



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0001631
 (43) 공개일자 2012년01월04일

(51) Int. Cl.
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/032* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0061710
 (22) 출원일자 2011년06월24일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-148224 2010년06월29일 일본(JP)
 JP-P-2010-233655 2010년10월18일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
 (72) 발명자
타카하시 히데노리
 일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000, 후지필름 가부시킴가이샤 나이
츠치무라 토모타카
 일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000, 후지필름 가부시킴가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 및 이 조성물을 사용한 레지스트막과 패턴 형성 방법

(57) 요약

[과제] 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형상, 및 양호한 라인 엣지 러프니스를 동시에 만족시키는 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 및 이것을 사용한 레지스트막과 패턴 형성 방법을 제공한다.

[해결 수단] 본 발명에 의한 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생시키는 반복단위(A)를 포함하고, 상기 반복단위(A)는 단환식 또는 다환식의 함질소 복소환을 포함한 양이온 구조를 구비하고 있는 수지(P)를 함유하고 있다.

(72) 발명자

히라노 슈지

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000, 후지필름 가부시키키가이샤 나이

카와바타 타케시

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000, 후지필름 가부시키키가이샤 나이

츠바키 히데아키

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000, 후지필름 가부시키키가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생시키는 반복단위(A)를 포함하고, 상기 반복단위(A)는 단환식 또는 다환식의 함질소 복소환을 포함한 양이온 구조를 구비하고 있는 수지(P)를 함유한 것을 특징으로 하는 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 2

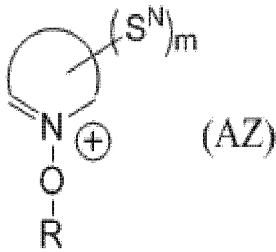
제 1 항에 있어서,

상기 양이온 구조는 아지니움 양이온을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 양이온 구조는 하기 일반식(AZ)에 의해 나타내어지는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.



[식 중, R은 1가의 치환기를 나타낸다.



는 단환식 또는 다환식의 상기 함질소 복소환을 나타낸다.

S^N 은 치환기를 나타낸다. m은 0 이상의 정수를 나타낸다]

청구항 4

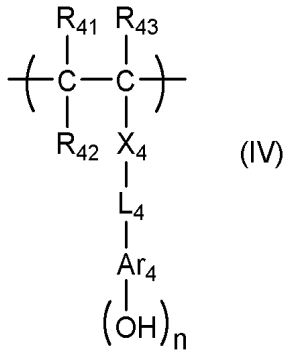
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수지(P)는 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용성기를 발생시키는 반복단위(B)를 더 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수지(P)는 하기 일반식(IV)에 의해 나타내어지는 반복단위를 더 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.



[식 중, R₄₁, R₄₂ 및 R₄₃은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠원자, 시아노기 또는 알콕시 카르보닐기를 나타낸다. R₄₂는 Ar₄와 결합해서 환을 형성하고 있어도 좋고, 그 경우의 R₄₂는 알킬렌기를 나타낸다.

X₄는 단결합, -COO-, 또는 -CONR₆₄-를 나타내고, R₆₄는 수소원자 또는 알킬기를 나타낸다.

L₄는 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

Ar₄는 2가의 방향환기를 나타낸다.

n은 1~4의 정수를 나타낸다]

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 반복단위(A)는 상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 상기 수지(P)의 측쇄에 산기를 발생시키는 구조를 갖고 있는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

전자선, X선 또는 연 X선에 의해 노광되는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 것을 특징으로 하는 레지스트막.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 막을 형성하는 것과,

상기 막을 노광하는 것과,

상기 노광된 막을 현상하는 것을 포함한 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 노광은 전자선, X선 또는 연 X선에 의해 행하여지는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 및 이 조성물을 사용한 레지스트막과 패턴 형성 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 예를 들면 IC 및 포토마스크 등의 반도체 제조공정, 액정 및 써멀헤드 등의 회로기판의 제조, 또한 그 밖의 포토패브리케이션 공정에 사용되는 포지티브형 조성물, 및 상기 조성물을 사용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 예를 들면 250nm 이하의 원자외선이나 전자선, 연 X선 등을 조사원으로 하는 경우에 바람직한 포지티브형 조성물, 및 상기 조성물을 사용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리소그래피에 의한 미세 가공은, 최근 집적회로의 고집적화에 따라 수십 나노미터 오더의 초미세 패턴 형성이 요구되게 되었다. 이 요구에 따라 노광 파장도 g선으로부터 i선으로, 또한 KrF 엑시머 레이저광으로와 같이 단파장화의 경향이 보여진다. 또한, 현재에는 엑시머 레이저광 이외에도 전자선이나 X선, 또는 EUV광을 사용한 리소그래피도 개발이 진행되고 있다.

[0003] 또한, 레지스트 조성물에 의한 미세 가공은 직접적으로 집적회로의 제조에 사용될 뿐만 아니라, 최근에는 소위 임프린트용 몰드 구조체의 제작 등에도 적용되고 있다(예를 들면 특허문헌 1 및 2, 및 비특허문헌 1을 참조).

[0004] 특히 전자선 리소그래피는 차세대 또는 차차세대의 패턴 형성 기술로서 위치부여되어 고감도, 고해상성의 포지티브형 레지스트가 요망되고 있다. 특히, 웨이퍼 처리 시간의 단축화를 위해서 고감도화는 매우 중요한 과제이지만, 전자선용 포지티브형 레지스트에 있어서는 고감도화를 추구하려고 하면 해상력의 저하 뿐만 아니라 라인 엣지 러프니스의 악화가 일어나서, 이것들의 특성을 동시에 만족하는 레지스트의 개발이 강하게 요망되고 있다. 여기에서, 라인 엣지 러프니스란 레지스트의 패턴과 기판 계면의 엣지가 레지스트의 특성에 기인하여 라인 방향과 수직인 방향으로 불규칙하게 변동하기 때문에 패턴을 바로 위로부터 보았을 때에 엣지가 요철로 보이는 것을 말한다. 이 요철이 레지스트를 마스크로 하는 에칭 공정에 의해 전사되어 전기 특성을 열화시키기 때문에 수율을 저하시킨다. 특히 0.25 μ m 이하의 초미세 영역에서는 라인 엣지 러프니스는 매우 중요한 개량 과제가 되고 있다. 고감도와, 고해상성, 양호한 패턴 형상, 및 양호한 라인 엣지 러프니스는 트레이드오프의 관계에 있고, 이것을 어떻게 하여 동시에 만족시킬지가 매우 중요하다. 또한, X선이나 EUV광을 사용하는 리소그래피에 있어서도 마찬가지로 이것들을 동시에 만족시키는 것이 중요한 과제가 되고 있어 이것들의 해결이 필요하다.

[0005] 이들 문제를 해결하는 하나의 방법으로서, 폴리머 측쇄에 광산발생제를 갖는 수지의 사용이 검토되고 있다(예를 들면 특허문헌 3 및 4를 참조). 특허문헌 3에서는 광산발생기 및 산분해에 의해 알칼리 현상액으로의 용해성이 증대하는 기를 동일 분자 내에 갖는 수지가 개시되어 있다. 특허문헌 4에서는 폴리머 측쇄에 특정 구조의 광산발생제를 갖는 수지가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2004-158287호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2008-162101호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2009-93137호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2008-133448호 공보

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 히라이 요시히코(편) 「나노임프린트의 기초와 기술 개발·응용 전개-나노임프린트의 기관 기술과 최신의 기술 전개」 프론티어 출판(2006년 6월 발행)

발명의 내용

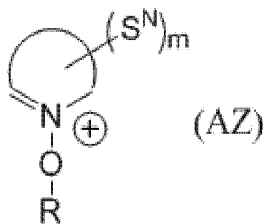
[0008] 본 발명의 목적은 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형상, 및 양호한 라인 엣지 러프니스를 동시에 만족시키는 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 및 이것을 사용한 레지스트막과 패턴 형성 방법을 제공하는 것에 있다.

[0009] 본 발명은 예를 들면 이하와 같다.

[0010] [1] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생시키는 반복단위(A)를 포함하고, 상기 반복단위(A)는 단환식 또는 다환식의 함질소 복소환을 포함한 양이온 구조를 구비하고 있는 수지(P)를 함유한 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0011] [2] 상기 양이온 구조는 아지니움 양이온을 포함하고 있는 [1]에 기재된 조성물.

[0012] [3] 상기 양이온 구조는 하기 일반식(AZ)에 의해 나타내어지는 [1] 또는 [2]에 기재된 조성물.



[0013]

[0014] 식 중, R은 1가의 치환기를 나타낸다.



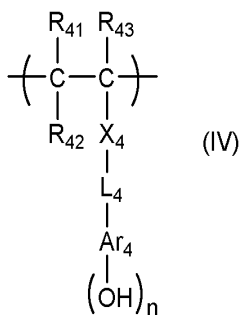
[0015]

[0016] 는 단환식 또는 다환식의 상기 함질소 복소환을 나타낸다.

[0017] S^N은 치환기를 나타낸다. m은 0 이상의 정수를 나타낸다.

[0018] [4] 상기 수지(P)는 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용성기를 발생시키는 반복단위(B)를 더 포함하고 있는 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 조성물.

[0019] [5] 상기 수지(P)는 하기 일반식(IV)에 의해 나타내어지는 반복단위를 더 포함하고 있는 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 조성물.



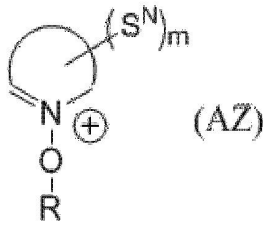
[0020]

[0021] 식 중, R₄₁, R₄₂ 및 R₄₃은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠원자, 시아노기 또는 알콕시 카르보닐기를 나타낸다. R₄₂는 Ar₄와 결합해서 환을 형성하고 있어도 좋고, 그 경우의 R₄₂는 알킬렌기를 나타낸다.

[0022] X₄는 단결합, -COO-, 또는 -CONR₆₄-를 나타내고, R₆₄는 수소원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0023] L₄는 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

- [0024] Ar₄는 2가의 방향환기를 나타낸다.
- [0025] n은 1~4의 정수를 나타낸다.
- [0026] [6] 상기 반복단위(A)는 상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 상기 수지(P)의 측쇄에 산기를 발생시키는 구조를 갖고 있는 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 조성물.
- [0027] [7] 전자선, X선 또는 연 X선에 의해 노광되는 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 조성물.
- [0028] [8] [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막.
- [0029] [9] [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 조성물을 이용하여 막을 형성하는 것과, 상기 막을 노광하는 것과, 상기 노광된 막을 현상하는 것을 포함한 패턴 형성 방법.
- [0030] [10] 상기 노광은 전자선, X선 또는 연 X선에 의해 행하여지는 [9]에 기재된 방법.
- [0031] (발명의 효과)
- [0032] 본 발명에 의하면 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형상, 및 양호한 라인 엣지 러프니스를 동시에 만족시키는 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 및 이것을 사용한 레지스트막과 패턴 형성 방법을 제공하는 것이 가능하게 된다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0033] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0034] 또한, 여기에서는 치환 또는 무치환을 명시하지 않는 기 및 원자단에는 치환기를 갖고 있지 않은 것과 치환기를 갖고 있는 것의 쌍방이 포함되는 것으로 한다. 예를 들면 치환 또는 무치환을 명시하지 않는 「알킬기」는 치환기를 갖고 있지 않은 알킬기(무치환 알킬기) 뿐만 아니라, 치환기를 갖고 있는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것으로 한다.
- [0035] <수지(P)>
- [0036] 본 발명에 의한 포지티브형 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 수지(P)를 포함하고 있다. 이 수지(P)는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생시키는 반복단위(A)를 포함하고 있다.
- [0037] [반복단위(A)]
- [0038] 반복단위(A)는 단환식 또는 다환식의 함질소 복소환을 포함한 양이온 구조를 구비하고 있다. 반복단위(A)로서는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생시키도록 구성되어 있고 또한 상기 양이온 구조를 구비하고 있는 것이면, 어느 것이든 사용할 수 있다. 이러한 반복단위(A)를 포함한 수지(P)를 사용하면 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형상, 및 양호한 라인 엣지 러프니스를 동시에 만족시키는 것이 가능해진다.
- [0039] 상기 양이온 구조는 아지니움 양이온을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이러한 구성을 채용하면 고감도, 높은 해상성, 양호한 패턴 형상, 및 양호한 라인 엣지 러프니스를 더욱 높은 수준에서 동시에 만족시킬 수 있다.
- [0040] 또한, 여기에서 「아지니움」이란, 구조 내에 (1) 아진환(질소원자를 포함한 6원환)을 갖는 것(예를 들면 피리디늄, 디아지니움, 트리아지니움 등), 또는 (2) 아진환 및 아진환과 축합한 1개 이상의 방향족환을 갖는 것(예를 들면 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 벤조아지니움, 나프토아지니움 등)을 나타낸다.
- [0041] 상기 양이온 구조는 하기 일반식(AZ)에 의해 나타내어지는 것도 바람직하다. 이러한 구성을 채용하면 고감도, 높은 해상성, 양호한 패턴 형상, 및 양호한 라인 엣지 러프니스를 더욱 높은 수준에서 동시에 만족시킬 수 있다. 또한, 하기 일반식(AZ)에 의해 나타내어지는 양이온은 아지니움 양이온이라도 좋고, 아지니움 양이온이 아니어도 좋다.



[0042]

[0043] 식 중, R은 1가의 치환기를 나타낸다.



[0044]

[0045] 는 단환식 또는 다환식의 상기 함질소 복소환을 나타낸다.

[0046]

S^N 은 치환기를 나타낸다. m은 0 이상의 정수를 나타낸다.

[0047]

R에 의해 나타내어지는 치환기는 유기기이어도 좋고, 무기기이어도 좋다. 이 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알키닐기, 치환 카르보닐기, 및 치환 술폰닐기를 들 수 있다. 이들 각 기는 새로운 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0048]

R에 의해 나타내어지는 알킬기는 직쇄상이어도 좋고, 분기쇄상이어도 좋다. 이 알킬기의 탄소수는 1~50인 것이 바람직하고, 1~30인 것이 보다 바람직하며, 1~20인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 알킬기로서는 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 1-에틸헥틸기, 및 2-에틸헥틸기를 들 수 있다.

[0049]

R에 의해 나타내어지는 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 즉, R은 치환 알킬기이어도 좋다. 이 치환 알킬기로서는, 예를 들면 트리플루오로메틸기, 페나실기, 1-나프토일메틸기, 2-나프토일메틸기, 4-메틸술폰페나실기, 4-페닐술폰페나실기, 4-디메틸아미노페나실기, 4-시아노페나실기, 4-메틸페나실기, 2-메틸페나실기, 3-플루오로페나실기, 3-트리플루오로메틸페나실기, 3-니트로페나실기, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 2-클로로에틸기, 메톡시메틸기, 메톡시카르보닐메틸기, 이소프로폭시메틸기, 부톡시메틸기, s-부톡시부틸기, 메톡시에톡시메틸기, 알릴옥시메틸기, 페녹시메틸기, 아세틸옥시메틸기, 메틸티오메틸기, 톨릴티오메틸기, 피리딜메틸기, 테트라메틸피페리디닐메틸기, N-아세틸테트라메틸피페리디닐메틸기, 트리메틸실릴메틸기, 메톡시에틸기, 에틸아미노에틸기, 디에틸아미노프로필기, 모르폴리노프로필기, 벤조일옥시메틸기, N-시클로헥실카르바모일옥시메틸기, N-페닐 카르바모일옥시메틸기, 아세틸아미노에틸기, N-메틸벤조일아미노프로필기, 2-옥소에틸기, 2-옥소프로필기, 카르복시프로필기, 메톡시카르보닐에틸기, 알릴옥시카르보닐부틸기, 클로로페녹시카르보닐메틸기, 카르바모일메틸기, N-메틸카르바모일에틸기, N,N-디프로필카르바모일메틸기, N-(메톡시페닐)카르바모일에틸기, N-메틸-N-(술폰페닐)카르바모일메틸기, 술폰부틸기, 술폰네이토부틸기, 술폰과일부틸기, N-에틸술폰과일메틸기, N,N-디프로필술폰과일프로필기, N-톨릴술폰과일프로필기, N-메틸-N-(포스포노페닐)술폰과일옥틸기, 포스포노부틸기, 포스포네이토헥실기, 디에틸포스포노부틸기, 디페닐포스포노프로필기, 메틸포스포노부틸기, 메틸포스포네이토부틸기, 톨릴포스포노헥실기, 톨릴포스포네이토헥실기, 포스포노옥시프로필기, 포스포네이토옥시부틸기, 벤질기, 페네틸기, α -메틸벤질기, 1-메틸-1-페닐에틸기, 및, p-메틸벤질기를 들 수 있다.

[0050]

R에 의해 나타내어지는 알킬기에 도입 가능한 치환기로서는, 예를 들면 상기 치환 알킬기의 설명 중에 기재된 치환기 외에, 이하에 예시하는 비금속 원자로 구성되는 1가의 치환기도 들 수 있다. 상술한 치환기를 포함하는 바람직한 예로서는, 할로젠원자(-F, -Br, -Cl, 또는 -I), 히드록실기, 알콕시기, 아릴옥시기, 메르캅토기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아미노기, 아실옥시기, 카르바모일옥시기, 알킬술폰시기, 아릴술폰시기, 아실티오기, 아실아미노기, 우레이도기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, N-알킬-N-알콕시카르보닐아미노기, N-알킬-N-아릴옥시카르보닐아미노기, N-아릴-N-알콕시카르보닐아미노기, N-아릴-N-아릴옥시카르보닐아미노기, 포르밀기, 아실기, 카르복실기, 카르바모일기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기, 술폰기(-SO₃H) 및 그 공역염기(술폰네이토기라고 칭함), 알콕시술폰닐기, 아릴옥시술폰닐기, 술폰과일기, 포스포노기(-PO₃H₂) 및 그 공역염기(포스포네이토기라고 칭함), 포스포노옥시기(-OPO₃H₂) 및 그 공역염기(포스포네이토기라고 칭함)를 들 수 있다.

이토옥시기라고 칭함), 시아노기, 니트로기, 아릴기, 알케닐기, 알킬닐기, 헤테로환기, 및 실릴기를 들 수 있다.

- [0051] R에 의해 나타내어지는 알킬기에 도입 가능한 치환기가 포함될 수 있는 아릴기의 구체예로서는, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 톨릴기, 크실릴기, 메시틸기, 및 쿠메닐기를 들 수 있다.
- [0052] R에 의해 나타내어지는 시클로알킬기는 단환식이어도 좋고, 다환식이어도 좋다. 이 시클로알킬기의 탄소수는 3~50인 것이 바람직하고, 4~30인 것이 보다 바람직하고, 5~20인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 시클로알킬기로서는, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기, 및 노르보르닐기를 들 수 있다.
- [0053] R에 의해 나타내어지는 시클로알킬기는 새로운 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이 새로운 치환기로서는, 예를 들면 알킬기에 도입 가능한 치환기로서 앞에 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0054] R에 의해 나타내어지는 아릴기는 단환식이어도 좋고, 다환식이어도 좋다. 또한, 이 기는 헤테로아릴기이어도 좋다. R에 의해 나타내어지는 아릴기의 탄소수는 6~50인 것이 바람직하고, 6~30인 것이 보다 바람직하고, 6~20인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 아릴기로서는, 예를 들면 페닐기, 비페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 9-안트릴기, 9-페난트릴기, 1-피레닐기, 5-나프타세닐기, 1-인덴닐기, 2-아줄레닐기, 9-플루오레닐기, 터페닐기, 쿼터페닐기, o-, m-, 및 p-톨릴기, 크실릴기, o-, m-, 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 펜타레닐기, 비나프탈레닐기, 터나프탈레닐기, 쿼터나프탈레닐기, 헵타레닐기, 비페닐레닐기, 인다세닐기, 플루오란테닐기, 아세나프틸레닐기, 아세안트릴레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트릴기, 비안트라세닐기, 터안트라세닐기, 쿼터안트라세닐기, 안트라퀴놀릴기, 페난트릴기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 클리세닐기, 나프타세닐기, 플레이아데닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 펜타페닐기, 헵타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 및 오발레닐기를 들 수 있다.
- [0055] R에 의해 나타내어지는 아릴기는 새로운 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이 새로운 치환기로서는, 예를 들면 알킬기에 도입 가능한 치환기로서 앞에 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0056] R에 의해 나타내어지는 알케닐기는 직쇄상이어도 좋고, 분기쇄상이어도 좋다. 이 알케닐기의 탄소수는 2~50인 것이 바람직하고, 2~30인 것이 보다 바람직하고, 3~20인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이 알케닐기는 새로운 치환기를 갖고 있어도 좋다.
- [0057] 이러한 알케닐기로서는, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 및 스티릴기를 들 수 있다. 또한 알케닐기가 가질 수 있는 새로운 치환기로서는, 예를 들면 알킬기에 도입 가능한 치환기로서 앞에 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0058] R에 의해 나타내어지는 알킬닐기는 직쇄상이어도 좋고, 분기쇄상이어도 좋다. 이 알킬닐기의 탄소수는 2~50인 것이 바람직하고, 2~30인 것이 보다 바람직하고, 3~20인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이 알킬닐기는 새로운 치환기를 갖고 있어도 좋다.
- [0059] 이러한 알킬닐기로서는, 예를 들면 에틸닐기, 프로피닐기, 및 프로파르길기를 들 수 있다. 또한 알킬닐기가 가질 수 있는 새로운 치환기로서는, 예를 들면 알킬기에 도입 가능한 치환기로서 앞에 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0060] R에 의해 나타내어지는 치환 카르보닐기는 일반식 $-CO-R^{013}$ 에 의해 나타내어지는 기이다. 여기에서, R^{013} 은 1가의 비금속 원자단으로 이루어지는 기이다.
- [0061] 이 치환 카르보닐기로서는, 예를 들면 포르밀기, 아실기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 및 카르바모일기를 들 수 있다. 이들 각 기에 있어서의 알킬기 및 아릴기로서는, 예를 들면 R에 의해 나타내어지는 기로서 앞에 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0062] R에 의해 나타내어지는 치환 술포닐기는 일반식 $-SO_2-R^{011}$ 에 의해 나타내어지는 기이다. 여기에서, R^{011} 은 1가의 비금속 원자단으로 이루어지는 기이다.
- [0063] 이 치환 술포닐기로서는, 예를 들면 알킬술포닐기, 아릴술포닐기, 및 술포아모일기를 들 수 있다. 술포아모일기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기를 갖고 있지 않아도 좋다. 또한, 상기 각 기에 있어서의 알킬기 및 아릴기로서는, 예를 들면 R에 의해 나타내어지는 기로서 앞에 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0064] 일반식(AZ)에 있어서의 질소원자를 포함한 복소환은 방향환이어도 좋고, 비방향환이어도 좋다. 또한, 이 복소환은 식 중의 질소원자 이외에 질소원자, 산소원자 및 유황원자 등의 헤테로원자를 더 포함하고 있어도 좋다. 추

가하여, 이 복소환은 상술한 바와 같이 단환식이어도 좋고, 다환식이어도 좋다.

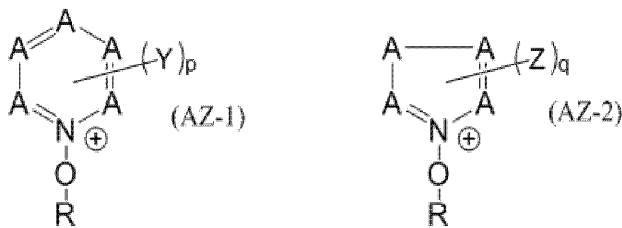
[0065] 이러한 복소환으로서, 예를 들면 이미다졸환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 피리다진환, 2H-피롤환, 3H-인돌환, 1H-인다졸, 푸린환, 이소퀴놀린환, 4H-퀴놀린진환, 퀴놀린환, 프탈라진환, 나프티리딘환, 퀴녹살린환, 퀴나졸린환, 신놀린환, 프테리딘환, 페난트리딘환, 아크리딘환, 페난트롤린환, 페나진환, 페리미딘환, 트리아진환, 벤즈이소퀴놀린환, 티아졸환, 티아디아진환, 아제핀환, 아조신 환, 이소티아졸환, 이소옥사졸환, 및 벤조티아졸환을 들 수 있다. 그 중에서도 피리딘환 또는 퀴놀린환이 특히 바람직하다.

[0066] S^N 은 상술한 바와 같이 치환기를 나타낸다. 이 치환기로서는, 예를 들면 앞에 R에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다. 이들 기는 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

[0067] m은 상술한 바와 같이 0 이상의 정수이다. 또한, m의 상한값은 상기 복소환을 구성하고 있는 원자 중, 치환기에 의해 치환되는 것이 가능한 원자의 수와 같다.

[0068] X^- 는 음이온을 나타낸다. X^- 에 의해 나타내어지는 음이온에 대해서는 나중에 상세하게 설명한다.

[0069] 상기 일반식(AZ)에 의해 나타내어지는 양이온은 하기 일반식(AZ-1) 또는 일반식(AZ-2)에 의해 나타내어지는 것이 바람직하다. 즉, 일반식(AZ)에 있어서의 질소원자를 포함한 복소환은 6원환 또는 5원환을 포함하고 있는 것이 바람직하다.



[0070]

[0071] 식 중,

[0072] A는 각각 독립적으로 탄소원자, 질소원자, 산소원자, 또는 유황원자를 나타낸다.

[0073] Y는 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. Y 중 적어도 2개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 좋다. p는 0~5의 정수를 나타낸다.

[0074] Z는 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. Z 중 적어도 2개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 좋다. q는 0~4의 정수를 나타낸다.

[0075] R은 일반식(AZ)에 있어서의 각각과 동의이다.

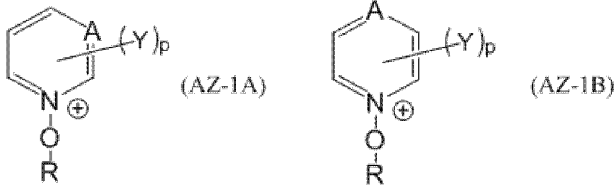
[0076] 일반식(AZ-1) 및 일반식(AZ-2)의 쌍방에 있어서, A 중 질소원자, 산소원자, 또는 유황원자를 나타내는 것의 수는, 바람직하게는 0~2로 하고, 보다 바람직하게는 0 또는 1로 한다.

[0077] Y 및 Z의 구체예로서는, 앞에 일반식(AZ)에 있어서의 S^N 에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다. 또한, Y 및 Z의 각각은 그것들의 적어도 2개가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 좋다. 즉 일반식(AZ-1) 또는 일반식(AZ-2)에 의해 나타내어지는 화합물은 축환 구조를 갖고 있어도 좋다.

[0078] Y 또는 Z가 서로 결합해서 형성할 수 있는 환은 방향환이어도 좋고, 비방향환이어도 좋다. 또한, 이 환은 헤테로원자를 포함한 복소환이어도 좋다. Y 또는 Z가 서로 결합해서 형성할 수 있는 환은 5~7원환인 것이 바람직하고, 5 또는 6원환인 것이 보다 바람직하고, 6원환인 것이 특히 바람직하다.

[0079] 추가하여, Y 또는 Z가 서로 결합해서 형성할 수 있는 환은 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이 치환기로서는, 예를 들면 앞에 일반식(AZ)에 있어서의 S^N 에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.

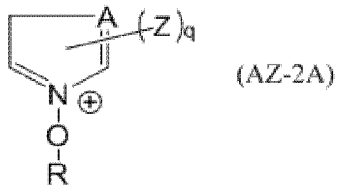
[0080] A 중 적어도 1개가 질소원자, 산소원자 또는 유황원자일 경우, 일반식(AZ-1)에 의해 나타내어지는 화합물은 하기 일반식(AZ-1A) 또는 일반식(AZ-1B)에 의해 나타내어지는 것이 보다 바람직하다.



[0081]

[0082] 일반식(AZ-1A) 및 일반식(AZ-1B) 중, A는 질소원자, 산소원자 또는 유황원자를 나타낸다. Y, p 및 R은 일반식(AZ-1)에 있어서의 각각과 동의이다.

[0083] A 중 적어도 1개가 질소원자, 산소원자 또는 유황원자일 경우, 일반식(AZ-2)에 의해 나타내어지는 양이온은 하기 일반식(AZ-2A)에 의해 나타내어지는 것이 보다 바람직하다.

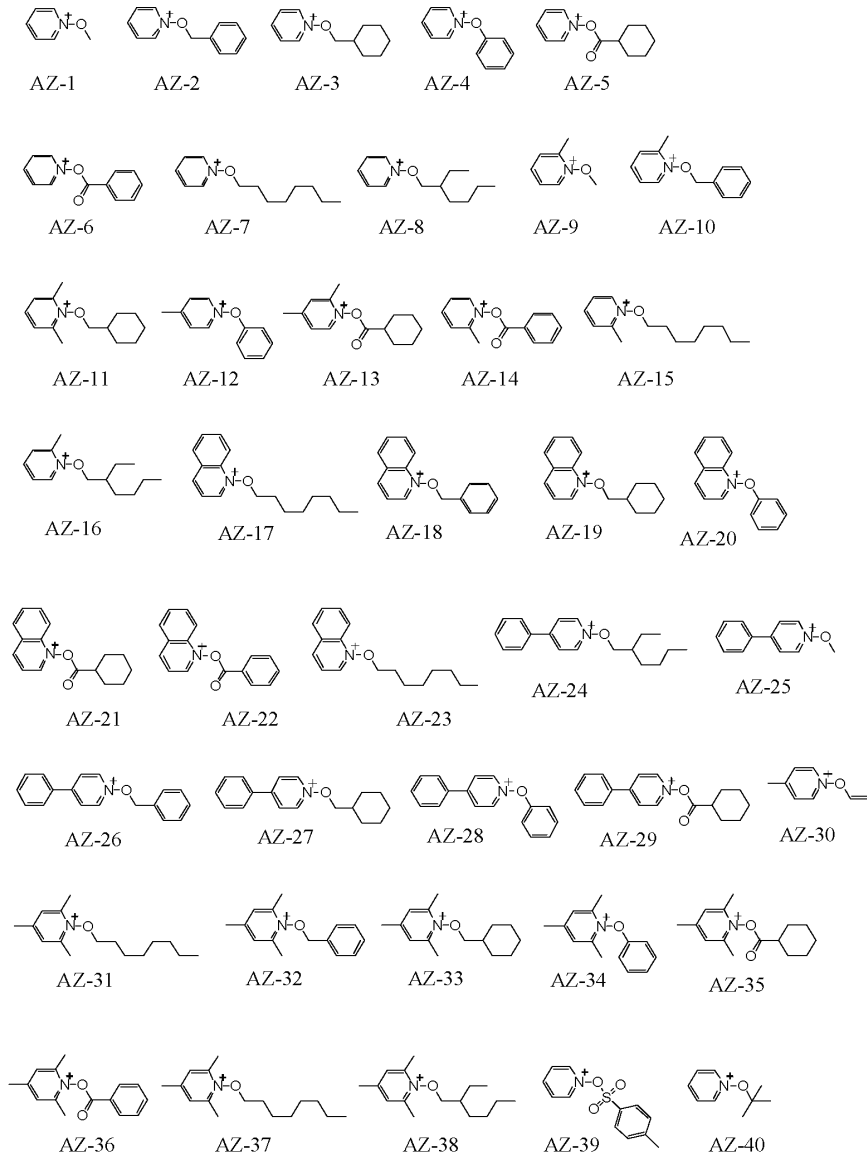


[0084]

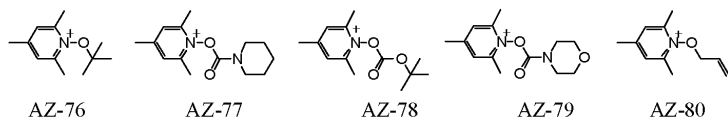
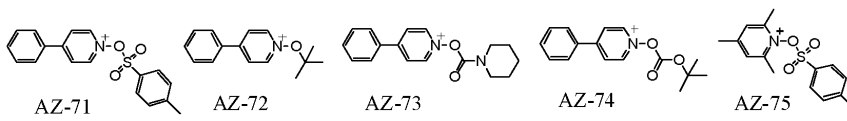
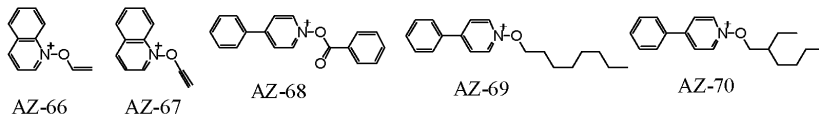
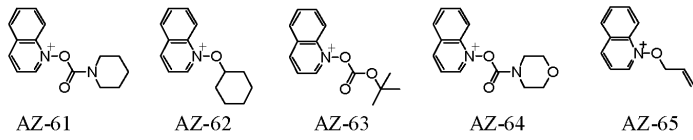
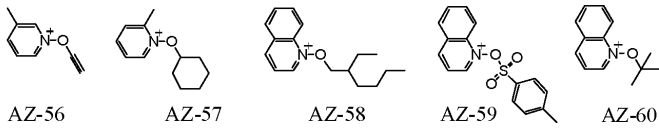
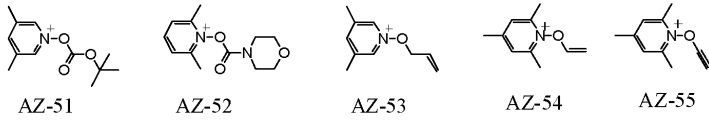
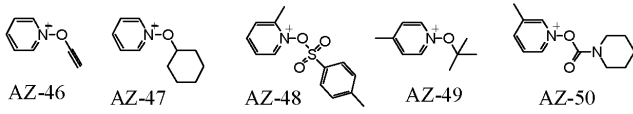
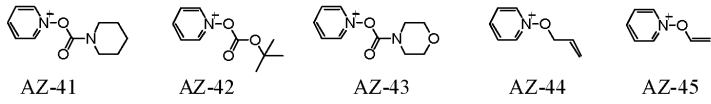
[0085] 일반식(AZ-2A) 중, A는 질소원자, 산소원자 또는 유황원자를 나타낸다. Z, q, 및 R은 일반식(AZ-2)에 있어서의 각각과 동의이다.

[0086]

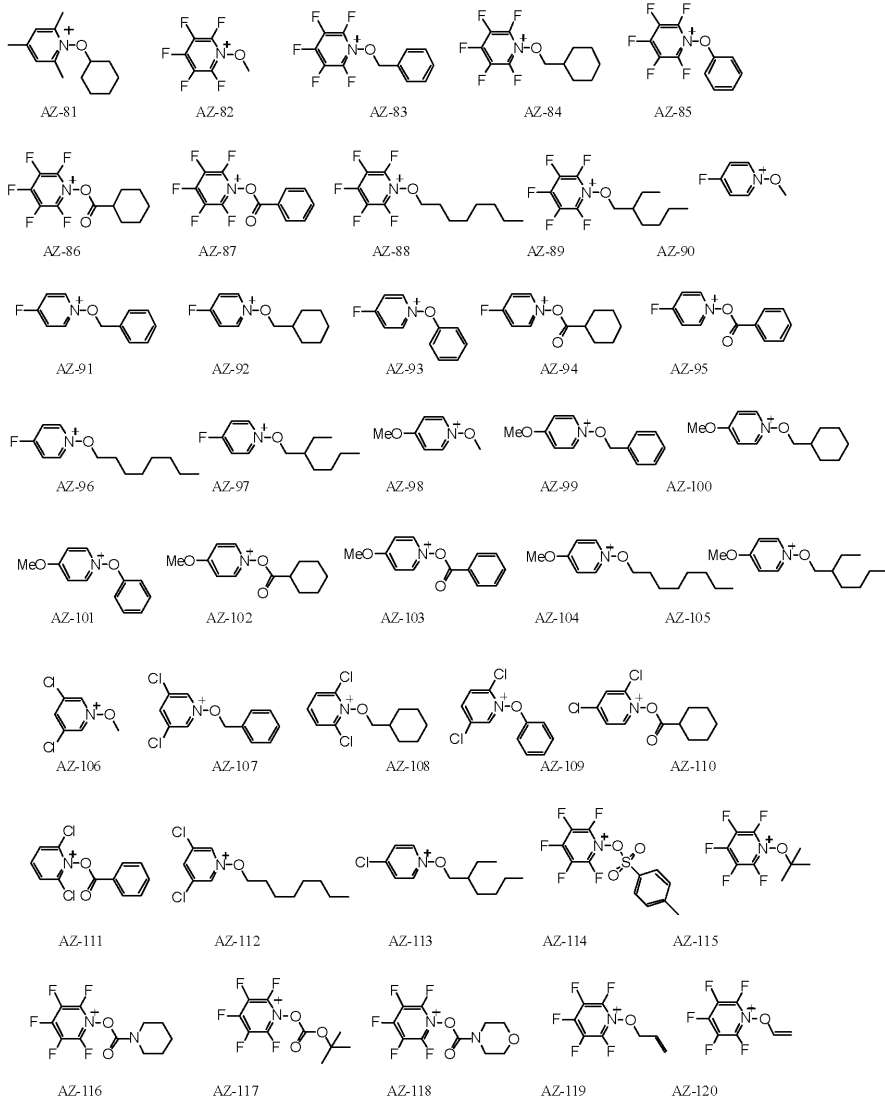
이하에, 단환식 또는 다환식의 합질소 복소환을 포함한 양이온 구조의 구체예를 든다.



