(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월03일
(11) 등록번호 10-2828754
(24) 등록일자 2025년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *C08F 212/14* (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01) *C08F 220/38* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08F 212/14 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2023-7034538
(22) 출원일자(국제) 2022년04월07일
심사청구일자 2023년10월10일
(85) 번역문제출일자 2023년10월10일
(65) 공개번호 10-2023-0158012
(43) 공개일자 2023년11월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/017242
(87) 국제공개번호 WO 2022/220189
국제공개일자 2022년10월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-069063 2021년04월15일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011186341 A*
KR1020170068386 A*
KR1020020070779 A*
KR1020190052065 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
미요시 타로
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
야마구치 슈헤이
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 우창민

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

(57) 요 약

본 발명은, 현상 결함 억제성이 우수한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 또, 본 발명은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 관한, 레지스트막, 패턴 형성 방법 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, 식 (A)로 나타나는 반복 단위 A를 갖는 수지를 포함하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서, 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물을 더 포함하고, 수지가 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 더 갖거나, 및, 수지가 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 잔기를 갖는 반복 단위 a를 더 가지며, 반복 단위 a의 함유량이 수지의 전체 반복 단위에 대하여 10몰% 이상이거나 중 적어도 일방을 충족시킨다.

(52) CPC특허분류
C08F 220/30 (2022.08)
C08F 220/382 (2022.08)
C08F 220/385 (2020.02)
G03F 7/038 (2013.01)
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
(72) 발명자
요시오카 토모아키
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
후쿠자키 에이지
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

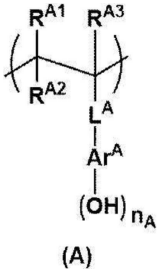
청구항 1

식 (A)로 나타나는 반복 단위 A를 갖는 수지를 포함하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서,

식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물을 더 포함하고, 상기 수지가 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 더 갖거나, 및,

상기 수지가 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 잔기를 갖는 반복 단위 a를 더 가지며, 상기 잔기가, 식 (1a)~(4a) 중 어느 하나로 나타나는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 상기 반복 단위 a의 함유량이 상기 수지의 전체 반복 단위에 대하여 10몰% 이상이거나 중 적어도 일방을 충족시키는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

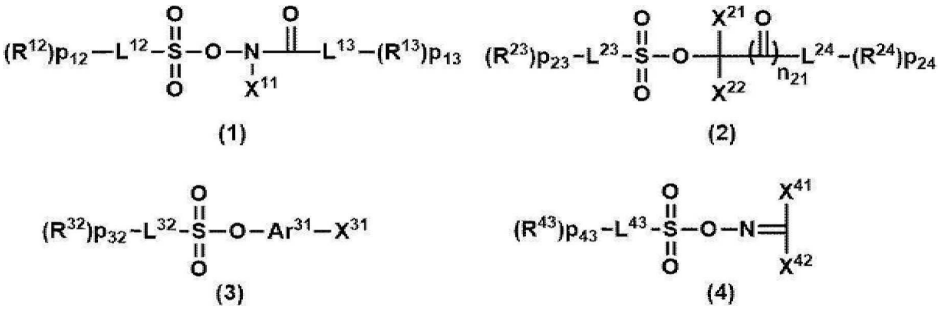
[화학식 1]



(A)

식 (A) 중, R^{A1}~R^{A3}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알킬옥시카보닐기를 나타낸다. L^{A}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. Ar^{A}는, 방향환기를 나타낸다. R^{A2}와 Ar^{A}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. n_A는, 1~5의 정수를 나타낸다.

[화학식 2]



(1) (2) (3) (4)

식 (1) 중, X^{11}은, 수소 원자 또는 $-L^{11}-(R^{11})p_{11}$을 나타낸다. R^{11}~R^{13}은, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{11} 및 R^{13} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. R^{11}과 R^{13}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. L^{11}은, 단결합 또는 p_{11}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{12}는, 단결합 또는 p_{12}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{13}은, 단결합 또는 p_{13}+1가의 연결기를 나타낸다. p_{11}~p_{13}은, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{11}이 단결합을 나타내는 경우, p_{11}은 1을 나타내고, L^{12}가 단결합을 나타내는 경우, p_{12}는 1을 나타내며, L^{13}이 단결합을 나타내는 경우, p_{13}은 1을 나타낸다.

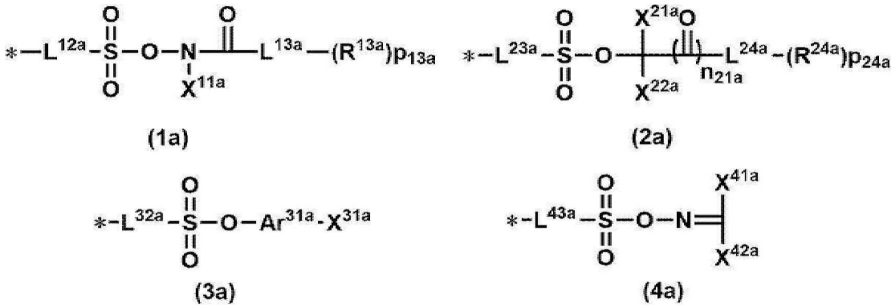
식 (2) 중, X^{21}은, 수소 원자 또는 $-L^{21}-(R^{21})p_{21}$을 나타낸다. X^{22}는, 수소 원자 또는 $-L^{22}-(R^{22})p_{22}$를 나타낸다. R^{21}~R^{24}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{21}, R^{22} 및 R^{24} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가

0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{21}은, 단결합 또는 p_{21}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{22}는, 단결합 또는 p_{22}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{23}은, 단결합 또는 p_{23}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{24}는, 단결합 또는 p_{24}+1가의 연결기를 나타낸다. R^{21}, R^{22} 및 R^{24} 중 적어도 2개는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. p_{21}~p_{24}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{21}이 단결합을 나타내는 경우, p_{21}은 1을 나타내고, L^{22}가 단결합을 나타내는 경우, p_{22}는 1을 나타내며, L^{23}이 단결합을 나타내는 경우, p_{23}은 1을 나타내고, L^{24}가 단결합을 나타내는 경우, p_{24}는 1을 나타낸다. n_{21}은, 1 이상의 정수를 나타낸다.

식 (3) 중, X^{31}은, 수소 원자 또는 $-L^{31}-(R^{31})_{p31}$을 나타낸다. R^{31} 및 R^{32}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{31} 및 R^{32} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{31}은, 단결합 또는 p_{31}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{32}는, 단결합 또는 p_{32}+1가의 연결기를 나타낸다. p_{31} 및 p_{32}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{31}이 단결합을 나타내는 경우, p_{31}은 1을 나타내고, L^{32}가 단결합을 나타내는 경우, p_{32}는 1을 나타낸다. Ar^{31}은, 무치환의 방향환기를 나타낸다.

식 (4) 중, X^{41}은, 수소 원자 또는 $-L^{41}-(R^{41})_{p41}$을 나타낸다. X^{42}는, 수소 원자 또는 $-L^{42}-(R^{42})_{p42}$를 나타낸다. R^{41}~R^{43}은, 각각 독립적으로, 치환기를 나타내고, R^{43}은, 아릴기를 나타낸다. R^{41}~R^{43} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{41}은, 단결합 또는 p_{41}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{42}는, 단결합 또는 p_{42}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{43}은, 단결합 또는 p_{43}+1가의 연결기를 나타낸다. R^{41}과 R^{42}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. p_{41}~p_{43}은, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{41}이 단결합을 나타내는 경우, p_{41}은 1을 나타내고, L^{42}가 단결합을 나타내는 경우, p_{42}는 1을 나타내며, L^{43}이 단결합을 나타내는 경우, p_{43}은 1을 나타낸다.

[화학식 3]



식 (1a) 중, X^{11a}는, 수소 원자 또는 $-L^{11a}-(R^{11a})_{p11a}$를 나타낸다. R^{11a} 및 R^{13a}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{11a} 및 R^{13a} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. R^{11a}와 R^{13a}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. L^{11a}는, 단결합 또는 p_{11a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{12a}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L^{13a}는, 단결합 또는 p_{13a}+1가의 연결기를 나타낸다. p_{11a} 및 p_{13a}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{11a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{11a}는 1을 나타내고, L^{13a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{13a}는 1을 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

식 (2a) 중, X^{21a}는, 수소 원자 또는 $-L^{21a}-(R^{21a})_{p21a}$를 나타낸다. X^{22a}는, 수소 원자 또는 $-L^{22a}-(R^{22a})_{p22a}$를 나타낸

다. R^{21a}, R^{22a} 및 R^{24a}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{21a}, R^{22a} 및 R^{24a} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{21a}는, 단결합 또는 p_{21a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{22a}는, 단결합 또는 p_{22a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{23a}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L^{24a}는, 단결합 또는 p_{24a}+1가의 연결기를 나타낸다. R^{21a}, R^{22a} 및 R^{24a} 중 적어도 2개는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. p_{21a}, p_{22a} 및 p_{24a}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{21a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{21a}는 1을 나타내고, L^{22a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{22a}는 1을 나타내며, L^{24a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{24a}는 1을 나타낸다. n_{21a}는, 1 이상의 정수를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

식 (3a) 중, X^{31a}는, 수소 원자 또는 $-L^{31a}-(R^{31a})_{p31a}$를 나타낸다. R^{31a}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{31a} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{31a}는, 단결합 또는 p_{31a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{32a}는, 아릴렌기를 나타낸다. p_{31a}는, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{31a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{31a}는 1을 나타낸다. Ar^{31a}는, 무치환의 방향환기를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

식 (4a) 중, X^{41a}는, 수소 원자 또는 $-L^{41a}-(R^{41a})_{p41a}$를 나타낸다. X^{42a}는, 수소 원자 또는 $-L^{42a}-(R^{42a})_{p42a}$를 나타낸다. R^{41a} 및 R^{42a}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{41a} 및 R^{42a} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{41a}는, 단결합 또는 p_{41a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{42a}는, 단결합 또는 p_{42a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{43a}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. R^{41a}와 R^{42a}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. p_{41a} 및 p_{42a}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{41a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{41a}는 1을 나타내고, L^{42a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{42a}는 1을 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 수지가 상기 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 잔기를 갖는 반복 단위 a를 더 가지며, 상기 잔기가, 상기 식 (1a)~(4a) 중 어느 하나로 나타나는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 상기 반복 단위 a의 함유량이 상기 수지의 전체 반복 단위에 대하여 10몰% 이상인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물이, Hammet칙에 있어서의 σp가 0.5 초과인 치환기를 갖는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 식 (1)~(3) 중 어느 하나로 나타나는 화합물을 더 포함하고, 상기 수지가 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 더 갖거나, 및,

상기 수지가 상기 식 (1)~(3) 중 어느 하나로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 잔기를 갖는 반복 단위 a를 더 가지며, 상기 잔기가, 상기 식 (1a)~(3a) 중 어느 하나로 나타나는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 상기 반복 단위 a의 함유량이 상기 수지의 전체 반복

단위에 대하여 10몰% 이상이거나 중 적어도 일방을 충족시키는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 수지가, 상기 반복 단위 a를 더 가지며,

상기 반복 단위 a의 함유량이, 상기 수지의 전체 반복 단위에 대하여, 40몰% 이상인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 수지가, 상기 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위 b를 더 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

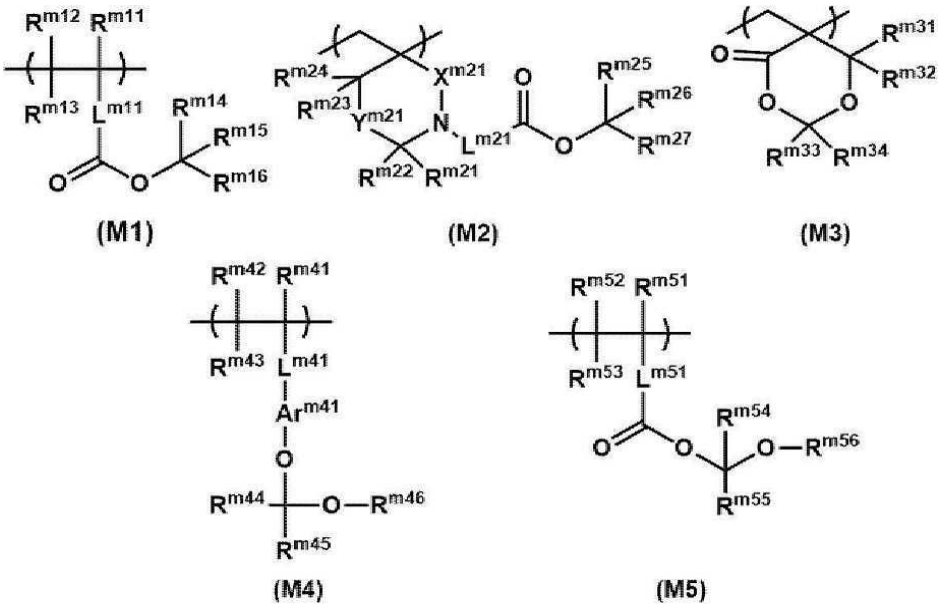
청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 수지가, 상기 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위 b를 더 포함하고,

상기 반복 단위 b가, 식 (M1)~(M5) 중 어느 하나로 나타나는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 4]



식 (M1) 중, R^{m11}~R^{m13}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다. L^{m11}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. R^{m14}~R^{m16}은, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m14}~R^{m16} 중 적어도 2개가, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

식 (M2) 중, R^{m21}~R^{m24}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. 단, R^{m21} 및 R^{m22} 중 적어도 일방은, 유기기를 나타낸다. X^{m21}은, -CO-, -SO- 또는 $-SO_2-$를 나타낸다. Y^{m21}은, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$ 또는 $-NR^{34}-$를 나타낸다. R^{34}는, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. L^{m21}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. R^{m25}~R^{m27}은, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m25}~R^{m27} 중 적어

도 2개가, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

식 (M3) 중, R^{m31} 및 R^{m32}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. R^{m33} 및 R^{m34}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m31}~R^{m34} 중 적어도 2개는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

식 (M4) 중, R^{m41}~R^{m43}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기, 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다. L^{m41}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. Ar^{m41}은, 방향환기를 나타낸다. R^{m44}~R^{m46}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m44}~R^{m46} 중 적어도 2개가, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

식 (M5) 중, R^{m51}~R^{m53}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다. L^{m51}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. R^{m54} 및 R^{m55}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m56}은, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m54}~R^{m56} 중 적어도 2개는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 반복 단위 b가, 상기 식 (M4)로 나타나는 반복 단위 및 상기 식 (M5)로 나타나는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는, 레지스트막.

청구항 10

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트막을 노광하는 공정과,

상기 노광된 레지스트막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 갖는, 패턴 형성 방법.

청구항 11

청구항 10에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

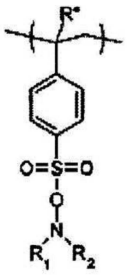
[0002] 패턴 형성 방법으로서는, 예를 들면, 하기의 방법을 들 수 있다.

[0003] 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지막(이하, "레지스트막"이라고도 한다.)을 노광하고, 노광 패턴을 반영한 영역에서 레지스트막에 현상액에 대한 용해성의 변화를 발생시킨다. 그 후, 현상액(예를 들면, 알칼리 수용계 현상액 또는 유기 용제계 현상액 등)을 이용하여,

현상을 행하고, 레지스트막에 있어서의 노광부 또는 비노광부를 제거하여, 원하는 패턴을 얻는다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 하기 화학식으로 나타나는 반복 단위를 포함하는, 포토레지스트 폴리머; 산을 발생시키는 광산발생제; 및 유기 용매를 포함하고, 상기 포토레지스트 폴리머 100중량부에 대하여, 상기 광산발생제의 함량은 0.1~20중량부이며, 상기 유기 용매의 함량은 300~5000중량부인, 포토레지스트 조성물이 개시되어 있다(청구항 3 및 6).

[0005] [화학식 1]

[0006] 

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2008-111120호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은, 특허문헌 1에 기재된 포토레지스트 조성물(감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물)에 대하여 검토한 결과, 특히, 고정세(高精細)의 패턴을 얻을 때에, 포토레지스트 조성물을 이용하여 노광 처리하고, 현상 처리 후에 얻어지는 패턴에 현상 결함이 많아, 개선의 여지가 있는 것을 지견(知見)했다. 이하, 현상했을 때에 현상 결함이 적은 패턴을 얻을 수 있는 것을, 현상 결함 억제성이 우수하다고도 한다.

[0009] 따라서, 본 발명은, 현상 결함 억제성이 우수한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0010] 또, 본 발명은, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 관한, 레지스트막, 패턴 형성 방법 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 이하의 구성에 의하여 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

[0012] 〔1〕

[0013] 후술하는 식 (A)로 나타나는 반복 단위 A를 갖는 수지를 포함하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서,

[0014] 상기 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물을 더 포함하고, 상기 수지가 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 더 갖거나, 및,

[0015] 상기 수지가 상기 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 잔기를 갖는 반복 단위 a를 더 가지며, 상기 반복 단위 a의 함유량이 상기 수지의 전체 반복 단위에 대하여 10몰% 이상이거나 중 적어도 일방을 충족시키는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0016] 〔2〕

[0017] 상기 수지가 상기 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 잔기를 갖는 반복 단위 a를 더 가지며,

[0018] 상기 잔기가, 후술하는 식 (1a)~(4a) 중 어느 하나로 나타나는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, [1]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0019] [3]

[0020] 상기 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물이, Hammet칙에 있어서의 σp가 0.5 초과인 치환기를 갖는, [1] 또는 [2]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0021] [4]

[0022] 상기 식 (1)~(3) 중 어느 하나로 나타나는 화합물을 더 포함하고, 상기 수지가 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 더 갖거나, 및,

[0023] 상기 수지가 상기 식 (1)~(3) 중 어느 하나로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 잔기를 갖는 반복 단위 a를 더 가지며, 상기 반복 단위 a의 함유량이 상기 수지의 전체 반복 단위에 대하여 10몰% 이상이거나 중 적어도 일방을 충족시키는, [1]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0024] [5]

[0025] 상기 수지가, 상기 반복 단위 a를 더 가지며,

[0026] 상기 반복 단위 a의 함유량이, 상기 수지의 전체 반복 단위에 대하여, 40몰% 이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0027] [6]

[0028] 상기 수지가, 상기 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위 b를 더 포함하는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0029] [7]

[0030] 상기 수지가, 상기 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위 b를 더 포함하고,

[0031] 상기 반복 단위 b가, 후술하는 식 (M1)~(M5) 중 어느 하나로 나타나는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0032] [8]

[0033] 상기 반복 단위 b가, 상기 식 (M4)로 나타나는 반복 단위 및 상기 식 (M5)로 나타나는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, [7]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0034] [9]

[0035] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는, 레지스트막.

[0036] [10]

[0037] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정과,

[0038] 상기 레지스트막을 노광하는 공정과,

[0039] 상기 노광된 레지스트막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 갖는, 패턴 형성 방법.

[0040] [11]

[0041] [10]에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

발명의 효과

[0042] 본 발명에 의하면, 현상 결함 억제성이 우수한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0043] 또, 본 발명은, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 관한, 레지스트막, 패턴 형성 방법 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[0045] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 한정되지 않는다.

[0046] 본 명세서 중에 있어서의 하기 표기의 의미를 나타낸다.

[0047] "~"란 그 전후에 기재되는 수치를 하한 및 상한으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0048] 기(원자단)의 표기에 대하여, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기와 함께 치환기를 갖는 기도 포함한다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.

[0049] "유기기"란, 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다.

[0050] "치환기"란, 특별한 설명이 없는 한, 1가의 치환기이다.

[0051] 치환기로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자 등의 할로젠 원자; 메톡시기, 에톡시기 및 tert-뷰톡시기 등의 알콕시기; 페녹시기 및 p-톨릴옥시기 등의 아릴옥시기; 메톡시카보닐기, 뷰톡시카보닐기 및 페녹시카보닐기 등의 알콕시카보닐기; 아세톡시기, 프로피온일옥시기 및 벤조일옥시기 등의 아실옥시기; 아세틸기, 벤조일기, 아이소뷰티릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 및 메톡살일기 등의 아실기; 메틸설판일기 및 tert-뷰틸설판일기 등의 알킬설판일기; 페닐설판일기 및 p-톨릴설판일기 등의 아릴설판일기; 알킬기; 사이클로알킬기; 아릴기; 헤테로아릴기; 수산기; 카복시기; 폼일기; 설포기; 사이아노기; 알킬아미노카보닐기; 아릴아미노카보닐기; 설폰아마이드기; 실릴기; 아미노기; 모노알킬아미노기; 다이알킬아미노기; 아릴아미노기; 알킬싸이오기; 및 이들의 조합을 들 수 있다. 명세서 중에서는, 이들 치환기군을 "치환기 K"라고도 한다.

[0052] "활성광선" 또는 "방사선"이란, 예를 들면, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광: Extreme Ultraviolet), X선 및 전자선(EB: Electron Beam)을 의미한다.

[0053] "광"이란, 활성광선 또는 방사선을 의미한다.

[0054] "노광"이란, 특별한 설명이 없는 한, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선, X선 및 EUV광 등에 의한 노광뿐만 아니라, 전자선 및 이온빔 등의 입자선에 의한 묘화도 포함한다.

[0055] 본 명세서에 있어서 표기되는 2가의 기의 결합 방향은, 특별한 설명이 없는 한, 제한되지 않는다. 예를 들면, "X-Y-Z"라는 식으로 나타나는 화합물 중의, Y가 -COO-인 경우, Y는, -CO-O-여도 되고, -O-CO-여도 된다. 또, 상기 화합물은 "X-CO-O-Z"여도 되고 "X-O-CO-Z"여도 된다.

[0056] (메트)아크릴레이트는, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 나타낸다.

[0057] (메트)아크릴은, 아크릴 및 메타크릴을 나타낸다.

[0058] 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분산도(이하, "분자량 분포"라고도 한다.)(Mw/Mn)는, GPC(Gel Permeation Chromatography) 장치(도소제 HLC-8120GPC)에 의한 GPC 측정(용제: 테트라하이드로퓨란, 유량(샘플 주입량): 10 μL, 칼럼: 도소사제 TSK gel Multipore HXL-M, 칼럼 온도: 40℃, 유속: 1.0mL/분, 검출기: 시차 굴절률 검출기(Refractive Index Detector))에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다.

[0059] 수지의 조성비(몰비율 또는 질량비)는, ^{13}C-NMR(nuclear magnetic resonance)에 의하여 측정된다.

[0060] 산해리 상수(pKa)란, 수용액 중에서의 pKa를 나타내고, 구체적으로는, 하기 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값이, 계산에 의하여 구해지는 값이다. 본 명세서 중에 기재한 pKa의 값은, 모두, 이 소프트웨어 패키지를 이용하여 계산에 의하여 구한 값을 나타낸다.

[0061] 소프트웨어 패키지 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs).

[0062] 한편, pKa는, 분자 궤도 계산법에 의해서도 구해진다. 이 구체적인 방법으로서는, 열역학 사이클에 근거하여, 수용액 중에 있어서의 H^+ 해리 자유 에너지를 계산함으로써 산출하는 수법을 들 수 있다. H^+ 해리 자유 에너지의 계산 방법에 대해서는, 예를 들면 DFT(밀도 범함수법)에 의하여 계산할 수 있지만, 그 외에도 다양한 수법이 문헌 등에서 보고되어 있으며, 이것에 제한되는 것은 아니다. 또한, DFT를 실시할 수 있는 소프트웨어는 복수 존재하지만, 예를 들면, Gaussian16을 들 수 있다.

[0063] "pKa"란, 상술한 바와 같이, 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값이 계산에 의하여 구해지는 값을 의미하지만, 이 수법에 의하여 pKa를 산출할 수 없는 경우, DFT(밀도 범함수법)에 근거하여 Gaussian16에 의하여 얻어지는 값을 채용하는 것으로 한다.

[0064] 또, pKa는, 상술한 바와 같이 "수용액 중에서의 pKa"를 의미하고, 수용액 중에서의 pKa를 산출할 수 없는 경우, "다이메틸설폭사이드(DMSO) 용액 중에서의 pKa"로 한다.

[0065] "고형분"이란, 레지스트막을 형성하는 성분을 의미하고, 용제는 포함되지 않는다. 또, 레지스트막을 형성하는 성분이면, 그 성상(性狀)이 액체상이더라도, 고형분으로 간주한다.

[0066] "1인치"란, 25.4mm를 의미한다.

