0.068g(0.4mmol) 및 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-일메테인싸이올 12.6g(0.09mol)을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 73.9에 녹인다(고형분 농도 50wt%). 65°C로 가열하여 1시간 동안 반응을 진행시킨 후, 73.9g의 용매를 추가로 넣은 후 물로 수차례 세척한다. 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 농축시켜 화합물 **b1**을 얻었다. 상기 화합물 **b1**의 핵자기 공명(NMR) 데이터는 아래와 같다. ¹H-NMR에서 5~7ppm 사이의 에틸렌기의 3H가 사라지는 것을 확인하여 반응이 종료됨을 확인하였다.

[243] ¹H-NMR (500MHz, DMSO-D₆) : (ppm) 1.31(m, 1H), 1.56(m, 1H), 1.7~1.87(m, 21H), 2.35(m, 3H), 2.84(m, 5H), 3.94(s, 2H), 6.05(m, 2H), 7.2(d, 2H), 7.35(m, 12H)

[244] 화합물 **b2**의 제조

[245]

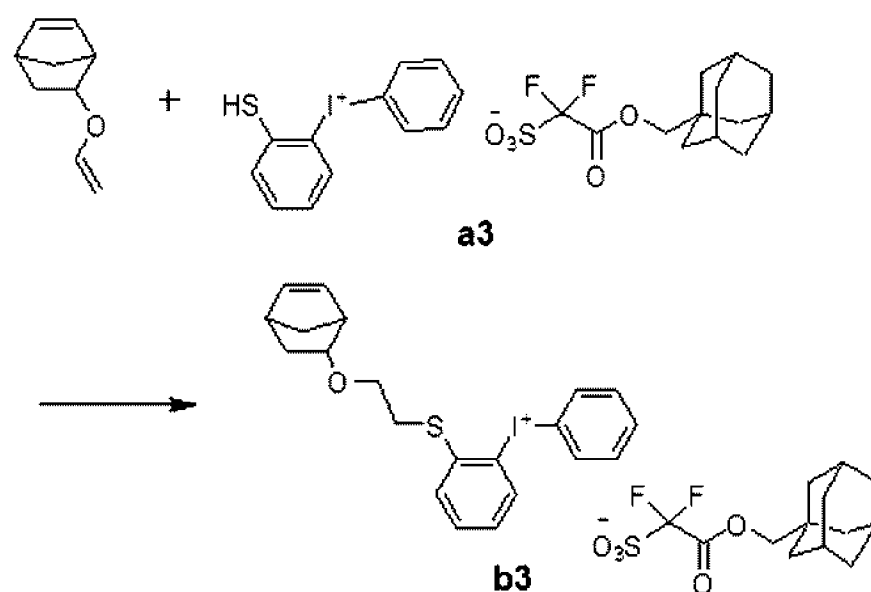


[246] 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-일메테인싸이올 대신 5-(바이닐옥시)바이사이클로[2.2.1]-2-헵텐을 사용하고, 화합물 a1 대신 화합물 a2를 사용한 것을 제외하고는 화합물 b1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 b2를 제조하였다. 상기 화합물 b2의 핵자기 공명(NMR) 데이터는 아래와 같다.¹ H-NMR에서 4.4~16ppm 사이와 6.45ppm의 에틸렌기의 3H가 사라지는 것을 확인하여 반응이 종료됨을 확인하였다.

[247] ¹H-NMR (500MHz, DMSO-D₆) : (ppm) 1.51(m, 4H), 1.7~1.87(m, 15H), 2.38(m, 1H), 2.84(m, 1H), 2.96(m, 2H), 3.34(m, 1H), 3.77(m, 2H), 5.98(m, 1H), 6.23(m, 1H), 7.33(d, 2H), 7.35(m, 12H)

[248] 화합물 b3의 제조

[249]



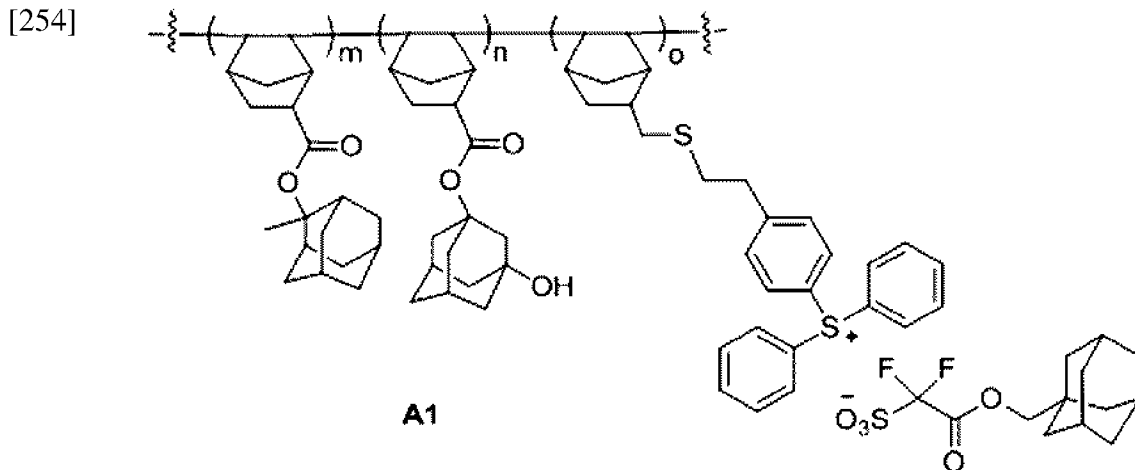
[250] 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-일메테인싸이올 대신 5-(바이닐옥시)바이사이클로[2.2.1]-2-헵텐을 사용하고, 화합물 a1 대신 화합물