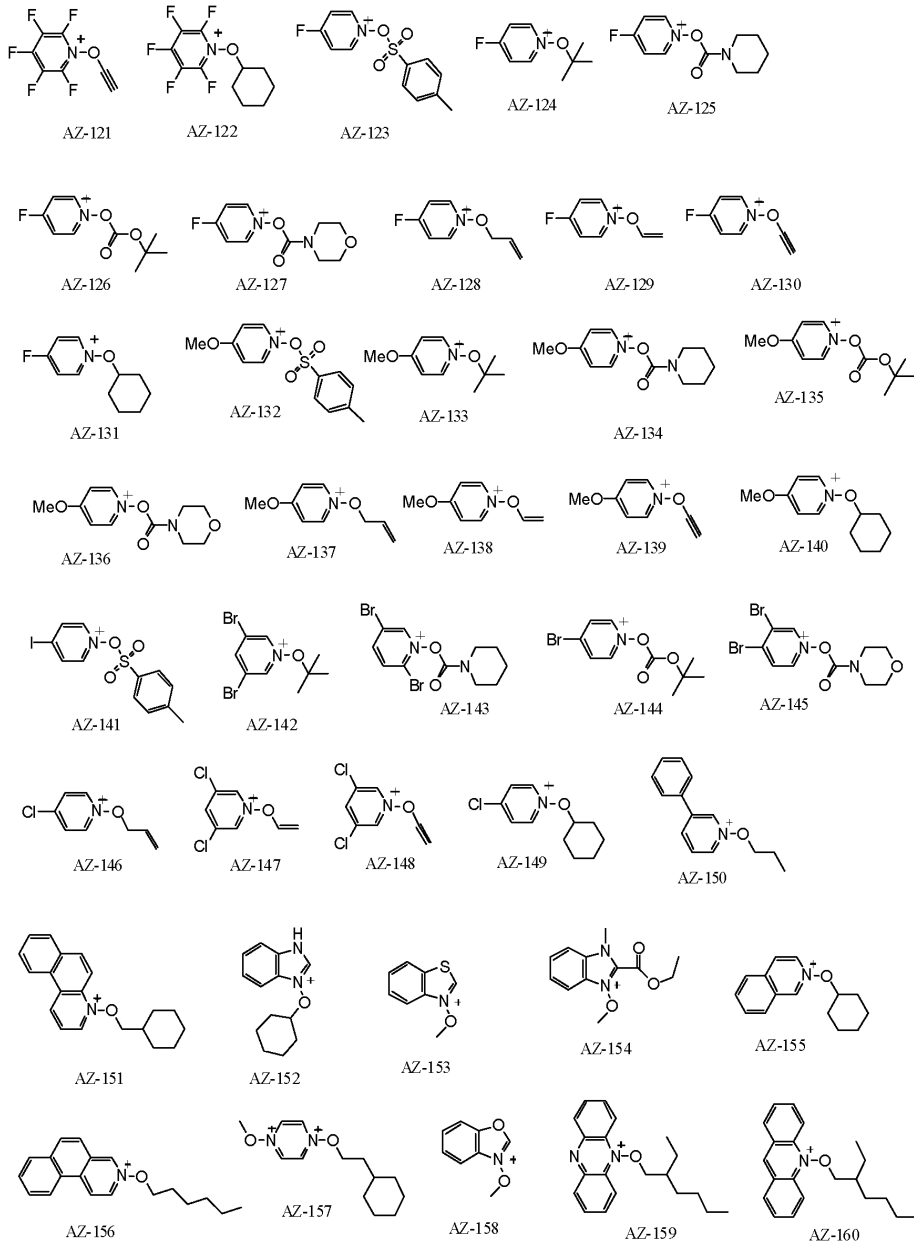
[0087]



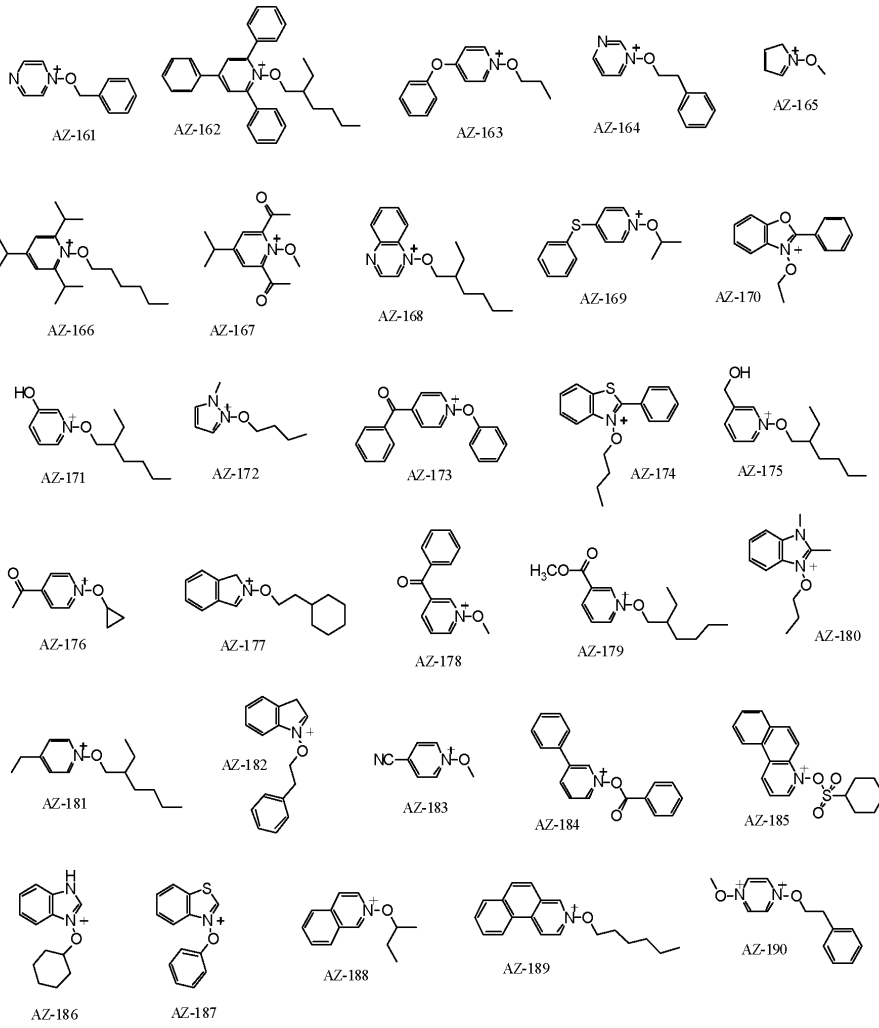
[0088]



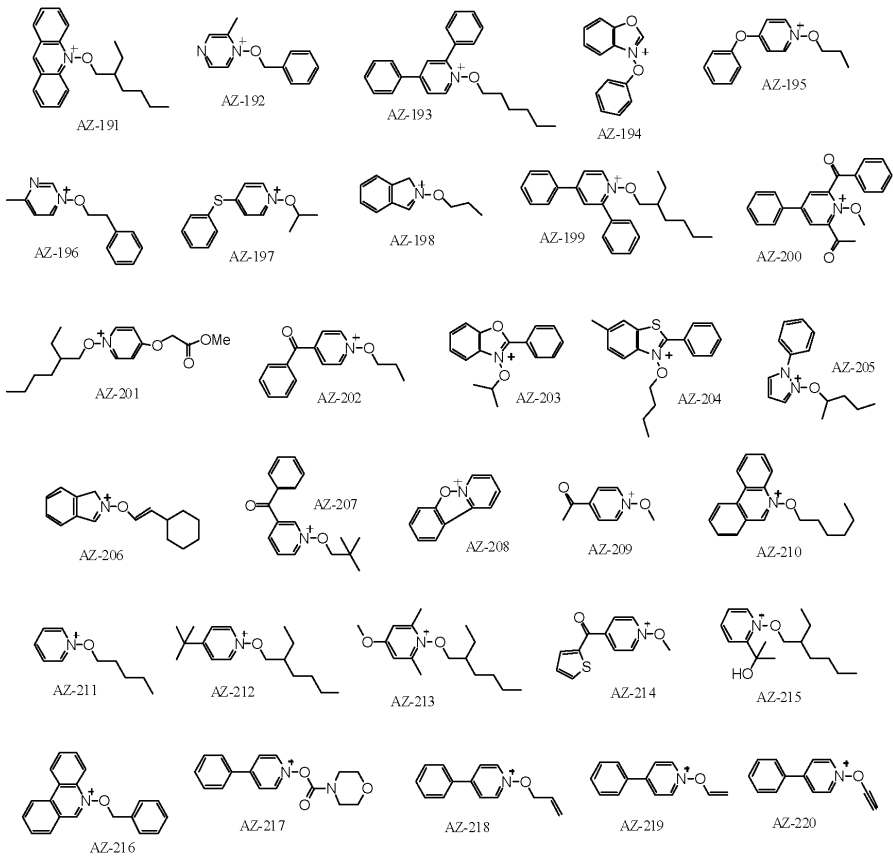
[0089]



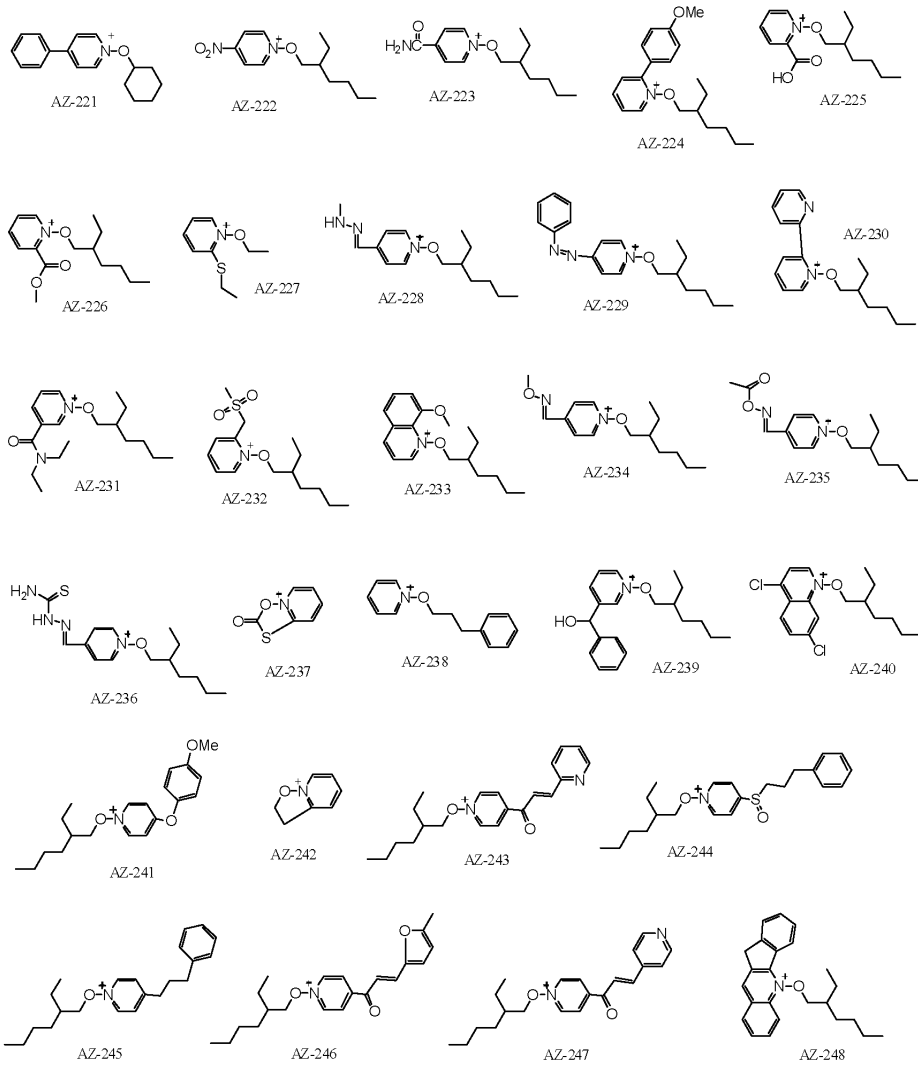
[0090]



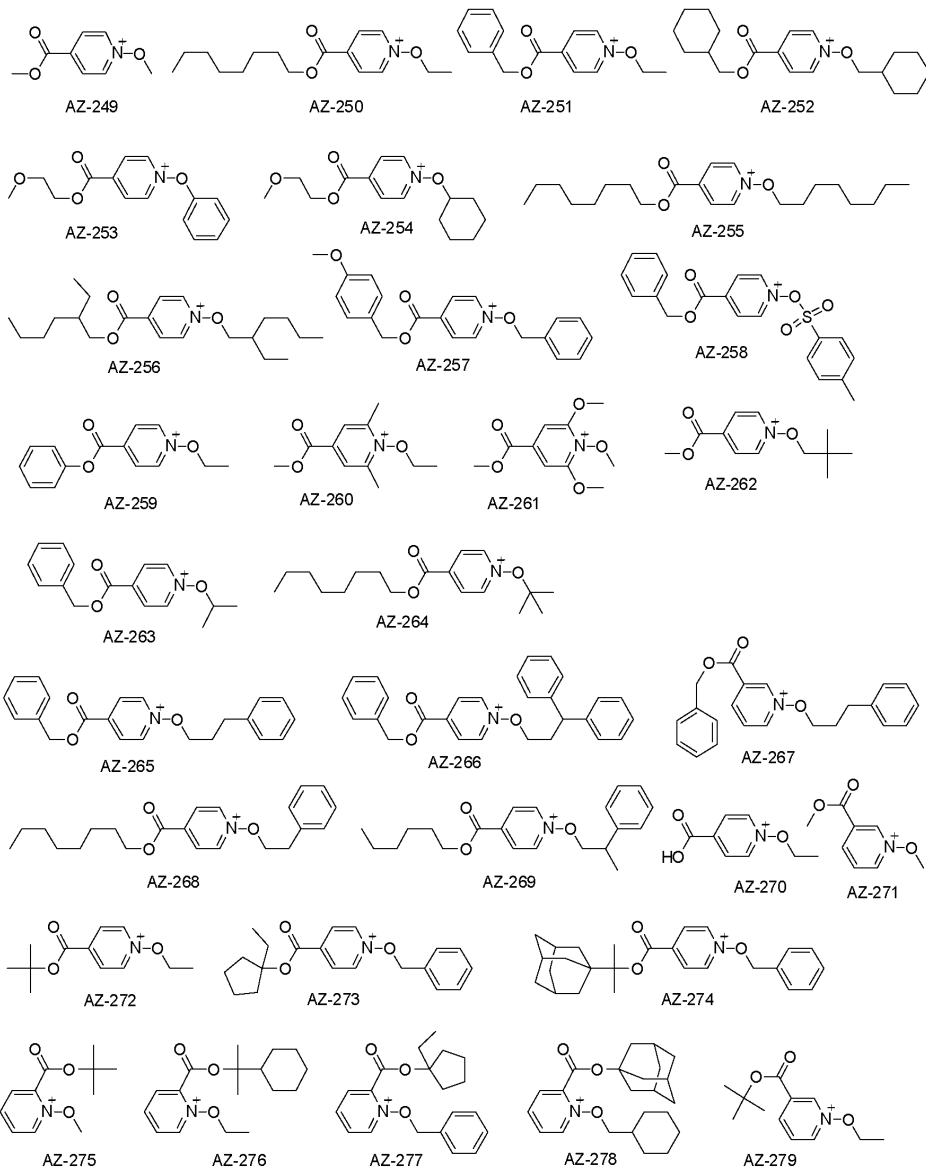
[0091]



[0092]



[0093]



[0094]

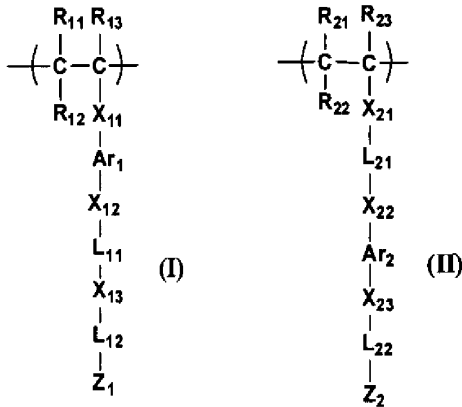
[0095]

일반식(AZ)에 의해 나타내어지는 양이온은, 예를 들면 J. AM. CHEM. SOC. 2004, 126, 14071-14078, 또는 J. AM. CHEM. SOC. 2002, 124, 15225-15238에 기재되어 있는 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0096]

반복단위(A)는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 수지(P)의 측쇄에 산기를 발생시키는 구조를 갖고 있는 것이 바람직하다. 이러한 구조를 채용하면 발생된 산의 확산이 더욱 억제되어 해상도 및 패턴 형상 등을 더욱 개선하는 것이 가능해진다.

[0097] 반복단위(A)는 하기 일반식(I) 또는 일반식(II)에 의해 나타내어지는 반복단위인 것이 더욱 바람직하다.



[0098]

[0099] 일반식(I)에 있어서, R₁₁, R₁₂, R₁₃은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로겐원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다.

[0100] 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기이며, 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 도데실기 등 탄소수 20 이하의 알킬기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 탄소수 8 이하의 알킬기, 특히 바람직하게는 탄소수 3 이하의 알킬기를 들 수 있다.

[0101] 알콕시카르보닐기에 포함되는 알킬기로서는 상기 R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃에 있어서의 알킬기와 같은 것이 바람직하다.

[0102] 시클로알킬기로서는 치환기를 갖고 있어도 좋은 단환형 또는 다환형의 시클로알킬기를 들 수 있다. 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기와 같은 탄소수 3~8개이고 단환형의 시클로알킬기를 들 수 있다.

[0103] 할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 들 수 있고, 불소원자가 특히 바람직하다.

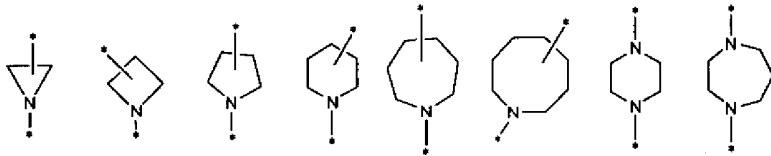
[0104] 상기 각 기에 있어서의 바람직한 치환기로서는 수산기, 할로겐원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 시아노기, 아미드기, 술폰아미드기, R₁₁~R₁₃에서 예시한 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, 히드록시프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기, 포르밀기, 아세틸기, 벤조일기 등의 아실기, 아세톡시기, 부티릴옥시기 등의 아실옥시기, 카르복시기를 들 수 있다. 특히, 수산기, 할로겐원자가 바람직하다.

[0105] 식(I)에 있어서의 R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃으로서는 수소원자, 알킬기, 할로겐원자가 보다 바람직하고, 수소원자, 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기(-CF₃), 히드록시메틸기(-CH₂-OH), 클로로메틸기(-CH₂-Cl), 불소원자(-F)가 특히 바람직하다.

[0106] X₁₁, X₁₂, X₁₃은 각각 독립적으로 단결합, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, -NR-(R은 수소원자 또는 알킬기), 2가의 질소 함유 비방향족 복소환기, 또는 이것들을 조합시킨 기를 나타낸다.

[0107] -NR-에 있어서, R에 의해 나타내어지는 알킬기로서는 치환기를 갖고 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기이며, 상기 R₁₁, R₁₂, R₁₃에 있어서의 알킬기와 같은 구체예를 들 수 있다. R로서 수소원자, 메틸기, 에틸기가 특히 바람직하다.

[0108] 또한, 2가의 질소 함유 비방향족 복소환기란 적어도 1개의 질소원자를 갖는 바람직하게는 3~8원의 비방향족 복소환기를 나타내고, 구체적으로는 예를 들면 하기 구조의 2가의 연결기를 들 수 있다.



- [0109]
- [0110] X_{11} 이 단결합일 경우, R_{12} 는 Ar_1 과 환을 형성하고 있어도 좋고, 그 경우의 R_{12} 는 알킬렌기를 나타낸다. X_{11} 로서는 단결합, $-COO-$, $-CONR-$ (R 은 수소원자 또는 알킬기)이 보다 바람직하고, 단결합, $-COO-$ 가 특히 바람직하다.
- [0111] X_{12} 로서는 단결합, $-O-$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-NR-$ (R 은 수소원자 또는 알킬기), 및 이것들을 조합시킨 기가 보다 바람직하고, 단결합, $-OCO-$, $-OSO_2-$ 가 특히 바람직하다.
- [0112] X_{13} 로서는 단결합, $-O-$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-NR-$ (R 은 수소원자 또는 알킬기), 및 이것들을 조합시킨 기가 보다 바람직하고, 단결합, $-OCO-$, $-OSO_2-$ 가 특히 바람직하다.
- [0113] L_{11} 은 단결합, 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 2가의 방향환기, 또는 이것들의 2 이상을 조합시킨 기를 나타낸다. 조합시킨 기에 있어서 조합되는 2 이상의 기는 같아도 달라도 좋고, 또한 연결기로서 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-NR-$ (R 은 수소원자 또는 알킬기), 2가의 질소함유 비방향족 복소환기, 또는 이것들을 조합시킨 기를 통해서 연결되어 있어도 좋다.
- [0114] L_{11} 에 있어서의 알킬렌기로서는 직쇄상이어도 분기상이어도 좋고, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8개의 알킬렌기가 바람직한 예로서 들 수 있다. 탄소수 1~6개의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 1~4개의 알킬렌기가 특히 바람직하다.
- [0115] 알케닐렌기로서는 상기 L_{11} 에서 설명한 알킬렌기의 임의의 위치에 이중결합을 갖는 기를 들 수 있다.
- [0116] 시클로알킬렌기로서는 단환형 또는 다환형의 어느 것이어도 좋고, 예를 들면 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 노르보르나닐렌기, 아다만틸렌기, 디아만타닐렌기 등의 탄소수 3~17의 시클로알킬렌기가 바람직한 예로서 들 수 있다. 탄소수 5~12의 시클로알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 6~10의 시클로알킬렌기가 특히 바람직하다.
- [0117] 2가의 방향환기로서는, 예를 들면 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기 등의 탄소수 6~14의 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴렌기, 또는 예를 들면 티오펜, 푸란, 피롤, 벤조티오펜, 벤조푸란, 벤조피롤, 트리아진, 이미다졸, 벤조이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 티아졸 등의 헤테로환을 포함하는 2가의 방향환기를 들 수 있다.
- [0118] 또한, $-NR-$ 및 2가의 질소함유 비방향족 복소환기로서는 상술한 X_{11} 에 있어서의 각각과 같은 구체예를 들 수 있고, 바람직한 예도 같다.
- [0119] L_{11} 로서는 단결합, 알킬렌기, 시클로알킬렌기가 보다 바람직하고, 단결합, 알킬렌기가 특히 바람직하다.
- [0120] L_{12} 는 단결합, 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 2가의 방향환기, 또는 이것들의 2 이상을 조합시킨 기를 나타내고, 이들 기는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자, 불화알킬기, 니트로기, 또는 시아노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있다. 조합시킨 기에 있어서, 조합되는 2 이상의 기는 같아도 달라도 좋고, 또한 연결기로서 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-NR-$ (R 은 수소원자 또는 알킬기), 2가의 질소함유 비방향족 복소환기, 또는 이것들을 조합시킨 기를 통해서 연결되어 있어도 좋다.
- [0121] L_{12} 로서는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자 또는 불화알킬기(보다 바람직하게는 퍼플루오로알킬기)로 치환된 알킬렌기, 2가의 방향환기, 및 이들을 조합시킨 기가 보다 바람직하고, 적어도 일부 또는 전부가 불소원자로 치환된 알킬렌기가 특히 바람직하다. L_{12} 로서 수소원자수의 30~100%가 불소원자로 치환된 알킬렌기가 가장 바람직하다.
- [0122] L_{12} 에 있어서의 알킬렌기로서는 직쇄상이어도 분기상이어도 좋고, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8개의 알킬렌기가 바람직한 예로서 들 수 있다. 탄소수 1~6개의

알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 1~4개의 알킬렌기가 특히 바람직하다.

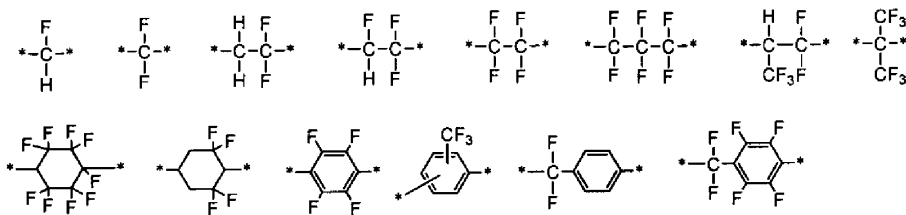
[0123] 알케닐렌기로서는 상기 알킬렌기의 임의의 위치에 이중결합을 갖는 기를 들 수 있다.

[0124] 시클로알킬렌기로서는 단환형 또는 다환형의 어느 것이라도 좋고, 예를 들면 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 노르보르나닐렌기, 아다만틸렌기, 디아만타닐렌기 등의 탄소수 3~17의 시클로알킬렌기가 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0125] 2가의 방향환기로서는 앞에 기재한 L₁₁에 있어서의 연결기로서의 2가의 방향환기에 있어서 든 구체예와 같은 기를 들 수 있다.

[0126] 또한, L₁₂에 있어서의 연결기의 -NR- 및 2가의 질소함유 비방향족 복소환기로서는 상술한 X₁₁에 있어서의 각각과 같은 구체예를 들 수 있고, 바람직한 예도 같다.

[0127] 이하에, L₁₂의 바람직한 구체예를 나타내지만, 특별히 이것들에 한정되지 않는다.



[0128]

[0129] Ar₁은 2가의 방향환기 또는 2가의 방향환기와 알킬렌기를 조합시킨 기를 나타낸다.

[0130] 2가의 방향환기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 예를 들면 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기 등의 탄소수 6~18의 아릴렌기, 또는 예를 들면 티오펜, 푸란, 피롤, 벤조티오펜, 벤조푸란, 벤조피롤, 트리아진, 이미다졸, 벤조이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 티아졸 등의 헤테로환을 포함하는 2가의 방향환기를 바람직한 예로서 들 수 있다.

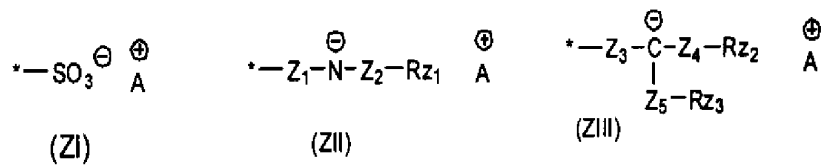
[0131] 상기 각 기에 있어서의 바람직한 치환기로서는 R₁₁~R₁₃에서 예시한 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, 히드록시프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기, 페닐기 등의 아릴기를 들 수 있다.

[0132] 2가의 방향환기와 알킬렌기를 조합시킨 기로서는 상술한 2가의 방향환기와, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8개의 알킬렌기(직쇄상이어도 분기상이어도 좋음)를 조합시킨 아랄킬렌기가 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0133] Ar₁로서는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~18의 아릴렌기가 보다 바람직하고, 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 페닐기로 치환된 페닐렌기가 특히 바람직하다.

[0134] Z₁은 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 분해되어 산기를 발생시키도록 구성되고 또한 단환식 또는 다환식의 합질소 복소환을 포함한 양이온 구조를 구비한 구조 부위를 나타낸다. 이 양이온 구조는 아지니움 양이온을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 이 양이온 구조는 상기 일반식(AZ)에 의해 나타내어지는 것도 바람직하다.

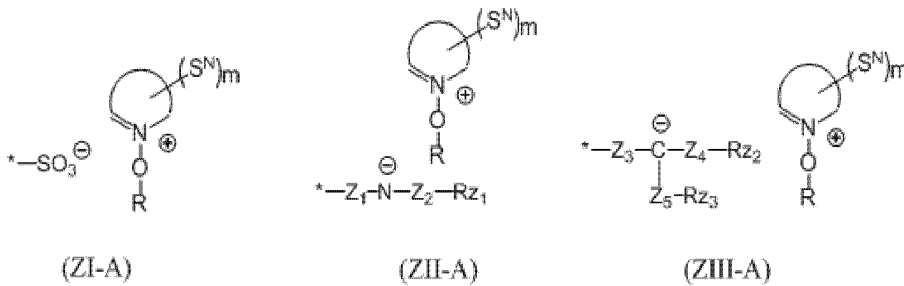
[0135] Z₁이 발생할 수 있는 산기는 술폰산기, 이미드산기, 또는 메티드산기인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, Z₁은 하기 일반식(ZI), 일반식(ZII), 또는 일반식(ZIII)에 의해 나타내어지는 것이 바람직하다.



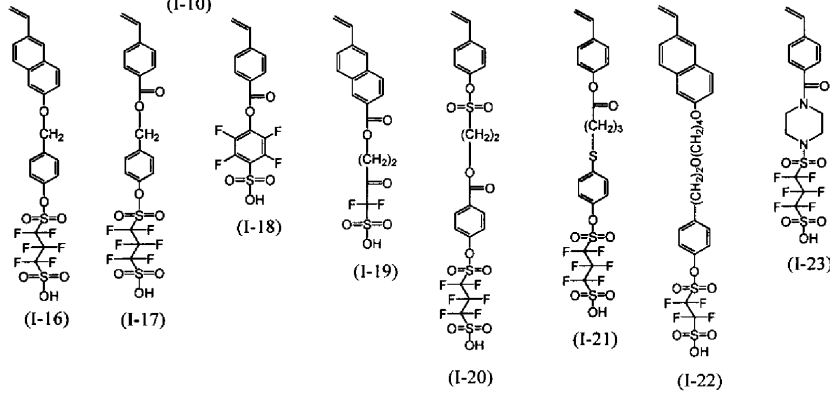
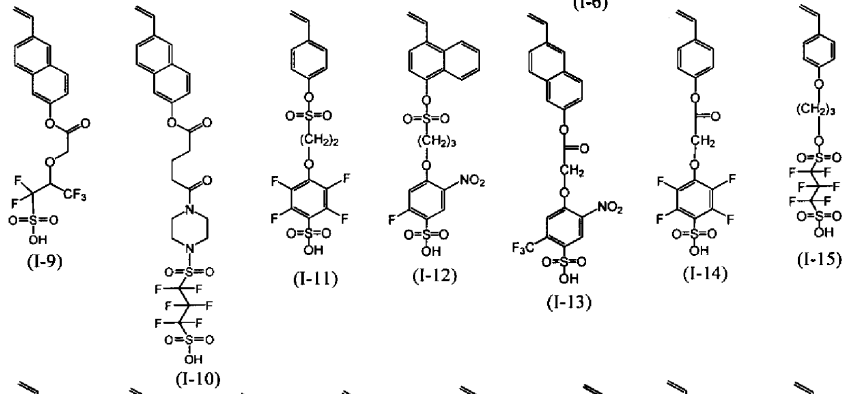
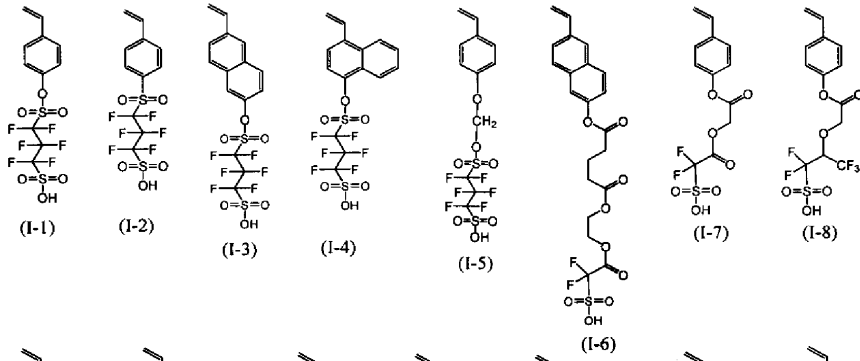
[0136]

[0137] 일반식(ZII) 및 일반식(ZIII) 중, Z₁, Z₂, Z₃, Z₄, Z₅는 각각 독립적으로 -CO- 또는 -SO₂-를 나타내고, 보다 바람직하게는, -SO₂-이다.

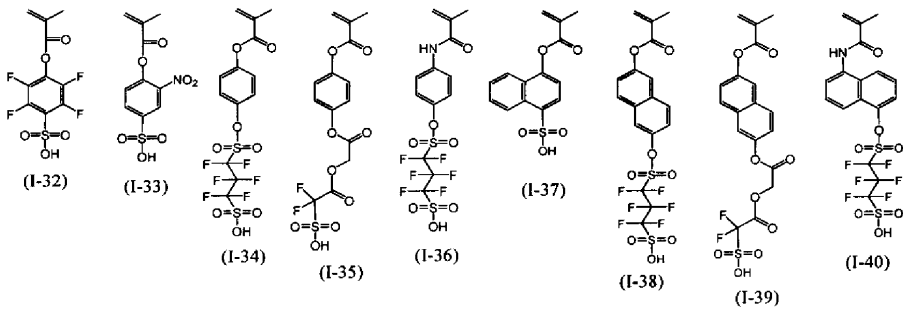
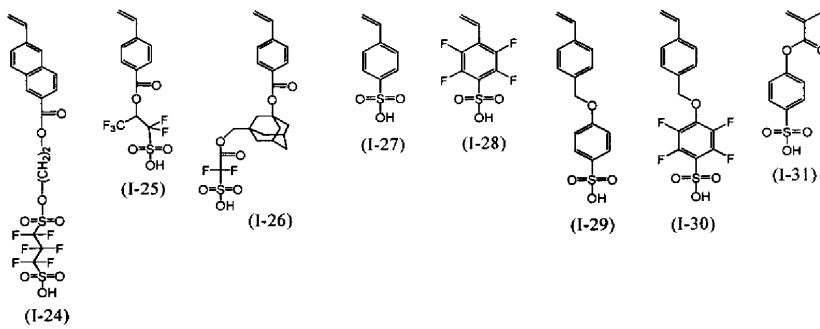
- [0138] Rz_1, Rz_2, Rz_3 은 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기를 나타낸다. 이들 기는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자 또는 플루오로알킬기(보다 바람직하게는 퍼플루오로알킬기)로 치환된 형태가 보다 바람직하고, 수소원자수의 30~100%가 불소원자로 치환된 형태가 특히 바람직하다.
- [0139] 상기 알킬기로서는 직쇄상이어도 분기상이어도 좋고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 옥틸기 등의 탄소수 1~8개의 알킬기가 바람직한 예로서 들 수 있다. 탄소수 1~6개의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 1~4개의 알킬기가 특히 바람직하다.
- [0140] 시클로알킬기로서는, 예를 들면 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기등 탄소수 3~10의 시클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 3~6의 시클로알킬기가 보다 바람직하다.
- [0141] 아릴기로서는 탄소수 6~18의 아릴기가 바람직하고, 탄소수 6~10의 아릴기가 보다 바람직하고, 페닐기가 특히 바람직하다.
- [0142] 아랄킬기로서는 탄소수 1~8의 알킬렌기와 상기 아릴기가 결합한 아랄킬기가 바람직한 예로서 들 수 있다. 탄소수 1~6의 알킬렌기와 상기 아릴기가 결합한 아랄킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬렌기와 상기 아릴기가 결합한 아랄킬기가 특히 바람직하다.
- [0143] Rz_1, Rz_2, Rz_3 으로서서는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자 또는 플루오로알킬기(보다 바람직하게는 퍼플루오로알킬기)로 치환된 알킬기가 보다 바람직하고, 수소원자수의 30~100%가 불소원자로 치환된 알킬기가 특히 바람직하다.
- [0144] 상기 일반식(ZI)~일반식(ZIII)에 있어서 A^+ 는 앞에 설명한 단환식 또는 다환식의 합질소 복소환을 포함한 양이온 구조를 나타낸다. A^+ 는 상술한 아지니움 양이온을 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0145] 또한, A^+ 는 상기 일반식(AZ)에 의해 나타내어지는 것도 바람직하다. 즉, Z_1 은 하기 일반식(ZI-A), 일반식(ZII-A) 또는 일반식(ZIII-A)에 의해 나타내어지는 것이 더욱 바람직하다.



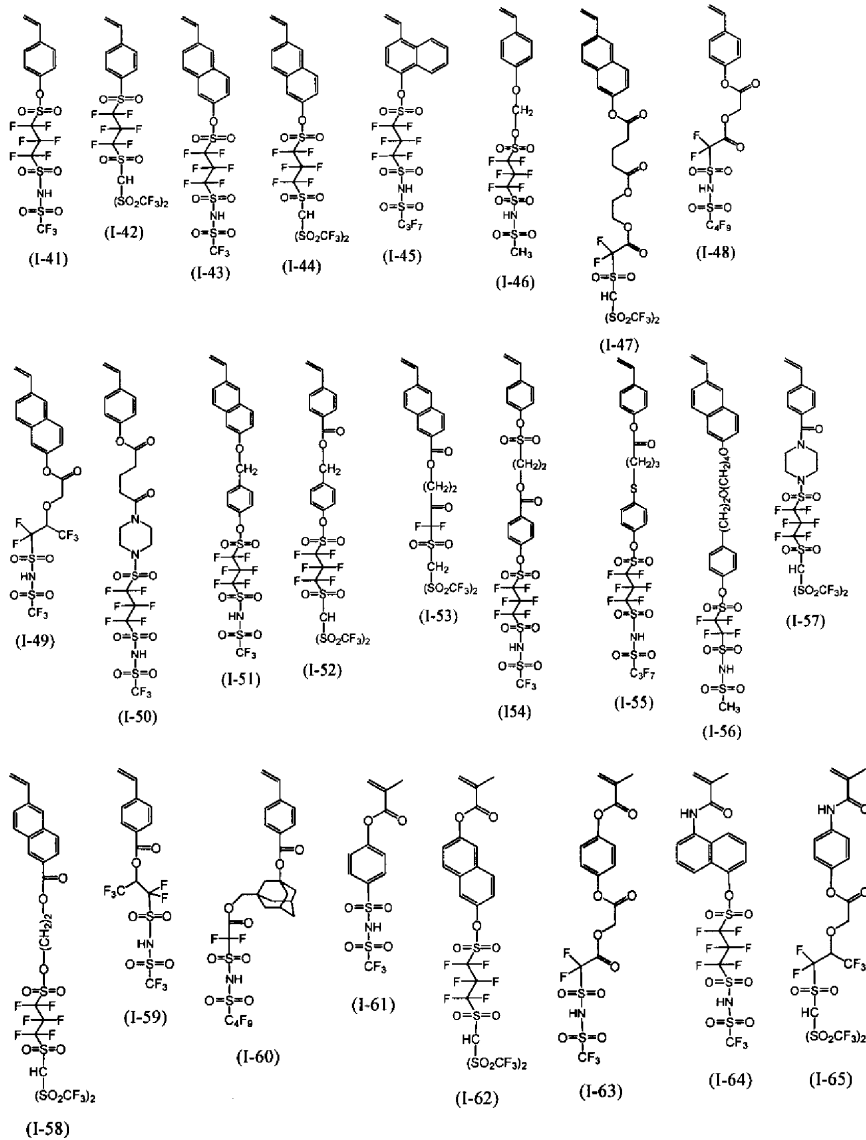
- [0146] 식 중,
- [0147] R, S^N , 및 m은 일반식(AZ)에 있어서의 각각과 동의이다.
- [0148] $Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Rz_1, Rz_2,$ 및 Rz_3 은 일반식(ZII) 및 일반식(ZIII)에 있어서의 각각과 동의이다.
- [0149] 일반식(I)의 반복단위에 대응하는 중합성 모노머 단위에 대해서 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 양이온이 이탈해서 산을 생성한 후의 구조로서 이하에 예시한다.



[0151]



[0152]



[0153]

[0154] 다음에 일반식(II)에 대하여 설명한다.

[0155] 일반식(II)에 있어서, R_{21} , R_{22} , R_{23} 은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로겐원자, 시아노기, 알콕시카르보닐기를 나타낸다.

[0156] 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기이며, 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 도데실기 등 탄소수 20 이하의 알킬기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 탄소수 8 이하의 알킬기, 특히 바람직하게는 탄소수 3 이하의 알킬기를 들 수 있다.

[0157] 알콕시카르보닐기에 포함되는 알킬기로서는 상기 R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 에 있어서의 알킬기와 같은 것이 바람직하다.

[0158] 시클로알킬기로서는 치환기를 갖고 있어도 좋은 단환형 또는 다환형의 시클로알킬기를 들 수 있다. 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로프로필기, 시클로헥틸기, 시클로헥실기와 같은 탄소수 3~8개이고 단환형의 시클로알킬기를 들 수 있다.

[0159] 할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 들 수 있고, 불소원자가 특히 바람직하다.

[0160] 상기 각 기가 갖고 있어도 좋은 바람직한 치환기로서는 앞에 R_{11} , R_{12} 및 R_{13} 에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.

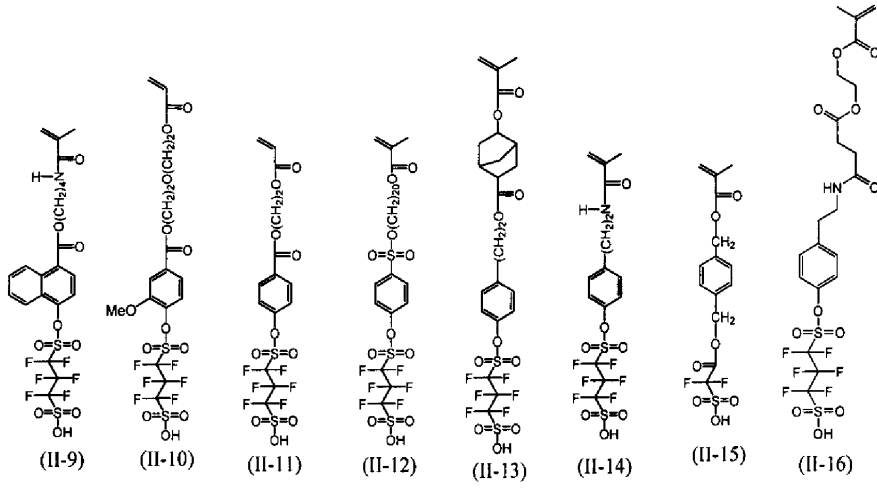
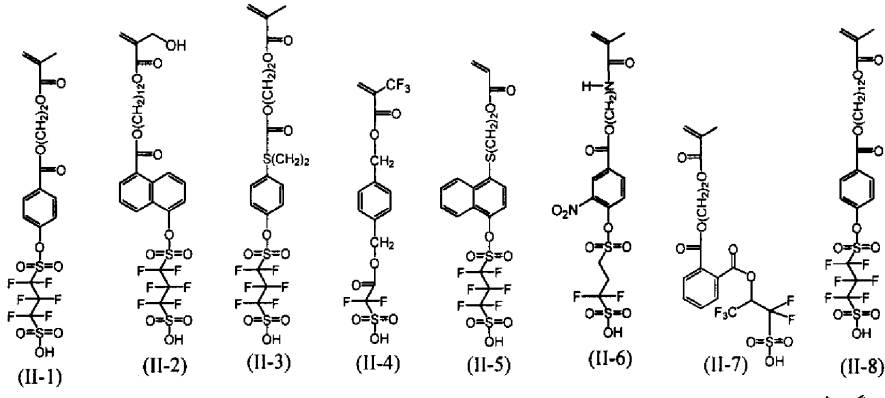
[0161] 식(II)에 있어서의 R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 으로서의 수소원자, 알킬기, 할로겐원자가 보다 바람직하고, 수소원자,

메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기(-CF₃), 히드록시메틸기(-CH₂-OH), 클로로메틸기(-CH₂-Cl), 불소원자(-F)가 특히 바람직하다.

