



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. G03F 7/032 (2006.01)	(45) 공고일자 2007년02월05일
	(11) 등록번호 10-0676802
	(24) 등록일자 2007년01월25일

(21) 출원번호 10-2002-0043103	(65) 공개번호 10-2003-0035816
(22) 출원일자 심사청구일자 2002년07월23일 2005년02월21일	(43) 공개일자 2003년05월09일

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00222455 2001년07월24일 일본(JP)

(73) 특허권자 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 오메마치 2쵸메 6방 1코

(72) 발명자 니시,쓰네히로
일본니가따켄나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28반지노1신
에쓰가가꾸고교가부시끼가이샤신기노자이료기주쯔겐쥬쇼내

긴쇼,다께시
일본니가따켄나까구비끼군구비끼무라오아자니시후꾸지마28반지노1신
에쓰가가꾸고교가부시끼가이샤신기노자이료기주쯔겐쥬쇼내

(74) 대리인 장수길
구영창

(56) 선행기술조사문헌
EPO663616 A2 JP11084663 A
JP11271974 A JP2000309611 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이동욱

전체 청구항 수 : 총 4 항

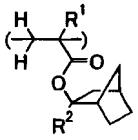
(54) 고분자 화합물, 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법

(57) 요약

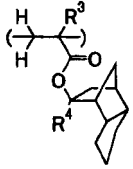
본 발명은 매우 높은 해상성과 실용 수준의 에칭 내성을 가지며 정밀한 미세 가공에 유용한 레지스트 재료, 및 이 레지스트 재료를 사용한 패턴 형성 방법, 나아가 이 레지스트 재료의 베이스 수지로서 유용한 고분자 화합물을 제공한다.

하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 반복 단위로부터 선택된 1종 이상과, 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 포함함을 특징으로 하는 중량 평균 분자량 1,000 내지 500,000의 고분자 화합물 및 이 고분자 화합물을 포함하는 재료를 제공한다.

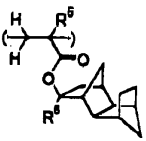
<화학식 1>



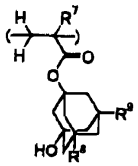
<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 4>

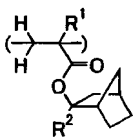


특허청구의 범위

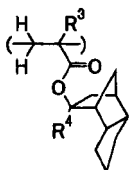
청구항 1.

하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 반복 단위로부터 선택된 1종 이상과, 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중량 평균 분자량 1,000 내지 500,000의 고분자 화합물.

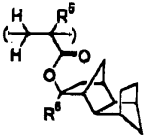
<화학식 1>



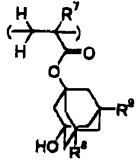
<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 4>



식 중, R^1, R^3, R^5, R^7 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2, R^4, R^6 은 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내며, R^8, R^9 는 수소 원자 또는 수산기를 나타내며, R^2, R^4, R^6 의 결합 방향은 각각 비시클로[2.2.1]헵탄환, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸환, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸환에 대해 endo-측이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 화학식 2로 표시되는 반복 단위, 또는 양자 모두와, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 기재된 고분자 화합물을 베이스 수지로 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료.

청구항 4.

제3항에 기재된 레지스트 재료를 기관상에 도포하는 공정과,
가열 처리 후 포토마스크를 통해 고에너지선 또는 전자선으로 노광하는 공정과,
가열 처리한 후, 현상액을 사용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 초 LSI의 제조 등의 미세 가공에 유용한 레지스트 재료의 베이스 수지로서 유용한 고분자 화합물, 이것을 함유하는 레지스트 재료 및 이 레지스트 재료를 사용하는 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

최근, LSI의 고집적화와 고속도화에 따라 패턴 룰의 미세화가 요구되고 있는 가운데, 차세대 미세 가공 기술로서 원자의선 리소그래피가 유망시되고 있다. 그 중에서도 KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광을 광원으로 한 포토리소그래피는 0.3 μm 이하의 초미세 가공에 불가결한 기술로서 그 실현이 절실히 요망되고 있다.

KrF 엑시머 레이저용 레지스트 재료에 대해서는 실용 가능한 수준의 투명성과 에칭 내성을 겸비한 폴리히드록시스티렌이 사실상 표준 베이스 수지가 되고 있다. 한편, ArF 엑시머 레이저용 레지스트 재료에 대해서는, 예를 들어 일본 특허공개 평(平)9-73173호, 일본 특허공개 평(平)9-90637호 공보 등에 기재된 바와 같이 아다만탄 구조를 측쇄에 포함하는 폴리아크릴산 또는 폴리메타크릴산의 유도체가 비교적 많이 사용되고 있지만 그 모두가 충분한 성능을 발휘하고 있다고는 말하기 어렵다.

즉, 폴리아크릴산 또는 폴리메타크릴산의 유도체를 베이스 수지로 하는 레지스트 재료는 노광, 현상에 의한 패턴 형성에는 양호한 감도, 해상성을 나타내지만 드라이 에칭 내성은 매우 낮았다. 아다만탄 구조로 대표되는 다환 구조를 많이 도입시켜 탄소 밀도를 높임으로써 드라이 에칭 내성을 어느 정도 개선시키는 것이 가능하지만, 아다만탄 구조를 갖는 산분해성 단위, 예를 들면 2-메틸-2-아다만틸기로 보호된 (메트)아크릴산 단위를 많이 도입한 고분자 화합물을 베이스 수지로 한 경우, 그 산분해 반응성이 둔해지고, 해상성이 불충분한 것이 된다. 구체적으로는, 세션부의 제거 성능이 낮거나, 산분해 반응을 진행시킬 때 가열 처리의 온도 의존성이 커지거나, 패턴 형성 후에 미반응물 유래의 이물질이 기판상에 남는 등의 문제가 있었다. 또한, (메트)아크릴산은 아크릴산 또는 메타크릴산을 의미한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

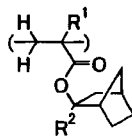
본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 매우 높은 해상성과 실용 수준의 에칭 내성을 가지며 정밀한 미세 가공에 유용한 레지스트 재료, 및 이 레지스트 재료를 사용한 패턴 형성 방법, 나아가 이 레지스트 재료의 베이스 수지로서 유용한 고분자 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성

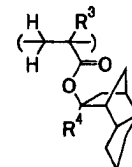
본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 후술하는 특정한 반복 단위를 함유하는 폴리(메트)아크릴산 유도체가 예민한 산분해 반응성과 에칭 내성을 겸비하는 것, 그리고 이것을 베이스 수지로 하는 레지스트 재료가 매우 높은 해상성과 실용 수준의 에칭 내성을 갖는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 반복 단위로부터 선택된 1종 이상과 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중량 평균 분자량 1,000 내지 500,000의 고분자 화합물, 및 이 고분자 화합물을 포함하는 레지스트 재료를 제공한다. 또한, 고분자 화합물의 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 환산의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정된 값이다.

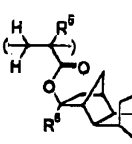
화학식 1



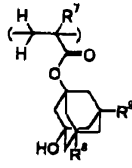
화학식 2



화학식 3



화학식 4



식 중, R¹, R³, R⁵, R⁷은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R², R⁴, R⁶은 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내며, R⁸, R⁹는 수소 원자 또는 수산기를 나타내며, 또한, R², R⁴, R⁶의 결합 방향은 각각 비시클로[2.2.1]헵탄환, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸환, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸환에 대해 endo-측이다.

또한, 이 레지스트 재료를 기판상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후 포토마스크를 통해 고에너지선 또는 전자선으로 노광하는 공정과, 가열 처리한 후, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법을 제공한다.

화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는 산성 조건하에서 분해하여 카르본산을 발생하는 단위이지만, 일본 특허공개 2000-336121호 공보에 기재된 대로, 그 특이한 입체 구조에 의해서 매우 안정적인 중간체를 경유하여 분해가 진행되기 때문에 산분해 반응성이 매우 예민하다. 한편, 화학식 4로 표시되는 반복 단위는 아다만탄 구조를 갖기 때문에 높은 에칭 내성을 갖고 또한, 가교한 구조를 갖는 상기 화학식 1 및 3의 단위도 그 자체로 중간 정도의 에칭 내성을 갖는다. 따라서, 화학식 1 내지 3의 단위로부터 선택된 1종 이상과, 화학식 4의 단위를 조합한 고분자 화합물은 매우 예민한 산분해 반응성과 실용 수준의 에칭 내성을 겸비한 것이 되어, 이를 베이스 수지로 하는 레지스트 재료는 높은 해상성을 지니면서도 충분히 에칭에 견딜 수 있는 초미세 패턴의 형성에 매우 유용한 것이 된다.

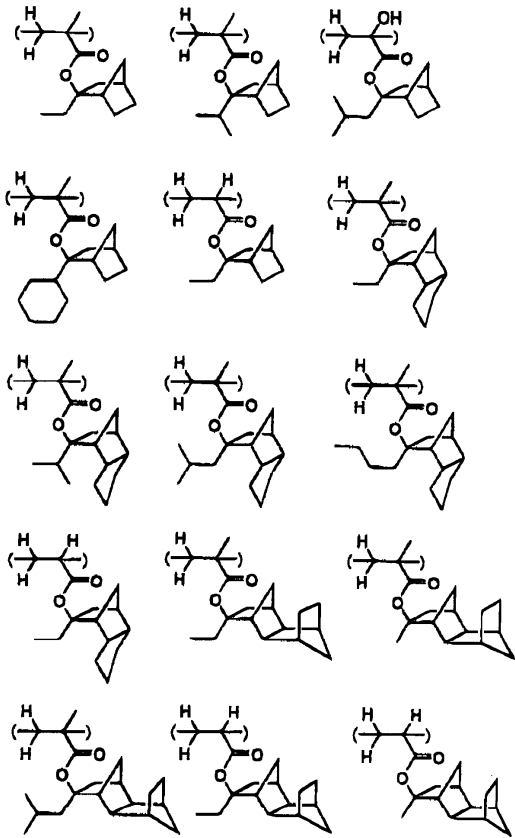
이하, 본 발명에 대해 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 신규 고분자 화합물은

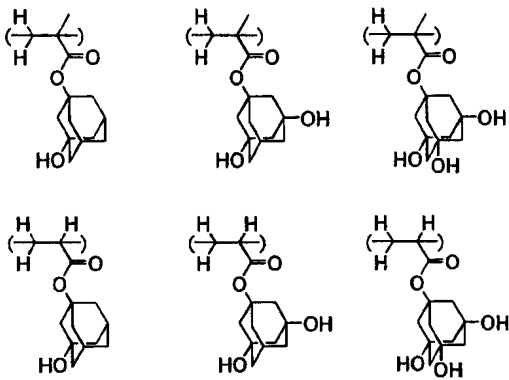
- (a) 화학식 1 내지 3으로 표시되는 반복 단위로부터 선택된 1종 이상, 및
- (b) 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 포함함을 특징으로 하며 중량 평균 분자량이 1,000 내지 500,000이다.

여기에서, R¹, R³, R⁵, R⁷은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R², R⁴, R⁶은 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 예시할 수 있으며, R⁸, R⁹는 수소 원자 또는 수산기를 나타내며, 또한, R², R⁴, R⁶의 결합 방향은 각각 비시클로[2.2.1]헵탄환, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸환, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸환에 대해 endo-측이고, 이 입체 구조가 아니면 산분해 반응성을 예민하게 할 수 없지만, 그 근거에 대해서는 일본 특허공개 2000-336121호에 기재된 대로이다.

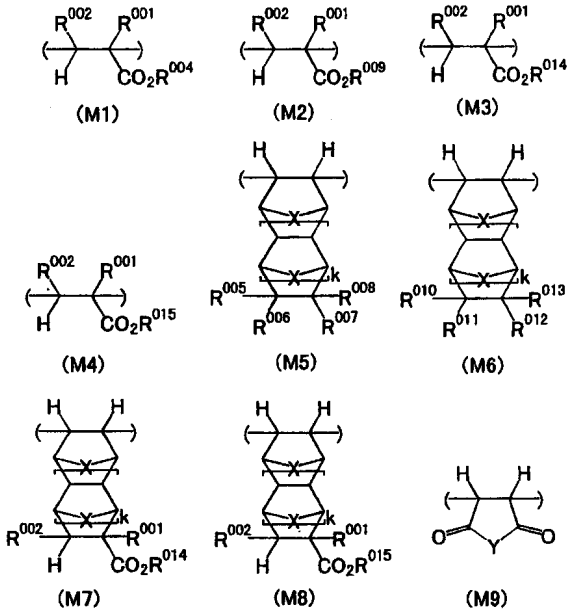
화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.



화학식 4로 표시되는 반복 단위는 구체적으로는 이하에 나타내는 것이다.



본 발명의 고분자 화합물은 추가로 필요에 따라 하기 화학식 (M1) 내지 (M9)로 표시되는 반복 단위에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것일 수도 있다.



식 중, R⁰⁰¹은 수소 원자, 메틸기 또는 CH₂CO₂R⁰⁰³을 나타내고, R⁰⁰²는 수소 원자, 메틸기 또는 CO₂R⁰⁰³을 나타내고, R⁰⁰³은 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, R⁰⁰⁴는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, R⁰⁰⁵ 내지 R⁰⁰⁸ 중 하나 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, R⁰⁰⁵ 내지 R⁰⁰⁸은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있으며, 그 경우 R⁰⁰⁵ 내지 R⁰⁰⁸ 중 하나 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 2가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기를 나타내고, R⁰⁰⁹는 탄소수 2 내지 15의 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아마이드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, R⁰¹⁰ 내지 R⁰¹³ 중 하나 이상은 탄소수 2 내지 15의 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아마이드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, R⁰¹⁰ 내지 R⁰¹³은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있으며, 그 경우 R⁰¹⁰ 내지 R⁰¹³ 중 하나 이상은 탄소수 1 내지 15의 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아마이드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 2가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기를 나타내고, R⁰¹⁴는 탄소수 7 내지 15의 다환식 탄화수소기 또는 다환식 탄화수소기를 함유하는 알킬기를 나타내고, R⁰¹⁵는 산불안정기를 나타내고, X는 CH₂ 또는 산소 원자를 나타내고, Y는 -O- 또는 -(NR⁰¹⁶)-을 나타내고, R⁰¹⁶은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, k는 0 또는 1이다.

