



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월08일
(11) 등록번호 10-1535197
(24) 등록일자 2015년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 20/38 (2006.01) C07C 309/10 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7012134
(22) 출원일자(국제) 2011년10월05일
심사청구일자 2013년05월10일
(85) 번역문제출일자 2013년05월10일
(65) 공개번호 10-2013-0084666
(43) 공개일자 2013년07월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/072931
(87) 국제공개번호 WO 2012/050015
국제공개일자 2012년04월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-230238 2010년10월13일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090112587 A
KR1020080104392 A
KR1020080109621 A
JP2005196209 A

(73) 특허권자
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
(72) 발명자
다키하나 료조
일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이
2805, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠쟁큐
쇼 내
나리즈카 사토루
일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이
2805, 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠쟁큐
쇼 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 21 항

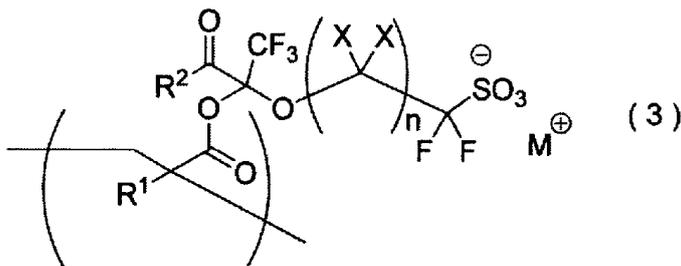
심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 중합성 함불소 술폰산염류, 함불소 술폰산염 수지, 레지스트 조성물 및 그것을 사용한 패턴 형성 방법

(57) 요약

본 발명에 의하면, 하기 일반식 (3)으로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 술폰산염 수지가 제공된다.

[화학식 147]



(식 중, X는 수소 원자 또는 불소 원자, n은 1~10의 정수. R¹은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R²는, R^AO, R^BCN 중 어느 하나를 나타낸다. M⁺는, 1가의 카티온을 나타낸다.)

당해 술폰산염 수지는, 측쇄에 술폰산 오염염을 구비하고 아니온이 수지 측에 고정되며, 프로필렌글리콜모노메틸 에테르아세테이트로의 용해도가 높은 레지스트 수지로서 바람직하게 사용된다.

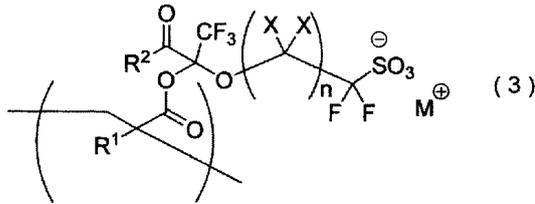
명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (3)으로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 술포산염 수지.

[화학식 130]



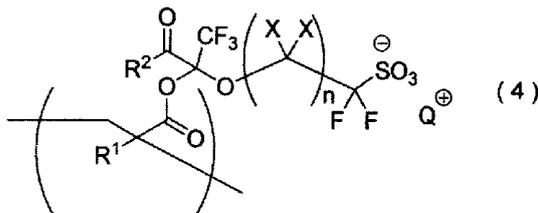
(식 중, X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다. n은 1~10의 정수(整數)를 나타낸다. R¹은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 또는 탄소수 1~3의 함불소 알킬기를 나타낸다. R²는, R^AO, R^BR^CN 중 어느 하나를 나타낸다. 여기서 R^A, R^B 및 R^C는 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 탄소수 2~20의 옥소알킬기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 6~18의 아랄킬기, 또는 탄소수 3~30의 락톤기를 나타낸다. R^B 및 R^C는 서로 결합하여 R^BR^CN의 질소 원자(N)와 함께 고리원수 3~18의 복소 고리를 형성하고 있어도 된다. 또, R^A, R^B 및 R^C에 포함되는 탄소 상의 수소 원자는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. M⁺은, 1가의 카티온을 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

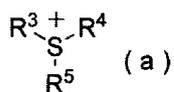
하기 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 술포산염 수지.

[화학식 131]



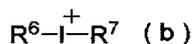
(식 중, X, n, R¹ 및 R²는 상기 일반식 (3)에 있어서의 X, n, R¹ 및 R²와 각각 동일한 의미이다. Q⁺는, 하기 일반식 (a)로 나타내어지는 술포늄 카티온, 또는 하기 일반식 (b)로 나타내어지는 요오드늄 카티온을 나타낸다.)

[화학식 132]



(식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R³, R⁴ 및 R⁵ 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.)

[화학식 133]

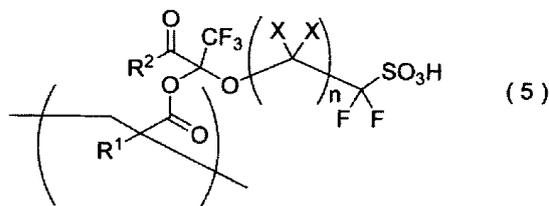


(식 중, R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R⁶ 및 R⁷이 서로 결합하여 식 중의 요오드 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.)

청구항 3

제1항의 술폰산염 수지로부터 유래되는, 하기 일반식 (5)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 수지.

[화학식 134]



(식 중, X, n, R¹ 및 R²는 상기 일반식 (3)에 있어서의 X, n, R¹ 및 R²와 각각 동일한 의미이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

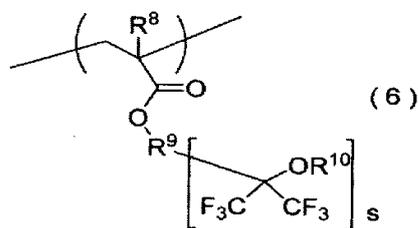
올레핀, 함불소 올레핀, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 함불소 아크릴산 에스테르, 함불소 메타크릴산 에스테르, 노르보르넨 화합물, 함불소 노르보르넨 화합물, 스티렌계 화합물, 함불소 스티렌계 화합물, 비닐 에테르, 및 함불소 비닐에테르에 포함되는 중합성 이중 결합이 개열되어 형성된 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복 단위를 추가로 가지는 술폰산염 수지.

청구항 5

제1항, 제2항 또는 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 일반식 (6)으로 나타내어지는 반복 단위를 추가로 가지는 술폰산염 수지.

[화학식 135]



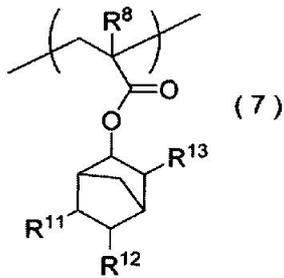
(식 중, R⁸은 수소 원자, 할로겐 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R⁹은 치환 또는 비치환의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 방향족기, 또는, 그들이 복수 연결된 유기기로서, 임의의 수의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. R¹⁰은 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기로서, 임의의 수의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 에테르 결합, 카르보닐기를 포함해도 된다. 또, s는 1~2의 정수를 나타낸다.)

청구항 6

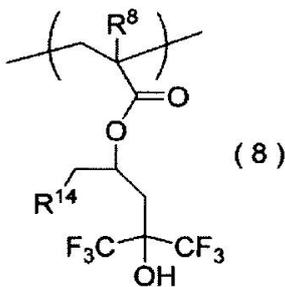
제5항에 있어서,

일반식 (6)으로 나타내어지는 반복 단위는 하기 일반식 (7)로 나타내어지는 반복 단위, 하기 일반식 (8)로 나타내어지는 반복 단위, 및 하기 일반식 (9)로 나타내어지는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 술폰산염 수지.

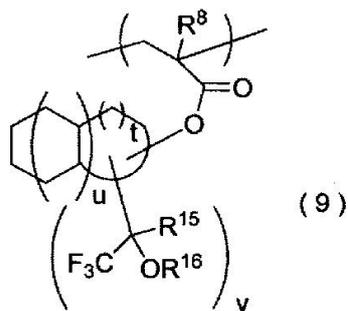
[화학식 136]



[화학식 137]



[화학식 138]



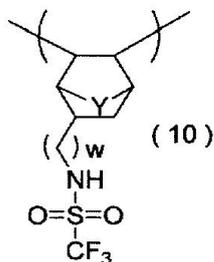
(식 중, R^8 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R^{11} , R^{12} , R^{13} 중, 어느 하나가 $CF_3C(CF_3)(OH)CH_2$ -기이며, 나머지 2개는 수소 원자이다. R^{14} 는, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R^{15} 은 트리플루오로메틸기를 나타내고, R^{16} 은 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서, 그 일부에 불소 원자, 에테르 결합, 카르보닐기를 포함해도 된다. u 는 0~2의 정수를 나타내고, t , v 는 1~8의 정수를 나타내며, $v \leq t+2$ 를 만족한다. v 가 2~8인 경우, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 동일해도 되고 달라도 된다.)

청구항 7

제1항, 제2항 또는 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 일반식 (10)으로 나타내어지는 반복 단위를 추가로 가지는 술폰산염 수지.

[화학식 139]



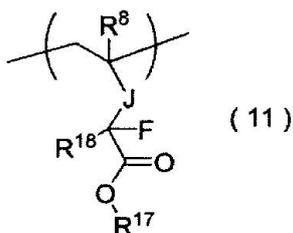
(식 중, Y는 -CH₂-, -O-, -S- 중 어느 하나를 나타낸다. w 는 2~6의 정수를 나타낸다.)

청구항 8

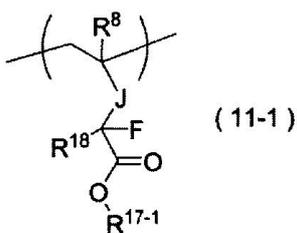
제1항, 제2항 또는 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

하기의 일반식 (11) 또는 일반식 (11-1)로 나타내어지는 반복 단위를 추가로 가지는 술폰산염 수지.

[화학식 140]



[화학식 141]



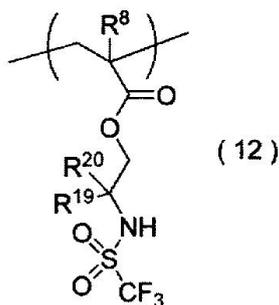
(식 중, R⁸은 수소 원자, 할로겐 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R¹⁸은 수소 원자, 불소 원자 또는 함불소 알킬기, J는 2가의 연결기를 나타낸다. R¹⁷은, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기로서, 그 일부에 불소 원자, 에테르 결합, 카르보닐기를 포함해도 된다. R¹⁷⁻¹은, 산불안정성기를 나타낸다.)

청구항 9

제1항, 제2항 또는 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 일반식 (12)로 나타내어지는 반복 단위를 추가로 가지는 술폰산염 수지.

[화학식 142]



(식 중, R^8 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R^{19} 및 R^{20} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기로서, 그 일부에 불소 원자, 에테르 결합, 카르보닐기를 포함해도 된다.)

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

식 중, $-(CX_2)_n-$ 가, $-(CH_2)_p-(CF_2)_q-$ 로 나타내어지고, $p+q$ 는 1~10의 정수이면서, p 가 0~10의 정수이고 또한 q 가 0~8의 정수인 반복 단위를 가지는 술폰산염 수지.

청구항 11

제10항에 있어서,

식 중, $-(CX_2)_n-$ 가, $-(CH_2)_p-(CF_2)_q-$ 로 나타내어지고, $p+q$ 는 1~10의 정수이면서, p 가 0~4의 정수이고 또한 q 가 0 또는 1인 반복 단위를 가지는 술폰산염 수지.

청구항 12

제1항에 기재된 술폰산염 수지와 용제를 적어도 포함하는 레지스트 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서,

술폰산염 수지가 산불안정성기를 가지는 술폰산염 수지인 화학 증폭 포지티브형인 레지스트 조성물.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,

산불안정성기를 가지는 수지를 추가로 포함하는 화학 증폭 포지티브형인 레지스트 조성물.

청구항 15

제12항에 있어서,

술폰산염 수지가 알코올성 히드록실기 또는 카르복실기를 가지는 술폰산염 수지인 화학 증폭 네거티브형인 레지스트 조성물.

청구항 16

제12항 또는 제15항에 있어서,

알코올성 히드록실기 또는 카르복실기를 가지는 수지를 추가로 포함하는 화학 증폭 네거티브형인 레지스트 조성물.

청구항 17

제12항에 기재된 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후 포토 마스크를 개재하여 파장 300nm 이하의 고에너지선으로 노광하는 공정과, 가열 처리한 후, 현상액을 사용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

노광하는 공정이, 파장 193nm의 ArF 엑시머 레이저를 사용하여, 레지스트 조성물을 도포한 기판과 투영 렌즈의 사이에 물, 또는 공기의 굴절률보다 높은 굴절률을 가지는 물 이외의 액체를 삽입하는 액침 리소그래피법인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 19

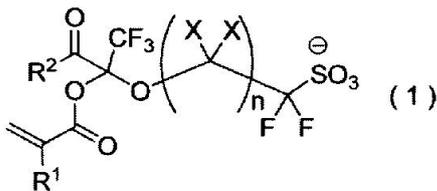
제17항에 있어서,

노광하는 공정이, 파장 10~14nm인 연(軟)X선(EUV광)을 사용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 20

하기 일반식 (1)로 나타내어지는 아ни온을 가지는 중합성 함불소 술폰산 또는 중합성 함불소 술폰산염.

[화학식 143]

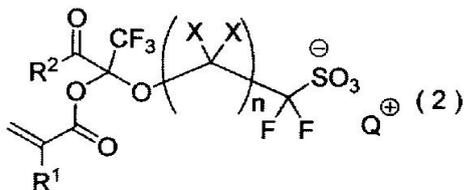


(식 중, X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다. n은 1~10의 정수를 나타낸다. R¹은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 또는 탄소수 1~3의 함불소 알킬기를 나타낸다. R²는, R^AO, R^BC^N 중 어느 하나를 나타낸다. 여기서 R^A, R^B 및 R^C는 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 탄소수 2~20의 옥소알킬기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 6~18의 아탈킬기, 또는 탄소수 3~30의 락톤기를 나타낸다. R^B 및 R^C는 서로 결합하여 R^BC^N의 질소 원자(N)와 함께 고리원수 3~18의 복소 고리를 형성하고 있어도 된다. 또, R^A, R^B 및 R^C에 포함되는 탄소 상의 수소 원자는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.)

청구항 21

하기 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술폰산 염염.

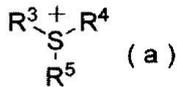
[화학식 144]



(식 중, X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다. n은 1~10의 정수를 나타낸다. R¹은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 또는 탄소수 1~3의 함불소 알킬기를 나타낸다. R²는, R^AO, R^BC^N

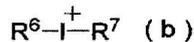
중 어느 하나를 나타낸다. 여기서 R^A, R^B 및 R^C는 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 탄소수 2~20의 옥소알킬기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 6~18의 아랄킬기, 또는 탄소수 3~30의 락톤기를 나타낸다. R^B 및 R^C는 서로 결합하여 R^BR^C의 질소 원자(N)와 함께 고리원수 3~18의 복소 고리를 형성하고 있어도 된다. 또, R^A, R^B 및 R^C에 포함되는 탄소 상의 수소 원자는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. Q⁺는, 하기 일반식 (a)로 나타내어지는 술포늄 카티온, 또는 하기 일반식 (b)로 나타내어지는 요오드늄 카티온을 나타낸다.)

[화학식 145]



(식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R³, R⁴ 및 R⁵중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.)

[화학식 146]



(식 중, R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R⁶ 및 R⁷이 서로 결합하여 식 중의 요오드 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.)

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 아니온 구조를 가지는 신규의 중합성 함불소 술포산염류, 함불소 술포산염 수지, 레지스트 조성물 및 그것을 사용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다. 특히, 고에너지선을 사용하는 미세 가공에 유용한 화학 증폭 레지스트로서 바람직한 레지스트 조성물, 그 조성물에 사용하는 신규 함불소 술포산염 수지, 이 함불소 술포산염 수지의 합성에 사용되는 신규 함불소 술포산염류에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체의 제조 공정에서는, 리소그래피의 패턴 미세화에 따라, 노광이 단파장화됨과 함께, 초점 심도 여유(이하, 「DOF」라고 한다.)가 넓고, 패턴의 라인 에지 러프니스(이하, 「LER」이라고 한다.)가 낮고, 해상도가 우수하며, 나아가서는 감도, 기관 밀착성, 에칭 내성이 우수한 레지스트 조성물이 요구되고 있다.

[0003] 노광의 단파장화에 대한 대응은, 레지스트 수지 중에 불소 원자를 도입하는 것이나 지환식 구조를 도입함으로써 일정한 효과가 얻어졌다. 초점 심도 여유가 넓고, 패턴의 라인 에지 러프니스를 낮게 하기 위하여, 산 강도가 큰 함불소 술포산을 아니온으로 하는 것이 시험되고, 또한, 이들 레지스트 특성을 개량하기 위하여, 산발생제의 기능을 레지스트 수지에 도입시키는 시도가 이루어지며(특허문헌 1~7), 산발생제의 아니온 측을 레지스트 수지에 도입한, 측쇄에 술포산 오늄염을 가지는 수지가 제안되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 6, 7에는, α 자리에

불소 원자를 가지는 술폰산의 트리페닐술폰염 구조를 측쇄에 가지는 메타크릴산에스테르를 중합 또는 공중합 시킨 수지를 사용한 레지스트 조성물이 개시되어 있다.

[0004] 그러나, 이러한 술폰산 오염염을 포함하는 수지는 일반적으로 이용되고 있는 레지스트 용제(예를 들면 프로필렌 글리콜모노메틸에테르아세테이트)에 대한 용해도가 현저히 낮아, 레지스트 수지 중에 술폰산 오염염 구조를 대량으로 도입하는 것이 곤란하거나, 또는 이들 레지스트 수지 중에 공중합시켜서 도입할 수 있는 단량체의 종류가 현저히 제한되는 등의 많은 과제가 남아 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3613491호 공보
- (특허문헌 0002) 국제공개 제2006/309446호 팸플릿
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2006-178317호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2007-197718호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2008-133448호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2009-7327호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2010-95643호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 반도체 장치 제조의 리소그래피 공정에 있어서, 해상도가 우수하고, DOF가 넓으며, LER이 작고, 나아가서는 감도가 높고 우수한 패턴 형상을 형성할 수 있는 레지스트 조성물로서, 측쇄에 술폰산 오염염이 도입되고, 아니온이 수지 측에 고정된 레지스트 수지가 제안되어 있지만, 이러한 수지는, 일반적으로 이용되고 있는 레지스트 용제(예를 들면 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)로의 용해도가 낮아, 충분한 양의 산을 발생시킬 수 있을 정도로 술폰산 오염염을 도입할 수 없다는 문제가 있었다.

과제의 해결 수단

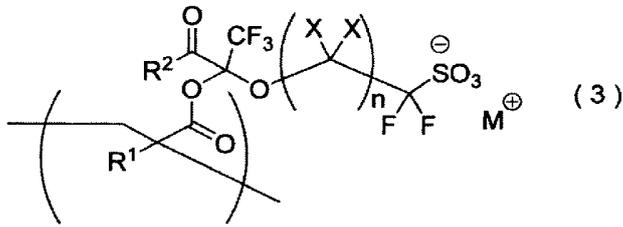
[0007] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 특정한 함불소 술폰산염 구조를 가지는 중합성 함불소 술폰산 오염염이 일반적으로 이용되고 있는 레지스트 용제(예를 들면 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)에 대하여 지극히 높은 용해성을 나타내는 것을 발견하여, 이 중합성 함불소 술폰산염을 레지스트 수지의 조제에 이용되고 있는 단량체를 공중합시키거나, 또는 단독 중합시키나, 얻어진 함불소 술폰산염을 측쇄에 가지는 수지는, 단량체와 동일한 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 대하여 높은 용해성을 나타내고, 또한, 술폰산 오염염형 산발생체로서 기능하는 것이 확인되어, 이제부터 조제한 포지티브형 또는 네거티브형의 레지스트 조성물은 해상도가 우수하고, DOF가 넓으며, LER이 작은 패턴을 형성할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

[0008] 즉, 본 발명은 다음과 같다.

[0009] [발명 1]

[0010] 하기 일반식 (3)으로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 술폰산염 수지.

화학식 1



[0011]

[0012]

(식 중, X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다. n은 1~10의 정수를 나타낸다. R¹은 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 또는 탄소수 1~3의 함불소 알킬기를 나타낸다. R²는, R^A, R^B, R^C 중 어느 하나를 나타낸다. 여기서 R^A, R^B 및 R^C는 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 탄소수 2~20의 옥소알킬기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 6~18의 아탈킬기, 또는 탄소수 3~30의 락톤기를 나타낸다. R^B 및 R^C는 서로 결합하여 R^BR^CN의 질소 원자(N)와 함께 고리원(員)수 3~18의 복소 고리를 형성하고 있어도 된다. 또, R^A, R^B 및 R^C에 포함되는 탄소 상의 수소 원자는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. M⁺는, 1가의 카티온을 나타낸다.)

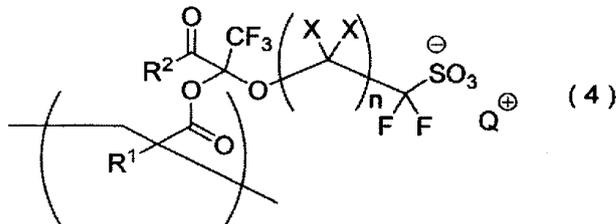
[0013]

[발명 2]

[0014]

하기 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 발명 1의 술포산염 수지.

화학식 2

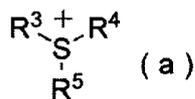


[0015]

[0016]

(식 중, X, n, R¹ 및 R²는 상기 일반식 (3)에 있어서의 X, n, R¹ 및 R²와 각각 동일한 의미이다. Q⁺는, 하기 일반식 (a)로 나타내어지는 술포늄 카티온, 또는 하기 일반식 (b)로 나타내어지는 요오드늄 카티온을 나타낸다.)

화학식 3

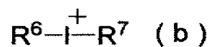


[0017]

[0018]

(식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아탈킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R³, R⁴ 및 R⁵ 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.)

화학식 4



[0019]

[0020]

(식 중, R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R⁶ 및 R⁷이 서로 결합하여 식 중의 요오드 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.)

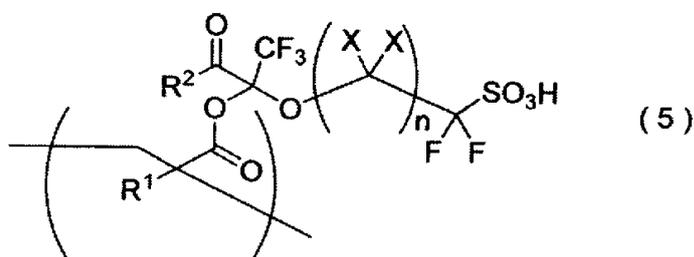
[0021]

[발명 3]

[0022]

발명 1의 술폰산염 수치로부터 유래되는, 하기 일반식 (5)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 수치.

화학식 5



[0023]

[0024]

(식 중, X, n, R¹ 및 R²는 상기 일반식 (3)에 있어서의 X, n, R¹ 및 R²와 각각 동일한 의미이다.)

[0025]

[발명 4]

[0026]

올레핀, 함불소 올레핀, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 함불소 아크릴산 에스테르, 함불소 메타크릴산 에스테르, 노르보르넨 화합물, 함불소 노르보르넨 화합물, 스티렌계 화합물, 함불소 스티렌계 화합물, 비닐 에테르, 및 함불소 비닐에테르에 포함되는 중합성 이중 결합이 개열되어 형성된 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 반복 단위를 추가로 가지는 발명 1~3의 술폰산염 수치.

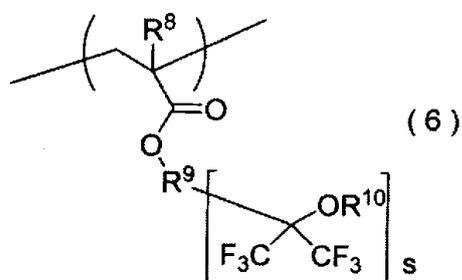
[0027]

[발명 5]

[0028]

하기 일반식 (6)으로 나타내어지는 반복 단위를 추가로 가지는 발명 1~2 및 4의 술폰산염 수치.

화학식 6



[0029]

[0030]

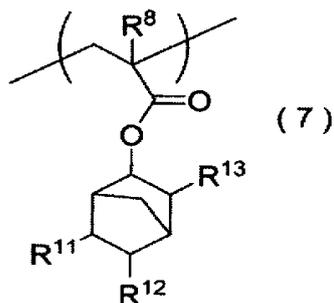
(식 중, R⁸은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R⁹은 치환 또는 비치환의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 방향족기, 또는, 그들이 복수 연결된 유기기로서, 임의

의 수의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. R¹⁰은 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기로서, 임의의 수의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 에테르 결합, 카르보닐기를 포함해도 된다. 또한, s는 1~2의 정수를 나타낸다.)

[0031] [발명 6]

[0032] 하기 일반식 (7)로 나타내어지는 반복 단위를 추가로 가지는 발명 1~2 및 4~5의 술폰산염 수지.

화학식 7



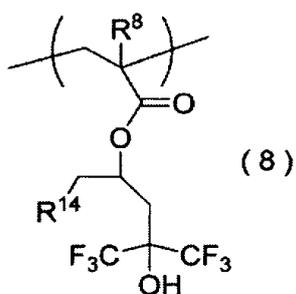
[0033]

[0034] (식 중, R⁸은 수소 원자, 할로겐 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R¹¹, R¹², R¹³ 중, 어느 1개가 CF₃C(CF₃)(OH)CH₂-기이며, 나머지 2개는 수소 원자이다.)

[0035] [발명 7]

[0036] 하기 일반식 (8)로 나타내어지는 반복 단위를 추가로 가지는 발명 1~2 및 4~6의 술폰산염 수지.

화학식 8



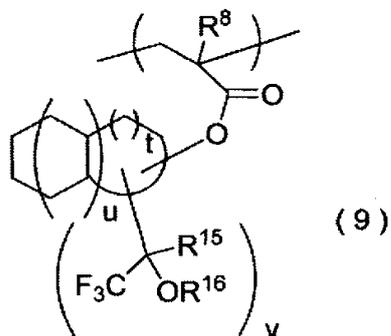
[0037]

[0038] (식 중, R⁸은 수소 원자, 할로겐 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R¹⁴는, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다.)

[0039] [발명 8]

[0040] 하기 일반식 (9)로 나타내어지는 반복 단위를 추가로 가지는 발명 1~2 및 4~7의 술폰산염 수지.

화학식 9



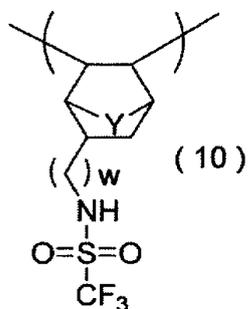
[0041]

[0042] (식 중, R^8 은 수소 원자, 할로겐 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R^{15} 는 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R^{16} 은 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서, 그 일부에 불소 원자, 에테르 결합, 카르보닐기를 포함해도 된다. u 는 0~2의 정수를 나타내고, t , v 는 1~8의 정수를 나타내며, $v \leq t+2$ 을 만족한다. v 가 2~8인 경우, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 동일해도 되고 달라도 된다.)

[0043] [발명 9]

[0044] 하기 일반식 (10)으로 나타내어지는 반복 단위를 추가로 가지는 발명 1~2 및 4~8의 술폰산염 수지.

화학식 10



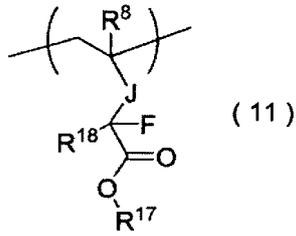
[0045]

[0046] (식 중, Y 는 $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$ 중 어느 하나를 나타낸다. w 는 2~6의 정수를 나타낸다.)

[0047] [발명 10]

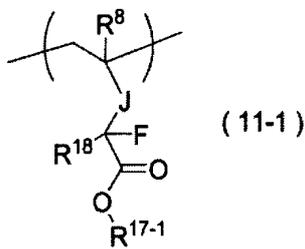
[0048] 하기의 일반식 (11) 또는 일반식 (11-1)로 나타내어지는 반복 단위를 추가로 가지는 발명 1~2 및 4~9의 술폰산염 수지.

화학식 11



[0049]

화학식 12



[0050]

[0051]

(식 중, R⁸은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R¹⁸은 수소 원자, 불소 원자 또는 함불소 알킬기, J는 2가의 연결기를 나타낸다. R¹⁷은, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기로서, 그 일부에 불소 원자, 에테르 결합, 카르보닐기를 포함해도 된다. R¹⁷⁻¹은, 산불안정성기를 나타낸다.)

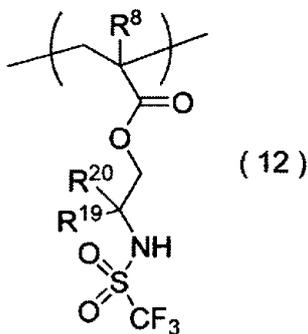
[0052]

[발명 11]

[0053]

하기 일반식 (12)로 나타내어지는 반복 단위를 추가로 가지는 발명 1~2 및 4~10에 기재된 술폰산염 수지.

화학식 13



[0054]

[0055]

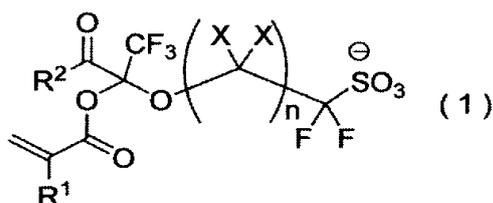
(식 중, R⁸은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R¹⁹ 및 R²⁰은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기로서, 그 일부에 불소 원자, 에테르 결합, 카르보닐기를 포함해도 된다.)

[0056]

[발명 12]

- [0057] 식 중, $-(CX_2)_n-$ 가, $-(CH_2)_p-(CF_2)_q-$ 로 나타내어지고, $p+q$ 는 1~10의 정수이면서 p 가 0~10의 정수이고 또한 q 가 0~8의 정수인 반복 단위를 가지는 발명 1~2 및 4~11의 술폰산염 수지.
- [0058] [발명 13]
- [0059] 식 중, $-(CX_2)_n-$ 가, $-(CH_2)_p-(CF_2)_q-$ 로 나타내어지고, $p+q$ 는 1~10의 정수이면서, p 가 0~4의 정수이고 또한 q 가 0 또는 1인 반복 단위를 가지는 발명 1~2 및 4~11의 술폰산염 수지.
- [0060] [발명 14]
- [0061] 발명 1~2 및 4~13의 술폰산염 수지와 용제를 적어도 포함하는 레지스트 조성물.
- [0062] [발명 15]
- [0063] 술폰산염 수지가 산불안정성기를 가지는 술폰산염 수지인 발명 14의 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물.
- [0064] [발명 16]
- [0065] 산불안정성기를 가지는 수지를 추가로 포함하는 발명 14 또는 발명 15의 화학증폭 포지티브형 레지스트 조성물.
- [0066] [발명 17]
- [0067] 술폰산염 수지가 알코올성 히드록실기 또는 카르복실기를 가지는 술폰산염 수지인 발명 14의 화학 증폭 네거티브형 레지스트 조성물.
- [0068] [발명 18]
- [0069] 알코올성 히드록실기 또는 카르복실기를 가지는 수지를 추가로 포함하는 발명 14 또는 발명 17의 화학 증폭 네거티브형 레지스트 조성물.
- [0070] [발명 19]
- [0071] 발명 14~18의 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하는 공정과, 가열 처리 후 포토마스크를 개재하여 파장 300nm 이하의 고에너지선으로 노광하는 공정과, 가열 처리한 후, 현상액을 사용하여 현상하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.
- [0072] [발명 20]
- [0073] 노광하는 공정이, 파장 193nm의 ArF 엑시머 레이저를 사용하여, 레지스트 조성물을 도포한 기판과 투영 렌즈의 사이에 물, 또는 공기의 굴절률보다 높은 굴절률을 가지는 물 이외의 액체를 삽입하는 액침 리소그래피법인 것을 특징으로 하는 발명 19의 패턴 형성 방법.
- [0074] [발명 21]
- [0075] 노광하는 공정이, 파장 10~14nm의 연(軟)X선(EUV광)을 사용하는 것을 특징으로 하는 발명 19의 패턴 형성 방법.
- [0076] [발명 22]
- [0077] 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 아니온을 가지는 중합성 함불소 술폰산 또는 중합성 함불소 술폰산염.

화학식 14



[0078]

[0079]

(식 중, X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다. n은 1~10의 정수를 나타낸다. R¹은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 또는 탄소수 1~3의 함불소 알킬기를 나타낸다. R²는, R^A, R^BC^N 중 어느 하나를 나타낸다. 여기서 R^A, R^B 및 R^C는 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 탄소수 2~20의 옥소알킬기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 6~18의 아탈킬기, 또는 탄소수 3~30의 락톤기를 나타낸다. R^B 및 R^C는 서로 결합하여 R^BC^N의 질소 원자(N)와 함께 고리원수 3~18의 복소 고리를 형성하고 있어도 된다. 또한 R^A, R^B 및 R^C에 포함되는 탄소 상의 수소 원자는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.)

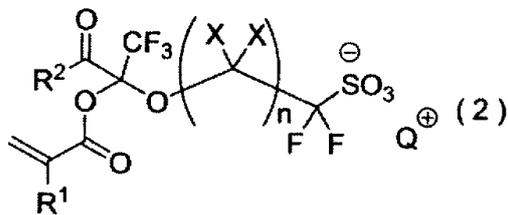
[0080]

[발명 23]

[0081]

하기 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술폰산 오늄염.

화학식 15

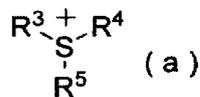


[0082]

[0083]

(식 중, X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다. n은 1~10의 정수를 나타낸다. R¹은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 또는 탄소수 1~3의 함불소 알킬기를 나타낸다. R²는, R^A, R^BC^N 중 어느 하나를 나타낸다. 여기서 R^A, R^B 및 R^C는 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 탄소수 2~20의 옥소알킬기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 6~18의 아탈킬기, 또는 탄소수 3~30의 락톤기를 나타낸다. R^B 및 R^C는 서로 결합하여 R^BC^N의 질소 원자(N)와 함께 고리원수 3~18의 복소 고리를 형성하고 있어도 된다. 또, R^A, R^B 및 R^C에 포함되는 탄소 상의 수소 원자는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. Q⁺는, 하기 일반식 (a)로 나타내어지는 술포늄 카티온, 또는 하기 일반식 (b)로 나타내어지는 요오드늄 카티온을 나타낸다.)

화학식 16

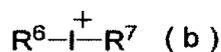


[0084]

[0085]

(식 중, R³, R⁴ 및 R⁵은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아탈킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R³, R⁴ 및 R⁵ 중 2개 이상이 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.)

화학식 17



[0086]

[0087] (식 중, R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R⁶ 및 R⁷이 서로 결합하여 식 중의 요오드 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.)

[0088] 본 발명의 함불소 술포산염 구조를 반복 단위로 가지는 수지는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트로의 용해도가 높아, 이제부터 조제한 포지티브형 또는 네거티브형의 레지스트는 해상도가 우수하고, DOF가 넓으며, LER가 작고, 나아가서는 감도가 높고 우수한 패턴 형상을 형성할 수 있다는 효과를 갖는다. 또, 본 발명의 중합성 함불소 술포산염은, 레지스트에 사용되는 수지에 포함되는 반복 단위의 도입에 사용되는 광범위한 단량체와의 공중합이 가능하고, 수지의 설계가 용이하다는 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

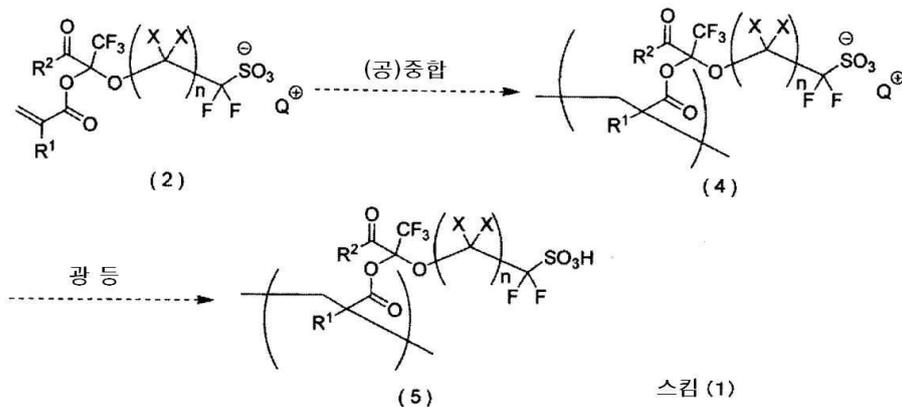
[0089] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시 형태에 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 취지를 이탈하지 않는 범위에서, 당업자의 통상의 지식에 기초하여 이하의 실시 형태에 대하여 적절히 변경, 개량 등이 가하여진 것도 본 발명의 범위에 들어가는 것으로 이해되어야 한다.

[0090] 본 명세서에 있어서, 노광에 의해 현상액에 대한 용해의 용이함(「용해도」라고 부르는 경우가 있다.)이 변화되는 수지를 베이스 수지라고 한다. 노광부의 현상액에 대한 용해도가 높아지는 레지스트를 포지티브형 레지스트, 노광부의 현상액에 대한 용해도가 저하되는 레지스트를 네거티브형 레지스트라고 한다. 본 명세서에 있어서, 고에너지선이란, 레지스트 조성물에 작용하여 산을 발생시키는 전자파 또는 입자선을 말하고, 일반적으로 근자외선(파장 380~200nm) 또는 진공 자외선(원자외선, VUV, 파장 200~10nm), 극단 자외선(EUV, 파장 10nm 이하), 연엑스선, X선 또는 γ선 등으로 분류되는 전자파, 또는 전자선 등의 입자선이다. 이들 전자파의 명칭은 편의적인 것이며, 예를 들면, 파장 10~14nm를 EUV광 또는 연X선 등으로 부르는 경우가 있다.

[0091] 또, 본 명세서에 있어서, 「염」이라고 할 때에는, 별도 주석이 없는 한, 카티온이 「H⁺」인 경우를 포함한다.

[0092] 우선 본 발명에 관련된 물질의 관계를 스킴 (1)에 나타낸다.

화학식 18

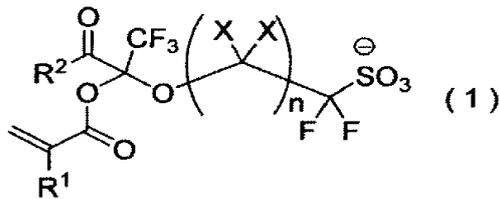


[0093] 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술포산 염을 단독 중합 또는 공중합함으로써, 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 술포산염 수지가 얻어지고, 이 술포산염 수지는 고에너지선, 열 등의 작용에 의해 일반식 (5)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 수지로 변환된다. 생성된 함불소 술포산염은 산 촉매로서 기능한다.

[0095] [중합성 함불소 술포산 및 중합성 함불소 술포산염]

[0096] 본 발명의 일반식 (1)로 나타내어지는 아니온을 가지는 중합성 함불소 술포산 또는 중합성 함불소 술포산염에 대하여 설명한다.

화학식 19

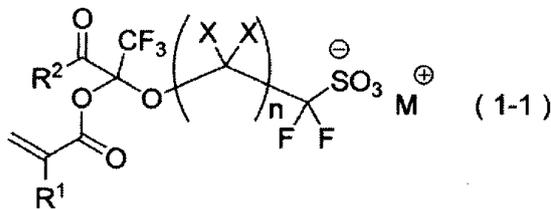


[0097]

[0098]

일반식 (1)로 나타내어지는 아니온을 가지는 중합성 함불소 술폰산 또는 중합성 함불소 술폰산염은, 일반식 (1-1)로 나타나는 중합성 함불소 술폰산 또는 중합성 함불소 술폰산염일 수 있다.

화학식 20



[0099]

[0100]

일반식 (1-1)에 있어서, M⁺는 프로톤, 또는 1가의 카티온, 예를 들면 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등의 금속 카티온, 또는 암모늄 이온류, 술폰늄 이온류, 요오드늄 이온류, 포스포늄 이온류 등의 오늄 이온류를 나타낸다.

[0101]

일반식 (1) 및 일반식 (1-1)에 있어서, X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다. n은, 1~10의 정수를 나타내고, 1~6의 정수가 바람직하다.

[0102]

일반식 (1) 및 일반식 (1-1)에 있어서, -(CX₂)_n-으로 나타내어지는 구조로서는, 탄소수 1~10의 직쇄의 알킬렌기로서, 임의의 수소 원자가 불소 원자로 치환한 알킬렌기이고, 그 중, -(CH₂)_p-(CF₂)_q-로 나타내어지는 구조가 바람직하다. 여기서, p는 0~10의 정수, q는 0~8의 정수이며, p는 1~6의 정수, q는 0~5의 정수가 바람직하고, p는 1~4의 정수, q는 0 또는 1인 것이 보다 바람직하다. 폴리머의 측쇄에 고정된 술폰산 오염염을 가지는 수지는, 화학 증폭형의 광산발생체로서 기능하는 부위가 폴리머 사슬의 측쇄에 고정되어 있기 때문에, 실질적으로 산의 확산 거리가 제한되어 있으므로 DOF가 넓고, LER이 작다는 특징을 나타내지만, 산 부위와 주쇄의 사이를 분리하는 연결기의 화학 구조와 측쇄의 길이를 이와 같이 특정함으로써 확산의 용이함과 확산 거리를 조절할 수 있다.

[0103]

R¹은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다.

[0104]

R¹에 대하여 더 구체적으로 나타내면, 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. 탄소수 1~3의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기를 들 수 있다. 탄소수 1~3의 함불소 알킬기로서는, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 2-플루오로에틸기, 2,2-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 헥사플루오로에틸기, 1-메틸-2,2,2-트리플루오로에틸기, 1-(트리플루오로메틸)-2,2,2-트리플루오로에틸기, 1-(트리플루오로메틸)-1,2,2,2-테트라플루오로에틸기 등을 들 수 있다. 이 들 중, R¹로서 바람직한 것으로서, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기를 들 수 있다.

[0105]

R²는, R^A, R^B, R^C 중 어느 하나의 기를 나타낸다. 여기서 R^A, R^B 및 R^C는 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기 또는 탄소수 2~20의 옥소알킬기, 탄소수 6~18의 아릴기 또는 탄소수 6~18의 아랄킬기, 탄소수 3~30의 락톤기를 나타낸다. 탄소수 1~20의 알킬기는, 탄소수 1~20의 직쇄형의 알

킬기, 탄소수 3~20의 분기형의 알킬기 또는 탄소수 3~20의 고리형의 알킬기이다. 탄소수 3~30의 락톤기는, 탄소수 3~30의 단환식 또는 다환식 락톤기이다. R^B 및 R^C 는 서로 결합하여 $R^B R^C$ 의 질소 원자(N)과 함께 고리원 수 3~18의 복소 고리를 형성하고 있어도 된다. 또, R^A , R^B 및 R^C 에 포함되는 탄소 상의 수소 원자는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0106] R^A , R^B 및 R^C 를 구체적으로 나타내면, 탄소수 1~20의 직쇄형의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기등, 및, 치환기를 가지는 것으로서 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 아다만틸메틸기, 아다만틸에틸기, 노르보르닐메틸기, 노르보르닐에틸기, 캄페로일메틸기, 캄페로일에틸기 등의 고리식 알킬기를 가지는 직쇄형의 알킬기를 들 수 있다.

[0107] 탄소수 3~20의 분기형의 알킬기로서는, 예를 들면, i-프로필기, sec-부틸기, i-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다.

[0108] 탄소수 3~20의 고리형의 알킬기로서는, 예를 들면, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 메틸시클로펜틸기, 메틸시클로헥실기, 메틸아다만틸기, 에틸시클로펜틸기, 에틸시클로헥실기, 에틸아다만틸기, 노르보르닐기, 캄페로일기 등을 들 수 있다.

[0109] 탄소수 2~20의 알케닐기로서는, 예를 들면, 비닐기, 1-메틸에테닐기, 알릴기, 3-부테닐기, 1-메틸알릴기, 2-메틸알릴기, 4-펜테닐기, 5-헥세닐기 등을 들 수 있다.

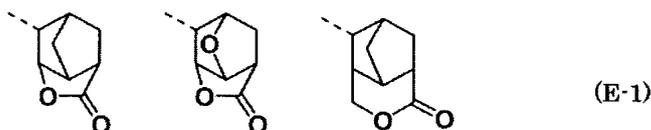
[0110] 탄소수 2~20의 옥소알킬기로서는, 예를 들면, 2-옥소-프로필기, 2-옥소-부틸기, 2-옥소-3-메틸-부틸기, 2-옥소-펜틸기, 2-옥소-3-메틸-펜틸기, 2-옥소-4-메틸-펜틸기, 2-옥소-3-에틸-펜틸기, 2-옥소-헥실기, 2-옥소-3-메틸-헥실기, 2-옥소-4-메틸-헥실기, 2-옥소-5-메틸-헥실기, 2-옥소-3-에틸-헥실기, 2-옥소-4-에틸-헥실기, 2-옥소-헵틸기, 2-옥소-3-메틸-헵틸기, 2-옥소-4-메틸-헵틸기, 2-옥소-5-메틸-헵틸기, 2-옥소-6-메틸-헵틸기, 2-옥소-3-에틸-헵틸기, 2-옥소-4-에틸-헵틸기, 2-옥소-5-에틸-헵틸기, 2-옥소-3-프로필-헵틸기, 2-옥소-4-프로필-헵틸기, 2-옥소-옥틸기, 2-옥소-3-메틸-옥틸기, 2-옥소-4-메틸-옥틸기, 2-옥소-5-메틸-옥틸기, 2-옥소-6-메틸-옥틸기, 2-옥소-7-메틸-옥틸기, 2-옥소-3-에틸-옥틸기, 2-옥소-4-에틸-옥틸기, 2-옥소-5-에틸-옥틸기, 2-옥소-시클로펜틸기, 2-옥소-시클로헥실기, 2-옥소-시클로헵틸기, 2-옥소-시클로프로필메틸기, 2-옥소-메틸시클로헥실기, 2-옥소-시클로헥실메틸기, 2-옥소-노르보르닐기, 2-옥소-트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데실기, 2-시클로-옥소테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데실기, 2-옥소-보르닐기 등을 들 수 있다.

[0111] 탄소수 6~18의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-히드록시페닐기, p-트리플루오로메틸페닐기, 1-나프틸기, 1-안트라세닐기등을 들 수 있다.

[0112] 탄소수 6~18의 아랄킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 1-페닐프로필기, 2-페닐프로필기, 3-페닐프로필기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기 등을 들 수 있다.

[0113] 탄소수 3~30의 단환식 또는 다환식 락톤기로서는 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 안젤리카락톤, γ -헥사락톤, γ -헵타락톤, γ -옥타락톤, γ -노나락톤, 3-메틸-4-옥타놀라이드(위스키락톤), γ -데카락톤, γ -운데카락톤, γ -도데카락톤, γ -자스모락톤(7-데세노락톤), δ -헥사락톤, 4,6,6(4,4,6)-트리메틸테트라히드로피란-2-온, δ -옥타락톤, δ -노나락톤, δ -데카락톤, δ -2-데세노락톤, δ -운데카락톤, δ -도데카락톤, δ -트리데카락톤, δ -테트라데카락톤, 락토스카톤, ϵ -데카락톤, ϵ -도데카락톤, 시클로헥실락톤, 자스민락톤, 시스자스몬락톤, 메틸 γ -데카락톤으로부터 수소 원자가 1개 탈리한 기 또는 하기의 것을 들 수 있다. 점선은 결합 위치를 나타낸다.

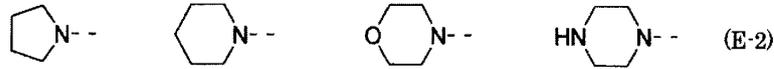
화학식 21



[0114]

[0115] R^B 및 R^C 에 의해 형성되는 고리원수 3~18의 복소 고리로서는, 예를 들면, 하기의 것을 들 수 있다. 점선은 결합 위치를 나타낸다.

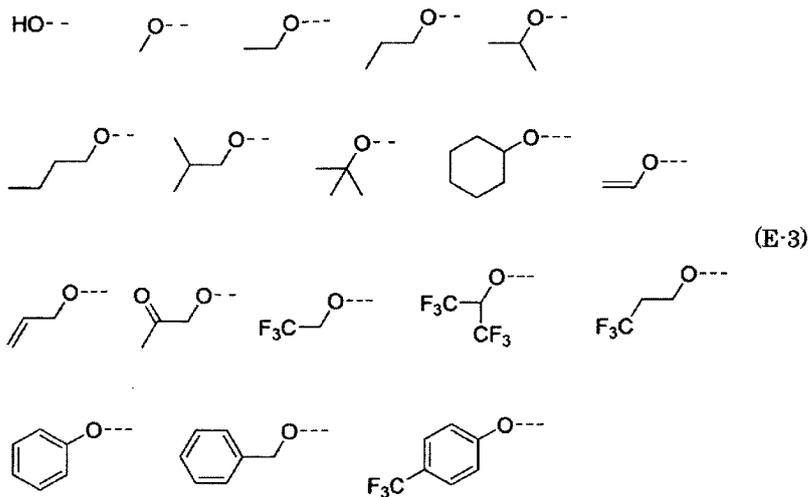
화학식 22



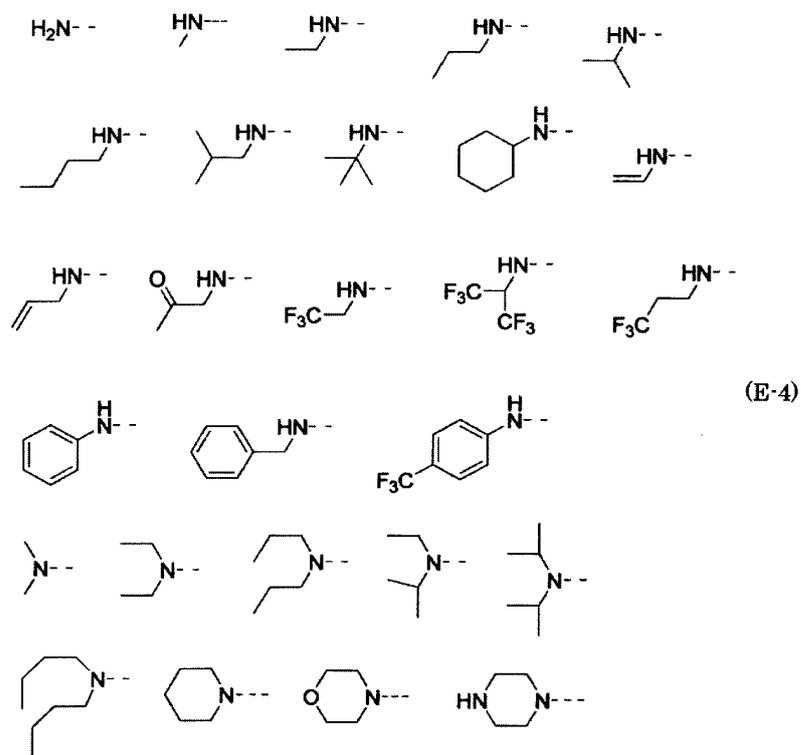
[0117] 상기 서술한 R^A , R^B 및 R^C 에 포함되는 탄소 상의 수소 원자는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자, 히드록실기, 티올기, 아릴기 등 또는 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 유황 원자, 인 원자, 규소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 유기기 등을 들 수 있다. 또한 상기 서술한 R^A , R^B 및 R^C 의 동일 탄소 상의 2개의 수소 원자가 1개의 산소 원자로 치환된 케톤기를 예시할 수 있다. 이들 치환기는, 구조상 가능한 범위 내에서 몇 개 존재하고 있어도 된다.