a3을 사용한 것을 제외하고는 화합물 b1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 b3을 제조하였다. 상기 화합물 b3의 핵자기 공명(NMR) 데이터는 아래와 같다. ¹H-NMR에서 4.4~16ppm 사이와 6.45ppm의 에틸렌기의 3H가 사라지는 것을 확인하여 반응이 종료됨을 확인하였다.

[251] ¹H-NMR (500MHz, DMSO-D6) : (ppm) 1.51(m, 4H), 1.7~1.87(m, 15H), 2.38(m, 1H), 2.84(m, 1H), 2.96(m, 2H), 3.34(m, 1H), 3.77(m, 2H), 5.98(m, 1H), 6.23(m, 1H), 7.25(m, 3H), 7.45(m, 2H), 8.25(d, 3H)

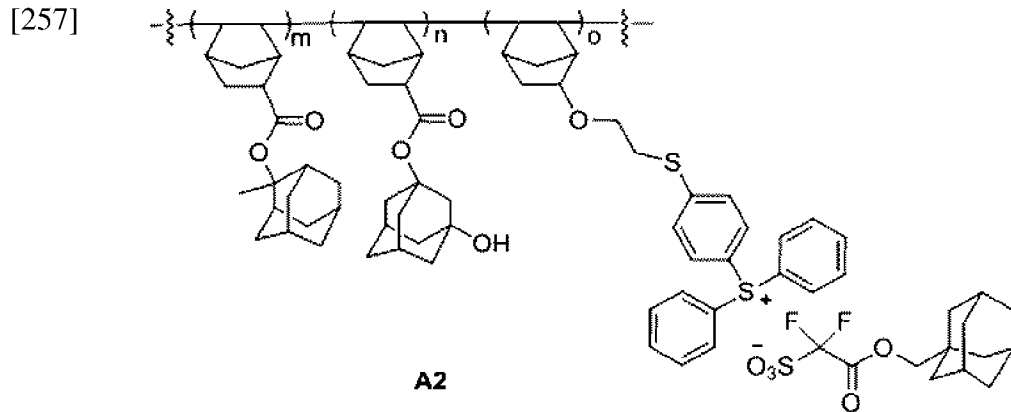
[252] 합성예 2 (화합물 A1 내지 A4의 제조)

