



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0069650  
(43) 공개일자 2025년05월19일

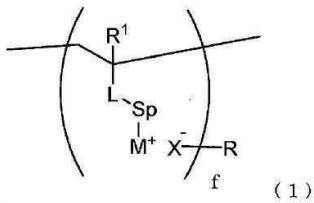
- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08F 220/38 (2006.01) C08F 212/14 (2006.01)<br/>C08F 230/04 (2006.01) C08F 8/00 (2006.01)<br/>G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)<br/>G03F 7/32 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C08F 220/38 (2022.08)<br/>C08F 212/14 (2022.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7012618<br/>(22) 출원일자(국제) 2025년09월13일<br/>심사청구일자 없음<br/>(85) 번역문제출일자 2025년04월17일<br/>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/033450<br/>(87) 국제공개번호 WO 2024/062998<br/>국제공개일자 2024년03월28일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2022-150870 2022년09월22일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>도요 고세이 고교 가부시키키가이샤<br/>일본 치바켄 이치카와시 가미모텐 1603번지<br/>고꾸리쯔 다이가꾸 호우징 오사카 다이가꾸<br/>일본 565-0871 오사카후 스이타시 야마다오카 1방<br/>1고</p> <p>(72) 발명자<br/>에노모토 사토시<br/>일본 2720012 치바켄 이치카와시 카미모텐 1603번<br/>지 도요 고세이 고교 가부시키키가이샤 내<br/>마치다 코헤이<br/>일본 2720012 치바켄 이치카와시 카미모텐 1603번<br/>지 도요 고세이 고교 가부시키키가이샤 내<br/>코자와 타카히로<br/>일본 5650871 오사카후 스이타시 야마다오카 1방<br/>1고 고꾸리쯔 다이가꾸 호우징 오사카 다이가꾸<br/>내</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인와이에스장</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **폴리머, 이 폴리머를 함유하는 레지스트 조성물, 그것을 사용한 부재의 제조 방법 및 패턴 형성 방법**

**(57) 요약**

입자 및 광자 에너지가 높은 입자선 또는 전자파의 조사에 의해 형성하는 패턴닝에 있어서, 에너지 부여 밀도가 저하됨으로써 발생하는 감도의 저하를 완화하고, 현상 콘트라스트 특성 및 에칭내성이 우수한 레지스트 조성물에 사용되는 폴리머, 이 폴리머를 함유하는 레지스트 조성물, 이 레지스트 조성물을 사용한 부재의 제조 방법, 그리고 패턴 형성 방법을 제공한다. 오늄염 구조를 가지고, 입자선 또는 전자파의 조사에 의해 산을 발생시키는 유닛 A와, Sn, Sb, Ge, Bi 및 Te로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원자를 가지는 유기 금속 화합물 함유 유닛 B를 포함하고, 상기 유닛 A가 하기 식(1)으로 표시되는 폴리머로 한다.



(상기 일반식(1) 중 R<sup>1</sup>은 수소 원자; 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬기; 및 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 이 R<sup>1</sup> 중의 상기 알킬기 및 알케닐기 중의 적어도 1개의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되고, L은 직접 결합, 카르보닐옥시기, 카르보닐아미노기, 페닐렌디일기, 나프탈렌디일기, 페닐렌디일옥시기, 나프탈렌디일옥시기, 페닐렌디일카르보닐옥시기, 나프탈렌디일카르보닐옥시기, 페닐렌디일옥시카르보닐기 및 나프탈렌디일옥시카르보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, Sp는 직접 결합; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬렌기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐렌기; 중 어느 하나이며, 상기 Sp 중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2개의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고, M<sup>+</sup>는 술포늄카티온기 또는 요오도늄카티온기이며, X<sup>-</sup>는 1가의 아니온기이며, f는 2~4의 정수이며, 상기 R에 결합하는 f개의 X<sup>-</sup>, 이 X<sup>-</sup>에 대응하는 f개의 M<sup>+</sup>, f개의 R<sup>1</sup>, f개의 L 및 f개의 Sp는 각각 서로 동일해도 상이해도 되고, R은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1~6의 f가의 탄화수소기이며, R 중의 적어도 1개의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되고, R 중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2개의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다.)

(52) CPC특허분류

*C08F 230/04* (2013.01)

*C08F 8/00* (2013.01)

*G03F 7/004* (2013.01)

*G03F 7/20* (2013.01)

*G03F 7/32* (2013.01)

---

명세서

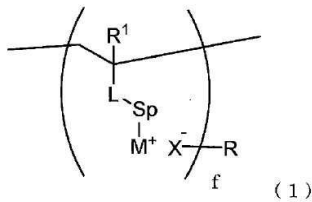
청구범위

청구항 1

오늄염 구조를 가지고, 입자선 또는 전자파의 조사에 의해 산을 발생시키는 유닛 A와,

Sn, Sb, Ge, Bi 및 Te로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원자를 가지는 유기 금속 화합물 함유 유닛 B를 포함하고,

상기 유닛 A가 하기 식(1)으로 표시되는 폴리머.



(상기 일반식(1) 중

$R^1$ 은 수소 원자; 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬기; 및 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 이  $R^1$  중의 상기 알킬기 및 알케닐기 중의 적어도 1개의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되고,

L은 직접 결합, 카르보닐옥시기, 카르보닐아미노기, 페닐렌디일기, 나프탈렌디일기, 페닐렌디일옥시기, 나프탈렌디일옥시기, 페닐렌디일카르보닐옥시기, 나프탈렌디일카르보닐옥시기, 페닐렌디일옥시카르보닐기 및 나프탈렌디일옥시카르보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

Sp는 직접 결합; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬렌기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐렌기; 중 어느 하나이며, 상기 Sp 중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2개의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고,

$M^+$ 는 술포늄카티온기 또는 요오도늄카티온기이며,

$X^-$ 는 1가의 아니온기이며,

f는 2~4의 정수이며, 상기 R에 결합하는 f개의  $X^-$ , 이  $X^-$ 에 대응하는 f개의  $M^+$ , f개의  $R^1$ , f개의 L 및 f개의 Sp는 각각 서로 동일해도 상이해도 되고,

R은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1~6의 f개의 탄화수소기이며, R 중의 적어도 1개의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되고, R 중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2개의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다.)

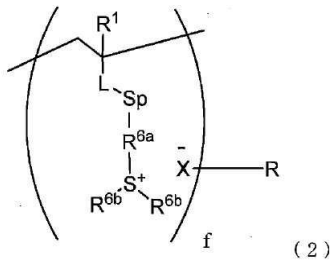
청구항 2

제1항에 있어서,  $X^-$ 가 알킬설페이트아니온; 아릴설페이트아니온; 알킬술포네이트아니온; 아릴술포네이트아니온; 알킬카르복실레이트아니온; 아릴카르복실레이트아니온; 디알킬술포닐이미드아니온; 트리알킬술포네이트메티드아니온; 테트라키스페닐보레이트아니온;으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

$X^-$  중의 알킬기 및 아릴기의 수소 원자의 적어도 1개가 치환기로 치환되어 있어도 되고,  $X^-$  중의 알킬기에 있어서의 적어도 1개의 메틸렌기가 2개의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되는 폴리머.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유닛 A가 하기 식(2)으로 표시되는 폴리머.



(상기 일반식(2) 중

$R^1$ , L, Sp,  $X^-$  및 f는 각각 상기 일반식(1)의  $R^1$ , L, Sp,  $X^-$  및 f와 동일한 선택지로부터 선택되며,

$R^{6a}$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬렌기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐렌기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~14의 아릴렌기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 4~12의 헤테로아릴렌기; 및 직접 결합;으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기  $R^{6a}$  중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고,

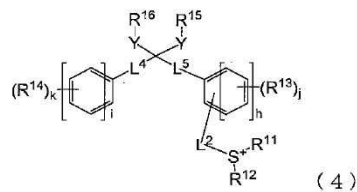
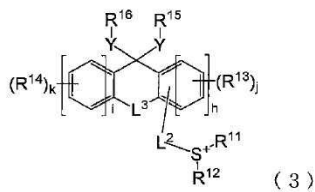
$R^{6b}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~14의 아릴기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 4~12의 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기  $R^{6b}$  중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고,

$R^{6a}$  및 2개의  $R^{6b}$  중 2개는 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 이들이 결합하고 있는 유황 원자와 환 구조를 형성해도 되고,

상기 R에 결합하는 f개의  $X^-$ , f개의  $R^{6a}$ , f개의  $R^{6b}$ , f개의  $R^1$ , f개의 L 및 f개의 Sp는 각각 서로 동일해도 상이해도 된다)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기  $M^+$ 가 하기 일반식(3) 또는 하기 식(4)으로 표시되는 어느 하나인 폴리머.



(상기 식(3) 중  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 독립적으로 각각에 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 1~12의 알킬기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 2~12의 알케닐기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 6~14의 아릴기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 4~12의 헤테로아릴기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

상기  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  및 술포늄기가 결합한 아릴기 중 어느 2개 이상은, 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 이들이 결합하는 유황 원자와 함께 환 구조를 형성해도 되고,

상기  $R^{11}$  및  $R^{12}$  중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고,

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 독립적으로 각각에 알킬기, 히드록시기, 메르캅토기, 알킬렌옥시기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알킬렌옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴술폰카르보닐기, 아릴술폰닐기, 알킬술폰닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기, (메타)아크릴로일옥시기, 히드록시(폴리)알킬렌옥시기, 아미노기, 시아노기, 니트로기 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 탄소를 가지는 경우의 탄소 원자수가 1~12이며, 또한 이들은 치환기를 가지고 있어도 되고,

1개의  $R^{14}$ 가 직접 결합, 메틸렌기, 산소 원자, 유황 원자 및 2가의 질소 원자 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여 이  $R^{14}$ 가 결합하는 아릴기와 함께 서로 환 구조를 형성하고 있어도 되고,

$R^{15}$  및  $R^{16}$ 은 독립적으로 각각에 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 1~12의 알킬기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 2~12의 알케닐기; 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 6~14의 아릴기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 4~12의 헤테로아릴기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

상기  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 은 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자 및 알킬렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 되고,

상기  $R^{15}$  및  $R^{16}$  중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고,

$L^2$ 는 직접 결합; 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기; 탄소 원자수 2~12의 알케닐렌기; 탄소 원자수 6~14 아릴렌기; 탄소 원자수 4~12의 헤테로아릴렌기; 및 이들 기가 산소 원자, 유황 원자 또는 2가의 질소 원자 함유기를 통하여 결합한 기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

$L^3$ 은 직접 결합, 메틸렌기, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되며,

Y는 산소 원자 또는 유황 원자이며,

h는 1~2의 정수이며,

i는 1~3의 정수이며,

j는 h가 1일 때 0~3, h가 2일 때 0~5의 정수이며,

k는 i가 1일 때 0~4, i가 2일 때 0~6, i가 3일 때 0~8의 정수이며,

$R^{11}$ ,  $R^{12}$  및  $R^{14}$  중 어느 하나의 1개의 수소 그리고  $R^{14}$ 가 결합하는 아릴환 상의 수소 원자가 상기 식(1) 중의 Sp 와의 결합에 치환되고,

상기 식(4) 중  $R^{11}$ ~ $R^{16}$ ,  $L^2$  및 Y는 독립적으로 각각에 상기 식(3)의  $R^{11}$ ~ $R^{16}$ ,  $L^2$  및 Y 각각과 동일한 선택지로부터 선택되며,

h는 1~2의 정수이며,

i는 1~3의 정수이며,

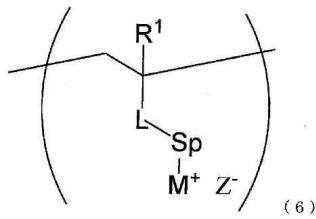
j는 h가 1일 때 0~4, h가 2일 때 0~6의 정수이며,

k는 i가 1일 때 0~5, i가 2일 때 0~7, i가 3일 때 0~9의 정수이며,

$L^4$  및  $L^5$ 는 독립적으로 각각에 직접 결합, 탄소 원자수가 2의 알케닐렌기, 탄소 원자수가 2의 알킬렌기 및 카르보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.))

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 유닛 D를 추가로 가지고, 상기 유닛 D가 하기 식(1)으로 표시되는 폴리머.



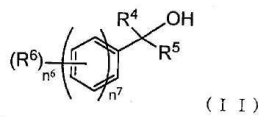
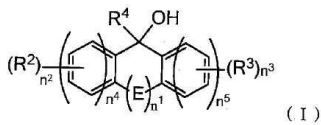
(상기 일반식(6) 중  $R^1$ , L, Sp,  $M^+$ 는 상기 일반식(1)에 기재된  $R^1$ , L, Sp,  $M^+$ 와 마찬가지로의 선택지로부터 선택되며,  $Z^-$ 는 1가의 아ни온이다.)

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유닛 A에 대한 유닛 D의 몰비가 0~20인 폴리머.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 유닛 C를 추가로 가지고, 상기 유닛 C가 하기 일반식(I) 또는 (II)으로 표시되는 화합물이 이 화합물의 어느 하나의 위치에서 하기 식(5)의 Sp기와 결합한 유닛인 폴리머.



(상기 일반식(I) 중

$R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 수소 원자; 전자공여성기; 및 전자흡인성기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

E는 직접 결합; 산소 원자; 유황 원자; 및 메틸렌기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

$R^4$ 는 치환기를 가져도 되는 알킬기; 및 치환기를 가져도 되는 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

$n^1$ 은 0 또는 1의 정수이며,

$n^4$  및  $n^5$ 는 각각 1~2의 정수이며,  $n^4+n^5$ 는 2~4이며,

$n^4$ 가 1일 때  $n^2$ 는 0~4의 정수이며,  $n^4$ 가 2일 때  $n^2$ 는 0~6의 정수이며,

$n^5$ 가 1일 때  $n^3$ 은 0~4의 정수이며,  $n^5$ 가 2일 때  $n^3$ 은 0~6의 정수이며,

$n^2$ 가 2 이상이며  $R^2$ 가 전자공여성기 또는 전자흡인성기일 때, 2개의  $R^2$ 가 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 환 구조를 형성해도 되고,

$n^3$ 이 2 이상이며  $R^3$ 이 전자공여성기 또는 전자흡인성기일 때, 2개의  $R^3$ 이 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 환 구조를 형성해도 된다.

상기 일반식(II) 중

$R^4$ 는 치환기를 가져도 되는 알킬기; 및 치환기를 가져도 되는 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

$R^5$ 는 수소 원자; 치환기를 가져도 되는 알킬기; 및 치환기를 가져도 되는 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기  $R^5$  중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고, 상기  $R^5$ 는 이  $R^5$ 를 가지는 히드록시메틸렌기가 결합한 벤젠환과 함께 환 구조를 형성해도 되고,

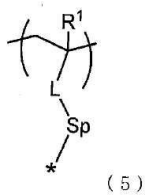
$R^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자; 전자공여성기; 및 전자흡인성기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

$R^6$  중 적어도 하나는 상기 전자공여성기이며,

$n^6$ 은 0~7의 정수이며,

$n^7$ 은 1 또는 2이며,  $n^7$ 이 1일 때  $n^6$ 은 0~5의 정수이며,  $n^7$ 이 2일 때  $n^6$ 은 0~7의 정수이며,

$n^6$ 이 2 이상이며  $R^4$ 가 전자공여성기 또는 전자흡인성기일 때, 2개의  $R^4$ 가 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 환 구조를 형성해도 된다.)



(상기 식(5) 중

$R^1$ , L 및 Sp는 각각 상기 일반식(1)의  $R^1$ , L 및 Sp와 동일한 선택지로부터 선택되며,

\*는 상기 일반식(I) 또는 (II)으로 표시되는 화합물과의 결합 부위를 나타낸다.)

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 폴리머를 함유하는 레지스트 조성물.

### 청구항 9

제8항의 레지스트 조성물을 사용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 레지스트막 형성 공정과,

입자선 또는 전자파를 사용하여, 상기 레지스트막을 노광하는 포토리소그래피 공정과,

노광된 레지스트막을 현상액을 사용하여 현상함으로써 노광부를 용해시켜 포토레지스트 패턴을 얻는 패턴 형성 공정

을 포함하는 부재의 제조 방법.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 현상액이 유기 용제인 부재의 제조 방법.

### 청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 포토리소그래피 공정에 있어서, 상기 입자선 또는 전자파의 노광 후에 상기 입자선 또는 전자파보다 낮은 에너지인 제2 활성 에너지선을 추가로 조사하는, 부재의 제조 방법.

**청구항 12**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 입자선이 전자선이며, 상기 전자파가 극단자외선인, 부재의 제조 방법.

**청구항 13**

제8항의 레지스트 조성물을 사용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 레지스트막 형성 공정과, 입자선 또는 전자파를 사용하여, 상기 레지스트막을 노광하는 포토리소그래피 공정과, 노광된 레지스트막을 현상액을 사용하여 현상함으로써 노광부를 용해시켜 포토레지스트 패턴을 얻는 패턴 형성 공정을 포함하는 패턴 형성 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 현상액이 유기 용제인 패턴 형성 방법.

**청구항 15**

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 포토리소그래피 공정에 있어서, 상기 입자선 또는 전자파의 노광 후에 상기 입자선 또는 전자파보다 낮은 에너지인 제2 활성 에너지선을 추가로 조사하는, 패턴 형성 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명의 하나의 태양은 레지스트 조성물에 사용되는 폴리머에 관한 것이다. 또 본 발명의 몇가지의 태양은 상기 폴리머를 함유하는 레지스트 조성물, 이 레지스트 조성물을 사용한 부재의 제조 방법 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 포토레지스트를 사용하는 포토리소그래피 기술을 구사하여, 액정 디스플레이(LCD) 및 유기 EL 디스플레이(OLED) 등의 표시 장치의 제조 그리고 반도체 소자의 형성이 활발하게 행해지고 있다. 상기한 전자 부품이나 전자 제품의 패키지 등에는 활성 에너지선으로서 파장 365nm의 i선, 그보다 장파장의 h선(405nm) 및 g선(436nm) 등의 광이 널리 사용되고 있다.

[0003] 디바이스의 고집적화가 진행되고, 리소그래피 기술의 미세화에 대한 요구가 높아지고 있어, KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm), 극단자외선(EUV, 파장 13.5nm) 및 전자선(EB)과 같은 매우 파장이 짧은 광이 노광에 사용되는 경향이 있다. 이들 파장이 짧은 광, 특히 EUV 또는 전자선을 사용한 리소그래피 기술은 싱글 패턴에서의 제조가 가능한 점에서, EUV 또는 전자선 등에 대하여 높은 감응성을 나타내는 레지스트 조성물의 필요성은 앞으로 더욱 높아질 것으로 생각된다.

[0004] 노광 광원의 단파장화에 따라, 레지스트 조성물에는 노광 광원에 대한 감도, 미세한 치수의 패턴을 재현할 수 있는 해상성의 리소그래피 특성의 향상이 요구되고 있다. 이와 같은 요구를 충족시키는 레지스트 조성물로서 화학증폭형 레지스트가 알려져 있다(특허문헌 1).

[0005] 그러나, 종래의 화학증폭형 레지스트에 있어서는, 레지스트의 해상선평이 미세화함에 따라, 레지스트 패턴 쓰러짐 및 라인 패턴의 라인 엣지 러프니스(LWR)의 저감을 충분히 억제하는 것은 어렵다.

[0006] 레지스트 패턴 쓰러짐을 억제하기 위해서, 네거티브형 화학증폭형 레지스트에 있어서는 가교 밀도를 높이는 것이 제안되어 있다. 그러나, 현상시에 팽윤하여 브리지 등의 디펙트가 발생하는 일이 있어, 패턴 성능을 유지하여 높은 감도로 가교 밀도를 높이는 것은 어렵다.