[0118] R^2 로서는, 하기에 나타내는 기를 바람직한 기로서 들 수 있다. 점선은 결합 위치를 나타낸다.

화학식 23



화학식 24

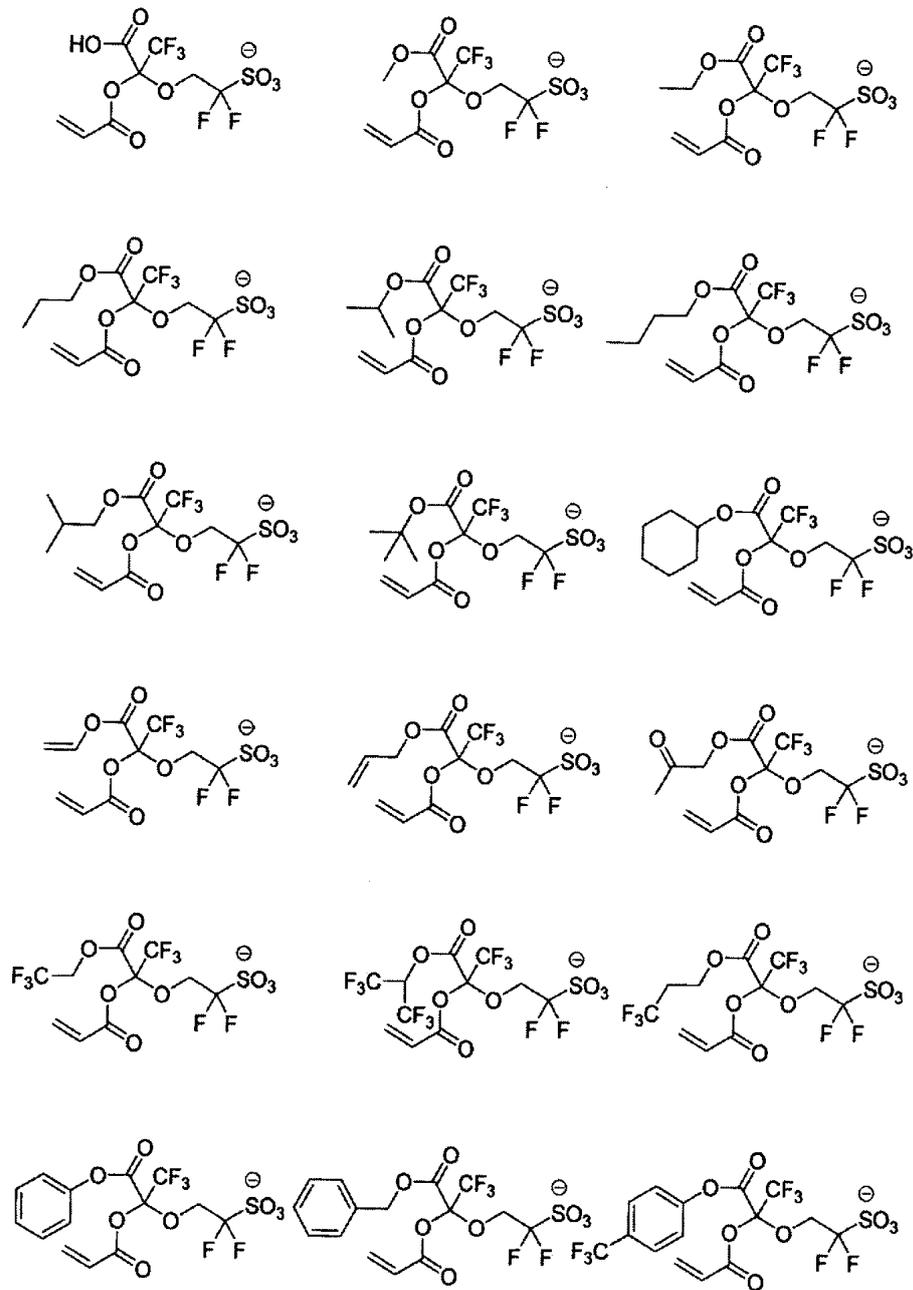


[0120]

[0121]

따라서, 일반식 (1)로 나타내어지는 구조는, 보다 구체적으로는 하기와 같이 예시할 수 있다. 일반식 (1-1)로 나타내어지는 함불소 술폰산염은, 하기의 각 아니온 구조에 카티온 M^+ 가 결합한 것이며, 일반식 (2)로 나타내어지는 함불소 술폰산 오늄염은, 하기의 각 아니온 구조에 카티온 Q^+ 가 결합한 염이다.

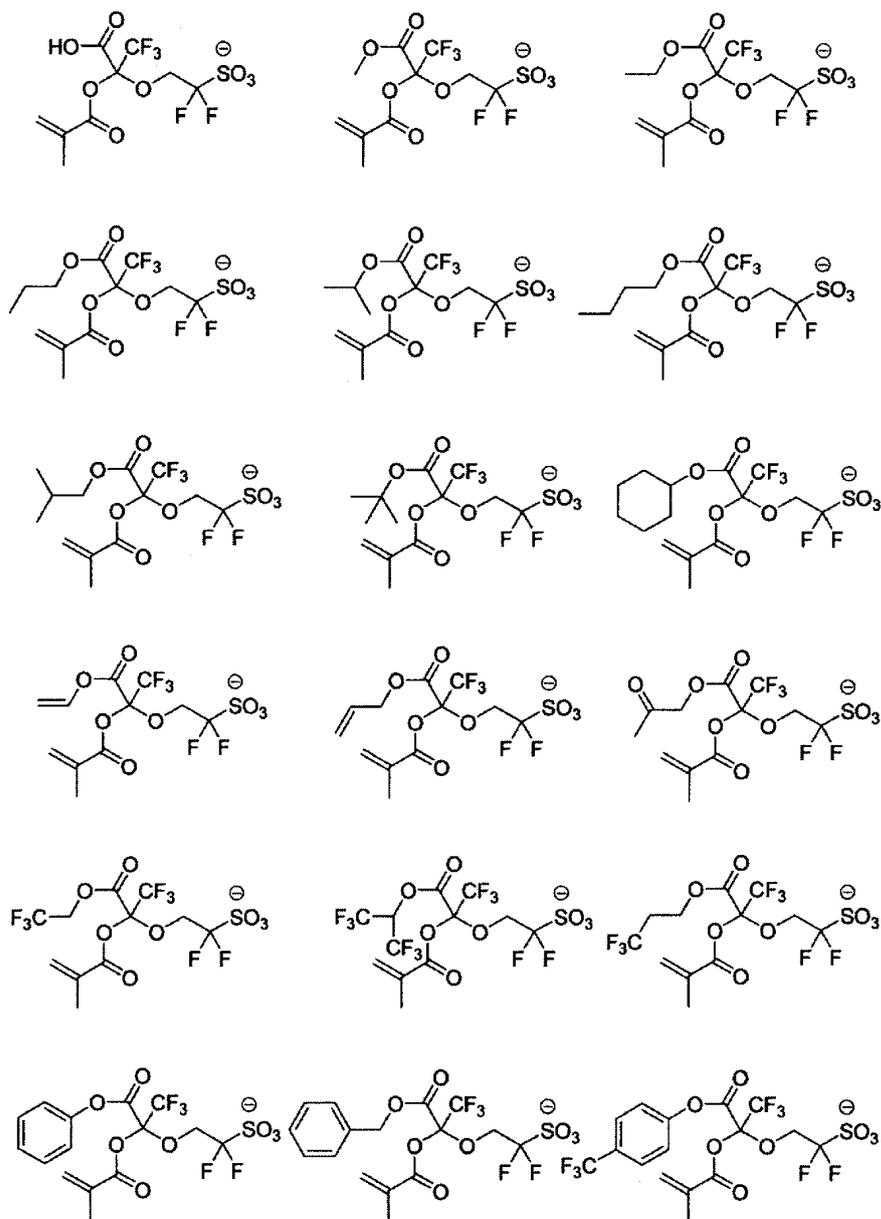
화학식 25



(E-5-1)

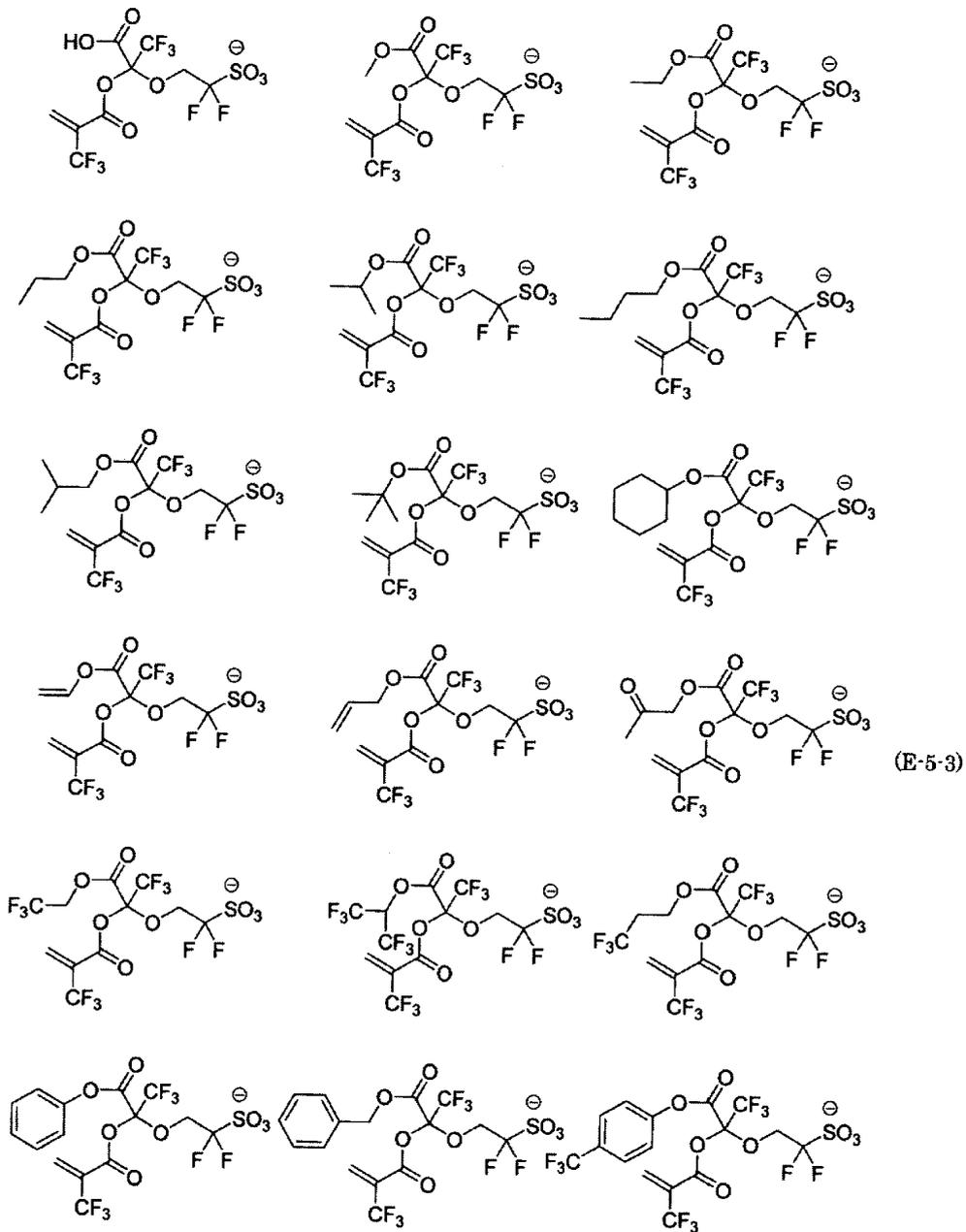
[0122]

화학식 26



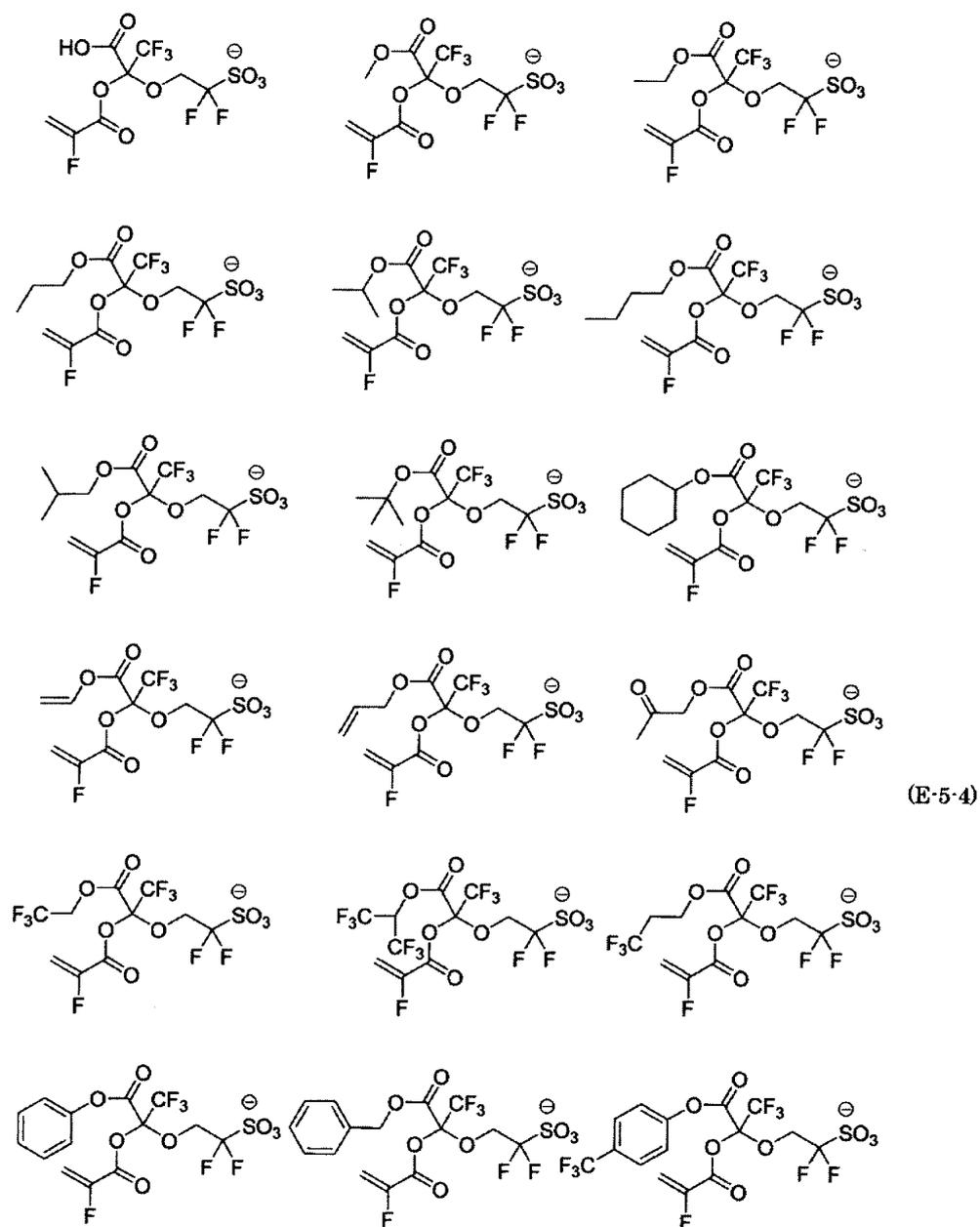
[0123]

화학식 27



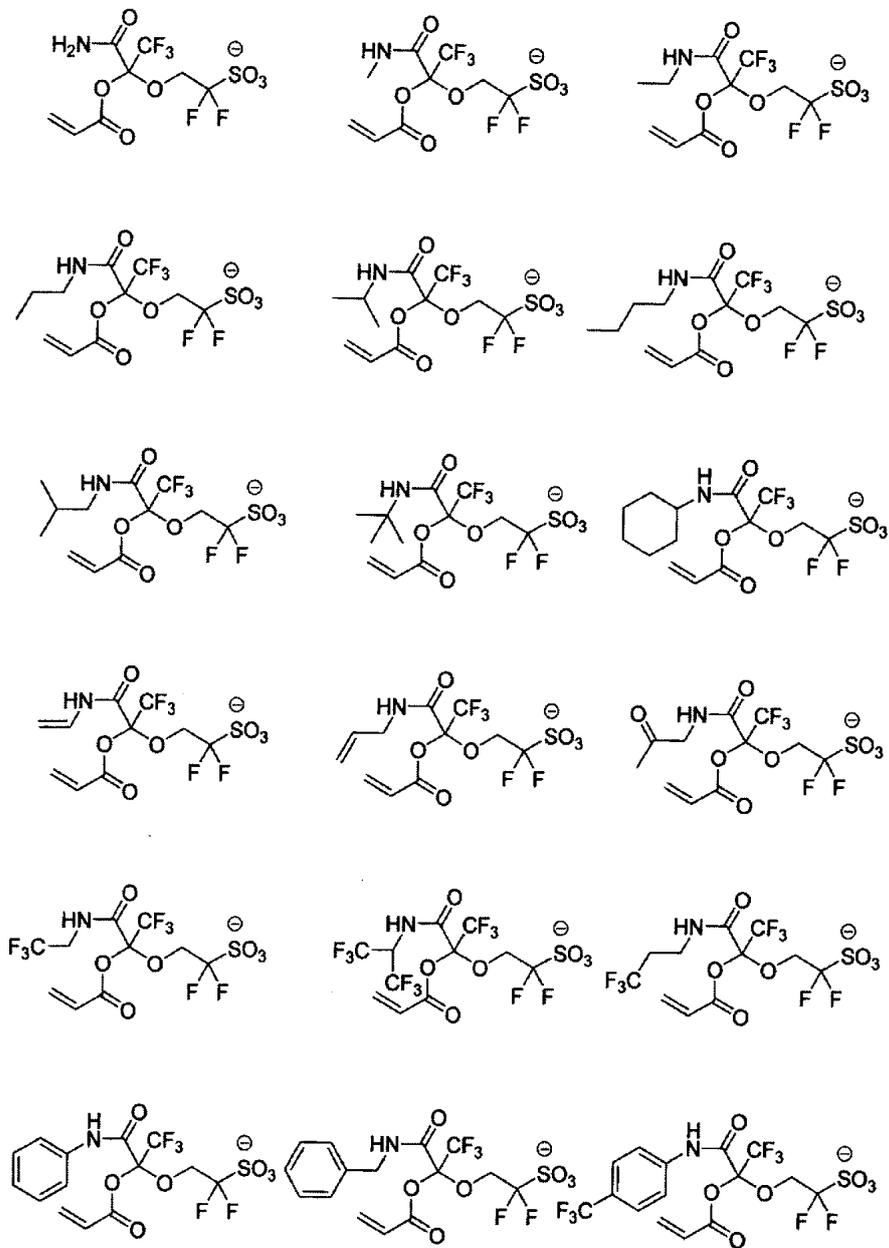
[0124]

화학식 28



[0125]

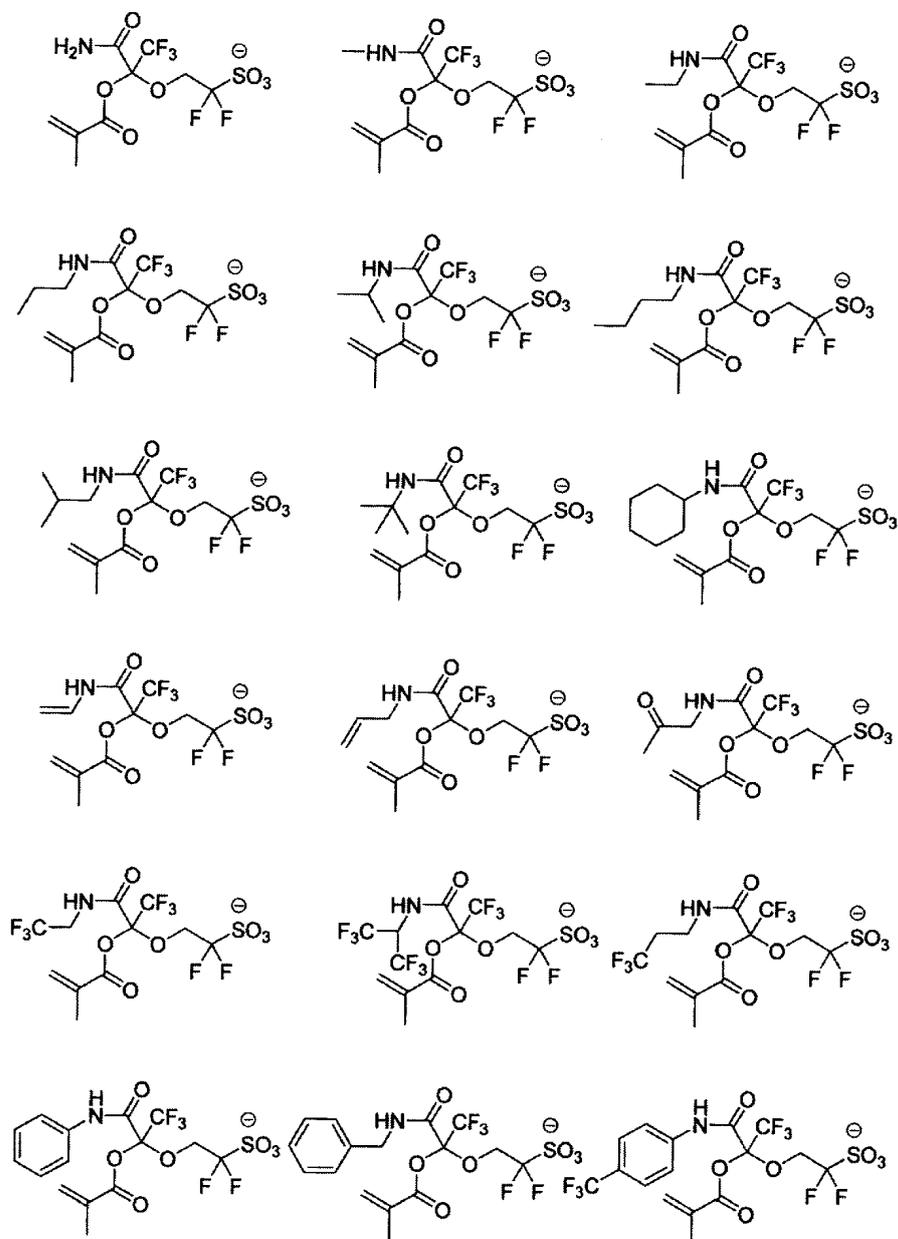
화학식 29



(E-5-5)

[0126]

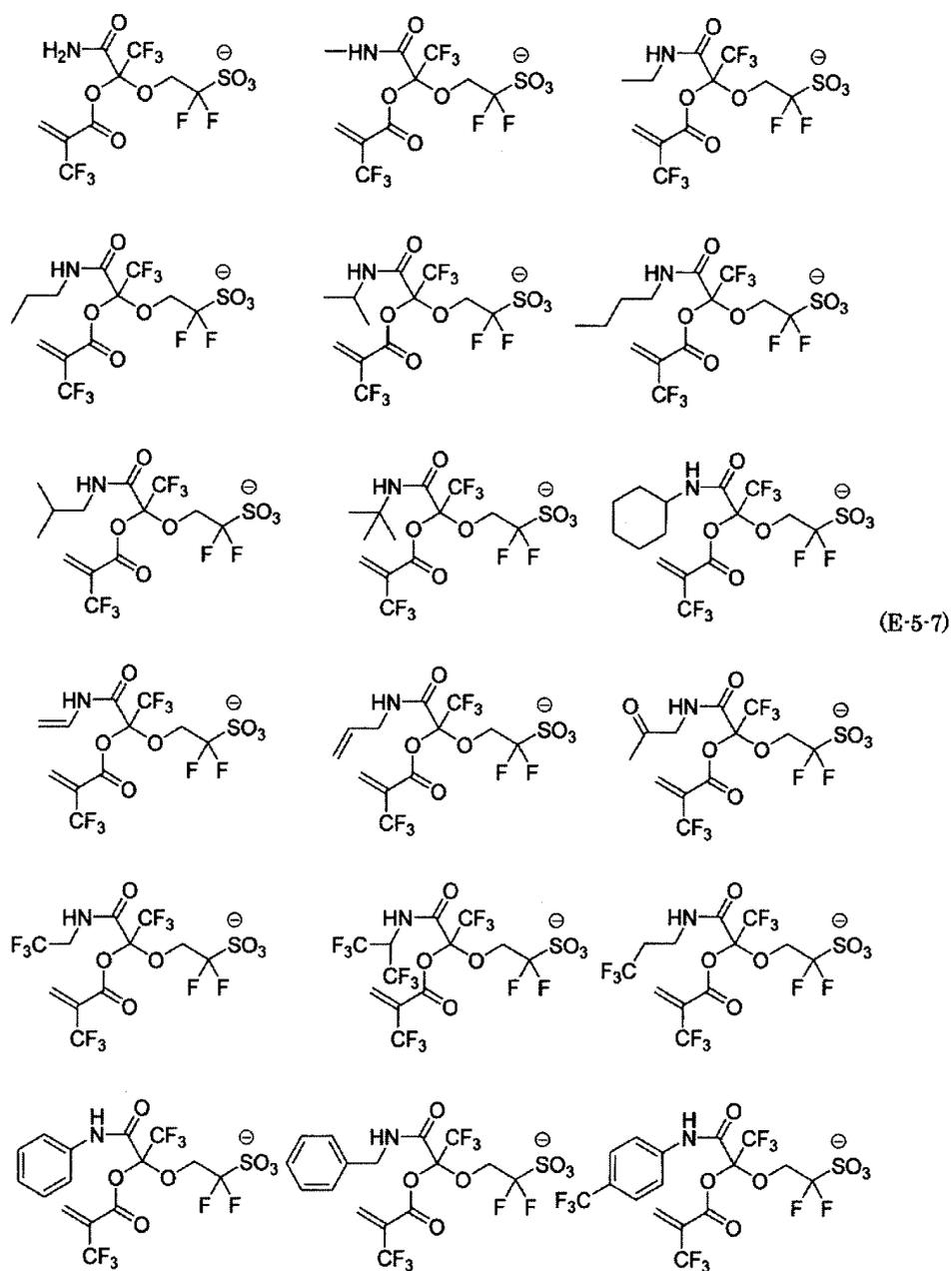
화학식 30



(E-5-6)

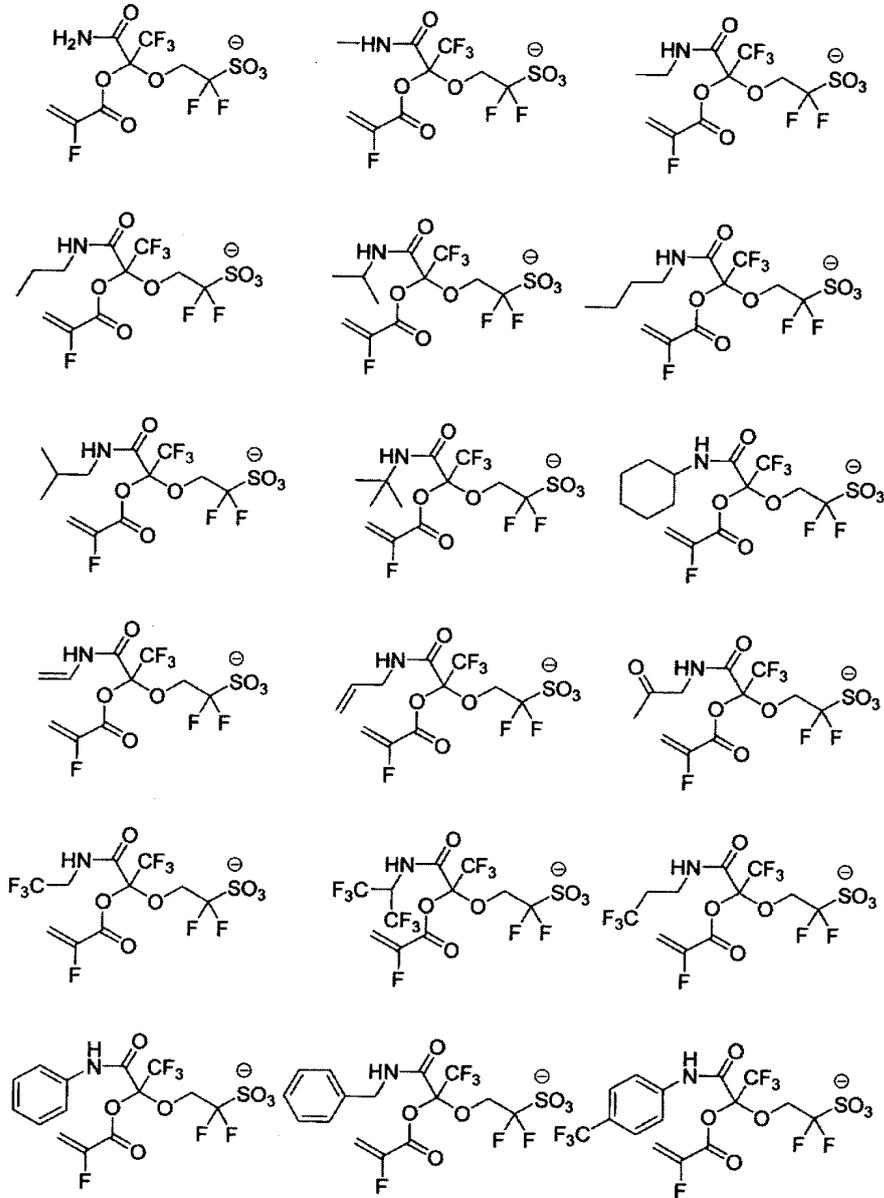
[0127]

화학식 31



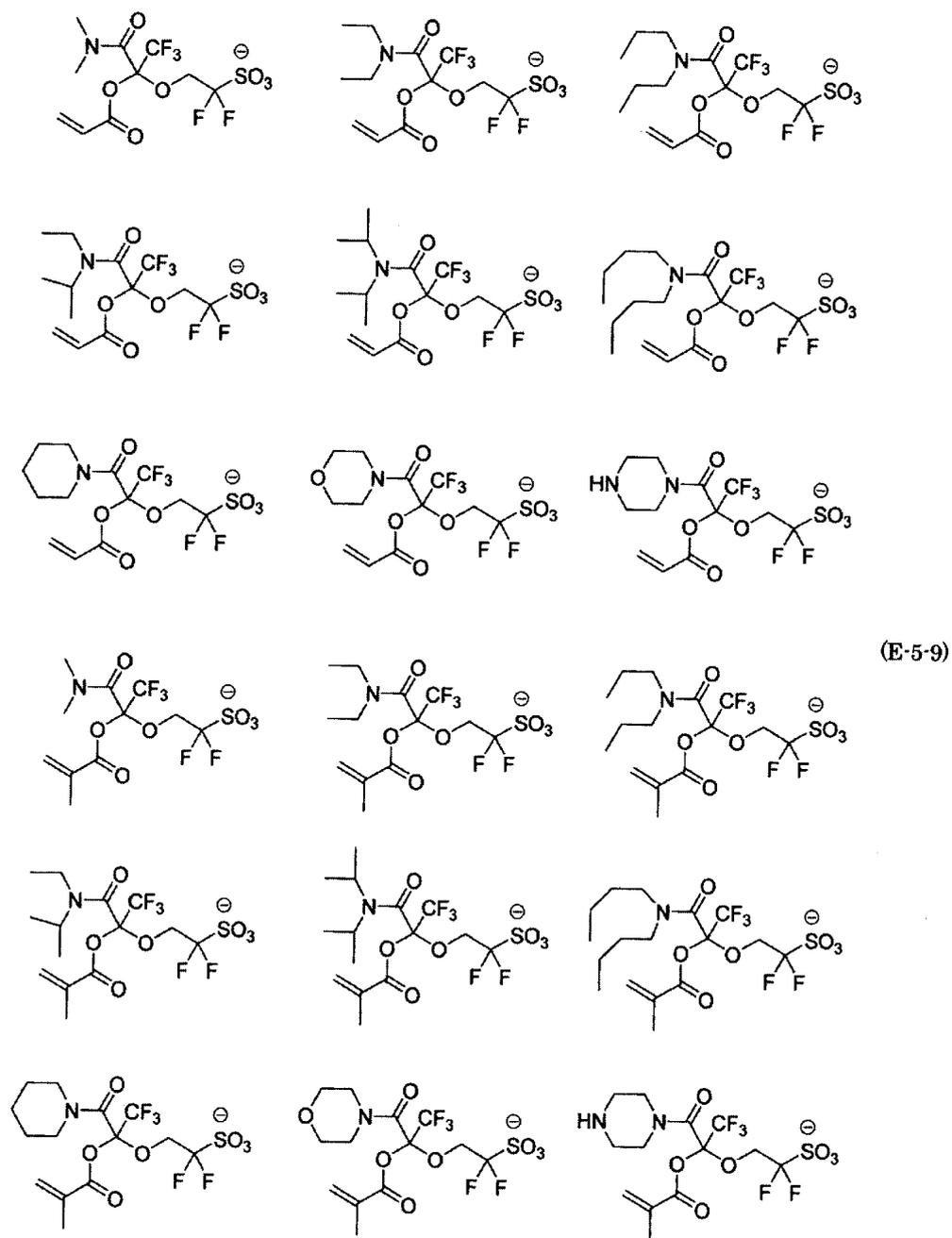
[0128]

화학식 32



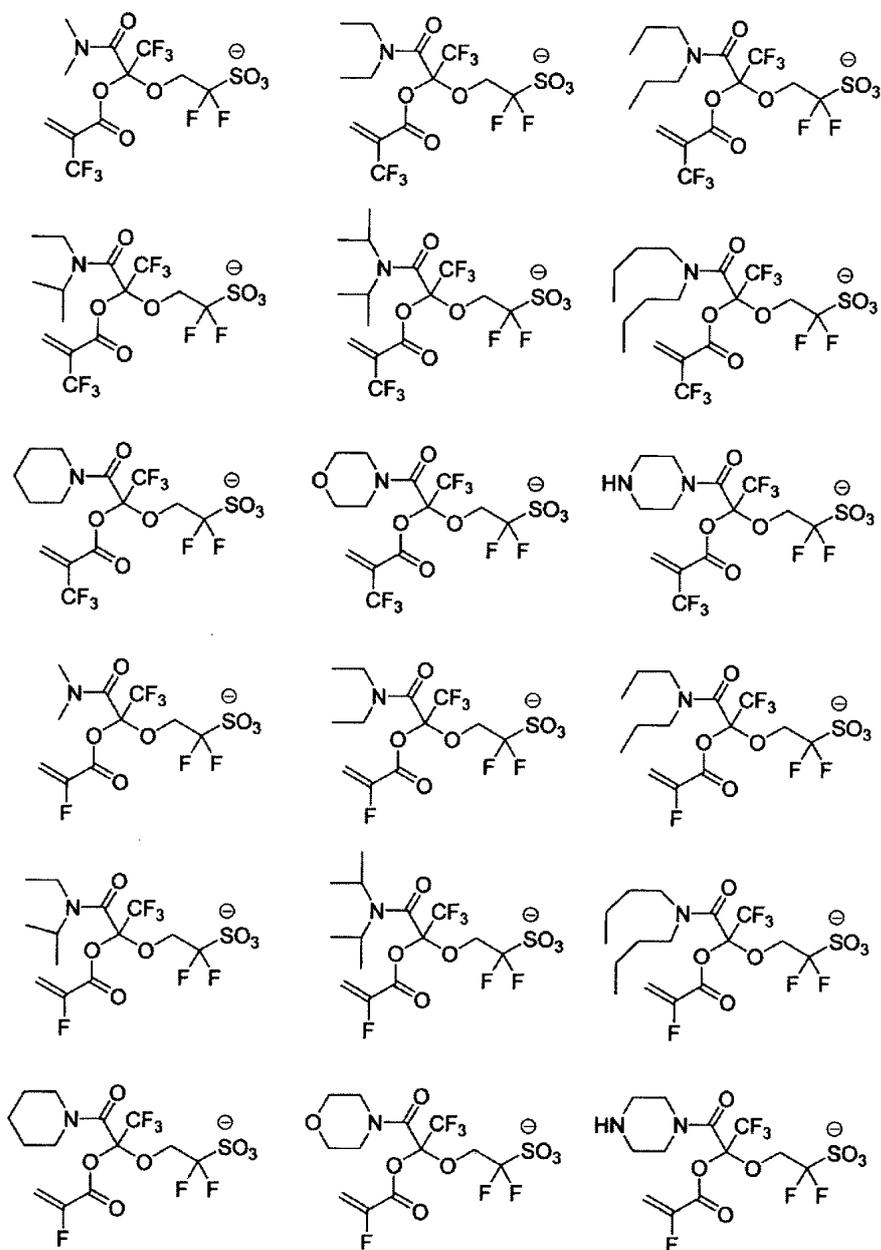
[0129]

화학식 33



[0130]

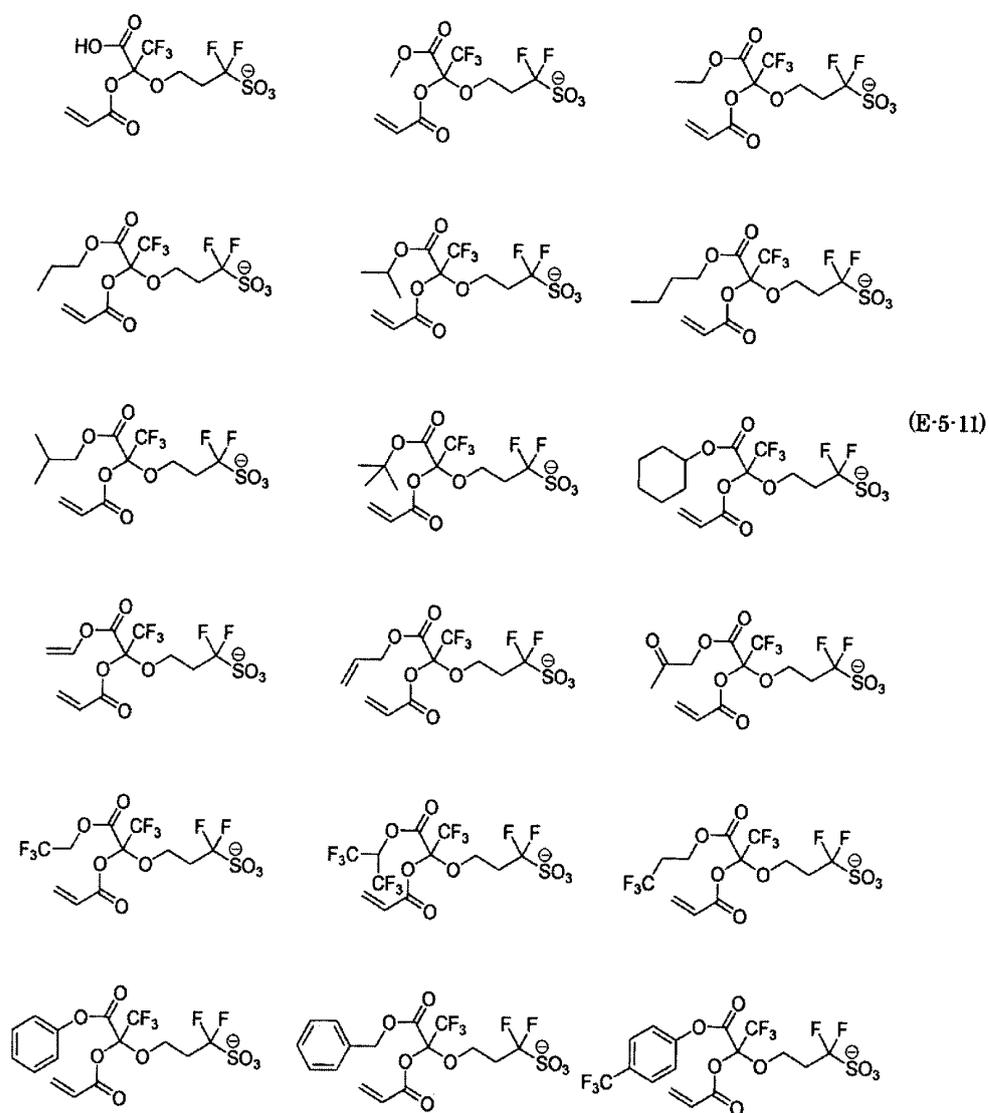
화학식 34



(E-5-10)

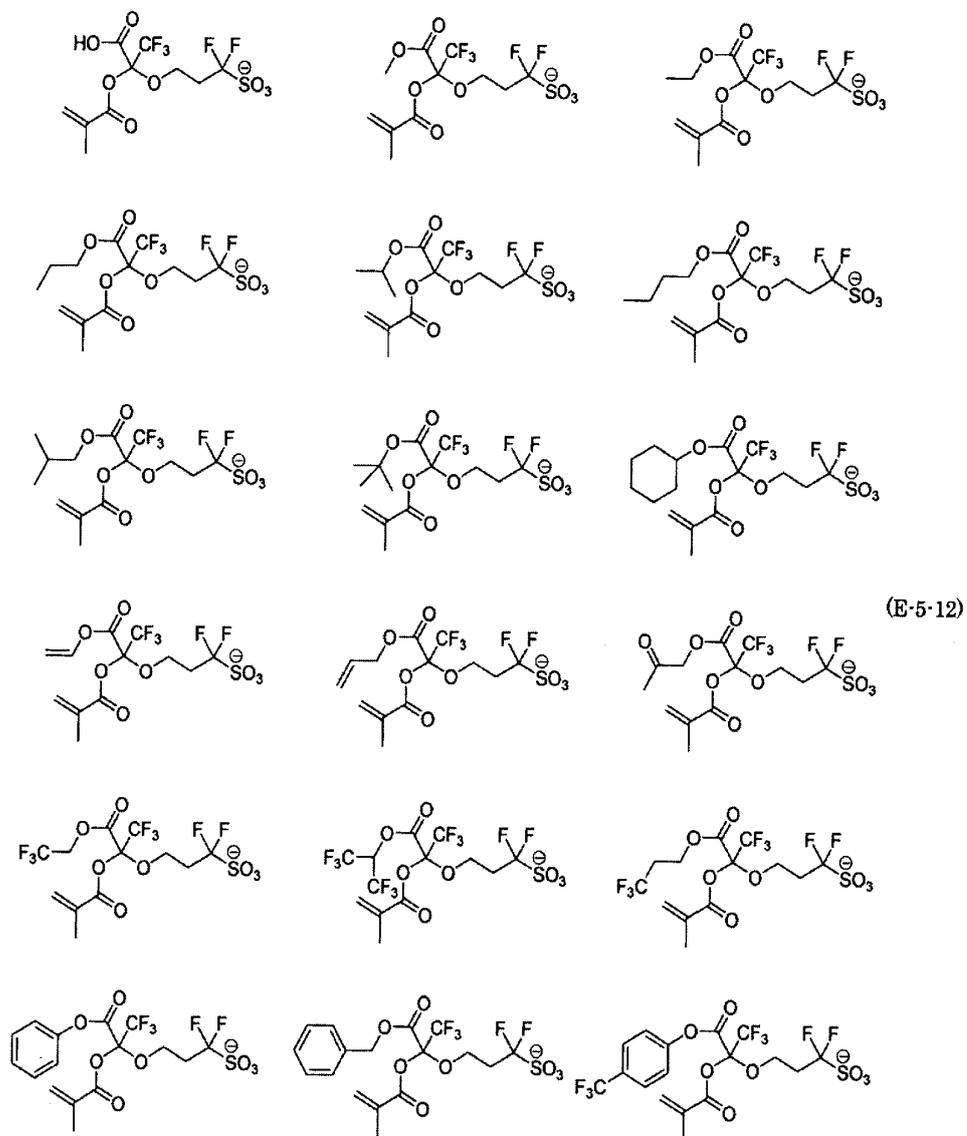
[0131]

화학식 35



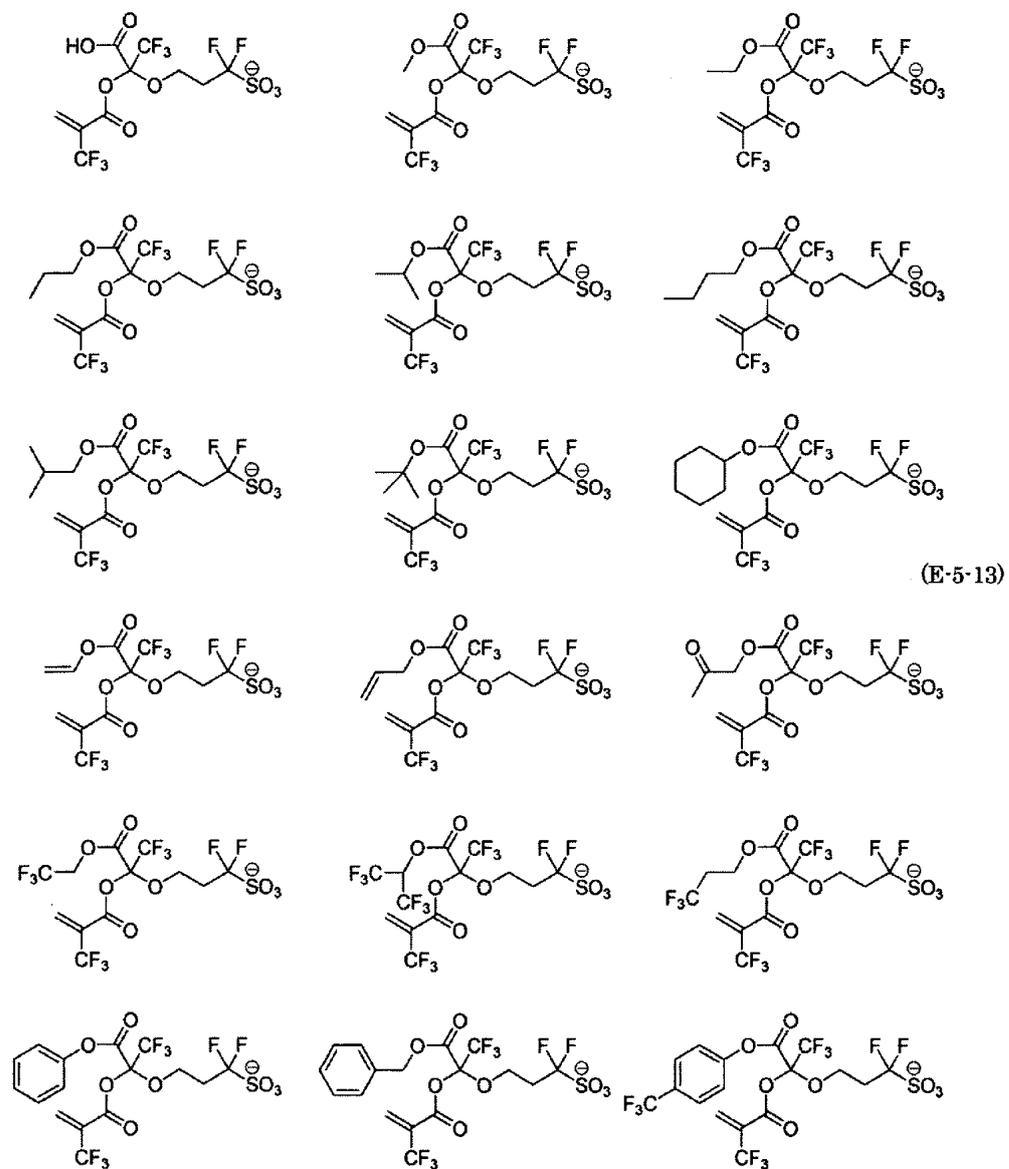
[0132]