여기에서, R⁰⁰¹은 수소 원자, 메틸기 또는 CH₂CO₂R⁰⁰³을 나타내며, R⁰⁰³의 구체예에 대해서는 후술한다. R⁰⁰²는 수소 원자, 메틸기 또는 CO₂R⁰⁰³을 나타내며, R⁰⁰³은 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 에틸시클로펜틸기, 부틸시클로펜틸기, 에틸시클로헥실기, 부틸시클로헥실기, 아다만틸기, 에틸아다만틸기, 부틸아다만틸기 등을 예시할 수 있다.

R⁰⁰⁴는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 수소 원자, 카르복시에틸, 카르복시부틸, 카르복시시클로펜틸, 카르복시시클로헥실, 카르복시노르보르닐, 카르복시아다만틸, 히드록시에틸, 히드록시부틸, 히드록시시클로펜틸, 히드록시시클로헥실, 히드록시노르보르닐, 히드록시아다만틸 등을 예시할 수 있다.

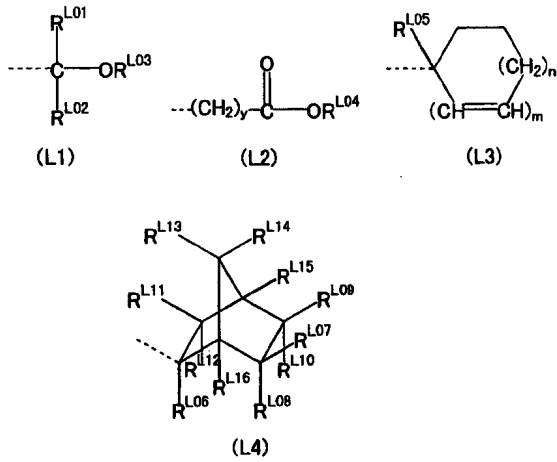
R⁰⁰⁵ 내지 R⁰⁰⁸ 중 1개 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타낸다. 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가 탄화수소기로는 구체적으로 카르복시, 카르복시메틸, 카르복시에틸, 카르복시부틸, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시부틸, 2-카르복시에톡시카르보닐, 4-카르복시부톡시카르보닐, 2-히드록시에톡시카르보닐, 4-히드록시부톡시카르보닐, 카르복시시클로펜틸옥시카르보닐, 카르복시시클로헥실옥시카르보닐, 카르복시노르보르닐옥시카르보닐, 카르복시아다만틸옥시카르보닐, 히드록시시클로펜틸옥시카르보닐, 히드록시시클로헥실옥시카르보닐, 히드록시노르보르닐옥시카르보닐, 히드록시아다만틸옥시카르보닐 등을 예시할 수 있다. 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상, 환상 알킬기로는 구체적으로 R⁰⁰³에서 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있다. R⁰⁰⁵ 내지 R⁰⁰⁸은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있으며, 그 경우 R⁰⁰⁵ 내지 R⁰⁰⁸ 중 1개 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 2가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기를 나타낸다. 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 2가 탄화수소기로는 구체적으로 상기 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가 탄화수소기에서 예시한 것으로부터 수소 원자를 1개 제거한 것 등을 예시할 수 있다. 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상, 환상 알킬렌기로는 구체적으로 R⁰⁰³에서 예시한 것으로부터 수소 원자를 1개 제거한 것 등을 예시할 수 있다.

R⁰⁰⁹는 탄소수 2 내지 15의 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아미드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내며, 구체적으로는 메톡시메틸, 메톡시에톡시메틸, 2-옥소옥솔란-3-일, 2-옥소옥솔란-4-일, 4,4-디메틸-2-옥소옥솔란-3-일, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일, 2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일메틸, 5-메틸-2-옥소옥솔란-5-일 등을 예시할 수 있다.

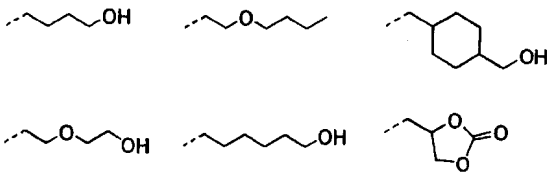
R⁰¹⁰ 내지 R⁰¹³ 중 1개 이상은 탄소수 2 내지 15의 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아미드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내며, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타낸다. 탄소수 2 내지 15의 에테르, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아미드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 1가 탄화수소기로는, 구체적으로 메톡시메틸, 메톡시메톡시메틸, 포르밀, 메틸카르보닐, 포르밀옥시, 아세톡시, 피발로일옥시, 포르밀옥시메틸, 아세톡시메틸, 피발로일옥시메틸, 메톡시카르보닐, 2-옥소옥솔란-3-일옥시카르보닐, 4,4-디메틸-2-옥소옥솔란-3-일옥시카르보닐, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일옥시카르보닐, 2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일메틸옥시카르보닐, 5-메틸-2-옥소옥솔란-5-일옥시카르보닐 등을 예시할 수 있다. 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상, 환상 알킬기로는 구체적으로 R⁰⁰³에서 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있다. R⁰¹⁰ 내지 R⁰¹³은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있으며, 그 경우 R⁰¹⁰ 내지 R⁰¹³ 중 1개 이상은 탄소수 1 내지 15의 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아미드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 2가 탄화수소기를 나타내며, 나머지는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기를 나타낸다. 탄소수 1 내지 15의 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아미드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 2가 탄화수소기로는 구체적으로 2-옥사프로판-1,3-디일, 1,1-디메틸-2-옥사프로판-1,3-디일, 1-옥소-2-옥사프로판-1,3-디일, 1,3-디옥소-2-옥사프로판-1,3-디일, 1-옥소-2-옥사부탄-1,4-디일, 1,3-디옥소-2-옥사부탄-1,4-디일 등 이외에, 상기 탄소수 1 내지 15의 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아미드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 1가 탄화수소기로 예시한 것으로부터 수소 원자를 1개 제외한 것 등을 예시할 수 있다. 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상, 환상 알킬렌기로는 구체적으로 R⁰⁰³에서 예시한 것으로부터 수소 원자를 1개 제외한 것 등을 예시할 수 있다.

R⁰¹⁴는 탄소수 7 내지 15의 다환식 탄화수소기 또는 다환식 탄화수소기를 함유하는 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 노르보르닐, 비시클로[3.3.1]노닐, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실, 아다만틸, 에틸아다만틸, 부틸아다만틸, 노르보르닐메틸, 아다만틸메틸 등을 예시할 수 있다. R⁰¹⁵는 산불안정기를 나타내고, 구체예에 대해서는 후술한다. X는 CH₂ 또는 산소 원자를 나타내며, Y는 -O- 또는 -(NR⁰¹⁶)-을 나타내고, R⁰¹⁶은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 에틸시클로펜틸기, 부틸시클로펜틸기, 에틸시클로헥실기, 부틸시클로헥실기, 아다만틸기, 에틸아다만틸기, 부틸아다만틸기 등을 예시할 수 있으며, k는 0 또는 1이다.

R^{L15}의 산불안정기로는 여러가지 사용할 수 있지만 구체적으로는 하기 화학식 (L1) 내지 (L4)로 표시되는 기, 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 15의 3급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 등을 들 수 있다.



여기에서, 쇄선은 결합 이음매를 나타낸다(이하, 동일). 식 중, R^{L01}, R^{L02}는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기 등을 예시할 수 있다. R^{L03}은 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 산소 원자 등의 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 1가 탄화수소기를 나타내고, 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기, 이들 수소 원자 중 일부가 수산기, 알콕시기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기 등에 치환된 것을 들 수 있으며, 구체적으로는 하기의 치환 알킬기 등을 예시할 수 있다.



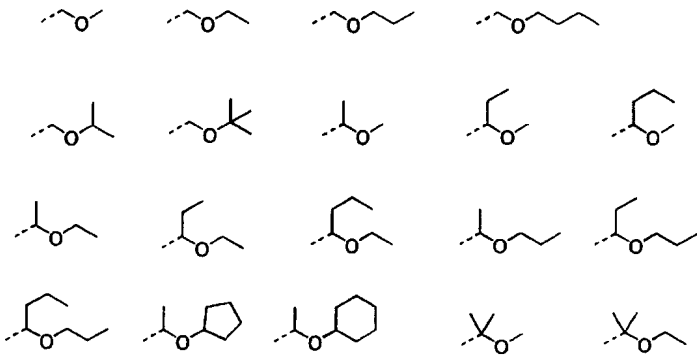
R^{L01}과 R^{L02}, R^{L01}과 R^{L03}, R^{L02}와 R^{L03}은 결합하여 환을 형성할 수도 있으며, 환을 형성하는 경우 R^{L01}, R^{L02}, R^{L03}은 각각 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상 알킬렌기를 나타낸다.

R^{L04}는 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 15의 3급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 또는 상기 화학식 (L1)로 표시되는 기를 나타내고, 3급 알킬기로는 구체적으로 tert-부틸기, tert-아밀기, 1,1-디에틸프로필기, 2-시클로펜틸프로판-2-일기, 2-시클로헥실프로판-2-일기, 2-(비시클로[2.2.1]헵탄-2-일)프로판-2-일기, 2-(아다만탄-1-일)프로판-2-일기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-부틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로헥실기, 1-부틸시클로헥실기, 1-에틸-2-시클로펜테닐기, 1-에틸-2-시클로헥세닐기, 2-메틸-2-아다만틸기, 2-에틸-2-아다만틸기 등을 예시할 수 있으며, 트리알킬실릴기로는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 디메틸-tert-부틸실릴기 등을 예시할 수 있고, 옥소알킬기로는 구체적으로 3-옥소시클로헥실기, 4-메틸-2-옥소옥산-4-일기, 5-메틸-2-옥소옥솔란-5-일기 등을 예시할 수 있으며, y는 0 내지 6의 정수이다.

R^{L05}는 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기 또는 치환될 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 1가 탄화수소기로는 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기, 이들 수소 원자 중 일부가 수산기, 알콕시기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기, 시아노기, 머캅토기, 알킬티오기, 술폰기 등으로 치환된 것을 예시할 수 있으며, 치환될 수도 있는 아릴기로는 구체적으로 페닐기, 메틸페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기 등을 예시할 수 있다. m은 0 또는 1이며, n은 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이되, 2m+n=2 또는 3을 만족하는 수이다.

R^{L06}은 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기 또는 치환될 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 구체적으로는 R^{L05}와 동일한 것 등을 예시할 수 있다. R^{L07} 내지 R^{L16}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 탄소수 1 내지 15의 1가 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, tert-아밀기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기 등의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기, 이들 수소 원자 중 일부가 수산기, 알콕시기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기, 옥소기, 아미노기, 알킬아미노기, 시아노기, 머캡토기, 알킬티오기, 술폰기 등으로 치환된 것을 예시할 수 있다. R^{L07} 내지 R^{L16}은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있으며(예를 들면, R^{L07}과 R^{L08}, R^{L07}과 R^{L09}, R^{L08}과 R^{L10}, R^{L09}와 R^{L10}, R^{L11}과 R^{L12}, R^{L13}과 R^{L14} 등), 그 경우에는 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 탄소수 1 내지 15의 2가 탄화수소기를 나타내고, 구체적으로는 상기 1가 탄화수소기에서 예시한 것으로부터 수소 원자를 1개 제외한 것 등을 예시할 수 있다. 또한, R^{L07} 내지 R^{L16}은 인접하는 탄소에 결합되는 것들이 서로 직접 결합하여 이중 결합을 형성할 수도 있다(예를 들면, R^{L07}과 R^{L09}, R^{L09}와 R^{L15}, R^{L13}과 R^{L15} 등).

상기 화학식 (L1)로 표시되는 산불안정기 중, 직쇄상 또는 분지상인 것으로는 구체적으로 하기의 기를 예시할 수 있다.

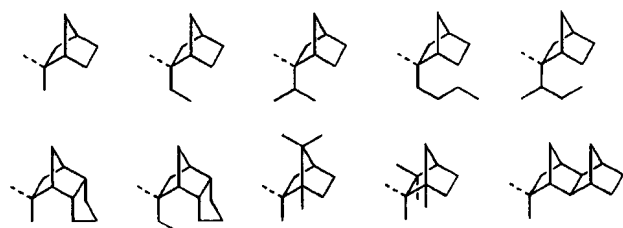


상기 화학식 (L1)로 표시되는 산불안정기 중, 환상인 것으로는 구체적으로 테트라히드로푸란-2-일기, 2-메틸테트라히드로푸란-2-일기, 테트라히드로피란-2-일기, 2-메틸테트라히드로피란-2-일기 등을 예시할 수 있다.

상기 화학식 (L2)의 산불안정기로는 구체적으로 tert-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐메틸기, tert-아밀옥시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐메틸기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐기, 1,1-디에틸프로필옥시카르보닐메틸기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 1-에틸시클로펜틸옥시카르보닐메틸기, 1-에틸-2-시클로펜텐일옥시카르보닐기, 1-에틸-2-시클로펜텐일옥시카르보닐메틸기, 1-에톡시에톡시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로푸라닐옥시카르보닐메틸기 등을 예시할 수 있다.