[0067] [감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물]

[0068] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물(이하, "레지스트 조성물"이라고도 한다.)은, 식 (A)로 나타나는 반복 단위 A를 갖는 수지(이하, "수지 A"라고도 한다.)를 포함하는 레지스트 조성물로서, 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물(이하, "특정 화합물"이라고도 한다.)을 더 포함하고, 수지가 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기(이하, "산분해성기"라고도 한다.)를 더 갖거나(요건 A), 및, 수지가 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 잔기(이하, "특정기"라고도 한다.)를 갖는 반복 단위 a를 더 가지며, 반복 단위 a의 함유량이 수지의 전체 반복 단위에 대하여 10몰% 이상이거나(요건 B) 중 적어도 일방을 충족시킨다.

[0069] 본 발명의 레지스트 조성물은, 상기 요건 A 또는 상기 요건 B를 충족시키고 있으면 되고, 상기 요건 A 및 상기 요건 B의 양방을 충족시키고 있어도 된다. 예를 들면, 수지 A를 포함하는 레지스트 조성물로서, 특정 화합물을 더 포함하고, 수지가 상기 반복 단위 a를 포함하며, 상기 반복 단위 a의 함유량이 수지의 전체 반복 단위에 대하여 10몰% 이상이고, 또한, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 더 갖고 있어도 된다.

[0070] 이와 같은 구성을 채용함으로써 노광에 대한 감도가 개선되는 작용 메커니즘은 반드시 명확하지는 않지만, 본 발명자들은 이하와 같이 추측하고 있다.

[0071] 전형적인 화학 증폭형의 레지스트 조성물을 이용하여 형성된 레지스트막에 있어서, 산분해성기를 갖는 수지를 이용하는 경우, 예를 들면, 노광에 의하여 광산발생제로부터 발생한 산이, 산분해성기를 갖는 수지에 작용하여, 수지 A 중의 산분해성기의 분해를 일으키게 함으로써, 노광부에 있어서의 극성의 변화를 발생시키는 경우가 있다. 이 경우, 수광한 광산발생제가 분해되기 어려우면, 현상 시에, 현상액에 대한 용해성이 나빠져, 결함으로서 잔존하기 쉬운 것을 본 발명자들은 지견했다.

[0072] 본 발명의 레지스트 조성물의 경우, 광산발생제로서 기능할 수 있는 특정 화합물 또는 반복 단위 a는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 적어도 하나 갖고 있기 때문에, 분자 내의 분극이 커지기 쉽다. 그 때문에, 노광했을 때에 보다 분해되기 쉽고, 현상액에 대한 용해성이 더 향상되어, 현상 결함 억제성이 우수하다고 추측하고 있다.

[0073] 이하, 현상 결함 억제성이 보다 우수한 것을, 본 발명의 효과가 보다 우수하다고도 한다.

[0074] 이하, 본 발명의 레지스트 조성물에 대하여 상세하게 설명한다.

[0075] 레지스트 조성물은, 포지티브형 레지스트 조성물 및 네거티브형 레지스트 조성물 중 어느 것이어도 된다. 또, 알칼리 현상용 레지스트 조성물 및 유기 용제 현상용 레지스트 조성물 중 어느 것이어도 된다.

[0076] 레지스트 조성물은, 비화학 증폭형 레지스트 조성물이어도 되고, 레지스트 조성물에 화학 증폭형 레지스트 조성물로서의 기구를 병용해도 된다.

[0077] 이하, 레지스트 조성물의 각종 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0078] 〔특정 화합물〕

[0079] 특정 화합물은, 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물이다.

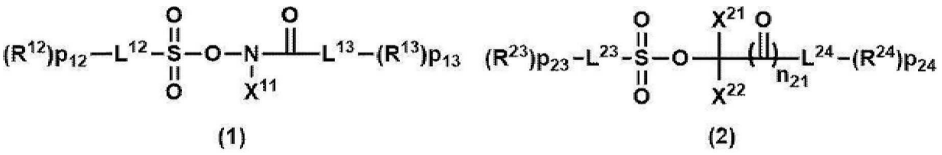
[0080] 특정 화합물은, 활성광선 또는 방사선의 조사(노광)에 의하여 분해되는 비이온성의 화합물이며, 후술하는 광산발생제로서도 기능할 수 있다.

[0081] 특정 화합물은, Hammet칙에 있어서의 σp가 0.5 초과인 치환기를 갖는 것이 바람직하다.

[0082] 특정 화합물이 갖는, 후술하는 치환기 X의 수는, 1 이상이다.

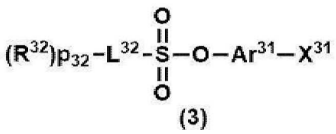
[0083] 특정 화합물로서는, 식 (1)~(3) 중 어느 하나로 나타나는 화합물이 바람직하고, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 식 (2)로 나타나는 화합물이 보다 바람직하다.

[0084] [화학식 2]

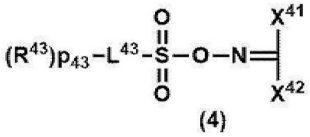


(1)

(2)



(3)



(4)

[0085]

[0086] 식 (1) 중, X^{11}은, 수소 원자 또는 $-L^{11}-(R^{11})p_{11}$을 나타낸다. R^{11}~R^{13}은, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{11}~R^{13} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. R^{11}과 R^{13}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. L^{11}은, 단결합 또는 p_{11}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{12}는, 단결합 또는 p_{12}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{13}은, 단결합 또는 p_{13}+1가의 연결기를 나타낸다. p_{11}~p_{13}은, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{11}이 단결합을 나타내는 경우, p_{11}은 1을 나타내고, L^{12}가 단결합을 나타내는 경우, p_{12}는 1을 나타내며, L^{13}이 단결합을 나타내는 경우, p_{13}은 1을 나타낸다.

[0087] X^{11}은, 수소 원자 또는 $-L^{11}-(R^{11})p_{11}$을 나타낸다.

[0088] X^{11}로서는, $-L^{11}-(R^{11})p_{11}$이 바람직하다. L^{11}, R^{11} 및 p_{11}은, 후술과 같다.

[0089] R^{11}~R^{13}은, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{11}~R^{13} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다.

[0090] R^{11}~R^{13} 중 1~3개가 후술하는 치환기 X를 나타내는 것이 바람직하고, R^{11}~R^{13} 중 1개 또는 2개가 치환기 X를 나타내는 것이 보다 바람직하며, R^{11} 및 R^{13} 중 1개 또는 2개가 치환기 X를 나타내는 것이 더 바람직하고, R^{13} 중 1개가 치환기 X를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0091] 복수 존재할 수 있는 R^{11}끼리, 복수 존재할 수 있는 R^{12}끼리 및 복수 존재할 수 있는 R^{13}끼리는, 각각 동일 또는 상이해도 된다.

[0092] 복수의 R^{11}, 복수의 R^{12} 및/또는 복수의 R^{13}이 존재하는 경우, 상기 "R^{11}~R^{13} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다."란, 복수의 R^{11}, 복수의 R^{12} 및/또는 복수의 R^{13} 중, 적어도 하나가 후술하는 치환기 X를 나타내는 것을 의미한다. 구체적으로는, 상기 식 (1)로 나타나는 화합물이 1개의 R^{11}, 1개의 R^{12} 및 2개의 R^{13}을 갖는 경우, R^{11}이 메틸기를 나타내고, R^{12}가 에틸기를 나타내며, R^{13}의 일방이 프로필기를 나타

내고, R^{13}의 타방이 치환기 X를 나타내도 되며, R^{13}의 양방이 치환기 X를 나타내도 된다. 환언하면, 식 (1)로 나타나는 화합물은, 치환기 X를 적어도 하나 갖는 것을 의미한다. 또한, 상기 치환기 X에 관한 기재는, 후술하는 각 화합물에 있어서도 동일하다.

[0093] 상기 치환기로서는, 예를 들면, 상술한 치환기 K로 예시되는 기를 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 수산기, 아미노기 및 유기기를 들 수 있으며, 유기기가 바람직하다. 유기기로서는, 예를 들면, 탄화 수소기를 들 수 있다. 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 알킬기(직쇄상 또는 분기쇄상), 알켄일기, 사이클로알킬기 및 방향환기를 들 수 있고, 알킬기가 바람직하다.

[0094] 상기 치환기는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기(이하, "치환기 X"라고도 한다.)여도 된다. 상기 치환기 X는, 전자 구인성기에 해당하는 기이다.

[0095] 치환기 X로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 나이트로기(0.78), 싸이올기(0.15), 할로젠 원자를 갖는 알킬기, 사이아노기(0.66), 알데하이드기(0.42), 카복시기(0.45), 아실기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 카바모일기, 설파모일기, 벤조트라이아졸기, 설포기 및 설폰일기를 포함하는 기를 들 수 있다. 또한, 상기 및 하기에 있어서 각 기에 병기되는 괄호 내의 수치는, 각각의 치환기의 σp를 나타낸다. 즉, "나이트로기(0.78)"의 표기인 경우, 나이트로기의 Hammet칙에 있어서의 σp는 0.78인 것을 의미한다.

[0096] 또, 상기 치환기 X로서는, 예를 들면, Chem. Rev., 1991, 91, 165~195에 기재된 σp가 0 초과인 기를 들 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0097] 또한, Hammet칙의 치환기 상수 σ는, 치환 벤조산의 산해리 평형 상수에 있어서의 치환기의 효과를 수치로 나타낸 것이며, 치환기의 전자 흡인성 및 전자 공여성의 강도를 나타내는 파라미터이다. 본 명세서에 있어서의 Hammet칙의 σp값은, 치환기가 벤조산의 파라위에 위치하는 경우의 치환기 상수 σ를 의미한다. 상술한 바와 같이, σp값에 대해서는, Chem. Rev., 1991, 91, 2, 165-195에 기재된 값을 채용한다. 상기 문헌에 기재되어 있지 않은 치환기에 대해서는, 문헌 "The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives"(J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1, 96-103)에 기재된 계산 방법에 따라 산출된 값을 채용한다.

[0098] 할로젠 원자로서는, Br(0.23), Cl(0.23), F(0.06) 및 I(0.18)가 바람직하다.

[0099] 할로젠 원자를 갖는 알킬기로서는, 브로민화 알킬기, 염화 알킬기, 불화 알킬기 또는 아이오딘화 알킬기가 바람직하고, 불화 알킬기가 보다 바람직하며, 트라이플루오로메틸기(0.54)가 더 바람직하다.

[0100] 아실기로서는, 아세틸기(0.50), 트라이플루오로아세틸기(0.80), 프로피온일기, 피발로일기, 벤조일기 또는 4-메톡시벤조일기가 바람직하다.

[0101] 아실옥시기로서는, 아실옥시메틸기 또는 아실옥시에틸기가 바람직하다.

[0102] 알콕시카보닐기로서는, 메톡시카보닐기(0.45), 에톡시카보닐기, 2-하이드록시에톡시카보닐기, 2-(3-트라이메톡시실릴프로필아미노카보닐옥시)에톡시카보닐기, 2-(3-트라이에톡시실릴프로필아미노카보닐옥시)에톡시카보닐기, 2-에틸헥실카보닐옥시기, 트라이플루오로메톡시카보닐기 또는 트라이플루오로에톡시카보닐기가 바람직하다.

[0103] 아릴옥시카보닐기는, 페녹시카보닐기 또는 4-메톡시페녹시카보닐기가 바람직하다.

[0104] 카바모일기는, 무치환의 카바모일기, N,N-다이메틸카바모일기, N,N-다이에틸카바모일기, 모폴리노카바모일기, N,N-다이-n-옥틸카바모일기 또는 N-n-옥틸카바모일기가 바람직하다.

[0105] 설폰일기를 포함하는 기로서는, 메테인설폰일기(0.72), 에테인설폰일기, 옥테인설폰일기 또는 벤젠설폰일기가 바람직하다.

[0106] 설포기로서는, 메테인설폰산기(0.36), 에테인설폰산기 또는 옥테인설폰산기가 바람직하다.

[0107] 설파모일기로서는, 무치환의 설파모일기(0.60) 또는 N,N-다이메틸설파모일기(0.65)가 바람직하다.

[0108] 그중에서도, 치환기 X로서는, 나이트로기, N,N-다이메틸설파모일기, 플루오로알킬기, 사이아노기, 아세틸기, 무치환의 설파모일기, 트라이플루오로아세틸기 및 설폰일기를 포함하는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기가 바람직하다.

[0109] 치환기 X의 σp는, 0 초과이며, 0.3 이상이 바람직하고, 0.5 초과가 보다 바람직하며, 0.6 이상이 더 바람직하

다. 상한으로서는 특별히 제한되지 않지만, 1.0 이하인 경우가 많고, 0.8 이하가 바람직하다.

[0110] 또한, 치환기 X 이외의 치환기의 σp는, 특별히 제한되지 않는다.

[0111] 상기 치환기는, 치환기(치환기 X 및 그 이외의 치환기 중 어느 것이어도 된다)로 더 치환되어 있어도 된다.

[0112] R^{11}과 R^{13}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0113] 상기 형성되는 환으로서는, 후술하는 식 (5) 중의 Y^{51}로 나타나는 환이 바람직하다.

[0114] L^{11}은, 단결합 또는 p_{11}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{12}는, 단결합 또는 p_{12}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{13}은, 단결합 또는 p_{13}+1가의 연결기를 나타낸다.

[0115] p_{11}+1가, p_{12}+1가, 및, p_{13}+1가가 2가인 경우, L^{11}~L^{13}으로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^N-$(R^N은, 치환기를 나타낸다), 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기 및 아릴렌기 등) 및 그들을 조합한 기를 들 수 있다.

[0116] 상기 기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 치환기 K로 예시되는 기를 들 수 있다.

[0117] p_{11}~p_{13}은, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{11}이 단결합을 나타내는 경우, p_{11}은 1을 나타내고, L^{12}가 단결합을 나타내는 경우, p_{12}는 1을 나타내며, L^{13}이 단결합을 나타내는 경우, p_{13}은 1을 나타낸다.

[0118] p_{11}~p_{13}으로서는, 1~5의 정수가 바람직하고, 1~3의 정수가 보다 바람직하며, 1이 더 바람직하다.

[0119] 식 (2) 중, X^{21}은, 수소 원자 또는 $-L^{21}-(R^{21})_{p21}$을 나타낸다. X^{22}는, 수소 원자 또는 $-L^{22}-(R^{22})_{p22}$를 나타낸다. R^{21}~R^{24}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{21}~R^{24} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{21}은, 단결합 또는 p_{21}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{22}는, 단결합 또는 p_{22}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{23}은, 단결합 또는 p_{23}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{24}는, 단결합 또는 p_{24}+1가의 연결기를 나타낸다. R^{21}, R^{22} 및 R^{24} 중 적어도 2개는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. p_{21}~p_{24}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{21}이 단결합을 나타내는 경우, p_{21}은 1을 나타내고, L^{22}가 단결합을 나타내는 경우, p_{22}는 1을 나타내며, L^{23}이 단결합을 나타내는 경우, p_{23}은 1을 나타내고, L^{24}가 단결합을 나타내는 경우, p_{24}는 1을 나타낸다. n_{21}은, 1 이상의 정수를 나타낸다.

[0120] X^{21} 및 X^{22} 중 적어도 일방이, 수소 원자를 나타내는 것이 바람직하고, X^{21} 및 X^{22}의 양방이 수소 원자를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0121] L^{21}, R^{21} 및 p_{21}, 및, L^{22}, R^{22} 및 p_{22}는, 후술과 같다.

[0122] R^{21}~R^{24}로 나타나는 치환기로서는, 예를 들면, 상기 식 (1) 중의 R^{11}~R^{13}으로 나타나는 치환기를 들 수 있다.

[0123] R^{21}~R^{24} 중 1~4개가 치환기 X를 나타내는 것이 바람직하고, R^{21}~R^{24} 중 1개 또는 2개가 치환기 X를 나타내는 것이 보다 바람직하며, R^{21} 및 R^{24} 중 1개 또는 2개가 치환기 X를 나타내는 것이 더 바람직하고, R^{24} 중 1개가 치환기 X를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

[0124] 복수 존재할 수 있는 R^{21}끼리, 복수 존재할 수 있는 R^{22}끼리, 복수 존재할 수 있는 R^{23}끼리 및 복수 존재할 수 있는 R^{24}끼리는, 각각 동일 또는 상이해도 된다.

[0125] 또, R^{21}, R^{22} 및 R^{24} 중 적어도 2개는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. R^{21} 또는 R^{22}와, R^{24}가, 서로 결

합하여 환을 형성하는 것이 바람직하다. 상기 형성되는 환은, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.

[0126] p_{21}+1가, p_{22}+1가, p_{23}+1가 및 p_{24}+1가가 2가인 경우, L^{21}~L^{24}로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^N$(R^N은, 치환기를 나타낸다)-, 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기 및 아릴렌기 등) 및 그들을 조합한 기를 들 수 있다.

[0127] 상기 기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 치환기 K로 예시되는 기를 들 수 있다.

[0128] p_{21}~p_{24}로서는, 1~5의 정수가 바람직하고, 1~3의 정수가 보다 바람직하며, 1이 더 바람직하다.

[0129] n_{21}은, 1 이상의 정수를 나타낸다.

[0130] n_{21}로서는, 1~5의 정수가 바람직하고, 1~3의 정수가 보다 바람직하며, 1 또는 2가 더 바람직하고, 1이 특히 바람직하다.

[0131] 식 (3) 중, X^{31}은, 수소 원자 또는 $-L^{31}-(R^{31})_{p31}$을 나타낸다. R^{31} 및 R^{32}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{31} 및 R^{32} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{31}은, 단결합 또는 p_{31}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{32}는, 단결합 또는 p_{32}+1가의 연결기를 나타낸다. p_{31} 및 p_{32}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{31}이 단결합을 나타내는 경우, p_{31}은 1을 나타내고, L^{32}가 단결합을 나타내는 경우, p_{32}는 1을 나타낸다. Ar^{31}은, 방향환기를 나타낸다.

[0132] X^{31}로서는, $-L^{31}-(R^{31})_{p31}$이 바람직하다. L^{31}, R^{31} 및 p_{31}은, 후술과 같다.

[0133] R^{31} 및 R^{32}로 나타나는 치환기로서는, 예를 들면, 상기 식 (1) 중의 R^{11}~R^{13}으로 나타나는 치환기를 들 수 있다.

[0134] R^{31} 및 R^{32} 중 1개가 치환기 X를 나타내는 것이 바람직하고, R^{31} 중 1개가 치환기 X를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0135] 복수 존재할 수 있는 R^{31}끼리 및 복수 존재할 수 있는 R^{32}는, 각각 동일 또는 상이해도 된다.

[0136] p_{31}+1가 및 p_{32}+1가가 2가인 경우, L^{31}로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^N-$(R^N은, 치환기를 나타낸다), 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기 및 아릴렌기 등) 및 그들을 조합한 기를 들 수 있다.

[0137] 상기 기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 치환기 K로 예시되는 기를 들 수 있다.

[0138] p_{31} 및 p_{32}로서는, 1~5의 정수가 바람직하고, 1~3의 정수가 보다 바람직하며, 1이 더 바람직하다.

[0139] Ar^{31}은, 방향환기를 나타낸다.

[0140] 상기 방향환기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.

[0141] 상기 방향환기의 환원 원자수로서는, 5~15가 바람직하다. 상기 방향환기의 환원 원자는, 1개 이상(예를 들면, 1~5)의 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 황 원자 및 질소 원자 등)를 갖고 있어도 된다.

[0142] 상기 방향환기를 구성하는 방향환으로서는, 예를 들면, 벤젠환, 나프탈렌환 및 안트라센환 등의 방향족 탄화 수소환, 및, 벤조싸이아졸 등의 싸이아졸환 등의 방향족 복소환을 들 수 있으며, 방향족 탄화 수소환이 바람직하고, 벤젠환이 보다 바람직하다.

[0143] 식 (4) 중, X^{41}은, 수소 원자 또는 $-L^{41}-(R^{41})_{p41}$을 나타낸다. X^{42}는, 수소 원자 또는 $-L^{42}-(R^{42})_{p42}$를 나타낸다. R^{41}~R^{43}은, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{41}~R^{43} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{41}은, 단결합 또는 p_{41}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{42}는, 단결합 또는 p_{42}+1가의 연결기를 나

타낸다. L^{43}은, 단결합 또는 p_{43}+1가의 연결기를 나타낸다. R^{41}과 R^{42}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. p_{41}~p_{43}은, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{41}이 단결합을 나타내는 경우, p_{41}은 1을 나타내고, L^{42}가 단결합을 나타내는 경우, p_{42}는 1을 나타내며, L^{43}이 단결합을 나타내는 경우, p_{43}은 1을 나타낸다.

[0144] X^{41}은, 수소 원자 또는 $-L^{41}-(R^{41})_{p41}$을 나타낸다. X^{42}는, 수소 원자 또는 $-L^{42}-(R^{42})_{p42}$를 나타낸다.

[0145] X^{41}로서는, $-L^{41}-(R^{41})_{p41}$이 바람직하다. X^{42}로서는, $-L^{42}-(R^{42})_{p42}$가 바람직하다. L^{41}, R^{41} 및 p_{41}, 및, L^{42}, R^{42} 및 p_{42}는, 후술과 같다.

[0146] R^{41}~R^{43}으로 나타나는 치환기로서는, 상기 식 (1) 중의 R^{11}~R^{13}으로 나타나는 치환기를 들 수 있다.

[0147] R^{41}~R^{43} 중 1~3개가 치환기 X를 나타내는 것이 바람직하고, R^{41} 및 R^{42} 중 1개 또는 2개가 치환기 X를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0148] 복수 존재할 수 있는 R^{41}끼리, 복수 존재할 수 있는 R^{42}끼리 및 복수 존재할 수 있는 R^{43}끼리는, 각각 동일 또는 상이해도 된다.

[0149] p_{41}+1가, p_{42}+1가 및 p_{43}+1가가 2가인 경우, L^{41}~L^{43}으로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^N-$(R^N은, 치환기를 나타낸다)-, 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기 및 아릴렌기 등) 및 그들을 조합한 기를 들 수 있다.

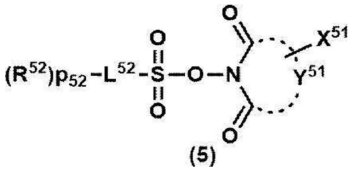
[0150] 상기 기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 치환기 K로 예시되는 기를 들 수 있다.

[0151] 또, R^{41}과 R^{42}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 상기 형성되는 환은, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.

[0152] p_{41}~p_{43}으로서는, 1~5의 정수가 바람직하고, 1~3의 정수가 보다 바람직하며, 1이 더 바람직하다.

[0153] 식 (1)로 나타나는 화합물로서는, 식 (5)로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[0154] [화학식 3]

[0155] 

[0156] 식 (5) 중, X^{51}은, 수소 원자 또는 $-L^{51}-(R^{51})_{p51}$을 나타낸다. R^{51} 및 R^{52}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{51} 및 R^{52} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{51}은, 단결합 또는 p_{51}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{52}는, 단결합 또는 p_{52}+1가의 연결기를 나타낸다. p_{51} 및 p_{52}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{51}이 단결합을 나타내는 경우, p_{51}은 1을 나타내고, L^{52}가 단결합을 나타내는 경우, p_{52}는 1을 나타낸다. Y^{51}은, -CO-N-CO-를 포함하는 환을 나타낸다.

[0157] X^{51}로서는, $-L^{51}-(R^{51})_{p51}$이 바람직하다. L^{51}, R^{51} 및 p_{51}은, 후술과 같다.

[0158] R^{51} 및 R^{52}로 나타나는 치환기로서는, 예를 들면, 상기 식 (1) 중의 R^{11}~R^{13}으로 나타나는 치환기를 들 수 있다.

[0159] R^{51} 및 R^{52} 중 1개가 치환기 X를 나타내는 것이 바람직하고, R^{51} 중 1개가 치환기 X를 나타내는 것이 보다 바람직

하다.

[0160] 복수 존재할 수 있는 R^{51}끼리 및 복수 존재할 수 있는 R^{52}끼리는, 각각 동일 또는 상이해도 된다.

[0161] p_{51}+1가 및 p_{52}+1가가 2가인 경우, L^{51} 및 L^{52}로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^N$(R^N은, 치환기를 나타낸다)-, 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기 및 아릴렌기 등) 및 그들을 조합한 기를 들 수 있다.

[0162] 상기 기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 치환기 K로 예시되는 기를 들 수 있다.

[0163] p_{51} 및 p_{52}로서는, 1~5의 정수가 바람직하고, 1~3의 정수가 보다 바람직하며, 1이 더 바람직하다.

[0164] Y^{51}은, -CO-N-CO-를 포함하는 환을 나타낸다.

[0165] 상기 환으로서는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.

