



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0158040
(43) 공개일자 2023년11월17일

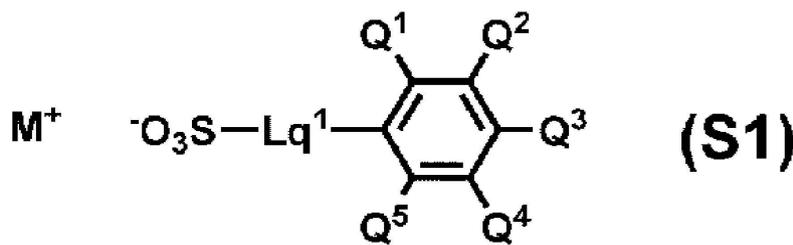
- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C07C 309/06 (2006.01)
C07C 309/12 (2006.01) C07C 309/17 (2006.01)
C07C 309/42 (2006.01) C07C 309/65 (2006.01)
C07C 311/53 (2006.01) C07C 381/12 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
G03F 7/0045 (2013.01)
C07C 309/06 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7035025</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년04월08일
심사청구일자 2023년10월13일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2023년10월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/017419</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/220201
국제공개일자 2022년10월20일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-070036 2021년04월16일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
후지필름 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고</p> <p>(72) 발명자
벳키 요스케
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
쿄지마 마사후미
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
하영옥</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 레지스트막, 패턴 형성 방법, 전자 디바이스의 제조 방법, 및 화합물**

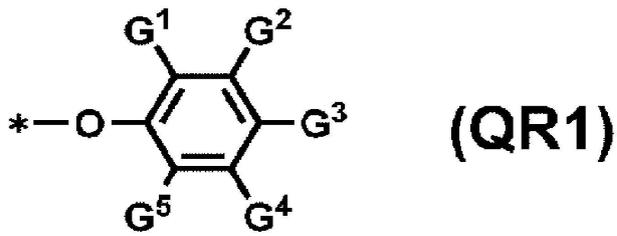
(57) 요약

일반식 (S1)로 나타나는 화합물, 및 산분해성 수지를 함유하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법, 및 일반식 (S1)로 나타나는 화합물에 의하여, 패턴의 형성에 이용했을 때에 우수한 형상의 패턴을 얻을 수 있는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법, 및 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 이용할 수 있는 화합물을 제공한다.



Q¹~Q⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, Q¹~Q⁵ 중 적어도 1개는 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 포함하는 치환기를 나타낸다. Lq¹은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. M⁺은 양이온을 나타 (뒷면에 계속)

낸다.



G^1 ~ G^5 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, G^1 ~ G^5 중 적어도 1개는 에스터기를 포함하는 치환기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

C07C 309/12 (2013.01)
C07C 309/17 (2013.01)
C07C 309/42 (2013.01)
C07C 311/53 (2013.01)
C07C 381/12 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0382 (2013.01)
G03F 7/0392 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)

후지마키 니시키

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
 4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

(72) 발명자

고토 아키요시

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
 4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

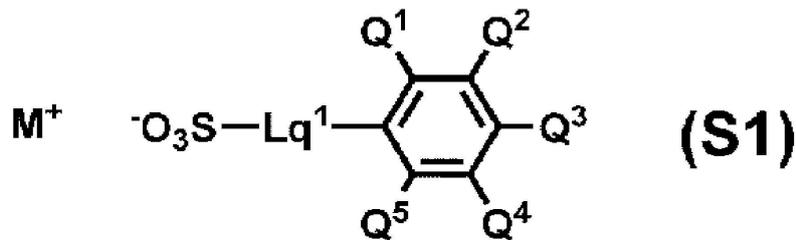
명세서

청구범위

청구항 1

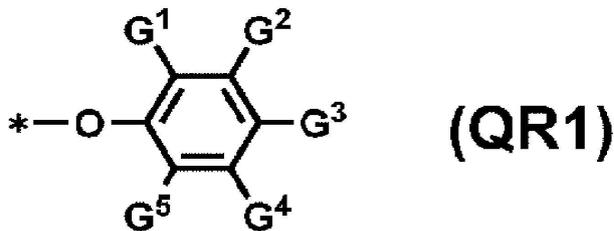
하기 일반식 (S1)로 나타나는 화합물, 및 산분해성 수지를 함유하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 1]



일반식 (S1) 중, Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵ 중 적어도 1개는 하기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 포함하는 치환기를 나타낸다. Lq¹은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. M⁺은 유기 양이온을 나타낸다.

[화학식 2]



일반식 (QR1) 중, G¹, G², G³, G⁴ 및 G⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, G¹, G², G³, G⁴ 및 G⁵ 중 적어도 1개는 에스터기를 포함하는 치환기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 일반식 (S1) 중의 Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵ 중 적어도 1개가, 전자 구인성기를 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 일반식 (S1) 중의 Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵ 중 적어도 1개가, 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화 수소기를 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (S1) 중의 Lq¹이 단결합을 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (S1) 중의 Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵ 중 적어도 1개가, 상기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 일반식 (S1) 중의 Q³이, 상기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

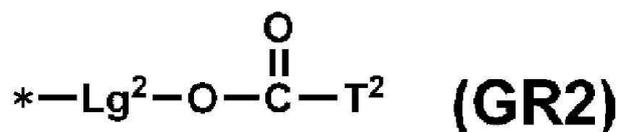
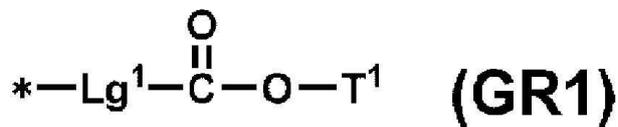
일반식 (QR1) 중의 G¹, G², G³, G⁴ 및 G⁵ 중 적어도 2개가, 에스터기를 포함하는 치환기를 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에스터기를 포함하는 치환기가, 하기 일반식 (GR1) 또는 (GR2)로 나타나는 기인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 3]



일반식 (GR1) 및 (GR2) 중, Lg¹ 및 Lg²는 각각 독립적으로 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. T¹ 및 T²는 각각 독립적으로 유기를 나타낸다. *는 일반식 (QR1) 중의 벤젠환과의 결합 위치를 나타낸다.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 일반식 (GR1) 중의 Lg¹ 및 상기 일반식 (GR2) 중의 Lg²가 단결합을 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 일반식 (GR1) 중의 T¹ 및 상기 일반식 (GR2) 중의 T²가 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기를

나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 11

청구항 8 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (GR1) 중의 T¹ 및 상기 일반식 (GR2) 중의 T²가 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함해도 되는 쇠상 지방족기, 또는 헤테로 원자를 포함해도 되는 환상 지방족기를 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된, 레지스트막.

청구항 13

청구항 12에 기재된 레지스트막을 이용한, 패턴 형성 방법.

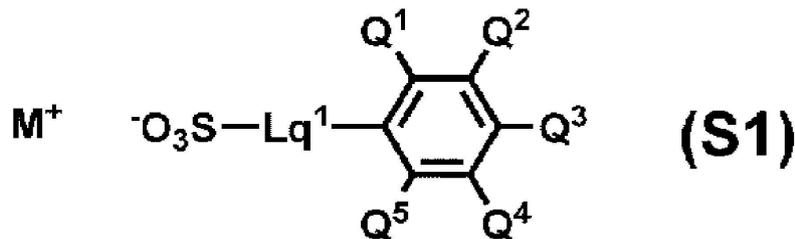
청구항 14

청구항 13에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 15

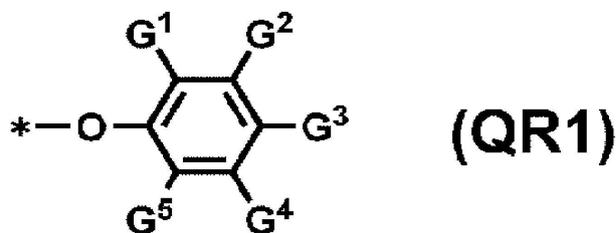
하기 일반식 (S1)로 나타나는 화합물.

[화학식 4]



일반식 (S1) 중, Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵ 중 적어도 1개는 하기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 포함하는 치환기를 나타낸다. Lq¹은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. M⁺은 유기 양이온을 나타낸다.

[화학식 5]



일반식 (QR1) 중, G¹, G², G³, G⁴ 및 G⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, G¹, G², G³, G⁴ 및 G⁵ 중 적어도 1개는 에스터기를 포함하는 치환기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

발명의 설명

기술분야

- [0001] [0001]
- [0002] 본 발명은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 레지스트막, 패턴 형성 방법, 전자 디바이스의 제조 방법, 및 화합물에 관한 것이다.

배경기술

- [0003] [0002]
- [0004] 종래, IC(Integrated Circuit), LSI(Large Scale Integration) 등의 반도체 디바이스의 제조 프로세스에 있어서는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물(전형적으로는 레지스트 조성물)을 이용한 리소그래피에 의한 미세 가공이 행해지고 있다. 최근, 집적 회로의 고집적화에 따라, 서브미크론 영역 또는 쿼터미크론 영역의 초미세 패턴 형성이 요구되게 되어 오고 있다. 그에 따라, 노광 파장도 g선으로부터 i선으로, 다시 KrF 엑시머 레이저광으로와 같이 단파장화의 경향이 보이며, 현재는 193nm 파장을 갖는 ArF 엑시머 레이저를 광원으로 하는 노광기가 개발되고 있다. 또, 해상력을 더 높이는 기술로서, 종래부터 투영 렌즈와 시료의 사이에 고굴절률의 액체(이하, "액침액"이라고도 한다)로 채우는, 이른바, 액침법의 개발이 진행되고 있다.
- [0005] [0003]
- [0006] 또, 현재는, 엑시머 레이저광 이외에도, 전자선(EB), X선 및 극자외선(EUV) 등을 이용한 리소그래피도 개발이 진행되고 있다. 이것에 수반하여, 각종 활성광선 또는 방사선에 유효하게 감응하는 레지스트 조성물이 개발되고 있다.
- [0007] [0004]
- [0008] 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 이용되는 광산발생제로서 다양한 화합물이 알려져 있지만, 예를 들면 특허문헌 1 및 2에는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 특정한 구조를 갖는 산을 발생하는 화합물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) [0005]
- (특허문헌 0002) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2013-160955호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2004-109976호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] [0006]
- [0011] 그러나, 본 발명자들의 검토에 의하여, 특허문헌 1 및 2에 기재된 광산발생제를 포함하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, 특히 극미세(예를 들면, 선폭 20nm 이하)의 패턴의 형성에 이용했을 때에 얻어지는 패턴의 형상에 관하여, 가일층의 개선의 여지가 있는 것을 알 수 있었다.
- [0012] [0007]
- [0013] 본 발명의 과제는, 패턴의 형성에 이용했을 때에 우수한 형상의 패턴을 얻을 수 있는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법, 및 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 이용할 수 있는 화합물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] [0008]

[0015] 본 발명자들은, 예의 검토하여, 이하의 구성에 의하여 상기 과제를 달성할 수 있는 것을 알아냈다.

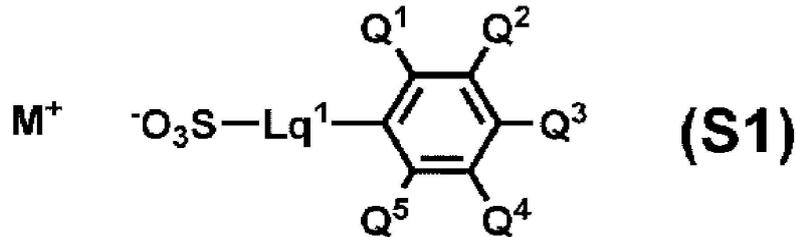
[0016] [0009]

[0017] [1]

[0018] 하기 일반식 (S1)로 나타나는 화합물, 및 산분해성 수지를 함유하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0019] [0010]

[0020] [화학식 1]



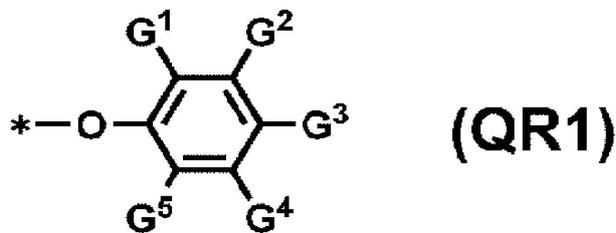
[0021]

[0022] [0011]

[0023] 일반식 (S1) 중, Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵ 중 적어도 1개는 하기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 포함하는 치환기를 나타낸다. Lq¹은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. M⁺은 유기 양이온을 나타낸다.

[0024] [0012]

[0025] [화학식 2]



[0026]

[0027] [0013]

[0028] 일반식 (QR1) 중, G¹, G², G³, G⁴ 및 G⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, G¹, G², G³, G⁴ 및 G⁵ 중 적어도 1개는 에스터기를 포함하는 치환기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0029] [2]

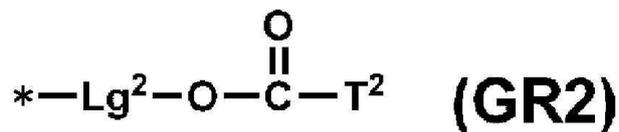
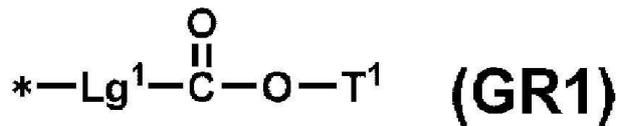
[0030] 상기 일반식 (S1) 중의 Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵ 중 적어도 1개가, 전자 구인성기를 나타내는, [1]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0031] [3]

[0032] 상기 일반식 (S1) 중의 Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵ 중 적어도 1개가, 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화 수소기를 나타내는, [1] 또는 [2]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0033] [4]

- [0034] 상기 일반식 (S1) 중의 Lq^1 이 단결합을 나타내는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0035] [5]
- [0036] 상기 일반식 (S1) 중의 Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 및 Q^5 중 적어도 1개가, 상기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 나타내는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0037] [6]
- [0038] 상기 일반식 (S1) 중의 Q^3 이, 상기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 나타내는, [5]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0039] [7]
- [0040] 일반식 (QR1) 중의 G^1 , G^2 , G^3 , G^4 및 G^5 중 적어도 2개가, 에스터기를 포함하는 치환기를 나타내는, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0041] [8]
- [0042] 상기 에스터기를 포함하는 치환기가, 하기 일반식 (GR1) 또는 (GR2)로 나타나는 기인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0043] [0014]
- [0044] [화학식 3]



- [0045]
- [0046] [0015]
- [0047] 일반식 (GR1) 및 (GR2) 중, Lg^1 및 Lg^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. T^1 및 T^2 는 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다. *는 일반식 (QR1) 중의 벤젠환과의 결합 위치를 나타낸다.
- [0048] [9]
- [0049] 상기 일반식 (GR1) 중의 Lg^1 및 상기 일반식 (GR2) 중의 Lg^2 가 단결합을 나타내는, [8]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0050] [10]
- [0051] 상기 일반식 (GR1) 중의 T^1 및 상기 일반식 (GR2) 중의 T^2 가 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 유기기를 나타내는, [8] 또는 [9]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0052] [11]
- [0053] 상기 일반식 (GR1) 중의 T^1 및 상기 일반식 (GR2) 중의 T^2 가 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함해도 되는 쇠상 지방족기, 또는 헤테로 원자를 포함해도 되는 환상 지방족기를 나타내는, [8] 내지 [10] 중 어느 하나에 기

재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0054]

[12]

[0055]

[1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된, 레지스트막.

[0056]

[13]

[0057]

[12]에 기재된 레지스트막을 이용한, 패턴 형성 방법.

[0058]

[14]

[0059]

[13]에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

[0060]

[15]

[0061]

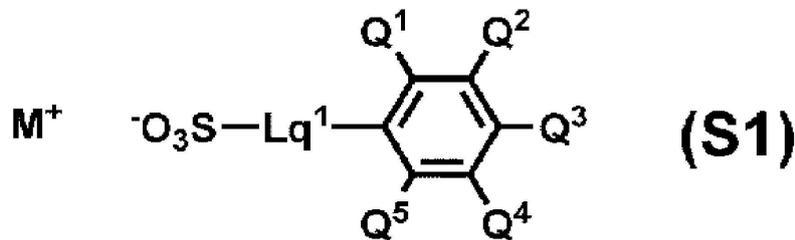
하기 일반식 (S1)로 나타나는 화합물.

[0062]

[0016]

[0063]

[화학식 4]



[0064]

[0065]

[0017]

[0066]

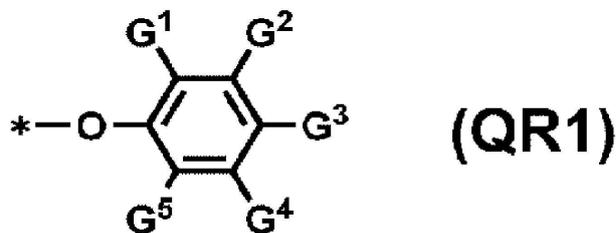
일반식 (S1) 중, Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵ 중 적어도 1개는 하기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 포함하는 치환기를 나타낸다. Lq¹은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. M⁺은 유기 양이온을 나타낸다.

[0067]

[0018]

[0068]

[화학식 5]



[0069]

[0070]

[0019]

[0071]

일반식 (QR1) 중, G¹, G², G³, G⁴ 및 G⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, G¹, G², G³, G⁴ 및 G⁵ 중 적어도 1개는 에스터기를 포함하는 치환기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

발명의 효과

[0072]

[0020]

[0073]

본 발명에 의하여, 패턴의 형성에 이용했을 때에 우수한 형상의 패턴을 얻을 수 있는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막, 패턴 형성

방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법, 및 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 이용할 수 있는 화합물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0074] [0021]
- [0075] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0076] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 한정되지 않는다.
- [0077] 본 명세서 중에 있어서의 기(원자단)의 표기에 대하여, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기와 함께 치환기를 포함하는 기도 포함한다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다. 또, 본 명세서 중에 있어서, "유기기"란, 적어도 1개의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다.
- [0078] 치환기로서는, 특별히 설명하지 않는 한, 1가의 치환기가 바람직하다.
- [0079] [0022]
- [0080] 본 명세서에 있어서, "활성광선" 또는 "방사선"이란, 예를 들면, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광: Extreme Ultraviolet), X선, 및, 전자선(EB: Electron Beam)을 의미한다.
- [0081] 본 명세서에 있어서, "광"이란, 활성광선 또는 방사선을 의미한다.
- [0082] 본 명세서에 있어서, "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선, X선, 및, EUV광 등에 의한 노광뿐만 아니라, 전자선, 및, 이온빔 등의 입자선에 의한 노광도 포함한다.
- [0083] 본 명세서에 있어서, "~"란, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.
- [0084] [0023]
- [0085] 본 명세서에 있어서, 표기되는 2가의 기의 결합 방향은, 특별히 설명하지 않는 한 제한되지 않는다. 예를 들면, "X-Y-Z"라는 식으로 나타나는 화합물 중의, Y가 -COO-인 경우, Y는, -CO-O-여도 되고, -O-CO-여도 된다. 또, 상기 화합물은 "X-CO-O-Z"여도 되고, "X-O-CO-Z"여도 된다.
- [0086] [0024]
- [0087] 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 나타내고, (메트)아크릴은 아크릴 및 메타크릴을 나타낸다.
- [0088] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn), 및, 분산도(이하 "분자량 분포"라고도 한다.)(M_w/M_n)는, GPC(Gel Permeation Chromatography) 장치(도소사제 HLC-8120GPC)에 의한 GPC 측정(용매: 테트라하이드로퓨란, 유량(샘플 주입량): 10 μ L, 칼럼: 도소사제 TSK gel Multipore HXL-M, 칼럼 온도: 40°C, 유속: 1.0mL/분, 검출기: 시차 굴절률 검출기(Refractive Index Detector))에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다.
- [0089] [0025]
- [0090] 본 명세서에 있어서, 산해리 상수(pKa)란, 수용액 중에서의 pKa를 나타내고, 구체적으로는, 하기 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값이, 계산에 의하여 구해지는 값이다.
- [0091] 소프트웨어 패키지 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs).
- [0092] [0026]
- [0093] 또, pKa는, 분자 궤도 계산법에 의해서도 구해진다. 이 구체적인 방법으로서, 열역학 사이클에 근거하여, 수용액 중에 있어서의 H⁺ 해리 자유 에너지를 계산함으로써 산출하는 수법을 들 수 있다. H⁺ 해리 자유 에너지의

계산 방법에 대해서는, 예를 들면 DFT(밀도 범함수법)에 의하여 계산할 수 있지만, 그 외에도 다양한 수법이 문헌 등에서 보고되어 있으며, 이것에 제한되는 것은 아니다. 또한, DFT를 실시할 수 있는 소프트웨어는 복수 존재하지만, 예를 들면, Gaussian16을 들 수 있다.

[0094] [0027]

[0095] 본 명세서 중에 있어서, pKa란, 상술한 바와 같이, 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값이 계산에 의하여 구해지는 값을 가리키지만, 이 수법에 의하여 pKa를 산출할 수 없는 경우에는, DFT(밀도 범함수법)에 근거하여 Gaussian16에 의하여 얻어지는 값을 채용하는 것으로 한다.

[0096] 또, 본 명세서 중에 있어서, pKa는, 상술한 바와 같이 "수용액 중에서의 pKa"를 가리키지만, 수용액 중에서의 pKa를 산출할 수 없는 경우에는, "다이메틸설폭사이드(DMSO) 용액 중에서의 pKa"를 채용하는 것으로 한다.

[0097] "고형분"이란, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 막(전형적으로는 레지스트막)을 형성하는 성분을 의미하고, 용제는 포함되지 않는다. 또, 상기 막을 형성하는 성분이면, 그 성상(性狀)이 액체상이더라도, 고형분으로 간주한다.

[0098] [0028]

[0099] 이하, 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물(이하, "본 발명의 조성물"이라고도 부른다.)에 대하여 상세하게 설명한다.

[0100] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, 전형적으로는 레지스트 조성물이며, 포지티브형의 레지스트 조성물이어도 되고, 네거티브형의 레지스트 조성물이어도 된다. 또, 알칼리 현상용의 레지스트 조성물이어도 되고, 유기 용제 현상용의 레지스트 조성물이어도 된다.

[0101] 레지스트 조성물은, 전형적으로는, 화학 증폭형의 레지스트 조성물이다.

[0102] 이하에 있어서, 먼저, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 각종 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0103] [0029]

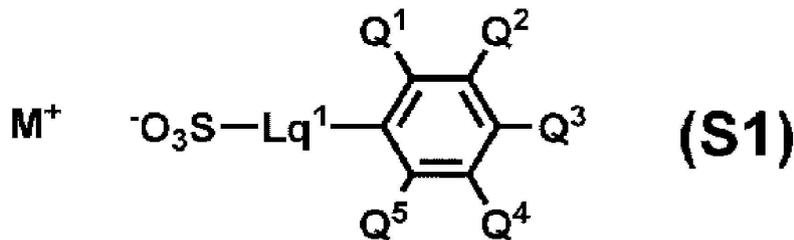
[0104] <일반식 (S1)로 나타나는 화합물>

[0105] 본 발명의 조성물은, 일반식 (S1)로 나타나는 화합물을 포함한다.

[0106] 일반식 (S1)로 나타나는 화합물은, 광산발생제로서 기능하는 화합물인 것이 바람직하다.

[0107] [0030]

[0108] [화학식 6]



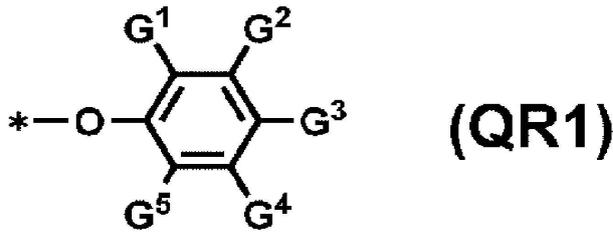
[0109]

[0110] [0031]

[0111] 일반식 (S1) 중, Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, Q¹, Q², Q³, Q⁴ 및 Q⁵ 중 적어도 1개는 하기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 포함하는 치환기를 나타낸다. Lq¹은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. M⁺은 유기 양이온을 나타낸다.

[0112] [0032]

[0113] [화학식 7]



[0114]

[0115] [0033]

[0116] 일반식 (QR1) 중, G^1 , G^2 , G^3 , G^4 및 G^5 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 단, G^1 , G^2 , G^3 , G^4 및 G^5 중 적어도 1개는 에스터기를 포함하는 치환기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0117] [0034]

[0118] 일반식 (S1) 중, Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 및 Q^5 가 치환기를 나타내는 경우의 치환기는 특별히 한정되지 않는다. 치환기로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등의 할로젠 원자; 트라이플루오로메틸기 등의 1가의 할로젠화 탄화 수소기(예를 들면, 탄소수 1~20의 1가의 할로젠화 탄화 수소기); 메톡시기, 에톡시기, tert-부톡시기 등의 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10의 알콕시기); 페녹시기 등의 아릴옥시기(예를 들면, 탄소수 6~20의 아릴옥시기); 메톡시카보닐기, 부톡시카보닐기 등의 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10의 알콕시카보닐기); 페녹시카보닐기 등의 아릴옥시카보닐기(예를 들면, 탄소수 7~20의 아릴옥시카보닐기); 아세톡시기, 프로피온일옥시기, 벤조일옥시기 등의 아실옥시기(예를 들면, 탄소수 2~20의 아실옥시기); 아세틸기, 벤조일기, 아이소뷰티릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 메톡살일기 등의 아실기(예를 들면, 탄소수 2~20의 아실기); 메틸기, 에틸기, tert-부틸기 등의 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10의 알킬기); 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 아다만틸기 등의 사이클로알킬기(예를 들면, 탄소수 3~15의 사이클로알킬기. 환원의 적어도 1개의 탄소 원자에 옥소기(=O)가 결합되어 있어도 된다.); 테트라하이드로피란일기 등의 지방족 복소환기(예를 들면, 황 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2~20의 지방족 복소환기. 환원의 적어도 1개의 원자에 옥소기(=O)가 결합되어 있어도 된다. 환원의 2개의 원자가 -O-, -CO-, -COO-, -SO₂-, 및 -NHC(=O)-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 연결기에 의하여 연결되어 있어도 된다.); 아릴기(예를 들면, 탄소수 6~20의 아릴기); 헤테로아릴기(예를 들면, 황 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2~20의 헤테로아릴기); 수산기; 카복시기; 사이아노기; 나이트로기; 아미노기; 상기 사이클로알킬기 및 상기 지방족 복소환기 중 적어도 1개와, 상기 아릴기 및 상기 헤테로아릴기 중 적어도 1개가 축환되어 이루어지는 환상기; 및 이들의 조합을 들 수 있다.

[0119] [0035]

[0120] 일반식 (S1) 중의 Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 및 Q^5 중 적어도 1개가, 전자 구인성기를 나타내는 것이 바람직하다. 전자 구인성기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 할로젠 원자, 1가의 할로젠화 탄화 수소기, 사이아노기, 나이트로기, 카복시기, 알콕시카보닐기, 아실기 등이 바람직하고, 불소 원자, 염소 원자, 1가의 불소화 탄화 수소기, 나이트로기, 또는 사이아노기인 것이 보다 바람직하며, 불소 원자 또는 1가의 불소화 탄화 수소기인 것이 더 바람직하다. 1가의 불소화 탄화 수소기로서는, 플루오로알킬기가 바람직하고, 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다. 1가의 불소화 탄화 수소기의 탄소수는 1~20이 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하다.

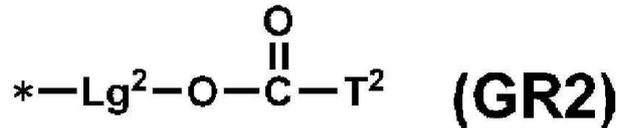
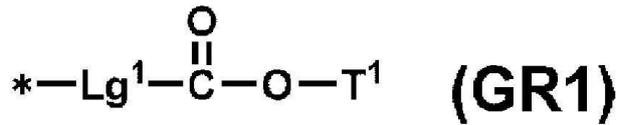
[0121] [0036]

[0122] 일반식 (S1) 중의 Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 및 Q^5 중 적어도 2개가 전자 구인성기를 나타내는 것이 보다 바람직하고, 적어도 3개가 전자 구인성기를 나타내는 것이 더 바람직하며, 4개가 전자 구인성기를 나타내는 것이 특히 바람직하고, Q^1 , Q^2 , Q^4 및 Q^5 가 전자 구인성기를 나타내는 것이 가장 바람직하다.

[0123] [0037]

- [0124] 일반식 (S1) 중의 L_q^1 이 2개의 연결기를 나타내는 경우의 2개의 연결기는 특별히 한정되지 않는다. 2개의 연결기로서는, 예를 들면, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 및, 아릴렌기 등), 및, 이들의 복수가 연결된 연결기 등을 들 수 있다.
- [0125] 일반식 (S1) 중의 L_q^1 은 단결합을 나타내는 것이 바람직하다.
- [0126] [0038]
- [0127] 일반식 (S1) 중의 Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 및 Q^5 중 적어도 1개는 상기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 포함하는 치환기를 나타내고, Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 및 Q^5 중 적어도 1개가 상기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 나타내는 것이 바람직하며, Q^3 이 상기 일반식 (QR1)로 나타나는 아릴옥시기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0128] [0039]
- [0129] 일반식 (QR1) 중, G^1 , G^2 , G^3 , G^4 및 G^5 가 치환기를 나타내는 경우의 치환기는 특별히 한정되지 않는다. 치환기로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등의 할로젠 원자; 트라이플루오로메틸기 등의 1개의 할로젠화 탄화 수소기(예를 들면, 탄소수 1~20의 1개의 할로젠화 탄화 수소기); 메톡시기, 에톡시기, tert-부톡시기 등의 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10의 알콕시기); 페녹시기 등의 아릴옥시기(예를 들면, 탄소수 6~20의 아릴옥시기); 아세틸기, 벤조일기, 아이소부틸릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 메톡살일기 등의 아실기(예를 들면, 탄소수 2~20의 아실기); 메틸기, 에틸기, tert-부틸기 등의 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10의 알킬기); 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 아다만틸기 등의 사이클로알킬기(예를 들면, 탄소수 3~15의 사이클로알킬기. 환원의 적어도 1개의 탄소 원자에 옥소기(=O)가 결합되어 있어도 된다.); 테트라하이드로피란일기 등의 지방족 복소환기(예를 들면, 황 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2~20의 지방족 복소환기. 환원의 적어도 1개의 원자에 옥소기(=O)가 결합되어 있어도 된다. 환원의 2개의 원자가 $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-SO_2-$, 및 $-NHCO-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 연결기에 의하여 연결되어 있어도 된다.); 아릴기(예를 들면, 탄소수 6~20의 아릴기); 헤테로아릴기(예를 들면, 황 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2~20의 헤테로아릴기); 수산기; 카복시기; 사이아노기; 나이트로기; 아미노기; 상기 사이클로알킬기 및 상기 지방족 복소환기 중 적어도 1개와, 상기 아릴기 및 상기 헤테로아릴기 중 적어도 1개가 축환되어 이루어지는 환상기; 및 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0130] [0040]
- [0131] 일반식 (QR1) 중의 G^1 , G^2 , G^3 , G^4 및 G^5 중 적어도 1개는 에스터기를 포함하는 치환기를 나타내고, G^1 , G^2 , G^3 , G^4 및 G^5 중 적어도 2개가 에스터기를 포함하는 치환기를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0132] 일반식 (QR1) 중의 G^2 , G^3 및 G^4 중 적어도 1개가 에스터기를 포함하는 치환기를 나타내는 것이 바람직하고, G^2 , G^3 및 G^4 중 적어도 2개가 에스터기를 포함하는 치환기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0133] 일반식 (S1)로 나타나는 화합물이 에스터기를 포함하는 치환기를 가짐으로써, 화합물의 극성이 높아지거나, 화합물이 벌키해지거나 하기 때문에, 일반식 (S1)로 나타나는 화합물에 활성광선 또는 방사선이 조사됨으로써 발생하는 산의 확산이 억제되고, 형성되는 패턴의 단면 형상이 보다 직사각형화되기 쉬워, 바람직하다.
- [0134] 에스터기를 포함하는 치환기는, 하기 일반식 (GR1) 또는 (GR2)로 나타나는 기인 것이 바람직하고, 하기 일반식 (GR1)로 나타나는 기인 것이 보다 바람직하다.
- [0135] [0041]

[0136] [화학식 8]



[0137]

[0138] [0042]

[0139] 일반식 (GR1) 및 (GR2) 중, Lg^1 및 Lg^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. T^1 및 T^2 는 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다. *는 일반식 (GR1) 중의 벤젠환과의 결합 위치를 나타낸다.

[0140] [0043]

[0141] 일반식 (GR1) 중의 Lg^1 및 일반식 (GR2) 중의 Lg^2 가 2가의 연결기를 나타내는 경우의 2가의 연결기는 특별히 한정되지 않는다. 2가의 연결기로서는, 예를 들면, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 및, 아릴렌기 등), 및, 이들의 복수가 연결된 연결기 등을 들 수 있다.

[0142] 일반식 (GR1) 중의 Lg^1 및 일반식 (GR2) 중의 Lg^2 는 단결합을 나타내는 것이 바람직하다.

[0143] [0044]

[0144] 일반식 (GR1) 중의 T^1 및 일반식 (GR2) 중의 T^2 가 나타내는 유기기는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수 1~20의 유기기를 나타내는 것이 바람직하고, 탄소수 1~15의 유기기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0145] [0045]

[0146] 일반식 (GR1) 중의 T^1 및 일반식 (GR2) 중의 T^2 가 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 포함해도 되는 쇠상 지방족기, 또는 헤테로 원자를 포함해도 되는 환상 지방족기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0147] [0046]

[0148] 일반식 (GR1) 중의 T^1 및 일반식 (GR2) 중의 T^2 가 쇠상 지방족기를 나타내는 경우의 쇠상 지방족기로서는, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알켄일기, 또는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알카인일기가 바람직하고, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기가 보다 바람직하며, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및, t-뷰틸기 등의 탄소수 1~5의 알킬기가 더 바람직하다.

[0149] 쇠상 지방족기는 헤테로 원자를 포함해도 되고, 헤테로 원자로서는, 황 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자가 바람직하며, 산소 원자가 보다 바람직하다.

[0150] [0047]

[0151] 일반식 (GR1) 중의 T^1 및 일반식 (GR2) 중의 T^2 가 쇠상 지방족기를 나타내는 경우의 쇠상 지방족기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등의 할로젠 원자; 트라이플루오로메틸기 등의 1가의 할로젠화 탄화 수소기(예를 들면, 탄소수 1~20의 1가의 할로젠화 탄화 수소기); 페녹시기 등의 아릴옥시기(예를 들면, 탄소수 6~20의 아릴옥시기); 메톡시카보닐기, 뷰톡시카보닐기 등의 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10의 알콕시카보닐기); 페녹시카보닐기 등의 아릴옥시카보닐기(예를 들면, 탄소수 7~20의 아릴옥시카보닐기); 아세톡시기, 프로피온일옥시기, 벤조일옥시기 등의 아실옥시기(예를

들면, 탄소수 2~20의 아실옥시기); 아세틸기, 벤조일기, 아이소부틸릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 메톡살일기 등의 아실기(예를 들면, 탄소수 2~20의 아실기); 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 아다만틸기 등의 사이클로알킬기(예를 들면, 탄소수 3~15의 사이클로알킬기. 환원의 적어도 1개의 탄소 원자에 옥소기(=O)가 결합되어 있어도 된다.); 테트라하이드로피란일기 등의 지방족 복소환기(예를 들면, 황 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2~20의 지방족 복소환기. 환원의 적어도 1개의 원자에 옥소기(=O)가 결합되어 있어도 된다. 환원의 2개의 원자가 -O-, -CO-, -COO-, -SO₂-, 및 -NHCO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 연결기에 의하여 연결되어 있어도 된다.); 아릴기(예를 들면, 탄소수 6~20의 아릴기); 헤테로아릴기(예를 들면, 황 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2~20의 헤테로아릴기); 수산기; 카복시기; 사이아노기; 나이트로기; 아미노기; 상기 사이클로알킬기 및 상기 지방족 복소환기 중 적어도 1개와, 상기 아릴기 및 상기 헤테로아릴기 중 적어도 1개가 축환되어 이루어지는 환상기; 및 이들의 조합을 들 수 있다.

[0152] [0048]

[0153] 일반식 (GR1) 중의 T¹ 및 일반식 (GR2) 중의 T²가 환상 지방족기를 나타내는 경우의 환상 지방족기로서는, 사이클로알킬기 또는 지방족 복소환기가 바람직하다.

[0154] 사이클로알킬기는, 탄소수 3~20의 사이클로알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 3~15의 사이클로알킬기인 것이 보다 바람직하다. 사이클로알킬기는, 환원의 적어도 1개의 탄소 원자에 옥소기(=O)가 결합되어 있어도 된다. 사이클로알킬기는, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기여도 되고, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기여도 된다.

[0155] 지방족 복소환기는, 탄소수 3~20의 지방족 복소환기인 것이 바람직하고, 탄소수 3~15의 지방족 복소환기인 것이 보다 바람직하다. 지방족 복소환기는, 황 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 지방족 복소환기인 것이 바람직하다. 지방족 복소환기는, 환원의 적어도 1개의 원자(바람직하게는 탄소 원자)에 옥소기(=O)가 결합되어 있어도 된다. 지방족 복소환기는, 환원의 2개의 원자(바람직하게는 탄소 원자)가 -O-, -CO-, -COO-, -SO₂-, 및 -NHCO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 연결기에 의하여 연결되어 있어도 된다. 지방족 복소환기는, 단환의 지방족 복소환기여도 되고, 다환의 지방족 복소환기여도 된다.

[0156] [0049]

[0157] 일반식 (GR1) 중의 T¹ 및 일반식 (GR2) 중의 T²가 환상 지방족기를 나타내는 경우의 환상 지방족기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등의 할로젠 원자; 트라이플루오로메틸기 등의 1가의 할로젠화 탄화 수소기(예를 들면, 탄소수 1~20의 1가의 할로젠화 탄화 수소기); 메톡시기, 에톡시기, tert-부톡시기 등의 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10의 알콕시기); 페녹시기 등의 아릴옥시기(예를 들면, 탄소수 6~20의 아릴옥시기); 메톡시카보닐기, 부톡시카보닐기 등의 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10의 알콕시카보닐기); 페녹시카보닐기 등의 아릴옥시카보닐기(예를 들면, 탄소수 7~20의 아릴옥시카보닐기); 아세톡시기, 프로피온일옥시기, 벤조일옥시기 등의 아실옥시기(예를 들면, 탄소수 2~20의 아실옥시기); 아세틸기, 벤조일기, 아이소부틸릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 메톡살일기 등의 아실기(예를 들면, 탄소수 2~20의 아실기); 메틸기, 에틸기, tert-부틸기 등의 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10의 알킬기); 아릴기(예를 들면, 탄소수 6~20의 아릴기); 헤테로아릴기(예를 들면, 황 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2~20의 헤테로아릴기); 수산기; 카복시기; 사이아노기; 나이트로기; 아미노기; 및 이들의 조합을 들 수 있다.

[0158] [0050]

[0159] 일반식 (QR1) 중의 G¹, G², G³, G⁴ 및 G⁵ 중 적어도 1개가 나타내는 에스터기를 포함하는 치환기는, 산분해성기여도 되고, 산분해성기가 아닌 기(산분해하기 어려운 기)여도 되지만, 산분해성기가 아닌 기인 것이 바람직하다.

[0160] 산분해성기란, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기이며, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 산분해성기, 극성기 및 탈리기의 구체예 및 바람직한 범위는, 후술하는 산분해성 수지의 설명에 있어서 기재한 것과 동일하다.

[0161] [0051]

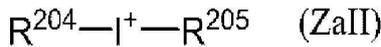
[0162] 일반식 (S1) 중, M⁺은 유기 양이온을 나타낸다.

[0163] M⁺이 나타내는 유기 양이온으로서는 특별히 제한되지 않는다. 또, 유기 양이온의 가수는, 1 또는 2가 이상이어도 된다.

[0164] 그중에서도, 상기 유기 양이온으로서는, 식 (ZaI)로 나타나는 양이온(이하 "양이온 (ZaI)"이라고도 한다.), 또는, 식 (ZaII)로 나타나는 양이온(이하 "양이온 (ZaII)"라고도 한다.)이 바람직하다.