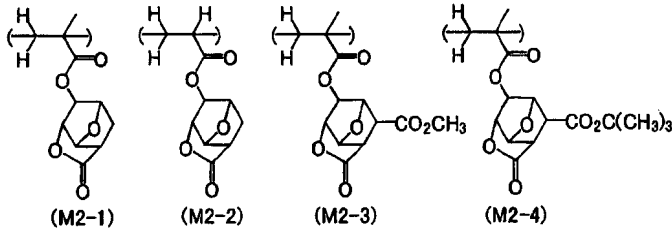
상기 화학식 (L3)의 산불안정기로는 구체적으로 1-메틸시클로펜틸, 1-에틸시클로펜틸, 1-n-프로필시클로펜틸, 1-이소프로필시클로펜틸, 1-n-부틸시클로펜틸, 1-sec-부틸시클로펜틸, 1-시클로헥실시클로펜틸, 1-(4-메톡시-n-부틸)시클로펜틸, 1-메틸시클로헥실, 1-에틸시클로헥실, 3-메틸-1-시클로펜텐-3-일, 3-에틸-1-시클로펜텐-3-일, 3-메틸-1-시클로헥센-3-일, 3-에틸-1-시클로헥센-3-일 등을 예시할 수 있다.

상기 화학식 (L4)의 산불안정기로는 구체적으로 하기의 기를 예시할 수 있다.



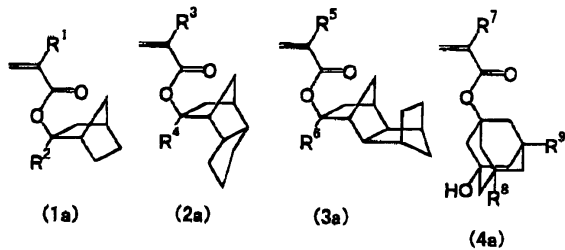
또한, 탄소수 4 내지 20의 3급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기로는 구체적으로 R^{L04}에서 예시했던 것과 동일한 것 등을 예시할 수 있다.

상기 화학식 (M1) 내지 (M9)로 표시되는 반복 단위는 레지스트 재료로 했을 때의 현상액 친화성, 기관 밀착성, 에칭 내성 등의 여러가지 특성을 부여하는 것으로, 이들 반복 단위의 함유량을 적절하게 조정함으로써 레지스트 재료의 성능을 미세 조정할 수 있다. 특히 하기 화학식 (M2-1) 내지 (M2-4)로 표시되는 단위는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 용매로의 용해성 및 현상액 친화성을 향상시키는 효과가 높고, 상기 화학식 1 내지 3의 단위로부터 선택된 1종 이상과 상기 화학식 4의 단위에 더 추가하여 사용하면 바람직하다.

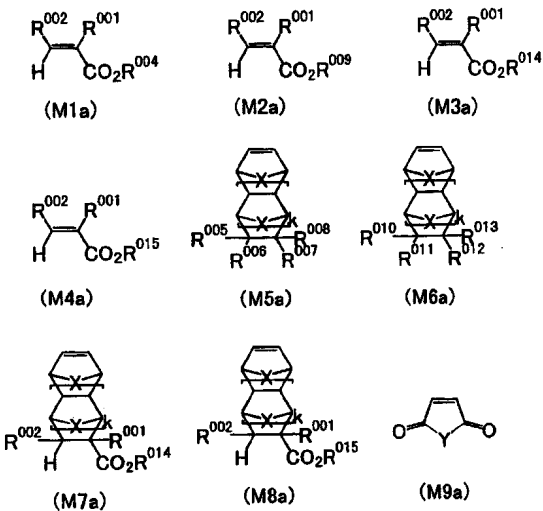


또한, 본 발명의 고분자 화합물의 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 환산의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정 한 경우 1,000 내지 500,000이며, 바람직하게는 3,000 내지 100,000이다. 이 범위에서 벗어나면 에칭 내성이 극단적으로 저하되거나 노광 전후의 용해 속도차를 확보할 수 없게 되어 해상성이 저하되기도 한다.

본 발명의 고분자 화합물의 제조는 하기 화학식 (1a) 내지 (3a)로 표시되는 화합물 1종 이상을 제1 단량체, 제1과 제2 단량체, 또는 제1과 제2와 제3 단량체로, 하기 화학식 (4a)로 표시되는 화합물을 제2 또는 제3 또는 제4의 단량체로, 또한 필요에 따라 하기 화학식 (M1a) 내지 (M9a)로 표시되는 화합물에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 그 이후의 단량체로 사용한 공중합 반응에 의해 행할 수 있다.



식 중, R¹ 내지 R⁹는 상기와 동일하다.



식 중, k, R⁰⁰¹ 내지 R⁰¹⁵, X, Y는 상기와 동일하다.

공중합 반응에 있어서는, 각 단량체의 존재 비율을 적절하게 조절함으로써 레지스트 재료로 했을 때 바람직한 성능을 발휘할 수 있는 고분자 화합물로 할 수 있다.

이 경우, 본 발명의 고분자 화합물은

(i) 상기 화학식 (1a) 내지 (3a)의 단량체로부터 선택된 1종 이상

(ii) 상기 화학식 (4a)의 단량체

(iii) 상기 화학식 (M1a) 내지 (M9a)의 단량체에 추가하여,

(iv) 상기 (i) 내지 (iii) 이외의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 단량체, 예를 들면 메타크릴산 메틸, 크로톤산 메틸, 말레산 디메틸, 이타콘산 디메틸 등의 치환 아크릴산 에스테르류, 말레인산, 푸마르산, 이타콘산 등의 불포화 카르복시산, 노르보르넨, 노르보르넨-5-카르복시산 메틸 등의 치환 노르보르넨류, 이타콘산 무수물 등의 불포화 산무수물, 그 밖의 단량체를 공중합할 수도 있다.

본 발명의 고분자 화합물에 있어서, 각 단량체에 기초하는 각 반복 단위의 바람직한 함유 비율은 예를 들면 이하에 나타내는 범위로 할 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

① 화학식 (1a) 내지 (3a)의 단량체로부터 선택된 1종 이상에 기초하는 화학식 1 내지 3으로 표시되는 반복 단위로부터 선택된 1종 이상을 1 내지 99 몰%, 바람직하게는 5 내지 90 몰%, 보다 바람직하게는 10 내지 80 몰%, 보다 더 바람직하게는 20 내지 70 몰%,

② 화학식 (4a)의 단량체에 기초하는 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 1 내지 99 몰%, 바람직하게는 1 내지 90 몰%, 보다 바람직하게는 5 내지 80 몰%, 보다 더 바람직하게는 10 내지 70 몰%,

③ 화학식 (M1a) 내지 (M9a)의 단량체에 기초하는 화학식 (M1) 내지 (M9)로 표시되는 반복 단위를 0 내지 60 몰%, 바람직하게는 0 내지 40 몰%, 보다 바람직하게는 0 내지 30 몰%,

④ 그 밖의 단량체에 기초하는 그밖의 반복 단위를 0 내지 60 몰%, 바람직하게는 0 내지 40 몰%, 보다 바람직하게는 0 내지 30 몰%로 각각 함유할 수 있으나, ①+②<100 몰%의 경우는, ①+②+③+④=100 몰%가 되도록 ③ 및(또는) ④를 함유한다.

본 발명의 고분자 화합물을 구성하는 화학식 1 내지 3의 단위가 기본이 되는 화학식 (1a) 내지 (3a)의 단량체는 일본 특허 공개 2000-336121호 공보에 기재된 방법으로 제조할 수 있다. 또한, 화학식 4의 단위의 기본이 되는 화학식 (4a)의 단량체에 대해서는 일본 특허 공개 2000-122295호 공보에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

본 발명의 고분자 화합물을 제조하는 공중합 반응은 여러가지를 예시할 수 있지만, 라디칼 중합이 바람직하다.

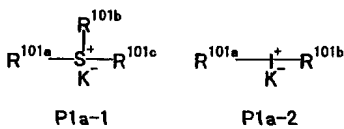
라디칼 중합 반응의 반응 조건은 (가) 용매로서 벤젠 등의 탄화수소류, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 에탄올 등의 알코올류, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류 또는 부티로니트릴 등의 니트릴류를 사용하고, (나) 중합 개시제로서 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물 또는 과산화벤조일, 과산화라우로일 등의 과산화물을 사용하고, (다) 반응 온도를 0 °C 내지 100 °C 정도로 유지하고, (라) 반응 시간을 0.5 시간 내지 48 시간 정도로 하는 것이 바람직하지만, 이 범위를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

본 발명의 고분자 화합물은 레지스트 재료의 베이스 중합체로서 유효하며, 본 발명은 이 고분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 재료, 특히 화학 증폭 포지티브형 레지스트 재료를 제공한다.

본 발명의 레지스트 재료에는 고에너지선 또는 전자선에 감응하여 산을 발생하는 화합물 (이하, 산발생제), 유기 용매, 필요에 따라 그 밖의 성분을 함유할 수 있다.

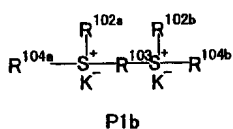
본 발명에서 사용되는 산발생제로는

- i. 하기 화학식 (P1a-1), (P1a-2) 또는 (P1b)의 오늄염,
- ii. 하기 화학식 (P2)의 디아조메탄 유도체,
- iii. 하기 화학식 (P3)의 글리옥심 유도체,
- iv. 하기 화학식 (P4)의 비스술폰 유도체,
- v. 하기 화학식 (P5)의 N-히드록시이미드 화합물의 술폰산 에스테르,
- vi. β-케토술폰산 유도체,
- vii. 디술폰 유도체,
- viii. 니트로벤질술포네이트 유도체,
- ix. 술폰산 에스테르 유도체 등을 들 수 있다.



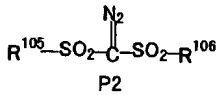
식 중, R^{101a}, R^{101b}, R^{101c}는 각각 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기, 알케닐기, 옥소알킬기 또는 옥소알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내고, 이러한 기의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 알콕시기 등에 의해 치환될 수도 있으며, 또한 R^{101b}와 R^{101c}는 결합하여 환을 형성할 수도 있고, 환을 형성하는 경우 R^{101b}, R^{101c}는 각각 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기를 나타내고, K⁻는 비구형성 대향 이온을 나타낸다.

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



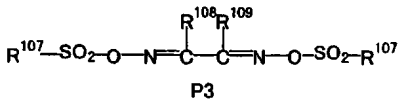
식 중, R^{102a}, R^{102b}는 각각 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, R¹⁰³은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기를 나타내며, R^{104a}, R^{104b}는 각각 탄소수 3 내지 7의 2-옥소알킬기를 나타내고, K⁻는 비구핵성 대향 이온을 나타낸다.

상기 R^{102a}, R^{102b}로는 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로프로필메틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기 등을 들 수 있다. R¹⁰³으로는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 1,4-시클로헥실렌기, 1,2-시클로헥실렌기, 1,3-시클로펜틸렌기, 1,4-시클로옥틸렌기, 1,4-시클로헥산디메틸렌기 등을 들 수 있다. R^{104a}, R^{104b}로는 2-옥소프로필기, 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기, 2-옥소시클로헵틸기 등을 들 수 있다. K⁻는 화학식 (P1a-1) 및 (P1a-2)에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.



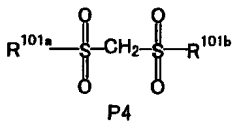
식 중, R¹⁰⁵, R¹⁰⁶은 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기 또는 할로젠화 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 할로젠화 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬기를 나타낸다.

R¹⁰⁵, R¹⁰⁶의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 아밀기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 할로젠화 알킬기로는 트리플루오로메틸기, 1,1,1-트리플루오로에틸기, 1,1,1-트리클로로에틸기, 노나플루오로부틸기 등을 들 수 있다. 아릴기로는 페닐기, p-메톡시페닐기, m-메톡시페닐기, o-메톡시페닐기, 에톡시페닐기, p-tert-부톡시페닐기, m-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-부틸페닐기, 디메틸페닐기 등의 알킬페닐기를 들 수 있다. 할로젠화 아릴기로는 플루오로페닐기, 클로로페닐기, 1,2,3,4,5-펜타플루오로페닐기 등을 들 수 있다. 아랄킬기로는 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다.

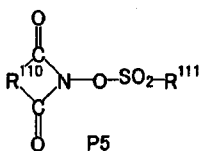


식 중, R¹⁰⁷, R¹⁰⁸, R¹⁰⁹는 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기 또는 할로젠화 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 할로젠화 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아랄킬기를 나타내고, R¹⁰⁸, R¹⁰⁹는 서로 결합하여 환상 구조를 형성할 수도 있으며, 환상 구조를 형성하는 경우 R¹⁰⁸, R¹⁰⁹는 각각 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상 알킬렌기를 나타낸다.

R¹⁰⁷, R¹⁰⁸, R¹⁰⁹의 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기, 할로젠화 아릴기, 아랄킬기로는 R¹⁰⁵, R¹⁰⁶에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 또한, R¹⁰⁸, R¹⁰⁹의 알킬렌기로는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기 등을 들 수 있다.



식 중, R^{101a}, R^{101b}는 상기와 동일하다.



식 중, R¹¹⁰은 탄소수 6 내지 10의 아틸렌기, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 6의 알케닐렌기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자 중 일부 또는 전부는 또한 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상 알킬기 또는 알콕시기, 니트로기, 아세틸기, 또는 페닐기로 치환될 수도 있으며, R¹¹¹은 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 치환된 알킬기, 알케닐기 또는 알콕시알킬기, 페닐기, 또는 나프틸기를 나타내고, 이들 기의 수소 원자 중 일부 또는 전부는 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 알콕시기; 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 알콕시기, 니트로기 또는 아세틸기로 치환될 수도 있는 페닐기; 탄소수 3 내지 5의 헤테로방향족기; 또는 염소 원자, 불소 원자로 치환될 수도 있다.