화학식 36



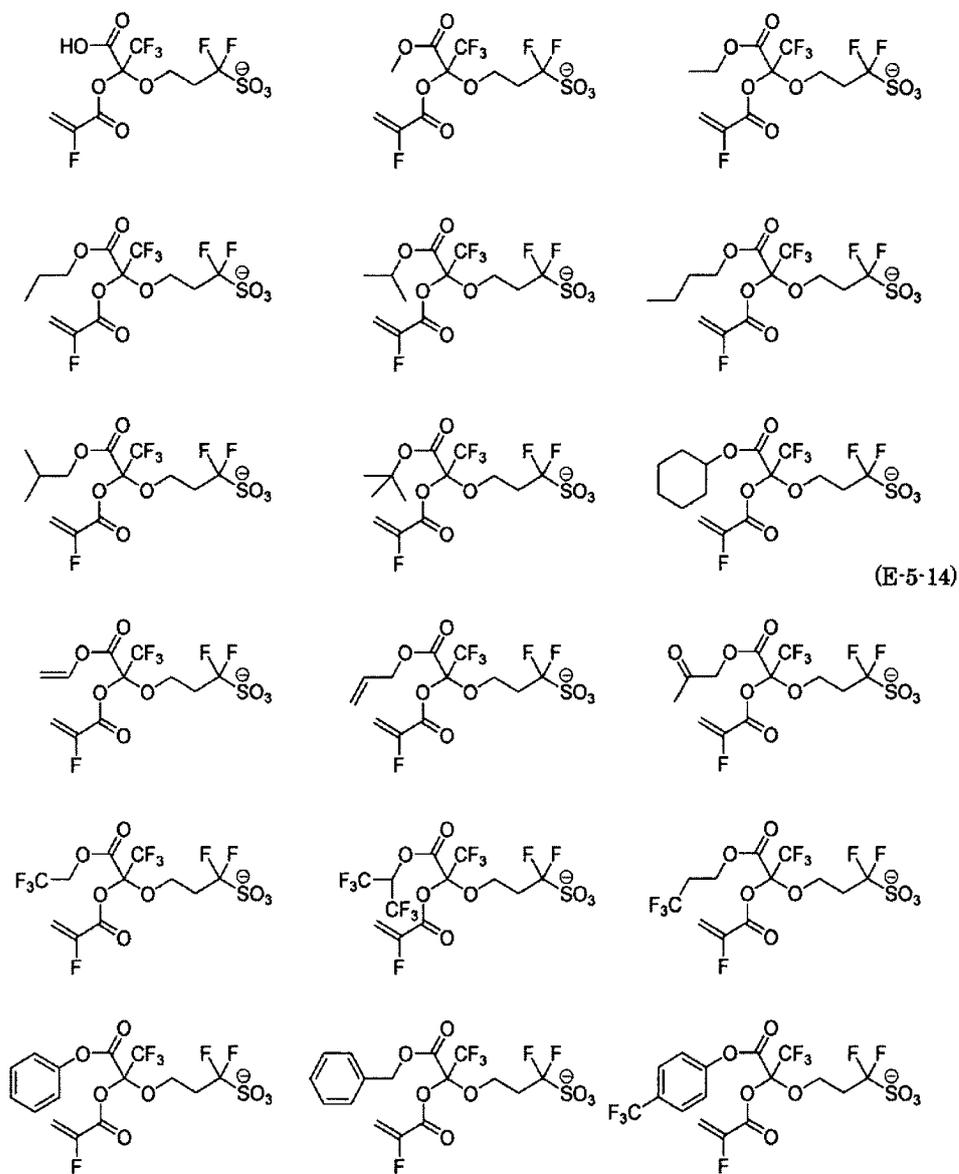
[0133]

화학식 37



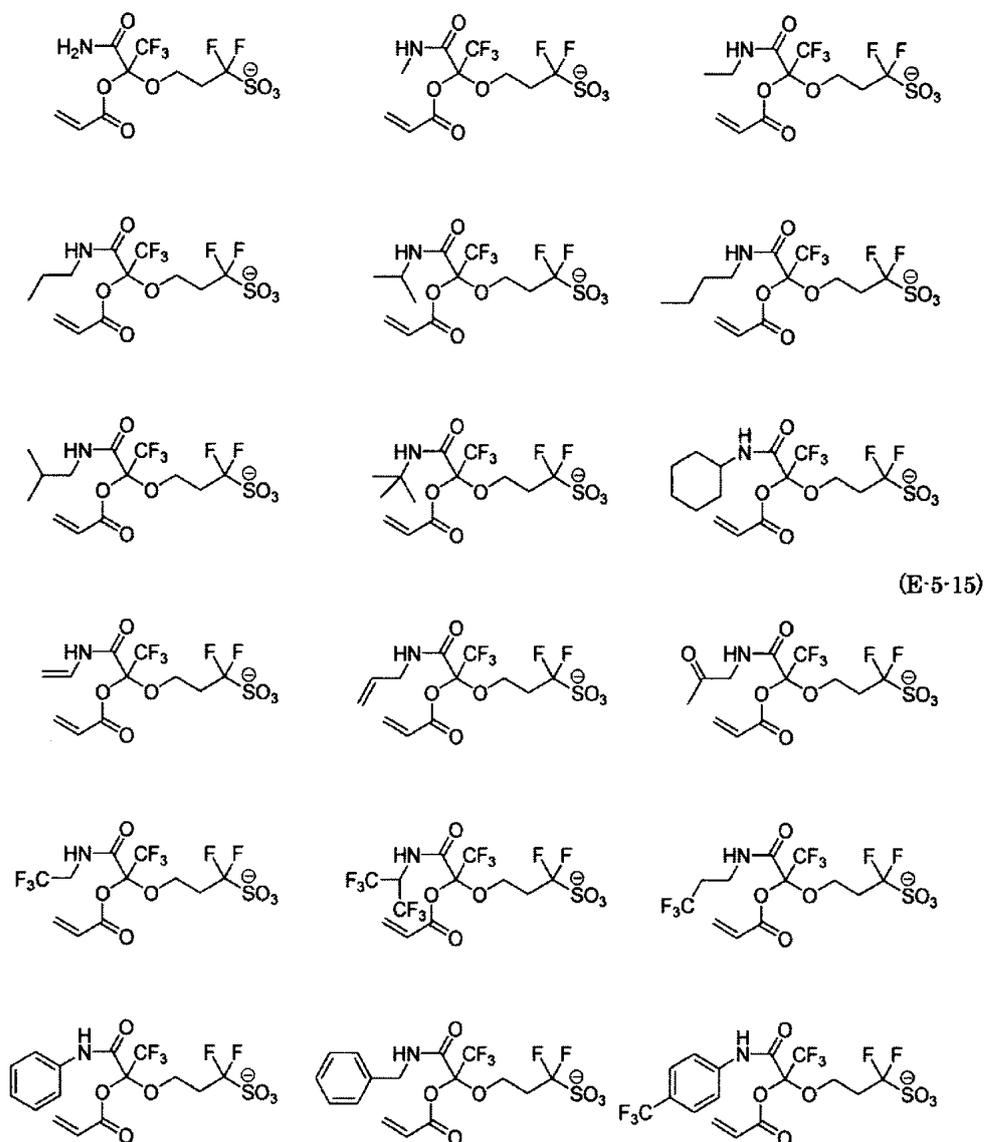
[0134]

화학식 38



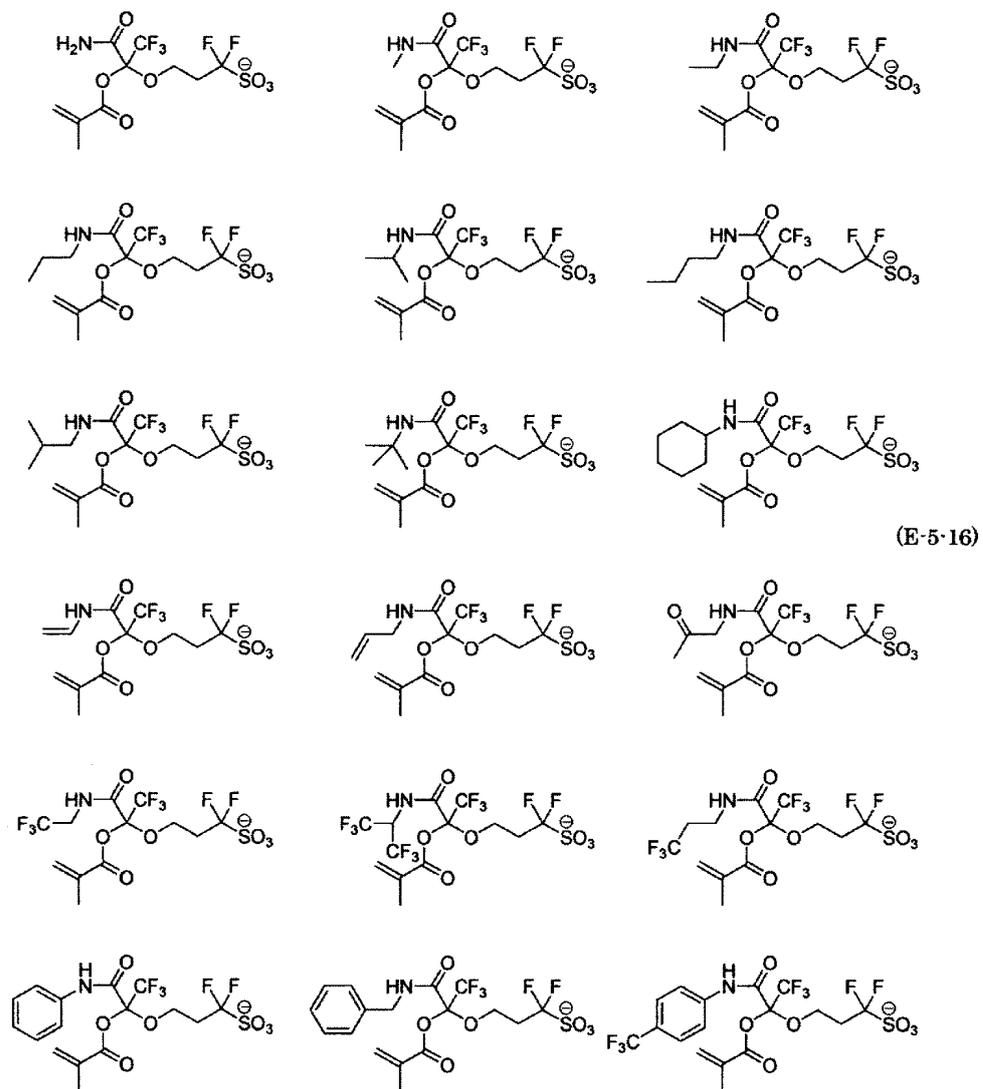
[0135]

화학식 39



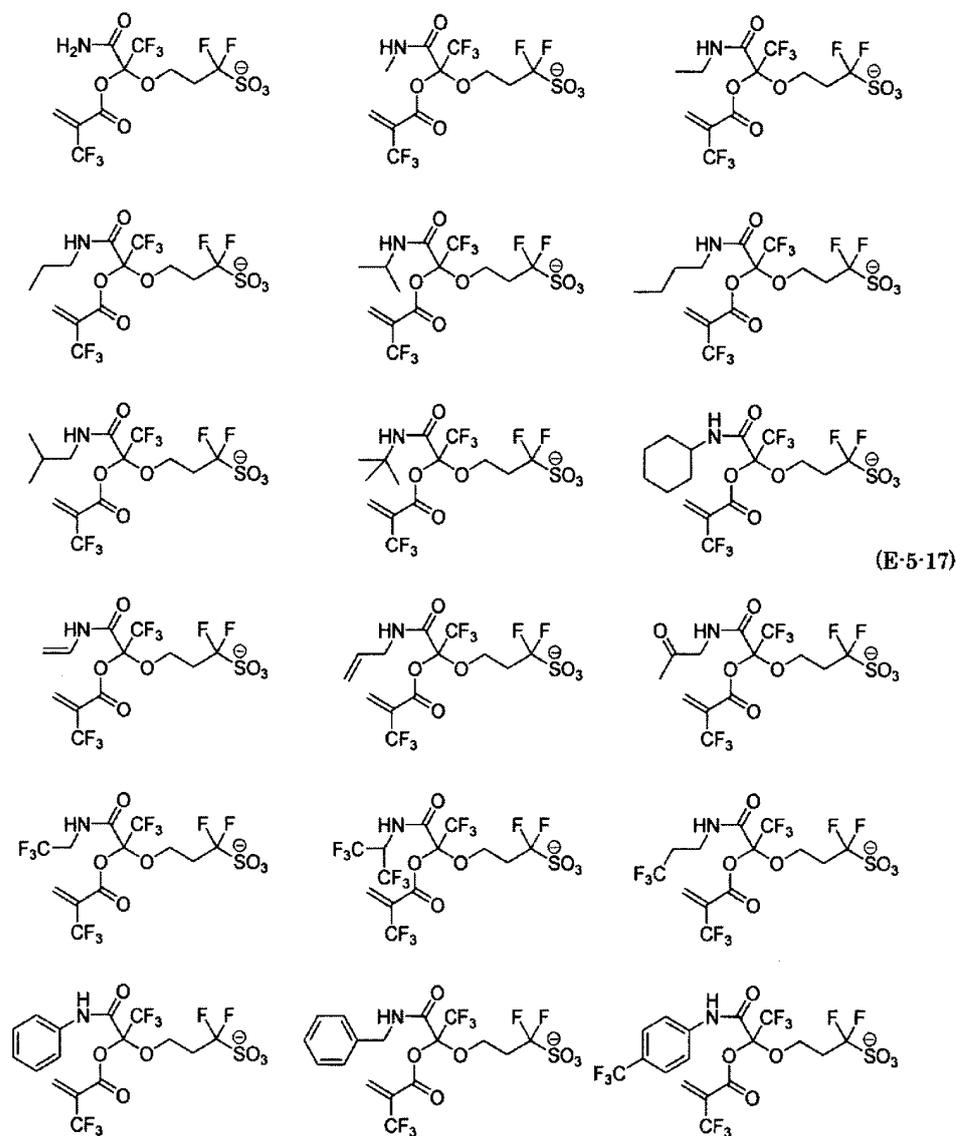
[0136]

화학식 40



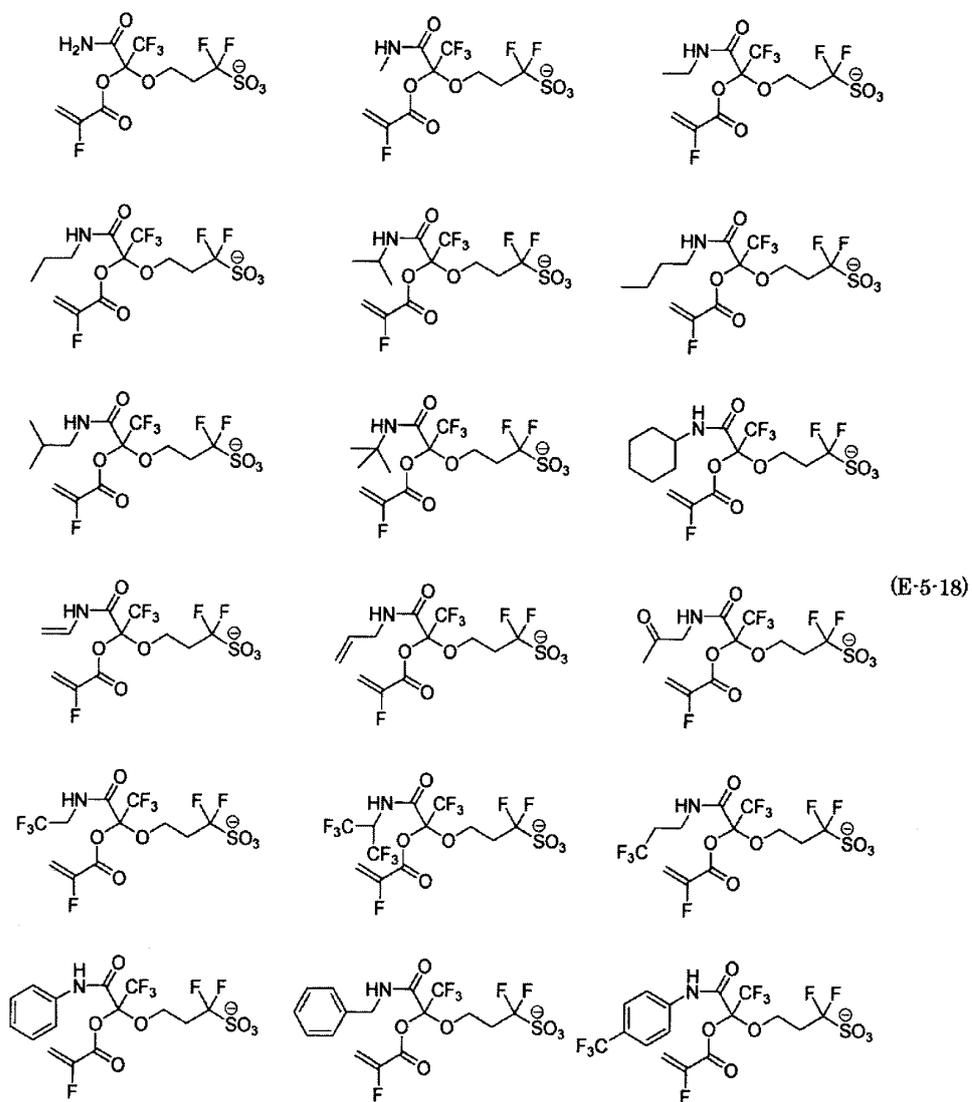
[0137]

화학식 41



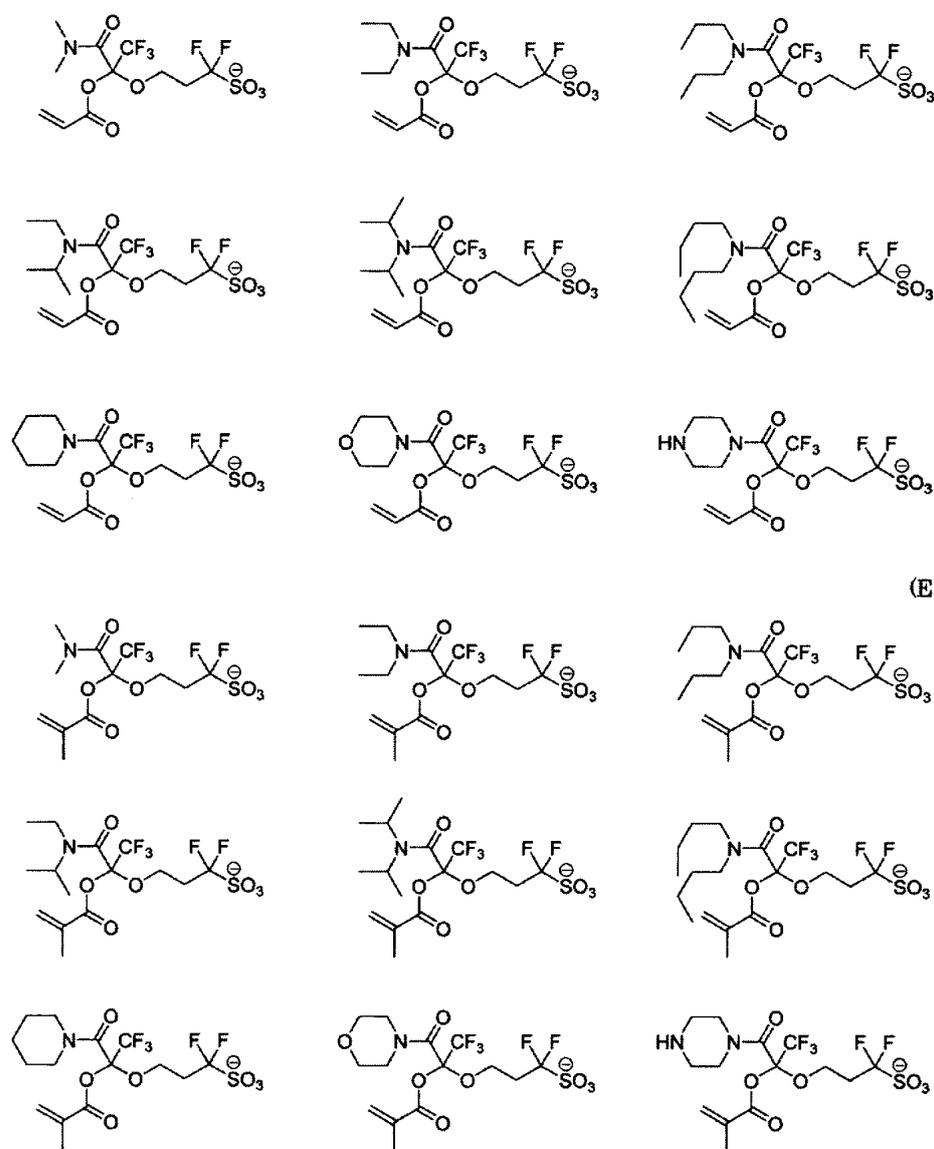
[0138]

화학식 42



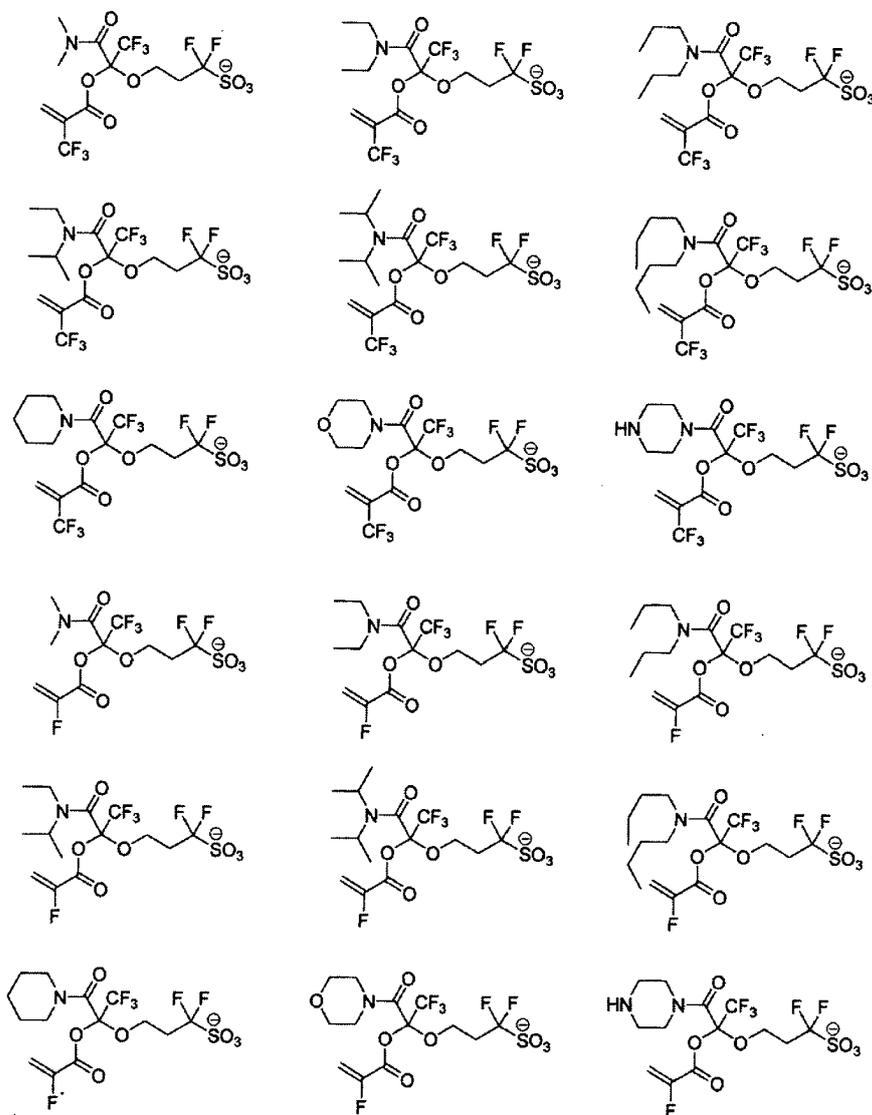
[0139]

화학식 43



[0140]

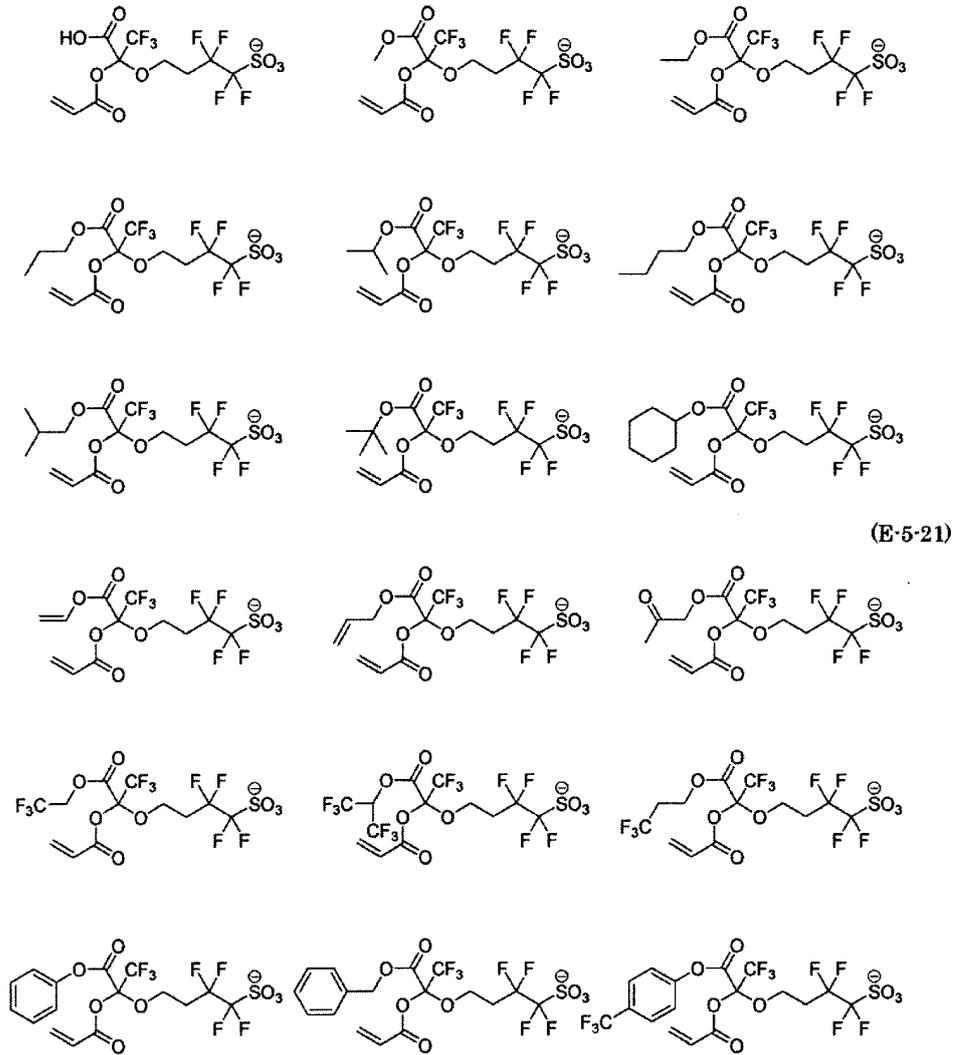
화학식 44



(E-5-20)

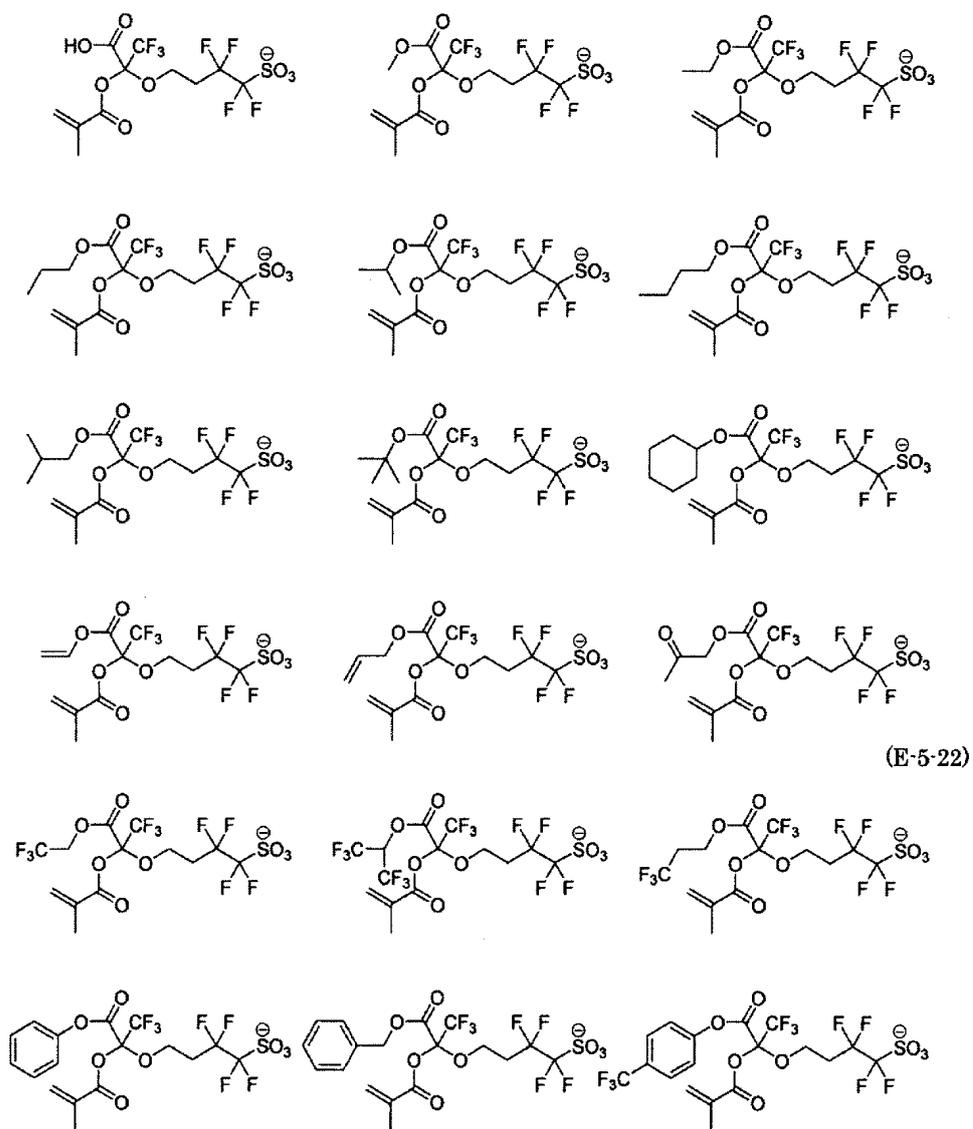
[0141]

화학식 45



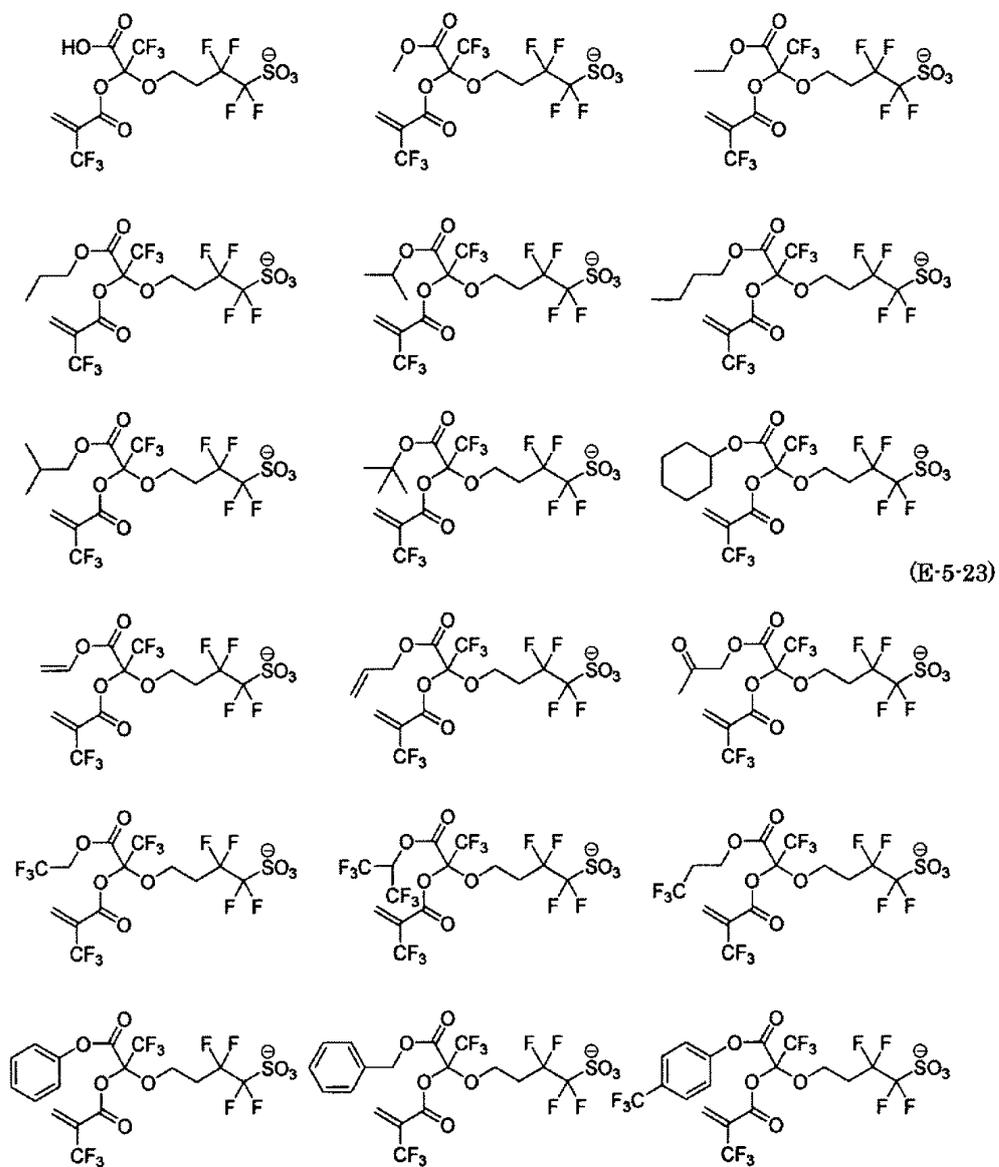
[0142]

화학식 46



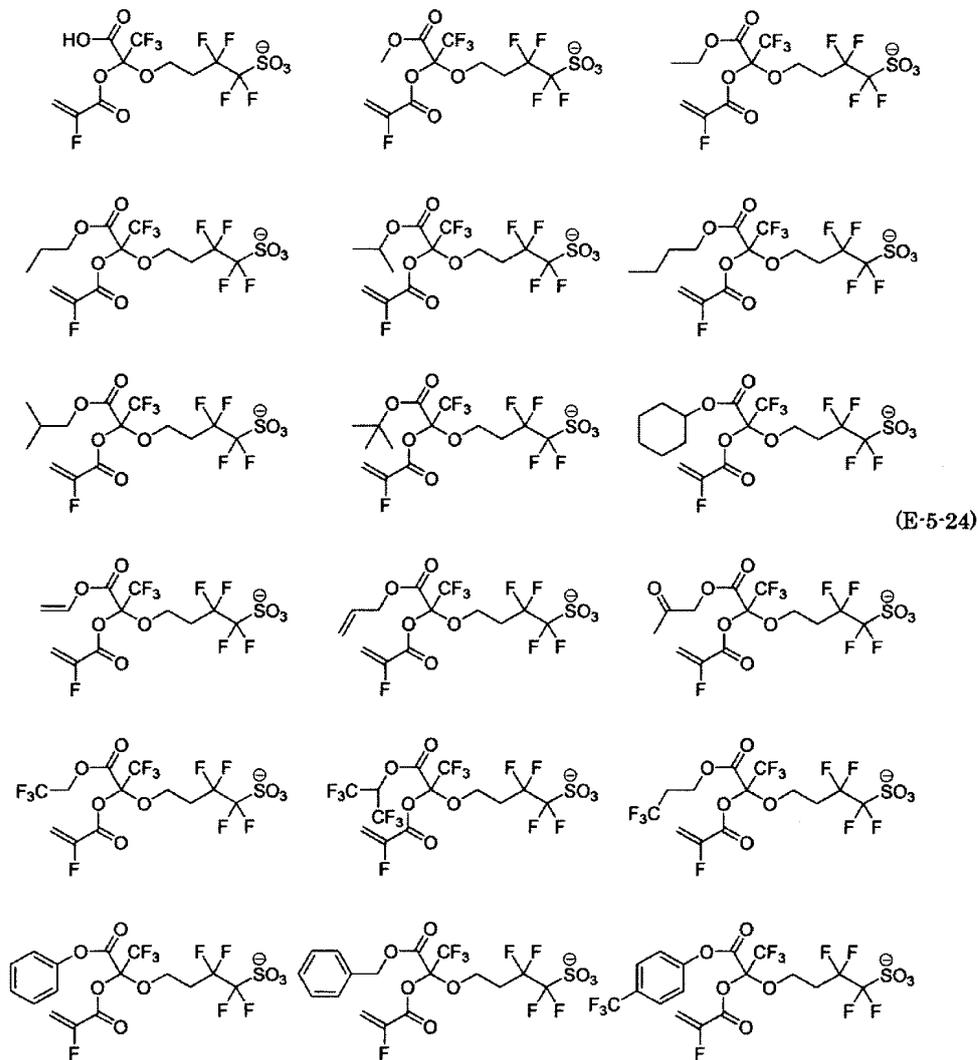
[0143]

화학식 47



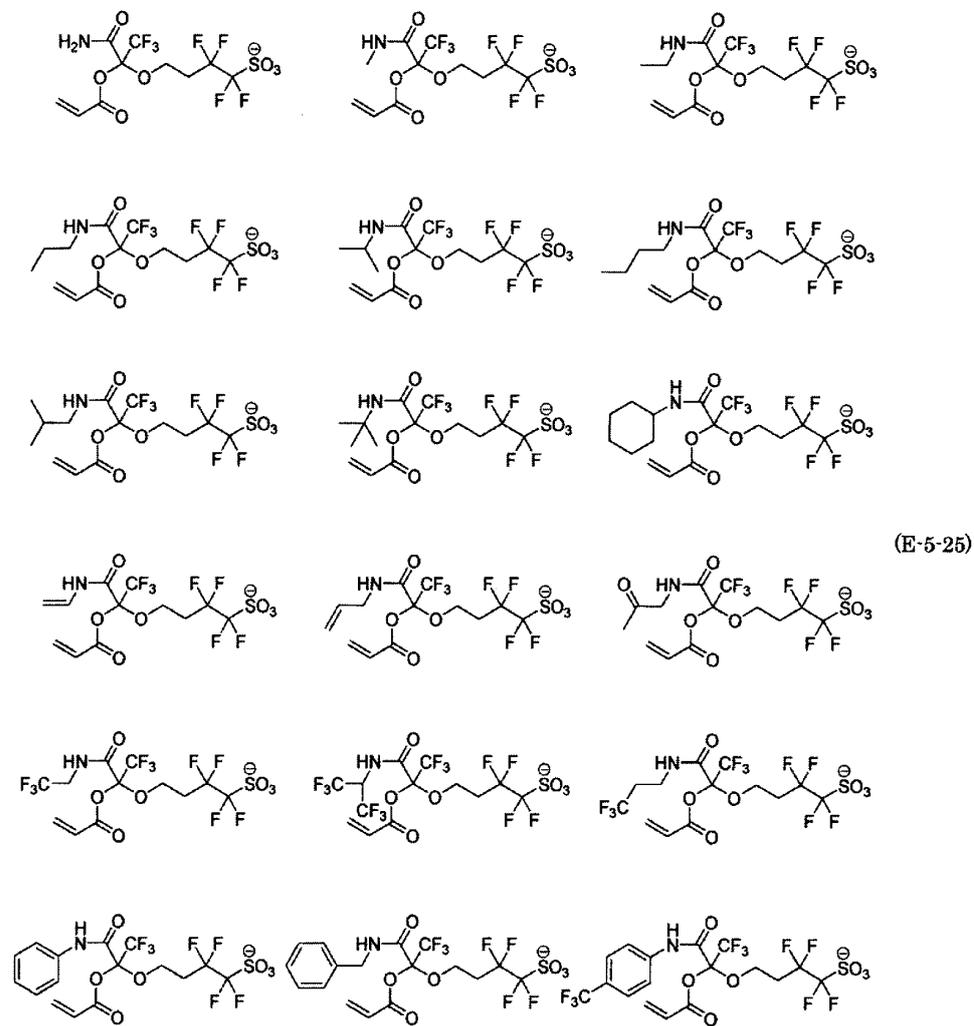
[0144]

화학식 48



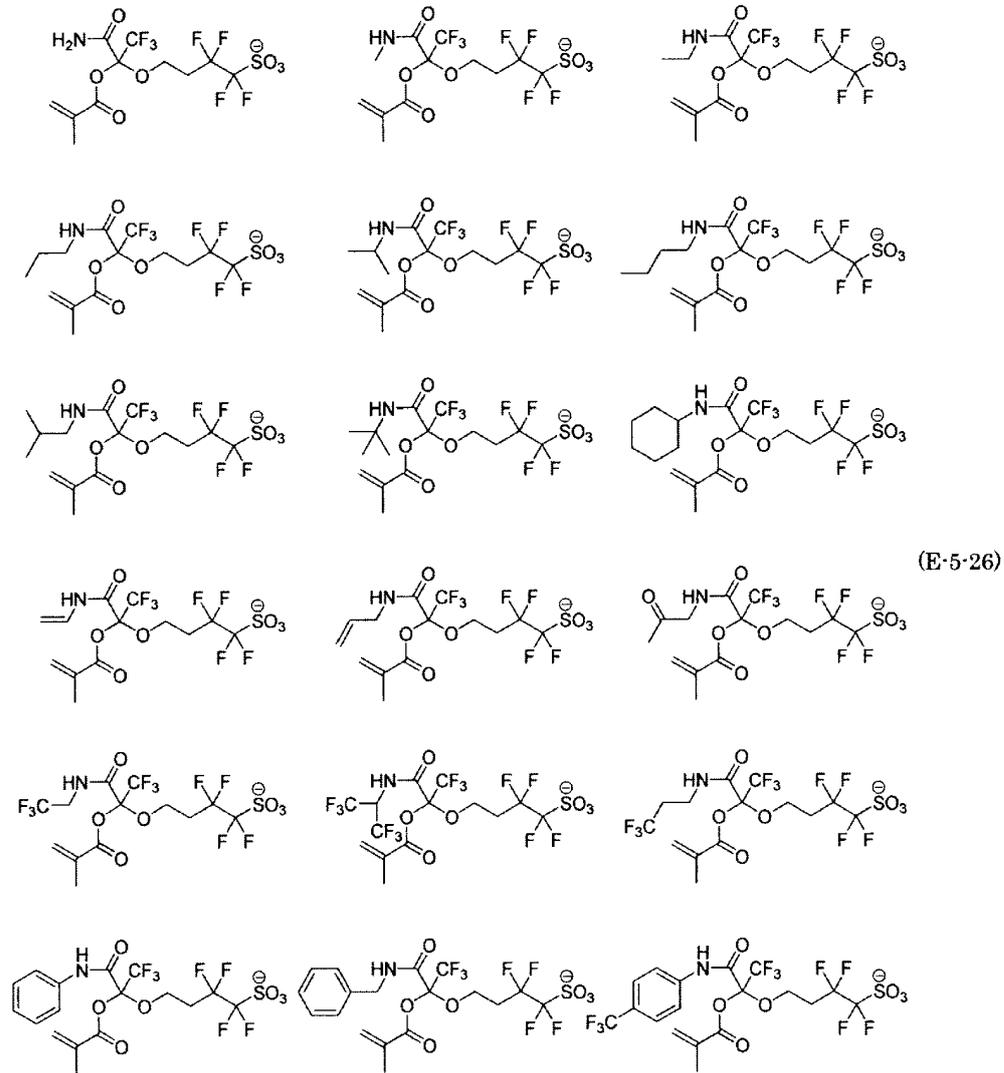
[0145]

화학식 49



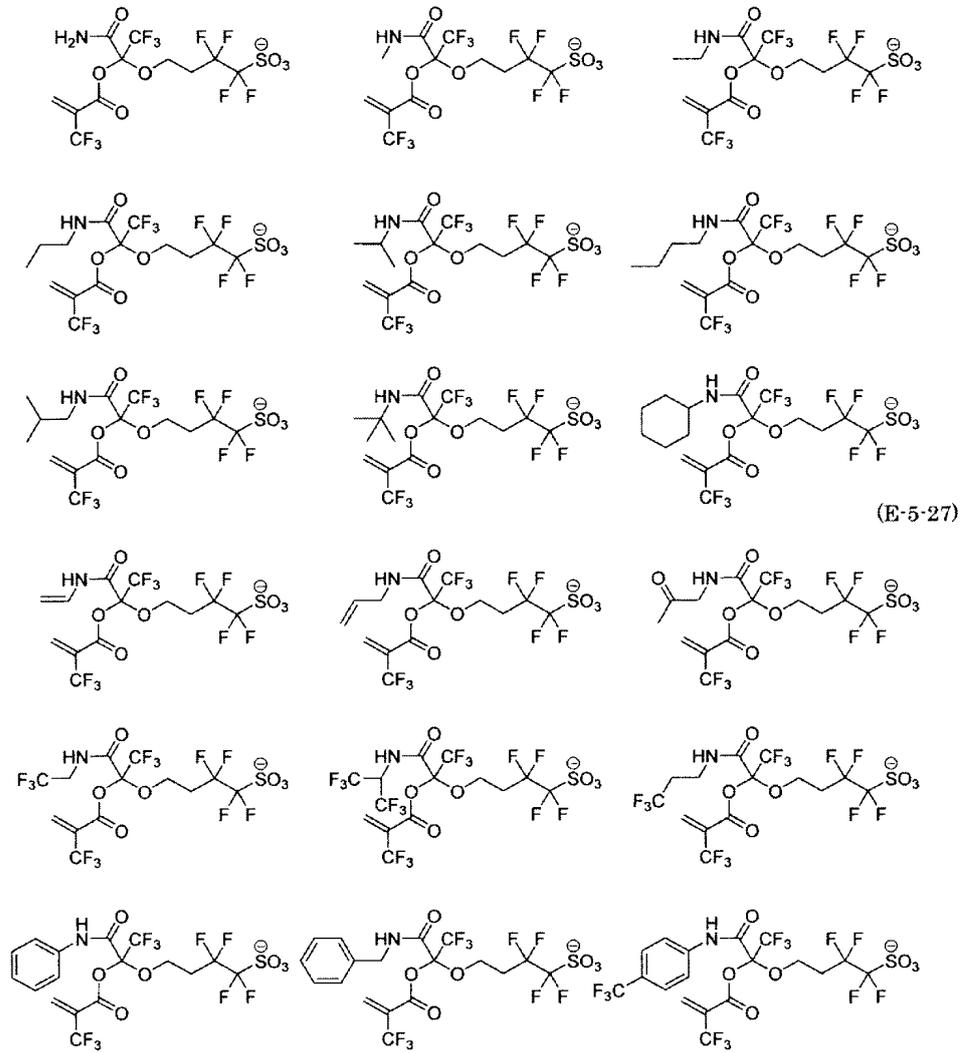
[0146]

화학식 50



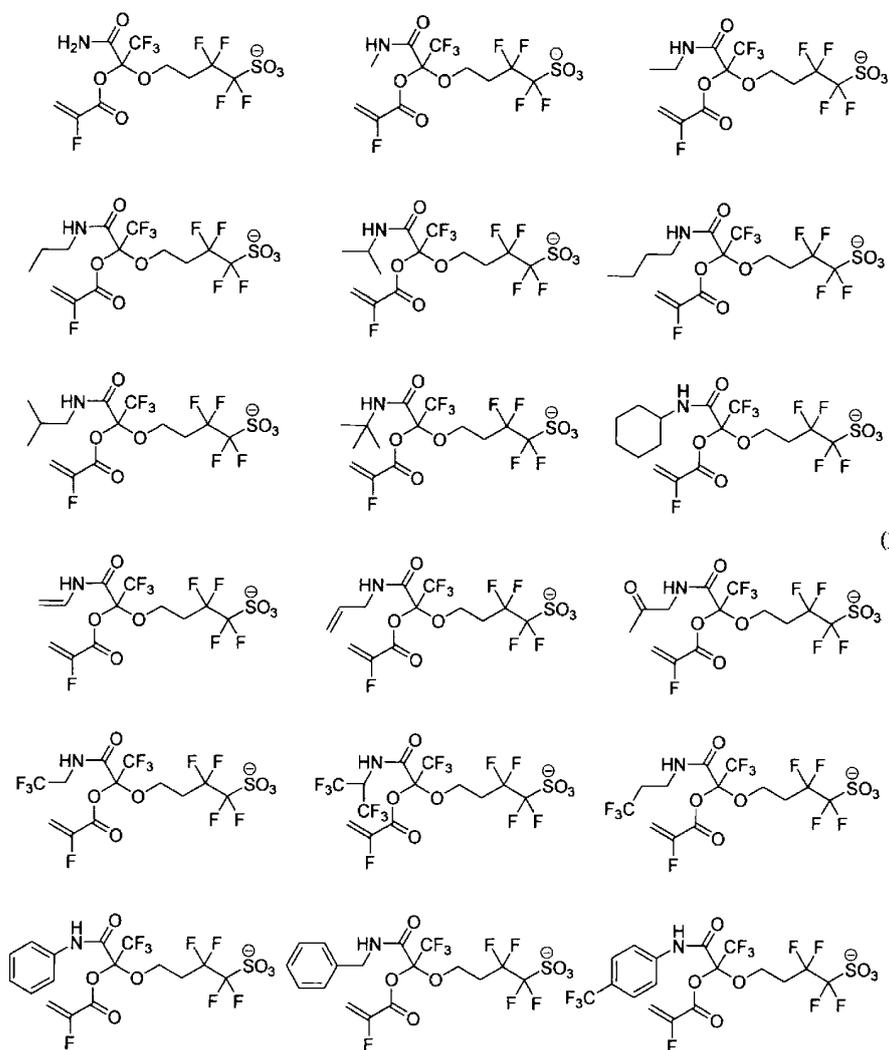
[0147]