[0165] [0052]

[0166] [화학식 9]



[0167]

[0168] [0053]

[0169] 상기 식 (ZaI)에 있어서,

[0170] R²⁰¹, R²⁰² 및 R²⁰³은, 각각 독립적으로, 유기기를 나타낸다.

[0171] R²⁰¹, R²⁰², 및 R²⁰³으로서의 유기기의 탄소수는, 1~30이 바람직하고, 1~20이 보다 바람직하다. 또, R²⁰¹~R²⁰³ 중 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 환 내에 산소 원자, 황 원자, 에스터기, 아마이드기, 또는 카보닐기를 포함하고 있어도 된다. R²⁰¹~R²⁰³ 중 2개가 결합하여 형성하는 기로서는, 예를 들면, 알킬렌기(예를 들면, 뷰틸렌기 및 펜틸렌기), 및 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-를 들 수 있다.

[0172] [0054]

[0173] 식 (ZaI)에 있어서의 유기 양이온의 적합한 양태로서는, 후술하는, 양이온 (ZaI-1), 양이온 (ZaI-2), 식 (ZaI-3b)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaI-3b)), 및 식 (ZaI-4b)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaI-4b))을 들 수 있다.

[0174] [0055]

[0175] 먼저, 양이온 (ZaI-1)에 대하여 설명한다.

[0176] 양이온 (ZaI-1)은, 상기 식 (ZaI)의 R²⁰¹~R²⁰³ 중 적어도 1개가 아릴기인, 아릴설포늄 양이온이다.

[0177] 아릴설포늄 양이온은, R₂₀₁~R₂₀₃ 전부가 아릴기여도 되고, R₂₀₁~R₂₀₃의 일부가 아릴기이며, 나머지가 알킬기 또는 사이클로알킬기여도 된다.

[0178] 또, R₂₀₁~R₂₀₃ 중 1개가 아릴기이며, R²⁰¹~R²⁰³ 중 나머지의 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 환 내에 산소 원자, 황 원자, 에스터기, 아마이드기, 또는 카보닐기를 포함하고 있어도 된다. R²⁰¹~R²⁰³ 중 2개가 결합하여 형성하는 기로서는, 예를 들면, 1개 이상의 메틸렌기가 산소 원자, 황 원자, 에스터기, 아마이드기, 및/또는 카보닐기로 치환되어 있어도 되는 알킬렌기(예를 들면, 뷰틸렌기, 펜틸렌기, 및 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-)를 들 수 있다.

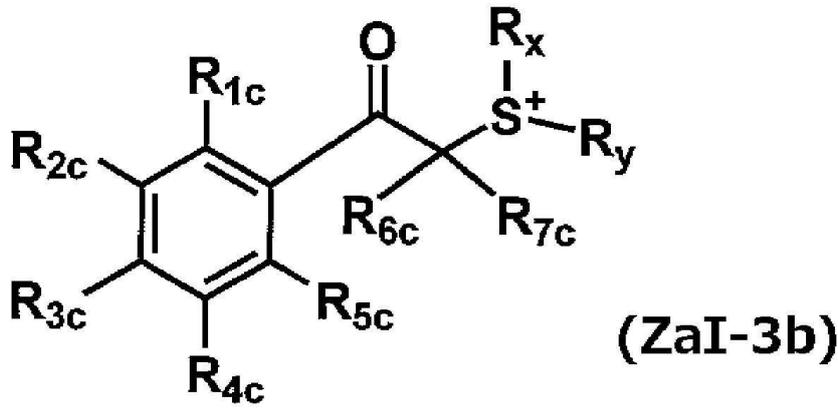
[0179] 아릴설포늄 양이온으로서는, 트리아릴설포늄 양이온, 다이아릴알킬설포늄 양이온, 아릴다이알킬설포늄

양이온, 다이아릴사이클로알킬설포늄 양이온, 및 아릴다이사이클로알킬설포늄 양이온을 들 수 있다.

- [0180] [0056]
- [0181] 아릴설포늄 양이온에 포함되는 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. 아릴기는, 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자 등을 갖는 헤테로환 구조를 갖는 아릴기여도 된다. 헤테로환 구조로서는, 피롤 잔기, 퓨란 잔기, 싸이오펜 잔기, 인돌 잔기, 벤조퓨란 잔기, 및 벤조싸이오펜 잔기를 들 수 있다. 아릴설포늄 양이온이 2개 이상의 아릴기를 갖는 경우에, 2개 이상 존재하는 아릴기는 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0182] 아릴설포늄 양이온이 필요에 따라 갖고 있는 알킬기 또는 사이클로알킬기는, 탄소수 1~15의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~15의 분기쇄상 알킬기, 또는 탄소수 3~15의 사이클로알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 또는 사이클로헥실기가 보다 바람직하다.
- [0183] [0057]
- [0184] R^{201} ~ R^{203} 의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면, 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면, 탄소수 6~14), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~15), 사이클로알킬알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~15), 할로젠 원자(예를 들면, 불소 및 아이오딘), 수산기, 카복실기, 에스터기, 설펜일기, 설펜일기, 알킬싸이오기, 또는 페닐싸이오기가 바람직하다.
- [0185] 상기 치환기는 가능한 경우 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 상기 알킬기가 치환기로서 할로젠 원자를 가지며, 트라이플루오로메틸기 등의 할로젠화 알킬기가 되어 있는 것도 바람직하다.
- [0186] 또, 상기 치환기는 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.
- [0187] 또한, 산분해성기란, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기이며, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 산분해성기, 극성기 및 탈리기의 구체예 및 바람직한 범위는, 후술하는 산분해성 수지의 설명에 있어서 기재한 것과 동일하다.
- [0188] [0058]
- [0189] 다음으로, 양이온 (ZaI-2)에 대하여 설명한다.
- [0190] 양이온 (ZaI-2)는, 식 (ZaI)에 있어서의 R^{201} ~ R^{203} 이, 각각 독립적으로, 방향환을 갖지 않는 유기기를 나타내는 양이온이다. 방향환이란, 헤테로 원자를 포함하는 방향족환도 포함한다.
- [0191] R^{201} ~ R^{203} 으로서의 방향환을 갖지 않는 유기기의 탄소수는, 1~30이 바람직하고, 1~20이 보다 바람직하다.
- [0192] R^{201} ~ R^{203} 로서는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 알릴기, 또는 바이닐기가 바람직하고, 직쇄상 또는 분기쇄상의 2-옥소알킬기, 2-옥소사이클로알킬기, 또는 알콕시카보닐메틸기가 보다 바람직하며, 직쇄상 또는 분기쇄상의 2-옥소알킬기가 더 바람직하다.
- [0193] [0059]
- [0194] R^{201} ~ R^{203} 의 알킬기 및 사이클로알킬기는, 예를 들면, 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~10의 분기쇄상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 및 펜틸기), 및, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 및 노보닐기)를 들 수 있다.
- [0195] R^{201} ~ R^{203} 은, 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~5), 수산기, 사이아노기, 또는 나이트로기에 의하여 더 치환되어 있어도 된다.
- [0196] 또, R^{201} ~ R^{203} 의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.
- [0197] [0060]
- [0198] 다음으로, 양이온 (ZaI-3b)에 대하여 설명한다.
- [0199] 양이온 (ZaI-3b)는, 하기 식 (ZaI-3b)로 나타나는 양이온이다.

[0200] [0061]

[0201] [화학식 10]



[0202]

[0203] [0062]

[0204] 식 (ZaI-3b) 중,

[0205] R_{1c} ~ R_{5c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐옥시기, 사이클로알킬카보닐옥시기, 할로젠 원자, 수산기, 나이트로기, 알킬싸이오기, 또는 아릴싸이오기를 나타낸다.

[0206] R_{6c} 및 R_{7c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기(예를 들면, t-뷰틸기 등), 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기, 또는 아릴기를 나타낸다.

[0207] R_x 및 R_y 는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 2-옥소알킬기, 2-옥소사이클로알킬기, 알콕시카보닐알킬기, 알릴기, 또는 바이닐기를 나타낸다.

[0208] 또, R_{1c} ~ R_{7c} , 및, R_x 및 R_y 의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0209] [0063]

[0210] R_{1c} ~ R_{5c} 중 어느 2개 이상, R_{5c} 와 R_{6c} , R_{6c} 와 R_{7c} , R_{5c} 와 R_x , 및 R_x 와 R_y 는, 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고, 이 환은, 각각 독립적으로, 산소 원자, 황 원자, 케톤기, 에스터 결합, 또는 아마이드 결합을 포함하고 있어도 된다.

[0211] 상기 환으로서, 방향족 또는 비방향족의 탄화 수소환, 방향족 또는 비방향족의 헤테로환, 및 이들 환이 2개 이상 조합되어 이루어지는 다환 축합환을 들 수 있다. 환으로서, 3~10원환을 들 수 있고, 4~8원환이 바람직하며, 5 또는 6원환이 보다 바람직하다.

[0212] [0064]

[0213] R_{1c} ~ R_{5c} 중 어느 2개 이상, R_{6c} 와 R_{7c} , 및 R_x 와 R_y 가 결합하여 형성하는 기로서는, 뷰틸렌기 및 펜틸렌기 등의 알킬렌기를 들 수 있다. 이 알킬렌기 중의 메틸렌기가 산소 원자 등의 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다.

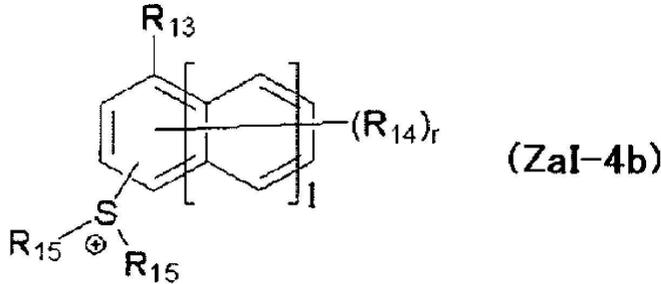
[0214] R_{5c} 와 R_{6c} , 및 R_{5c} 와 R_x 가 결합하여 형성하는 기로서는, 단결합 또는 알킬렌기가 바람직하다. 알킬렌기로서는, 메틸렌기 및 에틸렌기를 들 수 있다.

[0215] [0065]

[0216] R_{1c} ~ R_{5c} , R_{6c} , R_{7c} , R_x , R_y , 및, R_{1c} ~ R_{5c} 중 어느 2개 이상, R_{5c} 와 R_{6c} , R_{6c} 와 R_{7c} , R_{5c} 와 R_x , 및 R_x 와 R_y 가 각각 서로 결합하여 형성하는 환은, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0217] [0066]

- [0218] 다음으로, 양이온 (ZaI-4b)에 대하여 설명한다.
- [0219] 양이온 (ZaI-4b)는, 하기 식 (ZaI-4b)로 나타나는 양이온이다.
- [0220] [0067]
- [0221] [화학식 11]



- [0222] [0068]
- [0223] 식 (ZaI-4b) 중,
- [0224] l은 0~2의 정수를 나타낸다.
- [0225] r은 0~8의 정수를 나타낸다.
- [0226] R₁₃은, 수소 원자, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자 및 아이오딘 원자 등), 수산기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 또는 사이클로알킬기를 포함하는 기(사이클로알킬기 자체여도 되고, 사이클로알킬기를 일부에 포함하는 기여도 된다)를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다.
- [0227] R₁₄는, 수산기, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자 및 아이오딘 원자 등), 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알킬설포닐기, 사이클로알킬설포닐기, 또는 사이클로알킬기를 포함하는 기(사이클로알킬기 자체여도 되고, 사이클로알킬기를 일부에 포함하는 기여도 된다)를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다. R₁₄는, 복수 존재하는 경우는, 각각 독립적으로, 수산기 등의 상기 기를 나타낸다.
- [0228] R₁₅는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 나프틸기를 나타낸다. 2개의 R₁₅가 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 2개의 R₁₅가 서로 결합하여 환을 형성할 때, 환 골격 내에, 산소 원자, 또는 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함해도 된다.
- [0229] 일 양태에 있어서, 2개의 R₁₅가 알킬렌기이며, 서로 결합하여 환 구조를 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기, 및 상기 나프틸기, 및, 2개의 R₁₅가 서로 결합하여 형성하는 환은 치환기를 가져도 된다.
- [0230] [0069]
- [0231] 식 (ZaI-4b)에 있어서, R₁₃, R₁₄, 및 R₁₅의 알킬기는, 직쇄상 또는 분기쇄상이어도 된다. 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하다. 알킬기는, 메틸기, 에틸기, n-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기 등이 바람직하다.
- [0232] 또, R₁₃~R₁₅, 및, R_x 및 R_y의 각 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.
- [0233] [0070]
- [0234] 다음으로, 식 (ZaII)에 대하여 설명한다.
- [0235] 식 (ZaII) 중, R²⁰⁴ 및 R²⁰⁵는, 각각 독립적으로, 아릴기, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.
- [0236] R²⁰⁴ 및 R²⁰⁵의 아릴기로서는, 페닐기, 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. R²⁰⁴ 및 R²⁰⁵의 아릴기는, 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자 등을 갖는 헤테로환을 갖는 아릴기여도 된다. 헤테로환을 갖는 아

릴기의 골격으로서는, 예를 들면, 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 인돌, 벤조퓨란, 및 벤조싸이오펜을 들 수 있다.

[0238] R^{204} 및 R^{205} 의 알킬기 및 사이클로알킬기로서는, 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~10의 분기쇄상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 또는 펜틸기), 또는 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(예를 들면 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 또는 노보닐기)가 바람직하다.

[0239] [0071]

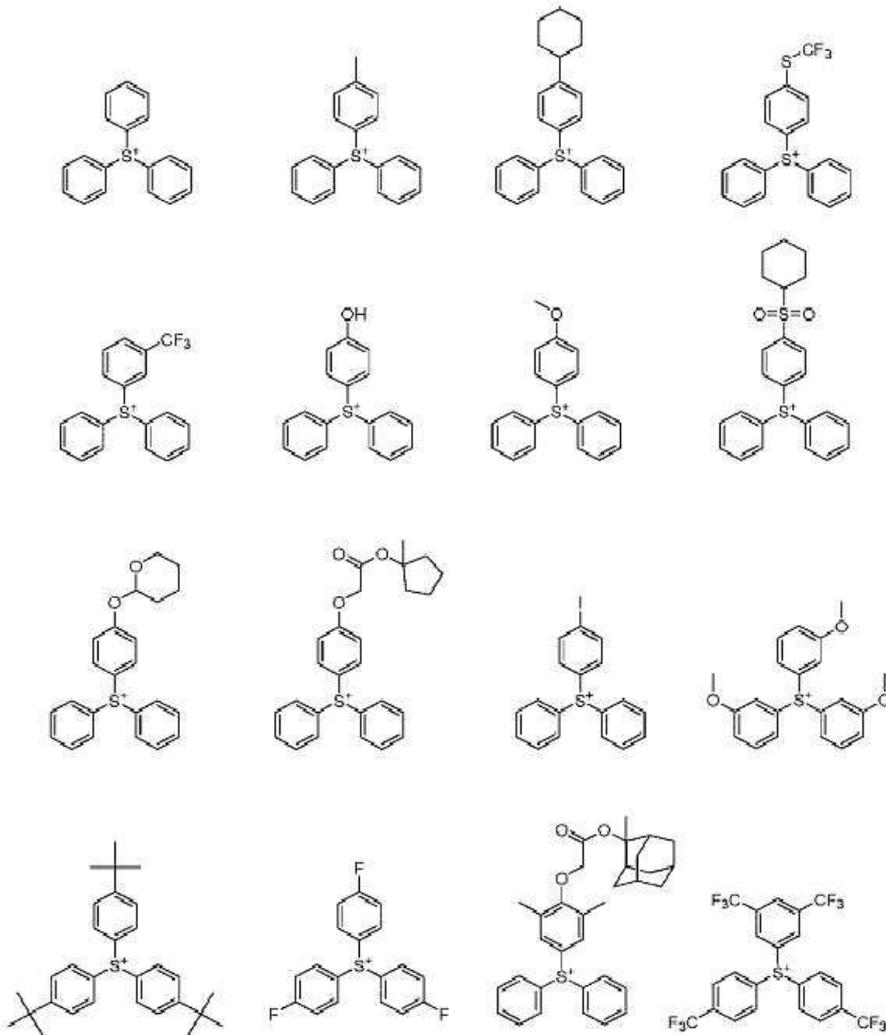
[0240] R^{204} 및 R^{205} 의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 된다. R^{204} 및 R^{205} 의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면, 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면, 탄소수 6~15), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~15), 할로젠 원자, 수산기, 및 페닐싸이오기를 들 수 있다. 또, R^{204} 및 R^{205} 의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0241] [0072]

[0242] 이하에 유기 양이온의 구체예를 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0243] [0073]

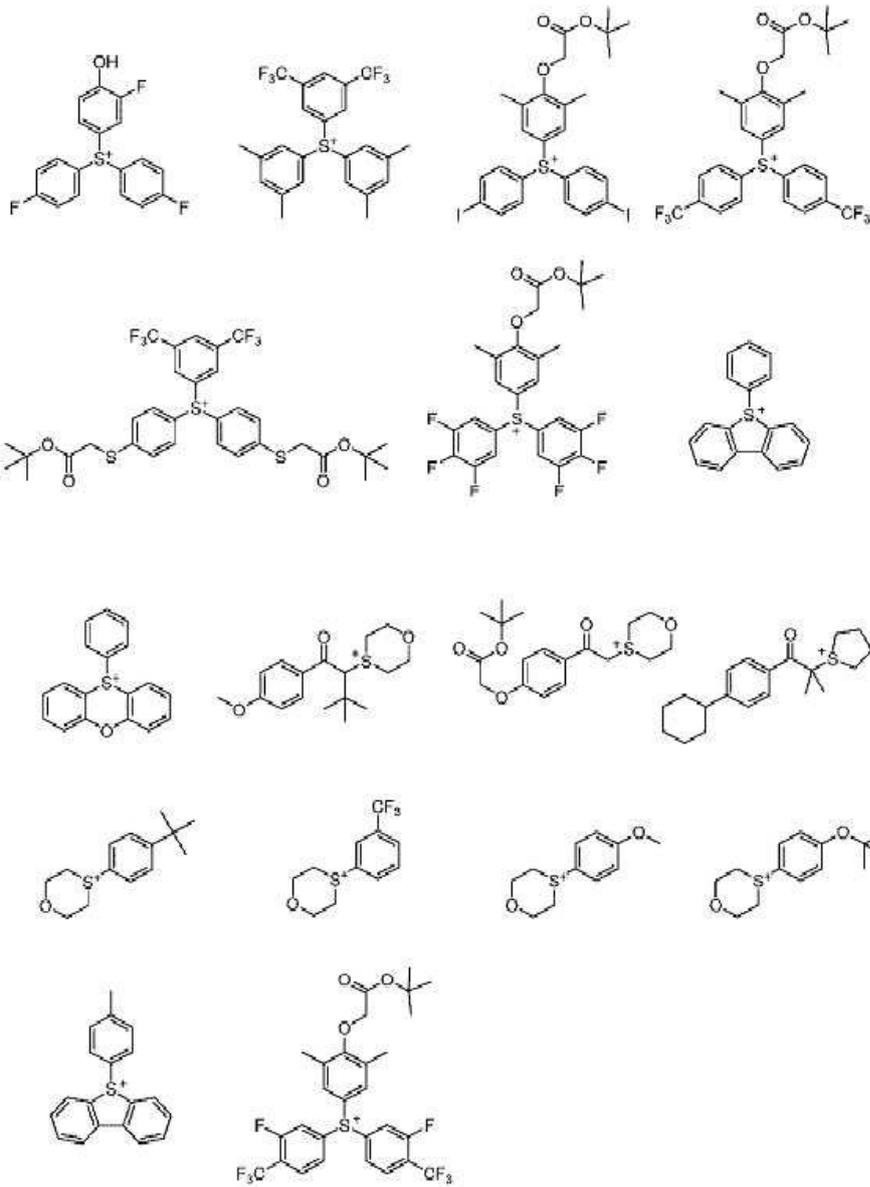
[0244] [화학식 12]



[0245]

[0246] [0074]

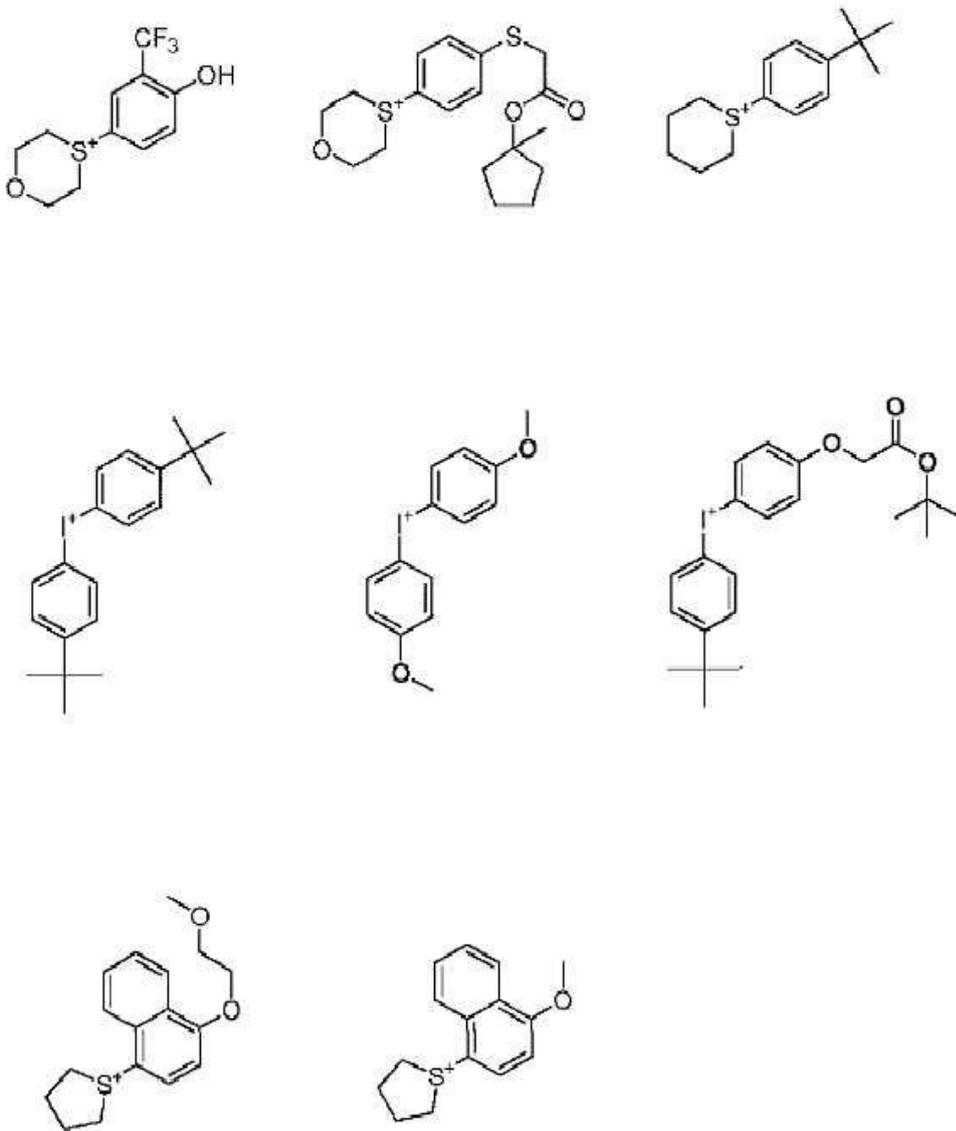
[0247] [화학식 13]



[0248]

[0249] [0075]

[0250] [화학식 14]



[0251]

[0252] [0076]

[0253] 일반식 (S1)로 나타나는 화합물의 분자량은 3000 이하가 바람직하고, 2000 이하가 보다 바람직하며, 1500 이하가 더 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않지만, 300 이상이 바람직하다.

[0254] [0077]

[0255] 본 발명의 조성물에 포함되는 일반식 (S1)로 나타나는 화합물은 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0256] [0078]

[0257] 본 발명의 조성물 중의 일반식 (S1)로 나타나는 화합물의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1.0질량% 이상이 보다 바람직하며, 2.0질량% 이상이 더 바람직하다. 또, 일반식 (S1)로 나타나는 화합물의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 65.0질량% 이하가 바람직하고, 55.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 45.0질량% 이하가 더 바람직하다.

[0258] [0079]

[0259] <산분해성 수지>

[0260] 본 발명의 조성물은, 산분해성 수지(이하, "수지 (A)"라고도 한다.)를 포함한다.

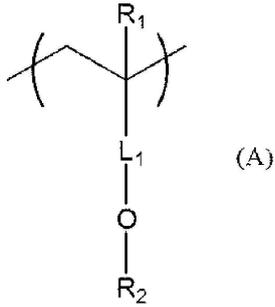
- [0261] 수지 (A)는, 통상, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기(이하 "산분해성기"라고도 한다.)를 포함하고, 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0262] 따라서, 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 전형적으로는, 현상액으로서 알칼리 현상액을 채용한 경우에는, 포지티브형 패턴이 적합하게 형성되고, 현상액으로서 유기계 현상액을 채용한 경우에는, 네거티브형 패턴이 적합하게 형성된다.
- [0263] 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 후술하는 (산분해성기를 갖는 반복 단위) 이외에, (불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위)가 바람직하다.
- [0264] [0080]
- [0265] (산분해성기를 갖는 반복 단위)
- [0266] 산분해성기란, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기를 말한다. 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 즉, 수지 (A)는, 산의 작용에 의하여 분해되어, 극성기를 발생하는 기를 갖는 반복 단위를 갖는다. 이 반복 단위를 갖는 수지는, 산의 작용에 의하여 극성이 증대되어 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대되고, 유기 용제에 대한 용해도가 감소한다.
- [0267] 극성기로서는, 알칼리 가용성기가 바람직하고, 예를 들면, 카복실기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기, 설포산기, 인산기, 설포아마이드기, 설포일이미드기, (알킬설포닐)(알킬카보닐)메틸렌기, (알킬설포닐)(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬카보닐)메틸렌기, 비스(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬설포닐)메틸렌기, 비스(알킬설포닐)이미드기, 트리스(알킬카보닐)메틸렌기, 및, 트리스(알킬설포닐)메틸렌기 등의 산성기, 및, 알코올성 수산기를 들 수 있다.
- [0268] 그중에서도, 극성기로서는, 카복실기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기(바람직하게는 핵스플루오로아이소프로판올기), 또는, 설포산기가 바람직하다.
- [0269] [0081]
- [0270] 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로서는, 예를 들면, 식 (Y1)~(Y4)로 나타나는 기를 들 수 있다.
- [0271] 식 (Y1): $-C(R_{X1})(R_{X2})(R_{X3})$
- [0272] 식 (Y2): $-C(=O)OC(R_{X1})(R_{X2})(R_{X3})$
- [0273] 식 (Y3): $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$
- [0274] 식 (Y4): $-C(Rn)(H)(Ar)$
- [0275] [0082]
- [0276] 식 (Y1) 및 식 (Y2) 중, R_{X1} ~ R_{X3} 은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 사이클로알킬기(단환 혹은 다환), 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 또는, 아릴기(단환 혹은 다환)를 나타낸다. 또한, R_{X1} ~ R_{X3} 전부 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상)인 경우, R_{X1} ~ R_{X3} 중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0277] 그중에서도, R_{X1} ~ R_{X3} 은, 각각 독립적으로, 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고, R_{X1} ~ R_{X3} 은, 각각 독립적으로, 직쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0278] R_{X1} ~ R_{X3} 중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환을 형성해도 된다.
- [0279] R_{X1} ~ R_{X3} 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및, t-뷰틸기 등의 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.
- [0280] R_{X1} ~ R_{X3} 의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 및, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0281] R_{X1} ~ R_{X3} 의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기를 들

수 있다.

- [0282] $Rx_1 \sim Rx_3$ 의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.
- [0283] $Rx_1 \sim Rx_3$ 중 2개가 결합하여 형성되는 환으로서는, 사이클로알킬기가 바람직하다. $Rx_1 \sim Rx_3$ 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 혹은, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 혹은, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 보다 바람직하다.
- [0284] $Rx_1 \sim Rx_3$ 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 환을 구성하는 메틸렌기의 1개가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기, 또는, 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 1개 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.
- [0285] 식 (Y1) 또는 식 (Y2)로 나타나는 기는, 예를 들면, Rx_1 이 메틸기 또는 에틸기이며, Rx_2 와 Rx_3 이 결합하여 상술한 사이클로알킬기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.
- [0286] 본 발명의 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, $Rx_1 \sim Rx_3$ 으로 나타나는 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 아릴기, 및, $Rx_1 \sim Rx_3$ 중 2개가 결합하여 형성되는 환은, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 더 갖고 있는 것도 바람직하다.
- [0287] [0083]
- [0288] 식 (Y3) 중, $R_{36} \sim R_{38}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. R_{37} 과 R_{38} 은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 1가의 유기기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 및, 알켄일기를 들 수 있다. R_{36} 은 수소 원자인 것도 바람직하다.
- [0289] 또한, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및, 아랄킬기에는, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기가 포함되어 있어도 된다. 예를 들면, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및, 아랄킬기에 있어서, 메틸렌기의 1개 이상이, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 된다.
- [0290] 또, R_{38} 은, 반복 단위의 주쇄가 갖는 다른 치환기와 서로 결합하여, 환을 형성해도 된다. R_{38} 과 반복 단위의 주쇄가 갖는 다른 치환기가 서로 결합하여 형성하는 기는, 메틸렌기 등의 알킬렌기가 바람직하다.
- [0291] 본 발명의 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, $R_{36} \sim R_{38}$ 로 나타나는 1가의 유기기, 및, R_{37} 과 R_{38} 이 서로 결합하여 형성되는 환은, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 더 갖고 있는 것도 바람직하다.
- [0292] [0084]
- [0293] 식 (Y3)으로서는, 하기 식 (Y3-1)로 나타나는 기가 바람직하다.
- [0294] [0085]
- [0295] [화학식 15]
- $$\begin{array}{c} L_1 \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{M} \text{---} \text{Q} \\ | \\ L_2 \end{array} \quad (\text{Y3-1})$$
- [0296]
- [0297] [0086]
- [0298] 여기에서, L_1 및 L_2 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 또는, 이들을 조합한 기 (예를 들면, 알킬기와 아릴기를 조합한 기)를 나타낸다.
- [0299] M은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

- [0300] Q는, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 사이클로알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 아릴기, 아미노기, 암모늄기, 머캡토기, 사이아노기, 알데하이드기, 또는, 이들을 조합한 기(예를 들면, 알킬기와 사이클로알킬기를 조합한 기)를 나타낸다.
- [0301] 알킬기 및 사이클로알킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 1개가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 된다.
- [0302] 또한, L₁ 및 L₂ 중 일방은 수소 원자이며, 타방은 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 또는, 알킬렌기와 아릴기를 조합한 기인 것이 바람직하다.
- [0303] Q, M, 및 L₁ 중 적어도 2개가 결합하여 환(바람직하게는, 5원 혹은 6원환)을 형성해도 된다.
- [0304] 페텐의 미세화의 점에서는, L₂가 2급 또는 3급 알킬기인 것이 바람직하고, 3급 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 2급 알킬기로서는, 아이소프로필기, 사이클로헥실기, 및, 노보닐기를 들 수 있고, 3급 알킬기로서는, tert-뷰틸기, 및, 아다만테인기를 들 수 있다. 이들 양태에서는, Tg(유리 전이 온도) 및 활성화 에너지가 높아지기 때문에, 막강도의 담보에 더하여, 포킹의 억제를 할 수 있다.
- [0305] [0087]
- [0306] 본 발명의 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, L₁ 및 L₂로 나타나는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및, 이들을 조합한 기는, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 더 갖고 있는 것도 바람직하다. 또, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및, 아랄킬기에는, 불소 원자 및 아이오딘 원자 이외에, 산소 원자 등의 헤테로 원자가 포함되어 있는(즉, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및, 아랄킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 1개가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있는) 것도 바람직하다.
- [0307] 또, 본 발명의 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, Q로 나타나는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 사이클로알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 아릴기, 아미노기, 암모늄기, 머캡토기, 사이아노기, 알데하이드기, 및, 이들을 조합한 기에 있어서, 헤테로 원자로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자인 것도 바람직하다.
- [0308] [0088]
- [0309] 식 (Y4) 중, Ar은, 방향환기를 나타낸다. Rn은, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는, 아릴기를 나타낸다. Rn과 Ar은 서로 결합하여 비방향족환을 형성해도 된다. Ar로서는, 아릴기가 바람직하다.
- [0310] 본 발명의 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, Ar로 나타나는 방향환기, 및, Rn으로 나타나는 알킬기, 사이클로알킬기, 및, 아릴기는, 치환기로서 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있는 것도 바람직하다.
- [0311] [0089]
- [0312] 반복 단위의 산분해성이 우수한 점에서, 극성기를 보호하는 탈리기에 있어서, 극성기(또는 그 잔기)에 비방향족환이 직접 결합되어 있는 경우, 상기 비방향족환 중의, 상기 극성기(또는 그 잔기)와 직접 결합되어 있는 환원 원자에 인접하는 환원 원자는, 치환기로서 불소 원자 등의 할로젠 원자를 갖지 않는 것도 바람직하다.
- [0313] [0090]
- [0314] 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기는, 그 외에도, 3-메틸-2-사이클로펜텐일기와 같은 치환기(알킬기 등)를 갖는 2-사이클로펜텐일기, 및, 1,1,4,4-테트라메틸사이클로헥실기와 같은 치환기(알킬기 등)를 갖는 사이클로헥실기여도 된다.
- [0315] [0091]
- [0316] 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (A)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.
- [0317] [0092]

[0318] [화학식 16]



[0319]

[0320] [0093]

[0321] L₁은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기를 나타내며, R₁은 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타내고, R₂는 산의 작용에 의하여 탈리되며, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기를 나타낸다. 단, L₁, R₁, 및 R₂ 중 적어도 1개는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는다.

[0322] L₁은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기를 나타낸다. 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기로서는, -CO-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 및, 아릴렌기 등), 및, 이들의 복수가 연결된 연결기를 들 수 있다. 그중에서도, L₁로서는, -CO-, 아릴렌기, 또는, -아릴렌기-불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖는 알킬렌기-가 바람직하고, -CO-, 또는, -아릴렌기-불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖는 알킬렌기-가 보다 바람직하다.

[0323] 아릴렌기로서는, 페닐렌기가 바람직하다.

[0324] 알킬렌기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 된다. 알킬렌기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

[0325] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 알킬렌기에 포함되는 불소 원자 및 아이오딘 원자의 합계수는 특별히 제한되지 않지만, 2 이상이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 3~6이 더 바람직하다.

[0326] [0094]

[0327] R₁은, 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타낸다.

[0328] 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

[0329] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 알킬기에 포함되는 불소 원자 및 아이오딘 원자의 합계수는 특별히 제한되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다.

[0330] 상기 알킬기는, 할로젠 원자 이외의 산소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0331] [0095]

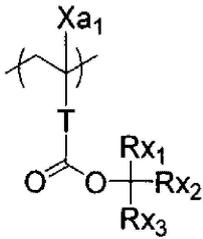
[0332] R₂는, 산의 작용에 의하여 탈리되고, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기를 나타낸다. 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기로서는, 상술한 식 (Y1)~(Y4)로 나타나고, 또한, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 탈리기를 들 수 있다.

[0333] [0096]

[0334] 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (AI)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0335] [0097]

[0336] [화학식 17]



(A I)

[0337]

[0338] [0098]

[0339] 식 (AI)에 있어서, Xa_1 은, 수소 원자, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다. T 는, 단결합, 또는, 2가의 연결기를 나타낸다. $Rx_1 \sim Rx_3$ 은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상 또는 분기쇄상), 사이클로알킬기(단환 또는 다환), 알켄일기(직쇄상 또는 분기쇄상), 또는, 아릴(단환 또는 다환)기를 나타낸다. 단, $Rx_1 \sim Rx_3$ 전부가 알킬기(직쇄상, 또는 분기쇄상)인 경우, $Rx_1 \sim Rx_3$ 중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0340] $Rx_1 \sim Rx_3$ 중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환(단환 또는 다환의 사이클로알킬기 등)을 형성해도 된다.

[0341] [0099]

[0342] Xa_1 에 의하여 나타나는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기 또는 $-\text{CH}_2\text{-R}_{11}$ 로 나타나는 기를 들 수 있다. R_{11} 은, 할로젠 원자(불소 원자 등), 수산기, 또는, 1가의 유기기를 나타내고, 예를 들면, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알킬기, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 아실기, 및, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알콕시기를 들 수 있으며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. Xa_1 로서는, 수소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 또는, 하이드록시메틸기가 바람직하다.

[0343] [0100]

[0344] T 의 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 방향환기, $-\text{COO-Rt-}$ 기, 및, $-\text{O-Rt-}$ 기를 들 수 있다. 식 중, Rt 는, 알킬렌기, 또는, 사이클로알킬렌기를 나타낸다.

[0345] T 는, 단결합 또는 $-\text{COO-Rt-}$ 기가 바람직하다. T 가 $-\text{COO-Rt-}$ 기를 나타내는 경우, Rt 로서는, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하고, $-\text{CH}_2\text{-}$ 기, $-(\text{CH}_2)_2\text{-}$ 기, 또는, $-(\text{CH}_2)_3\text{-}$ 기가 보다 바람직하다.

[0346] [0101]

[0347] $Rx_1 \sim Rx_3$ 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 아이소프로필기, n -뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및, t -뷰틸기 등의 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하다.

[0348] $Rx_1 \sim Rx_3$ 의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0349] $Rx_1 \sim Rx_3$ 의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기를 들 수 있다.

[0350] $Rx_1 \sim Rx_3$ 의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.

[0351] $Rx_1 \sim Rx_3$ 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 또, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 그중에서도, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0352] Rx_1 ~ Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 1개가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기, 또는, 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 1개 이상이, 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다.

[0353] 식 (AI)로 나타나는 반복 단위는, 예를 들면, Rx_1 이 메틸기 또는 에틸기이며, Rx_2 와 Rx_3 이 결합하여 상술한 사이클로알킬기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.

[0354] [0102]

[0355] 상기 각 기가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(탄소수 1~4), 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 및, 알콕시카보닐기(탄소수 2~6)를 들 수 있다. 치환기 중의 탄소수는, 8 이하가 바람직하다.

[0356] [0103]

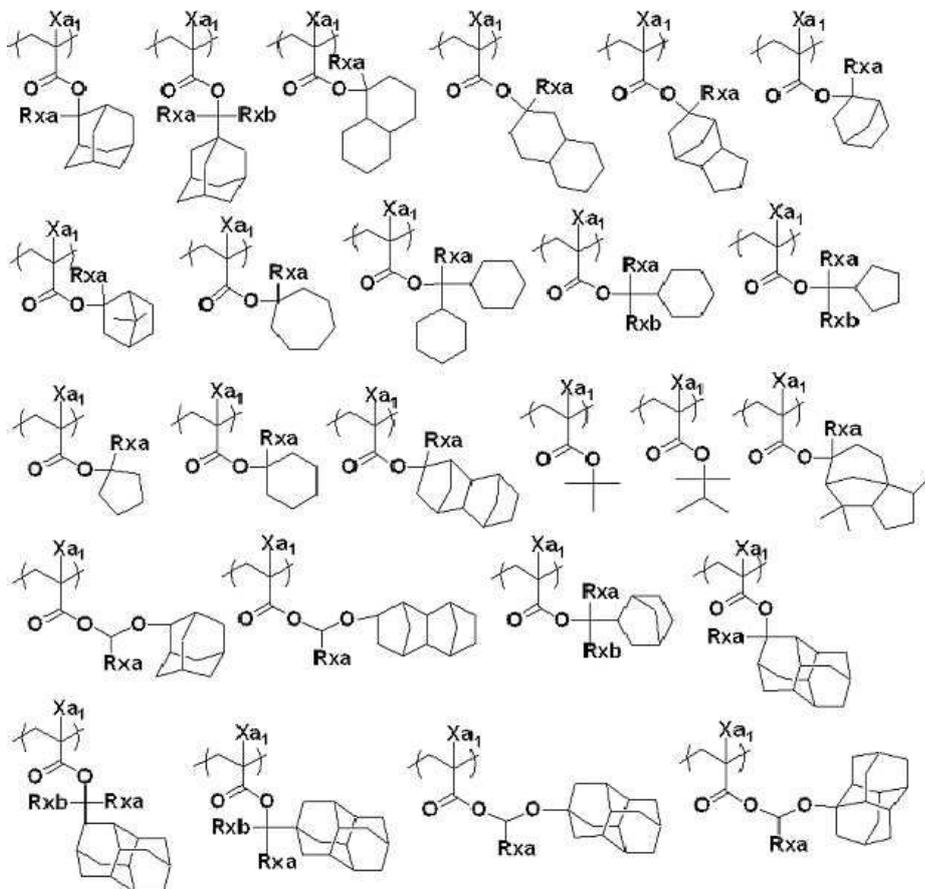
[0357] 식 (AI)로 나타나는 반복 단위로서는, 산분해성 (메트)아크릴산 3급 알킬에스터계 반복 단위(Xa_1 이 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, T가 단결합을 나타내는 반복 단위)가 바람직하다.