[253] 화합물 A1의 제조



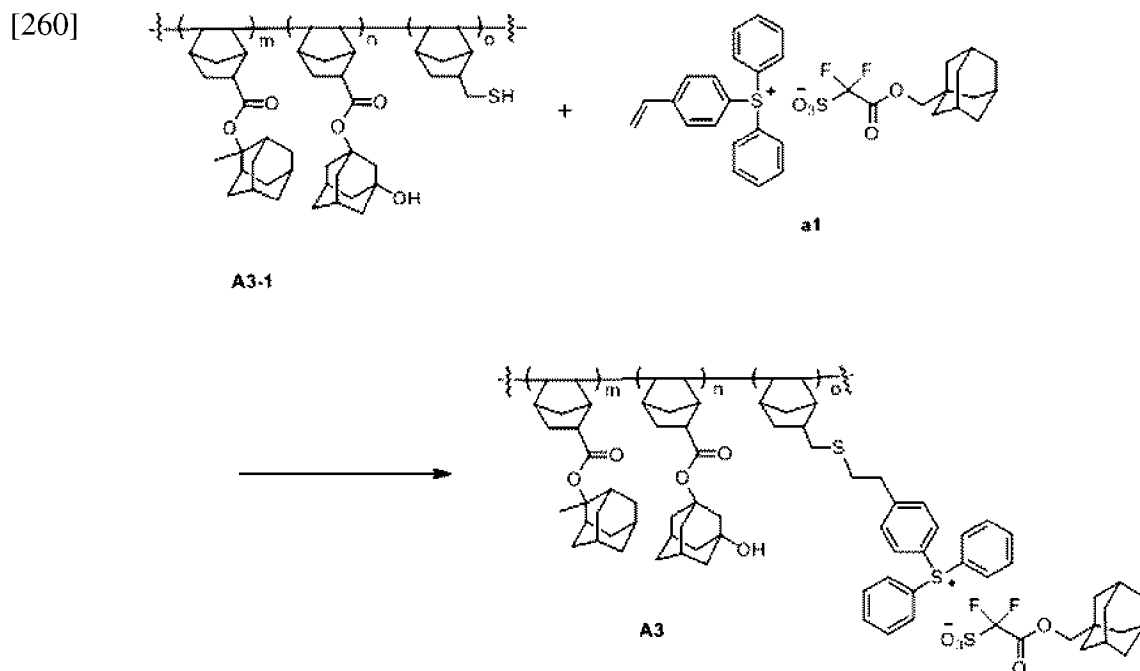
[255] 반응 플라스크에 2-메틸아다만탄-2-일 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카르복실레이트 17.2g(0.06mol), 3-하이드록시아다만탄-1-일바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-카르복실레이트 8.6g(0.03mol) 및 화합물 b1 7.5g(0.01mol)을 아니솔에 고형분 농도 33.3wt%가 되도록 넣고, 질소 분위기 하에 20분 동안 교반하였다. 아르곤 분위기 하에서 팔라듐 금속 촉매를 아니솔에 용해시켜 팔라듐 촉매 용액을 제조하였다. 반응 용액을 65°C로 만든 후, 상기 팔라듐 촉매 용액을 반응 용액에 주사기로 주입하고 18시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 아니솔로 반응 용액을 뿜힌 후 과량의 헥산에 넣어 침전시켰다. 얻어진 고체를 필터 후 40°C의 오븐에서 18시간 건조하여 화합물 A1을 얻었다. 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정한 화합물 A1의 중량 평균 분자량은 4,700g/mol이었다. (m:n:o=6:3:1)

[256] 화합물 A2의 제조



[258] 화합물 b1 대신 화합물 b2를 사용한 것을 제외하고는 화합물 A1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 A2를 제조하였다. 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정된 화합물 A2의 중량 평균 분자량은 4,500g/mol이었다.

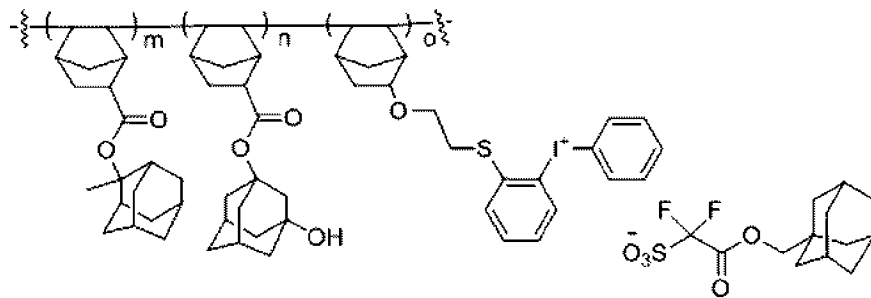
[259] 화합물 A3의 제조



[261] 화합물 b1 대신 바이사이클로[2.2.1]-5-헵텐-2-일메테인싸이올을 사용한 것을 제외하고는 화합물 A1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 A3-1을 제조하였다. 고체로 얻은 화합물 A3-1 23.6g 및 화합물 a1 1.4g, 아조비스이소부티로니트릴 0.017g(0.1mmol)을 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 25g에 녹인다(고형분 농도 50wt%). 65°C로 가열하여 1시간 동안 반응을 진행하고, 25g의 용매를 추가로 넣어준 후 물로 수차례 세척한다. 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 농축시켜 화합물 A3을 얻었다. 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정된 화합물 A3의 중량 평균 분자량은 4,300g/mol이었다.

[262] 화합물 A4의 제조

[263]

**A4**

[264]

화합물 b1 대신 화합물 b3을 사용한 것을 제외하고는 화합물 A1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 A4를 제조하였다. 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정된 화합물 A4의 중량 평균 분자량은 4,400g/mol이었다.