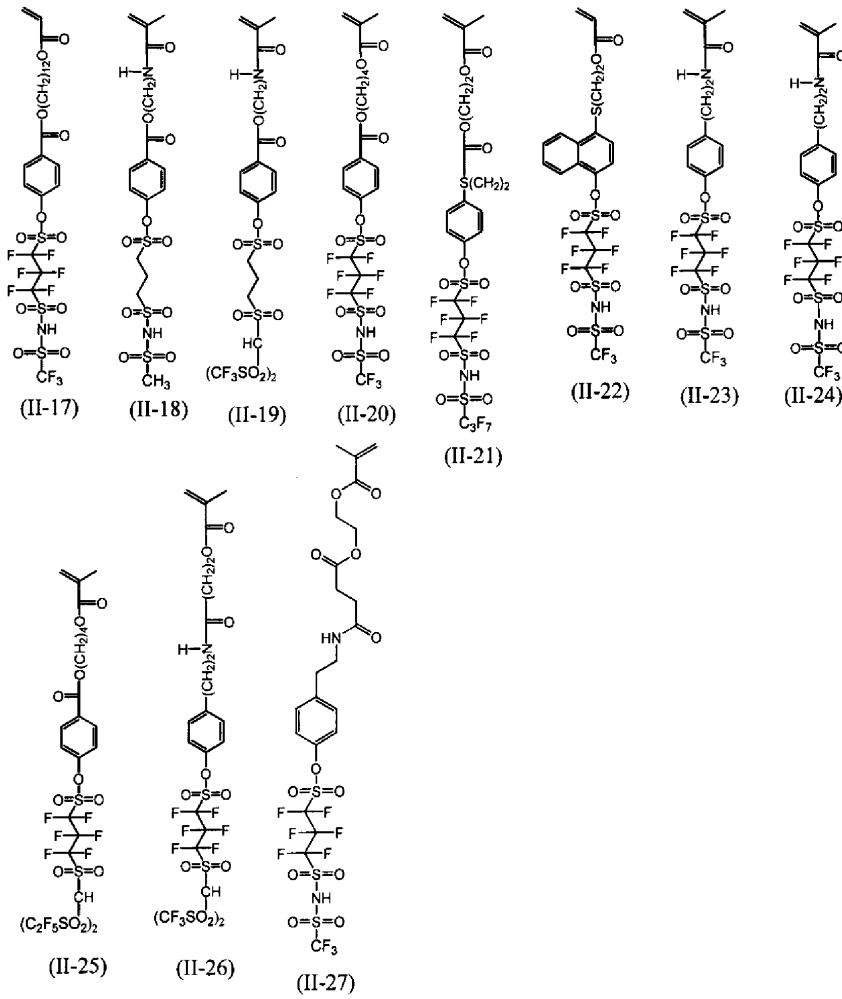
- [0162] X₂₁은 -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, -NR-(R은 수소원자 또는 알킬기), 2가의 질소함유 비방향족 복소환기, 또는 이것들을 조합시킨 기를 나타낸다.
- [0163] -NR-에 있어서 R에 의해 나타내어지는 알킬기로서는 치환기를 갖고 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기이며, 상기 R₂₁, R₂₂, R₂₃에 있어서의 알킬기와 같은 구체예를 들 수 있다. R로서 수소원자, 메틸기, 에틸기가 특히 바람직하다.
- [0164] 또한, 2가의 질소함유 비방향족 복소환기란 적어도 1개의 질소원자를 갖는 바람직하게는 3~8원의 비방향족 복소환기를 나타내고, 구체적으로는 상술한 일반식(I)에 있어서의 X₁₁~X₁₃에 있어서 예시한 구조를 들 수 있다.
- [0165] X₂₁로서는 -O-, -CO-, -NR-(R은 수소원자 또는 알킬기), 또는 이것들을 조합시킨 기가 보다 바람직하고, -COO-, -CONR-(R은 수소원자 또는 알킬기)이 특히 바람직하다.
- [0166] L₂₁은 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 이것들의 2 이상을 조합시킨 기를 나타낸다. 조합시킨 기에 있어서 조합되는 2 이상의 기는 같아도 달라도 좋고, 또한 연결기로서 -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, -NR-(R은 수소원자 또는 알킬기), 2가의 질소함유 비방향족 복소환기, 2가의 방향환기, 또는 이것들을 조합시킨 기를 통해서 연결되어 있어도 좋다.
- [0167] L₂₁에 있어서의 알킬렌기로서는, 예를 들면 앞에 L₁₁에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0168] 알케닐렌기로서는 상기 L₂₁에서 설명한 알킬렌기의 임의의 위치에 이중결합을 갖는 기를 들 수 있다.
- [0169] 시클로알킬렌기로서는, 예를 들면 앞에 L₁₁에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0170] 연결기로서의 2가의 방향환기로서는, 예를 들면 앞에 L₁₁에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0171] L₂₁로서는 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 또는 -OCO-, -O-, -CONH-를 통해서 알킬렌기, 시클로알킬렌기(예를 들면 -알킬렌기-O-알킬렌기-, -알킬렌기-OCO-알킬렌기-, 시클로알킬렌기-O-알킬렌기-, -알킬렌기-CONH-알킬렌기- 등)가 특히 바람직하다.
- [0172] X₂₂, X₂₃은 각각 독립적으로 단결합, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, -NR-(R은 수소원자 또는 알킬기), 2가의 질소함유 비방향족 복소환기, 또는 이것들을 조합시킨 기를 나타낸다.
- [0173] X₂₂, X₂₃에 있어서의 -NR- 및 2가의 질소함유 비방향족 복소환기로서는 상술한 X₂₁에 있어서의 각각과 같은 구체예를 들 수 있고, 바람직한 예도 같다.
- [0174] X₂₂로서는 단결합, -S-, -O-, -CO-, -SO₂-, 및 이것들을 조합시킨 기가 보다 바람직하고, 단결합, -S-, -OCO-, -OSO₂-가 특히 바람직하다.
- [0175] X₂₃으로서는, -O-, -CO-, -SO₂-, 및 이것들을 조합시킨 기가 보다 바람직하고, -OSO₂-가 특히 바람직하다.
- [0176] Ar₂는 2가의 방향환기 또는 2가의 방향환기와 알킬렌기를 조합시킨 기를 나타낸다.
- [0177] 2가의 방향환기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 예를 들면 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기 등의 탄소수 6~18의 아릴렌기, 또는 예를 들면 티오펜, 푸란, 피롤, 벤조티오펜, 벤조푸란, 벤조피롤, 트리아진, 이미다졸, 벤조이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 티아졸 등의 헤테로환을 포함하는 2가의 방향환기를 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0178] 상기 각 기에 있어서의 바람직한 치환기로서는 R₂₁~R₂₃에서 예시한 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, 히드록시프로폭시기, 부톡시기 등의 알록시기, 페닐기 등의 아릴기를 들 수 있다.
- [0179] 2가의 방향환기와 알킬렌기를 조합시킨 기로서는 상술한 2가의 방향환기와, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8개의 알킬렌기(직쇄상이어도 분기상이어도 좋음)를

조합시킨 아랄킬렌기가 바람직한 예로서 들 수 있다.

- [0180] Ar₂로서는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~18의 아릴렌기, 탄소수 6~18의 아릴렌기와 탄소수 1~4의 알킬렌을 조합시킨 아랄킬렌기가 보다 바람직하고, 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 페닐기로 치환된 페닐렌기가 특히 바람직하다.
- [0181] L₂₂는 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 2가의 방향환기, 또는 이것들의 2 이상을 조합시킨 기를 나타내고, 이들 기는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자, 불화알킬기, 니트로기, 또는 시아노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있다. 조합시킨 기에 있어서 조합되는 2 이상의 기는 같아도 달라도 좋고, 또한 연결기로서 -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, -NR-(R은 수소원자 또는 알킬기), 2가의 질소함유 비방향족 복소환기, 또는 이것들을 조합시킨 기를 통해서 연결되어 있어도 좋다.
- [0182] L₂₂로서는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자 또는 불화알킬기(보다 바람직하게는 퍼플루오로알킬기)로 치환된 알킬렌기, 2가의 방향환기, 및 이것들을 조합시킨 기가 보다 바람직하고, 적어도 일부 또는 전부가 불소원자로 치환된 알킬렌기, 2가의 방향환기가 특히 바람직하다. L₂₂로서 수소원자수의 30~100%가 불소원자로 치환된 알킬렌기, 2가의 방향환기가 가장 바람직하다.
- [0183] L₂₂에 있어서의 알킬렌기로서는, 예를 들면 앞에 L₁₁에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0184] 알케닐렌기로서는 상기 알킬렌기의 임의의 위치에 이중결합을 갖는 기를 들 수 있다.
- [0185] 시클로알킬렌기로서는 단환형 또는 다환형의 어느 것이라도 좋고, 예를 들면 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 노르보르나닐렌기, 아다만틸렌기, 디아만타닐렌기 등의 탄소수 3~17의 시클로알킬렌기가 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0186] 2가의 방향환기로서는 앞에 기재한 L₂₁에 있어서의 연결기로서의 2가의 방향환기에 있어서 예시한 구체예와 같은 기를 들 수 있다.
- [0187] 또한, L₂₂에 있어서의 연결기의 -NR- 및 2가의 질소함유 비방향족 복소환기로서는 상술한 X₂₁에 있어서의 각각과 같은 구체예를 들 수 있고, 바람직한 예도 같다.
- [0188] L₂₂의 바람직한 구체예로서는 상술한 일반식(I)에 있어서의 L₁₂에 있어서 예시한 구조를 들 수 있다.
- [0189] Z₂는 일반식(I)에 있어서의 Z₁과 동의이며, Z₁에 대한 상기 설명이 Z₂에 대해서도 적용된다.
- [0190] 일반식(II)의 반복단위에 대응하는 중합성 모노머 단위에 대해서 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 양이온이 이탈해서 산을 생성한 후의 구조로서 이하에 예시한다.



[0191]



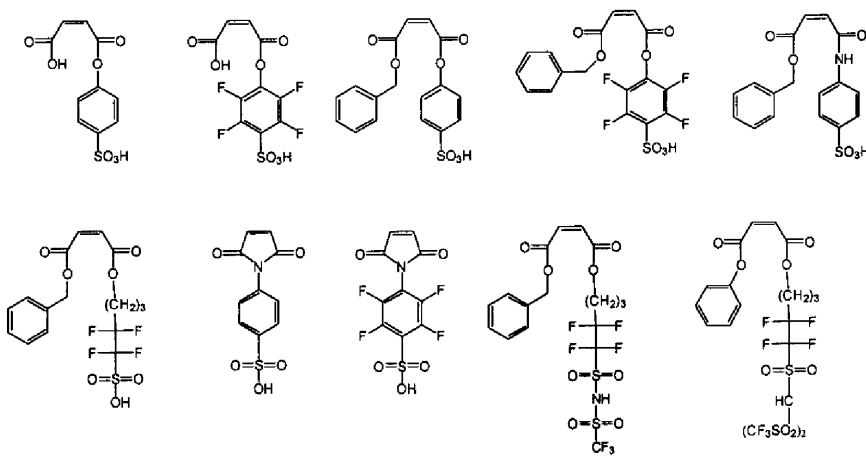
[0192]

[0193]

또한, 반복단위(A)는 다른 형태에 있어서 일반식(I) 또는 일반식(II) 이외로 나타내어지는 상기 산 음이온의 카운터 양이온을 제외한 상기 측쇄에 방향환을 함유하는 반복단위이어도 좋다.

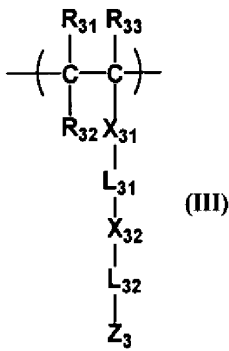
[0194]

이러한 반복단위(A)에 대응하는 중합성 모노머 단위에 대해서 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 양이온이 이탈해서 산을 생성한 후의 구조로서 이하에 예시한다.



[0195]

[0196] 반복단위(A)로서는 일반식(III)으로 나타내어지는 것도 바람직하다.



[0197]

[0198] 일반식(III)에 있어서, R₃₁, R₃₂, R₃₃은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠원자, 시아노기, 알콕시카르보닐기를 나타낸다.

[0199] 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기이며, 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 도데실기 등 탄소수 20 이하의 알킬기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 탄소수 8 이하의 알킬기, 특히 바람직하게는 탄소수 3 이하의 알킬기를 들 수 있다.

[0200] 알콕시카르보닐기에 포함되는 알킬기로서는 상기 R₃₁, R₃₂ 및 R₃₃에 있어서의 알킬기와 같은 것이 바람직하다.

[0201] 시클로알킬기로서는 치환기를 갖고 있어도 좋은 단환형 또는 다환형의 지방족 탄화수소환기를 들 수 있다. 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기와 같은 탄소수 3~8개이고 단환형의 시클로알킬기를 들 수 있다.

[0202] 할로젠원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 들 수 있고, 불소원자가 특히 바람직하다.

[0203] 상기 각 기가 갖고 있어도 좋은 바람직한 치환기로서는 앞에 R₁₁, R₁₂ 및 R₁₃에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0204] 식(III)에 있어서의 R₃₁, R₃₂ 및 R₃₃으로서는 수소원자, 알킬기, 할로젠원자가 보다 바람직하고, 수소원자, 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기(-CF₃), 히드록시메틸기(-CH₂-OH), 클로로메틸기(-CH₂-Cl), 불소원자(-F)가 특히 바람직하다.

[0205] X₃₁, X₃₂는 각각 독립적으로 단결합, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, -NR-(R은 수소원자 또는 알킬기), 2가의 질소함유 비방향족 복소환기, 또는 이것들을 조합시킨 기를 나타낸다.

[0206] -NR-에 있어서 R에 의해 나타내어지는 알킬기로서는 치환기를 갖고 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기이며, 상기 R₃₁, R₃₂, R₃₃에 있어서의 알킬기와 같은 구체예를 들 수 있다. R로서 수소원자, 메틸기, 에틸기가 특히 바람직하다.

[0207] 또한, 2가의 질소함유 비방향족 복소환기란 적어도 1개의 질소원자를 갖는 바람직하게는 3~8원의 비방향족 복소환기를 의미하고, 구체적으로는 상술한 일반식(I)에 있어서의 X₁₁~X₁₃에 있어서 예시한 구조를 들 수 있다.

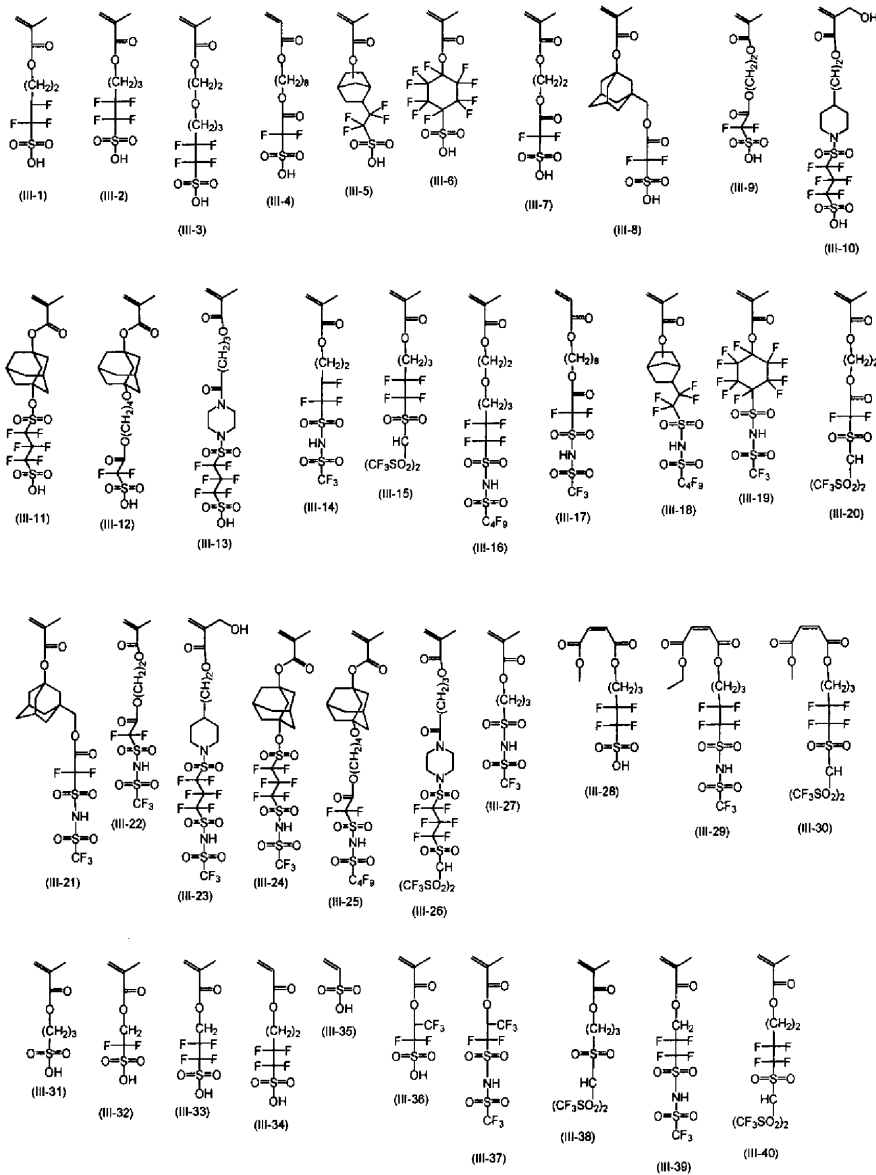
[0208] X₃₁로서는 단결합, -O-, -CO-, -NR-(R은 수소원자 또는 알킬기), 또는 이것들을 조합시킨 기가 보다 바람직하고, -COO-, -CONR-(R은 수소원자 또는 알킬기)이 특히 바람직하다.

[0209] X₃₂로서는 단결합, -O-, -CO-, -SO₂-, 2가의 질소함유 비방향족 복소환기, 및 이것들을 조합시킨 기가 보다 바람직하고, 단결합, -OCO-, -OSO₂-, 2가의 질소함유 비방향족 복소환기와 -SO₂-를 조합시킨 기가 특히 바람직하다.

[0210] L₃₁은 단결합, 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기 또는 이것들의 2 이상을 조합시킨 기를 나타낸다. 조합시킨 기에 있어서, 조합되는 2 이상의 기는 같아도 달라도 좋고, 또한 연결기로서 -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, -NR-(R

은 수소원자 또는 알킬기), 2가의 질소함유 비방향족 복소환기, 또는 이것들을 조합시킨 기를 통해서 연결되어 있어도 좋다.

- [0211] L_{31} 에 있어서의 알킬렌기로서는, 예를 들면 앞에 L_{11} 에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0212] 알케닐렌기로서는 상기 L_{31} 에서 설명한 알킬렌기의 임의의 위치에 이중결합을 갖는 기를 들 수 있다.
- [0213] 시클로알킬렌기로서는, 예를 들면 앞에 L_{11} 에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0214] 또한, -NR- 및 2가의 질소함유 비방향족 복소환기로서는 상술한 X_{31} 에 있어서의 각각과 같은 구체예를 들 수 있고, 바람직한 예도 같다.
- [0215] L_{31} 로서는 단결합, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 또는 -OCO-, -O-, -CONH-를 통해서 알킬렌기, 시클로알킬렌기를 조합시킨 기(예를 들면 -알킬렌기-O-알킬렌기-, -알킬렌기-OCO-알킬렌기-, 시클로알킬렌기-O-알킬렌기-, -알킬렌기-CONH-알킬렌기- 등)가 특히 바람직하다.
- [0216] L_{32} 는 알킬렌기, 알케닐렌기, 시클로알킬렌기, 또는 이것들의 2 이상을 조합시킨 기를 나타내고, 이들 기는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자, 불화알킬기, 니트로기, 또는 시아노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있다. 조합시킨 기에 있어서 조합되는 2 이상의 기는 같아도 달라도 좋고, 또한 연결기로서 -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, -NR-(R은 수소원자 또는 알킬기), 2가의 질소함유 비방향족 복소환기, 또는 이것들을 조합시킨 기를 통해서 연결되어 있어도 좋다.
- [0217] L_{32} 로서는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자 또는 불화알킬기(보다 바람직하게는 퍼플루오로알킬기)로 치환된 알킬렌기가 보다 바람직하고, 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자로 치환된 알킬렌기가 특히 바람직하다. L_{32} 로서 수소원자수의 30~100%가 불소원자로 치환된 알킬렌기가 가장 바람직하다.
- [0218] L_{32} 에 있어서의 알킬렌기로서는, 예를 들면 앞에 L_{11} 에 대하여 설명한 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0219] 알케닐렌기로서는 상기 알킬렌기의 임의의 위치에 이중결합을 갖는 기를 들 수 있다.
- [0220] 시클로알킬렌기로서는 단환형 또는 다환형의 어느 것이라도 좋고, 예를 들면 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 노르보르나닐렌기, 아다만틸렌기, 디아만타닐렌기 등의 탄소수 3~17의 시클로알킬렌기가 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0221] 또한, L_{32} 에 있어서의 연결기의 -NR- 및 2가의 질소함유 비방향족 복소환기로서는 상술한 X_{31} 에 있어서의 각각과 같은 구체예를 들 수 있고, 바람직한 예도 같다.
- [0222] L_{32} 의 바람직한 구체예로서는 상술한 일반식(I)에 있어서의 L_{12} 에 있어서 예시한 구조를 들 수 있다.
- [0223] Z_3 은 일반식(I)에 있어서의 Z_1 과 동의이며, Z_1 에 대한 상기 설명이 Z_3 에 대해서도 적용된다.
- [0224] 일반식(III)의 반복단위에 대응하는 중합성 모노머 단위에 대해서 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 양이온이 이탈해서 산을 생성한 후의 구조로서, 이하에 예시한다.



[0225]

[0226] 반복단위(A)에 대응하는 중합성 화합물(M)은 예를 들면 이하와 같이 해서 합성한다. 우선, 산기를 구비한 중합성 화합물의 리튬, 나트륨 또는 칼륨염과, 단환식 또는 다환식의 할질소 복소환을 포함한 양이온의 수산화물, 브롬화물 또는 염화물을 준비한다. 이어서, 이것들을 염교환법 또는 이온 교환 수지를 사용한 방법에 의해 반응시킨다. 이렇게 하여 반복단위(A)에 대응하는 중합성 화합물을 얻는다.

[0227] 또한, 산기를 구비한 중합성 화합물은, 예를 들면 일반적인 술폰산 에스테르화 반응 또는 술폰아미드화 반응에 의해 합성할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면 비스술폰닐할라이드 화합물의 한쪽의 술폰닐할라이드부를 선택적으로 아민 및 알코올 등과 반응시켜서 술폰아미드 결합 또는 술폰산 에스테르 결합을 형성한 후, 다른 한쪽의 술폰닐할라이드 부분을 가수분해하는 방법을 들 수 있다. 또는, 환상 술폰산 무수물을 아민 또는 알코올에 의해 개환시키는 방법에 의해 얻을 수도 있다. 또는, US5554664호 명세서, J. Fluorine Chem. 105(2000) 129-136, 또는 J. Fluorine Chem. 116(2002) 45-48에 기재되어 있는 방법을 이용해서도 용이하게 합성할 수 있다.

[0228] 이하에, 반복단위(A)에 대응하는 중합성 화합물(M)의 구체예를, 양이온 구조와 음이온 구조의 조합으로서 하기 표 1에 나타낸다.

[0229] (표 1-1)

중합성 화합물 (M)	양이온 구조	음이온 구조	중합성 화합물 (M)	양이온 구조	음이온 구조	중합성 화합물 (M)	양이온 구조	음이온 구조	중합성 화합물 (M)	양이온 구조	음이온 구조
M-1-1	AZ-1	I-1	M-1-51	AZ-210	I-17	M-1-101	AZ-113	I-41	M-1-151	AZ-249	I-1
M-1-2	AZ-17	I-1	M-1-52	AZ-24	I-17	M-1-102	AZ-161	I-41	M-1-152	AZ-249	I-41
M-1-3	AZ-24	I-1	M-1-53	AZ-210	I-18	M-1-103	AZ-183	I-41	M-1-153	AZ-250	I-1
M-1-4	AZ-25	I-1	M-1-54	AZ-1	I-19	M-1-104	AZ-153	I-41	M-1-154	AZ-250	I-41
M-1-5	AZ-31	I-1	M-1-55	AZ-24	I-19	M-1-105	AZ-155	I-41	M-1-155	AZ-251	I-1
M-1-6	AZ-38	I-1	M-1-56	AZ-31	I-19	M-1-106	AZ-202	I-41	M-1-156	AZ-251	I-41
M-1-7	AZ-91	I-1	M-1-57	AZ-91	I-19	M-1-107	AZ-210	I-41	M-1-157	AZ-252	I-61
M-1-8	AZ-113	I-1	M-1-58	AZ-161	I-19	M-1-108	AZ-38	I-42	M-1-158	AZ-253	I-5
M-1-9	AZ-161	I-1	M-1-59	AZ-153	I-19	M-1-109	AZ-1	I-43	M-1-159	AZ-254	I-11
M-1-10	AZ-183	I-1	M-1-60	AZ-1	I-20	M-1-110	AZ-24	I-43	M-1-160	AZ-255	I-43
M-1-11	AZ-153	I-1	M-1-61	AZ-17	I-21	M-1-111	AZ-25	I-43	M-1-161	AZ-256	I-1
M-1-12	AZ-155	I-1	M-1-62	AZ-24	I-22	M-1-112	AZ-31	I-43	M-1-162	AZ-257	I-18
M-1-13	AZ-202	I-1	M-1-63	AZ-25	I-23	M-1-113	AZ-91	I-43	M-1-163	AZ-258	I-31
M-1-14	AZ-210	I-1	M-1-64	AZ-31	I-24	M-1-114	AZ-161	I-43	M-1-164	AZ-259	I-2
M-1-15	AZ-17	I-2	M-1-65	AZ-202	I-25	M-1-115	AZ-153	I-43	M-1-165	AZ-260	I-15
M-1-16	AZ-1	I-3	M-1-66	AZ-17	I-25	M-1-116	AZ-202	I-43	M-1-166	AZ-261	I-38
M-1-17	AZ-24	I-3	M-1-67	AZ-25	I-25	M-1-117	AZ-155	I-44	M-1-167	AZ-262	I-17
M-1-18	AZ-31	I-3	M-1-68	AZ-38	I-25	M-1-118	AZ-210	I-44	M-1-168	AZ-263	I-4
M-1-19	AZ-91	I-3	M-1-69	AZ-113	I-25	M-1-119	AZ-1	I-44	M-1-169	AZ-264	I-45
M-1-20	AZ-161	I-3	M-1-70	AZ-183	I-25	M-1-120	AZ-24	I-44	M-1-170	AZ-265	I-53
M-1-21	AZ-153	I-3	M-1-71	AZ-38	I-26	M-1-121	AZ-31	I-44	M-1-171	AZ-266	I-1
M-1-22	AZ-202	I-3	M-1-72	AZ-91	I-27	M-1-122	AZ-91	I-45	M-1-172	AZ-267	I-41
M-1-23	AZ-25	I-3	M-1-73	AZ-113	I-28	M-1-123	AZ-113	I-46	M-1-173	AZ-268	I-19
M-1-24	AZ-1	I-4	M-1-74	AZ-161	I-29	M-1-124	AZ-161	I-47	M-1-174	AZ-269	I-22
M-1-25	AZ-24	I-5	M-1-75	AZ-183	I-30	M-1-125	AZ-183	I-48	M-1-175	AZ-270	I-1
M-1-26	AZ-25	I-6	M-1-76	AZ-153	I-31	M-1-126	AZ-153	I-49	M-1-176	AZ-271	I-2
M-1-27	AZ-31	I-7	M-1-77	AZ-155	I-32	M-1-127	AZ-155	I-50	M-1-177	AZ-272	I-1
M-1-28	AZ-38	I-8	M-1-78	AZ-202	I-33	M-1-128	AZ-202	I-51	M-1-178	AZ-273	I-41
M-1-29	AZ-91	I-9	M-1-79	AZ-1	I-34	M-1-129	AZ-210	I-52	M-1-179	AZ-274	I-43
M-1-30	AZ-113	I-10	M-1-80	AZ-24	I-34	M-1-130	AZ-1	I-53	M-1-180	AZ-275	I-1
M-1-31	AZ-17	I-11	M-1-81	AZ-25	I-34	M-1-131	AZ-17	I-54	M-1-181	AZ-276	I-11
M-1-32	AZ-24	I-11	M-1-82	AZ-31	I-34	M-1-132	AZ-24	I-55	M-1-182	AZ-277	I-43
M-1-33	AZ-25	I-11	M-1-83	AZ-91	I-34	M-1-133	AZ-25	I-56	M-1-183	AZ-278	I-61
M-1-34	AZ-38	I-11	M-1-84	AZ-161	I-34	M-1-134	AZ-31	I-57	M-1-184	AZ-279	I-34
M-1-35	AZ-113	I-11	M-1-85	AZ-153	I-34	M-1-135	AZ-38	I-58			
M-1-36	AZ-183	I-11	M-1-86	AZ-202	I-34	M-1-136	AZ-91	I-59			
M-1-37	AZ-155	I-11	M-1-87	AZ-17	I-34	M-1-137	AZ-113	I-60			
M-1-38	AZ-210	I-11	M-1-88	AZ-210	I-35	M-1-138	AZ-91	I-61			
M-1-39	AZ-1	I-11	M-1-89	AZ-1	I-36	M-1-139	AZ-161	I-61			
M-1-40	AZ-161	I-12	M-1-90	AZ-17	I-37	M-1-140	AZ-153	I-61			
M-1-41	AZ-183	I-13	M-1-91	AZ-24	I-38	M-1-141	AZ-202	I-61			
M-1-42	AZ-153	I-14	M-1-92	AZ-25	I-39	M-1-142	AZ-17	I-61			
M-1-43	AZ-155	I-15	M-1-93	AZ-31	I-40	M-1-143	AZ-25	I-62			
M-1-44	AZ-202	I-16	M-1-94	AZ-1	I-41	M-1-144	AZ-38	I-62			
M-1-45	AZ-17	I-17	M-1-95	AZ-17	I-41	M-1-145	AZ-113	I-62			
M-1-46	AZ-25	I-17	M-1-96	AZ-24	I-41	M-1-146	AZ-183	I-62			
M-1-47	AZ-38	I-17	M-1-97	AZ-25	I-41	M-1-147	AZ-155	I-62			
M-1-48	AZ-113	I-17	M-1-98	AZ-31	I-41	M-1-148	AZ-1	I-63			
M-1-49	AZ-183	I-17	M-1-99	AZ-38	I-41	M-1-149	AZ-17	I-64			
M-1-50	AZ-155	I-17	M-1-100	AZ-91	I-41	M-1-150	AZ-24	I-65			

[0230]

[0231] (표 1-2)

중합성 화합물 (M)	양이온 구조	음이온 구조	중합성 화합물 (M)	양이온 구조	음이온 구조	중합성 화합물 (M)	양이온 구조	음이온 구조
M-II-1	AZ-1	II-1	M-II-51	AZ-161	II-15	M-II-101	AZ-249	II-15
M-II-2	AZ-17	II-1	M-II-52	AZ-183	II-15	M-II-102	AZ-250	II-6
M-II-3	AZ-24	II-1	M-II-53	AZ-153	II-15	M-II-103	AZ-251	II-4
M-II-4	AZ-25	II-2	M-II-54	AZ-155	II-15	M-II-104	AZ-252	II-24
M-II-5	AZ-31	II-2	M-II-55	AZ-202	II-15	M-II-105	AZ-253	II-23
M-II-6	AZ-38	II-2	M-II-56	AZ-210	II-15	M-II-106	AZ-254	II-15
M-II-7	AZ-91	II-3	M-II-57	AZ-1	II-16	M-II-107	AZ-255	II-17
M-II-8	AZ-113	II-3	M-II-58	AZ-17	II-16	M-II-108	AZ-256	II-16
M-II-9	AZ-161	II-3	M-II-59	AZ-24	II-16	M-II-109	AZ-265	II-1
M-II-10	AZ-183	II-4	M-II-60	AZ-25	II-17	M-II-110	AZ-266	II-15
M-II-11	AZ-153	II-4	M-II-61	AZ-31	II-17	M-II-111	AZ-267	II-8
M-II-12	AZ-155	II-4	M-II-62	AZ-38	II-17	M-II-112	AZ-268	II-23
M-II-13	AZ-202	II-5	M-II-63	AZ-91	II-18	M-II-113	AZ-270	II-15
M-II-14	AZ-210	II-5	M-II-64	AZ-113	II-18	M-II-114	AZ-272	II-2
M-II-15	AZ-1	II-5	M-II-65	AZ-161	II-18	M-II-115	AZ-273	II-23
M-II-16	AZ-17	II-6	M-II-66	AZ-183	II-19	M-II-116	AZ-275	II-15
M-II-17	AZ-24	II-6	M-II-67	AZ-153	II-19	M-II-117	AZ-276	II-15
M-II-18	AZ-25	II-6	M-II-68	AZ-155	II-19	M-II-118	AZ-277	II-23
M-II-19	AZ-31	II-7	M-II-69	AZ-202	II-20			
M-II-20	AZ-38	II-7	M-II-70	AZ-210	II-20			
M-II-21	AZ-91	II-7	M-II-71	AZ-1	II-20			
M-II-22	AZ-113	II-8	M-II-72	AZ-17	II-21			
M-II-23	AZ-161	II-8	M-II-73	AZ-24	II-21			
M-II-24	AZ-183	II-8	M-II-74	AZ-25	II-21			
M-II-25	AZ-153	II-9	M-II-75	AZ-31	II-22			
M-II-26	AZ-155	II-9	M-II-76	AZ-38	II-22			
M-II-27	AZ-202	II-9	M-II-77	AZ-91	II-22			
M-II-28	AZ-210	II-10	M-II-78	AZ-1	II-23			
M-II-29	AZ-1	II-10	M-II-79	AZ-17	II-23			
M-II-30	AZ-17	II-10	M-II-80	AZ-24	II-23			
M-II-31	AZ-24	II-11	M-II-81	AZ-25	II-23			
M-II-32	AZ-25	II-11	M-II-82	AZ-31	II-23			
M-II-33	AZ-31	II-11	M-II-83	AZ-38	II-23			
M-II-34	AZ-38	II-12	M-II-84	AZ-91	II-23			
M-II-35	AZ-91	II-12	M-II-85	AZ-113	II-23			
M-II-36	AZ-113	II-12	M-II-86	AZ-161	II-23			
M-II-37	AZ-161	II-13	M-II-87	AZ-183	II-23			
M-II-38	AZ-183	II-13	M-II-88	AZ-153	II-23			
M-II-39	AZ-153	II-13	M-II-89	AZ-155	II-23			
M-II-40	AZ-155	II-14	M-II-90	AZ-202	II-23			
M-II-41	AZ-202	II-14	M-II-91	AZ-210	II-23			
M-II-42	AZ-210	II-14	M-II-92	AZ-113	II-24			
M-II-43	AZ-1	II-15	M-II-93	AZ-161	II-24			
M-II-44	AZ-17	II-15	M-II-94	AZ-183	II-25			
M-II-45	AZ-24	II-15	M-II-95	AZ-153	II-25			
M-II-46	AZ-25	II-15	M-II-96	AZ-155	II-25			
M-II-47	AZ-31	II-15	M-II-97	AZ-202	II-26			
M-II-48	AZ-38	II-15	M-II-98	AZ-210	II-26			
M-II-49	AZ-91	II-15	M-II-99	AZ-1	II-27			
M-II-50	AZ-113	II-15	M-II-100	AZ-17	II-27			

[0232]

[0233] (표 1-3)

중합성 화합물 (M)	양이온 구조	음이온 구조	중합성 화합물 (M)	양이온 구조	음이온 구조	중합성 화합물 (M)	양이온 구조	음이온 구조	중합성 화합물 (M)	양이온 구조	음이온 구조
M-III-1	AZ-1	III-1	M-III-51	AZ-31	III-15	M-III-101	AZ-31	III-30	M-III-151	AZ-249	III-2
M-III-2	AZ-17	III-1	M-III-52	AZ-38	III-15	M-III-102	AZ-38	III-30	M-III-152	AZ-249	III-37
M-III-3	AZ-1	III-2	M-III-53	AZ-91	III-15	M-III-103	AZ-91	III-31	M-III-153	AZ-250	III-2
M-III-4	AZ-17	III-2	M-III-54	AZ-113	III-15	M-III-104	AZ-113	III-31	M-III-154	AZ-250	III-37
M-III-5	AZ-24	III-2	M-III-55	AZ-161	III-15	M-III-105	AZ-1	III-32	M-III-155	AZ-251	III-2
M-III-6	AZ-25	III-2	M-III-56	AZ-183	III-15	M-III-106	AZ-17	III-32	M-III-156	AZ-251	III-32
M-III-7	AZ-31	III-2	M-III-57	AZ-153	III-15	M-III-107	AZ-24	III-32	M-III-157	AZ-252	III-12
M-III-8	AZ-38	III-2	M-III-58	AZ-155	III-15	M-III-108	AZ-25	III-32	M-III-158	AZ-253	III-27
M-III-9	AZ-91	III-2	M-III-59	AZ-202	III-15	M-III-109	AZ-31	III-32	M-III-159	AZ-254	III-36
M-III-10	AZ-113	III-2	M-III-60	AZ-210	III-15	M-III-110	AZ-38	III-32	M-III-160	AZ-255	III-9
M-III-11	AZ-161	III-2	M-III-61	AZ-31	III-16	M-III-111	AZ-91	III-32	M-III-161	AZ-256	III-14
M-III-12	AZ-183	III-2	M-III-62	AZ-38	III-16	M-III-112	AZ-113	III-32	M-III-162	AZ-257	III-37
M-III-13	AZ-153	III-2	M-III-63	AZ-91	III-17	M-III-113	AZ-121	III-32	M-III-163	AZ-258	III-3
M-III-14	AZ-155	III-2	M-III-64	AZ-113	III-17	M-III-114	AZ-183	III-32	M-III-164	AZ-259	III-2
M-III-15	AZ-202	III-2	M-III-65	AZ-161	III-18	M-III-115	AZ-153	III-32	M-III-165	AZ-260	III-1
M-III-16	AZ-210	III-2	M-III-66	AZ-183	III-18	M-III-116	AZ-155	III-32	M-III-166	AZ-261	III-17
M-III-17	AZ-24	III-3	M-III-67	AZ-153	III-19	M-III-117	AZ-202	III-32	M-III-167	AZ-262	III-21
M-III-18	AZ-25	III-3	M-III-68	AZ-155	III-19	M-III-118	AZ-210	III-32	M-III-168	AZ-263	III-8
M-III-19	AZ-31	III-4	M-III-69	AZ-202	III-20	M-III-119	AZ-161	III-33	M-III-169	AZ-264	III-28
M-III-20	AZ-38	III-4	M-III-70	AZ-210	III-20	M-III-120	AZ-183	III-33	M-III-170	AZ-265	III-24
M-III-21	AZ-91	III-5	M-III-71	AZ-1	III-21	M-III-121	AZ-153	III-34	M-III-171	AZ-266	III-2
M-III-22	AZ-113	III-5	M-III-72	AZ-17	III-21	M-III-122	AZ-155	III-34	M-III-172	AZ-267	III-37
M-III-23	AZ-161	III-6	M-III-73	AZ-24	III-22	M-III-123	AZ-202	III-35	M-III-173	AZ-268	III-22
M-III-24	AZ-183	III-6	M-III-74	AZ-25	III-22	M-III-124	AZ-210	III-35	M-III-174	AZ-269	III-2
M-III-25	AZ-153	III-7	M-III-75	AZ-31	III-23	M-III-125	AZ-1	III-36	M-III-175	AZ-270	III-2
M-III-26	AZ-155	III-7	M-III-76	AZ-38	III-23	M-III-126	AZ-17	III-36	M-III-176	AZ-271	III-37
M-III-27	AZ-202	III-8	M-III-77	AZ-91	III-24	M-III-127	AZ-24	III-36	M-III-177	AZ-272	III-2
M-III-28	AZ-210	III-8	M-III-78	AZ-113	III-24	M-III-128	AZ-25	III-36	M-III-178	AZ-273	III-37
M-III-29	AZ-1	III-9	M-III-79	AZ-161	III-25	M-III-129	AZ-31	III-36	M-III-179	AZ-274	III-37
M-III-30	AZ-17	III-9	M-III-80	AZ-183	III-25	M-III-130	AZ-38	III-36	M-III-180	AZ-275	III-15
M-III-31	AZ-24	III-10	M-III-81	AZ-153	III-26	M-III-131	AZ-91	III-36	M-III-181	AZ-276	III-2
M-III-32	AZ-25	III-10	M-III-82	AZ-155	III-26	M-III-132	AZ-113	III-36	M-III-182	AZ-277	III-15
M-III-33	AZ-31	III-11	M-III-83	AZ-1	III-27	M-III-133	AZ-161	III-36	M-III-183	AZ-278	III-7
M-III-34	AZ-38	III-11	M-III-84	AZ-17	III-27	M-III-134	AZ-183	III-36	M-III-184	AZ-279	III-10
M-III-35	AZ-91	III-12	M-III-85	AZ-24	III-27	M-III-135	AZ-153	III-37			
M-III-36	AZ-113	III-12	M-III-86	AZ-25	III-27	M-III-136	AZ-155	III-37			
M-III-37	AZ-161	III-13	M-III-87	AZ-31	III-27	M-III-137	AZ-202	III-37			
M-III-38	AZ-183	III-13	M-III-88	AZ-38	III-27	M-III-138	AZ-210	III-37			
M-III-39	AZ-153	III-14	M-III-89	AZ-91	III-27	M-III-139	AZ-1	III-37			
M-III-40	AZ-155	III-14	M-III-90	AZ-113	III-27	M-III-140	AZ-17	III-37			
M-III-41	AZ-202	III-14	M-III-91	AZ-161	III-27	M-III-141	AZ-24	III-37			
M-III-42	AZ-210	III-14	M-III-92	AZ-183	III-27	M-III-142	AZ-25	III-37			
M-III-43	AZ-1	III-14	M-III-93	AZ-153	III-27	M-III-143	AZ-31	III-37			
M-III-44	AZ-17	III-14	M-III-94	AZ-155	III-27	M-III-144	AZ-38	III-37			
M-III-45	AZ-24	III-14	M-III-95	AZ-202	III-27	M-III-145	AZ-91	III-38			
M-III-46	AZ-25	III-14	M-III-96	AZ-210	III-27	M-III-146	AZ-113	III-38			
M-III-47	AZ-1	III-15	M-III-97	AZ-1	III-28	M-III-147	AZ-161	III-39			
M-III-48	AZ-17	III-15	M-III-98	AZ-17	III-28	M-III-148	AZ-183	III-39			
M-III-49	AZ-24	III-15	M-III-99	AZ-24	III-29	M-III-149	AZ-153	III-40			
M-III-50	AZ-25	III-15	M-III-100	AZ-25	III-29	M-III-150	AZ-155	III-40			

[0234]

[0235] 수지(P)는 반복단위(A)를 1종류만 포함하고 있어도 좋고, 반복단위(A)를 2종류 이상 포함하고 있어도 좋다.

[0236] 수지(P) 중의 반복단위(A)의 함유율은 전체 반복단위에 대하여 0.5~80몰%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~60몰%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 3~40몰%의 범위이다.