[0166] 상기 환의 환원 원자수로서는, 5~20이 바람직하다. 상기 환의 환원 원자는, 4개 이상(예를 들면, 1~5)의 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 황 원자 및 질소 원자 등)를 갖고 있어도 된다.

[0167] 상기 환으로서는, 예를 들면, 이미드환, 및, 이미드환과, 지환 및 방향환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 환을 조합한 환을 들 수 있다.

[0168] 상기 환으로서는, 다환이 바람직하고, 지환 및 방향환을 적어도 1 이상 포함하는 다환이 보다 바람직하다. 상기 다환은, 축합환이어도 된다.

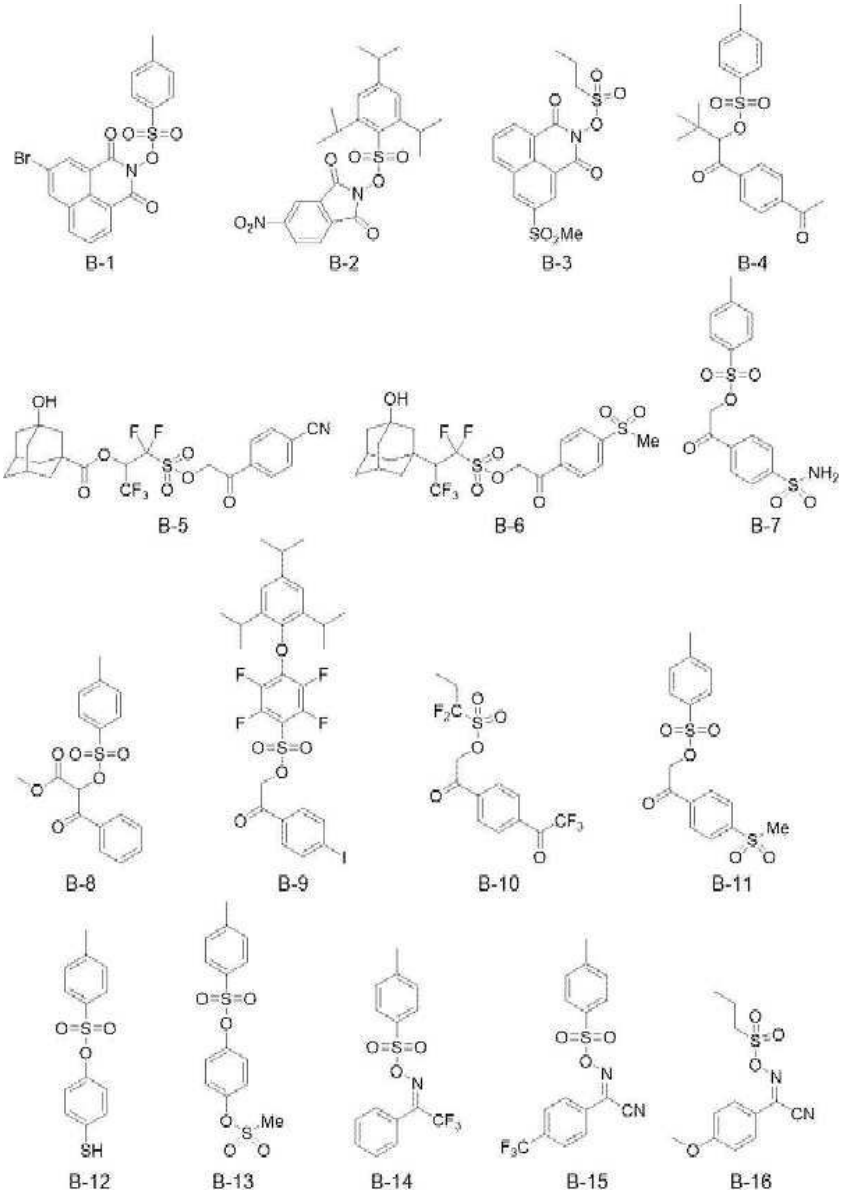
[0169] 이미드환으로서는, 예를 들면, 말레이미드환, 석신이미드환 및 글루타르이미드환을 들 수 있다.

[0170] 지환으로서는, 사이클로알케인 및 사이클로알켄 등의 단환의 지환, 및, 바이사이클로운데케인, 데카하이드로나프탈렌, 노보넨, 노보나딘 및 아다만테인 등의 다환의 지환을 들 수 있다.

[0171] 방향환으로서는, 예를 들면, 벤젠환, 나프탈렌환 및 안트라센환 등의 방향족 단소환, 및, 벤조싸이아졸 등의 싸이아졸환 등의 방향족 복소환을 들 수 있으며, 방향족 단소환이 바람직하고, 벤젠환 또는 나프탈렌환이 보다 바람직하다.

[0172] 특정 화합물로서는, 예를 들면, 하기의 화합물을 들 수 있다.

[0173] [화학식 4]



[0174]

[0175] 특정 화합물은, 1종 단독 또는 2종 이상으로 이용해도 된다.

[0176] 레지스트 조성물이 특정 화합물을 포함하는 경우, 특정 화합물의 함유량은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1.0질량% 이상이 보다 바람직하며, 5.0질량% 이상이 더 바람직하다. 상한으로서는, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 40.0질량% 이하가 바람직하고, 30.0질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0177] 2종 이상 사용하는 경우, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0178] 〔수지 A〕

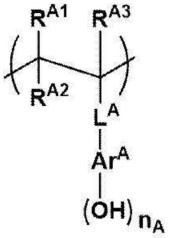
[0179] 수지 A는, 식 (A)로 나타나는 반복 단위 A를 갖는다.

[0180] 수지 A는, 반복 단위 a 및 반복 단위 b로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0181] 또한, 레지스트 조성물은, 요건 A만을 충족시키는 경우, 수지 A는, 산분해성기(바람직하게는 반복 단위 b)를 갖는다. 또, 레지스트 조성물이 요건 B만을 충족시키는 경우, 수지 A는, 반복 단위 a를 포함하고, 수지 A 중의 반복 단위 a의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 10몰% 이상이다.

[0182] <반복 단위 A>

[0183] [화학식 5]



[0184] (A)

[0185] 식 (A) 중, R^{A1}~R^{A3}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알킬옥시카보닐기를 나타낸다. L^{A}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. Ar^{A}는, 방향환기를 나타낸다. R^{A2}와 Ar^{A}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. n_A는, 1~5의 정수를 나타낸다.

[0186] R^{A1}~R^{A3}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알킬옥시카보닐기를 나타낸다.

[0187] 상기 알킬기는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 상기 알킬기의 탄소수로서는, 1~6이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

[0188] 상기 사이클로알킬기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다. 상기 사이클로알킬기의 탄소수로서는, 3~15가 바람직하다.

[0189] 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자를 들 수 있다.

[0190] 상기 알콕시카보닐기의 탄소수로서는, 1~10이 바람직하다. 상기 알콕시카보닐기에 있어서의 알킬기 부분으로서는, 예를 들면, 상기 알킬기와 동일한 기를 들 수 있다.

[0191] 상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기 및 상기 알킬옥시카보닐기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아미노기, 아마이드기, 유레이도기, 유레테인기, 수산기, 카복시기, 할로젠 원자, 알콕시기, 싸이오에터기, 아실기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 사이아노기 및 나이트로기를 들 수 있다.

[0192] R^{A1} 및 R^{A2}로서는, 수소 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0193] R^{A3}으로서는, 수소 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 또는 알킬기가 보다 바람직하며, 수소 원자 또는 메틸기가 더 바람직하다.

[0194] L^{A}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0195] 상기 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -COO-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^{N}-$(R^{N}은, 치환기를 나타낸다.), 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기 및 아릴렌기 등) 및 그들을 조합한 기를 들 수 있다. 상기 탄화 수소기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 치환기 K로 예시되는 기를 들 수 있다.

[0196] L^{A}로서는, 단결합, 또는, -COO-, $-CONR^{A}-$(R^{A}는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.), 알킬렌기 혹은 이들을 조합한 기가 바람직하고, 단결합 또는 -COO-가 보다 바람직하다.

[0197] Ar^{A}는, 방향환기를 나타낸다.

[0198] 상기 방향환기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.

[0199] 상기 방향환기의 환원 원자수로서는, 5~15가 바람직하고, 6~12가 보다 바람직하다. 상기 방향환기의 환원 원자로서는, 1개 이상(예를 들면, 1~5)의 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 황 원자 및 질소 원자 등)를 갖고 있어도 된다.

[0200] 상기 방향환기로서는, 벤젠환기, 메틸벤젠환기, 나프탈렌환기 및 안트라센환기 등의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소환기, 또는, 싸이오펜환기, 퓨란환기, 피롤환기, 벤조싸이오펜환기, 벤조퓨란환기, 벤조피롤환기, 트라이아진환기, 이미다졸환기, 벤즈이미다졸환기, 트라이아졸환기, 싸이아다이아졸환기 및 싸이아졸환기 등의 방향 복소환기가 바람직하다. 상기 방향환기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 예를 들면, 치환기 K로 예시되는 기를 들 수 있으며, 알킬기 또는 할로젠 원자가 바람직하고, 불소 원자, 염소 원자, 아이오딘 원자 또는 브로민 원자가 보다 바람직하다.

[0201] 상기 방향환기로서는, 할로젠 원자를 갖고 있어도 되는 페닐렌기 및 할로젠 원자를 갖고 있어도 되는 나프틸렌기 등의 2가의 아릴렌기, 또는, 상기 2가의 아릴렌기로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 3가 또는 4가의 기가 바람직하고, 할로젠 원자를 갖고 있어도 되는 페닐렌기, 또는, 상기 2가의 페닐렌기로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 3가 또는 4가의 기가 보다 바람직하다.

[0202] R^{A2}와 Ar^{A}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

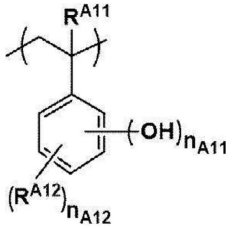
[0203] R^{A2}와 Ar^{A}가 환을 형성하는 경우, R^{A2}는, 단결합 또는 알킬렌기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0204] R^{A2}와 Ar^{A}가 결합하여 형성되는 환으로서는, 예를 들면, 아세나프틸렌환 및 인덴환 등의 다환을 들 수 있다.

[0205] n_A는, 1~5의 정수를 나타낸다. n_A로서는, 1~3의 정수가 바람직하고, 1~2의 정수가 보다 바람직하다.

[0206] 반복단위 A로서는, 식 (A1)로 나타나는 반복 단위 A1이 바람직하다.

[0207] [화학식 6]



[0208] **(A1)**

[0209] 식 (A1) 중, R^{A11}은, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자 또는 사이아노기를 나타낸다. R^{A12}는, 할로젠 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알켄일기, 아랄킬기, 알콕시기, 알킬카보닐옥시기, 알킬설폰일옥시기, 알킬옥시카보닐기 또는 아릴옥시카보닐기를 나타낸다. n_{A11}은, 1~5의 정수를 나타낸다. n_{A12}는, 0~4의 정수를 나타낸다. $n_{A11}+n_{A12}$는, 1~5의 정수를 나타낸다.

[0210] R^{A11}은, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자 또는 사이아노기를 나타낸다. R^{A11}은, 상기 식 (A) 중의 R^{A3}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0211] R^{A12}는, 할로젠 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알켄일기, 아랄킬기, 알콕시기, 알킬카보닐옥시기, 알킬설폰일옥시기, 알킬옥시카보닐기 또는 아릴옥시카보닐기를 나타낸다.

[0212] R^{A12}로서는, 할로젠 원자가 바람직하고, 불소 원자, 염소 원자, 아이오딘 원자 또는 브로민 원자가 보다 바람직하다.

[0213] R^{A12}가 복수 존재하는 경우, R^{A12}끼리는, 동일 또는 상이해도 된다.

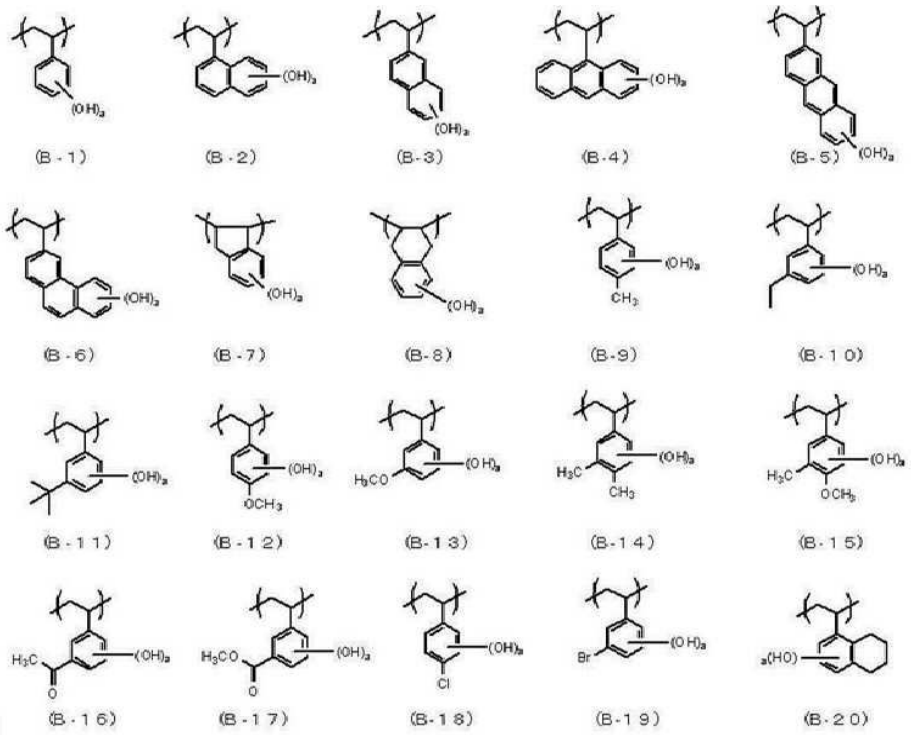
[0214] n_{A11}은, 1~5의 정수를 나타낸다. n_{A12}는, 0~4의 정수를 나타낸다. $n_{A11}+n_{A12}$는, 1~5의 정수를 나타낸다.

[0215] n_{A11}로서는, 1~3의 정수가 바람직하고, 1~2의 정수가 보다 바람직하다. n_{A12}로서는, 0~3의 정수가 바람직하고, 0~2의 정수가 보다 바람직하다. $n_{A11}+n_{A12}$로서는, 1~3의 정수가 바람직하다.

[0216] 반복 단위 A로서는, 예를 들면, 하기의 반복 단위를 들 수 있다.

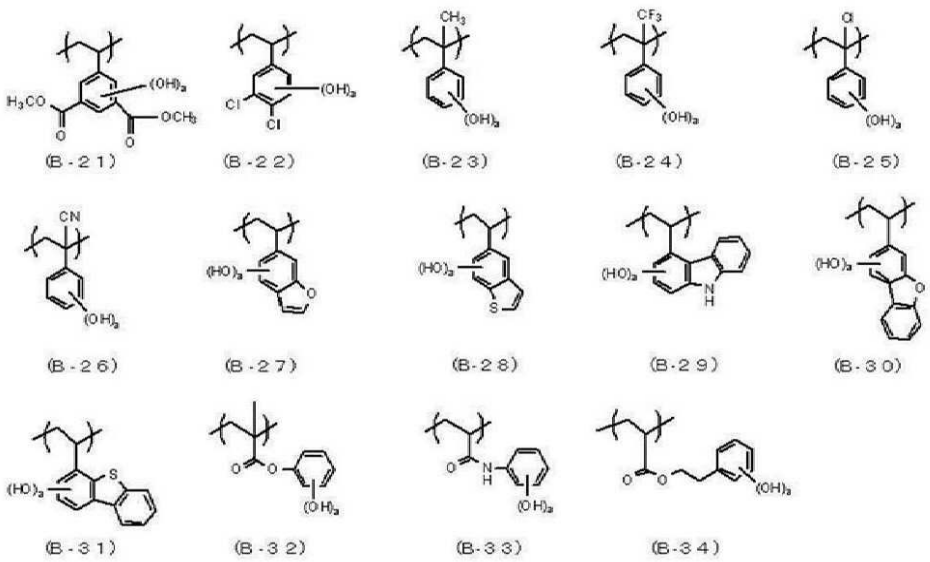
[0217] 하기 중, a는 1~3의 정수를 나타낸다.

[0218] [화학식 7]

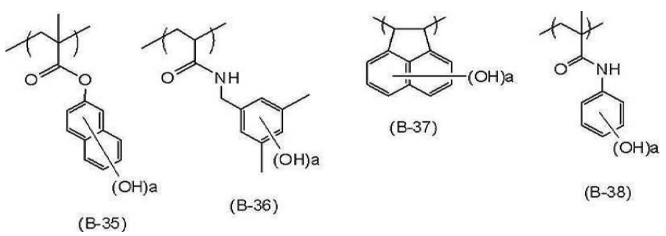


[0219]

[0220] [화학식 8]

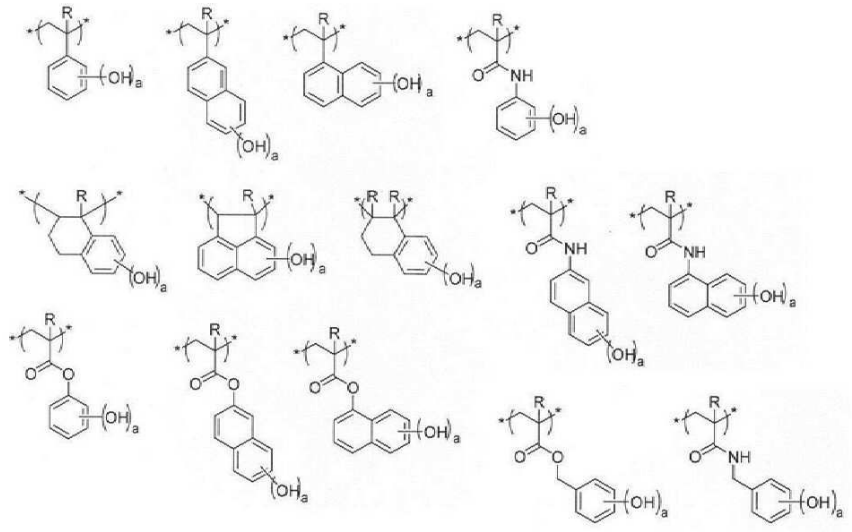


[0221]



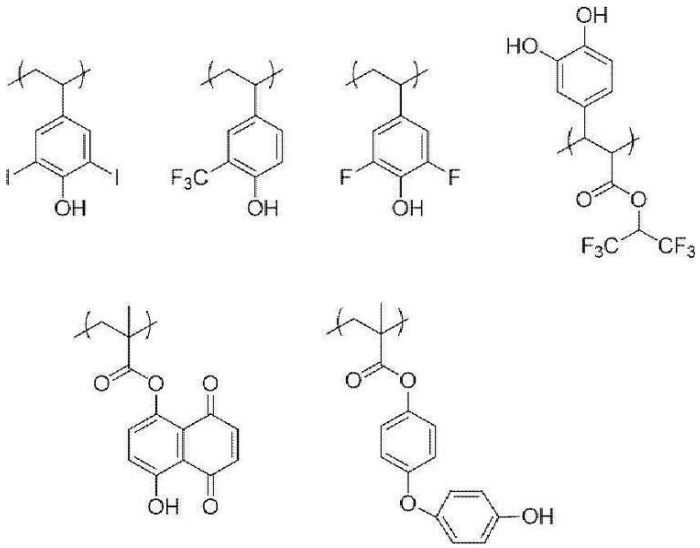
[0222]

[0223] [화학식 9]



[0224]

[0225] [화학식 10]



[0226]

[0227] 반복 단위 A는, 1종 단독 또는 2종 이상으로 이용해도 된다.

[0228] 반복 단위 A의 함유량은, 수지 A 중의 전체 반복 단위에 대하여, 0몰% 초과이며, 5몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 70몰% 이하가 바람직하고, 65몰% 이하가 보다 바람직하며, 60몰% 이하가 더 바람직하다.

[0229] <반복 단위 a>

[0230] 반복 단위 a는, 특정기를 갖는 반복 단위이다.

[0231] 특정기가 반복 단위 a의 주쇄에 직접 결합하고 있어도 되고, 특정기가 반복 단위 a의 주쇄의 일부를 구성하고 있어도 된다. 구체적으로는, 주쇄가 에틸렌쇄인 경우, 상기 에틸렌쇄의 일부가 특정기에 의하여 구성되어 있어도 된다. 특정 화합물 M-40에서 유래하는, 식 (ae)로 나타나는 반복 단위는, 반복 단위 a에 포함된다.

[0232] 반복 단위 a는, 노광에 의하여 분해되어, 극성기를 발생하는 기를 갖는 반복 단위이다. 반복 단위 a를 갖는 수지 A는, 노광에 의하여 극성이 증대되어 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대되고, 유기 용제에 대한 용해도가 감소한다.

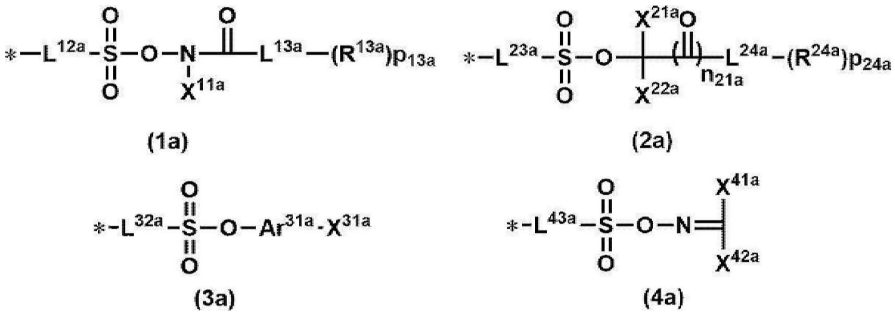
[0233] (특정기)

[0234] 특정기는, 특정 화합물로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 잔기이다.

[0235] 특정기는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어, 극성기를 발생시킨다.

[0236] 특정기는, 식 (1a)~(4a) 중 어느 하나로 나타나는 기 및 식 (1b)~(5b) 중 어느 하나로 나타나는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하고, 식 (1a)~(4a) 중 어느 하나로 나타나는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 식 (1a)~(3a) 중 어느 하나로 나타나는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 더 바람직하고, 식 (1a)로 나타나는 기 및 식 (2a)로 나타나는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 특히 바람직하며, 식 (2a)로 나타나는 기를 포함하는 것이 가장 바람직하다.

[0237] [화학식 11]

[0238] 

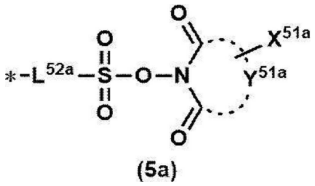
[0239] 식 (1a) 중, X^{11a}는, 수소 원자 또는 $-L^{11a}-(R^{11a})p_{11a}$를 나타낸다. R^{11a} 및 R^{13a}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{11a} 및 R^{13a} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. R^{11a}와 R^{13a}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. L^{11a}는, 단결합 또는 p_{11a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{12a}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L^{13a}는, 단결합 또는 p_{13a}+1가의 연결기를 나타낸다. p_{11a} 및 p_{13a}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{11a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{11a}는 1을 나타내고, L^{13a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{13a}는 1을 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0240] X^{11a}, L^{11a}, L^{13a}, R^{11a}, R^{13a}, p_{11a} 및 p_{13a}는, 각각 상기 식 (1) 중의 X^{11}, L^{11}, L^{13}, R^{11}, R^{13}, p_{11} 및 p_{13}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0241] L^{12a}로서는, 상기 식 (1) 중의 L^{12}가 취할 수 있는 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0242] 식 (1a)로 나타나는 기로서는, 식 (5a)로 나타나는 기가 바람직하다.

[0243] [화학식 12]

[0244] 

[0245] 식 (5a) 중, X^{51a}는, 수소 원자 또는 $-L^{51a}-(R^{51a})p_{51a}$를 나타낸다. R^{51a}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{51a} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{51a}는, 단결합 또는 p_{51a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{52a}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. p_{51a}는, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{51a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{51a}는 1을 나타낸다. Y^{51a}는, -CO-N-CO-를 포함하는 환을 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0246] X^{51a}, L^{51a}, R^{51a}, Y^{51a} 및 p_{51a}는, 각각 상기 식 (5) 중의 X^{51}, L^{51}, R^{51}, Y^{51} 및 p_{51}과 동일한 의미이며, 적합 양태도

동일하다.