[0007] 화학증폭 레지스터의 레지스트 패턴 쓰러짐을 억제하기 위해서는 레지스트의 막두께를 얇게 하는 것이 제안되어 있다(비특허문헌 1). 비특허문헌 1에 있어서, 레지스트막 두께를 얇게 하여 패턴 특성을 향상시키는 방법으로서 주석 등의 금속을 포함하는 레지스트가 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특개 평9-90637호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특개 2011-53622호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특개 2010-276910호 공보

**비특허문헌**

- [0009] (비특허문헌 0001) Proc. of SPIE Vol. 11854 118540A-4(2021)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 비특허문헌 1의 방법에서는, 레지스트 중의 금속의 높은 에칭내성을 이용하여 에칭 공정에서 패턴 전사할 수 있지만, 충분한 에칭내성의 점에서 과제가 있다. 또 비특허문헌 1에서는, 네거티브형 레지스트이기 때문에 포지티브형의 레지스트 패턴에 활용하는 것은 어렵다.
- [0011] 본 발명의 하나의 태양은, 감도 높고, 현상 콘트라스트 특성이 우수하고, 또한 높은 에칭내성을 가지는 레지스트 조성물에 사용하는 폴리머를 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0012] 본 발명의 몇가지의 태양은, 상기 폴리머를 함유하는 레지스트 조성물, 이 레지스트 조성물을 사용한 부재의 제조 방법 및 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

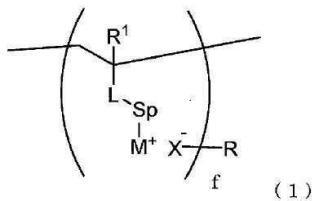
**과제의 해결 수단**

- [0013] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 특정한 오염염 구조를 가지고, 입자선 또는 전자파의 조사에 의해 산을 발생시키는 유닛 A와, Sn, Sb, Ge, Bi 및 Te로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원자를 가지는 유기 금속 화합물 함유 유닛 B를 포함하는 폴리머를 레지스트 조성물의 폴리머로서 사용함으로써, 하기 (a)~(d)를 알아내어, 본 발명의 몇가지의 태양을 완성시키기에 이르렀다.
- [0014] (a)폴리머가 상기 유닛 A를 포함함으로써, 입자선 또는 전자파, 특히 전자선 또는 EUV 등의 조사에 의해 유닛 A의 오염염으로부터 발생하는 산을 반응에 이용할 수 있을 뿐만아니라, 산의 발생에 의해 폴리머가 분해되어 폴리머의 분자량이 작아져 현상액에 용해하기 쉬워지는 것.
- [0015] (b)폴리머가 상기 유닛 B를 포함함으로써, 에칭내성을 가지는 것.
- [0016] (c)유닛 B에서 사용하는 금속의 루이스산성에 의해 유닛 A로부터 발생하는 산과 반응함으로써 산촉매 반응을 억제할 수 있기 때문에, 산 확산을 제어할 수 있는 것.
- [0017] (d)상기 유닛 A 및 상기 유닛 B를 포함하는 폴리머를, 유기 용매를 현상액으로서 사용하는 포지티브형 레지스트 조성물에 사용한 경우에, 높은 현상 콘트라스트를 유지하여 노광부를 용해할 수 있는 것.
- [0018] 상기 유닛 A는, f가 아니온과, 이 f가 아니온에 대응하는 카티온기를 가지는 f개의 유닛을 가지고, 이 f개의 유닛 A끼리가 상기 f가 아니온과의 결합을 통하여 형성된 유닛군인 것을 특징으로 한다. 상기 유닛 A 및 상기 유닛 B를 가지는 폴리머로 함으로써, 이 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물은 입자선 또는 전자파 등이 조사되면 이하가 된다.
- [0019] 우선, 상기 유닛 A가 분해되어 이온성으로부터 비이온성이 되는 큰 극성 변화가 일어난다. 그것과 더불어, 상기 유닛 A의 분해에 의해 f가 아니온이 프로톤화되어 산을 발생시킨다. 그것에 의해, f가 아니온을 통하여 형성된 폴리머가 분해되어 폴리머 분자간의 가교 구조가 해소됨으로써 폴리머 분자량이 작아져 폴리머의 용해성이 변화한다.

[0020] 상기 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물은, 유닛 A의 분해에 의한 극성 변환에 더해 폴리머가 분해됨으로써 용해성을 크게 바꿀 수 있기 때문에, 산 확산을 이용하지 않더라도, 고감도에서, 높은 현상 콘트라스트를 유지한 패터닝을 얻을 수 있다.

[0021] 상기 폴리머는 유기 용매를 현상액으로서 사용하는 포지티브형 레지스트 조성물에 사용한 경우, 높은 현상 콘트라스트를 유지하여 노광부를 용해할 수 있다.

[0022] 상기 과제를 해결하는 본 발명의 하나의 태양은, 오늄염 구조를 가지고, 입자선 또는 전자파의 조사에 의해 산을 발생시키는 유닛 A와, Sn, Sb, Ge, Bi 및 Te로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원자를 가지는 유기 금속 화합물 함유 유닛 B를 포함하고, 상기 유닛 A가 하기 식(1)으로 표시되는 폴리머이다.



[0023]

[0024] 상기 일반식(1) 중  $R^1$ 은 수소 원자; 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬기; 및 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 이  $R^1$  중의 상기 알킬기 및 알케닐기 중의 적어도 1개의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0025] L은 직접 결합, 카르보닐옥시기, 카르보닐아미노기, 페닐렌디일기, 나프탈렌디일기, 페닐렌디일옥시기, 나프탈렌디일옥시기, 페닐렌디일카르보닐옥시기, 나프탈렌디일카르보닐옥시기, 페닐렌디일옥시카르보닐기 및 나프탈렌디일옥시카르보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

[0026] Sp는 직접 결합; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬렌기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐렌기; 중 어느 하나이며, 상기 Sp 중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2개의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다.

[0027]  $M^+$ 는 술포늄카티온기 또는 요오도늄카티온기이다.

[0028] R은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1~6의 f개의 탄화수소기이며, R 중의 적어도 1개의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되고, R 중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2개의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다.

[0029]  $X^-$ 는 1개의 아ни온기이다.

[0030] f는 2~4의 정수이며, 상기 R에 결합하는 f개의  $X^-$ , 이  $X^-$ 에 대응하는 f개의  $M^+$ , f개의  $R^1$ , f개의 L 및 f개의 Sp는 각각 서로 동일해도 상이해도 된다.

[0031] 본 발명의 하나의 태양은, 상기 폴리머를 함유하는 레지스트 조성물이다.

[0032] 또 본 발명의 하나의 태양은, 상기 레지스트 조성물을 사용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 레지스트막 형성 공정과, 입자선 또는 전자파를 사용하여, 상기 레지스트막을 노광하는 포토리소그래피 공정과, 노광된 레지스트막을 현상액을 사용하여 현상함으로써 노광부를 용해하여 포토레지스트 패턴을 얻는 패턴 형성 공정을 포함하는 부재의 제조 방법이다.

[0033] 본 발명의 하나의 태양은, 상기 레지스트 조성물을 사용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 레지스트막 형성 공정과, 입자선 또는 전자파를 사용하여, 상기 레지스트막을 노광하는 포토리소그래피 공정과, 노광된 레지스트막을 현상액을 사용하여 현상함으로써 노광부를 용해시켜 포토레지스트 패턴을 얻는 패턴 형성 공정을 포함하는 패턴 형성 방법이다.

[0034] 이하, 본 발명의 각종 태양을 예시한다. 이하에 나타내는 태양은 서로 조합 가능하다.

[0035] [1]

[0036] 오늄염 구조를 가지고, 입자선 또는 전자파의 조사에 의해 산을 발생시키는 유닛 A와,

[0037] Sn, Sb, Ge, Bi 및 Te로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원자를 가지는 유기 금속 화합물 함유 유닛 B를 포함하고,

[0038] 상기 유닛 A가 상기 식(1)으로 표시되는 폴리머.

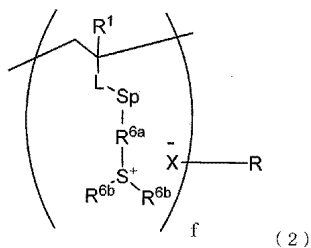
[0039] [2]

[0040]  $X^-$ 가 알킬설페이트아니온; 아릴설페이트아니온; 알킬술포네이트아니온; 아릴술포네이트아니온; 알킬카복실레이트아니온; 아릴카복실레이트아니온; 디알킬술포닐이미드아니온; 트리알킬술포네이트메티드아니온; 테트라키스페닐보레이트아니온;으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

[0041]  $X^-$  중의 알킬기 및 아릴기의 수소 원자의 적어도 1개가 치환기로 치환되어 있어도 되고,  $X^-$  중의 알킬기에 있어서의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되는 [1]에 기재된 폴리머.

[0042] [3]

[0043] 상기 유닛 A가 하기 식(2)으로 표시되는 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리머.



[0044]

[0045] (상기 일반식(2) 중

[0046]  $R^1$ , L, Sp,  $X^-$  및 f는 각각 상기 일반식(1)의  $R^1$ , L, Sp,  $X^-$  및 f와 동일한 선택지로부터 선택되며,

[0047]  $R^{6a}$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬렌기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐렌기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~14의 아릴렌기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 4~12의 헤테로아릴렌기; 및 직접 결합;으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기  $R^{6a}$  중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고,

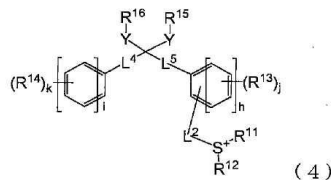
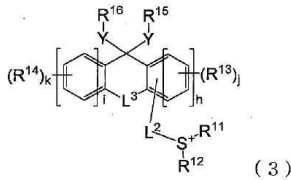
[0048]  $R^{6b}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~14의 아릴기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 4~12의 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기  $R^{6b}$  중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고,

[0049]  $R^{6a}$  및 2개의  $R^{6b}$  중 2개는, 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 이들이 결합하고 있는 유황 원자와 환 구조를 형성해도 되고,

[0050] 상기 R에 결합하는 f개의  $X^-$ , f개의  $R^{6a}$ , f개의  $R^{6b}$ , f개의  $R^1$ , f개의 L 및 f개의 Sp는 각각 서로 동일해도 상이해도 된다)

[0051] [4]

[0052] 상기  $M^+$ 가 하기 일반식(3) 또는 하기 식(4)으로 표시되는 어느 하나인 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 폴리머.



[0053]

[0054]

(상기 식(3) 중  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 독립적으로 각각에 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 1~12의 알킬기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 2~12의 알케닐기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 6~14의 아릴기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 4~12의 헤테로아릴기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

[0055]

상기  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  및 술포늄기가 결합한 아릴기 중 어느 2개 이상은, 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 이들이 결합하는 유황 원자와 함께 환 구조를 형성해도 되고,

[0056]

상기  $R^{11}$  및  $R^{12}$  중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고,

[0057]

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 독립적으로 각각에 알킬기, 히드록시기, 메르캅토기, 알킬렌옥시기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알킬렌옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴술폰카르보닐기, 아릴술폰닐기, 알킬술폰닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기, (메타)아크틸로일옥시기, 히드록시(폴리)알킬렌옥시기, 아미노기, 시아노기, 니트로기 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 탄소를 가지는 경우의 탄소 원자수가 1~12이며, 또한 이들은 치환기를 가지고 있어도 되고,

[0058]

1개의  $R^{14}$ 가 직접 결합, 메틸렌기, 산소 원자, 유황 원자 및 2가의 질소 원자 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여 이  $R^{14}$ 가 결합하는 아릴기와 함께 서로 환 구조를 형성하고 있어도 되고,

[0059]

$R^{15}$  및  $R^{16}$ 은 독립적으로 각각에 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 1~12의 알킬기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 2~12의 알케닐기; 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 6~14의 아릴기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 4~12의 헤테로아릴기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

[0060]

상기  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 은, 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자 및 알킬렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 되고,

[0061]

상기  $R^{15}$  및  $R^{16}$  중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고,

[0062]

$L^2$ 는 직접 결합; 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기; 탄소 원자수 2~12의 알케닐렌기; 탄소 원자수 6~14의 아릴렌기; 탄소 원자수 4~12의 헤테로아릴렌기; 및 이들의 기가 산소 원자, 유황 원자 또는 2가의 질소 원자 함유기를 통하여 결합한 기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

[0063]

$L^3$ 은 직접 결합, 메틸렌기, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

[0064]

Y는 산소 원자 또는 유황 원자이며,

[0065]

h는 1~2의 정수이며,

[0066]

i는 1~3의 정수이며,

[0067]

j는 h가 1일 때 0~3, h가 2일 때 0~5의 정수이며,

[0068]

k는 i가 1일 때 0~4, i가 2일 때 0~6, i가 3일 때 0~8의 정수이며,

[0069]

$R^{11}$ ,  $R^{12}$  및  $R^{14}$  중 어느 하나의 1개의 수소 그리고  $R^{14}$ 가 결합하는 아릴환 상의 수소 원자가 상기 식(1) 중의 Sp

와의 결합으로 치환되고,

[0070] 상기 식(4) 중  $R^{11}\sim R^{16}$ ,  $L^2$  및  $Y$ 는 독립적으로 각각에 상기 식(3)의  $R^{11}\sim R^{16}$ ,  $L^2$  및  $Y$  각각과 동일한 선택지로부터 선택되며,

[0071]  $h$ 는 1~2의 정수이며,

[0072]  $i$ 는 1~3의 정수이며,

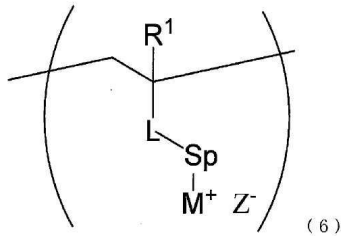
[0073]  $j$ 는  $h$ 가 1일 때 0~4,  $h$ 가 2일 때 0~6의 정수이며,

[0074]  $k$ 는  $i$ 가 1일 때 0~5,  $i$ 가 2일 때 0~7,  $i$ 가 3일 때 0~9의 정수이며,

[0075]  $L^4$  및  $L^5$ 는 독립적으로 각각에 직접 결합, 탄소 원자수가 2의 알케닐렌기, 탄소 원자수가 2의 알킬닐렌기 및 카르보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.)

[0076] [5]

[0077] 유닛 D를 추가로 가지고, 상기 유닛 D가 하기 식(6)으로 표시되는 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 폴리머.



[0078]

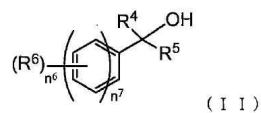
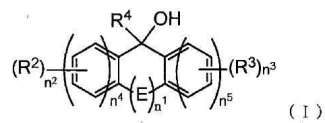
[0079] (상기 일반식(6) 중  $R^1$ ,  $L$ ,  $Sp$ ,  $M^+$ 는 상기 일반식(1)에 기재된  $R^1$ ,  $L$ ,  $Sp$ ,  $M^+$ 와 동일한 선택지로부터 선택되며,  $Z^-$ 는 1가의 아나온이다.)

[0080] [6]

[0081] 상기 유닛 A에 대한 유닛 D의 몰비가 0~20인 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 폴리머.

[0082] [7]

[0083] 유닛 C를 추가로 가지고, 상기 유닛 C가 하기 일반식(I) 또는 (II)으로 표시되는 화합물이 이 화합물의 어느 하나의 위치에서 하기 식(5)의  $Sp$ 기와 결합한 유닛인 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 폴리머.



[0084]

[0085] (상기 일반식(I) 중

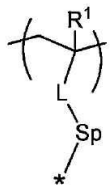
[0086]  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 수소 원자; 전자공여성기; 및 전자흡인성기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

[0087]  $E$ 는 직접 결합; 산소 원자; 유황 원자; 및 메틸렌기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

[0088]  $R^4$ 는 치환기를 가져도 되는 알킬기; 및 치환기를 가져도 되는 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,

[0089]  $n^1$ 은 0 또는 1의 정수이며,

- [0090]  $n^4$  및  $n^5$ 는 각각 1~2의 정수이며,  $n^4+n^5$ 는 2~4이며,
- [0091]  $n^4$ 가 1일 때  $n^2$ 는 0~4의 정수이며,  $n^4$ 가 2일 때  $n^2$ 는 0~6의 정수이며,
- [0092]  $n^5$ 가 1일 때  $n^3$ 은 0~4의 정수이며,  $n^5$ 가 2일 때  $n^3$ 은 0~6의 정수이며,
- [0093]  $n^2$ 가 2 이상이며  $R^2$ 가 전자공여성기 또는 전자흡인성기일 때, 2개의  $R^2$ 가 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 환 구조를 형성해도 되고,
- [0094]  $n^3$ 이 2 이상이며  $R^3$ 이 전자공여성기 또는 전자흡인성기일 때, 2개의  $R^3$ 이 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 환 구조를 형성해도 된다.
- [0095] 상기 일반식(II) 중
- [0096]  $R^4$ 는 치환기를 가져도 되는 알킬기; 및 치환기를 가져도 되는 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,
- [0097]  $R^5$ 는 수소 원자; 치환기를 가져도 되는 알킬기; 및 치환기를 가져도 되는 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기  $R^5$  중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되고, 상기  $R^5$ 는 이  $R^5$ 를 가지는 히드록시메틸렌기가 결합한 벤젠환과 함께 환 구조를 형성해도 되고,
- [0098]  $R^6$ 은 각각 독립적으로 수소 원자; 전자공여성기; 및 전자흡인성기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며,
- [0099]  $R^6$  중 적어도 하나는 상기 전자공여성기이며,
- [0100]  $n^6$ 은 0~7의 정수이며,
- [0101]  $n^7$ 은 1 또는 2이며,  $n^7$ 이 1일 때  $n^6$ 은 0~5의 정수이며,  $n^7$ 이 2일 때  $n^6$ 은 0~7의 정수이며,
- [0102]  $n^6$ 이 2 이상이며  $R^4$ 가 전자공여성기 또는 전자흡인성기일 때, 2개의  $R^4$ 가 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 환 구조를 형성해도 된다.)



- [0103] .
- [0104] (상기 식(5) 중
- [0105]  $R^1$ , L 및 Sp는 각각 상기 일반식(1)의  $R^1$ , L 및 Sp와 동일한 선택지로부터 선택되며,
- [0106] \*는 상기 일반식(I) 또는 (II)으로 표시되는 화합물과의 결합 부위를 나타낸다.)
- [0107] [8]
- [0108] [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 폴리머를 함유하는 레지스트 조성물.
- [0109] [9]
- [0110] [8]에 기재된 레지스트 조성물을 사용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 레지스트막 형성 공정과,

- [0111] 입자선 또는 전자파를 사용하여, 상기 레지스트막을 노광하는 포토리소그래피 공정과,
- [0112] 노광된 레지스트막을 현상액을 사용하여 현상함으로써 노광부를 용해시켜 포토레지스트 패턴을 얻는 패턴 형성 공정
- [0113] 을 포함하는 부재의 제조 방법.
- [0114] [10]
- [0115] 상기 현상액이 유기 용제인 [9]에 기재된 부재의 제조 방법.
- [0116] [11]
- [0117] 상기 포토리소그래피 공정에 있어서, 상기 입자선 또는 전자파의 노광 후에 상기 입자선 또는 전자파보다 낮은 에너지인 제2 활성 에너지를 추가로 조사하는, [9] 또는 [10]에 기재된 부재의 제조 방법.
- [0118] [12]
- [0119] 상기 입자선이 전자선이며, 상기 전자파가 극단자외선인, [9] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 부재의 제조 방법.
- [0120] [13]
- [0121] [8]에 기재된 레지스트 조성물을 사용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 레지스트막 형성 공정과,
- [0122] 입자선 또는 전자파를 사용하여, 상기 레지스트막을 노광하는 포토리소그래피 공정과,
- [0123] 노광된 레지스트막을 현상액을 사용하여 현상함으로써 노광부를 용해시켜 포토레지스트 패턴을 얻는 패턴 형성 공정을 포함하는 패턴 형성 방법.
- [0124] [14]
- [0125] 상기 현상액이 유기 용제인 [13]에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0126] [15]
- [0127] 상기 포토리소그래피 공정에 있어서, 상기 입자선 또는 전자파의 노광 후에 상기 입자선 또는 전자파보다 낮은 에너지인 제2 활성 에너지를 추가로 조사하는, [13] 또는 [14]에 기재된 패턴 형성 방법.

