



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0011575
(43) 공개일자 2011년02월08일

(51) Int. Cl.
C07C 309/19 (2006.01) C07C 309/24 (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0072213
(22) 출원일자 2010년07월27일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2009-174792 2009년07월27일 일본(JP)

(71) 출원인
스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2초메 27-1
(72) 발명자
이치카와 고지
일본 오사카후 도요나카시 소네히가시노쵸
2-10-6-405
요시다 이사오
일본 오사카후 이케다시 아사히가오카 1-1-4
야마구치 사토시
일본 오사카후 가와치나가노시 닛토쵸 1-17
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 화학 증폭형 레지스트 조성물 및 그것에 사용되는 염

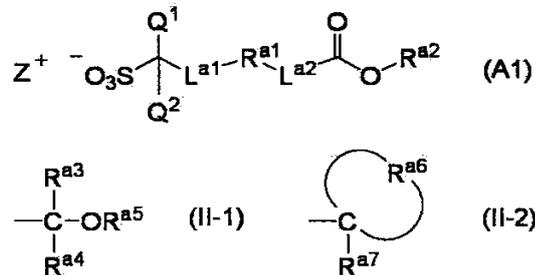
(57) 요약

과제

해상도 및 마스크 에러 인핸스먼트 팩터가 우수한 화학 증폭형 레지스트 조성물을 제공하는 것.

해결 수단

식 (A1) 로 나타내는 염을 산발생제로서 레지스트 조성물에 사용하면, 상기 목적을 달성할 수 있다.



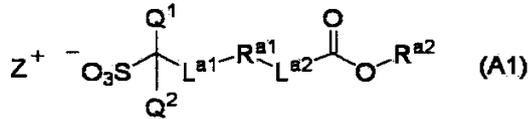
[식 (A1) 중, Z⁺ 는 유기 카티온을 나타낸다. Q¹ 및 Q² 는 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. R^{a1} 은 2 개의 고리형의 지방족 탄화수소기 등을 나타낸다. R^{a2} 는 식 (II-1) 또는 식 (II-2) 로 나타내는 탈리기이다. 식 (II-1) 및 식 (II-2) 중, R^{a3} 및 R^{a4} 는 수소 원자 또는 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R^{a5} 는 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R^{a6} 은 2 개의 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R^{a7} 은 지방족 탄화수소기를 나타낸다]

특허청구의 범위

청구항 1

식 (A1) 로 나타내는 염.

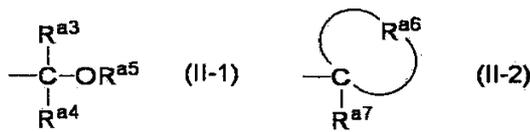
[화학식 1]



[식 (A1) 중, Z^+ 는 유기 카티온을 나타낸다. Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. $L^{\text{a}1}$ 은 $-(CH_2)_{m1}-$ 을 나타내고 ; $m1$ 은 1 ~ 6 의 정수를 나타내고 ; 상기 $-(CH_2)_{m1}-$ 의 메틸렌기는 산소 원자 (-O-) 또는 카르보닐기 (-CO-) 로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 $-(CH_2)_{m1}-$ 의 수소 원자는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-4} 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다.

$L^{\text{a}2}$ 는 단결합, $-O-(CH_2)_{L1}-$ 또는 $-CO-O-(CH_2)_{L1}-$ 을 나타내고 ; $L1$ 은 1 ~ 6 의 정수를 나타내고 ; 상기 $-(CH_2)_{L1}-$ 의 메틸렌기는 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 $-(CH_2)_{L1}-$ 의 수소 원자는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-4} 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다. $R^{\text{a}1}$ 은 2 개의 고리형 C_{4-36} 지방족 탄화수소기 또는 2 개의 C_{6-18} 방향족 탄화수소기를 나타내고 ; 상기 2 개의 고리형의 지방족 탄화수소기 또는 상기 방향족 탄화수소기의 수소 원자는 할로젠 원자, 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기, C_{7-21} 아르알킬기, 글리시독시기, 혹은 C_{2-4} 아실기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 2 개의 고리형의 지방족 탄화수소기의 수소 원자는 C_{6-20} 방향족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 지방족 탄화수소기, 혹은 상기 아르알킬기의 메틸렌기는 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환되어 있어도 된다. $R^{\text{a}2}$ 는 식 (II-1) 또는 식 (II-2) 로 나타내는 탈리기이다]

[화학식 2]



[식 (II-1) 중, $R^{\text{a}3}$ 및 $R^{\text{a}4}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기를 나타낸다. $R^{\text{a}5}$ 는 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-24} 지방족 탄화수소기를 나타낸다.

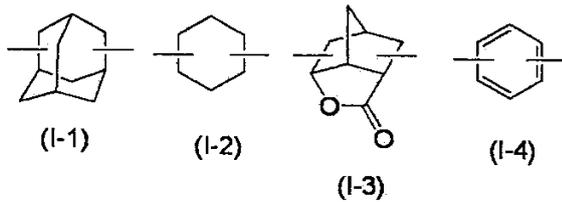
식 (II-2) 중, $R^{\text{a}6}$ 은 2 개의 C_{2-24} 지방족 탄화수소기를 나타낸다. $R^{\text{a}7}$ 은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기를 나타낸다]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

$R^{\text{a}1}$ 이 식 (I-1), 식 (I-2), 식 (I-3) 또는 식 (I-4) 중 어느 하나로 나타내는 염.

[화학식 3]



청구항 3

제 1 항에 있어서,

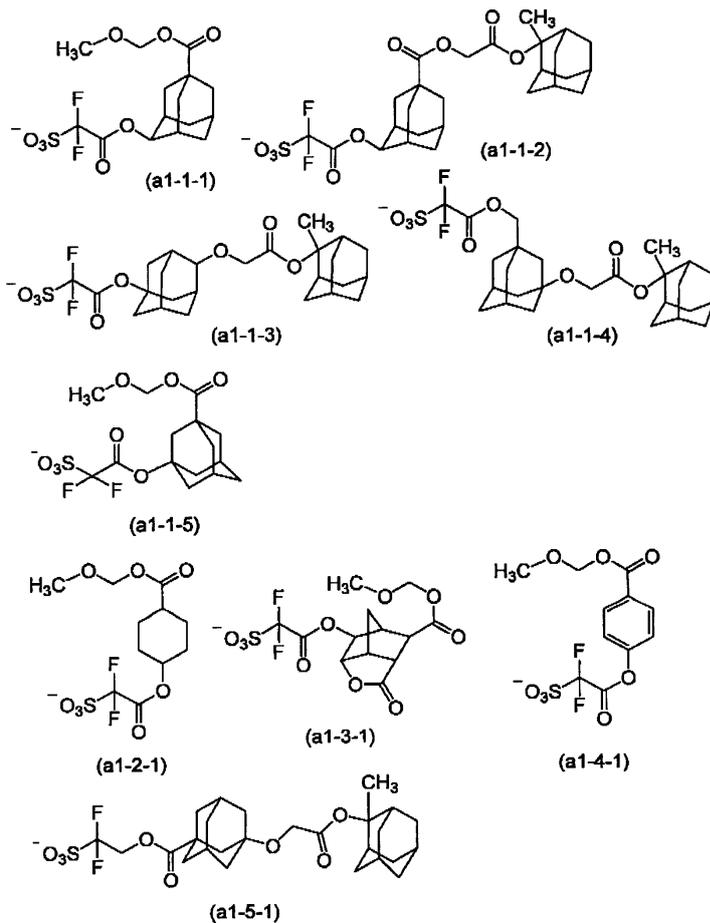
L^{a1} 이 $-CO-O-$ 또는 $-CO-O-(CH_2)_{k1}-$ 이고, $k1$ 이 1 ~ 4 의 정수인 염.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

식 (a1-1-1), 식 (a1-1-2), 식 (a1-1-3), 식 (a1-1-4), 식 (a1-1-5), 식 (a1-2-1), 식 (a1-3-1), 식 (a1-4-1) 또는 식 (a1-5-1) 로 나타내는 아니온을 포함하는 염.

[화학식 4]

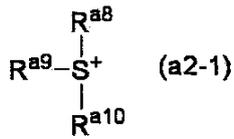


청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

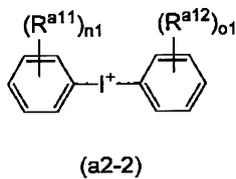
Z^+ 가 식 (a2-1) 또는 식 (a2-2) 로 나타내는 염.

[화학식 5]



[식 (a2-1) 중, $\text{R}^{\text{a}8} \sim \text{R}^{\text{a}10}$ 은 각각 독립적으로 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-30} 지방족 탄화수소기, 혹은 C_{6-18} 방향족 탄화수소기를 나타내고 ; 상기 지방족 탄화수소기 또는 상기 방향족 탄화수소기의 수소 원자는 할로겐 원자, 하이드록시기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기, 글리시독시기 혹은 C_{2-4} 아실기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 지방족 탄화수소기의 수소 원자는 C_{6-18} 방향족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 방향족 탄화수소기는 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-36} 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다]

[화학식 6]



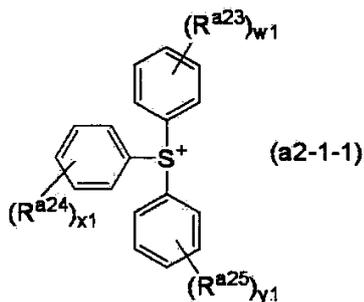
[식 (a2-2) 중, $\text{R}^{\text{a}11}$ 및 $\text{R}^{\text{a}12}$ 는 각각 독립적으로 하이드록시기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기, 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기를 나타내고, $\text{n}1$ 및 $\text{o}1$ 은 각각 독립적으로 0 또는 1 을 나타낸다. 단 $\text{n}1$ 또는 $\text{o}1$ 이 0 이라는 것은, 각각의 치환기가 존재하지 않는 것을 의미한다]

청구항 6

제 5 항에 있어서,

Z^+ 가 식 (a2-1-1) 로 나타내는 염.

[화학식 7]



[식 (a2-1-1) 중, $\text{R}^{\text{a}23} \sim \text{R}^{\text{a}25}$ 는 각각 독립적으로 하이드록시기, 할로겐 원자, 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-36} 지방족 탄화수소기, 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기를 나타내고 ; 상기 지방족 탄화수소기의 수소 원자는, 할로겐 원자, 하이드록시기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기, C_{6-12} 방향족 탄화수소기, 글리시독시기 혹은 C_{2-4} 아실기로 치환되어 있어도 되고 ; $\text{w}1 \sim \text{y}1$ 은 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. 단 $\text{w}1 \sim \text{y}1$ 중 어느 하나가 0 이라는 것은, 각각 $\text{R}^{\text{a}23} \sim \text{R}^{\text{a}25}$ 중 어느 하나가 존재하지 않는 것을 의미하며, $\text{w}1 \sim \text{y}1$ 중 어느 하나가 2 이상일 때, 각각 복수의 $\text{R}^{\text{a}23} \sim \text{R}^{\text{a}25}$ 중 어느 하나는 서로 동일 해도 되고 상이해도 된다]

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 염을 함유하는 산발생제.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 염 및 산의 작용에 의해 알칼리 가용이 되는 수지를 함유하는 레지스트 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
 추가로 염기성 화합물을 함유하는 레지스트 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 화학 증폭형 레지스트 조성물 및 그것에 사용되는 염에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체 분야에서는 추가적인 미세 가공이 끊임없이 요구되고 있어, 포토레지스트의 노광 광원의 단파장화가 진행되고 있다. 그러나 단파장화는 노광 강도의 저하를 초래한다. 이 문제를 해소하기 위해, 산발생제를 이용한 화학 증폭형 레지스트 조성물이 개발되었다. 광 조사에 의해 산발생제로부터 발생한 산이 촉매로서 작용함으로써 가용화 반응 (포지티브형의 경우) 및 경화 반응 (네거티브형의 경우) 이 촉진되기 때문에, 화학 증폭형 레지스트 조성물은 고감도를 실현할 수 있다. 이와 같은 산발생제로서, 예를 들어 트리페닐술포늄 1-아다만틸메톡시카르보닐디플루오로메탄술포네이트 등이 알려져 있다 (특허문헌 1 의 실시예).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2004-4561호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 화학 증폭형 레지스트 조성물에는, 높은 해상도 및 양호한 마스크 에러 인헨스먼트 팩터가 요구된다. 본 발명은 이와 같은 사정에 주목하여 이루어진 것으로서, 그 목적은 해상도 및 마스크 에러 인헨스먼트 팩터가 우수한 화학 증폭형 레지스트 조성물을 제공하는 것에 있다.

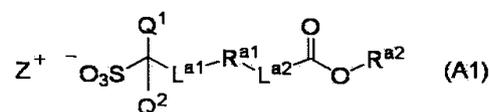
과제의 해결 수단

[0005] 본 발명자들이 예의 검토를 거듭한 결과, 신규한 염을 산발생제로서 레지스트 조성물에서 사용하면, 상기 목적을 달성할 수 있음을 알아냈다.

[0006] 본 발명은 이하의 발명을 포함한다.

[0007] [1] 식 (A1) 로 나타내는 염.

[0008] [화학식 1]

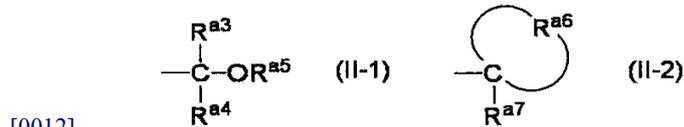


[0009]

[0010] [식 (A1) 중, Z^+ 는 유기 카티온을 나타낸다. Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. L^{a1} 은 $-(CH_2)_{m1}-$ 을 나타내고 ; $m1$ 은 1 ~ 6 의 정수를 나타내고 ; 상기 $-(CH_2)_{m1}-$ 의 메틸렌기는 산소 원자 (-O-) 또는 카르보닐기 (-CO-) 로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 $-(CH_2)_{m1}-$ 의 수소 원자는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-4} 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다.

L^{a2} 는 단결합, $-O-(CH_2)_{L1}-$ 또는 $-CO-O-(CH_2)_{L1}-$ 을 나타내고 ; $L1$ 은 1 ~ 6 의 정수를 나타내고 ; 상기 $-(CH_2)_{L1}-$ 의 메틸렌기는 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 $-(CH_2)_{L1}-$ 의 수소 원자는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-4} 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다. R^{a1} 은 2 개의 고리형 C_{4-36} 지방족 탄화수소기 또는 2 개의 C_{6-18} 방향족 탄화수소기를 나타내고 ; 상기 2 개의 고리형의 지방족 탄화수소기 또는 상기 방향족 탄화수소기의 수소 원자는 할로겐 원자, 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기, C_{7-21} 아릴알킬기, 글리시독시기, 혹은 C_{2-4} 아실기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 2 개의 고리형의 지방족 탄화수소기의 수소 원자는 C_{6-20} 방향족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 지방족 탄화수소기, 혹은 상기 아릴알킬기의 메틸렌기는 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환되어 있어도 된다. R^{a2} 는 식 (II-1) 또는 식 (II-2) 로 나타내는 탈리기이다]

[0011] [화학식 2]

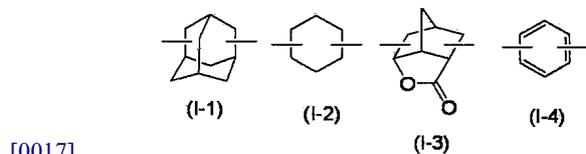


[0013] [식 (II-1) 중, R^{a3} 및 R^{a4} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R^{a5} 는 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-24} 지방족 탄화수소기를 나타낸다.

[0014] 식 (II-2) 중, R^{a6} 은 2 개의 C_{2-24} 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R^{a7} 은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기를 나타낸다]

[0015] [2] R^{a1} 이 식 (I-1), 식 (I-2), 식 (I-3) 또는 식 (I-4) 중 어느 하나로 나타내는 [1] 에 기재된 염.

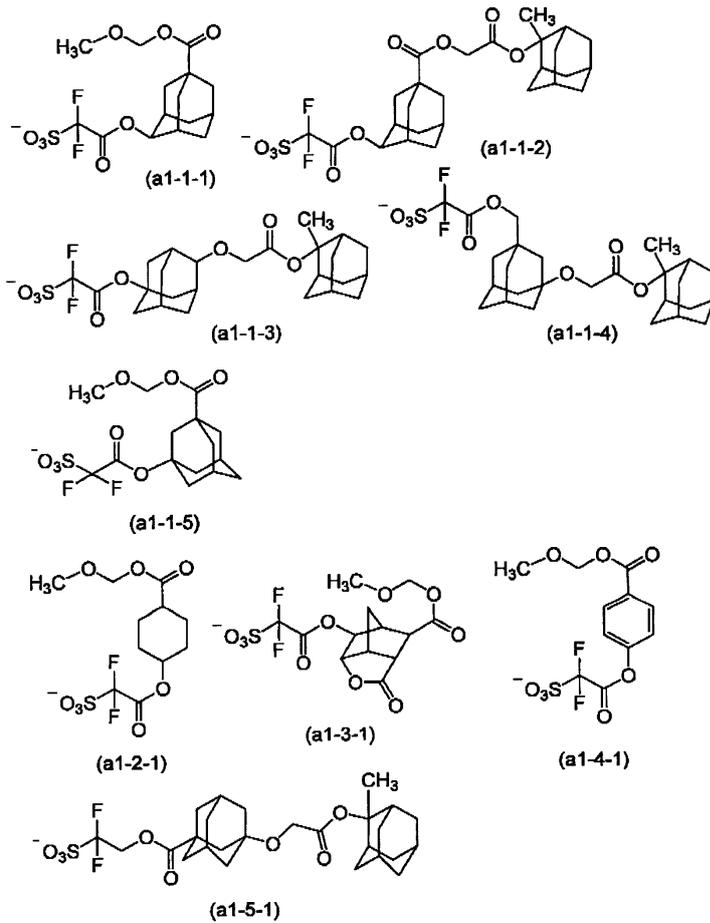
[0016] [화학식 3]



[0018] [3] L^{a1} 이 $-CO-O-$ 또는 $-CO-O-(CH_2)_{k1}-$ 이고, $k1$ 이 1 ~ 4 의 정수인 [1] 또는 [2] 에 기재된 염.

[0019] [4] 식 (a1-1-1), 식 (a1-1-2), 식 (a1-1-3), 식 (a1-1-4), 식 (a1-1-5), 식 (a1-2-1), 식 (a1-3-1), 식 (a1-4-1) 또는 식 (a1-5-1) 로 나타내는 아니온을 포함하는 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 염.

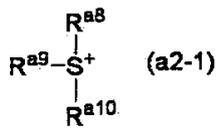
[0020] [화학식 4]



[0021]

[0022] [5] Z⁺ 가 식 (a2-1) 또는 식 (a2-2) 로 나타내는 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 염.

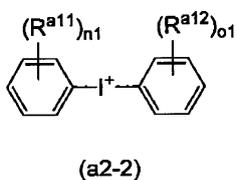
[0023] [화학식 5]



[0024]

[0025] [식 (a2-1) 중, R^{a8} ~ R^{a10} 은 각각 독립적으로 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C₁₋₃₀ 지방족 탄화수소기, 혹은 C₆₋₁₈ 방향족 탄화수소기를 나타내고 ; 상기 지방족 탄화수소기 또는 상기 방향족 탄화수소기의 수소 원자는 할로젠 원자, 하이드록시기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C₁₋₁₂ 알콕시기, 글리시톡시기 혹은 C₂₋₄ 아실기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 지방족 탄화수소기의 수소 원자는 C₆₋₁₈ 방향족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 방향족 탄화수소기는 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C₁₋₃₆ 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다]

[0026] [화학식 6]

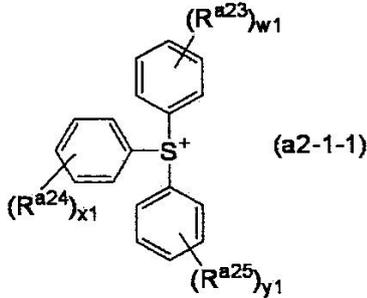


[0027]

[0028] [식 (a2-2) 중, R^{a11} 및 R^{a12} 는 각각 독립적으로 하이드록시기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기, 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기를 나타내고, $n1$ 및 $o1$ 은 각각 독립적으로 0 또는 1 을 나타낸다. 단 $n1$ 또는 $o1$ 이 0 이라는 것은, 각각의 치환기가 존재하지 않는 것을 의미한다]

[0029] [6] Z^+ 가 식 (a2-1-1) 로 나타내는 [5] 에 기재된 염.