[0247] L^{52a}로서는, 상기 식 (5) 중의 L^{52}가 취할 수 있는 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0248] 식 (2a) 중, X^{21a}는, 수소 원자 또는 $-L^{21a}-(R^{21a})_{p21a}$를 나타낸다. X^{22a}는, 수소 원자 또는 $-L^{22a}-(R^{22a})_{p22a}$를 나타낸다. R^{21a}, R^{22a} 및 R^{24a}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{21a}, R^{22a} 및 R^{24a} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{21a}는, 단결합 또는 p_{21a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{22a}는, 단결합 또는 p_{22a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{23a}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L^{24a}는, 단결합 또는 p_{24a}+1가의 연결기를 나타낸다. R^{21a}, R^{22a} 및 R^{24a} 중 적어도 2개는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. p_{21a}, p_{22a} 및 p_{24a}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{21a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{21a}는 1을 나타내고, L^{22a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{22a}는 1을 나타내며, L^{24a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{24a}는 1을 나타낸다. n_{21a}는, 1 이상의 정수를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0249] X^{21a}, X^{22a}, L^{21a}, L^{22a}, L^{24a}, R^{21a}, R^{22a}, R^{24a}, p_{21a}, p_{22a}, p_{24a} 및 n_{21a}는, 각각 상기 식 (2) 중의 X^{21}, X^{22}, L^{21}, L^{22}, L^{24}, R^{21}, R^{22}, R^{24}, p_{21}, p_{22}, p_{24} 및 n_{21}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0250] L^{23a}로서는, 상기 식 (2) 중의 L^{23}이 취할 수 있는 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0251] 식 (3a) 중, X^{31a}는, 수소 원자 또는 $-L^{31a}-(R^{31a})_{p31a}$를 나타낸다. R^{31a}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{31a} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{31a}는, 단결합 또는 p_{31a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{32a}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. p_{31a}는, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{31a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{31a}는 1을 나타낸다. Ar^{31a}는, 방향환기를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0252] X^{31a}, L^{31a}, R^{31a}, p_{31a} 및 Ar^{31a}는, 각각 상기 식 (3) 중의 X^{31}, L^{31}, R^{31}, p_{31} 및 Ar^{31}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

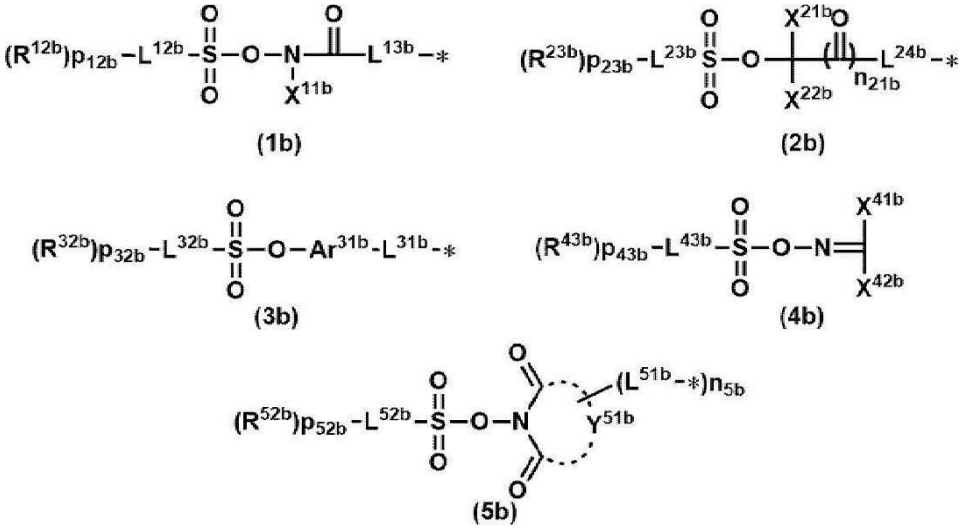
[0253] L^{32a}로서는, 상기 식 (3) 중의 L^{32}가 취할 수 있는 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0254] 식 (4a) 중, X^{41a}는, 수소 원자 또는 $-L^{41a}-(R^{41a})_{p41a}$를 나타낸다. X^{42a}는, 수소 원자 또는 $-L^{42a}-(R^{42a})_{p42a}$를 나타낸다. R^{41a} 및 R^{42a}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{41a} 및 R^{42a} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{41a}는, 단결합 또는 p_{41a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{42a}는, 단결합 또는 p_{42a}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{43a}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. R^{41a}와 R^{42a}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. p_{41a} 및 p_{42a}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{41a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{41a}는 1을 나타내고, L^{42a}가 단결합을 나타내는 경우, p_{42a}는 1을 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0255] X^{41a}, X^{42a}, L^{41a}, L^{42a}, R^{41a}, R^{42a}, p_{41a} 및 p_{42a}는, 각각 상기 식 (4) 중의 X^{41}, X^{42}, L^{41}, L^{42}, R^{41}, R^{42}, p_{41} 및 p_{42}와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0256] L^{43a}로서는, 상기 식 (4) 중의 L^{43}이 취할 수 있는 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0257] [화학식 13]



[0258]

[0259] 식 (1b) 중, X^{11b}는, 수소 원자 또는 $-L^{11b}-(R^{11b})p_{11b}$를 나타낸다. R^{11b} 및 R^{12b}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{11b} 및 R^{12b} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{11b}는, 단결합 또는 p_{11b}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{12b}는, 단결합 또는 p_{12b}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{13b}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. p_{11b} 및 p_{12b}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{11b}가 단결합을 나타내는 경우, p_{11b}는 1을 나타내고, L^{12b}가 단결합을 나타내는 경우, p_{12b}는 1을 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0260] X^{11b}, L^{11b}, L^{12b}, R^{11b}, R^{12b}, p_{11b} 및 p_{12b}는, 각각 상기 식 (1) 중의 X^{11}, L^{11}, L^{12}, R^{11}, R^{12}, p_{11} 및 p_{12}와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0261] L^{13b}로서는, 상기 식 (1) 중의 L^{13}이 취할 수 있는 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0262] 식 (2b) 중, X^{21b}는, 수소 원자 또는 $-L^{21b}-(R^{21b})p_{21b}$를 나타낸다. X^{22b}는, 수소 원자 또는 $-L^{22b}-(R^{22b})p_{22b}$를 나타낸다. R^{21b}~R^{23b}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{21b}~R^{23b} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{21b}는, 단결합 또는 p_{21b}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{22b}는, 단결합 또는 p_{22b}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{23b}는, 단결합 또는 p_{23b}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{24b}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. R^{21b} 및 R^{22b}는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. p_{21b}~p_{23b}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{21b}가 단결합을 나타내는 경우, p_{21b}는 1을 나타내고, L^{22b}가 단결합을 나타내는 경우, p_{22b}는 1을 나타내며, L^{23b}가 단결합을 나타내는 경우, p_{23b}는 1을 나타낸다. n_{21b}는, 1 이상의 정수를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0263] X^{21b}, X^{22b}, L^{21b}~L^{23b}, R^{21b}~R^{23b}, p_{21b}~p_{23b} 및 n_{21b}는, 각각 상기 식 (2) 중의 X^{21}, X^{22}, L^{21}~L^{23}, R^{21}~R^{23}, p_{21}~p_{23} 및 n_{21}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0264] L^{24b}로서는, 상기 식 (2) 중의 L^{24}가 취할 수 있는 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0265] 식 (3b) 중, R^{32b}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{32b} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{31b}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L^{32b}는, 단결합 또는 p_{32b}+1가의 연결

기를 나타낸다. p_{32b}는, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{32b}가 단결합을 나타내는 경우, p_{32b}는 1을 나타낸다. Ar^{31b}는, 방향환기를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0266] R^{32b}, L^{32b}, p_{32b} 및 Ar^{31b}는, 각각 상기 식 (3) 중의 R^{32}, L^{32}, p_{32} 및 Ar^{31}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0267] L^{31b}로서는, 상기 식 (3) 중의 L^{31}이 취할 수 있는 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0268] 식 (4b) 중, X^{41b}는, 수소 원자, $-L^{41b}-(R^{41b})p_{41b}$ 또는 $-L^{4b}-*$를 나타낸다. X^{42b}는, 수소 원자, $-L^{42b}-(R^{42b})p_{42b}$ 또는 $-L^{4b}-*$를 나타낸다. X^{41b} 및 X^{42b} 중 어느 하나는, $-L^{4b}-*$를 나타낸다. L^{4b}는, 2가의 연결기를 나타낸다. R^{41b}~R^{43b}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{41b}~R^{43b} 중 적어도 하나는, Hammet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{41b}는, 단결합 또는 p_{41b}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{42b}는, 단결합 또는 p_{42b}+1가의 연결기를 나타낸다. L^{43b}는, 단결합 또는 p_{43b}+1가의 연결기를 나타낸다. R^{41b}과 R^{42b}는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. p_{41b}~p_{43b}는, 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{41b}가 단결합을 나타내는 경우, p_{41b}는 1을 나타내고, L^{42b}가 단결합을 나타내는 경우, p_{42b}는 1을 나타내며, L^{43b}가 단결합을 나타내는 경우, p_{43b}는 1을 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0269] X^{41b}, X^{42b}, L^{41b}~L^{43b}, R^{41b}~R^{43b} 및 p_{41b}~p_{43b}는, 각각 상기 식 (4) 중의 X^{41}, X^{42}, L^{41}~L^{43}, R^{41}~R^{43} 및 p_{41}~p_{43}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0270] L^{4b}로서는, 상기 식 (4) 중의 L^{41} 및 L^{42}가 취할 수 있는 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0271] 식 (5b) 중, R^{52b}는, 각각 독립적으로, 치환기를 나타낸다. R^{52b} 중 적어도 하나는, Hbmmet칙에 있어서의 σp가 0 초과인 치환기를 나타낸다. L^{51b}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L^{52b}는, 단결합 또는 p_{52b}+1가의 연결기를 나타낸다. p_{52b}는, 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, L^{52b}가 단결합을 나타내는 경우, p_{52b}는 1을 나타낸다. Y^{51b}는, -CO-N-CO-를 포함하는 환을 나타낸다. n_{5b}는, 1 또는 2의 정수를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

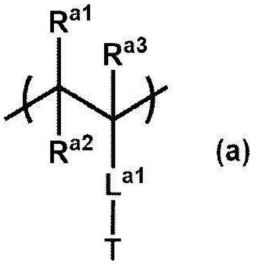
[0272] R^{52b}, L^{52b}, p_{52b} 및 Y^{51b}는, 각각 상기 식 (5) 중의 R^{52}, L^{52}, p_{52} 및 Y^{51}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0273] L^{51b}로서는, 상기 식 (5) 중의 L^{51}이 취할 수 있는 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0274] L^{51b}가 복수 존재하는 경우, L^{51b}끼리는, 동일 또는 상이해도 된다.

[0275] 반복 단위 a로서는, 식 (a)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0276] [화학식 14]

[0277] 

(a)

[0278] 식 (a) 중, R^{a1}~R^{a3}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. L^{a1}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. T는, 특정기 A를 나타낸다.

[0279] R^{a1}~R^{a3}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0280] R^{a1}~R^{a3}으로서는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기가 바람직하고, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기가 보다 바람직하며, 수소 원자 또는 메틸기가 더 바람직하다.

[0281] L^{a1}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0282] 상기 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^N-$, 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기 및 아릴렌기 등) 및 그들을 조합한 기를 들 수 있다. R^N은, 치환기를 나타낸다. 상기 탄화 수소기는, 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 치환기로서 할로젠 원자(불소 원자가 바람직하다)를 갖는 것이 바람직하다.

[0283] 상기 알킬렌기는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다.

[0284] 상기 알킬렌기의 탄소수는, 1~4가 바람직하다.

[0285] 상기 사이클로알킬렌기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.

[0286] 상기 사이클로알킬렌기의 탄소수는, 3~15가 바람직하다.

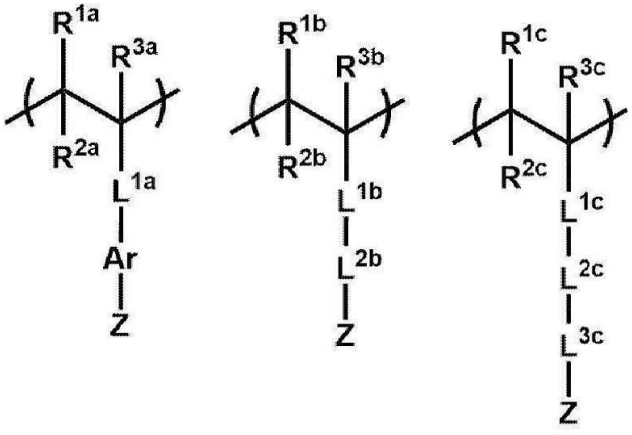
[0287] 상기 사이클로알킬렌기의 환 구조를 구성하는 $-CH_2-$의 1개 이상(예를 들면, 1 또는 2개)은, 헤테로 원자(예를 들면, -O- 및 -S- 등), $-SO_2-$, $-SO_3-$, 알콕시카보닐기 또는 카보닐기로 치환되어 있어도 된다.

[0288] T는, 특정기 A를 나타낸다.

[0289] 특정기 A는, 특정 화합물로부터 수소 원자를 1개 제거하여 형성되는 잔기이다. 특정기 A로서는, 예를 들면, 상기 특정기 중 1가의 기를 들 수 있다.

[0290] 반복 단위 a로서는, 식 (aa)~(ac) 중 어느 하나로 나타나는 반복 단위가 보다 바람직하다.

[0291] [화학식 15]



[0292] (aa) (ab) (ac)

[0293] 식 (aa) 중, R^{1a}~R^{3a}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. L^{1a}는, 단결합, 알킬렌기, -COO-, 방향환기 또는 그들을 조합한 기를 나타낸다. Ar은, 방향환기를 나타낸다. Z는, 식 (Z1a)~(Z4a) 중 어느 하나로 나타나는 기 또는 식 (Z1b)~(Z4b) 중 어느 하나로 나타나는 기를 나타낸다.

[0294] R^{1a}~R^{3a}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0295] R^{1a}~R^{3a}로서는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기가 바람직하고, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기가 보다 바람직하며, 수소 원자 또는 메틸기가 더 바람직하다.

[0296] L^{1a}는, 단결합, 알킬렌기, -COO-, 방향환기 또는 그들을 조합한 기를 나타낸다.

[0297] 상기 알킬렌기는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다.

[0298] 상기 알킬렌기의 탄소수는, 1~4가 바람직하다.

[0299] 상기 방향환기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.

[0300] 상기 방향환기의 환원 원자수는, 5~15가 바람직하다. 상기 방향환기는, 환원 원자로서 1개 이상(예를 들면, 1~5)의 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 황 원자 및/또는 질소 원자 등)를 갖고 있어도 된다. 상기 방향환기로서는, 벤젠환기가 바람직하다.

[0301] 상기 조합한 기로서는, 예를 들면, -COO-알킬렌기 및 -COO-방향환기-를 들 수 있다.

[0302] 상기 알킬렌기 및 상기 방향환기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0303] 상기 치환기로서는, 식 (1) 중의 R^{11}~R^{13}이 취할 수 있는 치환기를 들 수 있다.

[0304] L^{1a}로서는, 단결합 또는 알킬렌기가 바람직하고, 단결합이 보다 바람직하다.

[0305] Ar은, 방향환기를 나타낸다.

[0306] 상기 방향환기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.

[0307] 상기 방향환기의 환원 원자수는, 5~15가 바람직하다.

[0308] 상기 방향환기의 환원 원자로서는, 1개 이상(예를 들면, 1~5)의 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 황 원자 및 질소 원자 등)를 갖고 있어도 된다.

[0309] 상기 방향환기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

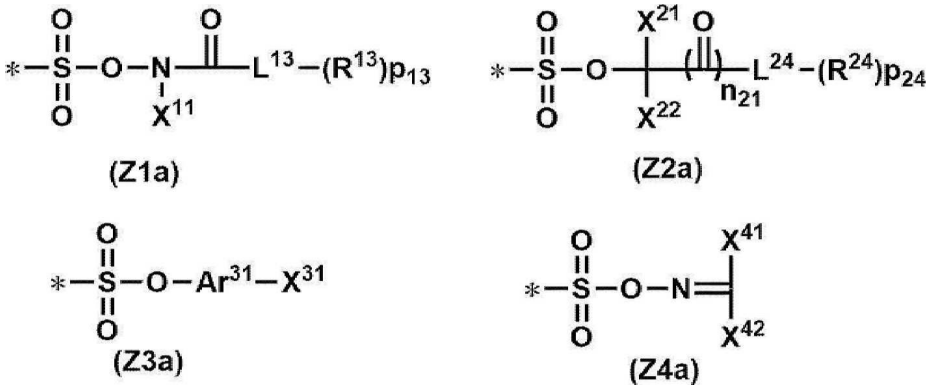
[0310] 상기 치환기로서는, 식 (1) 중의 R^{11}~R^{13}이 취할 수 있는 치환기를 들 수 있다.

[0311] 상기 방향환기로서는, 페닐렌기 및 나프틸렌기 등의 아릴렌기가 바람직하고, 페닐렌기가 보다 바람직하다.

[0312] Z는, 식 (Z1a)~(Z4a) 중 어느 하나로 나타나는 기 또는 식 (Z1b)~(Z4b) 중 어느 하나로 나타나는 기를 나타낸다.

[0313] Z로서는, 식 (Z1a)~(Z4a) 중 어느 하나로 나타나는 기가 바람직하고, 식 (Z1a)~(Z3a) 중 어느 하나로 나타나는 기가 보다 바람직하며, 식 (Z2a)로 나타나는 기가 더 바람직하다.

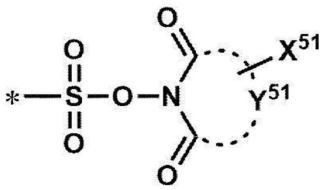
[0314] [화학식 16]

[0315] 

[0316] 식 (Z1a)~(Z4a) 중의 각 표기는, 각각 상기 식 (1)~(4)의 각 표기와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0317] 식 (Z1a)로 나타나는 기로서는, 식 (Z5a)로 나타나는 기가 바람직하다.

[0318] [화학식 17]

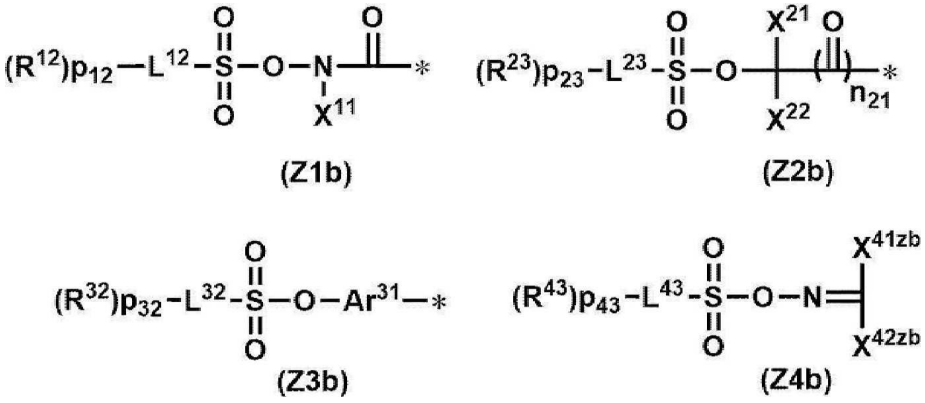


(Z5a)

[0319]

[0320] 식 (Z5a) 중의 각 표기는, 각각 상기 식 (5)의 각 표기와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0321] [화학식 18]



(Z1b) (Z2b) (Z3b) (Z4b)

[0322]

[0323] 식 (Z1b)~(Z4b) 중의 각 표기는, 하기의 표기 이외에, 각각 상기 식 (1)~(4)의 각 표기와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0324] 식 (Z4b) 중, X^{41zb}는, 수소 원자, $-L^{41}-(R^{41})p_{41}$ 또는 -*를 나타낸다. X^{42zb}는, 수소 원자, $-L^{42}-(R^{42})p_{42}$ 또는 -*를 나타낸다. X^{41zb} 및 X^{42zb} 중 어느 하나는, -*를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0325] L^{41}, R^{41}, p_{41}, L^{42}, R^{42} 및 p_{42}는, 상술과 같다.

[0326] 식 (ab) 중, R^{1b}~R^{3b}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. L^{1b}는, 단결합, 알킬렌기, -COO- 또는 그들을 조합한 기를 나타낸다. L^{2b}는, 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다. Z는, 식 (Z1a)~(Z4a) 중 어느 하나로 나타나는 기 또는 식 (Z1b)~(Z4b) 중 어느 하나로 나타나는 기를 나타낸다.

[0327] R^{1b}~R^{3b}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0328] R^{1b}~R^{3b}로서는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기가 바람직하고, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기가 보다 바람직하며, 수소 원자 또는 메틸기가 더 바람직하다.

[0329] L^{1b}는, 단결합, 알킬렌기, -COO- 또는 그들을 조합한 기를 나타낸다.

[0330] 상기 알킬렌기는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다.

[0331] 상기 알킬렌기의 탄소수는, 1~4가 바람직하다.

[0332] 상기 조합한 기로서는, 예를 들면, -COO-알킬렌기를 들 수 있다.

[0333] 상기 알킬렌기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0334] 상기 치환기로서는, 식 (1) 중의 R^{11}~R^{13}이 취할 수 있는 치환기를 들 수 있다.

[0335] L^{1b}로서는, 단결합 또는 알킬렌기가 바람직하고, 단결합이 보다 바람직하다.

[0336] L^{2b}는, 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

[0337] 상기 알킬렌기로서는, 식 (a) 중의 L^{a1}이 취할 수 있는 알킬렌기를 들 수 있다.

[0338] L^{2b}로서는, 알킬렌기가 바람직하다.

[0339] Z는, 식 (Z1a)~(Z4a) 중 어느 하나로 나타나는 기 또는 식 (Z1b)~(Z4b) 중 어느 하나로 나타나는 기를 나타낸다.

[0340] Z는, 상기 식 (aa) 중의 Z와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0341] 식 (ac) 중, R^{1c}~R^{3c}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. L^{1c}는, 단결합, 알킬렌기, -COO-, 방향환기 또는 그들을 조합한 기를 나타낸다. L^{2c}는, 사이클로알킬렌기를 나타낸다. L^{3c}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. Z는, 식 (Z1a)~(Z4a) 중 어느 하나로 나타나는 기 또는 식 (Z1b)~(Z4b) 중 어느 하나로 나타나는 기를 나타낸다.

[0342] R^{1c}~R^{3c}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0343] R^{1c}~R^{3c}로서는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기가 바람직하고, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기가 보다 바람직하며, 수소 원자 또는 메틸기가 더 바람직하다.

[0344] L^{1c}는, 단결합, 알킬렌기, -COO-, 방향환기 또는 그들을 조합한 기를 나타낸다.

[0345] L^{1c}로서는, 식 (a) 중의 L^{a1}을 들 수 있다.

[0346] L^{1c}로서는, 단결합, 알킬렌기, -COO- 또는 그들을 조합한 기가 바람직하고, -COO-가 보다 바람직하다.

[0347] L^{2c}는, 사이클로알킬렌기를 나타낸다.

[0348] 상기 사이클로알킬렌기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.

[0349] 상기 사이클로알킬렌기의 탄소수는, 3~15가 바람직하다.

[0350] 상기 사이클로알킬렌기의 환 구조를 구성하는 $-CH_2-$의 1개 이상(예를 들면, 1 또는 2개)은, 헤테로 원자(예를 들면, -O- 및 -S- 등), $-SO_2-$, $-SO_3-$, 알콕시카보닐기 또는 카보닐기로 치환되어 있어도 된다.

[0351] 상기 사이클로알킬렌기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0352] 상기 치환기로서는, 식 (1) 중의 R^{11}~R^{13}이 취할 수 있는 치환기를 들 수 있다.

[0353] L^{3c}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0354] 상기 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^N-$, 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기 및 아릴렌기 등) 및 그들을 조합한 기를 들 수 있다. R^N은, 치환기(예를 들면, 상기 R^{11}~R^{13}이 취할 수 있는 치환기)를 나타낸다. 상기 탄화 수소기는, 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 치환기로서 할로젠 원자(불소 원자가 바람직하다)를 갖는 것이 바람직하다.