**발명의 효과**

- [0128] 본 발명의 하나의 태양의 폴리머는, 레지스트 조성물로서 사용했을 때, 입자선 또는 전자파 등의 조사에 의해 분해되어 극성 변환하는 것에 더해, f가 아니온이 프로톤화되어 산을 발생시킨다. 그것에 의해, 아니온을 통하여 형성된 폴리머가 분해되어 폴리머 분자간의 가교 구조가 해소됨으로써 폴리머의 용해성이 변화한다. 그 때문에 상기 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물은, 유닛 A의 분해에 의한 극성 변환에 더해 폴리머가 분해됨으로써 용해성을 크게 바꿀 수 있고, 본 발명의 하나의 태양에 따른 폴리머를 사용하여 패턴 형성을 하면, 감도 및 현상 콘트라스트 특성이 우수하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0129] 본 발명에 있어서, 「입자선 또는 전자파」란 전자선 및 극단자외선 뿐만 아니라 자외선 등을 포함하는데, 바람직하게는 전자선 또는 극단자외선이다.
- [0130] 본 발명에 있어서, 「입자선 또는 전자파 조사」란 폴리머의 적어도 일부를 입자선 또는 전자파에 조사시키는 것이다. 입자선 또는 전자파에 폴리머의 일부가 조사됨으로써 폴리머의 특정 부분이 여기 또는 이온화되어, 활성종이 생긴다. 이 활성종에 의해 상기 유닛의 일부가 분해되거나, 이 활성종이 상기 유닛에 부가되거나, 및 이 활성종에 의해 상기 유닛의 수소가 탈리되거나 등의 적어도 어느 하나의 2차 반응을 일으켜, 래디컬 또는 산이 발생한다. 여기서 「활성종」이란 래디컬 카티온, 래디컬 및 전자 등이다.
- [0131] 본 발명에 있어서, 「극성 변환」이란 입자선 또는 전자파의 조사에 의해, 직접적으로 또는 간접적으로, 이온성으로부터 비이온성으로 변화하여 소수성이 향상되는 것을 나타낸다.
- [0132] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.

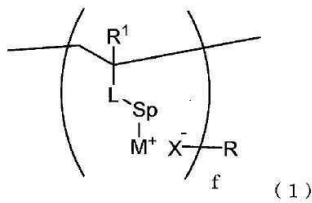
[0133] <1> 폴리머

[0134] 본 발명의 하나의 태양인 폴리머는, 특정한 오늄염 구조를 가지고, 입자선 또는 전자파의 조사에 의해 산을 발생시키는 유닛 A와, Sn, Sb, Ge, Bi 및 Te로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원자를 가지는 유기 금속 화합물 함유 유닛 B를 포함하는 폴리머이다.

[0135] (유닛 A)

[0136] 상기 유닛 A는 특정한 오늄염 구조를 가진다. 구체적으로는 이 오늄염 구조는 폴리머의 적어도 일부에 입자선 또는 전자파를 조사함으로써 극성 변환하는 것이다. 즉 상기 유닛 A는, f가 아니온과, 이 f가 아니온에 대응하는 카티온기를 가지는 f개의 유닛을 가지고, 이 f개의 유닛끼리가 상기 f가 아니온으로 결합된 유닛 군인 것을 특징으로 한다.

[0137] 구체적으로는 예를 들면 하기 식(1)으로 표시되는 것을 들 수 있다.



[0138] 상기 일반식(1) 중 M<sup>+</sup>는 술포늄카티온기 또는 요오도늄카티온기이다.

[0140] L은 폴리머를 구성하는 주쇄와 상기 오늄염 구조를 결합할 수 있으면 특별히 제한은 없지만, 직접 결합 외에, 예를 들면 카르보닐옥시기, 카르보닐아미노기, 페닐렌디일기, 나프탈렌디일기, 페닐렌디일옥시기, 나프탈렌디일옥시기, 페닐렌디일카르보닐옥시기, 나프탈렌디일카르보닐옥시기, 페닐렌디일옥시카르보닐기 및 나프탈렌디일옥시카르보닐기 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 들 수 있다.

[0141] L로서는 용이하게 합성할 수 있는 점에서 카르보닐옥시기 등이 바람직하다.

[0142] Sp는 상기 L과 상기 오늄염과의 스페이서가 될 수 있는 것이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 직접 결합; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬렌기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐렌기; 중 어느 하나이며, 상기 Sp 중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다.

[0143] Sp의 탄소수 1~6의 직쇄 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기 및 n-헥실렌기 등을 들 수 있다.

[0144] Sp의 탄소수 1~6의 분기 알킬렌기로서는, 이소프로필렌기, 이소부틸렌기, tert-부틸렌기, 이소펜틸렌기, tert-펜틸렌기, 2-에틸헥실렌기 등을 들 수 있다.

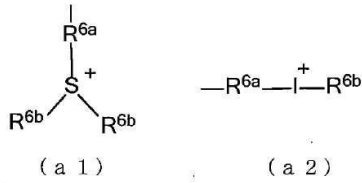
[0145] Sp의 탄소수 1~6의 환상의 알킬렌기로서는, 시클로프로필렌기, 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기 및 시클로헥실렌기 등을 들 수 있다.

[0146] Sp 중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다. 2가의 헤테로 원자 함유기로서는, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-CO-O-, -NHCO-, -CONH-, -NH-CO-O-, -O-CO-NH-, -NH-, -N(R<sup>Sp</sup>)-, -N(Ar<sup>Sp</sup>)-, -S-, -SO- 및 -SO<sub>2</sub>- 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 등을 들 수 있다. 단, -O-O-, -S-S- 및 -O-S- 등의 헤테로 원자의 연속된 연결을 가지지 않는 것이 바람직하고, 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있는 Sp로서는, 예를 들면 2-메톡시에톡시기, 2-에톡시에톡시기, 2-(2-메톡시에톡시)에톡시기, 2-(2-에톡시에톡시)에톡시기, 2-메톡시프로폭시기 및 3-메톡시프로폭시기 등의 폴리알킬렌옥시기; 2-메틸티오에틸티오 및 2-에틸티오에틸티오기 등의 폴리알킬렌티오기; 및 2-메틸티오에톡시기 및 2-에톡시에틸티오기 등의 폴리알킬렌옥시티오기; 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명의 몇가지 태양은 이것에 한정되지 않는다.

[0147] 상기 R<sup>Sp</sup>로서는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~12의 알킬기를 들 수 있고, Ar<sup>Sp</sup>로서는 페닐기 및 나프틸기 등의 탄소수 12 이하의 아릴기를 들 수 있다.

- [0148] Sp가 가져도 되는 치환기(이하, 「제1 치환기」라고도 한다)로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자 등의 할로젠 원자; 히드록시기; 직쇄 또는 환상의 탄소수 1~12의 알킬기; 이 알킬기의 적어도 1개의 메틸렌기 대신에 -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-CO-O-, -NHCO-, -CONH-, -NH-CO-O-, -O-CO-NH-, -NH-, -N(R<sup>Sp</sup>)-, -N(Ar<sup>Sp</sup>)-, -S-, -SO- 및 -SO<sub>2</sub>-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 2가의 헤테로 원자 함유기를 골격에 포함한 알킬기; 아릴기; 및 헤테로아릴기 등을 들 수 있다.
- [0149] 또한 상기 R<sup>Sp</sup> 및 Ar<sup>Sp</sup>는 제1 치환기가 될 수 있다. Sp가 상기 제1 치환기를 가지는 경우, Sp의 탄소 원자수는 제1 치환기의 탄소 원자수도 포함하여 탄소 원자수 1~6인 것이 바람직하다.
- [0150] Sp의 제1 치환기로서의 알킬기, 상기 2가의 헤테로 원자 함유기를 골격에 포함하는 알킬기로서는, 상기 Sp의 알킬렌기가 1가가 된 알킬기를 들 수 있다.
- [0151] Sp의 제1 치환기로서의 아릴기로서는, 상기 Ar<sup>Sp</sup>와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0152] Sp의 제1 치환기로서의 헤테로아릴기로서는, 푸란, 티오펜, 피롤, 이미다졸, 피란, 피리딘, 피리미딘 및 피라진 등의 골격을 가지는 기를 들 수 있다.
- [0153] Sp는 직접 결합이어도 되지만, 분자가 움직이기 쉽도록 하는 스페이서 구조가 되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 알킬렌기, 알킬렌옥시기 및 알킬렌카르보닐옥시기 등을 들 수 있다.
- [0154] R<sup>1</sup>은 수소 원자; 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬기; 및 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 이 R<sup>1</sup> 중의 상기 알킬기 및 알케닐기 중의 적어도 1개의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. R<sup>1</sup>이 가져도 되는 치환기는 상기 제1 치환기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0155] R<sup>1</sup>의 탄소수 1~6의 직쇄 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기 및 n-헥실기 등을 들 수 있다.
- [0156] R<sup>1</sup>의 탄소수 1~6의 분기 알킬기로서는, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, tert-펜틸기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다.
- [0157] R<sup>1</sup>의 탄소수 1~6의 환상의 알킬기로서는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0158] R<sup>1</sup>의 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐기로서는, 상기에 나타내는 직쇄 알킬기, 분기 알킬기 및 환상 알킬기의 탄소-탄소 이중 결합의 적어도 1개가 탄소-탄소 이중 결합으로 치환된 것을 들 수 있다.
- [0159] 또 R<sup>1</sup>의 상기 알킬기 및 알케닐기 중의 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 불화알킬기 및 불화알케닐기여도 된다. 불화알킬기로서는 트리플루오로메틸기 등이 바람직하다.
- [0160] 전부의 수소 원자가 상기 제1 치환기로 치환된 것이어도 된다. R<sup>1</sup>이 상기 제1 치환기를 가지는 경우, R<sup>1</sup>의 탄소 원자수는 제1 치환기의 탄소 원자수도 포함하여 탄소 원자수 1~6인 것이 바람직하다.
- [0161] 상기 유닛 A로서 바람직하게는 상기 식(1)에 있어서 R<sup>1</sup>이 수소 원자 또는 직쇄의 알킬기이며, L카르보닐옥시기, 카르보닐아미노기 또는 페닐렌디일기인 것을 들 수 있다.
- [0162] 또 상기 유닛 A로서, L이 카르보닐옥시기 또는 카르보닐아미노기이며, Sp가 직접 결합이며, R<sup>1</sup>은 메틸기이며, 또한 이 메틸기가 상기 제1 치환기 중 탄소수 1~4 알킬기, 할로젠 원자 및 아릴기의 적어도 어느 하나를 가지는 유닛은 LWR의 관점에서 바람직하다. 상기 제1 치환기를 가지는 R<sup>1</sup>로서 특히 바람직한 것은, 에틸기, 이소프로필기, 부틸기, 할로젠화메틸기(플루오로메틸기, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 요오도메틸기 등) 및 벤질기 등을 들 수 있다.
- [0163] M<sup>+</sup>로서는, Sp에 결합하는 결합손을 가지는 술포늄카티온기 또는 요오도늄카티온기이며, 구체적으로는, 하기 일반

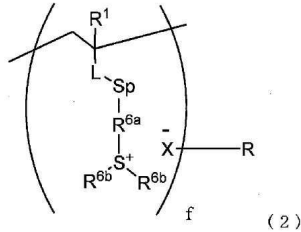
식(a1) 및 (a2)에 나타내는 것 등을 들 수 있다.



[0164]

[0165]

본 발명의 하나의 태양의 폴리머에 있어서, 상기 유닛 A로서 하기 식(2)으로 표시되는 것이 바람직하다.



[0166]

[0167]

상기 일반식 중 R<sup>6a</sup>는 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬렌기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐렌기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~14의 아릴렌기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 4~12의 헤테로아릴렌기; 및 직접 결합;으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

[0168]

R<sup>6a</sup>의 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬렌기로서는, 상기 Sp의 알킬렌기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0169]

R<sup>6a</sup>의 직쇄, 분기 또는 환상의 알케닐렌기로서는, 상기 Sp의 알케닐렌기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0170]

R<sup>6a</sup>의 탄소수 6~14의 아릴렌기로서는, 페닐렌기 및 나프틸렌기 등을 들 수 있다.

[0171]

R<sup>6a</sup>의 탄소수 4~12의 헤테로아릴렌기로서는, 푸란, 티오펜, 피롤, 이미다졸, 피란, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 인돌, 푸린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 크로멘, 티안트렌, 디벤조티오펜, 페노티아진, 페녹사진, 크산텐, 아크리딘, 페나진 및 카르바졸 등의 골격을 가지는 2가의 기 등을 들 수 있다.

[0172]

R<sup>6b</sup>의 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 헤테로아릴기로서는, 상기 R<sup>6a</sup>의 알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기 및 헤테로아릴렌기가 1가가 된 것을 들 수 있다.

[0173]

R<sup>6a</sup> 및 R<sup>6b</sup>의 치환기로서는, 상기 Sp가 가져도 되는 제1 치환기와 마찬가지로의 치환기 등을 들 수 있다. R<sup>6a</sup> 및 R<sup>6b</sup>가 상기 제1 치환기를 가지는 경우, R<sup>6a</sup> 및 R<sup>6b</sup>의 탄소 원자수는 제1 치환기의 탄소 원자수도 포함하여 탄소 원자수 1~6인 것이 바람직하다.

[0174]

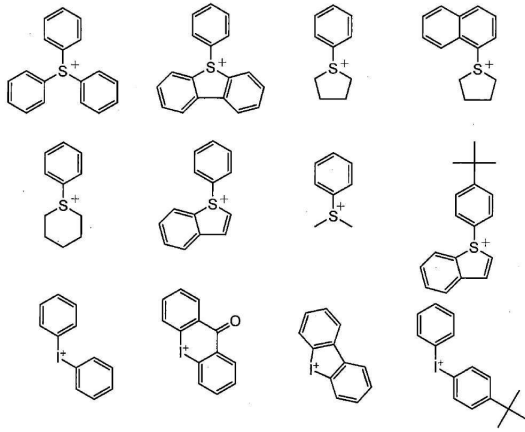
상기 식(a1)에 있어서, R<sup>6a</sup> 및 2개의 R<sup>6b</sup> 중 어느 2개가 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 이들이 결합하고 있는 유황 원자와 함께 환 구조를 형성해도 된다.

[0175]

상기 2가의 질소 원자 함유기로서는, 상기 2가의 헤테로 원자 함유기 중 질소 원자를 함유하는 것을 들 수 있고, 구체적으로는, -NHCO-, -CONH-, -NH-CO-O-, -O-CO-NH-, -NH-, -N(R<sup>Sp</sup>)- 및 -N(Ar<sup>Sp</sup>)- 등을 들 수 있다.

[0176]

M<sup>+</sup>로서의 술포늄카티온기로서는, 예를 들면 하기에 표시되는 구조의 어느 하나의 위치에서 상기 Sp와 결합하는 결합손을 가지는 1가의 기를 들 수 있다. 또한 하기에 나타내는 화합물은 상기 R<sup>6a</sup> 및 R<sup>6b</sup>에 상당하는 부분에 상기 치환기를 가지고 있어도 된다.



[0177]

[0178] 유닛 A의 아니온은 f개의 아니온이다. 구체적으로는,  $R(X^-)_f$ 로 표시되는 f개 아니온이다.

[0179] R은 탄소수 1~6의 f개의 탄화수소기이며, R 중의 적어도 1개의 수소 원자가 치환기(이하, 「제2 치환기」라고도 한다)로 치환되어 있어도 된다. f가 2일 때의 2개의 탄화수소기로서는, 알킬렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기 등을 들 수 있다. f가 3일 때의 3개의 탄화수소기로서는, 상기 2개의 치환기를 3개로 한 것을 들 수 있다. 상기 제2 치환기로서는, 상기 제1 치환기에 더해, 아미노기 등도 들 수 있다. 상기 제2 치환기로서는 불소 원자 등이 바람직하다.

[0180]  $X^-$ 는 1개의 아니온기이며, 알킬설페이트아니온; 아릴설페이트아니온; 알킬술포네이트아니온; 아릴술포네이트아니온; 알킬카르복실레이트아니온; 아릴카르복실레이트아니온; 디알킬술포닐이미드아니온; 트리알킬술포네이트메티드아니온; 테트라키스페닐보레이트아니온; 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 들 수 있다.  $X^-$  중의 알킬기 및 아릴기의 수소 원자의 적어도 1개가 상기 제2 치환기로 치환되어 있어도 된다.

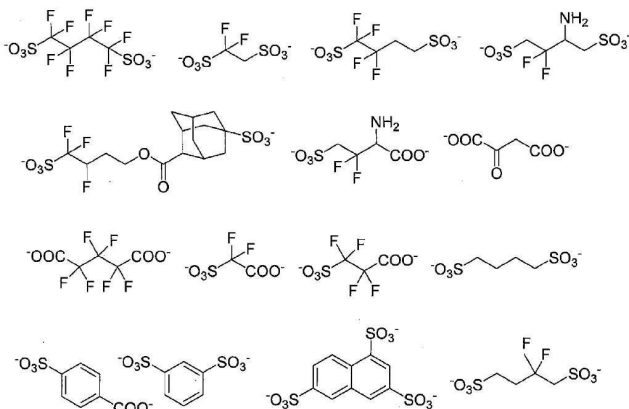
[0181] f개 아니온 중의 f개의  $X^-$ 는 동일해도 상이해도 된다.

[0182] R 및  $X^-$  중에 메틸렌기를 가지는 경우, 이 메틸렌기의 적어도 1개가 상기 2개의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다. 이 2개의 헤테로 원자 함유기는 Sp에 있어서의 2개의 헤테로 원자 함유기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0183] 상기 알킬설페이트아니온, 상기 알킬술포네이트아니온, 디알킬술포닐이미드아니온, 트리알킬술포네이트메티드아니온은 탄소수 1~12가 바람직하다. 아릴설페이트아니온 및 아릴술포네이트아니온은 탄소수 4~12가 바람직하다.

[0184] 알킬카르복실레이트아니온은 탄소수 2~12가 바람직하다. 아릴카르복실레이트아니온은 탄소수 5~12가 바람직하다. 테트라키스페닐보레이트아니온은 탄소수 25~30이 바람직하다.

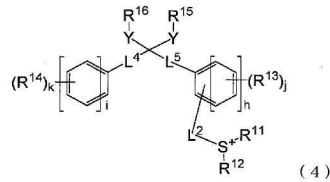
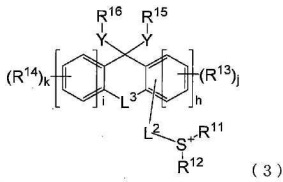
[0185] 상기 유닛 A는 f개의 아니온을 가진다. 상기 f개의 아니온으로서의 구체적으로는 하기를 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다.