화학식 51



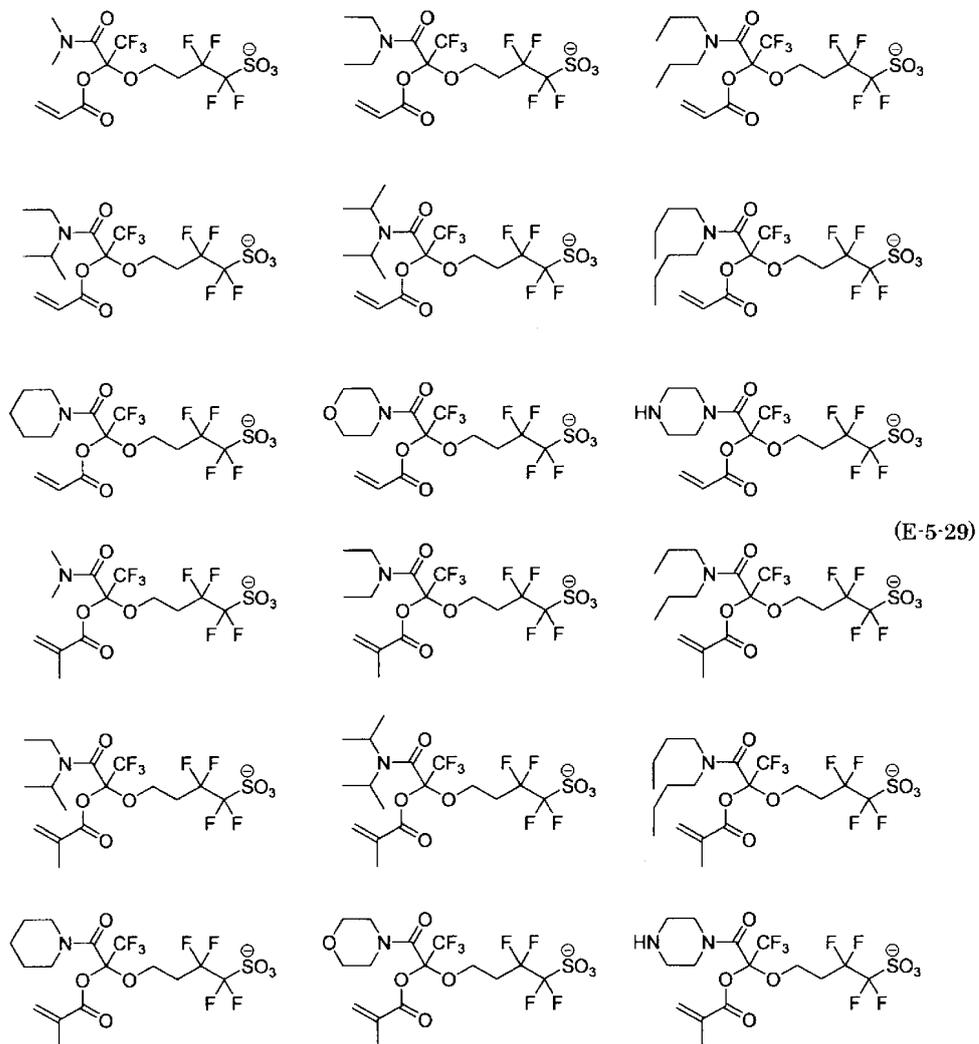
[0148]

화학식 52



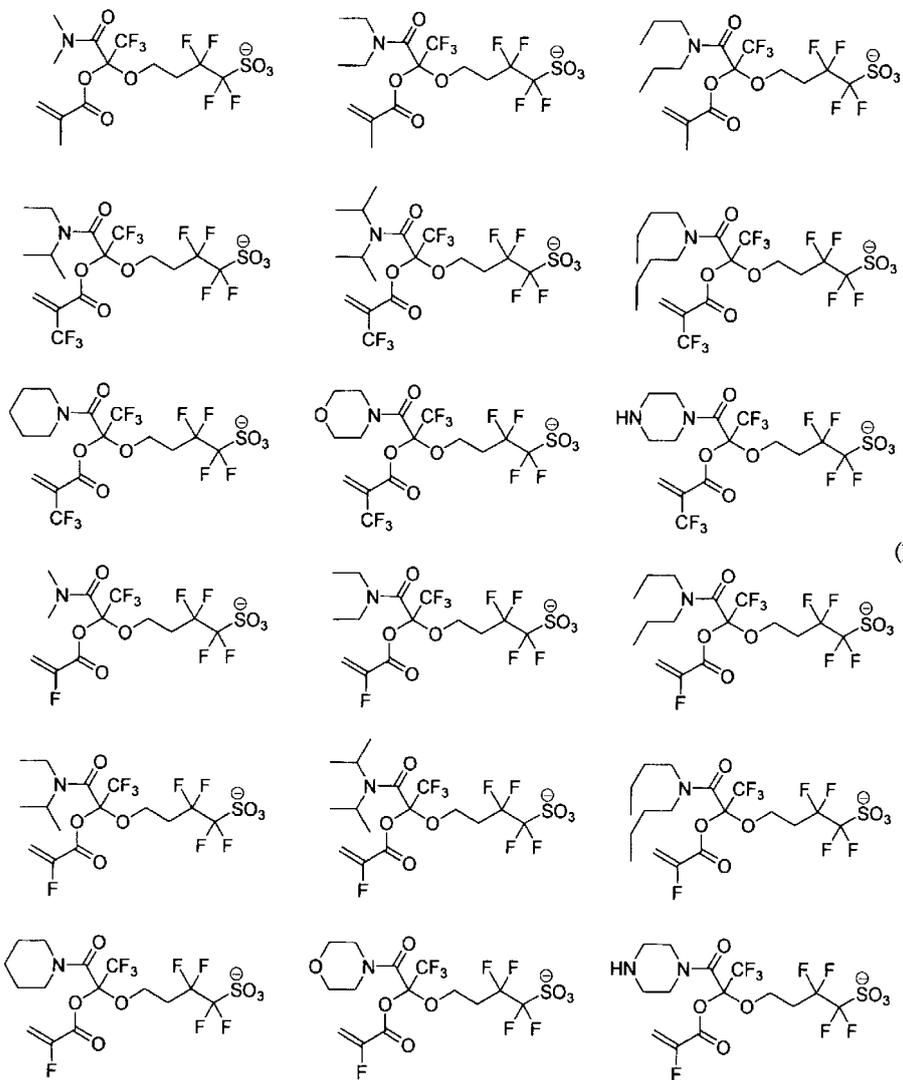
[0149]

화학식 53



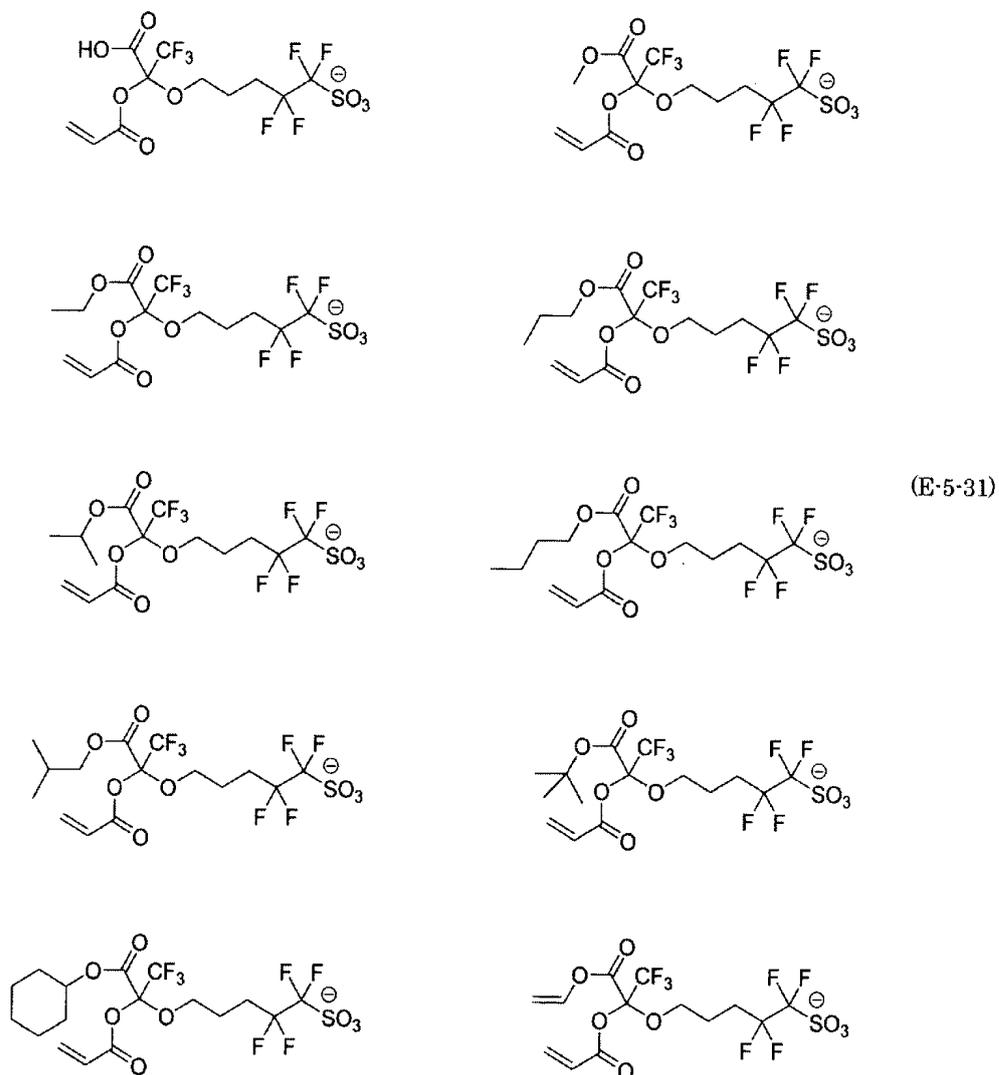
[0150]

화학식 54



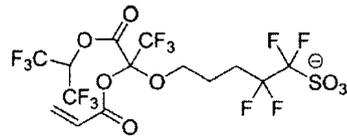
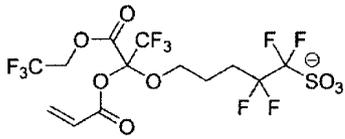
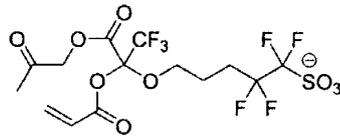
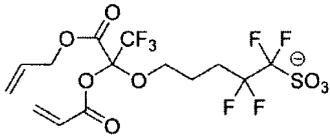
[0151]

화학식 55

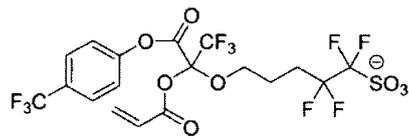
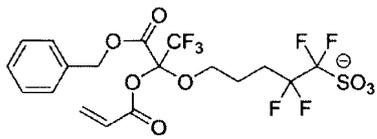
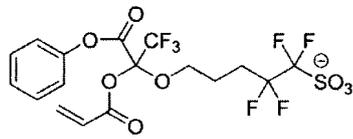
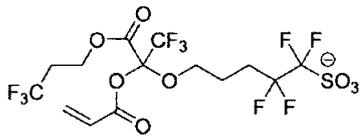


[0152]

화학식 56

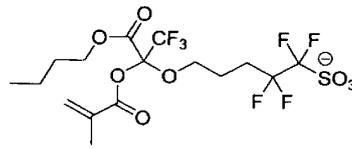
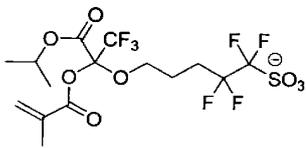
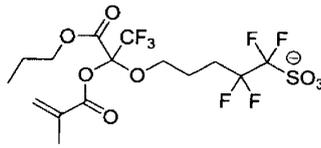
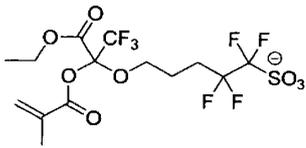
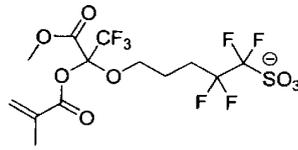
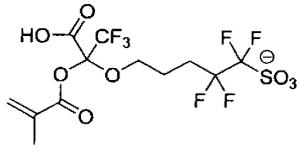


(E·5·32)

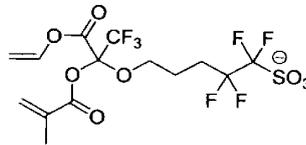
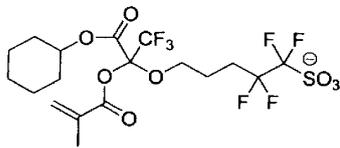
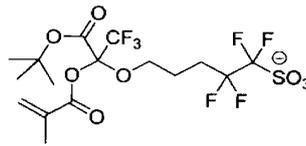
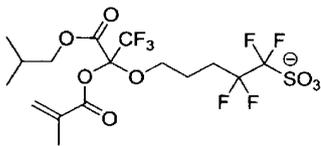


[0153]

화학식 57

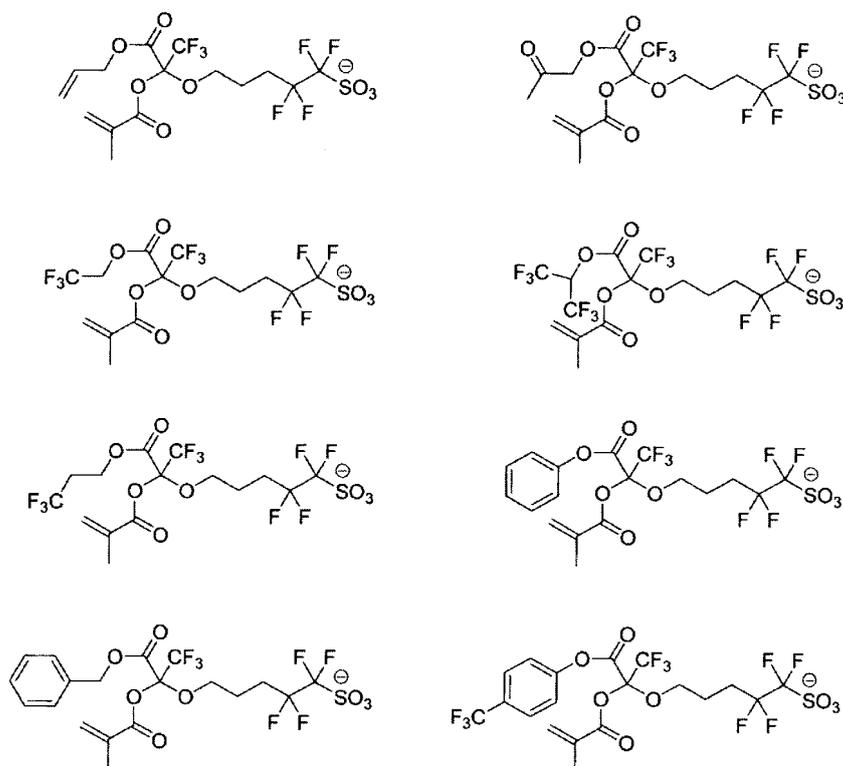


(E-5-33)



[0154]

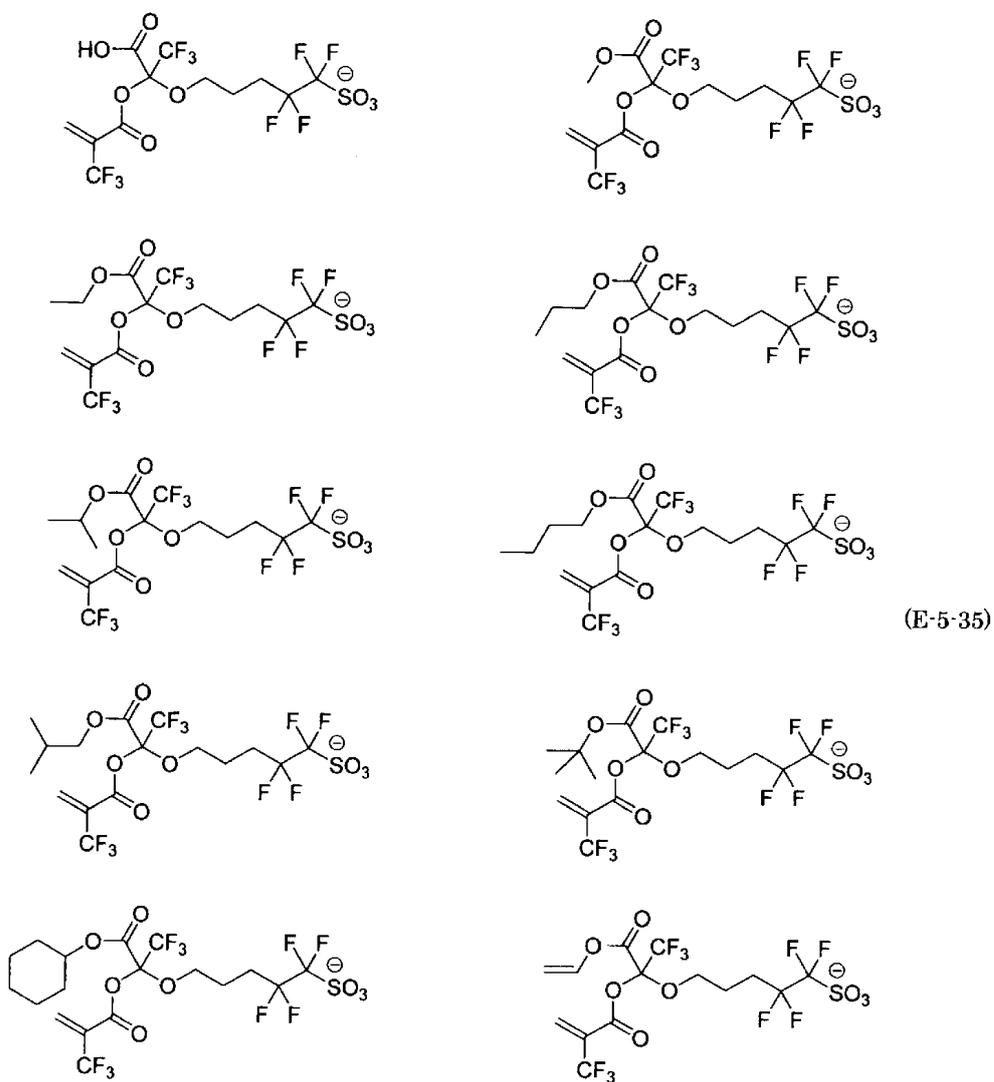
화학식 58



(E-5-34)

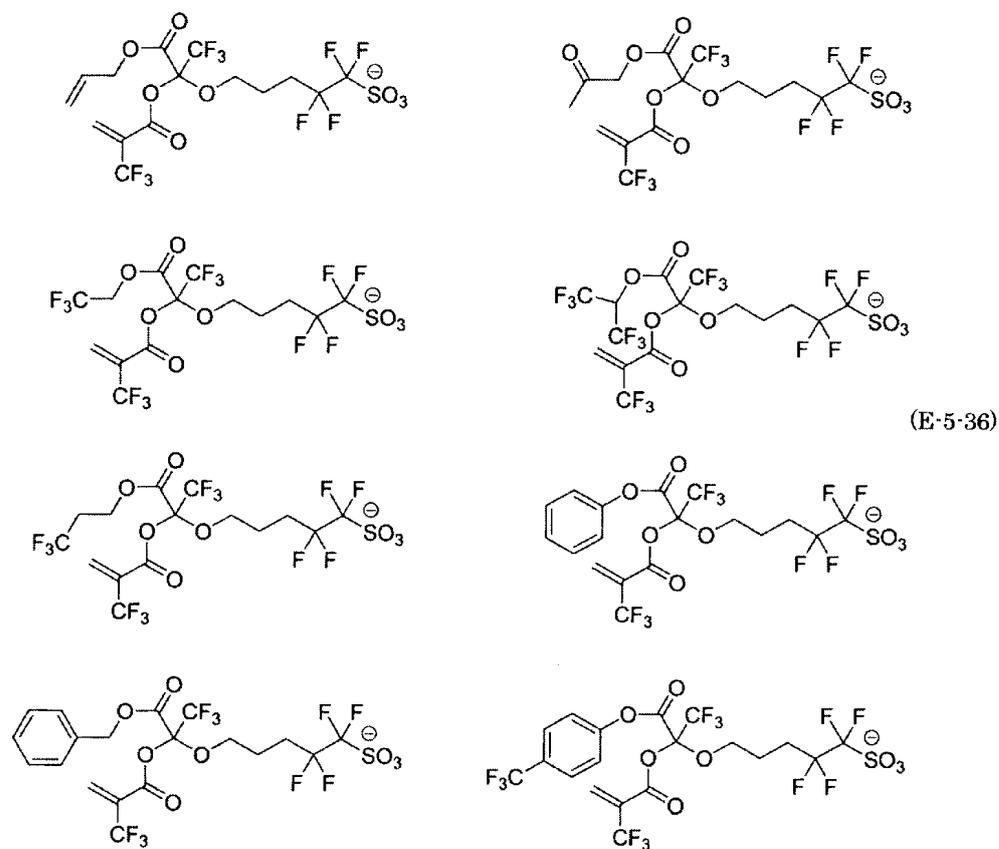
[0155]

화학식 59



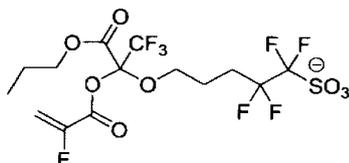
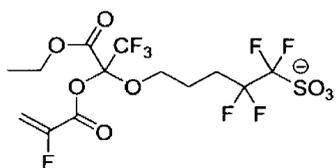
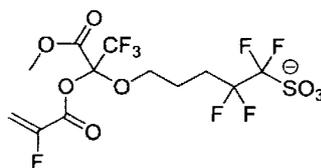
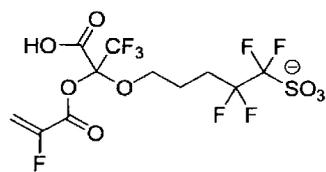
[0156]

화학식 60

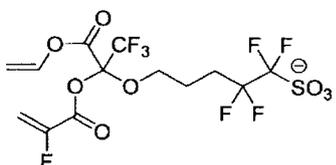
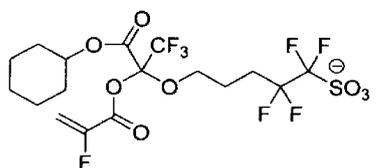
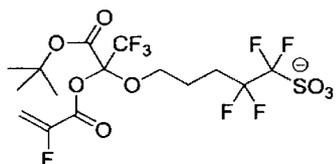
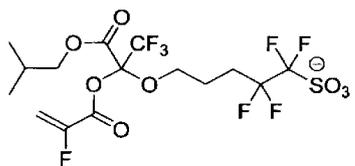
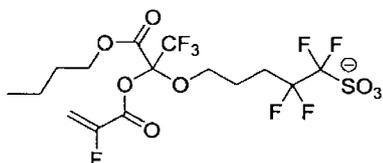
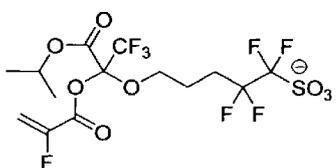


[0157]

화학식 61

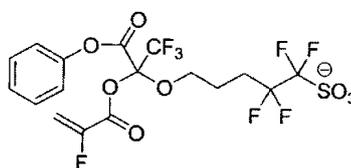
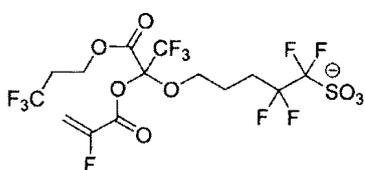
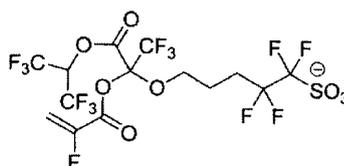
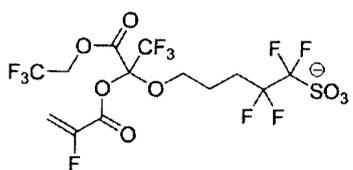
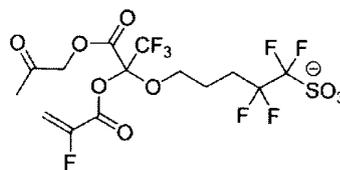
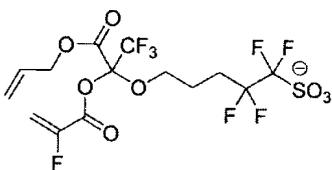


(E-5-37)

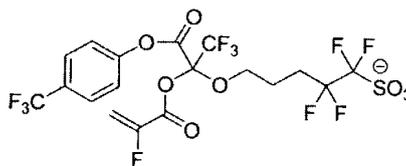
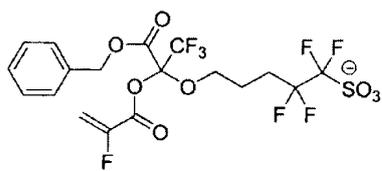


[0158]

화학식 62

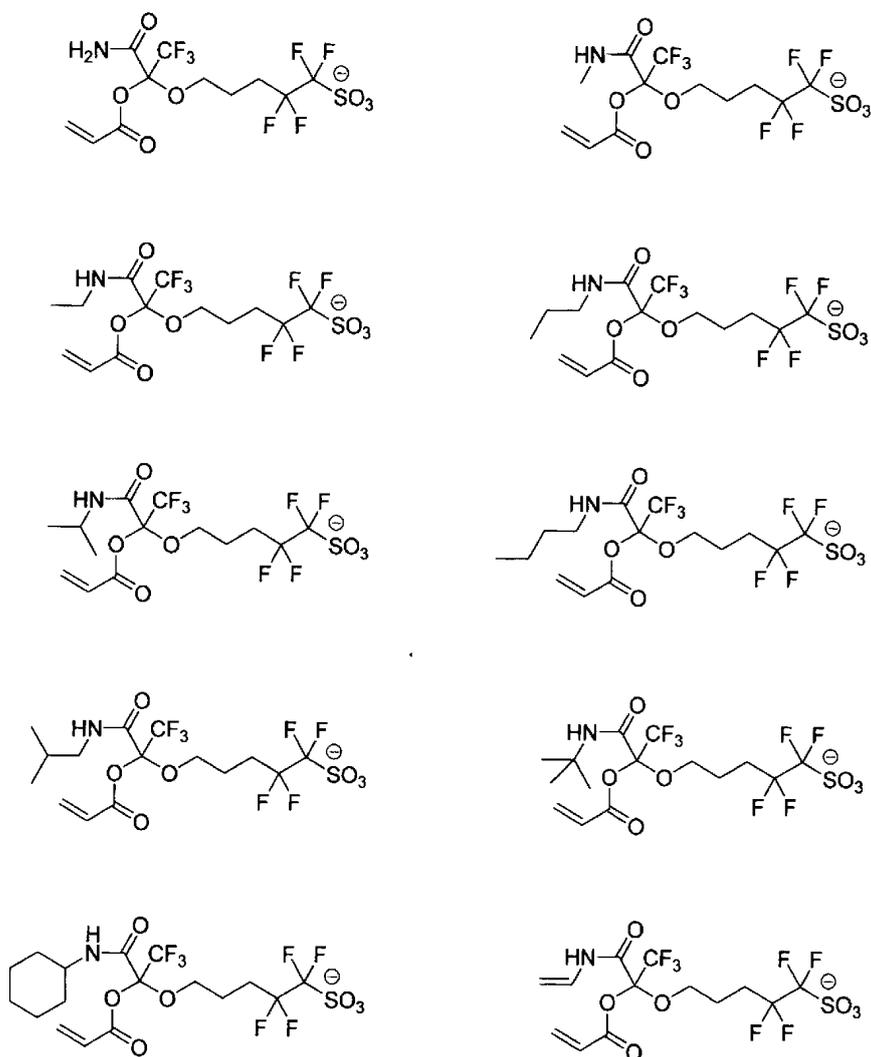


(E-5-38)



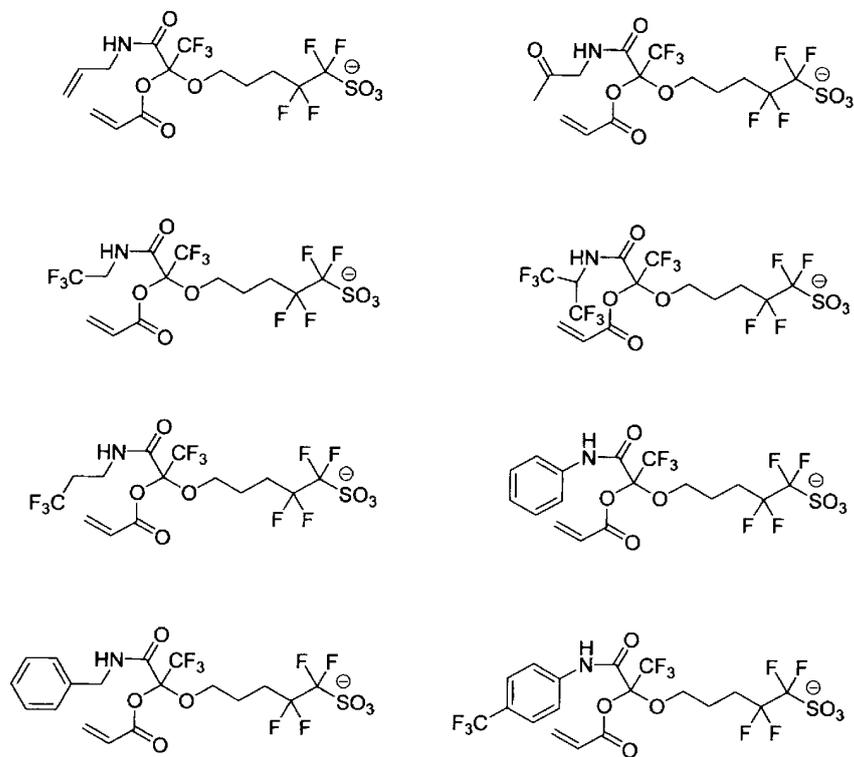
[0159]

화학식 63



[0160]

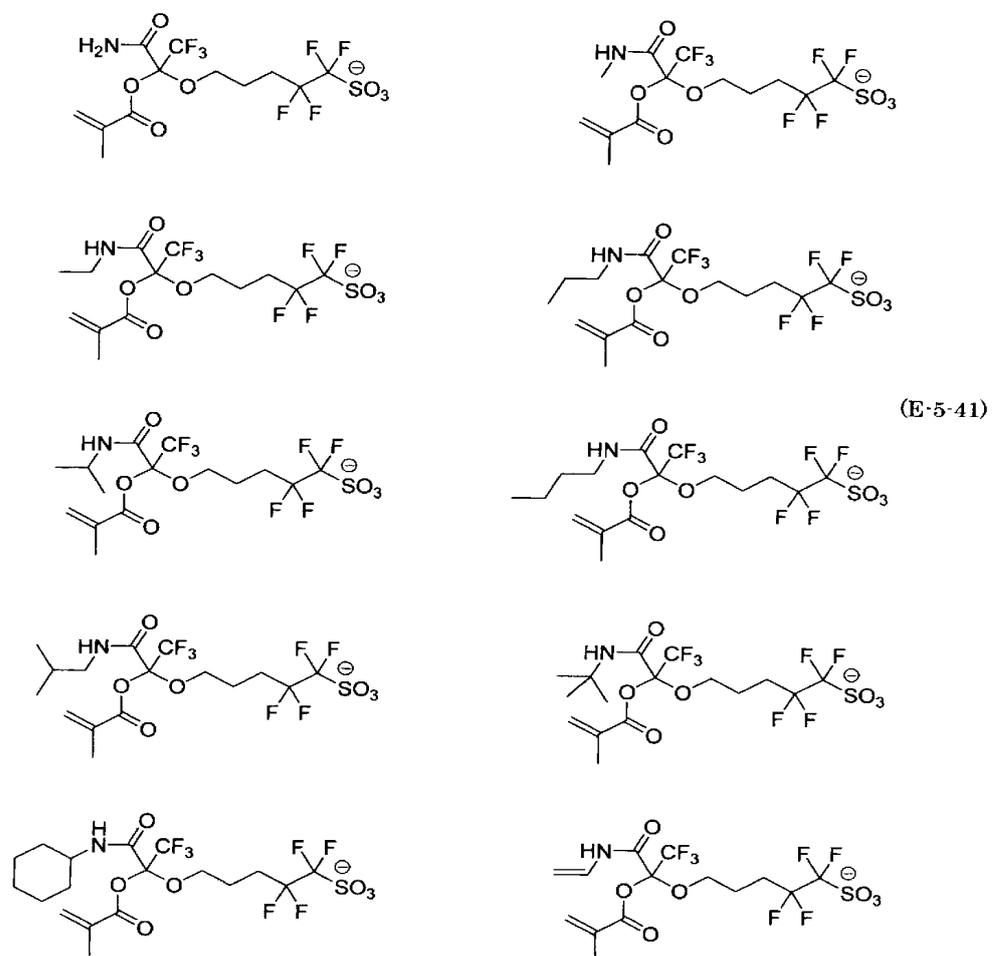
화학식 64



(E-5-40)

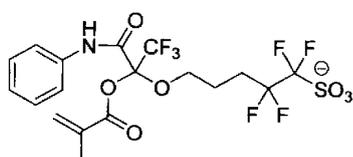
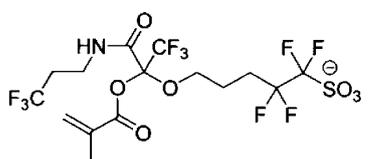
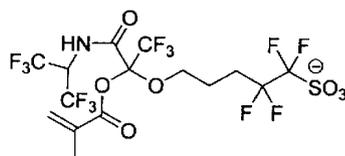
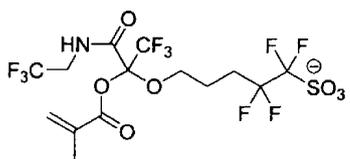
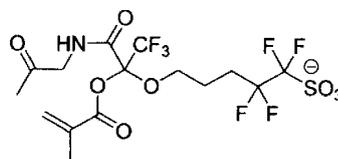
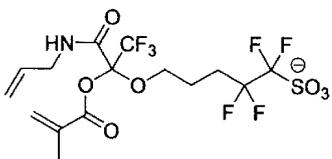
[0161]

화학식 65

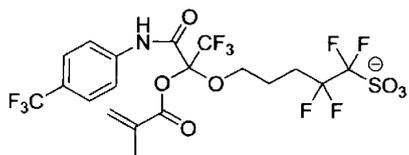
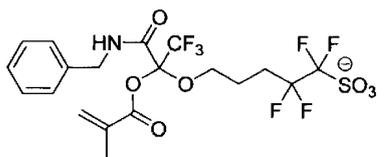


[0162]

화학식 66

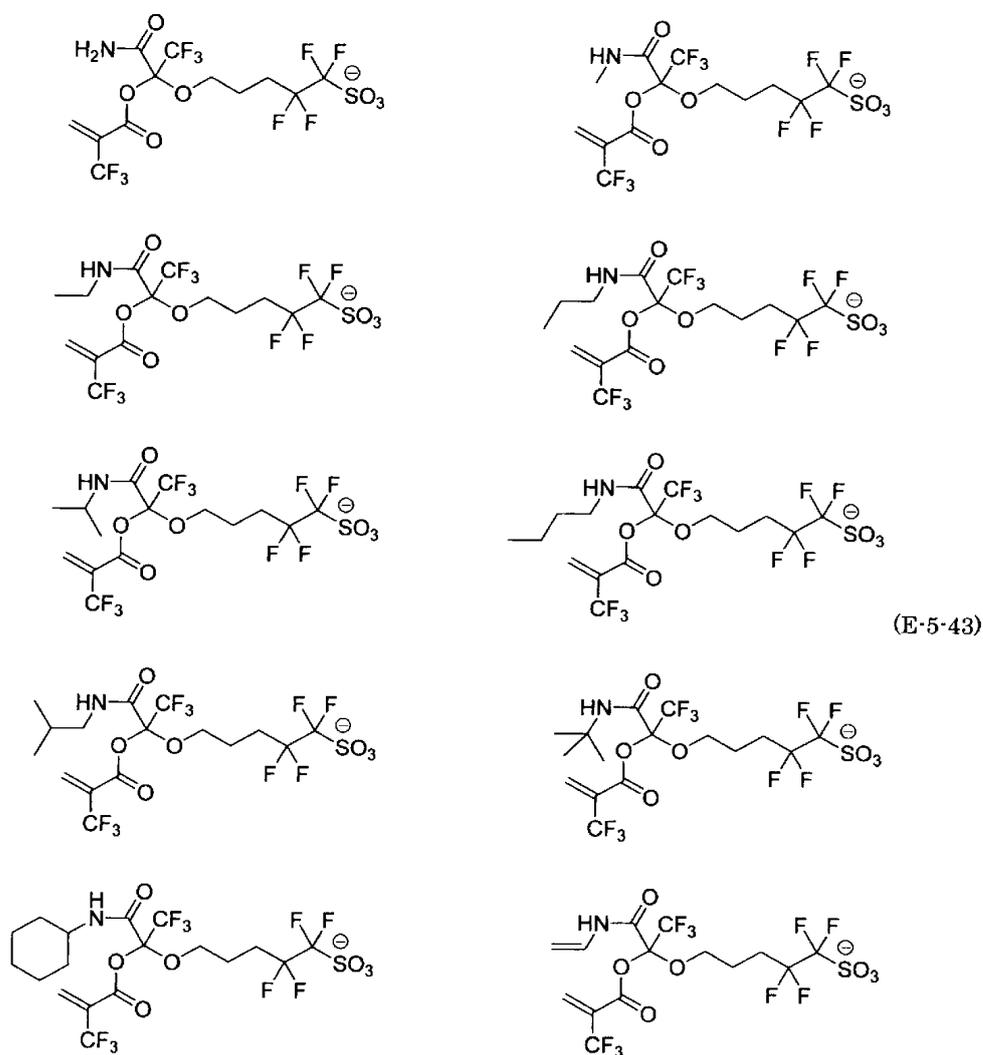


(E-5-42)



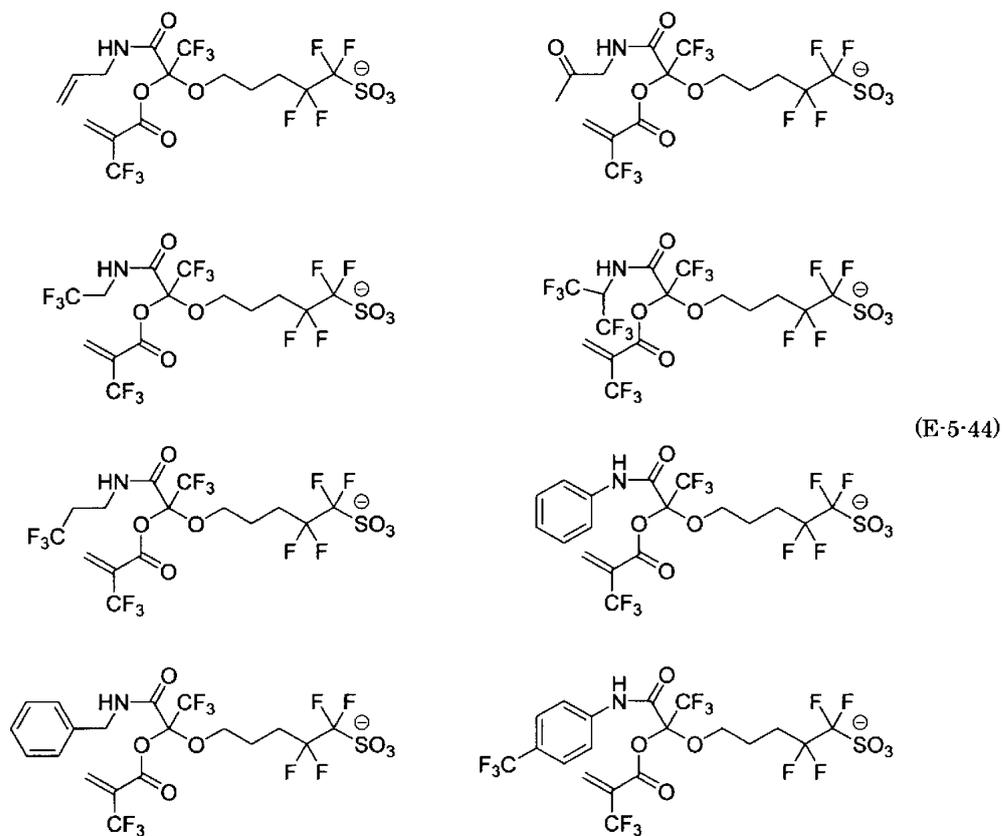
[0163]

화학식 67



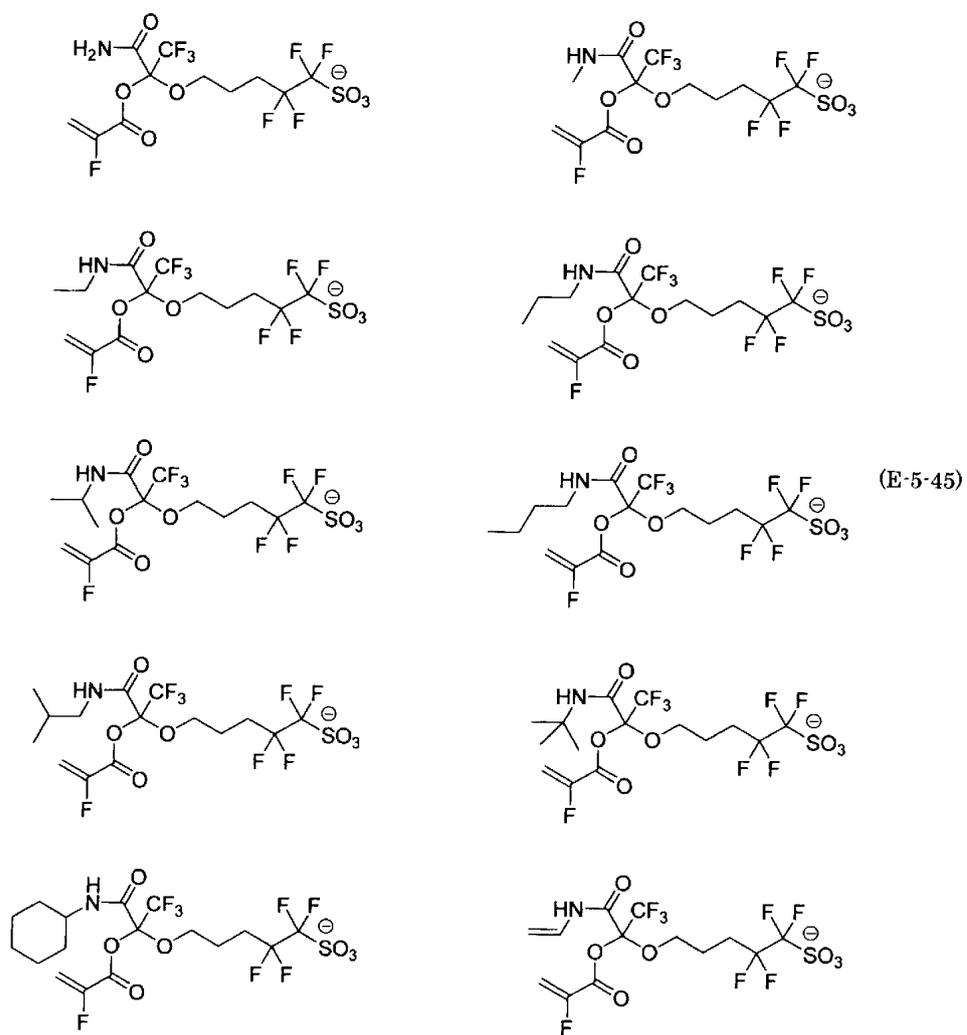
[0164]

화학식 68



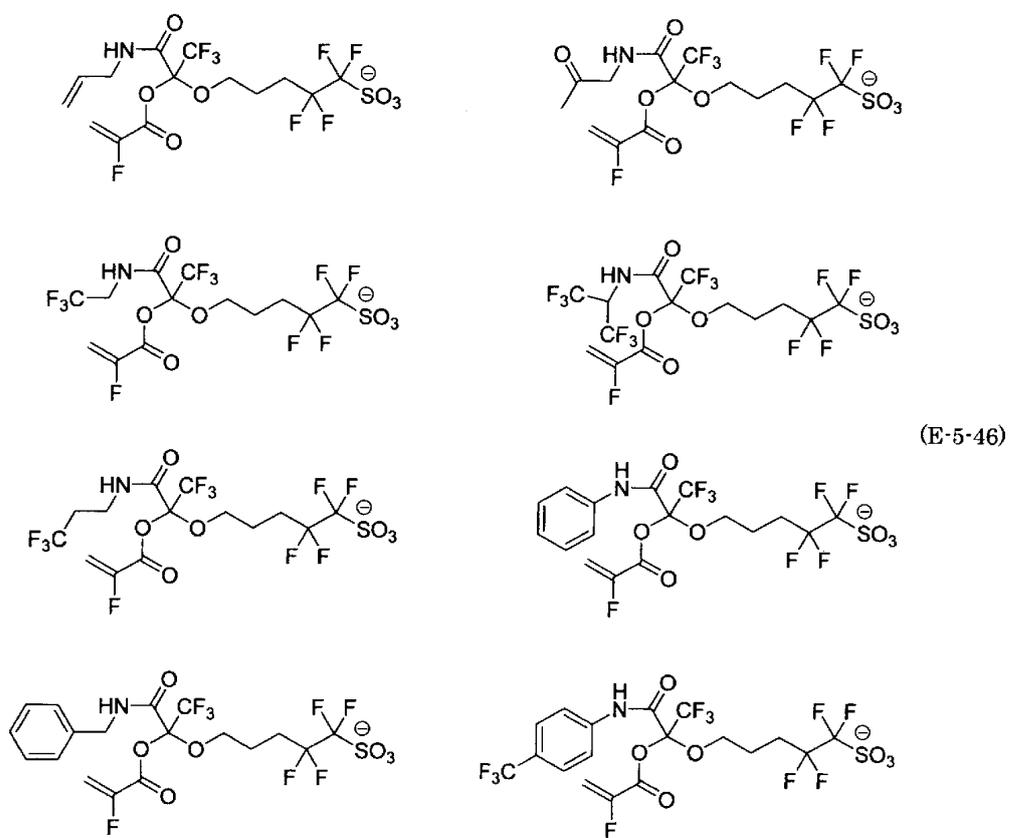
[0165]

화학식 69



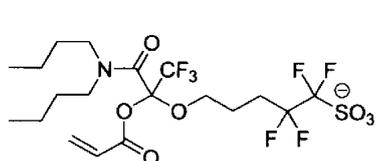
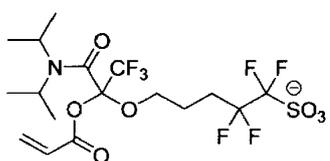
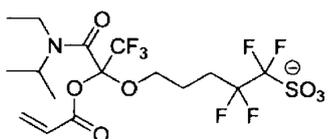
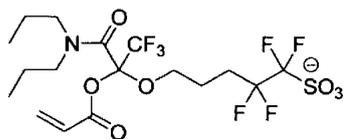
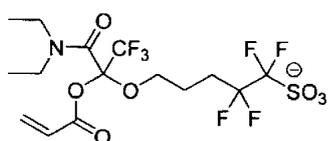
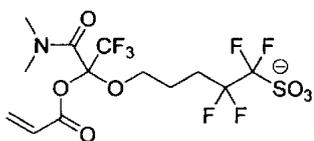
[0166]

화학식 70

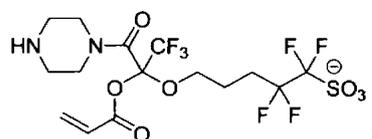
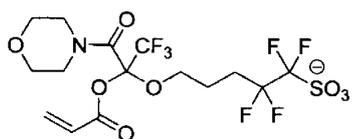
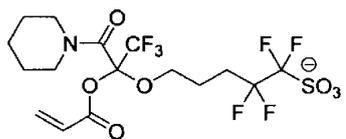


[0167]

화학식 71

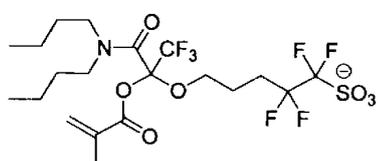
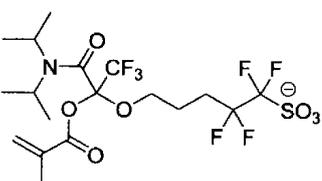
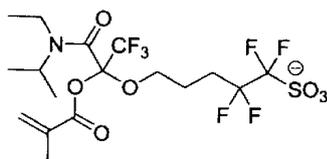
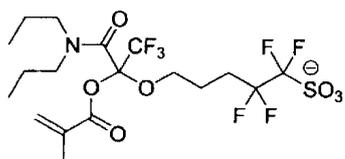
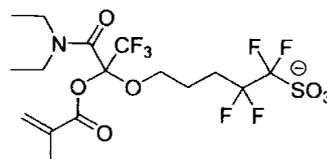
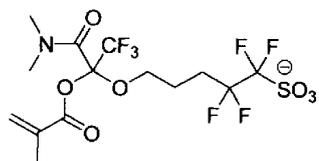


(E-5-47)

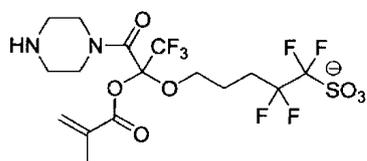
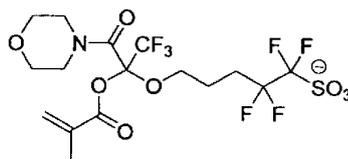
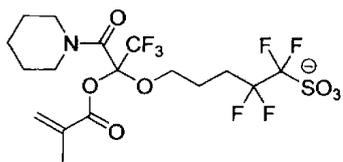


[0168]

화학식 72

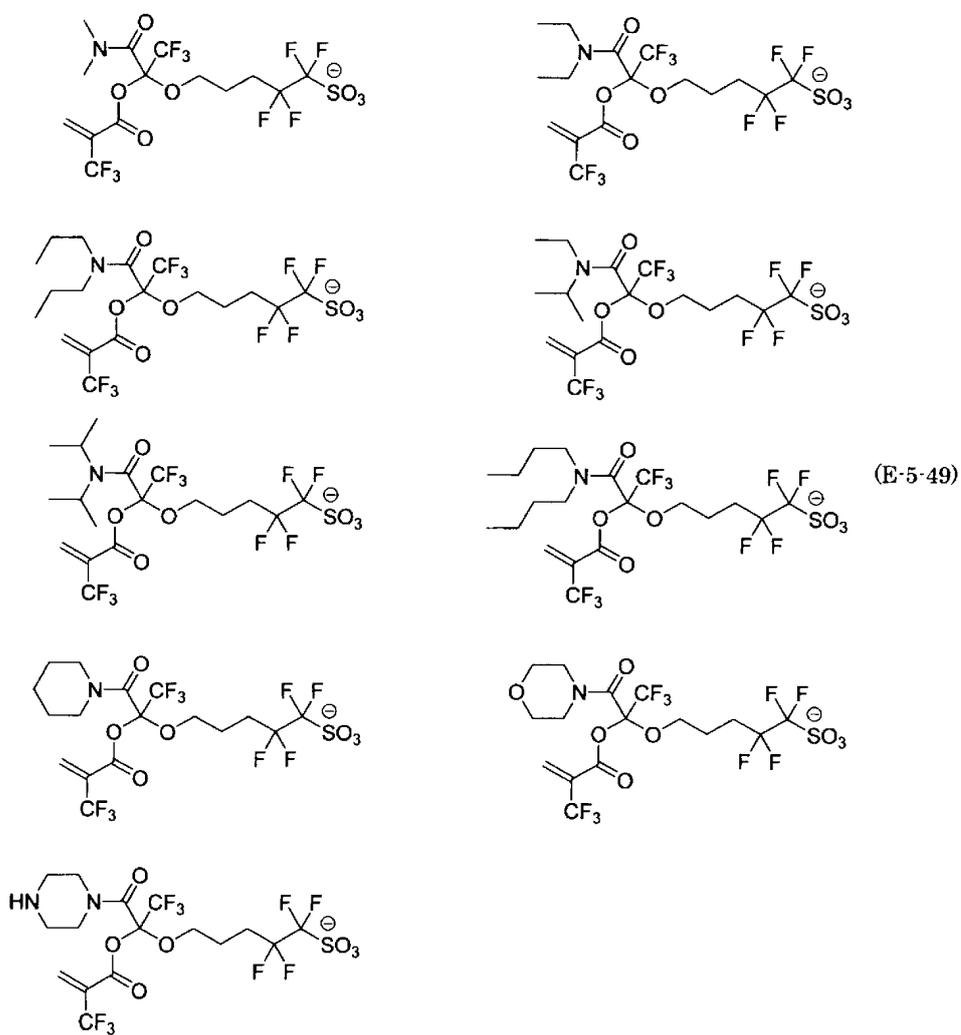


(E-5-48)