[0358] [0104]

[0359] 산분해성기를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 식 중, Xa_1 은, H, CH_3 , CF_3 , 또는, CH_2OH 를 나타내고, Rxa 및 Rxb 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 나타낸다.

[0360] [0105]

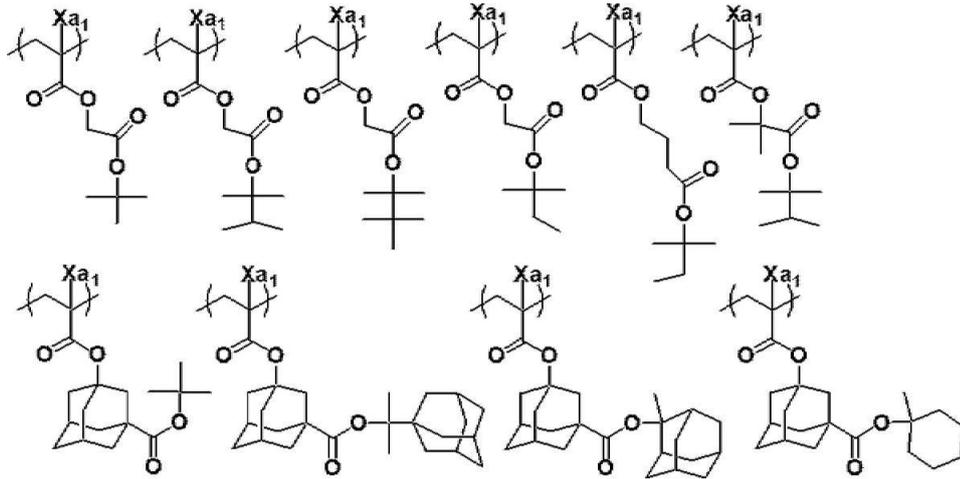
[0361] [화학식 18]



[0362]

[0363] [0106]

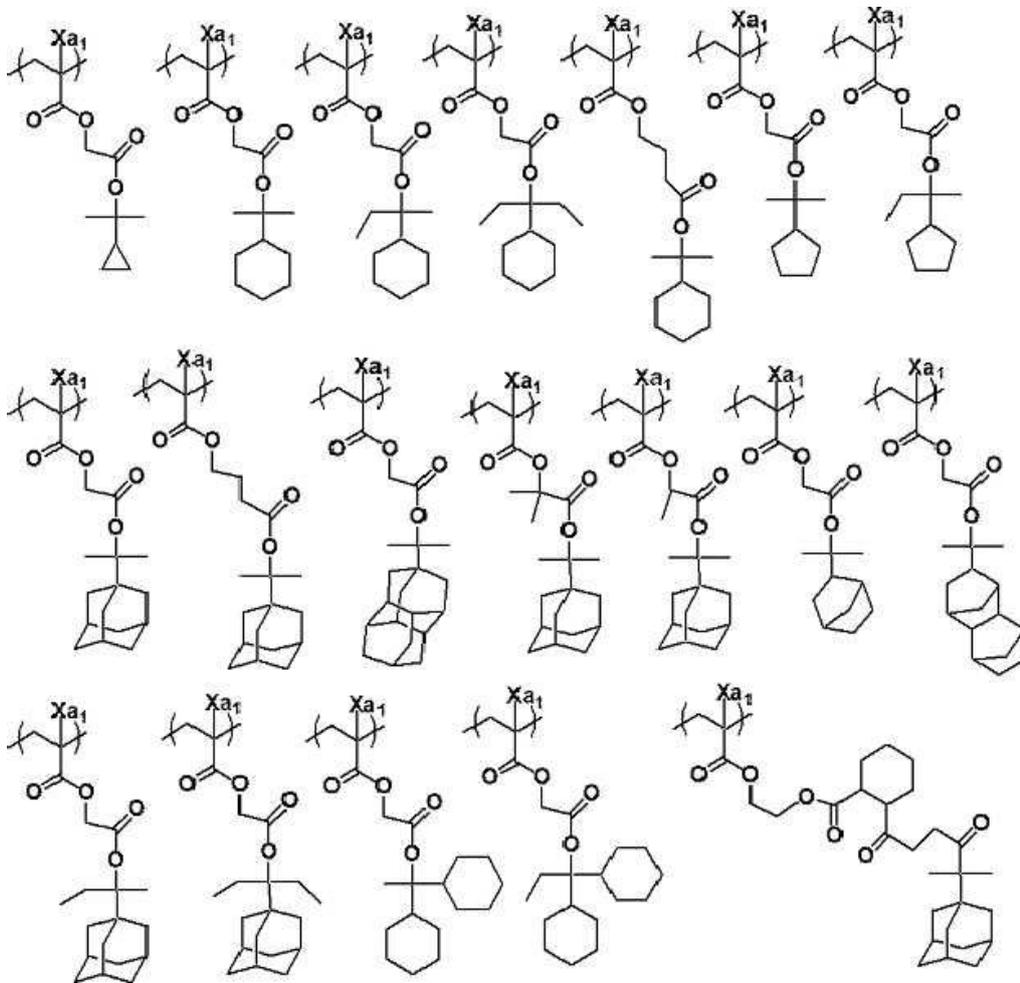
[0364] [화학식 19]



[0365]

[0366] [0107]

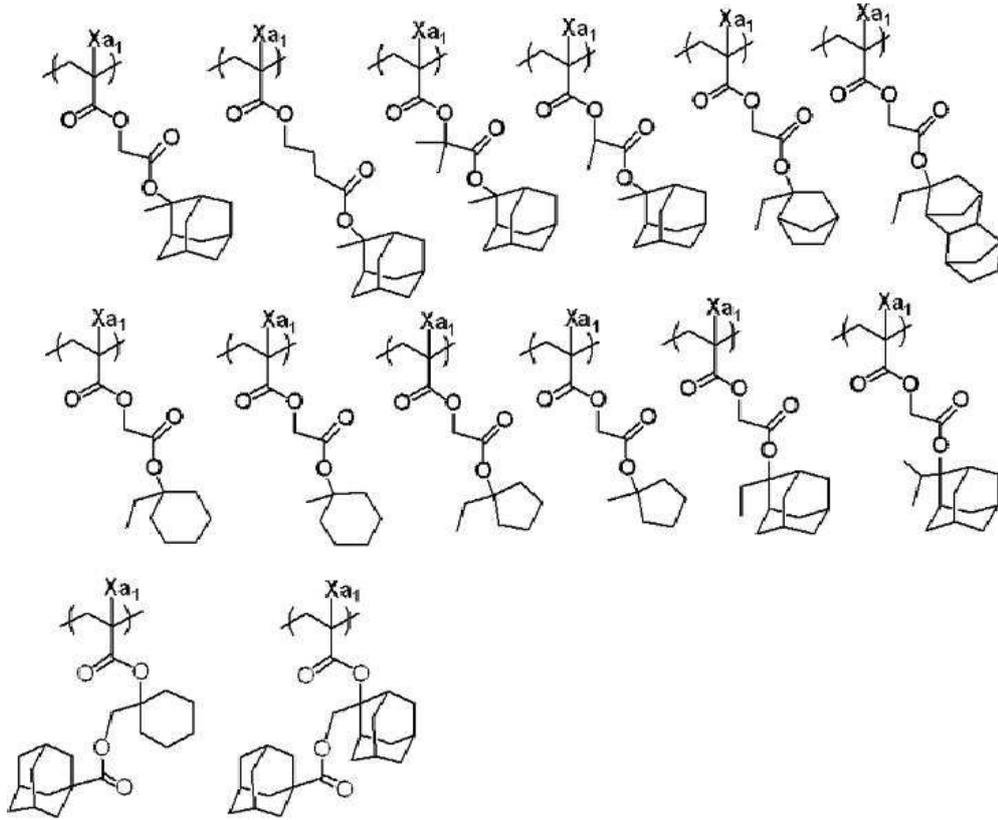
[0367] [화학식 20]



[0368]

[0369] [0108]

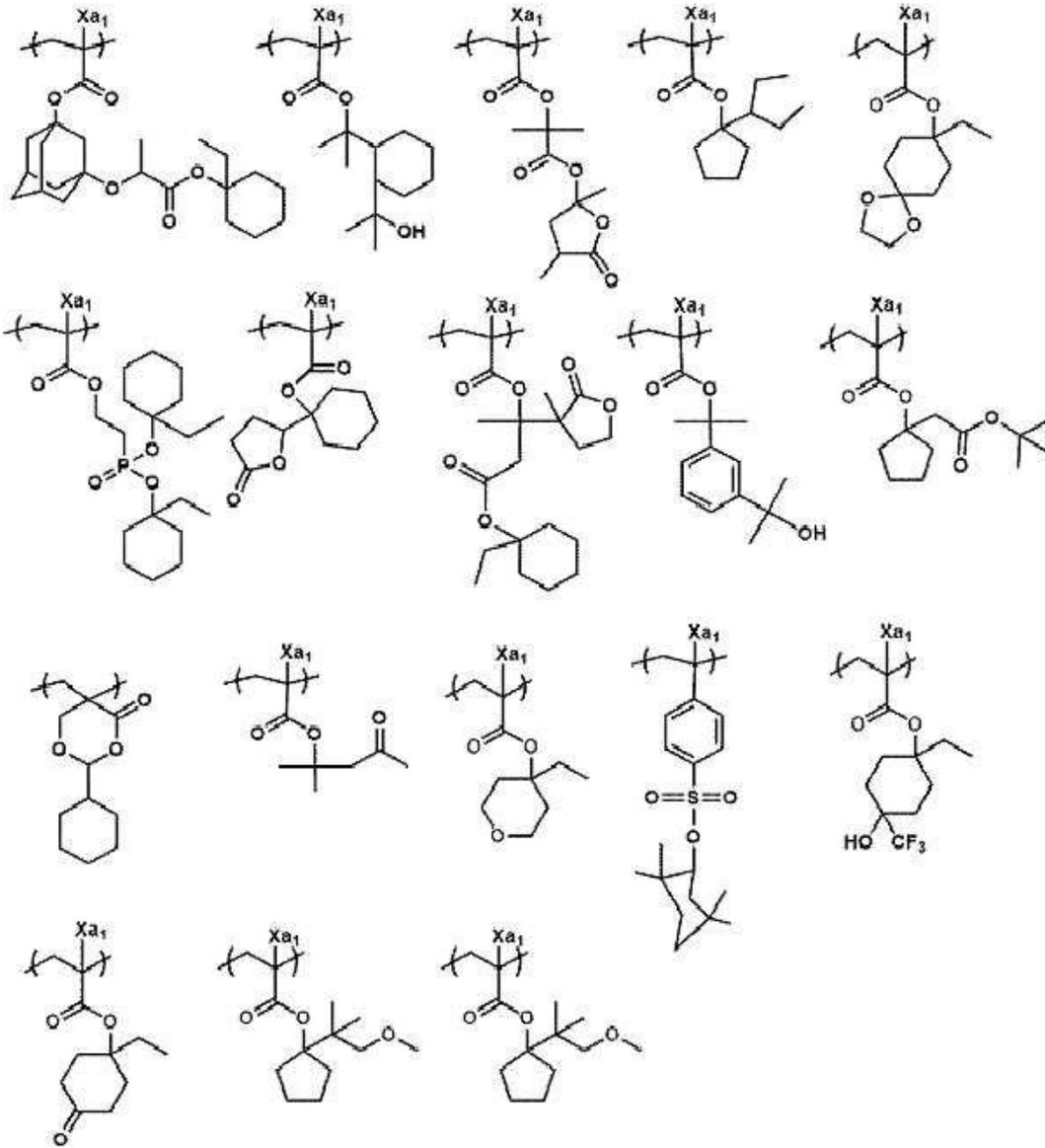
[0370] [화학식 21]



[0371]

[0372] [0109]

[0373] [화학식 22]



[0374]

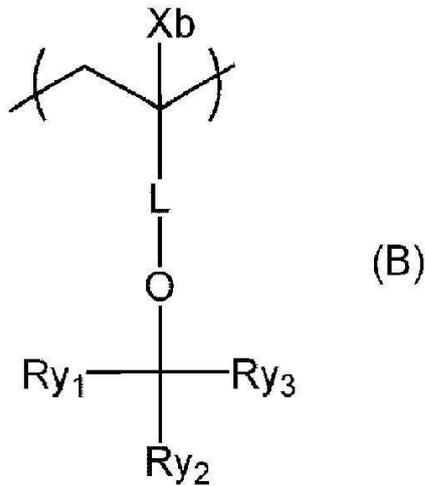
[0375] [0110]

[0376] 수지 (A)는, 산분해성을 갖는 반복 단위로서, 불포화 결합을 포함하는 산분해성을 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0377] 불포화 결합을 포함하는 산분해성을 갖는 반복 단위로서는, 식 (B)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0378] [0111]

[0379] [화학식 23]



[0380]

[0381] [0112]

[0382] 식 (B)에 있어서, Xb는, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다. L은, 단결합, 또는, 치환기를 가져도 되는 2가의 연결기를 나타낸다. Ry₁~Ry₃은, 각각 독립적으로, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 단환상 혹은 다환상의 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 또는, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타낸다. 단, Ry₁~Ry₃ 중 적어도 1개는 알켄일기, 알카인일기, 단환 혹은 다환의 사이클로알켄일기, 또는, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타낸다.

[0383] Ry₁~Ry₃ 중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환(단환 또는 다환의 사이클로알킬기, 사이클로알켄일기 등)을 형성해도 된다.

[0384] [0113]

[0385] Xb에 의하여 나타나는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기 또는 -CH₂-R₁₁로 나타나는 기를 들 수 있다. R₁₁은, 할로젠 원자(불소 원자 등), 수산기, 또는, 1가의 유기기를 나타내고, 예를 들면, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알킬기, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 아실기, 및, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알콕시기를 들 수 있으며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. Xb로서는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 또는, 하이드록시메틸기가 바람직하다.

[0386] [0114]

[0387] L의 2가의 연결기로서는, -Rt-기, -CO-기, -COO-Rt-기, -COO-Rt-CO-기, -Rt-CO-기, 및, -O-Rt-기를 들 수 있다. 식 중, Rt는, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 또는, 방향환기를 나타내고, 방향환기가 바람직하다.

[0388] L로서는, -Rt-기, -CO-기, -COO-Rt-CO-기, 또는, -Rt-CO-기가 바람직하다. Rt는, 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기 등의 치환기를 갖고 있어도 된다. 방향족기가 바람직하다.

[0389] [0115]

[0390] Ry₁~Ry₃의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및, t-뷰틸기 등의 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하다.

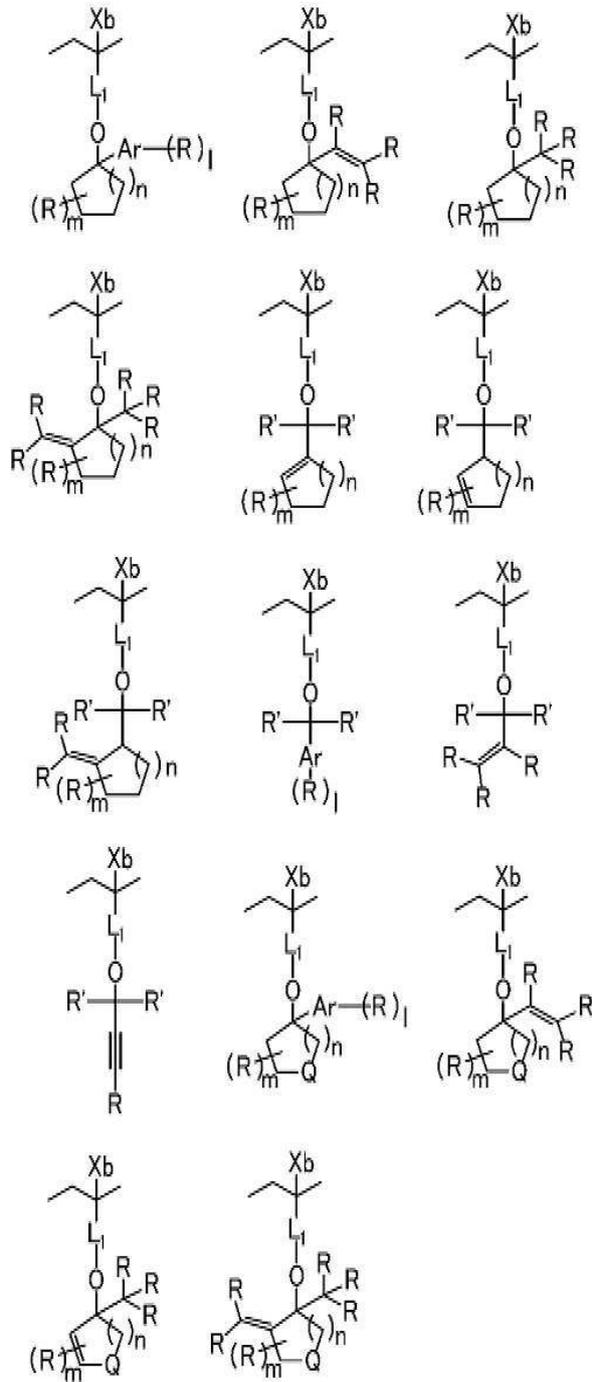
[0391] Ry₁~Ry₃의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0392] Ry₁~Ry₃의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기를 들

수 있다.

- [0393] $Ry_1\sim Ry_3$ 의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.
- [0394] $Ry_1\sim Ry_3$ 의 알카인일기로서는, 에타인일기가 바람직하다.
- [0395] $Ry_1\sim Ry_3$ 의 사이클로알켄일기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기의 일부에 이중 결합을 포함하는 구조가 바람직하다.
- [0396] $Ry_1\sim Ry_3$ 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 그중에서도, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 보다 바람직하다.
- [0397] $Ry_1\sim Ry_3$ 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기, 또는, 사이클로알켄일기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 1개가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기, $-SO_2$ -기 및 $-SO_3$ -기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기, 바이닐리덴기, 또는, 그들의 조합으로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기 또는 사이클로알켄일기는, 사이클로알케인환 또는 사이클로알켄환을 구성하는 에틸렌기의 1개 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.
- [0398] 식 (B)로 나타나는 반복 단위는, 예를 들면, Ry_1 이 메틸기, 에틸기, 바이닐기, 알릴기, 또는, 아릴기이며, Ry_2 와 Rx_3 이 결합하여 상술한 사이클로알킬기 또는 사이클로알켄일기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.
- [0399] [0116]
- [0400] 상기 각 기가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(탄소수 1~4), 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 및, 알콕시카보닐기(탄소수 2~6)를 들 수 있다. 치환기 중의 탄소수는, 8 이하가 바람직하다.
- [0401] [0117]
- [0402] 식 (B)로 나타나는 반복 단위로서는, 바람직하게는, 산분해성 (메트)아크릴산 3급 에스터계 반복 단위(Xb 가 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, L 이 $-CO$ -기를 나타내는 반복 단위), 산분해성 하이드록시스타이렌 3급 알킬에터계 반복 단위(Xb 가 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, 또한, L 이 페닐기를 나타내는 반복 단위), 산분해성 스타이렌카복실산 3급 에스터계 반복 단위(Xb 가 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, L 이 $-Rt-CO$ -기 (Rt 는 방향족기)를 나타내는 반복 단위)이다.
- [0403] [0118]
- [0404] 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수치 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 15 몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서, 수치 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 80몰% 이하가 바람직하고, 70몰% 이하가 보다 바람직하며, 60몰% 이하가 특히 바람직하다.
- [0405] [0119]
- [0406] 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 식 중, Xb 및 $L1$ 은 상기 기재된 치환기, 연결기 중 어느 1개를 나타내고, Ar 은 방향족기를 나타내며, R 은, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알켄일기, 수산기, 알콕시기, 아실옥시기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 할로젠 원자, 에스터기($-COR''$ 또는 $-COOR''$: R'' 은 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소화 알킬기), 또는, 카복실기 등의 치환기를 나타내고, R' 은 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 단환상 혹은 다환상의 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 또는, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타내며, Q 는 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기, $-SO_2$ -기 및 $-SO_3$ -기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기, 바이닐리덴기, 또는 그들의 조합을 나타내고, l , n 및 m 은 0 이상의 정수를 나타낸다.
- [0407] [0120]

[0408] [화학식 24]

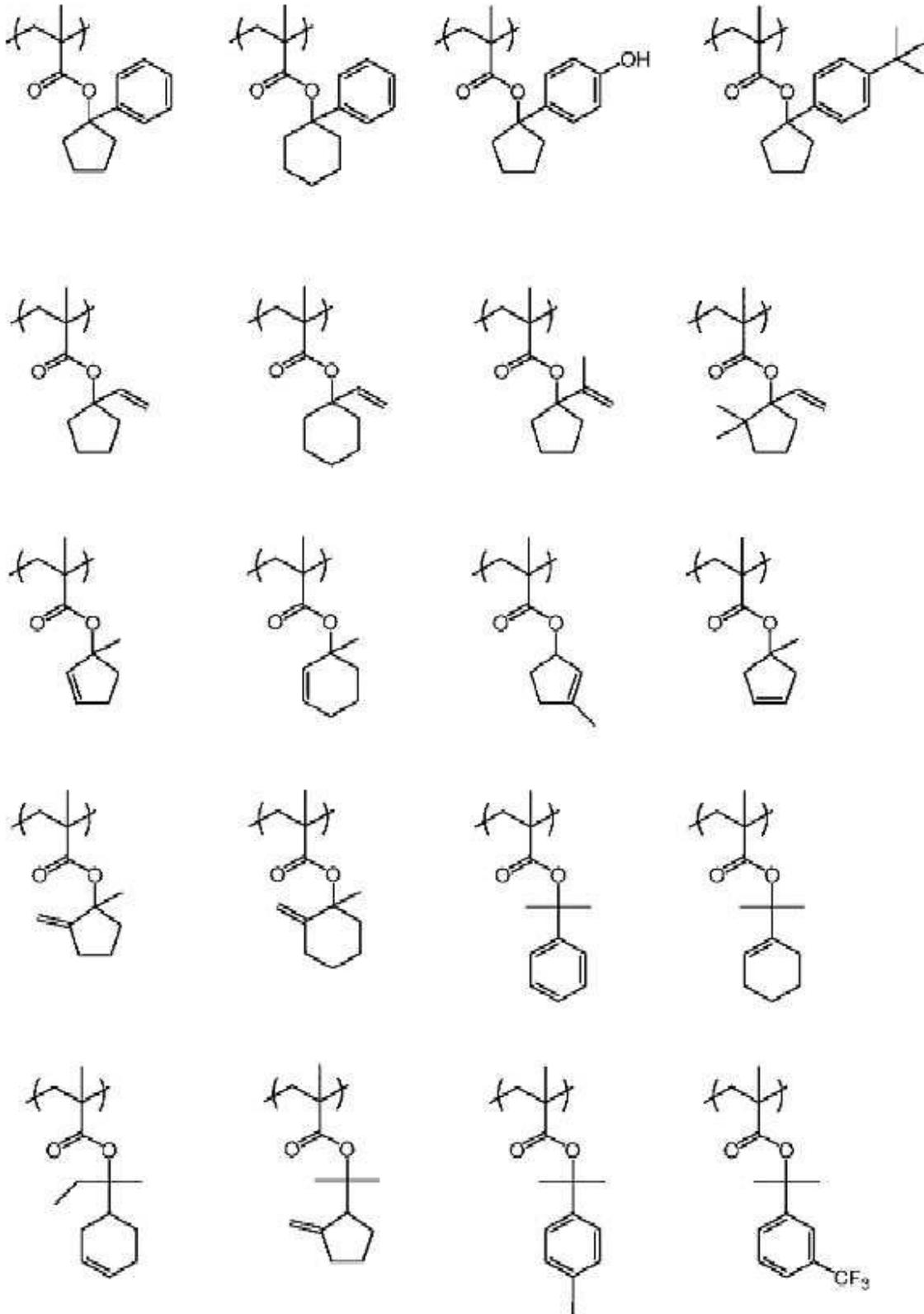


[0409]

[0410] [0121]

[0411]

[화학식 25]

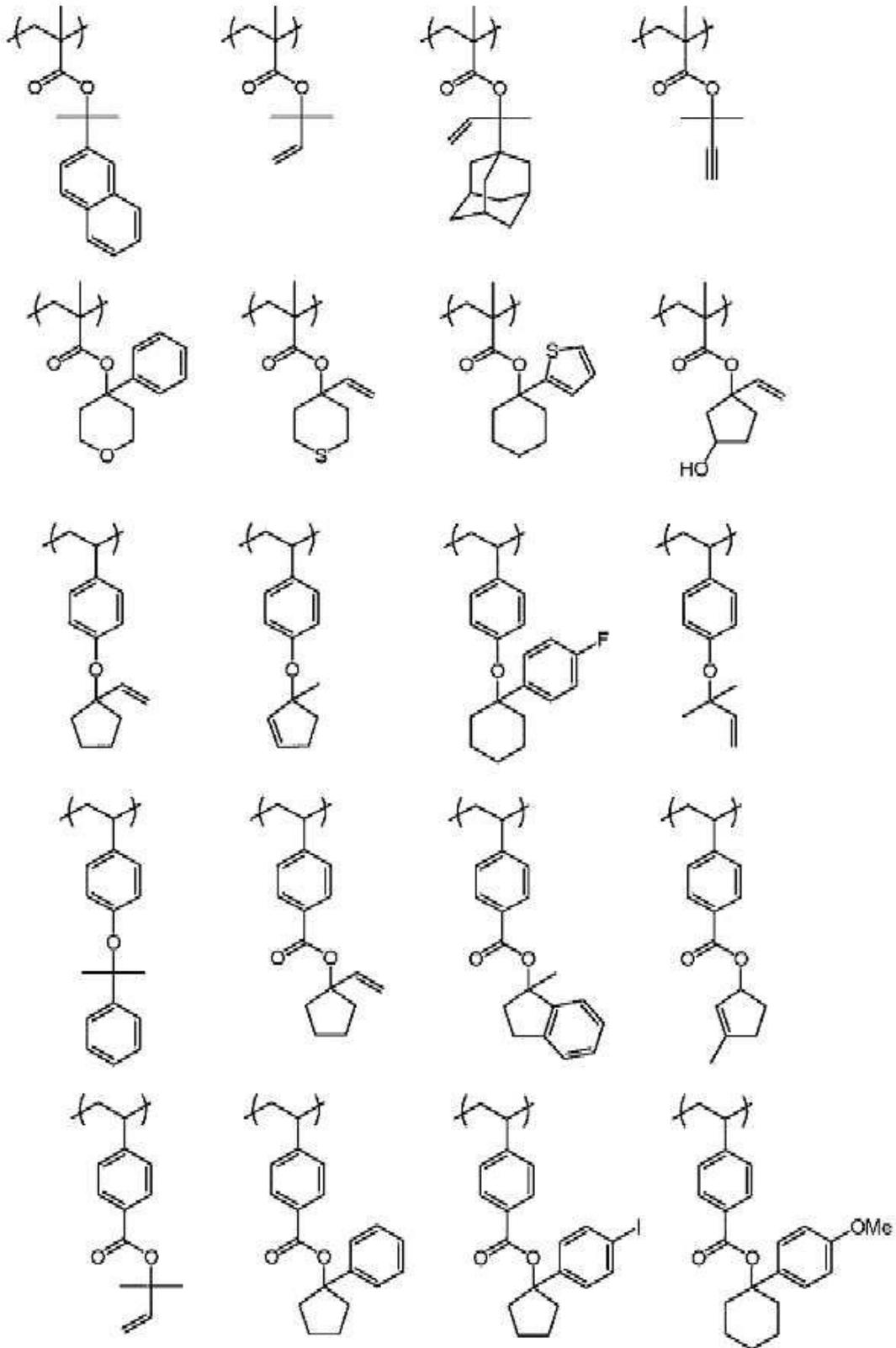


[0412]

[0413]

[0122]

[0414] [화학식 26]

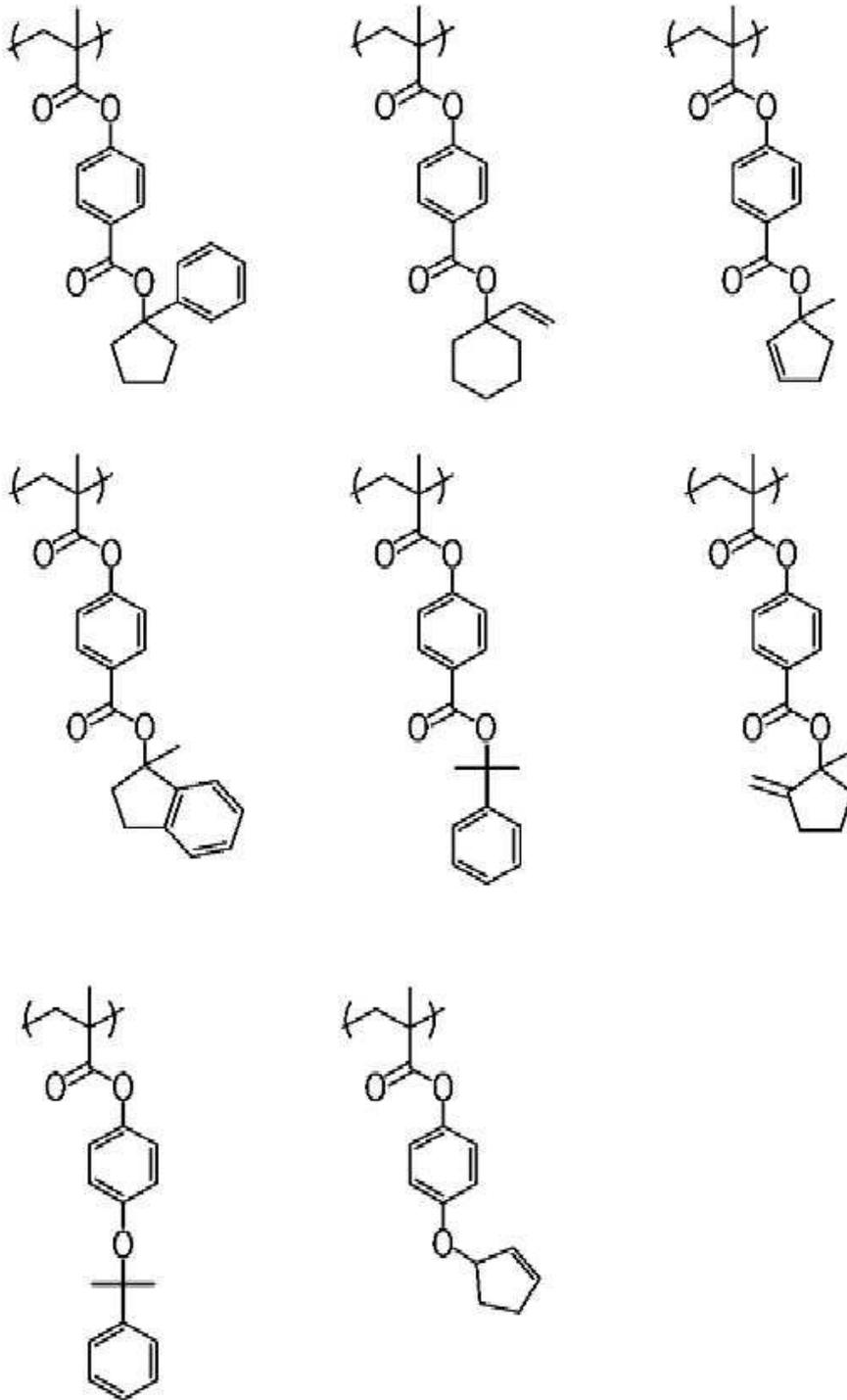


[0415]

[0416]

[0123]

[0417] [화학식 27]



[0418]

[0419] [0124]

[0420] 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 15몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 90몰% 이하가 바람직하고, 80몰% 이하가 보다 바람직하며, 70몰% 이하가 더 바람직하고, 60몰% 이하가 특히 바람직하다.

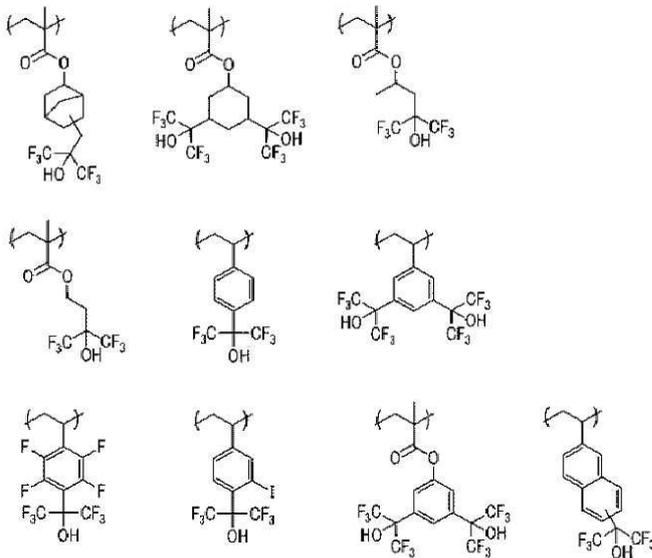
[0421] [0125]

[0422] 수지 (A)는, 이하의 A군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위, 및/또는, 이하의 B군으

로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 포함하고 있어도 된다.

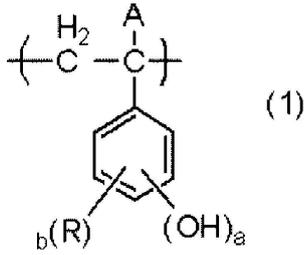
- [0423] A군: 이하의 (20)~(29)의 반복 단위로 이루어지는 군.
- [0424] (20) 후술하는, 산기를 갖는 반복 단위
- [0425] (21) 후술하는, 산분해성기 및 산기 중 어느 것도 갖지 않고, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위
- [0426] (22) 후술하는, 락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위
- [0427] (23) 후술하는, 광산발생기를 갖는 반복 단위
- [0428] (24) 후술하는, 식 (V-1) 또는 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위(25) 후술하는, 식 (A)로 나타나는 반복 단위
- [0429] (26) 후술하는, 식 (B)로 나타나는 반복 단위
- [0430] (27) 후술하는, 식 (C)로 나타나는 반복 단위
- [0431] (28) 후술하는, 식 (D)로 나타나는 반복 단위(29) 후술하는, 식 (E)로 나타나는 반복 단위
- [0432] B군: 이하의 (30)~(32)의 반복 단위로 이루어지는 군.
- [0433] (30) 후술하는, 락톤기, 설통기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위
- [0434] (31) 후술하는, 지환식 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위
- [0435] (32) 후술하는, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위
- [0436] [0126]
- [0437] 수지 (A)는, 산기를 갖고 있는 것이 바람직하고, 후술하는 바와 같이, 산기를 갖는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 산기의 정의에 대해서는, 이후 단락에 있어서 산기를 갖는 반복 단위의 적합 양태와 함께 설명한다. 수지 (A)가 산기를 갖는 경우, 수지 (A)와 광산발생제로부터 발생하는 산의 상호 작용성이 보다 우수하다. 이 결과로서, 산의 확산이 보다 더 억제되어, 형성되는 패턴의 단면 형상이 보다 직사각형화될 수 있다.
- [0438] [0127]
- [0439] 본 발명의 조성물이 EUV용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는 상기 A군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0440] 또, 본 발명의 조성물이 EUV용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는, 불소 원자 및 아이오딘 원자 중 적어도 일방을 포함하는 것이 바람직하다. 수지 (A)가 불소 원자 및 아이오딘 원자의 양방을 포함하는 경우, 수지 (A)는, 불소 원자 및 아이오딘 원자의 양방을 포함하는 1개의 반복 단위를 갖고 있어도 되고, 수지 (A)는, 불소 원자를 갖는 반복 단위와 아이오딘 원자를 포함하는 반복 단위의 2종을 포함하고 있어도 된다.
- [0441] 또, 본 발명의 조성물이 EUV용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)가, 방향족기를 갖는 반복 단위를 갖는 것도 바람직하다.
- [0442] 본 발명의 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는 상기 B군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0443] 또한, 본 발명의 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는, 불소 원자 및 규소 원자 중 어느 것도 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0444] 또, 본 발명의 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는, 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0445] [0128]
- [0446] (산기를 갖는 반복 단위)

- [0447] 수지 (A)는, 산기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.
- [0448] 산기로서는, pKa가 13 이하인 산기가 바람직하다. 상기 산기의 산해리 상수는, 13 이하가 바람직하고, 3~13이 보다 바람직하며, 5~10이 더 바람직하다.
- [0449] 수지 (A)가, pKa가 13 이하인 산기를 갖는 경우, 수지 (A) 중에 있어서의 산기의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 0.2~6.0mmol/g인 경우가 많다. 그중에서도, 0.8~6.0mmol/g이 바람직하고, 1.2~5.0mmol/g이 보다 바람직하며, 1.6~4.0mmol/g이 더 바람직하다. 산기의 함유량이 상기 범위 내이면, 현상이 양호하게 진행되어, 형성되는 패턴 형상이 우수하고, 해상성도 우수하다.
- [0450] 산기로서는, 예를 들면, 카복실기, 페놀성 수산기, 불화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올기), 설폰산기, 설폰아마이드기, 또는 아이소프로판올기가 바람직하다.
- [0451] 또, 상기 헥사플루오로아이소프로판올기는, 불소 원자의 1개 이상(바람직하게는 1~2개)이, 불소 원자 이외의 기(알콕시카보닐기 등)로 치환되어도 된다. 산기로서는, 이와 같이 형성된 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 도 바람직하다. 또, 불소 원자의 1개 이상이 불소 원자 이외의 기로 치환되어, $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 를 포함하는 환을 형성해도 된다.
- [0452] 산기를 갖는 반복 단위는, 상술한 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호된 구조를 갖는 반복 단위, 및 후술하는 락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.
- [0453] 산기를 갖는 반복 단위는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 된다.
- [0454] [0129]
- [0455] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 이하의 반복 단위를 들 수 있다.
- [0456] [0130]
- [0457] [화학식 28]



- [0458] [0131]
- [0459] [0131]
- [0460] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 하기 식 (1)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.
- [0461] [0132]

[0462] [화학식 29]



[0463]

[0464] [0133]

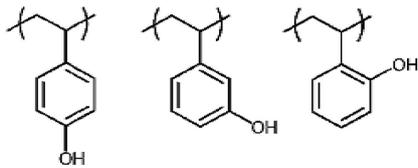
[0465] 식 (1) 중, A는 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 또는 사이아노기를 나타낸다. R은, 할로젠 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알켄일기, 아랄킬기, 알콕시기, 알킬카보닐옥시기, 알킬설포닐옥시기, 알킬옥시카보닐기, 또는 아릴옥시카보닐기를 나타내며, 복수 개 존재하는 경우에는 동일해도 되고 상이해도 된다. 복수의 R을 갖는 경우에는, 서로 공동으로 환을 형성하고 있어도 된다. R로서는 수소 원자가 바람직하다. a는 1~3의 정수를 나타낸다. b는 0~(5-a)의 정수를 나타낸다.

[0466] [0134]

[0467] 이하, 산기를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다. 식 중, a는 1 또는 2를 나타낸다.