[0186]

[0187] 본 발명의 하나의 태양의 폴리머에 있어서, 상기 유닛 A 중의 상기 M<sup>+</sup>가 하기 일반식(3) 또는 하기 식(4)으로

표시되는 어느 하나인 것도, 감도의 관점에서 바람직하다. 상기 M<sup>+</sup>가 아세탈 부위 또는 티오아세탈 부위를 가짐으로써, 포토리소그래피 공정에 있어서, 상기 입자선 또는 전자파의 노광 후에, 상기 입자선 또는 전자파보다 낮은 에너지인 제2 활성 에너지선을 추가로 조사하면, 상기 유닛 A의 분해가 촉진되기 때문에 고감도가 될 수 있다.



[0188]

[0189] 구체적으로는, 상기 유닛 A의 오늄염의 M<sup>+</sup>가 아세탈 부위 또는 티오아세탈 부위를 가짐으로써, 자외선 또는 가시광 등의 상기 제2 활성 에너지선에 현저한 흡수를 가지지 않는다. 한편, 입자선 또는 전자파 등의 상기 제1 활성 에너지선에 의해 발생한 산에 의해, 상기 오늄염은 광산발생제로서 기능을 손상시키지 않고, 상기 아세탈 부위 또는 티오아세탈 부위가 탈보호되어 상기 오늄염은 케톤 유도체로 변환된다. 이 케톤 유도체는 상기 제1 활성 에너지선 및 제2 활성 에너지선에 흡수를 가진다.

[0190] 그 때문에 상기 M<sup>+</sup>가 상기 일반식(3) 또는 상기 식(4)으로 표시되는 어느 하나인 본 발명의 하나의 태양의 폴리머는, 레지스트 조성물로서 사용했을 때, 입자선 또는 전자파 등의 제1 에너지선을 조사함으로써, 상기 유닛 A의 오늄염 구조가 분해되어 이온성으로부터 비이온성이 되는 큰 극성 변환이 일어나고, 산이 발생한다. 또한 상기 제1 활성 에너지선이 조사된 상기 조성물 중의 상기 유닛 A의 오늄염 구조는, 산에 의해 구조 변화함으로써 제2 활성 에너지선에 흡수를 가지는 케톤 유도체로 변환된다. 상기 케톤 유도체가 생성한 상기 조성물에, 자외선 또는 가시광 등의 제2 활성 에너지선을 조사함으로써 고효율로 산이 발생하기 때문에, 상기 조성물은 고감도화 및 LWR 등의 패턴 특성이 우수하다. 이 점에서, 본 발명의 하나의 태양의 폴리머는, 상기 제1 활성 에너지선의 조사 후, 상기 제1 활성 에너지선을 조사한 부분에 상기 제2 활성 에너지선의 조사를 행하는 2단계 조사를 가지는 공정에 사용하는 것이 바람직하다. 상기 케톤 유도체는 레지스트막 중 상기 제1 활성 에너지선을 조사한 조사부에 생성되어 있기 때문에, 제2 활성 에너지선을 추가로 조사함으로써 상기 제1 활성 에너지선에 의한 조사부에서 산 발생량을 증대시킬 수 있다.

[0191] 상기 식(3) 중 R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 독립적으로 각각에 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 1~12의 알킬기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 2~12의 알케닐기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 6~14의 아릴기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 4~12의 헤테로아릴기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

[0192] 상기 R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup> 중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다. 상기 2가의 헤테로 원자 함유기로서는, 상기 Sp에 있어서의 2가의 헤테로 원자 함유기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

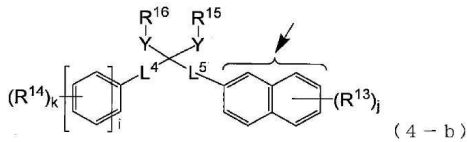
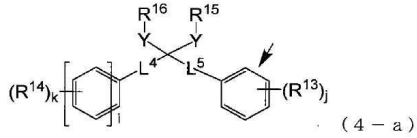
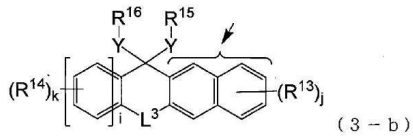
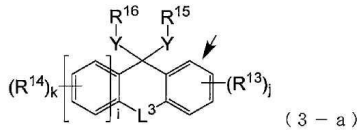
[0193] 상기 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> 및 술포늄기가 결합한 아릴기 중 어느 2개 이상은, 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 이들이 결합하는 유황 원자와 함께 환 구조를 형성해도 된다.

[0194] 상기 2가의 질소 원자 함유기로서는, 상기 2가의 헤테로 원자 함유기 중 질소 원자를 함유하는 2가의 기를 들 수 있다.

[0195] R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>에 있어서의 치환기(이하, 「제3 치환기」라고도 한다)로서는, 히드록시기, 시아노기, 메르캅토기, 카르복시기, 알킬기(-R<sup>c</sup>), 알콕시기(-OR<sup>c</sup>), 아실기(-COR<sup>c</sup>), 알콕시카르보닐기(-COOR<sup>c</sup>), 아릴기(-Ar), 아릴록시기(-OAr), 아미노기, 알킬아미노기(-NHR<sup>c</sup>), 디알킬아미노기(-N(R<sup>c</sup>)<sub>2</sub>), 아릴아미노기(-NHAr), 디아릴아미노기(-N(Ar)<sub>2</sub>), N-알킬-N-아릴아미노기(-NR<sup>c</sup>Ar)포스피노기, 실릴기, 할로젠 원자, 트리알킬실릴기(-Si-(R<sup>c</sup>)<sub>3</sub>), 이 트리알킬실릴기의 알킬기의 적어도 1개가 Ar로 치환된 실릴기, 알킬술파닐기(-SR<sup>c</sup>) 및 아릴술파닐기(-SAr) 등을 들 수 있는데, 이들에 제한되지 않는다.

- [0196]  $R^6$  및 Ar에 대해서는 이하에 설명한다.
- [0197] 상기 제3 치환기 중의 상기  $R^6$ 는 탄소 원자수 1 이상의 알킬기인 것이 바람직하다. 또 탄소 원자수 20 이하인 것이 보다 바람직하다. 탄소 원자수 1 이상의 알킬기의 구체예로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기 및 n-데실기 등의 직쇄상 알킬기; 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, tert-펜틸기, 2-에틸헥실기 등의 분기상 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만탄-1-일기, 아다만탄-2-일기, 노르보르난-1-일기 및 노르보르난-2-일기 등의 지환식 알킬기; 이들의 수소의 1개가 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기 및 디메틸에틸실릴기 등의 트리알킬실릴기로 치환된 실릴기 치환 알킬기; 이들의 수소 원자의 적어도 1개가 시아노기 또는 플루오로기 등으로 치환된 알킬기; 등을 바람직하게 들 수 있다. 상기 알킬기 중의 탄소-탄소 일중 결합이 탄소-탄소 이중 결합으로 치환되어 있어도 된다.
- [0198] 상기 제3 치환기 중의 Ar는 아릴기 또는 헤테로아릴기인 것이 바람직하다. 헤테로아릴기란 환 구조 중에 헤테로 원자를 1개 이상 포함하는 아릴기인 것이 바람직하다. 상기 아릴기 또는 헤테로아릴기의 구체예로서는, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 퀴터페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트레닐기, 펜탈레닐기, 인데닐기, 인다세닐기, 아세나프틸기, 플루오레닐기, 헵탈레닐기, 나프타세닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 테트라세닐기, 푸라닐기, 티에닐기, 피라닐기, 술파닐피라닐기, 피롤릴기, 이미다조일기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 피라조일기, 피리딜기, 이소벤조푸라닐기, 벤조푸라닐기, 이소크로메닐기, 크로메닐기, 인돌릴기, 이소인돌릴기, 벤조이미다조일기, 크산테닐기, 아쿠아디닐기, 카르바조일기, 푸란기, 티오펜기, 피롤기, 이미다졸기, 피란기, 피리딘기, 피리미딘기 및 피라진기 등의 탄소 원자수 20 이하인 것을 바람직하게 들 수 있다.
- [0199] 상기 제3 치환기는 추가로 제3 치환기를 가지는 기로 해도 되고, 이 기는 추가로 제2 치환기를 가져도 된다.  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 의 알킬기 등이 상기 제3 치환기를 가지는 경우,  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 의 탄소 원자수는 제3 치환기의 탄소 원자수도 포함하여 탄소 원자수 1~20인 것이 바람직하다. 제3 치환기가 추가로 제3 치환기를 가지는 경우 또는 상기 기가 추가로 제3 치환기를 가지는 경우에 있어서  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 의 탄소 원자수는 복수의 제3 치환기를 포함하여 탄소 원자수 1~20인 것이 바람직하다.  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 가 제3 치환기를 가지고, 이 제3 치환기가 추가로 제3 치환기를 가지는 경우의  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 로서는, 예를 들면 글리콜쇄나 티오글리콜쇄를 가지는 기를 들 수 있다.
- [0200]  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 독립적으로 각각에 알킬기, 히드록시기, 메르캡토기, 알킬렌옥시기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알킬렌옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴술파닐카르보닐기, 아릴술파닐기, 알킬술파닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬술피닐기, 아릴술피닐기, 알킬술포닐기, 아릴술포닐기, (메타)아크릴로일옥시기, 히드록시(폴리)알킬렌옥시기, 아미노기, 시아노기, 니트로기 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 탄소를 가지는 경우의 탄소 원자수가 1~12이며, 또한 이들은 치환기(이하, 「제4 치환기」라고도 한다)를 가지고 있어도 된다.
- [0201] 1개의  $R^{14}$ 가 직접 결합, 메틸렌기, 산소 원자, 유황 원자 및 2가의 질소 원자 함유기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여 이  $R^{14}$ 가 결합하는 아릴기와 함께 서로 환 구조를 형성하고 있어도 된다.
- [0202]  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 에 있어서의 제4 치환기로서는, 상기 제4 치환기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0203]  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 의 알킬기 등이 상기 제4 치환기를 가지는 경우,  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 의 탄소 원자수는 제4 치환기의 탄소 원자수도 포함하여 탄소 원자수 1~20인 것이 바람직하다.
- [0204]  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 의 알킬기를 가질 때, 이 알킬기의 메틸렌기의 적어도 1개가 상기 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다. 단, -O-O-, -S-S- 및 -O-S- 등의 헤테로 원자의 연속된 연결을 가지지 않는 것이 바람직하다. 이 메틸렌기의 적어도 1개가 상기 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되는  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 로서는, 예를 들면 2-메톡시에톡시기, 2-에톡시에톡시기, 2-(2-메톡시에톡시)에톡시기, 2-(2-에톡시에톡시)에톡시기, 2-메톡시프로폭시기 및 3-메톡시프로폭시기 등의 폴리알킬렌옥시기; 2-메틸티오에틸티오 및 2-에틸티오에틸티오 등의 폴리알킬렌티오기; 및 2-메틸티오에톡시기 및 2-에톡시에틸티오기 등의 폴리알킬렌옥시티오기; 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명의 몇가지 태양은 이것에 한정되지 않는다.

- [0205] 바람직한  $R^{14}$ 로서는, 아릴술폰닐기, 알킬술폰닐기, 상기 제4 치환기를 가지는 아미노기, 히드록시기, 알콕시기 등인 것이, 케톤 유도체가 되었을 때의 제2 활성 에너지선의 흡수가 커지기 때문에 산 발생 효율의 관점에서 바람직하다.
- [0206]  $R^{14}$ 가 아릴술폰닐기, 알킬술폰닐기, 상기 제4 치환기를 가지는 아미노기, 히드록시기, 알콕시기일 때의  $R^{14}$ 는 아세탈 부위 또는 티오아세탈 부위의 결합 위치에 대하여 파라위인 것이 바람직하다. 이들 치환기가 파라위일 때, 케톤 유도체가 되었을 때 제2 활성 에너지선의 흡수가 커지는 경향이 있다.
- [0207]  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 은 독립적으로 각각에 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 1~12의 알킬기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 2~12의 알케닐기; 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 6~14의 아릴기; 및 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 4~12의 헤테로아릴기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0208] 상기  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 은 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자 및 알킬렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 되고,
- [0209] 상기  $R^{15}$  및  $R^{16}$  중의 적어도 1개의 메틸렌기가 상기 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다.
- [0210]  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 에 있어서의 치환기는 상기 제3 치환기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0211]  $L^2$ 는 직접 결합; 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기; 탄소 원자수 2~12의 알케닐렌기; 탄소 원자수 6~14 아릴렌기; 탄소 원자수 4~12의 헤테로아릴렌기; 및 이들 기가 산소 원자, 유황 원자 또는 상기 2가의 질소 원자 함유기를 통하여 결합한 기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0212]  $L^3$ 은 직접 결합, 메틸렌기, 유황 원자, 상기 2가의 질소 원자 함유기 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0213] Y는 산소 원자 또는 유황 원자이다.
- [0214] h는 1~2의 정수이며, i는 1~3의 정수이다.
- [0215] j는 h가 1일 때 0~3, h가 2일 때 0~5의 정수이다.
- [0216] k는 i가 1일 때 0~4, i가 2일 때 0~6, i가 3일 때 0~8의 정수이다.
- [0217] 본 발명의 하나의 태양에 있어서, 유닛 A에 있어서의 오늄염 구조는 모노카티온인 것이 바람직하다. 상기 일반식(3) 및 상기 일반식(4) 중의 h가 1~2일 때에 있어서도, 술포늄카티온은 모노카티온인 것이 바람직하다. 상기 일반식(3) 중의  $L^2$ 는 h가 1~2의 각각에 있어서, 하기 일반식(3-a)~(3-b)의 화살표로 표시하는 아릴렌 상의 임의의 1개의 수소 원자와 치환된다. 상기 일반식(4) 중의  $L^2$ 도 마찬가지로, h가 1~2의 각각에 있어서, 하기 일반식(4-a)~(4-b)의 화살표로 표시하는 아릴렌 상의 임의의 1개의 수소 원자와 치환된다.



[0218]

[0219]  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  및  $R^{14}$  중 어느 하나의 1개의 수소 그리고  $R^{14}$ 가 결합하는 아릴환 상의 수소 원자가 상기 식(1) 중의  $Sp$ 와의 결합으로 치환된다.

[0220] 상기 식(4) 중  $R^{11}$ ~ $R^{16}$ ,  $L^2$  및  $Y$ 는 독립적으로 각각에 상기 식(3)의  $R^{11}$ ~ $R^{16}$ ,  $L^2$  및  $Y$  각각과 동일한 선택지로부터 선택된다.

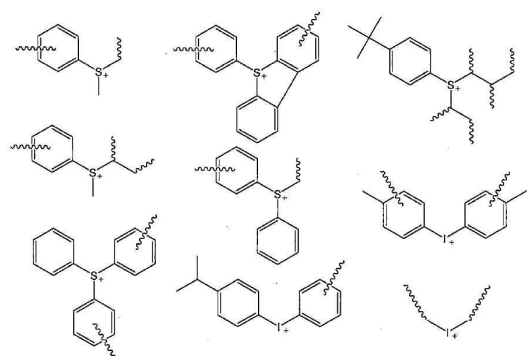
[0221]  $h$ 는 1~2의 정수이며,  $i$ 는 1~3의 정수이다.

[0222]  $j$ 는  $h$ 가 1일 때 0~4,  $h$ 가 2일 때 0~6의 정수이다.

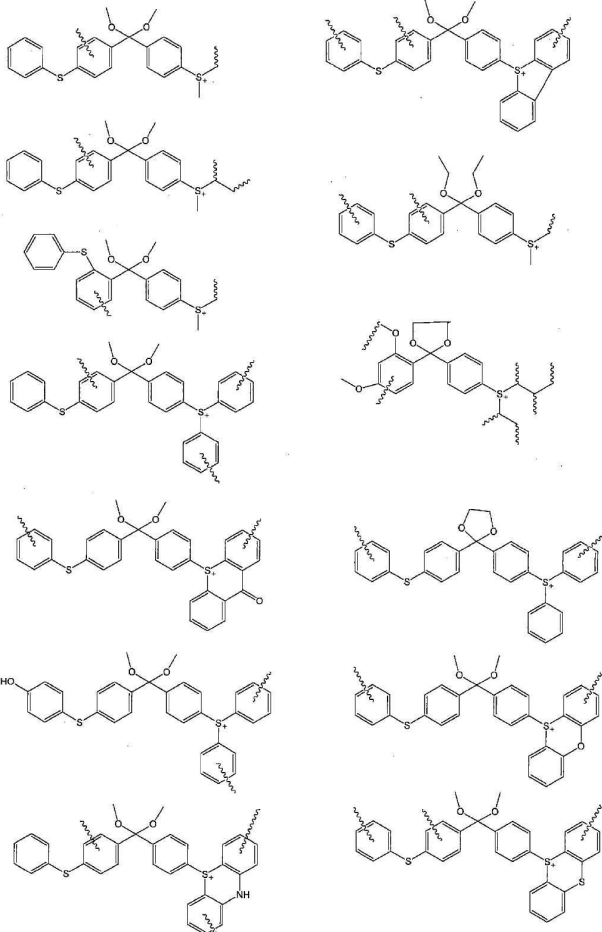
[0223]  $k$ 는  $i$ 가 1일 때 0~5,  $i$ 가 2일 때 0~7,  $i$ 가 3일 때 0~9의 정수이다.

[0224]  $L^4$  및  $L^5$ 는 독립적으로 각각에 직접 결합, 탄소 원자수가 2의 알케닐렌기, 탄소 원자수가 2의 알킬닐렌기 및 카르보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

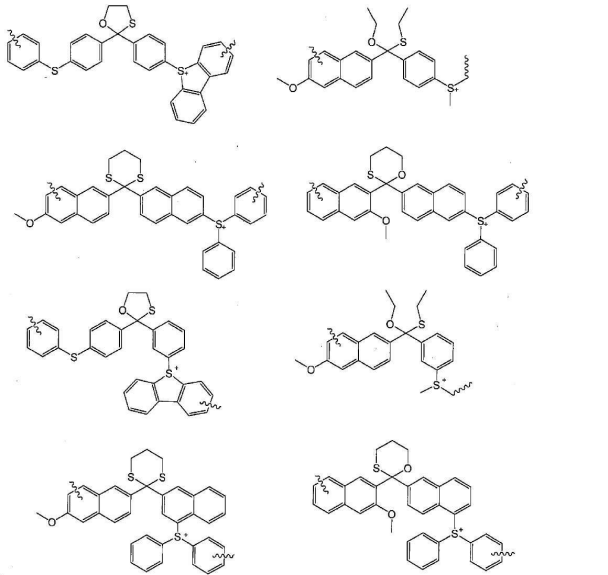
[0225] 본 발명의 하나의 태양에 있어서 유닛 A에 포함되는 오늄염 구조의 카티온( $M^+$ )은, 하기에 나타내는 술포늄카티온을 가지는 것을 예시할 수 있다. 하기에 나타내는 술포늄카티온 중의 파선은, 상기 식(1) 중의  $Sp$ 와 결합 부위를 나타내고, 동일 구조 중에 복수의 파선을 가지는 경우에는 어느 하나가 상기  $Sp$ 와 결합하는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명의 몇가지 태양은 이것에 한정되지 않는다.