[0030] [화학식 7]



[0031]

[0032] [식 (a2-1-1) 중, $R^{a23} \sim R^{a25}$ 는 각각 독립적으로 하이드록시기, 할로젠 원자, 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-36} 지방족 탄화수소기, 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기를 나타내고 ; 상기 지방족 탄화수소기의 수소 원자는 할로젠 원자, 하이드록시기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기, C_{6-12} 방향족 탄화수소기, 글리시독시기 혹은 C_{2-4} 아실기로 치환되어 있어도 되고 ; $w1 \sim y1$ 은 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. 단 $w1 \sim y1$ 중 어느 하나가 0 이라는 것은, 각각 $R^{a23} \sim R^{a25}$ 중 어느 하나가 존재하지 않는 것을 의미하며, $w1 \sim y1$ 중 어느 하나가 2 이상일 때, 각각 복수의 $R^{a23} \sim R^{a25}$ 중 어느 하나는 서로 동일 해도 되고 상이해도 된다]

[0033] [7] [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 염을 함유하는 산발생제.

[0034] [8] [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 염 및 산의 작용에 의해 알칼리 가용이 되는 수지를 함유하는 레지스트 조성물.

[0035] [9] 추가로 염기성 화합물을 함유하는 [8] 에 기재된 레지스트 조성물.

발명의 효과

[0036] 식 (A1) 로 나타내는 염을 사용하면, 화학 증폭형 레지스트 조성물의 해상도 및 마스크 에러 인핸스먼트 팩터를, 종래의 것보다 더욱 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

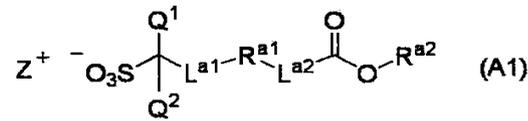
[0037] <염 (A1)>

[0038] 본 발명의 식 (A1) 로 나타내는 염에 대해 설명한다. 또한, 본 명세서에서는, 식 (A1) 로 나타내는 염을 「염 (A1)」 이라고 약칭하는 경우가 있다. 그 밖의 화학식으로 나타내는 염, 화합물, 모노머 및 기도, 동일하게 약칭하는 경우가 있다. 또한, 본 명세서의 화학식은 입체 이성도 포함한다. 본 명세서에 있어서 「 C_{x-y} 지방족 탄화수소기」란, 탄소수가 x 이상 y 이하인 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 단 이 탄소수에는, 지방족 탄화수소기가 갖는 치환기 (예를 들어 방향족 탄화수소기 또는 아실기 등) 의 탄소수는 포함되지 않는다. 지방족 탄화수소기 이외의 기의 「 C_{x-y} 」도 동일한 의미를 갖는다. 또 본 명세서에 있어서 「메틸렌기가 산소 원자 등으로 치환되어 있는 지방족 탄화수소기」 등이란, 「외관상, 지방족 탄화수소기의 메틸렌기가 산소 원자 등으로 치환된 것으로 간주되는 기」를 의미하며, 「실제상, 지방족 탄화수소기를 합성한 후, 메틸렌기를 산소 원자 등으로 치환시켜 얻어지는 기」 등을 의미하지 않는다. 「수소 원자가 치환식 탄화수소기 등으로 치환되어 있는 지방족 탄화수소기」 등의 표현도 동일한 의미를 갖는다.

[0039] 본 발명의 염 (A1) 은 지방족 탄화수소의 고리 또는 방향 고리 (R^{a1}) 상의 치환기 말단에 R^{a2} 로 보호된 카르복

시기 (-COOR^{a2}) 를 갖는다. 이 보호된 카르복시기, 산과 접촉하면 R^{a2} 가 탈리되어, 유리 카르복시기 (-COOH) 를 형성한다. 이와 같은 본 발명의 염 (A1) 을 산발생제로서 화학 증폭형 레지스트 조성물에 사용하면, 레지스트막의 노광부에서는, 수지 뿐만 아니라, 산발생제의 알칼리 용해성도 향상된다. 그 때문에 노광부에서는, 기판 부근의 레지스트막 하부까지 용해성이 증가하여 현상에서의 레지스트막의 빠짐성이 향상되고, 레지스트 패턴의 스퀴어 형상이 개선된다. 그 결과, 레지스트 조성물의 해상도 및 마스크 에러 인핸스먼트 팩터가 향상된다. 이하, 염 (A1) 의 구조, 즉 식 (A1) 에 대해 순서대로 설명한다.

[0040] [화학식 8]



[0041]

[0042] 식 (A1) 중, Q¹ 및 Q² 는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 C₁₋₆ 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. Q¹ 및 Q² 의 C₁₋₆ 퍼플루오로알킬기로는, 예를 들어 퍼플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로이소프로필기, 퍼플루오로-n-부틸기, 퍼플루오로-sec-부틸기, 퍼플루오로-tert-부틸기, 퍼플루오로-n-펜틸기, 퍼플루오로-n-헥실기 등을 들 수 있다. Q¹ 및 Q² 로는, 퍼플루오로메틸기 및 불소 원자가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다.

[0043] 식 (A1) 중, L^{a1} 은 -(CH₂)_{m1}- 이고, m1 은 1 ~ 6 의 정수이다. L^{a1} 의 메틸렌 사슬은 측사슬로서 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C₁₋₄ 지방족 탄화수소기를 갖고 있어도 된다. 또 L^{a1} 은 메틸렌기가 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환된 것이어도 된다. 결합 방향을 나타내기 위해 R^{a1} 도 기재하여 설명하면, L^{a1} 은 바람직하게는 -CO-O-R^{a1}, 또는 -CO-O-(CH₂)_{k1}-R^{a1} 이고 (상기 식 중, k1 은 1 ~ 4 의 정수, 바람직하게는 1 또는 2 를 나타낸다), 보다 바람직하게는 -CO-O-R^{a1} 이다.

[0044] 식 (A1) 중 L^{a2} 는 결합 방향을 나타내기 위해 R^{a1} 도 기재하여 설명하면, 단결합, R^{a1}-O-(CH₂)_{L1}- 또는 R^{a1}-CO-O-(CH₂)_{L1}- 이고, L1 은 1 ~ 6 의 정수이다. L^{a1} 에 포함되는 메틸렌 사슬은 측사슬로서 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C₁₋₄ 지방족 탄화수소기를 갖고 있어도 된다. 또 L^{a1} 에 포함되는 메틸렌기는 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환되어 있어도 된다. L^{a2} 는 바람직하게는 단결합 또는 R^{a1}-O-(CH₂)_{j1}- (상기 식 중 j1 은 1 또는 2 를 나타낸다) 이고, 보다 바람직하게는 단결합이다.

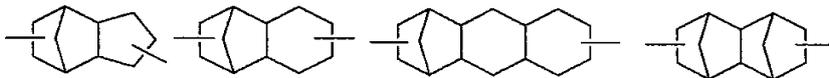
[0045] 식 (A1) 중, R^{a1} 은 2 개의 고리형 C₄₋₃₆ 지방족 탄화수소기 또는 2 개의 C₆₋₁₈ 방향족 탄화수소기, 바람직하게는 2 개의 고리형 C₄₋₃₆ 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R^{a1} 의 고리형의 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기는 치환기로서 할로젠 원자, 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C₁₋₁₂ 지방족 탄화수소기, C₆₋₂₀ 방향족 탄화수소기, C₇₋₂₁ 아르알킬기, 글리시독시기, 혹은 C₂₋₄ 아실기를 갖고 있어도 된다. 또 R^{a1} 중에 포함되는 메틸렌기는 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환되어 있어도 된다.

[0046] R^{a1} 의 치환기인 할로젠 원자로는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자 및 염소 원자가 바람직하다. 치환기로서의 지방족 탄화수소기는 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기 및 도데실기 등의 사슬형 지방족 탄화수소기 ; 그리고 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 및 이소보르닐기 등의 고리형의 지방족 탄화수소기를 들 수 있다. 치환기로서의 방향족 탄화수소기는 예를 들어 페닐기, 비페닐틸기, 나프틸기 등이다. 치환기로서의 아르알킬기는 예를 들어 벤질기, 페네틸기, 페닐프로필기, 트리틸기, 나프틸 메틸기, 나프틸에틸기 등이다. 치환기로서의 아실기는 예를 들어 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기 등이다.

R^{a1} 이 복수의 치환기를 갖는 경우, 그것들은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0047] R^{a1} 의 고리형의 지방족 탄화수소기는 단고리형 또는 다고리형 중 어느 것이어도 된다. 단고리형의 지방족 탄화수소기로는, 시클로알칸디일기 (예를 들어 시클로펜탄디일기, 시클로헥산디일기, 시클로헵탄디일기, 시클로옥탄디일기) 나 시클로알켄디일기 (예를 들어 시클로펜텐디일기, 시클로헥센디일기, 시클로헵텐디일기, 시클로옥텐디일기) 등을 들 수 있다. 다고리형의 지방족 탄화수소기로는, 축합 방향족 탄화수소기를 수소화시켜 얻어지는 기 (예를 들어 하이드로나프탈렌디일기), 가교 고리형 탄화수소기 (예를 들어 아다만탄디일기, 노르보르난디일기, 노르보르넨디일기) 등을 들 수 있다. 또한 하기와 같은, 가교 고리 (예를 들어 노르보르난 고리) 와 단고리 (예를 들어 시클로헵탄 고리나 시클로헥산 고리) 또는 다고리 (예를 들어 데카하이드로나프탈렌 고리) 가 축합된 형상의 기, 혹은 가교 고리끼리가 축합된 형상의 기도 R^{a1} 의 고리형의 지방족 탄화수소기에 포함된다.

[0048] [화학식 9]



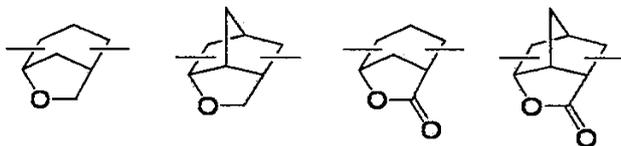
[0049]

[0050] R^{a1} 의 고리형의 지방족 탄화수소기에 포함되는 메틸렌기는 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환되어 있어도 된다.

메틸렌기가 산소 원자로 치환된 고리형의 지방족 탄화수소기 (즉 고리형 에테르의 기) 로는, 옥솔란디일기 (테트라하이드로푸란디일기), 옥산디일기 (테트라하이드로-2H-피란디일기), 옥세판디일기 등을 들 수 있다.

메틸렌기가 카르보닐기로 치환된 고리형의 지방족 탄화수소기로는, 시클로헥사논디일기, 옥소노르보르난디일기, 옥소아다만탄디일기 등을 들 수 있다. 이웃하는 2 개의 메틸렌기가, 산소 원자 및 카르보닐기로 치환된 고리형의 지방족 탄화수소기 (즉 락톤 고리의 기) 로는, 2-옥소테트라하이드로푸란디일기 (γ -부티로락톤디일기), 2-옥소테트라하이드로-2H-피란디일기 (δ -발레로락톤디일기), 2-옥소옥세판디일기 (ϵ -카프로락톤디일기) 등을 들 수 있다. 그 밖에, 메틸렌기가 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환된 고리형의 지방족 탄화수소기로서, 이하와 같은 축합 고리를 들 수 있다.

[0051] [화학식 10]

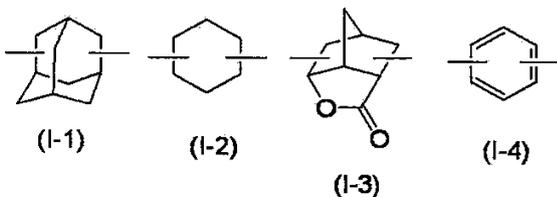


[0052]

[0053] R^{a1} 의 방향족 탄화수소기로는, 페닐렌기, 나프탈렌디일기, 페난트렌디일기, 안트라센디일기 등을 들 수 있다.

[0054] 상기 서술한 R^{a1} 중에서, 식 (I-1) 로 나타내는 아다만탄디일기, 식 (I-2) 로 나타내는 시클로헥산디일기, 식 (I-3) 으로 나타내는 5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]노난디일기, 및 식 (I-4) 로 나타내는 페닐렌기가 바람직하고, 아다만탄디일기 (I-1) 이 보다 바람직하다.

[0055] [화학식 11]



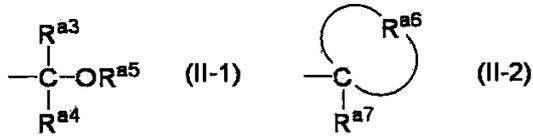
[0056]

[0057] L^{a1} 및 L^{a2} 의 순서대로 위치 번호를 할당하면, 기 (I-1) 은 바람직하게는 아다만탄-1,3-디일기, 아다만탄-1,4-디일기 또는 아다만탄-2,5-디일기이고, 보다 바람직하게는 아다만탄-2,5-디일기이다. 동일하게 L^{a1} 및 L^{a2} 의 순서대로 위치 번호를 할당하면, 기 (I-2) 는 바람직하게는 시클로헥산-1,4-디일기이고, 기 (I-3) 은 바람직하게는 5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-2,9-디일기이고, 기 (I-4) 는 바람직하게는 1,4-페닐렌기이

다.

[0058] 식 (A1) 중, R^{a2} 는 식 (II-1) 또는 식 (II-2) 로 나타내는 탈리기이다.

[0059] [화학식 12]



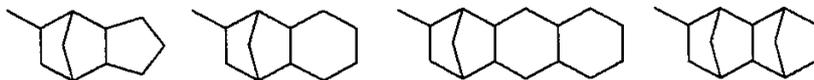
[0061] 식 (II-1) 중, R^{a3} 및 R^{a4} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R^{a3} 및 R^{a4} 의 지방족 탄화수소기의 탄소수 상한은 바람직하게는 6, 보다 바람직하게는 4 이다. R^{a3} 및 R^{a4} 는 각각 독립적으로 바람직하게는 수소 원자, 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-4} 지방족 탄화수소기 (메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기) 이고, 보다 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0062] 식 (II-1) 중, R^{a5} 는 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-24} 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R^{a5} 의 지방족 탄화수소기로는, R^{a1} 의 치환기로서 예시 한 것을 들 수 있다. R^{a5} 는 바람직하게는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기, 보다 바람직하게는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-4} 지방족 탄화수소기 (메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기) 이고, 더욱 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기이다.

[0063] 식 (II-2) 중, R^{a6} 은 2 개의 C_{2-24} 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 즉 R^{a6} 과 R^{a6} 이 결합하는 탄소 원자는 고리형의 C_{3-25} 지방족 탄화수소기를 형성한다. 이 R^{a6} 과 탄소 원자가 형성하는 고리형의 지방족 탄화수소기를, 이하, 「 R^{a6} 의 고리형의 지방족 탄화수소기」라고 약칭한다.

[0064] R^{a6} 의 고리형의 지방족 탄화수소기는 단고리형 또는 다고리형 중 어느 것이어도 된다. 단고리형의 지방족 탄화수소기에는, 시클로알킬기 (예를 들어 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기) 나 시클로알케닐기 (예를 들어 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 시클로옥테닐기) 등이 포함된다. 다고리형의 지방족 탄화수소기에는, 축합 방향족 탄화수소기를 수소화시켜 얻어지는 기 (예를 들어 하이드로나프틸기), 가교 고리형 탄화수소기 (예를 들어 아다만틸기, 노르보르닐기) 등이 포함된다. 가교 고리형 탄화수소기는 그 내부에 불포화 결합을 갖고 있어도 된다 (예를 들어 노르보르넨일기 등). 또한 하기와 같은, 가교 고리 (예를 들어 노르보르난 고리) 와 단고리 (예를 들어 시클로헵탄 고리나 시클로헥산 고리) 또는 다고리 (예를 들어 데카하이드로나프탈렌 고리) 가 축합된 형상의 기, 혹은 가교 고리끼리가 축합된 형상의 기도 고리형의 지방족 탄화수소기에 포함된다. R^{a6} 의 고리형의 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 아다만틸기 또는 시클로헥실기이다.

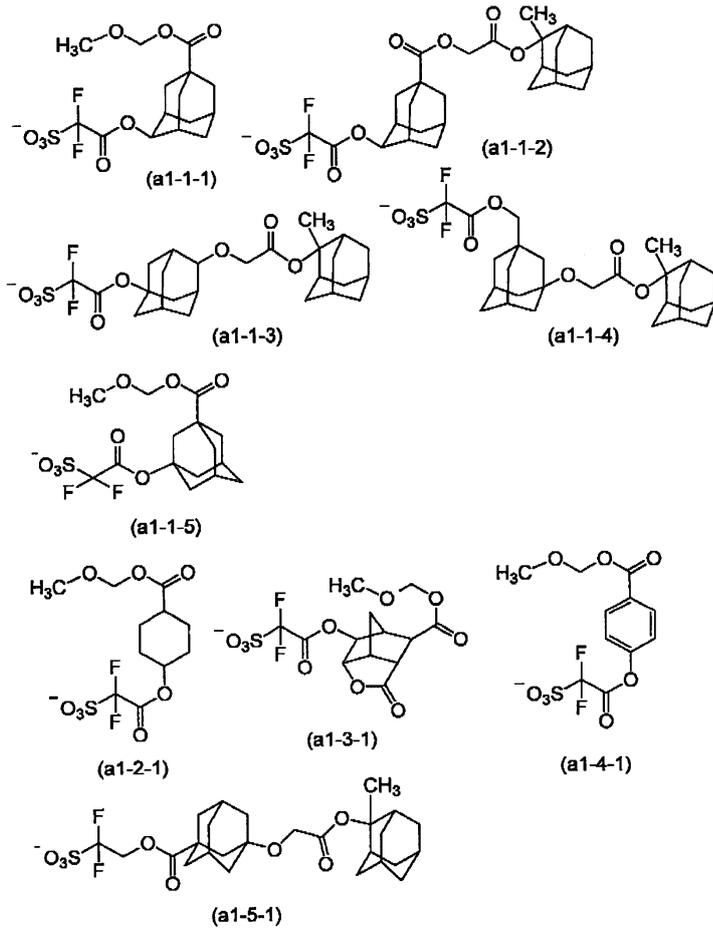
[0065] [화학식 13]



[0067] 식 (II-2) 중, R^{a7} 은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R^{a7} 의 탄소수 상한은 바람직하게는 6, 보다 바람직하게는 4 이다. R^{a7} 은 바람직하게는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-4} 지방족 탄화수소기 (메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기) 이고, 보다 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기이다.

[0068] 본 발명의 염 (A1) 은 바람직하게는 식 (a1-1-1), 식 (a1-1-2), 식 (a1-1-3), 식 (a1-1-4), 식 (a1-1-5), 식 (a1-2-1), 식 (a1-3-1), 식 (a1-4-1) 또는 식 (a1-5-1) 로 나타내는 아니온을 포함한다.

[0069] [화학식 14]



[0070]

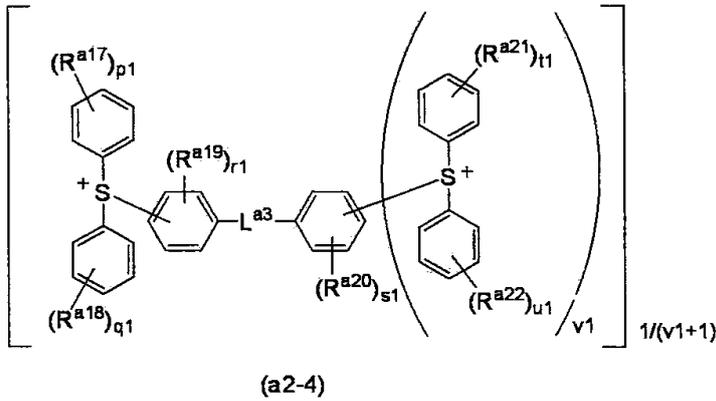
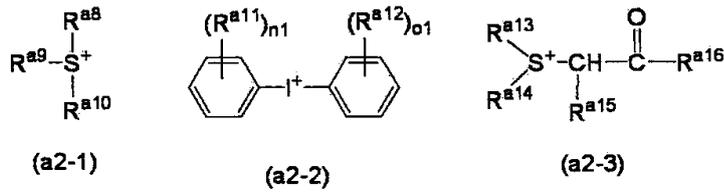
[0071]

다음으로 염 (A1) 에 포함되는 카티온 Z^+ 에 대해 설명한다. Z^+ 로는, 통상적인 산발생제에 포함되는 카티온, 예를 들어 술포늄 카티온, 요오드늄 카티온, 암모늄 카티온, 벤조티아졸륨 카티온, 포스포늄 카티온 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 술포늄 카티온 및 요오드늄 카티온이 바람직하고, 아릴술포늄 카티온이 보다 바람직하다.