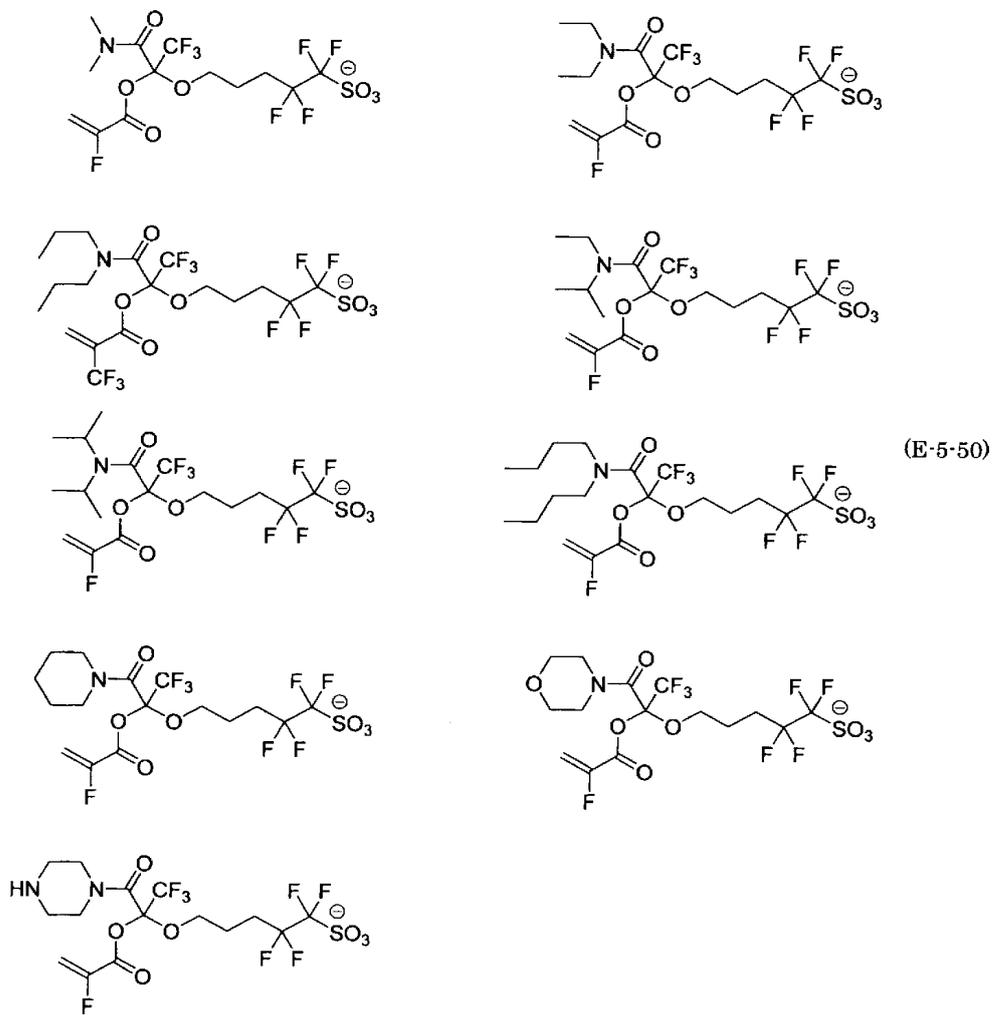
[0169]

화학식 73



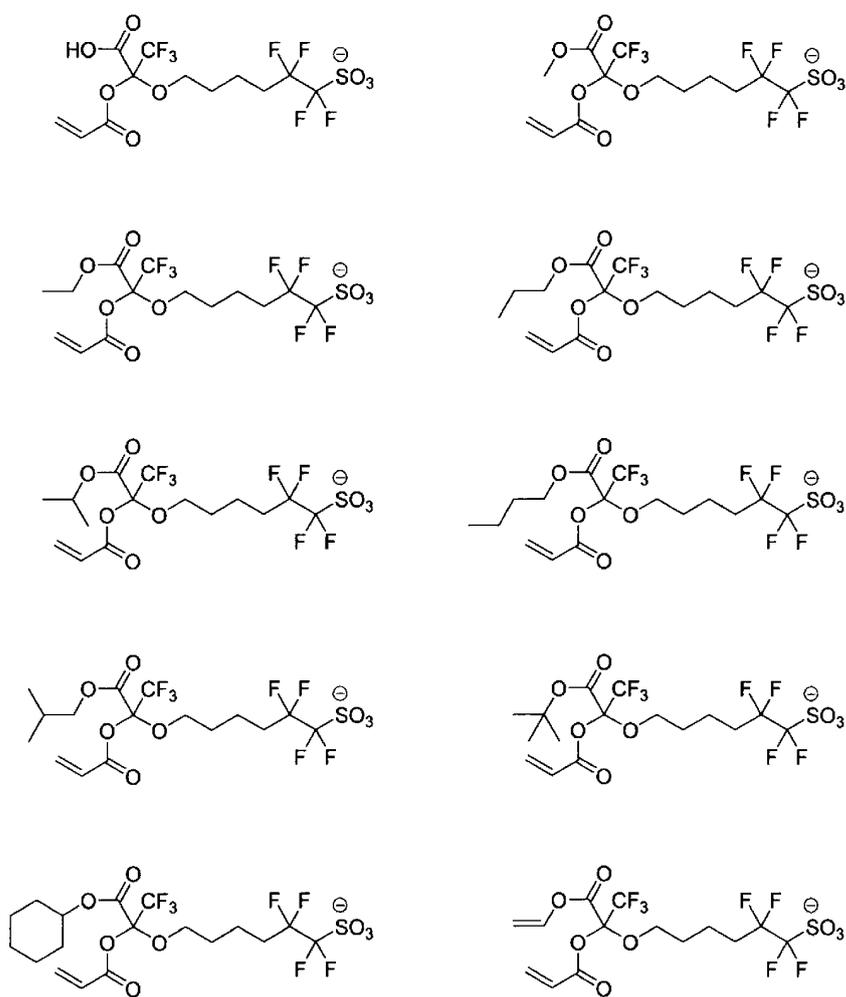
[0170]

화학식 74



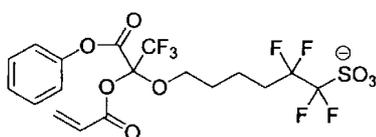
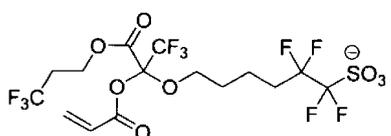
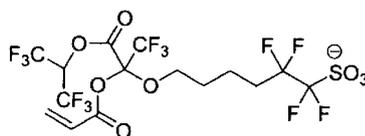
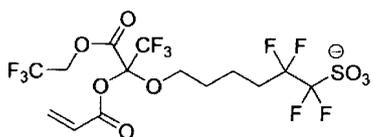
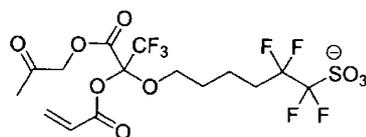
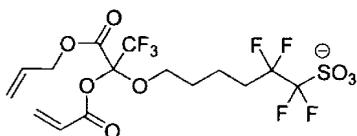
[0171]

화학식 75

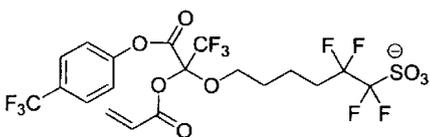
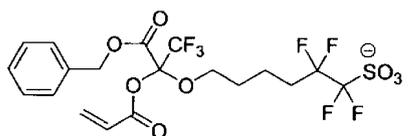


[0172]

화학식 76

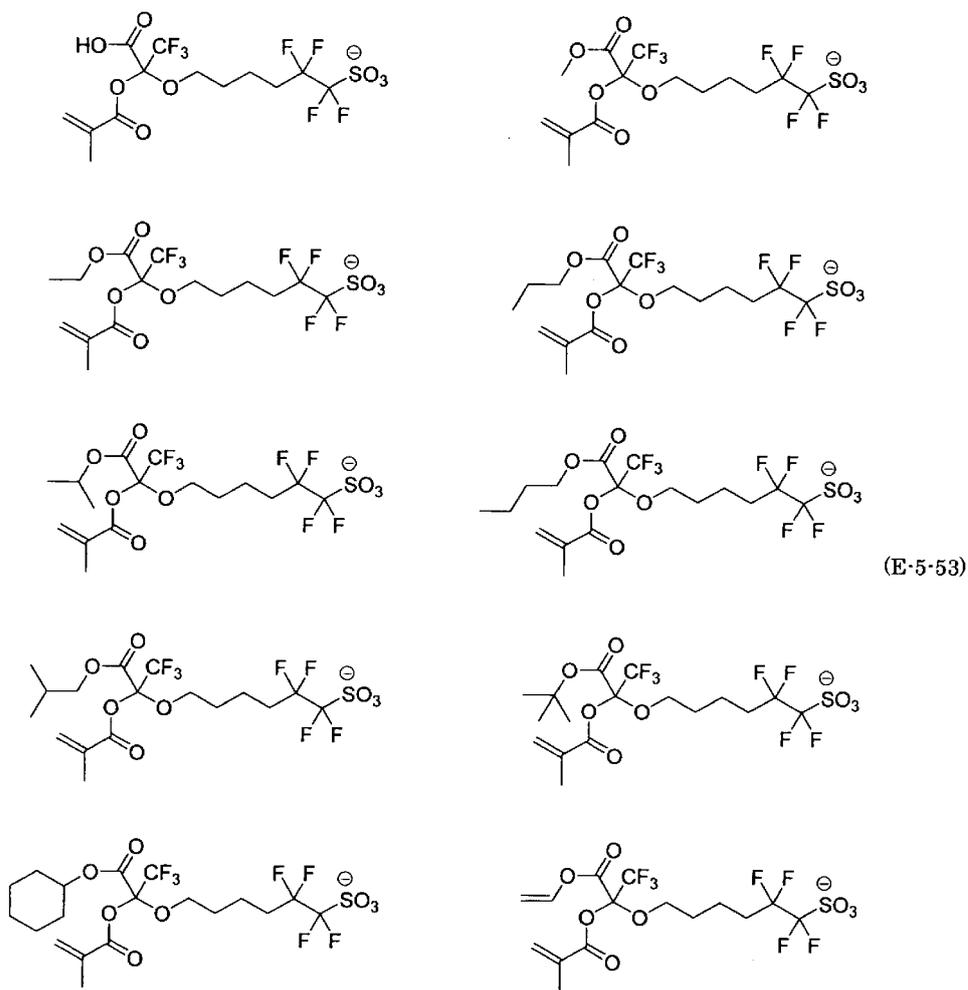


(E-5-52)



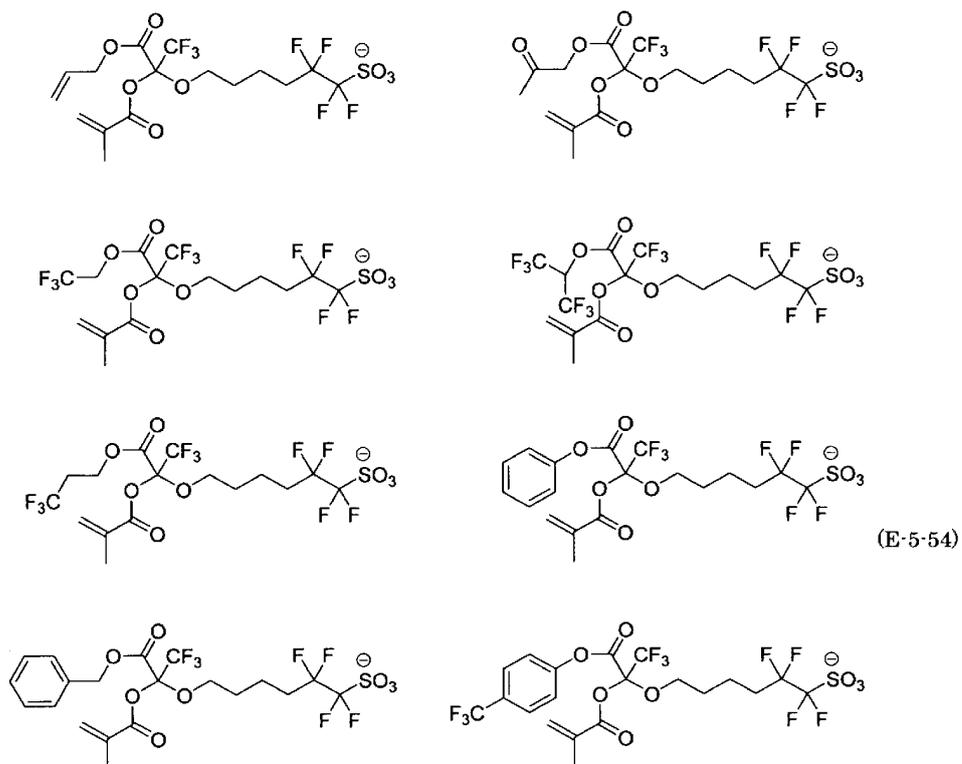
[0173]

화학식 77



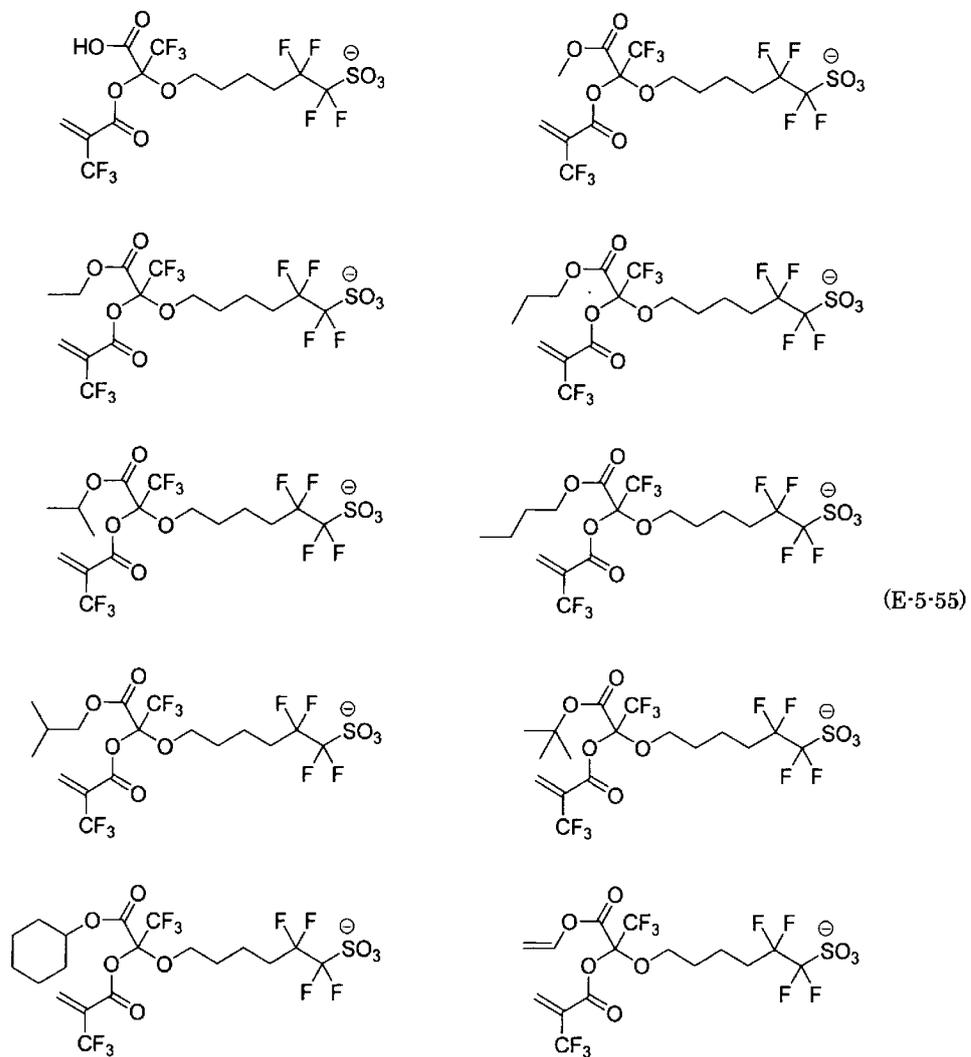
[0174]

화학식 78



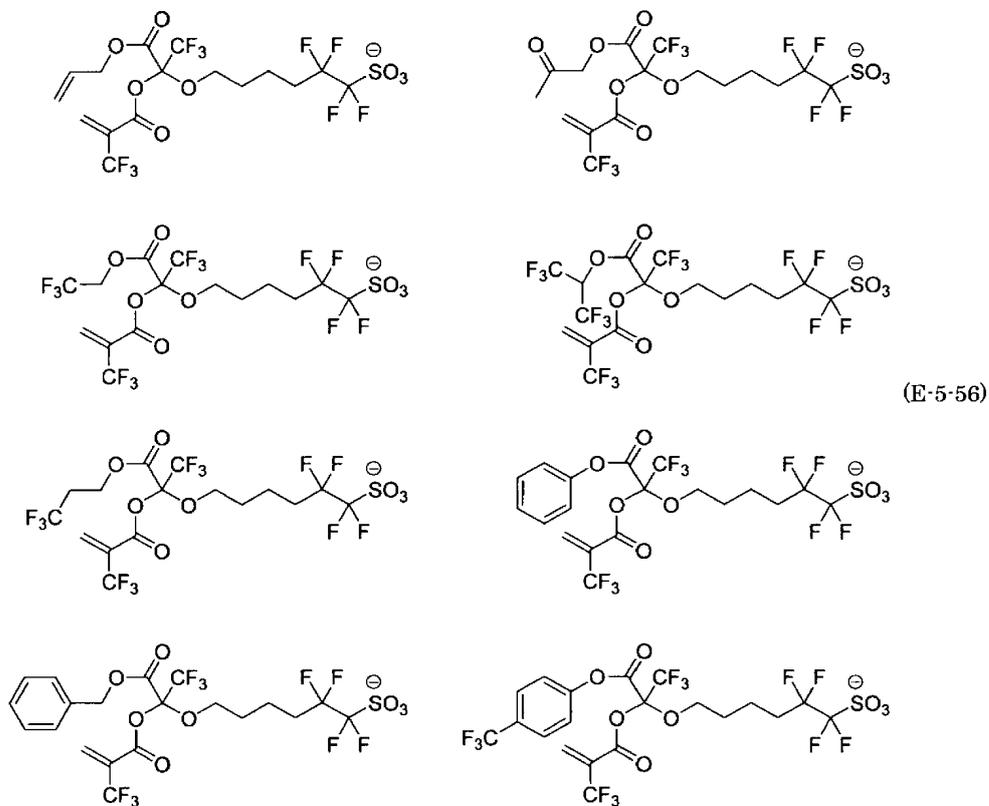
[0175]

화학식 79



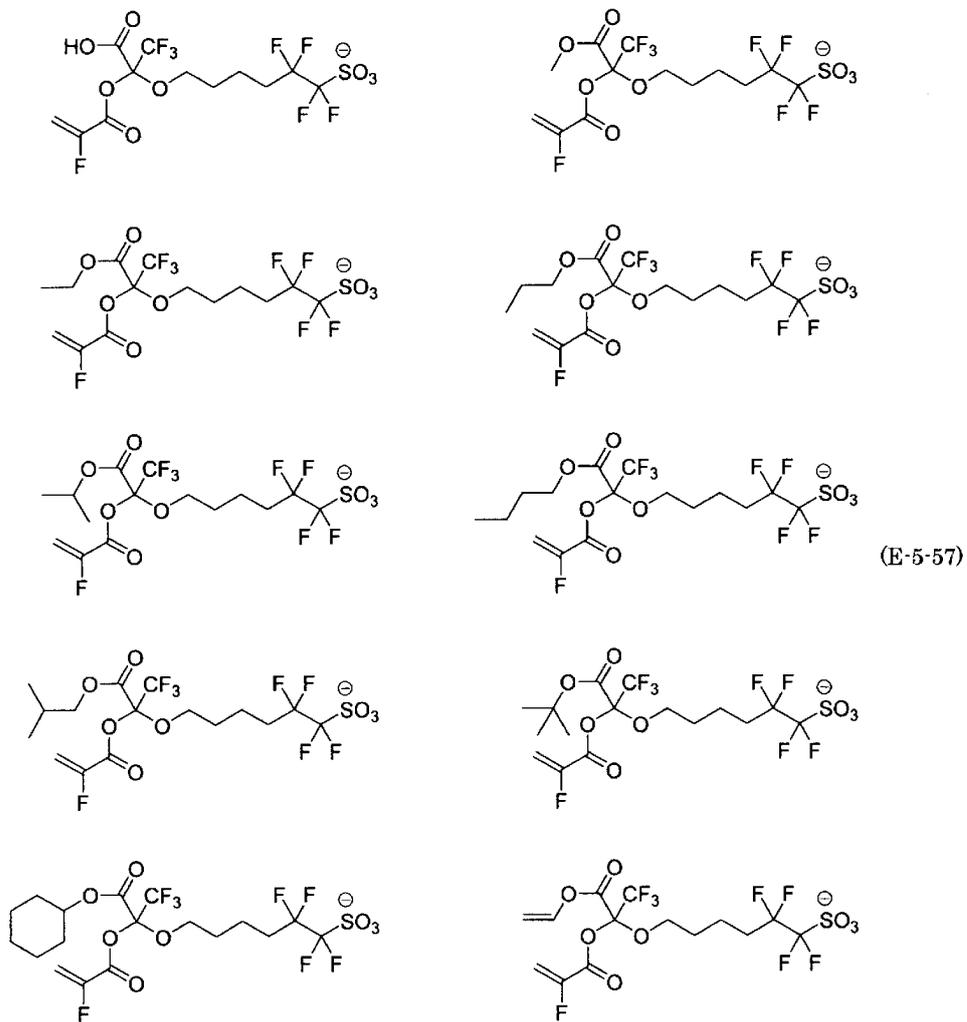
[0176]

화학식 80



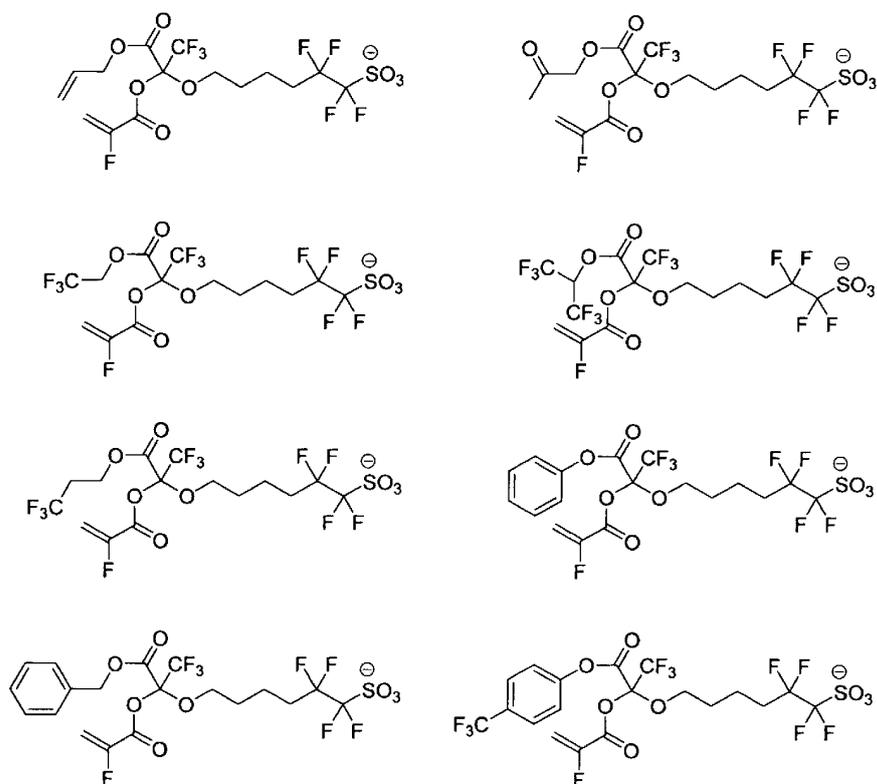
[0177]

화학식 81



[0178]

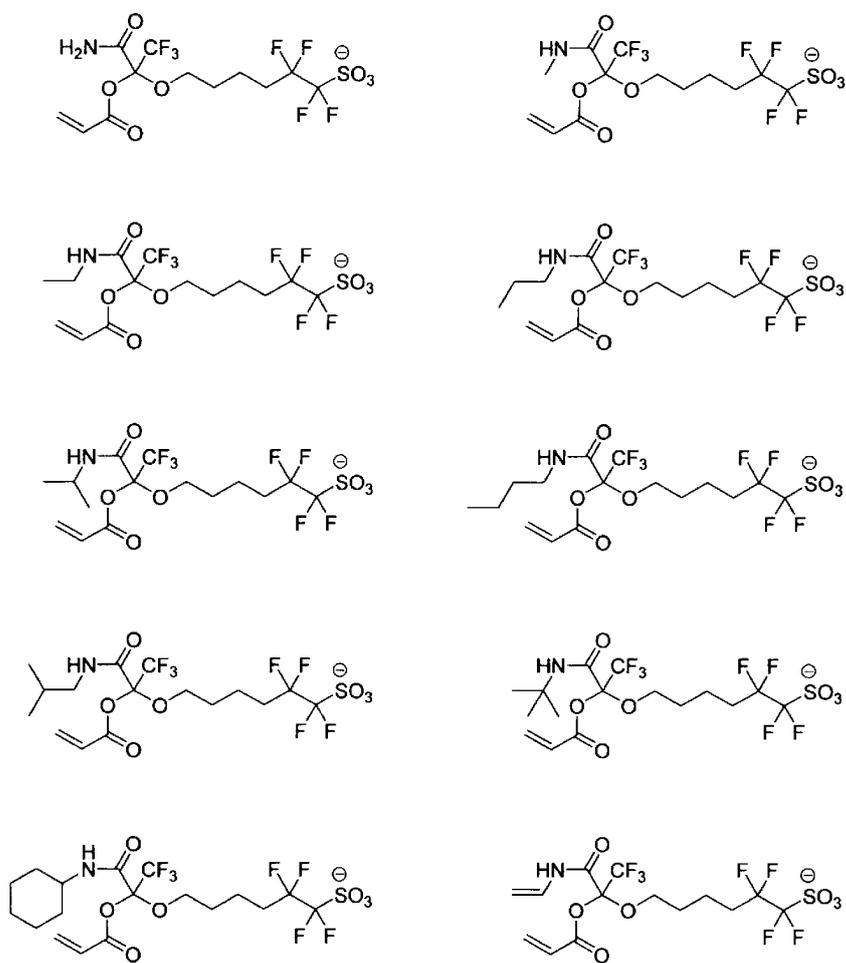
화학식 82



(E-5-58)

[0179]

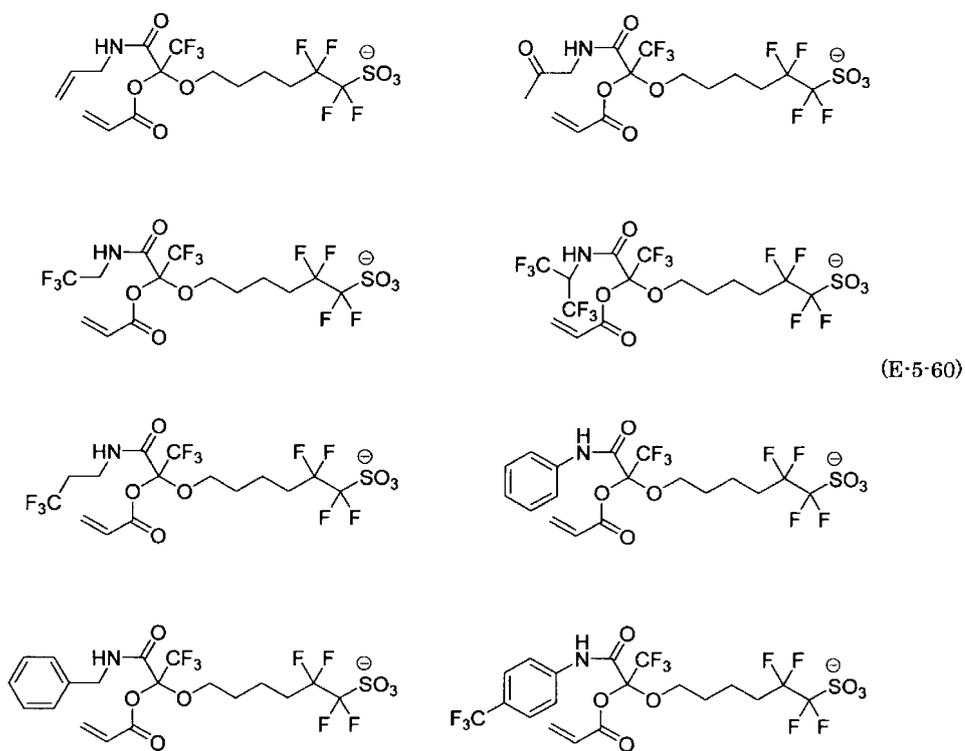
화학식 83



(E-5-59)

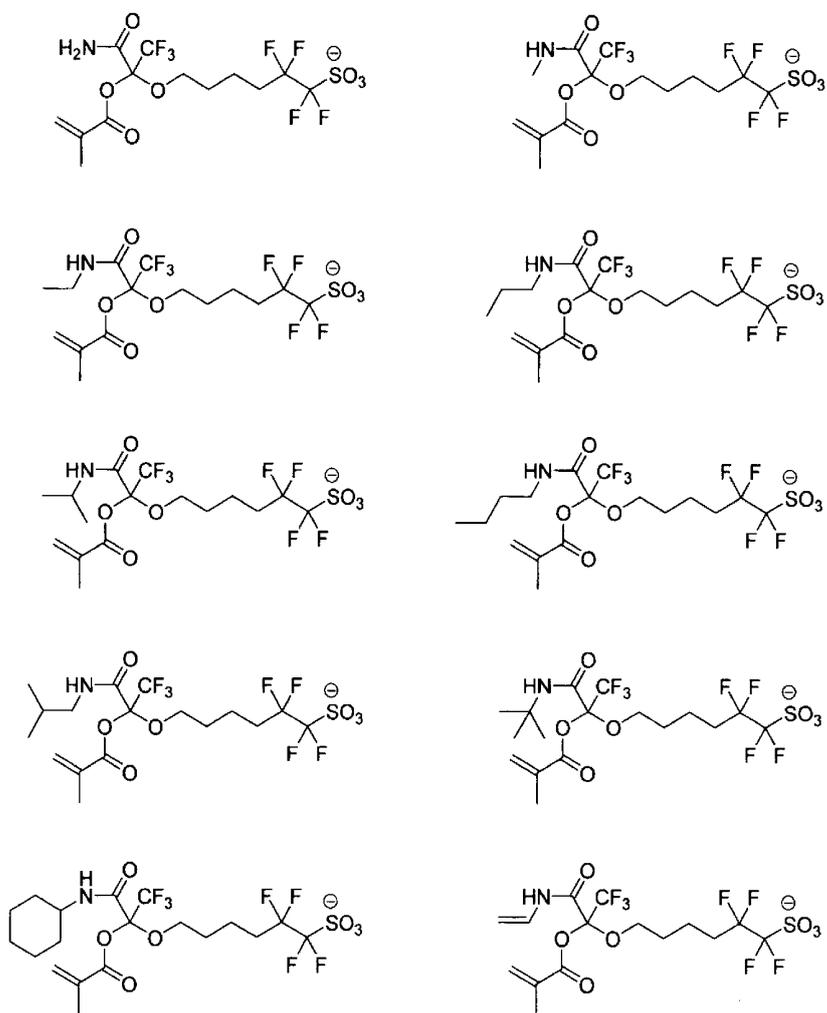
[0180]

화학식 84



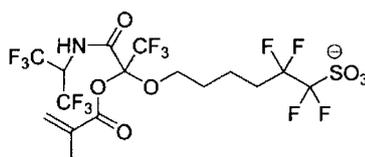
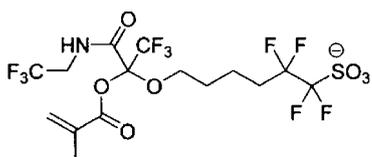
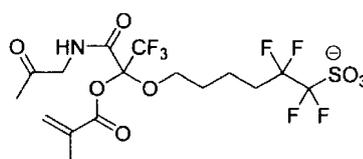
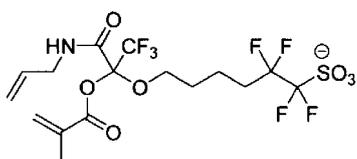
[0181]

화학식 85

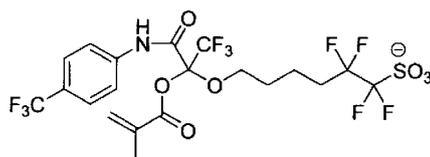
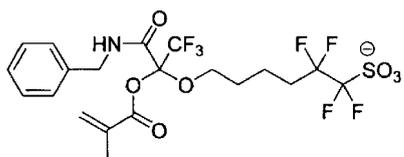
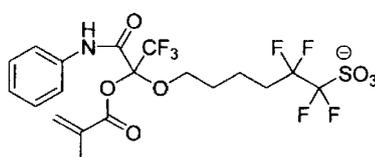
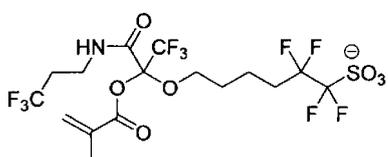


[0182]

화학식 86

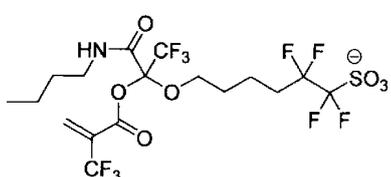
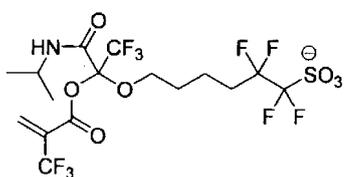
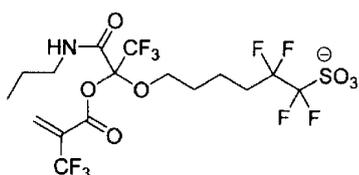
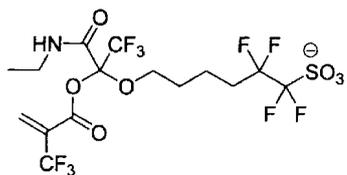
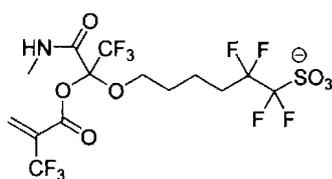
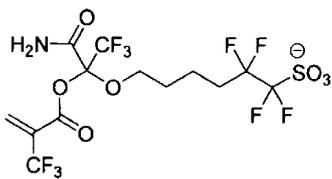


(E-5-62)

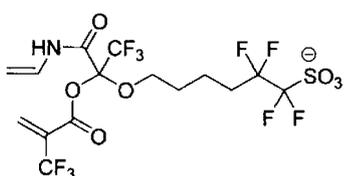
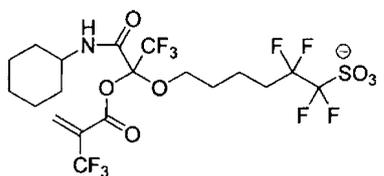
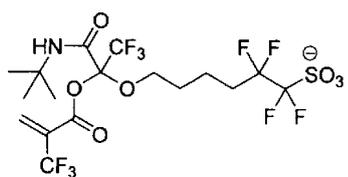
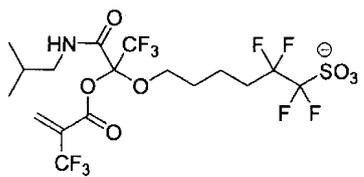


[0183]

화학식 87

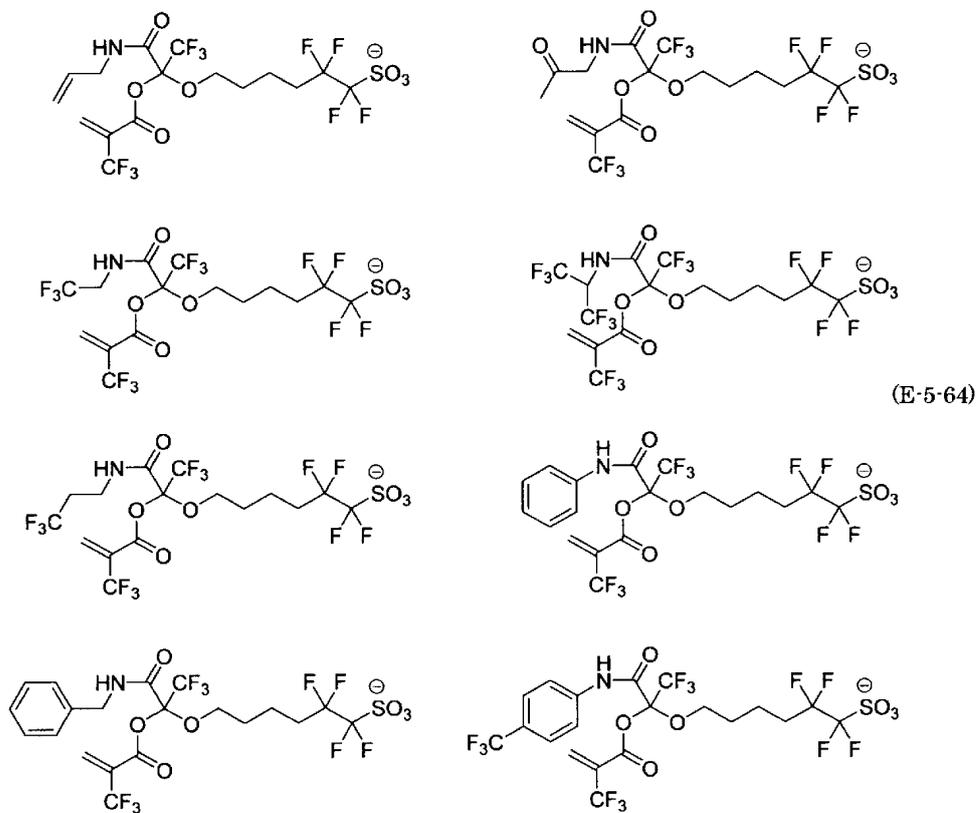


(E-5-63)



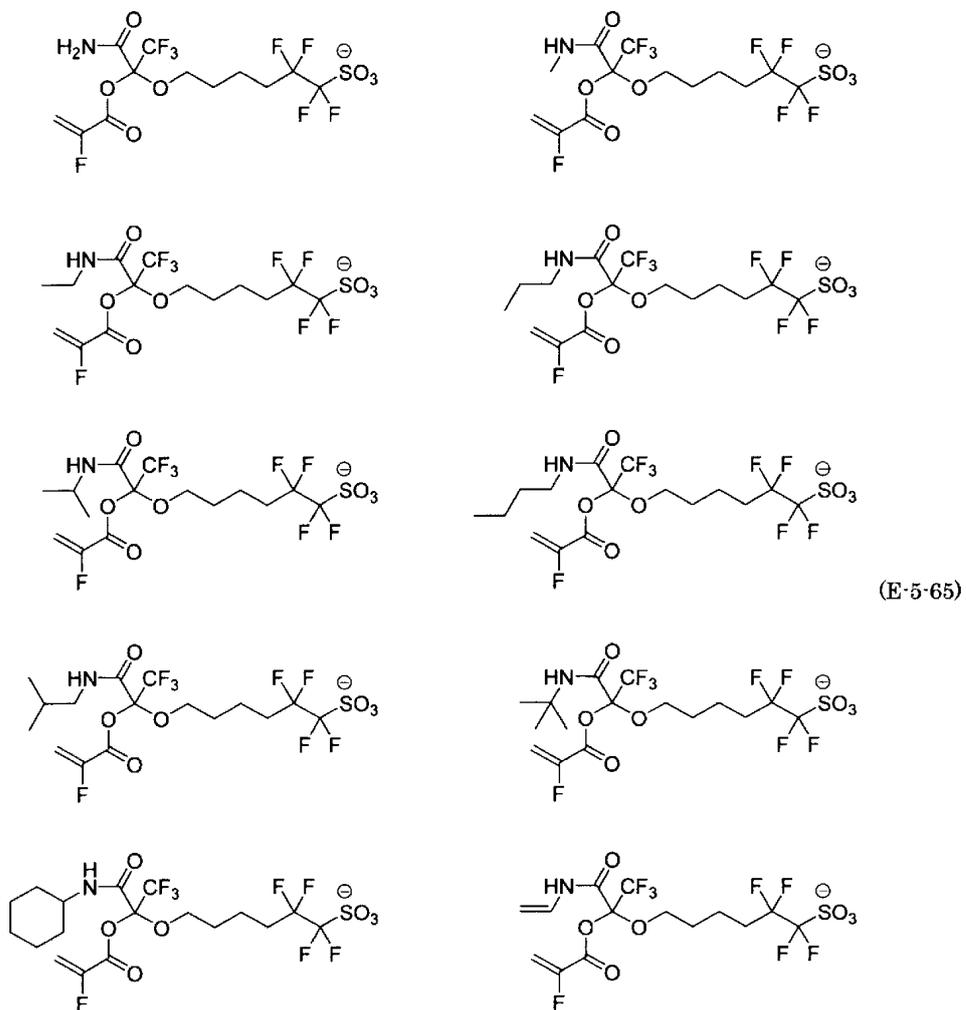
[0184]

화학식 88



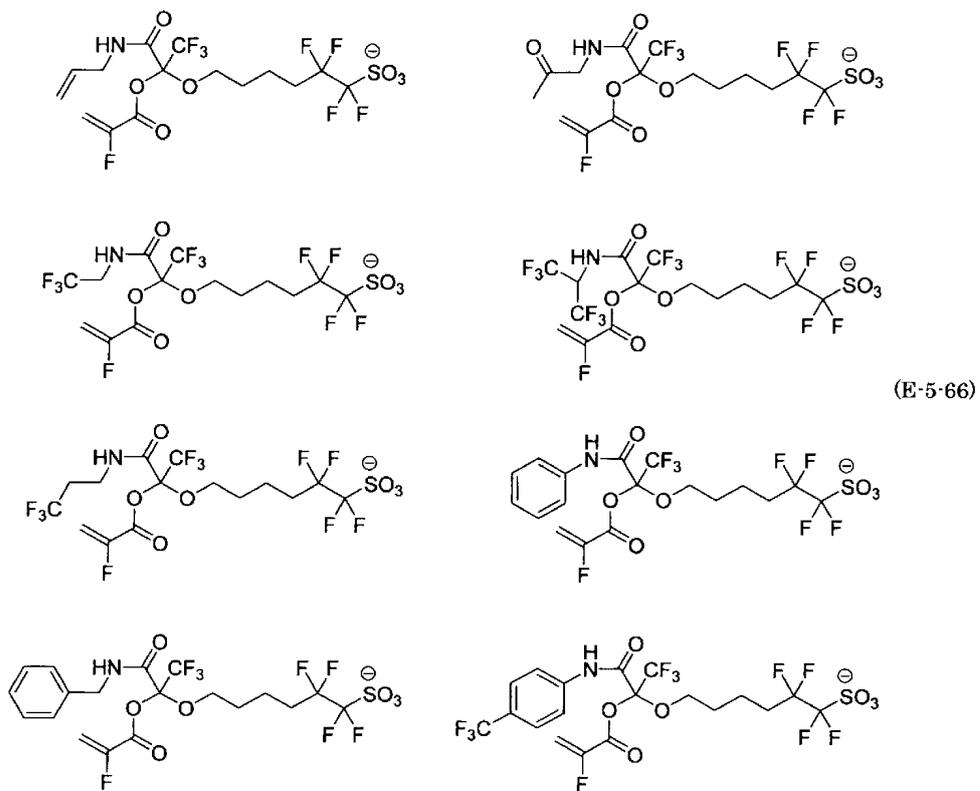
[0185]

화학식 89



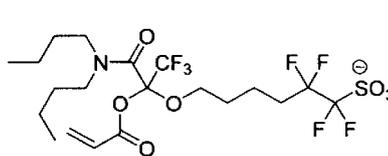
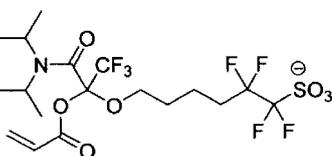
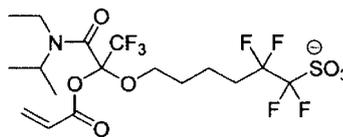
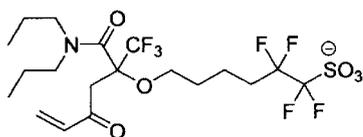
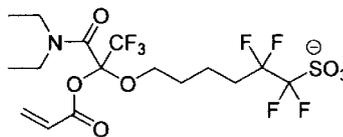
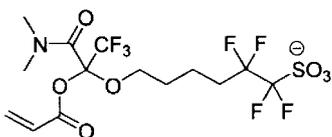
[0186]

화학식 90

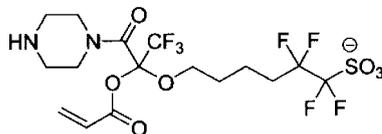
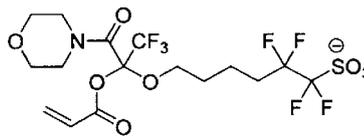
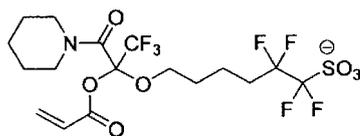


[0187]

화학식 91

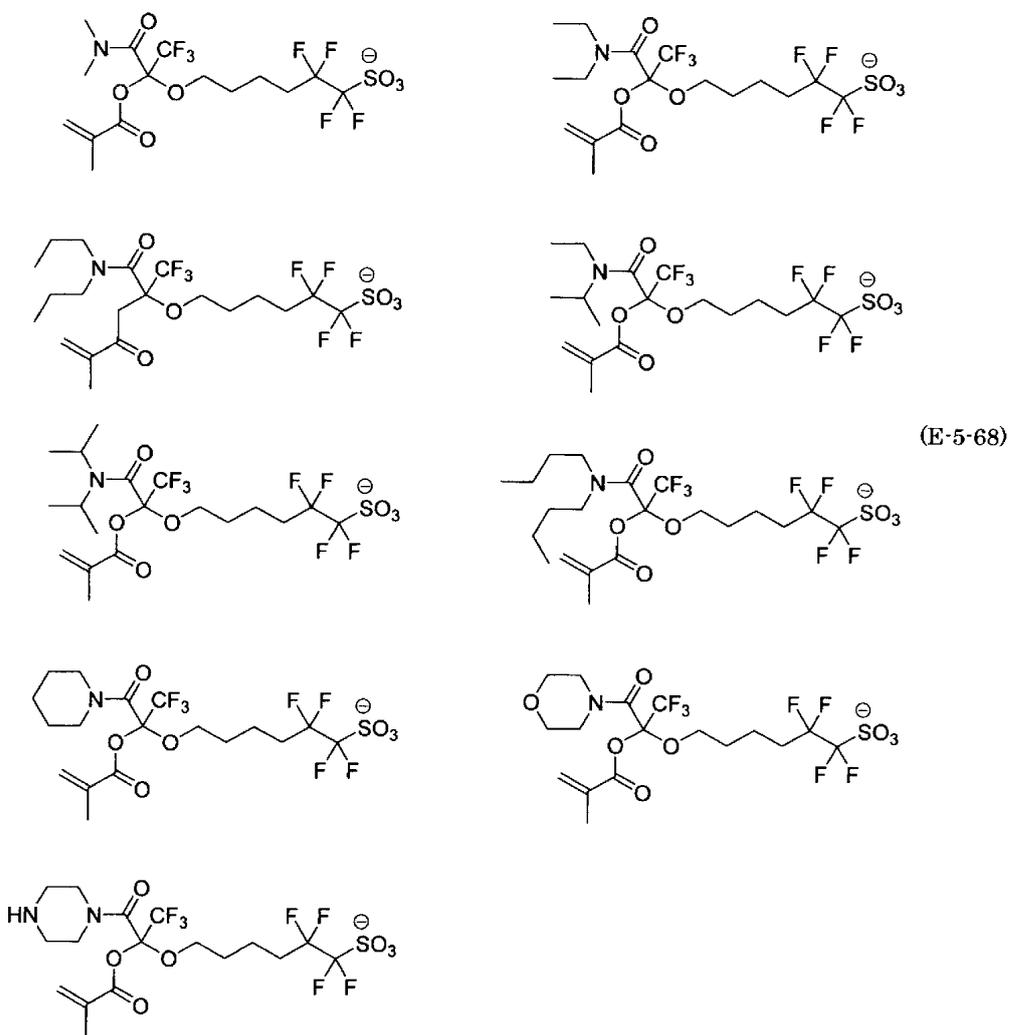


(E-5-67)