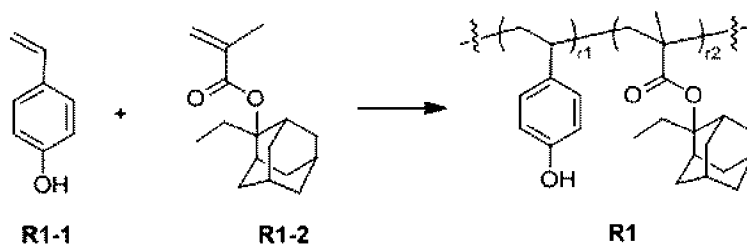
[265]

합성예 3 (화합물 R1 및 R2의 제조)

[266]

화합물 R1의 제조

[267]

**R1-1****R1-2****R1**

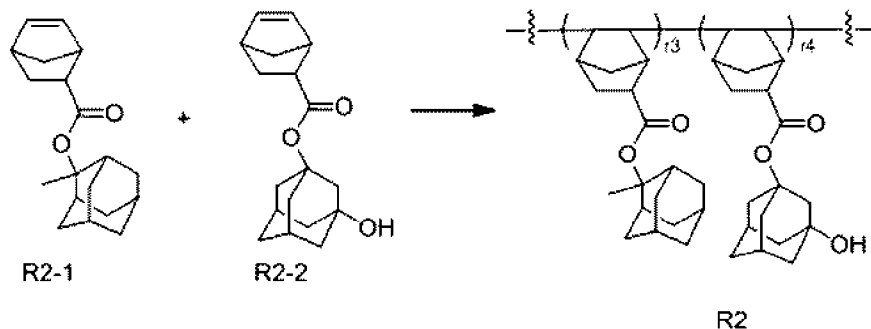
[268]

반응 플라스크에 화합물 R1-1 42g(0.35mol) 및 화합물 R1-2 37.2g(0.15mol)을 79.2g의 테트라하이드로퓨란에 넣고, 질소 분위기 하에서 20분간 교반하였다. 아조비스이소부티로니트릴 0.48g을 테트라하이드로퓨란 2g에 녹여 개시제 용액을 제조하였다. 반응 용액을 65°C로 만든 후 상기 개시제 용액을 투입하고, 18시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 테트라하이드로퓨란으로 반응 용액을 묽힌 후 과량의 헥산에 넣어 침전시켰다. 얻어진 고체를 필터 후 30°C의 오븐에서 18시간 건조하여 화합물 R1을 얻었다. 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정된 화합물 R1의 중량 평균 분자량은 6,700g/mol이었다. (r1:r2=7:3)

[269]

화합물 R2의 제조

[270]

**R2-1****R2-2****R2**

[271]

반응 플라스크에 화합물 R2-1 42.9g(0.15mol) 및 화합물 R2-2 28.8g(0.1mol)을 71.7g의 아니솔에 넣고, 질소 분위기 하에서 20분간 교반하였다. 아르곤 분위기 하에서 팔라듐 금속 촉매를 아니솔에 용해시켜 팔라듐 촉매 용액을 제조하였다.

반응 용액을 65°C로 만든 후, 상기 팔라듐 촉매 용액을 반응 용액에 주사기로 주입하고 18시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 아니솔로 반응 용액을 옮긴 후 과량의 헥산에 넣어 침전시켰다. 얻어진 고체를 필터 후 40°C의 오븐에서 18시간 건조하여 화합물 R2를 얻었다. 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정한 화합물 R2의 중량 평균 분자량은 4,300g/mol이었다. (r3:r4=6:4)

[272] **실시예 1**

[273] 상기 화합물 R1 및 화합물 A1을 40:60의 중량비로 혼합한 수지 100 중량부 및 N-터트-아밀옥시카르보닐-4-하이드록시피페리딘(산확산 억제제) 1 중량부를 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트에 넣고 고형분 농도 4중량%인 혼합액을 제조하였다. 상기 혼합액을 0.2 μ m의 필터로 여과하여 감광성 조성물을 제조하였다. 실리콘 웨이퍼 상에 반사방지막을 형성한 후, 상기 감광성 조성물을 스핀 코팅하였다. 핫플레이트를 이용하여 120°C에서 60초간 베이킹(SOB)을 진행하여 포토레지스트층을 형성하였다.

[274] 상기 포토레지스트층에 ArF 자외선을 조사하여 패터닝을 실시하였다. 산 확산을 위하여 110°C에서 90초간 베이킹(PEB)하고, 2.38wt%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액으로 60초간 현상하였다. 제조한 패턴의 두께는 주사전자현미경(SEM)으로 측정하였고, 그 두께는 56nm이었다.

[275] **실시예 2**

[276] 화합물 A1 대신 화합물 A2를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

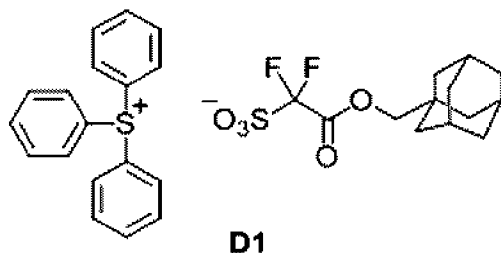
[277] **실시예 3**

[278] 화합물 A1 대신 화합물 A3을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[279] **비교예 1**

[280] 화합물 A1 대신 R2를 사용하고, 수지 100 중량부 대비 하기 화합물 D1 6중량부를 혼합액에 더 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[281]