[0072]

식 (A1) 중의 Z^+ 는 바람직하게는 식 (a2-1) ~ 식 (a2-4) 중 어느 하나로 나타낸다.

[0073] [화학식 15]



[0074]

[0075] 식 (a2-1) 중, $R^{a8} \sim R^{a10}$ 은 각각 독립적으로 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-30} 지방족 탄화수소기, 혹은 C_{6-18} 방향족 탄화수소기를 나타내고 ; 상기 지방족 탄화수소기 또는 상기 방향족 탄화수소기의 수소 원자는 할로겐 원자, 하이드록시기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기, 글리시톡시기 혹은 C_{2-4} 아실기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 지방족 탄화수소기의 수소 원자는 C_{6-18} 방향족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 방향족 탄화수소기는 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-36} 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다. 또한, 카티온 Z^+ 에 포함되는 지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 알콕시기 및 아실기의 구체예로는 상기 서술한 것을 들 수 있다.

[0076] 식 (a2-2) 중, R^{a11} 및 R^{a12} 는 각각 독립적으로 하이드록시기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 C_{1-12} 알킬기, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬기), 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기 (바람직하게는 C_{1-6} 알콕시기, 보다 바람직하게는 메톡시기 또는 에톡시기) 를 나타내고, $n1$ 및 $o1$ 은 각각 독립적으로 0 또는 1 을 나타낸다. 단 $n1$ 또는 $o1$ 이 0 이라는 것은, 각각의 치환기가 존재하지 않는 것을 의미한다.

[0077] 식 (a2-3) 중, R^{a13} 및 R^{a14} 는 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분지 사슬형 C_{1-12} 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 C_{1-12} 알킬기, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬기), 고리형의 C_{3-12} 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 C_{3-12} 시클로알킬기, 보다 바람직하게는 C_{3-6} 시클로알킬기, 더욱 바람직하게는 시클로헥실기 또는 시클로헥실기) 를 나타낸다.

R^{a15} 는 수소 원자, 직사슬형 또는 분지 사슬형 C_{1-12} 지방족 탄화수소기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자이다. R^{a16} 은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 C_{1-12} 알킬기, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬기), C_{3-12} 고리형의 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 C_{3-12} 시클로알킬기, 보다 바람직하게는 C_{3-6} 시클로알킬기), 혹은 C_{6-20} 방향족 탄화수소기 (바람직하게는 페닐기 또는 나프틸기) 를 나타낸다. 단 R^{a16} 의 방향족 탄화수소기는 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기, 하이드록시기, 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기 등으로 치환되어 있어도 된다.

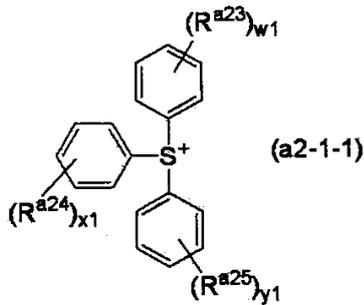
[0078] 식 (a2-3) 중, R^{a13} 과 R^{a14} , 및 R^{a15} 와 R^{a16} 은 서로 결합하여 3 원자 고리 ~ 12 원자 고리 (바람직하게는 3 원자 고리 ~ 6 원자 고리) 를 형성하고 있어도 되고, 이들 고리의 메틸렌기는 산소 원자 (-O-), 황 원자 (-S-), 카

르보닐기 (-CO-) 로 치환되어 있어도 된다. R^{a13} 및 R^{a14} 가 형성하는 고리로는, 예를 들어 티올란-1-움 고리 (테트라하이드로티오펜 고리), 티안-1-움 고리, 1,4-옥사티안-4-움 고리 등을 들 수 있다. R^{a15} 및 R^{a16} 이 형성하는 고리로는, 예를 들어 옥소시클로헥탄 고리, 옥소시클로헥산 고리, 옥소노르보르난 고리, 옥소아다만탄 고리 등을 들 수 있다.

[0079] 식 (a2-4) 중, $R^{a17} \sim R^{a22}$ 는 각각 독립적으로 하이드록시기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 C_{1-12} 알킬기, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬기, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기 또는 tert-부틸기), 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기 (바람직하게는 C_{1-6} 알콕시기, 보다 바람직하게는 메톡시기 또는 에톡시기) 를 나타낸다. L^{a3} 은 황 원자 또는 산소 원자를 나타낸다. $p1 \sim u1$ 은 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수를 나타내고, $v1$ 은 0 또는 1 을 나타낸다. 단 $p1 \sim v1$ 중 어느 하나가 0 이라는 것은, 각각의 치환기가 존재하지 않는 것을 의미하고, $p1 \sim u1$ 중 어느 하나가 2 일 때, 각각 복수의 $R^{a17} \sim R^{a22}$ 중 어느 하나는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0080] 카티온 (a2-1) ~ 카티온 (a2-4) 중에서도 카티온 (a2-1) 이 바람직하고, 식 (a2-1-1) 로 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0081] [화학식 16]

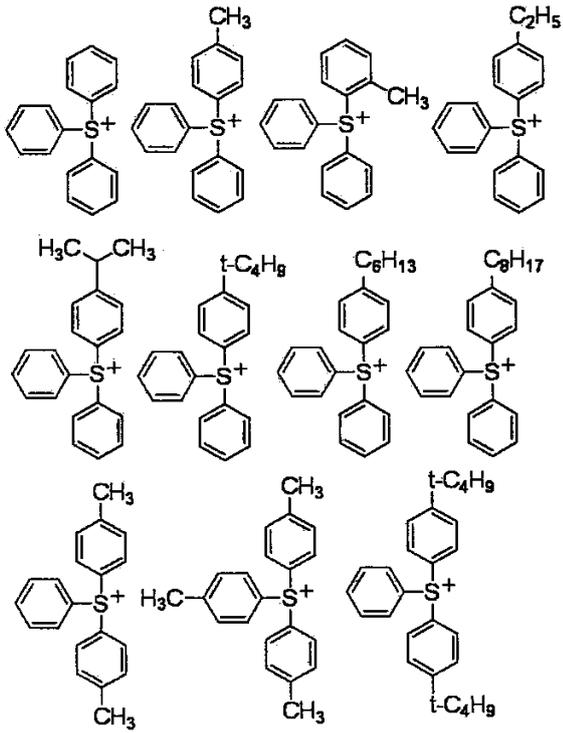


[0082]

[0083] 식 (a2-1-1) 중, $R^{a23} \sim R^{a25}$ 는 각각 독립적으로 하이드록시기, 할로젠 원자 (바람직하게는 불소 원자), 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-36} 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기, 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 (특히 이소프로필기), 부틸기 (특히 tert-부틸기), 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 또는 옥틸기), 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기 (바람직하게는 C_{1-6} 알콕시기) 를 나타낸다. $R^{a23} \sim R^{a25}$ 의 지방족 탄화수소기는 치환기로서 할로젠 원자, 하이드록시기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-12} 알콕시기, C_{6-12} 방향족 탄화수소기, 글리시독시기 혹은 C_{2-4} 아실기를 가져도 된다. $w1 \sim y1$ 은 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수 (바람직하게는 0 또는 1) 를 나타낸다. 단 $w1 \sim y1$ 중 어느 하나가 0 이라는 것은, 각각 $R^{a23} \sim R^{a25}$ 중 어느 하나가 존재하지 않는 것을 의미하고, $w1 \sim y1$ 중 어느 하나가 2 이상일 때, 각각 복수의 $R^{a23} \sim R^{a25}$ 중 어느 하나는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 카티온 (a2-1-1) 중에서도, 트리페닐술포늄 카티온, 트리스(p-톨릴)술포늄 카티온, 4-tert-부틸페닐디페닐술포늄 카티온이 바람직하다.

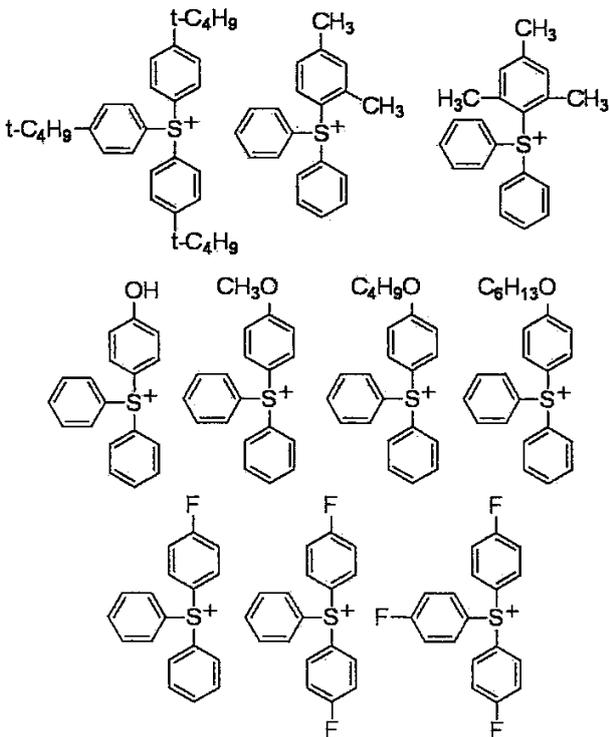
[0084] 다음으로 염 (A1) 에 포함되는 구체적인 카티온을 예시한다. 먼저 카티온 (a2-1-1) 의 구체예로는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0085] [화학식 17]



[0086]

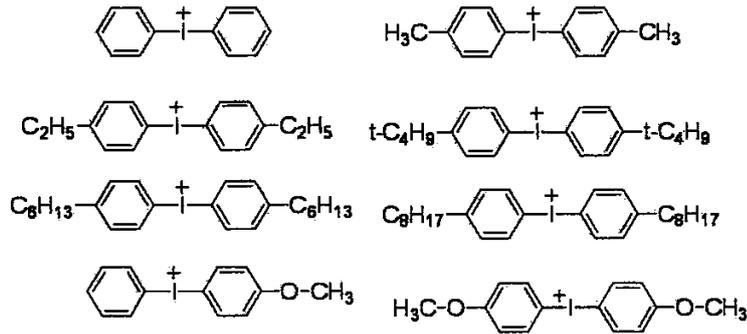
[0087] [화학식 18]



[0088]

[0089] 카티온 (a2-2) 의 구체예로는, 이하의 것을 들 수 있다.

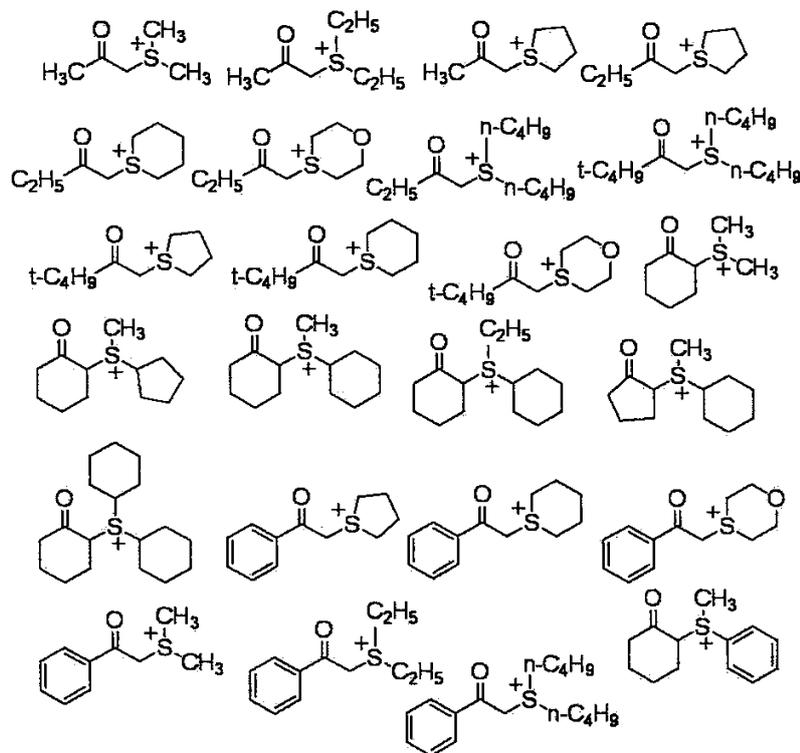
[0090] [화학식 19]



[0091]

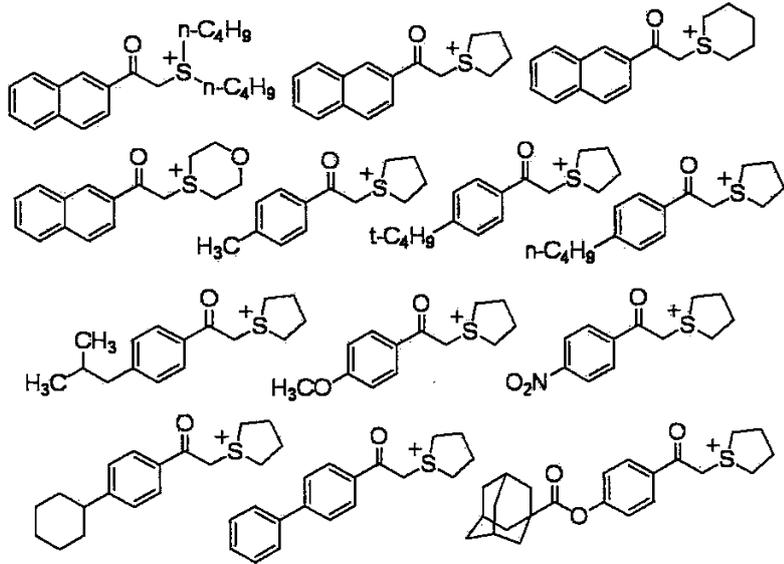
[0092] 카티온 (a2-3) 의 구체예로는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0093] [화학식 20]



[0094]

[0095] [화학식 21]

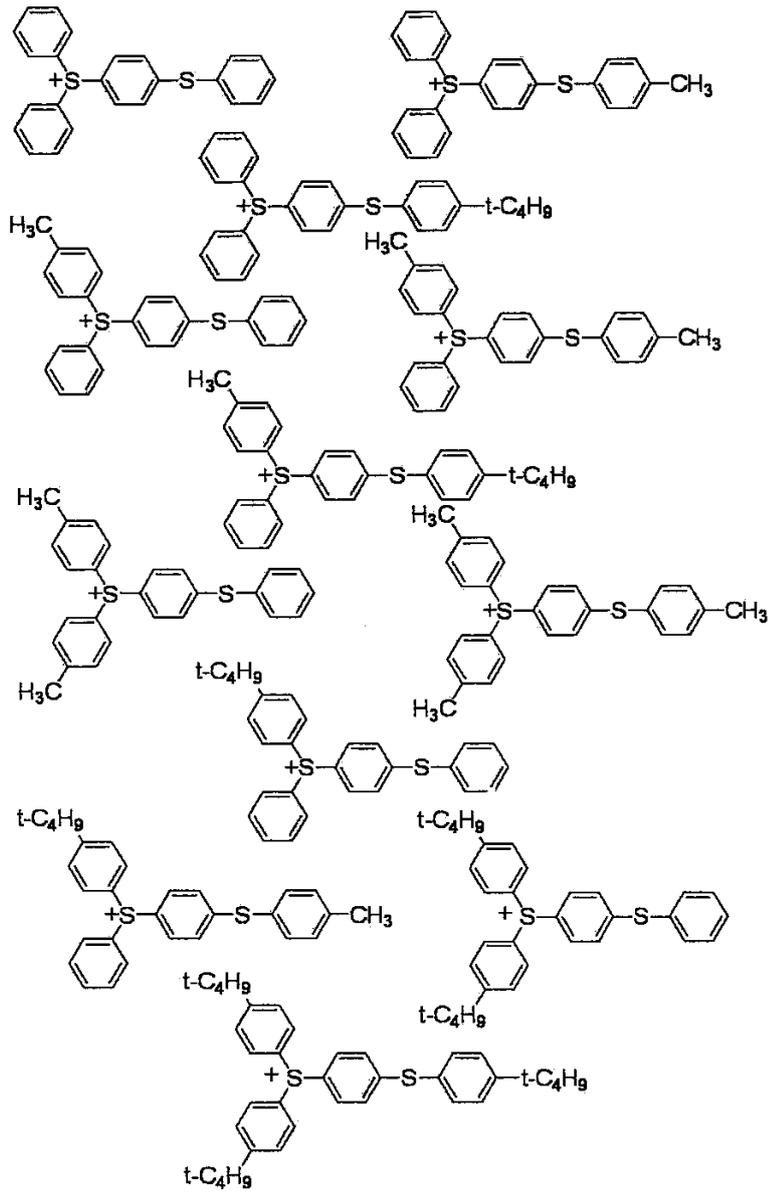


[0096]

[0097] 카티온 (a2-4) 의 구체예로는, 이하의 것을 들 수 있다.

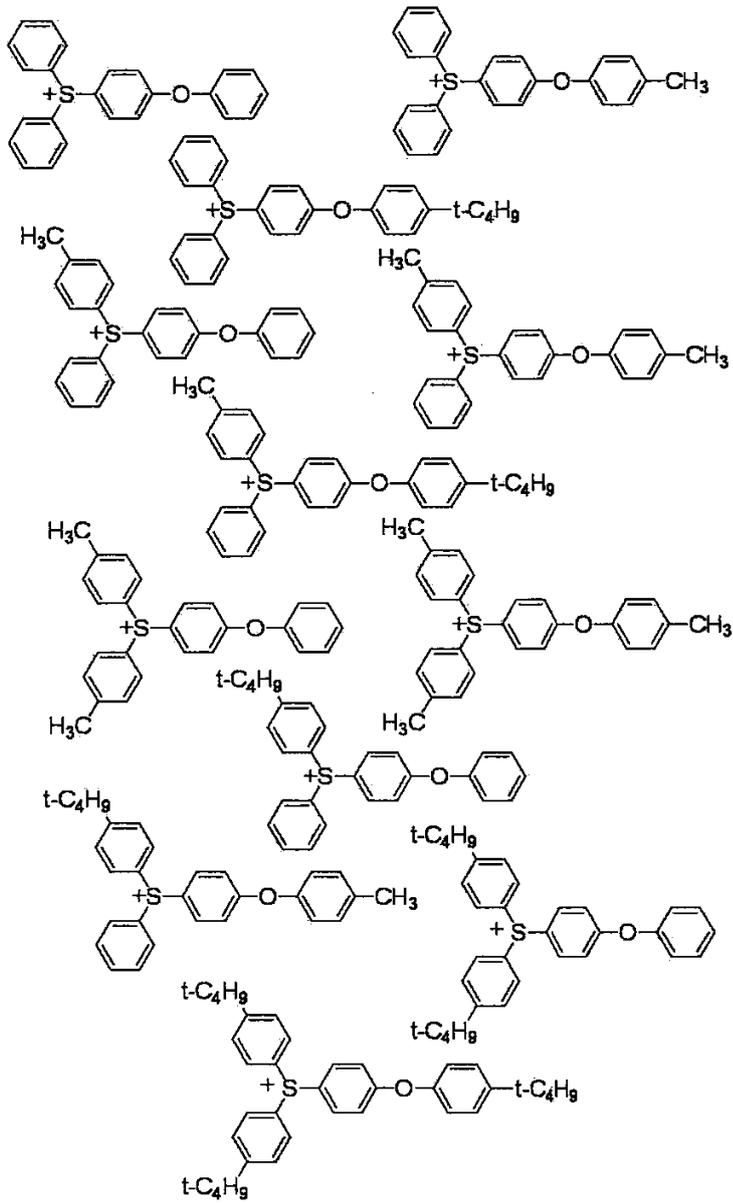
[0098]

[화학식 22]