[0468] [0135]

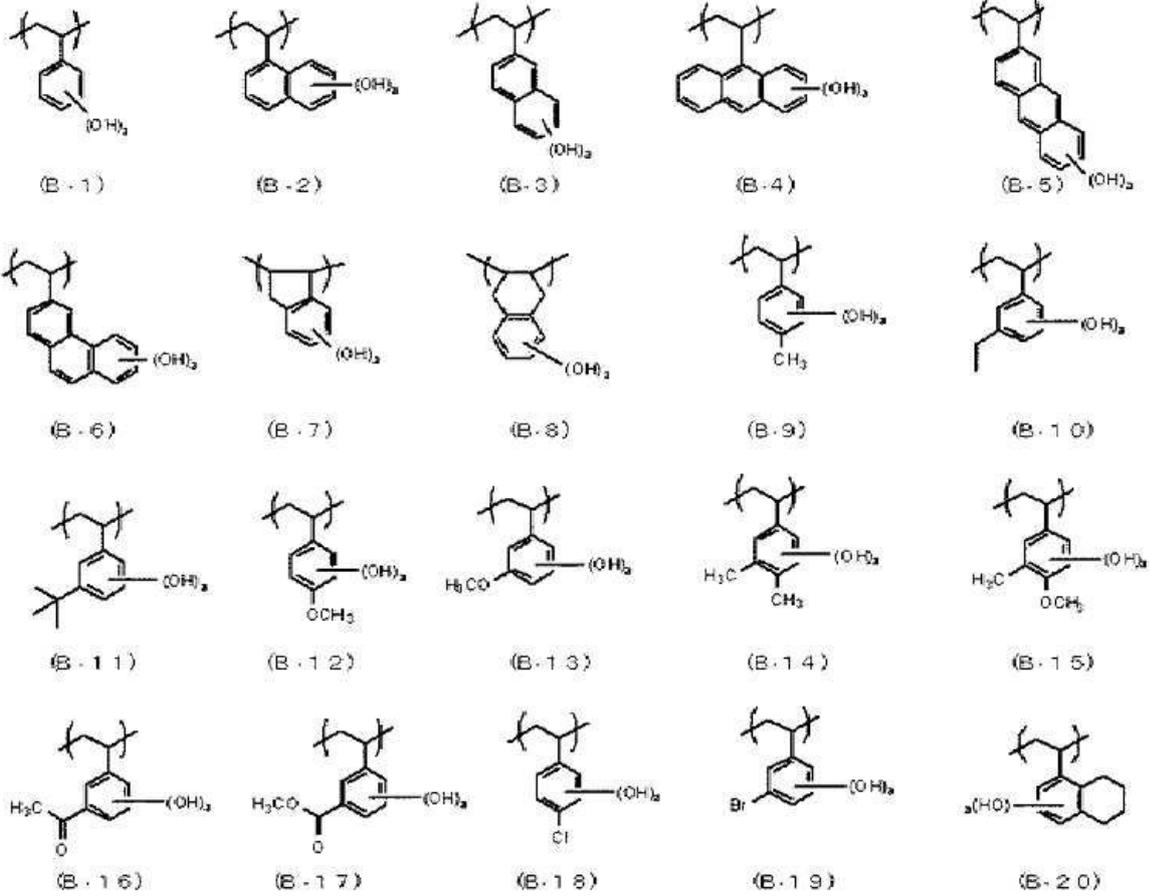
[0469] [화학식 30]



[0470]

[0471] [0136]

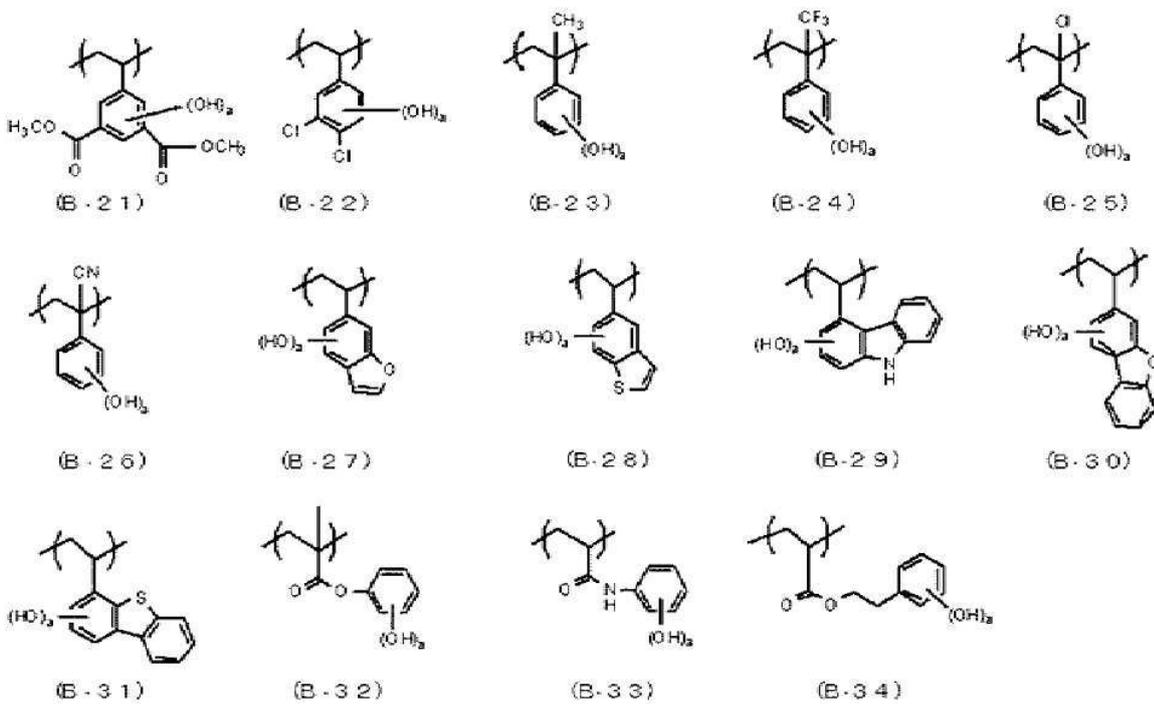
[0472] [화학식 31]



[0473]

[0474] [0137]

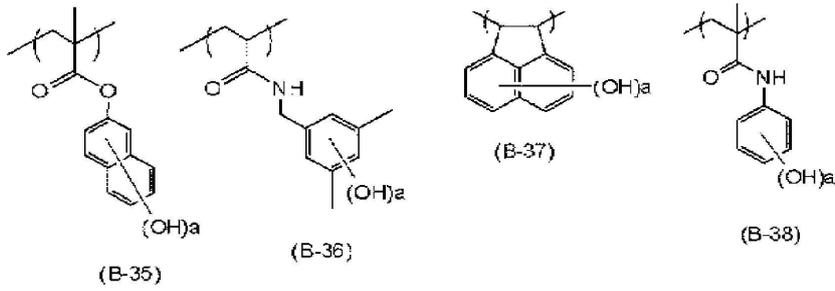
[0475] [화학식 32]



[0476]

[0477] [0138]

[0478] [화학식 33]



[0479]

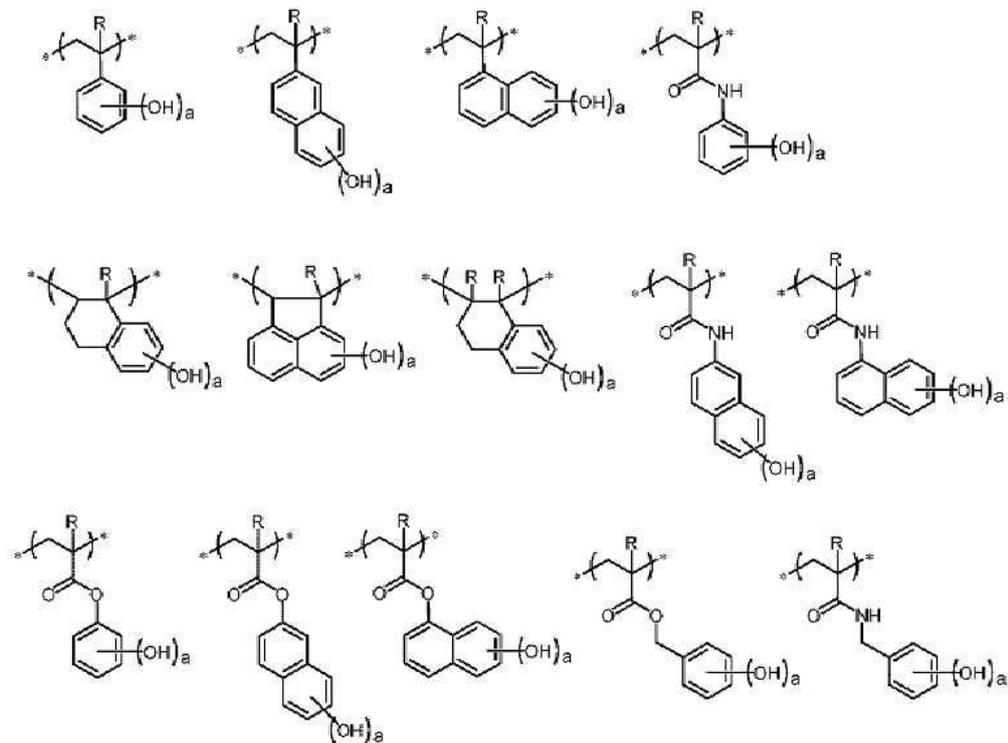
[0480]

[0481] 또한, 상기 반복 단위 중에서도, 이하에 구체적으로 기재하는 반복 단위가 바람직하다. 식 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, a는 2 또는 3을 나타낸다.

[0482]

[0483]

[화학식 34]

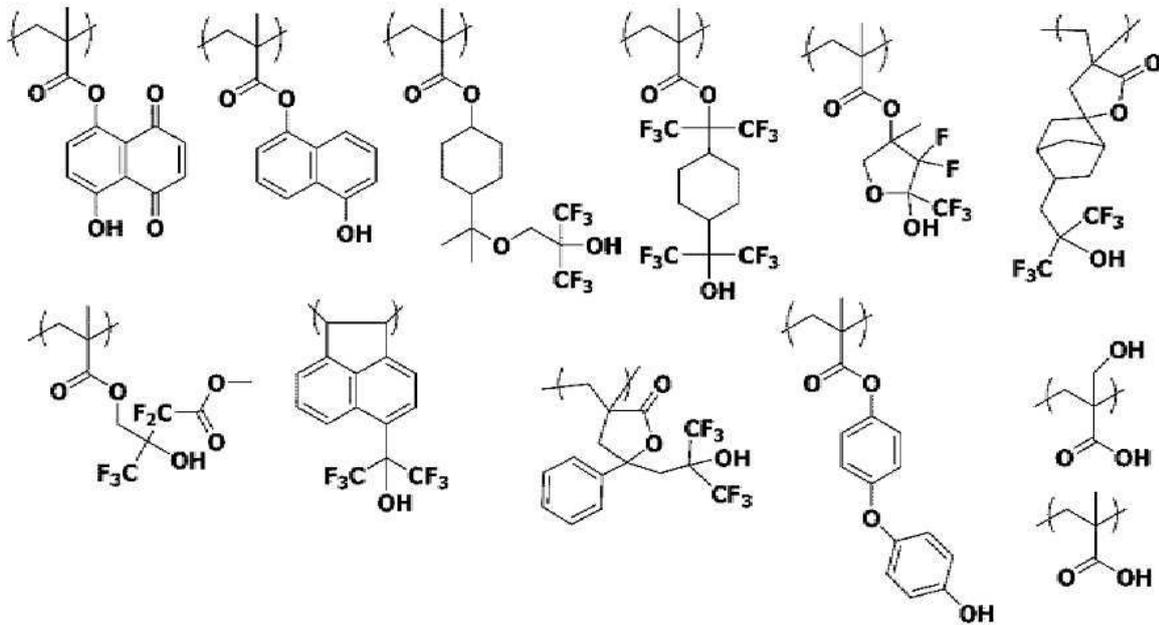


[0484]

[0485]

[0141]

[0486] [화학식 35]



[0487]

[0488] [0142]

[0489] 산기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 15몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 70몰% 이하가 바람직하고, 65몰% 이하가 보다 바람직하며, 60몰% 이하가 더 바람직하다.

[0490] [0143]

[0491] (산분해성기 및 산기 중 어느 것도 갖지 않고, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위)

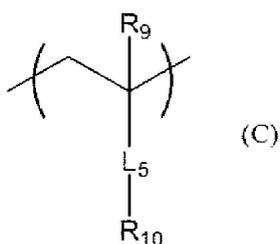
[0492] 수지 (A)는, 상술한 <산분해성기를 갖는 반복 단위> 및 <산기를 갖는 반복 단위>와는 별개로, 산분해성기 및 산기 중 어느 것도 갖지 않고, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위(이하, 단위 X라고도 한다.)를 갖고 있어도 된다. 또, 여기에서 말하는 <산분해성기 및 산기 중 어느 것도 갖지 않고, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위>는, 후술하는 <락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>, 및 <광산발생기를 갖는 반복 단위> 등의, A군에 속하는 다른 종류의 반복 단위와는 상이한 것이 바람직하다.

[0493] [0144]

[0494] 단위 X로서는, 식 (C)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0495] [0145]

[0496] [화학식 36]



[0497]

[0498] [0146]

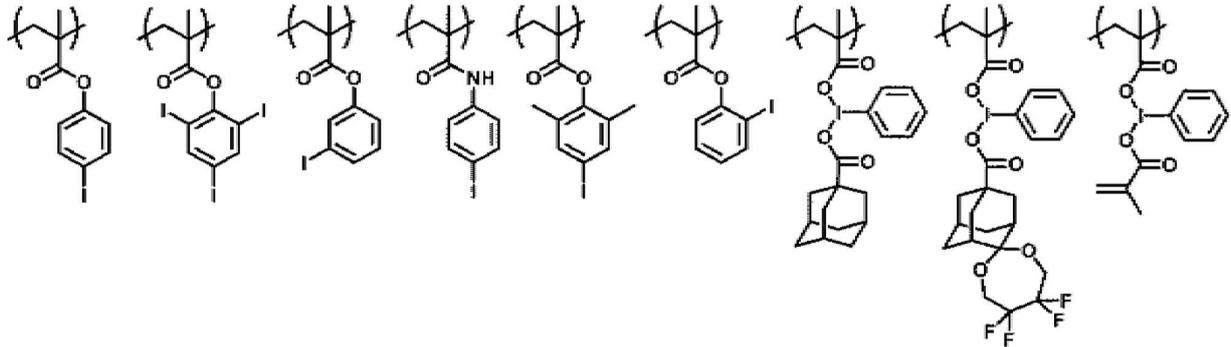
[0499] L₅는, 단결합, 또는 에스터기를 나타낸다. R₉는, 수소 원자, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다. R₁₀은, 수소 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 이들을 조합한 기를 나타낸다.

[0500] [0147]

[0501] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0502] [0148]

[0503] [화학식 37]



[0504]

[0505] [0149]

[0506] 단위 X의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 0몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하며, 10몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 50몰% 이하가 바람직하고, 45몰% 이하가 보다 바람직하며, 40몰% 이하가 더 바람직하다.

[0507] [0150]

[0508] 수지 (A)의 반복 단위 중, 불소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자 중 적어도 1개를 포함하는 반복 단위의 합계 함유량은, 수지 (A)의 전체 반복 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하고, 40몰% 이상이 특히 바람직하다. 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 수지 (A)의 전체 반복 단위에 대하여, 100몰% 이하이다.

[0509] 또한, 불소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자 중 적어도 1개를 포함하는 반복 단위로서는, 예를 들면, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고, 또한, 산분해성기를 갖는 반복 단위, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 가지며, 또한, 산기를 갖는 반복 단위, 및 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 들 수 있다.

[0510] [0151]

[0511] (락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위)

[0512] 수지 (A)는, 락톤기, 설통기, 및 카보네이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 반복 단위 (이하, "단위 Y"라고도 한다.)를 갖고 있어도 된다.

[0513] 단위 Y는, 수산기, 및 헥사플루오로프로판올기 등의 산기를 갖지 않는 것도 바람직하다.

[0514] [0152]

[0515] 락톤기 또는 설통기로서는, 락톤 구조 또는 설통 구조를 갖고 있으면 된다. 락톤 구조 또는 설통 구조는, 5~7원환 락톤 구조 또는 5~7원환 설통 구조가 바람직하다. 그중에서도, 바이사이클로 구조 혹은 스파이로 구조를 형성하는 형태로 5~7원환 락톤 구조에 다른 환 구조가 축환되어 있는 것, 또는 바이사이클로구조 혹은 스파이로 구조를 형성하는 형태로 5~7원환 설통 구조에 다른 환 구조가 축환되어 있는 것이 보다 바람직하다.

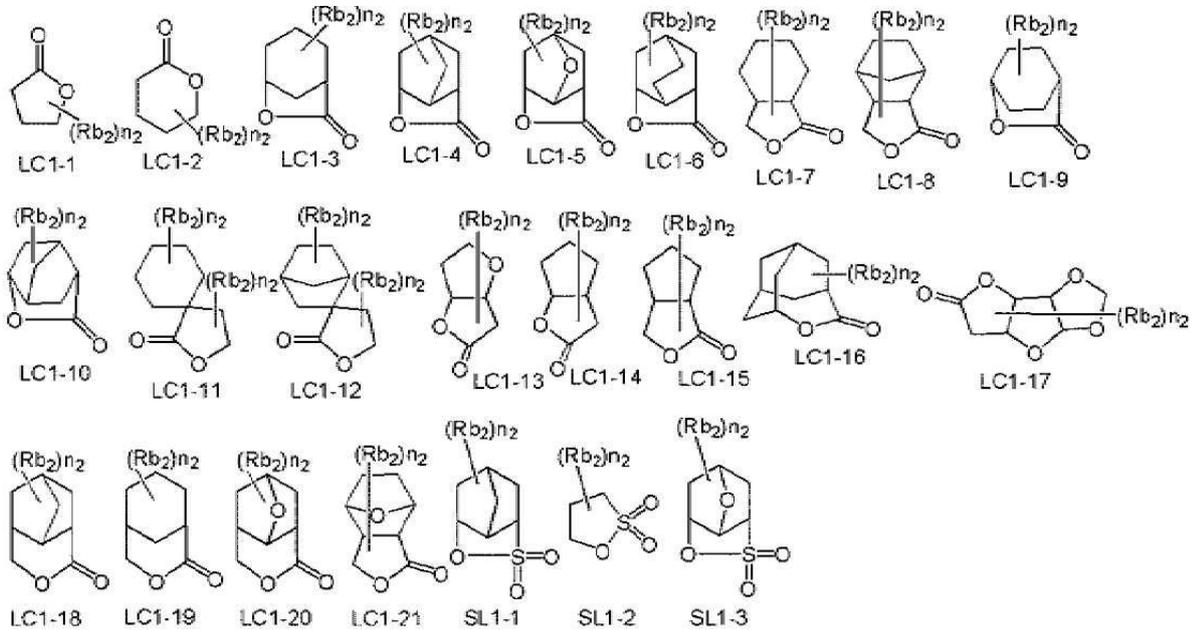
[0516] 수지 (A)는, 하기 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 1개로 나타나는 락톤 구조, 또는 하기 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 1개로 나타나는 설통 구조의 환원 원자로부터, 수소 원자를 1개 이상 제거하여 이루어지는 락톤기 또는 설통

톤기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0517] 또, 락톤기 또는 실톤기가 주쇄에 직접 결합되어 있어도 된다. 예를 들면, 락톤기 또는 실톤기의 환원 원자가, 수지 (A)의 주쇄를 구성해도 된다.

[0518] [0153]

[0519] [화학식 38]



[0520]

[0521] [0154]

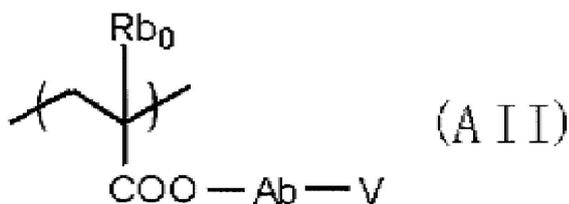
[0522] 상기 락톤 구조 또는 실톤 구조는, 치환기 (Rb_2)를 갖고 있어도 된다. 바람직한 치환기 (Rb_2)로서는, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 4~7의 사이클로알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알콕시카보닐기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 및 산분해성기를 들 수 있다. n_2 는, 0~4의 정수를 나타낸다. n_2 가 2 이상일 때, 복수 존재하는 Rb_2 는, 상이해도 되고, 또, 복수 존재하는 Rb_2 끼리가 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0523] [0155]

[0524] 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 1개로 나타나는 락톤 구조, 또는 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 1개로 나타나는 실톤 구조를 포함하는 기를 갖는 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기 식 (AII)로 나타나는 반복 단위를 들 수 있다.

[0525] [0156]

[0526] [화학식 39]



[0527]

[0528] [0157]

[0529] 식 (AII) 중, Rb_0 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. Rb_0 의 알킬기가 갖고 있어도 되는 바람직한 치환기로서는, 수산기, 및 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0530] Rb_0 의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있다. Rb_0 은, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0531] Ab 는, 단결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환식 탄화 수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, 에스터기, 카보닐기, 카복실기, 또는 이들을 조합한 2가의 기를 나타낸다. 그중에서도, Ab 로서는, 단결합, 또는 $-Ab_1-CO_2-$ 로 나타나는 연결기가 바람직하다. Ab_1 은, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬렌기, 또는 단환 혹은 다환의 사이클로알킬렌기이며, 메틸렌기, 에틸렌기, 사이클로헥실렌기, 아다만틸렌기, 또는 노보닐렌기가 바람직하다.

[0532] V 는, 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 1개로 나타나는 락톤 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기, 또는 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 1개로 나타나는 설통 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기를 나타낸다.

[0533] [0158]

[0534] 락톤기 또는 설통기를 갖는 반복 단위에, 광학 이성체가 존재하는 경우, 어느 광학 이성체를 이용해도 된다. 또, 1종의 광학 이성체를 단독으로 이용해도 되고, 복수의 광학 이성체를 혼합하여 이용해도 된다. 1종의 광학 이성체를 주로 이용하는 경우, 그 광학 순도(ee)는 90 이상이 바람직하고, 95 이상이 보다 바람직하다.

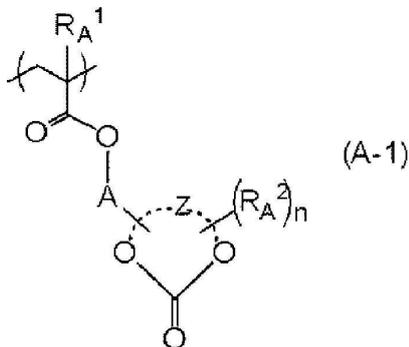
[0535] [0159]

[0536] 카보네이트기로서는, 환상 탄산 에스터기가 바람직하다.

[0537] 환상 탄산 에스터기를 갖는 반복 단위로서는, 하기 식 (A-1)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0538] [0160]

[0539] [화학식 40]



[0540]

[0541] [0161]

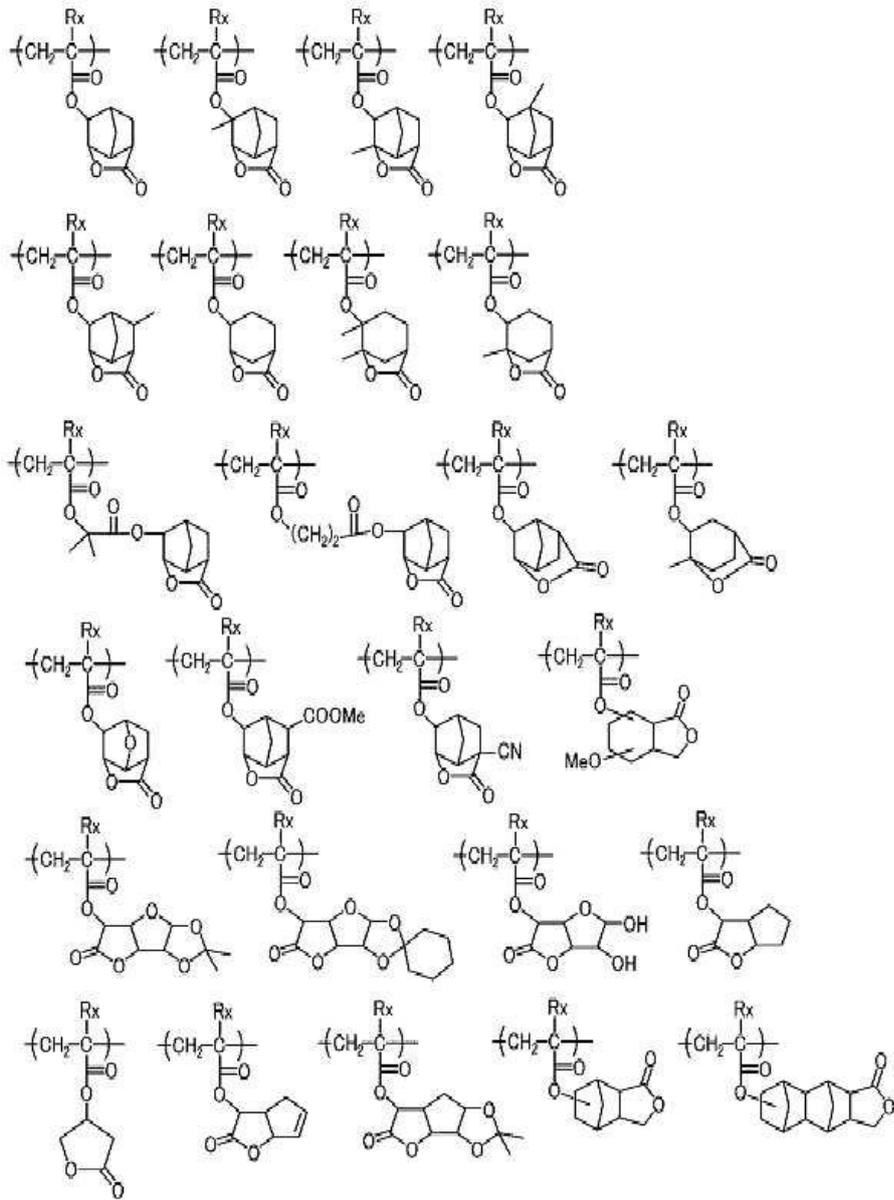
[0542] 식 (A-1) 중, R_A^1 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 1가의 유기기(바람직하게는 메틸기)를 나타낸다. n 은 0 이상의 정수를 나타낸다. R_A^2 는, 치환기를 나타낸다. n 이 2 이상인 경우, 복수 존재하는 R_A^2 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. A 는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 상기 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환식 탄화 수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, 에스터기, 카보닐기, 카복실기, 또는 이들을 조합한 2가의 기가 바람직하다. Z 는, 식 중의 $-O-CO-O-$ 로 나타나는 기와 함께 단환 또는 다환을 형성하는 원자단을 나타낸다.

[0543] [0162]

[0544] 단위 Y 를 이하에 예시한다. 식 중, R_x 는, 수소 원자, $-CH_3$, $-CH_2OH$, 또는 $-CF_3$ 을 나타낸다.

[0545] [0163]

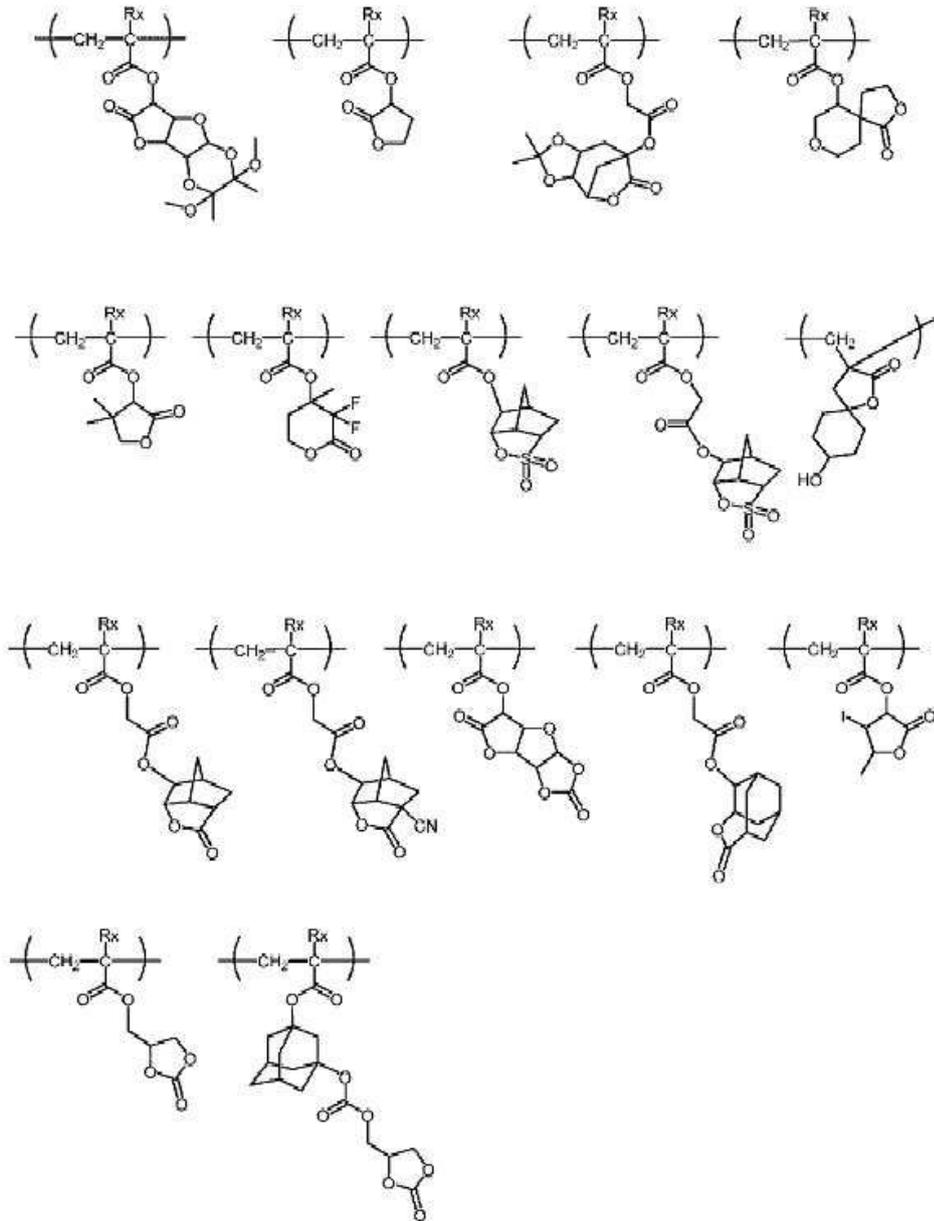
[0546] [화학식 41]



[0547]

[0548] [0164]

[0549] [화학식 42]



[0550]

[0551] [0165]

[0552] 단위 Y의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 85몰% 이하가 바람직하고, 80몰% 이하가 보다 바람직하며, 70몰% 이하가 더 바람직하고, 60몰% 이하가 특히 바람직하다.

[0553] [0166]

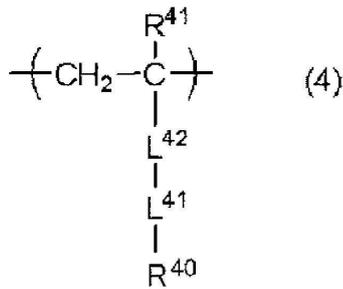
[0554] (광산발생기를 갖는 반복 단위)

[0555] 수지 (A)는, 상기 이외의 반복 단위로서, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 기(이하, "광산 발생기"라고도 한다)를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0556] 광산발생기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 들 수 있다.

[0557] [0167]

[0558] [화학식 43]



[0559]

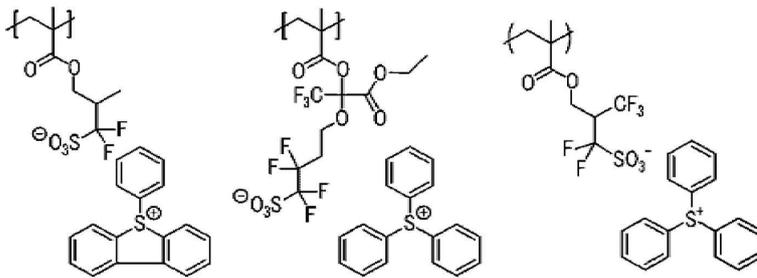
[0560] [0168]

[0561] R⁴¹은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. L⁴¹은, 단결합, 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L⁴²는, 2가의 연결기를 나타낸다. R⁴⁰은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 측쇄에 산을 발생시키는 구조 부위를 나타낸다.

[0562] 광산발생기를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0563] [0169]

[0564] [화학식 44]



[0565]

[0566] [0170]

[0567] 그 외에, 식 (4)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-041327호의 단락 [0094]~[0105]에 기재된 반복 단위, 및 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0094]에 기재된 반복 단위를 들 수 있다.

[0568] [0171]

[0569] 광산발생기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 40몰% 이하가 바람직하고, 35몰% 이하가 보다 바람직하며, 30몰% 이하가 더 바람직하다.

[0570] [0172]

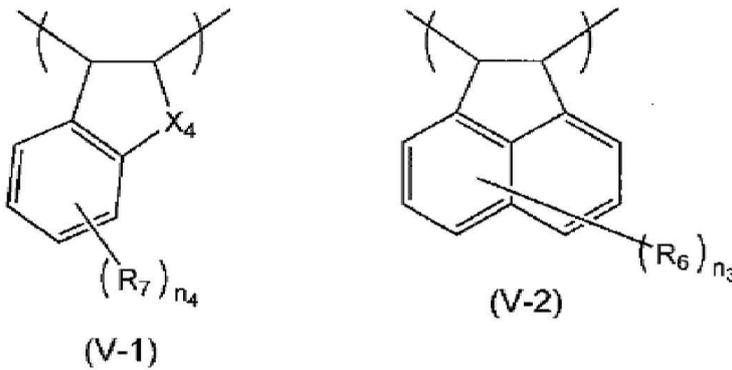
[0571] (식 (V-1) 또는 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위)

[0572] 수지 (A)는, 하기 식 (V-1), 또는 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0573] 하기 식 (V-1), 및 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위는 상술한 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0574] [0173]

[0575] [화학식 45]



[0576]

[0577] [0174]

[0578] 식 중,

[0579] R_6 및 R_7 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 할로젠 원자, 에스터기(-OCOR 또는 -COOR: R은 탄소수 1~6의 알킬기 또는 불소화 알킬기), 또는 카복실기를 나타낸다. 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상의 알킬기가 바람직하다.

[0580] n_3 은, 0~6의 정수를 나타낸다.

[0581] n_4 는, 0~4의 정수를 나타낸다.

[0582] X^4 는, 메틸렌기, 산소 원자, 또는 황 원자이다.

[0583] 식 (V-1) 또는 (V-2)로 나타나는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0584] 식 (V-1) 또는 (V-2)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0100]에 기재된 반복 단위를 들 수 있다.

[0585] [0175]

[0586] (주쇄의 운동성을 저하시키기 위한 반복 단위)

[0587] 수지 (A)는, 발생산의 과잉된 확산 또는 현상 시의 패턴 붕괴를 억제할 수 있는 점에서, 유리 전이 온도(T_g)가 높은 편이 바람직하다. T_g 는, 90°C보다 큰 것이 바람직하고, 100°C보다 큰 것이 보다 바람직하며, 110°C보다 큰 것이 더 바람직하고, 125°C보다 큰 것이 특히 바람직하다. 또한, 현상액에 대한 용해 속도가 우수한 점에서, T_g 는 400°C 이하가 바람직하고, 350°C 이하가 보다 바람직하다.

[0588] 또한, 본 명세서에 있어서, 수지 (A) 등의 폴리머의 유리 전이 온도(T_g)(이하 "반복 단위의 T_g ")는, 이하의 방법으로 산출한다. 먼저, 폴리머 중에 포함되는 각 반복 단위만으로 이루어지는 호모폴리머의 T_g 를, Bicerano법에 의하여 각각 산출한다. 다음으로, 폴리머 중의 전체 반복 단위에 대한, 각 반복 단위의 질량 비율(%)을 산출한다. 다음으로, Fox의 식(Materials Letters 62(2008) 3152 등에 기재)을 이용하여 각 질량 비율에 있어서의 T_g 를 산출하고, 그들을 총합하여, 폴리머의 T_g (°C)로 한다.

[0589] Bicerano법은, Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York(1993)에 기재되어 있다. 또, Bicerano법에 따른 T_g 의 산출은, 폴리머의 물성 개선 소프트웨어 MDL Polymer(MDL Information Systems, Inc.)를 이용하여 행할 수 있다.

[0590] [0176]

[0591] 수지 (A)의 T_g 를 크게 하기(바람직하게는, T_g 를 90°C 초과로 하기) 위해서는, 수지 (A)의 주쇄의 운동성을 저하시키는 것이 바람직하다. 수지 (A)의 주쇄의 운동성을 저하시키는 방법은, 이하의 (a)~(e)의 방법을 들 수 있다. (a) 주쇄에 대한 벌키한 치환기의 도입 (b) 주쇄에 대한 복수의 치환기의 도입 (c) 주쇄 근방에 대한 수지 (A) 간의 상호 작용을 유발하는 치환기의 도입 (d) 환상 구조에서의 주쇄 형성 (e) 주쇄에 대한 환상 구조의

연결

[0592] 또한, 수지 (A)는, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

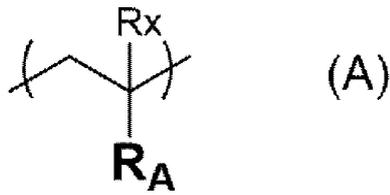
[0593] 또한, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위의 종류는 특별히 제한되지 않고, Bicerano법에 의하여 산출되는 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상인 반복 단위이면 된다. 또한, 후술하는 식 (A)~식 (E)로 나타나는 반복 단위 중의 관능기의 종류에 따라서는, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위에 해당한다.

[0594] [0177]

[0595] 상기 (a)의 구체적인 달성 수단 일례로서는, 수지 (A)에 식 (A)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0596] [0178]

[0597] [화학식 46]



[0598]

[0599] [0179]

[0600] 식 (A), RA는, 다환 구조를 포함하는 기를 나타낸다. Rx는, 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기를 나타낸다. 다환 구조를 포함하는 기관, 복수의 환 구조를 포함하는 기이며, 복수의 환 구조는 축합되어 있어도 되고, 축합되어 있지 않아도 된다.

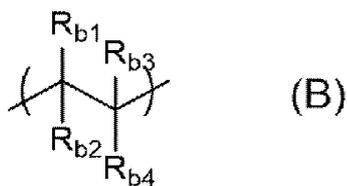
[0601] 식 (A)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0107]~[0119]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0602] [0180]

[0603] 상기 (b)의 구체적인 달성 수단 일례로서는, 수지 (A)에 식 (B)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0604] [0181]

[0605] [화학식 47]



[0606]

[0607] [0182]

[0608] 식 (B) 중, Rb1~Rb4는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타내고, Rb1~Rb4 중 적어도 2개 이상이 유기기를 나타낸다.

[0609] 또, 유기기 중 적어도 1개가, 반복 단위 중의 주쇄에 직접 환 구조가 연결되어 있는 기인 경우, 다른 유기기의 종류는 특별히 제한되지 않는다.

[0610] 또, 유기기 중 어느 것도 반복 단위 중의 주쇄에 직접 환 구조가 연결되어 있는 기가 아닌 경우, 유기기 중 적어도 2개 이상은, 수소 원자를 제외한 구성 원자의 수가 3개 이상인 치환기이다.

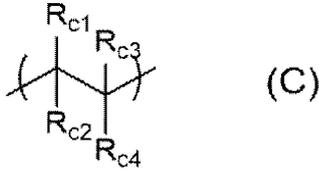
[0611] 식 (B)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0113]~[0115]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0612] [0183]

[0613] 상기 (c)의 구체적인 달성 수단 일례로서는, 수지 (A)에 식 (C)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0614] [0184]

[0615] [화학식 48]



[0616]

[0617] [0185]

[0618] 식 (C) 중, R_{c1}~R_{c4}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타내고, R_{c1}~R_{c4} 중 적어도 1개가, 주쇄 탄소로부터 원자수 3 이내에 수소 결합성의 수소 원자를 포함하는 기이다. 그중에서도, 수지 (A)의 주쇄 간의 상호작용을 유발하는 데 있어서, 원자수 2 이내(보다 주쇄 근방 측)에 수소 결합성의 수소 원자를 갖는 것이 바람직하다.