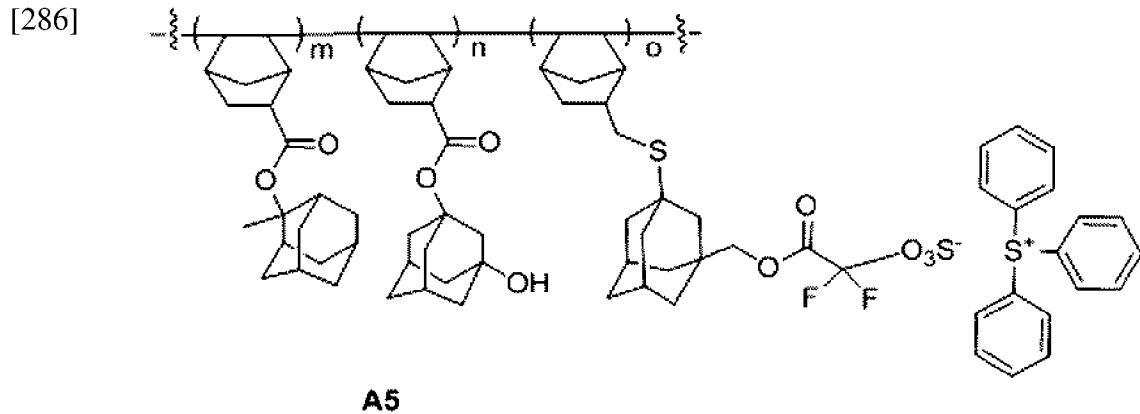


[282] **비교예 2**

[283] 화합물 D1을 수지 100 중량부 대비 8 중량부로 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

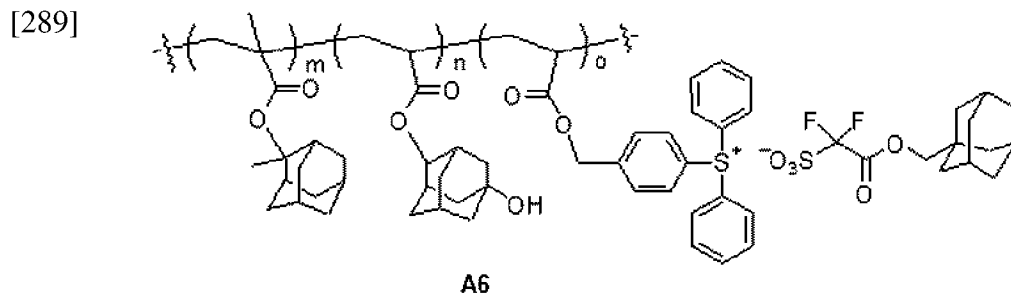
[284] **비교예 3**

[285] 화합물 A1 대신 화합물 A5를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다. (m:n:o=6:3:1)



[287] 비교예 4

[288] 화합물 A1 대신 화합물 A6을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다. (m:n:o=6:3:1)



[290] 실시예 4

[291] 화합물 R2 대신 화합물 A1을 사용하고, 화합물 D1을 수지 100 중량부 대비 2 중량부로 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[292] 실시예 5

[293] 화합물 A1 대신 화합물 A4를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[294] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4에서 형성된 포토레지스트 패턴에 대해, LWR 및 도즈(dose)를 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[295] LWR 측정 방법

[296] 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 라인의 선포 중 가장 넓은 부분과 좁은 부분의 차이를 측정하여 LWR(line width roughness, 패턴폭의 편차) 값을 확인하였다. LWR의 수치는 작을수록 패턴이 균일하다는 것을 의미한다. LWR 평가란에서는 LWR 값이 9nm 이하는 ○, 11nm 이하는 △, 11nm 초과는 X로 표시하였다.

[297] 도즈(dose) 측정 방법

[298] 상기 패턴 형성 방법에 의해 형성되는 라인 패턴이 32nm 피치가 되는 노광량을

최적 노광량(E_{op} , mJ/cm^2)으로 하고, 상기 최적 노광량을 선량(dose)으로 표시하였다. 32nm 피치를 기준으로, $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하는 ○, $90\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하는 △, $90\text{mJ}/\text{cm}^2$ 초과는 X로 표시하였다.

[299] [표1]

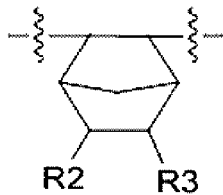
	수지 (wt%)		PAG(중량%)	Dose(mJ/cm^2)	Dose평가	LWR(nm)	LWR평가
실시예 1	R1(40)	A1(60)	-	67	○	7.9	○
실시예 2	R1(40)	A2(60)	-	62	○	8.1	○
실시예 3	R1(40)	A3(60)	-	65	○	7.1	○
실시예 4	R1(40)	A1(60)	2	61	○	10.1	△
실시예 5	R1(40)	A4(60)	-	70	○	8.5	○
비교예 1	R1(40)	R2(60)	6	98	X	12.2	X
비교예 2	R1(40)	R2(60)	8	78	△	11.3	X
비교예 3	R1(40)	A5(60)	-	68	○	11.5	X
비교예 4	R1(40)	A6(60)	-	58	○	12.5	X

[300] 상기 표 1으로부터, 본 발명의 중합체(A)를 사용하는 경우, 화합물에 광산발생기가 포함되지 않은 화합물을 사용하는 경우에 비하여 포토레지스트 패턴의 최적 노광량이 우수함을 확인할 수 있다.