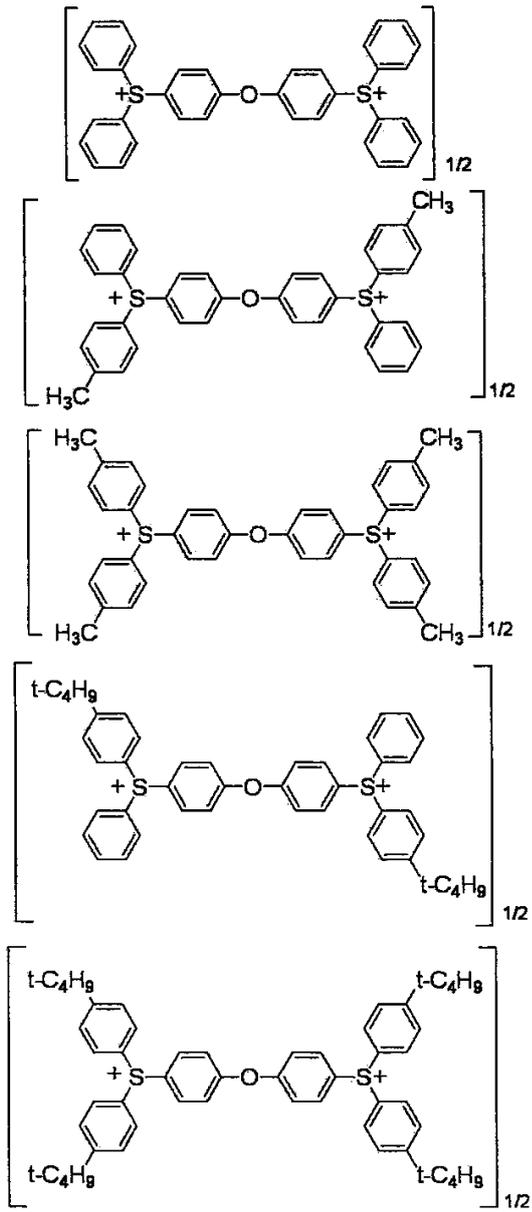
[0099]

[0100] [화학식 23]



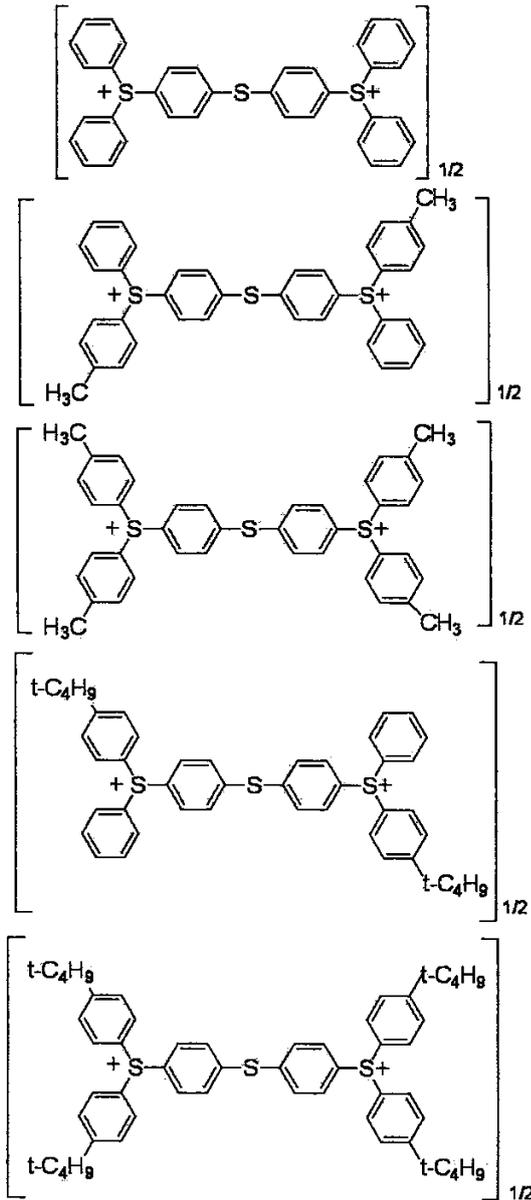
[0101]

[0102] [화학식 24]



[0103]

[0104] [화학식 25]



[0105]

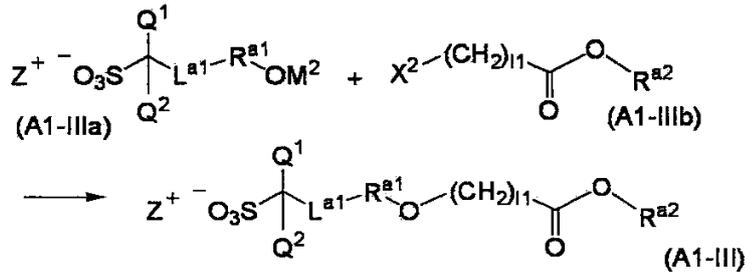
[0106]

염 (A1) 은 상기 서술한 아니온과 카티온의 조합이다. 상기 서술한 아니온과 카티온은 임의로 조합할 수 있지만, 아니온 (a1-1-1), 아니온 (a1-1-2), 아니온 (a1-1-3), 아니온 (a1-1-4), 아니온 (a1-1-5), 아니온 (a1-2-1), 아니온 (a1-3-1), 아니온 (a1-4-1) 및 아니온 (a1-5-1) 중 어느 것과 카티온 (a2-1-1) 또는 카티온 (a2-2) 의 조합이 바람직하고, 상기 아니온 (a1-1-1) ~ 아니온 (a1-4-1) 중 어느 것과 트리페닐술포늄 카티온의 조합이 보다 바람직하다.

[0107]

본 발명의 염 (A1) 은 유기 합성에서 이미 알려진 반응에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어 L^{a1} 이 -CO-O-인 염 (A1-I) 은 에스테르 (A1-Ia) 와 알코올 (A1-Ib) 를 사용하는 에스테르 교환 반응에 의해 제조할 수 있다 (하기 식 중, R^{a26} 은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-4} 알킬기, 바람직하게는 메틸기를 나타낸다. 그 밖의 기호는 상기와 동일하다).

[0118] [화학식 28]



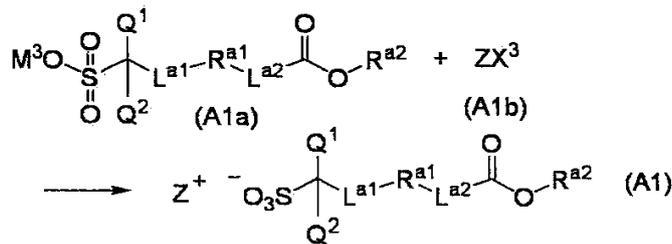
[0119]

[0120] M^2 로는, Li, Na 및 K 가 바람직하다. 알콕시드 (A1-IIIa) 는 대응하는 알코올과 강염기 (예를 들어 수소화 나트륨, 수소화칼륨, 리튬헥사메틸디실라지드 또는 리튬디이소프로필아미드 등) 로부터 용이하게 조제할 수 있다. X^2 로는, I, Br 및 Cl 이 바람직하다.

[0121] 에테르화 반응은 통상적으로 클로로포름, 디클로로에탄, 톨루엔, 에틸벤젠, 모노클로로벤젠, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드 등의 비프로톤성 용매 중에서 교반하면서, 0 ~ 150 °C 정도 (바람직하게는 10 ~ 80 °C 정도) 의 온도 범위에서 실시하면 된다.

[0122] 또한 본 발명의 염 (A1) 은 염 (A1a) 와 염 (A1b) 를 사용하는 카티온 교환 반응에 의해서도 제조할 수 있다. 이 카티온 교환 반응의 출발 원료인 염 (A1a) 는 유기 합성에서 이미 알려진 반응, 예를 들어 상기 서술한 에스테르 교환 반응, 에스테르화 반응 및 에테르화 반응 등을 적절히 채용함으로써 제조할 수 있다 (하기 식 중, M^3 은 알칼리 금속을 나타낸다. X^3 은 Br 또는 I 를 나타낸다. 그 밖의 기호는 상기와 동일하다).

[0123] [화학식 29]



[0124]

[0125] 카티온 교환 반응은 통상적으로 클로로포름, 아세토니트릴, 물, 메탄올 등의 불활성 용매 중에서 교반하면서, 0 ~ 150 °C 정도 (바람직하게는 0 ~ 100 °C 정도) 의 온도 범위에서 실시하면 된다. 염 (A1b) 의 사용량은, 염 (A1a) 1 몰에 대하여, 통상적으로 0.5 ~ 2 몰 정도이다. 카티온 교환 반응에서는, 촉매 (예를 들어 염화은, 디메틸황산 등) 를 사용해도 된다.

[0126] 상기와 같이 하여 얻어진 본 발명의 염 (A1) 은 분액, 수세, 재결정 등에 의해 정제해도 된다.

[0127] 본 발명의 염 (A1) 은 산발생제, 특히 화학 증폭형 레지스트 조성물용 산발생제로서 바람직하다. 본 발명의 염 (A1) 을 산발생제로서 사용하면, 우수한 해상도 및 마스크 에러 인핸스먼트 팩터를 달성할 수 있다. 본 발명의 염 (A1) 은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 본 발명의 염 (A1) 과 다른 산발생제를 병용해도 된다.

[0128] <레지스트 조성물>

[0129] 본 발명은 염 (A1) 과 산의 작용에 의해 알칼리 가용이 되는 수지 (이하, 수지 (B) 라고 약칭하는 경우가 있다) 를 함유하는 레지스트 조성물도 제공한다. 본 발명의 레지스트 조성물 중의 염 (A1) 의 함유량은, 수지 (B) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 1 질량부 이상 (바람직하게는 3 질량부 이상), 바람직하게는 30 질량부 이하 (보다 바람직하게는 20 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 15 질량부 이하) 이다.

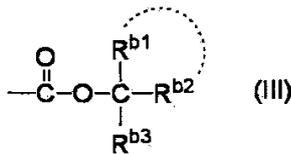
[0130] 본 발명의 레지스트 조성물은 화학 증폭형 포지티브형 레지스트 조성물로서 유용하다. 일반적인 화학 증폭형 포지티브형 레지스트 조성물은, 산발생제 (A) 외에, 수지 (B) 및 용제 (D), 경우에 따라 염기성 화합물 (C) 를 함유한다. 이하, 이들 각 성분에 대해 순서대로 설명한다.

[0131] <산의 작용에 의해 알칼리 가용이 되는 수지 (B)>

[0132] 수지 (B) 는 산의 작용에 의해 알칼리 가용이 되는 모노머 (이하 「산가용화 모노머 (b1)」 이라고 약칭하는 경우가 있다) 를 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 산가용화 모노머 (b1) 은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또한, 「산의 작용에 의해 알칼리 가용이 된다」란, 「산과의 접촉 전에는 알칼리 수용액에 불용 또는 난용이지만, 산과의 접촉 후에는 알칼리 수용액에 가용이 된다」는 것을 의미한다.

[0133] 산가용화 모노머 (b1) 로는, 산에 불안정한 기를 갖는 모노머를 들 수 있다. 여기서 「산에 불안정한 기」란, 산과 접촉하면 탈리기가 개열되어, 친수성기 (예를 들어 하이드록시기 또는 카르복시기) 를 형성하는 기를 의미한다. 산에 불안정한 기로는, 예를 들어, 옥시기 (-O-) 가 3 급 탄소 원자 (단 가교 고리형 탄화수소기의 교두 (橋頭) 탄소 원자를 제외한다) 와 결합한 하기 식 (III) 으로 나타내는 알콕시카르보닐기 (즉 3 급 알코올 잔기를 갖는 에스테르 결합) 를 들 수 있다.

[0134] [화학식 30]



[0135]

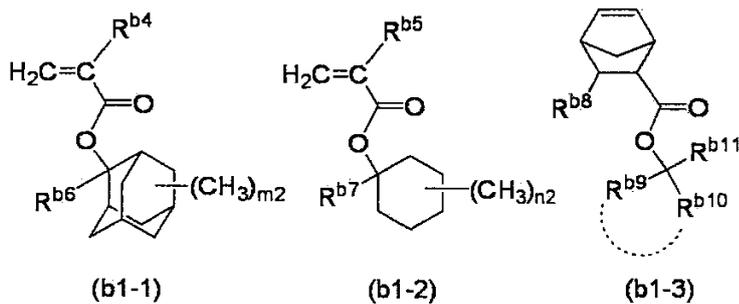
[0136] 식 (III) 중, $R^{b1} \sim R^{b3}$ 은 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분지 사슬형의 지방족 탄화수소기를 나타내거나 ; 혹은 R^{b1} 및 R^{b2} 는 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0137] 산에 불안정한 기 (III) 으로는, 예를 들어 1,1-디알킬알콕시카르보닐기 (식 (III) 중, $R^{b1} \sim R^{b3}$ 이 알킬기인 것, 바람직하게는 tert-부톡시카르보닐기), 2-알킬-2-아다만틸옥시카르보닐기 (식 (III) 중, R^{b1}, R^{b2} 및 탄소 원자가 아다만틸기를 형성하고, R^{b3} 이 알킬기인 것), 및 1-(1-아다만틸)-1-알킬알콕시카르보닐기 (식 (III) 중, R^{b1} 및 R^{b2} 가 알킬기이고, R^{b3} 이 아다만틸기인 것) 등을 들 수 있다.

[0138] 산가용화 모노머 (b1) 은 바람직하게는 산에 불안정한 기 (III) 및 올레핀성 이중 결합을 갖는 모노머, 보다 바람직하게는 산에 불안정한 기 (III) 을 갖는 (메트)아크릴산에스테르, 노르보르넨카르복실산에스테르, 트리시클로데센카르복실산에스테르 또는 테트라시클로데센카르복실산에스테르이다. 또한 본 명세서에 있어서 「(메트)아크릴산에스테르」란, 「아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르」를 총칭한다. 다른 「(메트)아크릴」 등의 기재도 동일한 의미를 갖는다.

[0139] 고리형의 지방족 탄화수소기와 같은 부피가 큰 구조 (예를 들어 시클로헥산 고리, 아다만탄 고리 또는 노르보르넨 고리) 를 갖는 산가용화 모노머 (b1) 을 중합시켜 얻어지는 수지를 사용하면, 레지스트의 해상도를 향상시킬 수 있다. 그러한 부피가 큰 구조를 갖는 산가용화 모노머로는, 식 (b1-1), 식 (b1-2) 및 식 (b1-3) 으로 나타내는 모노머가 바람직하다. 또한 노르보르넨 고리를 갖는 산가용화 모노머 (b1-3) 은 레지스트의 해상도를 향상시키는 작용 뿐만 아니라, 수지의 주사슬에 강직한 노르보르넨 고리를 도입하여 레지스트의 드라이 에칭 내성을 향상시킨다는 작용도 갖는다.

[0140] [화학식 31]



[0141]

[0142] 식 (b1-1) 및 식 (b1-2) 중, R^{b4} 및 R^{b5} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 (바람직하게는 염소 원자)

또는 메틸기를 나타내고, 바람직하게는 메틸기이다.

- [0143] 식 (b1-1) 및 식 (b1-2) 중, R^{b6} 및 R^{b7} 은 각각 독립적으로 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-10} 지방족 탄화수소 (바람직하게는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-8} 지방족 탄화수소) 를 나타낸다. R^{b6} 및 R^{b7} 의 지방족 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 8 이하, 보다 바람직하게는 6 이하이다. R^{b6} 및 R^{b7} 의 지방족 탄화수소기로는, 메틸기, 에틸기, 1-메틸에틸기 (이소프로필기), 1,1-디메틸에틸기 (tert-부틸기), 2,2-디메틸에틸기, 프로필기, 1-메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, 1-에틸프로필기, 부틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-프로필부틸기, 펜틸기, 1-메틸펜틸기, 헥실기, 1,4-디메틸헥실기, 헵틸기, 1-메틸헵틸기, 옥틸기 등의 사슬형 지방족 탄화수소기 ; 및 시클로헵틸기, 메틸헵틸기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기, 디메틸시클로헥실기, 노르보르닐기, 메틸노르보르닐기 등의 고리형의 지방족 탄화수소기를 들 수 있다.
- [0144] 식 (b1-1) 및 식 (b1-2) 중, m_2 는 0 ~ 14 의 정수를 나타낸다. n_2 는 0 ~ 10 의 정수를 나타낸다. 단 m_2 또는 n_2 가 0 이라는 것은, 각각 메틸기가 존재하지 않는 것을 의미한다. m_2 및 n_2 는 각각 독립적으로 바람직하게는 0 ~ 3 의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1 이다.
- [0145] 식 (b1-3) 중, R^{b8} 은 수소 원자, C_{1-3} 알킬기, 카르복시기, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기 ($-COOR^{b12}$) 를 나타내고 ; 상기 알킬기의 수소 원자는 하이드록시기 등으로 치환되어 있어도 된다. R^{b12} 는 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-8} 지방족 탄화수소기를 나타내고 ; 상기 지방족 탄화수소기의 수소 원자는 하이드록시기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 지방족 탄화수소기의 메틸렌기는 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환되어 있어도 된다. R^{b8} 의 치환기를 갖고 있어도 되는 지방족 탄화수소기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 하이드록시메틸기, 2-하이드록시에틸기 등을 들 수 있다. R^{b12} 로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 2-옥소-옥솔란-3-일기, 2-옥소-옥솔란-4-일기 등을 들 수 있다.
- [0146] 식 (b1-3) 중, $R^{b9} \sim R^{b11}$ 은 각각 독립적으로 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-12} 지방족 탄화수소기를 나타내거나 ; 혹은 R^{b9} 및 R^{b10} 은 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 되고 ; 상기 지방족 탄화수소기의 수소 원자는 하이드록시기 등으로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 지방족 탄화수소기의 메틸렌기는 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환되어 있어도 된다.
- [0147] 아다만틸기를 갖는 산가용화 모노머 (b1-1) 로는, 예를 들어, (메트)아크릴산 2-메틸-2-아다만틸, (메트)아크릴산 2-에틸-2-아다만틸, (메트)아크릴산 2-이소프로필-2-아다만틸, (메트)아크릴산 2-부틸-2-아다만틸, α -클로로아크릴산 2-메틸-2-아다만틸, α -클로로아크릴산 2-에틸-2-아다만틸 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 감도 및 내열성이 우수한 수지를 얻을 수 있는 (메트)아크릴산 2-에틸-2-아다만틸 및 (메트)아크릴산 2-이소프로필-2-아다만틸이 바람직하고, 메타크릴산에스테르 형태의 것이 보다 바람직하다.
- [0148] 시클로헥실기를 갖는 산가용화 모노머 (b1-2) 는 바람직하게는 (메트)아크릴산 1-에틸-1-시클로헥실이고, 보다 바람직하게는 메타크릴산 1-에틸-1-시클로헥실이다.
- [0149] 노르보르넨 고리를 갖는 산가용화 모노머 (b1-3) 으로는, 예를 들어, 5-노르보르넨-2-카르복실산-tert-부틸, 5-노르보르넨-2-카르복실산 1-시클로헥실-1-메틸에틸, 5-노르보르넨-2-카르복실산 1-메틸시클로헥실, 5-노르보르넨-2-카르복실산 2-메틸-2-아다만틸, 5-노르보르넨-2-카르복실산 2-에틸-2-아다만틸, 5-노르보르넨-2-카르복실산 1-(4-메틸시클로헥실)-1-메틸에틸, 5-노르보르넨-2-카르복실산 1-(4-하이드록시시클로헥실)-1-메틸에틸, 5-노르보르넨-2-카르복실산 1-메틸-1-(4-옥소시클로헥실)에틸, 5-노르보르넨-2-카르복실산 1-(1-아다만틸)-1-메틸에틸 등을 들 수 있다.
- [0150] 산가용화 모노머 (b1-1) ~ (b1-3) 중에서도, 아다만틸기를 갖는 산가용화 모노머 (b1-1) 이 바람직하다. 산가용화 모노머 (b1-1) 을 사용하면, 해상도가 우수한 레지스트 조성물이 얻어지는 경향이 있다. R^{b6} 이 알킬기인 산가용화 모노머 (b1-1) 은 통상적으로 2-알킬-2-아다만타놀 또는 그 금속염과 (메트)아크릴산 할라이드의 반응에 의해 제조할 수 있다.
- [0151] 수지 (B) 는 바람직하게는 산가용화 모노머 (b1) 과, 산에 불안정한 기를 갖지 않는 다른 모노머의 공중합체이다. 수지 (B) 가 공중합체인 경우, 산가용화 모노머 (b1) 에서 유래하는 구조 단위는, 전체 구조 단위 100

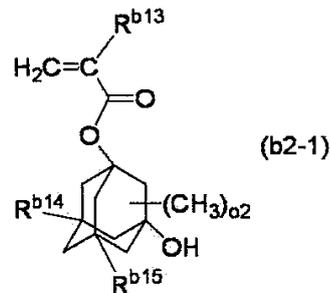
몰%에 대하여, 바람직하게는 10 ~ 80 몰%이다. 또 아다만틸기를 갖는 산가용화 모노머 (특히 산가용화 모노머 (b1-1))에서 유래하는 구조 단위를, 산가용화 모노머 (b1) 100 몰%에 대하여 15 몰% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 아다만틸기를 갖는 산가용화 모노머의 비율이 증가하면, 레지스트의 드라이 에칭 내성이 향상된다.