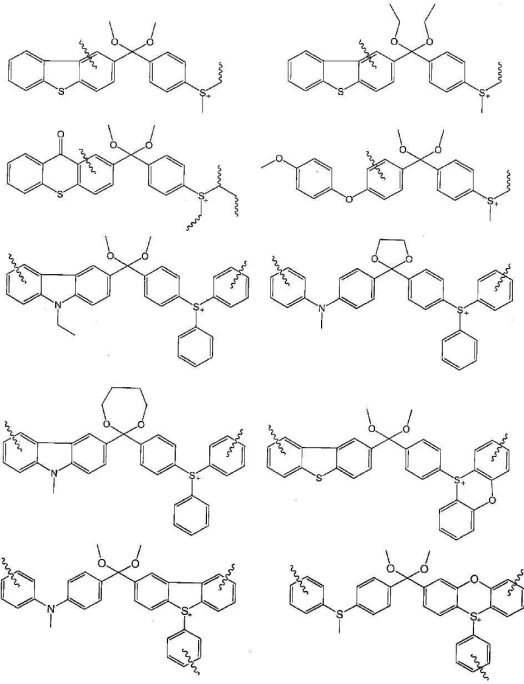
[0226]



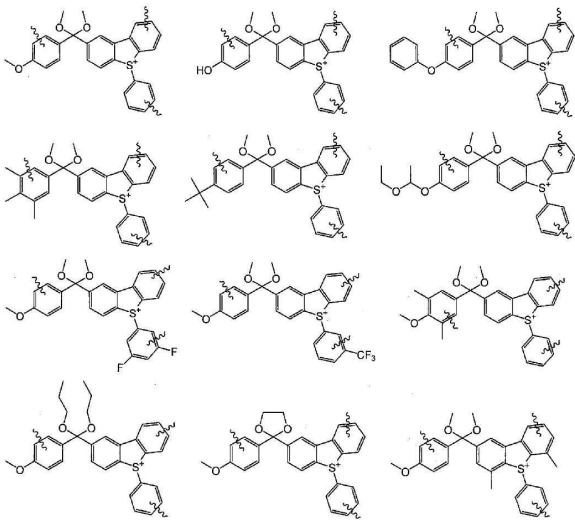
[0227]



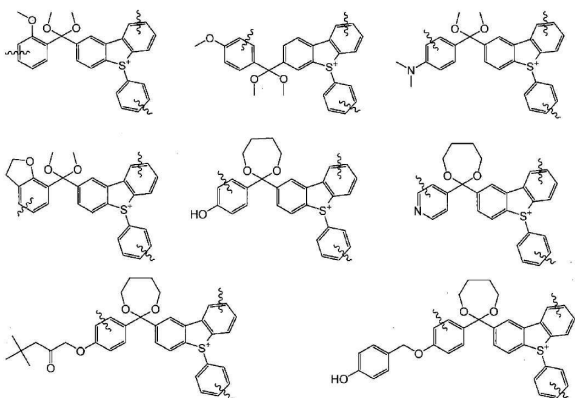
[0228]



[0229]



[0230]



[0231]

[0232]

상기 유닛 A의 아니온은 f개의 아니온이면 특별히 한정되지 않지만, 포토레지스트 패턴 형성에 있어서 현상 콘트라스트를 향상시키는 점에서, 구체적으로는 테트라플루오로숙신산디아니온, 헥사플루오로글루타르산디아니온, 옥타플루오로아디핀산디아니온, 2,2-디플루오로(2-옥시술포닐)아세트산디아니온, L-시스테인산디아니온, 옥살로아세트산디아니온, 술포숙신산디아니온, 술포숙신산트리아니온, 구연산트리아니온 등을 들 수 있다.

[0233]

본 발명의 하나의 태양은, 상기 폴리머 중에 상기 유닛 A를 2종 이상 가져도 된다. 예를 들면 하나는 광산발생

제 유닛 A로서, 다른 한쪽은 광붕괴성 염기 유닛 A로서 사용하는 것도 바람직하다. 상기 광붕괴성 염기 유닛 A는 상기 광산발생제 유닛 A보다 산 강도가 낮은 것을 상기 광산발생제 유닛 A와 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0234] 또 상기 폴리머 중에 상기 유닛 A를 2종 이상 가지는 경우, 오늄염 구조 부분이 동일하며 R<sup>1</sup>이나 L 등의 치환기가 상이한 유닛을 사용해도 된다.

[0235] 본 발명의 하나의 태양에 따른 유닛 A가 포함되는 오늄염 구조는, 365nm의 몰흡광계수가 1.0×10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/mol 미만인 것이 바람직하고, 1.0×10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>/mol 미만인 것이 보다 바람직하다.

[0236] 또 본 발명의 몇가지 태양에 따른 유닛 A에 포함되는 오늄염 구조가 아세탈 부위 또는 티오아세탈 부위를 가지는 경우, 이 아세탈 부위 또는 티오아세탈 부위가 탈보호한 케톤 유도체는, 365nm의 몰흡광계수가 1.0×10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/mol 이상인 것이 바람직하고, 1.0×10<sup>6</sup> cm<sup>2</sup>/mol 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0237] 상기 케톤 유도체의 365nm의 몰흡광계수는, 본 발명의 하나의 태양에 따른 유닛 A에 포함되는 오늄염 구조의 365nm의 몰흡광계수가 5배 이상이 되는 것이 바람직하고, 10배 이상이 되는 것이 보다 바람직하며, 20배 이상이 되는 것이 더욱 바람직하다.

[0238] 상기 특성으로 하기 위해서는, 상기 식(3) 또는 (4)으로 표시되는 카티온을 가지는 오늄염으로 하면 된다.

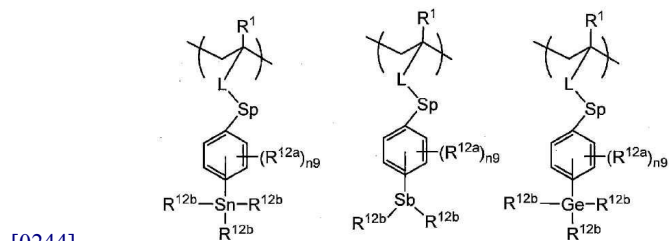
[0239] (유닛 B)

[0240] 본 발명의 하나의 태양에 있어서의 폴리머는, Sn, Sb, Ge, Bi 및 Te로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원자를 가지는 유기 금속 화합물 함유 유닛(이하, 「유닛 B」라고도 한다)을 추가로 함유한다.

[0241] 상기 유닛 B에 함유되는 금속 원자는, EUV 또는 전자선에 대하여 높은 흡수를 가지는 것이면 특별히 한정되지는 않고, 상기 금속 원자 이외에 주기표 제10~16속의 원자여도 된다.

[0242] 상기 유닛 B로서는, 알킬 및 아릴주석, 알킬 및 아릴안티모니, 알킬 및 아릴게르만, 또는 알킬 및 아릴비스무틴 구조가 이 구조의 어느 하나의 위치에서 하기 식(5)의 \*부분에 결합한 유닛인 것이 바람직하다. 식(5)에 대해서는, 후술하는 유닛 C 부분에서 설명한다.

[0243] 유닛 B는 EUV 조사에 의한 2차 전자 발생 효율이 높고 상기 유닛 A의 분해 효율을 높일 수 있다. 유닛 B로서는, EUV 흡수가 높은 상기 금속 원자를 포함하고 있으면 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 구체적으로는 하기에 표시되는 유닛을 들 수 있다.



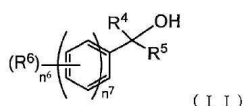
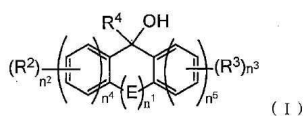
[0245] 상기 일반식 중 R<sup>12a</sup>의 각각은 독립적으로 수소 원자 및 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다. R<sup>12a</sup>로서의 알킬기는 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0246] 상기 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-이소프로필기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-부틸기, 펜틸기 등의 탄소수 1-5의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 들 수 있다.

[0247] 상기 알킬기가 가져도 되는 치환기로서는, 히드록시기, 술포닐옥시기, 알킬카르보닐옥시기, 알킬옥시카르보닐기, 시아노기, 메톡시기, 에톡시기 등을 들 수 있다.

[0248] 상기 식에 있어서, 2개 이상의 R<sup>12a</sup>가 수소 원자가 아닐 때, 이 R<sup>12a</sup>가 수소 원자가 아닌 2개의 R<sup>12a</sup>는 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 환 구조를 형성해도 된다.

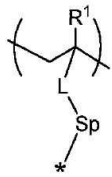
- [0249] 상기 식에 있어서, 2개의  $R^{12b}$ 는 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 환 구조를 형성해도 된다.
- [0250]  $n^9$ 는 0~4의 정수이다.
- [0251] 상기 일반식 중  $R^{12b}$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬기; 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~14의 아릴기; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 4~12의 헤테로아릴기; 및 직접 결합;으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.
- [0252]  $R^{12b}$ 의 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬기로서는, 상기  $R^{2b}$ 의 알킬기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0253]  $R^{12b}$ 의 직쇄, 분기 또는 환상의 알케닐기로서는, 상기  $R^{2b}$ 의 알케닐기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0254]  $R^{12b}$ 의 탄소수 6~14의 아릴기로서는, 상기  $R^{2b}$ 의 아릴기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.  $R^{12b}$ 의 탄소수 4~12의 헤테로아릴기로서는, 상기  $R^{2b}$ 의 헤테로아릴기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0255] 2개 이상의  $R^{12a}$ 는 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 환 구조를 형성해도 된다. 또 3개의  $R^{12b}$  중 어느 2개가 서로 결합하여, 이들이 결합하고 있는 금속 원자와 함께 환 구조를 형성해도 된다.
- [0256]  $R^{12a}$ 와  $R^{12b}$ 가 가져도 되는 치환기로서는, 상기 Sp가 가지는 상기 제1 치환기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0257] 상기 유닛 B로서 바람직하게는 하기 식(5)에 있어서  $R^1$ 이 수소 원자 또는 직쇄의 알킬기이며, L카르보닐옥시기 또는 페닐렌디일기인 것을 들 수 있다.
- [0258] 또 유닛 B로서, L이 카르보닐옥시기 또는 카르보닐아미노기이며, Sp가 직접 결합이며,  $R^1$ 이 메틸기이며, 또한 이 메틸기가 상기 제1 치환기 중 탄소수 1~4 알킬기, 할로젠 원자 및 아릴기의 적어도 어느 1개 이상을 가지는 유닛은 LWR의 관점에서 바람직하다. 상기 제1 치환기를 가지는  $R^1$ 로서 특별히 바람직한 것은, 에틸기, 이소프로필기, 부틸기, 할로젠화메틸기(플루오로메틸기, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 요오도메틸기 등) 및 벤질기 등을 들 수 있다.
- [0259] 유닛 B로서 구체적으로는 4-비닐페닐-트리페닐주석, 4-비닐페닐-트리부틸주석, 4-이소프로페닐페닐-트리페닐주석, 4-이소프로페닐페닐-트리메틸주석, 아크릴산트리메틸주석, 아크릴산트리부틸주석, 아크릴산트리페닐주석, 메타크릴산트리메틸주석, 메타크릴산트리부틸주석, 메타크릴산트리페닐주석, 4-비닐페닐-디페닐안티모니, 4-이소프로페닐페닐-디페닐안티모니, 4-비닐페닐-트리페닐게르만, 4-비닐페닐-트리부틸게르만, 4-이소프로페닐페닐-트리페닐게르만 및 4-이소프로페닐페닐-트리메틸게르만 등의 모노머로 구성되는 유닛을 들 수 있다.
- [0260] 상기 폴리머가 상기 유닛 B를 함유함으로써, 입자선 또는 전자파를 조사했을 때 2차 전자의 발생 효율을 향상시키는 것이 가능하게 된다.
- [0261] 본 발명의 하나의 태양은, 상기 폴리머 중에 상기 유닛 B를 2종 이상 가져도 된다.
- [0262] (유닛 C)
- [0263] 본 발명의 하나의 태양의 폴리머는, 유닛 C를 추가로 가지고, 상기 유닛 C가 하기 일반식(I) 또는 (II)으로 표시되는 화합물이 이 화합물의 어느 하나의 위치에서 하기 식(5)의 Sp기와 결합한 유닛인 것이 바람직하다.



[0264]

[0265] 상기 유닛 C는 예를 들면 상기 일반식(I) 또는 (II)으로 표시되는 화합물이 이 화합물의 어느 하나의 위치에서 하기 식(5)의 Sp기와 결합한 유닛이 바람직하다.

[0266] 상기 유닛 C를 함유하는 상기 폴리머는, 유닛 A의 분해에 의해 발생한 산의 작용으로 히드록실기가 탈리함으로써 소수성이 향상되고, 현상 콘트라스트를 향상시키는 것이 가능하게 된다.



(5)

[0267] 상기 식(5) 중 R<sup>1</sup>, L 및 Sp는 상기 일반식(1)의 R<sup>1</sup>, L 및 Sp와 마찬가지로이다.

[0268] 상기 일반식(I) 중 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자; 전자공여성기; 및 전자흡인성기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다. R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 중 적어도 하나는 상기 전자공여성기이면, 산 반응성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0269] E는 직접 결합; 산소 원자; 유황 원자; 및 메틸렌기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0270] R<sup>4</sup>는 수소 원자; 치환기를 가져도 되는 알킬기; 및 치환기를 가져도 되는 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다. R<sup>4</sup>에 있어서의 알킬기 및 알케닐기는 R<sup>1</sup>과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0271] 히드록실기의 β위에 수소를 가짐으로써, 산의 작용에 의해 분자 내에서 효율적으로 탈수 반응을 일으켜 소수성이 향상되고 현상 콘트라스트를 향상시키기 때문에, R<sup>4</sup>는 1급 알킬기, 2급 알킬기, 1급 알케닐기 및 2급 알케닐기 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0272] n<sup>1</sup>은 0 또는 1의 정수인 것이 바람직하다. n<sup>4</sup> 및 n<sup>5</sup>는 각각 1~2의 정수이다. n<sup>4</sup>+n<sup>5</sup>는 2~4인 것이 바람직하다.

[0273] n<sup>4</sup>가 1일 때 n<sup>2</sup>는 0~4의 정수인 것이 바람직하다. n<sup>4</sup>가 2일 때 n<sup>2</sup>는 0~6의 정수인 것이 바람직하다.

[0274] n<sup>5</sup>가 1일 때 n<sup>3</sup>은 0~4의 정수인 것이 바람직하다. n<sup>5</sup>가 2일 때 n<sup>3</sup>은 0~6의 정수인 것이 바람직하다.

[0275] n<sup>2</sup>가 2 이상이며 R<sup>2</sup>가 전자공여성기 또는 전자흡인성기일 때, 2개의 R<sup>2</sup>가 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 환 구조를 형성해도 된다.

[0276] n<sup>3</sup>이 2 이상이며 R<sup>3</sup>이 전자공여성기 또는 전자흡인성기일 때, 2개의 R<sup>3</sup>이 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 환 구조를 형성해도 된다.

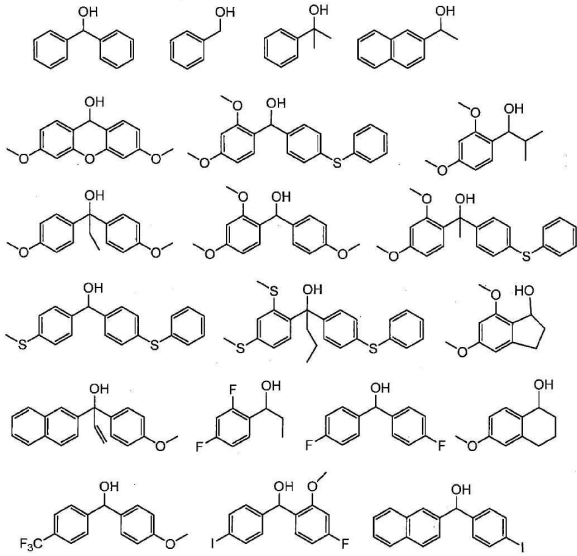
[0277] 상기 식(I)에 있어서 환 구조를 형성하기 위한 2가의 질소 원자 함유기는, 상기 R<sup>6a</sup>에 있어서의 2가의 질소 원자 함유기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0278] 상기 일반식(II) 중 R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자; 전자공여성기; 및 전자흡인성기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다. R<sup>6</sup> 중 적어도 하나는 상기 전자공여성기로 함으로써 산 반응성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0279] R<sup>5</sup>는 수소 원자; 치환기를 가져도 되는 알킬기; 및 치환기를 가져도 되는 알케닐기;로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 R<sup>5</sup> 중의 적어도 1개의 메틸렌기가 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다.

- [0281] 또  $R^5$ 는 이  $R^5$ 를 가지는 히드록시메틸렌기가 결합한 벤젠환과 함께 환 구조를 형성해도 된다.
- [0282]  $R^5$ 의 알킬기로서는 탄소수 1~12의 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬기를 들 수 있다. 구체적으로는  $R^{6b}$ 와 마찬가지로의 알킬기를 들 수 있다.
- [0283]  $R^5$ 가 가지는 치환기로서는, 상기 Sp가 가지는 상기 제1 치환기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0284]  $n^6$ 은 0~7의 정수인 것이 바람직하다.  $n^7$ 은 1 또는 2인 것이 바람직하다.  $n^7$ 이 1일 때  $n^6$ 은 0~5의 정수인 것이 바람직하다.  $n^7$ 이 2일 때  $n^6$ 은 0~7의 정수인 것이 바람직하다.
- [0285]  $n^6$ 이 2 이상이며  $R^4$ 가 전자공여성기 또는 전자흡인성기일 때, 2개의  $R^4$ 가 단결합으로 직접적으로, 또는 산소 원자, 유황 원자, 2가의 질소 원자 함유기 및 메틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 통하여, 서로 환 구조를 형성해도 된다.
- [0286] 상기 식(II)에 있어서 환 구조를 형성하기 위한 2가의 질소 원자 함유기는, 상기  $R^{6a}$ 에 있어서의 2가의 질소 원자 함유기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0287]  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^6$ 의 전자공여성기로서는, 알킬기( $-R^a$ ), 이 알킬기( $-R^a$ )의 탄소-탄소 일중 결합의 적어도 1개가 탄소-탄소 이중 결합으로 치환된 알케닐기; 그리고 수산기가 결합하는 메탄탄소가 결합한 방향환의 위치에 대하여 오르토위 또는 파라위에 결합하는 알콕시기( $-OR^a$ ) 및 알킬티오기( $-SR^a$ ); 등을 들 수 있다.
- [0288] 상기  $R^a$ 는 탄소수 1 이상의 알킬기인 것이 바람직하다. 탄소수 1 이상의 알킬기의 구체예로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기 및 n-데실기 등의 직쇄상 알킬기; 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, tert-펜틸기, 2-에틸헥실기 등의 분기상 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만탄-1-일기, 아다만탄-2-일기, 노르보르난-1-일기 및 노르보르난-2-일기 등의 지환식 알킬기; 이들의 수소의 1개가 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기 및 디메틸에틸실릴기 등의 트리알킬실릴기로 치환된 실릴기 치환 알킬기; 상기 알킬기에 있어서, 상기 화합물(I) 또는 (II)이 가지는 방향환에 직접 결합하고 있지 않은 탄소 원자가 가지는 수소 원자의 적어도 1개가 시아노기 또는 플루오로기 등으로 치환된 알킬기; 등을 바람직하게 들 수 있다. 상기  $R^a$ 는 탄소수가 4 이하인 것이 바람직하다.
- [0289]  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^6$ 의 전자흡인성기로서는,  $-C(=O)R^{17a}$ ( $R^{17a}$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~12의 알킬기이다.);  $-C(=O)R^{17b}$ ( $R^{17b}$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~14의 아릴기이다.);  $-C(=O)OR^{17a}$ ;  $-SO_2R^{17a}$ ;  $-SO_2R^{17b}$ ; 니트로기; 니트로소기, 트리플루오로메틸기, 수산기에 대하여 메타위에 치환된  $-OR^{17a}$ ; 수산기에 대하여 메타위에 치환된  $-OR^{17b}$ ; 수산기에 대하여 메타위에 치환된  $-SR^{17a}$ ; 수산기에 대하여 메타위에 치환된  $-SR^{17b}$ ; 및 상기  $-C(=O)R^{17a}$ ,  $-C(=O)OR^{17a}$ ,  $-SO_2R^{17a}$  및  $-SR^{17a}$  중의 탄소-탄소 일중 결합의 적어도 1개가 탄소-탄소 이중 결합으로 치환된 기 또는 탄소-탄소 삼중 결합으로 치환된 기; 등을 들 수 있다.
- [0290]  $R^{17a}$ 와  $R^{17b}$ 가 가져도 되는 치환기로서는, 상기 Sp가 가지는 상기 제1 치환기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0291] 상기 일반식(I) 또는 (II)에 있어서의  $R^4$  및  $R^5$  중의 치환기는, 상기 제1 치환기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0292] 또한  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 은 각각이 치환기를 가지는 경우, 치환기를 포함하여 탄소수 1~14인 것이 바람직하다.