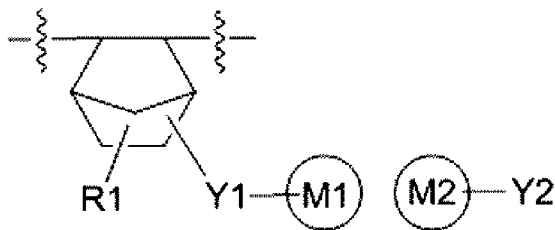
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1a로 표시되는 구조 단위; 및 하기 화학식 1b로 표시되는 구조 단위를 포함하는 것인 중합체(A):

[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 화학식 1a 및 1b에 있어서,

M1은 유기 양이온이고, M2는 유기 음이온이며,

Y1은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; 2가의 포화 탄화수소고리; 2가의 방향족 탄화수소기; 2가의 포화 헤테로고리; 2가의 방향족 헤테로고리; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 2가 고리; -O-; -C(=O)-; -C(=O)O-; -C(=O)N(R19)-; -N(R19)-; -S-; -S(=O)-; -S(=O)₂-; 및 -S(=O)₂O-으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R19는 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리; 또는 방향족 탄화수소기이며, 2 이상의 R19는 서로 같거나 상이하며,

Y2 및 R1 내지 R3는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소;

중수소; 할로젠기; 니트릴기; 알킬기; 포화 탄화수소고리; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리; 방향족 헤테로고리; 포화

탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리; -OR; -OC(=O)R; -C(=O)R; -C(=O)OR;

-C(=O)NR₂; -NR₂; -SR; -S(=O)R; -S(=O)₂R; 및 -S(=O)₂OR로 이루어진

군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R은 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리; 방향족

탄화수소기; 포화 헤테로고리; 방향족 헤테로고리; 또는 포화

탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리이고, 2 이상의 R은 서로 같거나

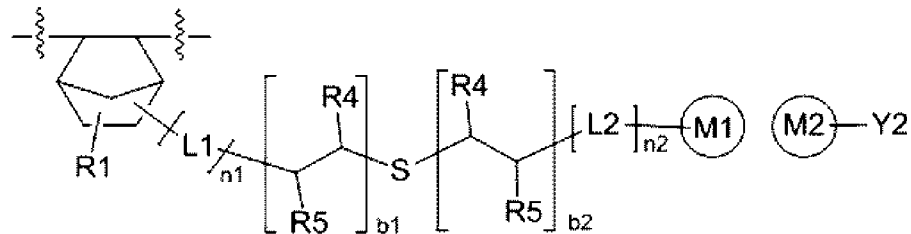
상이하하며,

R1 내지 R3, Y1 및 Y2는 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기;

하이드록시기; 옥소기(=O); 또는 알킬기로 더 치환될 수 있다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1b는 하기 화학식 1c로 표시되는 것인 중합체(A):

[화학식 1c]



상기 화학식 1c에 있어서,

R1, M1, M2 및 Y2의 정의는 화학식 1b에서 정의한 바와 같고,

L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; 2가의 포화 탄화수소고리기; 2가의 방향족 탄화수소기; 2가의 포화 헤테로고리기; 2가의 방향족 헤테로고리기; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 2가 고리기; -O-; -C(=O)-; -C(=O)O-; -C(=O)N(R19)-;

-N(R19)-; -S-; -S(=O)-; -S(=O)₂-; 및 -S(=O)₂O-으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며,

R19는 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 또는 방향족 탄화수소기이며, 2 이상의 R19는 서로 같거나 상이하하며,

L1 및 L2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 중수소;