여기에서, R¹¹⁰의 아틸렌기로는 1,2-페닐렌기, 1,8-나프틸렌기 등을, 알킬렌기로는 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 페닐에틸렌기, 노르보르난-2,3-디일기 등을, 알케닐렌기로는 1,2-비닐렌기, 1-페닐-1,2-비닐렌기, 5-노르보르난-2,3-디일기 등을 들 수 있다. R¹¹¹의 알킬기로는 R^{101a} 내지 R^{101c} 와 동일한 것을, 알케닐기로는 비닐기, 1-프로페닐기, 알릴기, 1-부테닐기, 3-부테닐기, 이소프레닐기, 1-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 디메틸알릴기, 1-헥세닐기, 3-헥세닐기, 5-헥세닐기, 1-헵테닐기, 3-헵테닐기, 6-헵테닐기, 7-옥테닐기 등을, 알콕시알킬기로는 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 부톡시메틸기, 펜틸옥시메틸기, 헥실옥시메틸기, 헵틸옥시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, 프로폭시에틸기, 부톡시에틸기, 펜틸옥시에틸기, 헥실옥시에틸기, 메톡시프로필기, 에톡시프로필기, 프로폭시프로필기, 부톡시프로필기, 메톡시부틸기, 에톡시부틸기, 프로폭시부틸기, 메톡시펜틸기, 에톡시펜틸기, 메톡시헥실기, 메톡시헵틸기 등을 들 수 있다.

또한, 더 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 4의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등을, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기 등을, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 알콕시기, 니트로기 또는 아세틸기로 치환될 수도 있는 페닐기로는 페닐기, 톨릴기, p-tert-부톡시페닐기, p-아세틸페닐기, p-니트로페닐기 등을, 탄소수 3 내지 5의 헤테로방향족기로는 피리딜기, 푸릴기 등을 들 수 있다.

구체적으로 오늄염으로는 트리플루오로메탄술포산 디페닐요오도늄, 트리플루오로메탄술포산 (p-tert-부톡시페닐)페닐요오도늄, p-톨루엔술포산 디페닐요오도늄, p-톨루엔술포산 (p-tert-부톡시페닐)페닐요오도늄, 트리플루오로메탄술포산 트리페닐술포늄, 트리플루오로메탄술포산 (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 트리플루오로메탄술포산 비스(p-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리플루오로메탄술포산 트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄, p-톨루엔술포산 트리페닐술포늄, p-톨루엔술포산 (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, p-톨루엔술포산 비스(p-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, p-톨루엔술포산 트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄, 노나플루오로부탄술포산 트리페닐술포늄, 부탄술포산 트리페닐술포늄, 트리플루오로메탄술포산 트리메틸술포늄, p-톨루엔술포산 트리메틸술포늄, 트리플루오로메탄술포산 시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, p-톨루엔술포산 시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, 트리플루오로메탄술포산 디메틸페닐술포늄, p-톨루엔술포산 디메틸페닐술포늄, 트리플루오로메탄술포산 디시클로헥실페닐술포늄, p-톨루엔술포산 디시클로헥실페닐술포늄, 트리플루오로메탄술포산 트리나프틸술포늄, 트리플루오로메탄술포산 시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, 트리플루오로메탄술포산 (2-노르보닐)메틸 (2-옥소시클로헥실)술포늄, 에틸렌 비스[메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트], 1,2'-나프틸카르보닐메틸 테트라히드로티오페늄트리플레이트 등을 들 수 있다.

디아조메탄 유도체로는 비스(벤젠술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(크실렌술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(n-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(이소부틸술포닐)디아조메탄, 비스(sec-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(n-프로필술포닐)디아조메탄, 비스(이소프로필술포닐)디아조메탄, 비스(tert-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(n-아밀술포닐)디아조메탄, 비스(이소아밀술포닐)디아조메탄, 비스(sec-아밀술포닐)디아조메탄, 비스(tert-아밀술포닐)디아조메탄, 1-시클로헥실술포닐-1-(tert-부틸술포닐)디아조메탄, 1-시클로헥실술포닐-1-(tert-아밀술포닐)디아조메탄, 1-tert-아밀술포닐-1-(tert-부틸술포닐)디아조메탄 등을 들 수 있다.

클리옥심 유도체로는 비스-O-(p-톨루엔술포닐)-α-디메틸클리옥심, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)-α-디페닐클리옥심, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)-α-디시클로헥실클리옥심, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)-2,3-펜탄디온클리옥심, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온클리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)-α-디메틸클리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)-α-디페닐클리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)-α-디시클로헥실클리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)-2,3-펜탄디온클리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온클리옥심, 비스-O-(메탄술포닐)-α-디메틸클리옥심, 비스-O-(트리플루오로메탄술포닐)-α-디메틸클리옥심, 비스-O-(1,1,1-트리플루오로에탄술포닐)-α-디메틸클리옥심, 비스-O-(tert-부탄술포닐)-α-디메틸클리옥심, 비스-O-(피플루오로옥탄술포닐)-α-디메틸클리옥심, 비스-O-(시클로헥산술포닐)-α-디메

틸글리옥심, 비스-O-(벤젠술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-O-(p-플루오로벤젠술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-O-(p-tert-부틸벤젠술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-O-(크실렌술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-O-(캄파솔포닐)- α -디메틸글리옥심 등을 들 수 있다.

비스술포 유도체로는 비스나프틸술포닐메탄, 비스트리플루오로메틸술포닐메탄, 비스메틸술포닐메탄, 비스에틸술포닐메탄, 비스프로필술포닐메탄, 비스이소프로필술포닐메탄, 비스-p-톨루엔술포닐메탄, 비스벤젠술포닐메탄 등을 들 수 있다.

β -케토술포 유도체로는 2-시클로헥실카르보닐-2-(p-톨루엔술포닐)프로판, 2-이소프로필카르보닐-2-(p-톨루엔술포닐)프로판 등을 들 수 있다.

디술포 유도체로는 디페닐디술포, 디시클로헥실디술포 등을 들 수 있다.

니트로벤질술포네이트 유도체로는 p-톨루엔술포산 2,6-디니트로벤질, p-톨루엔술포산 2,4-디니트로벤질 등을 들 수 있다.

술포산 에스테르 유도체로는 1,2,3-트리스(메탄술포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄술포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(p-톨루엔술포닐옥시)벤젠 등을 들 수 있다.

N-히드록시이미드 화합물의 술포산 에스테르 유도체로는 N-히드록시숙신이미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 트리플루오로메탄술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 에탄술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 1-프로판술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 2-프로판술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 1-펜탄술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 1-옥탄술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 p-톨루엔술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 p-메톡시벤젠술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 2-클로로에탄술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 벤젠술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 2,4,6-트리메틸벤젠술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 1-나프탈렌술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 2-나프탈렌술포산 에스테르, N-히드록시-2-페닐숙신이미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시말레이미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시말레이미드 에탄술포산 에스테르, N-히드록시-2-페닐말레이미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시글루타리미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시글루타리미드 벤젠술포산 에스테르, N-히드록시프탈리미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시프탈리미드 벤젠술포산 에스테르, N-히드록시프탈리미드 트리플루오로메탄술포산 에스테르, N-히드록시프탈리미드 p-톨루엔술포산 에스테르, N-히드록시나프탈리미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시나프탈리미드 벤젠술포산 에스테르, N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드 트리플루오로메탄술포산 에스테르, N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드 p-톨루엔술포산 에스테르 등을 들 수 있다.

바람직하게는, 트리플루오로메탄술포산 트리페닐술포늄, 트리플루오로메탄술포산 (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 트리플루오로메탄술포산 트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄, p-톨루엔술포산 트리페닐술포늄, p-톨루엔술포산 (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, p-톨루엔술포산 트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄, 트리플루오로메탄술포산 트리나프틸술포늄, 트리플루오로메탄술포산 시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, 트리플루오로메탄술포산 (2-노르보닐)메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, 1,2'-나프틸카르보닐메틸 테트라히드로티오페늄트리플레이트 등의 오늄염, 비스(벤젠술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(n-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(이소부틸술포닐)디아조메탄, 비스(sec-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(n-프로필술포닐)디아조메탄, 비스(이소프로필술포닐)디아조메탄, 비스(tert-부틸술포닐)디아조메탄 등의 디아조메탄 유도체, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)- α -디메틸글리옥심, 비스-O-(n-부탄술포닐)- α -디메틸글리옥심 등의 글리옥심 유도체, 비스나프틸술포닐메탄 등의 비스술포 유도체, N-히드록시숙신이미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 트리플루오로메탄술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 1-프로판술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 2-프로판술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 1-펜탄술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 p-톨루엔술포산 에스테르, N-히드록시나프탈리미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시나프탈리미드 벤젠술포산 에스테르 등의 N-히드록시이미드 화합물의 술포산 에스테르 유도체가 사용된다.

또한, 상기 산발생제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 오늄염은 직사각형성 향상 효과가 우수하고, 디아조메탄 유도체 및 글리옥심 유도체는 정제과 저감 효과가 우수하기 때문에 양자를 조합함으로써 프로파일의 미세 조정을 하는 것이 가능하다.

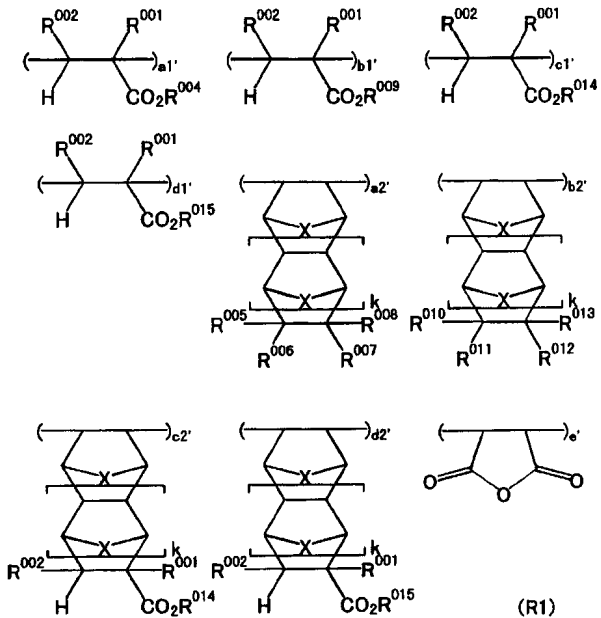
산발생제의 첨가량은 베이스 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 15 중량부가 바람직하고, 0.5 내지 8 중량부가 보다 바람직하다. 0.1 중량부보다 적으면 감도가 나쁜 경우가 있고, 15 중량부보다 많으면 투명성이 낮아져 해상성이 저하되는 경우가 있다.

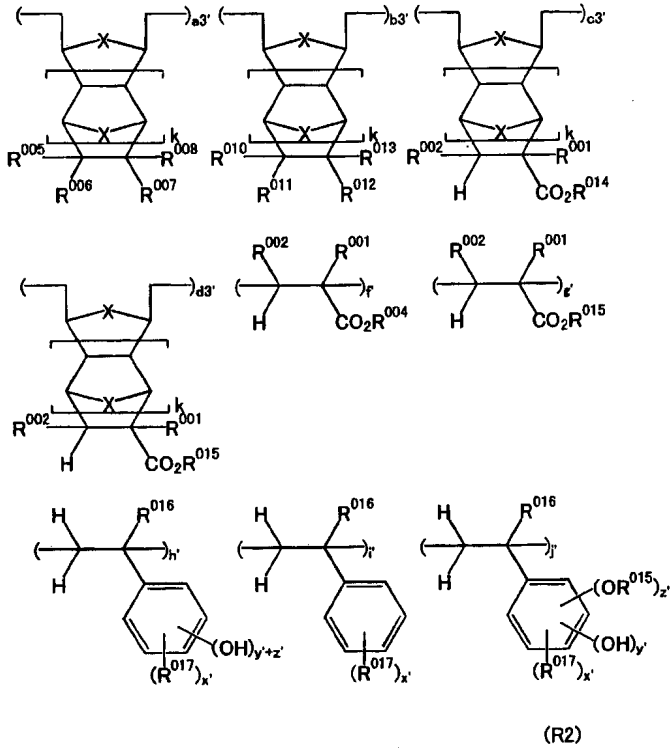
본 발명에서 사용되는 유기 용매로는 베이스 수지, 산발생제, 그 밖의 첨가제 등을 용해할 수 있는 유기 용매라면 어느 것이든 좋다. 이러한 유기 용매로는 예를 들면 시클로헥사논, 메틸-2-n-아밀케톤 등의 케톤류, 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올 등의 알코올류, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르 등의 에테르류, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 락트산 에틸, 피루브산 에틸, 아세트산 부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 아세트산 tert-부틸, 프로피온산 tert-부틸, 프로필렌글리콜 모노-tert-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류를 들 수 있으며, 이들 중 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서는 이러한 유기 용매 중에서도 레지스트 성분 중의 산발생제의 용해성이 가장 우수한 디에틸렌글리콜 디메틸에테르나 1-에톡시-2-프로판올 외에 안전 용매인 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 및 그의 혼합 용매가 바람직하게 사용된다.

유기 용매의 사용량은 베이스 수지 100 중량부에 대하여 200 내지 1,000 중량부, 특히 400 내지 800 중량부가 바람직하다.

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

이 고분자 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 (R1) 및(또는) 하기 화학식 (R2)로 표시되는 중량 평균 분자량 1,000 내지 500,000, 바람직하게는 5,000 내지 100,000의 것을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.