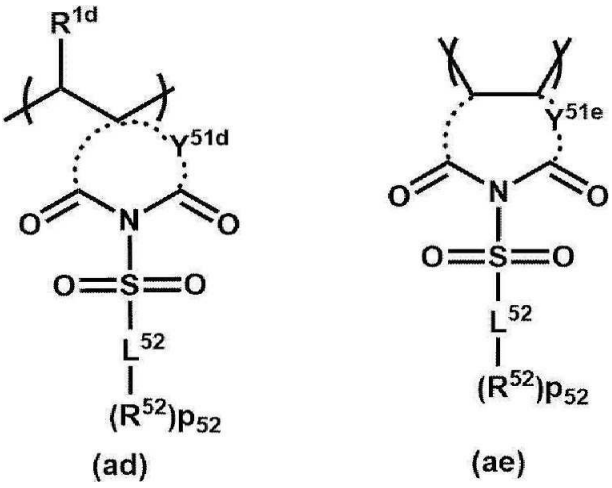
[0355] L^{3c}로서는, 불소 원자를 갖고 있어도 되는 알킬렌기 또는 불소 원자를 갖고 있어도 되는 알콕시카보닐기가 바람직하다.

[0356] Z는, 식 (Z1a)~(Z4a) 중 어느 하나로 나타나는 기 또는 식 (Z1b)~(Z4b) 중 어느 하나로 나타나는 기를 나타낸다.

[0357] Z는, 상기 식 (aa) 중의 Z와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0358] 반복 단위 a로서는, 식 (ad)로 나타나는 반복 단위 또는 식 (ae)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0359] [화학식 19]

[0360] 

[0361] 식 (ad)로 나타나는 반복 단위 및 식 (ae)로 나타나는 반복 단위의 각 표기는, 하기의 표기 이외에, 각각 상기 식 (5)의 각 표기와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0362] 식 (ad) 중, R^{1b}는, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. Y^{51d}는, -CO-N-CO- 및 1개의 탄소 원자를 포함하는 환을 나타낸다.

[0363] R^{1d}로서는, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기가 바람직하고, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기가 보다 바람직하며, 수소 원자 또는 메틸기가 더 바람직하다.

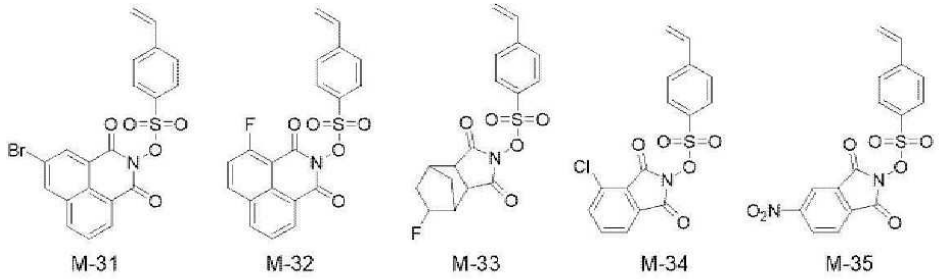
[0364] Y^{51d}로서는, 상기 식 (5) 중의 Y^{51} 중, 1개의 탄소 원자를 더 포함하는 환을 들 수 있다. Y^{51d}에 포함되는 탄소 원자는, 1개이면 특별히 제한되지 않고, 2개 이상이어도 된다.

[0365] 식 (ae) 중, Y^{51e}는, -CO-N-CO- 및 2개의 탄소 원자를 포함하는 환을 나타낸다.

[0366] Y^{51e}로서는, 상기 식 (5) 중의 Y^{51} 중, 2개의 탄소 원자를 더 포함하는 환을 들 수 있다. Y^{51e}에 포함되는 탄소 원자는, 2개이면 특별히 제한되지 않고, 3개 이상이어도 된다.

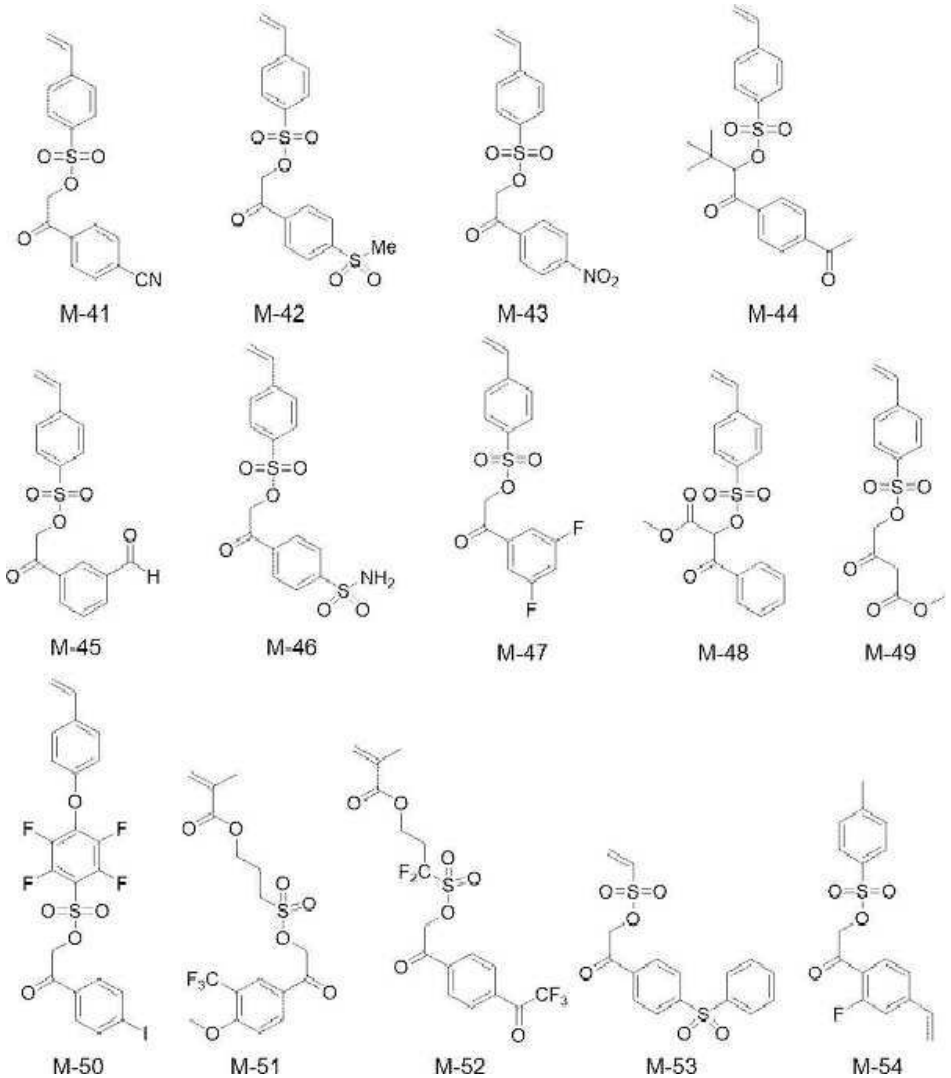
[0367] 반복 단위 a로서는, 예를 들면, 하기의 모노머에서 유래하는 반복 단위를 들 수 있다.

[0368] [화학식 20]



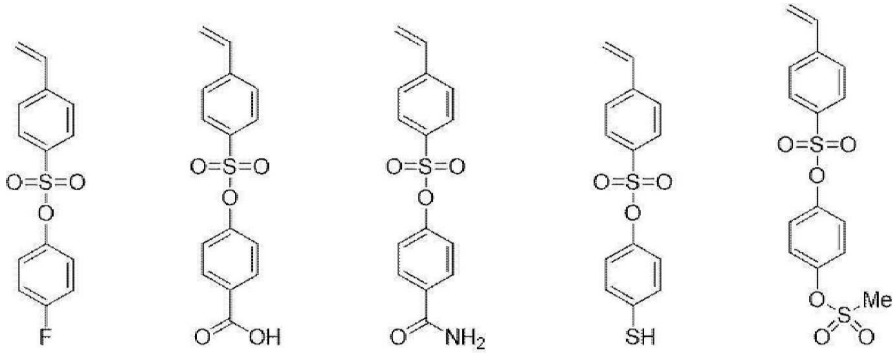
[0369]

[0370] [화학식 21]



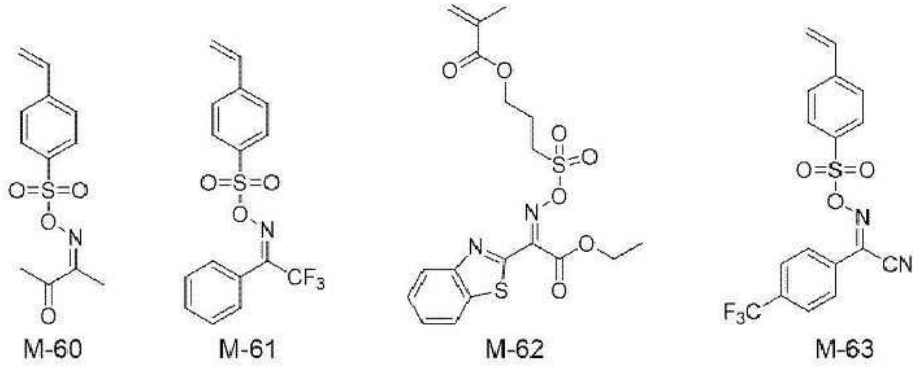
[0371]

[0372] [화학식 22]

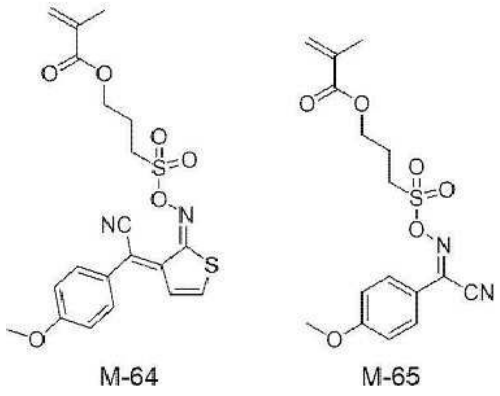


[0373] M-55 M-56 M-57 M-58 M-59

[0374] [화학식 23]



[0375] M-60 M-61 M-62 M-63



M-64 M-65

[0376] 반복 단위 a의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하고, 40몰% 이상이 특히 바람직하다. 상한으로서는, 전체 반복 단위에 대하여, 100몰% 미만이 바람직하고, 90몰% 이하가 보다 바람직하며, 70몰% 이하가 더 바람직하다.

[0377] 또한, 레지스트 조성물이, 상기 요건 B만을 충족시키는 경우, 반복 단위 a의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 10몰% 이상이며, 30몰% 이상이 바람직하고, 40몰% 이상이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 전체 반복 단위에 대하여, 100몰% 미만이 바람직하고, 90몰% 이하가 보다 바람직하며, 70몰% 이하가 더 바람직하다.

[0378] 수지 A가 2종 이상 존재하는 경우, 반복 단위 a의 함유량이 전체 반복 단위에 대하여 40몰% 이상의 수지 A를 1종 이상 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우, 반복 단위 a의 함유량이 전체 반복 단위에 대하여 40몰% 이상의 수지 A를, 수지 A의 합계 함유량에 대하여, 30~100질량% 포함하는 것이 바람직하고, 60~100질량% 포함하는 것이 보다 바람직하며, 80~100질량% 포함하는 것이 더 바람직하다.

[0379] <산기를 갖는 반복 단위>

[0380] 수지 A는, 산기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0381] 산기를 갖는 반복 단위는, 상술한 반복 단위와 상이한 것이 바람직하다.

[0382] 산기의 산해리 상수(pKa)로서는, 13 이하가 바람직하고, 3~13이 보다 바람직하며, 5~10이 더 바람직하다.

[0383] 수지 A가 pKa 13 이하의 산기를 갖는 경우, 수지 A 중에 있어서의 산기의 함유량으로서는, 0.2~6.0mmol/g인 경우가 많으며, 0.8~6.0mmol/g이 바람직하고, 1.2~5.0mmol/g이 보다 바람직하며, 1.6~4.0mmol/g이 더 바람직하다. 산기의 함유량이 상기 범위 내인 경우, 현상이 양호하게 진행되어 형성되는 패턴 형상이 우수하고, 해상성도 우수하다.

[0384] 산기로서는, 카복시기, 수산기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올기), 설폰산기, 설폰아마이드기 또는 아이소프로판올기가 바람직하다.

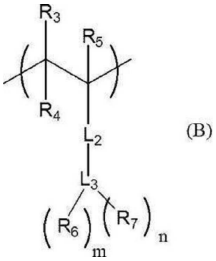
[0385] 헥사플루오로아이소프로판올기 중의 불소 원자의 1개 이상(바람직하게는 1~2개)이, 불소 원자 이외의 기(예를 들면, 알콕시카보닐기 등)로 치환되어 있어도 된다.

[0386] 산기로서는, 상기와 같이 형성된 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$도 바람직하다. 또, 불소 원자의 하나 이상이 불소 원자 이외의 기로 치환되어, $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$를 포함하는 환을 형성하고 있어도 된다.

[0387] 산기를 갖는 반복 단위는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 된다.

[0388] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (B)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0389] [화학식 24]

[0390] 

(B)

[0391] R_3은, 수소 원자, 또는, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0392] 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 유기기로서는, $-L_4-R_8$로 나타나는 기가 바람직하다.

[0393] L_4는, 단결합 또는 -COO-를 나타낸다. R_8은, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기 또는 이들을 조합한 기를 나타낸다.

[0394] R_4 및 R_5는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.

[0395] L_2는, 단결합, -COO- 또는 -CO -, -O- 및 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다. 또, $-CH_2-$가 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다.)를 조합하여 이루어지는 2가의 기를 나타낸다.

[0396] L_3은, (n+m+1)가의 방향환기 또는 (n+m+1)가의 지환기를 나타낸다.

[0397] 방향환기로서는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다. 예를 들면, 벤젠환기 및 나프탈렌환기를 들 수 있다.

[0398] 지환기로서는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다. 예를 들면, 사이클로알킬환기, 노보넨환기 및 아다만테인환기를 들 수 있다.

[0399] R_6은, 수산기 또는 불소화 알코올기를 나타낸다.

[0400] 불소화 알코올기로서는, 식 (3L)로 나타나는 1가의 기가 바람직하다.

[0401] $*-L_{6X}-R_{6X}$ (3L)

[0402] L_{6X}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^A-$

(R^A는, 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타낸다.), 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다) 및 이들 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 또, 상기 알킬렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자) 및 수산기를 들 수 있다. R_{6X}는, 헥사플루오로아이소프로판올기를 나타낸다. 또한, R_6이 수산기인 경우, L_3은 (n+m+1)가의 방향환기인 것도 바람직하다.

[0403] R_7은, 할로젠 원자를 나타낸다.

[0404] 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자를 들 수 있다.

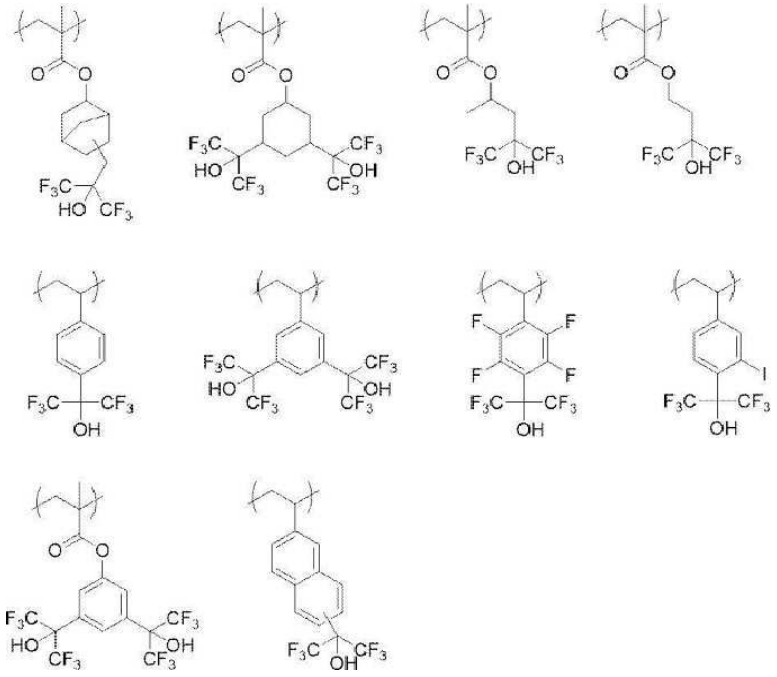
[0405] m은, 1 이상의 정수를 나타낸다. m으로서는, 1~3의 정수가 바람직하고, 1~2의 정수가 보다 바람직하다.

[0406] n은, 0 또는 1 이상의 정수를 나타낸다. n으로서는, 1~4의 정수가 바람직하다.

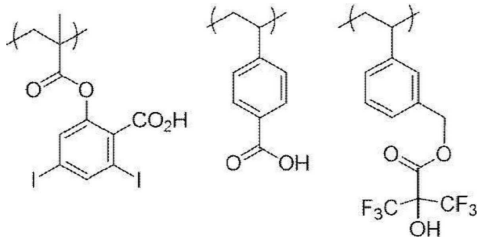
[0407] (n+m+1)로서는, 1~5의 정수가 바람직하다.

[0408] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기의 반복 단위를 들 수 있다.

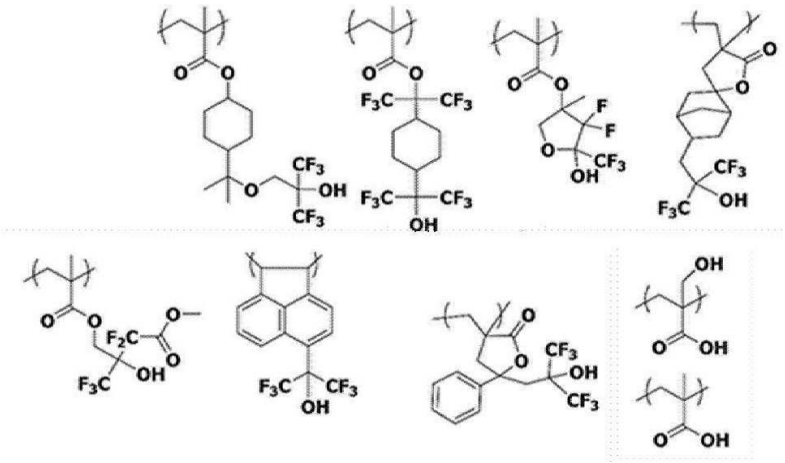
[0409] [화학식 25]

[0410] 

[0411] [화학식 26]

[0412] 

[0413] [화학식 27]



[0414]

[0415] 산기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 5몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 70몰% 이하가 바람직하고, 65몰% 이하가 보다 바람직하며, 60몰% 이하가 더 바람직하다.

[0416] <산분해성기>

[0417] 수지 A는, 산분해성기를 갖는 것이 바람직하다.

[0418] 산분해성기는, 상기 특정기를 포함하지 않는다. 또, 산분해성기는, 그 일부분으로서 특정기를 갖는 경우도 없다. 즉, 반복 단위 b는, 반복 단위 a를 포함하지 않는다.

[0419] "산분해성기"란, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기를 의미한다. 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호된 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0420] 산분해성기에 관해서는, 후술한다.

[0421] 본 발명의 레지스트 조성물에 있어서, 전형적으로는, 현상액으로서 알칼리 현상액을 채용한 경우에는, 포지티브형 패턴이 적합하게 형성되고, 현상액으로서 유기계 현상액을 채용한 경우에는, 네거티브형 패턴이 적합하게 형성된다.

[0422] 이하, 산분해성기를 갖는 수지 A를 산분해성 수지라고도 한다.

[0423] 극성기로서는, 알칼리 가용성기가 바람직하다.

[0424] 알칼리 가용성기로서는, 예를 들면, 카복시기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기, 설폰산기, 인산기, 설폰아마이드기, 설폰일이미드기, (알킬설폰일)(알킬카보닐)메틸렌기, (알킬설폰일)(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬카보닐)메틸렌기, 비스(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬설폰일)메틸렌기, 비스(알킬설폰일)이미드기, 트리스(알킬카보닐)메틸렌기 및 트리스(알킬설폰일)메틸렌기 등의 산성기, 및, 알코올성 수산기를 들 수 있다.

[0425] 상술한 바와 같이, 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호된 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0426] 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로서는, 예를 들면, 식 (Y1)~(Y4)로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0427] 식 (Y1): $-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0428] 식 (Y2): $-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0429] 식 (Y3): $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

[0430] 식 (Y4): -C(Rn)(H)(Ar)

[0431] 식 (Y1) 및 식 (Y2) 중, Rx_1~Rx_3은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상, 바람직하게는 탄소수 1~6), 사이클로알킬기(단환 혹은 다환, 바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상, 바람직하

게는 탄소수 2~6), 아릴기(단환 혹은 다환, 바람직하게는 탄소수 6~15) 또는 헤테로아릴기(단환 혹은 다환, 바람직하게는 환원 원자수 5~15)를 나타낸다.

[0432] Rx_1~Rx_3 중 2개가, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 상기 환은, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다. 단환 및 다환으로서는, 예를 들면, 사이클로알케인환을 들 수 있다. 상기 사이클로알케인환으로서는, 사이클로펜테인환 및 사이클로헥세인환 등의 단환의 사이클로알케인환, 또는, 노보네인환, 테트라사이클로데케인환, 테트라사이클로도데케인환 및 아다만테인환 등의 다환의 사이클로알케인환이 바람직하다. 상기 사이클로알케인환은, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 1개 이상(예를 들면, 1~3개)이, 헤테로 원자(-O- 또는 -S- 등), $-SO_2-$, $-SO_3-$, -COO-, 카보닐기 또는 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다. 또, 상기 사이클로알케인환은, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 1개 이상(예를 들면 1~2개)이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.

[0433] 식 (Y1) 중에서, Rx_1~Rx_3 중 2개가 서로 결합하여, 사이클로알케인환을 형성하고, 또한, 상기 사이클로알케인환이 식 (Y1) 중의 C(탄소) 원자에 대한 α탄소와 γ탄소로 바이닐렌기를 형성하고 있는 경우, Rx_1~Rx_3 중 남는 1개는 수소 원자여도 된다.

[0434] 식 (Y3) 중, R_{36}~R_{38}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. 상기 유기기로서는, 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상, 바람직하게는 탄소수 1~6), 사이클로알킬기(단환 혹은 다환, 바람직하게는 탄소수 3~15), 아릴기(단환 혹은 다환, 바람직하게는 탄소수 6~15), 아랄킬기(바람직하게는 탄소수 7~18) 또는 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상, 바람직하게는 탄소수 2~6)가 바람직하다.

[0435] R_{37}과 R_{38}은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 상기 형성되는 환으로서는, 예를 들면, Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성할 수 있는 단환 또는 다환과 동일한 환을 들 수 있다.

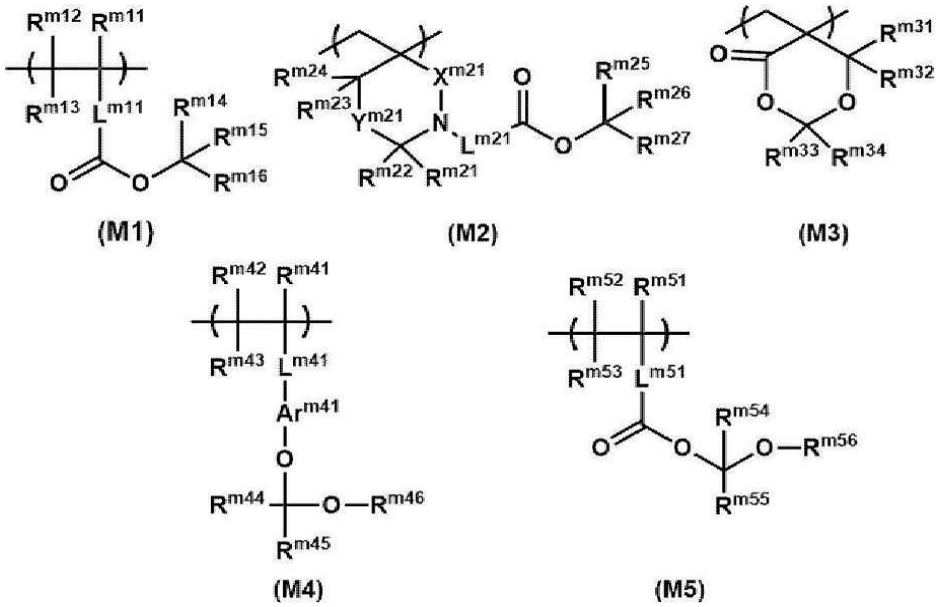
[0436] 식 (Y4) 중, Ar은, 방향환기를 나타낸다. Rn은, 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상, 바람직하게는 탄소수 1~6), 사이클로알킬기(단환 혹은 다환, 바람직하게는 탄소수 3~15) 또는 아릴기(단환 혹은 다환, 바람직하게는 탄소수 6~15)를 나타낸다. Rn과 Ar은 서로 결합하여 비방향환을 형성하고 있어도 된다. Rn으로서는, 아릴기(단환 혹은 다환, 바람직하게는 탄소수 6~15)가 바람직하다.