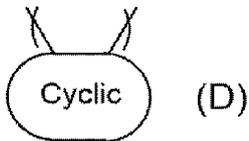
[0619] 식 (C)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0119]~[0121]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0620] [0186]

[0621] 상기 (d)의 구체적인 달성 수단 일례로서는, 수지 (A)에 식 (D)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0622] [0187]

[0623] [화학식 49]



[0624]

[0625] [0188]

[0626] 식 (D) 중, "cyclic"은, 환상 구조로 주쇄를 형성하고 있는 기를 나타낸다. 환의 구성 원자수는 특별히 제한되지 않는다.

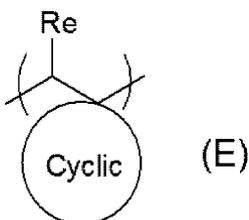
[0627] 식 (D)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0126]~[0127]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0628] [0189]

[0629] 상기 (e)의 구체적인 달성 수단 일례로서는, 수지 (A)에 식 (E)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0630] [0190]

[0631] [화학식 50]

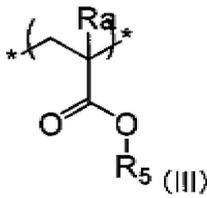


[0632]

[0633] [0191]

- [0634] 식 (E) 중, Re는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. 유기기로서는, 예를 들면, 치환기를 가져도 되는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 및 알켄일기를 들 수 있다.
- [0635] "cyclic"은, 주쇄의 탄소 원자를 포함하는 환상기이다. 환상기에 포함되는 원자수는 특별히 제한되지 않는다.
- [0636] 식 (E)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0131]~[0133]에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0637] [0192]
- [0638] (락톤기, 설통기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위)
- [0639] 수지 (A)는, 락톤기, 설통기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.
- [0640] 수지 (A)가 갖는 락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위로서는, 상술한 <락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>에서 설명한 반복 단위를 들 수 있다. 바람직한 함유량도 상술한 <락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>에서 설명한 바와 같다.
- [0641] [0193]
- [0642] 수지 (A)는, 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다. 이로써 기판 밀착성, 현상액 친화성이 향상된다.
- [0643] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 수산기 또는 사이아노기로 치환된 지환식 탄화 수소 구조를 갖는 반복 단위인 것이 바람직하다.
- [0644] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 산분해성을 갖지 않는 것이 바람직하다. 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위로서는, 일본 공개특허공보 2014-098921호의 단락 [0081]~[0084]에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0645] [0194]
- [0646] 수지 (A)는, 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.
- [0647] 알칼리 가용성기로서는, 카복실기, 설펜아미드기, 설펜일이미드기, 비스설펜일이미드기, 및 α 위가 전자 구인성기로 치환된 지방족 알코올(예를 들면, 헥사플루오로아이소프로판올기)을 들 수 있고, 카복실기가 바람직하다. 수지 (A)가 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 포함함으로써, 콘택트 홀 용도에서의 해상성이 증가한다. 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위로서는, 일본 공개특허공보 2014-098921호의 단락 [0085] 및 [0086]에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0648] [0195]
- [0649] (지환식 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위)
- [0650] 수지 (A)는, 지환식 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위를 가져도 된다. 이로써 액침 노광 시에 레지스트막으로부터 액침액으로의 저분자 성분의 용출을 저감시킬 수 있다. 이와 같은 반복 단위로서, 예를 들면, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 다이아만틸(메트)아크릴레이트, 트라이사이클로데칸일(메트)아크릴레이트, 또는 사이클로헥실(메트)아크릴레이트 유래의 반복 단위를 들 수 있다.
- [0651] [0196]
- [0652] (수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위)
- [0653] 수지 (A)는, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.
- [0654] [0197]

[0655] [화학식 51]



[0656]

[0657] [0198]

[0658] 식 (III) 중, R₅는 적어도 1개의 환상 구조를 갖고, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는 탄화 수소기를 나타낸다.

[0659] Ra는 수소 원자, 알킬기 또는 -CH₂-O-Ra₂기를 나타낸다. 식 중, Ra₂는, 수소 원자, 알킬기 또는 아실기를 나타낸다.

[0660] 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위로서는, 일본 공개특허공보 2014-098921호의 단락 [0087]~[0094]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0661] [0199]

[0662] (그 외의 반복 단위)

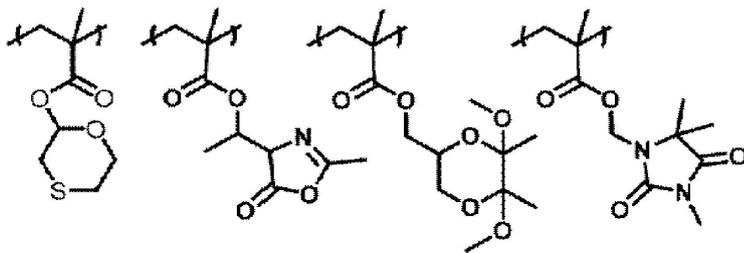
[0663] 수지 (A)는, 상술한 반복 단위 이외의 반복 단위를 더 가져도 된다.

[0664] 예를 들면 수지 (A)는, 옥사싸이에인환기를 갖는 반복 단위, 옥사졸론환기를 갖는 반복 단위, 다이옥세인환기를 갖는 반복 단위, 및 하이단토인환기를 갖는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0665] 이와 같은 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0666] [0200]

[0667] [화학식 52]



[0668]

[0669] [0201]

[0670] 수지 (A)는, 상기의 반복 구조 단위 이외에, 드라이 예칭 내성, 표준 현상액 적성, 기관 밀착성, 레지스트 프로파일, 해상성, 내열성, 및 감도 등을 조절할 목적으로 다양한 반복 구조 단위를 갖고 있어도 된다.

[0671] [0202]

[0672] 수지 (A)로서는, (특히, 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우) 반복 단위 전부가, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물에서 유래하는 반복 단위로 구성되는 것이 바람직하다. 특히, 반복 단위 전부가 (메트)아크릴레이트계 반복 단위로 구성되는 것도 바람직하다. 이 경우, 반복 단위 전부가 메타크릴레이트계 반복 단위인 것, 반복 단위 전부가 아크릴레이트계 반복 단위인 것, 반복 단위 전부가 메타크릴레이트계 반복 단위와 아크릴레이트계 반복 단위에 의한 것 중 어느 것도 이용할 수 있고, 아크릴레이트계 반복 단위가 전체 반복 단위의 50몰% 이하인 것이 바람직하다.

[0673] [0203]

[0674] 수지 (A)는, 통상의 방법에 따라(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다.

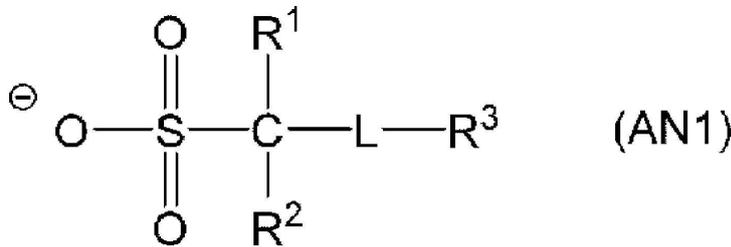
- [0675] GPC법에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서, 수지 (A)의 중량 평균 분자량은, 30,000 이하가 바람직하고, 1,000~30,000이 보다 바람직하며, 3,000~30,000이 더 바람직하고, 5,000~15,000이 특히 바람직하다.
- [0676] 수지 (A)의 분산도(분자량 분포)는, 1~5가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하며, 1.2~3.0이 더 바람직하고, 1.2~2.0이 특히 바람직하다. 분산도가 작은 것일수록, 해상도, 및 레지스트 형상이 보다 우수하고, 또한, 레지스트 패턴의 측벽이 보다 매끄러우며, 러프니스성도 보다 우수하다.
- [0677] [0204]
- [0678] 본 발명의 조성물에 있어서, 수지 (A)의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 10.0~99.5질량%가 바람직하고, 35.0~99.0질량%가 보다 바람직하며, 40.0~98.0질량%가 더 바람직하고, 60.0~90.0질량%가 특히 바람직하다.
- [0679] 수지 (A)는, 1종으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다.
- [0680] [0205]
- [0681] <광산발생제 (B)>
- [0682] 본 발명의 조성물은, 상술한 일반식 (S1)로 나타나는 화합물에 대하여, 광산발생제 (B)를 포함하고 있어도 된다.
- [0683] 광산발생제 (B)는, 저분자 화합물의 형태여도 되고, 중합체(예를 들면, 수지 (A))의 일부에 도입된 형태여도 된다. 또, 저분자 화합물의 형태와 중합체(예를 들면, 수지 (A))의 일부에 도입된 형태를 병용해도 된다.
- [0684] 광산발생제 (B)가, 저분자 화합물의 형태인 경우, 광산발생제의 분자량은 3000 이하가 바람직하고, 2000 이하가 보다 바람직하며, 1000 이하가 더 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않지만, 100 이상이 바람직하다.
- [0685] 광산발생제 (B)가, 중합체의 일부에 도입된 형태인 경우, 수지 (A)의 일부에 도입되어도 되고, 수지 (A)와는 상이한 수지에 도입되어도 된다.
- [0686] 본 발명에 있어서, 광산발생제 (B)는, 저분자 화합물의 형태인 것이 바람직하다.
- [0687] [0206]
- [0688] 광산발생제 (B)로서는, 예를 들면, $M^+ X^-$ 로 나타나는 화합물(오늄염)을 들 수 있고, 노광에 의하여 유기산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0689] 상기 유기산으로서, 예를 들면, 설펜산(지방족 설펜산, 방향족 설펜산, 및 캄페설펜산 등), 카복실산(지방족 카복실산, 방향족 카복실산, 및 아랄킬카복실산 등), 카보닐설펜일이미드산, 비스(알킬설펜일)이미드산, 및 트리스(알킬설펜일)메타이드산을 들 수 있다.
- [0690] [0207]
- [0691] $M^+ X^-$ 로 나타나는 화합물에 있어서, M^+ 은, 유기 양이온을 나타낸다. 상기 유기 양이온의 구체예 및 바람직한 범위는, 상술한 일반식 (S1) 중의 M^+ 이 나타내는 유기 양이온과 동일하다.
- [0692] [0208]
- [0693] $M^+ X^-$ 로 나타나는 화합물에 있어서, X^- 는, 유기 음이온을 나타낸다.
- [0694] 유기 음이온으로서, 특별히 제한되지 않고, 1 또는 2가 이상의 유기 음이온을 들 수 있다.
- [0695] 유기 음이온으로서, 구핵 반응을 일으키는 능력이 현저하게 낮은 음이온이 바람직하고, 비구핵성 음이온이 보다 바람직하다.
- [0696] [0209]
- [0697] 비구핵성 음이온으로서, 예를 들면, 설펜산 음이온(지방족 설펜산 음이온, 방향족 설펜산 음이온, 및 캄페설펜산 음이온 등), 카복실산 음이온(지방족 카복실산 음이온, 방향족 카복실산 음이온, 및 아랄킬카복실산 음이온 등), 설펜일이미드 음이온, 비스(알킬설펜일)이미드 음이온, 및 트리스(알킬설펜일)메타이드 음이온을 들 수 있다.

- [0698] [0210]
- [0699] 지방족 설펜산 음이온 및 지방족 카복실산 음이온에 있어서의 지방족 부위는, 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기여도 되고, 사이클로알킬기여도 되며, 탄소수 1~30의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기, 또는, 탄소수 3~30의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0700] 상기 알킬기는, 예를 들면, 플루오로알킬기(불소 원자 이외의 치환기를 갖고 있어도 된다. 퍼플루오로알킬기여도 된다)여도 된다.
- [0701] [0211]
- [0702] 방향족 설펜산 음이온 및 방향족 카복실산 음이온에 있어서의 아릴기로서는, 탄소수 6~14의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 톨릴기, 및, 나프틸기를 들 수 있다.
- [0703] [0212]
- [0704] 상기에서 든 알킬기, 사이클로알킬기, 및, 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 나이트로기, 불소 원자 및 염소 원자 등의 할로젠 원자, 카복실기, 수산기, 아미노기, 사이아노기, 알콕시기(탄소수 1~15가 바람직하다), 알킬기(탄소수 1~10이 바람직하다), 사이클로알킬기(탄소수 3~15가 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~14가 바람직하다), 알콕시카보닐기(탄소수 2~7이 바람직하다), 아실기(탄소수 2~12가 바람직하다), 알콕시카보닐옥시기(탄소수 2~7이 바람직하다), 알킬싸이오기(탄소수 1~15가 바람직하다), 알킬설펜일기(탄소수 1~15가 바람직하다), 알킬이미노설펜일기(탄소수 1~15가 바람직하다), 및, 아릴옥시설펜일기(탄소수 6~20이 바람직하다)를 들 수 있다.
- [0705] [0213]
- [0706] 아랄킬카복실산 음이온에 있어서의 아랄킬기로서는, 탄소수 7~14의 아랄킬기가 바람직하다.
- [0707] 탄소수 7~14의 아랄킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 펜에틸기, 나프틸메틸기, 나프틸에틸기, 및, 나프틸뷰틸기를 들 수 있다.
- [0708] [0214]
- [0709] 설펜일이미드 음이온으로서, 예를 들면, 사카린 음이온을 들 수 있다.
- [0710] [0215]
- [0711] 비스(알킬설펜일)이미드 음이온, 및, 트리스(알킬설펜일)메타이드 음이온에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다. 이들 알킬기의 치환기로서는, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 알킬기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 알킬옥시설펜일기, 아릴옥시설펜일기, 및, 사이클로알킬아릴옥시설펜일기를 들 수 있고, 불소 원자 또는 불소 원자로 치환된 알킬기가 바람직하다.
- [0712] 또, 비스(알킬설펜일)이미드 음이온에 있어서의 알킬기는, 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 이로써, 산강도가 증가한다.
- [0713] [0216]
- [0714] 그 외의 비구핵성 음이온으로서, 예를 들면, 불소화 인(예를 들면, PF_6^-), 불소화 붕소(예를 들면, BF_4^-), 및, 불소화 안티모니(예를 들면, SbF_6^-)를 들 수 있다.
- [0715] [0217]
- [0716] 비구핵성 음이온으로서, 설펜산의 적어도 α위가 불소 원자로 치환된 지방족 설펜산 음이온, 불소 원자 혹은 불소 원자를 갖는 기로 치환된 방향족 설펜산 음이온, 알킬기가 불소 원자로 치환된 비스(알킬설펜일)이미드 음이온, 또는, 알킬기가 불소 원자로 치환된 트리스(알킬설펜일)메타이드 음이온이 바람직하다. 그중에서도, 퍼플루오로 지방족 설펜산 음이온(탄소수 4~8이 바람직하다), 또는, 불소 원자를 갖는 벤젠설펜산 음이온이 보다 바람직하며, 노나플루오로뷰테인설펜산 음이온, 퍼플루오로옥테인설펜산 음이온, 펜타플루오로벤젠설펜산 음이온, 또는, 3,5-비스(트라이플루오로메틸)벤젠설펜산 음이온이 더 바람직하다.
- [0717] [0218]

[0718] 비구형 음이온으로서, 하기 식 (AN1)로 나타나는 음이온도 바람직하다.

[0719] [0219]

[0720] [화학식 53]



[0721]

[0722] [0220]

[0723] 식 (AN1) 중, R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환기를 나타낸다.

[0724] 치환기는 특별히 제한되지 않지만, 전자 구인성기가 아닌 기가 바람직하다. 전자 구인성기가 아닌 기로서는, 예를 들면, 탄화 수소기, 수산기, 옥시 탄화 수소기, 옥시카보닐 탄화 수소기, 아미노기, 탄화 수소 치환 아미노기, 및, 탄화 수소 치환 아마이드기를 들 수 있다.

[0725] 또, 전자 구인성기가 아닌 기로서는, 각각 독립적으로, -R', -OH, -OR', -OCOR', -NH₂, -NR'₂, -NHR', 또는, -NHCOR'이 바람직하다. R'은, 1가의 탄화 수소기이다.

[0726] [0221]

[0727] 상기 R'로 나타나는 1가의 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 및 뷰틸기 등의 알킬기; 에틸기, 프로펜일기, 및 뷰텐일기 등의 알켄일기; 에타인일기, 프로파인일기, 및 뷰타인일기 등의 알카인일기 등의 1가의 직쇄상 또는 분기쇄상의 탄화 수소기; 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기, 및 아다만틸기 등의 사이클로알킬기; 사이클로프로펜일기, 사이클로뷰텐일기, 사이클로펜텐일기, 및 노보넨일기 등의 사이클로알켄일기 등의 1가의 지환 탄화 수소기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트릴기, 및 메틸안트릴기 등의 아릴기; 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 나프틸메틸기, 및 안트릴메틸기 등의 아릴알킬기 등의 1가의 방향족 탄화 수소기를 들 수 있다.

[0728] 그중에서도, R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 탄화 수소기(사이클로알킬기가 바람직하다) 또는 수소 원자가 바람직하다.

[0729] [0222]

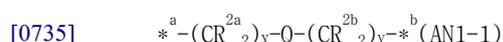
[0730] L은, 2가의 연결기를 나타낸다.

[0731] L이 복수 존재하는 경우, L은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0732] 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -O-CO-O-, -COO-, -CONH-, -CO-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, 알킬렌기(탄소수 1~6이 바람직하다), 사이클로알킬렌기(탄소수 3~15가 바람직하다), 알켄일렌기(탄소수 2~6이 바람직하다), 및, 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 그중에서도, 2가의 연결기로서는, -O-CO-O-, -COO-, -CONH-, -CO-, -O-, -SO₂-, -O-CO-O-알킬렌기-, -COO-알킬렌기-, 또는, -CONH-알킬렌기-가 바람직하고, -O-CO-O-, -O-CO-O-알킬렌기-, -COO-, -CONH-, -SO₂-, 또는, -COO-알킬렌기-가 보다 바람직하다.

[0733] [0223]

[0734] L로서는, 예를 들면, 하기 식 (AN1-1)로 나타나는 기가 바람직하다.



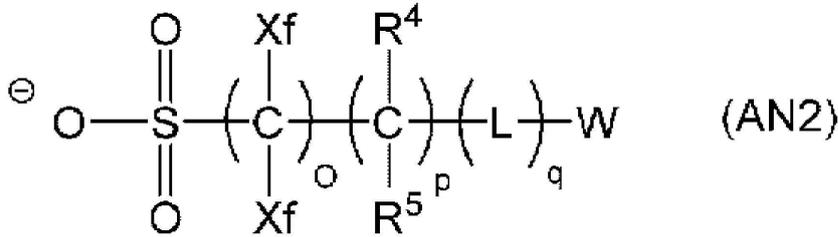
[0736] [0224]

- [0737] 식 (AN1-1) 중, *^a는, 식 (AN1)에 있어서의 R³과의 결합 위치를 나타낸다.
- [0738] *^b는, 식 (AN1)에 있어서의 -C(R¹)(R²)-와의 결합 위치를 나타낸다.
- [0739] X 및 Y는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수를 나타내고, 0~3의 정수가 바람직하다.
- [0740] R^{2a} 및 R^{2b}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.
- [0741] R^{2a} 및 R^{2b}가 각각 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는 R^{2a} 및 R^{2b}는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0742] 단, Y가 1 이상인 경우, 식 (AN1)에 있어서의 -C(R¹)(R²)-와 직접 결합하는 CR₂^{2b}에 있어서의 R^{2b}는, 불소 원자 이외이다.
- [0743] Q는, *^A-O-CO-O-*^B, *^A-CO-*^B, *^A-CO-O-*^B, *^A-O-CO-*^B, *^A-O-*^B, *^A-S-*^B, 또는, *^A-SO₂-*^B를 나타낸다.
- [0744] 단, 식 (AN1-1) 중의 X+Y가 1 이상, 또한, 식 (AN1-1) 중의 R^{2a} 및 R^{2b} 모두가 전부 수소 원자인 경우, Q는, *^A-O-CO-O-*^B, *^A-CO-*^B, *^A-O-CO-*^B, *^A-O-*^B, *^A-S-*^B, 또는, *^A-SO₂-*^B를 나타낸다.
- [0745] *^A는, 식 (AN1)에 있어서의 R³ 측의 결합 위치를 나타내고, *^B는, 식 (AN1)에 있어서의 -SO₃⁻ 측의 결합 위치를 나타낸다.
- [0746] [0225]
- [0747] 식 (AN1) 중, R³은, 유기기를 나타낸다.
- [0748] 상기 유기기는, 탄소 원자를 1 이상 갖고 있으면 특별히 제한은 없으며, 직쇄상의 기(예를 들면, 직쇄상의 알킬기)여도 되고, 분기쇄상의 기(예를 들면, t-뷰틸기 등의 분기쇄상의 알킬기)여도 되며, 환상의 기여도 된다. 상기 유기기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 상기 유기기는, 헤테로 원자(산소 원자, 황 원자, 및/또는, 질소 원자 등)를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다.
- [0749] [0226]
- [0750] 그중에서도, R³은, 환상 구조를 갖는 유기기인 것이 바람직하다. 상기 환상 구조는, 단환이어도 되고 다환이어도 되며, 치환기를 갖고 있어도 된다. 환상 구조를 포함하는 유기기에 있어서의 환은, 식 (AN1) 중의 L과 직접 결합하고 있는 것이 바람직하다.
- [0751] 상기 환상 구조를 갖는 유기기는, 예를 들면, 헤테로 원자(산소 원자, 황 원자, 및/또는, 질소 원자 등)를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 헤테로 원자는, 환상 구조를 형성하는 탄소 원자의 1개 이상과 치환되어 있어도 된다.
- [0752] 상기 환상 구조를 갖는 유기기는, 예를 들면, 환상 구조의 탄화 수소기, 락톤환기, 및, 설통환기가 바람직하다. 그중에서도, 상기 환상 구조를 갖는 유기기는, 환상 구조의 탄화 수소기가 바람직하다.
- [0753] 상기 환상 구조의 탄화 수소기는, 단환 또는 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 이들 기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0754] 상기 사이클로알킬기는, 단환(사이클로헥실기 등)이어도 되고 다환(아다만틸기 등)이어도 되며, 탄소수는 5~12가 바람직하다.
- [0755] 상기 락톤기 및 설통기로서는, 예를 들면, 상술한 식 (LC1-1)~(LC1-21)로 나타나는 구조, 및, 식 (SL1-1)~(SL1-3)으로 나타나는 구조 중 어느 1개에 있어서, 락톤 구조 또는 설통 구조를 구성하는 환원 원자로부터, 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기가 바람직하다.
- [0756] [0227]
- [0757] 비구형성 음이온으로서, 벤젠설포산 음이온이어도 되고, 분기쇄상의 알킬기 또는 사이클로알킬기에 의하여 치환된 벤젠설포산 음이온인 것이 바람직하다.

[0758] [0228]
 [0759] 비구형성 음이온으로서는, 하기 식 (AN2)로 나타나는 음이온도 바람직하다.

[0760] [0229]

[0761] [화학식 54]



[0762]

[0763] [0230]

[0764] 식 (AN2) 중, o는, 1~3의 정수를 나타낸다. p는, 0~10의 정수를 나타낸다. q는, 0~10의 정수를 나타낸다.

[0765] [0231]

[0766] Xf는, 수소 원자, 불소 원자, 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기, 또는 불소 원자를 갖지 않는 유기기를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. 또, 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기로서는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0767] Xf는, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF₃인 것이 보다 바람직하며, 쌍방의 Xf가 불소 원자인 것이 더 바람직하다.

[0768] [0232]

[0769] R⁴ 및 R⁵는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 또는, 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. R⁴ 및 R⁵가 복수 존재하는 경우, R⁴ 및 R⁵는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0770] R⁴ 및 R⁵로 나타나는 알킬기는, 탄소수 1~4가 바람직하다. 상기 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다. R₄ 및 R₅로서는, 수소 원자가 바람직하다.

[0771] [0233]

[0772] L은, 2개의 연결기를 나타낸다. L의 정의는, 식 (AN1) 중의 L과 동일한 의미이다.

[0773] [0234]

[0774] W는, 환상 구조를 포함하는 유기기를 나타낸다. 그중에서도, 환상의 유기기인 것이 바람직하다.

[0775] 환상의 유기기로서는, 예를 들면, 지환기, 아릴기, 및, 복소환기를 들 수 있다.

[0776] 지환기는, 단환이어도 되고, 다환이어도 된다. 단환의 지환기로서는, 예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 및, 사이클로옥틸기 등의 단환의 사이클로알킬기를 들 수 있다. 다환의 지환기로서는, 예를 들면, 노보닐기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기를 들 수 있다. 그중에서도, 노보닐기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 탄소수 7 이상의 벌키한 구조를 갖는 지환기가 바람직하다.

[0777] [0235]

[0778] 아릴기는, 단환 또는 다환이어도 된다. 상기 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 및, 안트릴기를 들 수 있다.

[0779] 복소환기는, 단환 또는 다환이어도 된다. 그중에서도, 다환의 복소환기인 경우, 보다 산의 확산을 억제할 수 있

다. 또, 복소환기는, 방향족성을 갖고 있어도 되고, 방향족성을 갖고 있지 않아도 된다. 방향족성을 갖고 있는 복소환으로서, 예를 들면, 퓨란환, 싸이오펜환, 벤조퓨란환, 벤조싸이오펜환, 다이벤조퓨란환, 다이벤조싸이오펜환, 및 피리딘환을 들 수 있다. 방향족성을 갖고 있지 않은 복소환으로서, 예를 들면, 테트라하이드로피란환, 락톤환, 설통환, 및, 데카하이드로아이소퀴놀린환을 들 수 있다. 복소환기에 있어서의 복소환으로서, 퓨란환, 싸이오펜환, 피리딘환, 또는, 데카하이드로아이소퀴놀린환이 바람직하다.

[0780] [0236]

[0781] 상기 환상의 유기기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 되고, 탄소수 1~12가 바람직하다), 사이클로알킬기(단환, 다환, 및, 스피이로환 중 어느 것이어도 되고, 탄소수 3~20이 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~14가 바람직하다), 수산기, 알콕시기, 에스터기, 아마이드기, 유레테인기, 유레이도기, 싸이오에터기, 설펜아마이드기, 및, 설펜산 에스터기를 들 수 있다. 또한, 환상의 유기기를 구성하는 탄소(환 형성에 기여하는 탄소)는 카보닐 탄소여도 된다.

[0782] [0237]

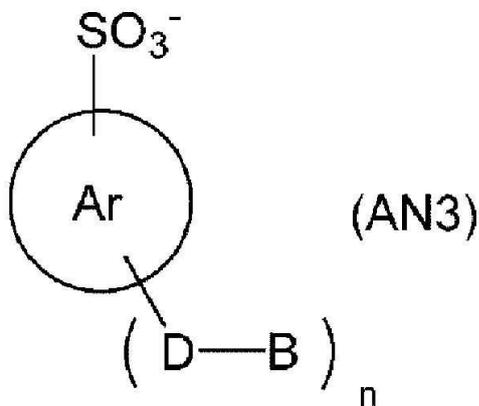
[0783] 식 (AN2)로 나타나는 음이온으로서, $SO_3^-CF_2-CH_2-OCO-(L)_{q'}-W$, $SO_3^-CF_2-CHF-CH_2-OCO-(L)_{q'}-W$, $SO_3^-CF_2-COO-(L)_{q'}-W$, $SO_3^-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-(L)_{q'}-W$, 또는, $SO_3^-CF_2-CH(CF_3)-OCO-(L)_{q'}-W$ 가 바람직하다. 여기에서, L, q 및 W는, 식 (AN2)와 동일하다. q'는, 0~10의 정수를 나타낸다.

[0784] [0238]

[0785] 비구형성 음이온으로서, 하기 식 (AN3)으로 나타나는 방향족 설펜산 음이온도 바람직하다.

[0786] [0239]

[0787] [화학식 55]



[0788]

[0789] [0240]

[0790] 식 (AN3) 중, Ar은, 아릴기(페닐기 등)를 나타내고, 설펜산 음이온, 및, -(D-B)기 이외의 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 더 가져도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 불소 원자 및 수산기를 들 수 있다.

[0791] n은, 0 이상의 정수를 나타낸다. n으로서, 1~4가 바람직하고, 2~3이 보다 바람직하며, 3이 더 바람직하다.

[0792] [0241]

[0793] D는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는, 에터기, 싸이오에터기, 카보닐기, 설펜사이드기, 설펜기, 설펜산 에스터기, 에스터기, 및, 이들 2종 이상의 조합으로 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0794] [0242]

[0795] B는, 탄화 수소기를 나타낸다.

[0796] B로서는, 지방족 탄화 수소기가 바람직하고, 아이소프로필기, 사이클로헥실기, 또는 치환기를 더 가져도 되는

아릴기(트라이사이클로헥실페닐기 등)가 보다 바람직하다.

[0797] [0243]

[0798] 비구형성 음이온으로서는, 다이설포아마이드 음이온도 바람직하다.

[0799] 다이설포아마이드 음이온은, 예를 들면, $N^-(SO_2-R^q)_2$ 로 나타나는 음이온이다.

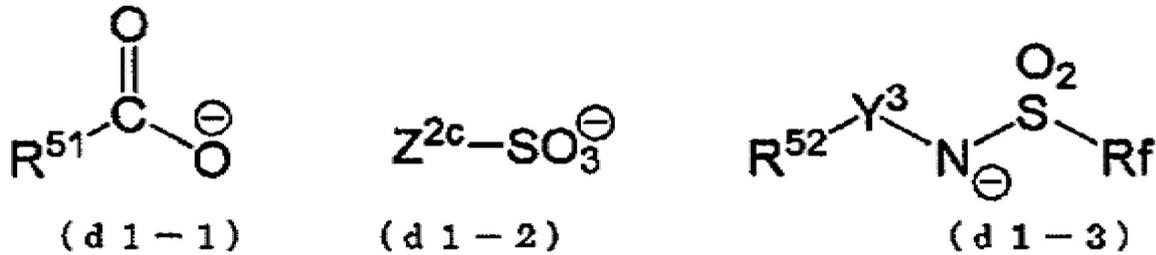
[0800] 여기에서, R^q 는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타내며, 플루오로알킬기가 바람직하고, 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다. 2개의 R^q 가 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 2개의 R^q 가 서로 결합하여 형성되는 기는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기가 바람직하고, 플루오로알킬렌기가 바람직하며, 퍼플루오로알킬렌기가 더 바람직하다. 상기 알킬렌기의 탄소수는 2~4가 바람직하다.

[0801] [0244]

[0802] 또, 비구형성 음이온으로서는, 하기 식 (d1-1)~(d1-4)로 나타나는 음이온도 들 수 있다.

[0803] [0245]

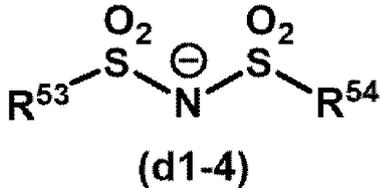
[0804] [화학식 56]



[0805]

[0806] [0246]

[0807] [화학식 57]



[0808]

[0809] [0247]

[0810] 식 (d1-1) 중, R^{51} 은 치환기(예를 들면, 수산기)를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기(예를 들면, 페닐기 등의 아릴기)를 나타낸다.

[0811] [0248]

[0812] 식 (d1-2) 중, Z^{2c} 는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~30의 탄화 수소기(단, S에 인접하는 탄소 원자에는 불소 원자가 치환되지 않는다)를 나타낸다.

[0813] Z^{2c} 에 있어서의 상기 탄화 수소기는, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 되며, 환상 구조를 갖고 있어도 된다. 또, 상기 탄화 수소기에 있어서의 탄소 원자(바람직하게는, 상기 탄화 수소기가 환상 구조를 갖는 경우에 있어서의, 환원 원자인 탄소 원자)는, 카보닐 탄소(-CO-)여도 된다. 상기 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 치환기를 갖고 있어도 되는 노보닐기를 갖는 기를 들 수 있다. 상기 노보닐기를 형성하는 탄소 원자는, 카보닐 탄소여도 된다.

[0814] 또, 식 (d1-2) 중의 " $Z^{2c}-SO_3^-$ "은, 상술한 식 (AN1)~(AN3)으로 나타나는 음이온과는 상이한 것이 바람직하다. 예

를 들면, Z^{2c} 는, 아틸기 이외가 바람직하다. 또, 예를 들면, Z^{2c} 에 있어서의, $-SO_3^-$ 에 대하여 α 위 및 β 위의 원자는, 치환기로서 불소 원자를 갖는 탄소 원자 이외의 원자가 바람직하다. 예를 들면, Z^{2c} 는, $-SO_3^-$ 에 대하여 α 위의 원자 및/또는 β 위의 원자는 환상기 중의 환원 원자인 것이 바람직하다.

- [0815] [0249]
- [0816] 식 (d1-3) 중, R^{52} 는 유기기(바람직하게는 불소 원자를 갖는 탄화 수소기)를 나타내고, Y^3 은 직쇄상, 분기쇄상, 혹은, 환상의 알킬렌기, 아틸렌기, 또는, 카보닐기를 나타내며, Rf는 탄화 수소기를 나타낸다.
- [0817] [0250]
- [0818] 식 (d1-4) 중, R^{53} 및 R^{54} 는, 각각 독립적으로, 유기기(바람직하게는 불소 원자를 갖는 탄화 수소기)를 나타낸다. R^{53} 및 R^{54} 는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.
- [0819] [0251]
- [0820] 유기 음이온은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.
- [0821] [0252]
- [0822] 광산발생제 (B)는, 화합물 (I)~(II)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개인 것도 바람직하다.
- [0823] [0253]
- [0824] (화합물 (I))
- [0825] 화합물 (I)은, 1개 이상의 하기 구조 부위 X 및 1개 이상의 하기 구조 부위 Y를 갖는 화합물이며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 하기 구조 부위 X에서 유래하는 하기 제1 산성 부위와 하기 구조 부위 Y에서 유래하는 하기 제2 산성 부위를 포함하는 산을 발생하는 화합물이다.
- [0826] 구조 부위 X: 음이온 부위 A_1^- 과 양이온 부위 M_1^+ 로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, HA_1 로 나타나는 제1 산성 부위를 형성하는 구조 부위
- [0827] 구조 부위 Y: 음이온 부위 A_2^- 와 양이온 부위 M_2^+ 로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, HA_2 로 나타나는 제2 산성 부위를 형성하는 구조 부위
- [0828] 또, 상기 화합물 (I)은, 하기 조건 I을 충족시킨다.
- [0829] [0254]
- [0830] 조건 I: 상기 화합물 (I)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+ 및 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 M_2^+ 를 H^+ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PI가, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+ 을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 HA_1 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1과, 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 M_2^+ 를 H^+ 로 치환하여 이루어지는 HA_2 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2를 갖고, 또한, 상기 산해리 상수 a1보다 상기 산해리 상수 a2 쪽이 크다.
- [0831] [0255]
- [0832] 이하에 있어서, 조건 I을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0833] 화합물 (I)이, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 1개와, 상기 구조 부위 Y에서 유래하는 상기 제2 산성 부위를 1개 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PI는 " HA_1 과 HA_2 를 갖는 화합물"에 해당한다.
- [0834] 이와 같은 화합물 PI의 산해리 상수 a1 및 산해리 상수 a2는, 보다 구체적으로 설명하면, 화합물 PI의 산해리

상수를 구한 경우에 있어서, 화합물 PI가 " A_1^- 과 HA_2 를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a_1 이며, 상기 " A_1^- 과 HA_2 를 갖는 화합물"이 " A_1^- 과 A_2^- 를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a_2 이다.

[0835] [0256]

[0836] 또, 화합물 (I)이, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개와, 상기 구조 부위 Y에서 유래하는 상기 제2 산성 부위를 1개 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PI는 "2개의 HA_1 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"에 해당한다.

[0837] 이와 같은 화합물 PI의 산해리 상수를 구한 경우, 화합물 PI가 "1개의 A_1^- 과 1개의 HA_1 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수, 및 "1개의 A_1^- 과 1개의 HA_1 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^- 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가, 상술한 산해리 상수 a_1 에 해당한다. 또, "2개의 A_1^- 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^- 과 A_2^- 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가 산해리 상수 a_2 에 해당한다. 즉, 이와 같은 화합물 PI의 경우, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+ 을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 HA_1 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수를 복수 갖는 경우, 복수의 산해리 상수 a_1 중 가장 큰 값보다, 산해리 상수 a_2 의 값 쪽이 크다. 또한, 화합물 PI가 "1개의 A_1^- 과 1개의 HA_1 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수를 aa 로 하고, "1개의 A_1^- 과 1개의 HA_1 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^- 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수를 ab 로 했을 때, aa 및 ab 의 관계는, $aa < ab$ 를 충족시킨다.

[0838] [0257]

[0839] 산해리 상수 a_1 및 산해리 상수 a_2 는, 상술한 산해리 상수의 측정 방법에 의하여 구해진다.

[0840] 상기 화합물 PI란, 화합물 (I)에 활성광선 또는 방사선을 조사한 경우에, 발생하는 산에 해당한다.

[0841] 화합물 (I)이 2개 이상의 구조 부위 X를 갖는 경우, 구조 부위 X는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 2개 이상의 상기 A_1^- , 및 2개 이상의 상기 M_1^+ 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0842] 또, 화합물 (I) 중, 상기 A_1^- 및 상기 A_2^- , 및, 상기 M_1^+ 및 상기 M_2^+ 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 되지만, 상기 A_1^- 및 상기 A_2^- 는, 각각 상이한 것이 바람직하다.

[0843] [0258]

[0844] 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a_1 (산해리 상수 a_1 이 복수 존재하는 경우는 그 최댓값)과 산해리 상수 a_2 의 차(절댓값)는, 0.1 이상이 바람직하고, 0.5 이상이 보다 바람직하며, 1.0 이상이 더 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a_1 (산해리 상수 a_1 이 복수 존재하는 경우는 그 최댓값)과 산해리 상수 a_2 의 차(절댓값)의 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 16 이하이다.

[0845] [0259]

[0846] 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a_2 는, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a_2 의 하한값으로서, -4.0 이상이 바람직하다.

[0847] [0260]

[0848] 또, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a_1 은, 2.0 이하가 바람직하고, 0 이하가 보다 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a_1 의 하한값으로서, -20.0 이상이 바람직하다.

[0849] [0261]

[0850] 음이온 부위 A_1^- 및 음이온 부위 A_2^- 는, 부전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이며, 예를 들면, 이

하에 나타내는 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조 부위를 들 수 있다.

[0851] 음이온 부위 A_1^- 로서는, 산해리 상수가 작은 산성 부위를 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 그중에서도, 식 (AA-1)~(AA-3) 중 어느 1개인 것이 보다 바람직하며, 식 (AA-1) 및 (AA-3) 중 어느 1개인 것이 더 바람직하다.

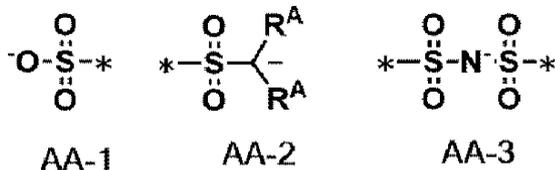
[0852] 또, 음이온 부위 A_2^- 로서는, 음이온 부위 A_1^- 보다 산해리 상수가 큰 산성 부위를 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 식 (BB-1)~(BB-6) 중 어느 1개인 것이 보다 바람직하며, 식 (BB-1) 및 (BB-4) 중 어느 1개인 것이 더 바람직하다.

[0853] 또한, 이하의 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6) 중, *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0854] 식 (AA-2) 중, R^A 는, 1가의 유기기를 나타낸다. R^A 로 나타나는 1가의 유기기는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 사이아노기, 트라이플루오로메틸기, 및 메테인설폰일기를 들 수 있다.