식 중, R⁰⁰¹은 수소 원자, 메틸기 또는 CH₂CO₂R⁰⁰³을 나타내고, R⁰⁰²는 수소 원자, 메틸기 또는 CO₂R⁰⁰³을 나타내고, R⁰⁰³은 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, R⁰⁰⁴는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, R⁰⁰⁵ 내지 R⁰⁰⁸ 중 1개 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, R⁰⁰⁵ 내지 R⁰⁰⁸은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있으며, 그 경우 R⁰⁰⁵ 내지 R⁰⁰⁸ 중 1개 이상은 탄소수 1 내지 15의 카르복시기 또는 수산기를 함유하는 2가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기를 나타내고, R⁰⁰⁹는 탄소수 2 내지 15의 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아미드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, R⁰¹⁰ 내지 R⁰¹³ 중 1개 이상은 탄소수 2 내지 15의 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아미드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 1가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, R⁰¹⁰ 내지 R⁰¹³은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있으며, 그 경우 R⁰¹⁰ 내지 R⁰¹³ 중 1개 이상은 탄소수 1 내지 15의 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 카르보네이트, 산무수물, 아미드, 이미드로부터 선택되는 1종 이상의 부분 구조를 함유하는 2가 탄화수소기를 나타내고, 나머지는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 15의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬렌기를 나타내고, R⁰¹⁴는 탄소수 7 내지 15의 다환식 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기의 1개 이상의 수소 원자가 탄소수 7 내지 15의 다환식 탄화수소기로 치환된 기를 나타내고, R⁰¹⁵는 산불안정기를 나타내며, R⁰¹⁶은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁰¹⁷은 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, X는 CH₂ 또는 산소 원자를 나타내며, k'는 0 또는 1이고, a1', a2', a3', b1', b2', b3', c1', c2', c3', d1', d2', d3', e'는 0 이상 1 미만의 수이되, a1'+a2'+a3'+b1'+b2'+b3'+c1'+c2'+c3'+d1'+d2'+d3'+e'=1을 만족하며, f', g', h', i', j'는 0 이상 1 미만의 수이되, f'+g'+h'+i'+j'=1을 만족한다. x', y', z'는 0 내지 3의 정수이되, 1≤x'+y'+z'≤5, 1≤y'+z'≤3을 만족한다.

또한, 각각의 기의 구체예에 대해서는 상기의 설명과 동일하다.

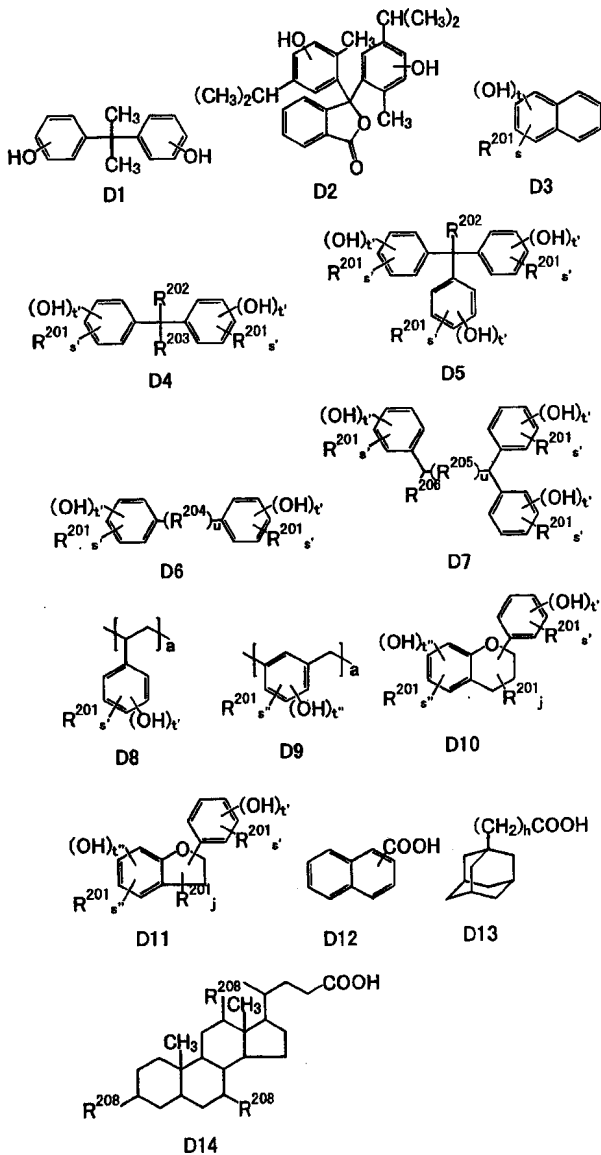
본 발명의 고분자 화합물과 별도의 고분자 화합물의 배합 비율은 100:0 내지 10:90, 특히 100:0 내지 20:80의 중량비 범위 내가 바람직하다. 본 발명의 고분자 화합물의 배합비가 이보다 적으면, 레지스트 재료로서 바람직한 성능을 얻을 수 없는 경우가 있다. 상기한 배합 비율을 적절하게 변화시킴으로써 레지스트 재료의 성능을 조정할 수 있다.

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

본 발명의 레지스트 재료에는 용해 제어제를 더 첨가할 수 있다. 용해 제어제로는 평균 분자량이 100 내지 1,000, 바람직하게는 150 내지 800이고, 동시에 분자 내에 페놀성 수산기를 2개 이상 포함하는 화합물의 상기 페놀성 수산기의 수소 원자가 산불안정기에 의해 전체적으로 평균 0 내지 100 몰%의 비율로 치환된 화합물 또는 분자 내에 카르복시기를 갖는 화합물의 상기 카르복시기의 수소 원자가 산불안정기에 의해 전체적으로 평균 50 내지 100 몰%의 비율로 치환된 화합물을 배합한다.

또한, 페놀성 수산기 중 수소 원자의 산불안정기에 의한 치환율은 평균적으로 페놀성 수산기 전체의 0 몰% 이상, 바람직하게는 30 몰% 이상이며, 그 상한은 100 몰%, 보다 바람직하게는 80 몰%이다. 카르복시기 중 수소 원자의 산불안정기에 의한 치환율은 평균적으로 카르복시기 전체의 50 몰% 이상, 바람직하게는 70 몰% 이상이며, 그 상한은 100 몰%이다.

이 경우, 이러한 페놀성 수산기를 2개 이상 갖는 화합물 또는 카르복시기를 갖는 화합물로는, 하기 화학식 (D1) 내지 (D14)로 표시되는 것이 바람직하다.

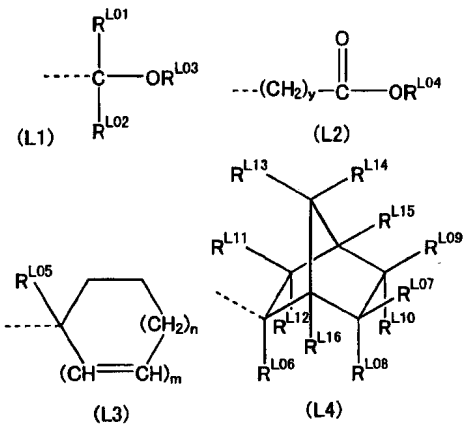


단, 식 중, R^{201} , R^{202} 는 각각 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, R^{203} 은 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬기 또는 알케닐기, 또는 $-(R^{207})_hCOOH$ 를 나타내고,

R²⁰⁴는 -(CH₂)_i- (i=2 내지 10), 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰닐기, 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, R²⁰⁵는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰닐기, 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, R²⁰⁶은 수소 원자, 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬기, 알케닐기, 또는 각각 수산기로 치환된 페닐기 또는 나프틸기를 나타내고, R²⁰⁷은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상 알킬렌기를 나타내고, R²⁰⁸은 수소 원자 또는 수산기를 나타내고, j는 0 내지 5의 정수이고, u, h는 0 또는 1이며, s, t, s', t', s'', t''는 각각 s+t=8, s'+t'=5, s''+t''=4를 만족하고, 동시에 각 페닐 골격 중에 한개 이상의 수산기를 갖는 수이며, a는 화학식 (D8), (D9)의 화합물의 분자량을 100 내지 1,000으로 하는 수이다.

상기 식 중 R²⁰¹, R²⁰²로는, 예를 들면 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 프로필기, 에틸닐기, 시클로헥실기, R²⁰³으로는 예를 들면 R²⁰¹, R²⁰²와 동일한 것, 또는 -COOH, -CH₂COOH, R²⁰⁴로는 예를 들면 에틸렌기, 페닐렌기, 카르보닐기, 술폰닐기, 산소 원자, 황 원자 등, R²⁰⁵로는 예를 들면 메틸렌기, 또는 R²⁰⁴와 동일한 것, R²⁰⁶으로는 예를 들면 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 프로필기, 에틸닐기, 시클로헥실기, 각각 수산기로 치환된 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

용해 제어제의 산불안정기로는 여러가지 사용할 수 있지만, 하기 화학식 (L1) 내지 (L4)로 표시되는 기, 탄소수 4 내지 20의 3급 알킬기, 각 알킬기의 탄소수가 각각 1 내지 6인 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 등을 들 수 있다.



식 중, R^{L01}, R^{L02}는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, R^{L03}은 산소 원자 등의 헤테로 원자를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 18의 1가 탄화수소기를 나타내고, R^{L01}과 R^{L02}, R^{L01}과 R^{L03}, R^{L02}와 R^{L03}은 결합하여 환을 형성할 수도 있으며, 환을 형성하는 경우 R^{L01}, R^{L02}, R^{L03}은 각각 탄소수 1 내지 18의 직쇄상 또는 분지상 알킬렌기를 나타내고, R^{L04}는 탄소수 4 내지 20의 3급 알킬기, 각 알킬기가 각각 탄소수 1 내지 6의 트리알킬실릴기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 또는 상기 화학식 (L1)로 표시되는 기를 나타내고, R^{L05}는 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기 또는 치환될 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R^{L06}은 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기 또는 치환될 수도 있는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R^{L07} 내지 R^{L16}은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 탄소수 1 내지 15의 1가 탄화수소기를 나타내고, R^{L07} 내지 R^{L16}은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있으며, 그 경우 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 탄소수 1 내지 15의 2가 탄화수소기를 나타내고, 또한, R^{L07} 내지 R^{L16}은 인접하는 탄소에 결합하는 것들이 서로 직접 결합하여 이중 결합을 형성할 수도 있으며, y는 0 내지 6의 정수이고, m은 0 또는 1, n은 0, 1, 2, 3 중 어느 하나이되, 2m+n=2 또는 3을 만족하는 수이다.

또한 각각의 기의 구체예에 대해서는 상기의 설명과 동일하다.

상기 용해 제어제의 배합량은 베이스 수지 100 중량부에 대하여 0 내지 50 중량부, 바람직하게는 0 내지 40 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 30 중량부이며, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 배합량이 50 중량부를 초과하면 페턴의 막 감소가 발생하여 해상도가 저하되는 경우가 있다.

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

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

염기성 화합물로는 산발생체로부터 발생하는 산이 레지스트막 중에 확산할 때의 확산 속도를 억제할 수 있는 화합물이 적합하다. 염기성 화합물 배합에 의해 레지스트막 중에서의 산의 확산 속도가 억제되어 해상도가 향상하고, 노광 후의 감도 변화를 억제하거나 기판 및 환경 의존성을 적게 하여 노광 여유도 및 패턴 프로파일 등을 향상시킬 수 있다.

이러한 염기성 화합물로는, 1급, 2급, 3급의 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환 아민류, 카르복시기를 갖는 질소 함유 화합물, 술포닐기를 갖는 질소 함유 화합물, 수산기를 갖는 질소 함유 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 질소 함유 화합물, 알코올성 질소 함유 화합물, 아마이드 유도체, 이미드 유도체 등을 들 수 있다.

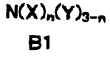
구체적으로는 1급의 지방족 아민류로서, 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, sec-부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, tert-아밀아민, 시클로펜틸아민, 헥실아민, 시클로헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 도데실아민, 세틸아민, 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 테트라에틸렌펜타민 등이 예시되고, 2급의 지방족 아민류로서 디메틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디이소프로필아민, 디-n-부틸아민, 디이소부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디펜틸아민, 디시클로펜틸아민, 디헥실아민, 디시클로헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디도데실아민, 디세틸아민, N,N-디메틸메틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디메틸테트라에틸렌펜타민 등이 예시되고, 3급의 지방족 아민류로서 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 등이 예시된다.

또한, 혼성 아민류로는, 예를 들면 디메틸에틸아민, 메틸에틸프로필아민, 벤질아민, 페넬아민, 벤질디메틸아민 등이 예시된다. 방향족 아민류 및 복소환 아민류의 구체예로는 아닐린 유도체 (예를 들면 아닐린, N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, N-프로필아닐린, N,N-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 에틸아닐린, 프로필아닐린, 트리메틸아닐린, 2-니트로아닐린, 3-니트로아닐린, 4-니트로아닐린, 2,4-디니트로아닐린, 2,6-디니트로아닐린, 3,5-디니트로아닐린, N,N-디메틸톨루이딘 등), 디페닐(p-톨릴)아민, 메틸디페닐아민, 트리페닐아민, 페닐렌디아민, 나프틸아민, 디아미노나프탈렌, 피롤 유도체 (예를 들면 피롤, 2H-피롤, 1-메틸피롤, 2,4-디메틸피롤, 2,5-디메틸피롤, N-메틸피롤 등), 옥사졸 유도체 (예를 들면 옥사졸, 이소옥사졸 등), 티아졸 유도체 (예를 들면 티아졸, 이소티아졸 등), 이미다졸 유도체 (예를 들면 이미다졸, 4-메틸이미다졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸 등), 피라졸 유도체, 푸라잔 유도체, 피롤린 유도체 (예를 들면 피롤린, 2-메틸-1-피롤린 등), 피롤리딘 유도체 (예를 들면 피롤리딘, N-메틸피롤리딘, 피롤리딘논, N-메틸피롤리돈 등), 이미다졸린 유도체, 이미다졸리딘 유도체, 피리딘 유도체 (예를 들면 피리딘, 메틸피리딘, 에틸피리딘, 프로필피리딘, 부틸피리딘, 4-(1-부틸펜틸)피리딘, 디메틸피리딘, 트리메틸피리딘, 트리에틸피리딘, 페닐피리딘, 3-메틸-2-페닐피리딘, 4-tert-부틸피리딘, 디페닐피리딘, 벤질피리딘, 메톡시피리딘, 부톡시피리딘, 디메톡시피리딘, 1-메틸-2-피리돈, 4-피롤리디노피리딘, 1-메틸-4-페닐피리딘, 2-(1-에틸프로필)피리딘, 아미노피리딘, 디메틸아미노피리딘 등), 피리다진 유도체, 피리미딘 유도체, 피라진 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸리딘 유도체, 피페리딘 유도체, 피페라진 유도체, 모르폴린 유도체, 인돌 유도체, 이소인돌 유도체, 1H-인다졸 유도체, 인돌린 유도체, 퀴놀린 유도체 (예를 들면 퀴놀린, 3-퀴놀린 카르보니트릴 등), 이소퀴놀린 유도체, 신놀린 유도체, 퀴나졸린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 프탈라진 유도체, 푸린 유도체, 프테리딘 유도체, 카르바졸 유도체, 페난트리딘 유도체, 아크리딘 유도체, 페나딘 유도체, 1,10-페난트롤린 유도체, 아데닌 유도체, 아데노신 유도체, 구아닌 유도체, 구아노신 유도체, 우라실 유도체, 우리딘 유도체 등이 예시된다.