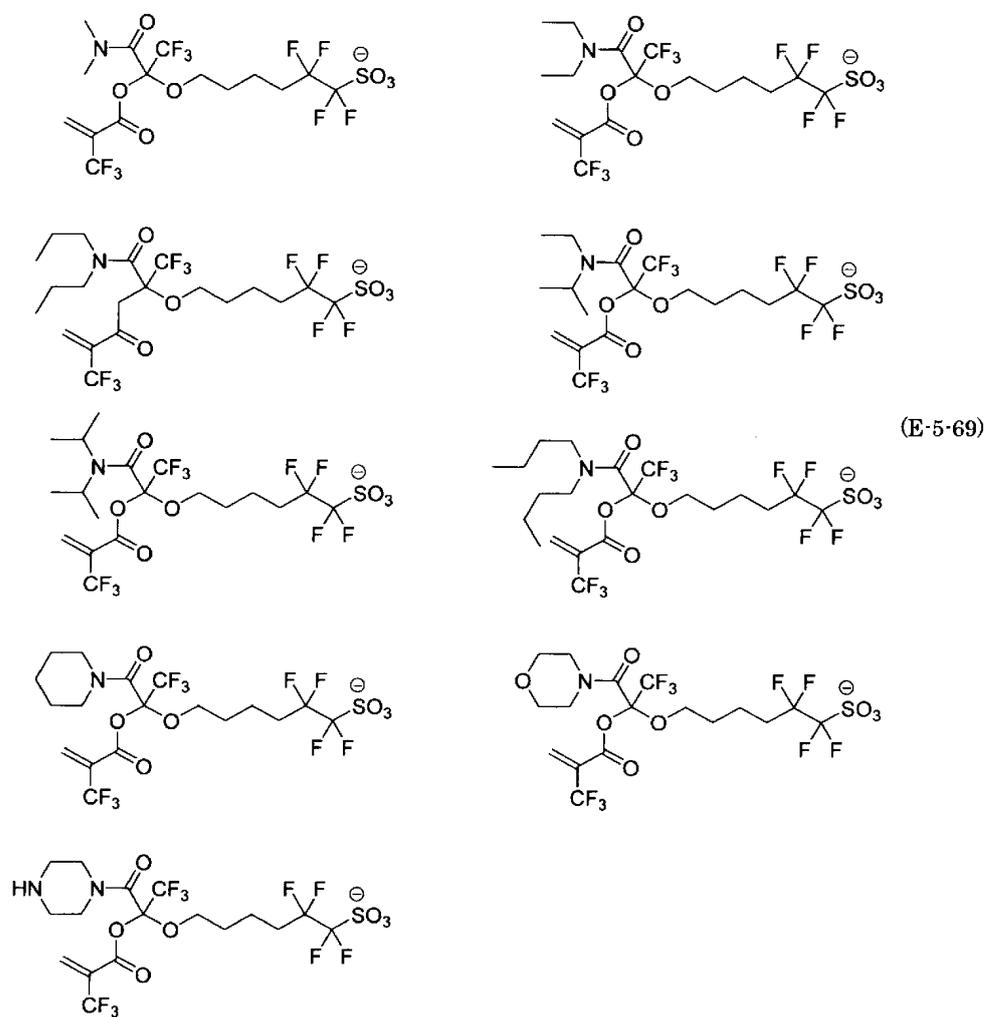
[0188]

화학식 92



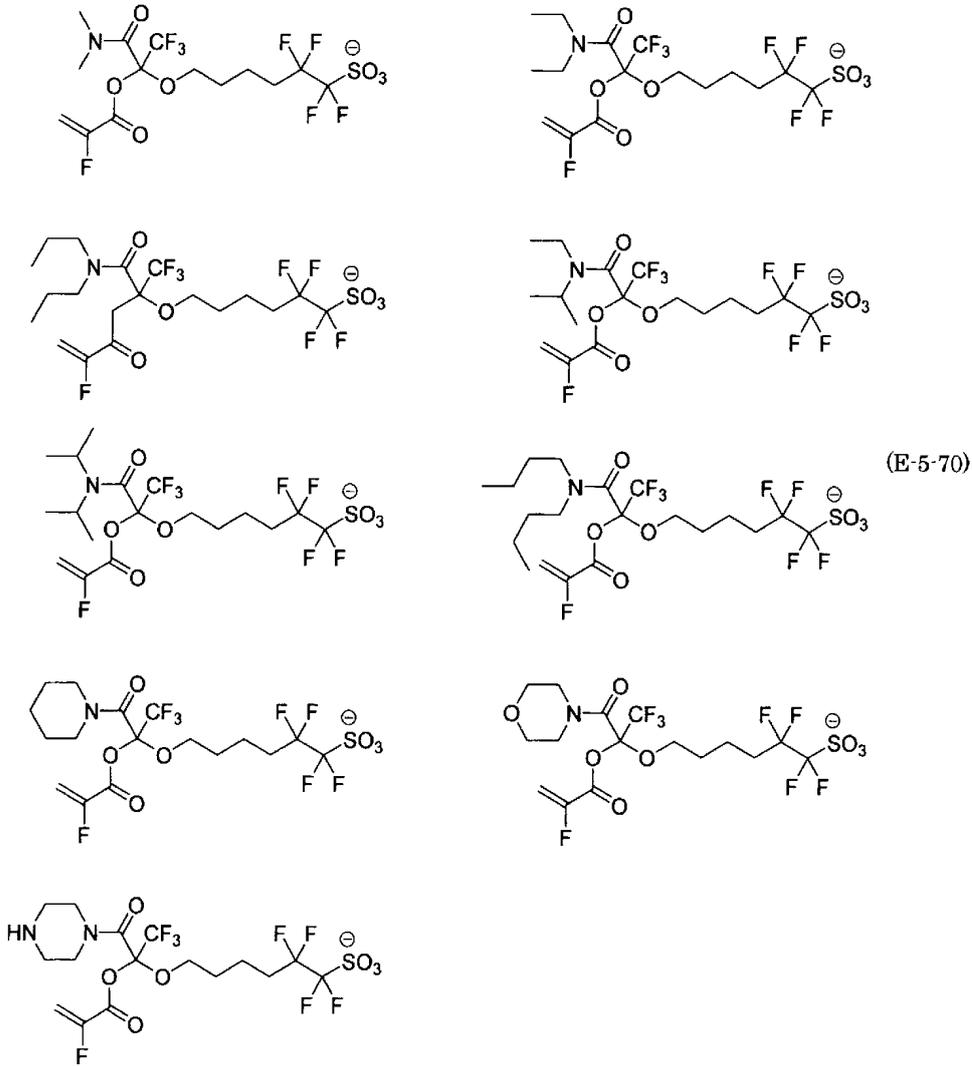
[0189]

화학식 93



[0190]

화학식 94



[0191]

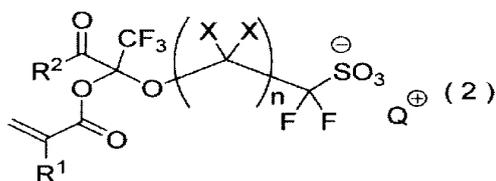
[0192]

[중합성 함불소 술폰산 오늄염]

[0193]

본 발명의 일반식 (1)로 나타내어지는 아니온 구조를 가지는 중합성 함불소 술폰산염으로서, 하기 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술폰산 오늄염을 바람직한 예로서 들 수 있다. 이 중합성 함불소 술폰산 오늄염은, 단량체인 상태로, 또한, 그것을 단독 중합 또는 공중합하여 얻어진 수지가, 고에너지선에 감응하여 매우 산 강도가 큰 함불소 술폰산을 발생하는 능력을 가지기 때문에, 중합성 함불소 술폰산 오늄염 또는 그것으로부터 얻어진 수지는 광산발생제로서 기능할 수 있다. 뿐만아니라, 이 중합성 함불소 술폰산 오늄염은, 산불 안정성기 또는 가교 부위를 가지는 단량체와 공중합할 수 있고, 고에너지선용 레지스트 조성물의 베이스 수지를 제조하기 위한 단량체로서도 유용하다.

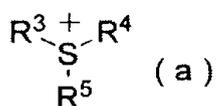
화학식 95



[0194]

[0195] (식 중, X, n, R¹ 및 R²는 상기 일반식 (1)에 있어서의 X, n, R¹ 및 R²와 각각 동일한 의미이다. Q⁺는, 하기 일반식 (a)로 나타내어지는 술포늄 카티온, 또는 하기 일반식 (b)로 나타내어지는 요오드늄 카티온을 나타낸다.)

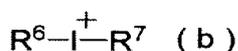
화학식 96



[0196]

[0197] (식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R³, R⁴ 및 R⁵ 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식 중의 유황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.)

화학식 97



[0198]

[0199] (식 중, R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R⁶ 및 R⁷이 서로 결합하여 식 중의 요오드 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.) 여기서 Q⁺의 구체적 구조를 예시한다. 이하에 일반식 (a)로 나타내어지는 술포늄 카티온 및 일반식 (b)로 나타내어지는 요오드늄 카티온에 대하여 상세히 설명한다.

[0200] <일반식 (a)로 나타내어지는 술포늄 카티온>

[0201] 일반식 (a)에 있어서의 R³, R⁴ 및 R⁵로서는 구체적으로 이하의 것을 들 수 있다. 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알킬기로서는, 직쇄형, 분기형 또는 고리형의 알킬기이어도 되고, 치환기를 가져도 된다. 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, n-옥틸기, n-데실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 비시클로[2.2.1]헵텐-2-일기, 1-아다만탄메틸기, 2-아다만탄메틸기 등을 들 수 있다. 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 알케닐기로서는, 직쇄형, 분기형 또는 고리형의 알케닐기이어도 되고, 치환기를 가져도 된다. 예를 들면, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다. 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 옥소알킬기로서는, 직쇄형, 분기형 또는 고리형의 옥소알킬기이어도 되고, 치환기를 가져도 된다. 예를 들면, 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기, 2-옥소프로필기, 2-옥소에틸기, 2-시클로펜탈-2-옥소에틸기, 2-시클로헥실-2-옥소에틸기, 2-(4-메틸시클로헥실)-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18

의 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 티에닐기 등이나 p-메톡시페닐기, m-메톡시페닐기, o-메톡시페닐기, p-에톡시페닐기, p-tert-부톡시페닐기, m-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 에틸페닐기 등의 알킬페닐기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기 등의 알킬나프틸기, 디에틸나프틸기 등의 디알킬나프틸기, 디메톡시나프틸기, 디에톡시나프틸기 등의 디알콕시나프틸기 등을 들 수 있다. 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아랄킬기로서는, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등을 들 수 있다. 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴옥소알킬기로서는, 2-페닐-2-옥소에틸기, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸기, 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸기 등의 2-아릴-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 또, R³, R⁴ 및 R⁵ 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 유허 원자를 통하여 고리형 구조를 형성하는 경우에는, 2가의 기로서 1,4-부틸렌, 3-옥사-1,5-펜틸렌 등을 들 수 있다. 또한 치환기로서 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기 등의 중합 가능한 치환기를 가지는 아릴기를 들 수 있고, 구체적으로는 4-(아크릴로일옥시)페닐기, 4-(메타크릴로일옥시)페닐기, 4-비닐 옥시페닐기, 4-비닐페닐기 등을 들 수 있다.

[0202]

더 구체적으로 일반식 (a)로 나타내어지는 술포늄카티온을 나타내면, 트리페닐술포늄, (4-tert-부틸페닐)디페닐술포늄, 비스(4-tert-부틸페닐)페닐술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, (3-tert-부틸페닐)디페닐술포늄, 비스(3-tert-부틸페닐)페닐술포늄, 트리스(3-tert-부틸페닐)술포늄, (3,4-디tert-부틸페닐)디페닐술포늄, 비스(3,4-디tert-부틸페닐)페닐술포늄, 트리스(3,4-디tert-부틸페닐)술포늄, (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(4-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시페닐)술포늄, (3-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3-tert-부톡시 페닐)페닐술포늄, 트리스(3-tert-부톡시페닐)술포늄, (3,4-디tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3,4-디tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3,4-디tert-부톡시페닐)술포늄, 디페닐(4-티오펙시페닐)술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄, (4-tert-부톡시페닐)비스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 트리스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 2-나프틸디페닐술포늄, 디메틸(2-나프틸)술포늄, (4-히드록시페닐)디메틸술포늄, (4-메톡시페닐)디메틸술포늄, 트리메틸술포늄, (2-옥소시클로헥실)시클로헥실메틸술포늄, 트리나프틸술포늄, 트리벤질술포늄, 디페닐메틸술포늄, 디메틸페닐술포늄, 2-옥소-2-페닐에틸티아시클로펜타늄, 디페닐-2-티에닐술포늄, 4-n-부톡시 나프틸-1-티아시클로펜타늄, 2-n-부톡시나프틸-1-티아시클로펜타늄, 4-메톡시나프틸-1-티아시클로펜타늄, 2-메톡시나프틸-1-티아시클로펜타늄 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 트리페닐술포늄, (4-tert-부틸페닐)디페닐술포늄, (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄 등을 들 수 있다.

[0203]

또한, 4-(메타크릴로일옥시)페닐디페닐술포늄, 4-(아크릴로일옥시)페닐디페닐술포늄, 4-(메타크릴로일옥시)페닐 디메틸술포늄, 4-(아크릴로일옥시)페닐디메틸술포늄 등을 들 수 있다. 이들 중합 가능한 술포늄 카티온으로서 는, 일본 특허 공개 평4-230645호 공보, 일본 특허 공개 제2005-84365호 공보 등에 기재된 것도 사용할 수 있다.

[0204]

<일반식 (b)로 나타내어지는 요오드늄 카티온>

[0205]

R⁶ 및 R⁷의 구체에는 상기 서술한 일반식 (a)에 있어서의 R³, R⁴ 및 R⁵와 동일한 것을 다시 들 수 있다.

[0206]

구체적인 요오드늄 카티온으로서, 비스(4-메틸페닐)요오드늄, 비스(4-에틸 페닐)요오드늄, 비스(4-tert-부틸 페닐)요오드늄, 비스(4-(1,1-디메틸프로필)페닐)요오드늄, (4-메톡시페닐)페닐요오드늄, (4-tert-부톡시페닐)페닐요오드늄, 4-(아크릴로일옥시)페닐페닐요오드늄, 4-(메타크릴로일옥시)페닐페닐요오드늄 등을 들 수 있지만, 그중에서도 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄이 바람직하게 사용된다.

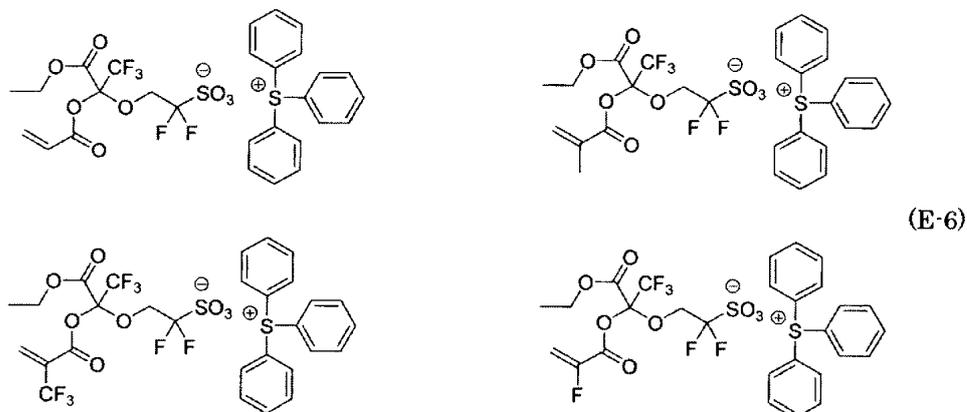
[0207]

여기서, 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술포산 오늄염의 구체예로서는, 먼저 구체적으로 예시한 일반식 (1)로 나타내어지는 구조를 가지는 중합성 함불소 술포산염과, 이번 예시한 일반식 (a)로 나타내어지는 술포늄 카티온 또는 일반식 (b)로 나타내어지는 요오드늄 카티온을 조합시킨 것을 예시할 수 있다.

[0208]

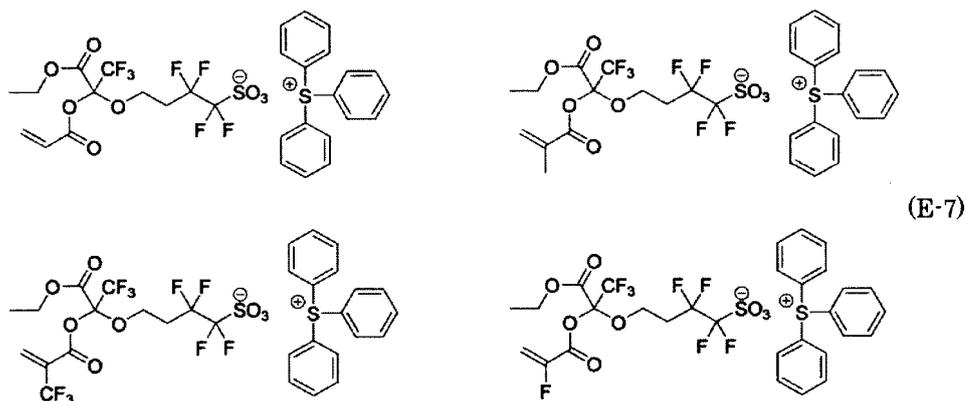
그중에서도, 특히 바람직한 것으로서, 이하의 구조를 예시할 수 있다.

화학식 98



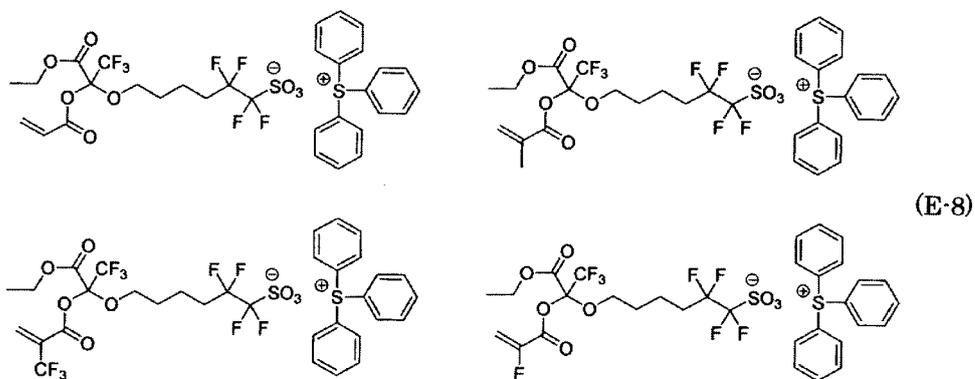
[0209]

화학식 99



[0210]

화학식 100



[0211]

[0212] [중합성 함불소 술폰산염류의 제조 방법]

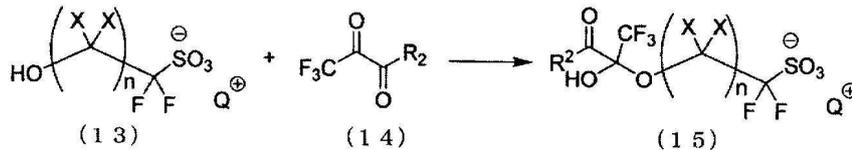
[0213] 이어서 상기 서술한, 일반식 (1-1)로 나타내어지는 중합성 함불소 술폰산염의 제조 방법에 대하여 설명한다.

일반식 (1-1)로 나타내어지는 중합성 함불소 술포산염은, 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술포산 오늄염과 마찬가지로 제조할 수 있다. 이하의 설명에 있어서 Q^+ 을 M^+ 로 바꿔 읽을 수 있다.

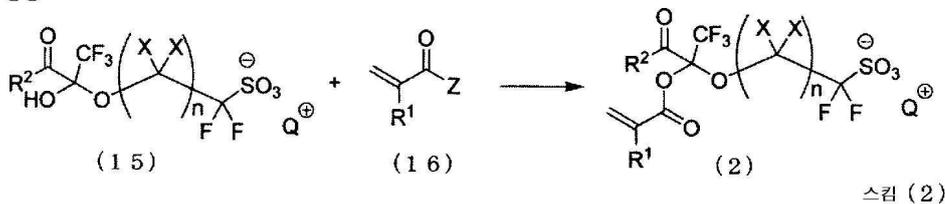
[0214] 먼저, 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술포산 오늄염은, 하기의 스킴(2)와 같이, 일반식 (13)으로 나타내어지는 화합물로부터 제1 공정 및 제2 공정을 포함하는 공정으로 제조할 수 있다.

화학식 101

제1 공정



제2 공정



[0215]

[0216] 스킴 (2) 중, X, n, R¹, R² 및 Q⁺는 상기 일반식 (1-1)에 있어서의 X, n, R¹, R² 및 Q⁺와 각각 동일한 의미이다. Z는 히드록실기, 할로젠 원자 또는 -O(C=O)C(R¹)=CH₂기를 나타낸다.

[0217] 일반식 (13)은, 히드록시플루오로알칸술포산 오늄염을 나타낸다. 그리고 X는 수소 원자 또는 불소 원자를 나타내고, n은 1~10의 정수를 나타내며, Q⁺는 술포늄 카티온 또는 요오드늄 카티온을 나타낸다. 구체적인 카티온 으로서는, 일반식 (2)의 설명에서 예시한 카티온을 다시 예시할 수 있다.

[0218] 구체적으로는, 일반식 (13)의 화합물로서, 2-히드록시-1,1-디플루오로에탄술포산 트리페닐술포늄, 4-히드록시-1,1,2,2-테트라플루오로부탄술포산 트리페닐술포늄, 5-히드록시-1,1,2,2-테트라플루오로펜탄술포산 트리페닐술포늄, 6-히드록시-1,1,2,2-테트라플루오로헥산술포산 트리페닐술포늄 등을 예시할 수 있다. 이들 화합물은, 각각, 일본 특허 공개 제2009-91351호 공보, 국제 공개 제2008/56795호 팸플릿, 국제 공개 제2006/121096호 팸플릿, 일본 특허 공개 제2010-18573호 공보에 제조 방법이 기재되어 있다.

[0219] 일반식 (14)는, 트리플루오로피루빈산 유도체를 나타낸다. R²는, R^AO, R^BR^CN 중 어느 하나를 나타낸다. 여기서 R^A, R^B 및 R^C는 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기 또는 탄소수 2~20의 옥소알킬기, 탄소수 6~18의 아릴기 또는 탄소수 6~18의 아랄킬기, 탄소수 3~30의 락톤기를 나타낸다. R^B 및 R^C는 고리원수 3~18의 복소 고리를 형성하고 있어도 된다. 또, R^A, R^B 및 R^C에 포함되는 탄소 상의 수소 원자는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 구체적인 R²로서는, 일반식 (1-1)의 설명에서 예시한 카티온을 다시 예시할 수 있다.

[0220] 이 일반식 (14)로 나타내어지는 트리플루오로피루빈산 유도체는, 시판의 것을 그대로 사용할 수도 있고, 공지된 방법에 의해 조제할 수도 있다.

[0221] 일반식 (16)은, 카르본산 유도체를 나타낸다. Z가 히드록실기인 경우에는 카르보산이며, Z가 불소, 염소, 브롬, 요오드 중의 어느 하나의 할로젠 원자인 경우, 산할로겐화물이다. 또한 Z가 -O(C=O)C(R¹)=CH₂기인 경우에는 산무수물을 나타낸다. 그리고 R¹은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다.

- [0222] 이 일반식 (16)으로 나타내어지는 카르본산 유도체는, 시판의 것을 그대로 사용할 수도 있고, 공지된 방법에 의해 조제할 수도 있다.
- [0223] (제1 공정)
- [0224] 제1 공정에 대하여 설명한다. 제1 공정은, 일반식 (13)으로 나타내어지는 히드록시플루오로알칸술폰산 오늄염에 일반식 (14)로 나타내어지는 트리플루오로메틸피루빈산 유도체를 추가시키는 공정이다. 이 추가 반응의 방법으로서, 일반식 (13)으로 나타내어지는 히드록시플루오로알칸술폰산 오늄염에 일반식 (14)로 나타내어지는 트리플루오로메틸피루빈산 유도체를, 산촉매 존재 하, 또는 무촉매 조건하에서 반응시키는 방법을 예시할 수 있다.
- [0225] 일반식 (14)로 나타내어지는 트리플루오로메틸피루빈산 유도체를 사용하는 경우, 일반식 (13)으로 나타내어지는 히드록시플루오로알칸술폰산 오늄염에 대하여 작용시키는, 트리플루오로메틸피루빈산 유도체의 사용량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상, 히드록시플루오로알칸술폰산 오늄염 1몰에 대하여, 0.1~5몰이고, 바람직하게는, 0.2~3몰이며, 보다 바람직하게는, 0.5~2몰이다. 트리플루오로메틸피루빈산 유도체 사용량으로서, 0.8~1.5몰인 것은, 특히 바람직하다.
- [0226] 이 추가 반응은, 용매 존재 하 또는 비존재 하에서 행할 수 있지만, 통상, 비프로톤성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 비프로톤성 용매로서는, 디소프로필에테르, 디클로로에탄, 클로로포름, 톨루엔, 에틸벤젠, 모노클로로벤젠, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드 등이 사용된다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 또는, 2종류 이상을 병용해도 상관없다.
- [0227] 반응 온도는 특별히 제한은 없고, 통상 0~100℃의 범위이며, 바람직하게는 10~80℃이다. 반응은 교반하면서 행하는 것이 바람직하다.
- [0228] 반응 시간은 반응 온도에도 의존하지만, 통상, 몇 분~100시간이며, 바람직하게는, 30분~50시간이며, 보다 바람직하게는, 1~20시간이지만, 핵자기 공명 장치(NMR) 등의 분석 기기를 사용하여, 원료인 히드록시플루오로알칸술폰산 오늄염이 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.
- [0229] 본 반응에 있어서는, 통상은 무촉매 조건 하에서 행하지만, 산 촉매를 사용해도 마찬가지로 반응은 진행되었다. 산 촉매로서는, p-톨루엔술폰산 등의 유기산, 및/또는, 황산 등의 무기산을 사용한다.
- [0230] 반응 종료 후, 감압 조건 하 용매 등을 제외함으로써, 목적으로 하는 일반식 (15)로 나타내어지는 함불소 술폰산 오늄염을 얻을 수 있다.
- [0231] 반응 종료 후 추출, 재결정 등의 통상의 수단에 의해, 일반식 (15)로 나타내어지는 함불소 술폰산 오늄염을 정제할 수도 있다.
- [0232] 한편, 반응 종료 후 용매를 증류제거 하지 않고, 그대로 일반식 (2)로 나타내는 중합성 함불소 술폰산 오늄염을 합성하기 위한 원료로서 사용할 수 있다.
- [0233] (제2 공정)
- [0234] 이어서 제2 공정에 대하여 설명한다. 제2 공정은, 일반식 (15)로 나타내어지는 함불소 술폰산 오늄염과 일반식 (16)으로 나타내어지는 카르본산 유도체를 에스테르화 반응시켜, 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술폰산 오늄염을 합성하는 공정이다. 구체적인 방법으로서, 지금까지 공지되어 있는 에스테르화법의 모두를 채용할 수 있다.
- [0235] 에스테르화 방법으로서, 일반식 (16)으로 나타내어지는 카르본산(Z가 히드록실기)과, 함불소 술폰산 오늄염을 산 촉매의 존재 하에서 탈수 축합시키는 방법(피셔·에스테르 합성 반응)이나, 일반식 (16)으로 나타내어지는 카르본산 할라이드류(Z가 할로겐 원자) 또는 카르본산 무수물(Z가 $-O(C=O)C(R^1)=CH_2$)과, 일반식 (15)로 나타내어지는 함불소 술폰산 오늄염을 반응시키는 방법 등을 예시할 수 있다.
- [0236] 일반식 (16)으로 나타내어지는 카르본산(Z가 히드록실기)을 사용하는 경우, 함불소 술폰산 오늄염에 대하여 작용시키는, 카르본산의 사용량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상, 함불소 술폰산 오늄염 1몰에 대하여, 0.1~5몰이며, 바람직하게는, 0.2~3몰이고, 보다 바람직하게는, 0.5~2몰이다. 카르본산의 사용량으로서, 0.8~1.5몰인 것은, 특히 바람직하다.
- [0237] 이 에스테르화 반응은, 용매 존재 하 또는 비존재 하에서 행할 수 있지만, 통상, 비프로톤성 용매를 사용하는

것이 바람직하다. 비프로톤성 용매로서는, 디클로로에탄, 톨루엔, 에틸벤젠, 모노클로로벤젠, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드 등이 사용된다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 또는, 2종류 이상을 병용해도 지장없다.

[0238] 함불소 술폰산 오염염은 톨루엔, 에틸벤젠, 모노클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소에 거의 용해되지 않고, 슬러리상이 되지만, 그러한 상태에서도 반응은 진행된다.

[0239] 반응 온도는 특별히 제한은 없으며, 통상, 0~200℃의 범위이고, 바람직하게는, 20~180℃이며, 보다 바람직하게는, 50~150℃이다. 반응은 교반하면서 행하는 것이 바람직하다.

[0240] 반응 시간은 반응 온도에도 의존하지만, 통상, 몇 분~100시간이고, 바람직하게는, 30분~50시간이며, 보다 바람직하게는, 1~20시간이지만, 가스크로마토그래피(GC)나 핵자기 공명 장치(NMR) 등의 분석 기기를 사용하여, 원료인 일반식 (15)로 나타내어지는 함불소 술폰산 오염염이 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.

[0241] 본 반응에 있어서는, 통상은 촉매를 사용하고, 산 촉매가 바람직하다. 산 촉매로서는, 에스테르화 반응에서 공지된 촉매로부터 선택하면 되고, p-톨루엔술폰산 등의 유기산, 및/또는, 황산 등의 무기산을 사용한다. 또, 반응계 내에 탈수제를 첨가해도 되고, 탈수제로서 1,1'-카르보닐디이미다졸, N,N'-디시클로헥실카르보디이미드 등을 사용할 수 있다. 이러한 산 촉매의 사용량으로서, 특별히 제한은 없지만, 함불소 술폰산 오염염 1몰에 대하여, 0.0001~10몰이며, 바람직하게는, 0.001~5몰이고, 더 바람직하게는, 0.01~1.5몰이다.

[0242] 산 촉매를 사용한 에스테르화 반응은, 덩스탁 장치를 사용하는 등 하여, 탈수하면서 실시하면, 반응 시간이 단축되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0243] 반응 종료 후, 추출, 재침전, 재결정 등의 통상의 수단에 의해, 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술폰산 오염염을 얻을 수 있다. 또한 필요에 의해 재결정 등에 의해 정제할 수도 있다.

[0244] 한편, 일반식 (16)으로 나타내어지는 카르본산 할라이드류(Z가 할로겐 원자) 또는 카르본산 무수물(Z가 -O(C=O)C(R¹)=CH₂기)를 사용하는 경우, 함불소 술폰산 오염염에 대하여 작용시키는, 일반식 (16)으로 나타내어지는 카르본산 할라이드류 또는 카르본산 무수물의 사용량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상, 함불소 술폰산 오염염 1몰에 대하여, 0.1~5몰이며, 바람직하게는, 0.2~3몰이고, 보다 바람직하게는, 0.5~2몰이다. 카르본산 할라이드류 또는 카르본산 무수물의 사용량으로서, 0.8~1.5몰인 것은, 특히 바람직하다.

[0245] 반응은, 무용매로 행해도 되고, 또는 반응에 대하여 불활성한 용매 중에서 행해도 된다. 이러한 용매로서는, 반응 불활성한 용매이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면, 물, 유기 용매 또는 이들의 혼합계로 행해도 된다. 당해 유기 용매로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산 에틸 또는 아세트산 부틸 등의 에스테르계 용매, 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란 또는 디옥산 등의 에테르계 용매, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 클로로벤젠, 오르토클로로벤젠 등의 할로젠계 용매, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸이미다졸리디논, 디메틸술폰, 술포란 등의 극성 용매 등을 예를 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 또는, 2종류 이상을 병용해도 상관없다.

[0246] 반응 온도는 특별히 제한은 없으며, 통상, -78~150℃의 범위이고, 바람직하게는, -20~120℃이며, 보다 바람직하게는, 0~100℃이다.

[0247] 반응 시간은 반응 온도에도 의존하지만, 통상, 몇 분~100시간이며, 바람직하게는, 30분~50시간이고, 보다 바람직하게는, 1~20시간이지만, 가스크로마토그래피(GC)나 핵자기 공명 장치(NMR) 등의 분석 기기를 사용하여, 원료인 함불소 술폰산 오염염이 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.

[0248] 일반식 (16)으로 나타내어지는 카르본산 할라이드류(Z가 할로겐 원자)를 사용하는 경우에는, 무촉매 하에서, 부생하는 할로젠화 수소(예를 들면, 염화수소 등)를, 반응계 외에 제거하면서 행해도 되고, 또는, 탈할로젠화수소제[수산제(受酸劑)]를 사용하여 행해도 된다.

[0249] 당해 수산제로서는, 예를 들면, 트리에틸아민, 피리딘, 피콜린, 디메틸아닐린, 디에틸아닐린, 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 1,8-디아자비스클로 [5.4.0]운데카-7-엔(DBU) 등의 유기 염기, 또는, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 산화마그네슘 등의 무기 염기 등을 예로 들 수 있다. 이러한 수산제의 사용량으로서, 특별히 제한은 없지만, 함불소 술폰산 오염염 1몰에 대하

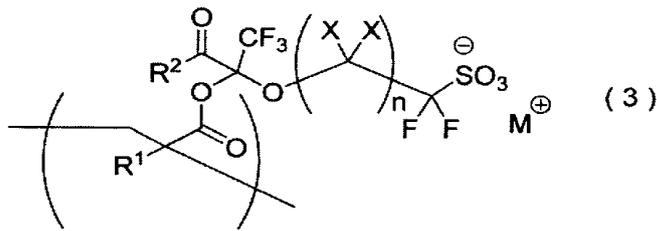
여, 0.05~10몰이며, 바람직하게는, 0.1~5몰이고, 보다 바람직하게는, 0.5~3몰이다.

[0250] 반응 종료 후, 추출, 증류, 재결정 등의 통상의 수단에 의해, 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술폰산염을 얻을 수 있다. 또, 필요에 의해 세정, 재결정 등에 의해 정제할 수도 있다.

[0251] [술폰산염 수지]

[0252] 하기 일반식 (3)으로 나타내어지는 반복 단위를 포함하는 수지(본 명세서에 있어서, 「술폰산염 수지」라고 하는 경우가 있다.)는, 일반식 (1-1)로 나타내어지는 중합성 함불소 술폰산염의 중합성 이중 결합이 개열되어 형성된다. 중합 반응에 있어서는, 중합성 이중 결합 이외의 구조에 변화는 일어나지 않고, 원래의 구조가 유지된다.

화학식 102

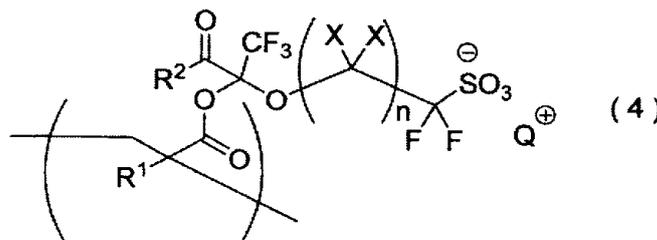


[0253]

[0254] (식 중, X, n, R¹ 및 R²는 일반식 (1-1)에 있어서의 X, n, R¹ 및 R²와 각각 동일한 의미이다. M⁺는 1가의 카티온을 나타낸다.)

[0255] 여기서, 카티온(M⁺)이 음이온(Q⁻)인 것은 바람직하고, 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술폰산염의 중합성 이중 결합이 개열되어 형성되는 반복 단위를 가지는 수지로서, 구체적으로는 하기 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 수지를 예시할 수 있다.

화학식 103

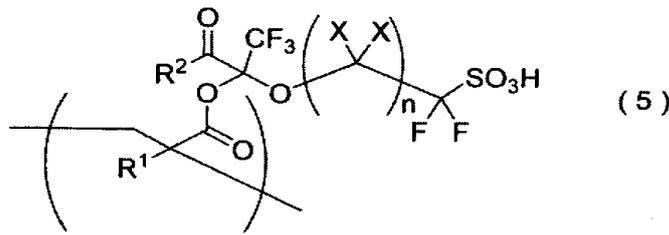


[0256]

[0257] (식 중, X, n, R¹ 및 R²는 일반식 (1-1)에 있어서의 X, n, R¹ 및 R²와 각각 동일한 의미이다. Q⁺는 상기 일반식 (2)에 있어서의 Q⁺와 각각 동일한 의미이다.)

[0258] 이 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 수지를, 고에너지선으로 노광함으로써, 하기 일반식 (5)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 수지로 변환된다.

화학식 104



[0259]

[0260]

(식 중, X, n, R¹ 및 R²는 일반식 (1-1)에 있어서의 X, n, R¹ 및 R²와 각각 동일한 의미이다.)

[0261]

고에너지선은 특별히 한정되지 않고, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저 등의 엑시머 레이저나 싱크로트론 방사로 발생하는 전자파(광) 및 전자선 등의 하전 입자선 등을 들 수 있고, 특히 미세 가공을 행하고자 하는 경우에는, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저 등의 엑시머 레이저나 싱크로트론 방사로 발생하는 파장 300nm 이하의 고에너지선이 유효하다.

[0262]

이 Q⁺가 탈리한 후의 반복 단위의 말단은 디플루오로술포산이며, 매우 강한 산성을 나타내고, 화학 증폭형 레지스트 조성물용의 광산 발생제로서 기능한다. 따라서, 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위를 적어도 가지는 수지는 광산 발생제로서 기능하고, 포지티브형 또는 네거티브형의 감광 용해성 변화 기능을 가지는 수지와 용제를 적어도 포함하는 조성물은, 레지스트 조성물로서 사용할 수 있다.

[0263]

술포산염 수지는, 그 사용 목적에 의해, [I] 일반식 (2)로 나타내어지는 구조를 가지는 중합성 함불소 술포산 오염염으로부터 형성되는 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위로 이루어지는 술포산염 수지, [II] 산불안정성기 또는 가교 부위를 가지는 반복 단위와 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위로 이루어지는 술포산염 수지로 할 수 있고, 이들 모두 그 외의 반복 단위[본 명세서에 있어서 종(從) 반복 단위라고 한다]를 포함할 수 있다. 종 반복 단위란, 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위, 산불안정성기 또는 가교 부위를 가지는 반복 단위의 어디에도 해당하지 않는 반복 단위를 말한다. 또, 종단량체란, 이중 결합이 개열되어 종 반복 단위를 형성하는 단량체를 말한다.

[0264]

따라서, 술포산염 수지는 일반식 (2)로 나타내어지는 구조를 가지는 중합성 함불소 술포산 오염염을 단독 중합하여 얻어지는 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위만으로 이루어지는 단독 중합체이어도 되고, 종 반복 단위를 포함하는 것이어도 된다. 이들은 그 자신이 포지티브형 또는 네거티브형의 레지스트로서는 사용될 수 없지만, 베이스 수지와 함께 광산발생제로서 레지스트 조성물을 구성할 수 있다. 이러한 사용을 목적으로 하는 경우, 술포산염 수지는, 일반식 (2)로 나타내어지는 구조를 가지는 중합성 함불소 술포산 오염염을 0.1~100몰%로 하여, 1~100몰%인 것이 바람직하고, 2~100몰%로서, 각각의 조성비에 있어서 나머지가 종 반복 단위로 하는 것이 보다 바람직하다. 0.1몰% 이하에서는, 이것을 산발생제로서 레지스트 조성물을 조제한 경우, 충분한 고에너지선으로의 감광성을 발현시키기 위해서는 다량으로 사용할 필요가 있어 바람직하지 않다.

[0265]

또, 술포산염 수지가 산불안정성기 또는 가교 부위를 가지는 반복 단위와 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위만으로 이루어지는 술포산염 수지인 경우, 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위는 0.1~90몰%이며, 0.5~50몰%가 바람직하고, 1~30몰%가 보다 바람직하고, 각각의 조성비에 있어서 나머지는 산불안정성기 또는 가교 부위를 가지는 반복 단위이다. 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위가 0.1몰% 미만인 경우, 광산발생제로서 감광성이 충분하지 않아 별도 광산발생제를 병용하게 되어 술포산염 수지의 고기능성을 충분하게 발휘할 수 없으므로 바람직하지 않다. 또, 90몰%를 넘는 경우에도, 광산발생제로서의 기능은 충분히 발휘할 수 있지만, 그다지 수지 내에 산불안정성기 또는 가교 부위를 가지는 반복 단위를 포함시키는 우위성을 나타낼 수 없으므로 바람직하지 않다. 한편, 술포산염 수지가 산불안정성기 또는 가교 부위를 가지는 반복 단위와 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위의 이외에 종 반복 단위를 포함하는 술포산염 수지인 경우, 종 반복 단위를 0.1~70몰%, 바람직하게는 1~60몰%, 보다 바람직하게는 10~50몰%로 하여 각각의 조성비에 있어서 나머지를 산불안정성기 또는 가교 부위를 가지는 반복 단위와 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위가 상기한 조성비로 안분(按分)한 조성으로 하는

것이 바람직하다.

- [0266] 중 반복 단위를 0.1몰% 미만으로 하는 것은, 레지스트 수지의 기관에 대한 밀착성이나 내에칭성의 조절이 곤란하므로 바람직하지 않고, 70몰%를 넘으면 본 발명의 술폰산염 수지가 가져야 할 산발생체로서의 기능 또는 포지티브형 또는 네거티브형의 레지스트 기능을 충분히 발휘시키는 것이 곤란하므로 바람직하지 않다.
- [0267] 광산발생체의 기능과 포지티브형 또는 네거티브형의 레지스트 기능을 함께 가지는 술폰산염 수지로서는, 구체적으로는, 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위/산불안정성기 또는 가교 부위를 가지는 반복 단위를 1~60몰%/10~85몰%, 바람직하게는 2~40몰%/10~70몰%, 더 바람직하게는 4~30몰%/15~60몰%로서, 각각의 조성비에 있어서 나머지를 중 반복 단위로 하지만, 이 조성 범위에 한정되지 않는 것은 상기한 바와 같다.
- [0268] 본 발명의 술폰산염 수지의 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 질량 평균 분자량(MW)으로 1,000~1,000,000이며, 2,000~500,000이 바람직하다. 포지티브형 또는 네거티브형의 광감광성 수지로서 감광 기능을 가지는 막 형성용의 수지를 병용하는 경우에는, 질량 평균 분자량으로 1,000~100,000이며, 2,000~50,000이 바람직하다. 질량 평균 분자량 1,000 미만에서는, 발생한 산이 패턴 노광 후의 가열 처리 중에 레지스트막 내를 확산, 이동하고, 미노광부에까지 확산되어 해상성이 열화되는 경우가 있어, 술폰산염 수지로서의 효과가 낮고, 1,000,000을 넘으면 용매로의 용해성이 저하되어, 레지스트의 평활한 도막을 얻는 것이 곤란해져 바람직하지 않다. 분산도(Mw/Mn)는, 1.01~5.00이 바람직하고, 1.01~4.00이 보다 바람직하고, 1.01~3.00이 특히 바람직하고, 1.10~2.50이 가장 바람직하다.
- [0269] 상기한 바와 같이, 본 발명의 술폰산염 수지는, 단독 중합체이어도 다른 단량체와의 공중합체이어도 된다. 다른 단량체로서, 산불안정성기를 가지는 단량체를 사용하면 포지티브형의 레지스트 조성물에 사용할 수 있는 감광 용해성 변화 기능을 가지는 술폰산염 수지가 얻어지고, 가교 부위를 가지는 단량체를 사용하면 네거티브형의 레지스트 조성물에 사용할 수 있는 감광 용해성 변화 기능을 가지는 술폰산염 수지가 얻어진다. 공중합에 사용하는 단량체는, 후기하는 바와 같이, 이러한 산불안정성기나 가교 부위를 가지는 단량체에 한정되지 않고, 술폰산염 수지에는 드라이 에칭 내성이나 표준 현상 액적성, 기관 밀착성, 레지스트 프로파일, 또한 레지스트의 일반적인 필요한 특성인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절할 목적으로 여러가지 중단량체를 공중합시킬 수 있다.
- [0270] 광산 발생체의 기능과 포지티브형 또는 네거티브형의 레지스트 기능을 함께 가지는 술폰산염 수지의 구성에 대하여 설명한다.
- [0271] 포지티브형 또는 네거티브형의 감광 용해성 변화 기능을 가지는 반복 단위를 가지는 술폰산염 수지는, 포지티브형 또는 네거티브형의 감광 용해성 변화 기능을 가지는 단량체를 일반식 (2)로 나타내어지는 중합성 함불소 술폰산 오늄염과 공중합함으로써 얻어진다.
- [0272] 포지티브형 레지스트로서의 감광 용해성 변화 기능을 사용하는 술폰산염 수지는, 측쇄에 산불안정성기로 보호된 카르복실기 또는 히드록실기 등의 탈리 부위를 가지는 수지이며, 주쇄는 비닐기, 1-메틸비닐기, 1-플루오로비닐기, 1-트리플루오로메틸비닐기, 1-시아노비닐기, 노르보르네닐기 등의 중합성 이중 결합이 개열 되어 형성되는 반복 단위로 구성되고, 주쇄와 탈리 부위는 연결기 W를 개재하여 결합되어 있다. 연결기 W는, 연결기 W'를 사용하여 (주쇄)-W'-(C=O)-O-(산불안정성기) 또는 (주쇄)-W'-O-(산불안정성기)로 나타내어지는 구조를 취하는 것이 일반적이다. 산불안정성기는, 광산 발생체 등으로부터 발생한 산의 작용에 의해 탈리되어 산이 되고, 산불안정성기를 함유하는 수지의 알칼리 현상액에 대한 용해 속도를 증가시키는 기능을 발생시키는 기이다. 이러한 기능을 가지는 산불안정성기를 포함하는 부분 구조, 예를 들면 에스테르 구조(-(C=O)OR'), 알콕시카르보닐기), 에테르 구조(-OR'), 알콕시기, R'은 산불안정성기를 나타낸다.)를 산분해성기 또는 탈리 부위로 하는 경우가 있다.
- [0273] 또한 네거티브형 레지스트로서의 감광 용해성 변화 기능을 사용하는 술폰산염 수지는, 측쇄에 히드록실기, 카르복실기 등의 가교 부위를 가지는 수지이며, 주쇄는 비닐기, 1-메틸비닐기, 1-플루오로비닐기, 1-트리플루오로메틸비닐기, 1-시아노비닐기, 노르보르네닐기 등의 중합성 이중 결합이 개열되어 형성되는 반복 단위로 구성되고, 주쇄와 가교 부위는 연결기 W를 개재하여 결합되어 있다. 측쇄는, 연결기 W'를 사용하여, (주쇄)-W'-(C=O)-OH 또는 (주쇄)-W'-OH로 나타내어지는 구조를 취하는 것이 일반적이다. 이 히드록실기는 알코올성 히드록실기이다. 알코올성 히드록실기는, 대략 중성의 히드록실기로서, 통상, 알칼리 용액에 대한 수지의 용해 특성에는 관계없이, 나중에 설명하는 가교제와의 사이에서 에스테르 결합, 에테르 결합, 우레이드 결합 등의 히드록실기가 관여하는 반응에 의해 가교함으로써, 알칼리 가용이었던 수지 성분을 알칼리성 용액에 불용으로 하는 기능을 가지는 히드록실기를 말한다.

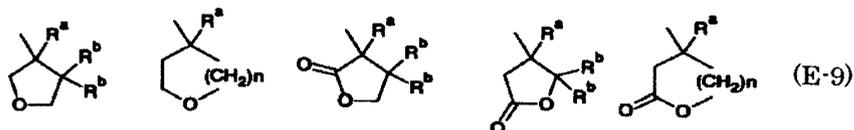
- [0274] 연결기 W' 에 대하여 설명한다.
- [0275] 포지티브형에 있어서의 탈리 부위 또는 네거티브형에 있어서의 가교 부위와 주쇄를 연결하는 연결기 W' 는, 단결합, $-(CR^{21}R^{22})_n$ -(n은 1~10의 정수를 나타낸다.), -O-, -C(=O)-, -C(=O)O- 또는 -O-C(=O)-, 2가의 지환식 탄화수소기, 2가의 방향족 탄화수소기, 티오에테르기, 에스테르기, 아미드기, 술폰아미드기, 우레탄기, 또는 우레아기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 단독 또는 이들의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기이다.
- [0276] 이들 중에서, 조합되어 얻어지는 연결기 W' 로서는,
- [0277] $-(CR^{21}R^{22})_m-C(=O)-O-(CR^{21}R^{22})_n-$
- [0278] $-(CR^{21}R^{22})_m-C(=O)-O-(CR^{21}R^{22})_n-B-(CR^{21}R^{22})_1-$
- [0279] $-(CR^{21}R^{22})_m-O-(CR^{21}R^{22})_n-$
- [0280] $-(CR^{21}R^{22})_m-O-(CR^{21}R^{22})_n-B-(CR^{21}R^{22})_1-$
- [0281] $-(CR^{21}R^{22})_n-B-(CR^{21}R^{22})_1-C(=O)-O-(CR^{21}R^{22})_m-$
- [0282] $-(CR^{21}R^{22})_n-B-(CR^{21}R^{22})_1-O-(CR^{21}R^{22})_m-$
- [0283] 등을 들 수 있다. 여기서, B는 2가의 지환식 탄화수소기 또는 2가의 방향족 탄화수소기로 이루어지는 환식(環式)기이며, R^{21} , R^{22} 에 대하여 후기하는 아릴기 또는 지환식 탄화수소기로부터 추가로 1개의 수소 원자가 제외된 기를 나타내고, 1, m, n은 0~10의 정수를 나타내며, m은 0이 바람직하고, 1, n은 0 또는 1이 바람직하다.
- [0284] 이 중에서, 각 치환 메틸렌기의 R^{21} , R^{22} 로 나타내어지는 1가의 유기기는, 특별히 한정되지 않지만, 수소 원자, 히드록실기, 또는 알킬기, 지환식 탄화수소기, 치환 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 축합 다환식 방향족기 및 단환식 또는 다환식 헤테로 고리로부터 선택된 탄소수 1~30의 1가의 유기기로서, 이들의 1가의 유기기는 불소 원자, 산소 원자, 유황 원자, 질소 원자, 탄소-탄소 이중 결합을 가질 수 있다. R^{21} , R^{22} 는 서로 동일해도 되고 달라도 되며, 복수의 R^{21} 또는 R^{22} 를 포함하는 경우, 각각 동일해도 되고 달라도 된다. 또, R^{21} , R^{22} 는, 조합되어 고리를 형성해도 되고, 이 고리는 지환식 탄화수소기인 것이 바람직하다.
- [0285] 알킬기로서는, 탄소수 1~30의 것이고, 탄소수 1~12의 것이 바람직하다. 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, tert-부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, 1,1-디메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 1,1-디메틸부틸기, n-헥실기, n-헵틸기, i-헥실기, n-옥틸기, i-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기 등을 들 수 있고, 저급 알킬기가 바람직하며, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 등이 특히 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0286] 치환 알킬기로서는, 알킬기가 가지는 수소 원자의 1개 또는 2개 이상을 탄소수 1~4개의 알콕시기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 시아노기, 히드록실기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기, 니트로기 등에 의해 치환된 것을 들 수 있고, 불소 원자로 치환된 플루오로알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, n-헵타플루오로프로필기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 헥사플루오로이소프로필기 등의 저급 플루오로알킬기를 들 수 있다.
- [0287] 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 들 수 있다.
- [0288] 아릴기로서는, 탄소수 1~30의 것이다. 단환식기로서는 고리 탄소수 3~12의 것이 바람직하고, 고리 탄소수 3~6의 것이 더욱 바람직하다. 예를 들면, 페닐기, 비페닐기, 테르페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-히드록시페닐기, p-메톡시페닐기, 메시틸기, o-쿠메닐기, 2,3-크실릴기, 2,4-크실릴기, 2,5-크실릴기, 2,6-크실릴기, 3,4-크실릴기, 3,5-크실릴기, o-플루오로페닐기, m-플루오로페닐기, p-플루오로페닐기, o-트리플루오로메틸페닐기, m-트리플루오로메틸페닐기, p-트리플루오로메틸페닐기, 2,3-비스트리플루오로메틸페닐기, 2,4-비스트리플루오로메틸페닐기, 2,5-비스트리플루오로메틸페닐기, 2,6-비스트리플루오로메틸페닐기, 3,4-비스트리플루오로메틸페닐기, 3,5-비스트리플루오로메틸페닐기, p-클로로페닐기, p-브로모페닐기, p-요오드페닐기 등을 들 수 있

다.