[0293] 상기 일반식(I) 또는 (II)으로 표시되는 화합물로서, 예를 들면 구체적으로 하기에 표시되는 것을 들 수 있다.



[0294]

[0295] 본 발명의 폴리머의 하나의 태양은, 상기 일반식(I) 또는 (II)으로 표시되는 화합물 중 어느 하나가 이 화합물의 어느 하나의 위치에서 상기 식(5)의 \*부분에 결합한 유닛 C로서 폴리머에 포함된 태양이다. 그 경우, 상기 식(5)의 \*부분에 결합하는 위치는 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>6</sup> 중 어느 하나가 바람직하다. 예를 들면 상기 일반식(I)으로 표시되는 화합물의 경우, R<sup>2</sup> 중의 1개의 H 대신에, 상기 식(5)의 \*부분에 결합하는 결합손을 가지는 것이 바람직하다.

[0296] 상기 유닛 C로서 바람직하게는 상기 식(5)에 있어서 R<sup>1</sup>이 수소 원자 또는 직쇄의 알킬기이며, L카르보닐옥시기, 카르보닐아미노기 또는 페닐렌디일기인 것을 들 수 있다.

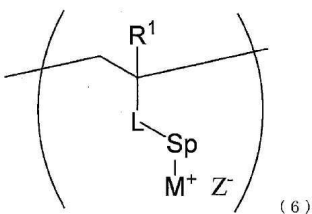
[0297] 또 상기 유닛 C로서, L이 카르보닐옥시기 또는 카르보닐아미노기이며, Sp가 직접 결합이며, R<sup>1</sup>이 메틸기이며, 또한 이 메틸기가 상기 제1 치환기 중 탄소수 1~4 알킬기, 할로젠 원자 및 아릴기의 적어도 어느 1개 이상을 가지는 유닛은 LWR의 관점에서 바람직하다. 상기 제1 치환기를 가지는 R<sup>1</sup>로서 특히 바람직한 것은, 에틸기, 이소프로필기, 부틸기, 할로겐화메틸기(플루오로메틸기, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 요오도메틸기 등) 및 벤질기 등을 들 수 있다.

[0298] 본 발명의 하나의 태양은, 상기 폴리머 중에 상기 유닛 C를 2종 이상 가져도 된다.

[0299] (유닛 D)

[0300] 본 발명의 하나의 태양에 있어서의 레지스트 조성물은, 입자선 또는 전자파의 조사에 의해 분자 내 가교 반응이 일어나는 것을 특징으로 한다. 그 때문에 유닛 A 이외의 오늄염 구조를 가지는 유닛 D를 포함하고 있어도 된다.

[0301] 상기 유닛 D가 하기 식(6)으로 표시되는 유닛이어도 된다.



[0302]

[0303] 상기 일반식(6) 중 R<sup>1</sup>, L, Sp, M<sup>+</sup>는 상기 일반식(1)에 기재된 R<sup>1</sup>, L, Sp, M<sup>+</sup>와 마찬가지로의 선택지로부터 선택되며, Z<sup>-</sup>는 1가의 음이온이다.

[0304] Z<sup>-</sup>로서는, 알킬설페이트이온, 아릴설페이트이온, 알킬술포네이트이온, 아릴술포네이트이온, 알킬카르복

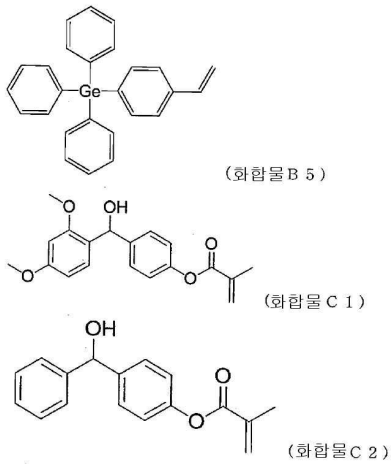
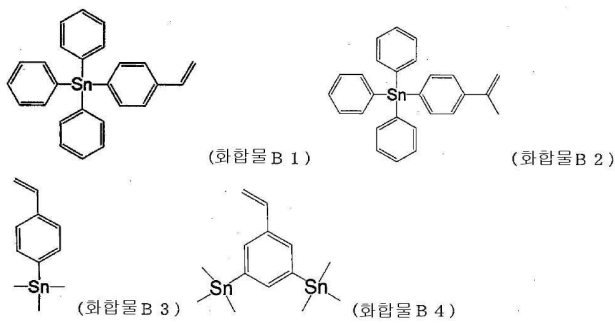
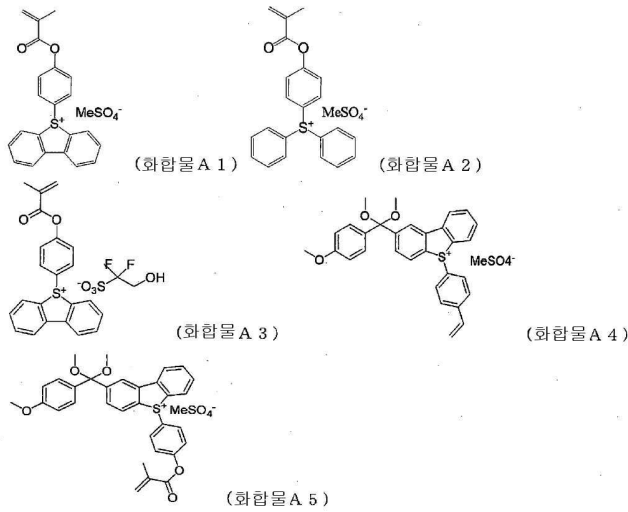
실레이트아니온, 아릴카르복실레이트아니온, 테트라플루오로보레이트아니온, 헥사플루오로포스포네이트아니온, 디알킬술폰닐이미드아니온, 트리알킬술폰네이트메티드아니온, 테트라키스페닐보레이트아니온, 헥사플루오로안티모네이트아니온, 1가의 금속 옥소늄아니온, 및 이것을 포함하는 수소산아니온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나를 들 수 있다. 또 Z<sup>-</sup> 중의 알킬기 및 아릴기의 수소 원자의 적어도 1개가 불소 원자로 치환되어 있어도 된다. 또 Z<sup>-</sup> 중의 알킬기 중의 적어도 메틸렌기가 상기 2가의 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다. 상기 Z<sup>-</sup> 중의 총탄소 원자수는 0~20이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~10이 바람직하다.

- [0305] 금속 옥소늄아니온으로서는, NiO<sub>2</sub><sup>-</sup> 및 SbO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등을 들 수 있다. 또 VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SnO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, TeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, TaO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 및 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등의 2-3가인 것에 대하여, H<sup>+</sup>, 술포늄 이온, 요오도늄 이온 및 1-2가의 금속 카티온 등을 적절하게 부가하여 가수를 1가로 한 것이어도 된다. 상기 1-2가의 금속 카티온으로서는, 통상적인 것이면 되고, 예를 들면 Na<sup>+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 등을 들 수 있다.
- [0306] 본 발명의 하나의 태양은, 상기 폴리머 중에 상기 유닛 D를 2종 이상 가져도 된다.
- [0307] 본 발명의 하나의 태양에 있어서의 폴리머가 유닛 D를 추가로 가짐으로써, 유닛 A에 의한 가교 밀도를 조절할 수 있고, 유닛 D를 추가로 가지는 이 폴리머는 레지스트 조성물로의 용해성이 우수한 효과를 가진다.
- [0308] (그 밖의 유닛)
- [0309] 본 발명의 하나의 태양에 있어서의 폴리머는, 상기 유닛 A-D 이외에, 하기 유닛 E-K 등을 가지고 있어도 된다.
- [0310] 유닛 E : 상기 식(5)의 \*부분에 아릴옥시기를 가지는 유닛
- [0311] 유닛 F : 상기 식(5)의 \*부분에 적어도 1개의 다중 결합을 함유하는 래디컬 발생 구조를 가지는 유닛
- [0312] 유닛 G : 상기 식(5)의 \*부분에 할로젠 원자를 포함하는 구조를 가지는 유닛
- [0313] 유닛 H : 상기 식(5)의 \*부분에 에테르기, 락톤 골격, 에스테르기, 히드록시기, 에폭시기, 글리시딜기, 옥세타닐기 등을 함유하는 골격을 가지는 유닛
- [0314] 유닛 I : 상기 식(5)의 \*부분에 알코올성 히드록시기를 가지는 골격을 가지는 유닛
- [0315] 유닛 J : 상기 식(5)의 \*부분에 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 1~6의 알킬기; 및 직쇄, 분기 또는 환상의 탄소수 2~6의 알케닐기를 가지는 유닛
- [0316] 유닛 K : 상기 식(5)의 \*부분에 규소 원자를 포함하는 구조를 가지는 유닛
- [0317] 상기 각 유닛 E-K는 상기 유닛 A-D와 상이한 유닛이며, 유닛 E-K는 서로 상이한 유닛이다. 각 유닛 E-K로서 구체적으로는, W02022/39212호 공보에 개시되는 유닛을 들 수 있다.
- [0318] (폴리머)
- [0319] 본 발명의 하나의 태양에 있어서의 폴리머는, 상기 유닛 A에 대하여, 몰비로 각각 상기 유닛 B가 0.2~5인 것이 바람직하고, 상기 유닛 C가 0~3인 것이 바람직하며, 상기 유닛 D가 0~20인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~10이며, 2~5가 더욱 바람직하다. 그 밖의 각 유닛 E-K가 각각 0~2인 것이 바람직하다.
- [0320] 상기 유닛 A는 폴리머의 유닛 전체의 5~50몰%인 것이 바람직하고, 10~20몰%인 것이 보다 바람직하다. 상기 유닛 B는 10~90몰%인 것이 바람직하고, 30~50몰%인 것이 바람직하다. 상기 유닛 D는 10~50몰%인 것이 바람직하고, 20~40몰%인 것이 바람직하다.
- [0321] 본 발명의 하나의 태양에 있어서의 폴리머는, 상기 각각의 유닛을 구성하는 모노머 성분을 원료로서 사용하고, 상기 배합 비율이 되도록 통상의 방법으로 중합함으로써 얻을 수 있다. 또 본 발명의 하나의 태양에 있어서의 폴리머는, 1가 아니온을 가지는 오늄염 구조를 가지는 유닛을 포함하는 폴리머(「전구체 폴리머」라고 한다)를 먼저 합성하고, 상기 전구체 폴리머에 있어서, f가 아니온을 가지는 염을 사용하여 염교환하고, 상기 오늄염 구조의 1가 아니온을 목적으로 하는 f가 아니온으로 염교환한 상기 유닛 A를 포함하는 폴리머로 해도 된다. 이 염교환에 있어서, 모든 1가 아니온을 f가 아니온이 되도록 염교환해도 되지만, 일부의 1가 아니온을 남기도록 해도 된다. 일부의 1가 아니온을 남기도록 염교환함으로써, 유닛 A 이외의 오늄염 구조를 가지는 유닛 D를 포함하는 폴리머를 얻을 수 있다.

- [0322] <2> 레지스트 조성물
- [0323] 본 발명의 하나의 태양의 레지스트 조성물은, 상기 폴리머를 함유하는 것을 특징으로 한다. 상기 폴리머 이외에 유기 금속 화합물 및 유기 금속 착체 등의 성분을 임의로 함유하고 있어도 된다. 이하, 각 성분에 대해 설명한다.
- [0324] 본 발명의 하나의 태양의 레지스트 조성물은, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 그 밖의 성분을 배합해도 된다. 배합 가능한 성분으로서는, 공지의 첨가제, 예를 들면 함불소 발수 폴리머, 트리옥틸아민 등의 쉼터, 계면활성제, 충전제, 안료, 대전방지제, 난연제, 광안정제, 산화방지제, 이온보충제 및 용제 등으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있다.
- [0325] <3> 레지스트 조성물의 조제 방법
- [0326] 본 발명의 하나의 태양의 레지스트 조성물의 조제 방법은 특별히 제한은 없고, 상기 폴리머 및 그 밖의 임의 성분을 혼합, 용해 또는 혼련하는 등의 공지의 방법에 의해 조제할 수 있다.
- [0327] 상기 폴리머는 상기 유닛 A 및 유닛 B를 구성하는 모노머, 그리고 필요에 따라 그 밖의 유닛을 구성하는 모노머를 통상의 방법에 의해 적절하게 중합하여 합성할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 폴리머의 제조 방법은 이것에 한정되지 않는다.
- [0328] <4> 부재의 제조 방법
- [0329] 본 발명의 하나의 태양은, 상기 레지스트 조성물을 사용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 레지스트막 형성 공정과, 입자선 또는 전자파를 사용하여, 상기 레지스트막을 패터닝 형상으로 노광하는 포토리소그래피 공정과, 노광된 레지스트막을 현상액을 사용하여 현상함으로써 노광부를 용해시켜 포토레지스트 패터닝을 얻는 패터닝 형성 공정을 포함하는 부재의 제조 방법이다.
- [0330] 상기 부재로서는 디바이스나 마스크 등을 들 수 있다.
- [0331] 포토리소그래피 공정에 있어서 노광에 사용하는 입자선 또는 전자파로서는, 각각 전자선, EUV를 들 수 있다.
- [0332] 광의 조사량은 광경화성 조성물 중의 각 성분의 종류 및 배합 비율, 그리고 도막의 막두께 등에 따라 상이한데,  $1\text{J}/\text{cm}^2$  이하 또는  $1000\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  이하인 것이 바람직하다.
- [0333] 상기 레지스트 조성물은 상기  $M^+$ 가 상기 식(3) 또는 (4)으로 표시되는 어느 하나를 상기 유닛 A로서 폴리머에 포함할 때, 입자선 또는 전자파의 조사 후에, 입자선 또는 전자파보다 낮은 에너지인 제2 활성 에너지선을 추가로 조사하는 것도 바람직하다. 상기 제2 활성 에너지선으로서는 자외선 등을 들 수 있다. 제2 활성 에너지선을 추가로 조사함으로써 감도가 향상된다.
- [0334] 또 본 발명의 하나의 태양은, 상기 레지스트 조성물을 사용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 레지스트막 형성 공정과, 입자선 또는 전자선을 사용하여, 상기 레지스트막을 노광하는 포토리소그래피 공정과, 노광된 레지스트막을 현상액을 사용하여 현상함으로써 노광부를 용해시켜 포토레지스트 패터닝을 얻는 패터닝 형성 공정을 포함하는 패터닝의 형성 방법이다.
- [0335] 패터닝 형성 공정에 있어서의 현상은 유기 용제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0336] 상기 서술한 바와 같이, 본 발명의 하나의 태양의 폴리머는, 입자선 또는 전자선의 노광에 의해, 상기 유닛 A가 분해되어 이온성으로부터 비이온성이 되는 큰 극성 변화가 일어난다. 그것과 함께, 상기 유닛 A의 분해에 의해 f가 아니온이 프로톤화되어 산을 발생시킨다. 그것에 의해, 아니온을 통하여 형성된 폴리머가 분해되어 폴리머 분자간의 가교 구조가 해소됨으로써 폴리머의 용해성이 변화한다. 그 때문에 상기 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물은, 상기 유닛 A의 분해에 의한 극성 변화에 더해 폴리머가 분해됨으로써 용해성을 크게 바꿀 수 있기 때문에, 산 완충제를 사용하지 않아도, 고감도에서 유기 용매를 현상액으로 하여 높은 현상 콘트라스트를 유지하여 노광부를 용해함으로써 포지티브형의 패터닝을 얻을 수 있다.
- [0337] 포지티브형의 패터닝을 얻기 위한 현상액으로서의 유기 용제는, 유기 용제 현상액으로서 사용되는 공지의 유기 용제 중에서 적절하게 선택할 수 있다. 구체적으로는, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 니트릴계 용제, 알코올계 용제, 에테르계 용제 등을 들 수 있다.
- [0338] 케톤계 용제로서는, 아세톤, 2-헵타논, 2-헥사논, 시클로헥사논, 아세토페논, 메틸에틸케톤, 디이소부틸케톤,

디아세톤알코올 등을 들 수 있다.

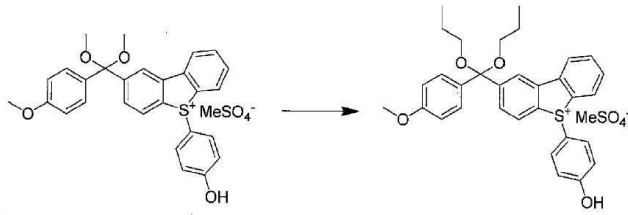
- [0339] 에스테르계 용제로서는, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀, 아세트산헥실, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0340] 니트릴계 용제로서는, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 발레로니트릴, 부티로니트릴 등을 들 수 있다.
- [0341] 알코올계 용제로서는, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, sec-부틸알코올, n-헥실알코올, n-헵틸알코올 등의 알코올; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜 등의 글리콜계 용제; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메톡시메틸부탄올 등의 글리콜에테르계 용제 등을 들 수 있다.
- [0342] 에테르계 용제로서는, 상기 글리콜에테르계 용제 외에, 디-n-프로필에테르, 디-n-부틸에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.
- [0343] 유기 용제 중에는 구조 중에 상기 각 용제를 특징짓는 관능기를 복수종 포함하는 유기 용제도 존재하는데, 그 경우는 당해 유기 용제가 가지는 관능기를 포함하는 어느 용제종에도 해당하는 것으로 한다. 예를 들면, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르는 상기 분류 중의, 알코올계 용제, 에테르계 용제 어느 것에도 해당하는 것으로 한다.
- [0344] 본 발명에 있어서의 현상액은 상기 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물의 구성에 따라 적절하게 조제하여 사용하는 것이 바람직하다. 현상액은 상기 유기 용제를 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.
- [0345] 본 발명의 하나의 태양의 부재의 제조 방법에 있어서의 현상액은, 본 발명의 하나의 태양의 레지스트 조성물에 적합한 유기 용제를 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 현상액의 선택은 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 이하와 같이 하여 선택하는 것이 바람직하다.
- [0346] (1)상기 폴리머를 락트산에틸 및  $\gamma$ -부티로락톤을 9:1의 비율로 혼합한 용매에 용해한 레지스트 조성물 샘플을 사용하여, 소정의 막두께가 되도록 조성물을 도포한 필름을 준비한다.
- [0347] (2)현상액으로서 각종 유기 용제를 준비한다.
- [0348] (3)상기 (1)에서 얻어진 각 필름을 각종 유기 용제에 함침시킨다. 그 후, 건조시켜 막두께를 측정한다.
- [0349] (4)상기 (3)에서 구한 막두께 측정으로부터, 잔막률이 소망하는 비율이 되는 유기 용매를 상기 레지스트 조성물 샘플에 대한 현상액으로서 선택한다.
- [0350] 본 발명에 있어서, 아세트산부틸, 아세트산아밀, 아세트산헥실, 2-헵타논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 등이 바람직하다.
- [0351] (실시예)
- [0352] 이하, 본 발명의 몇가지 태양을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.
- [0353] 하기 화합물 A1~A5, 화합물 B1~B2, 화합물 B5, 화합물 C1~C2는 W02022/039212호 공보의 실시예를 참고로 합성했다. 하기 화합물 B3~B4는 일본 특개 2023-122060호 공보의 실시예를 참고로 합성했다.