[0237] [반복단위(B)]

[0238] 수지(P)는 반복단위(A)와는 다른, 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용성기를 발생시키는 반복단위(B)(이하, 「산분해성기를 갖는 반복단위」라고 칭할 경우가 있다)를 갖고 있어도 좋다.

[0239] 알칼리 가용성기로서는 페놀성 수산기, 카르복실기, 불소화알코올기, 술폰산기, 술폰아미드기, 술폰닐아미드기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)메틸렌기, (알킬술폰닐)(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬카르보닐)메틸렌기, 비스(알킬카르보닐)이미드기, 비스(알킬술폰닐)메틸렌기, 비스(알킬술폰닐)이미드기, 트리스(알킬카르보닐)메틸렌기, 트리스(알킬술폰닐)메틸렌기 등을 들 수 있다.

[0240] 바람직한 알칼리 가용성기로서는 페놀성 수산기, 카르복실기, 불소화알코올기(바람직하게는 헥사플루오로이소프로판올), 술폰산기를 들 수 있다.

[0241] 산분해성기로서 바람직한 기는 이들 알칼리 가용성기의 수소원자를 산에 의해 탈리하는 기로 치환한 기이다.

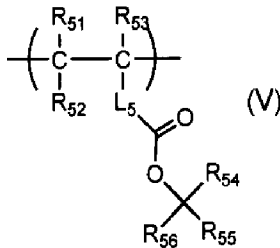
[0242] 산에 의해 탈리하는 기로서는, 예를 들면 -C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈), -C(R₃₆)(R₃₇)(OR₃₉), -C(R₀₁)(R₀₂)(OR₃₉) 등을 들 수 있다.

[0243] 식 중, R₃₆~R₃₉는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 1가의 방향환기, 알킬렌기와 1가의 방향환기를 조합시킨 기, 또는 알케닐기를 나타낸다. R₃₆과 R₃₇은 서로 결합해서 환을 형성해도 좋다.

[0244] R₀₁ 및 R₀₂는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 1가의 방향환기, 알킬렌기와 1가의 방향환기를 조합시킨 기, 또는 알케닐기를 나타낸다.

[0245] 산분해성기로서는 바람직하게는 쿠밀에스테르기, 에놀에스테르기, 아세탈에스테르기, 제3급의 알킬에스테르기 등이다. 더욱 바람직하게는 제3급 알킬에스테르기이다.

[0246] 반복단위(B)로서는 하기 일반식(V)으로 나타내어지는 반복단위가 보다 바람직하다.



[0247]

[0248] 일반식(V)에 있어서, R₅₁, R₅₂, R₅₃은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다. R₅₂는 L₅와 결합해서 환(바람직하게는 5원 또는 6원환)을 형성하고 있어도 좋고, 그 경우의 R₅₂는 알킬렌기를 나타낸다.

[0249] L₅는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, R₅₂와 환을 형성할 경우에는 3가의 연결기를 나타낸다.

[0250] R₅₄는 알킬기를 나타내고, R₅₅ 및 R₅₆은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기 또는 1가의 방향환기를 나타낸다. R₅₅ 및 R₅₆은 서로 결합해서 환을 형성해도 좋다. 단, R₅₅와 R₅₆이 동시에 수소원자인 일은 없다.

[0251] 일반식(V)에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.

[0252] 일반식(V)에 있어서의 R₅₁~R₅₃의 알킬기로서는, 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 도데실기 등 탄소수 20 이하의 알킬기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 탄소수 8 이하의 알킬기, 특히 바람직하게는 탄소수 3 이하의 알킬기를 들 수 있다.

[0253] 알콕시카르보닐기에 포함되는 알킬기로서는 상기 R₅₁~R₅₃에 있어서의 알킬기와 같은 것이 바람직하다.

[0254] 시클로알킬기로서는 단환형이라도 다환형이라도 좋다. 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기와 같은 탄소수 3~8개이고 단환형의 시클로알킬기를 들 수 있다.

[0255] 할로젠원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 들 수 있고, 불소원자가 특히 바람직하다.

[0256] 상기 각 기에 있어서의 바람직한 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아미노기, 아미드기, 우레이도기, 우레탄기, 히드록실기, 카르복실기, 할로젠원자, 알콕시기, 티오에테르기, 아실기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 시아노기, 니트로기 등을 들 수 있고, 치환기의 탄소수는 8 이하가 바람직하다.

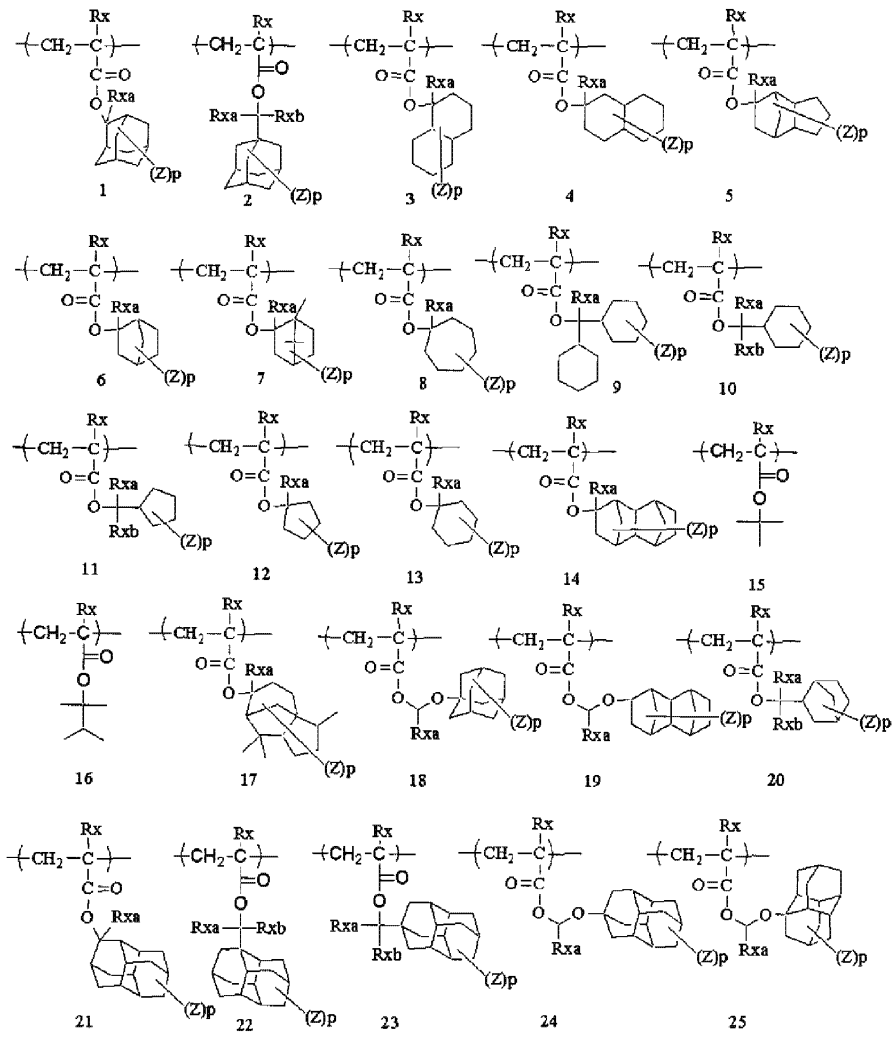
[0257] 또한 R₅₂가 알킬렌기이며 L₅와 환을 형성할 경우, 알킬렌기로서는 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8의 알킬렌기를 들 수 있다. 탄소수 1~4의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 1~2의 알킬렌기가 특히 바람직하다.

[0258] 식(V)에 있어서의 R₅₁ 및 R₅₃으로서의 수소원자, 알킬기, 할로젠원자가 보다 바람직하고, 수소원자, 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기(-CF₃), 히드록시메틸기(-CH₂-OH), 클로로메틸기(-CH₂-Cl), 불소원자(-F)가 특히 바람직하다. R₅₂로서는 수소원자, 알킬기, 할로젠원자, 알킬렌기(L₅와 환을 형성)가 보다 바람직하고, 수소원자, 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기(-CF₃), 히드록시메틸기(-CH₂-OH), 클로로메틸기(-CH₂-Cl), 불소원자(-F), 메틸

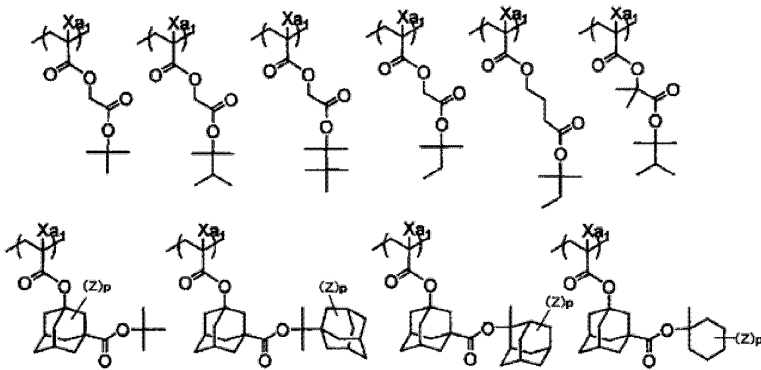
렌기(L₅와 환을 형성), 에틸렌기(L₅와 환을 형성)가 특히 바람직하다.

- [0259] L₅로 나타내어지는 2가의 연결기로서는 알킬렌기, 2가의 방향환기, -COO-L₁-, -O-L₁-, 이것들의 2개 이상을 조합시켜서 형성되는 기 등을 들 수 있다. 여기에서, L₁은 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 2가의 방향환기, 알킬렌기와 2가의 방향환기를 조합시킨 기를 나타낸다.
- [0260] L₅는 단결합, -COO-L₁-로 나타내어지는 기 또는 2가의 방향환기가 바람직하다. ArF 엑시머 레이저로 노광할 경우에는 193nm 영역의 흡수 저감의 관점으로부터 단결합 또는 -COO-L₁-인 것이 바람직하다. L₁은 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌, 프로필렌기가 보다 바람직하다.
- [0261] R₅₄~R₅₆의 알킬기로서는 탄소수 1~20의 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10의 것이고, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기 등의 탄소수 1~4의 것이 특히 바람직하다.
- [0262] R₅₅ 및 R₅₆으로 나타내어지는 시클로알킬기로서는 탄소수 3~20인 것이 바람직하고, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 단환성의 것이어도 좋고, 노르보르닐기, 아다만틸기, 테트라시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기 등의 다환성의 것이어도 좋다.
- [0263] 또한, R₅₅ 및 R₅₆이 서로 결합해서 형성되는 환으로서는 탄소수 3~20인 것이 바람직하고, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 단환성의 것이어도 좋고, 노르보르닐기, 아다만틸기, 테트라시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기 등의 다환성의 것이어도 좋다. R₅₅ 및 R₅₆이 서로 결합해서 환을 형성할 경우, R₅₄는 탄소수 1~3의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 보다 바람직하다.
- [0264] R₅₅ 및 R₅₆으로 나타내어지는 1가의 방향환기로서는 탄소수 6~20인 것이 바람직하고, 예를 들면 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. R₅₅ 및 R₅₆의 어느 한쪽이 수소원자인 경우, 다른쪽은 1가의 방향환기인 것이 바람직하다.
- [0265] ArF 엑시머 레이저로 노광할 경우에는 193nm 영역의 흡수 저감의 관점으로부터 R₅₅ 및 R₅₆은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기인 것이 바람직하다.
- [0266] 일반식(V)으로 나타내어지는 반복단위에 상당하는 모노머의 합성 방법으로서, 일반적인 중합성기 함유 에스테르의 합성법을 적용하는 것이 가능하고, 특별하게 한정되는 것은 아니다.

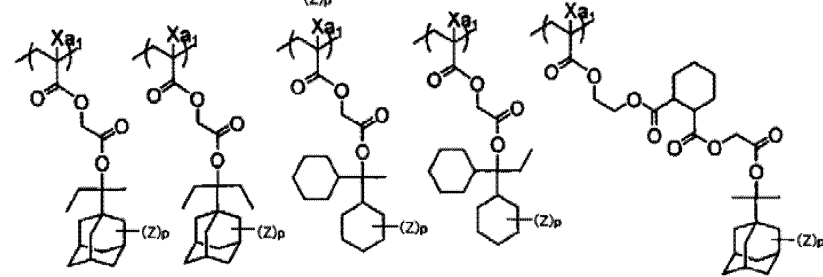
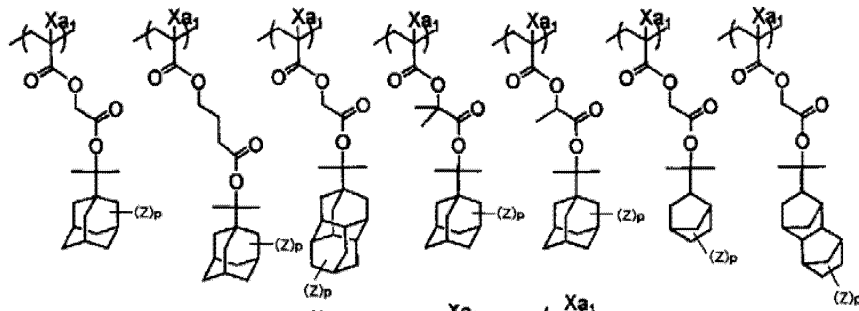
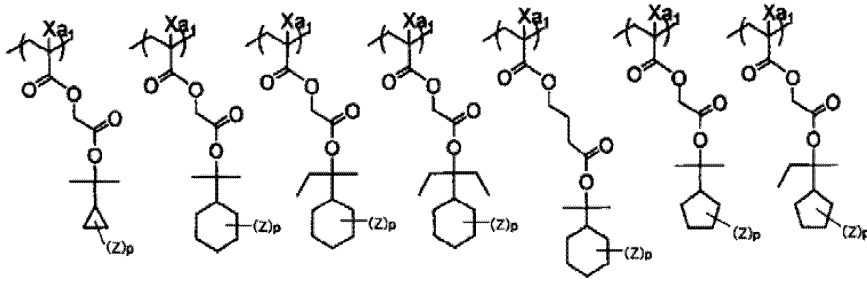
[0267] 이하에, 반복단위(B)의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.



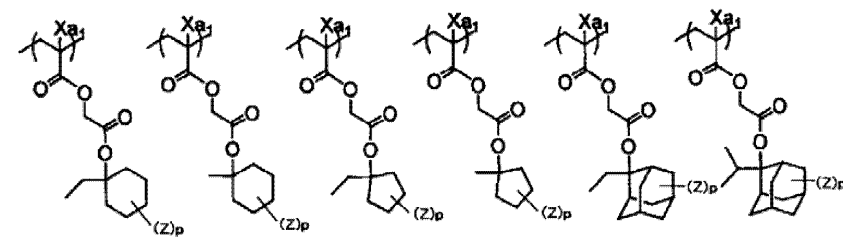
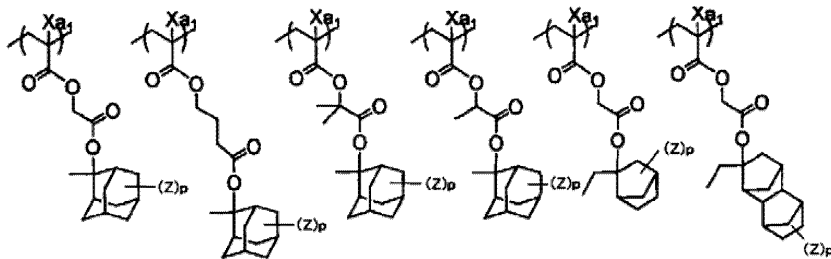
[0268]



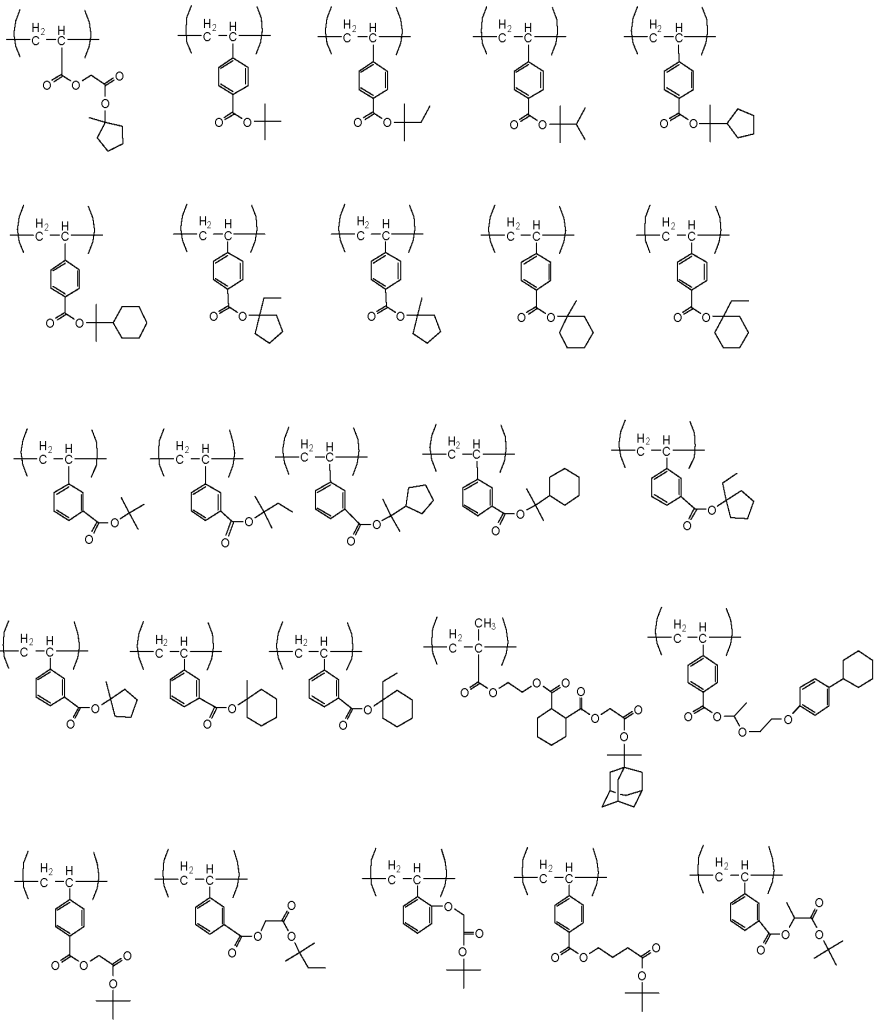
[0269]



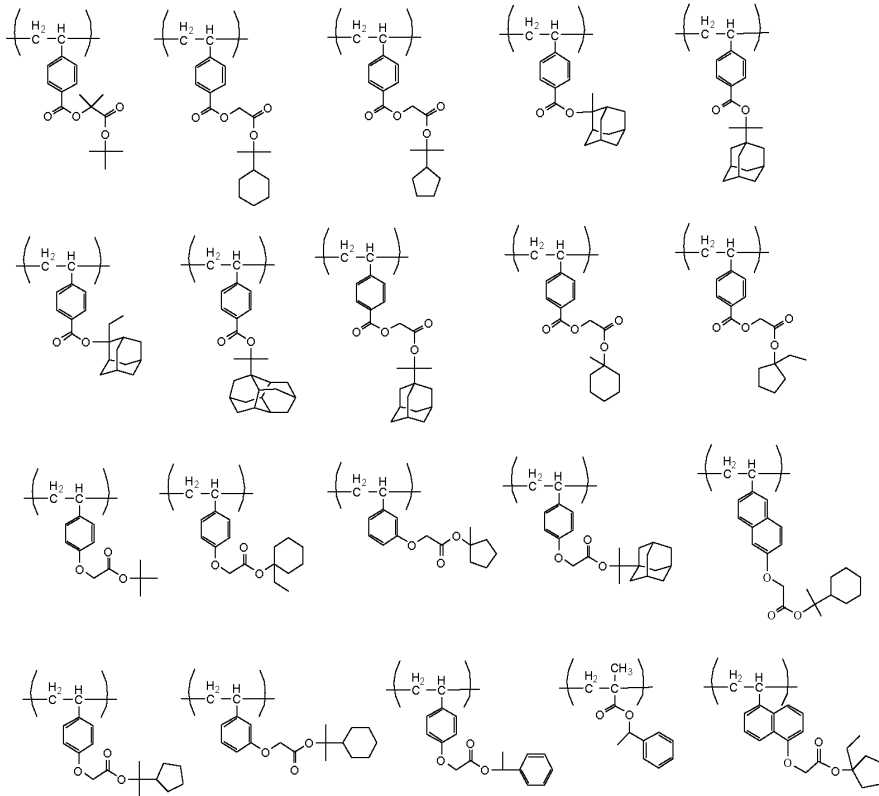
[0270]



[0271]



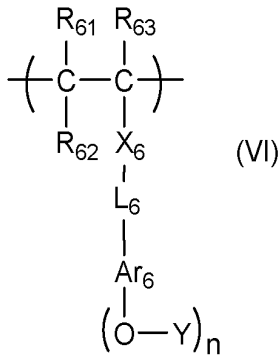
[0272]



[0273]

[0274]

또한, 수지(P)는 반복단위(B)로서 하기 일반식(VI)으로 나타내어지는 반복단위를 포함하고 있어도 좋고, 특히 전자선 또는 EUV로 노광할 경우에 바람직하다.



[0275]

[0276]

일반식(VI) 중, R₆₁, R₆₂, R₆₃은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로겐원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다. R₆₂는 Ar₆과 결합해서 환(바람직하게는, 5원 또는 6원환)을 형성하고 있어도 좋고, 그 경우의 R₆₂는 알킬렌기를 나타낸다.

[0277]

X₆은 단결합, -COO-, -CONR₆₄- (R₆₄는 수소원자, 알킬기를 나타낸다)를 나타낸다. L₆은 단결합, 알킬렌기를 나타낸다. Ar₆은 2가의 방향환기를 나타낸다. Y는 복수 있는 경우에는 각각 독립적으로 수소원자 또는 산의 작용에 의해 탈리하는 기를 나타낸다. 단, Y의 적어도 1개는 산의 작용에 의해 탈리하는 기를 나타낸다. n은 1~4의 정수를 나타낸다.

[0278]

일반식(VI)에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.

[0279]

일반식(VI)에 있어서의 R₆₁~R₆₃의 알킬기로서는, 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 도데실기 등 탄소수 20 이하의 알킬기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 탄소수 8 이하의 알킬기를 들 수 있다.

- [0280] 알콕시카르보닐기에 포함되는 알킬기로서는 상기 $R_{61} \sim R_{63}$ 에 있어서의 알킬기와 같은 것이 바람직하다.
- [0281] 시클로알킬기로서는 단환형이라도 다환형이라도 좋고, 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기와 같은 탄소수 3~8개의 단환형의 시클로알킬기를 들 수 있다.
- [0282] 할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 들 수 있고, 불소원자가 보다 바람직하다.
- [0283] R_{62} 가 알킬렌기를 나타낼 경우, 알킬렌기로서는 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8개의 것을 들 수 있다.
- [0284] X_6 에 의해 나타내어지는 $-\text{CONR}_{64}-$ (R_{64} 는 수소원자, 알킬기를 나타낸다)에 있어서의 R_{64} 의 알킬기로서는 $R_{61} \sim R_{63}$ 의 알킬기와 같은 것을 들 수 있다.
- [0285] X_6 으로서의 단결합, $-\text{COO}-$, $-\text{CONH}-$ 가 바람직하고, 단결합, $-\text{COO}-$ 가 보다 바람직하다.
- [0286] L_6 에 있어서의 알킬렌기로서는 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8개의 것을 들 수 있다.
- [0287] Ar_6 은 2가의 방향환기를 나타낸다. 2가의 방향환기는 치환기를 가지고 있어도 좋고, 예를 들면 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기 등의 탄소수 6~18의 아릴렌기, 또는 예를 들면 티오펜, 푸란, 피롤, 벤조티오펜, 벤조푸란, 벤조피롤, 트리아진, 이미다졸, 벤조이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 티아졸 등의 헤테로환을 포함하는 2가의 방향환기를 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0288] 상술한 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시카르보닐기, 알킬렌기 및 2가의 방향환기가 가질 수 있는 치환기로서는, 상술한 일반식(V)에 있어서의 $R_{51} \sim R_{53}$ 에 의해 나타내어지는 각 기가 가질 수 있는 치환기와 같은 구체예를 들 수 있다.
- [0289] n 은 1 또는 2인 것이 바람직하고, 1인 것이 보다 바람직하다.
- [0290] n 개의 Y 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 산의 작용에 의해 탈리하는 기를 나타낸다. 단, n 개 중의 적어도 1개는 산의 작용에 의해 탈리하는 기를 나타낸다.
- [0291] 산의 작용에 의해 탈리하는 기(Y)로서는, 예를 들면 $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$, $-\text{C}(\text{R}_{01})(\text{R}_{02})(\text{OR}_{39})$, $-\text{C}(\text{R}_{01})(\text{R}_{02})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$, $-\text{CH}(\text{R}_{36})(\text{Ar})$ 등을 들 수 있다.
- [0292] 식 중, $R_{36} \sim R_{39}$ 는 각각 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 1가의 방향환기, 알킬렌기와 1가의 방향환기를 조합시킨 기 또는 알케닐기를 나타낸다. R_{36} 과 R_{37} 은 서로 결합해서 환을 형성해도 좋다.
- [0293] R_{01} 및 R_{02} 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 1가의 방향환기, 알킬렌기와 1가의 방향환기를 조합시킨 기, 또는 알케닐기를 나타낸다.
- [0294] Ar 은 1가의 방향환기를 나타낸다.
- [0295] $R_{36} \sim R_{39}$, R_{01} 및 R_{02} 의 알킬기는 탄소수 1~8의 알킬기가 바람직하고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, n -부틸기, sec -부틸기, 헥실기, 옥틸기 등을 들 수 있다.
- [0296] $R_{36} \sim R_{39}$, R_{01} 및 R_{02} 의 시클로알킬기는 단환형이라도, 다환형이라도 좋다. 단환형으로서의 탄소수 3~8의 시클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로옥틸기 등을 들 수 있다. 다환형으로서의 탄소수 6~20의 시클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면 아다만틸기, 노르보르닐기, 이소보로닐기, 캄파닐기, 디시클로펜틸기, α -피넨기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데실기 및 안드로스타닐기를 들 수 있다. 또한, 시클로알킬기 중의 탄소원자의 일부는 산소원자 등의 헤테로원자에 의해 치환되어 있어도 좋다.
- [0297] $R_{36} \sim R_{39}$, R_{01} , R_{02} 및 Ar 의 1가의 방향환기는 탄소수 6~10의 1가의 방향환기가 바람직하고, 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 안트릴기 등의 아릴기, 티오펜, 푸란, 피롤, 벤조티오펜, 벤조푸란, 벤조피롤, 트리아진, 이미다졸, 벤조이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 티아졸 등의 헤테로환을 포함하는 2가의 방향환기를 들 수 있다.

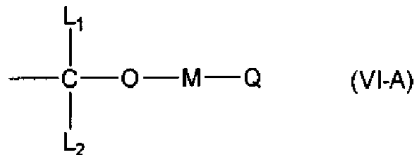
[0298] R₃₆~R₃₉, R₀₁ 및 R₀₂의 알킬렌기와 1가의 방향환기를 조합시킨 기로서는 탄소수 7~12의 아랄킬기가 바람직하고, 예를 들면 벤질기, 페네틸기 및 나프틸메틸기가 바람직하다.

[0299] R₃₆~R₃₉, R₀₁ 및 R₀₂의 알케닐기는 탄소수 2~8의 알케닐기인 것이 바람직하고, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 부테닐기 및 시클로헥세닐기를 들 수 있다.

[0300] R₃₆과 R₃₇이 서로 결합해서 형성하는 환은 단환형이어도 좋고, 다환형이어도 좋다. 단환형으로서는 탄소수 3~8의 시클로알칸 구조가 바람직하고, 예를 들면 시클로프로판 구조, 시클로부탄 구조, 시클로펜탄 구조, 시클로헥산 구조, 시클로헵탄 구조 및 시클로옥탄 구조 등을 들 수 있다. 다환형으로서는 탄소수 6~20의 시클로알칸 구조가 바람직하고, 예를 들면 아다만탄 구조, 노르보르난 구조, 디시클로펜탄 구조, 트리시클로데칸 구조 및 테트라시클로도데칸 구조 등을 들 수 있다. 또한, 시클로알킬 구조 중의 탄소원자의 일부가 산소원자 등의 헤테로원자에 의해 치환되어 있어도 좋다.

[0301] R₃₆~R₃₉, R₀₁, R₀₂, 및 Ar로서의 상기 각 기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아미노기, 아미드기, 우레이도기, 우레탄기, 히드록실기, 카르복시기, 할로젠원자, 알콕시기, 티오에테르기, 아실기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 시아노기 및 니트로기 등을 들 수 있고, 치환기의 탄소수는 8 이하가 바람직하다.

[0302] 산의 작용에 의해 탈리하는 기(Y)로서는 하기 일반식(VI-A)으로 나타내어지는 구조가 보다 바람직하다.



[0303]

[0304] 여기에서, L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 1가의 방향환기, 또는 알킬렌기와 1가의 방향환기를 조합한 기를 나타낸다.

[0305] M은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0306] Q는 알킬기, 헤테로원자를 포함하고 있어도 좋은 시클로알킬기, 헤테로원자를 포함하고 있어도 좋은 1가의 방향환기, 아미노기, 암모늄기, 메르캅토기, 시아노기 또는 알데히드기를 나타낸다.

[0307] Q, M, L₁의 적어도 2개가 서로 결합하여 환(바람직하게는 5원 또는 6원환)을 형성해도 좋다.

[0308] L₁ 및 L₂로서의 알킬기는, 예를 들면 탄소수 1~8개의 알킬기이며, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기 및 옥틸기를 바람직하게 들 수 있다.

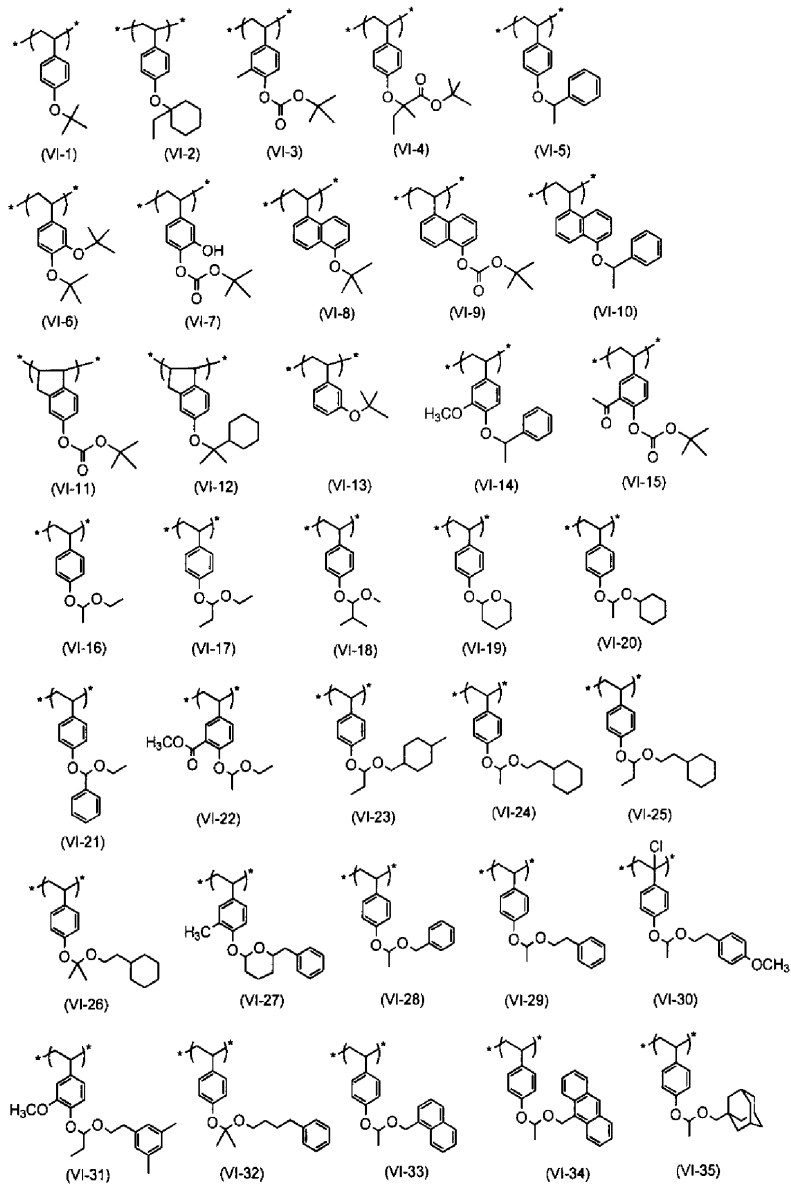
[0309] L₁ 및 L₂로서의 시클로알킬기는, 예를 들면 탄소수 3~15개의 시클로알킬기이며, 구체적으로는 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기 및 아다만틸기 등을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0310] L₁ 및 L₂로서의 1가의 방향환기는, 예를 들면 탄소수 6~15개의 아릴기이며, 구체적으로는 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 및 안트릴기를 바람직한 예로서 들 수 있다.

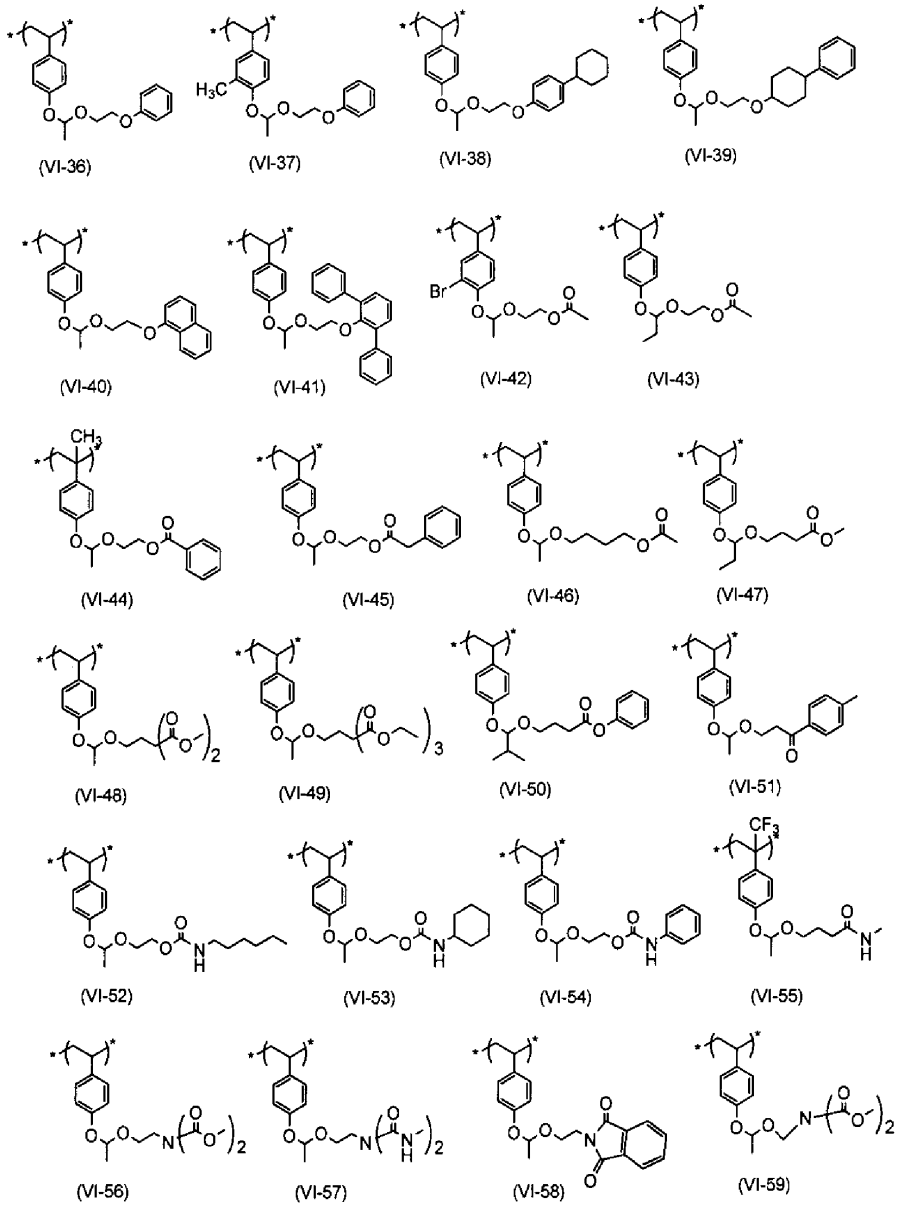
[0311] L₁ 및 L₂로서의 알킬렌기와 1가의 방향환기를 조합한 기는, 예를 들면 탄소수 6~20개이며, 벤질기 및 페네틸기 등의 아랄킬기를 들 수 있다.

[0312] M으로서의 2가의 연결기는, 예를 들면 알킬렌기(예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등), 시클로알킬렌기(예를 들면 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 아다만틸렌기 등), 알케닐렌기(예를 들면 에틸렌기, 프로페닐렌기, 부테닐렌기 등), 2가의 방향환기(예를 들면 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기 등), -S-, -O-, -CO-, -SO₂-, -N(R₀)-, 및 이것들의 복수를 조합한 2가의 연결기이다. R₀은 수소원자 또는 알킬기(예를 들면 탄소수 1~8개의 알킬기이며, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 옥틸기 등)를 들 수 있다.

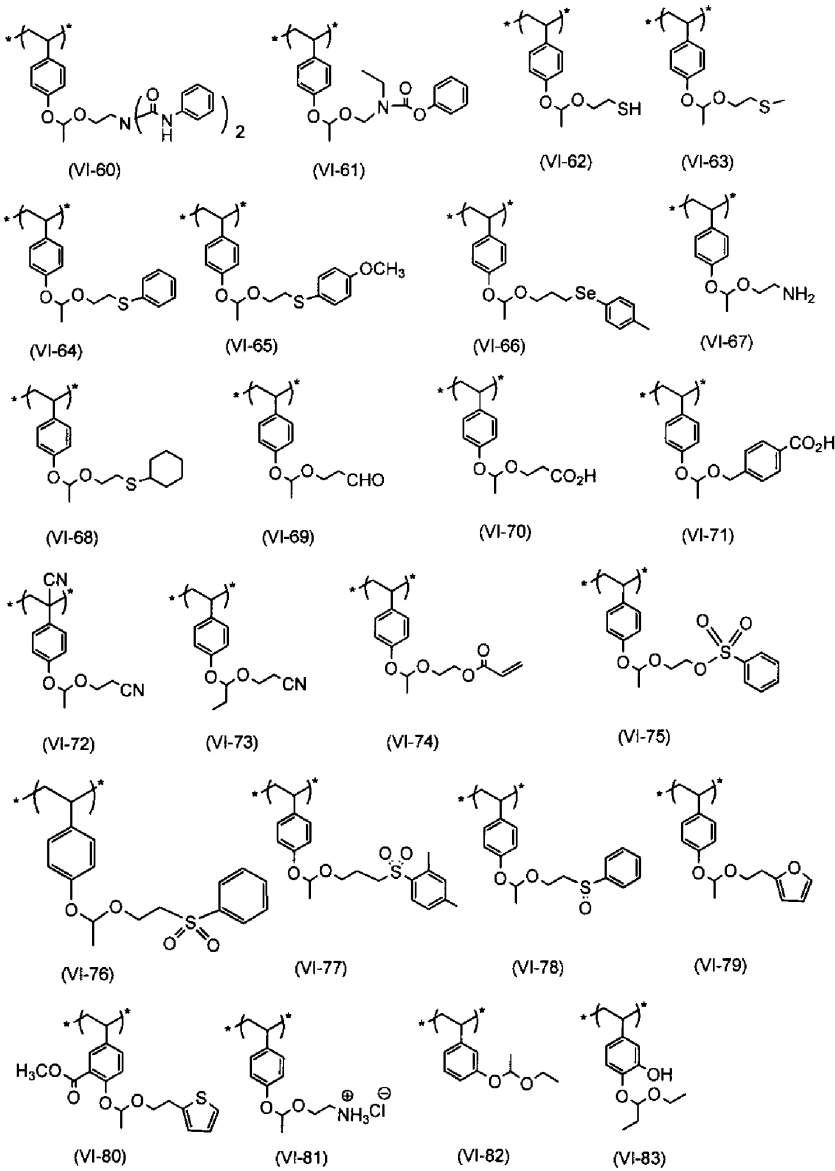
- [0313] Q로서의 알킬기는 상술의 L_1 및 L_2 로서의 각 기와 같다.
- [0314] Q로서의 헤테로원자를 포함하고 있어도 좋은 시클로알킬기 및 헤테로원자를 포함하고 있어도 좋은 1가의 방향환기에 있어서의, 헤테로원자를 포함하지 않는 지방족 탄화수소기 및 헤테로원자를 포함하지 않는 1가의 방향환기로서는, 상술의 L_1 및 L_2 로서의 시클로알킬기 및 1가의 방향환기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 3~15의 기이다.
- [0315] 헤테로원자를 포함하는 시클로알킬기 및 헤테로원자를 포함하는 1가의 방향환기로서는, 예를 들면 티이란, 시클로티오란, 티오펜, 푸란, 피롤, 벤조티오펜, 벤조푸란, 벤조피롤, 트리아진, 이미다졸, 벤조이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 티아졸, 피롤리돈 등의 헤테로환 구조를 갖은 기를 들 수 있지만, 일반적으로 헤테로환이라 불리는 구조(탄소와 헤테로원자에 의해 형성되는 환, 또는 헤테로원자로 형성되는 환)이면 이것들에 한정되지 않는다.
- [0316] Q, M, L_1 중 적어도 2개가 서로 결합해서 형성해도 좋은 환으로서, Q, M, L_1 중 적어도 2개가 서로 결합해서 예를 들면 프로필렌기, 부틸렌기를 형성하고, 산소원자를 함유하는 5원 또는 6원환을 형성하는 경우를 들 수 있다.
- [0317] 일반식(VI-A)에 있어서의 L_1 , L_2 , M, Q에 의해 나타내어지는 각 기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 예를 들면 상술의 $R_{36} \sim R_{39}$, R_{01} , R_{02} , 및 Ar이 가져도 좋은 치환기로서 설명한 것을 들 수 있고, 치환기의 탄소수는 8 이하가 바람직하다.
- [0318] -M-Q에 의해 나타내어지는 기로서, 탄소수 1~30개로 구성되는 기가 바람직하고, 탄소수 5~20개로 구성되는 기가 보다 바람직하다.
- [0319] 이하에 반복단위(B)의 바람직한 구체예로서 일반식(VI)으로 나타내어지는 반복단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.