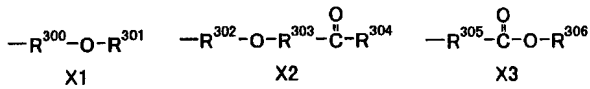
또한, 카르복시기를 갖는 질소 함유 화합물로는, 예를 들면 아미노벤조산, 인돌카르복산, 아미노산 유도체 (예를 들면 니코틴산, 알라닌, 아르기닌, 아스파라긴산, 글루타민산, 글리신, 히스티딘, 이소로이신, 글리실로이신, 로이신, 메틸오닌, 페닐알라닌, 트레오닌, 리진, 3-아미노피라진-2-카르복산, 메톡시알라닌) 등이 예시되고, 술포닐기를 갖는 질소 함유 화합물로는 3-피리딘술포산, p-톨루엔술포산 피리디늄 등이 예시되며, 수산기를 갖는 질소 함유 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 질소 함유 화합물, 알코올성 질소 함유 화합물로는 2-히드록시피리딘, 아미노크레졸, 2,4-퀴놀린디올, 3-인돌메탄올히드레이트, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, 트리이소프로판올아민, 2,2'-이미노디에탄올, 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 4-(2-히드록시에틸)모르폴린, 2-(2-히드록시에틸)피리딘, 1-(2-히드록시에틸)피페라진, 1-[2-(2-히드록시에톡시)에틸]피페라진, 피페리딘에탄올, 1-(2-히드록시에틸)피롤리딘, 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리디논, 3-피페리디노-1,2-프로판디올, 3-피롤리디노-

1,2-프로판디올, 8-히드록시유롤리딘, 3-퀴누클리딘올, 3-트로판올, 1-메틸-2-피롤리딘에탄올, 1-아지리딘에탄올, N-(2-히드록시에틸)프탈이미드, N-(2-히드록시에틸)이소니코틴아미드 등이 예시된다. 아미드 유도체로는 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드, 벤즈아미드 등이 예시된다. 이미드 유도체로는 프탈이미드, 숙신이미드, 말레이미드 등이 예시된다.

또한, 하기 화학식 (B1)으로 표시되는 염기성 화합물로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 배합할 수 있다.



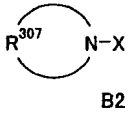
식 중, n=1, 2 또는 3이고, Y는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, 수산기 또는 에테르 구조를 포함할 수도 있으며, X는 각각 독립적으로 하기 화학식 (X1) 내지 (X3)으로 표시되는 기를 나타내고, 두개 또는 세개의 X가 결합하여 환을 형성할 수도 있다.



식 중 R³⁰⁰, R³⁰², R³⁰⁵는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상 알킬렌기를 나타내고, R³⁰¹, R³⁰⁴는 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기를 나타내고, 히드록시기, 에테르 구조, 에스테르 구조 또는 락톤환을 한 개 또는 여러개 포함할 수도 있으며, R³⁰³은 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상 알킬렌기를 나타낸다.

상기 화학식 (B1)로 표시되는 염기성 화합물로는 구체적으로, 트리스(2-메톡시메톡시에틸)아민, 트리스{2-(2-메톡시메톡시)에틸}아민, 트리스{2-(2-메톡시메톡시메톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-메톡시메톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-메톡시메톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-메톡시프로폭시)에틸}아민, 트리스[2-{2-(2-히드록시메톡시)메톡시}에틸]아민, 4,7,13,16,21,24-헥사옥사-1,10-디아자비시클로[8.8.8]헥사코산, 4,7,13,18-테트라옥사-1,10-디아자비시클로[8.5.5]에이코산, 1,4,10,13-테트라옥사-7,16-디아자비시클로옥타데칸, 1-아자-12-클라운-4,1-아자-15-클라운-5,1-아자-18-클라운-6, 트리스(2-포르밀옥시에틸)아민, 트리스(2-아세톡시에틸)아민, 트리스(2-프로피오닐옥시에틸)아민, 트리스(2-부틸옥시에틸)아민, 트리스(2-이소부틸옥시에틸)아민, 트리스(2-발레릴옥시에틸)아민, 트리스(2-피발로일옥시에틸)아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)2-(아세톡시아세톡시)에틸아민, 트리스(2-메톡시카르보닐옥시에틸)아민, 트리스(2-tert-부톡시카르보닐옥시에틸)아민, 트리스[2-(2-옥소프로폭시)에틸]아민, 트리스[2-(메톡시카르보닐메틸)옥시에틸]아민, 트리스[2-(tert-부톡시카르보닐메틸옥시)에틸]아민, 트리스[2-(시클로헥실옥시카르보닐메틸옥시)에틸]아민, 트리스(2-메톡시카르보닐)아민, 트리스(2-메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)2-(메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)2-(메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)2-(메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)2-(메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)2-(2-메톡시메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)2-(2-아세톡시메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)2-(2-히드록시메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)2-(2-아세톡시메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)2-[(메톡시카르보닐)메톡시카르보닐]에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)2-[(메톡시카르보닐)메톡시카르보닐]에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)2-(2-옥소프로폭시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시메틸)2-(2-옥소프로폭시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)2-(테트라히드로푸르푸릴옥시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)2-(테트라히드로푸르푸릴옥시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)2-[(2-옥소테트라히드로푸란-3-일)옥시카르보닐]에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸) 2-[(2-옥소테트라히드로푸란-3-일)옥시카르보닐]에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)2-(4-히드록시부톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)2-(4-포르밀옥시부톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)2-(2-포르밀옥시메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-메톡시에틸)2-(메톡시카르보닐)에틸아민, N-(2-히드록시에틸)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(2-아세톡시에틸)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(2-히드록시에틸)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(2-아세톡시에틸)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(3-히드록시-1-프로필)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(3-아세톡시-1-프로필)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(2-메톡시에틸)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-부틸비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-부틸비스[2-(2-메톡시메톡시카르보닐)에틸]아민, N-메틸비스(2-아세톡시에틸)아민, N-에틸비스(2-아세톡시에틸)아민, N-메틸비스(2-피발로일옥시옥시에틸)아민, N-에틸비스[2-(메톡시카르보닐옥시)에틸]아민, N-에틸비스[2-(tert-부톡시카르보닐옥시)에틸]아민, 트리스(메톡시카르보닐메틸)아민, 트리스(메톡시카르보닐메틸)아민, N-부틸비스(메톡시카르보닐메틸)아민, N-헥실비스(메톡시카르보닐메틸)아민, β-(디에틸아미노)-δ-발레로락톤 등을 예시할 수 있다.

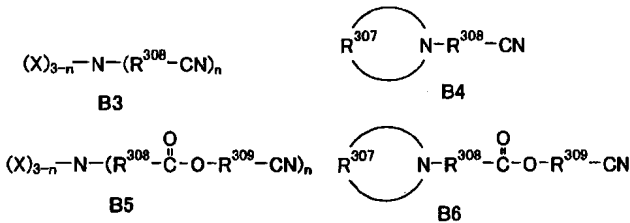
또한, 하기 화학식 (B2)로 표시되는 환상 구조를 갖는 염기성 화합물로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 배합할 수도 있다.



식 중, X는 상기와 동일하며, R³⁰⁷은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 알킬렌기이고, 카르보닐기, 에테르 구조, 에스테르 구조 또는 술폰드 구조를 1 개 또는 여러개 포함하고 있을 수도 있다.

상기 화학식 (B2)로 표시되는 환상 구조를 갖는 염기성 화합물로는 구체적으로 1-[2-(메톡시메톡시)에틸]피롤리딘, 1-[2-(메톡시메톡시)에틸]피페리딘, 4-[2-(메톡시메톡시)에틸]모르폴린, 1-[2-[(2-메톡시에톡시)메톡시]에틸]피롤리딘, 1-[2-[(2-메톡시에톡시)메톡시]에틸]피페리딘, 4-[2-[(2-메톡시에톡시)메톡시]에틸]모르폴린, 아세트산2-(1-피롤리디닐)에틸, 아세트산2-피페리디노에틸, 아세트산2-모르폴리노에틸, 포름산2-(1-피롤리디닐)에틸, 프로피온산2-피페리디노에틸, 아세트시아세트산2-모르폴리노에틸, 메톡시아세트산2-(1-피롤리디닐)에틸, 4-[2-(메톡시카르보닐옥시)에틸]모르폴린, 1-[2-(t-부톡시카르보닐옥시)에틸]피페리딘, 4-[2-(2-메톡시에톡시카르보닐옥시)에틸]모르폴린, 3-(1-피롤리디닐)프로피온산메틸, 3-피페리디노프로피온산메틸, 3-모르폴리노프로피온산메틸, 3-(티오모르폴리노)프로피온산메틸, 2-메틸-3-(1-피롤리디닐)프로피온산메틸, 3-모르폴리노프로피온산에틸, 3-피페리디노프로피온산메톡시카르보닐메틸, 3-(1-피롤리디닐)프로피온산2-히드록시에틸, 3-모르폴리노프로피온산2-아세트시에틸, 3-(1-피롤리디닐)프로피온산2-옥소테트라히드로푸란-3-일, 3-모르폴리노프로피온산테트라히드로푸르푸릴, 3-피페리디노프로피온산글리시딜, 3-모르폴리노프로피온산2-메톡시에틸, 3-(1-피롤리디닐)프로피온산2-(2-메톡시에톡시)에틸, 3-모르폴리노프로피온산부틸, 3-피페리디노프로피온산시클로헥실, α-(1-피롤리디닐)메틸-γ-부티로락톤, β-피페리디노-γ-부티로락톤, β-모르폴리노-δ-발레로락톤, 1-피롤리디닐아세트산메틸, 피페리디노아세트산메틸, 모르폴리노아세트산메틸, 티오모르폴리노아세트산메틸, 1-피롤리디닐아세트산에틸, 모르폴리노아세트산2-메톡시에틸 등을 예시할 수 있다.

또한, 하기 화학식 (B3) 내지 (B6)으로 표시되는 시아노기를 갖는 염기성 화합물로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 배합할 수도 있다.



식 중, X, R³⁰⁷, n은 상기와 동일하며, R³⁰⁸, R³⁰⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상 알킬렌기이다.

상기 화학식 (B3) 내지 (B6)으로 표시되는 시아노기를 갖는 염기성 화합물로는 구체적으로 3-(디에틸아미노)프로피오노니트릴, N,N-비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N,N-비스(2-아세트시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N,N-비스(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N,N-비스[2-(메톡시메톡시)에틸]-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피온산메틸, N-(2-시아노에틸)-N-(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피온산메틸, N-(2-아세트시에틸)-N-(2-시아노에틸)-3-아미노프로피온산메틸, N-(2-시아노에틸)-N-에틸-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-아세트시에틸)-N-(2-시아노에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-(2-포르밀옥시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-[2-(메톡시메톡시)에틸]-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-(3-히드록시-1-프로필)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(3-아세트시-1-프로필)-N-(2-시아노에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-(3-포르밀옥시-1-프로필)-3-아미노프로피오노니트릴, N-(2-시아노에틸)-N-테트라히드로푸르푸릴-3-아미노프로피오노니트릴, N,N-비스(2-시아노에틸)-3-아미노프로피오노니트릴, 디에틸아미노아세트니트릴, N,N-비스(2-히드록시에틸)아미노아세트니트릴, N,N-비스(2-아세트시에틸)아미노아세트니트릴, N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)아미노아세트니트릴, N,N-비스(2-메톡시에틸)아미노아세트니트릴, N,N-비스[2-(메톡시메톡시)에틸]아

미노아세토니트릴, N-시아노메틸-N-(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피온산메틸, N-시아노메틸-N-(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피온산메틸, N-(2-아세톡시에틸)-N-시아노메틸-3-아미노프로피온산메틸, N-시아노메틸-N-(2-히드록시에틸)아미노아세토니트릴, N-(2-아세톡시에틸)-N-(시아노메틸)아미노아세토니트릴, N-시아노메틸-N-(2-포르밀옥시에틸)아미노아세토니트릴, N-시아노메틸-N-(2-메톡시메톡시)에틸]아미노아세토니트릴, N-(시아노메틸)-N-(3-히드록시-1-프로필)아미노아세토니트릴, N-(3-아세톡시-1-프로필)-N-(시아노메틸)아미노아세토니트릴, N-시아노메틸-N-(3-포르밀옥시-1-프로필)아미노아세토니트릴, N,N-비스(시아노메틸)아미노아세토니트릴, 1-피롤리딘프로피오노니트릴, 1-피페리딘프로피오노니트릴, 4-모르폴린프로피오노니트릴, 1-피롤리딘아세토니트릴, 1-피페리딘아세토니트릴, 4-모르폴린아세토니트릴, 3-디에틸아미노프로피온산시아노메틸, N,N-비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피온산시아노메틸, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-3-아미노프로피온산시아노메틸, N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)-3-아미노프로피온산시아노메틸, N,N-비스(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피온산시아노메틸, N,N-비스[2-(메톡시메톡시)에틸]-3-아미노프로피온산시아노메틸, 3-디에틸아미노프로피온산(2-시아노에틸), N,N-비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로피온산(2-시아노에틸), N,N-비스(2-아세톡시에틸)-3-아미노프로피온산(2-시아노에틸), N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)-3-아미노프로피온산(2-시아노에틸), N,N-비스(2-메톡시에틸)-3-아미노프로피온산(2-시아노에틸), N,N-비스[2-(메톡시메톡시)에틸]-3-아미노프로피온산(2-시아노에틸), 1-피롤리딘프로피온산시아노메틸, 1-피페리딘프로피온산시아노메틸, 4-모르폴린프로피온산시아노메틸, 1-피롤리딘프로피온산(2-시아노에틸), 1-피페리딘프로피온산(2-시아노에틸), 4-모르폴린프로피온산(2-시아노에틸) 등을 예시할 수 있다.