[0289] 탄소수 1~30의 축합 다환식 방향족기로서는, 펜탈렌, 인덴, 나프탈렌, 아줄렌, 헵탈렌, 비페닐렌, 인다센, 아세나프틸렌, 플루오렌, 페날렌, 페난트렌, 안트라센, 플루오란텐, 아세페난트릴렌, 아세안트릴렌, 트리페닐렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 피센, 페릴렌, 펜타펜, 펜타센, 테트라페닐렌, 헥사펜, 헥사센, 루비센, 코로넨, 트리나프틸렌, 헵타펜, 헵타센, 피란트렌, 오발렌 등으로부터 한 개의 수소 원자를 제외하고 얻어지는 1개의 유기기를 들 수 있고, 이들 1개 또는 2개 이상의 수소 원자가 불소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 함불소 알킬기로 치환한 것을 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0290] 고리 원자수 3~25의 단환식 또는 다환식의 헤테로고리기로서는, 예를 들면, 피리딜기, 푸릴기, 티에닐기, 피라닐기, 피롤릴기, 티안트레닐기, 피라졸릴기, 이소티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기, 테트라히드로티오피라닐기, 테트라히드로티오푸라닐기, 3-테트라히드로티오펜-1,1-디옥사이드기 등 및 이들 고리를 구성하는 원자의 1개 또는 2개 이상의 수소 원자가 알킬기, 지환식 탄화수소기, 아릴기, 헤테로 고리기로 치환한 헤테로 고리기를 들 수 있다. 이들 중, 단환식 또는 다환식의 에테르 고리, 락톤 고리를 가지는 것이 바람직하고, 다음에 예시한다.

화학식 105



[0291]

[0292] 상기 식 중, R^a, R^b는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~4개의 알킬기를 나타낸다. n은, 2~4의 정수를 나타낸다.

[0293] 연결기 W' 를 구성하는 R²¹, R²²에 있어서의 지환식 탄화수소기 또는 그들이 결합하는 탄소 원자를 포함하여 형성하는 지환식 탄화수소기로서는, 단환식이어도 되고, 다환식이어도 된다. 구체적으로는, 탄소수 3 이상의 모노시클로, 비시클로, 트리시클로, 테트시클로 구조 등을 가지는 기를 들 수 있다. 그 탄소수는 3~30개가 바람직하고, 특히 탄소수 3~25개가 바람직하다. 이들 지환식 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0294] 단환식기로서는 고리 탄소수 3~12의 것이 바람직하고, 고리 탄소수 3~7의 것이 더욱 바람직하다. 예를 들면, 바람직한 것으로서 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기, 시클로도데카닐기, 4-tert-부틸시클로헥실기를 들 수 있다. 또, 다환식기로서는, 고리 탄소수 7~15의 아다만틸기, 노르아다만틸기, 데칼린잔기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 노르보르닐기, 세드롤기 등을 들 수 있다. 지환식 탄화수소기는 스피로 고리이어도 되고, 탄소수 3~6의 스피로 고리가 바람직하다. 바람직하게는, 아다만틸기, 데칼린잔기, 노르보르닐기, 세드롤기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데카닐기, 시클로도데카닐기, 트리시클로데카닐기 등이다. 이들 유기기의 고리 탄소 또는 연결기의 수소 원자의 1개 또는 2개 이상이 각각 독립으로 상기 탄소수 1~25의 알킬기 또는 치환 알킬기, 히드록실기, 알콕시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기 또는 그들의 1개 또는 2개 이상의 수소 원자가 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기로 치환된 것을 들 수 있다.

[0295] 여기서, 저급 알킬기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 이소프로필기로 이루어지는 군으로부터 선택된 알킬기이다. 치환 알킬기의 치환기로서는, 히드록실기, 할로젠 원자, 알콕시기를 들 수 있다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 탄소수 1~4개의 것을 들 수 있다. 알콕시카르보닐기로서는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 이소프로폭시카르보닐기를 들 수 있다.

[0296] 연결기 W' 는, 더욱 구체적으로는,

[0297] -(단결합)

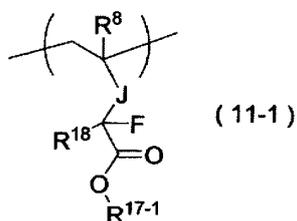
[0298] -CH₂-

- [0299] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- [0300] $-\text{CH}_2-\text{B}$ (B는 2가의 지환식 탄화수소기 또는 2가의 방향족 탄화수소기로 이루어지는 환식기를 나타낸다)
- [0301] $-\text{B}-\text{CH}_2-$
- [0302] $-\text{C}_6\text{H}_4-$
- [0303] $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$
 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$
- [0304] $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$
- [0305] $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- [0306] $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$
- [0307] $-\text{O}-\text{CH}_2-$
- [0308] $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- [0309] $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 및,
- [0310] $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CR}^{21}\text{R}^{22})_2-$ 또는
- [0311] $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CR}^{21}\text{R}^{22})_2-$ 등으로서 들 수 있다.

[0312] 여기서, R^{21} 및 R^{22} 가 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 치환 알킬기, 지환식 탄화수소기인 것이 바람직하다. 이들은, 한 개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환한 것이어도 된다. 이들 중, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 및 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CR}^{21}\text{R}^{22})_2-$ 중 R^{21} 및 R^{22} 이 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 알킬기 또는 함불소 알킬기인 것을 더 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0313] 또, 산불안정성기를 R^{17-1} , 주쇄를 $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^8))-$ 로서, 하기 일반식 (11-1)로 나타내어지는 반복 단위를, 구체적으로 예시할 수 있다.

화학식 106

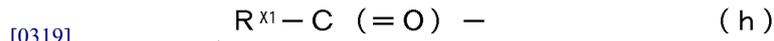
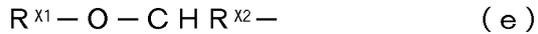
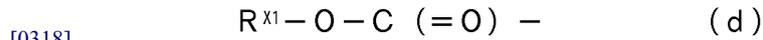


[0314]

[0315] 식 중, R^8 은 후기하는 일반식 (6)에 있어서의 R^8 과 동일한 의미이다. R^{18} 은 수소 원자, 불소 원자 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R^{17-1} 은 산불안정성기이며, 후기하는 일반식 (d)~(h) 중 어느 하나로 나타내어지는 산불안정성기가 바람직하다. J는 2가의 연결기로서, $-\text{J}-\text{CF}(\text{R}^{18})-$ 은, 상기 연결기 W'에 상당하고, 상기 W'에 대한 설명이 해당한다.

[0316] 산불안정성기에 대하여 설명한다.

[0317] 본 발명의 감광 용해성 변화 기능을 가지는 술폰산염 수지에 있어서의 산불안정성기는, 하기 일반식 (d)~(h) 중 어느 하나로 나타내어지는 산불안정성기이다.



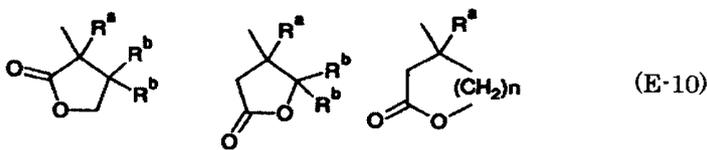
[0320] R^{X1} 은 알킬기, 지환식 탄화수소기 또는 아릴기를 나타낸다. R^{X2} 는, 수소 원자, 알킬기, 지환식 탄화수소기, 알케닐기, 아랄킬기, 알콕시기 또는 아릴기를 나타낸다. R^{X3} , R^{X4} 및 R^{X5} 는, 각각 동일해도 되고 달라도 되며, 알킬기, 지환식 탄화수소기, 알케닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 또, $R^{X3} \sim R^{X5}$ 중의 2개의 기가 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0321] 여기서, 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기와 같은 탄소수 1~4개의 것이 바람직하고, 지환식 탄화수소기로서는, 탄소수 3~30개의 것을 들 수 있으며, 구체적으로는, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 노르보르닐기, 보르닐기, 트리시클로데카닐기, 디시클로펜데닐기, 노르보르난에폭시기, 멘틸기, 이소멘틸기, 네오멘틸기, 테트라시클로데카닐기, 스테로이드 잔기와 같은 탄소수 3~30개의 것이 바람직하고, 알케닐기로서는 비닐기, 프로페닐기, 알릴기, 부테닐기와 같은 탄소수 2~4개의 것이 바람직하며, 아릴기로서는 페닐기, 크실릴기, 톨루일기, 쿠메닐기, 나프틸기, 안트라세닐기와 같은 탄소수 6~14개의 것이 바람직하고, 이들은 치환기를 가지고 있어도 된다. 아랄킬기로서는, 탄소수 7~20개의 것을 들 수 있고, 치환기를 가지고 있어도 된다. 벤질기, 페네틸기, 쿠밀기 등을 들 수 있다.

[0322] 또, 상기 유기기를 추가로 가지는 치환기로서는, 히드록실기, 할로젠 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 시아노기, 상기 알킬기 또는 지환식 탄화수소기, 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, 히드록시프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등의 알콕시기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기, 벤질기, 페네틸기, 쿠밀기 등의 아랄킬기, 아랄킬옥시기, 포르밀기, 아세틸기, 부티릴기, 벤조일기, 시아나미드기, 발레릴기 등의 아실기, 부티릴 옥시기 등의 아실옥시기, 상기 알케닐기, 비닐 옥시기, 프로페닐옥시기, 알릴옥시기, 부테닐옥시기 등의 알케닐옥시기, 상기 아릴기, 페녹시기 등의 아릴옥시기, 벤조일옥시기 등의 아릴옥시카르보닐기를 들 수 있다.

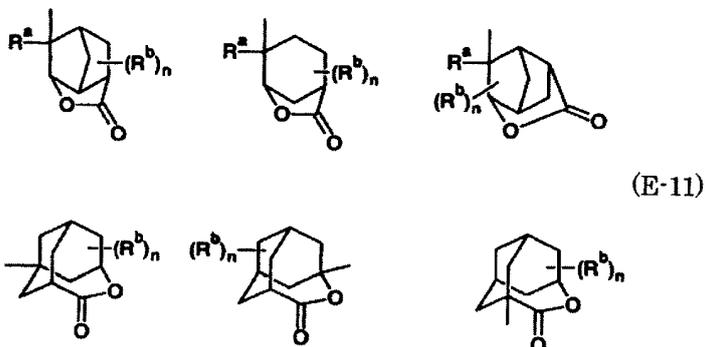
[0323] 또, 하기식 (E-10), 식 (E-11)로 나타내어지는 락톤기를 들 수 있다.

화학식 107



[0324]

화학식 108



[0325]

[0326] 상기 식 중, R^a 는 탄소수 1~4개의 알킬기 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. R^b 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~4개의 알킬기 또는 퍼플루오로알킬기, 히드록시기, 카르복산기, 알킬옥시카르보닐기, 알콕시기 등을 나타낸다. n 은, 1~4의 정수를 나타낸다.

[0327] 이들 중, (d), (e), (f)는 화학 증폭형으로서 기능하므로, 레이저광이나 전자선의 고에너지선으로 노광하는 패턴 형성 방법에 적용하는 레지스트 조성물로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0328] 다음으로, 상기 산불안정성기를 구체적으로 나타낸다.

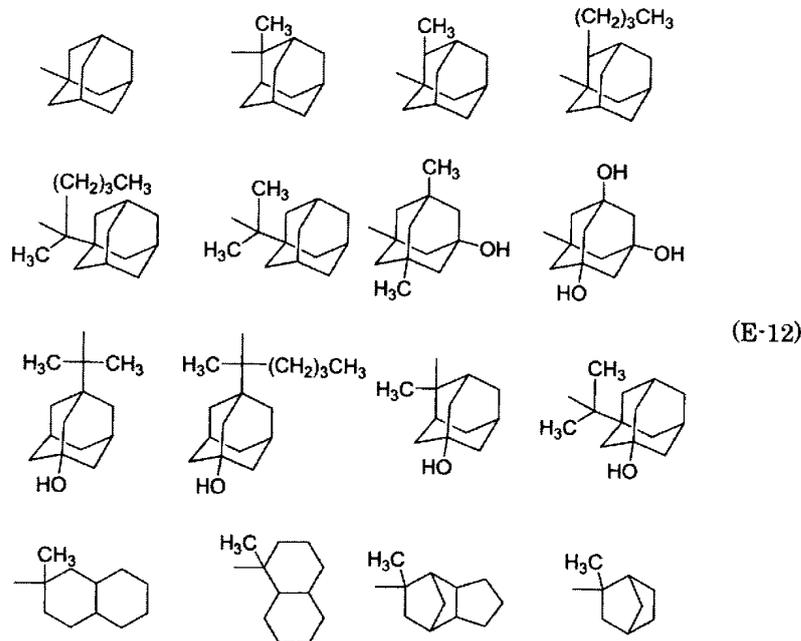
[0329] 상기 일반식 (d) $R^{X1}-O-C(=O)-$ 로 나타내어지는 알콕시카르보닐기로서는, tert-부톡시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기, 이소보르닐옥시카르보닐기, 아다만탄옥시카르보닐기 등을 예시할 수 있다.

[0330] 상기 일반식 (e) $R^{X1}-O-CHR^{X2}-$ 로 나타내어지는 아세탈기로서는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기, 1-시클로헥실옥시에틸기, 1-벤질옥시에틸기, 1-페네틸옥시에틸기, 1-에톡시프로필기, 1-벤질옥시프로필기, 1-페네틸옥시프로필기, 1-에톡시부틸기, 1-시클로헥실옥시에틸기, 1-에톡시이소부틸기, 1-메톡시에톡시메틸기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기 등을 들 수 있다. 또 히드록실기에 대하여 비닐에테르류를 부가시켜 얻어지는 아세탈기를 들 수 있다.

[0331] 상기 일반식 (f) $CR^{X3}R^{X4}R^{X5}-$ 로 나타내어지는 3급 탄화수소기로서는, tert-부틸기, tert-아밀기, 1,1-디메틸프로필기, 1-에틸-1-메틸프로필기, 1,1-디메틸부틸기, 1-에틸-1-메틸부틸기, 1,1-디에틸프로필기, 1,1-디메틸-1-페닐메틸기, 1-메틸-1-에틸-1-페닐메틸기, 1,1-디에틸-1-페닐메틸기, 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로헥실기, 1-메틸시클로펜틸기, 1-에틸시클로펜틸기, 1-이소보르닐기, 1-메틸아다만틸기, 1-에틸아다만틸기, 1-이소프로필아다만틸기, 1-이소프로필노르보르닐기, 1-이소프로필-(4-메틸시클로헥실)기 등을 예시할 수 있다.

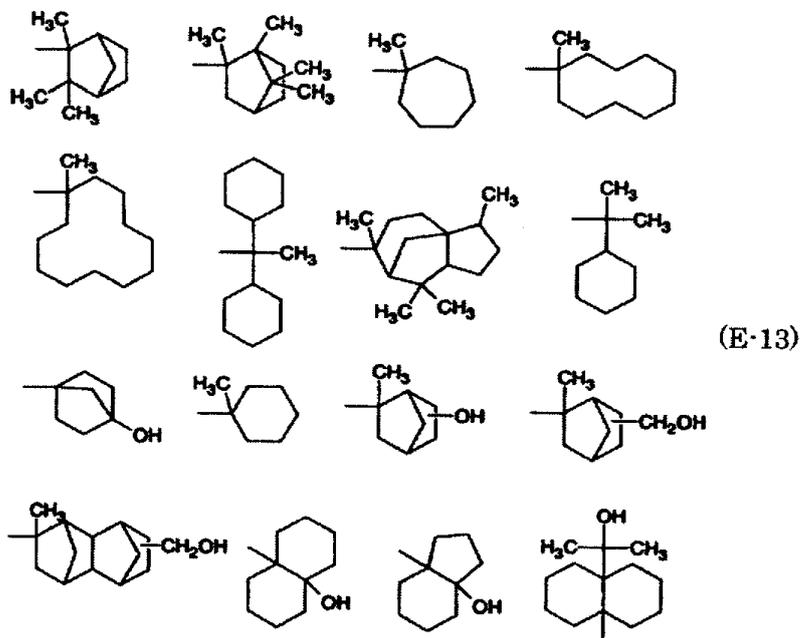
[0332] 다음으로, 지환식 탄화수소기 또는 지환식 탄화수소기를 포함하는 산불안정성기의 구체예를 식 (E-12), 식 (E-13)으로 나타낸다.

화학식 109



[0333]

화학식 110



[0334]

[0335]

식 (E-12) 및 식(E-13)의 식 중, 메틸기(CH₃)는 각각 독립적으로 에틸기이어도 된다. 또, 고리 탄소의 1개 또는 2개 이상이 치환기를 가질 수 있는 것은 상기와 같다.

[0336]

상기 일반식 (g) SiR^{X3}R^{X4}R^{X5}-로 나타내어지는 실릴기로서는, 예를 들면, 트리메틸실릴기, 에틸디메틸실릴기, 메틸디에틸실릴기, 트리에틸실릴기, i-프로필디메틸실릴기, 메틸디-i-프로필실릴기, 트리-i-프로필실릴기, tert-

부틸디메틸실릴기, 메틸디-tert-부틸실릴기, 트리-tert-부틸실릴기, 페닐디메틸실릴기, 메틸디페닐실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수 있다.

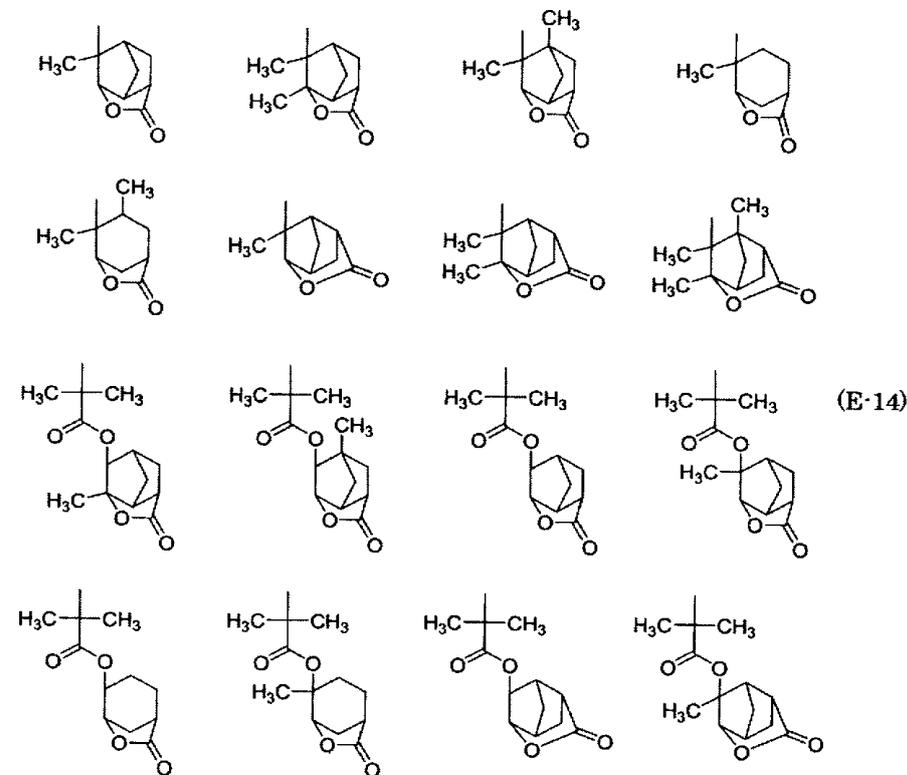
[0337]

상기 일반식 (h) R^{XI}-C(=O)-로 나타내어지는 아실기로서는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 헵타노일기, 헥사노일기, 발레릴기, 피발로일기, 이소발레릴기, 라우릴로일기, 미리스토일기, 팔미토일기, 스테아로일기, 옥살릴기, 말로닐기, 숙시닐기, 글루타릴기, 아디포일기, 피페로일기, 수베로일기, 아젤라오일기, 세바코일기, 아크릴로일기, 프로피올로일기, 메타크릴로일기, 크로토노일기, 올레오일기, 말레오일기, 푸마로일기, 메사코노일기, 캄페로일기, 벤조일기, 프탈로일기, 이소프탈로일기, 테레프탈로일기, 나프토일기, 톨루오일기, 히드로아트로포일기, 아트로포일기, 신나모일기, 푸로일기, 테노일기, 니코티노일기, 이소니코티노일기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 산불안정성기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것을 사용할 수도 있다.

[0338]

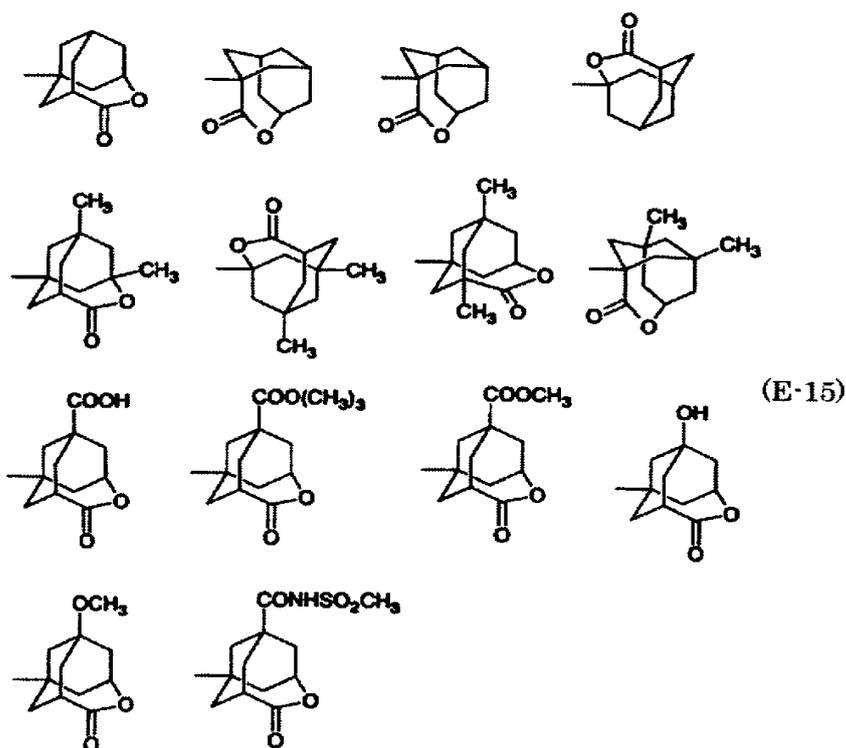
또, 락톤기를 치환기로 포함하는 산불안정성기를 다음 식 (E-14), 식 (E-15) 식 (E-16)에 예시한다.

화학식 111

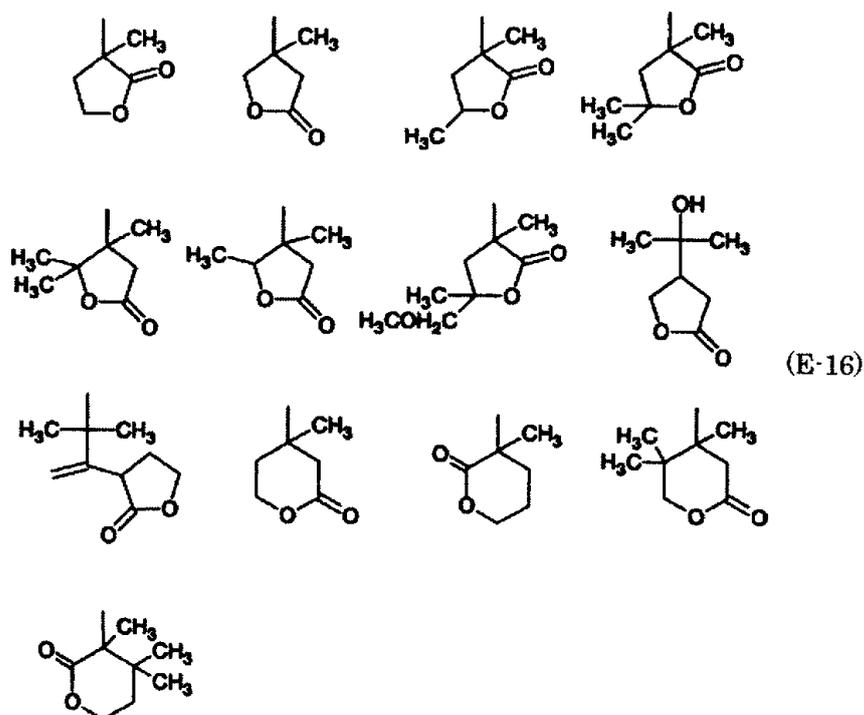


[0339]

화학식 112



화학식 113



- [0342] 식 (E-14), 식 (E-15), 및 식 (E-16)의 식 중, 메틸기(CH₃)는 각각 독립적으로 에틸기이어도 된다.
- [0343] 노광용의 광원으로서 ArF 엑시머 레이저를 사용하는 경우에는, 산불안정성기로서는, tert-부틸기, tert-아밀기 등의 3급 알킬기, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기, 1-시클로헥실옥시에틸기 등의 알콕시에틸기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기 등의 알콕시메틸기 등, 및, 상기 아다만틸기, 이소보르닐기 등의 지환식 탄화수소기 또는 지환식 탄화수소기를 포함하는 산불안정성기, 락톤기를 포함하는 산불안정성기 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0344] 그 외의 공중합 성분(중 반복 단위)에 대하여 설명한다.
- [0345] 본 발명의 술폰산염 수지는, 공중합 성분으로서 중단량체를 사용할 수 있고, 중단량체는 이하 설명하는 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 사용할 수 있고, 중 반복 단위를 본 발명의 술폰산염 수지에 도입할 수 있다. 그 밖의 공중합 성분으로서, 특별히 한정되지 않지만, 올레핀, 함불소 올레핀, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 함불소 아크릴산 에스테르, 함불소 메타크릴산에스테르, 노르보르넨 화합물, 함불소 노르보르넨 화합물, 스티렌계 화합물, 함불소 스티렌계 화합물, 비닐에테르, 및 함불소 비닐에테르등을 들 수 있다. 이들 공중합 성분 중, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산에스테르, 함불소 아크릴산 에스테르, 함불소 메타크릴산 에스테르, 노르보르넨 화합물, 함불소 노르보르넨 화합물, 스티렌계 화합물, 비닐에테르, 및 함불소 비닐에테르가 바람직하다.
- [0346] 올레핀으로서, 에틸렌, 프로필렌 등, 플루오로올레핀으로서, 불화비닐, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 헥사플루오로이소부텐 등을 예시할 수 있다.
- [0347] 또, 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로서는 에스테르 측쇄에 대하여 특별히 제한없이 사용할 수 있지만, 공지된 화합물을 예시하면, 메틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-프로필아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-헥실아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 등의 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬에스테르, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜기를 함유한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 알콕시실릴기 함유의 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르, t-부틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 3-옥소시클로헥실아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 아다만틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 알킬아다만틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 트리시클로데카닐아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 락톤 고리나 노르보르넨 고리 등의 고리 구조를 가진 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0348] 또, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드 등의 불포화 아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 아크릴로일기 함유 화합물도 사용할 수 있다. 또한, 말레산, 푸마르산, 무수 말레산 등도 사용할 수 있다.
- [0349] 또, 함불소 아크릴산 에스테르, 함불소 메타크릴산 에스테르로서는, 불소 원자를 가지는 기를 아크릴로일기의 α 자리 또는 에스테르 부위에 가지는 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르이다. 예를 들면, α 자리에 함불소 알킬기가 도입된 단량체로서는, 상기 서술한 비불소계의 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르에 있어서, α 자리에 트리플루오로메틸기, 트리플루오로에틸기, 노나플루오로-n-부틸기 등이 치환된 단량체가 바람직하게 채용된다.
- [0350] 한편, 그 에스테르 부위에 함불소기를 가지는 함불소 알릴산 에스테르 또는 함불소 메타크릴산 에스테르의 경우, 그 함불소기는, 퍼플루오로알킬기 또는 플루오로알킬기, 그 고리 탄소가 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기로 치환된 함불소 벤젠 고리, 함불소 시클로펜탄 고리, 함불소 시클로헥산 고리, 함불소 시클로헥탄 고리 등의 함불소 고리형기이다. 그러한 함불소 알릴산 에스테르 또는 함불소 메타크릴산 에스테르 단위 중 특히 대표적인 것을 예시하면, 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필아크릴레이트, 헵타플루오로이소프로필아크릴레이트, 1,1-디히드로헵타플루오로-n-부틸아크릴레이트, 1,1,5-트리히드로옥타플루오로-n-펜틸아크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로트리데카플루오로-n-옥틸아크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로헵타데카플루오로-n-데실아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필메타크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필메타크릴

레이트, 헵타플루오로이소프로필메타크릴레이트, 1,1-디히드로헵타플루오로-n-부틸메타크릴레이트, 1,1,5-트리히드로옥타플루오로-n-펜틸메타크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로트리데카플루오로-n-옥틸메타크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로헵타데카플루오로-n-데실메타크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실메틸아크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실메틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 또 에스테르 부위의 함불소기가 불소 원자를 가지는 t-부틸기인 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르 등도 들 수 있다.

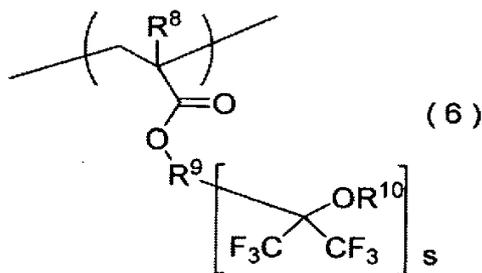
[0351] 또, 본 명세서에 기재되는 아크릴산 에스테르 또는 함불소 아크릴산 에스테르에 있어서, α 자리에 시아노기가 도입된 아크릴산 에스테르 또는 함불소 아크릴산 에스테르도 사용할 수 있다.

[0352] 노르보르넨 화합물, 함불소 노르보르넨 화합물은, 1핵 또는 복수의 핵 구조를 가지는 노르보르넨 단량체로서, 이들은 특별히 제한없이 사용하는 것이 가능하다. 이때, 알릴알코올, 함불소 알릴알코올, 아크릴산, α 플루오로아크릴산, 메타크릴산, 본 명세서에서 기재한 모든 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르, 함불소 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르 등의 불포화 화합물과, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔을 사용한다. 디엘스-알더(Diels Alder) 부가 반응에 의해 얻어지는 노르보르넨 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0353] 또한 스티렌계 화합물, 함불소 스티렌계 화합물, 비닐에테르, 함불소 비닐에테르, 알릴에테르, 비닐에스테르, 비닐실란 등도 사용할 수 있다. 여기서 스티렌계 화합물, 함불소 스티렌계 화합물로서는 스티렌, 불소화 스티렌, 히드록시 스티렌 등의 이외에, 헥사플루오로 아세톤을 벤젠 고리에 부가한 스티렌계 화합물, 트리플루오로 메틸기로 벤젠 고리의 수소 원자를 치환한 스티렌 또는 히드록시 스티렌, α 자리에 할로젠 원자, 알킬기, 함불소 알킬기가 결합한 상기 스티렌계 화합물 또는 함불소 스티렌계 화합물 등이 사용 가능하다. 한편, 비닐에테르, 함불소 비닐에테르 등도 사용하는 것이 가능하고, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 히드록시 에틸기, 히드록시 부틸기 등의 히드록시기를 함유하는 것도 있는 알킬기를 가져도 되는 알킬비닐에테르로서, 그 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환되어 있어도 된다. 또한, 고리형 구조 내에 산소 원자나 카르보닐 결합을 가지는 고리형 타입 비닐에테르, 또한 그들 고리형 타입 비닐에테르의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 단량체, 예를 들면, 시클로헥실비닐에테르 등도 사용할 수 있다. 또한, 알릴에테르, 비닐에스테르, 비닐실란에 대해서도 공지된 화합물이면 특히 제한없이 사용하는 것이 가능하다.

[0354] 술폰산염 수지 또는 감광 용해성 변화 기능을 가지는 술폰산염 수지로서, 상기 서술한, 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위에 가하여 사용되는 반복 단위 중에서도 특히, 하기 일반식 (6)으로 나타내어지는 반복 단위가 바람직하게 사용된다.

화학식 114



[0355]

[0356] 식 중, R⁸은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R⁹은 치환 또는 비치환의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 방향족기, 또는, 그들이 복수 연결된 유기기로서, 임의의 수의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. R¹⁰은 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기로서, 임의의 수의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 에테르 결합, 카르보닐기를 포함해도 된다. 또한 s는 1~2의 정수를 나타낸다.

[0357] 일반식 (6)의 R⁸로서는, 할로젠 원자로서 불소, 염소, 브롬 등, 탄소수 1~3의 알킬기로서 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 등, 나아가서는 탄소수 1~3의 함불소 알킬기로서 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는

전부가 불소 원자로 치환된 것을 예시할 수 있다. 특히 함불소 알킬기로서는, $-\text{CF}_3$ 의 트리플루오로메틸기, $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 의 트리플루오로에틸기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필기, 헵타플루오로이소프로필기 등을 예시할 수 있다. 이들 중, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기를 특히 바람직한 것으로서 들 수 있다.

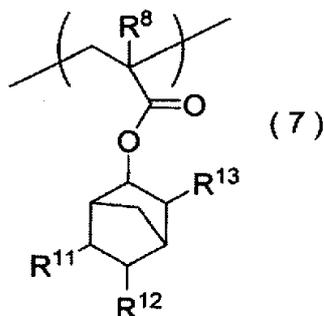
[0358]

또, 일반식 (6)의 R^9 로서는, 치환 또는 비치환의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 2가의 방향족기, 또는, 그들이 복수 연결된 유기기로서, 임의의 수의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. 비치환의 지방족 탄화수소기는, 직쇄형, 분기형 또는 고리형의 어느 것이어도 된다. 2가의 지방족 탄화수소기로서, 예를 들면, 메틸렌, 에틸렌, 이소프로필렌, t-부틸렌 등의 직쇄형 또는 분기형의 알킬렌기, 시클로부틸렌, 시클로헥시렌, 2가의 노르보르난기, 2가의 아다만탄 기 등의 고리형의 알킬렌기를 들 수 있고, 비치환의 방향족기로서, 예를 들면 페닐렌기, 나프틸렌기 등의 2가의 방향족기 등, 3가의 기로서는, 상기 2가의 기로부터 추가로 1개의 수소 원자가 탈리한 기를 들 수 있다. 이들 비치환의 기는, 거기에 포함되는 임의의 수소 원자가 임의인 치환기로 치환되어 치환된 지방족 탄화수소기 또는 방향족기로 할 수 있다.

[0359]

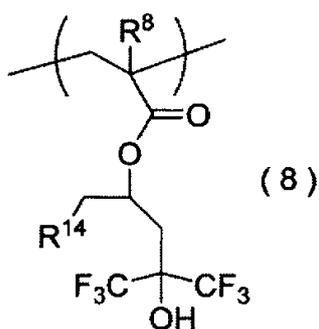
일반식 (6)으로 나타내어지는 구조 중, 특히 바람직한 구조로서, 하기 일반식 (7)~ (9)로 나타내어지는 반복 단위를 예시할 수 있다.

화학식 115



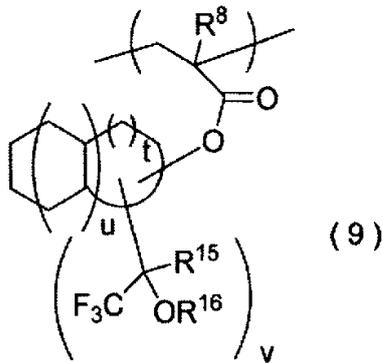
[0360]

화학식 116



[0361]

화학식 117



[0362]

[0363]

일반식 (7)에 있어서, R^8 은 일반식 (6)에 있어서의 R^8 과 동일한 의미이다. R^{11} , R^{12} , R^{13} 중, 어느 1개가 $CF_3C(CF_3)(OH)CH_2$ -기이며, 나머지 2개가 수소 원자이다. 일반식 (8)에 있어서, R^8 은 일반식 (6)에 있어서의 R^8 과 동일한 의미이다. R^{14} 는, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 함불소 알킬기이다. 탄소수 1~4의 알킬기 또는 함불소 알킬기로서는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 퍼플루오로메틸기 등을 예시할 수 있다. 일반식 (9)에 있어서, R^8 은 일반식 (6)에 있어서의 R^8 과 동일한 의미이다. R^{15} 는 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R^{16} 은 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서, 그 일부에 불소 원자, 산소 원자(에테르 결합), 카르보닐기를 포함해도 된다. u는 0~2의 임의의 정수를 나타내고, t, v는 1~8의 임의의 정수를 나타내며, $v \leq t+2$ 를 만족한다. $R^{15} \sim R^{16}$ 이 각각 복수인 경우, $R^{15} \sim R^{16}$ 은 각각 동일해도 되고 달라도 된다.

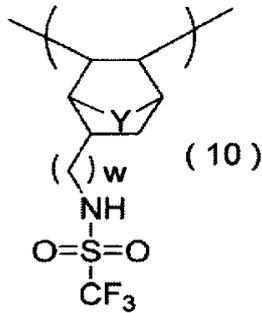
[0364]

일반식 (9)에 있어서의 R^{16} 에 사용할 수 있는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-프로필기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, sec-펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 에틸헥실기, 노르보르넬기, 아다만틸기, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 에티닐기, 페닐기, 벤질기, 4-메톡시벤질기 등을 예시할 수 있고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것이어도 된다. 또, 산소 원자를 포함하는 것으로서 알콕시카르보닐기, 아세탈기, 아실기 등을 들 수 있고, 알콕시카르보닐기로서는 tert-부톡시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐기 등을 예시할 수 있다. 아세탈기로서는, 메톡시메틸기, 메톡시에톡시메틸기, 에톡시에틸기, 부톡시에틸기, 시클로헥실옥시에틸기, 벤질옥시에틸기, 페네틸옥시에틸기, 에톡시 프로필기, 벤질옥시프로필기, 페네틸옥시프로필기, 에톡시부틸기, 에톡시이소부틸기의 사슬형의 에테르나 테트라히드로푸라닐기, 테트라히드로피라닐기 등의 고리형 에테르를 들 수 있다. 아실기로서는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 헵타노일기, 헥사노일기, 발레릴기, 피발로일기, 이소발레릴기, 라우릴로일기, 미리스토일기, 팔미토일기, 스테아로일기, 옥살릴기, 말로닐기, 숙시닐기, 글루타릴기, 아디포일기, 피페로일기, 수베로일기, 아젤라오일기, 세바코일기, 아크릴로일기, 프로피올로일기, 메타크릴로일기, 크로토노일기, 올레오일기, 말레오일기, 푸마로일기, 메사코노일기, 캄페로일기, 벤조일기, 프탈로일기, 이소프탈로일기, 테레프탈로일기, 나프토일기, 톨루오일기, 히드로아트로포일기, 아트로포일기, 신나모일기, 푸로일기, 테노일기, 니코티노일기, 이소니코티노일기 등을 들 수 있다. 또한, 상기의 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것을 들 수 있다.

[0365]

또, 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위의 조합 상대로서 하기 일반식 (10)으로 나타내어지는 반복 단위도 바람직하게 사용된다.

화학식 118

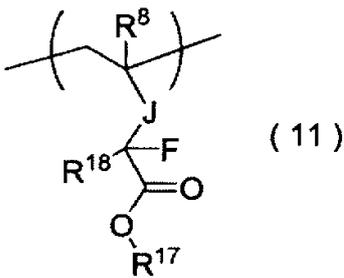


[0366]

[0367] 식 중, Y는 -CH₂-, -O-, -S- 중 어느 하나를 나타낸다. w는 2~6의 정수를 나타낸다.

[0368] 또한, 하기 일반식 (11)로 나타내어지는 반복 단위를, 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위의 조합 상대로서 바람직하게 사용된다.

화학식 119



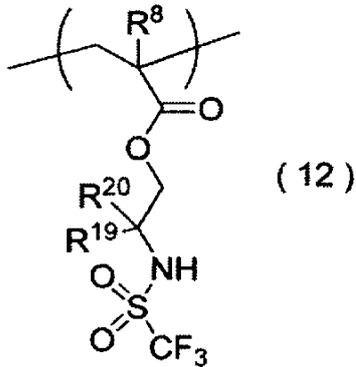
[0369]

[0370] 식 중, R⁸은 일반식 (6)에 있어서의 R⁸과 동일한 의미이다. R¹⁸은 수소 원자, 불소 원자 또는 함불소 알킬기를 나타낸다. R¹⁷은, 상기 일반식 (9)에 있어서의 R¹⁶에 대한 설명이 해당된다. J는 2가의 연결기로서, -J-CF(R¹⁸)-은, 상기 연결기 W'에 상당하고, 상기 W'에 대한 설명이 해당된다.

[0371] 또, R¹⁸은, 수소 원자, 불소 원자 또는 함불소 알킬기이다. 이러한 함불소 알킬기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 탄소수 1~12의 것이며, 탄소수 1~3의 것이 바람직하고, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, n-헵타플루오로프로필기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 헥사플루오로이소프로필기 등을 들 수 있다. R¹⁸은, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하다.

[0372] 또한, 하기 일반식 (12)로 나타내어지는 반복 단위를, 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위의 조합 상대로서 바람직하게 사용된다.

화학식 120



[0373]

[0374]

식 중, R⁸은 일반식 (6)에 있어서의 R⁸과 동일한 의미이다. R¹⁹ 및 R²⁰은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 직쇄형, 분기형 또는 고리형의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~25의 방향족 탄화수소기로서, 임의의 수의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 에테르 결합, 카르보닐기를 포함해도 된다. 구체적으로는 상기 일반식 (9)에 있어서 R¹⁶으로서 예시한 치환기를 다시 예시할 수 있다.

[0375]

일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 술폰산염 수지의 중합 방법에 대하여 설명한다.

[0376]

본 발명에 따른 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 수지의 중합방법으로서, 일반적으로 사용되는 방법이면 특별히 제한되지 않지만, 라디칼 중합, 이온 중합 등이 바람직하고, 경우에 따라, 배위 아니온 중합, 리빙 아니온 중합, 카티온 중합, 개환 메타세시스 중합, 비닐렌 중합, 비닐 어디션 등을 사용하는 것도 가능하다. 각각의 중합 방법으로서, 주지의 방법을 적용할 수 있다.

[0377]

라디칼 중합은, 라디칼 중합 개시제 또는 라디칼 개시원의 존재 하에서, 괴상(塊狀) 중합, 용액 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합 등의 공지된 중합 방법에 의해, 회분식, 반연속식 또는 연속식 중의 어느 하나의 조작으로 행하면 된다.

[0378]

라디칼 중합 개시제로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예로서 아조계 화합물, 과산화물계 화합물, 레독스계 화합물을 들 수 있고, 특히 아조비스이소부티로니트릴, tert-부틸퍼옥시피발레이트, 디-tert-부틸퍼옥사이드, i-부틸퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 숙신산 퍼옥사이드, 디신나밀퍼옥사이드, 디-n-프로필퍼옥시디카보네이트, tert-부틸퍼옥시알릴모노카보네이트, 과산화벤조일, 과산화수소, 과황산 암모늄 등이 바람직하다.

[0379]

중합 반응에 사용하는 반응 용기는 특별히 한정되지 않는다. 또, 중합 반응에 있어서는, 중합 용매를 사용해도 된다. 중합 용매로서는, 라디칼 중합을 저해하지 않는 것이 바람직하고, 대표적인 것으로서는, 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸 등의 에스테르계, 아세톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계, 톨루엔, 시클로헥산 등의 탄화수소계, 메탄올, 이소프로필알코올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올계 용제 등이 있다. 또 물, 에테르계, 고리형 에테르계, 프론계, 방향족계 등의 용매를 사용하는 것도 가능하다. 이들 용제는 단독으로도 또는 2종류 이상을 혼합하여도 사용할 수 있다. 또, 메르캅탄과 같은 분자량 조정제를 병용해도 된다. 공중합 반응의 반응 온도는 라디칼 중합 개시제 또는 라디칼 중합 개시원에 따라 적절히 변경되어, 통상은 20~200℃가 바람직하고, 특히 30~140℃가 바람직하다.

[0380]

얻어지는 함불소 고분자 화합물의 용액 또는 분산액으로부터 유기 용매 또는 물을 제거하는 방법으로서, 재침전, 여과, 감압 하에서의 가열 증류 추출 등의 방법이 가능하다.

[0381]

[레지스트 조성물]

[0382]

레지스트 조성물에 대하여 설명한다.

[0383]

본 발명의 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 수지는, 그 밖의 성분을 첨가한 용액으로 이루어지는

레지스트 조성물로서 사용된다. 이 술폰산염 수지는 광산 발생제로서 기능하고, 그 중, 산불안정성기 또는 가교 부위를 가지는 반복 단위를 함께 가지는 술폰산염 수지는 별도 산불안정성기 또는 가교 부위를 가지는 반복 단위를 가지는 수지(베이스 수지)를 첨가하지 않고 단독으로도 화학 증폭형 레지스트로서 사용할 수 있다. 또, 산불안정성기 또는 가교 부위를 가지는 반복 단위의 어느 것도 가지지 않는 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위를 가지는 수지의 경우에는, 베이스 수지를 필수 성분으로서 포함하여 레지스트 조성물은 조제된다. 용제 이외에 레지스트 조성물에 통상 사용되는 각종 첨가제, 예를 들면, 부가적 수지, 켄처, 용해 억제제, 가소제, 안정제, 착색제, 계면활성제, 증점제, 레벨링제, 소포제, 상용화(相容化)제, 밀착제, 산화방지제 등, 네거티브형 레지스트 조성물의 경우에는 또한 가교제, 염기성 화합물 등의 다양한 첨가제를 함유시킬 수 있다. 이들 첨가제는, 이하에 설명하는 것 이외에, 공지된 것을 적절히 사용할 수 있다.

- [0384] (베이스 수지)
- [0385] 본 명세서에 있어서, 베이스 수지란, 산불안정성기 또는 가교 부위를 가지며 포지티브형 또는 네거티브형의 레지스트 기능을 가지는 수지를 말한다. 상기 감광 용해성 변화 기능을 가지는 술폰산염 수지도 베이스 수지의 일 형태이다.
- [0386] 포지티브형 레지스트 조성물에 사용하는 베이스 수지는, 측쇄에 산불안정성기로 보호된 카르복실기 또는 히드록실기 등의 탈리 부위를 가지는 수지이며, 주쇄는 아크릴산, 메타크릴산, α-트리플루오로메틸아크릴산, 비닐기, 알릴기, 노르보르넨기 등의 중합성 이중결합이 개열되어 형성되는 반복 단위로 구성되어 있다.
- [0387] 또, 네거티브형 레지스트 조성물에 사용하는 베이스 수지는, 측쇄에 히드록실기, 카르복실기 등의 가교 부위를 가지는 수지이며, 주쇄는 아크릴산, 메타크릴산, α-트리플루오로메틸아크릴산, 비닐기, 알릴기, 노르보르넨기 등의 중합성 이중결합이 개열되어 형성되는 반복 단위로 구성되어 있다.
- [0388] 베이스 수지는 레지스트의 특성을 조절하기 위하여 공중합체인 것이 많고 각종 수지가 알려져 있으며, 공중합 성분, 산불안정성기, 가교 부위, 연결기(W 또는 W')에 대해서는 본 명세서의 상기 각 설명이 그대로 적용될 수 있다. 특히 바람직한 공중합 성분으로서의 락톤 고리를 가지는 단량체이며 레지스트의 기판에 대한 밀착성을 높이기 위하여 유용하다.
- [0389] 이러한 베이스 수지는, 일반식 (4)로 나타내어지는 반복 단위를 포함할 수 있다. 이 베이스 수지는, 술폰산염 수지가 가지는 광산 발생제로서의 기능을 함께 가지는 것이 되고, 산불안정성기를 가지는 베이스 수지와 용제만으로 포지티브형 레지스트 조성물을 조제할 수도 있다. 또, 가교 부위를 가지는 베이스 수지와 가교제와 용제만으로 네거티브형 레지스트 조성물을 조제할 수도 있다.
- [0390] 베이스 수지의 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 질량 평균 분자량으로 1,000~1,000,000이며, 2,000~500,000이 바람직하다. 질량 평균 분자량 1,000 미만에서는, 도포막의 강도가 불충분하고, 1,000,000을 넘으면 용매로의 용해성이 저하되어, 평활한 도막을 얻는 것이 곤란해져 바람직하지 않다. 분산도(Mw/Mn)는, 1.01~5.00가 바람직하고, 1.01~4.00이 보다 바람직하고, 1.01~3.00이 특히 바람직하고, 1.10~2.50이 가장 바람직하다.
- [0391] (첨가제 등)
- [0392] 네거티브형 레지스트 조성물의 경우, 화학 증폭형의 네거티브형 레지스트 조성물에 이용되고 있는 가교제로서 공지된 것 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다.
- [0393] 구체적으로는, 멜라민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 요소, 에틸렌 요소, 프로필렌 요소, 글리콜우릴 등의 아미노기 함유 화합물에 포름알데히드 또는 포름알데히드와 저급 알코올을 반응시켜, 당해 아미노기의 수소 원자를 히드록시메틸 기 또는 저급 알콕시메틸기로 치환한 화합물을 들 수 있다.
- [0394] 이들 중, 멜라민을 사용한 것을 멜라민계 가교제, 요소를 사용한 것을 요소계 가교제, 에틸렌 요소, 프로필렌 요소 등의 알킬렌 요소를 사용한 것을 알킬렌 요소계 가교제, 글리콜우릴을 사용한 것을 글리콜우릴계 가교제라고 한다. 가교제로서는, 멜라민계 가교제, 요소계 가교제, 알킬렌 요소계 가교제 및 글리콜우릴계 가교제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 특히 글리콜우릴계 가교제가 바람직하다.
- [0395] 멜라민계 가교제로서는, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사에톡시메틸멜라민, 헥사프로폭시메틸멜라민, 헥사부톡시부틸멜라민 등을 들 수 있고, 그중에서도 헥사메톡시메틸멜라민이 바람직하다.
- [0396] 요소계 가교제로서는, 비스메톡시메틸 요소, 비스에톡시메틸 요소, 비스프로폭시메틸 요소, 비스부톡시메틸 요

소 등을 들 수 있고, 그중에서도 비스메톡시메틸 요소가 바람직하다.