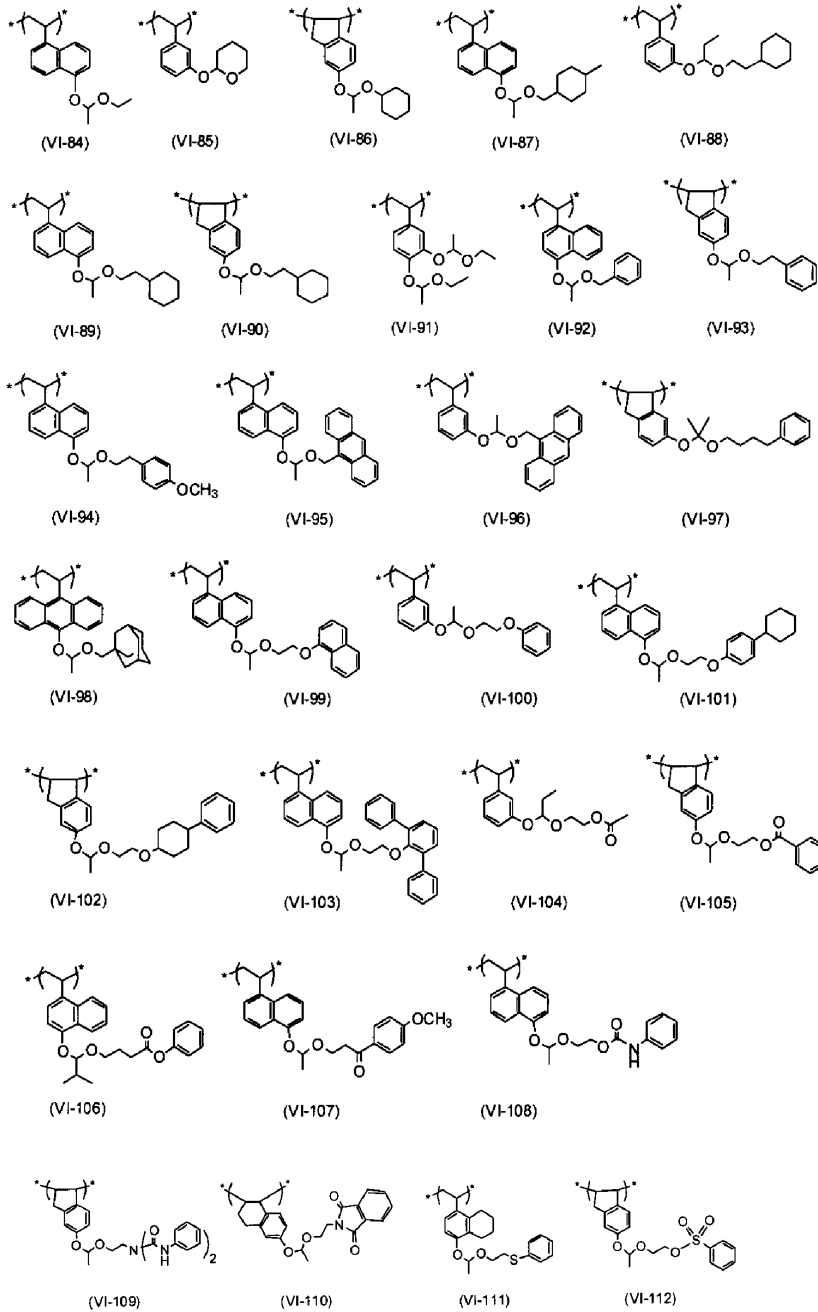
[0320]



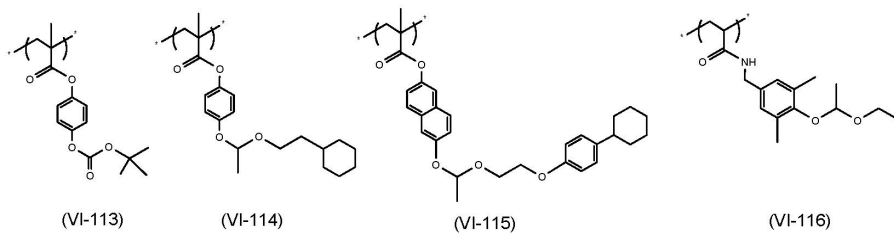
[0321]



[0322]



[0323]



[0324]

[0325] 수지(P)가 반복단위(B)를 포함하고 있을 경우, 본 발명의 수지(P) 중에 있어서의 반복단위(B)의 함유율은 수지(P) 중의 전체 반복단위에 대하여 5~90몰%의 범위가 바람직하고, 10~80몰%의 범위가 보다 바람직하고, 20~70몰%의 범위가 특히 바람직하다.

[0326]

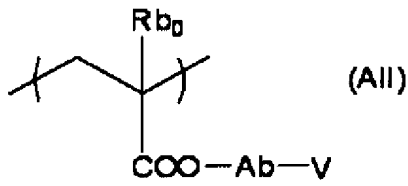
[반복단위(C)]

[0327]

수지(P)는 또한 알칼리 현상액의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중으로의 용해 속도가 증대하는 기를 갖는 반복단위(C)를 갖고 있어도 좋다.

[0328] 알칼리 현상액의 작용에 의해 분해되어 알칼리 현상액 중으로의 용해 속도가 증대하는 기로서는 락톤 구조, 페닐에스테르 구조 등을 들 수 있다.

[0329] 반복단위(C)로서는 하기 일반식(AII)으로 나타내어지는 반복단위가 보다 바람직하다.



[0330]

[0331] 일반식(AII) 중,

[0332] Rb₀은 수소원자, 할로겐원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~4)를 나타낸다.

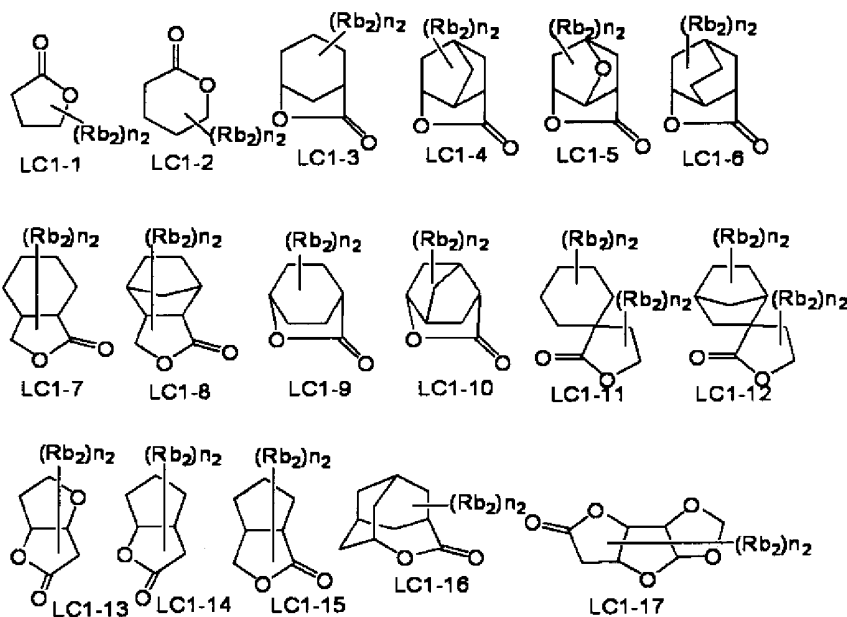
[0333] Rb₀의 알킬기가 갖고 있어도 좋은 바람직한 치환기로서는 수산기, 할로겐원자를 들 수 있다. Rb₀의 할로겐원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 들 수 있다. Rb₀으로서 바람직하게는, 수소원자, 메틸기, 히드록시메틸기, 트리플루오로메틸기이며, 수소원자, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0334] Ab는 단결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 시클로알킬 구조를 갖는 2가의 연결기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 또는 이것들을 조합시킨 2가의 연결기를 나타낸다. Ab는 바람직하게는 단결합, -Ab₁-CO₂-로 나타내어지는 2가의 연결기이다.

[0335] Ab₁은 직쇄 또는 분기 알킬렌기, 단환 또는 다환의 시클로헥실렌기이며, 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, 시클로헥실렌기, 아다만틸렌기, 노르보르닐렌기이다.

[0336] V는 알칼리 현상액의 작용으로 분해되어 알칼리 현상액 중으로의 용해 속도가 증대하는 기를 나타낸다. 바람직하게는 에스테르 결합을 갖는 기이며, 그 중에서도 락톤 구조를 갖는 기가 보다 바람직하다.

[0337] 락톤 구조를 갖는 기로서는 락톤 구조를 갖고 있으면 어느 것이나 사용할 수 있지만, 바람직하게는 5~7원환 락톤 구조이며, 5~7원환 락톤 구조에 비시클로 구조, 스피로 구조를 형성하는 형태로 다른 환 구조가 축환되어 있는 것이 바람직하다. 하기 일반식(LC1-1)~일반식(LC1-17) 중 어느 하나로 나타내어지는 락톤 구조를 갖는 반복단위를 갖는 것이 보다 바람직하다. 또한, 락톤 구조가 주쇄에 직접 결합되어 있어도 좋다. 바람직한 락톤 구조로서는 (LC1-1), (LC1-4), (LC1-5), (LC1-6), (LC1-13), (LC1-14)이다.



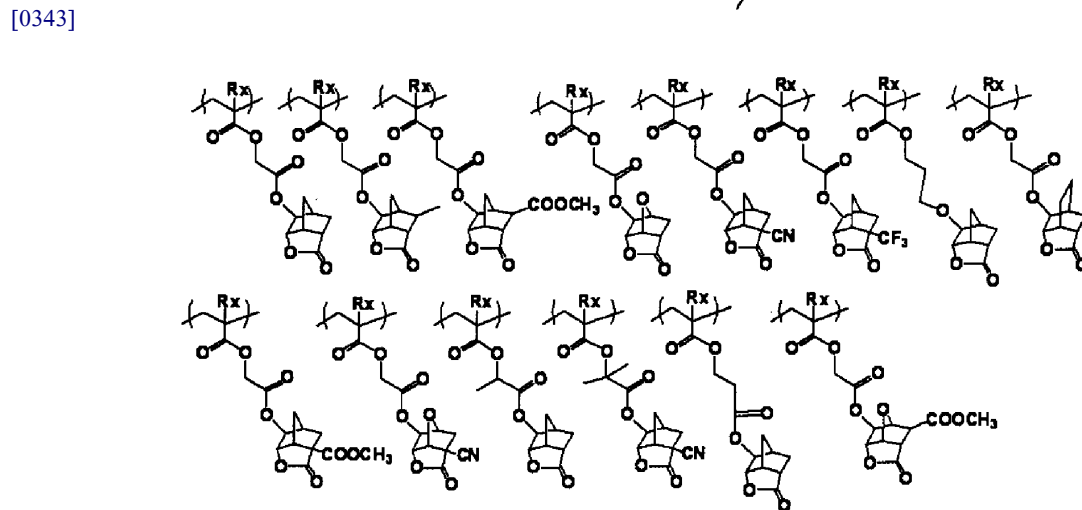
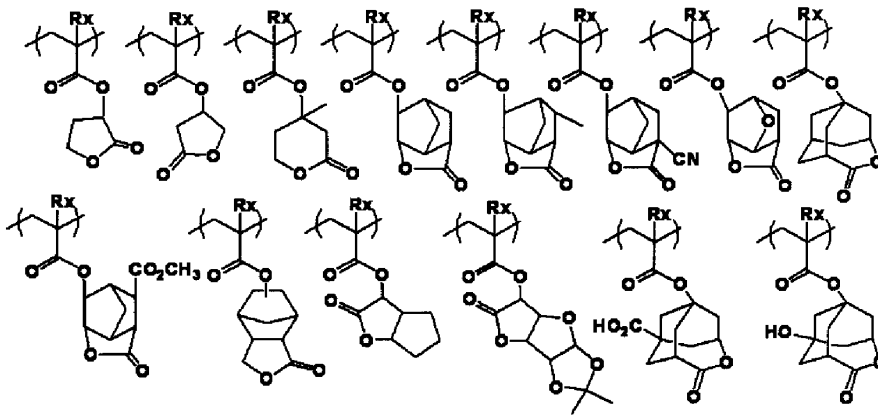
[0338]

[0339] 락톤 구조 부분은 치환기(Rb₂)를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 바람직한 치환기(Rb₂)로서는 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 4~7의 1가의 시클로알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 할로젠원자, 수산기, 시아노기, 산분해성기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기, 시아노기, 산분해성기이다. n₂는 0~4의 정수를 나타낸다. n₂가 2 이상일 때에 복수 존재하는 치환기(Rb₂)는 동일하여도 달라도 좋고, 또한 복수 존재하는 치환기(Rb₂)끼리가 결합해서 환을 형성해도 좋다.

[0340] 락톤기를 갖는 반복단위는 통상 광학이성체가 존재하지만, 어느 광학이성체를 사용해도 좋다. 또한, 1종의 광학이성체를 단독으로 사용해도, 복수의 광학이성체를 혼합해서 사용해도 좋다. 1종의 광학이성체를 주로 사용할 경우, 그 광학순도(ee)가 90 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 95 이상이다.

[0341] 수지(P)가 반복단위(C)를 함유할 경우, 수지(P) 중의 반복단위(C)의 함유율은 전체 반복단위에 대하여 0.5~80 몰%의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~60몰%의 범위이며, 더욱 바람직하게는 2~40몰%의 범위이다. 반복단위(C)는 1종류이여도 좋고, 2종류 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다. 특정의 락톤 구조를 사용함으로써 라인 앳지 러프니스, 현상 결합이 양호해진다.

[0342] 이하에, 수지(P) 중의 반복단위(C)의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 식 중, Rx는 H, CH₃, CH₂OH, 또는 CF₃을 나타낸다.



[0344]
[0345] [반복단위(D)]

[0346] 본 발명의 수지(P)는 알칼리 가용성을 갖는 반복단위(D)를 갖고 있는 것이 바람직하다. 알칼리 가용성기로서는 페놀성 수산기, 카르복실기, 술폰아미드기, 술폰일이미드기, 비스술폰일이미드기, α 위치가 전자구인성 기로 치환된 지방족 알코올(예를 들면 헥사플루오로이소프로판올기)을 들 수 있다.

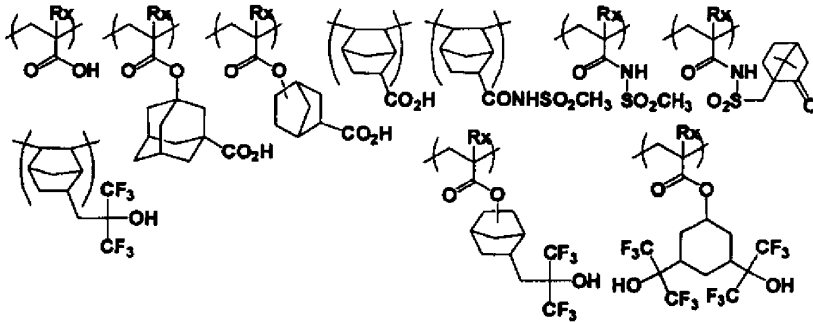
[0347] ArF 엑시머 레이저로 노광할 경우에는 카르복실기를 갖는 반복단위를 갖는 것이 보다 바람직하다. 알칼리 가용성을 갖는 반복단위를 함유함으로써 컨택트홀 용도에서의 해상성이 증가한다. 알칼리 가용성을 갖는 반복단위로서는 아크릴산, 메타크릴산에 의한 반복단위와 같은 수지의 주쇄에 직접 알칼리 가용성기가 결합되어 있는

반복단위, 또는 연결기를 통해서 수지의 주쇄에 알칼리 가용성기가 결합되어 있는 반복단위, 또한 알칼리 가용성기를 갖는 중합개시제나 연쇄이동제를 중합시에 사용해서 폴리머쇄의 말단에 도입,의 어느 것이나 바람직하고, 연결기는 단환 또는 다환의 환상 탄화수소 구조를 갖고 있어도 좋다. 특히 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산에 의한 반복단위이다.

[0348] 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위의 함유율은 수지(P) 중의 전체 반복단위에 대하여 1~20몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~15몰%, 더욱 바람직하게는 1~10몰%이다.

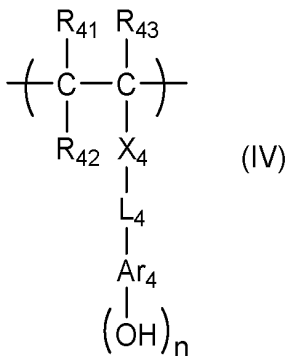
[0349] 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0350] 구체예 중, Rx는 H, CH₃, CH₂OH, 또는 CF₃을 나타낸다.



[0351]

[0352] KrF 엑시머 레이저광, 전자선, X선 또는 파장 50nm 이하의 고에너지 광선(EUV 등)으로 노광할 경우에는 방향환기를 갖는 알칼리 가용성기인 것이 바람직하고, 하기 일반식(IV)으로 나타내어지는 구조가 보다 바람직하다. 본 발명자들은 반복단위(A)와 일반식(IV)에 의해 나타내어지는 반복단위를 조합시키면, 본 발명에 의한 조성물의 감도를 더욱 향상시킬 수 있는 것을 찾아내고 있다. 그 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 본 발명자들은 J. Org. Chem. 2005, 70, 6809-6819에 기재되어 있는 연쇄반응이 일어나기 쉬워짐으로써 반복단위(A)로부터의 산의 발생량이 증대하기 때문이라 추측하고 있다.



[0353]

[0354] 여기에서, R₄₁, R₄₂ 및 R₄₃은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다. R₄₂는 Ar₄와 결합해서 환(바람직하게는 5원 또는 6원환)을 형성하고 있어도 좋고, 그 경우의 R₄₂는 알킬렌기를 나타낸다.

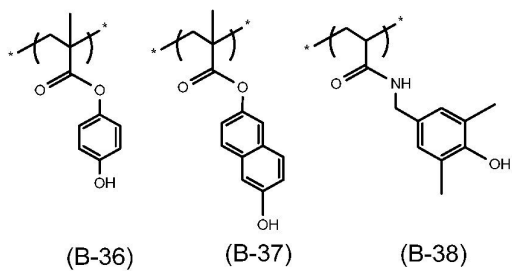
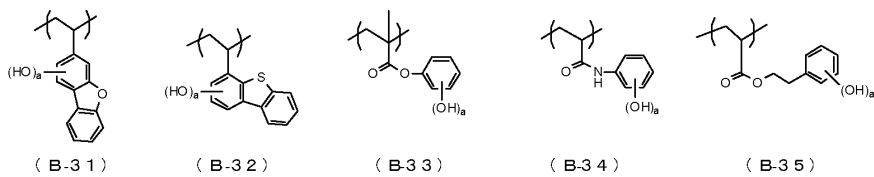
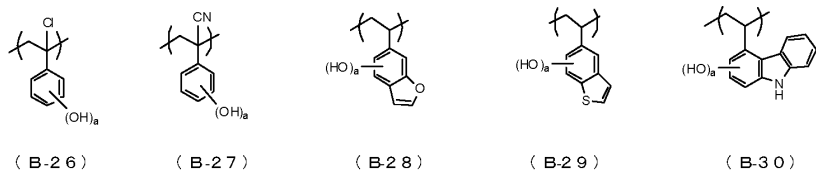
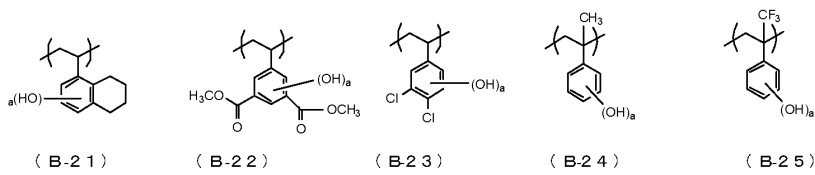
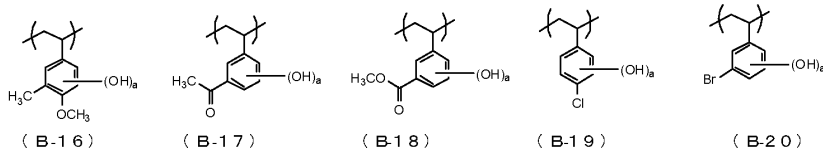
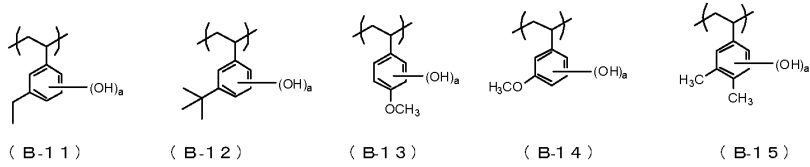
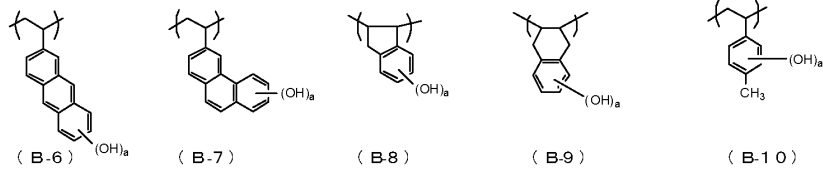
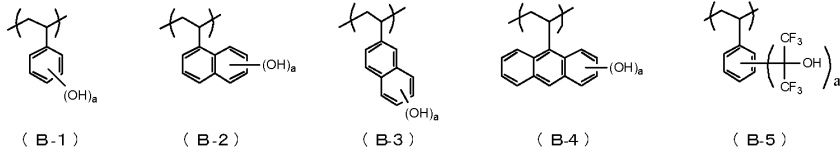
[0355] X₄는 단결합, -COO-, -CONR₆₄-(R₆₄는 수소원자, 알킬기를 나타낸다)를 나타낸다.

[0356] L₄는 단결합, 알킬렌기를 나타낸다.

[0357] Ar₄는 2가의 방향환기를 나타낸다. n은 1~4의 정수를 나타낸다.

[0358] 식(IV)에 있어서의 R₄₁, R₄₂, R₄₃의 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠원자, 및 알콕시카르보닐기 및 이것들의 기가 가질 수 있는 치환기의 구체예로서는 일반식(V)에 있어서의 각 기와 같은 구체예를 들 수 있다.

- [0359] Ar₄로서의 2가의 방향환기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 예를 들면 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기, 안트라세닐렌기 등의 탄소수 6~18의 아릴렌기, 또는 예를 들면 티오펜, 푸란, 피롤, 벤조티오펜, 벤조푸란, 벤조피롤, 트리아진, 이미다졸, 벤조이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 티아졸 등의 헤테로환을 포함하는 2가의 방향환기를 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0360] 상기 각 기에 있어서의 바람직한 치환기로서는, 일반식(V)에 있어서의 R₅₁~R₅₃에서 예시한 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, 히드록시프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기, 페닐기 등의 아릴기를 들 수 있다.
- [0361] X₄에 의해 나타내어지는 -CONR₆₄-(R₆₄는 수소원자, 알킬기를 나타낸다)에 있어서의 R₆₄의 알킬기로서는 R₆₁~R₆₃의 알킬기와 같은 것을 들 수 있다.
- [0362] X₄로서는 단결합, -COO-, -CONH-가 바람직하고, 단결합, -COO-가 보다 바람직하다.
- [0363] L₄에 있어서의 알킬렌기로서는 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8개의 것을 들 수 있다.
- [0364] Ar₄로서는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6~18의 아릴렌기가 보다 바람직하고, 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기가 특히 바람직하다.
- [0365] 이하에, 방향환기와 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 식 중, a는 0~2의 정수를 나타낸다.
- [0366] 일반식(IV)으로 나타내어지는 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위의 함유율은 수지(P) 중의 전체 반복단위에 대하여 3~90몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~80몰%, 더욱 바람직하게는 7~70몰%이다.
- [0367] 이하에, 일반식(IV)으로 나타내어지는 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 식 중, a는 0~2의 정수를 나타낸다.



[0368]

[0369]

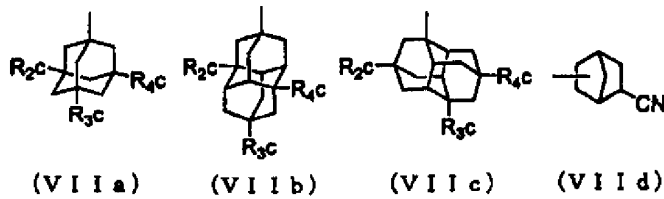
[0370]

[0371]

[그 밖의 반복단위]

수지(P)는 상술한 반복단위 이외의 반복단위이며, 수산기 또는 시아노기를 갖는 반복단위를 더 갖고 있어도 좋다. 이것에 의해 기관밀착성, 현상액 친화성을 향상시킬 수 있다. 수산기 또는 시아노기를 갖는 반복단위는 수

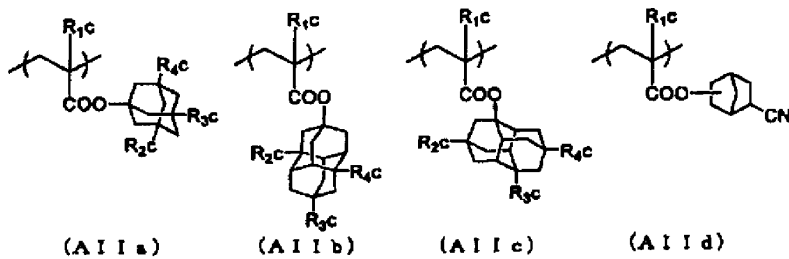
산기 또는 시아노기로 치환된 지환 탄화수소 구조를 갖는 반복단위인 것이 바람직하고, 산분해성을 갖지 않는 것이 바람직하다. 수산기 또는 시아노기로 치환된 지환 탄화수소 구조에 있어서의 지환 탄화수소 구조로서는, 아다만틸기, 디아만틸기, 노르보르난기가 바람직하다. 수산기 또는 시아노기로 치환된 지환 탄화수소 구조로서는 하기 일반식(VIIa)~일반식(VII d)으로 나타내어지는 부분 구조가 바람직하다.



[0372]

[0373] 일반식(VIIa)~일반식(VIIc)에 있어서, $R_{2c} \sim R_{4c}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 수산기 또는 시아노기를 나타낸다. 단, $R_{2c} \sim R_{4c}$ 중의 적어도 1개는 수산기 또는 시아노기를 나타낸다. 바람직하게는 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 중의 1개 또는 2개가 수산기이고, 나머지가 수소원자이다. 일반식(VIIa)에 있어서, 더욱 바람직하게는 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 중의 2개가 수산기이고, 나머지가 수소원자이다.

[0374] 일반식(VIIa)~일반식(VII d)으로 나타내어지는 부분 구조를 갖는 반복단위로서는 하기 일반식(AIIa)~일반식(AII d)으로 나타내어지는 반복단위를 들 수 있다.

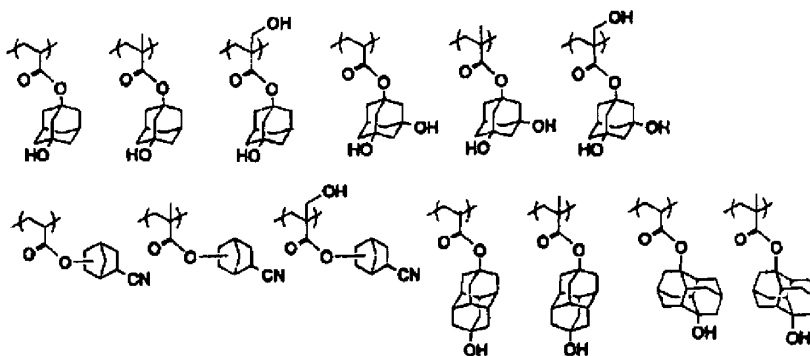


[0375]

[0376] 일반식(AIIa)~일반식(AII d)에 있어서, R_{1c} 는 수소원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 히드록시메틸기를 나타낸다.

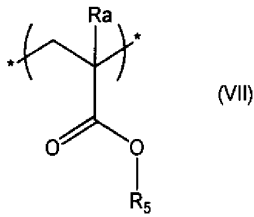
[0377] $R_{2c} \sim R_{4c}$ 는 일반식(VIIa)~일반식(VIIc)에 있어서의 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 와 동의이다.

[0378] 수산기 또는 시아노기를 갖는 반복단위의 구체예를 이하에 들지만, 본 발명은 이것들에 한정되지 않는다.

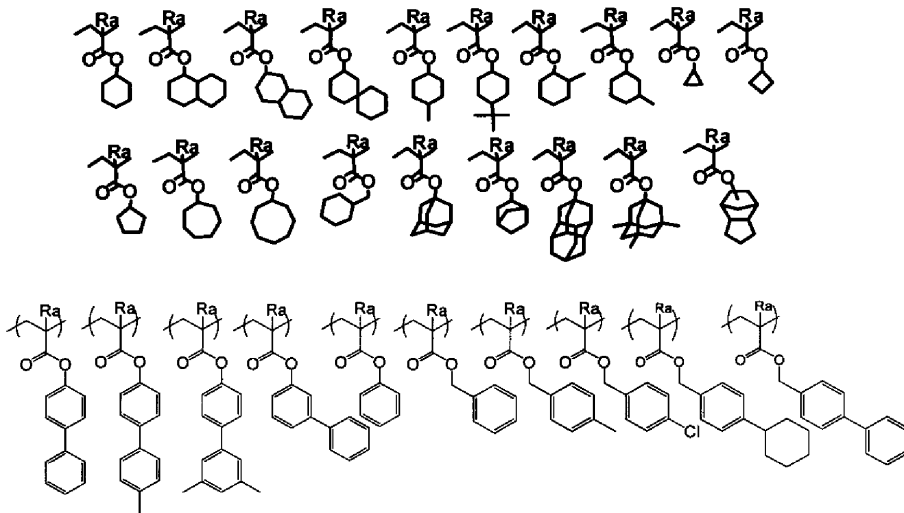


[0379]

[0380] 본 발명의 수지(P)는 또한 극성기를 가지지 않는 지환 탄화수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복단위를 가질 수 있다. 이러한 반복단위로서는 일반식(VII)으로 나타내어지는 반복단위를 들 수 있다.



- [0381]
- [0382] 일반식(VII) 중, R₅는 적어도 하나의 지환 탄화수소 구조를 갖고, 수산기 및 시아노기의 어느 것도 갖지 않는 탄화수소기를 나타낸다.
- [0383] Ra는 수소원자, 알킬기 또는 -CH₂-O-Ra₂기를 나타낸다. 식 중, Ra₂는 수소원자, 알킬기 또는 아실기를 나타낸다. Ra는 수소원자, 메틸기, 히드록시메틸기, 트리플루오로메틸기가 바람직하고, 수소원자, 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0384] R₅가 갖는 지환 탄화수소 구조에는 단환식 탄화수소기 및 다환식 탄화수소기가 포함된다. 단환식 탄화수소기로서는 예를들면, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 탄소수 3~12의 시클로알킬기, 시클로헥세닐기 등 탄소수 3~12의 시클로알케닐기를 들 수 있다. 바람직한 단환식 탄화수소기로서는 탄소수 3~7의 단환식 탄화수소기이며, 보다 바람직하게는 시클로펜틸기, 시클로헥실기를 들 수 있다.
- [0385] 다환식 탄화수소기로는 환집합 탄화수소기, 가교환식 탄화수소기가 포함되고, 환집합 탄화수소기의 예로서는, 비시클로헥실기, 퍼히드로나프탈레닐기 등이 포함된다. 가교환식 탄화수소환으로서, 예를 들면 피난, 보르난, 노르피난, 노르보르난, 비시클로옥탄환(비시클로[2.2.2]옥탄환, 비시클로[3.2.1]옥탄환 등) 등의 2환식 탄화수소환 및, 호모블레단, 아다만탄, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸, 트리시클로[4.3.1.1^{2,5}]운데칸환 등의 3환식 탄화수소환, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸, 퍼히드로-1,4-메타노-5,8-메타노나프탈렌환 등의 4환식 탄화수소환 등을 들 수 있다. 또한, 가교환식 탄화수소환에는 축합환식 탄화수소환, 예를 들면 퍼히드로나프탈렌(데칼린), 퍼히드로안트라센, 퍼히드로페난트렌, 퍼히드로아세나프텐, 퍼히드로플루오렌, 퍼히드로인덴, 퍼히드로페날렌환 등의 5~8원 시클로알칸환이 복수개 축합된 축합환도 포함된다.
- [0386] 바람직한 가교환식 탄화수소환으로서 노르보르닐기, 아다만틸기, 비시클로옥타닐기, 트리시클로[5, 2, 1, 0^{2,6}]데카닐기 등을 들 수 있다. 보다 바람직한 가교환식 탄화수소환으로서 노르보르닐기, 아다만틸기를 들 수 있다.
- [0387] 이들 지환식 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 좋고, 바람직한 치환기로서는 할로젠원자, 알킬기, 보호기로 보호된 수산기, 보호기로 보호된 아미노기 등을 들 수 있다. 바람직한 할로젠원자로서는 브롬, 염소, 불소원자, 바람직한 알킬기로서는 메틸, 에틸, 부틸, t-부틸기를 들 수 있다. 상기 알킬기는 치환기를 더 가지고 있어도 좋고, 더 갖고 있어도 좋은 치환기로서는 할로젠원자, 알킬기, 보호기로 보호된 수산기, 보호기로 보호된 아미노기를 들 수 있다.
- [0388] 보호기로서는, 예를 들면 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 치환 메틸기, 치환 에틸기, 알콕시카르보닐기, 아랄킬옥시카르보닐기를 들 수 있다. 바람직한 알킬기로서는 탄소수 1~4의 알킬기, 바람직한 치환 메틸기로서는 메톡시메틸, 메톡시 티오메틸, 벤질옥시메틸, t-부톡시메틸, 2-메톡시에톡시메틸기, 바람직한 치환 에틸기로서는 1-에톡시에틸, 1-메틸-1-메톡시에틸, 바람직한 아실기로서는 포르밀, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 이소부티릴, 발레릴, 피발로일기 등의 탄소수 1~6의 지방족 아실기, 알콕시카르보닐기로서는 탄소수 1~4의 알콕시카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0389] 극성기를 가지지 않는 지환 탄화수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복단위의 함유율은 수지(P) 중의 전체 반복단위에 대하여 1~40몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~20몰%이다.
- [0390] 극성기를 가지지 않는 지환 탄화수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복단위의 구체예를 이하에 예시하지만, 본 발명은 이것들에 한정되지 않는다. 식 중, Ra는 H, CH₃, CH₂OH, 또는 CF₃을 나타낸다.



[0391]

[0392] 본 발명의 수지(P)는 상기 반복 구조단위 이외에 드라이에칭 내성이나 표준현상액 적성, 기관밀착성, 레지스트 프로파일, 또한 레지스트의 일반적인 필요한 특성인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절할 목적으로 여러가지 반복 구조단위를 가질 수 있다.

[0393] 이러한 반복 구조단위로서는 하기의 단량체에 상응하는 반복 구조단위를 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0394] 이것에 의해, 본 발명의 조성물에 사용되는 수지에 요구되는 성능, 특히, (1) 도포 용제에 대한 용해성, (2) 제막성(유리전이점), (3) 알칼리 현상성, (4) 막감소(친소수성, 알칼리 가용성기 선택), (5) 미노광부의 기관으로의 밀착성, (6) 드라이에칭 내성 등의 미세 조정이 가능해진다.

[0395] 이러한 단량체로서, 예를 들면 아크릴산 에스테르류, 메타크릴산 에스테르류, 아크릴아미드류, 메타크릴아미드류, 알릴 화합물, 비닐에테르류, 비닐에스테르류, 스티렌류, 크로톤산 에스테르류 등에서 선택되는 부가중합성 불포화 결합을 1개 갖는 화합물 등을 들 수 있다.

[0396] 그 밖에도, 상기 여러가지의 반복 구조단위에 상응하는 단량체와 공중합 가능한 부가중합성의 불포화 화합물이면 공중합되어 있어도 좋다.

[0397] 본 발명의 조성물에 사용되는 수지(P)에 있어서 각 반복 구조단위의 함유 몰비는 레지스트의 드라이에칭 내성이나 표준 현상액 적성, 기관밀착성, 레지스트 프로파일, 또한 레지스트의 일반적인 필요 성능인 해상력, 내열성, 감도 등을 조절하기 위해서 적당하게 설정된다.

[0398] 본 발명의 수지(P)의 형태로서는 랜덤형, 블록형, 빗형, 별형의 어느 형태라도 좋다.

[0399] 수지(P)는, 예를 들면 각 구조에 대응하는 불포화 모노머의 라디칼, 양이온, 또는 음이온 중합에 의해 합성할 수 있다. 또한 각 구조의 전구체에 상응하는 불포화 모노머를 이용하여 중합한 후에 고분자 반응을 행함으로써 목적으로 하는 수지를 얻는 것도 가능하다.

[0400] 예를 들면, 일반적 합성방법으로서 불포화 모노머 및 중합개시제를 용제에 용해시키고 가열함으로써 중합을 행하는 일괄 중합법, 가열 용제에 불포화 모노머와 중합개시제의 용액을 1~10시간 걸쳐서 적하해서 첨가하는 적하 중합법 등을 들 수 있고, 적하 중합법이 바람직하다.

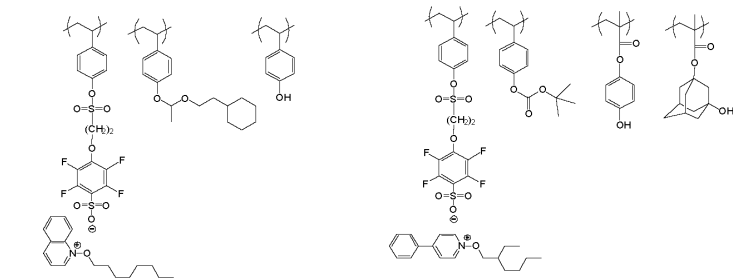
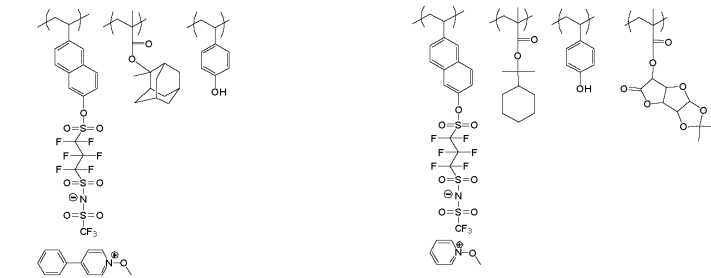
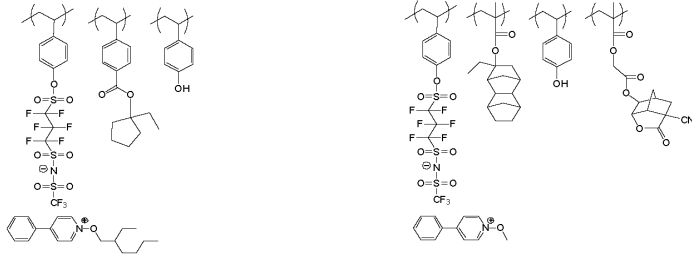
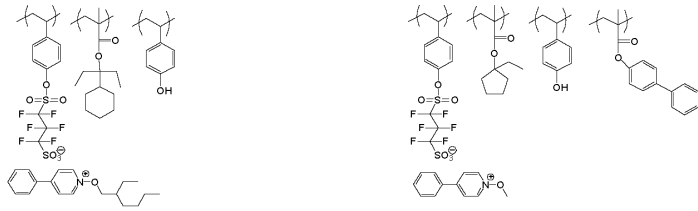
[0401] 중합에 사용되는 용매로서는, 예를 들면 후술의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 조제할 때에 사용할 수 있는 용제 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 본 발명의 조성물에 사용되는 용제와 동일한 용제를 이용하여 중합하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 보존시의 파티클의 발생을 억제할 수 있다.

[0402] 중합반응은 질소나 아르곤 등 불활성 가스 분위기 하에서 행하여지는 것이 바람직하다. 중합개시제로서는 시판의 라디칼 개시제(아조계 개시제, 퍼옥사이드 등)를 이용하여 중합을 개시시킨다. 라디칼 개시제로서는 아조계 개시제가 바람직하고, 에스테르기, 시아노기, 카르복실기를 갖는 아조계 개시제가 바람직하다. 바람직한 개시제로서는 아조비스이소부틸로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴, 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등을 들 수 있다. 필요에 따라서 연쇄이동제(예를 들면 알킬메르캅탄 등)의 존재 하에서 중합을 행해도 좋다.