[0152] 다른 모노머로는, 산에 불안정한 기를 갖지 않는 (메트)아크릴산에스테르류, (메트)아크릴로니트릴류, 노르보르넨류, 하이드록시스티렌류, 지방족 불포화 디카르복실산 무수물 (예를 들어 무수 말레산), 무수 이타콘산 등을 들 수 있다.

[0153] 다른 모노머로서 하이드록시스티렌류 (예를 들어 p-하이드록시스티렌 또는 m-하이드록시스티렌)와 같은 하이드록시기를 갖는 모노머 (이하 「하이드록시기 함유 모노머 (b2)」라고 약칭하는 경우가 있다)를 사용하면, 레지스트의 해상도 및 기판에 대한 밀착성을 향상시킬 수 있다. 또 아세톡시스티렌류를 다른 모노머로서 사용하고, 중합 후에 산으로 탈아세틸화시킴으로써, 수지 중에 하이드록시기를 형성해도 된다.

[0154] 레지스트 조성물을 KrF 엑시머 레이저 노광 (248 nm)에 사용하는 경우, 하이드록시기 함유 모노머 (b2)로서 하이드록시스티렌류를 사용해도 충분한 투과율을 얻을 수 있다. 그러나 보다 단파장인 ArF 엑시머 레이저 노광 (193 nm) 등을 사용하는 경우에는, 하이드록시기 함유 모노머 (b2)는 바람직하게는 식 (b2-1)로 나타내는 모노머이다. 아다만틸기를 갖는 하이드록시기 함유 모노머 (b2-1)은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0155] [화학식 32]



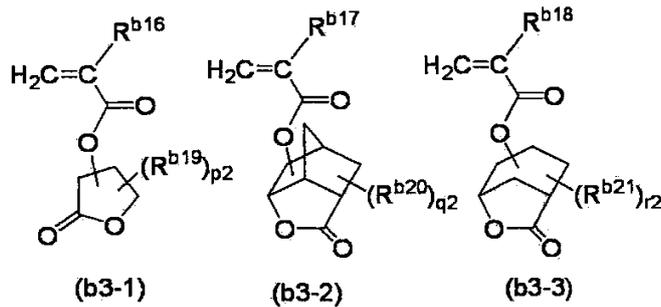
[0156] 식 (b2-1) 중, R^{b13} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 바람직하게는 메틸기이다. R^{b14} 및 R^{b15} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 하이드록시기를 나타낸다. o_2 는 0 ~ 10의 정수 (바람직하게는 0 ~ 3의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1)를 나타낸다. 단 o_2 가 0이라는 것은 메틸기가 존재하지 않는 것을 의미한다.

[0158] 아다만틸기를 갖는 하이드록시기 함유 모노머 (b2-1)은 바람직하게는 (메트)아크릴산 3-하이드록시-1-아다만틸 또는 (메트)아크릴산 3,5-디하이드록시-1-아다만틸이고, 보다 바람직하게는 (메트)아크릴산 3-하이드록시-1-아다만틸이고, 더욱 바람직하게는 메타크릴산 3-하이드록시-1-아다만틸이다. 하이드록시기 함유 모노머 (b2-1)은 대응하는 하이드록시아다만탄과 (메트)아크릴산을 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또 (메트)아크릴산 3-하이드록시-1-아다만틸, (메트)아크릴산 3,5-디하이드록시-1-아다만틸 등은 시판되고 있다.

[0159] 락톤 고리를 갖는 모노머 (이하 「락톤 고리 함유 모노머 (b3)」이라고 약칭하는 경우가 있다)를 사용하면, 하이드록시기 함유 모노머와 동일하게, 레지스트의 해상도 및 기판에 대한 밀착성을 향상시킬 수 있다. 락톤 고리는 예를 들어 β -프로피오락톤 고리, γ -부티로락톤 고리, δ -발레로락톤 고리와 같은 단고리이어도 되고, 혹은 단고리형의 락톤 고리와 다른 고리의 축합 고리이어도 된다. 이들 락톤 고리 중에서, γ -부티로락톤 고리, 및 γ -부티로락톤 고리와 다른 고리의 축합 락톤 고리가 바람직하다.

[0160] 락톤 고리 함유 모노머 (b3)은 바람직하게는 식 (b3-1), 식 (b3-2) 또는 식 (b3-3)으로 나타내는 모노머이고, 이들의 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0161] [화학식 33]



[0162]

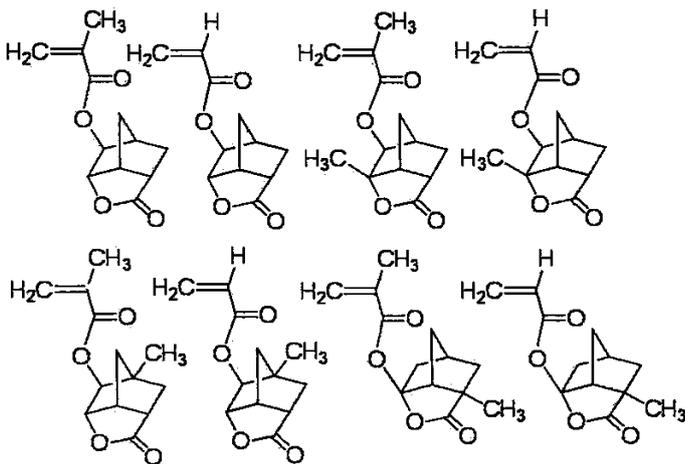
[0163] 식 (b3-1) ~ 식 (b3-3) 중, $R^{b16} \sim R^{b18}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 바람직하게는 메틸기이다. $R^{b19} \sim R^{b21}$ 은 각각 독립적으로 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 할로젠 원자를 나타내고 ; $p2 \sim r2$ 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. 단 $p2 \sim r2$ 중 어느 하나가 0 이라는 것은, 각각 $R^{b19} \sim R^{b21}$ 중 어느 하나가 존재하지 않는 것을 의미하고, $p2 \sim r2$ 중 어느 하나가 2 이상일 때, 각각 복수의 $R^{b19} \sim R^{b21}$ 중 어느 하나는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0164] 식 (b3-1) 중, (메트)아크릴로일옥시기의 바람직한 결합 위치는 γ -락톤 고리의 α 위치 또는 β 위치이고, 보다 바람직하게는 α 위치이다. 식 (b3-2) 중, (메트)아크릴로일옥시기의 바람직한 결합 위치는 5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]노난 고리의 2 위치 또는 3 위치이고, 보다 바람직하게는 2 위치이다. 식 (b3-3) 중, (메트)아크릴로일옥시기의 바람직한 결합 위치는 7-옥소-6-옥사비시클로[3.2.1]옥탄 고리의 4 위치이다.

[0165] γ -부티로락톤 고리를 갖는 락톤 고리 함유 모노머 (b3-1) 로는, 예를 들어, α -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤, α -(메트)아크릴로일옥시- β , β -디메틸- γ -부티로락톤, β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤, β -(메트)아크릴로일옥시- α -메틸- γ -부티로락톤 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 α -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤 (즉 (메트)아크릴산테트라하이드로-2-옥소-3-푸릴) 이 바람직하다.

[0166] 축합 락톤 고리를 갖는 락톤 고리 함유 모노머 (b3-2) 로는, 예를 들어, 하기 식으로 나타내는 것을 들 수 있다. 이들 중에서도, (메트)아크릴산 5-옥소-4-옥사트리시클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-2-일이 바람직하다.

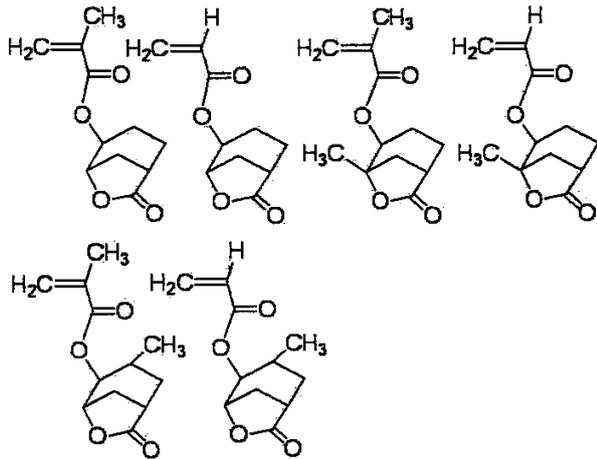
[0167] [화학식 34]



[0168]

[0169] 축합 락톤 고리를 갖는 락톤 고리 함유 모노머 (b3-3) 으로는, 예를 들어, 하기 식으로 나타내는 것을 들 수 있다. 이들 중에서도, (메트)아크릴산 7-옥소-6-옥사비시클로[3.2.1]옥탄-4-일이 바람직하다.

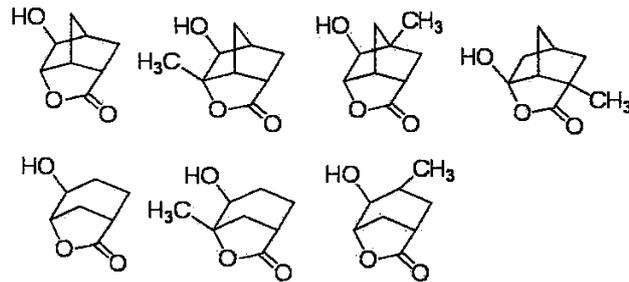
[0170] [화학식 35]



[0171]

[0172] γ -락톤 고리를 갖는 락톤 고리 함유 모노머 (b3-1) 은 (메트)아크릴산알칼리 금속염과 할로젠 원자 (바람직하게는 브롬 원자) 를 함유하는 γ -부티로락톤류를 반응시키거나 ; 혹은 (메트)아크릴산 할라이드, (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴산에스테르와 하이드록시기를 갖는 γ -부티로락톤류를 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 축합된 락톤 고리를 갖는 락톤 고리 함유 모노머 (b3-2) 및 (b3-3) 은 (메트)아크릴산류와 하기 식에 나타내는 하이드록시기를 갖는 축합 락톤류를 반응시킴으로써 제조할 수 있다 (예를 들어 일본 공개특허공보 2000-26446호 참조).

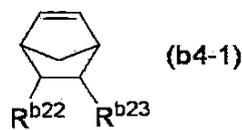
[0173] [화학식 36]



[0174]

[0175] 산에 불안정한 기를 갖지 않는 다른 모노머로는, 하기 식 (b4-1) 로 나타내는 노르보르넨 고리를 갖는 모노머를 들 수 있다. 상기 서술한 바와 같이 노르보르넨 고리를 갖는 모노머는 수지의 주사슬에 강직한 노르보르넨 고리를 도입하여 레지스트의 드라이 에칭 내성을 향상시킬 수 있다.

[0176] [화학식 37]



[0177]

[0178] 식 (b4-1) 중, R^{b22} 및 R^{b23} 은 각각 독립적으로 수소 원자, C_{1-3} 알킬기, 카르복시기, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기 ($-COOR^{b24}$) 를 나타내거나, 혹은 R^{b22} 및 R^{b23} 은 서로 결합하여 카르보닐옥시카르보닐기 : $-CO-O-CO-$ 를 형성하고 ; 상기 알킬기의 수소 원자는 하이드록시기 등으로 치환되어 있어도 된다. R^{b24} 는 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형의 C_{1-8} 지방족 탄화수소기를 나타내고 ; 상기 지방족 탄화수소기의 수소 원자는 하이드록시기로 치환되어 있어도 되고 ; 상기 지방족 탄화수소기의 메틸렌기는 산소 원자 또는 카르보닐기로 치환되어 있어도 된다. 단 R^{b24} 는 3 급 탄소 원자가 옥시기 ($-O-$) 와 결합하는 것을 제외한다. R^{b22} 및 R^{b23} 의 지방족 탄화수소기 그리고 R^{b24} 의 구체예로는, 노르보르넨 고리를 갖는 산가용화 모노머 (b1-3) 에서 설명한 것들을 들 수 있다.

[0179] 노르보르넨 고리를 갖는 모노머 (b4-1) 로는, 예를 들어, 2-노르보르넨, 2-하이드록시-5-노르보르넨, 5-노르보르넨-2-카르복실산, 5-노르보르넨-2-카르복실산메틸, 5-노르보르넨-2-카르복실산 2-하이드록시-1-에틸, 5-노르보르넨-2-메탄올, 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물 등을 들 수 있다.

[0180] 바람직한 수지 (B) 는 적어도 산가용화 모노머 (b1) {바람직하게는 아다만틸기를 갖는 산가용화 모노머 (b1-1)}, 하이드록시기 함유 모노머 (b2) {바람직하게는 아다만틸기를 갖는 하이드록시기 함유 모노머 (b2-1)} 및 락톤 고리 함유 모노머 (b3) {바람직하게는 γ -락톤 고리를 갖는 락톤 고리 함유 모노머 (b3-1)} 을 중합시킨 공중합체이다.

[0181] 수지 (B) 의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 2,500 이상 (보다 바람직하게는 3,000 이상), 바람직하게는 100,000 이하 (보다 바람직하게는 50,000 이하, 더욱 바람직하게는 20,000 이하) 이다.

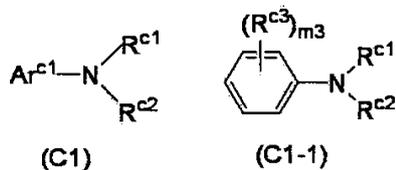
[0182] 수지 (B) 의 제조 방법에 특별히 한정은 없으며, 그 분야에서 이미 알려진 중합 방법 및 조건을 적절히 채용하면 된다. 또한 고리형의 지방족 탄화수소기 내에 올레핀성 이중 결합을 갖는 모노머 (예를 들어 노르보르넨 고리를 갖는 산가용화 모노머 (b1-3)) 는 중합성이 낮기 때문에, 수지 중에서 예정하는 구조 단위의 함유량보다 과잉으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0183] <염기성 화합물 (C)>

[0184] 본 발명의 레지스트 조성물에, 퀀처로서 염기성 화합물 (C) 를 첨가해도 된다. 예를 들어, 노광 후의 보존에 수반되는 산 실화에 의해 발생하는 레지스트막의 성능 열화를, 염기성 화합물 (C) 를 사용함으로써 억제할 수 있다. 염기성 화합물 (C) 를 사용하는 경우, 그 양은, 수지 (B) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 질량부 이상 (보다 바람직하게는 0.05 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 질량부 이상), 바람직하게는 5 질량부 이하 (보다 바람직하게는 3 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량부 이하) 이다.

[0185] 염기성 화합물 (C) 는 질소 함유 염기성 화합물이 바람직하다. 질소 함유 염기성 화합물에는, 아민 및 암모늄하이드록사이드가 포함된다. 아민은 지방족 아민이어도 되고, 방향족 아민이어도 된다. 지방족 아민은 1 급 아민 ~ 3 급 아민 모두 사용할 수 있다. 방향족 아민은 아닐린과 같은 방향족 고리에 아미노기가 결합된 것이나, 피리딘과 같은 복소 방향족 아민 중 어느 것이어도 된다. 바람직한 염기성 화합물 (C) 는 식 (C1) 로 나타내는 방향족 아민, 특히 식 (C1-1) 로 나타내는 아닐린이다.

[0186] [화학식 38]



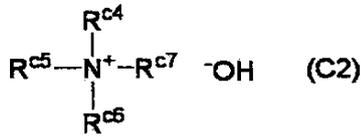
[0187] 식 (C1) 중, $\text{Ar}^{\text{c}1}$ 은 C_{6-20} 방향족 탄화수소기를 나타낸다. $\text{R}^{\text{c}1}$ 및 $\text{R}^{\text{c}2}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 지방족 탄화수소기, 고리형의 C_{5-10} 지방족 탄화수소기, 혹은 C_{6-20} 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 단 지방족 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기는 하이드록시기, 아미노기, 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 알콕시기로 치환되어 있어도 된다. 또한 지방족 탄화수소기는 C_{6-20} 방향족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, 방향족 탄화수소기는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 지방족 탄화수소기, 고리형의 C_{5-10} 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다. 또 알콕시기는 하이드록시기, 아미노기 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 알콕시기로 치환되어 있어도 되고, 아미노기는 C_{1-4} 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다.

[0189] 식 (C1-1) 중, $\text{R}^{\text{c}1}$ 및 $\text{R}^{\text{c}2}$ 는 상기와 동일하다. $\text{R}^{\text{c}3}$ 은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 지방족 탄화수소기, 고리형의 C_{5-10} 지방족 탄화수소기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 알콕시기, 혹은 C_{6-20} 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 단 상기 지방족 탄화수소기, 상기 알콕시기 및 상기 방향족 탄화수소기는 식 (C1) 에서 설명한 치환기를 갖고 있어도 된다. $\text{m}3$ 은 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. 단 $\text{m}3$ 이 0 이라는 것은, $\text{R}^{\text{c}3}$ 이 존재하지 않는 것을 의미하고, $\text{m}3$ 이 2 이상일 때, 복수의 $\text{R}^{\text{c}3}$ 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0190] 방향족 아민 (C1) 로는, 예를 들어 1-나프틸아민 및 2-나프틸아민 등을 들 수 있다. 아닐린 (C1-1) 로는, 예를 들어 아닐린, 디이소프로필아닐린, 2-, 3- 또는 4-메틸아닐린, 4-니트로아닐린, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, 디페닐아민 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 디이소프로필아닐린 (특히 2,6-디이소프로필아닐린) 이 바람직하다.

[0191] 다른 바람직한 염기성 화합물 (C) 는 식 (C2) 로 나타내는 4 급 암모늄하이드록사이드이다.

[0192] [화학식 39]



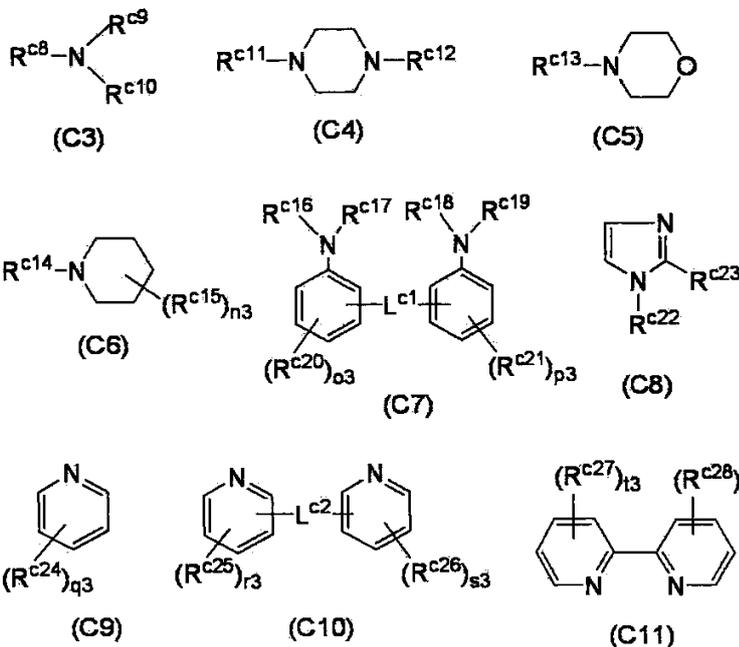
[0193]

[0194] 식 (C2) 중, $R^{c4} \sim R^{c6}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 지방족 탄화수소기, 고리형의 C_{5-10} 지방족 탄화수소기, 혹은 C_{6-20} 방향족 탄화수소기를 나타낸다. R^{c7} 은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 지방족 탄화수소기, 혹은 고리형의 C_{5-10} 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 단 상기 지방족 탄화수소기 및 상기 방향족 탄화수소기는 식 (C1) 에서 설명한 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0195] 4 급 암모늄하이드록사이드 (C2) 로는, 예를 들어 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라이소프로필암모늄하이드록사이드, 테트라부틸암모늄하이드록사이드, 테트라-n-헥실암모늄하이드록사이드, 테트라-n-옥틸암모늄하이드록사이드, 페닐트리메틸암모늄하이드록사이드, 3-트리플루오로메틸페닐트리메틸암모늄하이드록사이드, (2-하이드록시에틸)트리메틸암모늄하이드록사이드 등을 들 수 있다.