할로젠기; 하이드록시기; 옥소기(=O); 또는 알킬기로 더 치환될 수 있으며,

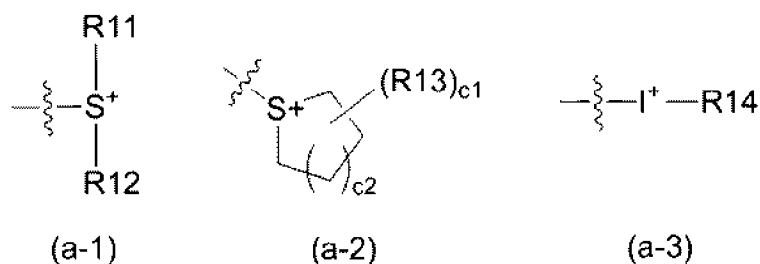
n1은 0 이상의 정수이고, n1이 2 이상인 경우 L1은 서로 같거나 상이하하며,

n2는 0 이상의 정수이고, n2가 2 이상인 경우 L2는 서로 같거나 상이하하며,

R4 및 R5는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 R1의 정의와 같으며,

b1은 0 또는 1이고, b2는 0 또는 1이며, b1과 b2의 합은 1이다.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 M1은 하기 화학식 a-1 내지 화학식 a-3 중 어느 하나로 표시되는 것인 중합체(A):



상기 화학식 a-1 내지 화학식 a-3에 있어서,
 $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array}$ 는 Y1과 연결되는 부위를 나타내며,

R11 내지 R14는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리기; 방향족 헤테로고리기; 또는 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기이며,

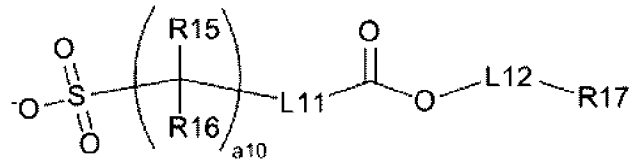
R11 내지 R14는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기; 하이드록시기; 알콕시기; 옥소기(=O); 또는 알킬기로 더 치환될 수 있으며,

c1은 0 이상의 정수이고, c1이 2 이상인 경우 R13은 서로 같거나 상이하며, c2는 1 내지 10의 정수이다.

[청구항 4]

청구항 1에 있어서, 상기 M2-Y2는 하기 화학식 10으로 표시되는 것인 중합체(A):

[화학식 10]



상기 화학식 10에 있어서,

R15는 할로젠기이고, R16은 할로젠기이며,

a10은 1 내지 5의 정수이며, a10이 2 이상인 경우 2 이상의 R15 및 R16은 각각 서로 같거나 상이하고,

L11 및 L12는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 단일결합; 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기; 2가의 포화 탄화수소고리기; 2가의 방향족 탄화수소기; 2가의 포화 헤테로고리기; 2가의 방향족 헤테로고리기; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 2가 고리기; -O-; -C(=O)-; -C(=O)O-;

-C(=O)N(R19)-; -N(R19)-; -S-; -S(=O)-; -S(=O)₂-; 및 -S(=O)₂O-으로

이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2

이상의 기가 연결된 기이며, R19는 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 또는 방향족 탄화수소기이며, 2 이상의 R19는 서로 같거나 상이하며,

R17은 포화 탄화수소고리기이며,

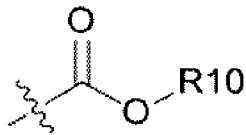
L11, L12 및 R17은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 중수소;

할로젠기; 하이드록시기; 옥소기(=O); 또는 알킬기로 더 치환될 수 있다.

[청구항 5]

청구항 1에 있어서, 상기 R3는 하기 화학식 4로 표시되는 것인 중합체(A):

[화학식 4]



상기 화학식 4에 있어서,

R10은 중수소; 할로젠기; 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 할로알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리기; 방향족 헤테로고리기; 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기; -OR'; -OC(=O)R'; -C(=O)R'; -C(=O)OR'; -C(=O)NR'₂; -NR'₂; -SR'; -S(=O)R'; -S(=O)₂R'; 및 -S(=O)₂OR'로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기이거나, 상기 군에서 선택된 2 이상의 기가 연결된 기이며, R'은 수소; 중수소; 알킬기; 포화 탄화수소고리기; 방향족 탄화수소기; 포화 헤테로고리기; 방향족 헤테로고리기; 또는 포화 탄화수소고리, 방향족 탄화수소, 포화 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리 중 2 이상의 고리가 축합된 고리기이며, 2 이상의 R'은 서로 같거나 상이하며, R10은 옥소기로 더 치환될 수 있다.

- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 중합체(A)는 상기 화학식 1a로 표시되는 구조 단위; 및 상기 화학식 1b로 표시되는 구조 단위의 랜덤 중합체인 것인 중합체(A).
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1a로 표시되는 구조 단위는 상기 중합체(A)에 포함되는 총 구조 단위 대비 80몰% 내지 99.9몰%로 포함되는 것인 중합체(A).
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1b로 표시되는 구조 단위는 상기 중합체(A)에 포함되는 총 구조 단위 대비 0.1몰% 내지 20몰%로 포함되는 것인 중합체(A).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/014567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 232/02(2006.01)i, C08F 8/34(2006.01)i, G03F 7/039(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 232/02; C07C 309/12; C07C 381/12; C07D 333/46; C08F 220/28; G03F 7/004; G03F 7/039; C08F 8/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: photoacid generator, polymer, photoresist