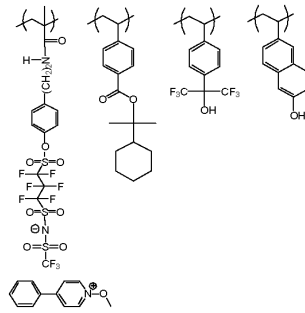
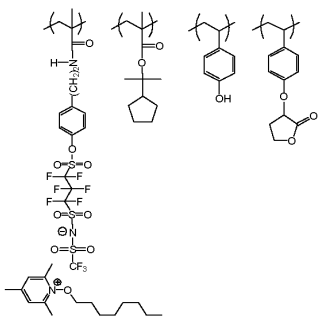
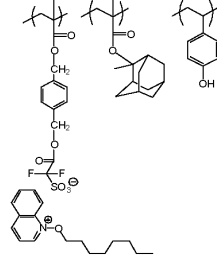
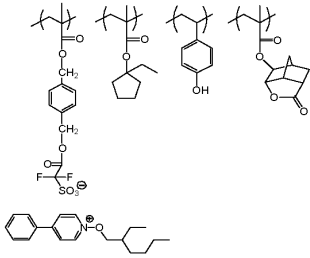
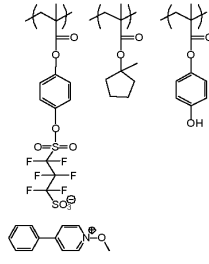
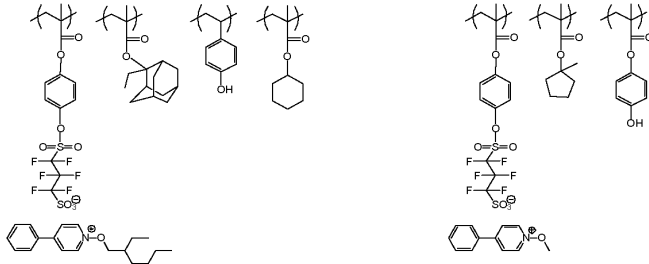
- [0403] 반응의 농도는 5~70질량%이며, 바람직하게는 10~50질량%이다. 반응 온도는 통상 10℃~150℃이며, 바람직하게는 30℃~120℃, 더욱 바람직하게는 40~100℃이다.
- [0404] 반응 시간은 통상 1~48시간이며, 바람직하게는 1~24시간, 더욱 바람직하게는 1~12시간이다.
- [0405] 반응 종료 후, 실온까지 방냉하고, 정제한다. 정제는 수세나 적절한 용매를 조합함으로써 잔류 단량체나 올리고머 성분을 제거하는 액액 추출법, 특정 분자량 이하의 것만을 추출 제거하는 한외여과 등의 용액 상태에서의 정제 방법이나, 수지 용액을 빈용매에 적하함으로써 수지를 빈용매 중에 응고시킴으로써 잔류 단량체 등을 제거하는 재침전법이나 여과 선별한 수지 슬러리를 빈용매로 세정하는 등의 고체 상태에서의 정제 방법 등의 통상의 방법을 적용할 수 있다. 예를들면, 상기 수지가 난용 또는 불용인 용매(빈용매)를, 상기 반응 용액의 10배 이하의 체적량, 바람직하게는 10~5배의 체적량으로 접촉시킴으로써 수지를 고체로서 석출시킨다.
- [0406] 폴리머 용액으로부터의 침전 또는 재침전 조작시에 사용하는 용매(침전 또는 재침전 용매)로서는 상기 폴리머의 빈용매이면 좋고, 폴리머의 종류에 따라 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, 니트로 화합물, 에테르, 케톤, 에스테르, 카보네이트, 알코올, 카르복실산, 물, 이들 용매를 포함하는 혼합 용매 등 중에서 적당하게 선택해서 사용할 수 있다. 이들 중에서도 침전 또는 재침전 용매로서 적어도 알코올 (특히, 메탄올 등) 또는 물을 포함하는 용매가 바람직하다.
- [0407] 침전 또는 재침전 용매의 사용량은 효율이나 수율 등을 고려해서 적당하게 선택할 수 있지만, 일반적으로는 폴리머 용액 100질량부에 대하여 100~10000질량부, 바람직하게는 200~2000질량부, 더욱 바람직하게는 300~1000질량부이다.
- [0408] 침전 또는 재침전할 때의 온도로서는 효율이나 조작성을 고려해서 적당하게 선택할 수 있지만, 통상 0~50℃정도, 바람직하게는 실온 부근(예를 들면 20~35℃정도)이다. 침전 또는 재침전 조작은 교반조 등의 관용의 혼합용기를 사용하고, 배치식, 연속식 등의 공지의 방법에 의해 행할 수 있다.
- [0409] 침전 또는 재침전한 폴리머는 통상, 여과, 원심분리 등의 관용의 고액 분리에 제공되어 건조해서 사용에 제공된다. 여과는 내용제성의 여과재를 사용하고, 바람직하게는 가압 하에서 행하여진다. 건조는 상압 또는 감압 하(바람직하게는 감압 하), 30~100℃정도, 바람직하게는 30~50℃정도의 온도에서 행하여진다.
- [0410] 또한, 한번 수지를 석출시켜서 분리한 후에 다시 용매에 용해시키고, 상기 수지가 난용 또는 불용인 용매와 접촉시켜도 좋다. 즉, 상기 라디칼 중합반응 종료후, 상기 폴리머가 난용 또는 불용인 용매를 접촉시켜 수지를 석출시키고(공정a), 수지를 용액으로부터 분리하여(공정b), 다시 용매에 용해시켜서 수지 용액A를 조제(공정c), 그 후에 상기 수지 용액A에 상기 수지가 난용 또는 불용인 용매를 수지 용액A의 10배 미만의 체적량(바람직하게는 5배 이하의 체적량)으로 접촉시킴으로써 수지 고체를 석출시키고(공정d), 석출된 수지를 분리하는(공정e) 것을 포함하는 방법이어도 좋다.
- [0411] 중합반응은 질소나 아르곤 등 불활성 가스 분위기 하에서 행하여지는 것이 바람직하다. 중합개시제로서는 시판의 라디칼 개시제(아조계 개시제, 퍼옥사이드 등)를 이용하여 중합을 개시시킨다. 라디칼 개시제로서는 아조계 개시제가 바람직하고, 에스테르기, 시아노기, 카르복실기를 갖는 아조계 개시제가 바람직하다. 바람직한 개시제로서는 아조비스이소부틸로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴, 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등을 들 수 있다. 소망에 의해 개시제를 추가, 또는 분할로 첨가하고, 반응 종료 후 용제에 투입해서 분체 또는 고형 회수 등의 방법으로 소망의 폴리머를 회수한다. 반응의 농도는 5~50질량%이며, 바람직하게는 10~30질량%이다. 반응 온도는 통상 10℃~150℃이며, 바람직하게는 30℃~120℃, 더욱 바람직하게는 60~100℃이다.
- [0412] 본 발명에 관계된 수지(P)의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 중량 평균 분자량이 1000~100000의 범위인 것이 바람직하고, 1500~60000의 범위인 것이 보다 바람직하고, 2000~30000의 범위인 것이 특히 바람직하다. 중량 평균 분자량을 1000~100000의 범위로 함으로써 내열성이나 드라이에칭 내성의 열화를 막을 수 있고, 또한 현상성이 열화하거나, 점도가 높아져서 제막성이 열화되는 것을 방지할 수 있다. 여기에서, 수지의 중량 평균 분자량은 GPC[캐리어:THF 또는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)]에 의해 측정된 폴리스티렌 환산 분자량을 나타낸다.
- [0413] 또한 분산도(Mw/Mn)는 바람직하게는 1.00~5.00, 보다 바람직하게는 1.03~3.50이며, 더욱 바람직하게는 1.05~2.50이다. 분자량 분포가 작은 것일수록 해상도, 레지스트 형상이 뛰어나고, 또한 레지스트 패턴의 측벽이 스무스하며, 러프니스성이 우수하다.
- [0414] 본 발명의 수지(P)는 1종류 단독으로, 또는 2종류 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다. 수지(P)의 함유율은 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전체 고형분을 기준으로 해서 30~100질량%가 바람직

하고, 50~100질량%가 보다 바람직하고, 70~100질량%가 특히 바람직하다.

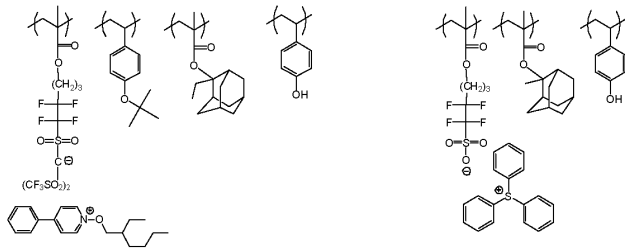
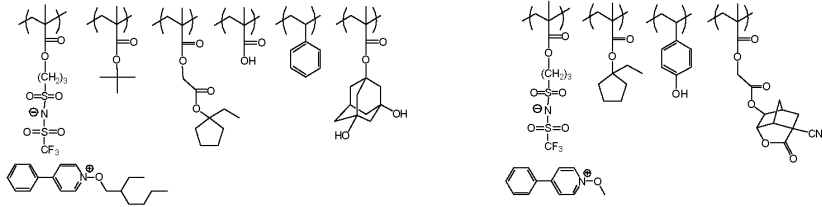
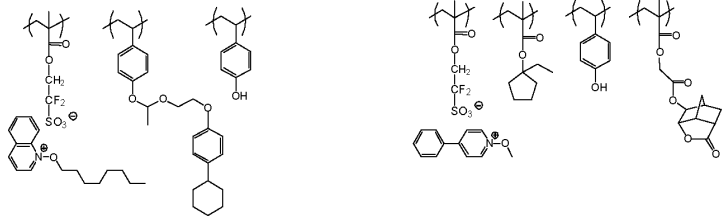
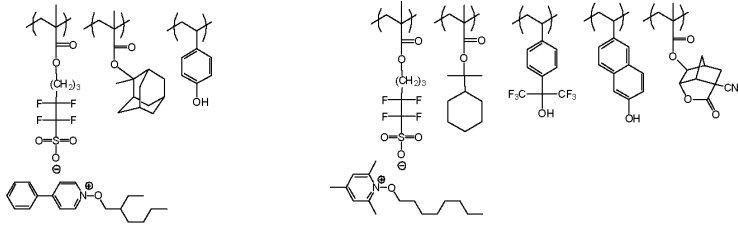
[0415] 이하에, 수지(P)의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.



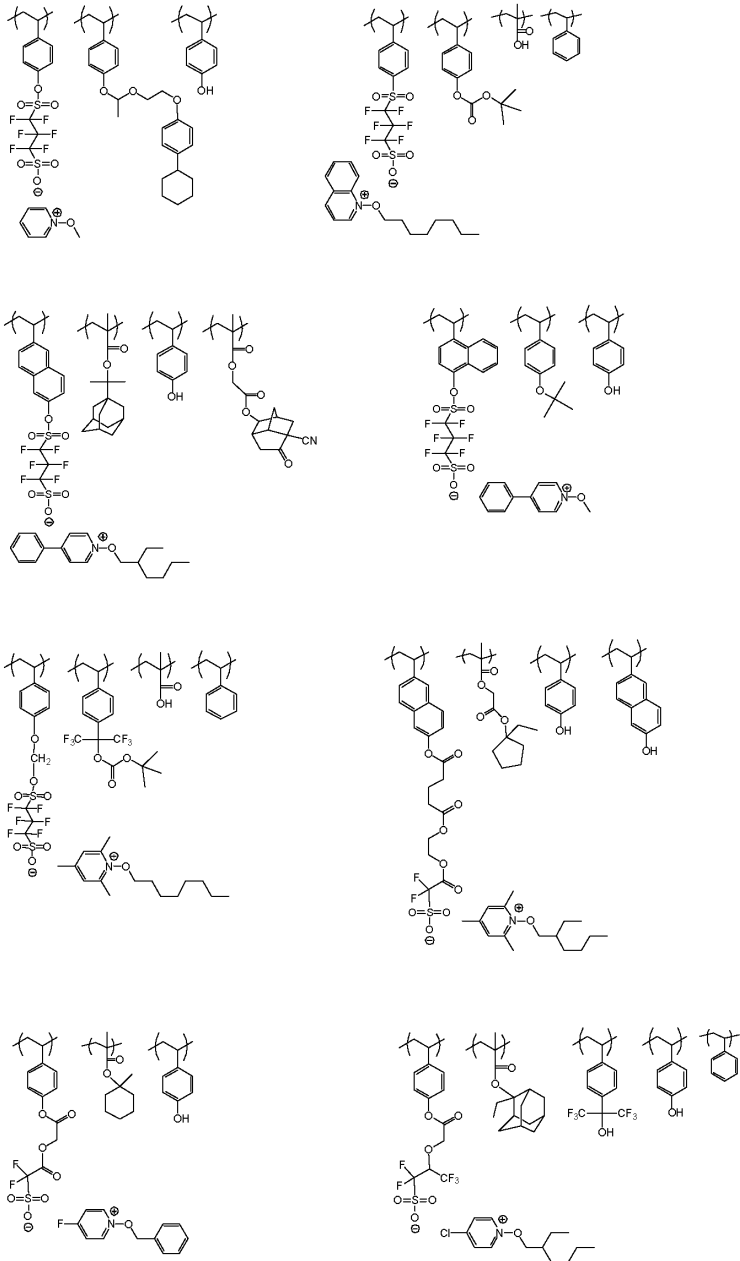
[0416]



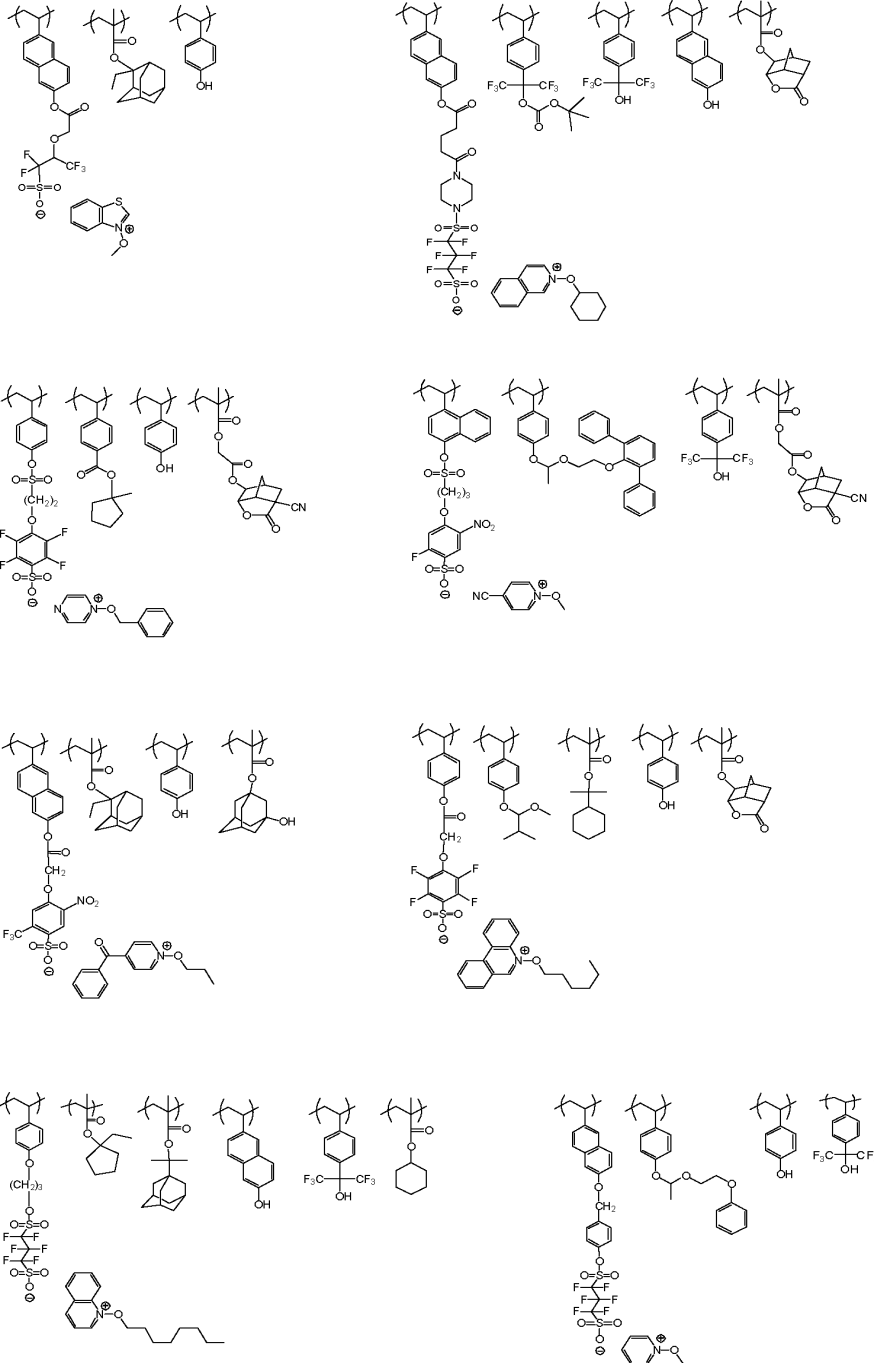
[0417]



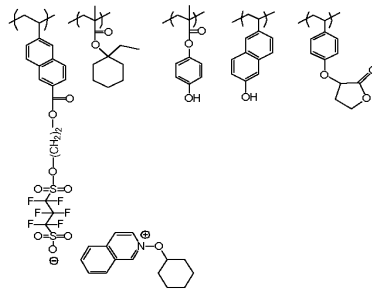
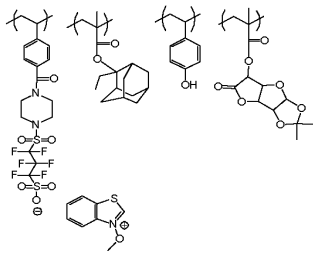
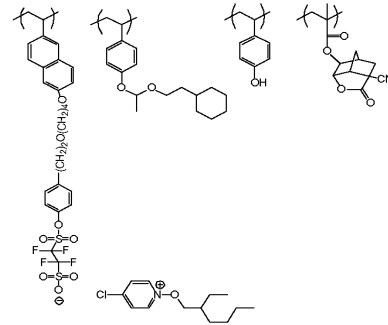
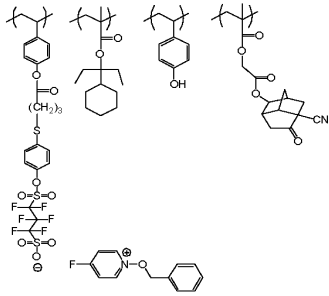
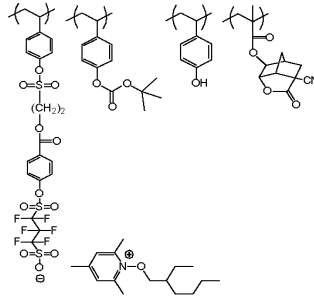
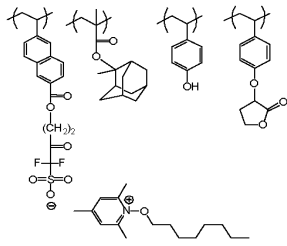
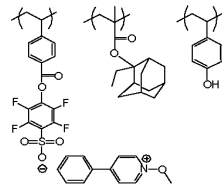
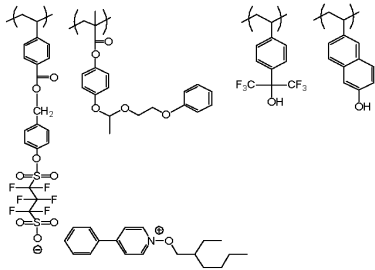
[0418]



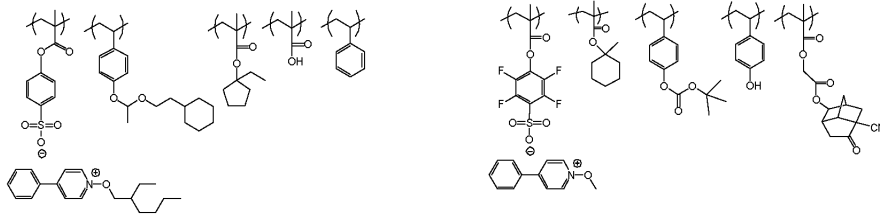
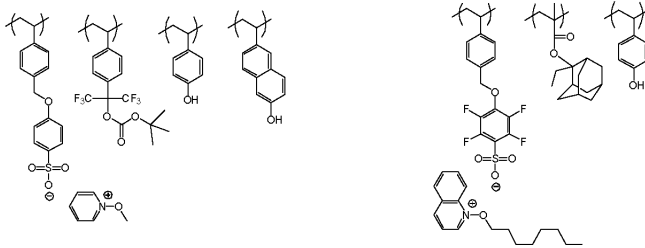
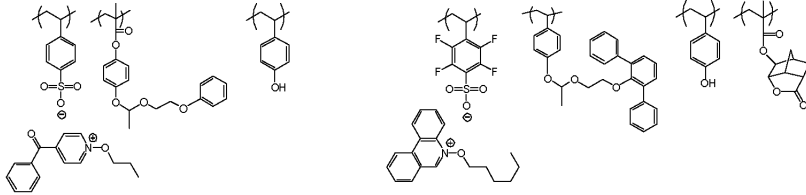
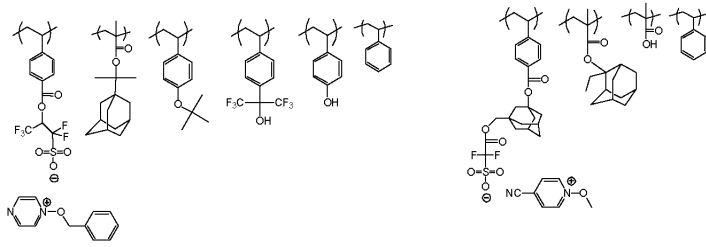
[0419]



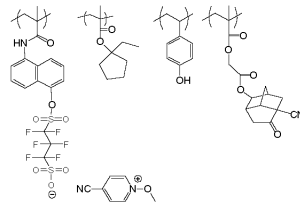
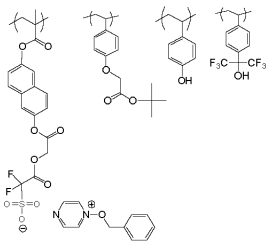
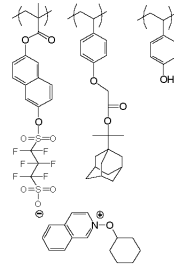
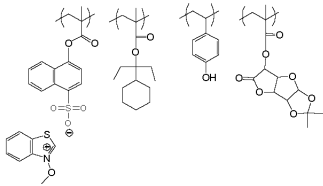
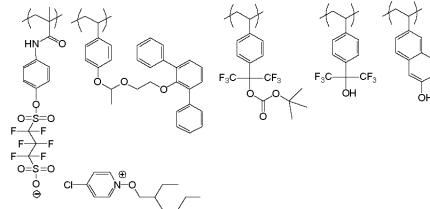
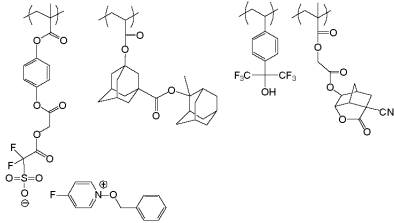
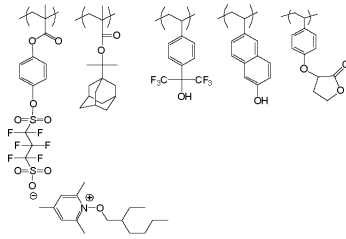
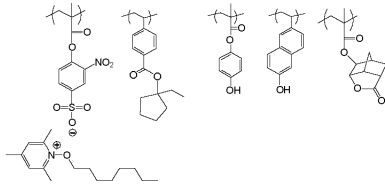
[0420]



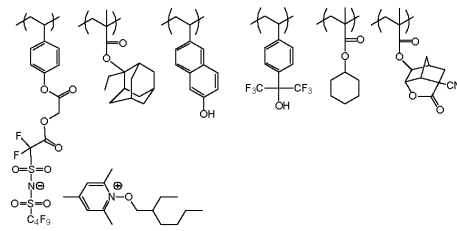
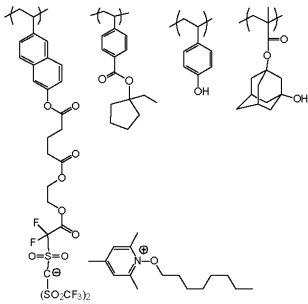
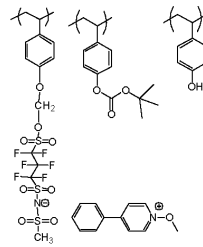
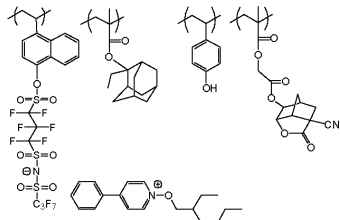
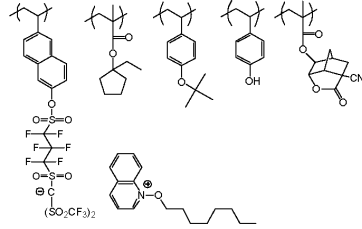
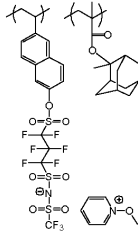
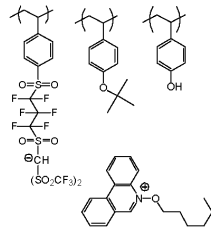
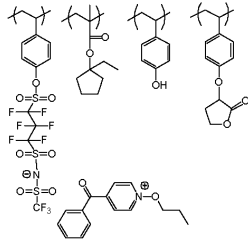
[0421]



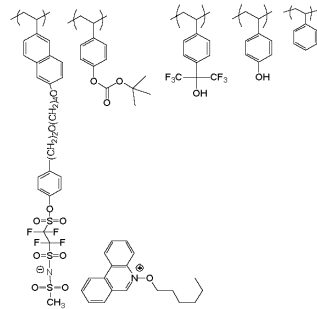
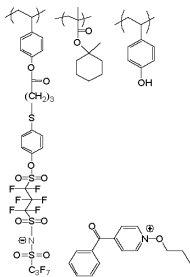
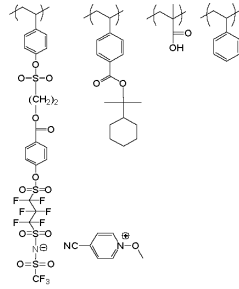
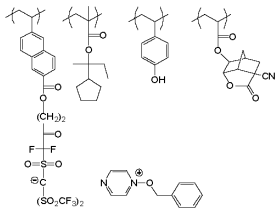
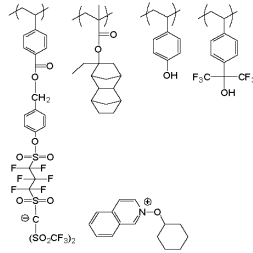
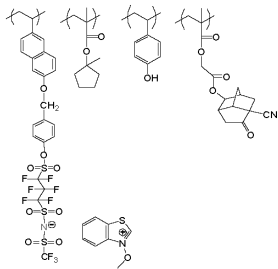
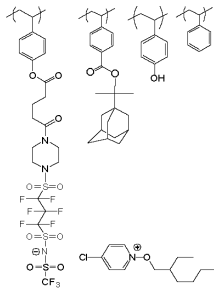
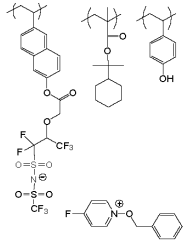
[0422]



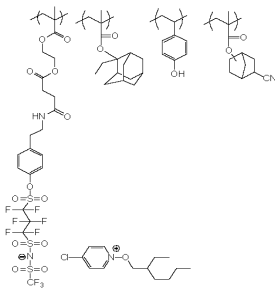
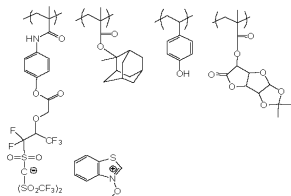
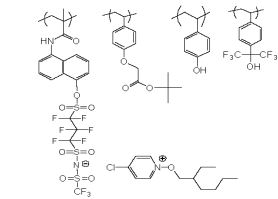
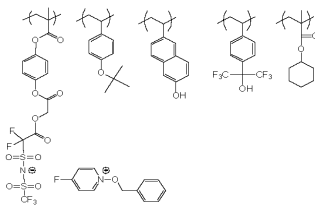
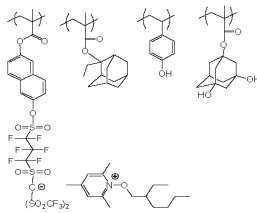
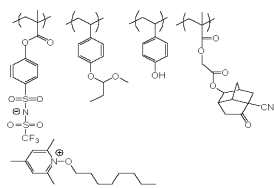
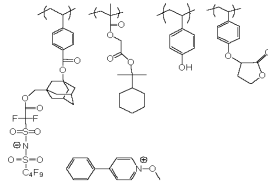
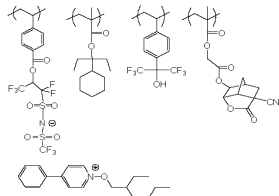
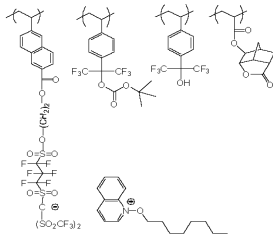
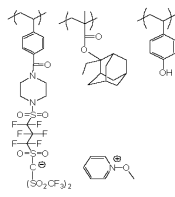
[0423]



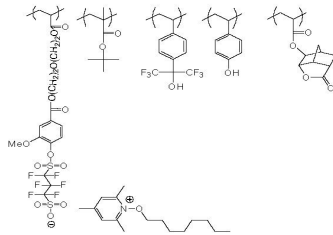
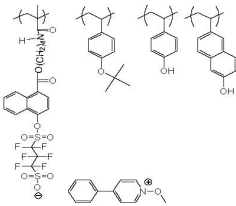
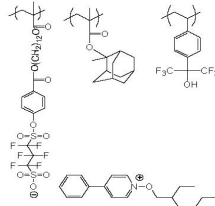
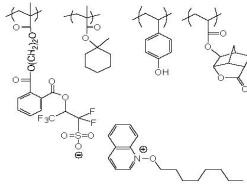
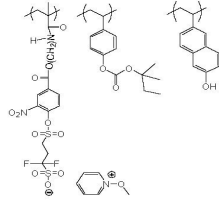
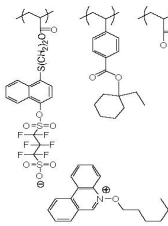
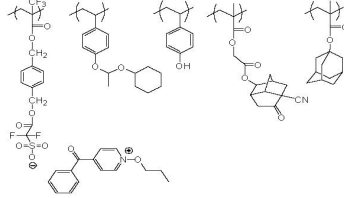
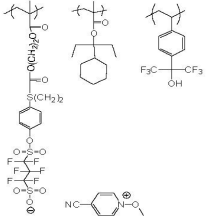
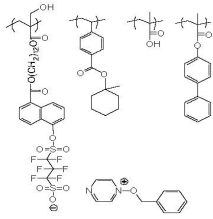
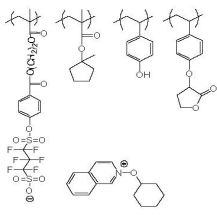
[0424]



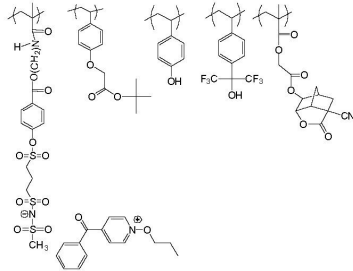
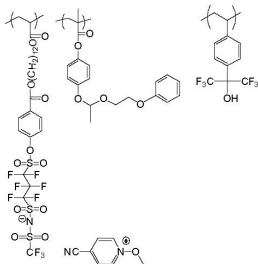
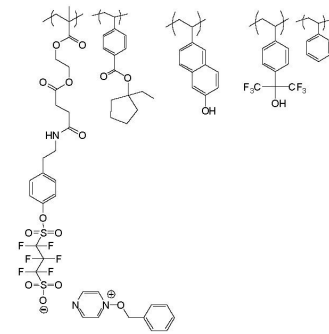
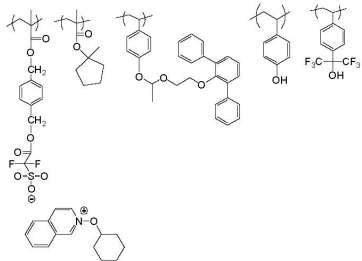
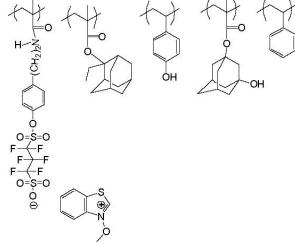
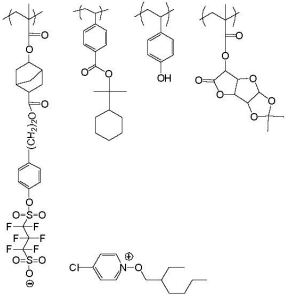
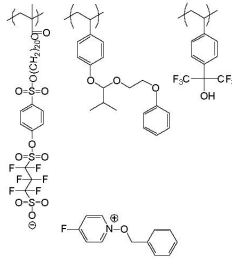
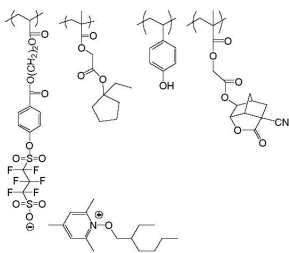
[0425]



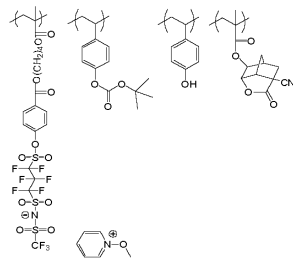
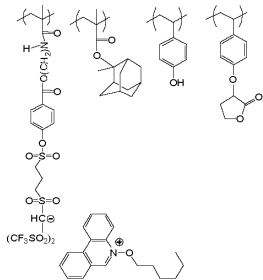
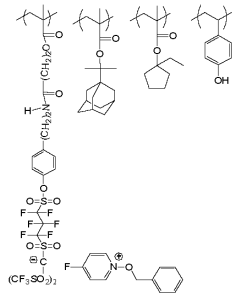
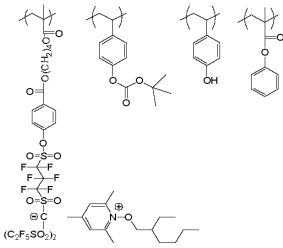
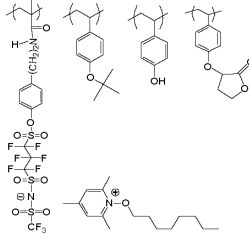
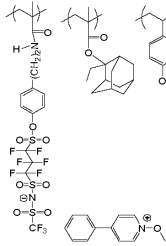
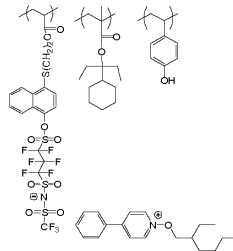
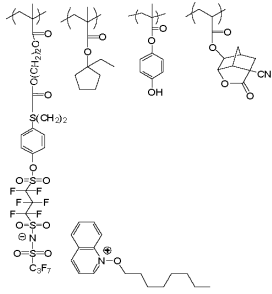
[0426]



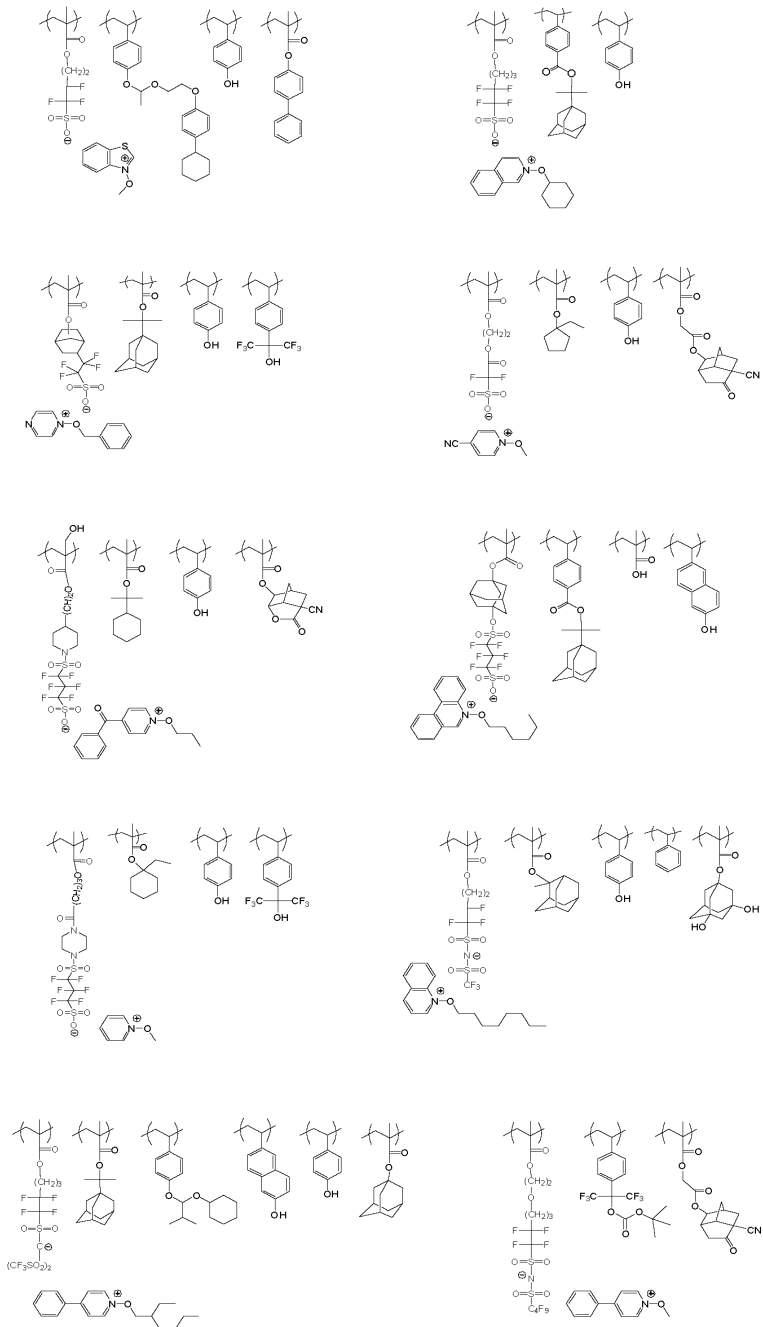
[0427]



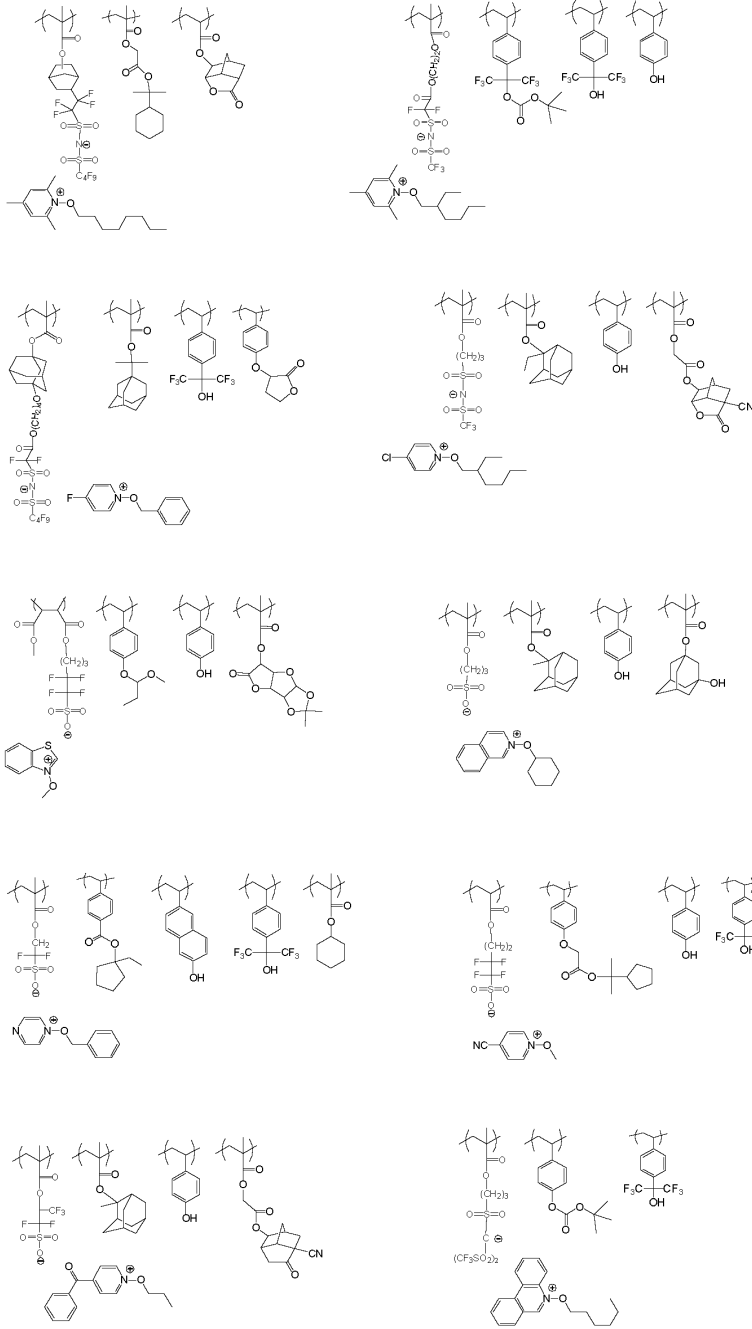
[0428]