<유닛 A를 구성하는 화합물 A6의 합성>

(합성예 1) 4-히드록시페닐-2-[디프로피옥시-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트의 합성

4-히드록시페닐-2-[디메톡시-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트 2.5g을 1-프로파놀 20g에 첨가하고, 이것에 오르토포름산트리메틸 5.0g과 농황산 20mg을 첨가하여 60℃에서 3시간 교반한다. 교반 후, 반응 용액을 염화메틸렌 60g과 3질량% 탄산수소나트륨 수용액 10g과의 혼합 용액에 가하고 10분간 교반하여 유기층을 회수한다. 얻어진 유기층을 물로 3회 세정 후에 염화메틸렌을 증류제거함으로써 4-히드록시페닐-2-[디프로피옥시-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트를 2.0g 얻는다. 또한 4-히드록시페닐-2-[디메톡시-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트는 W02022/039212호 공보를 참고로 합성했다.



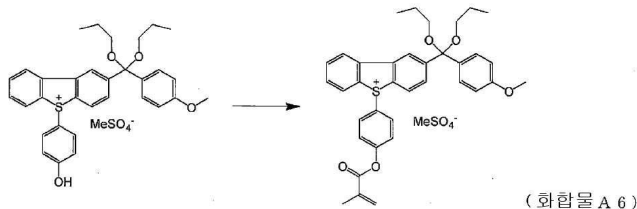
[0359]

[0360]

(합성예 2) 4-메타크록시페닐-2-[디프로피옥시-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트(화합물 A6)의 합성

[0361]

상기 합성예 1에서 얻은 4-히드록시페닐-2-[디프로피옥시-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트 4.0g과 메타크릴산클로리드 1.9g을 염화메틸렌 25g에 용해시켜 25°C로 한다. 이것에 트리에틸아민 1.4g을 염화메틸렌 7g에 용해시킨 용액을 적하하여 25°C에서 2시간 교반한다. 교반 후, 순수 20g을 첨가하여 추가로 10분 교반한 후에 분액한다. 유기층을 순수 20g으로 2회 세정한 후에, 회수한 유기층을 농축시키고, 디이소프로필에테르 60g에 적하함으로써 고체를 석출시킨다. 석출된 고체를 여별한 후에 건조시켜 4-메타크록시페닐-2-[디프로피옥시-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트(화합물 A6)를 3.8g 얻는다.



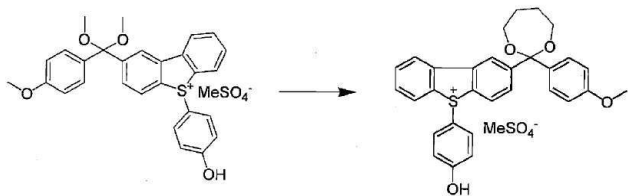
[0362]

[0363]

(합성예 3) 4-히드록시페닐-2-[1,3-디옥세판-2-일-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트의 합성

[0364]

4-히드록시페닐-2-[디메톡시-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트 대신에 4-히드록시페닐-2-[디메톡시-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트를 사용하고, 또한 메탄올을 1,4-부탄디올로 바꾸는 것 이외에는 상기 합성예 1과 마찬가지로의 조작을 행함으로써 4-히드록시페닐-2-[1,3-디옥세판-2-일-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트를 2.0g 얻는다. 또한 4-히드록시페닐-2-[디메톡시-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트는 W02022/039212호 공보를 참고로 합성했다.



[0365]

[0366]

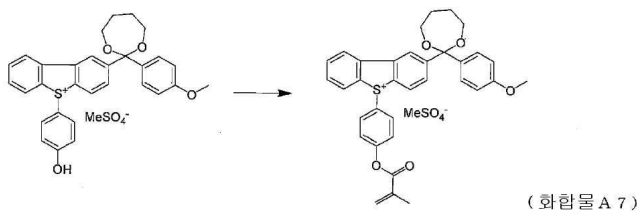
<유닛 A를 구성하는 화합물 A7의 합성>

[0367]

(합성예 4) 4-메타크록시페닐-2-[1,3-디옥세판-2-일-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트(화합물 A7)의 합성

[0368]

9-(4-히드록시페닐)디벤조티오페늄-메틸설페이트 대신에 상기 합성예 3에서 얻은 4-히드록시페닐-2-[1,3-디옥세판-2-일-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트를 사용하는 것 이외에는 상기 합성예 2와 마찬가지로의 조작을 행함으로써, 4-메타크록시페닐-2-[1,3-디옥세판-2-일-(4-메톡시페닐)메틸]디벤조티오페늄-메틸설페이트(화합물 A7)를 3.8g 얻는다.

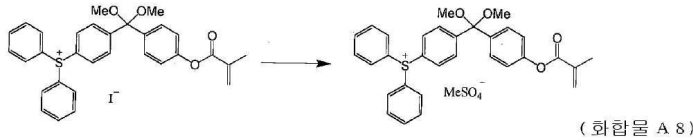


[0369]

[0370] <유닛 A를 구성하는 화합물 A8의 합성>

[0371] (합성예 5) {4-[디메톡시-(4-메타크록시페닐)메틸]페닐}디페닐술포늄-메틸설페이트(화합물 A8)의 합성

[0372] 9-(4-히드록시페닐)디벤조티오펜-요오디드 대신에 {4-[디메톡시-(4-메타크록시페닐)메틸]페닐}디페닐술포늄-요오디드 3.0g과 디메틸황산 2.3g을 메탄올 15g에 용해시켜 25℃로 하여 실온에서 4시간 교반한다. 그 후, 디이소프로필에테르 45g을 첨가하여 고체를 석출시킨다. 석출된 고체를 여별하여 건조시킴으로써 {4-[디메톡시-(4-메타크록시페닐)메틸]페닐}디페닐술포늄-메틸설페이트(화합물 A8)를 2.3g 얻는다. 또한 {4-[디메톡시-(4-메타크록시페닐)메틸]페닐}디페닐술포늄-요오디드는 일본 특개 2023-122060호 공보의 실시예를 참고로 합성했다.

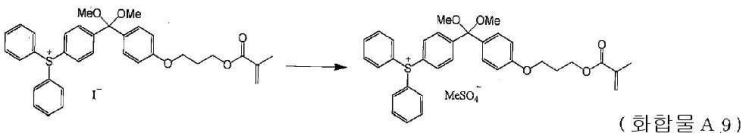


[0373]

[0374] <유닛 A를 구성하는 화합물 A9의 합성>

[0375] (합성예 6) (4-{디메톡시-[4-(3-메타크록시프로필-1-옥시)페닐]메틸}페닐)디페닐술포늄-메틸설페이트(화합물 A9)의 합성

[0376] 9-(4-히드록시페닐)디벤조티오펜-요오디드 대신에 (4-{디메톡시-[4-(3-메타크록시프로필-1-옥시)페닐]메틸}페닐)디페닐술포늄-요오디드를 사용하는 것 이외에는 상기 합성예 5와 마찬가지로의 조작을 행함으로써, (4-{디메톡시-[4-(3-메타크록시프로필-1-옥시)페닐]메틸}페닐)디페닐술포늄-메틸설페이트(화합물 A9)를 2.3g 얻는다. 또한 (4-{디메톡시-[4-(3-메타크록시프로필-1-옥시)페닐]메틸}페닐)디페닐술포늄-요오디드는 일본 특개 2023-122060호 공보를 참고로 합성했다.



[0377]

[0378] <유닛 C를 구성하는 화합물 C3의 합성>

[0379] (합성예 7) 4-히드록시-4'-메톡시-α-메틸벤즈히드롤의 합성

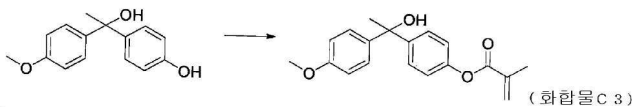
[0380] 4-히드록시-4'-메톡시벤조페논 6.0g을 THF 32g에 용해시키고, 이것에 2.0M 메틸마그네슘브로미드/THF 용액 39ml를 첨가하여 실온에서 3시간 교반한다. 그 후, 10℃ 이하로 냉각시켜 순수 6g을 첨가하고, 추가로 10분 교반한다. 교반 후에 아세트산에틸 30g을 첨가하여 분액한다. 이것을 물 10g으로 3회 세정 후에 회수한 유기층을 농축시킴으로써 4-히드록시-4'-메톡시-α-메틸벤즈히드롤 5.1g을 얻는다.



[0381]

[0382] (합성예 8) 4-메타크릴옥시-4'-메톡시-α-메틸벤즈히드롤(화합물 C3)의 합성

[0383] 상기 합성예 7에서 얻은 4-히드록시-4'-메톡시-α-메틸벤즈히드롤 4.0g과 메타크릴산 무수물 4.2g을 염화메틸렌 40g에 용해시켜 25℃로 한다. 이것에 트리에틸아민 2.8g을 염화메틸렌 7g에 용해시킨 용액을 적하하여 25℃에서 2시간 교반한다. 교반 후, 순수 20g을 첨가하여 추가로 10분 교반한 후에 분액한다. 유기층을 순수 20g으로 2회 세정한 후에 회수한 유기층을 농축시키고, 얻어진 유기층을 용매증류제거한 후에 칼럼 크로마토그래피(아세트산에틸/헥산=15/85(체적비))에 의해 정제함으로써, 4-메타크릴옥시-4'-메톡시-α-메틸벤즈히드롤(화합물 C3)을 3.1g 얻는다.



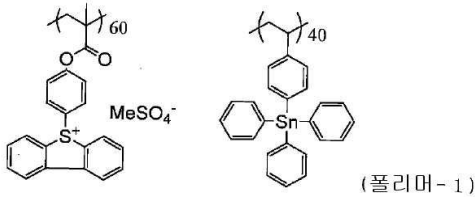
[0384]

[0385] <폴리머의 합성>

[0386] (합성예 9) 폴리머 1의 합성

[0387] 유닛 A를 구성하는 상기 화합물 A1을 3.0g과, 유닛 B를 구성하는 상기 화합물 B1을 2.0g과, 중합개시제로서 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 0.71g과,  $\alpha$ -티오글리세롤 0.15g을 시클로헥사논 9g과  $\gamma$ -부티로락톤 13g의 혼합 용액에 용해시켜 탈산소한다. 이것을 미리 80°C로 가열한  $\gamma$ -부티로락톤 4g과 시클로헥사논 4g의 혼합액에 4시간에 걸쳐 적하한다. 적하 후에 2시간 교반하여 그 후에 냉각시킨다. 냉각 후에 90g의 아세트산에틸에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과한 후에 20질량% 메탄올 수용액 40g 중에서 10분 교반 후에 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 1을 4.5g 얻는다.

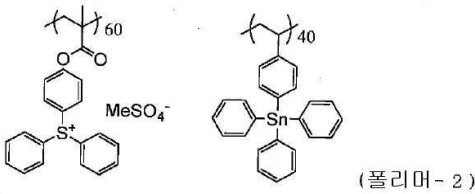
[0388] 하기 폴리머 1의 유닛비는 일레이며, 본 발명의 몇가지 태양의 폴리머는 이것에 한정되지 않는다. 다른 폴리머에 있어서도, 실시예 개시의 유닛비는 일레이며, 본 발명의 몇가지 태양의 폴리머는 이것에 한정되지 않는다.



[0389]

[0390] (합성예 10) 폴리머 2의 합성

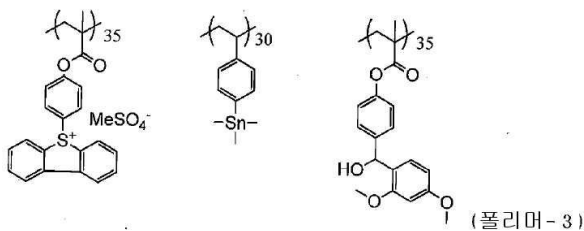
[0391] 유닛 A를 구성하는 상기 화합물 A1 대신에 상기 화합물 A2를 사용하는 것 이외에는 상기 합성예 9와 마찬가지로 하여 폴리머 2를 4.5g 얻는다.



[0392]

[0393] (합성예 11) 폴리머 3의 합성

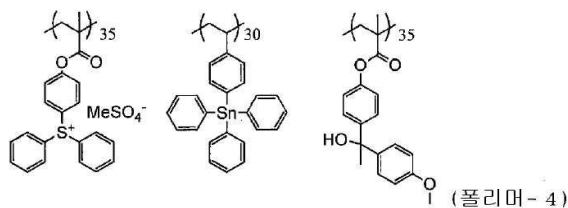
[0394] 유닛 B를 구성하는 상기 화합물 B1 대신에 상기 화합물 B3을 사용하고, 또 유닛 C를 구성하는 상기 화합물 C1을 사용하는 것 이외에는 상기 합성예 9와 마찬가지로 하여 폴리머 3을 3.1g 얻는다.



[0395]

[0396] (합성예 12) 폴리머 4의 합성

[0397] 유닛 A를 구성하는 상기 화합물 A1 대신에 상기 화합물 A2를 사용하고, 또 유닛 C를 구성하는 상기 화합물 C3를 사용하는 것 이외에는 상기 합성예 9와 마찬가지로 하여 폴리머 4를 5.3g 얻는다.

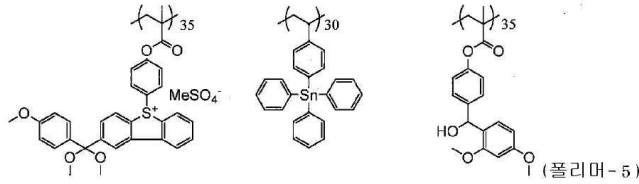


[0398]

[0399] (합성예 13) 폴리머 5의 합성

[0400] 유닛 A를 구성하는 화합물 A5를 3.0g과, 유닛 B를 구성하는 화합물 B1을 2.1g과, 유닛 C를 구성하는 화합물 C1

을 1.6g과, 중합개시제로서 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 0.71g과, α-티오글리세롤 0.15g을, 시클로헥사논 9g과 γ-부티로락톤 13g의 혼합 용액에 용해시켜 탈산소한다. 이것을 미리 80℃로 가열한 γ-부티로락톤 4g과 시클로헥사논 4g의 혼합액에 4시간에 걸쳐 적하한다. 적하 후에 2시간 교반하고 그 후에 냉각시킨다. 냉각 후에 90g의 아세트산에틸에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과한 후에 20질량% 메탄올 수용액 40g 중에서 10분 교반 후에 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 5를 5.3g 얻는다.



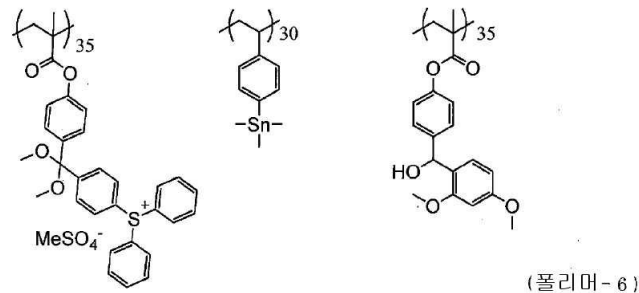
[0401]

[0402]

(합성예 14) 폴리머 6의 합성

[0403]

유닛 A를 구성하는 화합물 A8을 3.0g과, 유닛 B를 구성하는 화합물 B3을 2.1g과, 유닛 C를 구성하는 화합물 C1을 1.6g과, 중합개시제로서 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 0.71g과, α-티오글리세롤 0.15g을, 시클로헥사논 9g과 γ-부티로락톤 13g의 혼합 용액에 용해시켜 탈산소한다. 이것을 미리 80℃로 가열한 γ-부티로락톤 4g과 시클로헥사논 4g의 혼합액에 4시간에 걸쳐 적하한다. 적하 후에 2시간 교반하고 그 후에 냉각시킨다. 냉각 후에 90g의 헥산에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과한 후에 20질량% 메탄올 수용액 40g 중에서 10분 교반 후에 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 6을 5.3g 얻는다.



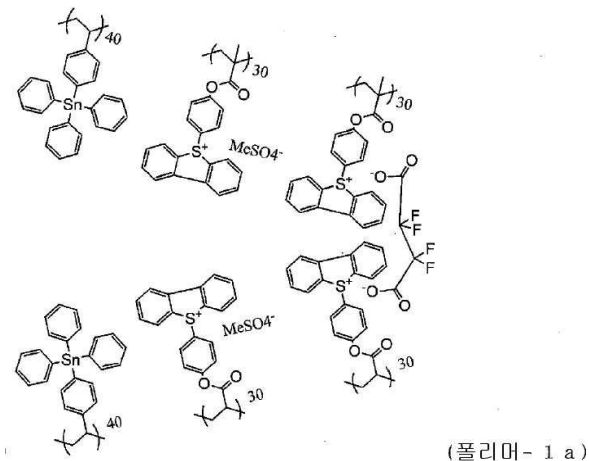
[0404]

[0405]

(합성예 15) 폴리머 1a의 합성

[0406]

상기 합성예 9에서 얻은 폴리머 1을 2.0g과 테트라플루오로숙신산이나트륨 0.1g을 염화메틸렌 25g과 순수 20g에 첨가하여 25℃에서 1시간 교반한다. 그 후에 분액하고, 회수한 유기층을 아세트산에틸에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 1a를 1.8g 얻는다.



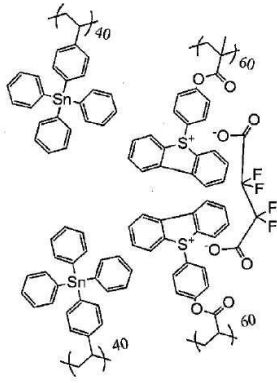
[0407]

[0408]

(합성예 16) 폴리머 1b의 합성

[0409]

상기 합성예 9에서 얻은 폴리머 1을 2.0g과 테트라플루오로숙신산이나트륨 0.2g을 염화메틸렌 25g과 순수 20g에 첨가하여 25℃에서 1시간 교반한다. 그 후에 분액하고, 회수한 유기층을 아세트산에틸에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 1b를 1.2g 얻는다.



(폴리머-1 b)

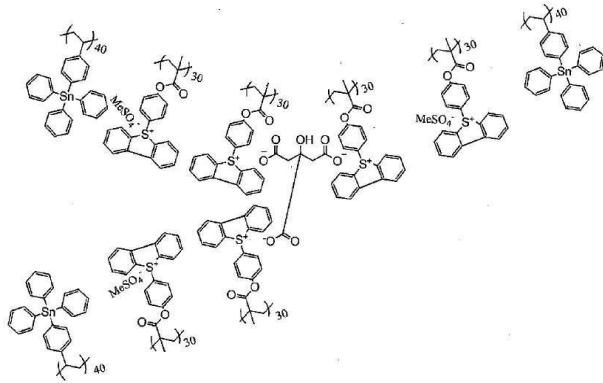
[0410]

[0411]

(합성예 17) 폴리머 1c의 합성

[0412]

상기 합성예 9에서 얻은 폴리머 1을 2.0g과 구연산삼나트륨 0.066g을 염화메틸렌 25g과 순수 20g에 첨가하여 25℃에서 1시간 교반한다. 그 후에 분액하고, 회수한 유기층을 아세트산에틸에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 1c를 1.8g 얻는다.