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-192617 A (FUJIFILM CORP.) 27 August 2009 See claim 1; paragraphs [0056]-[0058], [0066]-[0068], [0073], [0074], [0109]-[0112].	1-8
X	JP 2009-192618 A (FUJIFILM CORP.) 27 August 2009 See claim 1; paragraphs [0074]-[0077], [0111]-[0113], [0121]-[0123], [0128], [0129].	1-8
A	JP 2006-259509 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 28 September 2006 See the entire document.	1-8
A	KR 10-2008-0081967 A (JSR CORPORATION) 10 September 2008 See the entire document.	1-8
A	KR 10-2011-0066115 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC.) 16 June 2011 See the entire document.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 FEBRUARY 2020 (11.02.2020)

Date of mailing of the international search report

11 FEBRUARY 2020 (11.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/014567

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-192617 A	27/08/2009	JP 4966886 B2	04/07/2012
JP 2009-192618 A	27/08/2009	None	
JP 2006-259509 A	28/09/2006	JP 4580794 B2	17/11/2010
KR 10-2008-0081967 A	10/09/2008	EP 1961739 A1	27/08/2008
		EP 1961739 B1	17/10/2012
		JP 5034950 B2	26/09/2012
		JPWO 2007-069640 A1	21/05/2009
		KR 10-1357419 B1	03/02/2014
		US 2009-0318652 A1	24/12/2009
		US 8273837 B2	25/09/2012
		WO 2007-069640 A1	21/06/2007
KR 10-2011-0066115 A	16/06/2011	CN 102225924 A	26/10/2011
		CN 102225924 B	01/04/2015
		EP 2360153 A2	24/08/2011
		EP 2360153 A3	16/11/2011
		EP 2360153 B1	08/04/2015
		JP 2011-173863 A	08/09/2011
		JP 2015-108003 A	11/06/2015
		JP 2017-226682 A	28/12/2017
		JP 6138179 B2	31/05/2017
		JP 6228353 B2	08/11/2017
		KR 10-1785429 B1	16/10/2017
		TW 201144292 A	16/12/2011
		TW 1477495 B	21/03/2015
		US 2011-0250538 A1	13/10/2011
		US 2016-0124304 A1	05/05/2016
		US 9255079 B2	09/02/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 232/02(2006.01)i, C08F 8/34(2006.01)i, G03F 7/039(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 232/02; C07C 309/12; C07C 381/12; C07D 333/46; C08F 220/28; G03F 7/004; G03F 7/039; C08F 8/34

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 광산발생기(photoacid generator), 중합체(polymer), 포토레지스트(photoresist)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2009-192617 A (FUJIFILM CORP.) 2009.08.27 청구항 1; 단락 [0056]-[0058], [0066]-[0068], [0073], [0074], [0109]-[0112]	1-8
X	JP 2009-192618 A (FUJIFILM CORP.) 2009.08.27 청구항 1; 단락 [0074]-[0077], [0111]-[0113], [0121]-[0123], [0128], [0129]	1-8
A	JP 2006-259509 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2006.09.28 전문	1-8
A	KR 10-2008-0081967 A (제이에스알 가부시끼가이샤) 2008.09.10 전문	1-8
A	KR 10-2011-0066115 A (롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨.) 2011.06.16 전문	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 02월 11일 (11.02.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 02월 11일 (11.02.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-192617 A	2009/08/27	JP 4966886 B2	2012/07/04
JP 2009-192618 A	2009/08/27	없음	
JP 2006-259509 A	2006/09/28	JP 4580794 B2	2010/11/17
KR 10-2008-0081967 A	2008/09/10	EP 1961739 A1	2008/08/27
		EP 1961739 B1	2012/10/17
		JP 5034950 B2	2012/09/26
		JPWO 2007-069640 A1	2009/05/21
		KR 10-1357419 B1	2014/02/03
		US 2009-0318652 A1	2009/12/24
		US 8273837 B2	2012/09/25
		WO 2007-069640 A1	2007/06/21
KR 10-2011-0066115 A	2011/06/16	CN 102225924 A	2011/10/26
		CN 102225924 B	2015/04/01
		EP 2360153 A2	2011/08/24
		EP 2360153 A3	2011/11/16
		EP 2360153 B1	2015/04/08
		JP 2011-173863 A	2011/09/08
		JP 2015-108003 A	2015/06/11
		JP 2017-226682 A	2017/12/28
		JP 6138179 B2	2017/05/31
		JP 6228353 B2	2017/11/08
		KR 10-1785429 B1	2017/10/16
		TW 201144292 A	2011/12/16
		TW 1477495 B	2015/03/21
		US 2011-0250538 A1	2011/10/13
		US 2016-0124304 A1	2016/05/05
		US 9255079 B2	2016/02/09