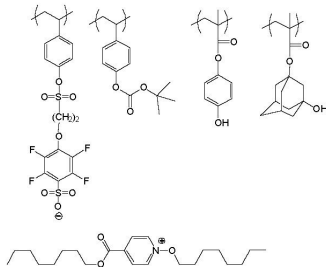
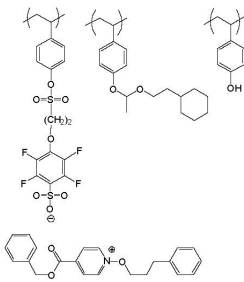
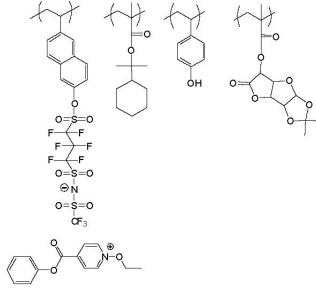
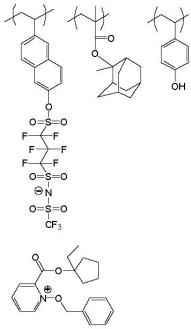
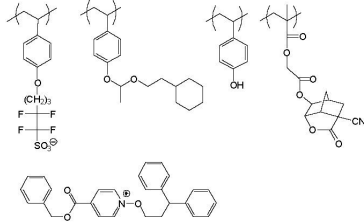
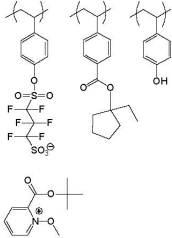
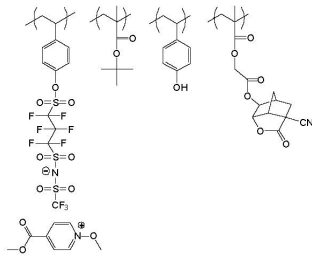
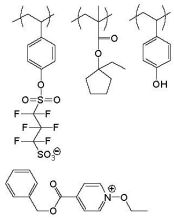
[0429]



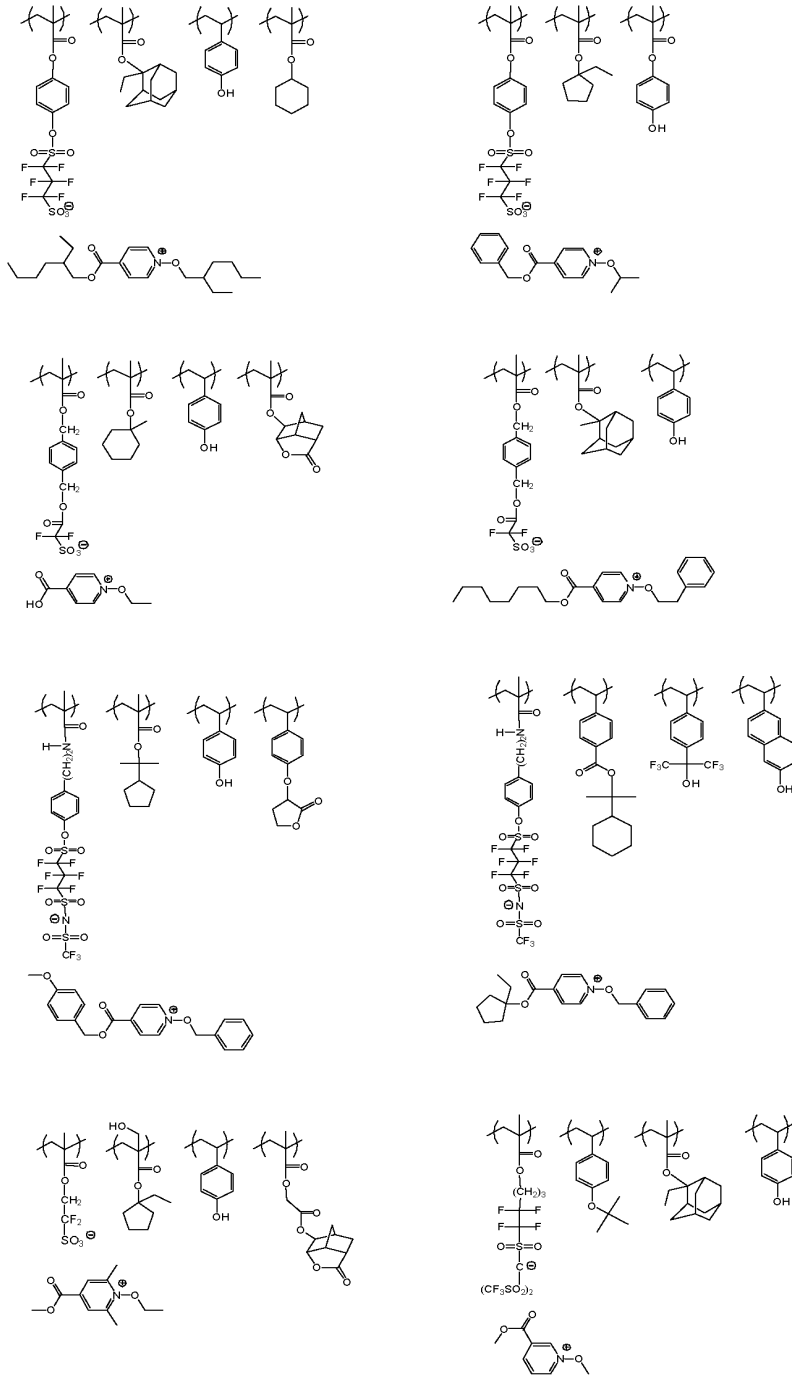
[0430]



[0431]



[0432]



[0433]

[0434] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에는 필요에 따라 또한, 산의 작용에 의해 분해되어 알카리 수용액에 대한 용해 속도가 증대하는 수지, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생시키는 화합물(저분자의 광산발생제(중래형)), 염기성 화합물, 산의 작용에 의해 탈리하는 기를 갖는 저분자 화합물, 계면활성제, 산의 작용에 의해 분해되어 카르복실산보다 강한 산을 생성하는 물질 등을 함유시킬 수 있다.

[0435] <산의 작용에 의해 분해되어 알카리 수용액에 대한 용해 속도가 증대하는 수지>

[0436] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 수지(P) 이외에, 산의 작용에 의해 분해되어 알카리 수용액에 대한 용해 속도가 증대하는 수지를 함유하고 있어도 좋다.

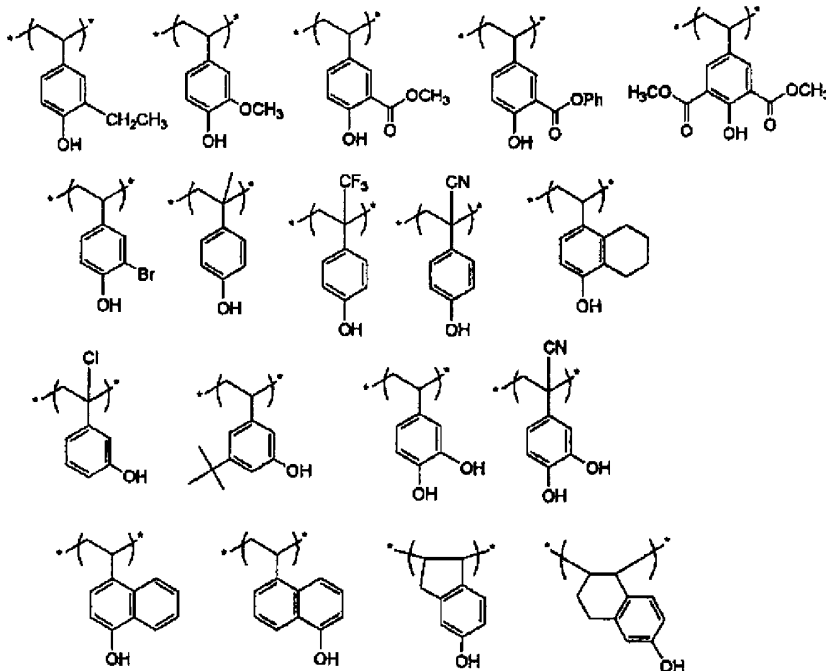
[0437] 산의 작용에 의해 분해되어 알카리 수용액에 대한 용해 속도가 증대하는 수지(이하, 「산분해성 수지」라고도 함)는 수지의 주쇄 또는 측쇄, 또는 주쇄 및 측쇄의 양쪽에 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리 가용성기를 발생시키는 기(산분해성기)를 갖는 수지이다. 이 중, 산분해성기를 측쇄에 갖는 수지가 보다 바람직하다.

[0438] 산분해성 수지는 유럽 특허 254853호 명세서, 일본 특허공개 평 2-25850호 공보, 동 3-223860호 공보, 동 4-251259호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 알칼리 가용성 수지에 산으로 분해할 수 있는 기의 전구체를 반응시키거나, 또는 산으로 분해할 수 있는 기가 결합된 알칼리 가용성 수지 모노머를 여러가지 모노머와 공중합해서 얻을 수 있다.

[0439] 산분해성기로서는, 예를 들면 -COOH기, -OH기 등의 알칼리 가용성기를 갖는 수지에 있어서 상기 알칼리 가용성기의 수소원자를 산의 작용에 의해 탈리하는 기로 치환한 기가 바람직하다.

[0440] 산분해성기로서 구체적으로는, 상술한 본 발명의 수지(P)에서 설명한 산분해성기(예를 들면 수지(P)에 있어서의 반복단위(B)로서 설명한 산분해성기)와 같은 기를 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0441] 상기 알칼리 가용성기를 갖는 수지로서는 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면 폴리(o-히드록시스티렌), 폴리(m-히드록시스티렌), 폴리(p-히드록시스티렌) 및 이것들의 공중합체, 수소화 폴리(히드록시스티렌), 하기 구조로 나타내어지는 치환기를 갖는 폴리(히드록시스티렌)류, 및 페놀성 수산기를 갖는 수지, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, α-메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체, 수소화 노볼락 수지 등의 히드록시스티렌 구조단위를 갖는 알칼리 가용성 수지, (메타)아크릴산, 노르보넨카르복실산 등의 카르복실기를 갖는 반복단위를 함유하는 알칼리 가용성 수지를 들 수 있다.



[0442] 이들 알칼리 가용성 수지의 알칼리 용해 속도는 2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH)로 측정(23℃)해서 17nm/초 이상이 바람직하다. 특히 바람직하게는 33nm/초 이상이다.

[0444] 산으로 분해할 수 있는 기의 함유율은 수지 중 산으로 분해할 수 있는 기를 갖는 반복단위의 수(X)와 산에 의해 탈리되는 기로 보호되어 있지 않은 알칼리 가용성기를 갖는 반복단위의 수(Y)를 가지고 X/(X+Y)로 나타내어진다. 함유율은 바람직하게는 0.01~0.7, 보다 바람직하게는 0.05~0.50, 더욱 바람직하게는 0.05~0.40이다.

[0445] 산분해성 수지의 분자량, 분산도의 바람직한 범위는 수지(P)와 같다.

[0446] 산분해성 수지는 2종류 이상 조합시켜서 사용해도 좋다.

[0447] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 있어서 수지(P)를 제외하는 산분해성 수지 조성물 중의 배합율은 조성물의 전체 고형분 중 0~70질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~50질량%, 더욱 바람직하게는 0~30질량%이다.

[0448] <활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생시키는 화합물(저분자의 광산발생제)>

[0449] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에서는 광산발생 구조를 갖는 수지(P)를 함유하고

있지만, 상기 수지(P) 이외에 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생시키는 저분자의 화합물(이하, 「산발생제」 또는 「광산발생제」라고도 함)을 함유해도 좋다.

[0450] 그러한 산발생제로서는 광양이온 중합의 광개시제, 광라디칼 중합의 광개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 또는 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생시키는 공지의 화합물 및 그것들의 혼합물을 적당하게 선택해서 사용할 수 있다.

[0451] 예를 들면, 아지니움염, 디아조늄염, 포스포늄염, 술폰늄염, 요오드늄염, 이미드술포네이트, 옥심술포네이트, 디아조디술폰, 디술폰, o-니트로벤질술포네이트를 들 수 있다. 이들의 구체예로서는, 예를 들면 미국 특허출원 공개 제2008/0241737A1호 명세서의 [0164]~[0248]에 설명되어 있는 것을 들 수 있다.

[0452] 또한, 저분자의 광산발생제로서, 앞에 설명한 단환식 또는 다환식의 합질소 복소환을 포함한 양이온과 음이온의 음이온을 포함한 염을 사용해도 좋다.

[0453] 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 있어서 광산발생 구조를 갖는 수지(P) 이외에 산발생제를 사용할 경우에는, 산발생제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다. 산발생제의 조성물 중의 함량은 본 발명의 조성물의 전체 고형분을 기준으로 해서 0~20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~10질량%, 더욱 바람직하게는 0~7질량%이다. 산발생제는 본 발명에 있어서 필수성분은 아니지만, 첨가의 효과를 얻는 점에서는 통상 0.01질량% 이상으로 사용된다.

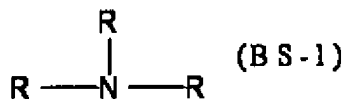
[0454] <염기성 화합물>

[0455] 본 발명의 감활성 광선 또는 방사선성 조성물은 염기성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0456] 염기성 화합물은 합질소 유기 염기성 화합물인 것이 바람직하다.

[0457] 사용 가능한 화합물은 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면 이하의 (1)~(4)로 분류되는 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0458] (1) 하기 일반식(BS-1)으로 나타내어지는 화합물



[0459]

[0460] 일반식(BS-1) 중,

[0461] R은 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기(직쇄 또는 분기), 시클로알킬기(단환 또는 다환), 아릴기, 아랄킬기의 어느 하나를 나타낸다. 단, 3개의 R 모두가 수소원자로는 되지 않는다.

[0462] R로서의 알킬기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 1~20, 바람직하게는 1~12이다.

[0463] R로서의 시클로알킬기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 3~20, 바람직하게는 5~15이다.

[0464] R로서의 아릴기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 6~20, 바람직하게는 6~10이다. 구체적으로는 페닐기나 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0465] R로서의 아랄킬기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 7~20, 바람직하게는 7~11이다. 구체적으로는 벤질기 등을 들 수 있다.

[0466] R로서의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기는 수소원자가 치환기에 의해 치환되어 있어도 좋다. 이 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 수산기, 카르복실기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬카르보닐옥시기, 알킬옥시카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0467] 일반식(BS-1)으로 나타내어지는 화합물은 3개의 R 중 1개만이 수소원자인 것이 바람직하고, 또는 모든 R이 수소원자가 아닌 것이 바람직하다.

[0468] 일반식(BS-1)의 화합물의 구체예로서는 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-데실아민, 트리이소데실아민, 디시클로헥실메틸아민, 테트라데실아민, 펜타데실아민, 헥사데실아민, 옥타데실아민, 디데실아민, 메틸옥타데실아민, 디메틸운데실아민, N,N-디메틸도데실아민, 메틸디옥타데실아민, N,N-디부틸아닐린,

N,N-디헥실아닐린, 2,6-디이소프로필아닐린, 2,4,6-트리(t-부틸)아닐린 등을 들 수 있다.

[0469] 또한, 일반식(BS-1)에 있어서 적어도 1개의 R이 수산기로 치환된 알킬기인 화합물이 바람직한 형태의 1개로서 들 수 있다. 구체적 화합물로서는 트리에탄올아민, N,N-디히드록시에틸아닐린 등을 들 수 있다.

[0470] 또한, R로서의 알킬기는 알킬쇄 중에 산소원자를 갖고, 옥시알킬렌쇄가 형성 되어 있어도 좋다. 옥시알킬렌쇄로서는 -CH₂CH₂O-가 바람직하다. 구체적 예로서는 트리스(메톡시에톡시에틸)아민이나, 미국 특허 제6040112호 명세서의 컬럼 3, 60행째 이후에 예시된 화합물 등을 들 수 있다.

[0471] (2) 함질소 복소환 구조를 갖는 화합물

[0472] 복소환 구조로서는 방향족성을 갖고 있어도 좋고, 갖고 있지 않아도 좋다. 또한, 질소원자를 복수개 갖고 있어도 좋고, 질소 이외의 헤테로원자를 더 함유하고 있어도 좋다. 구체적으로는 이미다졸 구조를 갖는 화합물(2-페닐벤조이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸 등), 피페리딘 구조를 갖는 화합물[N-히드록시에틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등], 피리딘 구조를 갖는 화합물(4-디메틸아미노피리딘 등), 안티피딘 구조를 갖는 화합물(안티피딘, 히드록시안티피린 등)을 들 수 있다.

[0473] 또한, 환 구조를 2개 이상 갖는 화합물도 적합하게 사용된다. 구체적으로는 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-운데카-7-엔 등을 들 수 있다.

[0474] (3) 폐녹시기를 갖는 아민 화합물

[0475] 폐녹시기를 갖는 아민 화합물이란 아민 화합물의 알킬기의 질소원자와 반대측의 말단에 폐녹시기를 갖는 것이다. 폐녹시기는, 예를 들면 알킬기, 알콕시기, 할로겐원자, 시아노기, 니트로기, 카르복실기, 카르복실산 에스테르기, 술폰산 에스테르기, 아릴기, 아랄킬기, 아실옥시기, 아릴옥시기 등의 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0476] 보다 바람직하게는 폐녹시기와 질소원자 사이에 적어도 1개의 옥시알킬렌쇄를 갖는 화합물이다. 1분자 중의 옥시알킬렌쇄의 수는 바람직하게는 3~9개, 더욱 바람직하게는 4~6개이다. 옥시알킬렌쇄 중에서도 -CH₂CH₂O-가 바람직하다.

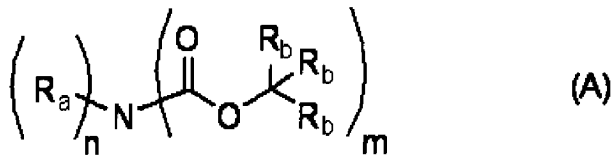
[0477] 구체예로서는 2-[2-(2-(2,2-디메톡시-페녹시에톡시)에틸)-비스-(2-메톡시에틸)]-아민이나, 미국 특허출원 공개 제2007/0224539A1호 명세서의 단락 [0066]에 예시되어 있는 화합물(C1-1)~(C3-3) 등을 들 수 있다.

[0478] (4) 암모늄염

[0479] 암모늄염도 적합하게 사용된다. 바람직하게는 히드록시드 또는 카르복실레이트이다. 보다 구체적으로는 테트라부틸암모늄히드록시드로 대표되는 테트라알킬암모늄히드록시드가 바람직하다.

[0480] (5) 산의 작용에 의해 염기성이 증대하는 화합물

[0481] 산의 작용에 의해 염기성이 증대하는 화합물도 염기성 화합물의 1종으로서 사용할 수 있다. 이 예로서, 예를 들면 하기 일반식(A)으로 나타내어지는 구조를 갖는 것을 들 수 있다. 하기 화합물은 N원자에 전자구인성의 에스테르 결합이 인접하고 있기 때문에 그대로로는 염기성이 낮지만, 하기 화합물에 산이 작용했을 경우, 우선 -C(Rb)(Rb)(Rb) 부위가 분해되고, 이어서 에스테르 결합 부위가 탈탄산함으로써 전자구인성의 에스테르 결합 부위가 제거되기 때문에 실질적인 염기성이 발현된다고 생각된다.



[0482]

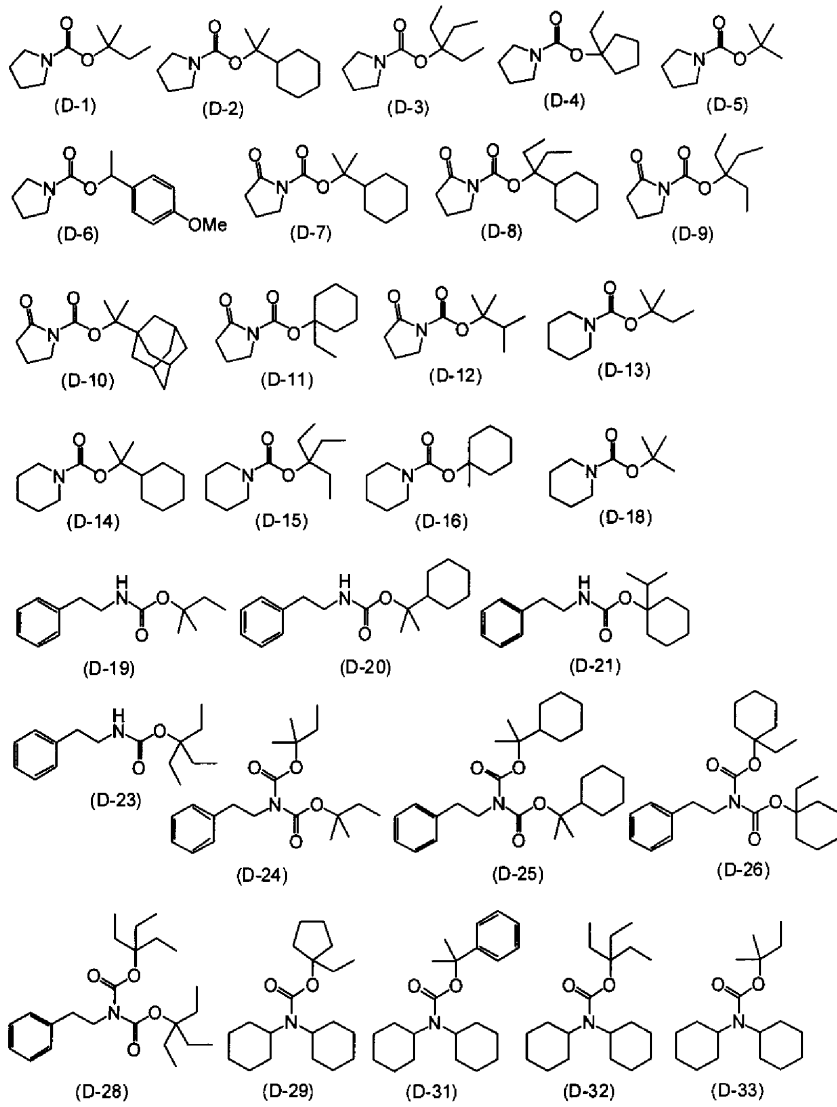
[0483] 일반식(A)에 있어서, Ra는 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다. 또한, n=2일 때에 2개의 Ra는 동일하여도 달라도 좋고, 2개의 Ra는 서로 결합하여 2가의 복소환식 탄화수소기(바람직하게는 탄소수 20 이하) 또는 그 유도체를 형성하고 있어도 좋다.

[0484] Rb는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다. 단, -C(Rb)(Rb)(Rb)에 있어서 3개의 Rb가 동시에 수소원자인 일은 없다.

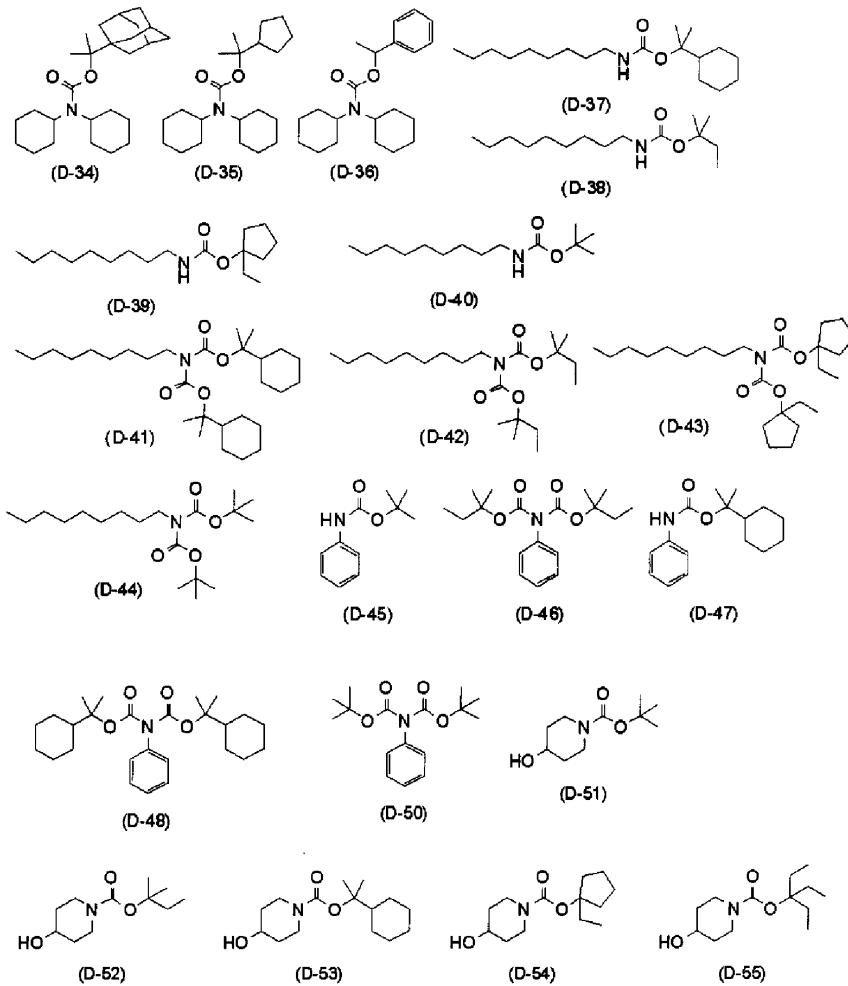
[0485] 적어도 2개의 Rb는 결합해서 치환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 복소환식 탄화수소기 또는 그 유도체를 형

성하고 있어도 좋다.

- [0486] n은 0~2의 정수를 나타내고, m은 1~3의 정수를 나타내고, n+m=3이다.
- [0487] 일반식(A)에 있어서 Ra 및 Rb가 나타내는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 아랄킬기는 수산기, 시아노기, 아미노기, 피롤리디노기, 피페리디노기, 모르폴리노기, 옥소기 등의 관능기, 알콕시기, 또는 할로겐원자로 치환되어 있어도 좋다.
- [0488] 상기 Ra 및 Rb의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기(이들 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 아랄킬기는 상기 관능기, 알콕시기, 할로겐원자로 치환 되어 있어도 좋음)로서는,
- [0489] 예를 들면 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸 등의 직쇄상, 분기상의 알칸으로부터 유래되는 기, 이들 알칸으로부터 유래되는 기를, 예를 들면 시클로알킬기로 치환한 기,
- [0490] 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 노르보르난, 아다만탄, 노르아다만탄 등의 시클로알칸으로부터 유래되는 기, 이들 시클로알칸으로부터 유래되는 기를, 예를 들면 직쇄상 또는 분기상의 알킬기로 치환한 기,
- [0491] 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 등의 방향족 화합물로부터 유래되는 기, 이들 방향족 화합물로부터 유래되는 기를, 예를 들면 직쇄상 또는 분기상의 알킬기로 치환한 기,
- [0492] 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 인돌, 인돌린, 퀴놀린, 피히드로퀴놀린, 인다졸, 벤즈이미다졸 등의 복소환 화합물로부터 유래되는 기, 이들 복소환 화합물로부터 유래되는 기를 직쇄상 또는 분기상의 알킬기 또는 방향족 화합물로부터 유래되는 기로 치환한 기, 직쇄상 또는 분기상의 알칸으로부터 유래되는 기·시클로알칸으로부터 유래되는 기를, 예를 들면 방향족 화합물로부터 유래되는 기로 치환한 기 등 또는 상기 치환기가 수산기, 시아노기, 아미노기, 피롤리디노기, 피페리디노기, 모르폴리노기, 옥소기 등의 관능기로 치환된 기 등을 들 수 있다.
- [0493] 또한, 상기 Ra가 서로 결합하여 형성하는 2가의 복소환식 탄화수소기(바람직하게는 탄소수 2~20) 또는 그 유도체로서는, 예를 들면 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린, 1,4,5,6-테트라히드로피리미딘, 1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린, 1,2,3,6-테트라히드로피리딘, 호모피페라진, 4-아자벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 5-아자벤조트리아졸, 1H-1,2,3-트리아졸, 1,4,7-트리아자시클로노난, 테트라졸, 7-아자인돌, 인다졸, 벤즈이미다졸, 이미다조[1,2-a]피리딘, (1S,4S)-(+)-2,5-디아자비시클로[2.2.1]헵탄, 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]덱-5-엔, 인돌, 인돌린, 1,2,3,4-테트라히드로퀴놀살린, 피히드로퀴놀린, 1,5,9-트리아자시클로도데칸 등의 복소환식 화합물로부터 유래되는 기, 이들 복소환식 화합물로부터 유래되는 기를 직쇄상 또는 분기상의 알칸으로부터 유래되는 기, 시클로알칸으로부터 유래되는 기, 방향족화합물로부터 유래되는 기, 복소환 화합물로부터 유래되는 기, 수산기, 시아노기, 아미노기, 피롤리디노기, 피페리디노기, 모르폴리노기, 옥소기 등으로 치환한 기 등을 들 수 있다.
- [0494] 본 발명에 있어서의 특히 바람직한 산의 작용에 의해 염기성이 증대하는 화합물을 구체적으로 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.



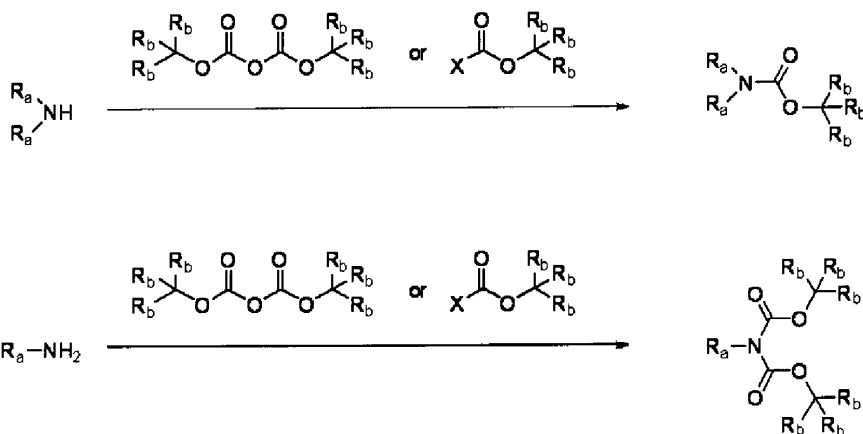
[0495]



[0496]

[0497]

일반식(A)으로 나타내어지는 화합물은 시판의 아민으로부터 Protective Groups in Organic Synthesis 제4판 등에 기재된 방법으로 간편하게 합성할 수 있다. 가장 일반적인 방법으로서 시판의 아민에 대하여 이탄산 에스테르 또는 할로포름산 에스테르를 작용시킴으로써 얻는 방법이 있다. 식 중 X는 할로겐원자를 나타낸다.



[0498]

[0499]

기타, 본 발명의 구성물에 사용 가능한 것으로서, 일본 특허공개 2002-363146호 공보의 실시예에서 합성되어 있는 화합물, 일본 특허공개 2007-298569호 공보의 단락 0108에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.

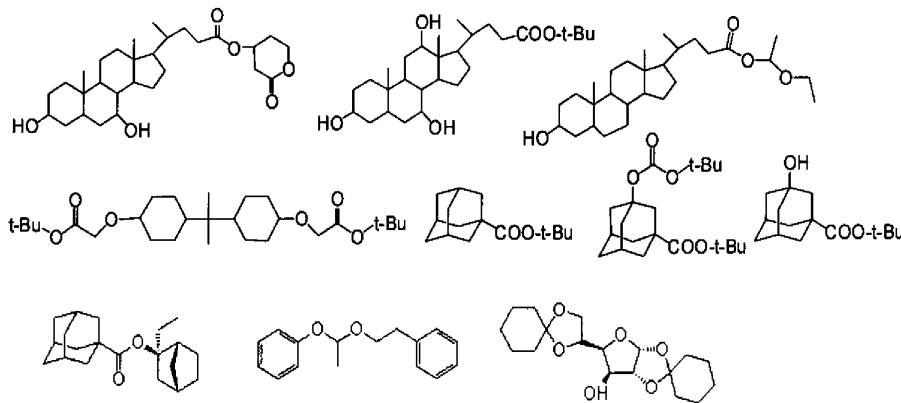
[0500]

염기성 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 병용해서 사용된다.

[0501]

염기성 화합물의 사용량은 조성물의 고형분을 기준으로 해서 통상 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~5질량%이다.

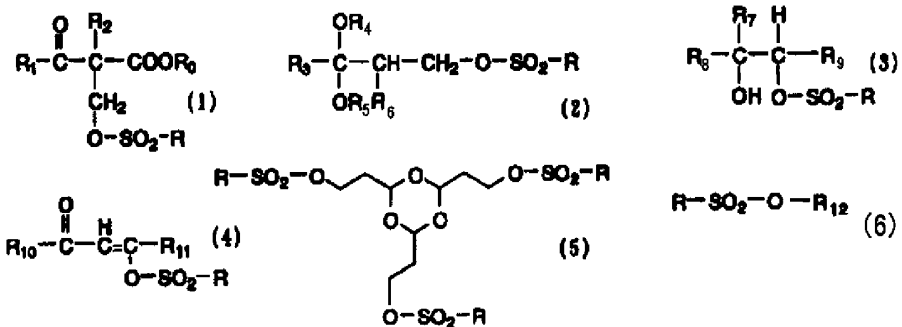
- [0502] 산발생제/염기성 화합물의 몰비는 2.5~300인 것이 바람직하다. 즉, 감도, 해상도의 점으로부터 몰비가 2.5 이상이 바람직하고, 노광 후 가열 처리까지의 경시에 의한 패턴의 굽어짐에 의한 해상도의 저하 억제에 점으로부터 300 이하가 바람직하다. 이 몰비로서 보다 바람직하게는 5.0~200, 더욱 바람직하게는 7.0~150이다.
- [0503] 또한, 상기 몰비에 있어서의 산발생제란 수지(P)에 포함되는 반복단위(a)와, 상술한 수지(P) 이외의 산발생제의 합계의 양이다.
- [0504] <산 또는 알칼리의 작용에 의해 분해되는 기를 갖는 저분자 화합물>
- [0505] 본 발명의 조성물은 산 또는 알칼리의 작용에 의해 분해되는 기를 갖는 저분자 화합물(단, 상술한 산의 작용에 의해 염기성이 증대하는 화합물을 제외함)을 함유할 수 있다. 산 또는 알칼리의 작용에 의해 분해되는 기로서는 특별하게 한정되지 않지만, 아세탈기, 카보네이트기, 카바메이트기, 3급 에스테르기, 3급 수산기, 헤미아미달에테르기, 락톤 구조가 바람직하고, 카바메이트기, 헤미아미달에테르기인 것이 특히 바람직하다.
- [0506] 전자선 또는 EUV광으로 조사할 경우에는 페놀 화합물의 페놀성 수산기를 산분해기로 치환한 구조를 함유하는 것이 바람직하다. 페놀 화합물로서는 페놀 골격을 1~9개 함유하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2~6개 함유하는 것이다.
- [0507] 이하에 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것들에 한정되지 않는다.



- [0508]
- [0509] 상기 산 또는 알칼리의 작용에 의해 분해되는 기를 갖는 저분자 화합물은 시판하는 것을 이용하여도, 공지의 방법으로 합성한 것을 사용해도 좋다.
- [0510] <계면활성제>
- [0511] 본 발명의 조성물은 계면활성제를 더 함유해도 좋다. 함유할 경우, 계면활성제로서는 불소계 및/또는 규소계 계면활성제가 바람직하다.
- [0512] 이들에 해당하는 계면활성제로서는 다이니폰 잉크 카가쿠 고교(주) 제의 메가팩 F176, 메가팩 R08, OMNOVA사 제의 PF656, PF6320, 트로이케미컬(주) 제의 트로이졸 S-366, 스미토모스리엠(주) 제의 플루오라드 FC430, 신에츠 카가쿠 고교(주) 제의 폴리실록산 폴리머 KP-341 등을 들 수 있다.
- [0513] 또한, 불소계 및/또는 규소계 계면활성제 이외의 다른 계면활성제를 사용할 수도 있다. 보다 구체적으로는 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류 등을 들 수 있다.
- [0514] 기타, 공지의 계면활성제가 적당하게 사용 가능하다. 사용 가능한 계면활성제로서는, 예를 들면 미국 특허출원 공개 제2008/0248425A1호 명세서의 [0273] 이후에 기재된 계면활성제를 들 수 있다.
- [0515] 계면활성제는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0516] 계면활성제의 사용량은 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 전체 고형분 양(용제를 제외한 전량)에 대하여, 바람직하게는 0~2질량%, 더욱 바람직하게는 0.0001~2질량%, 특히 바람직하게는 0.0005~1질량%이다.
- [0517] 한편, 계면활성제의 첨가량을 10ppm 이하, 또는 함유하지 않는 것도 바람직하다. 이것에 의해 소수성 수지의 표면 편재성이 높아지고, 그것에 의하여 레지스트막 표면을 보다 소수적으로 할 수 있어 액침 노광시의 물 추종성을 향상시킬 수 있다.

- [0518] <용제>
- [0519] 조성을 조절할 때에 사용할 수 있는 용제로서는 각 성분을 용해하는 것인 한 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면 알킬렌글리콜모노알킬에테르카르복실레이트, 알킬렌글리콜모노알킬에테르, 락트산 알킬에스테르, 환상 락톤, 쇠상 또는 환상의 케톤, 알킬렌카보네이트, 카르복실산 알킬, 알콕시아세트산 알킬, 피루브산 알킬 등을 들 수 있다. 그 외 사용 가능한 용매로서, 예를 들면 미국 특허출원 공개 제2008/0248425A1호 명세서의 [0244] 이후에 기재되어 있는 용제 등을 들 수 있다.
- [0520] 알킬렌글리콜모노알킬에테르카르복실레이트로서는, 예를 들면 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르프로피오네이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트를 바람직하게 들 수 있다.
- [0521] 알킬렌글리콜모노알킬에테르로서는, 예를 들면 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르를 바람직하게 들 수 있다.
- [0522] 락트산 알킬에스테르로서는, 예를 들면 락트산 메틸, 락트산 에틸, 락트산 프로필, 락트산 부틸을 바람직하게 들 수 있다.
- [0523] 알콕시프로피온산 알킬로서는, 예를 들면 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸을 바람직하게 들 수 있다.
- [0524] 환상 락톤으로서, 예를 들면 β -프로피오락톤, β -부티로락톤, γ -부티로락톤, α -메틸- γ -부티로락톤, β -메틸- γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, γ -옥타노익 락톤, α -히드록시- γ -부티로락톤을 바람직하게 들 수 있다.
- [0525] 쇠상 또는 환상의 케톤으로서, 예를 들면 2-부타논, 3-메틸부타논, 피나콜론, 2-펜타논, 3-펜타논, 3-메틸-2-펜타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-메틸-3-펜타논, 4,4-디메틸-2-펜타논, 2,4-디메틸-3-펜타논, 2,2,4,4-테트라메틸-3-펜타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 5-메틸-3-헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-메틸-3-헵타논, 5-메틸-3-헵타논, 2,6-디메틸-4-헵타논, 2-옥타논, 3-옥타논, 2-노나논, 3-노나논, 5-노나논, 2-데카논, 3-데카논, 4-데카논, 5-헥센-2-온, 3-펜텐-2-온, 시클로펜타논, 2-메틸시클로펜타논, 3-메틸시클로펜타논, 2,2-디메틸시클로펜타논, 2,4,4-트리메틸시클로펜타논, 시클로헥사논, 3-메틸시클로헥사논, 4-메틸시클로헥사논, 4-에틸시클로헥사논, 2,2-디메틸시클로헥사논, 2,6-디메틸시클로헥사논, 2,2,6-트리메틸시클로헥사논, 시클로헵타논, 2-메틸시클로헵타논, 3-메틸시클로헵타논을 바람직하게 들 수 있다.
- [0526] 알킬렌카보네이트로서는, 예를 들면 프로필렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트를 바람직하게 들 수 있다.
- [0527] 카르복실산 알킬로서는, 예를 들면 아세트산 부틸을 바람직하게 들 수 있다.
- [0528] 알콕시아세트산 알킬로서는, 예를 들면 아세트산-2-메톡시에틸, 아세트산-2-에톡시에틸, 아세트산-2-(2-에톡시에톡시)에틸, 아세트산-3-메톡시-3-메틸부틸, 아세트산-1-메톡시-2-프로필을 바람직하게 들 수 있다.
- [0529] 피루브산 알킬로서는, 예를 들면 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필을 바람직하게 들 수 있다.
- [0530] 바람직하게 사용할 수 있는 용제로서는 2-헵타논, 시클로펜타논, γ -부티로락톤, 시클로헥사논, 아세트산 부틸, 락트산 에틸, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-에톡시프로피온산 에틸, 피루브산 에틸, 아세트산-2-에톡시에틸, 아세트산-2-(2-에톡시에톡시)에틸, 프로필렌카보네이트를 들 수 있다. 특히 바람직한 용제로서는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 들 수 있다.
- [0531] 이들 용매는 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 혼합해서 사용해도 좋다. 2종 이상을 혼합할 경우, 수산기를 갖는 용제와 수산기를 갖지 않는 용제를 혼합하는 것이 바람직하다. 수산기를 갖는 용제와 수산기를 갖지 않는 용제의 질량비는 1/99~99/1, 바람직하게는 10/90~90/10, 더욱 바람직하게는 20/80~60/40이다.
- [0532] 수산기를 갖는 용제로서는 알킬렌글리콜모노알킬에테르가 바람직하고, 수산기를 갖지 않는 용제로서는 알킬렌글리콜모노알킬에테르카르복실레이트가 바람직하다.