[0855] [0262]

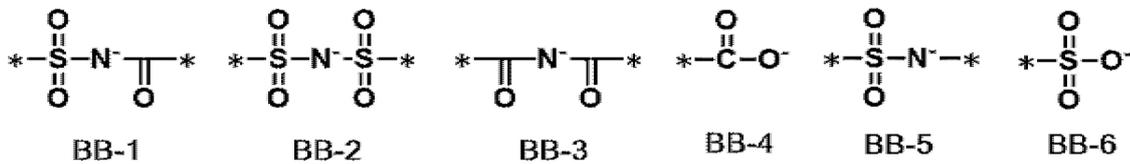
[0856] [화학식 58]



[0857]

[0858] [0263]

[0859] [화학식 59]



[0860]

[0861] [0264]

[0862] 또, 양이온 부위 M_1^+ 및 양이온 부위 M_2^+ 는, 정전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이며, 예를 들면, 전하가 1가인 유기 양이온을 들 수 있다. 또한, 유기 양이온으로서, 예를 들면, 상술한 M^+ 으로 나타나는 유기 양이온을 들 수 있다.

[0863] [0265]

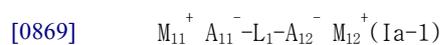
[0864] 화합물 (I)의 구체적인 구조로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 후술하는 식 (Ia-1)~식 (Ia-5)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0865] [0266]

[0866] -식 (Ia-1)로 나타나는 화합물-

[0867] 이하에 있어서, 먼저, 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물에 대하여 설명한다.

[0868] [0267]



[0870] [0268]

[0871] 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, $HA_{11}L_1A_{12}H$ 로 나타나는 산을 발생한다.

[0872] [0269]

[0873] 식 (Ia-1) 중, M_{11}^+ 및 M_{12}^+ 는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.

[0874] A_{11}^- 및 A_{12}^- 는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다.

[0875] L_1 은, 2가의 연결기를 나타낸다.

[0876] M_{11}^+ 및 M_{12}^+ 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0877] A_{11}^- 및 A_{12}^- 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 되지만, 서로 상이한 것이 바람직하다.

[0878] 단, 상기 식 (Ia-1)에 있어서, M_{11}^+ 및 M_{12}^+ 로 나타나는 양이온을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 화합물 $PIa(HA_{11}-L_1-A_{12}H)$ 에 있어서, $A_{12}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_2 는, HA_{11} 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_1 보다 크다. 또한, 산해리 상수 a_1 과 산해리 상수 a_2 의 적합값에 대해서는, 상술한 바와 같다. 또, 화합물 PIa 와, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.

[0879] 또, M_{11}^+ , M_{12}^+ , A_{11}^- , A_{12}^- , 및 L_1 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0880] [0270]

[0881] 식 (Ia-1) 중, M_1^+ 및 M_2^+ 로 나타나는 유기 양이온에 대해서는, 상술한 바와 같다.

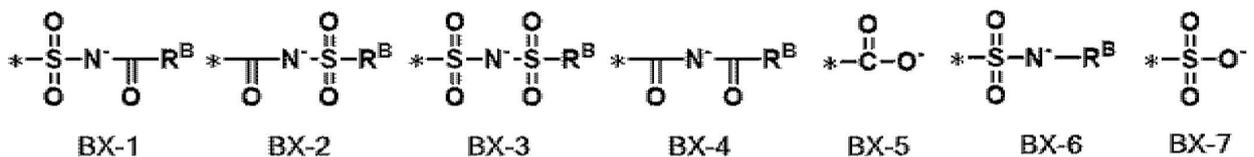
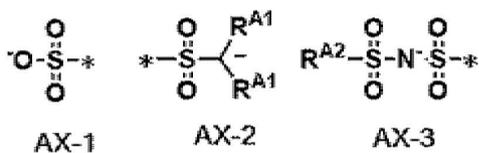
[0882] [0271]

[0883] A_{11}^- 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_1^- 을 포함하는 1가의 기를 의도한다. 또, A_{12}^- 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_2^- 를 포함하는 1가의 기를 의도한다.

[0884] A_{11}^- 및 A_{12}^- 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 상술한 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6) 중 어느 1개의 음이온 부위를 포함하는 1가의 음이온성 관능기인 것이 바람직하고, 식 (AX-1)~(AX-3), 및 식 (BX-1)~(BX-7)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기인 것이 보다 바람직하다. A_{11}^- 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 그중에서도, 식 (AX-1)~(AX-3) 중 어느 1개로 나타나는 1가의 음이온성 관능기인 것이 바람직하다. 또, A_{12}^- 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 그중에서도, 식 (BX-1)~(BX-7) 중 어느 1개로 나타나는 1가의 음이온성 관능기가 바람직하고, 식 (BX-1)~(BX-6) 중 어느 1개로 나타나는 1가의 음이온성 관능기가 보다 바람직하다.

[0885] [0272]

[0886] [화학식 60]



[0887]

- [0888] [0273]
- [0889] 식 (AX-1)~(AX-3) 중, R^{A1} 및 R^{A2} 는, 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.
- [0890] R^{A1} 로 나타나는 1가의 유기기는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 사이아노기, 트라이플루오로메틸기, 및 메테인설폰일기를 들 수 있다.
- [0891] [0274]
- [0892] R^{A2} 로 나타나는 1가의 유기기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 아릴기가 바람직하다.
- [0893] 상기 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.
- [0894] 상기 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다. 상기 알킬기가 치환기로서 불소 원자를 갖는 경우, 퍼플루오로알킬기여도 된다.
- [0895] [0275]
- [0896] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.
- [0897] 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자, 아이오딘 원자, 또는, 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다.
- [0898] [0276]
- [0899] 식 (BX-1)~(BX-4) 및 식 (BX-6) 중, R^B 는, 1가의 유기기를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.
- [0900] R^B 로 나타나는 1가의 유기기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 아릴기가 바람직하다.
- [0901] 상기 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.
- [0902] 상기 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서 특별히 제한되지 않지만, 치환기로서는, 불소 원자 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다. 상기 알킬기가 치환기로서 불소 원자를 갖는 경우, 퍼플루오로알킬기여도 된다.
- [0903] 또한, 알킬기에 있어서 결합 위치가 되는 탄소 원자(예를 들면, 식 (BX-1) 및 (BX-4)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 -CO-와 직접 결합하는 탄소 원자가 해당되고, 식 (BX-2) 및 (BX-3)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 -SO₂-와 직접 결합하는 탄소 원자가 해당되며, 식 (BX-6)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 N⁻과 직접 결합하는 탄소 원자가 해당된다.)가 치환기를 갖는 경우, 불소 원자 또는 사이아노기 이외의 치환기인 것도 바람직하다.
- [0904] 또, 상기 알킬기는, 탄소 원자가 카보닐 탄소로 치환되어 있어도 된다.
- [0905] [0277]
- [0906] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.
- [0907] 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 사이아노기, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10이 바람직하고, 탄소수 2~6이 보다 바람직하다.)가 바람직하고, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기, 알킬기, 알콕시기, 또는 알콕시카보닐기가 보다 바람직하다.
- [0908] [0278]
- [0909] 식 (Ia-1) 중, L₁로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, -CO-, -NR-, -CO-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 1개의 N 원자, 0

원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 복소환기(적어도 1개의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 탄화수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

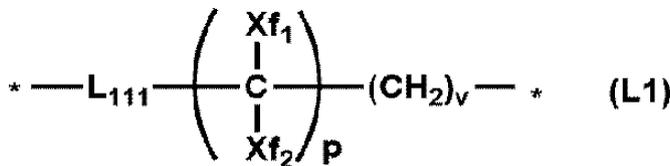
[0910] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 2가의 방향족 복소환기, 및 2가의 방향족 탄화수소환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0911] [0279]

[0912] 그중에서도, L₁₁₁로 나타나는 2가의 연결기로서는, 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기인 것이 바람직하다.

[0913] [0280]

[0914] [화학식 61]



[0915]

[0916] [0281]

[0917] 식 (L1) 중, L₁₁₁은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0918] L₁₁₁로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -NH-, -O-, -SO-, -SO₂-, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다), 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~10), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0919] p는, 0~3의 정수를 나타내고, 1~3의 정수를 나타내는 것이 바람직하다.

[0920] v는, 0 또는 1의 정수를 나타낸다.

[0921] X_{f1}은, 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. 또, 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기로서는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0922] X_{f2}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기로서 불소 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 불소 원자를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. X_{f2}로서는, 그중에서도, 불소 원자, 또는 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다.

[0923] 그중에서도, X_{f1} 및 X_{f2}로서는, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF₃인 것이 보다 바람직하다. 특히, X_{f1} 및 X_{f2}가, 모두 불소 원자인 것이 더 바람직하다.

[0924] *는 결합 위치를 나타낸다.

[0925] 식 (Ia-1) 중의 L₁₁₁이 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기를 나타내는 경우, 식 (L1) 중의 L₁₁₁ 측의 결합손(*)이, 식 (Ia-1) 중의 A₁₂⁻와 결합하는 것이 바람직하다.

[0926] [0282]

리 상수 a1-2는, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0943] 또한, A_{21a}^- 및 A_{21b}^- 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, M_{21a}^+ , M_{21b}^+ , 및 M_{22}^+ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0944] 또, M_{21a}^+ , M_{21b}^+ , M_{22}^+ , A_{21a}^- , A_{21b}^- , L_{21} , 및 L_{22} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0945] [0288]

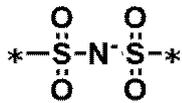
[0946] 식 (Ia-3) 중, A_{31a}^- 및 A_{32}^- 는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 또한, A_{31a}^- 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (Ia-2) 중의 A_{21a}^- 및 A_{21b}^- 와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0947] A_{32}^- 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기는, 상술한 음이온 부위 A_2^- 를 포함하는 1가의 기를 의도한다. A_{32}^- 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 상술한 식 (BX-1)~(BX-7)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0948] A_{31b}^- 는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{31b}^- 로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_1^- 을 포함하는 2가의 기를 의도한다. A_{31b}^- 로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (AX-4)로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0949] [0289]

[0950] [화학식 64]



AX-4

[0951]

[0952] [0290]

[0953] M_{31a}^+ , M_{31b}^+ , 및 M_{32}^+ 는, 각각 독립적으로, 1가의 유기 양이온을 나타낸다. M_{31a}^+ , M_{31b}^+ , 및 M_{32}^+ 로 나타나는 유기 양이온으로서, 상술한 M_1^+ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0954] L_{31} 및 L_{32} 는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

[0955] [0291]

[0956] 단, 상기 식 (Ia-3)에 있어서, M_{31a}^+ , M_{31b}^+ , 및 M_{32}^+ 로 나타나는 유기 양이온을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-3에 있어서, $A_{32}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2는, $A_{31a}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-3 및 $A_{31b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-4보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1-3과 산해리 상수 a1-4는, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0957] 또한, A_{31a}^- 및 A_{32}^- 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, M_{31a}^+ , M_{31b}^+ , 및 M_{32}^+ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0958] 또, M_{31a}^+ , M_{31b}^+ , M_{32}^+ , A_{31a}^- , A_{32}^- , L_{31} , 및 L_{32} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0959] [0292]

[0960] 식 (Ia-4) 중, A_{41a}^- , A_{41b}^- , 및 A_{42}^- 는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 또한, A_{41a}^- 및 A_{41b}^-

로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (Ia-2) 중의 A_{21a}^- 및 A_{21b}^- 와 동일한 의미이다. 또, A_{42}^- 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (Ia-3) 중의 A_{32}^- 와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0961] M_{41a}^+ , M_{41b}^+ , 및 M_{42}^+ 는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.

[0962] L_{41} 은, 3가의 유기기를 나타낸다.

[0963] [0293]

[0964] 또, 상기 식 (Ia-4)에 있어서, M_{41a}^+ , M_{41b}^+ , 및 M_{42}^+ 로 나타나는 유기 양이온을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-4에 있어서, $A_{42}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_2 는, $A_{41a}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_1-5 및 $A_{41b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_1-6 보다 크다. 또한, 산해리 상수 a_1-5 와 산해리 상수 a_1-6 은, 상술한 산해리 상수 a_1 에 해당한다.

[0965] 또한, A_{41a}^- , A_{41b}^- , 및 A_{42}^- 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, M_{41a}^+ , M_{41b}^+ , 및 M_{42}^+ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0966] 또, M_{41a}^+ , M_{41b}^+ , M_{42}^+ , A_{41a}^- , A_{41b}^- , A_{42}^- , 및 L_{41} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0967] [0294]

[0968] 식 (Ia-2) 중의 L_{21} 및 L_{22} , 및, 식 (Ia-3) 중의 L_{31} 및 L_{32} 로 나타나는 2가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, $-CO-$, $-NR-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 1개의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 복소환기(적어도 1개의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 탄화 수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 유기기를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

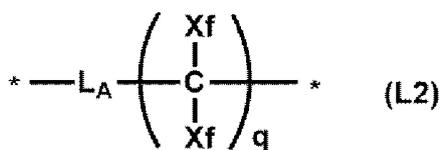
[0969] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 2가의 방향족 복소환기, 및 2가의 방향족 탄화 수소환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0970] [0295]

[0971] 식 (Ia-2) 중의 L_{21} 및 L_{22} , 및, 식 (Ia-3) 중의 L_{31} 및 L_{32} 로 나타나는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 하기 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기인 것도 바람직하다.

[0972] [0296]

[0973] [화학식 65]



[0974]

[0975] [0297]

[0976] 식 (L2) 중, q 는, 1~3의 정수를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0977] Xf 는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. 이 알킬기의 탄

소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. 또, 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기로서는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0978] Xf는, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF₃인 것이 보다 바람직하다. 특히, 쌍방의 Xf가 불소 원자인 것이 더 바람직하다.

[0979] [0298]

[0980] L_A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0981] L_A로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -O-, -SO-, -SO₂-, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 2가의 방향족 탄화 수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0982] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 및 2가의 방향족 탄화 수소환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0983] [0299]

[0984] 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, *-CF₂-, *-CF₂-CF₂-, *-CF₂-CF₂-CF₂-, *-Ph-O-SO₂-CF₂-, *-Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂-, *-Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂-CF₂-, 및 *-Ph-OCO-CF₂-*를 들 수 있다. 또한, Ph란, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기이며, 1,4-페닐렌기인 것이 바람직하다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않지만, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10이 바람직하고, 탄소수 2~6이 보다 바람직하다.)가 바람직하다.

[0985] 식 (Ia-2) 중의 L₂₁ 및 L₂₂가 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (L2) 중의 L_A 측의 결합순(*)이, 식 (Ia-2) 중의 A_{21a}⁻ 및 A_{21b}⁻와 결합하는 것이 바람직하다.

[0986] 또, 식 (Ia-3) 중의 L₃₁ 및 L₃₂가 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (L2) 중의 L_A 측의 결합순(*)이, 식 (Ia-3) 중의 A_{31a}⁻ 및 A₃₂⁻와 결합하는 것이 바람직하다.

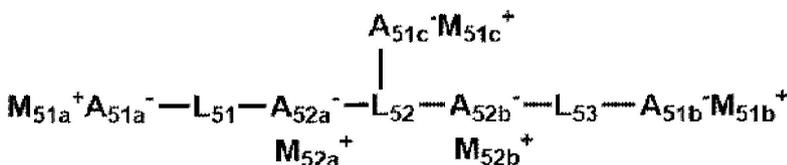
[0987] [0300]

[0988] -식 (Ia-5)로 나타나는 화합물-

[0989] 다음으로, 식 (Ia-5)에 대하여 설명한다.

[0990] [0301]

[0991] [화학식 66]



(Ia-5)

[0992]

[0993] [0302]

[0994] 식 (Ia-5) 중, A_{51a}⁻, A_{51b}⁻, 및 A_{51c}⁻는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{51a}⁻, A_{51b}⁻, 및 A_{51c}⁻로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A₁⁻을 포함하는 1가의 기를 의도한다. A_{51a}⁻, A_{51b}⁻, 및 A_{51c}⁻로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 상술한 식

(AX-1)~(AX-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0995] A_{52a}^- 및 A_{52b}^- 는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{52a}^- 및 A_{52b}^- 로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_2^- 를 포함하는 2가의 기를 의도한다. A_{22}^- 로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 상술한 식 (BX-8)~(BX-11)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0996] [0303]

[0997] M_{51a}^+ , M_{51b}^+ , M_{51c}^+ , M_{52a}^+ , 및 M_{52b}^+ 는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. M_{51a}^+ , M_{51b}^+ , M_{51c}^+ , M_{52a}^+ , 및 M_{52b}^+ 로 나타나는 유기 양이온으로서, 상술한 M_1^+ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0998] L_{51} 및 L_{53} 은, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다. L_{51} 및 L_{53} 으로 나타나는 2가의 유기기로서는, 상술한 식 (Ia-2) 중의 L_{21} 및 L_{22} 와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0999] L_{52} 는, 3가의 유기기를 나타낸다. L_{52} 로 나타나는 3가의 유기기로서는, 상술한 식 (Ia-4) 중의 L_{41} 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[1000] [0304]

[1001] 또, 상기 식 (Ia-5)에 있어서, M_{51a}^+ , M_{51b}^+ , M_{51c}^+ , M_{52a}^+ , 및 M_{52b}^+ 로 나타나는 유기 양이온을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-5에 있어서, $A_{52a}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_{2-1} 및 $A_{52b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_{2-2} 는, $A_{51a}H$ 에서 유래하는 산해리 상수 a_{1-1} , $A_{51b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_{1-2} , 및 $A_{51c}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_{1-3} 보다 크다. 또한, 산해리 상수 a_{1-1} ~ a_{1-3} 은, 상술한 산해리 상수 a_1 에 해당하고, 산해리 상수 a_{2-1} 및 a_{2-2} 는, 상술한 산해리 상수 a_2 에 해당한다.

[1002] 또한, A_{51a}^- , A_{51b}^- , 및 A_{51c}^- 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, A_{52a}^- 및 A_{52b}^- 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, M_{51a}^+ , M_{51b}^+ , M_{51c}^+ , M_{52a}^+ , 및 M_{52b}^+ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[1003] 또, M_{51b}^+ , M_{51c}^+ , M_{52a}^+ , M_{52b}^+ , A_{51a}^- , A_{51b}^- , A_{51c}^- , L_{51} , L_{52} , 및 L_{53} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[1004] [0305]

[1005] (화합물 (II))

[1006] 화합물 (II)는, 2개 이상의 상기 구조 부위 X 및 1개 이상의 하기 구조 부위 Z를 갖는 화합물이며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개 이상과 상기 구조 부위 Z를 포함하는 산을 발생하는 화합물이다.

[1007] 구조 부위 Z: 산을 중화 가능한 비이온성의 부위

[1008] [0306]

[1009] 화합물 (II) 중, 구조 부위 X의 정의, 및, A_1^- 및 M_1^+ 의 정의는, 상술한 화합물 (I) 중의 구조 부위 X의 정의, 및, A_1^- 및 M_1^+ 의 정의와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[1010] [0307]

[1011] 상기 화합물 (II)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+ 을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PII에 있어서, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+ 을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 HA_1 로 나타나는 산성

부위에서 유래하는 산해리 상수 a_1 의 적합 범위에 대해서는, 상기 화합물 PI에 있어서의 산해리 상수 a_1 과 동일하다.

[1012] 또한, 화합물 (II)가, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개와 상기 구조 부위 Z를 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PII는 "2개의 HA_1 을 갖는 화합물"에 해당한다. 이 화합물 PII의 산해리 상수를 구한 경우, 화합물 PII가 "1개의 A_1^- 과 1개의 HA_1 을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수, 및 "1개의 A_1^- 과 1개의 HA_1 을 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^- 을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가, 산해리 상수 a_1 에 해당한다.

[1013] [0308]

[1014] 산해리 상수 a_1 은, 상술한 산해리 상수의 측정 방법에 의하여 구해진다.

[1015] 상기 화합물 PII란, 화합물 (II)에 활성광선 또는 방사선을 조사한 경우에, 발생하는 산에 해당한다.

[1016] 또한, 상기 2개 이상의 구조 부위 X는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 2개 이상의 상기 A_1^- , 및 2개 이상의 상기 M_1^+ 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

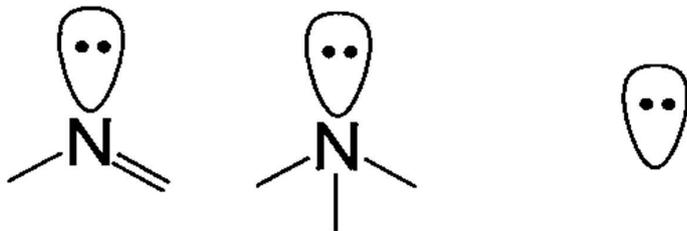
[1017] [0309]

[1018] 구조 부위 Z 중의 산을 중화 가능한 비이온성의 부위로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기, 또는, 전자를 갖는 관능기를 포함하는 부위인 것이 바람직하다.

[1019] 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기, 또는, 전자를 갖는 관능기로서는, 환상 폴리에터 등의 매크로사이클릭 구조를 갖는 관능기, 또는, π 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자를 갖는 관능기를 들 수 있다. π 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자란, 예를 들면, 하기 식에 나타내는 부분 구조를 갖는 질소 원자이다.

[1020] [0310]

[1021] [화학식 67]



비공유 전자쌍

[1022]

[1023] [0311]

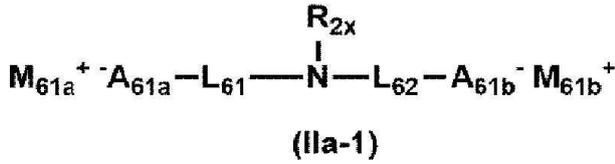
[1024] 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 또는 전자를 갖는 관능기의 부분 구조로서는, 예를 들면, 크라운 에터 구조, 아자 크라운 에터 구조, 1~3급 아민 구조, 피리딘 구조, 이미다졸 구조, 및 피라진 구조를 들 수 있으며, 그중에서도, 1~3급 아민 구조가 바람직하다.

[1025] [0312]

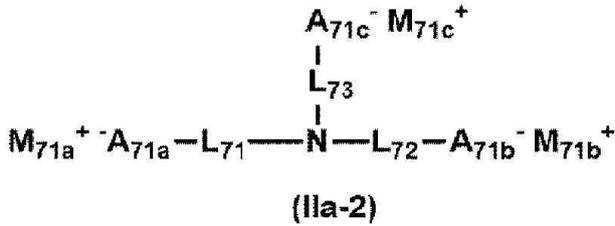
[1026] 화합물 (II)로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 하기 식 (IIa-1) 및 하기 식 (IIa-2)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[1027] [0313]

[1028] [화학식 68]



[1029]



[1030] [0314]

[1031] 상기 식 (IIa-1) 중, A_{61a}^- 및 A_{61b}^- 는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 A_{11}^- 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 또, M_{61a}^+ 및 M_{61b}^+ 는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 M_{11}^+ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[1032] 상기 식 (IIa-1) 중, L_{61} 및 L_{62} 는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 L_1 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[1033] [0315]

[1034] 식 (IIa-1) 중, R_{2x} 는, 1가의 유기기를 나타낸다. R_{2x} 로 나타나는 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, $-\text{CH}_2-$ 가, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, 및 $-\text{SO}_2-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합으로 치환되어 있어도 되는, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~15), 또는 알켄일기(바람직하게는 탄소수 2~6)를 들 수 있다.

[1035] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 및 상기 알켄일렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[1036] [0316]

[1037] 또, 상기 식 (IIa-1)에 있어서, M_{61a}^+ 및 M_{61b}^+ 로 나타나는 유기 양이온을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-1에 있어서, A_{61a}H 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_{1-7} 및 A_{61b}H 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_{1-8} 은, 상술한 산해리 상수 a_1 에 해당한다.

[1038] 또한, 상기 화합물 (IIa-1)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_{61a}^+ 및 M_{61b}^+ 를 H^+ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-1은, $\text{HA}_{61a}\text{-L}_{61}\text{-N(R}_{2x}\text{)-L}_{62}\text{-A}_{61b}\text{H}$ 가 해당한다. 또, 화합물 PIIa-1과, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (IIa-1)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.

[1039] 또, M_{61a}^+ , M_{61b}^+ , A_{61a}^- , A_{61b}^- , L_{61} , L_{62} , 및 R_{2x} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

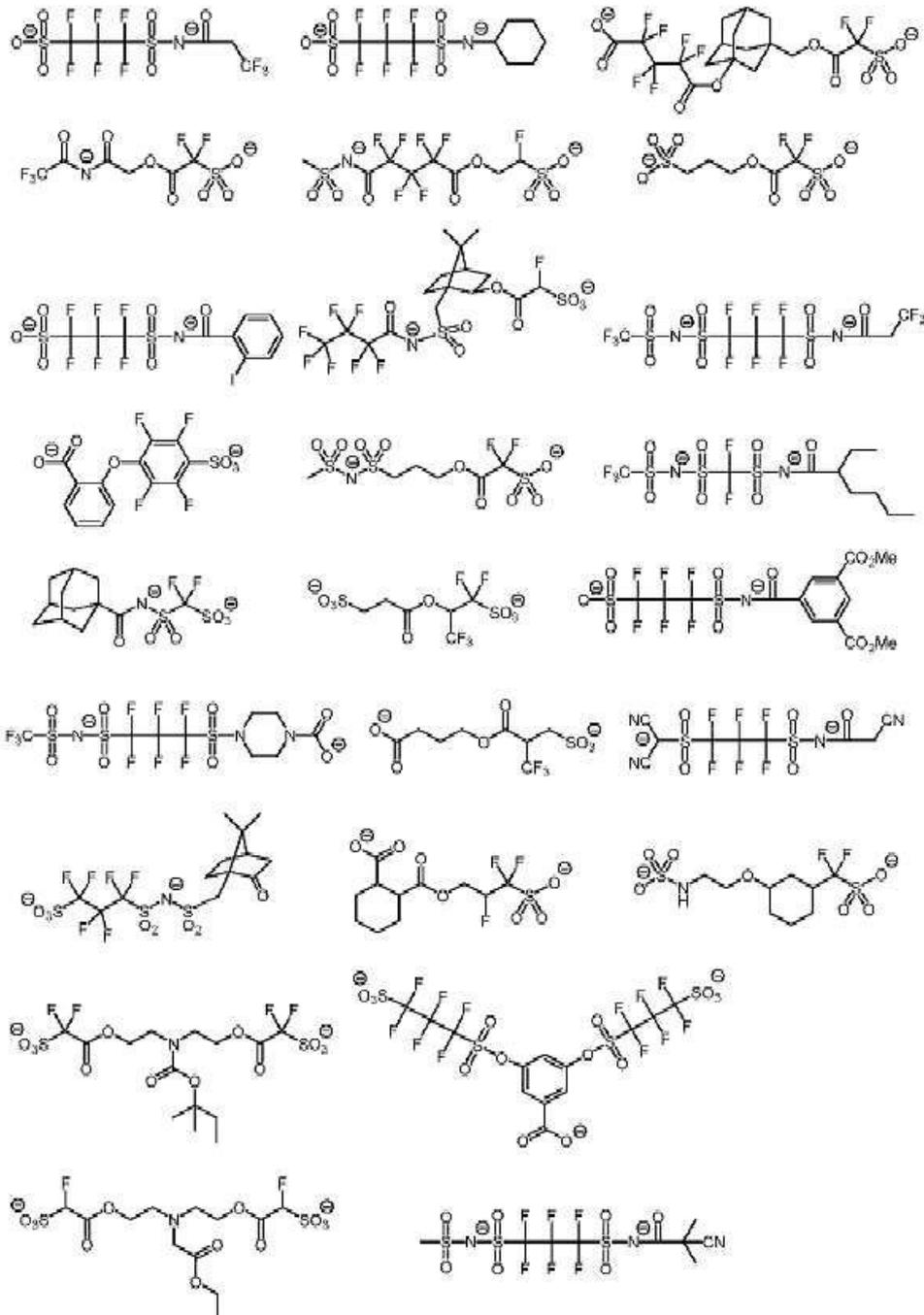
[1040] [0317]

[1041] 상기 식 (IIa-2) 중, A_{71a}^- , A_{71b}^- 및 A_{71c}^- 는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 A_{11}^- 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 또, M_{71a}^+ , M_{71b}^+ , 및 M_{71c}^+ 는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 M_{11}^+ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[1042] 상기 식 (IIa-2) 중, L_{71} , L_{72} 및 L_{73} 은, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 L_1 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

- [1043] [0318]
- [1044] 또, 상기 식 (IIa-2)에 있어서, M_{71a}^+ , M_{71b}^+ , 및, M_{71c}^+ 로 나타나는 유기 양이온을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-2에 있어서, $A_{71a}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-9, $A_{71b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-10, 및 $A_{71c}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-11은, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다.
- [1045] 또한, 상기 화합물 (IIa-1)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_{71a}^+ , M_{71b}^+ , 및, M_{71c}^+ 를 H^+ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-2는, $HA_{71a}-L_{71}-N(L_{73}-A_{71c}H)-L_{72}-A_{71b}H$ 가 해당한다. 또, 화합물 PIIa-2와, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (IIa-2)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.
- [1046] 또, M_{71a}^+ , M_{71b}^+ , M_{71c}^+ , A_{71a}^- , A_{71b}^- , A_{71c}^- , L_{71} , L_{72} , 및 L_{73} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.
- [1047] [0319]
- [1048] 화합물 (I)~(II)가 가질 수 있는, 양이온 이외의 부위를 예시한다.
- [1049] [0320]

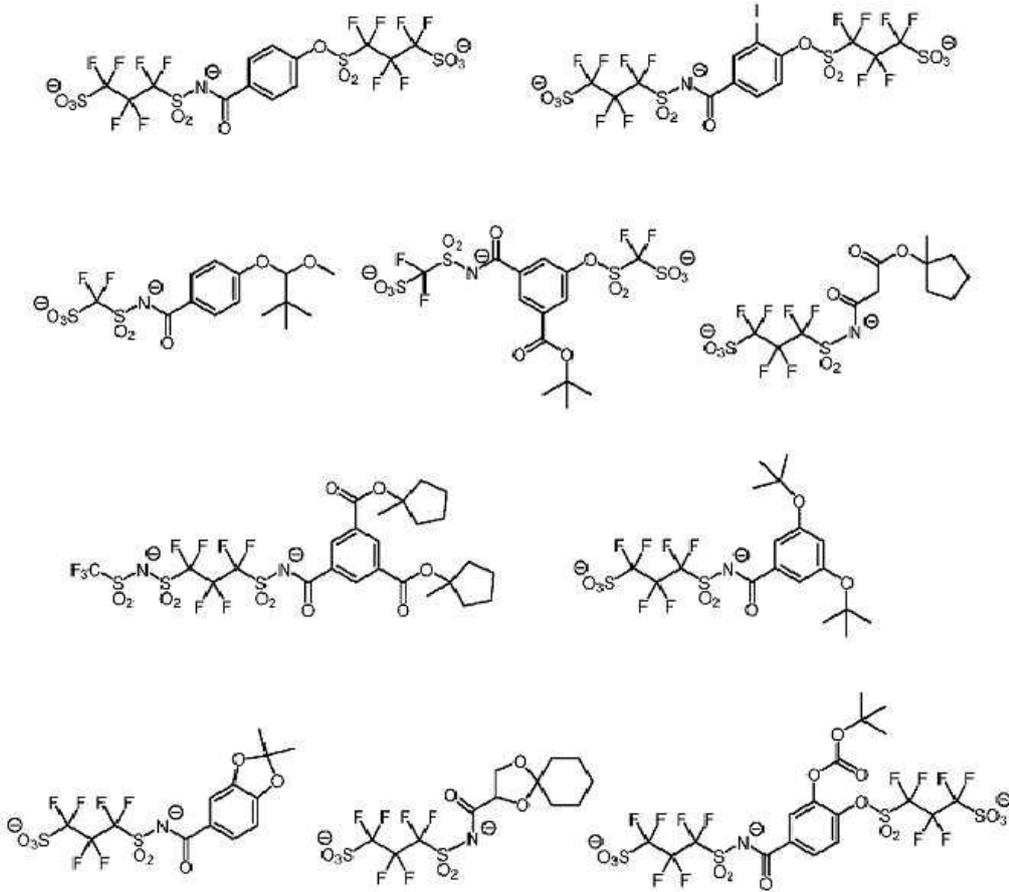
[1050] [화학식 69]



[1051]

[1052] [0321]

[1053] [화학식 70]



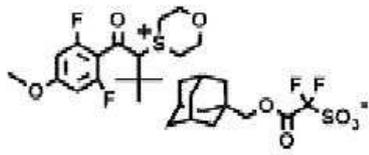
[1054]

[1055] [0322]

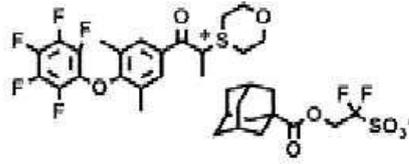
[1056] 이하에 광산발생제 (B)의 구체예를 나타내지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[1057] [0323]

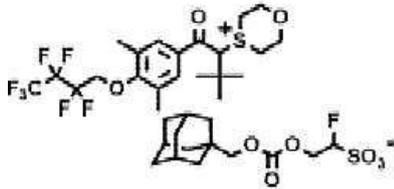
[1058] [화학식 71]



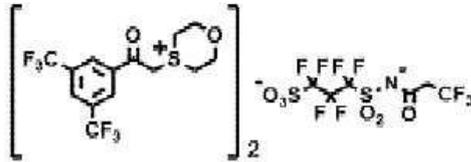
X-1



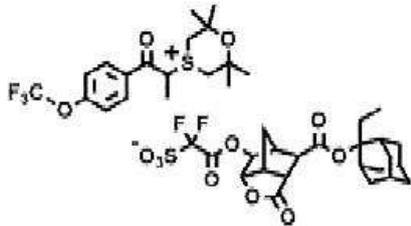
X-2



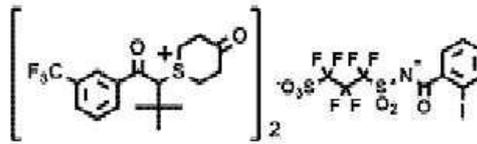
X-3



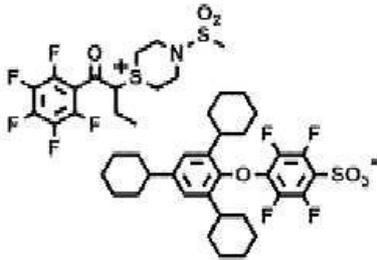
X-4



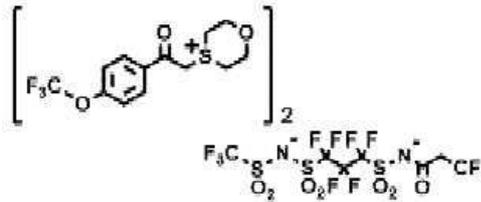
X-5



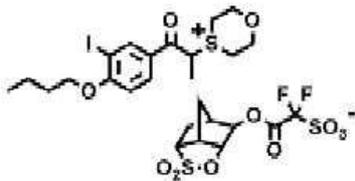
X-6



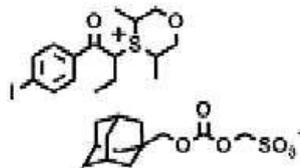
X-7



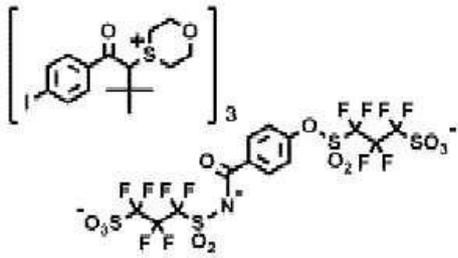
X-8



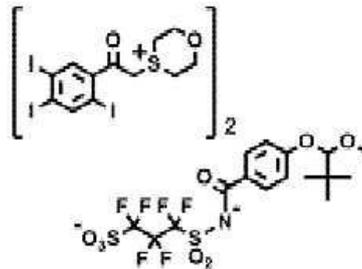
X-9



X-10



X-11



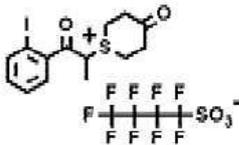
X-12

[1059]

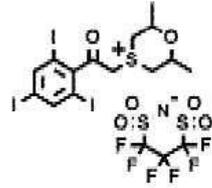
[1060]

[0324]

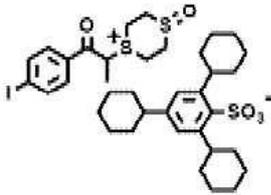
[1061] [화학식 72]



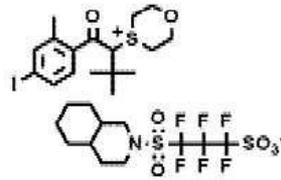
X-13



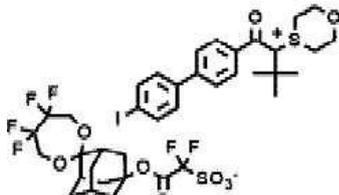
X-14



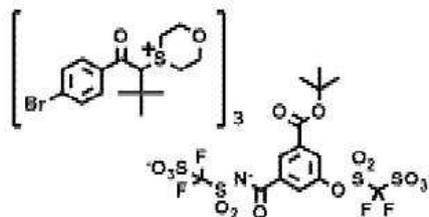
X-15



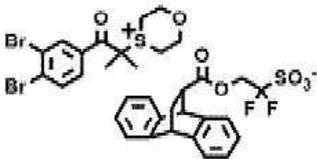
X-16



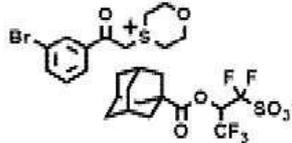
X-17



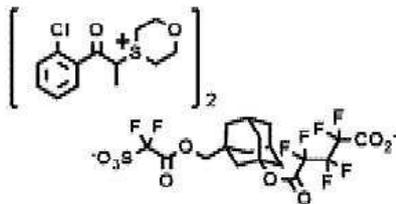
X-18



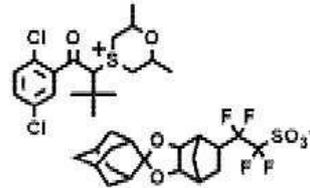
X-19



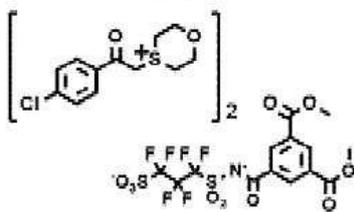
X-20



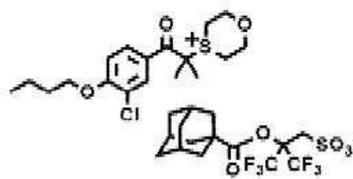
X-21



X-22



X-23



X-24

[1062]

[1063] [0325]

[1064]

본 발명의 조성물은 광산발생제 (B)를 포함하고 있어도 되고, 포함하지 않아도 되지만, 본 발명의 조성물이 광산발생제 (B)를 포함하는 경우, 광산발생제 (B)의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 0.5질량% 이상이 바람직하며, 1.0질량% 이상이 보다 바람직하다. 또, 본 발명의 조성물이 광산발생제 (B)를 포함하는 경우, 광산발생제 (B)의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 50.0질량% 이하가 바람직하고, 30.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 25.0질량% 이하가 더 바람직하다.