(폴리머-1 c)

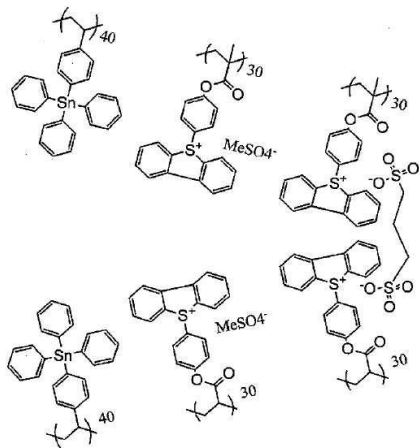
[0413]

[0414]

(합성예 18) 폴리머 1d의 합성

[0415]

상기 합성예 9에서 얻은 폴리머 1을 2.0g과 1,2-에탄디술포산이나트륨 0.1g을 염화메틸렌 25g과 순수 20g에 첨가하여 25℃에서 1시간 교반한다. 그 후에 분액하고, 회수한 유기층을 아세트산에틸에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 1d를 1.8g 얻는다.



(폴리머-1 d)

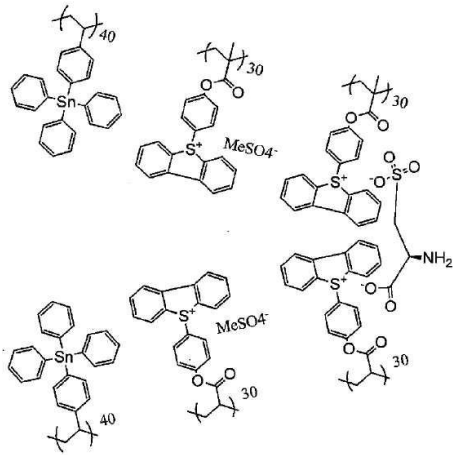
[0416]

[0417]

(합성예 19) 폴리머 1e의 합성

[0418]

상기 합성예 9에서 얻은 폴리머 1을 2.0g과 L-시스테인산이나트륨 0.1g을 염화메틸렌 25g과 순수 20g에 첨가하여 25℃에서 1시간 교반한다. 그 후에 분액하고, 회수한 유기층을 아세트산에틸에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 1e를 1.8g 얻는다.



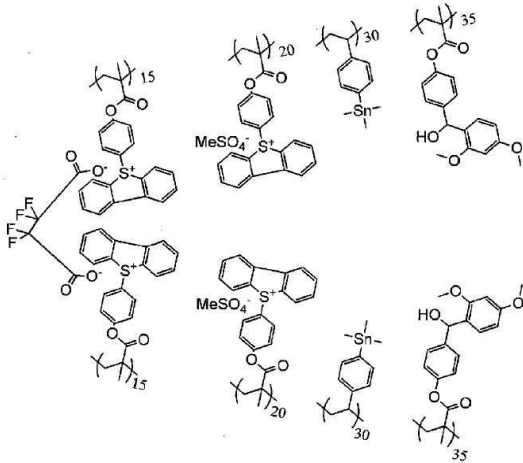
[0419]

[0420]

[0421]

(합성예 20) 폴리머 3a의 합성

상기 합성예 11에서 얻은 폴리머 3을 2.0g과 테트라플루오로보산이 나트륨 0.067g을 염화메틸렌 25g과 순수 20g에 첨가하여 25°C에서 1시간 교반한다. 그 후에 분액하고, 회수한 유기층을 아세트산에틸에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 3a를 1.8g 얻는다.



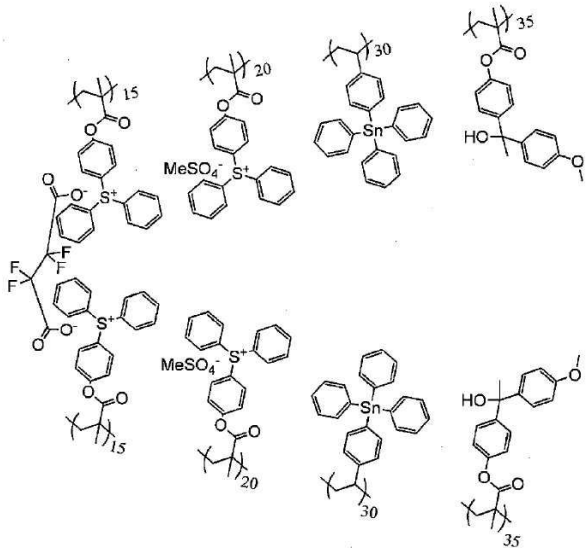
[0422]

[0423]

[0424]

(합성예 21) 폴리머 4a의 합성

상기 합성예 12에서 얻은 폴리머 4를 2.0g과 테트라플루오로보산이 나트륨 0.07g을 염화메틸렌 25g과 순수 20g에 첨가하여 25°C에서 1시간 교반한다. 그 후에 분액하고, 회수한 유기층을 아세트산에틸에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 4a를 1.8g 얻는다.



(폴리머-4 a)

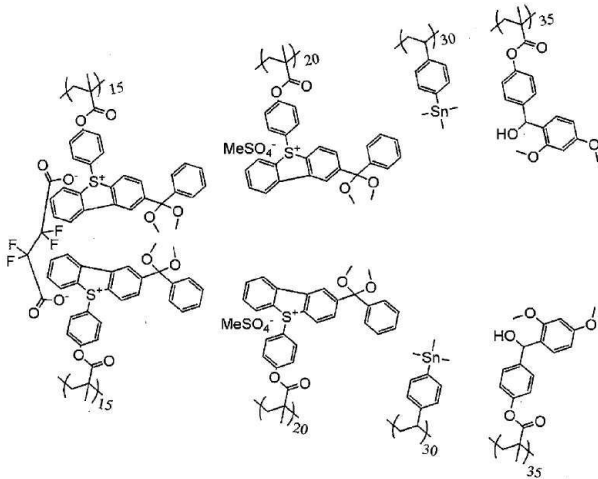
[0425]

[0426]

(합성예 22) 폴리머 5a의 합성

[0427]

상기 합성예 13에서 얻은 폴리머 5를 2.0g과 테트라플루오로숙신산이나트륨 0.05g을 염화메틸렌 25g과 순수 20g에 첨가하여 25℃에서 1시간 교반한다. 그 후에 분액하고, 회수한 유기층을 아세트산에틸에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 5a를 1.8g 얻는다.



(폴리머-5 a)

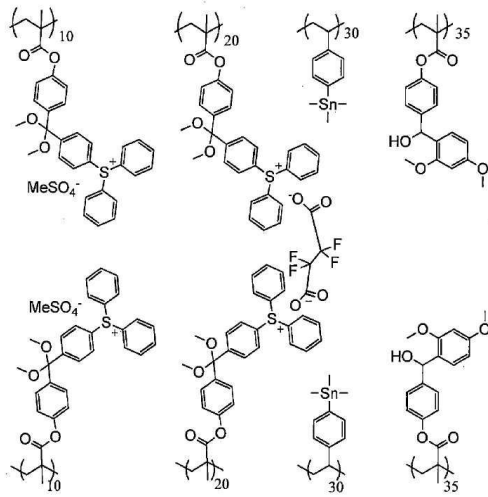
[0428]

[0429]

(합성예 23) 폴리머 6a의 합성

[0430]

상기 합성예 14에서 얻은 폴리머 6을 2.0g과 테트라플루오로숙신산이나트륨 0.05g을 염화메틸렌 25g과 순수 20g에 첨가하여 25℃에서 1시간 교반한다. 그 후에 분액하고, 회수한 유기층을 아세트산에틸에 적하함으로써 재침전시킨다. 이것을 여과하고, 진공건조시킴으로써 목적으로 하는 폴리머 6a를 1.8g 얻는다.



(폴리머- 6 a)

[0431]

[0432]

상기 폴리머는 핵자기 공명 장치(NMR)를 사용하여, <sup>13</sup>C-NMR에 의한 일반적인 정량 수법에 의해 조성비를 측정했다.

[0433]

상기 폴리머 1a~6a의 유닛 A에 대한 유닛 D의 아니온 비율은 음이온 크로마토그래피에 의한 일반적인 정량 수법에 의해 산출했다.

[0434]

<레지스트 조성물의 조제>

[0435]

상기 폴리머 중 폴리머 1a, 1b, 1e, 3a, 4a, 5a, 그리고 비교 샘플로서 폴리머 1, 3 및 4 중 어느 하나의 폴리머 50mg을 락트산에틸 및  $\gamma$ -부티로락톤을 9:1의 비율로 혼합한 용매에 용해시켜, 실시예 1~5의 레지스트 조성물 샘플 1~5 및 비교예 1~3의 레지스트 조성물 샘플 6~8을 조제한다.

[0436]

<현상액의 조제>

[0437]

현상액을 이하와 같이 하여 조제했다.

[0438]

(1)상기 각 폴리머를 락트산에틸 및  $\gamma$ -부티로락톤을 9:1의 비율로 혼합한 용매에 용해시킨 레지스트 조성물 샘플 1~6을 사용하여, 스핀 코팅법에 의해 막두께 200nm가 되도록 조성물을 도포한 필름을 준비한다.

[0439]

(2)현상액으로서 아세트산부틸, 아세트산아밀, 아세트산헥실, 2-헵타논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)를 준비한다.

[0440]

(3)상기 (1)에서 얻어진 각 필름을 현상액에 30초 함침시킨다. 그 후, 스핀 코터에 설치하여 2000rpm으로 30초간 회전시켜 건조시키고, 막두께를 측정한다.

[0441]

(4)상기 (3)에서 구한 막두께 측정으로부터, 잔막률이 70% 이상이 되는 유기 용매를 각 레지스트 조성물 샘플에 대한 현상액으로 한다.

[0442]

<EUV 노광 평가>

[0443]

6인치 실리콘 웨이퍼 상에 레지스트 조성물 샘플 1을 적하하여 스핀 코팅한 후에, 110℃의 핫플레이트에서 1분간 베이킹함으로써 막두께 200nm의 필름을 형성했다. 얻어진 필름에 대하여, EUV 노광 장치(Energetic Technology사제, EQ-10m)를 사용하여 EUV를 조사한 후에, 미리 샘플마다 설정한 현상액에 30초 함침하여 현상했다. 현상한 후, 스핀 코터에 설치하여 2000rpm으로 20초간 회전시켜 건조시킴으로써 1×1cm<sup>2</sup>의 패턴을 얻었다. 얻어진 패턴을 접촉식 막두께계(가부시키가이샤 고사카켄큐소재, Surfcoorder ET-200)에 의해 노광부의 막두께 측정을 행하고, 감도 곡선을 작성함으로써 감도(E<sub>0</sub>)를 구했다. E<sub>0</sub>은 노광부의 막두께가 초기 막두께의 5% 이하의 막두께가 되었을 때의 노광량으로 정의하여 샘플 1의 감도를 비교한다. 또한 미노광부의 막두께를 측정하여 현상 후의 잔막률을 계산한다.

[0444]

상기 레지스트 조성물 샘플 2~10에 대해서도, 상기 레지스트 조성물 샘플 1과 마찬가지로 하여 감도 평가와 잔막률을 계산한다. 레지스트 조성물 샘플 1의 감도를 기준값으로 하여 각 레지스트 조성물 샘플 2~10의 감도를 비교하고, 상대 감도(E<sub>0</sub>) 및 미노광부의 잔막률을 계산한 결과를 표 1에 나타낸다. 상대 감도(E<sub>0</sub>)는 수치가 작을

수록 감도가 높은 것을 나타낸다.

표 1

	레지스트 조성물 샘플	폴리머	현상액	상대감도( $E_0$ )	미노광부 잔막률(%)
실시에 1	샘플 1	폴리머 -1a	아세트산부틸	1.0	>70
실시에 2	샘플 2	폴리머 -1b	아세트산부틸	1.8	>90
실시에 3	샘플 3	폴리머 -1e	아세트산부틸	1.1	>70
실시에 4	샘플 4	폴리머 -3a	PGMEA	0.95	>70
실시에 5	샘플 5	폴리머 -4a	PGMEA	0.90	>70
실시에 6	샘플 6	폴리머 -5a	아세트산헥실	0.90	>70
비교예 1	샘플 7	폴리머 -1	아세트산부틸	1.0	30
비교예 2	샘플 8	폴리머 -3	PGEMA	0.90	20
비교예 3	샘플 9	폴리머 -4	PGMEA	0.90	30
비교예 4	샘플 10	폴리머 -5	아세트산헥실	0.90	20

[0445]

[0446]

실시에 1~3과 비교예 1, 실시에 4와 비교예 2, 실시에 5와 비교예 3, 및 실시에 6과 비교예 4의 각각의 조합은, 오늄염 구조 아ни온의 가수가 상이한 것 이외에는 폴리머의 조성은 마찬가지이다.

[0447]

실시에 1~6과 비교예 1~4의 비교로부터, 오늄염 구조를 가지는 유닛의 아ни온의 가수 이외에는 마찬가지로의 폴리머의 조성이라도, 본 발명에 하나의 태양의 폴리머는 유닛 A를 가짐으로써, 즉 다가의 아ни온을 가짐으로써, 미노광부의 유기 용매로의 용해성이 대폭 저하되는 것을 알 수 있다. 본 발명의 하나의 태양의 폴리머는 EUV 노광에 의해 유닛 A의 카티온 부분이 분해되어 산이 되고, 아ни온의 가수가 감소하는 것과 카티온의 분해에 의한 극성 변환에 의해 노광부가 유기 용매에 용해되고, 2가 이상의 아ни온을 가지지 않는 비교예 1~4와 비교하여 큰 현상 콘트라스트를 발생시키는 것이 가능하게 된다.

[0448]

본 발명의 하나의 태양의 폴리머는, 유닛 A가 2가 이상의 다가 아ни온을 가짐으로써 폴리머를 이온 결합에 의해 연결시키고 있기 때문에, 1가의 아ни온을 가지는 오늄염 구조를 가지는 유닛을 포함하는 비교 폴리머보다 이온성이 높고, 또한 큰 폴리머 사이즈가 되기 때문에 유기 용매로의 용해성은 낮다. 한편, 본 발명의 하나의 태양의 폴리머에 EUV나 EB를 노광함으로써 유닛 A가 분해되어 산이 되기 때문에 이온성이 저하되고, 또한 폴리머 사이즈가 작아짐으로써 유기 용매에 용해되기 쉬워진다.

[0449]

실시에 1과 실시에 2의 비교로부터, 유닛 A의 조성을 높게 함으로써 레지스트 조성물 중의 이온성의 비율이 높아지기 때문에, 실시에 2의 폴리머 1b는 실시에 1의 폴리머 1a보다 유기 용매에 녹기 어려워져 미노광부의 잔막률이 향상되는 것을 알 수 있다. 그러나, 실시에 2의 폴리머 1b는 실시에 1의 폴리머 1b보다 많은 유닛 A를 분해할 필요가 있기 때문에 상대 감도가 저하되는 경향이 있다. 이 결과로부터, 폴리머 1c 및 폴리머 3e와 같은 3가 이상의 다가 아ни온은, 적은 도입량으로 폴리머의 이온성의 비율을 높게 할 수 있기 때문에, 미노광부의 폴리머의 유기 용매에 대한 용해성을 효과적으로 저하시키는 것을 기대할 수 있다.

[0450]

<EUV-UV 노광 평가>

[0451]

6인치 실리콘 웨이퍼 상에 레지스트 조성물 샘플 4를 적하하여 스핀 코트한 후에, 110°C의 핫플레이트에서 1분간 베이킹함으로써 막두께 200nm의 필름을 형성했다. 얻어진 필름에 대하여, EUV 노광 장치(Energetic Technology사제, EQ-10m)를 사용하여 EUV를 조사한 후에, 395nm의 UV-LED에 의해 1000mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 전체면 조사했다. 그 후, 미리 샘플마다 설정한 현상액에 60초 침시켜 현상했다. 현상한 후, 스핀 코터에 설치하여 2000rpm으로 30초간 회전시켜 건조시킴으로써 1×1cm<sup>2</sup>의 패턴을 얻었다.

[0452]

얻어진 패턴을 접촉식 막두께계(가부시키가이샤 고사카켄큐쇼제, Surfcoorder ET-200)에 의해 노광부의 막두께 측정을 행하고, 감도 곡선을 작성함으로써 감도( $E_0$ )를 구했다.  $E_0$ 은 노광부의 막두께가 초기 막두께의 5% 이하의

막두께가 되었을 때의 노광량으로 정의하여 레지스트 조성물 샘플 4의 감도를 비교한다. 또한 미노광부의 막두께를 측정하여 현상 후의 잔막률을 계산한다. 레지스트 조성물 샘플 6에 대해서도, 상기와 마찬가지로 하여 감도 평가와 잔막률을 계산한다. 레지스트 조성물 샘플 4의 감도를 기준값으로 하여 레지스트 조성물 샘플 6의 감도를 비교하고, 상대 감도 및 미노광부의 잔막률의 계산 결과를 표 2에 나타낸다. 상대 감도( $E_0$ )는 수치가 작을수록 감도가 높은 것을 나타낸다.

표 2

	레지스트 조성물 샘플	폴리머	현상액	상대감도( $E_0$ )	미노광부 잔막률 (%)
실시예 7	샘플 4	폴리머 - 3a	PGMEA	1.0	>70
실시예 8	샘플 6	폴리머 - 5a	아세트산헥실	0.70	>70

[0453]

[0454]

상기 표 1에 있어서는 실시예 4와 실시예 6의 비교에서는, 폴리머 3a와 폴리머 5a는 EUV 노광에 대하여 동일 정도의 감도이다. 그러나, 표 2에 있어서는 실시예 7과 실시예 8의 비교에서는 폴리머 5a 쪽이 감도가 좋다. 이것은 화합물 A5를 유닛 A로 하는 폴리머 5a는 EUV 조사 후에 발생한 산에 의해 아세탈기가 탈보호되어 폴리머의 흡수 피크 파장이 장파장화하는 것에 따른다. 장파장화한 폴리머에 대하여, 395nm의 UV를 조사함으로써 추가로 산을 발생시키게 되기 때문에, 화합물 A1을 유닛 A로 하는 폴리머 3a보다 감도가 높아진다.

[0455]

본 발명의 하나의 태양의 폴리머는, 유기 금속 화합물 함유 유닛 B를 포함하는 폴리머이기 때문에, EUV나 EB를 조사한 후, 유기 용매를 현상액으로 하여 현상함으로써 노광부를 용해시킬 수 있다. 또한 유닛 A로서 상기 식 (3) 및 (4) 중 어느하나를 포함함으로써, UV를 조사하는 것에 의해 감도가 향상되기 때문에 EUV의 노광량을 저감하여 패턴을 형성할 수 있다. 본 발명의 몇가지 태양인 폴리머 및 이 폴리머를 함유하는 레지스트 조성물은, 패턴 형성에 필요한 에너지량을 저감할 수 있는 점에서 유효하다.

[0456]

또 본 발명의 하나의 태양의 폴리머는 유닛 B를 가지기 때문에, 에칭내성이 우수한 것을 기대할 수 있다.

[0457]

실시예에서 평가한 폴리머 이외라도, 상기 유닛 A 및 상기 유닛 B를 가지는 폴리머이면, 실시예에서 평가한 폴리머와 마찬가지로 감도, 현상 콘트라스트 특성 및 에칭 특성에 대하여 우수한 효과를 가진다.

[0458]

(산업상 이용 가능성)

[0459]

본 발명의 몇가지 태양에 의해, EUV 등의 입자선 또는 전자파의 흡수 효율이 크고, 감도, 현상 콘트라스트 특성 및 에칭내성이 우수한 폴리머, 및 이 폴리머를 함유하는 레지스트 조성물을 제공할 수 있다.