- [0533] 본 발명의 조성물 중에 있어서의 용매의 함유율은 소망의 막두께 등에 따라 적당하게 조정 가능하지만, 일반적으로는 조성물의 전체 고형분 농도가 0.5~30질량%, 바람직하게는 1.0~20질량%, 보다 바람직하게는 1.5~10질량%가 되도록 조제된다.
- [0534] <산의 작용에 의해 분해되고, 카르복실산보다 강한 산을 생성하는 물질>
- [0535] 본 발명의 조성물은 산의 작용에 의해 분해되고, 카르복실산보다 강한 산을 생성하는 물질(이하, 「산증식제」라고도 함)을 함유해도 좋다.
- [0536] 산증식제로부터 생성되는 산은 그 산의 강도가 큰 것이 바람직하고, 구체적으로는 그 산의 해리정수(pKa)로서 3 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 이하이다. 산증식제로부터 발생하는 산으로서는 술폰산이 바람직하다.
- [0537] 산증식제는 국제공개 제95/29968호 공보, 국제공개 제98/24000호 공보, 일본 특허공개 평 8-305262호 공보, 일본 특허공개 평 9-34106호 공보, 일본 특허공개 평 8-248561호 공보, 일본 특허공표 평 8-503082호 공보, 미국 특허 제5,445,917호 명세서, 일본 특허공표 평 8-503081호 공보, 미국 특허 제5,534,393호 명세서, 미국 특허 제5,395,736호 명세서, 미국 특허 제5,741,630호 명세서, 미국 특허 제5,334,489호 명세서, 미국 특허 제5,582,956호 명세서, 미국 특허 제5,578,424호 명세서, 미국 특허 제5,453,345호 명세서, 미국 특허 제5,445,917호 명세서, 유럽 특허 제665,960호 명세서, 유럽 특허 제757,628호 명세서, 유럽 특허 제665,961호 명세서, 미국 특허 제5,667,943호 명세서, 일본 특허공개 평 10-1508호 공보, 일본 특허공개 평 10-282642호 공보, 일본 특허공개 평 9-512498호 공보, 일본 특허공개 2000-62337호 공보, 일본 특허공개 2005-17730호 공보, 일본 특허공개 2008-209889호 공보 등에 기재된 산증식제를 1종, 또는 2종 이상 조합시켜서 사용할 수 있다.
- [0538] 구체적으로는 하기 일반식(1)~일반식(6)으로 나타내어지는 화합물이 바람직하다.



- [0539] 일반식(1)~일반식(6)에 있어서,
- [0540] R은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.
- [0541] R₀은 산의 작용에 의해 탈리하는 기를 나타낸다.
- [0542] R₁은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알콕시기, 또는 아릴옥시기를 나타낸다.
- [0543] R₂는 알킬기 또는 아랄킬기를 나타낸다.
- [0544] R₃은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.
- [0545] R₄, R₅는 각각 독립적으로 알킬기를 나타내고, R₄와 R₅가 서로 결합해서 환을 형성해도 좋다.
- [0546] R₆은 수소원자 또는 알킬기를 나타낸다.
- [0547] R₇은 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.
- [0548] R₈은 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.
- [0549] R₉는 수소원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낸다.
- [0550] R₉는 R₇과 결합해서 환을 형성해도 좋다.

- [0552] R₁₀은 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥시기 또는 알케닐옥시기를 나타낸다.
- [0553] R₁₁은 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아랄킬기, 아릴옥시기 또는 알케닐기를 나타낸다.
- [0554] R₁₀과 R₁₁은 서로 결합해서 환을 형성해도 좋다.
- [0555] R₁₂는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알키닐기 또는 환상 이미드기를 나타낸다.
- [0556] 일반식(1)~일반식(6)에 있어서, 알킬기로서는 탄소수 1~8개의 알킬기를 들 수 있고, 시클로알킬기로서는 탄소수 4~10개의 단환 또는 다환의 시클로알킬기를 들 수 있고, 아릴기로서는 탄소수 6~14개의 아릴기를 들 수 있고, 아랄킬기로서는 탄소수 7~20개의 아랄킬기를 들 수 있고, 알콕시기로서는 탄소수 1~8개의 알콕시기를 들 수 있고, 알케닐기로서는 탄소 2~6개의 알케닐기를 들 수 있고, 아릴옥시기로서는 탄소수 6~14개의 아릴옥시기를 들 수 있고, 알케닐옥시기로서는 탄소수 2~8개의 알케닐옥시기를 들 수 있다.
- [0557] 상기 각 치환기는 치환기를 더 가져도 좋고, 치환기로서는 예를 들면 다음과 같은 것을 예시할 수 있다. 즉, Cl, Br, F 등의 할로겐원자, -CN기, -OH기, 탄소수 1~4개의 알킬기, 탄소수 3~8개의 시클로알킬기, 탄소수 1~4개의 알콕시기, 아세틸아미노기 등의 아실아미노기, 벤질기, 페네틸기 등의 아랄킬기, 페녹시에틸기 등의 아릴옥시알킬기, 탄소수 2~5개의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2~5개의 아실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0558] R₄와 R₅가 서로 결합해서 형성하는 환으로서는 1,3-디옥소란환, 1,3-디옥산환 등을 들 수 있다.
- [0559] R₇과 R₉가 서로 결합해서 형성하는 환으로서는 시클로펜틸환, 시클로헥실환 등을 들 수 있다.
- [0560] R₁₀과 R₁₁이 서로 결합해서 형성하는 환으로서는 환 내에 산소원자를 포함하고 있어도 좋은 3-옥소시클로헥세닐환, 3-옥소인데닐환 등을 들 수 있다.
- [0561] R₀의 산의 작용에 의해 탈리하는 기로서는, 예를 들면 t-부틸기, t-아밀기 등의 3급 알킬기, 이소보로닐기, 1-에톡시에틸기, 1-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기, 1-시클로헥실옥시에틸기 등의 1-알콕시에틸기, 1-메톡시메틸기, 1-에톡시메틸기 등의 알콕시메틸기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기, 트리알킬실릴기, 3-옥소시클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0562] 상기 R, R₀, R₁~R₁₁의 각각의 바람직한 것으로서 이하의 것을 들 수 있다.
- [0563] R; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기, 트리플루오로메틸기, 노나 플루오로부틸기, 헵타데카플루오로옥틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 페닐기, 펜타플루오로페닐기, 메톡시페닐기, 톨루일기, 메시틸기, 플루오로페닐기, 나프틸기, 시클로헥실기, 장뇌기.
- [0564] R₀; t-부틸기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 1-에톡시에틸기, 테트라히드로피라닐기.
- [0565] R₁; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 페녹시기, 나프톡시기.
- [0566] R₂; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 벤질기.
- [0567] R₃; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기.
- [0568] R₄, R₅; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 서로 결합해서 에틸렌기, 프로필렌기를 형성한 것.
- [0569] R₆; 수소원자, 메틸기, 에틸기.
- [0570] R₇, R₉; 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페네틸기, 서로 결합해서 시클로펜틸환, 시클로헥실환을 형성한 것.
- [0571] R₈; 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기, 네오펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 벤질기.
- [0572] R₁₀; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실

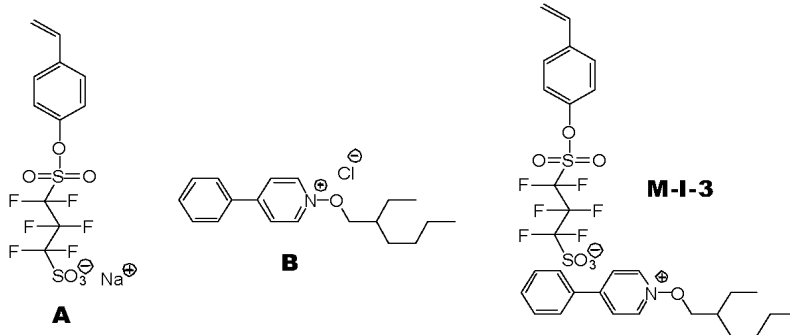
기, 메톡시기, 에톡시기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페녹시기, 나프톡시기, 비닐옥시기, 메틸비닐옥시기, 서로 결합해서 산소원자를 포함해도 좋은 3-옥소시클로헥세닐환, 3-옥소인덴닐환을 형성한 것.

- [0573] R₁₁; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 메톡시기, 에톡시기, 페닐기, 나프틸기, 벤질기, 페녹시기, 나프톡시기, 비닐기, 알릴기, 서로 결합해서 산소원자를 포함해도 좋은 3-옥소시클로헥세닐환, 3-옥소인덴닐환을 형성한 것.
- [0574] 일반식(6)에 있어서 R₁₂가 알킬기를 나타낼 때, 탄소원자수 1~12의 직쇄상, 탄소원자수 3~12의 분기상의 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0575] R₁₂가 시클로알킬기를 나타낼 때, 탄소원자수 5~10의 단환 또는 다환의 1가의 지방족 탄화수소환 기가 보다 바람직하다.
- [0576] R₁₂가 치환 알킬기, 치환된 지방족 탄화수소환 기를 나타낼 때, 그 치환기로서는 수소를 제외하는 1가의 비금속 원자단이 사용되고, 바람직한 예로서는 할로젠원자(-F, -Br, -Cl, -I), 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, N-알킬아미노기, N,N-디알킬아미노기, 아실옥시기, N-알킬카르바모일옥시기, N-아릴카르바모일옥시기, 아실아미노기, 포르밀기, 아실기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 카르바모일기, N-알킬카르바모일기, N,N-디알킬카르바모일기, N-아릴카르바모일기, N-알킬-N-아릴카르바모일기, 술포기, 술포네이토기, 술포아미노기, N-알킬술포아미노기, N,N-디알킬술포아미노기, N-아릴술포아미노기, N-알킬-N-아릴술포아미노기, 포스포노기, 포스포네이토기, 디알킬스포노기, 디아릴포스포노기, 모노알킬포스포노기, 알킬포스포네이토기, 모노아릴포스포노기, 아릴포스포네이토기, 포스포노옥시기, 포스포네이토옥시기, 아릴기, 알케닐기 등을 들 수 있다.
- [0577] R₁₂가 아릴기를 나타낼 때, 아릴기로서는 1개~3개의 벤젠환이 축합환을 형성한 것, 벤젠환과 5원 불포화환이 축합환을 형성한 것을 들 수 있고, 구체예로서는 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 인덴닐기, 아세나프테닐기, 플루오레닐기 등을 들 수 있고, 이들 중에서는 페닐기, 나프틸기가 보다 바람직하다. 또한, 아릴기에는 상기 탄소환식 아릴기 외에 복소환식(헤테로)아릴기가 포함된다. 복소환식 아릴기로서는 피리딜기, 푸릴기, 기타 벤젠환이 축합된 퀴놀릴기, 벤조푸릴기, 티오코산톤기, 카르바졸기 등의 탄소수 3~20, 헤테로원자수 1~5를 포함하는 것을 들 수 있다.
- [0578] R₁₂가 치환 아릴기를 나타낼 때, 치환 아릴기로서는 상술의 아릴기의 환 형성 탄소원자 상에 치환기로서 수소를 제외한 1가의 비금속 원자단을 갖는 것이 사용된다. 바람직한 치환기의 예로서는 상술의 알킬기, 시클로알킬기에 있어서의 치환기로서 나타낸 것을 들 수 있다.
- [0579] R₁₂가 알케닐기, 치환 알케닐기[-C(R₁₄)=C(R₁₅)(R₁₆)], 알키닐기, 또는 치환 알키닐기[-C≡C(R₁₇)]를 나타낼 때, R₁₄~R₁₇로서는 1가의 비금속 원자단을 사용할 수 있다. 바람직한 R₁₄~R₁₇의 예로서는 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 치환 알킬기, 아릴기 및 치환 아릴기를 들 수 있다. 이것들의 구체예로서는, 상술의 예로서 나타낸 것을 들 수 있다. R₁₄~R₁₇의 보다 바람직한 치환기로서는 수소원자, 할로젠원자 및 탄소원자수 1~10의 직쇄상, 분기상, 환상의 알킬기를 들 수 있다.
- [0580] R₁₂가 환상 이미드기를 나타낼 때, 환상 이미드로서는 숙신산 이미드, 프탈산 이미드, 시클로헥산디카르복실산 이미드, 노르보넨디카르복실산 이미드 등의 탄소원자 4~20까지의 것을 들 수 있다.
- [0581] 일반식(1)~일반식(6)으로 나타내어지는 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 일본 특허공개 2008-209889호 공보의 [0215] 이후에 예시된 화합물 (1-1)~(1-11), (2-1)~(2-6), (3-1)~(3-6), (4-1)~(4-7), (5-1)~(5-4), (6-1)~(6-20)을 들 수 있다.
- [0582] <기타 성분>
- [0583] 본 발명의 조성물은 상기에 설명한 성분 이외에도 카르복실산 오늄염, Proceeding of SPIE, 2724, 355(1996) 등에 기재된 분자량 3000 이하의 용해 저지 화합물, 염료, 가스제, 광증감제, 광흡수제 등을 적당하게 함유할 수 있다.
- [0584] [패턴 형성 방법]

- [0585] 본 발명의 조성물은 전형적으로는 상기 성분을 용제에 용해하고, 필터 여과한 후 지지체에 도포해서 사용한다.
- [0586] 필터로서는 포아사이즈 0.1 μ m 이하, 보다 바람직하게는 0.05 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 0.03 μ m 이하의 폴리테트라플루오로에틸렌 제, 폴리에틸렌 제, 나일론 제의 것이 바람직하다.
- [0587] 막의 막두께는 특별하게 한정되지 않지만, 0.01~0.2 μ m가 바람직하고, 0.02~0.1 μ m가 보다 바람직하다.
- [0588] 기관 상에 도포하는 방법으로서 스핀 도포가 바람직하고, 그 회전수는 1000~3000rpm이 바람직하다.
- [0589] 조성물은 집적 회로소자, 포토마스크, 임프린트용 몰드 등의 제조에 사용되는 기관(예: 규소/이산화규소 피복) 상에 스피너 등의 적당한 도포방법에 의해 도포된다. 그 후 건조하여 감광성의 막을 형성한다.
- [0590] 상기 막에 소정의 마스크를 통해서 활성광선 또는 방사선을 조사하고, 바람직하게는 베이킹(가열)을 행하여 현상, 린스한다. 이것에 의해 양호한 패턴을 얻을 수 있다. 또한, 전자빔의 조사에서는 마스크를 개재하지 않는 묘화(직묘)가 일반적이다.
- [0591] 또한, 본 발명의 조성물을 적용하여 임프린트용 몰드 구조체를 제작할 경우의 상세에 대해서는, 예를 들면 나노 임프린트의 기초와 기술개발·응용 전개-나노임프린트의 기관 기술과 최신의 기술전개-편집:히라이 요시히코 프론티어 출판(2006년 6월 발행), 일본 특허 제4109085호 공보나, 일본 특허공개 2008-162101호 공보 등을 참조받고 싶다.
- [0592] 활성광선 또는 방사선으로서 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, X선, 연 X선, 또는 전자선이 바람직하고, EUV광 또는 전자선이 특히 바람직하다.
- [0593] 현상 공정에서는 통상 알칼리 현상액을 사용한다. 현상 공정에 있어서의 알칼리 현상액으로서, 통상 테트라메틸암모늄히드록시드로 대표되는 4급 암모늄염이 사용되지만, 이것 이외에도 무기 알칼리[예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨 등, 1~3급 아민(예를 들면 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-부틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등), 알코올 아민(예를 들면 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등), 환상 아민(예를 들면 피롤, 피페리딘 등)] 등의 알칼리 수용액도 사용 가능하다.
- [0594] 또한, 상기 알칼리 현상액에 알코올류, 계면활성제를 적당량 첨가해도 좋다.
- [0595] 알칼리 현상액의 알칼리 농도는 통상 0.1~20질량%이다.
- [0596] 알칼리 현상액의 pH는 통상 10.0~15.0이다.
- [0597] 린스액으로서 순수가 바람직하고, 계면활성제를 적당량 첨가해서 사용할 수도 있다.
- [0598] 또한, 감광성막을 형성하기 전에 기관 상에 미리 반사방지막을 도포해도 좋다. 반사방지막으로서 티타늄, 이산화티타늄, 질화티타늄, 산화크롬, 카본, 아모르포스 실리콘 등의 무기막형과, 흡광제와 폴리머 재료로 이루어지는 유기막형의 어느 것이나 사용할 수 있다. 또한, 유기 반사방지막으로서 브루어사이언스사 제의 DUV30 시리즈나, DUV-40 시리즈, 시푸레사 제의 AR-2, AR-3, AR-5 등의 시판의 유기 반사방지막을 사용할 수도 있다.
- [0599] (실시에)
- [0600] <반복단위(A)에 대응한 중합성 화합물>
- [0601] (합성예 1: M-I-3)
- [0602] p-아세톡시스티렌 100.00질량부를 아세트산 에틸 400질량부에 용해시켜 0℃로 냉각하고, 나트륨메톡시드(28% 메탄올 용액) 47.60질량부를 30분 걸쳐서 적하하여 첨가하고 실온에서 5시간 교반했다. 아세트산 에틸을 첨가해서 유기층을 증류수로 3회 세정한 후, 무수 황산나트륨으로 건조하여 용매를 증류 제거해서 p-히드록시스티렌(54% 아세트산 에틸 용액) 131.70질량부를 얻었다.
- [0603] p-히드록시스티렌(54% 아세트산 에틸 용액) 18.52질량부를 아세트산 에틸 56.00질량부에 용해시키고, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로프로판-1,3-디술폰디플루오리드 31.58질량부를 첨가하여 0℃로 냉각했다. 트리에틸아민 12.63질량부를 아세트산 에틸 25.00질량부에 용해시킨 액을 30분 걸쳐서 적하하고, 0℃인 상태로 4시간 교반했다. 아세트산 에틸을 첨가해서 유기층을 포화식염수로 3회 세정한 후, 용매를 증류 제거했다. 얻어진 화합물 35.00g을 메탄올 315질량부에 용해시켜서 0℃로 냉각하고, 1N 수산화나트륨 수용액 245질량부를 첨가해서 실온에서 2시간 교반했다. 용매를 증류 제거하고, 아세트산 에틸을 첨가해서 유기층을 포화식염수로 3회 세정한 후, 용매를 증류 제거하여 화합물A 34.46질량부를 얻었다.

[0604] 4-페닐피리딘 N-옥사이드 25.80질량부에 p-톨루엔술폰산(2-에틸)헥실 42.86질량부를 첨가하여 100℃에서 2시간 교반하였다. 실온까지 방냉하여 석출된 고체를 여과하고, 아세트산 에틸 100.00질량부로 세정했다. 얻어진 백색 고체를 메탄올 30.00질량부에 용해하고, 얻어진 용액으로부터 이온 교환 수지(Amberlite(R); IRA410)를 이용하여 화합물B 35.55질량부를 얻었다.

[0605] 화합물A 30.00질량부를 메탄올 100.00질량부에 용해시키고, 화합물B 21.95질량부를 첨가하여 실온에서 3시간 교반했다. 용매를 증류 제거하고, 증류수를 첨가해서 클로로포름으로 3회 추출했다. 얻어진 유기층을 증류수로 3회 세정한 후, 용매를 증류 제거하여 목적 화합물(M-I-3) 45.86질량부를 얻었다.



[0606]

[0607] ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 9.04(d, 2H), 8.34(d, 2H), 7.81(d, 2H), 7.55(m, 3H), 7.42(d, 2H), 7.22(d, 2H), 6.68(dd, 1H), 5.74(d, 1H), 5.32(d, 1H), 4.57(d, 2H), 1.58(m, 15H).

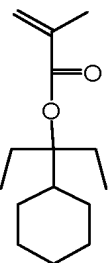
[0608] 이하, 마찬가지로 해서 다른 반복단위(A)에 대응한 중합성 화합물(M-I-4, M-I-31, M-I-32, M-I-80, M-I-81, M-I-96, M-I-97, M-I-109, M-I-111, M-II-44, M-II-45, M-II-81, M-II-82, M-III-5, M-III-7, M-III-49, M-III-85, M-III-86, M-III-106, M-III-108)을 합성했다.

[0609] <수지(P)의 합성>

[0610] (합성예 2 : P-1)

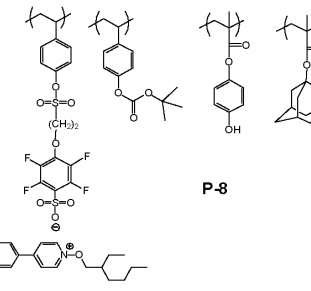
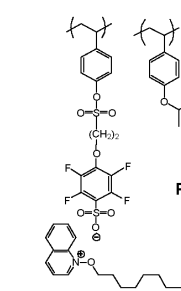
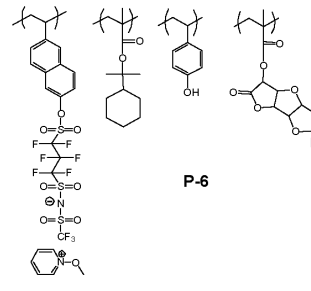
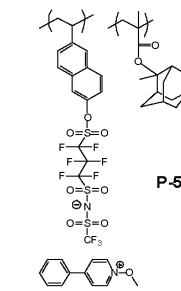
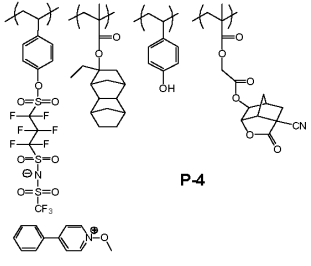
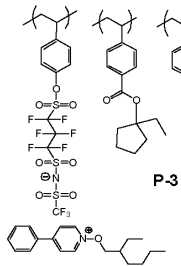
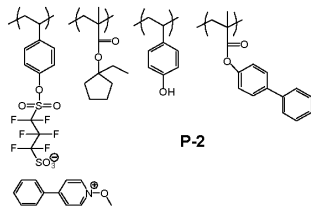
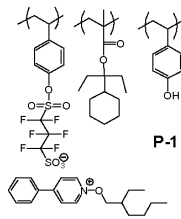
[0611] 메틸에틸케톤 9.33질량부를 질소기류 하, 80℃로 가열했다. 이 액을 교반하면서 상기 합성예 1에서 얻어진 모노머(M-I-3) 6.54질량부, 하기 구조의 모노머 6.70질량부, 4-히드록시스티렌 6.76질량부, 메틸에틸케톤 37.33질량부, 2,2'-아조비스이소부티르산 디메틸[V-601, 와코 준야쿠 고교(주) 제] 1.51질량부의 혼합 용액을 2시간 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후 80℃에서 4시간 더 교반하였다. 반응액을 방냉한 후 다량의 헥산/아세트산 에틸로 재침전을 실시하고, 얻어진 고체를 다시 아세톤에 용해시켜 다량의 물/메탄올로 재침전·진공 건조를 행함으로써 본 발명의 수지(P-1)를 9.5질량부 얻었다.

[0612] 얻어진 수지의 GPC[캐리어 : N-메틸-2-피롤리돈(NMP)]로부터 구한 중량 평균 분자량(Mw : 폴리스티렌 환산)은 Mw=9500, 분산도는 Mw/Mn=1.72이었다.

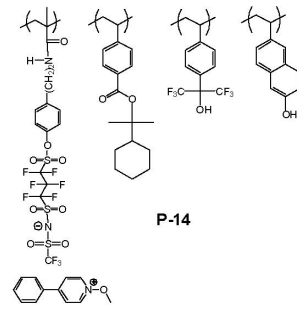
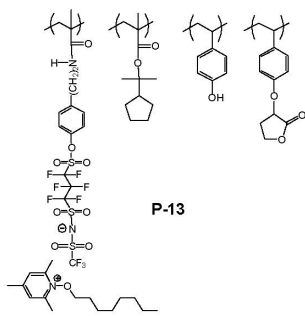
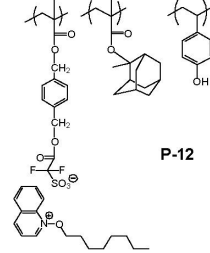
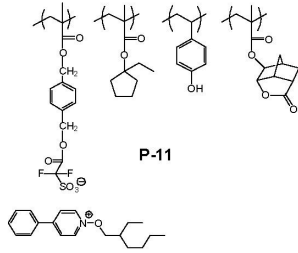
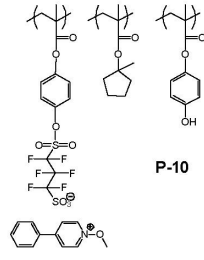
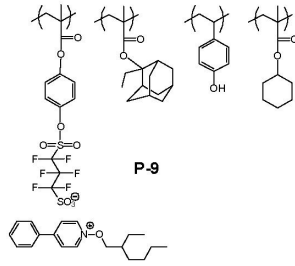


[0613]

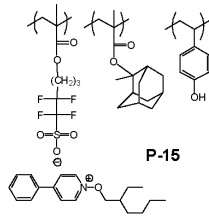
[0614] 이하, 마찬가지로 해서 수지 P-2~P-26을 합성했다. 하기 표 3에 각각의 조성비(몰%; 각 반복단위와 좌로부터 순차적으로 대응), 중량 평균 분자량 및 분산도를 나타낸다.



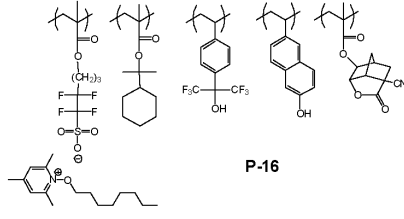
[0615]



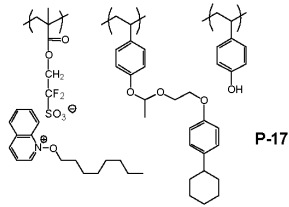
[0616]



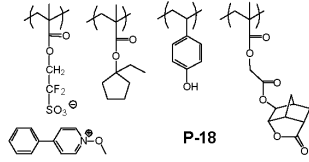
P-15



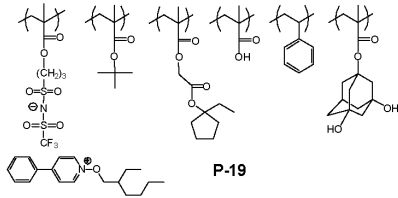
P-16



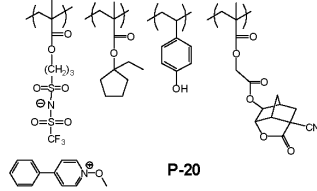
P-17



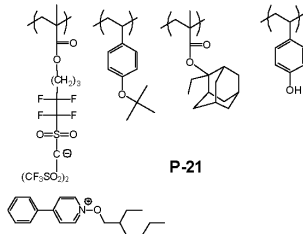
P-18



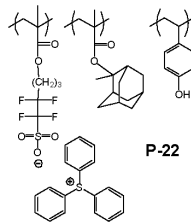
P-19



P-20

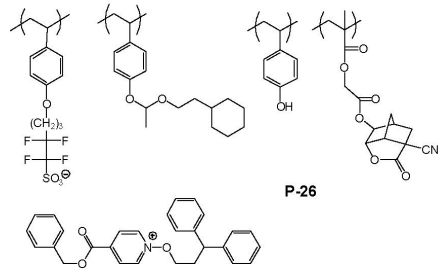
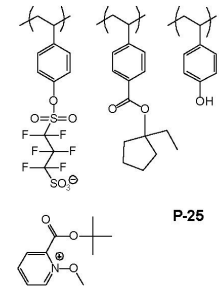
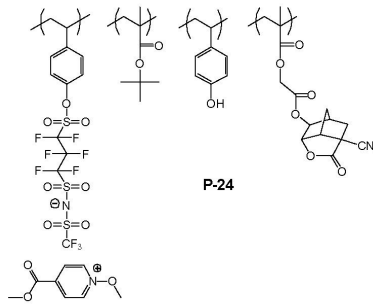
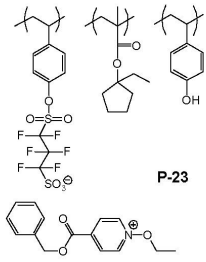


P-21



P-22

[0617]



[0618]

[0619] (표 3)

No.	조성비 (mol%)						Mw	Mw/Mn
	10	30	60	-	-	-		
P-1	10	30	60	-	-	-	9500	1.72
P-2	10	30	57	3	-	-	8800	1.70
P-3	10	25	65	-	-	-	9700	1.69
P-4	10	30	40	20	-	-	10000	1.71
P-5	12	30	58	-	-	-	9200	1.72
P-6	12	30	38	20	-	-	9400	1.73
P-7	10	25	65	-	-	-	9600	1.71
P-8	15	30	45	10	-	-	9000	1.69
P-9	10	25	62	3	-	-	9900	1.70
P-10	10	30	60	-	-	-	9800	1.72
P-11	10	30	45	15	-	-	9300	1.73
P-12	10	30	60	-	-	-	10300	1.71
P-13	12	25	48	15	-	-	8900	1.70
P-14	15	30	50	5	-	-	9100	1.72
P-15	6	34	60	-	-	-	9500	1.69
P-16	13	30	30	7	20	-	9600	1.71
P-17	10	30	60	-	-	-	9200	1.72
P-18	10	30	35	25	-	-	8900	1.70
P-19	15	30	35	5	5	10	9100	1.71
P-20	7	30	43	20	-	-	9300	1.73
P-21	12	18	15	55	-	-	9600	1.72
P-22	6	34	60	-	-	-	9400	1.70
P-23	10	40	50		-	-	9200	1.71
P-24	13	40	35	12	-	-	9800	1.74
P-25	13	35	52		-	-	9100	1.68
P-26	12	35	40	13	-	-	9600	1.72

[0620]

[0621] <레지스트 평가>

[0622] 하기 표 4에 나타내는 성분을 용제에 용해시켜서 각각에 대해서 고형분 농도 4질량%의 용액을 조제하고, 이것을 0.10 μ m의 포아사이즈를 갖는 폴리테트라플루오르에틸렌 필터로 여과해서 감활성 광선성 또는 감방사성 수지 조성물을 조제했다. 감활성 광선성 또는 감방사성 수지 조성물을 하기의 방법으로 평가하고, 결과를 하기 표 4에 나타냈다.

[0623] 또한, 하기 표에 있어서의 각 성분에 대해서 복수 사용했을 경우의 비는 질량비이다. 또한, 각 성분의 농도는 전체 고형분에 대한 질량농도(질량%)를 나타내고 있다.

[0624] (노광 조건 1 : EB 노광; 실시예 1~28 및 비교예 1과 2)

[0625] 조제한 감방사선성 수지 조성물을 스핀코터를 이용하여 헥사메틸디실라잔 처리를 실시한 규소 기판 상에 균일하게 도포하고, 120 $^{\circ}$ C에서 90초간 핫플레이트 상에서 가열 건조를 행하여 막두께 100nm의 감방사선성 막을 형성시

켰다. 이 감방사선성 막을 전자선 조사장치[(주)히타치 세이사쿠쇼 제 HL750, 가속 전압 50keV]를 이용하여 전자선 조사를 행하였다. 조사 후 즉시 130℃에서 90초간 핫플레이트 상에서 가열했다. 또한 농도 2.38질량%의 테트라메틸암모늄히드로옥사이드 수용액을 이용하여 23℃에서 60초간 현상하고, 30초간 순수로 린스한 후, 스핀 건조해서 레지스트 패턴을 얻었다.

[0626] (노광 조건 2 : EUV 노광; 실시예 29~34 및 비교예 3)

[0627] 조제한 감방사선성 수지 조성물을 스핀코터를 이용하여 헥사메틸디실라잔 처리를 실시한 규소 기판 상에 균일하게 도포하고, 120℃에서 90초간 핫플레이트 상에서 가열 건조를 행하여 막두께 100nm의 감방사선성 막을 형성시켰다. 이 감방사선성 막을 EUV 노광장치로 조사하고, 조사 후 즉시 130℃에서 90초간 핫플레이트 상에서 가열했다. 또한 농도 2.38질량%의 테트라메틸암모늄히드로옥사이드 수용액을 이용하여 23℃에서 60초간 현상하고, 30초간 순수로 린스한 후, 스핀 건조해서 레지스트 패턴을 얻었다.

[0628] (감도 평가)

[0629] 얻어진 패턴의 단면 형상을 주사형 전자현미경[(주)히타치 세이사쿠쇼 제 S-9220]을 사용해서 관찰했다. 100nm 라인(라인:스페이스=1:1)을 해상할 때의 최소 조사 에너지를 감도라고 했다.

[0630] (해상력 평가)

[0631] 상기 감도를 나타내는 조사량에 있어서의 한계 해상력(라인과 스페이스가 분리 해상되는 최소폭)을 해상력이라 했다.

[0632] (패턴 형상 평가)

[0633] 상기 감도를 나타내는 조사량에 있어서의 100nm 라인 패턴의 단면 형상을 주사형 전자현미경[(주)히타치 세이사쿠쇼 제 S-4300]을 사용해서 관찰하고, 직사각형, T-top, 테이퍼의 3단계 평가를 행하였다.

[0634] (LER 평가)

[0635] 상기 감도를 나타내는 조사량에 있어서의 100nm 라인 패턴의 길이방향 50 μ m에 있어서의 임의의 30점에 대해서 주사형 전자현미경[(주)히타치 세이사쿠쇼 제 S-9220]을 사용해서 엣지가 있어야 할 기준선으로부터의 거리를 측정하고, 표준편차를 구하여 3 σ 을 산출했다.

(표 4)

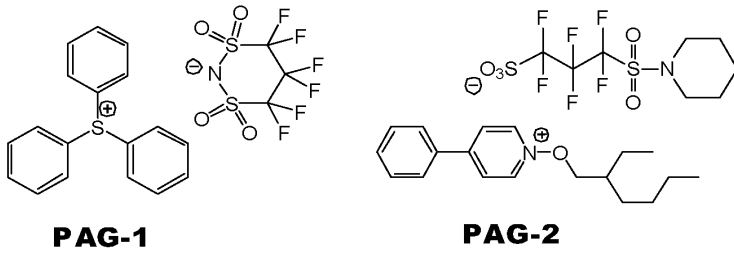
예	수지(P)	농도	산발생체	농도	염기성 화합물	농도	유기용제	질량비	계면활성제	농도	전체 고형분 농도	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상력 (nm)	패턴 영상	LER (nm)
실시예 1	P-1	98.44	없음		TPI	1.51	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	28.8	50	직사각형	2.8
실시예 2	P-1	98.44	없음		TBAH	1.51	S1/S2	30/70	W-4	0.05	4.0	29	50	직사각형	2.7
실시예 3	P-1/P-15	98.27	없음		TOA	1.68	S1/S2/S3	30/60/10	W-1	0.05	4.0	30.1	55	직사각형	3.3
실시예 4	P-2	98.25	없음		TPI	1.70	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	29.1	50	직사각형	2.8
실시예 5	P-2	98.25	없음		TOA	1.70	S1/S2	20/80	W-1	0.05	4.0	28.9	50	직사각형	2.7
실시예 6	P-3	98.30	없음		TPI	1.45	S1/S2	40/60	W-3	0.05	4.0	32.1	50	직사각형	3.1
실시예 7	P-3	97.00	PAG1	1.5	TPI	1.45	S1/S2	30/70	W-1	0.05	4.0	29.9	50	직사각형	3.0
실시예 8	P-4	98.51	없음		TPI	1.44	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	31.9	50	직사각형	3.1
실시예 9	P-4	98.51	없음		TBAH	1.44	S1/S2	30/70	W-2	0.05	4.0	31.6	50	직사각형	3.0
실시예 10	P-5	98.29	없음		TPI	1.66	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	30.2	55	직사각형	3.2
실시예 11	P-6	98.40	없음		TPI	1.55	S1/S2/S3	30/60/10	W-3	0.05	4.0	30.4	60	직사각형	3.5
실시예 12	P-7	98.47	없음		TPI	1.48	S1/S2	20/80	W-1	0.05	4.0	28.5	55	직사각형	3.2
실시예 13	P-8	98.23	없음		TBAH	1.72	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	30.3	55	직사각형	3.3
실시예 14	P-9	98.47	없음		TPI	1.48	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	30.7	50	직사각형	3.1
실시예 15	P-9	96.97	PAG2	1.5	TBAH	1.48	S1/S2	40/60	W-4	0.05	4.0	29.8	50	직사각형	3.0
실시예 16	P-10	98.45	없음		TPI	1.50	S1/S2	40/60	W-3	0.05	4.0	30.5	55	직사각형	3.2
실시예 17	P-11	98.39	없음		TPI	1.56	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	30.4	55	직사각형	3.2
실시예 18	P-12	98.37	없음		TOA	1.58	S1/S2	30/70	W-1	0.05	4.0	30.1	55	직사각형	3.3
실시예 19	P-13	98.44	없음		TPI	1.51	S1/S2	40/60	W-3	0.05	4.0	30.3	55	직사각형	3.2
실시예 20	P-14	98.56	없음		TPI	1.39	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	33.3	60	직사각형	3.6
실시예 21	P-15	98.35	없음		TPI	1.60	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	30.1	55	직사각형	3.2
실시예 22	P-16	98.44	없음		TPI	1.51	S1/S2/S3	30/60/10	W-2	0.05	4.0	30.4	60	직사각형	3.5
실시예 23	P-17	98.39	없음		TOA	1.56	S1/S2	30/70	W-3	0.05	4.0	30	55	직사각형	3.3
실시예 24	P-18	98.40	없음		TPI	1.55	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	30.4	55	직사각형	3.3
실시예 25	P-19	98.29	없음		TPI	1.66	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	35.1	60	직사각형	3.9
실시예 26	P-20	98.31	없음		TPI	1.64	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	30.2	55	직사각형	3.2
실시예 27	P-20	98.31	없음		TBAH	1.64	S1/S2	20/80	W-1	0.05	4.0	30.3	55	직사각형	3.1
실시예 28	P-21	98.32	없음		TPI	1.63	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	29.8	60	직사각형	3.5
실시예 29	P-23	98.40	없음		TPI	1.55	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	29.7	50	직사각형	2.7
실시예 30	P-24	98.30	없음		TPI	1.65	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	30.2	55	직사각형	2.7
실시예 31	P-25	98.34	없음		TPI	1.61	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	29.9	55	직사각형	3.1
실시예 32	P-26	99.47	없음		TPI	0.48	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	30.2	55	직사각형	3.2
비교예 1	P-22	98.91	없음		TPI	1.04	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	42.1	65	T-top	4.8
비교예 2	P-22	99.23	없음		TPI	0.72	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	31.1	75	T-top	6.2

(표 5)

예	수지(P)	농도	산발생체	농도	염기성 화합물	농도	유기용제	질량비	계면활성제	농도	전체 고형분 농도	감도 (mJ/cm^2)	패턴 해상도
실시예 33	P-1	98.44	없음		TPI	1.51	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	11.5	직사각형
실시예 34	P-2	98.25	없음		TPI	1.70	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	11.7	직사각형
실시예 35	P-4	98.51	없음		TPI	1.44	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	12.8	직사각형
실시예 36	P-9	98.47	없음		TPI	1.48	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	12.3	직사각형
실시예 37	P-15	98.35	없음		TPI	1.60	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	12.0	직사각형
실시예 38	P-20	98.31	없음		TBAH	1.64	S1/S2	60/40	W-3	0.05	4.0	12.2	직사각형
실시예 38	P-23	98.40	없음		TPI	1.55	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	11.4	직사각형
실시예 38	P-26	98.47	없음		TPI	1.48	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	11.9	직사각형
비교예 3	P-22	98.91	없음		TPI	1.04	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	16.8	직사각형

또한, 표 중에 나타난 약호는 이하와 같다.

[0641] [광산발생제]



[0642]

[0643] [염기성 화합물]

[0644] TBAH : 테트라부틸암모늄히드록시드

[0645] TOA : 트리(n-옥틸)아민

[0646] TPI : 트리페닐이미다졸

[0647] [계면활성제]

[0648] W-1 : 메가팩 F176[다이니폰 잉크 카가쿠 고교(주) 제](불소계)

[0649] W-2 : 메가팩 R08[다이니폰 잉크 카가쿠 고교(주) 제](불소 및 규소계)

[0650] W-3 : 폴리실록산 폴리머 KP-341[신에츠 카가쿠 고교(주) 제](규소계)

[0651] W-4 : PF6320(OMNOVA사 제)(불소계)

[0652] [용제]

[0653] S1 : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA; 1-메톡시-2-아세톡시프로판)

[0654] S2 : 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME; 1-메톡시-2-프로판올)

[0655] S3 : 락트산 에틸.

[0656] 상기 표에 기재된 결과로부터, 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 EB 노광에 있어서 고감도, 고해상성, 양호한 패턴 형상, 양호한 라인 엣지 러프니스를 동시에 만족시키는 것이 명확하다.

[0657] 또한, 본 발명의 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은 EUV 노광에 있어서도 고감도 및 양호한 패턴 형상을 동시에 만족시키는 것이 명확하다.