- [1065] 광산발생제 (B)는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.
- [1066] [0326]
- [1067] <산화산 제어제>
- [1068] 본 발명의 조성물은, 산화산 제어제를 포함하고 있어도 된다.
- [1069] 산화산 제어제는, 노광 시에 광산발생제 등으로부터 발생하는 산을 트랩하여, 여분의 발생산에 의한, 미노광부에 있어서의 산분해성 수지의 반응을 억제하는 쉐도우로서 작용하는 것이다.
- [1070] 산화산 제어제의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 염기성 화합물 (CA), 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 갖는 저분자 화합물 (CB), 및, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산화산 제어 능이 저하 또는 소실되는 화합물 (CC)를 들 수 있다.
- [1071] 화합물 (CC)로서는, 광산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오늄염 화합물 (CD), 및, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물 (CE)를 들 수 있다.
- [1072] 또, 예를 들면, 염기성 화합물 (CA)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0132]~[0136]에 기재된 것을 들 수 있으며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물 (CE)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0137]~[0155]에 기재된 것을 들 수 있고, 질소 원자를 가지며, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 갖는 저분자 화합물 (CB)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0156]~[0163]에 기재된 것을 들 수 있고, 양이온부에 질소 원자를 갖는 오늄염 화합물 (CE)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0164]에 기재된 것을 들 수 있다.
- [1073] 또, 광산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오늄염 화합물 (CD)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/158337호의 단락 [0305]~[0314]에 기재된 것을 들 수 있다.
- [1074] [0327]
- [1075] 상기 이외에도, 예를 들면, 미국 특허출원 공개공보 2016/0070167A1호의 단락 [0627]~[0664], 미국 특허출원 공개공보 2015/0004544A1호의 단락 [0095]~[0187], 미국 특허출원 공개공보 2016/0237190A1호의 단락 [0403]~[0423], 및 미국 특허출원 공개공보 2016/0274458A1호의 단락 [0259]~[0328]에 개시된 공지의 화합물을 산화산 제어제로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [1076] [0328]
- [1077] 본 발명의 조성물에 산화산 제어제가 포함되는 경우, 산화산 제어제의 함유량(복수 중 존재하는 경우는 그 합계)은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~30.0질량%가 바람직하고, 0.1~15.0질량%가 보다 바람직하며, 1.0~15.0질량%가 더 바람직하다.
- [1078] 본 발명의 조성물에 있어서, 산화산 제어제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [1079] [0329]
- [1080] <소수성 수지>
- [1081] 본 발명의 조성물은, 수지 (A)와는 상이한 소수성 수지를 더 포함하고 있어도 된다.
- [1082] 소수성 수지는 본 발명의 조성물을 이용하여 형성되는 레지스트막의 표면에 편재하도록 설계되는 것이 바람직하지만, 계면활성제와는 달리, 반드시 분자 내에 친수기를 가질 필요는 없고, 극성 물질 및 비극성 물질의 균일한 혼합에 기여하지 않아도 된다.
- [1083] 소수성 수지의 첨가에 의한 효과로서, 물에 대한 레지스트막 표면의 정적 및 동적인 접촉각의 제어, 및, 아웃가스의 억제를 들 수 있다.
- [1084] [0330]
- [1085] 소수성 수지는, 막표층으로의 편재화의 점에서, 불소 원자, 규소 원자, 및, 수지의 측쇄 부분에 포함된 CH₃ 부분 구조 중 어느 1종 이상을 갖는 것이 바람직하고, 2종 이상을 갖는 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 소수성 수지는, 탄소수 5 이상의 탄화 수소기를 갖는 것이 바람직하다. 이들 기는 수지의 주쇄 중에 갖고 있어도 되고, 측쇄로 치환되어 있어도 된다.

- [1086] 소수성 수지로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0275]~[0279]에 기재되는 화합물을 들 수 있다.
- [1087] [0331]
- [1088] 본 발명의 조성물이 소수성 수지를 포함하는 경우, 소수성 수지의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20.0질량%가 바람직하고, 0.1~15.0질량%가 보다 바람직하다.
- [1089] [0332]
- [1090] <계면활성제>
- [1091] 본 발명의 조성물은, 계면활성제를 포함하고 있어도 된다. 계면활성제를 포함하면, 밀착성이 보다 우수하고, 현상 결함이 보다 적은 패턴을 형성할 수 있다.
- [1092] 계면활성제는, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제가 바람직하다.
- [1093] 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제로서는, 국제 공개공보 제2018/19395호의 단락 [0218] 및 [0219]에 개시된 계면활성제를 들 수 있다.
- [1094] [0333]
- [1095] 이들 계면활성제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.
- [1096] [0334]
- [1097] 본 발명의 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 계면활성제의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 0.0001~2.0질량%가 바람직하고, 0.0005~1.0질량%가 보다 바람직하며, 0.01~1.0질량%가 더 바람직하고, 0.1~1.0질량%가 특히 바람직하다.
- [1098] [0335]
- [1099] <용제>
- [1100] 본 발명의 조성물은, 용제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [1101] 용제는, (M1) 프로필렌글라이콜모노알킬에터카복실레이트, 및, (M2) 프로필렌글라이콜모노알킬에터, 락트산 에스터, 아세트산 에스터, 알콕시프로피온산 에스터, 쇠상 케톤, 환상 케톤, 락톤, 및 알킬렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개 중 적어도 일방을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 상기 용제는, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하고 있어도 된다.
- [1102] [0336]
- [1103] 성분 (M1) 및 성분 (M2)의 상제는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0218]~[0226]에 기재되어, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [1104] [0337]
- [1105] 용제가 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하는 경우, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분의 함유량은, 용제의 전체 질량에 대하여, 5~30질량%가 바람직하다.
- [1106] [0338]
- [1107] 본 발명의 조성물 중의 용제의 함유량은, 본 발명의 조성물의 고형분 농도가 0.5~30질량%가 되도록 정하는 것이 바람직하고, 1~20질량%가 되도록 정하는 것이 보다 바람직하다. 이렇게 하면, 본 발명의 조성물의 도포성을 더 향상시킬 수 있다.
- [1108] [0339]
- [1109] <그 외의 첨가제>
- [1110] 본 발명의 조성물은, 용해 저지 화합물, 염료, 가소제, 광증감제, 광흡수제, 및/또는, 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물(예를 들면, 분자량 1000 이하의 페놀 화합물, 또는, 카복실기를 포함한 지환족 혹은 지방족 화합물)을 더 포함하고 있어도 된다.
- [1111] [0340]

- [1112] 본 발명의 조성물은, 용해 저지 화합물을 더 포함하고 있어도 된다. 여기에서 "용해 저지 화합물"이란, 산의 작용에 의하여 분해되어 유기계 현상액 중에서의 용해도가 감소하는, 분자량 3000 이하의 화합물이다.
- [1113] [0341]
- [1114] 본 발명의 조성물은, EUV광용 감광성 조성물로서 적합하게 이용된다.
- [1115] EUV광은 파장 13.5nm이며, ArF(파장 193nm)광 등에 비하여, 보다 단파장이기 때문에, 동일한 감도로 노광되었을 때의 입사 포톤수가 적다. 그 때문에, 확률적으로 포톤의 수가 변동하는 "포톤 샷 노이즈"의 영향이 커, LER의 악화 및 브리지 결함을 초래한다. 포톤 샷 노이즈를 줄이기 위해서는, 노광량을 크게 하여 입사 포톤수를 늘리는 방법이 있지만, 고감도화의 요구와 트레이드 오프가 된다.
- [1116] [0342]
- [1117] 하기 식 (1)로 구해지는 A값이 높은 경우는, 본 발명의 조성물로 형성되는 레지스트막의 EUV광 및 전자선의 흡수 효율이 높아져, 포톤 샷 노이즈의 저감에 유효하다. A값은, 레지스트막의 질량 비율의 EUV광 및 전자선의 흡수 효율을 나타낸다.
- [1118] 식 (1): $A = ([H] \times 0.04 + [C] \times 1.0 + [N] \times 2.1 + [O] \times 3.6 + [F] \times 5.6 + [S] \times 1.5 + [I] \times 39.5) / ([H] \times 1 + [C] \times 12 + [N] \times 14 + [O] \times 16 + [F] \times 19 + [S] \times 32 + [I] \times 127)$
- [1119] A값은 0.120 이상이 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, A값이 과도하게 큰 경우, 레지스트막의 EUV광 및 전자선 투과율이 저하되고, 레지스트막 중의 광학상 프로파일이 열화되어, 결과적으로 양호한 패턴 형상이 얻어지기 어려워지기 때문에, 0.240 이하가 바람직하고, 0.220 이하가 보다 바람직하다.
- [1120] [0343]
- [1121] 또한, 식 (1) 중, [H]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 수소 원자의 몰비율을 나타내고, [C]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 탄소 원자의 몰비율을 나타내며, [N]은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 질소 원자의 몰비율을 나타내고, [O]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 산소 원자의 몰비율을 나타내며, [F]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 불소 원자의 몰비율을 나타내고, [S]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 황 원자의 몰비율을 나타내며, [I]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 아이오딘 원자의 몰비율을 나타낸다.
- [1122] 예를 들면, 레지스트 조성물이 산분해성 수지, 광산발생제, 산화산 제어제, 및 용제를 포함하는 경우, 상기 산분해성 수지, 상기 광산발생제, 및 상기 산화산 제어제가 고형분에 해당한다. 즉, 전고형분의 전체 원자란, 상기 수지 유래의 전체 원자, 상기 광산발생제 유래의 전체 원자, 및, 상기 산화산 제어제 유래의 전체 원자의 합계에 해당한다.
- [1123] 예를 들면, [H]는, 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 수소 원자의 몰비율을 나타내고, 상기 예에 근거하여 설명하면, [H]는, 상기 산분해성 수지 유래의 전체 원자, 상기 광산발생제 유래의 전체 원자, 및, 상기 산화산 제어제 유래의 전체 원자의 합계에 대한, 상기 산분해성 수지 유래의 수소 원자, 상기 광산발생제 유래의 수소 원자, 및, 상기 산화산 제어제 유래의 수소 원자의 합계의 몰비율을 나타내게 된다.
- [1124] [0344]
- [1125] A값의 산출은, 본 발명의 조성물 중의 전고형분의 구성 성분의 구조, 및, 함유량이 이미 알려진 경우에는, 함유되는 원자수비를 계산하여, 산출할 수 있다. 또, 구성 성분이 알려져 있지 않은 경우이더라도, 조성물의 용제 성분을 증발시켜 얻어진 막에 대하여, 원소 분석 등의 해석적인 수법에 의하여 구성 원자수비를 산출 가능하다.
- [1126] [0345]
- [1127] <레지스트막, 패턴 형성 방법>
- [1128] 본 발명은, 본 발명의 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막에도 관한 것이다.
- [1129] 또, 본 발명은, 본 발명의 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막을 이용한 패턴 형성 방법에도 관한 것이다.

- [1130] 본 발명의 패턴 형성 방법의 수순은 특별히 제한되지 않지만, 이하의 공정을 갖는 것이 바람직하다.
- [1131] 공정 1: 본 발명의 조성물을 이용하여, 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정
- [1132] 공정 2: 레지스트막을 노광하는 공정
- [1133] 공정 3: 노광된 레지스트막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정
- [1134] 이하, 상기 각각의 공정의 수순에 대하여 상세하게 설명한다.
- [1135] [0346]
- [1136] (공정 1: 레지스트막 형성 공정)
- [1137] 공정 1은, 본 발명의 조성물을 이용하여, 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정이다.
- [1138] 본 발명의 조성물에 대해서는, 상술한 바와 같다.
- [1139] [0347]
- [1140] 본 발명의 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 방법으로서, 예를 들면, 본 발명의 조성물을 기판 상에 도포하는 방법을 들 수 있다.
- [1141] 또한, 도포 전에 본 발명의 조성물을 필요에 따라 필터 여과하는 것이 바람직하다. 필터의 포어 사이즈는, 0.1 μm 이하가 바람직하고, 0.05 μm 이하가 보다 바람직하며, 0.03 μm 이하가 더 바람직하다. 또, 필터는, 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제, 또는, 나일론제가 바람직하다.
- [1142] [0348]
- [1143] 본 발명의 조성물은, 집적 회로 소자의 제조에 사용되는 것 같은 기판(예: 실리콘, 이산화 실리콘 피복) 상에, 스피너 또는 코터 등의 적절한 도포 방법에 의하여 도포할 수 있다. 도포 방법은, 스피너를 이용한 스핀 도포가 바람직하다. 스피너를 이용한 스핀 도포를 할 때의 회전수는, 1000~3000rpm이 바람직하다.
- [1144] 본 발명의 조성물의 도포 후, 기판을 건조하여, 레지스트막을 형성해도 된다. 또한, 필요에 따라, 레지스트막의 하층에, 각종 하지막(下地膜)(무기막, 유기막, 반사 방지막)을 형성해도 된다.
- [1145] [0349]
- [1146] 건조 방법으로서, 예를 들면, 가열하여 건조하는 방법을 들 수 있다. 가열은 통상의 노광기, 및/또는, 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 실시해도 된다. 가열 온도는 80~150 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, 80~140 $^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하며, 80~130 $^{\circ}\text{C}$ 가 더 바람직하다. 가열 시간은 30~1000초가 바람직하고, 60~800초가 보다 바람직하며, 60~600초가 더 바람직하다.
- [1147] [0350]
- [1148] 레지스트막의 막두께는 특별히 제한되지 않지만, 보다 고정밀도의 미세 패턴을 형성할 수 있는 점에서, 10~120nm가 바람직하다. 그중에서도, EUV 노광으로 하는 경우, 레지스트막의 막두께로서는, 10~65nm가 보다 바람직하며, 15~50nm가 더 바람직하다. 또, ArF 액침 노광으로 하는 경우, 레지스트막의 막두께로서는, 10~120nm가 보다 바람직하며, 15~90nm가 더 바람직하다.
- [1149] [0351]
- [1150] 또한, 레지스트막의 상층에 톱 코트 조성물을 이용하여 톱 코트를 형성해도 된다.
- [1151] 톱 코트 조성물은, 레지스트막과 혼합하지 않고, 또한 레지스트막 상층에 균일하게 도포할 수 있는 것이 바람직하다. 톱 코트는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지의 톱 코트를, 종래 공지의 방법에 의하여 형성할 수 있으며, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-059543호의 단락 [0072]~[0082]의 기재에 근거하여 톱 코트를 형성할 수 있다.
- [1152] 예를 들면, 일본 공개특허공보 2013-61648호에 기재된 바와 같은 염기성 화합물을 포함하는 톱 코트를, 레지스트막 상에 형성하는 것이 바람직하다. 톱 코트가 포함할 수 있는 염기성 화합물의 구체적인 예는, 레지스트 조성물이 포함하고 있어도 되는 염기성 화합물을 들 수 있다.
- [1153] 또, 톱 코트는, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 수산기, 싸이올기, 카보닐 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는

군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 1개 포함하는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.

- [1154] [0352]
- [1155] (공정 2: 노광 공정)
- [1156] 공정 2는, 레지스트막을 노광하는 공정이다.
- [1157] 노광의 방법으로서, 형성한 레지스트막에 소정의 마스크를 통하여 활성광선 또는 방사선을 조사하는 방법을 들 수 있다.
- [1158] 활성광선 또는 방사선으로서, 적외광, 가시광, 자외광, 원자외광, 극자외광, X선, 및 전자선을 들 수 있고, 바람직하게는 250nm 이하, 보다 바람직하게는 220nm 이하, 특히 바람직하게는 1~200nm의 파장의 원자외광, 구체적으로는, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F₂ 엑시머 레이저(157nm), EUV(13nm), X선, 및 전자빔을 들 수 있다.
- [1159] [0353]
- [1160] 노광 후, 현상을 행하기 전에 베이킹(가열)을 행하는 것이 바람직하다. 베이킹에 의하여 노광부의 반응이 촉진되고, 감도 및 패턴 형상이 보다 양호해진다.
- [1161] 가열 온도는 80~150℃가 바람직하고, 80~140℃가 보다 바람직하며, 80~130℃가 더 바람직하다.
- [1162] 가열 시간은 10~1000초가 바람직하고, 10~180초가 보다 바람직하며, 30~120초가 더 바람직하다.
- [1163] 가열은 통상의 노광기 및/또는 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 행해도 된다.
- [1164] 이 공정은 노광 후 베이킹이라고도 한다.
- [1165] [0354]
- [1166] (공정 3: 현상 공정)
- [1167] 공정 3은, 현상액을 이용하여, 노광된 레지스트막을 현상하고, 패턴을 형성하는 공정이다.
- [1168] 현상액은, 알칼리 현상액이어도 되고, 유기 용제를 함유하는 현상액(이하, 유기계 현상액이라고도 한다)이어도 된다.
- [1169] [0355]
- [1170] 현상 방법으로서, 예를 들면, 현상액이 채워진 조(槽) 내에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딤법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의하여 용기시켜 일정 시간 정지하여 현상하는 방법(피드법), 기판 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 및 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 일정 속도로 현상액 토출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속 토출하는 방법(다이나믹 디스펜스법)을 들 수 있다.
- [1171] 또, 현상을 행하는 공정 후에, 다른 용제로 치환하면서, 현상을 정지하는 공정을 실시해도 된다.
- [1172] 현상 시간은 미노광부의 수지가 충분히 용해되는 시간이면 특별히 제한은 없고, 10~300초가 바람직하며, 20~120초가 보다 바람직하다.
- [1173] 현상액의 온도는 0~50℃가 바람직하고, 15~35℃가 보다 바람직하다.
- [1174] [0356]
- [1175] 알칼리 현상액은, 알칼리를 포함하는 알칼리 수용액을 이용하는 것이 바람직하다. 알칼리 수용액의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 테트라메틸암모늄하이드록사이드로 대표되는 4급 암모늄염, 무기 알칼리, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 알코올아민, 또는, 환상 아민 등을 포함하는 알칼리 수용액을 들 수 있다. 그중에서도, 알칼리 현상액은, 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH)로 대표되는 4급 암모늄염의 수용액인 것이 바람직하다. 알칼리 현상액에는, 알코올류, 계면활성제 등을 적당량 첨가해도 된다. 알칼리 현상액의 알칼리 농도는, 통상, 0.1~20질량% 이다. 또, 알칼리 현상액의 pH는, 통상, 10.0~15.0이다.
- [1176] [0357]

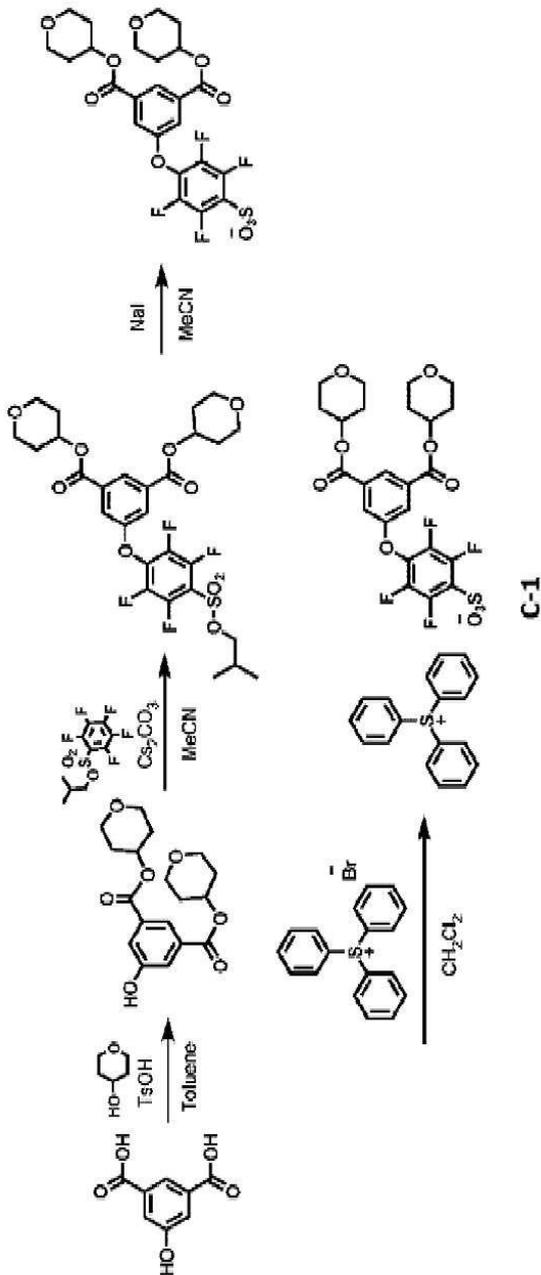
- [1177] 유기계 현상액은, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 에터계 용제, 및 탄화 수소계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용제를 함유하는 현상액인 것이 바람직하다.
- [1178] [0358]
- [1179] 상기의 용제는, 복수 혼합해도 되고, 상기 이외의 용제 또는 물과 혼합해도 된다. 현상액 전체로서의 함수율은, 50질량% 미만이 바람직하고, 20질량% 미만이 보다 바람직하며, 10질량% 미만이 더 바람직하고, 실질적으로 수분을 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [1180] 유기계 현상액에 대한 유기 용제의 함유량은, 현상액의 전량에 대하여, 50질량% 이상 100질량% 이하가 바람직하고, 80질량% 이상 100질량% 이하가 보다 바람직하며, 90질량% 이상 100질량% 이하가 더 바람직하고, 95질량% 이상 100질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [1181] [0359]
- [1182] (다른 공정)
- [1183] 상기 패턴 형성 방법은, 공정 3 후에, 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [1184] [0360]
- [1185] 알칼리 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액으로서는, 예를 들면, 순수를 들 수 있다. 또한, 순수에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.
- [1186] 린스액에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.
- [1187] [0361]
- [1188] 유기계 현상액을 이용한 현상 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액은, 패턴을 용해하지 않는 것이면 특별히 제한은 없고, 일반적인 유기 용제를 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 린스액은, 탄화 수소계 용제, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 및 에터계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용제를 함유하는 린스액을 이용하는 것이 바람직하다.
- [1189] [0362]
- [1190] 린스 공정의 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 린스액을 계속 토출하는 방법(회전 도포법), 린스액이 채워진 조 내에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딛법), 및 기판 표면에 린스액을 분무하는 방법(스프레이법)을 들 수 있다.
- [1191] 또, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 린스 공정 후에 가열 공정(Post Bake)을 포함하고 있어도 된다. 본 공정에 의하여, 베이킹에 의하여 패턴 간 및 패턴 내부에 잔류한 현상액 및 린스액이 제거된다. 또, 본 공정에 의하여, 레지스트 패턴이 어닐링되어, 패턴의 표면 거칠기가 개선되는 효과도 있다. 린스 공정 후의 가열 공정은, 통상 40~250℃(바람직하게는 90~200℃)에서, 통상 10초간~3분간(바람직하게는 30초간~120초간) 행한다.
- [1192] [0363]
- [1193] 또, 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판의 에칭 처리를 실시해도 된다. 즉, 공정 3에서 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판(또는, 하층막 및 기판)을 가공하고, 기판에 패턴을 형성해도 된다.
- [1194] 기판(또는, 하층막 및 기판)의 가공 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공정 3에서 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판(또는, 하층막 및 기판)에 대하여 드라이 에칭을 행함으로써, 기판에 패턴을 형성하는 방법이 바람직하다. 드라이 에칭은, 산소 플라즈마 에칭이 바람직하다.
- [1195] [0364]
- [1196] 본 발명의 조성물, 및 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 사용되는 각종 재료(예를 들면, 용제, 현상액, 린스액, 반사 방지막 형성용 조성물, 톱 코트 형성용 조성물 등)는, 금속 등의 불순물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이들 재료에 포함되는 불순물의 함유량은, 1질량ppm 이하가 바람직하고, 10질량ppb 이하가 보다 바람직하며, 100질량ppt 이하가 더 바람직하고, 10질량ppt 이하가 특히 바람직하며, 1질량ppt 이하가 가장 바람직하다. 하한은 특별히 제한시키지 않고, 0질량ppt 이상이 바람직하다. 여기에서, 금속 불순물로서는, 예를 들면, Na, K, Ca, Fe, Cu, Mg, Al, Li, Cr, Ni, Sn, Ag, As, Au, Ba, Cd, Co, Pb, Ti, V, W, 및 Zn을 들 수 있다.

- [1197] [0365]
- [1198] 각종 재료로부터 금속 등의 불순물을 제거하는 방법으로서, 예를 들면, 필터를 이용한 여과를 들 수 있다. 필터를 이용한 여과의 상세는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0321]에 기재된다.
- [1199] [0366]
- [1200] 또, 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감시키는 방법으로서, 예를 들면, 각종 재료를 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하는 방법, 각종 재료를 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하는 방법, 및 장치 내를 테프론(등록 상표)으로 라이닝하는 등 하여 컨테미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 방법을 들 수 있다.
- [1201] [0367]
- [1202] 필터 여과 외에, 흡착재에 의한 불순물의 제거를 행해도 되고, 필터 여과와 흡착재를 조합하여 사용해도 된다. 흡착재로서는, 공지의 흡착재를 사용할 수 있고, 예를 들면, 실리카겔 및 제올라이트 등의 무기계 흡착재, 및 활성탄 등의 유기계 흡착재를 사용할 수 있다. 상기 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감시키기 위해서는, 제조 공정에 있어서의 금속 불순물의 혼입을 방지할 필요가 있다. 제조 장치로부터 금속 불순물이 충분히 제거되었는지 아닌지는, 제조 장치의 세정에 사용된 세정액 중에 포함되는 금속 성분의 함유량을 측정하여 확인할 수 있다. 사용 후의 세정액에 포함되는 금속 성분의 함유량은, 100질량ppt(parts per trillion) 이하가 바람직하고, 10질량ppt 이하가 보다 바람직하며, 1질량ppt 이하가 더 바람직하다. 하한은 특별히 제한시키지 않고, 0질량ppt 이상이 바람직하다.
- [1203] [0368]
- [1204] 린스액 등의 유기계 처리액에는, 정전기의 대전, 계속해서 발생하는 정전기 방전에 따른, 약액 배관 및 각종 파츠(필터, O-링, 및 튜브 등)의 고장을 방지하기 위하여, 도전성의 화합물을 첨가해도 된다. 도전성의 화합물은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 메탄올을 들 수 있다. 첨가량은 특별히 제한되지 않지만, 바람직한 현상 특성 또는 린스 특성을 유지하는 점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하다. 하한은 특별히 제한시키지 않고, 0.01질량% 이상이 바람직하다.
- [1205] 약액 배관으로서, 예를 들면, SUS(스테인리스강), 또는, 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 혹은, 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌, 또는, 퍼플루오로알콕시 수지 등)로 피막된 각종 배관을 사용할 수 있다. 필터 및 O-링에 관해서도 동일하게, 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는, 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌, 또는, 퍼플루오로알콕시 수지 등)를 사용할 수 있다.
- [1206] [0369]
- [1207] <전자 디바이스의 제조 방법>
- [1208] 또, 본 발명은, 상기한 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법, 및 이 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스에도 관한 것이다.
- [1209] 본 발명의 전자 디바이스의 적합 양태로서는, 전기 전자 기기(가전, OA(Office Automation), 미디어 관련 기기, 광학용 기기 및 통신 기기 등)에 탑재되는 양태를 들 수 있다.
- [1210] [0370]
- [1211] 또, 본 발명은, 상술한 일반식 (S1)로 나타나는 화합물에도 관한 것이다. 일반식 (S1)로 나타나는 화합물에 대해서는 상술한 바와 같다. 일반식 (S1)로 나타나는 화합물의 합성 방법은 하기 실시예에 있어서 예시한다.
- [1212] 실시예
- [1213] [0371]
- [1214] 이하에 실시예에 근거하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 및 처리 수순은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 실시예에 의하여 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [1215] [0372]

[1216] <합성예 1: 화합물 C-1의 합성>

[1217] [0373]

[1218] [화학식 73]



[1219]

[1220] [0374]

[1221] 5-하이드록시아이소프탈산 66g, 4-하이드록시테트라하이드로피란 148g, p-톨루엔설폰산(TsOH) 34.5g 및 톨루엔 150g을 혼합하고, 딘 스타크 장치를 이용하여 4시간 가열 환류한 후, 실온까지 냉각했다. 얻어진 반응 용액을 분액 깔때기로 옮기고, 아세트산 에틸 400g 및 포화 중조수 400g을 더하고, 유기층을 분액하여 취출했다. 얻어진 유기층을 이온 교환수 400g으로 2회 세정한 후, 용매를 증류 제거하여 백색 고체 115g을 얻었다.

[1222] 얻어진 고체 90g, 펜타플루오로벤젠설폰산 아이소부틸에스터 78g, 탄산 세슘 126g 및 아세토나이트릴(MeCN) 987g을 혼합하고, 60°C에서 1시간 교반한 후, 실온까지 냉각했다. 반응 용액에 아세트산 에틸 500g을 첨가한 후, 분액 깔때기로 옮기고, 유기층을 이온 교환수 500g으로 3회 세정하고, 용매를 증류 제거하여 갈색 오일을 얻었다. 이것을 아세토나이트릴 480g에 용해하고, 아이오딘화 나트륨 42.3g을 더하여 60°C에서 2시간 교반했다 (서서히 백색 고체가 석출되었다). 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 석출된 고체를 여과하고, 여과물을 아세토

나이트릴로 세정하여, 백색 고체 104g을 얻었다.

- [1223] 얻어진 고체 2.95g, 염화 메틸렌 35.4g 및 이온 교환수 35.4g을 혼합한 후, 트라이페닐실포늄브로마이드 1.79g을 더하고, 실온에서 30분 교반했다. 반응 용액을 분액 깔때기로 옮기고, 유기층을 0.01mol/L 염산 70g 및 이온 교환수 70g으로 2회 세정하고, 용매를 증류 제거하여 목적 화합물 (C-1) 3.5g을 백색 고체로 얻었다. 화합물의 동정(同定)은, NMR(Nuclear Magnetic Resonance)에 의하여 행했다.
- [1224] ^1H NMR(300MHz, MeOD) δ =8.46(t, 1H), 7.86-7.93(m, 5H), 7.78-7.83(m, 12H), 5.24(m, 2H), 3.98(m, 4H), 3.65(m, 4H), 2.08(m, 4H), 1.84(m, 4H).
- [1225] ^{19}F NMR(300MHz, MeOD) δ =-139.81(m, 2F), -156.46(m, 2F).
- [1226] [0375]
- [1227] 하기에 기재하는 화합물 C-2~C-24도 상기와 동일하게 합성했다.
- [1228] [0376]
- [1229] 실시예 및 비교예의 레지스트 조성물에 이용한 각종 성분에 대하여 이하에 나타낸다.
- [1230] [0377]
- [1231] [산분해성 수지(수지 (A))]
- [1232] 산분해성 수지 A-1~A-27은, 각각 하기 표 1에 나타내는 반복 단위를 표 1에 나타내는 함유율(몰%)로 갖는 것이다. 각 반복 단위에 대해서는 대응하는 모노머의 구조에 의하여 나타냈다.
- [1233] 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn), 및 분산도(Mw/Mn)는 상술한 바와 같이 GPC(캐리어: 테트라하이드로퓨란(THF))에 의하여 측정했다. 또, 수지의 조성비(반복 단위의 함유율)는, ^{13}C -NMR에 의하여 측정했다.
- [1234] [0378]

[1235]

[표 1]

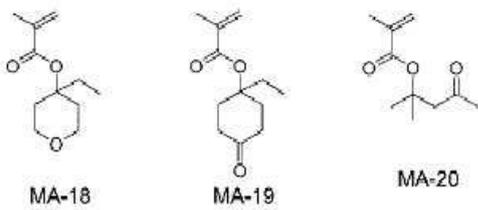
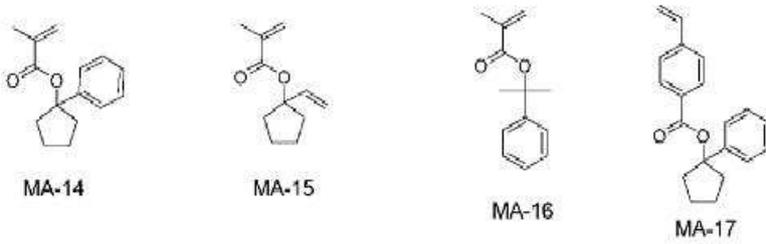
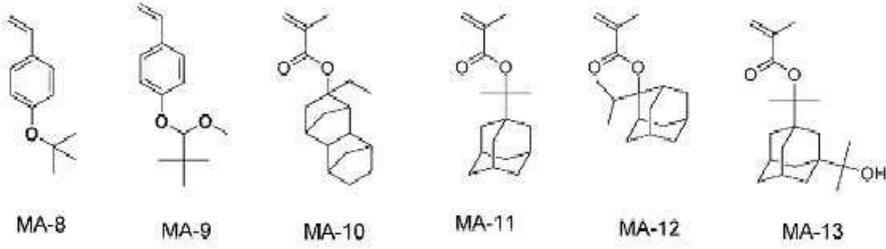
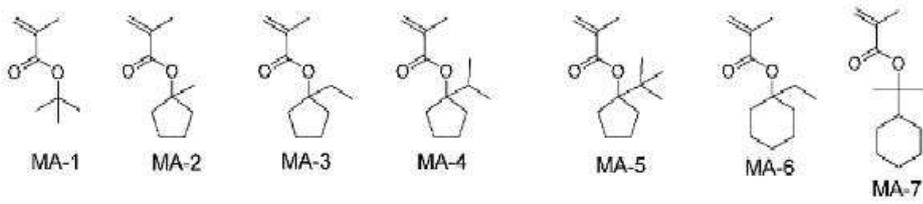
수지 (A)	반복 단위 1		반복 단위 2		반복 단위 3		반복 단위 4		Mw	Mw/Mn
	종류	함유율 (물%)								
A-1	MB-10	50	MA-16	50	-	-	-	-	8500	1.60
A-2	MB-15	40	MA-7	60	-	-	-	-	9000	1.70
A-3	MB-7	30	MB-14	10	MA-6	60	-	-	7000	1.55
A-4	MB-5	50	MB-12	10	MA-15	40	-	-	7500	1.55
A-5	MB-20	40	MB-3	20	MA-4	40	-	-	7000	1.60
A-6	MB-6	30	MB-19	10	MA-3	60	-	-	9500	1.45
A-7	MB-9	30	MB-20	10	MA-13	60	-	-	12000	1.65
A-8	MB-19	20	MB-4	20	MA-2	60	-	-	6000	1.55
A-9	MB-16	30	MA-17	70	-	-	-	-	8000	1.40
A-10	MB-31	30	MB-4	30	MA-4	40	-	-	6500	1.65
A-11	MB-30	20	MA-8	80	-	-	-	-	5500	1.65
A-12	MB-13	50	MA-10	50	-	-	-	-	15000	1.75
A-13	MB-8	30	MA-20	70	-	-	-	-	9000	1.60
A-14	MB-18	30	MB-29	30	MA-14	40	-	-	8000	1.55
A-15	MB-20	20	MB-3	30	MA-2	50	-	-	7500	1.70
A-16	MB-1	30	MB-26	30	MA-11	40	-	-	18000	1.80
A-17	MB-27	60	MA-5	40	-	-	-	-	7500	1.65
A-18	MB-17	30	MB-24	10	MA-19	60	-	-	8000	1.70
A-19	MB-11	30	MB-28	40	MA-9	30	-	-	9500	1.80
A-20	MB-20	10	MB-3	20	MB-32	10	MA-2	60	10000	1.70
A-21	MB-2	60	MA-1	40	-	-	-	-	11000	1.65
A-22	MB-21	50	MA-12	50	-	-	-	-	6500	1.60
A-23	MB-23	40	MA-10	60	-	-	-	-	8000	1.55
A-24	MB-19	20	MB-1	20	MA-2	60	-	-	8000	1.55
A-25	MB-25	30	MA-2	70	-	-	-	-	7500	1.60
A-26	MB-3	40	MA-3	60	-	-	-	-	9500	1.60
A-27	MB-22	40	MA-4	60	-	-	-	-	10000	1.70

[1236]

[1237]

[0379]

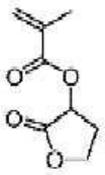
[1238] [화학식 74]



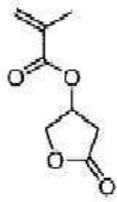
[1239]

[1240] [0380]

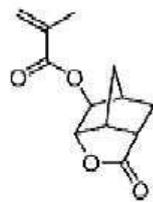
[1241] [화학식 75]



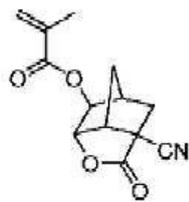
MB-1



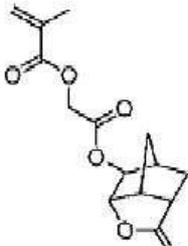
MB-2



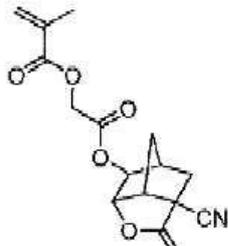
MB-3



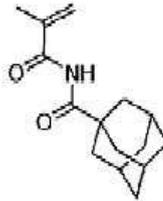
MB-4



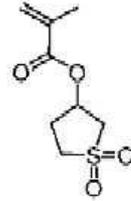
MB-5



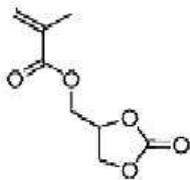
MB-6



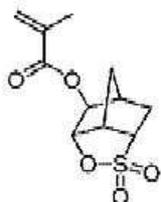
MB-7



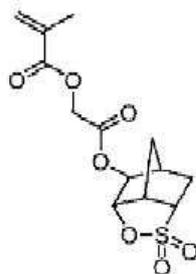
MB-8



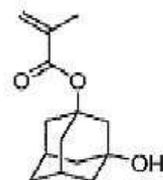
MB-9



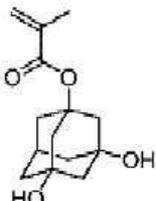
MB-10



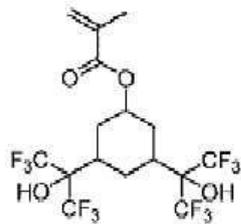
MB-11



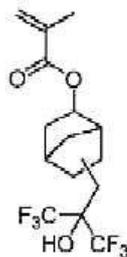
MB-12



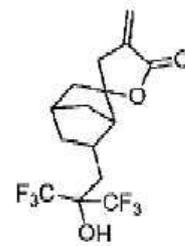
MB-13



MB-14



MB-15

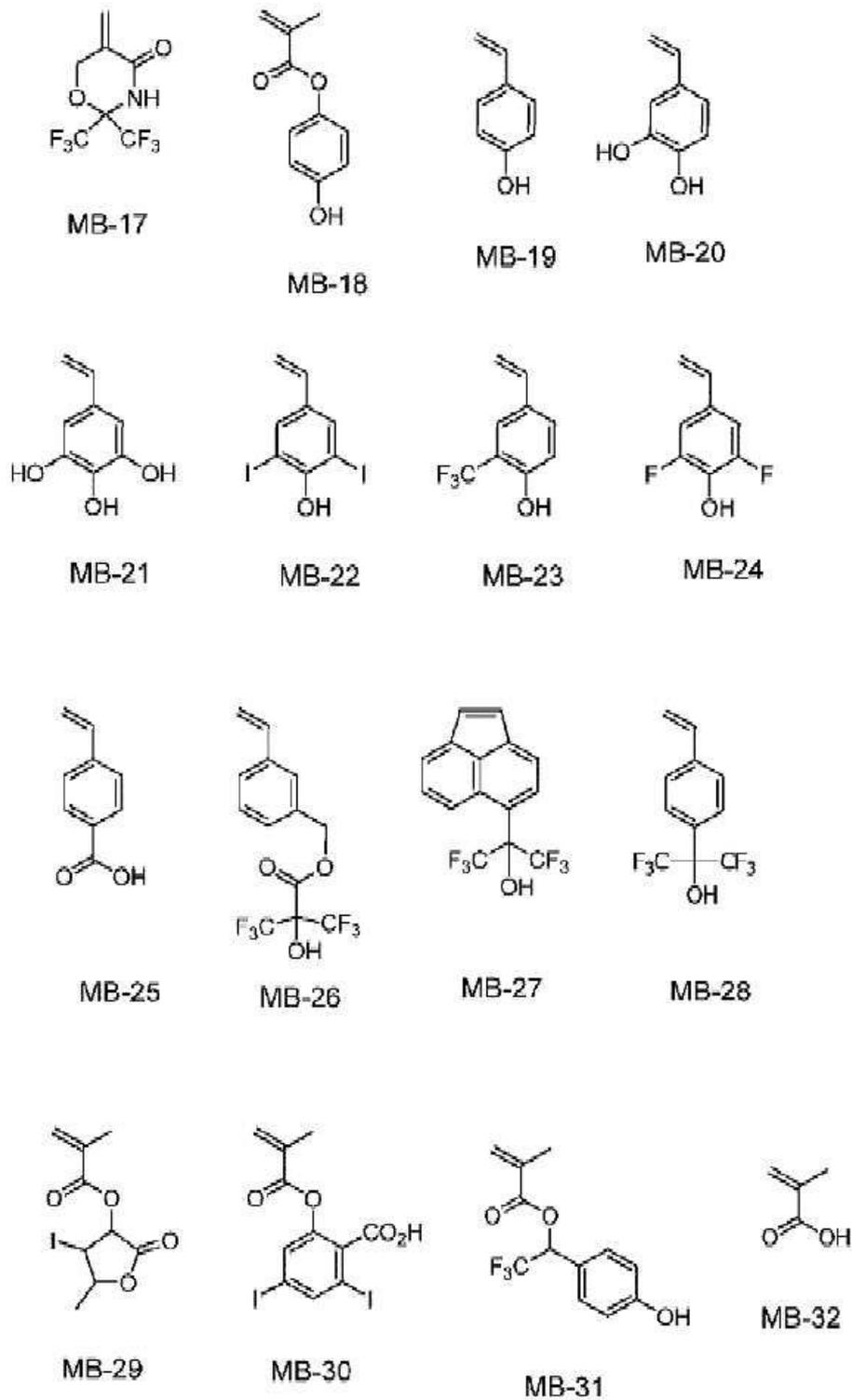


MB-16

[1242]

[1243] [0381]

[1244] [화학식 76]



[1245]

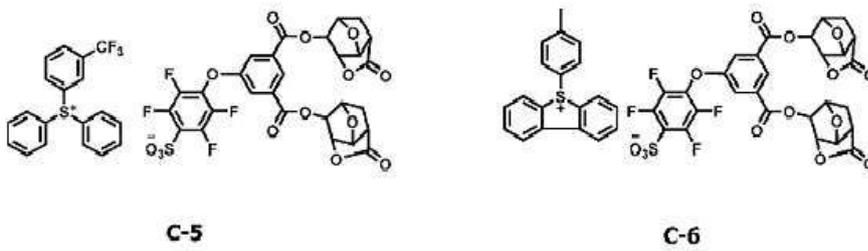
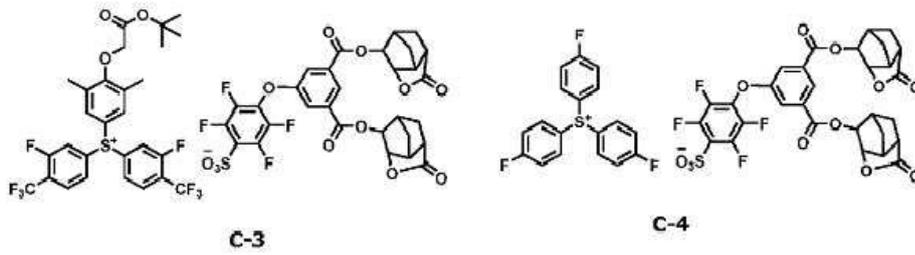
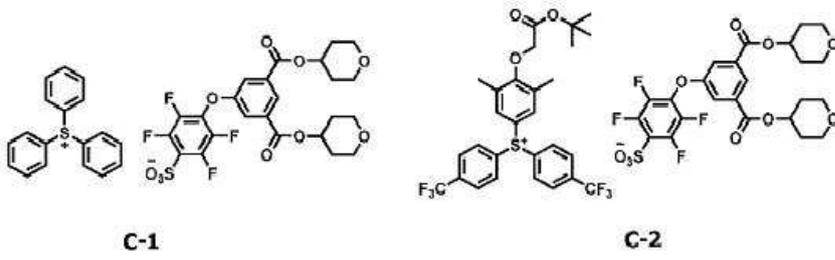
[1246] [0382]

[1247] [광산발생제]

[1248] 광산발생제로서 사용한 화합물의 구조를 이하에 나타낸다.