[0196] 그 밖의 염기성 화합물 (C) 로는, 식 (C3) ~ 식 (C11) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0197] [화학식 40]



[0198]

[0199] 식 (C3) 중의 R^{c8} 은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 지방족 탄화수소기, 혹은 고리형의 C_{5-10} 지방족 탄화수소기를 나타내고, R^{c9} 및 R^{c10} 은 수소 원자, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 지방족 탄화수소기, 혹은 고리형의 C_{5-10} 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 식 (C4) ~ 식 (C8) 중의 질소 원자와 결합하는 $R^{c11} \sim R^{c14}$, $R^{c16} \sim R^{c19}$ 및 R^{c22} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C_{1-6} 지방족 탄화수소기, 고리형의 C_{5-10}

지방족 탄화수소기, 혹은 C₆₋₂₀ 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 식 (C6) 중의 R^{c15} 는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C₁₋₆ 지방족 탄화수소기, 고리형의 C₃₋₆ 지방족 탄화수소기, 혹은 C₂₋₆ 알카노일기를 나타내고, n3 은 0 ~ 8 의 정수를 나타낸다. 단 n3 이 0 이라는 것은, R^{c15} 가 존재하지 않는 것을 의미하고, n3 이 2 이상일 때, 복수의 R^{c15} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 식 (C8) 중의 방향족 탄소와 결합하는 R^{c23} 은 수소 원자, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C₁₋₆ 지방족 탄화수소기, 고리형의 C₅₋₁₀ 지방족 탄화수소기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C₁₋₆ 알콕시기, 혹은 C₆₋₂₀ 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 식 (C7) 및 식 (C9) ~ 식 (C11) 중의 방향족 탄소와 결합하는 R^{c20}, R^{c21} 및 R^{c24} ~ R^{c28} 은 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C₁₋₆ 지방족 탄화수소기, 고리형의 C₅₋₁₀ 지방족 탄화수소기, 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C₁₋₆ 알콕시기, 혹은 C₆₋₂₀ 방향족 탄화수소기를 나타내고, o3 ~ u3 은 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. 단 o3 ~ u3 중 어느 하나가 0 이라는 것은, 각각의 치환기가 존재하지 않는 것을 의미하고, o3 ~ u3 중 어느 하나가 2 이상일 때, 각각 복수의 R^{c20} ~ R^{c28} 중 어느 하나는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 식 (C7) 및 식 (C10) 의 L^{c1} 및 L^{c2} 는 각각 독립적으로 2 개의 C₂₋₆ 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 C₂₋₆ 알킬렌기), 카르보닐기, -N(R^{c29})-, 티오기 (-S-), 디티오기 (-S-S-), 또는 이들의 조합을 나타내고, R^{c29} 는 수소 원자, 혹은 직사슬형 또는 분지 사슬형의 C₁₋₆ 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 또 식 (C3) ~ 식 (C11) 중의 지방족 탄화수소기, 알콕시기 및 방향족 탄화수소기는 식 (C1) 에서 설명한 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0200] 화합물 (C3) 으로는, 예를 들어, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리노닐아민, 트리데실아민, 메틸디부틸아민, 메틸디펜틸아민, 메틸디헥실아민, 메틸디시클로헥실아민, 메틸디헵틸아민, 메틸디옥틸아민, 메틸디노닐아민, 메틸디데실아민, 에틸디부틸아민, 에틸디펜틸아민, 에틸디헥실아민, 에틸디헵틸아민, 에틸디옥틸아민, 에틸디노닐아민, 에틸디데실아민, 디시클로헥실메틸아민, 트리스 [2-(2-메톡시에톡시)에틸] 아민, 트리아이소프로판올아민에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디아미노-1,2-디페닐에탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸디페닐메탄 등을 들 수 있다.

[0201] 화합물 (C4) 로는, 예를 들어 피페라진 등을 들 수 있다. 화합물 (C5) 로는, 예를 들어 모르폴린 등을 들 수 있다. 화합물 (C6) 으로는, 예를 들어 피페리딘, 및 일본 공개특허공보 평11-52575호에 기재되어 있는 피페리딘 골격을 갖는 헨더드 아민 화합물 등을 들 수 있다. 화합물 (C7) 로는, 예를 들어 2,2'-메틸렌비스아닐린 등을 들 수 있다.

[0202] 화합물 (C8) 로는, 예를 들어, 이미다졸, 4-메틸이미다졸 등을 들 수 있다. 화합물 (C9) 로는, 예를 들어, 피리딘, 4-메틸피리딘 등을 들 수 있다. 화합물 (C10) 으로는, 예를 들어, 1,2-디(2-피리딜)에탄, 1,2-디(4-피리딜)에탄, 1,2-디(2-피리딜)에텐, 1,2-디(4-피리딜)에텐, 1,3-디(4-피리딜)프로판, 1,2-디(4-피리딜옥시)에탄, 디(2-피리딜)케톤, 4,4'-디피리딜디술폰아이드, 4,4'-디피리딜디술폰아이드, 2,2'-디피리딜아민, 2,2'-디피롤릴아민 등을 들 수 있다. 화합물 (C11) 로는, 예를 들어 비피리딘 등을 들 수 있다.

[0203] <용제 (D)>

[0204] 용제 (D) 로는, 예를 들어, 에틸셀로솔브아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트와 같은 글리콜에테르에스테르류 ; 프로필렌글리콜모노메틸에테르와 같은 글리콜에테르류 ; 락트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산아밀 및 피루브산에틸과 같은 에스테르류 ; 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 2-헵타논 및 시클로헥사논과 같은 케톤류 ; γ-부티로락톤과 같은 고리형 에스테르류 등을 들 수 있다. 용제 (D) 는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0205] 용제 (D) 의 함유량은, 레지스트 조성물 전체에 대하여, 통상적으로 50 질량% 이상 (바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상), 99 질량% 이하 (바람직하게는 97 질량% 이하) 이다.

[0206] <그 밖의 임의 성분 (E)>

[0207] 본 발명의 레지스트 조성물은, 필요에 따라, 그 밖의 임의 성분 (E) 를 함유 하고 있어도 된다. 임의 성분 (E) 에 특별히 한정은 없고, 레지스트 분야에서 공지된 첨가제, 예를 들어 증감제, 용해 억제제, 다른 수지, 계

면 활성제, 안정제, 염료 등을 이용할 수 있다.

- [0208] <레지스트 패턴의 제조 방법>
- [0209] 레지스트 패턴의 제조 방법은 통상적으로
- [0210] (1) 레지스트 조성물을 기체 상에 도포하여 레지스트막을 얻는 공정 (이하 「도포 공정 1」이라고 약칭한다) 과,
- [0211] (2) 레지스트막을 프리베이크하는 공정 (이하 「프리베이크 공정 2」라고 약칭한다) 과,
- [0212] (3) 프리베이크한 레지스트막을 노광하는 공정 (이하 「노광 공정 3」이라고 약칭한다) 과,
- [0213] (4) 노광한 레지스트막을 포스트 익스포저 베이크하는 공정 (이하 「포스트 익스포저 베이크 공정 4」라고 약칭한다) 과,
- [0214] (5) 포스트 익스포저 베이크한 레지스트막을 알칼리 현상액으로 현상하여 레지스트 패턴을 얻는 공정 (이하 「현상 공정 5」라고 약칭한다) 을 포함한다. 이하, 각 공정을 순서대로 설명한다.
- [0215] <도포 공정 1>
- [0216] 레지스트 조성물을 도포할 때에는, 미리 레지스트 조성물의 각 성분을 용제 중에서 혼합한 후, 포어 사이즈가 0.2 μm 이하 정도인 필터로 여과해 두는 것이 바람직하다. 여과함으로써, 레지스트 조성물을 도포할 때의 균일성이 향상된다.
- [0217] 레지스트 조성물이 도포되는 기체로는, 용도에 따라 적절히 설정할 수 있으며, 예를 들어 센서, 회로, 트랜지스터 등이 형성된 실리콘 웨이퍼, 석영 웨이퍼 등을 들 수 있다.
- [0218] 기체 상에 레지스트 조성물의 도포막을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 스핀 코팅법 등의 통상적인 도포 방법을 적절히 채용할 수 있다.
- [0219] <프리베이크 공정 2>
- [0220] 프리베이크에 의해, 레지스트막의 기계적 강도를 높이고, 노광 후의 레지스트막 중의 활성종 (H^+) 의 확산 정도를 조절할 수 있다. 프리베이크 온도 (T_{PB}) 는 예를 들어 50 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 정도이다.
- [0221] <노광 공정 3>
- [0222] 프리베이크 후의 레지스트막에, 목적으로 하는 패턴 (예를 들어 콘택트 홀)에 대응하는 마스크를 개재하여 노광이 실시된다. 노광은 드라이 노광이어도 되고, 액침 노광이어도 된다. 노광기로는, 예를 들어 축소 투영형 노광 장치가 사용된다. 노광 광원으로는, KrF 엑시머 레이저 (파장 248 nm), ArF 엑시머 레이저 (파장 193 nm), F_2 레이저 (파장 157 nm) 와 같은 자외역의 레이저광을 방사하는 것, 고체 레이저 광원 (YAG 또는 반도체 레이저 등) 으로부터의 레이저광을 파장 변환시켜 원자외역 또는 진공 자외역의 고조파 레이저광을 방사하는 것 등, 다양한 것을 사용할 수 있다. 노광량은 각 성분의 종류 및 함유량에 따라 적절히 선택하면 된다.
- [0223] <포스트 익스포저 베이크 공정 4>
- [0224] 노광 후의 레지스트막에서 활성종 (H^+) 의 확산 및 활성종에 의한 반응을 촉진시키기 위해, 포스트 익스포저 베이크가 실시된다. 포스트 익스포저 베이크 온도 (T_{PEB}) 는 통상적으로 50 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 정도, 바람직하게는 70 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 정도이다.
- [0225] <현상 공정 5>
- [0226] 현상은, 현상 장치를 사용하여, 레지스트막이 형성된 기체를 통상적인 현상액에 접촉시킴으로써 실시하면 된다. 현상액으로는, 예를 들어 알칼리 수용액 (상세하게는, 테트라메틸암모늄하이드록사이드나 (2-하이드록시에틸)트리메틸암모늄하이드록사이드 (통칭 콜린) 의 수용액 등) 이 사용된다. 현상액에는, 필요에 따라 계면 활성제를 첨가해도 된다. 현상액을 털어내고, 수세하고, 이어서 물을 제거함으로써 레지스트 패턴을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0227] 실시예

[0228] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 제한을 받는 것은 아니며, 상기·하기의 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당하게 변경을 부가하여 실시하는 것도 물론 가능하고, 그것들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 이하에 있어서, 함유량 내지 사용량을 나타내는 % 및 부는 특별한 기재가 없는 한 질량 기준이다.

[0229] 화합물의 구조는 NMR (닛폰 전자 제조 EX-270 형), 질량 분석 (LC : Agilent 제조 1100 형, MASS : Agilent 제조 LC/MSD 형 또는 LC/MSD TOF 형) 으로 확인하였다.

[0230] 수지의 중량 평균 분자량은 이하의 조건에서 겔 침투 크로마토그래피에 의해 측정하였다.

[0231] 장치 : HLC-8120 GPC 형 (토소사 제조)

[0232] 칼럼 : 「TSKgel Multipore H_{XL}-M」 3 연결 + 「가이드 칼럼」 (토소사 제조)

[0233] 용리액 : 테트라하이드로푸란

[0234] 유량 : 1.0 ml/min

[0235] 검출기 : RI 검출기

[0236] 칼럼 온도 : 40 °C

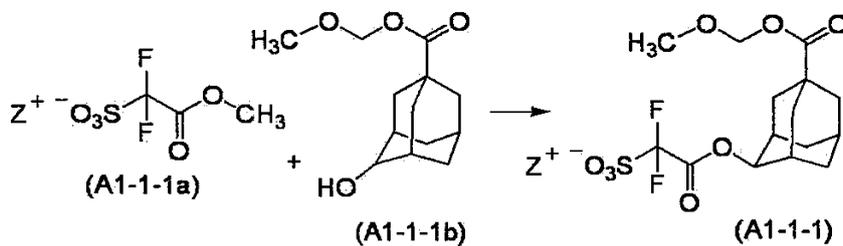
[0237] 주입량 : 100 μl

[0238] 1. 산발생제의 합성

[0239] (1) 염 (A1-1-1) 의 합성

[0240] 염 (A1-1-1a) 10.00 부 및 클로로포름 80.00 부를 주입하고, 교반하여 용해시킨 후, 이것에 화합물 (A1-1-1b) 7.97 부 (순도 97.1 %) 를 주입하고, 이어서 리튬아미드 (LiNH₂) 0.15 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반하였다. 추가로 몰레칼리브 (5A ; 와코 순약 공업 (주) 제조) 13.00 부를 첨가하고, 60 °C 에서 8 시간 가열 교반하였다. 23 °C 까지 냉각시킨 후, 여과하고 여과액을 취출하였다. 여과액에 이온 교환수 24.53 부를 첨가하여 교반한 후, 분액을 실시하여 유기층을 회수하였다. 회수한 유기층의 수세 조작을 2 회 실시하였다. 수세 후의 유기층에 활성탄 1.33 부를 첨가하여 교반한 후, 여과하여 여과액을 회수하고, 그 여과액을 농축시킴으로써 담황색 오일 20.20 부를 얻었다. 얻어진 담황색 오일 20.20 부에 아세트니트릴 60.60 부를 첨가하여 용해시킨 후, 농축시키고, 추가로 아세트산에틸 81.80 부를 첨가하였다. 얻어진 용액을 농축시킨 후, 메틸-tert-부틸에테르 76.60 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상청액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시켰다. 얻어진 농축액에 아세트산에틸 66.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상청액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시킴으로써, 담황색 오일로서 염 (A1-1-1) 11.96 부 (순도 100 %, 수율 81.9 %) 를 얻었다.

[0241] [화학식 41]



Z⁺ = 트리페닐술포늄 카티온

[0242]

[0243] 염 (A1-1-1) 의 물성 데이터

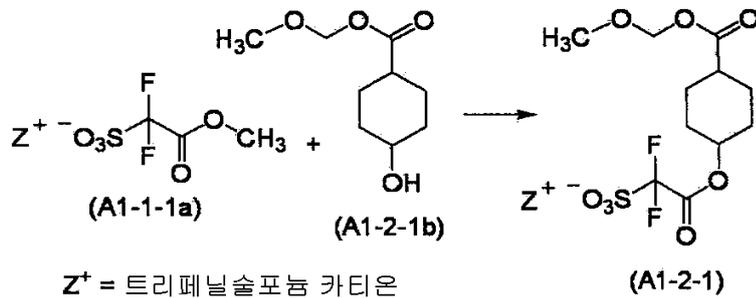
MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 263.1
 MS (ESI (-) Spectrum) : M- 397.1
¹H-NMR (디메틸설폭사이드 -d₆, 내부 표준 물질 테트라메틸실란)
 : δ (ppm) 1.40-2.18 (m, 13H) , 3.33 (s, 3H) , 4.93 (brs, 1H) , 5.18 (s, 2H) , 7.77-7.88 (m, 15H)

[0244]

[0245] (2) 염 (A1-2-1) 의 합성

[0246] 화합물 (A1-1-1b) 7.97 부 (순도 97.1 %) 대신에 화합물 (A1-2-1b) 6.54 부 (순도 95.0 %) 를 사용한 것 이외에는, 염 (A1-1-1) 의 합성과 동일하게 하여, 담황색 오일로서 염 (A1-2-1) 8.36 부 (순도 100 %, 수율 62.4 %) 를 얻었다.

[0247] [화학식 42]



[0248]

[0249] 염 (A1-2-1) 의 물성 데이터

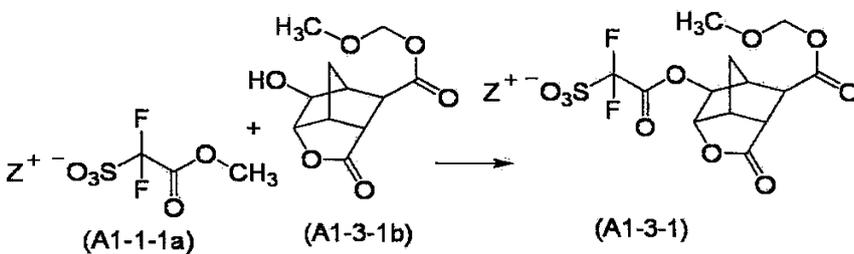
MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 263.1
 MS (ESI (-) Spectrum) : M- 345.1
¹H-NMR (디메틸설폭사이드 -d₆, 내부 표준 물질 테트라메틸실란)
 : δ (ppm) 1.39-1.98 (m, 8H) , 2.32 (m, 1H) , 3.24 (s, 3H) , 3.94 (m, 1H) , 5.18 (s, 2H) , 7.77-7.88 (m, 15H)

[0250]

[0251] (3) 염 (A1-3-1) 의 합성

[0252] 화합물 (A1-1-1b) 7.97 부 (순도 97.1 %) 대신에 화합물 (A1-3-1b) 7.99 부 (순도 100 %) 를 사용한 것 이외에는, 염 (A1-1-1) 의 합성과 동일하게 하여, 담황색 오일로서 염 (A1-3-1) 11.52 부 (순도 100 %, 수율 79.0 %) 를 얻었다.

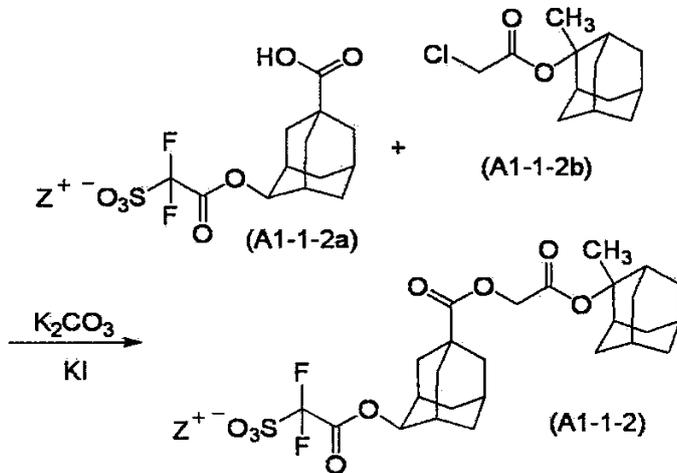
[0253] [화학식 43]



[0254]

후, 분리하였다. 유기층을 이온 교환수 30.00 부로 수층이 중성이 될 때까지 수세를 반복하였다. 유기층에 활성탄 1.2 부를 첨가하여 교반한 후, 여과하였다. 여과액을 농축시키고, 아세트산에틸 10 부를 첨가하여 교반한 후, 상청액을 제거하였다. 잔류물에 tert-부틸메틸에테르 10 부를 첨가하여 교반한 후, 상청액을 제거하였다. 잔류물을 클로로포름에 용해시킨 후, 농축시킴으로써, 등색 오일로서 염 (A1-1-2) 1.09 부 (순도 100 %, 수율 27 %) 를 얻었다.

[0268] [화학식 46]



Z⁺ = 트리페닐술포늄 카티온

[0269]

[0270] 염 (A1-1-2) 의 물성 데이터

MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 263.1
 MS (ESI (-) Spectrum) : M- 559.2
¹H-NMR (디메틸설폭사이드 - d₆, 내부 표준 물질 테트라메틸실란)
 : δ (ppm) 1.26-2.38 (m, 27H), 1.59 (s, 3H), 4.79 (s, 2H), 4.93 (brs, 1H), 7.77-7.88 (m, 15H)

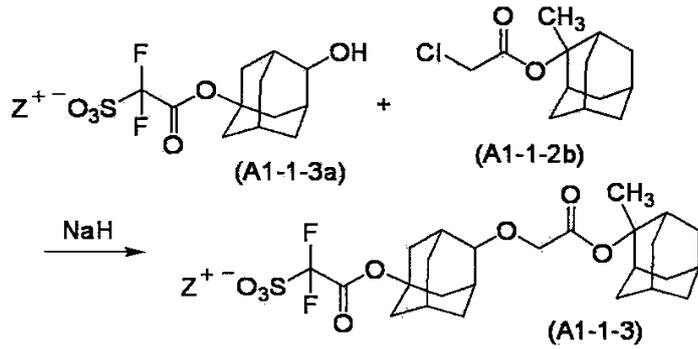
[0271]

[0272] (6) 염 (A1-1-3) 의 합성

[0273]

염 (A1-1-3a) 5.88 부, 화합물 (A1-1-2b) 2.43 부, 디클로로에탄 40.00 부를 주입하고, 이것을 교반하여 용해시킨 후, 이것에 수소화나트륨 0.24 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반하였다. 추가로 15 시간 교반한 후, 이온 교환수 40.00 부를 주입하여 교반한 후, 분액하였다. 유기층의 수세 조작을 3 회 실시하였다. 수세 후의 유기층에 활성탄 1.00 부를 첨가하여 교반한 후, 여과하여 여과액을 회수하고, 그 여과액을 농축시킴으로써 담황색 오일 7.90 부를 얻었다. 얻어진 담황색 오일 7.90 부에 아세트니트릴 24.00 부를 첨가하여 용해시킨 후, 농축시키고, 추가로 아세트산에틸 40.00 부를 첨가하였다. 얻어진 용액을 농축시킨 후, 메틸-tert-부틸에테르 40.00 부를 첨가하고, 이것을 교반한 후, 2 층으로 분리된 상청액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시켰다. 얻어진 농축액에 아세트산에틸 40.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상청액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시킴으로써, 담황색 오일로서 염 (A1-1-3) 4.38 부 (순도 100 %, 수율 55.1 %) 를 얻었다.