[0437] (산분해성기를 갖는 반복 단위)

[0438] 수지 A는, 산분해성기를 갖는 반복 단위(이하, "반복 단위 b"라고도 한다.)를 갖는 것이 바람직하다.

[0439] 반복 단위 b는, 식 (M1)~(M5) 중 어느 하나로 나타나는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하고, 감도가 보다 우수한 점에서, 식 (M4)로 나타나는 반복 단위 및 식 (M5)로 나타나는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0440] [화학식 28]

[0441] 

[0442] 식 (M1) 중, R^{m11}~R^{m13}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다. L^{m11}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. R^{m14}~R^{m16}은, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m14}~R^{m16} 중 적어도 2개가, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0443] R^{m11}~R^{m13}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다.

[0444] 상기 알킬기는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 상기 알킬기의 탄소수는, 1~6이 바람직하다.

[0445] 상기 사이클로알킬기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다. 상기 사이클로알킬기의 탄소수는, 3~15가 바람직하다.

[0446] 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자를 들 수 있다.

[0447] 상기 알콕시카보닐기의 탄소수는, 1~10이 바람직하다. 상기 알콕시카보닐기에 있어서의 알킬기 부분으로서는, 예를 들면, 상기 알킬기와 동일한 기를 들 수 있다.

[0448] R^{m11}로서는, 수소 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하며, 메틸기가 더 바람직하다.

[0449] R^{m12} 및 R^{m13}으로서는, 수소 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0450] L^{m11}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0451] 상기 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^N-$(R^N은, 치환기를 나타낸다.), 탄화수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기 및 아릴렌기 등) 및 그들을 조합한 기를 들 수 있다. 상기 탄화 수소기는, 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 치환기로서 할로젠 원자를 갖는 것이 바람직하다.

[0452] L^{m11}로서는, 단결합 또는 알킬렌기가 바람직하다.

[0453] R^{m14}~R^{m16}은, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다.

[0454] 상기 알킬기는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 상기 알킬기의 탄소수는, 1~6이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

[0455] 상기 사이클로알킬기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다. 상기 사이클로알킬기의 탄소수는, 3~15가 바람직하다.

[0456] 상기 아릴기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다. 상기 아릴기의 탄소수는, 6~15가 바람직하다.

[0457] 상기 아랄킬기의 탄소수는 7~18이 바람직하다.

[0458] 상기 알켄일기는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 상기 알켄일기의 탄소수는 2~6이 바람직하다.

[0459] 상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기, 상기 아릴기, 상기 아랄킬기 및 상기 알켄일기는, 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 치환기로서 할로젠 원자(불소 원자가 바람직하다)를 갖는 것이 바람직하다.

[0460] R^{m14}~R^{m16}으로서는, 알킬기 또는 아릴기가 바람직하고, 알킬기가 바람직하다.

[0461] 식 (M2) 중, R^{m21}~R^{m24}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. 단, R^{m21} 및 R^{m22} 중 적어도 일방은, 유기기를 나타낸다. X^{m21}은, -CO-, -SO- 또는 $-SO_2-$를 나타낸다. Y^{m21}은, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$ 또는 $-NR^{34}-$를 나타낸다. R^{34}는, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. L^{m21}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. R^{m25}~R^{m27}은, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m25}~R^{m27} 중 적어도 2개가, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0462] R^{m21}~R^{m24}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. 단, R^{m21} 및 R^{m22} 중 적어도 일방은, 유기기를

나타낸다.

[0463] 상기 유기기로서는, 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상, 바람직하게는 탄소수 1~6), 사이클로알킬기(단환 혹은 다환, 바람직하게는 탄소수 3~15), 아릴기(단환 혹은 다환, 바람직하게는 탄소수 6~15), 아랄킬기(바람직하게는 탄소수 7~18) 또는 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상, 바람직하게는 탄소수 2~6)가 바람직하다.

[0464] R^{m21} 및 R^{m22}로서는, 알킬기가 바람직하고, 불소 원자를 갖는 알킬기가 보다 바람직하다.

[0465] R^{m23} 및 R^{m24}로서는, 수소 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0466] X^{m21}은, -CO-, -SO- 또는 $-SO_2-$를 나타낸다. X^{m21}로서는, -CO-가 바람직하다.

[0467] Y^{m21}은, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$ 또는 $-NR^{34}-$를 나타낸다. Y^{m21}로서는, -O- 또는 -S-가 바람직하고, -O-가 보다 바람직하다.

[0468] R^{34}는, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. R^{34}로서는, 유기기가 바람직하다. 상기 유기기로서는, 예를 들면, 상기 식 (M2) 중의 R^{m21}~R^{m24}가 취할 수 있는 유기기를 들 수 있다.

[0469] L^{m21}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0470] 상기 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^N-$(R^N은, 치환기를 나타낸다), 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기 및 아릴렌기 등) 및 그들을 조합한 기를 들 수 있다. 상기 탄화 수소기는, 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 치환기로서 할로젠 원자를 갖는 것이 바람직하다.

[0471] L^{m21}로서는, 탄화 수소기가 바람직하고, 알킬렌기가 보다 바람직하다.

[0472] R^{m25}~R^{m27}은, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다.

[0473] 상기 알킬기는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 상기 알킬기의 탄소수는, 1~6이 바람직하다.

[0474] 상기 사이클로알킬기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다. 상기 사이클로알킬기의 탄소수는, 3~15가 바람직하다.

[0475] 상기 아릴기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다. 상기 아릴기의 탄소수는, 6~15가 바람직하다.

[0476] 상기 아랄킬기의 탄소수는 7~18이 바람직하다.

[0477] 상기 알켄일기는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 상기 알켄일기의 탄소수는 2~6이 바람직하다.

[0478] 상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기, 상기 아릴기, 상기 아랄킬기 및 상기 알켄일기는, 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 치환기로서 할로젠 원자(불소 원자가 바람직하다)를 갖는 것이 바람직하다.

[0479] R^{m25}~R^{m27}로서는, 알킬기 또는 아릴기가 바람직하다.

[0480] R^{m25}~R^{m27} 중 적어도 2개가, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0481] 식 (M3) 중, R^{m31} 및 R^{m32}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. R^{m33} 및 R^{m34}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m31}~R^{m34} 중 적어도 2개는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0482] 상기 유기기로서는, 예를 들면, 상기 식 (M2) 중의 R^{m21}~R^{m24}가 취할 수 있는 유기기를 들 수 있다.

[0483] R^{m31} 및 R^{m32}로서는, 수소 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0484] R^{m33} 및 R^{m34}로서는, 예를 들면, 상기 식 (M2) 중의 R^{m25}~R^{m27}이 취할 수 있는 기를 들 수 있고, 수소 원자 또는 알킬기가 바람직하다.

[0485] R^{m31}~R^{m34} 중 적어도 2개는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 그중에서도, R^{m31}과 R^{m32}와, 및, R^{m33}과 R^{m34}가, 서로 결합하여 환을 형성하는 것이 바람직하다.

[0486] 식 (M4) 중, R^{m41}~R^{m43}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기, 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다. L^{m41}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. Ar^{m41}은, 방향환기를 나타낸다. R^{m44}~R^{m46}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m44}~R^{m46} 중 적어도 2개가, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0487] R^{m41}~R^{m43}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다.

[0488] 상기 알킬기는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 상기 알킬기의 탄소수는, 1~6이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

[0489] 상기 사이클로알킬기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다. 상기 사이클로알킬기의 탄소수는, 3~15가 바람직하다.

[0490] 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자를 들 수 있다.

[0491] 상기 알콕시카보닐기의 탄소수는, 1~10이 바람직하다. 상기 알콕시카보닐기에 있어서의 알킬기 부분으로서는, 예를 들면, 상기 알킬기와 동일한 기를 들 수 있다.

[0492] R^{m41}~R^{m43}으로서는, 수소 원자 또는 알킬기(바람직하게는 메틸기)가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다.

[0493] L^{m41}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0494] L^{m41}로서는, 상기 식 (M1) 중의 L^{m11}이 취할 수 있는 기를 들 수 있고, 단결합이 바람직하다.

[0495] Ar^{m41}은, 방향환기를 나타낸다.

[0496] 상기 방향환기는, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.

[0497] 상기 방향환기의 환원 원자수는, 5~15가 바람직하다. 상기 방향환기는, 환원 원자로서 1개 이상(예를 들면 1~5)의 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 황 원자 및/또는 질소 원자 등)를 갖고 있어도 된다. 상기 방향환기로서는, 벤젠환기 또는 나프탈렌환기가 바람직하고, 벤젠환이 보다 바람직하다.

[0498] R^{m44}~R^{m46}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다.

[0499] R^{m44}~R^{m46}으로서는, 예를 들면, 상기 식 (M2) 중의 R^{m25}~R^{m27}이 취할 수 있는 기를 들 수 있다.

[0500] R^{m44}~R^{m46}으로서는, 수소 원자 또는 알킬기(바람직하게는 메틸기)가 바람직하다.

[0501] R^{m44}~R^{m46} 중 적어도 2개가, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 그중에서도, R^{m45}와 R^{m47}은, 서로 결합하여 환을 형성하는 것이 바람직하다. 또, Ar^{m41}은, R^{m43} 또는 R^{m44}와 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0502] 식 (M5) 중, R^{m51}~R^{m53}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다. L^{m51}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. R^{m54} 및 R^{m55}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m56}은, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^{m54}~R^{m56} 중 적어도 2개는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0503] R^{m51}~R^{m53}은, 각각 상기 식 (M4) 중의 R^{m41}~R^{m43}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0504] L^{m51}은, 상기 식 (M4) 중의 L^{m41}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0505] R^{m54}~R^{m56}은, 각각 상기 식 (M2) 중의 R^{m25}~R^{m27}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0506] R^{m54}~R^{m56} 중 적어도 2개는, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 그중에서도, R^{m55}와 R^{m56}이, 서로 결합하여 환을 형성하는 것이 바람직하다.

[0507] 반복 단위 b의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하며, 15몰% 이상이 더 바람직하다. 상한으로서는, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 80몰% 이하가 바람직하고, 70몰% 이하가 보다 바람직하며, 60몰% 이하가 더 바람직하다.

[0508] <락톤기를 갖는 반복 단위>

[0509] 수지 A는, 락톤기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

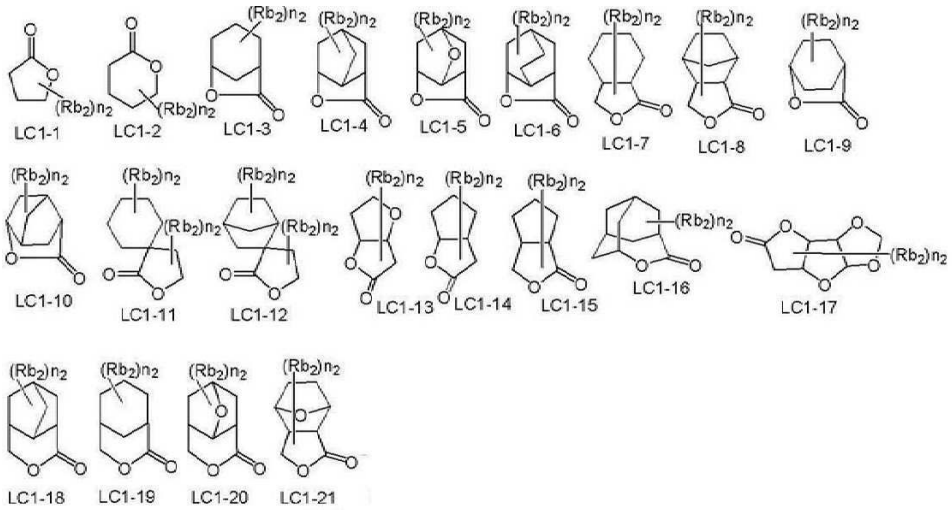
[0510] 락톤기를 갖는 반복 단위는, 상기 반복 단위에 해당해도 되고 해당하지 않아도 된다. 예를 들면, 락톤기를 갖는 반복 단위는, 락톤기를 갖고 있으면, 반복 단위 a에 해당해도 되고 해당하지 않아도 되며, 산분해성기를 갖는 반복 단위에 해당해도 되고 해당하지 않아도 된다.

[0511] 락톤기로서는, 락톤 구조 또는 설톤 구조를 갖고 있으면, 특별히 제한되지 않는다. 락톤 구조로서는, 5~7원환 락톤 구조가 바람직하고, 바이사이클로 구조 또는 스파이로 구조를 형성하는 형태에 의하여 5~7원환 락톤 구조에 다른 환 구조가 축환되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0512] 수지 A는, 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조의 수소 원자를 1개 이상(예를 들면 1~2개)을 제거하여 형성되는 락톤기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0513] 또, 락톤기가 주쇄에 직접 결합하고 있어도 된다. 예를 들면, 락톤기의 환원 원자가, 수지 A의 주쇄의 일부를 구성해도 된다.

[0514] [화학식 29]

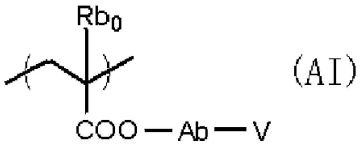
[0515] 

[0516] 상기 락톤 구조는, 치환기 (Rb_2)를 갖고 있어도 된다. 치환기 (Rb_2)로서는, 예를 들면, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 4~7의 사이클로알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알콕시카보닐기, 카복시기, 할로젠 원자, 수산기, 사이아노기, 산분해성기를 포함하는 기(산분해성기 자체여도 된다) 및 그들을 조합한 기를 들 수 있다. n_2는, 0~4의 정수를 나타낸다. n_2가 2 이상일 때, 복수 존재하는 Rb_2는, 동일 또는 상이해도 되고, 또, 복수 존재하는 Rb_2끼리가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0517] 상기 락톤 구조의 환원 원자 중의 -COO- 또는 O-에는 인접하지 않는 메틸렌기의 1 이상(예를 들면 1~2)이, -O- 또는 -S- 등의 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다.

[0518] 락톤기를 갖는 반복 단위로서는, 예를 들면, 식 (AI)로 나타나는 반복 단위를 들 수 있다.

[0519] [화학식 30]



(AI)

[0520]

[0521] 식 (AI) 중, Rb_0은, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0522] 상기 치환기로서는, 수산기 또는 할로젠 원자가 바람직하다.

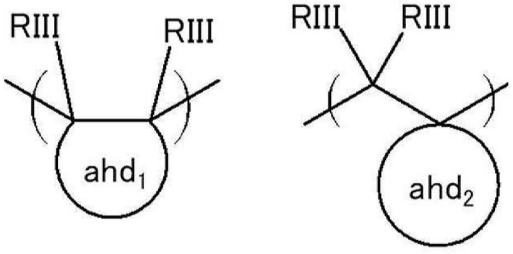
[0523] 상기 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있다. Rb_0으로서는, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0524] Ab는, 단결합, 알킬렌기, 단환 혹은 다환의 지환 탄화 수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, -COO-, 카보닐기, 카복시기 또는 이들을 조합한 기를 나타낸다. 그중에서도, 단결합 또는 $-Ab_1-COO-$로 나타나는 연결기가 바람직하다. Ab_1은, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬렌기, 또는, 단환 혹은 다환의 사이클로알킬렌기를 나타낸다. 그중에서도, 메틸렌기, 에틸렌기, 사이클로헥실렌기, 아다만틸렌기 또는 노보닐렌기가 바람직하다.

[0525] V는, 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 형성되는 기를 나타낸다.

[0526] 락톤기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (AII)로 나타나는 반복 단위 또는 (AIII)으로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0527] [화학식 31]



(AII) (AIII)

[0528]

[0529] 식 (AII) 및 (AIII) 중, RIII은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. RIII으로서는, 수소 원자가 바람직하다.

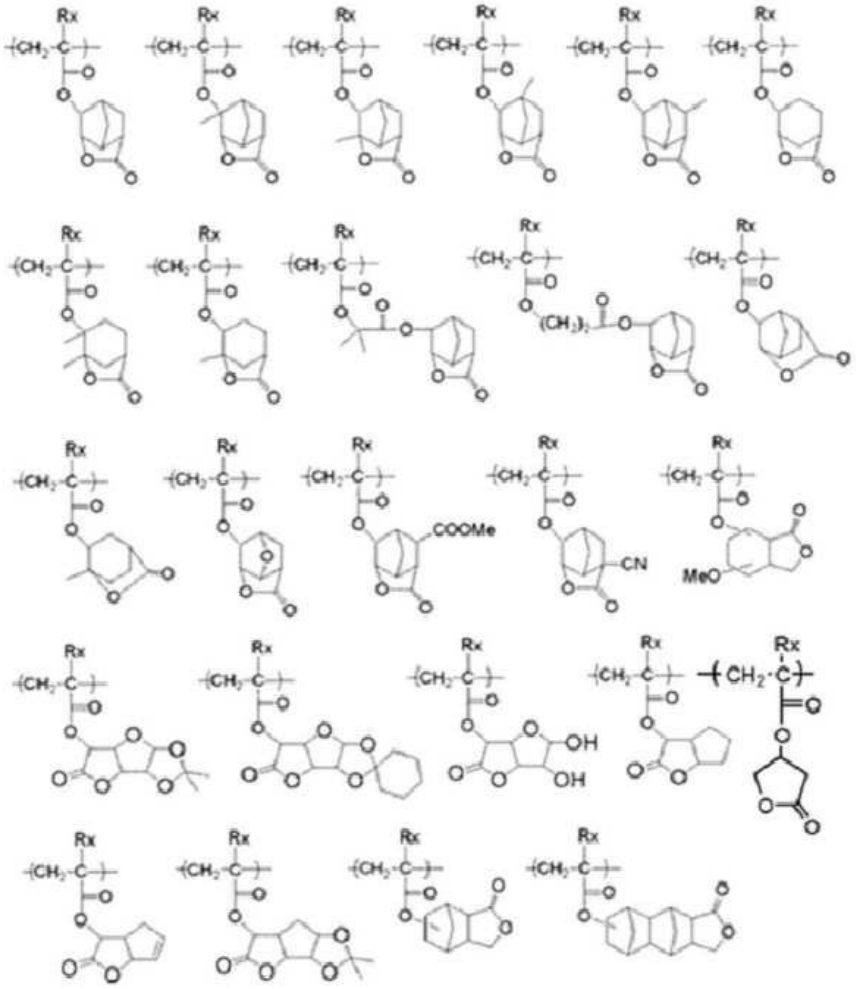
[0530] ahd_1은, 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조의 서로 인접하는 환원 원자로부터 수소 원자를 1개씩 제거하여 형성되는 기를 나타낸다.

[0531] ahd_2는, 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조의 환원 원자 중 하나로부터 수소 원자를 2개 제거하여 형성되는 기를 나타낸다.

[0532] 락톤기를 갖는 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기의 반복 단위를 들 수 있다.

[0533] [화학식 32]

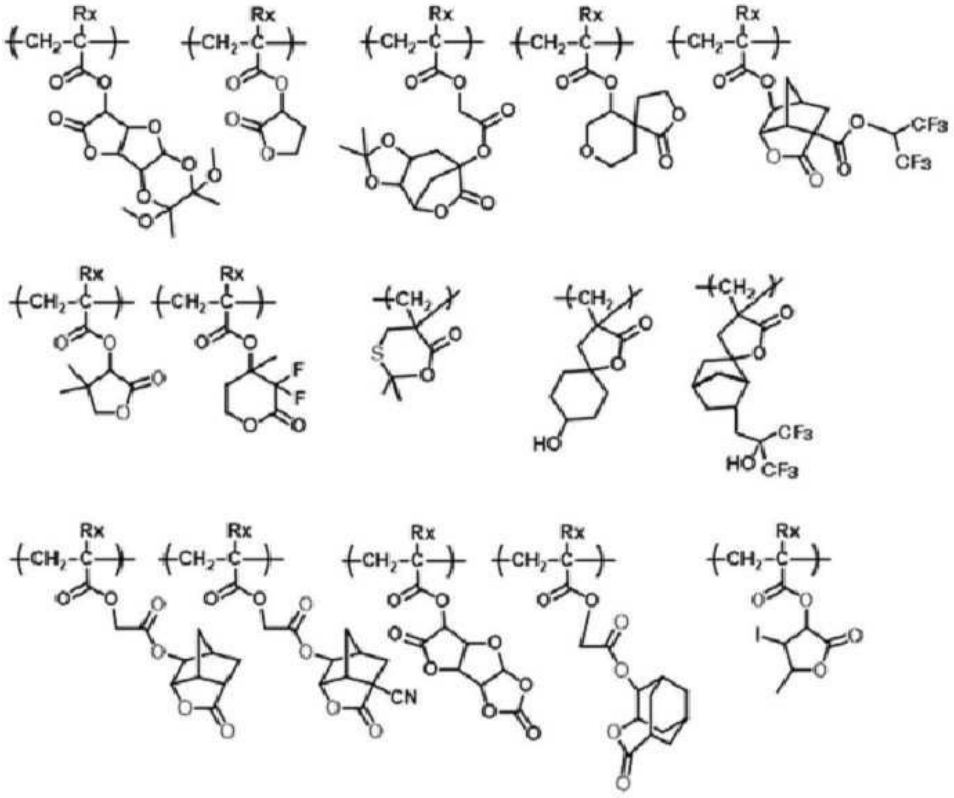
[0534] (식 중 Rx는 H, CH_3, CH_2OH, 또는 CF_3)



[0535]

[0536] [화학식 33]

[0537] (식 중 Rx는, H, CH_3, CH_2OH, 또는 CF_3)



[0538]

[0539] 락톤기를 갖는 반복 단위에, 광학 이성체가 존재하는 경우, 어느 광학 이성체를 이용해도 된다. 또, 1종의 광학 이성체를 단독으로 이용해도 되고, 복수의 광학 이성체를 혼합하여 이용해도 된다. 1종의 광학 이성체를 주로 이용하는 경우, 그 광학 순도(ee)는 90 이상이 바람직하고, 95 이상이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 100 이하가 바람직하다.

[0540] 락톤기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 5~99몰%가 바람직하고, 10~80몰%가 보다 바람직하며, 15~65몰%가 더 바람직하다.

[0541] 락톤기를 갖는 반복 단위 중, 반복 단위 a에 해당하는 락톤기를 갖는 반복 단위와 반복 단위 a에 해당하지 않는 락톤기를 갖는 반복 단위의 합계로 상기 적합 함유량을 충족시켜도 되고, 반복 단위 a에 해당하는 락톤기를 갖는 반복 단위가 단독으로 상기 적합 함유량을 충족시켜도 되며, 반복 단위 a에 해당하지 않는 락톤기를 갖는 반복 단위가 단독으로 상기 적합 함유량을 충족시켜도 된다.

[0542] <설톤기 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>

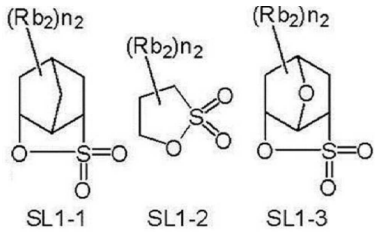
[0543] 수지 A는, 설톤기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0544] 설톤기로서는, 설톤 구조를 갖고 있으면 특별히 제한되지 않는다. 설톤 구조로서는, 5~7원환 설톤 구조가 바람직하고, 바이사이클로 구조 또는 스파이로 구조를 형성하는 형태에 의하여 5~7원환 설톤 구조에 다른 환 구조가 축환되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0545] 또, 설톤기가 주쇄에 직접 결합하고 있어도 된다. 예를 들면, 설톤기의 환원 원자가, 수지 A의 주쇄의 일부를 구성해도 된다.

[0546] 수지 A는, 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설톤 구조의 환원 원자로부터, 수소 원자를 1개 이상(예를 들면, 1~2) 제거하여 형성되는 설톤기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0547] [화학식 34]



[0548]

[0549] 상기 설톤 구조는, 치환기 (Rb_2)를 갖고 있어도 된다. 식 (SL1-1)~(SL1-3)에 있어서의 치환기 (Rb_2)에 대해서는, 상기 식 (LC1-1)~(LC1-21)로 나타나는 락톤 구조에 있어서의 치환기 (Rb_2)와 동일한 설명을 할 수 있다.

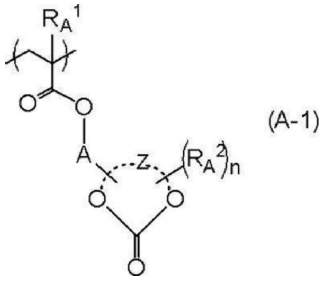
[0550] 상기 설톤 구조의 환원 원자 중의 -COO- 또는 -O-에는 인접하지 않는 메틸렌기의 1 이상(예를 들면 1~2)이, -O- 또는 -S- 등의 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다.