[0397] 알킬렌 요소계 가교제로서는, 예를 들면, 모노 및/또는 디히드록시메틸화 에틸렌 요소, 모노 및/또는 디메톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노 및/또는 디에톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노 및/또는 디프로폭시메틸화 에틸렌 요소, 모노 및/또는 디부톡시메틸화 에틸렌 요소 등의 에틸렌 요소계 가교제; 모노 및/또는 디히드록시메틸화 프로필렌 요소, 모노 및/또는 디메톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노 및/또는 디에톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노 및/또는 디프로폭시메틸화 프로필렌 요소, 모노 및/또는 디부톡시메틸화 프로필렌 요소 등의 프로필렌 요소계 가교제; 1,3-디(메톡시메틸)4,5-디히드록시-2-이미다졸리딘은, 1,3-디(메톡시메틸)-4,5-디메톡시-2-이미다졸리딘은 등을 들 수 있다.

[0398] 글리콜우릴계 가교제로서는, 예를 들면 모노, 디, 트리 및/또는 테트라히드록시메틸화 글리콜우릴, 모노, 디, 트리 및/또는 테트라메톡시메틸화 글리콜우릴, 모노, 디, 트리 및/또는 테트라에톡시메틸화 글리콜우릴, 모노, 디, 트리 및/또는 테트라프로폭시메틸화 글리콜우릴, 모노, 디, 트리 및/또는 테트라부톡시메틸화 글리콜우릴 등을 들 수 있다.

[0399] 가교제 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 본 발명의 네거티브형 레지스트 조성물에 있어서의 가교제 성분 전체의 함유량은, 베이스 수치 100질량부에 대하여 3~30질량부가 바람직하고, 3~25질량부가 보다 바람직하고, 5~20질량부가 가장 바람직하다. 가교제 성분의 함유량이 하한값 이상이면, 가교 형성이 충분히 진행되어, 양호한 레지스트 패턴이 얻어진다. 또 이 상한값 이하이면, 레지스트 도포액의 보존 안정성이 양호하여, 감도의 경시적 열화가 억제된다.

[0400] 또, 본 발명의 레지스트 조성물에는, 켄처로서, 또는 레지스트 패턴 형상, 노광 후 경시 안정성 등을 향상시키기 위하여, 추가로 임의의 성분으로서, 염기성 화합물을 배합시키는 것이 바람직하다.

[0401] 이 염기성 화합물 성분은, 공지된 것, 예를 들면, 제1급, 제2급, 제3급의 지방족 아민류, 방향족 아민류, 복소 고리 아민류, 히드록시페닐기를 가지는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물, 아마이드 유도체 등을 사용할 수 있고, 그 중, 제2급 지방족 아민이나 제3급 지방족 아민, 방향족 아민류, 복소 고리 아민류가 바람직하다.

[0402] 지방족 아민으로서, 암모니아(NH₃)의 수소 원자의 적어도 1개를, 탄소수 12 이하의 알킬기 또는 히드록시알킬기로 치환한 알킬아민 또는 알킬알코올아민을 들 수 있다. 그 구체예로서는, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민 등의 모노알킬아민; 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디-n-헵틸아민, 디-n-옥틸아민, 디시클로헥실아민 등의 디알킬아민; 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-노닐아민, 트리-n-데카닐아민, 트리-n-도데실아민 등의 트리알킬아민; 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리아이소프로판올아민, 디-n-옥타놀아민, 트리-n-옥타놀아민 등의 알킬알코올아민 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 알킬알코올아민 및 트리알킬아민이 바람직하고, 알킬알코올아민이 가장 바람직하다. 알킬알코올아민 중에서도 트리에탄올아민이나 트리아이소프로판올아민이 가장 바람직하다.

[0403] 또, 그 외의 염기성 화합물로서는, 예를 들면 다음 화합물을 들 수 있다. 방향족 아민류 및 복소 고리 아민류로서는, 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 등의 아닐린 유도체, 1,5-디아자비시클로 [4.3.0] 노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로 [5.4.0] 운데카-7-엔, 1,4-디아자비시클로 [2.2.2] 옥탄, 4-디메틸아미노피리딘, 헥사메틸렌테트라린, 4,4-디메틸이미다졸린 등의 복소 고리 아민류, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등의 힌더드아민류, 2-히드록시피리딘, 아미노크레졸, 2,4-퀴놀린디올, 3-인돌메탄올하이드레이트, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디에틸디에탄올아민, 트리아이소프로판올아민, 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 등의 알코올성 함질소 화합물 등을 들 수 있다.

[0404] 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 된다.

[0405] 염기성 화합물 성분은, 베이스 수치 100질량부에 대하여, 통상 0.01~5질량부의 범위에서 사용된다.

[0406] 본 발명의 네거티브형 레지스트 조성물에는, 상기 염기성 화합물 성분의 배합에 의한 감도 열화의 방지, 또한 레지스트 패턴 형상, 노광 후 경시 안정성 등의 향상의 목적으로, 또한 임의의 성분으로서, 유기 카르본산 또는

인의 옥소 산 또는 그 유도체를 함유시킬 수 있다. 또한, 이들은 염기성 화합물 성분과 병용 할 수도 있고, 어느 1종을 사용할 수도 있다.

- [0407] 유기 카르본산으로서는, 예를 들면, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등이 바람직하다.
- [0408] 인의 옥소산 또는 그 유도체로서는, 인산, 인산 디-n-부틸에스테르, 인산 디페닐에스테르 등의 인산 또는 그들 에스테르와 같은 유도체, 포스폰산, 포스폰산 디메틸에스테르, 포스폰산-디-n-부틸에스테르, 페닐포스폰산, 포스폰산 디페닐에스테르, 포스폰산 디벤질에스테르 등의 포스폰산 및 그들 에스테르와 같은 유도체, 포스핀산, 페닐포스핀산 등의 포스핀산 및 그들 에스테르와 같은 유도체를 들 수 있고, 이들 중에서 특히 포스폰산이 바람직하다.
- [0409] (용매)
- [0410] 본 발명에 의한 함불소 고분자 화합물을 박막으로 성막하는 방법으로서, 예를 들면 유기 용매에 용해시켜 도포, 건조에 의해 성막하는 방법을 이용하는 것이 가능하다. 사용하는 유기 용매로서는, 함불소 고분자 화합물이 가용이면 특별히 제한되지 않지만, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 메틸이소아밀케톤, 2-헥탄온 등의 케톤류나 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 디프로필렌글리콜, 또는 디프로필렌글리콜모노아세테이트의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 또는 모노페닐에테르 등의 다가 알코올류 및 그 유도체나, 디옥산과 같은 고리식 에테르류나 젯산 메틸, 젯산 에틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 피루빈산 메틸, 피루빈산 에틸, 메톡시프로피온산 메틸, 에톡시프로피온산 에틸 등의 에스테르류, 크실렌, 톨루엔 등의 방향족계 용매, 프론, 대체 프론, 퍼플루오로 화합물, 헥사플루오로이소프로필알코올 등의 불소계 용제, 도포성을 높일 목적으로 고비등점 약용제인 테르펜계의 석유 나프타 용매나 파라핀계 용매 등이 사용 가능하다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다.
- [0411] (계면활성제)
- [0412] 본 발명의 레지스트 조성물은, 계면활성제, 바람직하게는 불소계 및/또는 실리온계 계면활성제(불소계 계면활성제 및 실리온계 계면활성제, 불소 원자와 규소원자의 양방을 함유하는 계면활성제) 중 어느 하나, 또는 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0413] 본 발명의 레지스트 조성물이 상기 계면활성제를 함유함으로써, 250nm 이하, 특히 220nm 이하의 노광 광원의 사용 시에, 또한, 패턴의 선폭이 한층 가능 때 특히 유효하며, 양호한 감도 및 해상도로, 밀착성 및 현상 결함이 적은 레지스트 패턴을 부여하는 것이 가능해진다.
- [0414] (산발생제)
- [0415] 본 발명의 레지스트 조성물에는, 술폰산염 수지와 함께 공지된 광산발생제를 사용할 수 있다. 광산발생제로서는, 화학 증폭형 레지스트의 산발생제로서 사용되는 것 중에서, 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 이러한 산발생제의 예로서는, 비스술폰닐디아조메탄류, 니트로벤질 유도체류, 오늄염류, 할로겐 함유 트리알진 화합물류, 시아노기 함유 옥심술폰네이트 화합물류, 그 밖의 옥심술폰네이트 화합물 등을 들 수 있다. 이들 광산발생제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합시켜 사용해도 되며, 또한 그 함유량은 본 발명의 술폰산염 수지와 함께 레지스트 조성물 100질량부에 대하여, 통상 0.5~20질량부의 범위에서 선택된다. 이 양이 0.5질량부 미만에서는 상형성성(像形成性)이 불충분하고, 20질량부를 넘으면 균일한 용액이 형성되기 어려워, 보존 안정성이 저하되는 경향이 보여 바람직하지 않다. 또, 광산발생제 합계 질량 100질량부 중 본 발명의 술폰산염 수지는 1~100질량부이며, 10~100질량부로 하는 것이 바람직하고, 30~100질량부로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0416] (부가적 수지)
- [0417] 부가적 수지는, 사용 용제에 용해하여 다른 레지스트 조성물을 구성하는 성분과 상용되는 수지이면 특별히 한정되지 않으며, 가소제, 안정제, 증점제, 레벨링제, 소포제, 상용화제, 밀착제 등으로서 작용한다.
- [0418] [패턴 형성 방법]
- [0419] 패턴 형성 방법에 대하여 설명한다.
- [0420] 본 발명의 레지스트 조성물의 사용 방법은, 종래의 포토레지스트 기술의 레지스트 패턴 형성 방법을 사용할 수 있다. 즉, 우선 실리온 웨이퍼와 같은 기판에, 레지스트 조성물의 용액을 스핀너 등을 사용하여 도포하고, 건

조시킴으로써 감광층을 형성시키고, 이것에 노광 장치 등에 의해 고에너지선 또는 전자선을 원하는 마스크 패턴을 개재하여 조사하고, 가열한다. 이어서 이것을 현상액, 예를 들면 0.1~10질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액과 같은 알칼리성 수용액 등을 사용하여 현상 처리한다. 이 형성 방법으로 마스크 패턴에 충실한 패턴을 얻을 수 있다. 또한, 소망에 의해 레지스트 조성물에 혼화성이 있는 첨가물, 예를 들면 부가적 수지, 쉐치, 가소제, 안정제, 착색제, 계면활성제, 증점제, 레벨링제, 소포제, 상용화제, 밀착제, 산화방지제 등의 다양한 첨가제를 함유시킬 수 있다.

[0421] 본 발명에서 사용하는 고에너지선은 특별히 한정되지 않지만, 특히 미세 가공을 행하는 경우에는 F₂ 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저 등의 근자외선(파장 380~200nm) 또는 진공 자외선(원자외선, VUV, 파장 200~10nm), 싱크로트론 방사광 등의 극단 자외선(EUV, 파장 10nm 이하), 연엑스선, X선 또는 γ선 등으로 300nm이하의 것이나 전자선이 유효하다. 이들 전자파의 명칭은 편의적인 것이며, 물리적, 화학적인 작용은 당연히 파장에 의존하므로, 광원의 선택은 파장에 의해 행하여진다. 본 발명의 패턴 형성 방법에서는, 이러한 300nm 이하의 단파장의 고에너지선이나 전자선의 발생원을 구비한 노광 장치를 사용하는 것이 유효하다. 또, 파장 10~14nm의 진공 자외선(리소그래피의 분야에서는, EUV 또는 연X선이라고 부르는 경우가 있다.)을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 광로의 일부에 물이나 불소계의 용매 등, 사용하는 고에너지선의 흡수가 적은 매질을 사용하고, 개구수나 유효 파장에 있어서 보다 효율적인 미세 가공을 가능하게 하는 액침 노광 장치를 사용하는 것이 유효하며, 본레지스트 조성물은, 이러한 장치에 사용하는 경우에도 바람직하다.

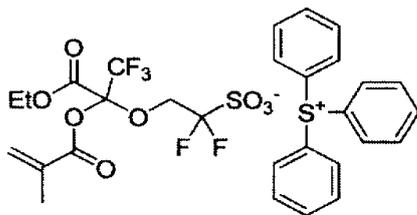
[0422] 액침 노광 장치를 사용하는 액침 리소그래피법으로서는, 구체적으로는, 노광하는 공정이, 파장 193nm의 ArF 엑시머 레이저를 사용하여, 레지스트 조성물을 도포한 기판과 투영 렌즈의 사이에 물, 또는 공기의 굴절률보다 높은 굴절률을 가지는 액체를 삽입하는 방법을 들 수 있다.

[0423] 실시예

[0424] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 나타내어, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것이 아니다.

[0425] [합성예 1] 2-(1-에톡시카르보닐-1-메타크릴로일옥시-2,2,2-트리플루오로에톡시)-1,1-디플루오로에탄술포산 트리페닐술포늄

화학식 121



[0426] .

[0427] 2-히드록시-1,1-디플루오로에탄술포산 트리페닐술포늄의 백색 고체 5.0g(순도 62.2%; 7.3mmol 상당)에 클로로포름 35g을 가하고 교반하여 용해시켰다. 거기에 에틸트리플루오로메틸피루베이트 1.46g(8.55mmol)을 가하고, 실온에서 3시간 반응시켰다. 다음으로 반응액을 감압 농축하고, 이어서 아세토니트릴 26.5g을 가하고 교반하여, 반응 중간체를 용해시켰다.

[0428] 거기에, 메타크릴산 무수물 1.47g(9.54mmol), 트리에틸아민 1.06g(10.47mmol), 촉매로서 4-디메틸아미노피리딘 0.02g(0.16mmol)을 가하여 20℃ 이상 30℃ 이하의 온도로 4시간 교반하였다. 그 후, 클로로포름을 30g, 이온교환수 50g을 가하여 유기층을 분취(分取)한 후, NaHCO₃ 수용액, 이온 교환수 50g으로 4회 유기층을 수세하였다.

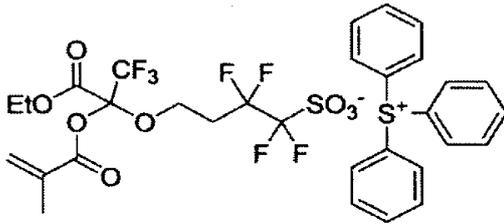
[0429] 얻어진 유기층을 농축 후, 2-부탄온 8g을 가하고, 추가로 디이소프로필에테르를 30g 가하여, 교반한 후, 2-부탄온의 층(하층)을 분액하고, 얻어진 용액을 감압 농축하여, 목적물을 점성액체로서 7.2g(순도 90%) 얻었다.

[0430] [2-(1-에톡시카르보닐-1-메타크릴로일옥시-2,2,2-트리플루오로에톡시)-1,1-디플루오로에탄술포산 트리페닐술포늄의 물성] ¹H NMR(측정 용매: 중클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란); δ=7.73-7.67(m, 15H;

Ph_3S^+ 6.22(s, 1H; =CH₂), 5.71(s, 1H; =CH₂), 4.64(t, J=16.0Hz, 2H), 4.26(q, J=8.0Hz, 2H), 1.96(s, 3H), 1.25(t, J=8.0Hz, 3H). ¹⁹F NMR(측정 용매: 중클로로포름, 기준 물질: 트리클로로플루오로메탄); δ = -79.0(s, 3F), -115.7(m, 2F).

[0431] [합성예 2] 4-(1-에톡시카르보닐-1-메타크릴로일옥시-2,2,2-트리플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로부탄술포산 트리페닐술포늄

화학식 122



[0432]

[0433] 4-히드록시-1,1,2,2-테트라플루오로부탄술포산 트리페닐술포늄 점성액체 14.4g(순도 80%; 23.6mmol 상당)에 클로로포름 60g을 가하고 교반하여 용해시켰다. 거기에 에틸트리플루오로메틸피루베이트 7.5g(43.8mmol)을 가하고, 실온에서 3시간 반응시켰다. 다음으로 반응액을 감압 농축한 후, 아세토니트릴 40g을 가하고 교반하여, 반응 중간체를 용해시켰다.

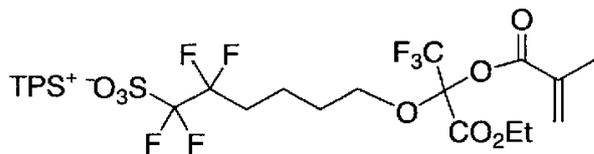
[0434] 거기에, 메타크릴산 무수물 5.79g(37.6mmol), 트리에틸아민 4.04g(40.0mmol), 촉매로서 4-디메틸아미노피리딘 0.06g(0.5mmol)을 가하고 20℃ 이상 30℃ 이하의 온도로 4시간 교반하였다. 그 후, 클로로포름을 40g, 이온 교환수 30g을 가하여 유기층을 분취한 후, NaHCO₃ 수용액 50g, 이온 교환수 30g으로 4회 유기층을 수세하였다.

[0435] 얻어진 유기층을 농축 후, 2-부탄온 15g을 가하고, 추가로 디소프로필에테르를 60g 가하여, 교반한 후, 2-부탄온의 층(하층)을 분액하고, 얻어진 용액을 감압 농축하여, 목적물을 점성액체로서 11.2g(순도89%) 얻었다.

[0436] [4-(1-에톡시카르보닐-1-메타크릴로일옥시-2,2,2-트리플루오로에톡시)-1,1, 2,2-테트라플루오로부탄술포산 트리페닐술포늄의 물성] ¹H NMR(측정 용매: 중클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란); δ = 7.73-7.67(m, 15H; Ph_3S^+) 6.26(s, 1H; =CH₂), 5.75(s, 1H; =CH₂), 4.30(q, J=8.0Hz, 2H), 4.19(m, 2H), 2.74(m, 2H), 1.96(s, 3H), 1.28(t, J=8.0Hz, 3H). ¹⁹F NMR(측정 용매: 중클로로포름, 기준 물질: 트리클로로플루오로메탄); δ = -79.3(s, 3F), -112.9(s, 2F), -118.8(s, 2F).

[0437] [합성예 3] 6-(1-에톡시카르보닐-1-메타크릴로일옥시-2,2,2-트리플루오로에톡시)-1,1,2,2-테트라플루오로헥산술포산 트리페닐술포늄

화학식 123



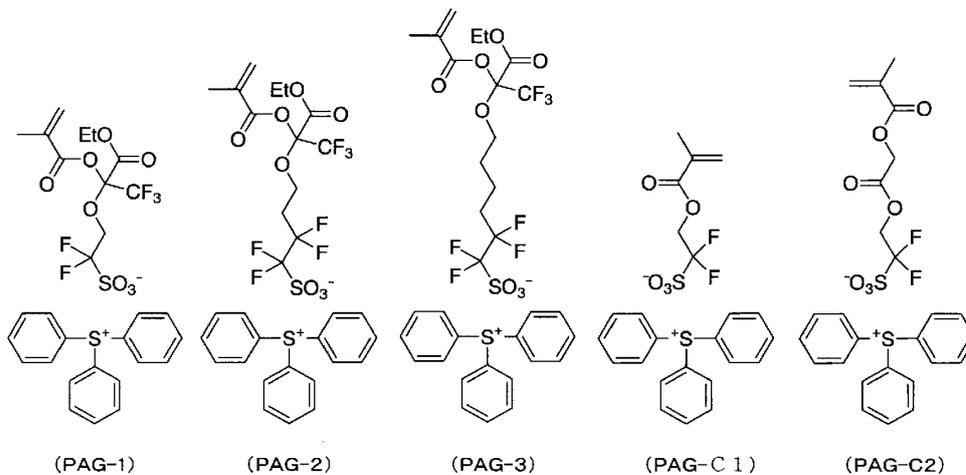
[0438]

[0439] 6-히드록시-1,1,2,2-테트라플루오로헥산술포산 트리페닐술포늄의 점성액체 20.0g(순도 90%; 35.8mmol 상당)에 클로로포름 60g을 가하고 교반하여 용해시켰다. 거기에 에틸트리플루오로메틸피루베이트 7.31g(43.0mmol)을 가하여, 실온에서 3시간 반응시켰다. 다음으로 반응액을 감압 농축한 후, 아세토니트릴 40g을 가하고 교반하여,

반응 중간체를 용해시켰다.

- [0440] 거기에, 메타크릴산 무수물 6.9g(44.8mmol), 트리에틸아민 4.71g(46.5mmol), 촉매로서 4-디메틸아미노피리딘 0.087g(0.7mmol)을 가하여 20℃ 이상 30℃ 이하의 온도로 4시간 교반하였다. 그 후, 클로로포름을 40g, 이온 교환수 30g을 가하여 유기층을 분취한 후, NaHCO₃ 수용액 50g, 이온 교환수 30g으로 각 4회 유기층을 수세하였다.
- [0441] 얻어진 유기층을 농축 후, 2-부탄온 20g을 가하고, 추가로 디이소프로필에테르를 80g 가하여, 교반한 후, 2-부탄온의 층(하층)을 분액하고, 얻어진 용액을 감압 농축하여, 목적물을 22.8g(순도 93%; 수율 80%) 얻었다.
- [0442] [6-(1-에톡시카르보닐-1-메타크릴로일옥시-2,2,2-트리플루오로에톡시)-1,1, 2,2-테트라플루오로헥산술포산 트리페닐술포늄의 물성]
- [0443] ¹H NMR(측정 용매: 중클로로포름, 기준 물질: 테트라메틸실란); δ=7.73-7.67(m, 15H; Ph₃S⁺) 6.28(s, 1H; =CH₂), 5.77(s, 1H; =CH₂), 4.34(q, J=8.0Hz, 2H), 4.05(m, 2H), 2.23(m, 2H), 2.00(s, 3H), 1.58(m, 2H), 1.50(m, 2H), 1.30 (t, J= 8.0Hz, 3H). ¹⁹F NMR(측정 용매: 중클로로포름, 기준 물질: 트리클로로플루오로메탄); δ=-79.4(s, 3F), -112.0(s, 2F), -117.5(s, 2F).
- [0444] [참고예 1]
- [0445] 중합성 함불소 술포산 오늄염(중합성 단량체)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)에 대한 용해도의 비교를 표 1에 나타낸다. 본 실시예에서 사용한 중합성 단량체의 구조와 약호를 이하에 나타낸다. 이 중, PAG-1, PAG-2, PAG-3은 본 발명에 따른 중합성 함불소 술포산 오늄염이다.

화학식 124



[0446]

표 1

중합성 단량체	용매	용해도 (g/100g)
PAG-1	PGMEA	45
PAG-2	PGMEA	55
PAG-3	PGMEA	90
PAG-C1	PGMEA	10
PAG-C2	PGMEA	11

용해도: PEGMEA 100g에 대한 각 중합성 단량체의 용해량(g)

중합성 단량체: 중합성 함불소 술폰산 오늄염

[0447]

[0448]

표 1의 결과로부터, 본 발명의 중합성 단량체는, 종래의 중합성 단량체보다도 매우 높은 용해성을 가지는 것이 명확해졌다.

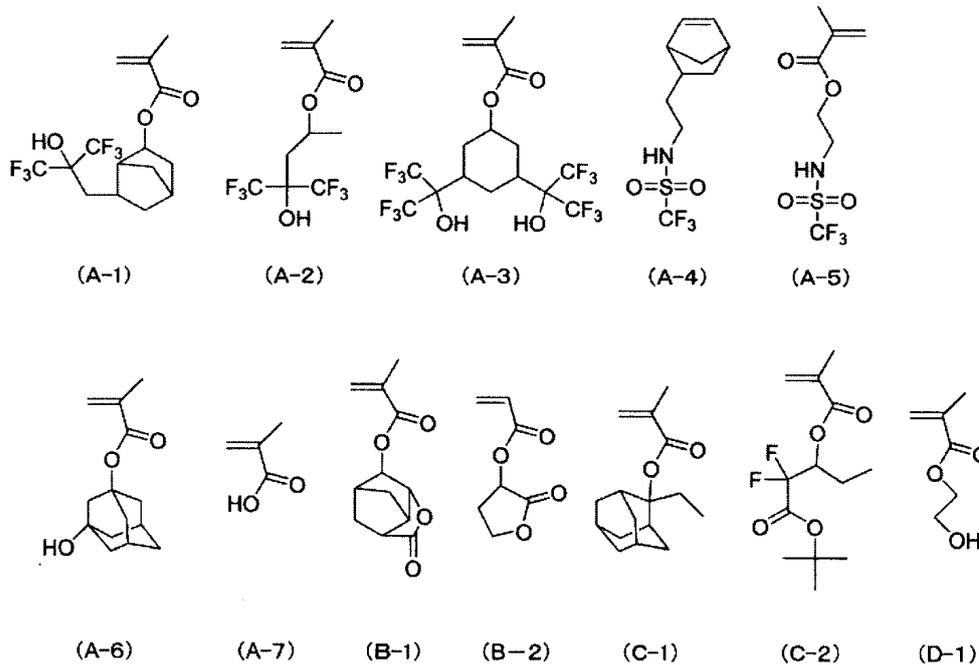
[0449]

[수지의 제조]

[0450]

우선, 중합예, 실시예 및 비교예에서 사용한 중합성 단량체의 구조와 약호를 이하에 나타낸다.(PAG-1, PAG-2, PAG-3, PAG-C1, PAG-C2는 상기.)

화학식 125

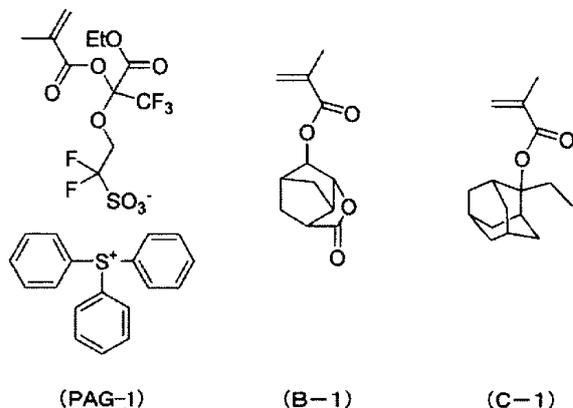


[0451]

[0452]

[중합예 P-1]

화학식 126



[0453]

[0454]

화합물 (PAG-1) 30.0g(15몰%), 화합물 (B-1) 30.2g(45몰%), 화합물 (C-1) 30.0g(40몰%)을 2-부탄온 300g에 용해하고, 추가로 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 3.40g을 투입하여 조제한 단량체 용액을 준비하였다. 2-부탄온 100g을 투입한 1000ml의 3구 플라스크를 30분간 질소 퍼지한 후, 교반하면서 80℃로 가열하고, 거기에, 적하 깔때기로부터 사전에 준비한 상기 단량체 용액을 3시간 걸쳐 적하하였다. 적하 개시를 중합 개시 시로 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 종료 후, 중합 용액을 수냉함으로써 약 25℃로 냉각하고, 메탄올 2kg 중에 투입하고 나서, 석출한 백색 분말을 여과 분리하였다.

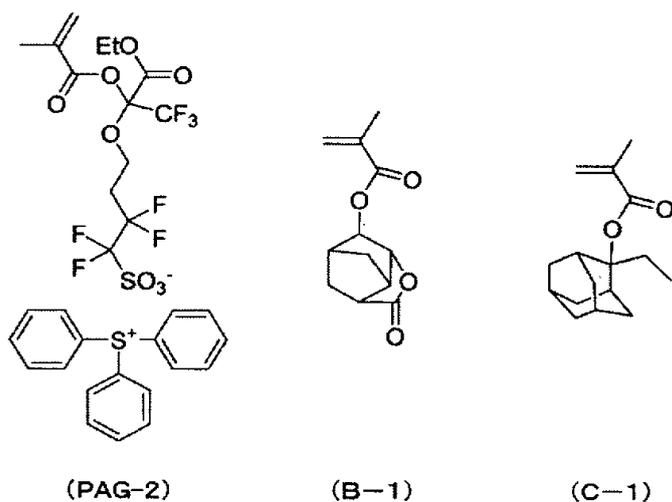
[0455]

여과 분리된 백색 분말을 두 번 400g의 메탄올로 슬러리상으로 세정한 후, 여과 분리하고, 50℃로 17시간 건조하여, 백색 분말의 중합체를 얻었다(74.1g). 이 중합체는 질량 평균 분자량(MW)이 7,700이며, ¹³C-NMR 분석의 결과, 화합물(PAG-1) 유래의 반복 단위:화합물 (B-1)유래의 반복 단위:화합물 (C-1)유래의 반복 단위의 함유 비율이 14.4:45.5:40.1(몰%)의 공중합체였다. 이 공중합체를 수지 (P-1)으로 하였다.

[0456]

[중합예 P-2]

화학식 127



[0457]

[0458]

화합물 (PAG-2) 30.0g(15몰%), 화합물 (B-1) 27.5g(45몰%), 화합물 (C-1) 27.3g(40몰%)을 2-부탄온 300g에 용해하고, 추가로 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 3.40g을 투입하여 조제한 단량체 용액을 준비하였다. 또, 2-부탄온 100g을 투입한 1000ml의 3구 플라스크를 30분간 질소 퍼지한 후, 교반하면서 80℃로 가열하

고, 거기에, 사전에 준비한 상기 단량체 용액을 3시간 걸쳐 적하하였다. 적하 개시를 중합 개시시로 하여 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 종료 후, 중합 용액을 수냉함으로써 약 25℃로 냉각하고, 메탄올 2kg 중에 투입하여, 석출된 백색 분말을 여과 분리하였다.

[0459]

여과 분리된 백색 분말을 두 번 400g의 메탄올로 슬러리상으로 세정한 후, 여과 분리하고, 50℃에서 17시간 건조하여, 백색 분말의 중합체를 얻었다(67.0g). 이 중합체는 MW가 8,200이며, ¹³C-NMR 분석의 결과, 화합물 (PAG-2)유래의 반복 단위:화합물 (B-1)유래의 반복 단위:화합물 (C-1)유래의 반복 단위의 함유 비율이 15.2:44.3:40.5(몰%)의 공중합체였다. 이 공중합체를 수지 (P-2)로 하였다.

[0460]

[중합예 P-3~P-27, X-1~X-8, N-1~N-6] 중합예 P-1 또는 P-2와 마찬가지로 수지(P-3~P-27, X-1~X-8, N-1~N-6)를 제조하였다. 공중합에 사용한 단량체와 그 비율 및 공중합 후, 각 단량체로부터 얻어진 반복 단위의 몰비와 질량 평균 분자량(MW)을 표 2, 표 3에 나타내었다.

표 2

중합예	원료 조성								수지 중의 반복 단위 몰비				분자량 MW
	단량체1		단량체2		단량체3		단량체4		단량체1	단량체2	단량체3	단량체4	
수지명	종류	몰%	종류	몰%	종류	몰%	종류	몰%					
P-1	PAG-1	15	-	-	B-1	45	C-1	40	14	-	46	40	7,700
P-2	PAG-2	15	-	-	B-1	45	C-1	40	15	-	44	41	8,200
P-3	PAG-1	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	15	14	35	36	7,500
P-4	PAG-1	15	A-2	20	B-1	35	C-1	30	15	19	36	30	8,700
P-5	PAG-1	15	A-3	15	B-1	35	C-1	35	15	15	35	35	8,200
P-6	PAG-1	15	A-4	5	B-1	35	C-1	45	16	5	36	43	7,900
P-7	PAG-1	15	A-5	20	B-1	35	C-1	30	15	20	36	29	8,000
P-8	PAG-1	15	A-1	15	B-1	35	C-2	35	15	15	36	34	7,400
P-9	PAG-2	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	15	14	35	36	7,300
P-10	PAG-2	15	A-2	20	B-1	35	C-1	30	15	19	35	31	8,600
P-11	PAG-2	15	A-3	15	B-1	35	C-1	35	15	14	34	37	8,200
P-12	PAG-2	15	A-4	5	B-1	35	C-1	45	16	5	36	43	7,700
P-13	PAG-2	15	A-5	20	B-1	35	C-1	30	15	20	35	30	7,500
P-14	PAG-2	15	A-1	15	B-1	35	C-2	35	15	14	36	35	7,900
P-15	PAG-1	20	A-6	30	-	-	C-1	50	18	30	-	52	9,700
P-16	PAG-2	20	A-6	25	B-1	25	C-1	30	20	26	26	23	7,500
P-17	PAG-2	15	A-6	25	B-1	25	C-1	35	15	25	26	34	9,200
P-18	PAG-1	15	A-6	25	B-2	30	C-1	30	15	26	31	28	9,600
P-19	PAG-1	20	A-6	20	B-2	30	C-2	30	19	21	32	28	8,200
P-20	PAG-1	5	-	-	B-1	50	C-1	45	5	-	51	44	7,200
P-21	PAG-2	5	-	-	B-1	50	C-1	45	5	-	52	43	6,900
P-22	PAG-3	15	-	-	B-1	45	C-1	40	13	-	46	41	7,400
P-23	PAG-3	15	A-1	15	B-1	35	C-1	35	13	14	37	36	7,500
P-24	PAG-3	15	A-2	20	B-1	35	C-1	30	12	19	36	33	8,400
P-25	PAG-3	15	A-3	15	B-1	35	C-1	35	13	15	36	36	8,000
P-26	PAG-3	15	A-4	5	B-1	35	C-1	45	14	6	37	43	7,600
P-27	PAG-3	15	A-5	20	B-1	35	C-1	30	13	20	36	31	7,900

단량체1: 중합성 함불소 술폰산 오늄염

단량체2, 3: 중단량체

단량체4: 산불안정성기 또는 가교부위를 가지는 단량체

[0461]

표 3

중합예	원료 조성								수지 중의 반복 단위 몰비				분자량 MW
	단량체1		단량체2		단량체3		단량체4		단량체1	단량체2	단량체3	단량체4	
수지명	종류	몰%	종류	몰%	종류	몰%	종류	몰%					
X-1	PAG-1	100	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	3,800
X-2	PAG-2	100	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	4,500
X-3	PAG-1	30	A-2	70	-	-	-	-	29	71	-	-	8,500
X-4	PAG-1	30	A-1	50	B-1	20	-	-	29	52	19	-	9,000
X-5	PAG-2	50	A-1	20	B-1	30	-	-	49	20	31	-	7,200
X-6	PAG-1	5	A-3	50	B-1	45	-	-	5	53	42	-	9,900
X-7	PAG-3	100	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	4,100
X-8	PAG-3	50	A-1	20	B-1	30	-	-	47	21	32	-	6,900
N-1	PAG-1	15	-	-	B-1	10	A-7 D-1	40 35	15	-	9	39 37	9,500
N-2	PAG-2	15	A-2	60	B-2	5	A-6	20	15	62	5	18	9,000
N-3	PAG-1	15	A-2	40	B-3	20	D-1	25	15	41	21	33	7,800
N-4	PAG-2	15	-	-	A-3	50	A-6	35	14	-	53	27	10,100
N-5	PAG-3	15	A-2	60	B-2	5	A-6	20	13	62	6	19	8,700
N-6	PAG-3	15	-	-	A-3	50	A-6	35	12	-	53	35	9,800

단량체1: 중합성 함불소 술폰산 오늄염

단량체2, 3: 종단량체

단량체4: 산불안정성기 또는 가교부위를 가지는 단량체

[0462]

[실시예 1~48]

[0463]

제조한 각 수지, 용제, 그 밖의 첨가제, 및 기존의 광산발생제(PAG)인 노나플루오로부탄술폰산 트리페닐술포늄염(PAG-C3)을 배합하여 레지스트 조성물을 조합하였다.

[0464]

[0465]

조합한 레지스트 조성물에 있어서의 각 성분의 비율은 표 4 및 표 5에 나타내었다. 또한 각 레지스트 조성물을 0.2 μ m의 멤브레인 필터로 여과함으로써, 레지스트 조성물을 각각 조제하였다.

[0466]

사용한 용제, 염기성 화합물, 가교제는 다음과 같다.

[0467]

(용제)

[0468]

S-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)

[0469]

S-2: γ -부티로락톤

[0470]

S-3: 젯산 에틸

[0471]

S-4: 시클로헥사논

[0472]

(염기성 화합물)

[0473]

O-1: N,N-디부틸아닐린

[0474]

O-2: 2,6-디이소프로필아닐린

[0475]

O-3: 디아자비시클로[4.3.0]노넨

[0476]

O-4: 2,4,5-트리페닐이미다졸

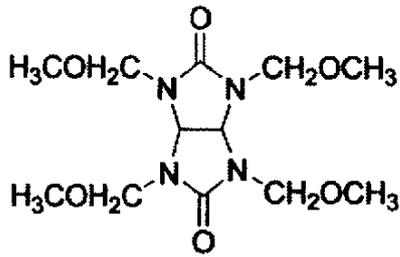
[0477]

O-5: 트리옥틸아민

[0478]

가교제: 니칼락 MX-270(글리콜우릴계 가교제, 산와케미컬 제품)

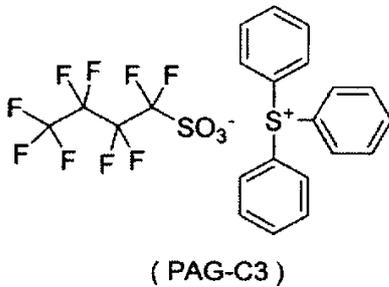
화학식 128



[0479]

[0480] PAG: 노나플루오로부탄술포산 트리페닐술포늄염(PAG-C3)

화학식 129



[0481]

[0482] [패턴 형성]

[0483] 이어서, 각 레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 상에 스핀코트하여 막 두께 250나노미터의 레지스트막을 얻었다. 110℃에서 프리베이크를 행한 후, 포토마스크를 개재하여 248nm 자외선에서의 노광을 행한 후, 120℃로 포스트 익스포저베이크를 행하였다. 그 후, 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 사용하여, 23℃로 1분간 현상하였다. 어느 레지스트 조성물로부터도 고해상의 패턴 형상이 얻어지고, 기관에 대한 밀착 불량 결함, 성막 불량 결함, 현상 결함, 에칭 내성 불량에 의한 결함은 보이지 않았다. 각 레지스트 조성물의 조성 및 평가 결과를 표 4 및 표 5에 나타낸다.

표 4

실시예	수지1		수지2		염기성 화합물	용제		패턴 형상
	종류	질량부	종류	질량부		종류	질량부	
1	P-1	40	없음	-	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
2	P-3	40	없음	-	O-1	S-2	400	반듯한 직사각형
3	P-4	40	없음	-	O-2	S-1	400	반듯한 직사각형
4	P-5	14	P'-3	26	O-3	S-1	400	반듯한 직사각형
5	P-6	40	없음	-	O-3	S-1	400	반듯한 직사각형
6	P-7	40	없음	-	O-3	S-1	400	반듯한 직사각형
7	P-8	40	없음	-	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
8	P-2	40	없음	-	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
9	P-9	40	없음	-	O-1	S-3	400	반듯한 직사각형
10	P-10	14	P'-3	26	O-4	S-4	400	반듯한 직사각형
11	P-11	40	없음	-	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
12	P-12	40	없음	-	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
13	P-13	40	없음	-	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
14	P-14	40	없음	-	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
15	P-15	20	P'-1	20	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
16	P-16	20	P'-2	20	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
17	P-17	20	P'-1	20	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
18	P-18	20	P'-2	20	O-3	S-2	400	반듯한 직사각형
19	P-19	20	P'-2	20	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
20	P-20	40	없음	-	O-5	S-3	400	반듯한 직사각형
21	P-21	40	없음	-	O-2	S-1	400	반듯한 직사각형
22	P-22	40	없음	-	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
23	P-23	40	없음	-	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
24	P-24	40	없음	-	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
25	P-25	40	없음	-	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
26	P-26	40	없음	-	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
27	P-27	40	없음	-	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형

염기성 화합물(첨가량 0.15 질량부):

- O-1: N, N-디부틸아닐린
- O-2: 2, 6-디이소프로필아닐린
- O-3: 디아자비스클로[4. 3. 0]노넨
- O-4: 2, 4, 5-트리페닐이미다졸
- O-5: 트리옥틸아민

용제:

- S-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)
- S-2: γ -부티로락톤
- S-3: 젯산에틸
- S-4: 시클로헥사논

[0484]

표 5

실시예	수지1		수지2		가교제 염기성 화합물	용제		패턴 형상
	종류	질량부	종류	질량부		종류	질량부	
28	P-1	40	없음	-	산발생제·O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
29	P-2	40	없음	-	산발생제·O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
30	P-22	40	없음	-	산발생제·O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
31	X-1	2	P'-1	40	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
32	X-1	4	P'-2	40	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
33	X-2	6	P'-1	40	O-2	S-4	400	반듯한 직사각형
34	X-2	1	P'-2	40	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
35	X-3	12	P'-3	32	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
36	X-4	30	P'-4	19	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
37	X-5	30	P'-5	25	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
38	X-6	30	P'-1	13	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
39	X-7	2	P'-1	40	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
40	X-8	30	P'-5	25	O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
41	X-2	6	P'-5	40	가교제·O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
42	N-1	40	없음	-	가교제·O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
43	N-1	20	N-4	20	가교제·O-5	S-1	400	반듯한 직사각형
44	N-2	40	없음	-	가교제·O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
45	N-3	40	없음	-	가교제·O-4	S-2	400	반듯한 직사각형
46	N-4	40	없음	-	가교제·O-5	S-3	400	반듯한 직사각형
47	N-5	40	없음	-	가교제·O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
48	N-6	40	없음	-	가교제·O-5	S-3	400	반듯한 직사각형

가교제: 니칼락 MX-270(글리콜우릴계 가교제, 산화 케미칼 제품) 3질량부를 첨가
 산발생제: 노나플루오로부탄술포산 트리페닐술포늄염 2질량부 첨가
 염기성 화합물(첨가량 0.15 질량부): 용제:

- | | |
|-------------------------|----------------------|
| O-1: N, N-디부틸아닐린 | S-1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르 |
| O-2: 2, 6-디이소프로필아닐린 | 아세테이트(PGMEA) |
| O-3: 디아자비시클로[4. 3. 0]노넨 | S-2: γ -부티로락톤 |
| O-4: 2, 4, 5-트리페닐이미다졸 | S-3: 젯산에틸 |
| O-5: 트리옥틸아민 | S-4: 시클로헥사논 |

[0485]

[0486]

[참고 중합예 1]

[0487]

표 6에 나타내는 바와 같이, 각종 단량체를 사용하여 중합예 P-1 또는 P-2와 동일한 수단으로 술포산염을 포함하지 않는 수지(P-1' ~P-5')를 합성하였다. 얻어진 수지의 반복 단위의 몰비와 질량 평균 분자량(MW)을 표 6에 나타내었다.

표 6

중합예	원료 조성						수지 중의 반복 단위 몰비			분자량 MW
	단량체1		단량체2		단량체3		단량체1	단량체2	단량체3	
수지명	종류	몰%	종류	몰%	종류	몰%				
P'-1	A-1	20	B-1	45	C-1	35	22	44	34	8,000
P'-2	A-2	25	B-1	45	C-1	30	26	44	30	8,800
P'-3	A-3	20	B-1	45	C-1	35	20	45	35	8,700
P'-4	A-4	10	B-1	45	C-1	45	10	46	44	8,100
P'-5	A-1	20	B-1	45	C-2	35	21	44	35	8,900

단량체1, 2: 중단량체

단량체3: 산불안정성기를 가지는 단량체

[0488]

[0489]

[참고 중합예 2] 표 7에 나타내는 바와 같이, 각종 단량체를 사용하여 중합예 P-1 또는 P-2와 동일한 수단으로, 본 발명에 따른 중합성 함불소 술폰산 오늄염(중합성 단량체)이 아니라, 종래의 오늄염 중합성 단량체(PAG-C1, PAG-C2)를 사용하여 수지(P-C1~P-C4)를 합성하였다. 얻어진 수지의 반복 단위의 몰비와 질량평균 분자량(MW)을 표 7에 나타내었다.

표 7

중합예	원료 조성								수지 중의 반복 단위 몰비				분자량 MW
	단량체1		단량체2		단량체3		단량체4		단량체1	단량체2	단량체3	단량체4	
수지명	종류	몰%	종류	몰%	종류	몰%	종류	몰%					
P-C1	PAG-C1	15	-	-	B-1	45	C-1	40	13	-	46	41	7,500
P-C2	PAG-C2	15	-	-	B-1	45	C-1	40	14	-	45	41	7,900
P-C3	PAG-C1	20	A-6	30	-	-	C-1	50	18	28	-	54	9,300
P-C4	PAG-C2	20	A-6	25	B-1	25	C-1	30	17	27	26	30	7,100

단량체1: 중합성 함불소 술폰산 오늄염

단량체2, 3: 중단량체

단량체4: 산불안정성기 또는 가교부위를 가지는 단량체

[0490]

[0491]

[비교예]

[0492]

참고 중합예 2에서 제조한 종래형의 오늄염 중합성 단량체를 사용한 수지(P-C1~P-C4), 용제, 및 그 외의 첨가제를 배합하여 실시예 1~48과 동일하게 레지스트 조성물을 조합하는 것을 시험해 보았다. 그러나, 많은 수지는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)에 난용이며, PGMEA의 양을 배로 하여도 완전히 용해되지 않았다. 용제에 시클로헥사논을 사용한 경우, 용해된 수지가 있었지만, 이들은 실시예 1~48과 동일하게 패턴 형성을 실시하였다. 결과를 표 8에 나타내었다.

표 8

비교예	수지1		염기성 화합물	용제		레지스트 조성물의 조합과 패턴 형상
	종류	질량부		종류	질량부	
1	P-C1	40	O-1	S-1	400	용제에 난용으로 레지스트 조성물 조합을 할 수 없음
2	P-C1	40	O-1	S-1	800	용제에 난용으로 레지스트 조성물 조합을 할 수 없음
3	P-C1	40	O-1	S-4	400	약간 왜곡된 직사각형
4	P-C2	40	O-1	S-1	400	용제에 난용으로 레지스트 조성물 조합을 할 수 없음
5	P-C2	40	O-1	S-1	800	용제에 난용으로 레지스트 조성물 조합을 할 수 없음
6	P-C2	40	O-1	S-4	400	약간 왜곡된 직사각형
7	P-C3	40	O-1	S-1	400	용제에 난용으로 레지스트 조성물 조합을 할 수 없음
8	P-C3	40	O-1	S-1	800	용제에 난용으로 레지스트 조성물 조합을 할 수 없음
9	P-C3	40	O-1	S-4	400	용제에 난용으로 레지스트 조성물 조합을 할 수 없음
10	P-C4	40	O-1	S-1	400	용제에 난용으로 레지스트 조성물 조합을 할 수 없음
11	P-C4	40	O-1	S-1	800	용제에 난용으로 레지스트 조성물 조합을 할 수 없음
12	P-C4	40	O-1	S-4	400	용제에 난용으로 레지스트 조성물 조합을 할 수 없음

염기성 화합물(첨가량 0.15 질량부):
O-1:N, N-디부틸아닐린

용제:
S-1:프로필렌글리콜모노메틸에테르
아세테이트(PGMEA)
S-4:시클로헥산

[0493]

[0494]

[실시예 49~51]

[0495]

참고 중합예 1에서 얻어진 수지 P'-1을 베이스 수지로 하여 본 발명에 관련된 중합성 함불소 술폰산 오늄염을 산발생제로서 사용하여 실시예 1 등과 동일하게 레지스트 조성물을 조제하고, 다른 레지스트 조성물과 마찬가지로 패턴을 형성하여, 패턴 형상을 관찰하였다. 어느 레지스트 조성물로부터도 고해상의 패턴 형상이 얻어지고, 기관에 대한 밀착 불량 결함, 성막 불량 결함, 현상 결함, 에칭 내성불량에 의한 결함은 보이지 않았다. 각 레지스트 조성물의 조성 및 평가 결과를 표 9에 나타내었다.

표 9

실시예	수지		PAG		염기성 화합물	용제		패턴 형상
	종류	질량부	종류	질량부		종류	질량부	
49	P'-1	40	PAG-1	2	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
50	P'-1	40	PAG-2	2	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형
51	P'-1	40	PAG-3	2	O-1	S-1	400	반듯한 직사각형

염기성 화합물(첨가량 0.15 질량부):
O-1:N, N-디부틸아닐린

용제:
S-1:프로필렌글리콜모노메틸에테르
아세테이트(PGMEA)

[0496]

산업상 이용가능성

[0497]

본 발명에 관련된 수지는, 포토레지스트용의 광산발생제로서, 및 그 자체 포지티브형 또는 네거티브형 레지스트 수지로서 사용할 수 있다. 또, 이들 수지를 합성하기 위한 단량체는, 산발생제로서 사용할 수 있어, 다른 화합물의 합성 원료로서도 유용하다.