상기 염기성 화합물의 배합량은 산발생제 1 중량부에 대하여 0.001 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 1 중량부이다. 배합량이 0.001 중량부 미만이면 첨가제로서의 효과를 충분히 얻지 못하는 경우가 있고, 10 중량부를 초과하면 해상도 및 감도가 저하되는 경우가 있다.

또한, 본 발명의 레지스트 재료에는 분자 내에 ≡C-COOH로 표시되는 기를 갖는 화합물을 배합할 수 있다.

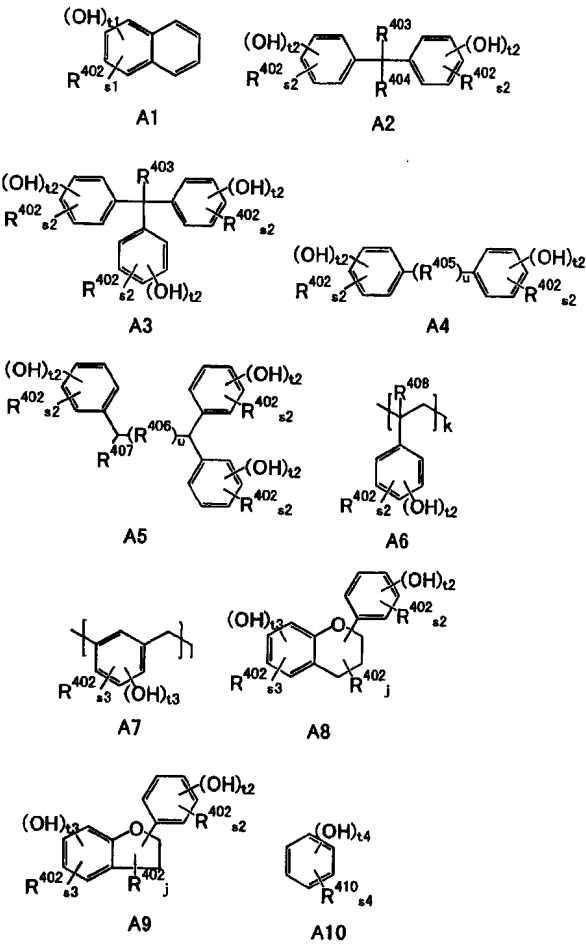
분자 내에 ≡C-COOH로 표시되는 기를 갖는 화합물로는 예를 들어 하기 I 군 및 II 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화합물을 사용할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 본 성분의 배합에 의해, 레지스트의 PED 안정성이 향상되고, 질화막 기판 상에서의 엣지 조도(edge roughness)가 개선되는 것이다.

[I 군]

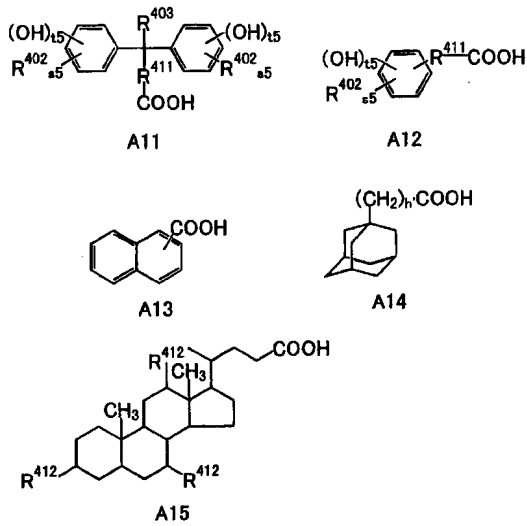
하기 화학식 (A1) 내지 (A10)으로 표시되는 화합물의 페놀성 수산기의 수소 원자 중 일부 또는 전부를 -R⁴⁰¹-COOH (R⁴⁰¹은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상 알킬렌기)에 의해 치환하여 이루어지고, 동시에 분자 중의 페놀성 수산기 (C)와 ≡C-COOH로 표시되는 기 (D)와의 몰 비율이 C/(C+D)=0.1 내지 1.0인 화합물.

[II 군]

하기 화학식 (A11) 내지 (A15)로 표시되는 화합물.

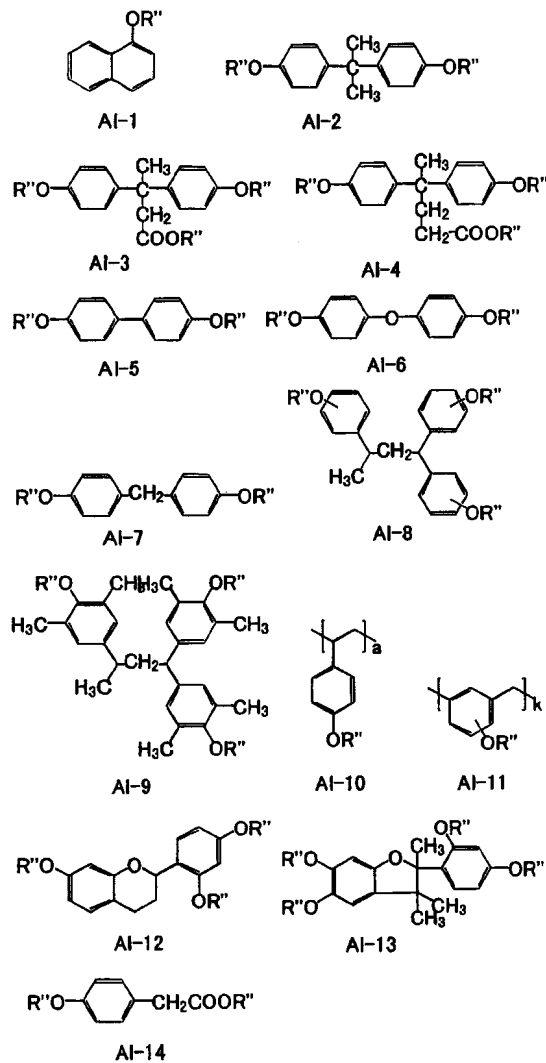


식 중, R^{408} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{402} , R^{403} 은 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, R^{404} 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬기 또는 알케닐기, 또는 $-(R^{409})_h-COOR'$ 기 (R' 는 수소 원자 또는 $-R^{409}-COOH$)를 나타내고, R^{405} 는 $-(CH_2)_i-$ ($i=2$ 내지 10), 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰닐기. 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, R^{406} 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 카르보닐기, 술폰닐기, 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, R^{407} 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬기, 알케닐기, 각각 수산기로 치환된 페닐기 또는 나프틸기를 나타내고, R^{409} 는 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상 알킬렌기를 나타내고, R^{410} 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상 알킬기 또는 알케닐기 또는 $-R^{411}-COOH$ 기를 나타내고, R^{411} 은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상 알킬렌기를 나타내고, j 는 0 내지 5의 정수이고, u, h 는 0 또는 1이며, $s_1, t_1, s_2, t_2, s_3, t_3, s_4, t_4$ 는 각각 $s_1+t_1=8, s_2+t_2=5, s_3+t_3=4, s_4+t_4=6$ 을 만족하고, 동시에 각 페닐 골격 중에 한개 이상의 수산기를 갖는 수이고, κ 는 화학식 (A6)의 화합물을 중량 평균 분자량 1,000 내지 5,000으로 하는 수이며, λ 는 화학식 (A7)의 화합물을 중량 평균 분자량 1,000 내지 10,000으로 하는 수이다.

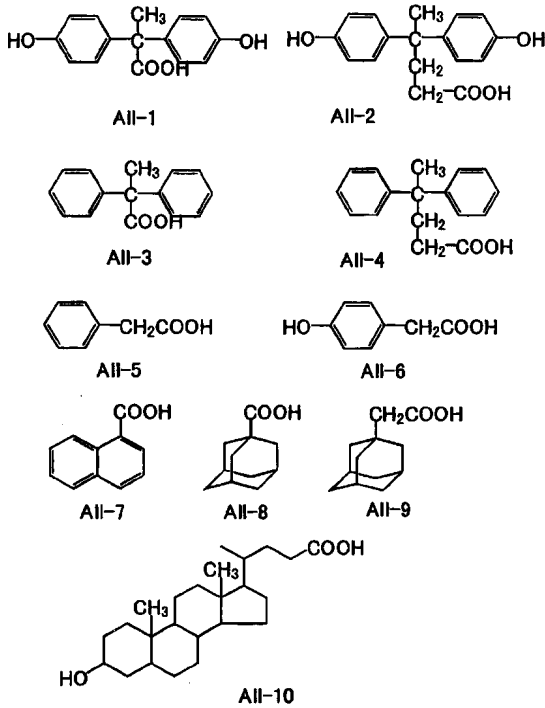


식 중, R^{402} , R^{403} , R^{411} 은 상기와 동일한 의미를 나타내고, R^{412} 는 수소 원자 또는 수산기를 나타내며, s_5 , t_5 는 $s_5 \geq 0$, $t_5 \geq 0$ 이고, $s_5 + t_5 = 5$ 를 만족하는 수이며, h '는 0 또는 1이다.

본 성분으로서, 구체적으로는 하기 화학식 (AI-1) 내지 (AI-14) 및 (AII-1) 내지 (AII-10)으로 표시되는 화합물을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.



R''는 수소 원자 또는 CH₂COOH기를 나타내고, 각 화합물에 있어서 R''의 10 내지 100 몰%는 CH₂COOH기이며, α, κ는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

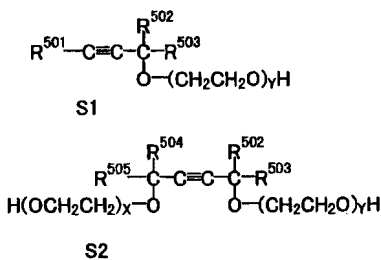


또한, 상기 분자 내에 ≡C-COOH로 표시되는 기를 갖는 화합물은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

상기 분자 내에 ≡C-COOH로 표시되는 기를 갖는 화합물의 첨가량은, 베이스 수지 100 중량부에 대하여 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2 중량부이다. 5 중량부보다 많으면 레지스트 재료의 해상성이 저하되는 경우가 있다.

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

아세틸렌 알코올 유도체로는 하기 화학식 (S1), (S2)로 표시되는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.



식 중, R⁵⁰¹, R⁵⁰², R⁵⁰³, R⁵⁰⁴, R⁵⁰⁵는 각각 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기이고, X, Y는 0 또는 정수를 나타내며, 하기 0 ≤ X ≤ 30, 0 ≤ Y ≤ 30, 0 ≤ X + Y ≤ 40의 식을 만족한다.

아세틸렌 알코올 유도체로서 바람직하게는, 서피놀 61, 서피놀 82, 서피놀 104, 서피놀 104E, 서피놀 104H, 서피놀 104A, 서피놀 TG, 서피놀 PC, 서피놀 440, 서피놀 465, 서피놀 485 (Air Products and Chemicals Inc. 제조), 서피놀 E1004 (닛신 가가꾸 고교 (주) 제조) 등을 들 수 있다.

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

본 발명의 레지스트 재료에는 상기 성분 이외에 임의 성분으로서 도포성을 향상시키기 위해서 관용되고 있는 계면활성제를 첨가할 수 있다. 또한, 임의 성분의 첨가량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 통상량으로 할 수 있다.

여기에서, 계면활성제로는 비이온성의 것이 바람직하며, 퍼플루오로알킬폴리옥시에틸렌에탄올, 불소화 알킬에스테르, 퍼플루오로알킬아민옥시드, 퍼플루오로알킬 EO 부가물, 불소 함유 오르가노실록산계 화합물 등을 들 수 있다. 예를 들면 플로우라이드 "FC-430", "FC-431" (모두 스미또모 쓰리엠(주) 제조), 서프론 "S-141", "S-145" "KH-10", "KH-20", "KH-30", "KH-40" (모두 아사히 글라스(주) 제조), 유니다인 "DS-401", "DS-403", "DS-451" (모두 다이킨 고교(주) 제조), 메가팩 "F-8151" (다이닛본 잉크 고교(주) 제조), "X-70-092", "X-70-093" (모두 신에쯔 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다. 바람직하게는 플로우라이드 "FC-430" (스미또모 쓰리엠(주) 제조), "KH-20", "KH-30", (모두 아사히 글라스(주) 제조) "X-70-093" (신에쯔 가가꾸 고교(주) 제조)를 들 수 있다.