[0551] 설톤기를 갖는 반복 단위로서는, 예를 들면, 상기 식 (AI)로 나타나는 반복 단위에 있어서, V가 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설톤 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 형성되는 기로 치환된 반복 단위, 상기 식 (AII)로 나타나는 반복 단위에 있어서, ahd_1이 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설톤 구조의 서로 인접하는 환원 원자로부터 수소 원자를 1개씩 제거하여 형성되는 기로 치환된 반복 단위 및 상기 식 (AIII)으로 나타나는 반복 단위에 있어서, ahd_2가 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설톤 구조의 환원 원자의 하나로부터 수소 원자를 2개 제거하여 형성되는 기로 치환된 반복 단위를 들 수 있다.

[0552] 카보네이트기로서는, 환상 탄산 에스터기가 바람직하다.

[0553] 환상 탄산 에스터기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (A-1)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0554] [화학식 35]



(A-1)

[0555]

[0556] 식 (A-1) 중, R_A^1은, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 1가의 유기기(바람직하게는 메틸기)를 나타낸다. n은, 0 이상의 정수를 나타낸다. R_A^2는, 치환기를 나타낸다. n이 2 이상인 경우, 복수 존재하는 R_A^2는, 각각 동일 또는 상이해도 된다.

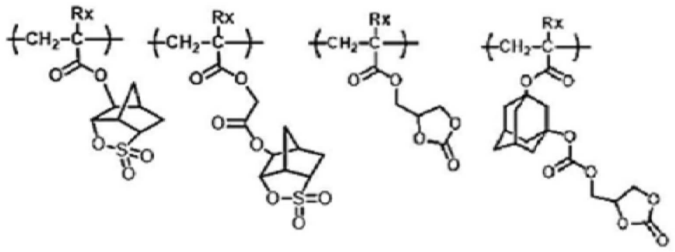
[0557] A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 상기 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환 탄화수소 구조를 갖는 2가의 연결기, -O-, -COO-, 카보닐기, 카복시기 또는 이들을 조합한 기가 바람직하다.

[0558] Z는, -O-CO-O-를 포함하는 환을 나타낸다. 상기 환은, 단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다.

[0559] 설톤기 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기의 반복 단위를 들 수 있다.

[0560] [화학식 36]

[0561] (식 중 Rx는, H, CH_3, CH_2OH, 또는 CF_3)



[0562]

[0563] 설톤기 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 85몰% 이하가 바람직하고, 80몰% 이하가 보다 바람직하며, 70몰% 이하가 더 바람직하고, 60몰% 이하가 특히 바람직하다.

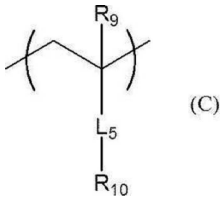
[0564] <불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위>

[0565] 수지 A는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0566] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위는, 상기 반복 단위와는 상이한 것이 바람직하다.

[0567] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위로서는, 식 (C)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0568] [화학식 37]



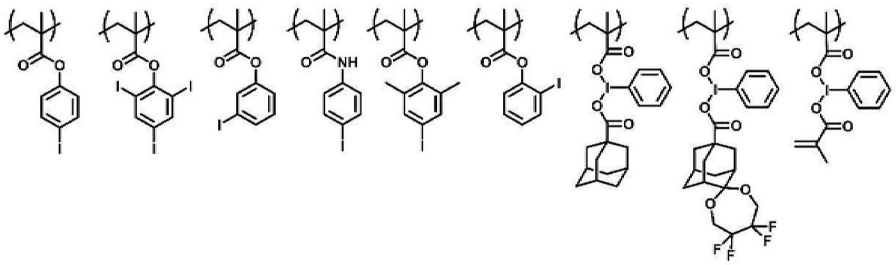
(C)

[0569]

[0570] L_5는, 단결합 또는 -COO-를 나타낸다. R_9는, 수소 원자, 또는, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다. R_{10}은, 수소 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기 또는 이들을 조합한 기를 나타낸다.

[0571] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기의 반복 단위를 들 수 있다.

[0572] [화학식 38]



[0573]

[0574] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하며, 10몰% 이상이 더 바람직하다. 상한으로서는, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 50몰% 이하가 바람직하고, 45몰% 이하가 보다 바람직하며, 40몰% 이하가 더 바람직하다.

[0575] 또, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 포함하지 않는 것도 바람직하다.

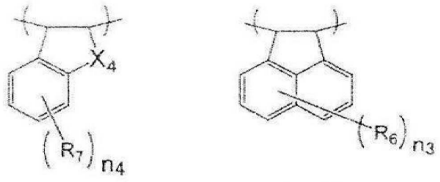
[0576] <식 (V-1)로 나타나는 반복 단위 또는 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위>

[0577] 수지 A는, 식 (V-1)로 나타나는 반복 단위 또는 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0578] 식 (V-1)로 나타나는 반복 단위 및 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위는, 상기 반복 단위와는 상이한 반복 단위인

것이 바람직하다.

[0579] [화학식 39]



(V-1) (V-2)

[0580]

[0581] 식 (V-1) 및 (V-2) 중, R_6 및 R_7은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 할로젠 원자, -OCOR 혹은 -COOR(R은, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 불소화 알킬기를 나타낸다) 또는 카복시기를 나타낸다. 알킬기로서는, 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상의 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하다.

[0582] n_3은, 0~6의 정수를 나타낸다. n_4는, 0~4의 정수를 나타낸다. X^4는, 메틸렌기, 산소 원자, 또는 황 원자를 나타낸다.

[0583] 식 (V-1)로 나타나는 반복 단위 및 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0100]에 기재된 반복 단위를 들 수 있다.

[0584] 식 (V-1)로 나타나는 반복 단위 또는 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1~65몰%가 바람직하고, 5~45몰%가 보다 바람직하다.

[0585] <주쇄의 운동성을 저하시키기 위한 반복 단위>

[0586] 수지 A는, 주쇄의 운동성을 저하시키기 위한 반복 단위를 가져도 된다.

[0587] 주쇄의 운동성을 저하시키기 위한 반복 단위는, 상기 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0588] 수지 A는, 발생산의 과잉된 확산 또는 현상 시의 패턴 붕괴를 억제할 수 있는 점에서, 유리 전이 온도(Tg)가 높은 편이 바람직하다. Tg는, 90℃ 초과가 바람직하고, 100℃ 초과가 보다 바람직하며, 110℃ 초과가 더 바람직하고, 125℃ 초과가 특히 바람직하다. 또한, 과도한 고(高)Tg화는 현상액으로의 용해 속도 저하를 초래하기 때문에, Tg는 400℃ 이하가 바람직하고, 350℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0589] 또한, 수지 A 등의 폴리머의 유리 전이 온도(Tg)는, 이하의 방법으로 산출한다.

[0590] 먼저, 폴리머 중에 포함되는 각 반복 단위만으로 이루어지는 호모폴리머의 Tg(이하, "반복 단위의 Tg"라고도 한다.)를, Bicerano법에 의하여 각각 산출한다. 다음으로, 폴리머 중의 전체 반복 단위에 대한, 각 반복 단위의 질량 비율(%)을 산출한다. 다음으로, Fox의 식 (Materials Letters 62(2008) 3152 등에 기재)을 이용하여 각 질량 비율에 있어서의 Tg를 산출하고, 그들을 총합하여, 폴리머의 Tg(℃)로 한다.

[0591] Bicerano법은, Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York(1993) 등에 기재되어 있다. 또, Bicerano법에 의한 Tg의 산출은, 폴리머의 물성 개산 소프트웨어 MDL Polymer(MDL Information Systems, Inc.)를 이용하여 행할 수 있다.

[0592] 수지 A의 Tg를 크게 하기(바람직하게는, Tg를 90℃ 초과로 하기) 위해서는, 수지 A의 주쇄의 운동성을 저하시키는 것이 바람직하다. 수지 A의 주쇄의 운동성을 저하시키는 방법은, 예를 들면, (a)~(e)의 방법을 들 수 있다.

[0593] (a) 주쇄로의 벌키한 치환기의 도입

[0594] (b) 주쇄로의 복수의 치환기의 도입

[0595] (c) 주쇄 근방으로의 수지 A 간의 상호 작용을 유발하는 치환기의 도입

[0596] (d) 환상 구조에서의 주쇄 형성

[0597] (e) 주쇄로의 환상 구조의 연결

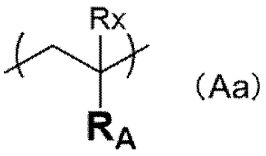
[0598] 또한, 수지 A는, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0599] 또한, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위의 종류는, Bicerano법에 의하여 산출되는 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상인 반복 단위이면 된다. 또한, 후술하는 식 (A)~(E)로 나타나는 반복 단위 중의 관능기의 종류에 따라서는, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위에 해당한다.

[0600] (식 (Aa)로 나타나는 반복 단위)

[0601] 상기 (a)의 구체적인 수단으로서는, 예를 들면, 수지 A에, 식 (Aa)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0602] [화학식 40]

[0603] 

[0604] 식 (Aa) 중, R_A는, 다환 구조를 갖는 기를 나타낸다. R_x는, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. "다환 구조를 갖는 기"란, 복수의 환 구조를 갖는 기이며, 복수의 환 구조는 축합되어 있어도 되고, 축합되어 있지 않아도 된다.

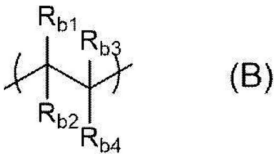
[0605] 식 (Aa)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0107]~[0119]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0606] 식 (Aa)로 나타나는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1~65몰%가 바람직하고, 5~45몰%가 보다 바람직하다.

[0607] (식 (B)로 나타나는 반복 단위)

[0608] 상기 (b)의 구체적인 수단으로서는, 예를 들면, 수지 A에, 식 (B)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0609] [화학식 41]

[0610] 

[0611] 식 (B) 중, R_{b1}~R_{b4}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. R_{b1}~R_{b4} 중 적어도 2개 이상은, 유기기를 나타낸다.

[0612] 또, 유기기 중 적어도 하나가, 반복 단위 중의 주쇄에 직접 환 구조가 연결되어 있는 기인 경우, 다른 유기기의 종류는 특별히 제한되지 않는다.

[0613] 또, 유기기 중 어느 것도 반복 단위 중의 주쇄에 직접 환 구조가 연결되어 있는 기가 아닌 경우, 유기기 중 적어도 2개 이상은, 수소 원자를 제외한 구성 원자의 수가 3개 이상인 치환기이다.

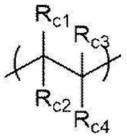
[0614] 식 (B)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0113]~[0115]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0615] 식 (B)로 나타나는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1~65몰%가 바람직하고, 5~45몰%가 보다 바람직하다.

[0616] (식 (C)로 나타나는 반복 단위)

[0617] 상기 (c)의 구체적인 수단으로서는, 예를 들면, 수지 A에 식 (C)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0618] [화학식 42]

[0619] 

(C)

[0620] 식 (C) 중, R_{c1}~R_{c4}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. R_{c1}~R_{c4} 중 적어도 하나는, 주쇄 탄소로부터 원자수 3 이내에 수소 결합성의 수소 원자를 갖는 기를 나타낸다. 그중에서도, 수지 A의 주쇄 간의 상호 작용을 유발하는 점에서, 원자수 2 이내(보다 주쇄 근방 측)에 수소 결합성의 수소 원자를 갖는 것이 바람직하다.

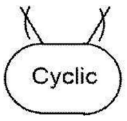
[0621] 식 (C)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0119]~[0121]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0622] 식 (C)로 나타나는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1~65몰%가 바람직하고, 5~45몰%가 보다 바람직하다.

[0623] (식 (D)로 나타나는 반복 단위)

[0624] 상기 (d)의 구체적인 수단으로서는, 예를 들면, 수지 A에 식 (D)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0625] [화학식 43]

[0626] 

(D)

[0627] 식 (D) 중, "cylic"은, 환상 구조로 주쇄를 형성하고 있는 기를 나타낸다. 환의 구성 원자수는, 특별히 제한되지 않는다.

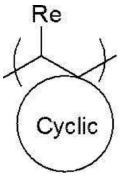
[0628] 식 (D)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0126]~[0027]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0629] 식 (D)로 나타나는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1~65몰%가 바람직하고, 5~45몰%가 보다 바람직하다.

[0630] (식 (E)로 나타나는 반복 단위)

[0631] 상기 (e)의 구체적인 수단으로서는, 예를 들면, 수지 A에 식 (E)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0632] [화학식 44]

[0633] 

(E)

[0634] 식 (E) 중, Re는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. 유기기로서는, 예를 들면, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 및 알켄일기를 들 수 있다. 상기 유기기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0635] "cylic"은, 주쇄의 탄소 원자를 포함하는 환기이다. 환상기에 포함되는 원자수는, 특별히 제한되지 않는다.

[0636] 식 (E)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0131]~[0133]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0637] 식 (E)로 나타나는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1~65몰%가 바람직하고, 5~45몰%가 보다 바람직하다.

[0638] <수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위>

[0639] 수지 A는, 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0640] 이로써 기판 밀착성 및/또는 현상액 친화성이 향상된다.

[0641] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 수산기 또는 사이아노기로 치환된 지환 탄화 수소 구조를 갖는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0642] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 산분해성기를 갖지 않는 것이 바람직하다. 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0153]~[0158]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0643] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1~65몰%가 바람직하고, 5~45몰%가 보다 바람직하다.

[0644] <지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위>

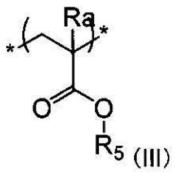
[0645] 수지 A는, 지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위를 가져도 된다. 이로써 액침 노광 시에 레지스트막으로부터 액침액으로의 저분자 성분의 용출을 저감시킬 수 있다. 이와 같은 반복 단위로서, 예를 들면, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 다이아만틸(메트)아크릴레이트, 트라이사이클로데칸일(메트)아크릴레이트 또는 사이클로헥실(메트)아크릴레이트에서 유래하는 반복 단위를 들 수 있다.

[0646] 지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위의 함유량은, 수지 A 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1~65몰%가 바람직하고, 5~45%몰이 보다 바람직하다.

[0647] <수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위>

[0648] 수지 A는, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0649] [화학식 45]

[0650] 

[0651] 식 (III) 중, R_5는, 적어도 하나의 환상 구조를 갖고, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는 탄화 수소기를 나타낸다.

[0652] Ra는, 수소 원자, 알킬기 또는 $-CH_2-O-Ra_2$기를 나타낸다. Ra_2는, 수소 원자, 알킬기 또는 아실기를 나타낸다.

[0653] R_5가 갖는 환상 구조에는, 단환의 탄화 수소기 및 다환의 탄화 수소기가 포함된다. 단환의 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 탄소수 3~12(바람직하게는 탄소수 3~7)의 사이클로알킬기 및 탄소수 3~12의 사이클로알켄일기를 들 수 있다.

[0654] 식 (III) 중의 각 기의 정의 및 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0169]~[0173]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0655] 수산기 및 사이아노의 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1~65몰%가 바람직하고, 5~45%몰이 보다 바람직하다.

[0656] <그 외 반복 단위>

[0657] 수지 A는, 상기 반복 단위 이외에, 다른 반복 단위를 가져도 된다.

[0658] 그 외 반복 단위는, 상기 반복 단위 이외이면 특별히 제한되지 않는다.

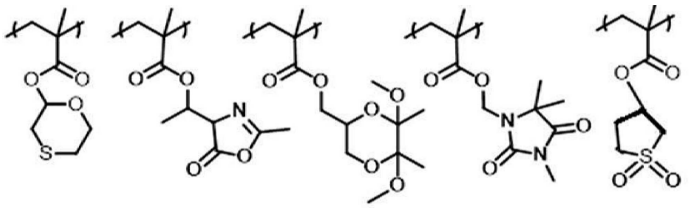
[0659] 그 외 반복 단위로서는, 예를 들면, 옥사싸이에인환기를 갖는 반복 단위, 옥사졸론환기를 갖는 반복 단위, 다이옥세인환기를 갖는 반복 단위, 하이단토인환기를 갖는 반복 단위 및 설포레인환기를 갖는 반복 단위로 이루어지

는 군으로부터 선택되는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0660] 그 외 반복 단위의 함유량은, 수지 A의 전체 반복 단위에 대하여, 1~65몰%가 바람직하고, 5~45몰%가 보다 바람직하다.

[0661] 그 외 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기의 반복 단위를 들 수 있다.

[0662] [화학식 46]



[0663]

[0664] 수지 A는, 상기 반복 단위 이외에, 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기판 밀착성, 레지스트 프로파일, 해상력, 내열성 및 감도 등을 조절할 목적으로 다양한 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0665] 수지 A는, 통상의 방법에 따라(예를 들면, 라디칼 중합) 합성할 수 있다.

[0666] GPC법에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서, 수지 A의 중량 평균 분자량은, 1,000~200,000이 바람직하고, 3,000~20,000이 보다 바람직하며, 5,000~15,000이 더 바람직하다. 수지 A의 중량 평균 분자량을, 1,000~200,000으로 함으로써, 내열성 및 드라이 에칭 내성의 열화를 보다 한층 억제할 수 있다. 또, 현상성의 열화 및 점도가 높아져 제막성이 열화되는 것도 보다 한층 억제할 수 있다.

[0667] 수지 A의 분산도(분자량 분포)는, 통상 1~5이며, 1.00~3.00이 바람직하고, 1.20~3.00이 보다 바람직하며, 1.20~2.00이 더 바람직하다. 분산도가 작은 것일수록, 해상도 및 레지스트 형상이 보다 우수하고, 또한, 레지스트 패턴의 측벽이 보다 매끄러워, 러프니스성도 보다 우수하다.

[0668] 수지 A는, 1종 단독 또는 2종 이상으로 이용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0669] 수지 A가 갖는 반복 단위에 있어서의 함유량은, 각 반복 단위에 있어서 2종 이상 사용하는 경우, 그 합계 함유량이, 상술한 각 반복 단위의 함유량의 적합 범위 내인 것이 바람직하다.

[0670] 수지 A의 함유량은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 10.0~99.0질량%가 바람직하고, 20.0~98.0질량%가 보다 바람직하며, 25.0~95.0질량%가 더 바람직하다.

[0671] 〔광산발생제〕

[0672] 레지스트 조성물은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물(광산발생제)로서, 화합물 (I) 및 (II)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상(이하, "특정 광산발생제"라고도 한다.)을 포함하고 있어도 된다.

[0673] 또한, 레지스트 조성물은, 후술하는 바와 같이, 추가로 특정 광산발생제 이외의 다른 광산발생제(이하, "다른 광산발생제"라고도 한다.)를 포함하고 있어도 된다. 또, 레지스트 조성물은, 화합물 (III)을 포함하고 있어도 된다.

[0674] 또한, 광산발생제에는, 상기 화합물 (1)은 포함되지 않는다.

[0675] 이하, 먼저, 특정 광산발생제(화합물 (I) 및 (II))에 대하여 설명한다.

[0676] <화합물 (I)>

[0677] 화합물 (I)은, 1개 이상의 하기 구조 부위 X 및 1개 이상의 하기 구조 부위 Y를 갖는 화합물이며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 하기 구조 부위 X에서 유래하는 하기 제1 산성 부위와 하기 구조 부위 Y에서 유래하는 하기 제2 산성 부위를 포함하는 산을 발생하는 화합물이다.

[0678] 구조 부위 X: 음이온 부위 A_1^-과 양이온 부위 M_1^+로 이루어지고, 또한, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 HA_1로 나타나는 제1 산성 부위를 형성하는 구조 부위

[0679] 구조 부위 Y: 음이온 부위 A_2^-와 양이온 부위 M_2^+로 이루어지고, 또한, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 HA_2로 나타나는 제2 산성 부위를 형성하는 구조 부위

[0680] 단, 화합물 (I)은, 하기 조건 I을 충족시킨다.

[0681] 조건 I: 상기 화합물 (I)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+ 및 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 M_2^+를 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PI이, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+을 H^+로 치환하여 이루어지는 HA_1로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1과, 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 M_2^+를 H^+로 치환하여 이루어지는 HA_2로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2를 갖고, 또한, 상기 산해리 상수 a1보다 상기 산해리 상수 a2 쪽이 크다.

[0682] 이하, 조건 I을 보다 구체적으로 설명한다.

[0683] 화합물 (I)이, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 1개와, 상기 구조 부위 Y에서 유래하는 상기 제2 산성 부위를 1개를 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PI은 "HA_1과 HA_2를 갖는 화합물"에 해당한다.

[0684] 이와 같은 화합물 PI의 산해리 상수 a1 및 산해리 상수 a2는, 보다 구체적으로 설명하면, 화합물 PI의 산해리 상수를 구한 경우에 있어서, 화합물 PI이 "A_1^-과 HA_2를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a1이며, 상기 "A_1^-과 HA_2를 갖는 화합물"이 "A_1^-과 A_2^-를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a2이다.

[0685] 또, 화합물 (I)이, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개와, 상기 구조 부위 Y에서 유래하는 상기 제2 산성 부위를 1개를 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PI은 "2개의 HA_1과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"에 해당한다.

[0686] 이와 같은 화합물 PI의 산해리 상수를 구한 경우, 화합물 PI이 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수 및 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^-과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가, 상기 산해리 상수 a1에 해당한다. 또, "2개의 A_1^-과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^-과 A_2^-를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가 산해리 상수 a2에 해당한다. 즉, 이와 같은 화합물 PI인 경우, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+을 H^+로 치환하여 이루어지는 HA_1로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수를 복수 갖는 경우, 복수의 산해리 상수 a1 중 가장 큰 값보다, 산해리 상수 a2의 값 쪽이 크다. 또한, 화합물 PI이 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수를 aa로 하고, "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^-과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수를 ab로 했을 때, aa 및 ab의 관계는, aa<ab를 충족시킨다.

[0687] 산해리 상수 a1 및 산해리 상수 a2는, 상기 산해리 상수의 측정 방법에 의하여 구해진다.

[0688] 상기 화합물 PI은, 화합물 (I)에 활성광선 또는 방사선을 조사한 경우에, 발생하는 산에 해당한다.

[0689] 화합물 (I)이 2개 이상의 구조 부위 X를 갖는 경우, 구조 부위 X는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 2개 이상의 상기 A_1^-끼리 및 2개 이상의 상기 M_1^+끼리는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0690] 또, 화합물 (I) 중, 상기 A_1^- 및 상기 A_2^-, 및, 상기 M_1^+ 및 상기 M_2^+는, 각각 동일해도 되고 상이해도 되지만, 상기 A_1^- 및 상기 A_2^-는, 각각 상이한 것이 바람직하다.

[0691] 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a1(산해리 상수 a1이

복수 존재하는 경우, 그 최댓값)과 산해리 상수 a2의 차(a2-a1)는, 0.1 이상이 바람직하고, 0.5 이상이 보다 바람직하며, 1.0 이상이 더 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a1(산해리 상수 a1이 복수 존재하는 경우, 그 최댓값)과 산해리 상수 a2의 차(a2-a1)의 상한으로서는, 16.0 이하가 바람직하다.

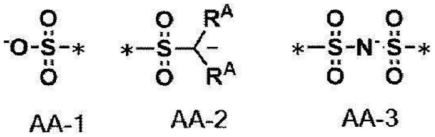
[0692] 또, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a2는, 20.0 이하가 바람직하고, 15.0 이하가 보다 바람직하다. 하한으로서는, -4.0 이상이 바람직하다.

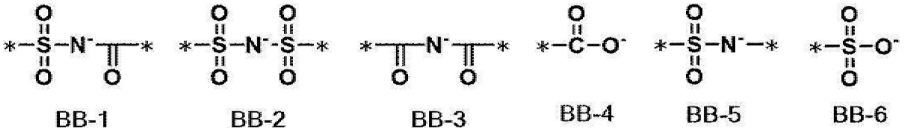
[0693] 또, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a1은, 2.0 이하가 바람직하고, 0 이하가 보다 바람직하다. 하한으로서는, -20.0 이상이 바람직하다.

[0694] 음이온 부위 A_1^- 및 음이온 부위 A_2^-는, 음전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이며, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (AA-1)~(AA-3)으로 나타나는 기 및 식 (BB-1)~(BB-6)으로 나타나는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조 부위를 들 수 있다. 음이온 부위 A_1^-로서는, 산해리 상수가 작은 산성 부위를 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 식 (AA-1)~(AA-3)으로 나타나는 기 중 어느 하나가 보다 바람직하다. 또, 음이온 부위 A_2^-로서는, 음이온 부위 A_1^-보다 산해리 상수가 큰 산성 부위를 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 식 (BB-1)~(BB-6)으로 나타나는 기 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이하의 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6) 중, *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0695] 식 (AA-2) 중, R^A는, 1가의 유기기를 나타낸다. R^A로 나타나는 1가의 유기기로서는, 사이아노기, 트라이플루오로메틸기, 및 메테인설폰일기 등을 들 수 있다.