[0274] [화학식 47]



Z⁺ = 트리페닐술포늄 카티온

[0275]

[0276] 염 (A1-1-3) 의 물성 데이터

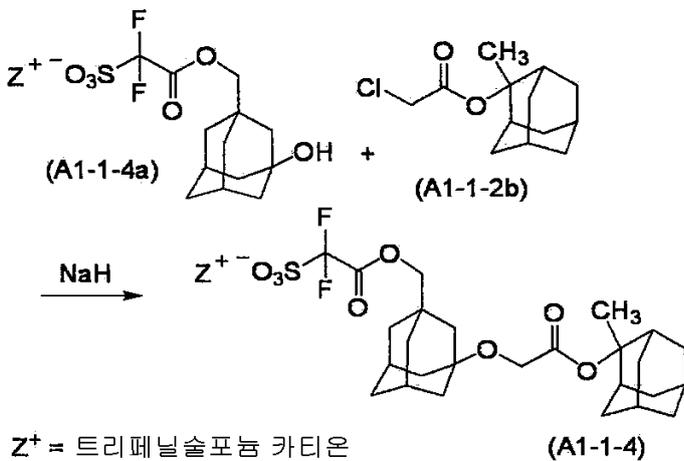
MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 263.1
 MS (ESI (-) Spectrum) : M- 531.2
¹H-NMR (디메틸설폭사이드-d₆, 내부 표준 물질 테트라메틸실란)
 : δ (ppm) 1.28-2.38 (m, 27H), 1.59 (s, 3H), 3.52 (m, 1H), 4.08 (s, 2H), 7.77-7.88 (m, 15H)

[0277]

[0278] (7) 염 (A1-1-4) 의 합성

[0279] 염 (A1-1-4a) 6.03 부, 화합물 (A1-1-2b) 2.43 부, 및 디클로로에탄 40.00 부를 주입하고, 이것을 교반하여 용해시킨 후, 이것에 수소화나트륨 0.24 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반하였다. 추가로 15 시간 교반한 후, 이온 교환수 40.00 부를 주입하여 교반한 후, 분액하였다. 유기층의 수세 조작을 3 회 실시하였다. 수세 후의 유기층에 활성탄 1.00 부를 첨가하여 교반한 후, 여과하여 여과액을 회수하고, 그 여과액을 농축시킴으로써 담황색 오일 7.71 부를 얻었다. 얻어진 담황색 오일 7.71 부에 아세트니트릴 24.00 부를 첨가하여 용해시킨 후, 농축시키고, 추가로 아세트산에틸 40.00 부를 첨가하였다. 얻어진 용액을 농축시킨 후, 메틸-tert-부틸에테르 40.00 부를 첨가하고, 이것을 교반한 후, 2 층으로 분리된 상층액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시켰다. 얻어진 농축액에 아세트산에틸 40.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상층액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시킴으로써, 담황색 오일로서 염 (A1-1-4) 3.28 부 (순도 100 %, 수율 40.5 %) 를 얻었다.

[0280] [화학식 48]



Z⁺ = 트리페닐술포늄 카티온

[0281]

[0282] 염 (A1-1-4) 의 물성 데이터

MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 263.1
 MS (ESI (-) Spectrum) : M- 545.2
¹H-NMR (디메틸설폭사이드-d₆, 내부 표준 물질 테트라메틸실란)
 : δ (ppm) 1.28-2.38 (m, 28H), 1.59 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 4.10 (s, 2H), 7.77-7.88 (m, 15H)

[0283]

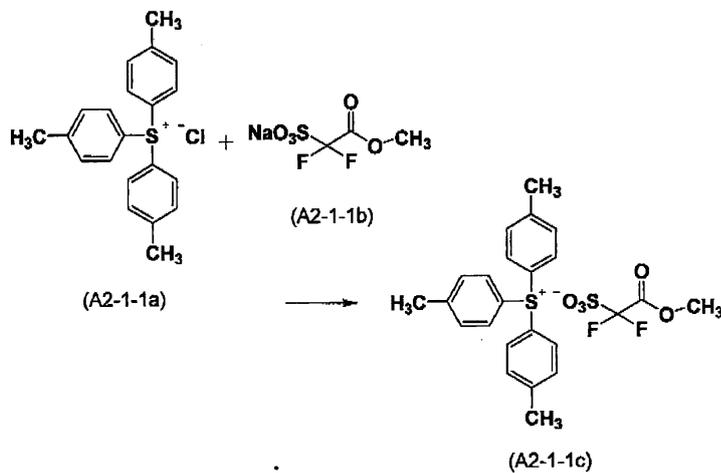
[0284] (8) 염 (A2-1-1) 의 합성

[0285]

식 (A2-1-1b) 로 나타내는 염은 일본 공개특허공보 2008-13551호 (단락 [0116] 참조) 에 기재된 방법으로 합성하였다. 식 (A2-1-1b) 로 나타내는 염 11.80 부, 클로로포름 400 부 및 이온 교환수 200 부를 첨가하였다. 얻어진 혼합물에 식 (A2-1-1a) 로 나타내는 염 20.50 부 및 이온 교환수 200 부를 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 23 °C 에서 15 시간 교반한 후, 분액하였다. 얻어진 유기층에 이온 교환수 200 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반한 후, 분액함으로써 유기층을 회수하였다. 이 수세의 조작을 3 회 실시하였다. 얻어진 유기층을 농축시킨 후, 얻어진 농축물에 tert-부틸메틸에테르 200 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반한 후, 여과시킴으로써, 식 (A2-1-1c) 로 나타내는 염 12.52 부를 얻었다.

[0286]

[화학식 49]

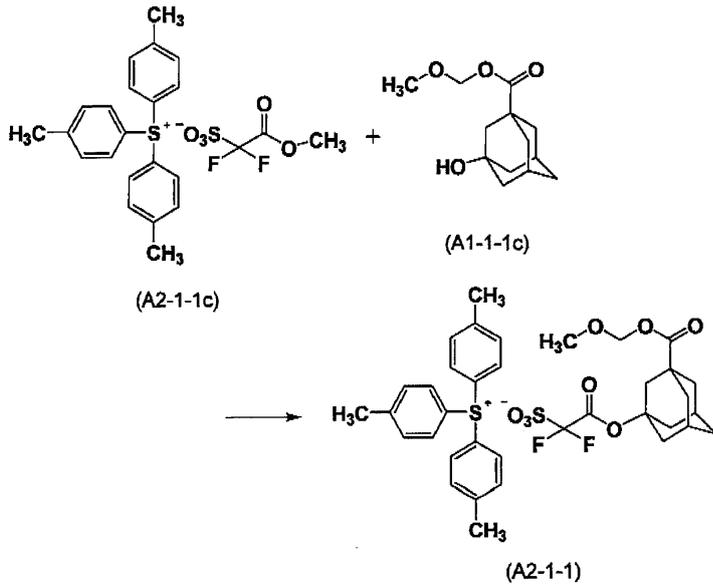


[0287]

[0288]

염 (A2-1-1c) 10.93 부 및 클로로포름 80.00 부를 주입하고, 교반하여 용해시킨 후, 이것에 화합물 (A1-1-1c) 7.97 부 (순도 97.1 %) 를 주입하고, 이어서 리튬아미드 (LiNH₂) 0.15 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반하였다. 추가로 몰레큘러시브 (5A ; 와코 순약 공업 (주) 제조) 13.00 부를 첨가하고, 60 °C 에서 8 시간 가열 교반하였다. 23 °C 까지 냉각시킨 후, 여과하고, 여과액을 취출하였다. 여과액에 이온 교환수 25.00 부를 첨가하여 교반한 후, 분액을 실시하여 유기층을 회수하였다. 회수한 유기층의 수세 조작을 2 회 실시하였다. 수세 후의 유기층에 활성탄 1.20 부를 첨가하여 교반한 후, 여과하여 여과액을 회수하고, 그 여과액을 농축시킴으로써 담황색 오일 21.23 부를 얻었다. 얻어진 담황색 오일 21.23 부에 아세트니트릴 63.69 부를 첨가하여 용해시킨 후, 농축시키고, 추가로 아세트산에틸 84.92 부를 첨가하였다. 얻어진 용액을 농축시킨 후, 메틸-tert-부틸에테르 80.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상층액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시켰다. 얻어진 농축액에 아세트산에틸 70.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상층액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시킴으로써, 염 (A2-1-1) 12.04 부를 얻었다.

[0289] [화학식 50]



[0290]

[0291] 염 (A2-1-1) 의 물성 데이터

MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 305.1

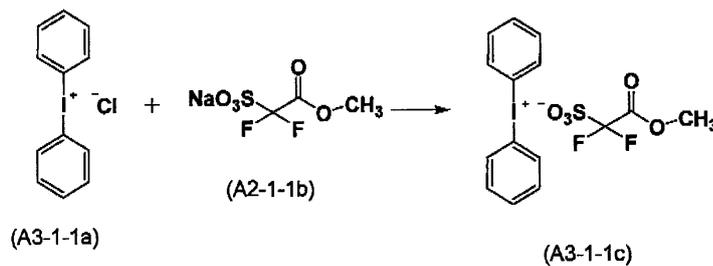
[0292]

MS (ESI (-) Spectrum) : M- 397.1

[0293] (9) 염 (A3-1-1) 의 합성

[0294] 염 (A2-1-1b) 11.80 부, 클로로포름 400 부 및 이온 교환수 200 부를 첨가하였다. 얻어진 혼합물에 식 (A3-1-1a) 로 나타내는 염 18.00 부 및 이온 교환수 200 부를 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 23 °C 에서 15 시간 교반한 후, 분액하였다. 얻어진 유기층에 이온 교환수 200 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반한 후, 분액함으로써 유기층을 회수하였다. 이 수세의 조작을 3 회 실시하였다. 얻어진 유기층을 농축시킨 후, 얻어진 농축물에 tert-부틸메틸에테르 150 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반한 후 여과시킴으로써, 식 (A3-1-1c) 로 나타내는 염 11.81 부를 얻었다.

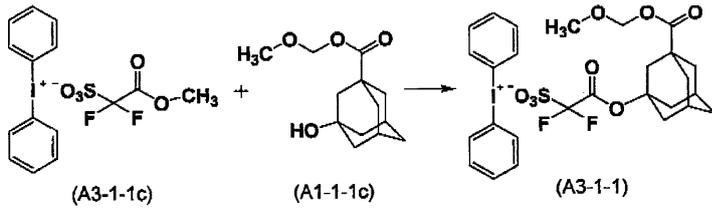
[0295] [화학식 51]



[0296]

[0297] 염 (A3-1-1c) 10.40 부 및 클로로포름 80.00 부를 주입하고, 교반하여 용해시킨 후, 이것에 화합물 (A1-1-1c) 7.97 부 (순도 97.1 %) 를 주입하고, 이어서 리튬아미드 (LiNH₂) 0.15 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반하였다. 추가로 몰레쿨러시브 (5A ; 와코 순약 공업 (주) 제조) 13.00 부를 첨가하고, 60 °C 에서 8 시간 가열 교반하였다. 23 °C 까지 냉각시킨 후, 여과하고, 여과액을 추출하였다. 여과액에 이온 교환수 24.53 부를 첨가하여 교반한 후, 분액을 실시하여 유기층을 회수하였다. 회수한 유기층의 수세 조작을 2 회 실시하였다. 수세 후의 유기층에 활성탄 1.00 부를 첨가하여 교반한 후, 여과하여 여과액을 회수하고, 그 여과액을 농축시킴으로써 담황색 오일 20.18 부를 얻었다. 얻어진 담황색 오일 20.18 부에 아세트니트릴 60.54 부를 첨가하여 용해시킨 후, 농축시키고, 추가로 아세트산에틸 81.72 부를 첨가하였다. 얻어진 용액을 농축시킨 후, 메틸-tert-부틸에테르 80.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상층액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시켰다. 얻어진 농축액에 아세트산에틸 60.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상층액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시킴으로써, 염 (A3-1-1) 11.57 부를 얻었다.

[0298] [화학식 52]



[0299]

[0300] 염 (A3-1-1) 의 물성 데이터

MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 281.0

[0301]

MS (ESI (-) Spectrum) : M- 397.1

[0302]

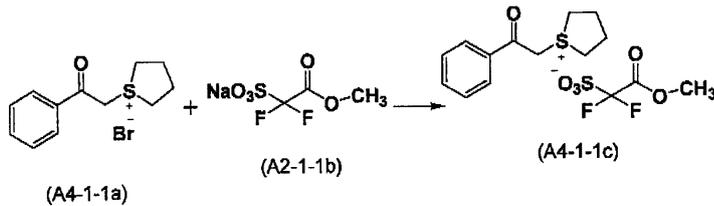
(10) 염 (A4-1-1) 의 합성

[0303]

염 (A2-1-1b) 11.80 부, 클로로포름 300 부 및 이온 교환수 150 부를 첨가하였다. 얻어진 혼합물에 식 (A4-1-1a) 로 나타내는 염 16.33 부 및 이온 교환수 150 부를 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 23 °C 에서 15 시간 교반한 후, 분액하였다. 얻어진 유기층에 이온 교환수 150 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반한 후, 분액함으로써 유기층을 회수하였다. 이 수세의 조작을 3 회 실시하였다. 얻어진 유기층을 농축시킨 후, 얻어진 농축물에 tert-부틸메틸에테르 150 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반한 후, 여과시킴으로써 식 (A4-1-1c) 로 나타내는 염 10.21 부를 얻었다.

[0304]

[화학식 53]

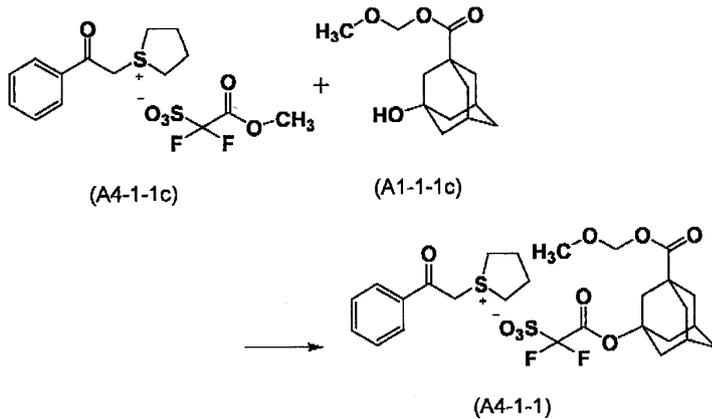


[0305]

[0306]

염 (A4-1-1c) 8.77 부 및 클로로포름 70.00 부를 주입하고, 교반하여 용해시킨 후, 이것에 화합물 (A1-1-1c) 7.97 부 (순도 97.1 %) 를 주입하고, 이어서 리튬아미드 (LiNH₂) 0.15 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반하였다. 추가로 몰레쿨러시브 (5A ; 와코 순약 공업 (주) 제조) 10.00 부를 첨가하고, 60 °C 에서 8 시간 가열 교반하였다. 23 °C 까지 냉각시킨 후, 여과하고, 여과액을 취출하였다. 여과액에 이온 교환수 20.00 부를 첨가하여 교반한 후, 분액을 실시하여 유기층을 회수하였다. 회수한 유기층의 수세 조작을 2 회 실시하였다. 수세 후의 유기층에 활성탄 1.00 부를 첨가하여 교반한 후, 여과하여 여과액을 회수하고, 그 여과액을 농축시킴으로써 담황색 오일 15.73 부를 얻었다. 얻어진 담황색 오일 15.73 부에 아세트니트릴 47.19 부를 첨가하여 용해시킨 후, 농축시키고, 추가로 아세트산에틸 62.92 부를 첨가하였다. 얻어진 용액을 농축시킨 후, 메틸-tert-부틸에테르 60.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상청액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시켰다. 얻어진 농축액에 아세트산에틸 40.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상청액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시킴으로써, 염 (A4-1-1) 8.28 부를 얻었다.

[0307] [화학식 54]



[0308]

[0309] 염 (A4-1-1) 의 물성 데이터

MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 207.1

[0310]

MS (ESI (-) Spectrum) : M- 397.1

[0311]

(11) 염 (A5-1-2) 의 합성

[0312]

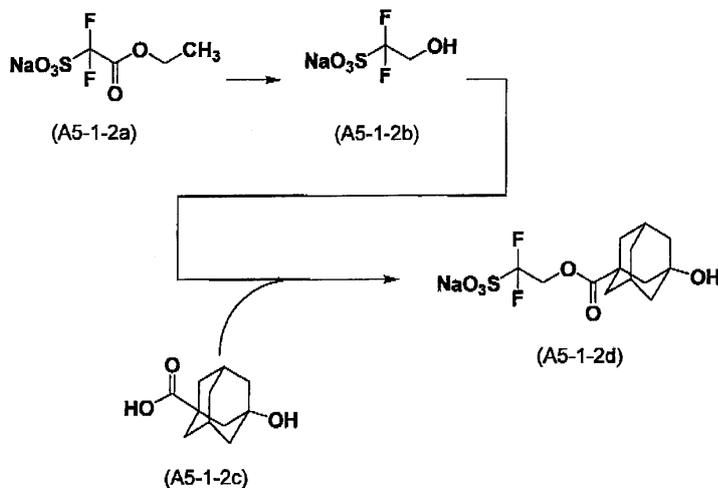
리튬알루미늄하이드라이드 10.4 부, 무수 테트라하이드로푸란 (무수 THF) 120 부를 주입하고 23 °C 에서 30 분간 교반하였다. 이어서, 식 (A5-1-2a) 로 나타내는 화합물 62.2 부를 무수 THF 900 부에 용해시킨 용액을 빙랭하에서 적하하고, 23 °C 에서 5 시간 교반하였다. 반응 매스에 아세트산에틸 50.0 부, 6 N (6 mol/ℓ) 염산 50.00 부를 첨가하여 교반한 후, 분액을 실시하였다. 유기층을 농축시킨 후, 칼럼 (머크 실리카 겔 60-200 메시 전개 용매 : 클로로포름/메탄올 = 5/1) 분취함으로써, 식 (A5-1-2b) 로 나타내는 화합물을 84.7 부 (순도 60 %) 얻었다.

[0313]

또, 식 (A5-1-2c) 로 나타내는 화합물 4.55 부, 무수 THF 90 부를 첨가하고 실온에서 30 분간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에 카르보닐디이미다졸 3.77 부, 무수 THF 45 부의 혼합 용액을 실온에서 적하하고, 23 °C 에서 4 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액을, 염 (A5-1-2b) 7.87 부 (순도 60 %), 무수 THF 50 부의 혼합 중에 55 °C 에서 30 분간에 걸쳐 적하하였다. 반응 용액을 65 °C 에서 18 시간 가열하고, 냉각시킨 후, 여과하였다. 얻어진 액을 농축시키고, 농축물을 칼럼 (머크 실리카 겔 60-200 메시 전개 용매 : 클로로포름/메탄올 = 5/1) 분취함으로써, 식 (A5-1-2d) 로 나타내는 화합물 4.44 부를 얻었다.