본 발명의 레지스트 재료를 사용하여 패턴을 형성하기 위해서는 공지된 리소그래피 기술을 채용하여 행할 수 있으며, 예를 들어 실리콘 웨이퍼 등의 기판 상에 스핀 코팅 등의 방법으로 막 두께가 0.2 내지 2.0 μm 가 되도록 도포하고, 이것을 핫 플레이트상에서 60 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 1 내지 10분간, 바람직하게는 80 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 로 1 내지 5분간 예비 베이킹한다. 이어서, 목적하는 패턴을 형성하기 위한 마스크를 상기한 레지스트막 상에 덮고, 원자외선, 엑시머 레이저, X 선 등의 고에너지선 또는 전자선을 노광량 1 내지 200 mJ/cm^2 정도, 바람직하게는 5 내지 100 mJ/cm^2 정도가 되도록 조사한 후, 핫 플레이트 상에서 60 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 1 내지 5분 동안, 바람직하게는 80 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 로 1 내지 3분 동안, 노광후 베이킹 (PEB)한다. 또한, 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 2 내지 3 중량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 (TMAH) 등의 알칼리 수용액의 현상액을 사용하여 0.1 내지 3분 동안, 바람직하게는 0.5 내지 2분 동안 침지 (dip)법, 퍼들 (puddle)법, 스프레이 (spray)법 등의 통상법에 따라 현상함으로써 기판 상에 목적하는 패턴을 형성한다. 또한, 본 발명의 재료는 특히 고에너지선 중에서도 248 내지 193 nm의 원자외선 또는 엑시머 레이저, X 선 및 전자선에 의한 미세 패턴닝에 최적이다. 또한, 상기 범위가 상한 및 하한에서 벗어나는 경우에는 목적한 패턴을 얻지 못하는 경우가 있다.

<실시예>

이하, 합성에 및 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예로 제한되는 것은 아니다.

<합성예>

본 발명의 고분자 화합물을 이하에 나타내는 처방으로 합성하였다.

<합성예 1>

중합체 1의 합성

104.0 g의 메타크릴산2-에틸-2-노르보르닐, 118.0 g의 메타크릴산3-히드록시-1-아다만틸, 1.40 g의 2-머캅토에탄올 및 555.0 g의 테트라히드로푸란을 혼합하였다. 이 반응 혼합물을 60 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하고, 3.28 g의 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 첨가하여, 60 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하면서 15 시간 동안 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 500 ml의 아세톤에 용해하여, 10 L의 이소프로필알코올에 세차게 교반하면서 적하하였다. 발생된 고형물을 여과하여, 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15 시간 진공 건조하였더니 하기 화학식 중합체 1로 표시되는 백색 분말 고체상의 고분자 화합물이 얻어졌다. 수량은 193.1 g, 수율은 87.0 %이었다. 또한, Mw는 폴리스티렌 환산의 GPC를 이용하여 측정한 중량 평균 분자량을 나타낸다.

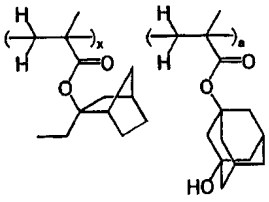
<합성예 2 내지 12>

중합체 2 내지 12의 합성

상기와 동일하게 하거나, 또는 공지된 방법을 사용하여 중합체 2 내지 12를 합성하였다.

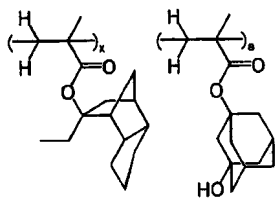
(중합체 1)

($x=0.50$, $a=0.50$, $M_w=8,200$)



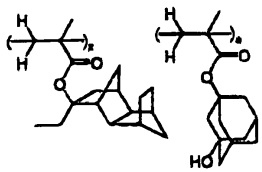
(중합체 2)

($x=0.50$, $a=0.50$, $M_w=8,100$)



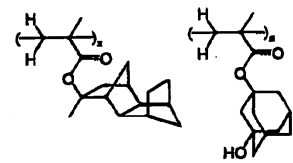
(중합체 3)

($x=0.50$, $a=0.50$, $M_w=8,500$)



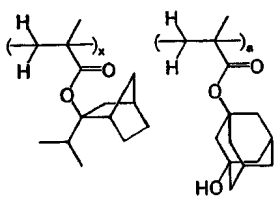
(중합체 4)

($x=0.50$, $a=0.50$, $M_w=8,400$)



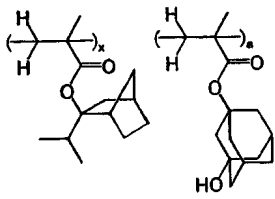
(중합체 5)

($x=0.50$, $a=0.50$, $M_w=7,600$)



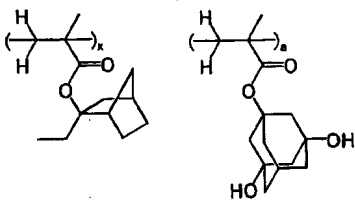
(중합체 6)

(x=0.50, a=0.50, Mw=7,800)



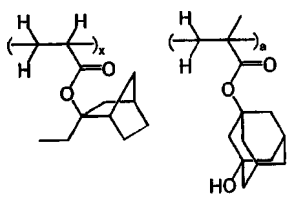
(중합체 7)

(x=0.50, a=0.50, Mw=7,700)



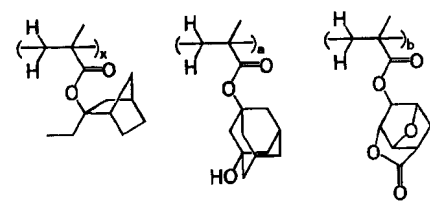
(중합체 8)

(x=0.40, a=0.60, Mw=8,500)



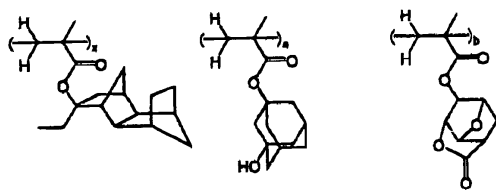
(중합체 9)

(x=0.40, a=0.30, b=0.3, Mw=8,200)



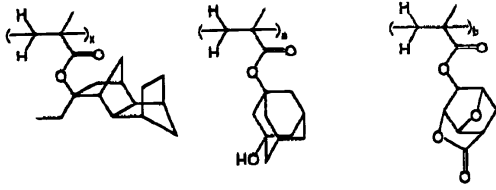
(중합체 10)

(x=0.30, a=0.25, b=0.45, Mw=9,500)



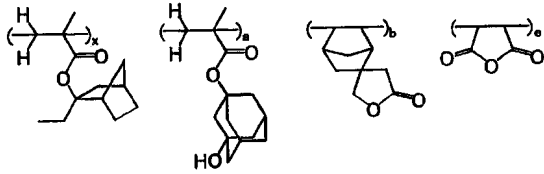
(중합체 11)

(x=0.30, a=0.35, b=0.35, Mw=8,500)



(중합체 12)

(x=0.30, a=0.30, b=0.20, c=0.20, Mw=7,100)



<실시예>

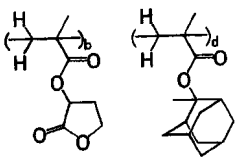
본 발명의 고분자 화합물에 대해서 베이스 수지로서 레지스트 재료에 배합하였을 때의 해상성 평가를 하였다.

<실시예 1 내지 23 및 비교예 1 내지 6>

상기 식으로 표시되는 중합체 (중합체 1 내지 12) 및 비교예로서 하기 화학식으로 표시되는 중합체(중합체 13 내지 16)을 베이스 수지로 하고, 산발생제, 염기성 화합물, 및 용매를 표 1 및 표 2에 나타난 조성으로 혼합하였다. 이어서, 이들을 테프론(등록상표)제 필터 (공경 0.2 μm)로 여과하고 레지스트 재료로 하였다.

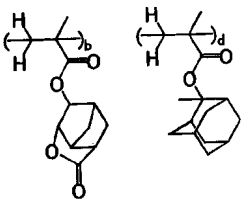
(중합체 9)

(b=0.50, c=0.50 Mw=8,100)



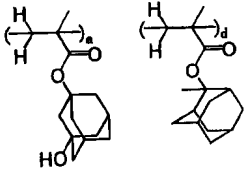
(중합체 10)

(b=0.50, c=0.50 Mw=8,500)



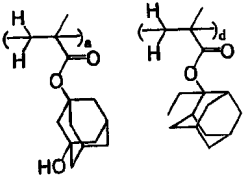
(중합체 11)

(b=0.50, c=0.50 Mw=7,800)



(중합체 12)

(b=0.50, c=0.50 Mw=8,200)



레지스트액을 반사 방지막(닛산 화학사 제조 ARC 25.77 nm)를 도포한 실리콘웨이퍼상에 회전 도포하고, 130 °C에서 60 초 동안 열처리하여, 두께 375 nm의 레지스트막을 형성하였다. 이것을 ArF 액시머 레이저스테퍼(니콘사 제조, NA=0.55)를 이용하여 노광하고 110 °C 내지 130 °C에서 60초 동안 열처리한 후, 2.38 중량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 이용하여 60초 동안 퍼들 현상을 행하여, 1:1의 라인앤드스페이스 패턴을 형성하였다. 현상이 종료된 웨이퍼를 절단한 것을 단면 SEM(주사형 전자 현미경)으로 관찰하여, 0.20 μm의 라인앤드스페이스를 1:1로 해상하는 노광량(최적 노광량= Eop, mJ/cm²)에서 분리하고 있는 라인앤드스페이스의 최소선폭(μm)을 평가 레지스트의 해상도로 하였다. 또한, 이 때의 패턴의 형상의 양호함과 불량함을 각각 ○ 및 ×로 분류하였다.

실시예의 각 레지스트의 조성 및 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 비교예의 각 레지스트의 조성 및 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 표 1 및 표 2에서 산 발생제, 염기성 화합물 및 용매는 하기와 같다. 또한, 용매는 모두 KH-20(아사히 글라스(주)제조)를 0.01 중량% 포함하는 것을 이용하였다.

TPSTf:트리플루오로메탄술폰산트리페닐술포늄

TPSNf:노나플루오로부탄술폰산트리페닐술포늄

TEA :트리에탄올아민

TMMEA:트리스메톡시메톡시에틸아민

TMEMEA:트리스메톡시에톡시메톡시에틸아민

PGMEA:프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트

CyHO:시클로헥사논

[표 1]

실시예	수지 (중량부)	산발생제 (중 량부)	염기성 화합물 (중량부)	용매 (중량부)	PEB 온도 (°C)	최적 노광량 (mJ/cm ²)	해상도 (μm)	형상
1	중합체 1 (80)	TPSNf (1.090)	TEA (0.125)	CyHO (560)	110	20.0	0.16	○ (직사각형)
2	중합체 2 (80)	TPSNf (1.090)	TEA (0.125)	CyHO (560)	110	19.0	0.16	○ (직사각형)
3	중합체 3 (80)	TPSNf (1.090)	TEA (0.125)	CyHO (560)	110	18.0	0.16	○ (직사각형)

4	중합체 4 (80)	TPSNf (1.090)	TEA (0.125)	CyHO (560)	120	19.0	0.16	0 (직사각형)
5	중합체 5 (80)	TPSNf (1.090)	TEA (0.125)	CyHO (560)	110	17.0	0.16	0 (직사각형)
6	중합체 6 (80)	TPSNf (1.090)	TEA (0.125)	CyHO (560)	110	18.0	0.16	0 (직사각형)
7	중합체 7 (80)	TPSNf (1.090)	TEA (0.125)	CyHO (560)	110	21.0	0.16	0 (직사각형)
8	중합체 8 (80)	TPSNf (1.090)	TEA (0.125)	CyHO (560)	110	22.0	0.16	0 (직사각형)
9	중합체 9 (80)	TPSTf (1.090)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	110	21.0	0.15	0 (직사각형)
10	중합체 10 (80)	TPSTf (1.090)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	110	21.0	0.15	0 (직사각형)
11	중합체 11 (80)	TPSTf (1.090)	TEA (0.125)	PGMEA (480)	110	22.0	0.15	0 (직사각형)
12	중합체 12 (80)	TPSNf (1.090)	TEA (0.125)	CyHO (560)	110	26.0	0.17	0 (직사각형)
13	중합체 1 (80)	TPSTf (1.080)	TEA (0.125)	CyHO (560)	110	18.0	0.16	0 (직사각형)
14	중합체 1 (80)	TPSTf (1.080)	TMMEA (0.236)	CyHO (560)	110	19.0	0.16	0 (직사각형)
15	중합체 1 (80)	TPSTf (1.080)	TMMEA (0.347)	CyHO (560)	110	19.0	0.17	0 (직사각형)
16	중합체 1 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	CyHO (560)	110	21.0	0.15	0 (직사각형)
17	중합체 8 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	CyHO (560)	110	23.0	0.15	0 (직사각형)
18	중합체 9 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	110	23.0	0.15	0 (직사각형)
19	중합체 9 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	105	23.0	0.15	0 (직사각형)
20	중합체 9 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	115	23.0	0.15	0 (직사각형)
21	중합체 9 (80)	TPSNf (2.180)	TEA (0.250)	PGMEA (480)	115	20.0	0.14	0 (직사각형)
22	중합체 10 (80)	TPSNf (2.180)	TEA (0.250)	PGMEA (480)	115	21.0	0.14	0 (직사각형)
23	중합체 11 (80)	TPSNf (2.180)	TEA (0.250)	PGMEA (480)	115	22.0	0.14	0 (직사각형)

[표 2]

비교예	수지 (중량부)	산발생제 (중량부)	염기성 화합물 (중량부)	용매 (중량부)	PEB 온도 (°C)	최적 노광량 (mJ/cm ²)	해상도 (μm)	형상
1	중합체 13 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	PGMEA (480)	130	28.0	0.17	X (*1)
2	중합체 14 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	CyHO (560)	130	32.0	0.17	X (*1)
3	중합체 15 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	CyHO (560)	120	31.0	0.17	X (*1)
4	중합체 16 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	CyHO (560)	130	36.0	0.17	X (*1)
5	중합체 16 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	CyHO (560)	125	38.0	0.19	X (*1, *2)

6	중합체 16 (80)	TPSNf (1.090)	TMMEA (0.236)	CyHO (560)	135	34.0	0.17	X (*1)
*1 기판상에 이물이 있음								
*2 T-톱 형상								

표 1 및 2의 결과에서 본 발명의 레지스트 재료가 고감도이면서 고해상성이며, 가열 처리의 온도 의존성도 우수하다는 것이 확인되었다.

발명의 효과

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