[1249] [0383]

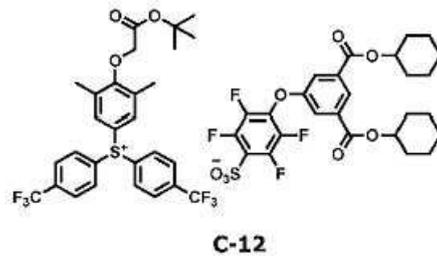
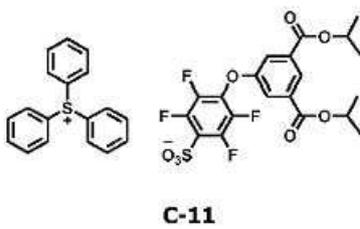
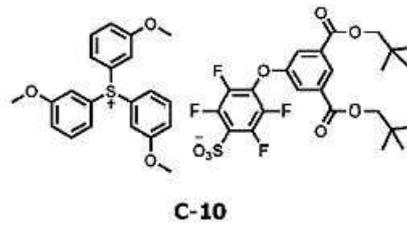
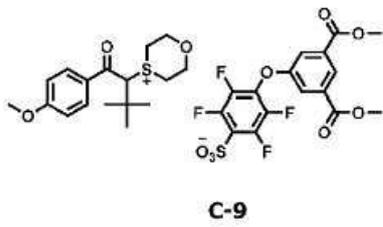
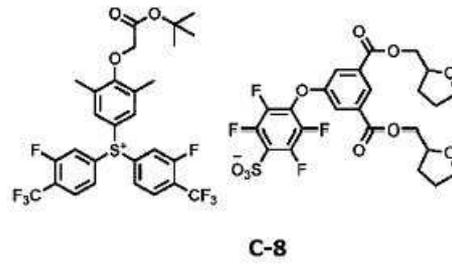
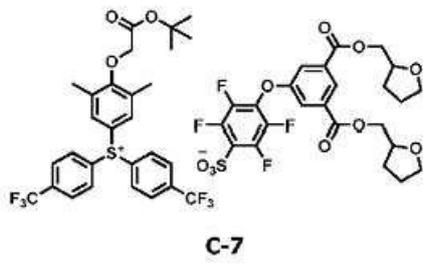
[1250] [화학식 77]



[1251]

[1252] [0384]

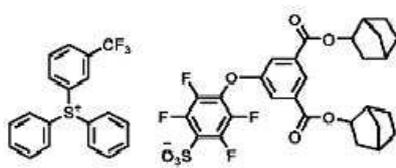
[1253] [화학식 78]



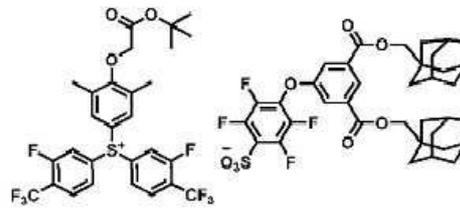
[1254]

[1255] [0385]

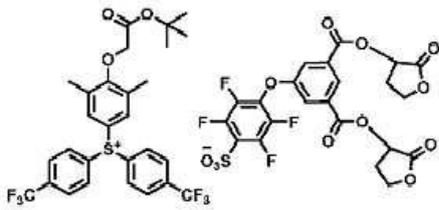
[1256] [화학식 79]



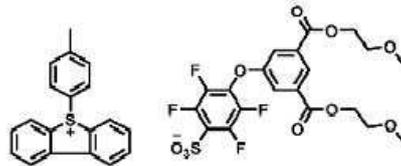
C-13



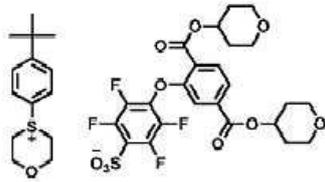
C-14



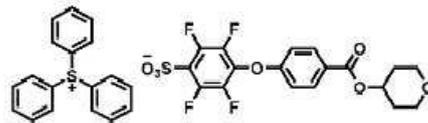
C-15



C-16



C-17

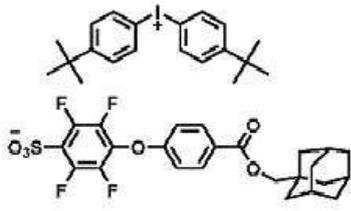


C-18

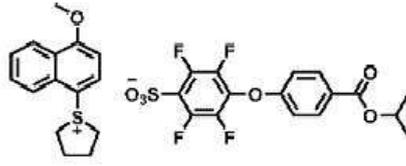
[1257]

[1258] [0386]

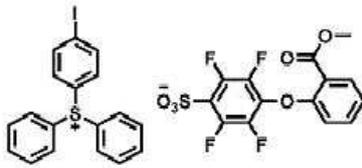
[1259] [화학식 80]



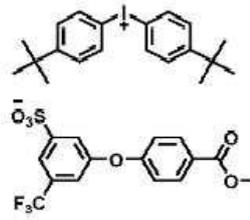
C-19



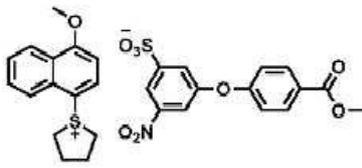
C-20



C-21



C-22



C-23

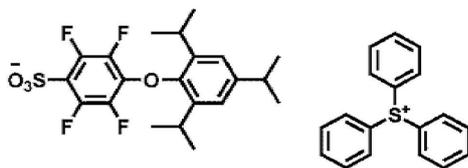


C-24

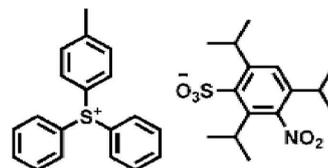
[1260]

[1261] [0387]

[1262] [화학식 81]



Z-1

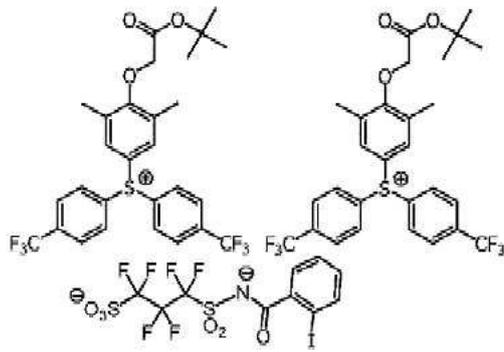


Z-2

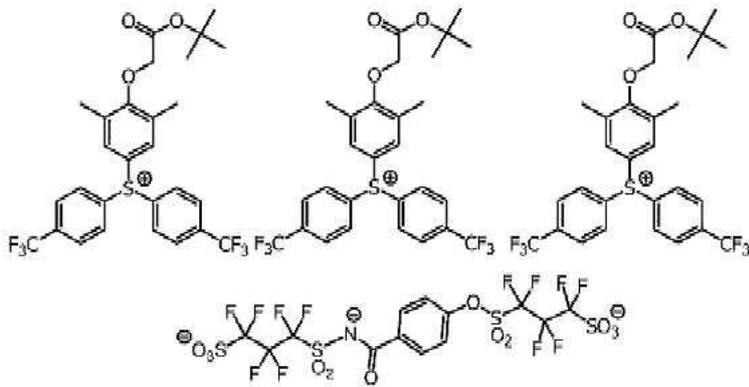
[1263]

[1264] [0388]

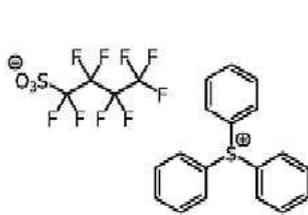
[1265] [화학식 82]



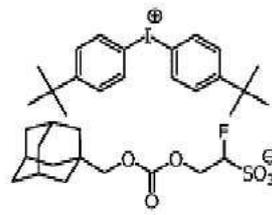
B-1



B-2



B-3



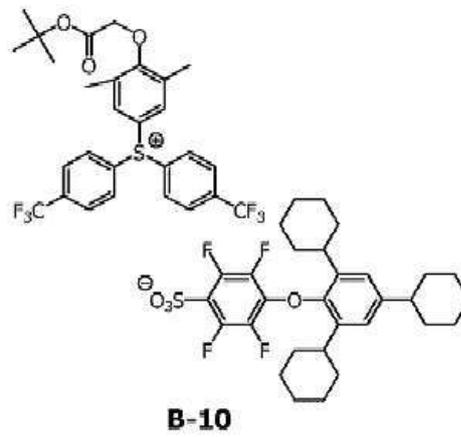
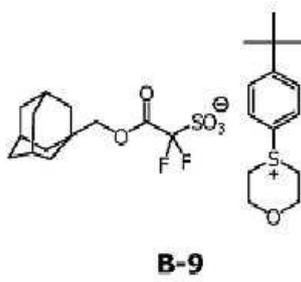
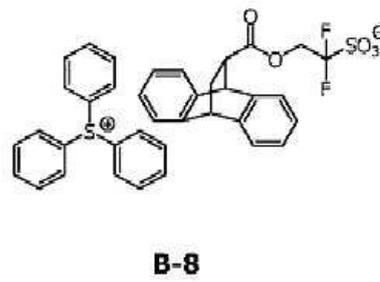
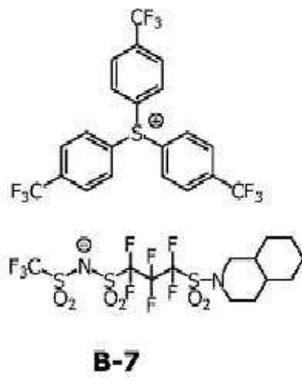
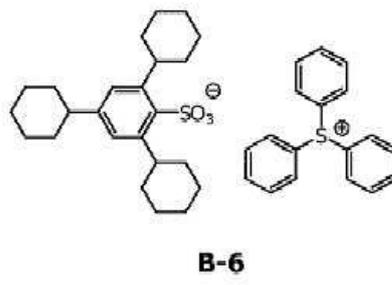
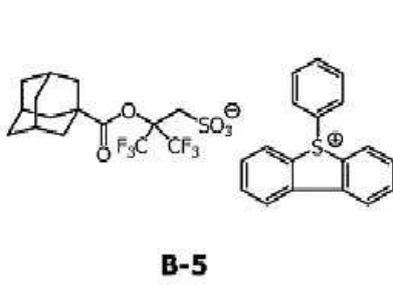
B-4

[1266]

[1267] [0389]

[1268]

[화학식 83]

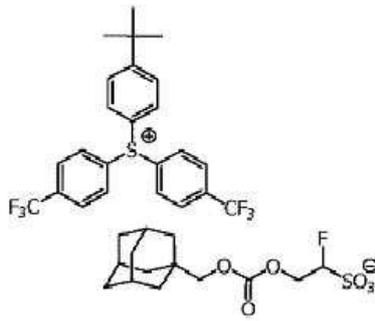


[1269]

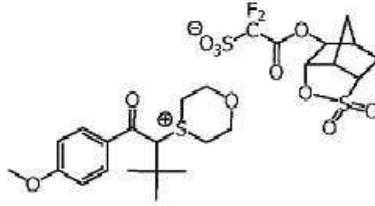
[1270]

[0390]

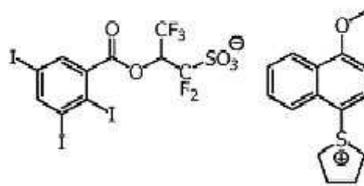
[1271] [화학식 84]



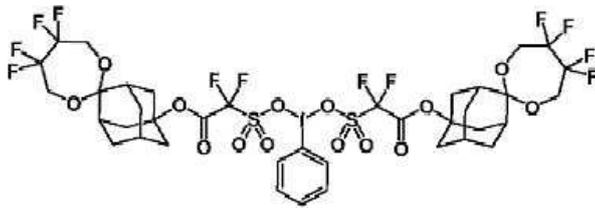
B-11



B-12



B-13



B-14

[1272]

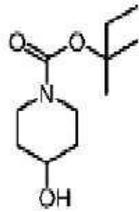
[1273] [0391]

[1274] [산화산 제어제]

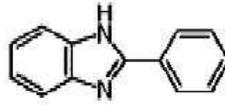
[1275] 산화산 제어제로서 사용한 화합물의 구조를 이하에 나타낸다.

[1276] [0392]

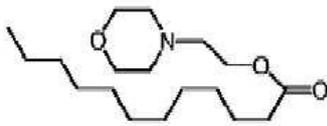
[1277] [화학식 85]



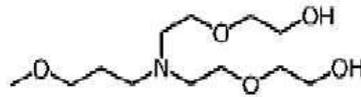
D-1



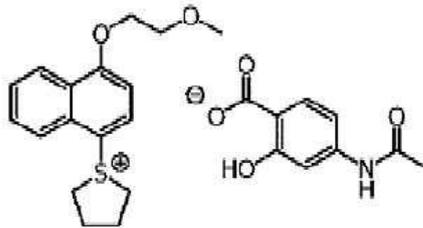
D-2



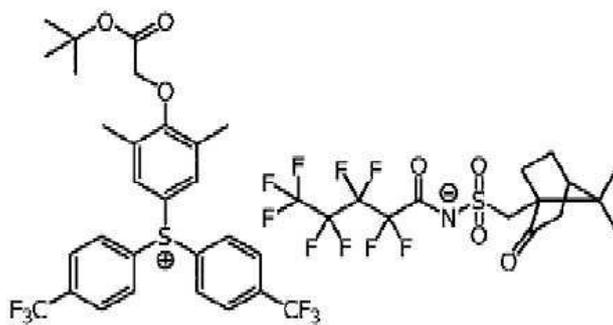
D-3



D-4



D-5

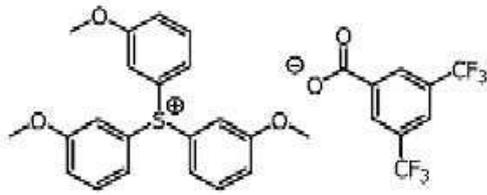


D-6

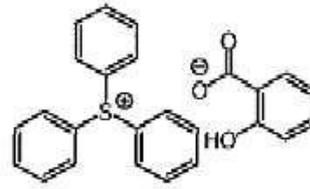
[1278]

[1279] [0393]

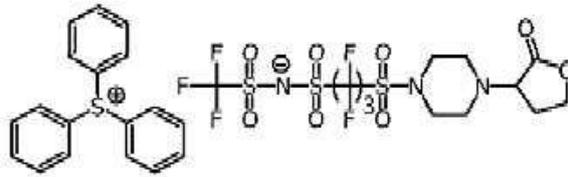
[1280] [화학식 86]



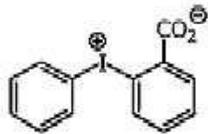
D-7



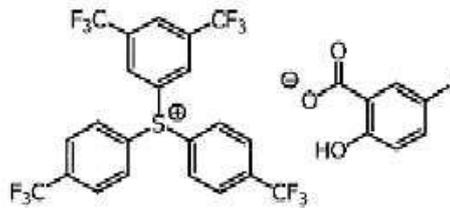
D-8



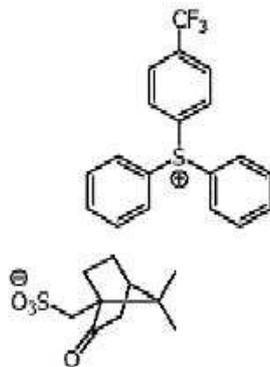
D-9



D-10



D-11



D-12

[1281]

[1282] [0394]

[1283] [소수성 수지]

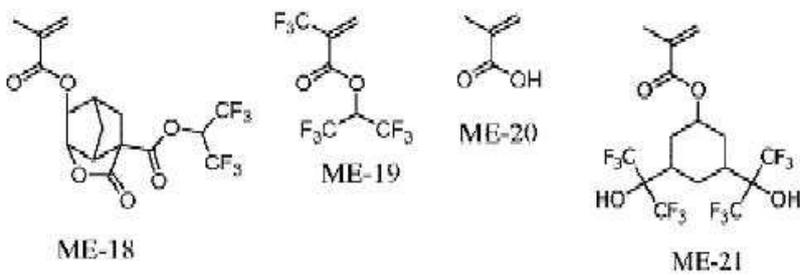
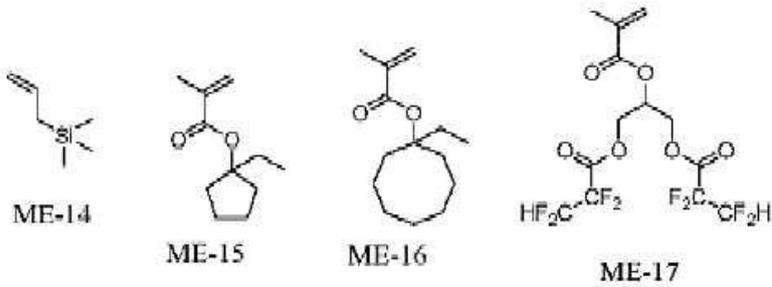
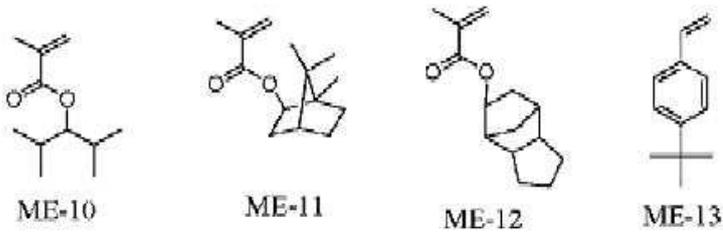
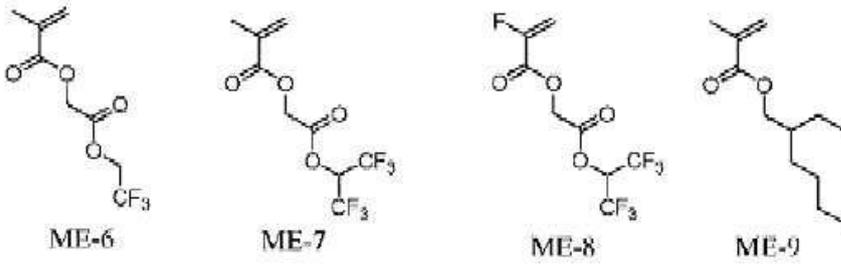
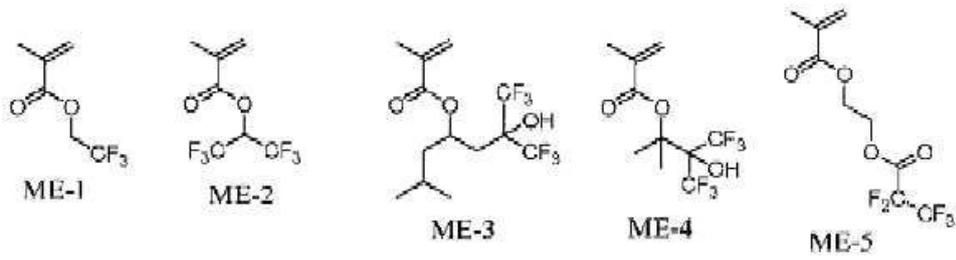
[1284] 소수성 수지 E-1~E-12는, 각각 하기 표 2에 나타내는 반복 단위를 표 2에 나타내는 함유율(몰%)로 갖는 것이다. 각 반복 단위에 대해서는 대응하는 모노머의 구조에 의하여 나타냈다.

[1285] [0395]
 [1286] [표 2]

소수성 수지	반복 단위 1		반복 단위 2		반복 단위 3		반복 단위 4		Mw	Mw/Mn
	종류	함유율 (물%)	종류	함유율 (물%)	종류	함유율 (물%)	종류	함유율 (물%)		
E-1	ME-3	60	ME-4	40	-	-	-	-	10000	1.40
E-2	ME-15	50	ME-1	50	-	-	-	-	12000	1.50
E-3	ME-2	40	ME-13	50	ME-9	5	ME-20	5	6000	1.30
E-4	ME-19	50	ME-14	50	-	-	-	-	9000	1.50
E-5	ME-10	50	ME-2	50	-	-	-	-	15000	1.50
E-6	ME-17	50	ME-15	50	-	-	-	-	10000	1.50
E-7	ME-7	100	-	-	-	-	-	-	23000	1.70
E-8	ME-5	100	-	-	-	-	-	-	13000	1.50
E-9	ME-6	50	ME-16	50	-	-	-	-	10000	1.70
E-10	ME-13	10	ME-18	85	ME-9	5	-	-	11000	1.40
E-11	ME-8	80	ME-11	20	-	-	-	-	13000	1.40
E-12	ME-15	50	ME-21	50	-	-	-	-	6500	1.65

[1287]
 [1288] [0396]

[1289] [화학식 87]



[1290]

[1291] [0397]

[1292] [계면활성제]

[1293] 계면활성제로서는, 하기 H-1~H-3을 이용했다.

[1294] H-1: 메가팍 F176(DIC(주)제, 불소계 계면활성제)

[1295] H-2: 메가팍 R08(DIC(주)제, 불소 및 실리콘계 계면활성제)

- [1296] H-3: PF656(OMNOVA사제, 불소계 계면활성제)
- [1297] [0398]
- [1298] [용제]
- [1299] 용제로서는, 하기 F-1~F-9를 이용했다.
- [1300] F-1: 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA)
- [1301] F-2: 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME)
- [1302] F-3: 프로필렌글라이콜모노에틸에터(PGEE)
- [1303] F-4: 사이클로헥산온
- [1304] F-5: 사이클로펜탄온
- [1305] F-6: 2-헵탄온
- [1306] F-7: 락트산 에틸
- [1307] F-8: γ -뷰티로락톤
- [1308] F-9: 프로필렌카보네이트
- [1309] [0399]
- [1310] [레지스트 조성물의 조제]
- [1311] 하기 표 3 및 4에 나타난 성분을, 각각 표 3 및 4에 나타난 함유량으로, 표 3 및 4에 나타난 용제에 용해시켜 용액을 조제하고, 이것을 0.02 μm 의 포어 사이즈를 갖는 폴리에틸렌 필터로 여과하여, 레지스트 조성물 Re-1~Re-50을 조제했다. 레지스트 조성물의 고형분 농도는 2질량%로 했다. 용제를 제외한 각 성분의 함유량은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대한 비율(질량%)이다. 용제로서 2종 이상의 화합물을 사용한 경우, 각 화합물의 혼합비(질량비)를 표 3 및 4에 나타냈다.
- [1312] [0400]

[1313]

[표 3]

레지스터 조성물	광산발생제 1		산분해성 수치		광산발생제 2		산화산 제어제		소수성 수치		계면활성제		용제	
	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)
Re-1	C-1	45.3	A-22	49.3	D-3	5.4	D-3	5.4					F-1/F-8	85/15
Re-2	C-2	35.2	A-26	53.5	D-11	10.2	D-11	10.2	E-9	1.1			F-1/F-2	70/30
Re-3	C-3	30.1	A-2	67.8	D-4	2.1	D-4	2.1					F-1/F-7	80/20
Re-4	C-4	21.7	A-18	73.1	D-2	2.9	D-2	2.9	E-3	2.3			F-4	100
Re-5	C-5	38.3	A-10	56.9	D-2	4.8	D-2	4.8					F-1/F-9	90/10
Re-6	C-6	25.5	A-3	68.4	D-8	4.1	D-8	4.1	E-6	2			F-1/F-6	40/60
Re-7	C-7	41.3	A-25	52.2	D-5	6.4	D-5	6.4			H-3	0.1	F-1/F-5	50/50
Re-8	C-8	23.2	A-7	74.9	D-3	1.9	D-3	1.9					F-1	100
Re-9	C-9	29.1	A-22	61.2	D-12	9.7	D-12	9.7					F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-10	C-10	33.4	A-15	57.7	D-4	8.9	D-4	8.9					F-1	100
Re-11	C-11	59.8	A-1	11.7	D-6	25.1	D-6	25.1	E-8	3.4			F-7	100
Re-12	C-12	28.1	A-10	67.7	D-9	4.2	D-9	4.2					F-1/F-2	70/30
Re-13	C-13	26.3	A-15	70.3	D-1	2.3	D-1	2.3	E-5	1.1			F-1/F-3	90/10
Re-14	C-14	19.7	A-6	77.4	D-8	2.9	D-8	2.9					F-1/F-7	80/20
Re-15	C-15	35.6	A-15	58.9	D-10	5.5	D-10	5.5					F-1/F-8	85/15
Re-16	C-16	27.7	A-4	65.8	D-7	6.5	D-7	6.5					F-4	100
Re-17	C-17	20.3	A-17	68.7	D-10	7.9	D-10	7.9	E-10	2.9	H-1/H-2	0.1/0.1	F-1/F-5	50/50
Re-18	C-18	37.9	A-13/A-18	33.4/25	D-2	3.7	D-2	3.7					F-1	100
Re-19	C-19	34.4	A-23	52.9	D-6	12.7	D-6	12.7					F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-20	C-20	36.5	A-13	49.6	D-7	13.9	D-7	13.9					F-1/F-6	40/60
Re-21	C-21	45.5	A-20	38.6	D-9	14.4	D-9	14.4	E-2	1.5			F-4	100
Re-22	C-22	24.9	A-18	67.9	D-8	7.2	D-8	7.2					F-1	100
Re-23	C-23	36.9	A-21	51.8	D-12	11.3	D-12	11.3					F-1	100
Re-24	C-24	39.7	A-14	50.6	D-1	7.8	D-1	7.8	E-12	1.9			F-1/F-3	90/10
Re-25	C-19	42.1	A-9	40.8	B-7	7.1	D-3	9.9			H-2	0.1	F-1/F-2	70/30

[1314]

[1315]

[0401]

[1316]

[표 4]

페이지 리스트 조성물	광산발생제 1		산분해성 수지		광산발생제 2		산화산 제이제		소수성 수지		계면활성제		용제	
	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)
Re-26	C-1	10.7	A-5	59.1	B-2	30.2							F-4	100
Re-27	C-20	35.7	A-3	39.8	B-6	5.6	D-7	16.7	E-1	2.2			F-1/F-9	90/10
Re-28	C-13	22.3	A-12	59.9	B-10	4.5	D-6	13.3					F-1/F-2	70/30
Re-29	C-5	10.5	A-20	57.9	B-1	31.6							F-1/F-8	85/15
Re-30	C-14	5.3	A-10	65.2	B-8	22	D-4	6	E-11	1.5			F-7	100
Re-31	C-10	7.8	A-8	54	B-14	29	D-8	9.2					F-1/F-8	85/15
Re-32	C-22	6.5	A-2	64.1	B-13	26.9	D-2	3.5					F-1/F-2	70/30
Re-33	C-23	20.8	A-24	53.5	B-3	16.2	D-10	7.7	E-4	1.8			F-1/F-7	80/20
Re-34	C-3	32	A-16	52.2	B-9	10.9	D-3	4.9					F-4	100
Re-35	C-17	17.3	A-11	56	B-5	12.6	D-9	14			H-1	0.1	F-1/F-9	90/10
Re-36	C-11	15.3	A-13	55.2	B-11	19	D-12	10.5					F-1/F-6	40/60
Re-37	C-2	10.3	A-27	54.8	B-4	21.8	D-8	11.1	E-7	2			F-1/F-5	50/50
Re-38	C-7	29.7	A-19	61.8	B-12	5.1	D-1	3.4					F-1/F-3	70/30
Re-39	C-1	13.8	A-5/A-9	44/35.5			D-7	6.7					F-1/F-8	85/15
Re-40	C-2/C-4	8.6/32	A-14	43.9			D-11	15.5					F-1/F-6	40/60
Re-41	C-12/C-20	11.5/12.8	A-5	71.3			D-2	3.3	E-5	1.1			F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-42	C-7/C-13	31.2/7.5	A-12	52.5			D-5	8.8					F-1/F-6	40/60
Re-43	C-21	3.5	A-26	74.6	B-2/B-3	19.3/2.6							F-1	100
Re-44	C-3	10.1	A-15	76.1	B-1/B-2	10.5/3.3							F-4	100
Re-45	C-5	5.3	A-11	78.1	B-1/B-12	11.3/5.3							F-1/F-7	80/20
Re-46	C-15	28.3	A-18	64.8			D-6/D-9	1.3/5.6					F-1/F-6	40/60
Re-47	C-19	6	A-2	74.9	B-1	18.2	D-3	0.9					F-4	100
Re-48	C-11	3.5	A-8	73.7	B-2	20.5	D-8	2.3					F-1	100
Re-49	Z-1	25.5	A-3	68.1			D-7	6.4					F-1/F-8	85/15
Re-50	Z-2	21.4	A-10	70.9			D-10	7.7					F-1/F-6	40/60

[1317]

[1318]

[0402]

[1319]

[팩틴 형성 (1): EUV 노광, 알칼리 수용액 현상]

[1320]

실리콘 웨이퍼 상에 하층막 형성용 조성물 AL412(Brewer Science사제)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 20nm의 하층막을 형성했다. 하층막의 위에, 하기 표 5에 나타내는 레지스트 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 30nm의 레지스트막을 형성했다.

- [1321] EUV 노광 장치(Exitech사제, Micro Exposure Tool, NA0.3, Quadrupol, 아우터 시그마 0.68, 이너 시그마 0.36)를 이용하여, 얻어진 레지스트막을 갖는 실리콘 웨이퍼에 대하여 패턴 조사를 행했다. 레티클로서는, 라인 사이즈=20nm이며, 또한, 라인:스페이스=1:1인 마스크를 이용했다.
- [1322] 노광 후의 레지스트막을 90℃에서 60초간 베이킹한 후, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액(2.38질량%)으로 30초간 현상하고, 이어서 순수로 30초간 린스했다. 그 후, 이것을 스핀 건조하여 포지티브형의 패턴을 얻었다.
- [1323] [0403]
- [1324] <패턴 형상의 평가: EUV 노광, 알칼리 수용액 현상>
- [1325] 라인폭이 평균 20nm인 라인 패턴의 단면 형상을 관찰하고, 측정 주사형 전자 현미경(SEM (주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II)을 이용하여, 레지스트 패턴의 바닥부에 있어서의 패턴 선폭 Lb와, 레지스트 패턴의 상부에서의 패턴 선폭 La를 측정하여, $1.00 < (La/Lb) \leq 1.03$ 인 경우는 "A", $1.03 < (La/Lb) \leq 1.06$ 인 경우는 "B", $1.06 < (La/Lb) \leq 1.10$ 인 경우는 "C", $1.10 < (La/Lb) \leq 1.13$ 인 경우는 "D", $1.13 < (La/Lb)$ 인 경우는 "E"로 평가했다.
- [1326] [0404]
- [1327] 평가 결과를 표 5에 기재했다.
- [1328] [0405]

[1329] [표 5]

알칼리 수용액 현상	레지스트 조성물	패턴 형상
실시예 1-1	Re-1	A
실시예 1-2	Re-2	A
실시예 1-3	Re-3	A
실시예 1-4	Re-4	A
실시예 1-5	Re-5	A
실시예 1-6	Re-6	A
실시예 1-7	Re-7	A
실시예 1-8	Re-8	A
실시예 1-9	Re-9	A
실시예 1-10	Re-10	A
실시예 1-11	Re-11	A
실시예 1-12	Re-12	A
실시예 1-13	Re-13	A
실시예 1-14	Re-14	A
실시예 1-15	Re-15	A
실시예 1-16	Re-16	A
실시예 1-17	Re-17	A
실시예 1-18	Re-18	B
실시예 1-19	Re-19	B
실시예 1-20	Re-20	B
실시예 1-21	Re-21	B
실시예 1-22	Re-22	B
실시예 1-23	Re-23	C
실시예 1-24	Re-24	C
실시예 1-25	Re-25	B
실시예 1-26	Re-26	A
실시예 1-27	Re-27	B
실시예 1-28	Re-28	A
실시예 1-29	Re-29	A
실시예 1-30	Re-30	A
실시예 1-31	Re-31	A
실시예 1-32	Re-32	B
실시예 1-33	Re-33	C
실시예 1-34	Re-34	A
실시예 1-35	Re-35	A
실시예 1-36	Re-36	A
실시예 1-37	Re-37	A
실시예 1-38	Re-38	A
실시예 1-39	Re-39	A
실시예 1-40	Re-40	A
실시예 1-41	Re-41	A
실시예 1-42	Re-42	A
실시예 1-43	Re-43	B
실시예 1-44	Re-44	A
실시예 1-45	Re-45	A
실시예 1-46	Re-46	A
실시예 1-47	Re-47	B
실시예 1-48	Re-48	A
비교예 1-1	Re-49	D
비교예 1-2	Re-50	E

[1330]

[1331]

[0406]

[1332]

[패턴 형성 (2): EUV 노광, 유기 용제 현상]

[1333]

실리콘 웨이퍼 상에 하층막 형성용 조성물 AL412(Brewer Science사제)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 20nm의 하층막을 형성했다. 하층막의 위에, 하기 표 6에 나타내는 레지스트 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 30nm의 레지스트막을 형성했다.

[1334]

EUV 노광 장치(Exitech사제, Micro Exposure Tool, NA0.3, Quadrupol, 아우터 시그마 0.68, 이너 시그마 0.3

6)를 이용하여, 얻어진 레지스트막을 갖는 실리콘 웨이퍼에 대하여 패턴 조사를 행했다. 레티클로서는, 라인 사이즈=20nm이며, 또한, 라인:스페이스=1:1인 마스크를 이용했다.

- [1335] 노광 후의 레지스트막을 90℃에서 60초간 베이킹한 후, 아세트산 n-뷰틸로 30초간 현상하고, 이것을 스핀 건조하여 네거티브형의 패턴을 얻었다.
- [1336] [0407]
- [1337] <패턴 형상의 평가: EUV 노광, 유기 용제 현상>
- [1338] 라인폭이 평균 20nm인 라인 패턴의 단면 형상을 관찰하고, 측정 주사형 전자 현미경(SEM (주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II)을 이용하여, 레지스트 패턴의 바닥부에 있어서의 패턴 선폭 Lb와, 레지스트 패턴의 상부에서의 패턴 선폭 La를 측정하여, $1.00 < (Lb/La) \leq 1.03$ 인 경우는 "A", $1.03 < (Lb/La) \leq 1.06$ 인 경우는 "B", $1.06 < (Lb/La) \leq 1.10$ 인 경우는 "C", $1.10 < (Lb/La) \leq 1.13$ 인 경우는 "D", $1.13 < (Lb/La)$ 인 경우는 "E"로 평가했다.
- [1339] [0408]
- [1340] 평가 결과를 표 6에 기재했다.
- [1341] [0409]

[1342] [표 6]

유기 용제 현상	레지스트 조성물	패턴 형상
실시예 2-1	Re-1	A
실시예 2-2	Re-2	A
실시예 2-3	Re-3	A
실시예 2-4	Re-4	A
실시예 2-5	Re-5	A
실시예 2-6	Re-6	A
실시예 2-7	Re-7	A
실시예 2-8	Re-8	A
실시예 2-9	Re-9	A
실시예 2-10	Re-10	A
실시예 2-11	Re-11	A
실시예 2-12	Re-12	A
실시예 2-13	Re-13	A
실시예 2-14	Re-14	A
실시예 2-15	Re-15	A
실시예 2-16	Re-16	A
실시예 2-17	Re-17	A
실시예 2-18	Re-18	B
실시예 2-19	Re-19	B
실시예 2-20	Re-20	B
실시예 2-21	Re-21	B
실시예 2-22	Re-22	B
실시예 2-23	Re-23	C
실시예 2-24	Re-24	C
실시예 2-25	Re-25	B
실시예 2-26	Re-26	A
실시예 2-27	Re-27	B
실시예 2-28	Re-28	A
실시예 2-29	Re-29	A
실시예 2-30	Re-30	A
실시예 2-31	Re-31	A
실시예 2-32	Re-32	B
실시예 2-33	Re-33	C
실시예 2-34	Re-34	A
실시예 2-35	Re-35	A
실시예 2-36	Re-36	A
실시예 2-37	Re-37	A
실시예 2-38	Re-38	A
실시예 2-39	Re-39	A
실시예 2-40	Re-40	A
실시예 2-41	Re-41	A
실시예 2-42	Re-42	A
실시예 2-43	Re-43	B
실시예 2-44	Re-44	A
실시예 2-45	Re-45	A
실시예 2-46	Re-46	A
실시예 2-47	Re-47	B
실시예 2-48	Re-48	A
비교예 2-1	Re-49	D
비교예 2-2	Re-50	E

[1343]

[1344] [0410]

[1345]

표 5 및 6의 평가 결과로부터, 실시예인 일반식 (S1)로 나타나는 화합물과 산분해성 수지를 함유하는 레지스트 조성물 Re-1~Re-48은, 비교예인 일반식 (S1)로 나타나는 화합물 이외의 광산발생제와 산분해성 수지를 함유하는 레지스트 조성물 Re-49~Re-50에 대하여, 알칼리 수용액 현상에서도, 유기 용제 현상에서도, 선폭 20nm 이하의 극미세의 패턴의 형성에 이용했을 때에, 레지스트 패턴의 상부의 선폭과 하부의 선폭의 차가 작은(즉, 패턴의 단면 형상이 보다 직사각형화되는), 우수한 형상의 패턴을 형성할 수 있는 것을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

- [1347] [0411]
- [1348] 본 발명에 의하여, 패턴의 형성에 이용했을 때에 우수한 형상의 패턴을 얻을 수 있는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법, 및 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 이용할 수 있는 화합물을 제공할 수 있다.
- [1349] [0412]
- [1350] 본 발명을 상세하게 또한 특정 실시형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않고 다양한 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어 명확하다.
- [1351] 본 출원은, 2021년 4월 16일 출원된 일본 특허출원(특원 2021-070036)에 근거하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 인용된다.