[0314]

[화학식 55]



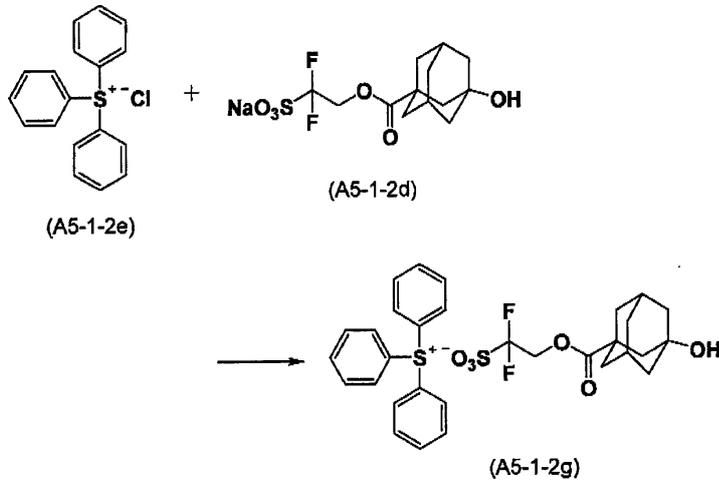
[0315]

[0316]

이어서, 식 (A5-1-2d) 로 나타내는 화합물 1.01 부 및 클로로포름 20 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반한 후, 추가로 식 (A5-1-2e) 로 나타내는 화합물 (13.1 % 수용액) 6.3 부를 23 °C 에서 첨가하였다. 12 시간 실온에서 교반한 후, 분액을 실시하였다. 유기층에 이온 교환수 10 부를 첨가하고, 분액 수세를 실시

하였다. 이 조작을 5 회 실시하였다. 그 후, 황산마그네슘 1.00 부를 첨가하고, 23 °C 에서 30 분간 교반한 후, 여과시키고, 액을 농축시켜 식 (A5-1-2g) 로 나타내는 화합물 1.28 부를 얻었다.

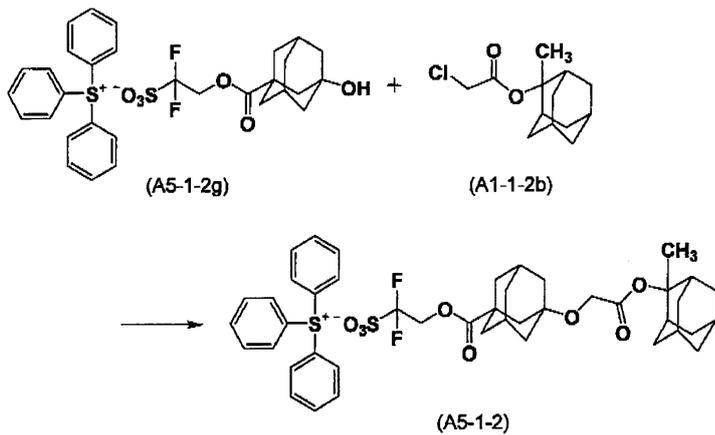
[0317] [화학식 56]



[0318]

[0319] 염 (A5-1-2g) 6.03 부, 화합물 (A1-1-2b) 2.43 부 및 디클로로에탄 40.00 부를 주입하고, 이것을 교반하여 용해시킨 후, 이것에 수소화나트륨 0.24 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반하였다. 추가로 15 시간 교반한 후, 이온 교환수 40.00 부를 주입하여 교반한 후, 분액하였다. 유기층의 수세 조작을 3 회 실시하였다. 수세 후의 유기층에 활성탄 1.00 부를 첨가하여 교반한 후, 여과하여 여과액을 회수하고, 그 여과액을 농축시킴으로써 담황색 오일 6.98 부를 얻었다. 얻어진 담황색 오일 6.98 부에 아세트니트릴 21.00 부를 첨가하여 용해시킨 후, 농축시키고, 추가로 아세트산에틸 30.00 부를 첨가하였다. 얻어진 용액을 농축시킨 후, 메틸-tert-부틸에테르 30.00 부를 첨가하고, 이것을 교반한 후, 2 층으로 분리된 상청액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시켰다. 얻어진 농축액에 아세트산에틸 30.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상청액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시킴으로써, 염 (A5-1-2) 2.84 부를 얻었다.

[0320] [화학식 57]



[0321]

[0322] 염 (A5-1-2) 의 물성 데이터

MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 263.1

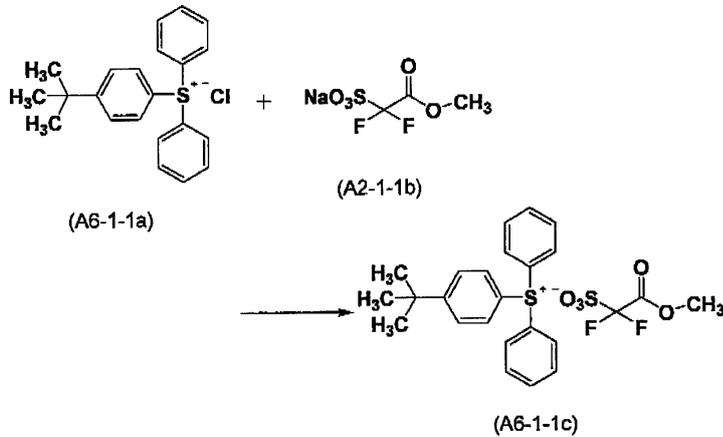
[0323] MS (ESI (-) Spectrum) : M- 545.2

[0324] (12) 염 (A6-1-1) 의 합성

[0325] 식 (A2-1-1b) 로 나타내는 염은 일본 공개특허공보 2008-13551호에 기재된 방법으로 합성하였다. 식 (A2-1-1b) 로 나타내는 염 11.80 부, 클로로포름 400 부 및 이온 교환수 200 부를 첨가하였다. 얻어진 혼합물에 식 (A6-1-1a) 로 나타내는 염 21.34 부 및 이온 교환수 200 부를 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 23 °C 에서 15 시간 교반한 후, 분액하였다. 얻어진 유기층에 이온 교환수 200 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교

반한 후, 분액함으로써 유기층을 회수하였다. 이 수세의 조작을 3 회 실시하였다. 얻어진 유기층을 농축시킨 후, 얻어진 농축물에 tert-부틸메틸에테르 200 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반한 후, 여과함으로써, 식 (A6-1-1c) 로 나타내는 염 13.04 부를 얻었다.

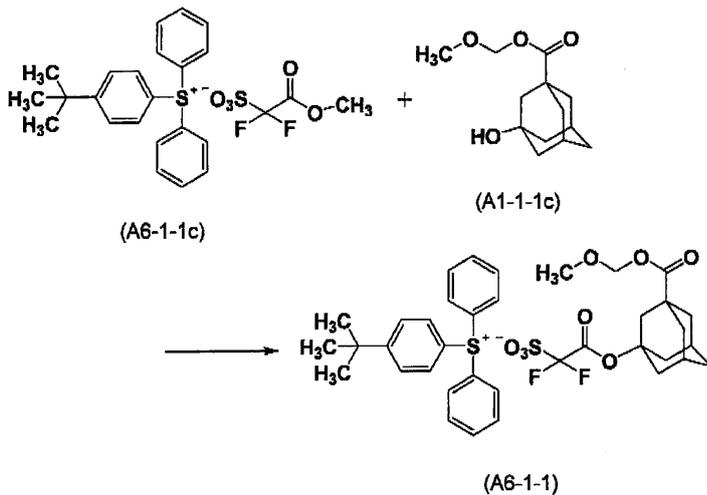
[0326] [화학식 58]



[0327]

[0328] 염 (A6-1-1c) 11.24 부 및 클로로포름 80.00 부를 주입하고, 교반하여 용해시킨 후, 이것에 화합물 (A1-1-1c) 7.97 부 (순도 97.1 %) 를 주입하고, 이어서 리튬아미드 (LiNH₂) 0.15 부를 주입하고, 23 °C 에서 30 분간 교반하였다. 추가로 몰레쿨러시브 (5A ; 와코 순약 공업 (주) 제조) 13.00 부를 첨가하고, 60 °C 에서 8 시간 가열 교반하였다. 23 °C 까지 냉각시킨 후, 여과하여 여과액을 취출하였다. 여과액에 이온 교환수 25.00 부를 첨가하여 교반한 후, 분액을 실시하여 유기층을 회수하였다. 회수한 유기층의 수세 조작을 2 회 실시하였다. 수세 후의 유기층에 활성탄 1.00 부를 첨가하여 교반한 후, 여과하여 여과액을 회수하고, 그 여과액을 농축시킴으로써 담황색 오일 22.68 부를 얻었다. 얻어진 담황색 오일 22.68 부에 아세트니트릴 68.04 부를 첨가하여 용해시킨 후, 농축시키고, 추가로 아세트산에틸 90.72 부를 첨가하였다. 얻어진 용액을 농축시킨 후, 메틸-tert-부틸에테르 90.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상청액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시켰다. 얻어진 농축액에 아세트산에틸 80.00 부를 첨가하여 교반한 후, 2 층으로 분리된 상청액을 제거하고 하층을 취출하여 이것을 농축시킴으로써, 염 (A6-1-1) 12.39 부를 얻었다.

[0329] [화학식 59]



[0330]

[0331] 염 (A6-1-1) 의 물성 데이터

MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 319.2

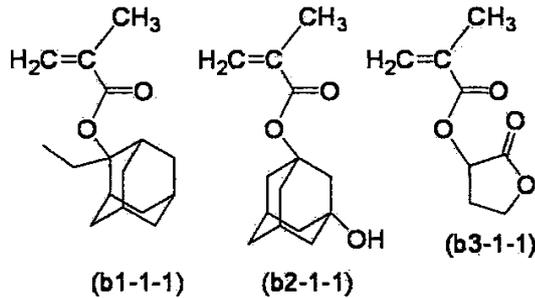
[0332] MS (ESI (-) Spectrum) : M- 397.1

[0333] 2. 수지의 합성

[0334] [수지 B1 의 합성]

[0335] 모노머 (b1-1-1), 모노머 (b2-1-1) 및 모노머 (b3-1-1) 을 몰비 50 : 25 : 25 의 비율로 주입하고, 이어서 모노머의 전체 질량에 대하여 1.5 질량배의 디옥산을 첨가하였다. 얻어진 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 을 모노머의 전체 몰수에 대하여, 각각 1 몰% 및 3 몰% 의 비율로 첨가하고, 이것을 77 °C 에서 약 5 시간 가열하였다. 그 후에 반응액을 대량의 메탄올 및 물의 혼합 용매 (메탄올 : 물 = 4 : 1) 에 주입하여 침전시키고, 여과하였다. 잔류물을 대량의 메탄올 용매에 첨가하고, 리필프 조작을 3 회 실시함으로써 정제하여, 중량 평균 분자량이 약 8000 인 공중합체를 수율 60 % 로 얻었다. 이 공중합체는 각 모노머로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 것으로서, 이것을 수지 (B1) 로 한다.

[0336] [화학식 60]

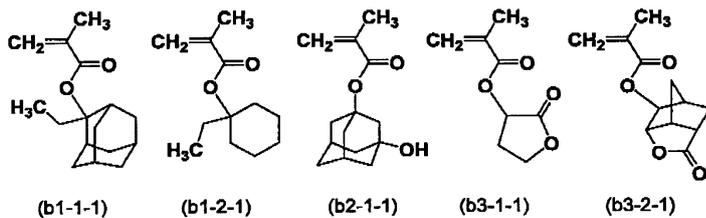


[0337] [수지 B2 의 합성]

[0338] [수지 B2 의 합성]

[0339] 모노머 (b1-1-1), 모노머 (b1-2-1), 모노머 (b2-1-1), 모노머 (b3-1-1) 및 모노머 (b3-2-1) 을 몰비 30 : 14 : 6 : 20 : 30 의 비율로 주입하고, 이어서 모노머의 전체 질량에 대하여 1.5 질량배의 디옥산을 첨가하였다. 얻어진 혼합물에, 개시제로서 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 을 모노머의 전체 몰수에 대하여 각각 1 몰% 및 3 몰% 의 비율로 첨가하고, 이것을 77 °C 에서 약 5 시간 가열하였다. 그 후에 반응액을 대량의 메탄올 및 물의 혼합 용매 (메탄올 : 물 = 4 : 1) 에 주입하여 침전시키고, 여과하였다. 잔류물을 대량의 메탄올 용매에 첨가하고, 리필프 조작을 3 회 실시함으로써 정제하여, 중량 평균 분자량이 약 7000 인 공중합체를 수율 68 % 로 얻었다. 이 공중합체는 각 모노머로부터 유도되는 구조 단위를 갖는 것으로서, 이것을 수지 (B2) 로 한다.

[0340] [화학식 61]



[0341] 3. 레지스트 조성물의 조제 및 특성 평가

[0342] [수지 B2 의 합성]

[0343] 상기와 같이 하여 얻어진 염 (A1-1-1), 염 (A1-1-2), 염 (A1-1-3), 염 (A1-1-4), 염 (A1-2-1), 염 (A1-3-1), 염 (A1-4-1), 염 (A2-1-1), 염 (A3-1-1), 염 (A4-1-1), 염 (A5-1-2) 또는 염 (A6-1-1) 및 수지 (B1) 또는 수지 (B2), 그리고 표 1 에 기재된 각 성분, 용제를 혼합하여 용해시키고, 추가로 구멍 직경 0.2 μm 의 불소 수지계 필터로 여과하여, 액상의 레지스트 조성물을 조제하였다. 그리고 이하와 같이 하여 이들 레지스트 조성물로부터 레지스트 패틴을 제조하고, 그 특성 (해상도 및 마스크 에러 인핸스먼트 팩터) 을 평가하였다. 또 비교용으로서 식 (X) 으로 나타내는 산발생제 (트리페닐술포늄 1-아다만틸메톡시카르보닐디플루오로메탄술포네이트) 를 사용하여 레지스트 조성물 (제조예 No.20) 을 조제하고, 그 특성도 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 1

제조예	수지 (B)		산 발생제		염기성 화합물 (C)		T _{FB}	T _{FB2}
	종류	양	종류	양	종류	양		
No.1	B1	10 부	A1-1-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.2	B1	10 부	A1-1-2	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.3	B1	10 부	A1-1-3	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.4	B1	10 부	A1-1-4	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.5	B1	10 부	A1-2-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.6	B1	10 부	A1-3-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.7	B1	10 부	A1-4-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.8	B2	10 부	A1-1-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.9	B2	10 부	A1-1-2	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.10	B2	10 부	A1-1-3	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.11	B2	10 부	A1-1-4	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.12	B2	10 부	A1-2-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.13	B2	10 부	A1-3-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.14	B2	10 부	A1-4-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.15	B2	10 부	A2-1-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.16	B2	10 부	A3-1-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.17	B2	10 부	A4-1-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.18	B2	10 부	A5-1-2	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.19	B2	10 부	A6-1-1	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C
No.20	B1	10 부	X	0.7 부	C1	0.065 부	100°C	100°C

[0344]

[0345] 표 1 중, 수지 B1, B2, 산발생제 X, 염기성 화합물 C1, 그리고 용제의 종류 및 사용량은 이하와 같다.

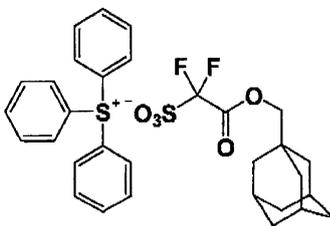
[0346] <수지>

[0347] 수지 B1, B2 : 상기 수지 합성에 참조

[0348] <산발생제>

[0349] 산발생제 X :

[0350] [화학식 62]



[0351]

[0352] <염기성 화합물>

[0353] 염기성 화합물 C1 : 2,6-디이소프로필아닐린

[0354] <용제>

[0355] 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 265 부

[0356] 2-헵타논 20.0 부

- [0357] 프로필렌글리콜모노메틸에테르 20.0 부
- [0358] γ -부티로락톤 3.5 부
- [0359] (1) 레지스트 패턴의 제조
- [0360] 실리콘 웨이퍼에, 유기 반사 방지막용 조성물 (ARC-29 ; 닛산 화학 (주) 제조) 을 도포하고, 205 °C 및 60 초의 조건에서 베이킹함으로써, 두께 780 Å 유기 반사 방지막을 형성하였다. 이어서 상기 유기 반사 방지막 상에, 레지스트 조성물을 건조 후의 막 두께가 85 nm 가 되도록 스핀 코팅하였다. 레지스트 조성물을 도포한 후, 얻어진 실리콘 웨이퍼를 다이렉트 핫 플레이트 상에서, 표 1 에 기재된 온도 (T_{PB}) 에서 60 초간 프리베이크 하였다. 이와 같이 하여 프리베이크 후의 레지스트막이 형성된 실리콘 웨이퍼에, ArF 액시머 스테퍼 (FPA5000-AS3 ; (주) 캐논 제조, NA = 0.75, 2/3 Annular) 를 사용하여, 다크 필드 라인 앤드 스페이스 패턴을 갖는 마스크를 개재하여, 노광량을 단계적으로 변화시키며 라인 앤드 스페이스 패턴을 노광하였다. 또한 「다크 필드 라인 앤드 스페이스 패턴을 갖는 마스크」란, 베이스의 차광부 (크롬층) 에 투광부 (유리면) 가 형성된 마스크로서, 차광부와 투광부의 선 폭이 1 : 1 이 되도록, 외측에 차광부 및 내측에 투광부를 갖는 마스크를 말한다.
- [0361] 노광 후, 핫 플레이트 상에서 표 1 에 기재된 온도 (T_{PB}) 에서 60 초간 포스트 익스포저 베이킹을 실시하고, 추가로 2.38 % 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액으로 60 초간의 퍼들 현상을 실시하였다.
- [0362] 선 폭 100 nm 의 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성하기 위한 마스크로 형성된 레지스트 패턴의 선 폭이 100 nm 가 되는 노광량을 「선 폭 100 nm 에 있어서의 실효 감도」로 하고, 선 폭 85 nm 의 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성하기 위한 마스크로 형성된 레지스트 패턴의 선 폭이 85 nm 가 되는 노광량을 「선 폭 85 nm 에 있어서의 실효 감도」로 하였다. 상기 레지스트 패턴의 선 폭은 주사형 전자 현미경 (S-4100 ; (주) 히타치 제작소 제조) 으로 측정하였다.
- [0363] (2) 해상도 평가
- [0364] 제조예 No.20 (비교예) 의 레지스트 조성물을 기준 (Δ) 으로 하고, 이하와 같이 하여 해상도를 평가하였다. 상세하게는 선 폭 100 nm 에 있어서의 실효 감도에 있어서, 100 nm 보다 작은 선 폭을 형성하기 위한 마스크를 사용해도 패턴을 해상할 수 있는지의 여부를 측정하여, 제조예 No.20 의 레지스트 조성물보다 작은 선 폭의 마스크를 사용해도 패턴을 해상할 수 있는 것을 ○ (양호) 로, 제조예 No.20 의 레지스트 조성물과 동등한 선 폭의 마스크로만 패턴을 해상할 수 있는 것을 Δ (기준) 로, 제조예 No.20 의 레지스트 조성물보다 큰 선 폭의 마스크로만 패턴을 해상할 수 있는 것을 × (불량) 로 평가하였다.
- [0365] (3) 마스크 에러 인핸스먼트 팩터 (MEEF) 평가
- [0366] 선 폭 85 nm 에 있어서의 실효 감도에 있어서, 각각 90 nm, 95 nm 및 100 nm 사이즈의 마스크를 사용하여 패턴을 형성하고, 마스크 사이즈를 횡축에, 각 마스크를 사용하여 형성한 패턴의 선 폭을 종축에 플롯하였을 때의 직선의 기울기를 MEEF 로서 산출하였다. 제조예 No.20 (비교예) 의 레지스트 조성물의 MEEF 를 기준 (Δ) 으로 하고, 이것과 비교하여 MEEF 가 작아진 것을 ○ (양호) 로, 동등한 것을 Δ (기준) 로, 커진 것을 × (불량) 로 평가하였다.

표 2

제조예	해상도	MEEF
No.1	○	○
No.2	○	○
No.3	○	○
No.4	△	○
No.5	○	○
No.6	○	○
No.7	○	○
No.8	○	○
No.9	○	○
No.10	○	○
No.11	△	○
No.12	○	○
No.13	○	○
No.14	○	○
No.15	○	○
No.16	○	○
No.17	△	○
No.18	○	○
No.19	○	○
No.20	△	△

[0367]

[0368]

표 2의 결과로부터, 본 발명의 염 (A1) 을 산발생제로서 사용한 레지스트 조성물 (제조예 No.1 ~ 19) 은, 종래의 산발생제를 사용한 레지스트 조성물 (제조예 No.20) 과 비교하여, 양호한 마스크 에러 인핸스먼트 팩터를 나타내는 것을 알 수 있다. 또 본 발명의 염 (A1) 을 사용하면, 종래의 것과 동등 이상의 해상도를 달성할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0369]

본 발명의 염 (A1) 은 화학 증폭형 레지스트 조성물용 산발생제로서 유용하다. 염 (A1) 을 함유하는 레지스트 조성물은, 종래의 것과 동등 이상의 해상도, 및 종래의 것보다 우수한 마스크 에러 인핸스먼트 팩터를 나타낸다. 염 (A1) 을 함유하는 레지스트 조성물은 ArF 또는 KrF 등의 엑시머 레이저 리소그래피, 및 ArF 액침 노광 리소그래피 등에 유용하다.