[0696] [화학식 47]

[0697] 

[0698] 

[0699] 또, 양이온 부위 M_1^+ 및 양이온 부위 M_2^+는, 양전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이며, 예를 들면, 전하가 1가인 유기 양이온을 들 수 있다. 또한, 유기 양이온으로서는, 예를 들면, 후술하는 식 (Ia-1) 중의 M_{11}^+ 및 M_{12}^+로 나타나는 유기 양이온과 동일한 것을 들 수 있다.

[0700] 화합물 (I)의 구체적인 구조로서는, 예를 들면, 후술하는 식 (Ia-1)~식 (Ia-5)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0701] 이하, 먼저, 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물에 대하여 설명한다. 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물은 이하와 같다.

[0702] $M_{11}^+ A_{11}^- - L_1 - A_{12}^- M_{12}^+$ (Ia-1)

[0703] 화합물 (Ia-1)은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, $HA_{11}-L_1-A_{12}H$로 나타나는 화합물로부터 산이 발생한다.

[0704] 식 (Ia-1) 중, M_{11}^+ 및 M_{12}^+는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.

[0705] A_{11}^- 및 A_{12}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다.

[0706] L_1은, 2가의 연결기를 나타낸다.

[0707] M_{11}^+ 및 M_{12}^+는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0708] A_{11}^- 및 A_{12}^-는, 각각 동일해도 되고 상이해도 되지만, 서로 상이한 것이 바람직하다.

[0709] 단, 상기 식 (Ia-1)에 있어서, M_{11}^+ 및 M_{12}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa(HA_{11}-L_1-$A_{12}H$)에 있어서, $A_{12}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2는, HA_{11}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1과 산해리 상수 a2의 적합값에 대해서는, 상술과 같다. 또, 화합물 PIa와, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.

[0710] 또, M_{11}^+, M_{12}^+, A_{11}^-, A_{12}^- 및 L_1 중 적어도 하나가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

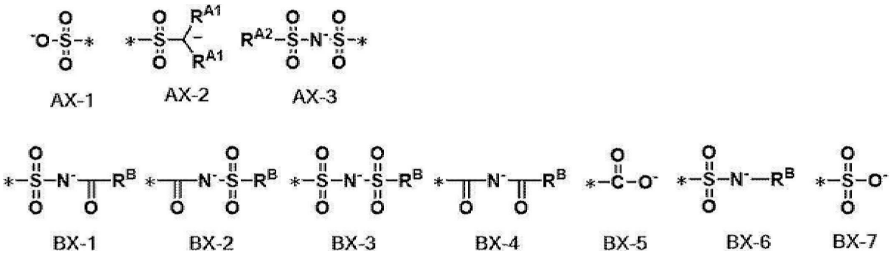
[0711] 식 (Ia-1) 중, M_1^+ 및 M_2^+로 나타나는 유기 양이온에 대해서는, 후술과 같다.

[0712] A_{11}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상기 음이온 부위 A_1^-을 포함하는 1가의 기를 의미한다. 또, A_{12}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상기 음이온 부위 A_2^-를 포함하는 1가의 기를 의미한다.

[0713] A_{11}^- 및 A_{12}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기는, 상기 식 (AA-1)~(AA-3)으로 나타나는 및 식 (BB-1)~(BB-6)으로 나타나는 어느 하나의 음이온 부위를 포함하는 1가의 음이온성 관능기인 것이 바람직하고, 식 (AX-1)~(AX-3)으로 나타나는 및 식 (BX-1)~(BX-7)로 나타나는 음이온부를 포함하는 1가의 음이온성 관능기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기인 것이 보다 바람직하다.

[0714] A_{11}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 식 (AX-1)~(AX-3)으로 나타나는 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기가 바람직하다. 또, A_{12}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 식 (BX-1)~(BX-7)로 나타나는 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기가 바람직하고, 식 (BX-1)~(BX-6)으로 나타나는 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기가 보다 바람직하다.

[0715] [화학식 48]

[0716] 

[0717] 식 (AX-1)~(AX-3) 중, R^{A1} 및 R^{A2}는, 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0718] R^{A1}로 나타나는 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 사이아노기, 트라이플루오로메틸기 및 메테인설폰일기를 들 수 있다.

[0719] R^{A2}로 나타나는 1가의 유기기로서는, 직쇄상, 분기쇄상 혹은 환상의 알킬기 또는 아릴기가 바람직하다.

[0720] 상기 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.

[0721] 상기 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다. 상기 알킬기가 치환기로서 불소 원자를 갖는 경우, 퍼플루오로알킬기여도 된다.

[0722] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0723] 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.) 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자, 아이오딘 원자, 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다.

[0724] 식 (BX-1)~(BX-4) 및 식 (BX-6) 중, R^B는, 1가의 유기기를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0725] R^B로 나타나는 1가의 유기기로서는, 직쇄상, 분기쇄상 혹은 환상의 알킬기, 또는 아릴기가 바람직하다.

[0726] 상기 알킬기의 탄소수는, 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.

[0727] 상기 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다. 상기 알킬기가 치환기로서 불소 원자를 갖는 경우, 퍼플루오로알킬기여도 된다.

[0728] 또한, 알킬기에 있어서 결합 위치가 되는 탄소 원자(예를 들면, 식 (BX-1) 및 (BX-4)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 -CO-와 직접 결합하는 탄소 원자가 해당되고, 식 (BX-2) 및 (BX-3)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 $-SO_2-$와 직접 결합하는 탄소 원자가 해당되며, 식 (BX-6)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 N^-과 직접 결합하는 탄소 원자가 해당된다.)가 치환기를 갖는 경우, 불소 원자 또는 사이아노기 이외의 치환기인 것도 바람직하다.

[0729] 또, 상기 알킬기는, 탄소 원자가 카보닐 탄소로 치환되어 있어도 된다.

[0730] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

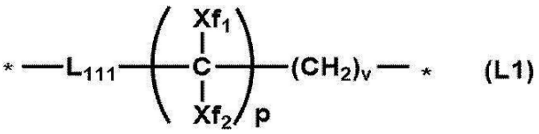
[0731] 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 사이아노기, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.) 또는 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10이 바람직하고, 탄소수 2~6이 보다 바람직하다.)가 바람직하고, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기, 알킬기, 알콕시기, 또는 알콕시카보닐기가 보다 바람직하다.

[0732] 식 (Ia-1) 중, L_1로 나타나는 2가의 연결기로서는, -CO-, -NR-, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다.), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 하나의 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 복소환기(적어도 하나의 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 보다 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

[0733] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 상기 2가의 방향족 복소환기 및 상기 2가의 방향환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0734] L_1로 나타나는 2가의 연결기로서는, 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기가 바람직하다.

[0735] [화학식 49]

[0736] 

[0737] 식 (L1) 중, L_{111}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0738] L_{111}로 나타나는 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -CO-, -NH-, -O-, -SO-, $-SO_2-$, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6이 보다 바람직하다. 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다), 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴(바람직하게는 탄소수 6~10) 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 치환기로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0739] p는, 0~3의 정수를 나타내고, 1~3의 정수를 나타내는 것이 바람직하다.

[0740] v는, 0 또는 1의 정수를 나타낸다.

[0741] Xf_1은, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. 또, 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기로서는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0742] Xf_2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 치환기로서 불소 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다. 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. Xf_2는, 불소 원자 또는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기가 바람직하고, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다.

[0743] 그중에서도, Xf_1 및 Xf_2는, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기가 바람직하고, 불소 원자 또는 CF_3이 보다 바람직하며, Xf_1 및 Xf_2가 모두 불소 원자인 것이 특히 바람직하다.

[0744] *는 결합 위치를 나타낸다.

[0745] 식 (Ia-1) 중의 L_{11}이 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기를 나타내는 경우, 식 (L1) 중의 L_{111} 측의 결합손(*)이, 식 (Ia-1) 중의 A_{12}^-와 결합하는 것이 바람직하다.

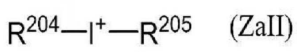
[0746] (Ia-1) 중, M_{11}^+ 및 M_{12}^+로 나타나는 유기 양이온의 바람직한 형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0747] M_{11}^+ 및 M_{12}^+로 나타나는 유기 양이온은, 각각 독립적으로, 식 (ZaI)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaI)) 또는 식 (ZaII)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaII))이 바람직하다.

[0748] [화학식 50]



(ZaI)



(ZaII)

[0749]

[0750] 식 (ZaI) 중, R^{201}, R^{202} 및 R^{203}은, 각각 독립적으로, 유기기를 나타낸다.

[0751] R^{201}, R^{202} 및 R^{203}으로서의 유기기의 탄소수는, 통상 1~30이며, 1~20이 바람직하다. 또, R^{201}~R^{203} 중 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 환 내에 산소 원자, 황 원자, -COO-, 아마이드기 또는 카보닐기를 포함하고 있어도 된다. R^{201}~R^{203} 중 2개가 결합하여 형성하는 기로서는, 예를 들면, 알킬렌기(예를 들면, 뷰틸렌기 및 펜틸렌기) 및 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$를 들 수 있다.

[0752] 식 (ZaI)에 있어서의 유기 양이온의 적합한 양태로서는, 후술하는, 양이온 (ZaI-1), 양이온 (ZaI-2), 식 (ZaI-3b)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaI-3b)) 및 식 (ZaI-4b)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaI-4b))을 들 수 있다.

[0753] 먼저, 양이온 (ZaI-1)에 대하여 설명한다.

[0754] 양이온 (ZaI-1)은, 상기 식 (ZaI)의 R^{201}~R^{203} 중 적어도 하나가 아릴기인, 아릴설포늄 양이온이다.

[0755] 아릴설포늄 양이온은, R_{201}~R_{203} 전부가 아릴기여도 되고, R_{201}~R_{203}의 일부가 아릴기이며, 나머지가 알킬기 또는 사이클로알킬기여도 된다.

[0756] 또, R_{201}~R_{203} 중 1개가 아릴기이며, R^{201}~R^{203} 중 나머지의 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 환 내에 산

소 원자, 황 원자, -COO-, 아마이드기 또는 카보닐기를 포함하고 있어도 된다. R^{201}~R^{203} 중 2개가 결합하여 형성하는 기로서는, 예를 들면, 1개 이상의 메틸렌기가 산소 원자, 황 원자, -COO-, 아마이드기 및/또는 카보닐기로 치환되어 있어도 되는 알킬렌기(예를 들면, 뷰틸렌기, 펜틸렌기 또는 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$)를 들 수 있다.

[0757] 아릴설포늄 양이온으로서는, 예를 들면, 트라이아릴설포늄 양이온, 다이아릴알킬설포늄 양이온, 아릴다이알킬설포늄 양이온, 다이아릴사이클로알킬설포늄 양이온 및 아릴다이사이클로알킬설포늄 양이온을 들 수 있다.

[0758] 아릴설포늄 양이온에 포함되는 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. 아릴기는, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자 등을 갖는 헤테로환 구조를 갖는 아릴기여도 된다. 헤테로환 구조로서는, 피롤 잔기, 퓨란 잔기, 싸이오펜 잔기, 인돌 잔기, 벤조퓨란 잔기 및 벤조싸이오펜 잔기를 들 수 있다. 아릴설포늄 양이온이 2개 이상의 아릴기를 갖는 경우에, 2개 이상 존재하는 아릴기는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0759] 아릴설포늄 양이온이 필요에 따라 갖고 있는 알킬기 또는 사이클로알킬기는, 탄소수 1~15의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~15의 분기쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~15의 사이클로알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기 및 사이클로헥실기 등이 보다 바람직하다.

[0760] R^{201}~R^{203}의 아릴기, 알킬기 및 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기는, 각각 독립적으로, 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~14), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15), 할로젠 원자(예를 들면 불소, 아이오딘), 수산기, 카복시기, -COO-, 설핀일기, 설폰일기, 알킬싸이오기 또는 페닐싸이오기가 바람직하다.

[0761] 상기 치환기는 가능한 경우 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 예를 들면, 상기 알킬기가 치환기로서 할로젠 원자를 가지며, 트라이플루오로메틸기 등의 할로젠화 알킬기가 되어 있는 것도 바람직하다.

[0762] 또, 상기 치환기는 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0763] 또한, 산분해성기란, 산의 작용에 의하여 분해되어 산기를 발생하는 기를 의도하며, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 산기가 보호된 구조인 것이 바람직하다. 상기의 산기 및 탈리기로서는, 앞서 설명한 바와 같다.

[0764] 다음으로, 양이온 (ZaI-2)에 대하여 설명한다.

[0765] 양이온 (ZaI-2)는, 식 (ZaI)에 있어서의 R^{201}~R^{203}이, 각각 독립적으로, 방향환을 갖지 않는 유기기를 나타내는 양이온이다. 또한, 방향환이란, 헤테로 원자를 포함하는 방향환도 포함한다.

[0766] R^{201}~R^{203}으로서의 방향환을 갖지 않는 유기기는, 일반적으로 탄소수 1~30이며, 탄소수 1~20이 바람직하다.

[0767] R^{201}~R^{203}은, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 알릴기 또는 바이닐기가 바람직하고, 직쇄상 또는 분기쇄상의 2-옥소알킬기, 2-옥소사이클로알킬기 또는 알콕시카보닐메틸기가 보다 바람직하며, 직쇄상 또는 분기쇄상의 2-옥소알킬기가 더 바람직하다.

[0768] R^{201}~R^{203}의 알킬기 및 사이클로알킬기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~10의 분기쇄상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기 및 펜틸기), 및, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 및 노보닐기)를 들 수 있다.

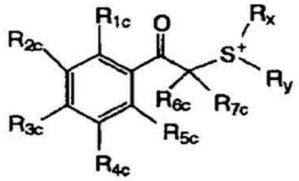
[0769] R^{201}~R^{203}은, 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~5), 수산기, 사이아노기 또는 나이트로기에 의하여 더 치환되어 있어도 된다.

[0770] 또, R^{201}~R^{203}의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0771] 다음으로, 양이온 (ZaI-3b)에 대하여 설명한다.

[0772] 양이온 (ZaI-3b)는, 식 (ZaI-3b)로 나타나는 양이온이다.

[0773] [화학식 51]



(ZaI-3b)

[0774]

[0775] 식 (ZaI-3b) 중, R_{1c}~R_{5c}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐옥시기, 사이클로알킬카보닐옥시기, 할로겐 원자, 수산기, 나이트로기, 알킬싸이오기 또는 아릴싸이오기를 나타낸다.

[0776] R_{6c} 및 R_{7c}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기(t-뷰틸기 등), 사이클로알킬기, 할로겐 원자, 사이아노기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0777] R_x 및 R_y는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 2-옥소알킬기, 2-옥소사이클로알킬기, 알콕시카보닐알킬기, 알릴기 또는 바이닐기를 나타낸다.

[0778] 또, R_{1c}~R_{7c}, 및, R_x 및 R_y의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0779] R_{1c}~R_{5c} 중 어느 2개 이상, R_{5c}와 R_{6c}, R_{6c}와 R_{7c}, R_{5c}와 R_x 및 R_x와 R_y는, 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고, 이 환은, 각각 독립적으로, 산소 원자, 황 원자, 케톤기, 에스터 결합 또는 아마이드 결합을 포함하고 있어도 된다.

[0780] 상기 환으로서는, 방향족 또는 비방향족의 탄화 수소환, 방향족 또는 비방향족의 헤테로환 및 이들 환이 2개 이상 조합되어 이루어지는 다환 축합환을 들 수 있다. 환으로서는, 3~10원환을 들 수 있고, 4~8원환이 바람직하며, 5 또는 6원환이 보다 바람직하다.

[0781] R_{1c}~R_{5c} 중 어느 2개 이상, R_{6c}와 R_{7c} 및 R_x와 R_y가 결합하여 형성하는 기로서는, 뷰틸렌기 및 펜틸렌기 등의 알킬렌기를 들 수 있다. 이 알킬렌기 중의 메틸렌기가 산소 원자 등의 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다.

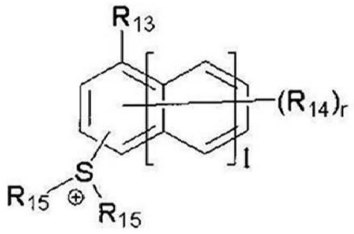
[0782] R_{5c}와 R_{6c} 및 R_{5c}와 R_x가 결합하여 형성하는 기로서는, 단결합 또는 알킬렌기가 바람직하다. 알킬렌기로서는, 예를 들면, 메틸렌기 및 에틸렌기를 들 수 있다.

[0783] R_{1c}~R_{5c}, R_{6c}, R_{7c}, R_x, R_y, 및, R_{1c}~R_{5c} 중 어느 2개 이상, R_{5c}와 R_{6c}, R_{6c}와 R_{7c}, R_{5c}와 R_x 및 R_x와 R_y가 각각 서로 결합하여 형성하는 환은, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0784] 다음으로, 양이온 (ZaI-4b)에 대하여 설명한다.

[0785] 양이온 (ZaI-4b)는, 식 (ZaI-4b)로 나타나는 양이온이다.

[0786] [화학식 52]



(ZaI-4b)

[0787]

[0788] 식 (ZaI-4b) 중,

[0789] l은 0~2의 정수를 나타낸다.

[0790] r은 0~8의 정수를 나타낸다.

[0791] R_{13}은, 수소 원자, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 아이오딘 원자 등), 수산기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 카복시기, 알콕시카보닐기 또는 사이클로알킬기를 갖는 기(사이클로알킬기 자체여도 되고, 사이클로알킬기를 일부에 포함하는 기여도 된다)를 나타낸다. 이들 기는, 치환기를 더 가져도 된다.

[0792] R_{14}는, 수산기, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 아이오딘 원자 등), 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알킬설폰일기, 사이클로알킬설폰일기 또는 사이클로알킬기를 갖는 기(사이클로알킬기 자체여도 되고, 사이클로알킬기를 일부에 포함하는 기여도 된다)를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다. R_{14}는, 복수 존재하는 경우, 각각 독립적으로, 수산기 등의 상기 기를 나타낸다.

[0793] R_{15}는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기 또는 나프틸기를 나타낸다. 2개의 R_{15}가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 2개의 R_{15}가 서로 결합하여 환을 형성할 때, 환 골격 내에, 산소 원자 또는 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 일 양태에 있어서, 2개의 R_{15}가 알킬렌기이며, 서로 결합하여 환 구조를 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기 및 상기 나프틸기, 및, 2개의 R_{15}가 서로 결합하여 형성하는 환은 치환기를 가져도 된다.

[0794] R_{13}, R_{14} 및 R_{15}의 알킬기는, 직쇄상 또는 분기쇄상이어도 된다. 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하다. 알킬기는, 메틸기, 에틸기, n-뷰틸기 또는 t-뷰틸기가 보다 바람직하다.

[0795] 또, R_{13}~R_{15}, 및, R_x 및 R_y의 각 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0796] 다음으로, 식 (ZaII)에 대하여 설명한다.

[0797] 식 (ZaII) 중, R^{204} 및 R^{205}는, 각각 독립적으로, 아릴기, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.

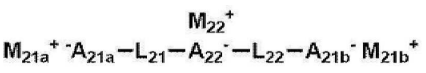
[0798] R^{204} 및 R^{205}의 아릴기는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. R^{204} 및 R^{205}의 아릴기는, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자 등을 갖는 헤테로환을 갖는 아릴기여도 된다. 헤테로환을 갖는 아릴기의 골격으로서는, 예를 들면, 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 인돌, 벤조퓨란 및 벤조싸이오펜을 들 수 있다.

[0799] R^{204} 및 R^{205}의 알킬기 및 사이클로알킬기는, 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~10의 분기쇄상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기 또는 펜틸기) 또는 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(예를 들면 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 또는 노보닐기)가 바람직하다.

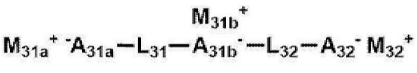
[0800] R^{204} 및 R^{205}의 아릴기, 알킬기 및 사이클로알킬기는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 된다. R^{204} 및 R^{205}의 아릴기, 알킬기 및 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~15), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15), 할로젠 원자, 수산기 및 페닐싸이오기를 들 수 있다. 또, R^{204} 및 R^{205}의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0801] 다음으로, 식 (Ia-2)~(Ia-4)에 대하여 설명한다.

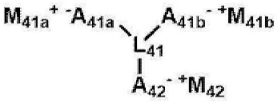
[0802] [화학식 53]



(Ia-2)



(Ia-3)



(Ia-4)

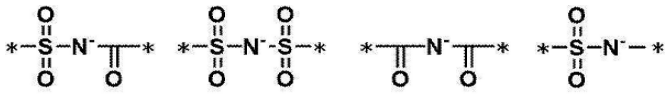
[0803]

[0804] 식 (Ia-2) 중, A_{21a}^- 및 A_{21b}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{21a}^- 및 A_{21b}^-로

나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상기 음이온 부위 A_1^-을 포함하는 1가의 기를 의미한다. A_{21a}^- 및 A_{21b}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 상기 식 (AX-1)~(AX-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0805] A_{22}^-는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{22}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상기 음이온 부위 A_2^-를 포함하는 2가의 기를 의미한다. A_{22}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (BX-8)~(BX-11)로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0806] [화학식 54]



[0807] BX-8 BX-9 BX-10 BX-11

[0808] M_{21a}^+, M_{21b}^+ 및 M_{22}^+는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. M_{21a}^+, M_{21b}^+ 및 M_{22}^+로 나타나는 유기 양이온으로서는, 상기 M_1^+과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0809] L_{21} 및 L_{22}는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

[0810] 또, 상기 식 (Ia-2)에 있어서, M_{21a}^+ 및 M_{21b}^+ 및 M_{22}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-2에 있어서, $A_{22}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2는, $A_{21a}H$에서 유래하는 산해리 상수 a1-1 및 $A_{21b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-2보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1-1과 산해리 상수 a1-2는, 상기 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0811] 또한, A_{21a}^- 및 A_{21b}^-는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, M_{21a}^+, M_{21b}^+, 및 M_{22}^+는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

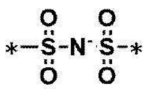
[0812] 또, M_{21a}^+, M_{21b}^+, M_{22}^+, A_{21a}^-, A_{21b}^-, L_{21} 및 L_{22} 중 적어도 하나가, 치환기로서 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0813] 식 (Ia-3) 중, A_{31a}^- 및 A_{32}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 또한, A_{31a}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상기 식 (Ia-2) 중의 A_{21a}^- 및 A_{21b}^-와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0814] A_{32}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기는, 상기 음이온 부위 A_2^-를 포함하는 1가의 기를 의미한다. A_{32}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 상기 식 (BX-1)~(BX-7)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0815] A_{31b}^-는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{31b}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상기 음이온 부위 A_1^-을 포함하는 2가의 기를 의미한다. A_{31b}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (AX-4)로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0816] [화학식 55]



[0817] AX-4

[0818] M_{31a}^+, M_{31b}^+ 및 M_{32}^+는, 각각 독립적으로, 1가의 유기 양이온을 나타낸다. M_{31a}^+, M_{31b}^+ 및 M_{32}^+로 나타나는 유기 양이

온으로서는, 상기 M_1^+과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0819] L_{31} 및 L_{32}는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

[0820] 단, 상기 식 (Ia-3)에 있어서, M_{31a}^+, M_{31b}^+, 및 M_{32}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-3에 있어서, $A_{32}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2는, $A_{31a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-3 및 $A_{31b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-4보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1-3과 산해리 상수 a1-4는, 상기 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0821] 또한, A_{31a}^- 및 A_{32}^-는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, M_{31a}^+, M_{31b}^+, 및 M_{32}^+는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0822] 또, M_{31a}^+, M_{31b}^+, M_{32}^+, A_{31a}^-, A_{32}^-, L_{31} 및 L_{32} 중 적어도 하나가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0823] 식 (Ia-4) 중, A_{41a}^-, A_{41b}^- 및 A_{42}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 또한, A_{41a}^- 및 A_{41b}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상기 식 (Ia-2) 중의 A_{21a}^- 및 A_{21b}^-와 동일한 의미이다. 또, A_{42}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상기 식 (Ia-3) 중의 A_{32}^-와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0824] M_{41a}^+, M_{41b}^+ 및 M_{42}^+는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.

[0825] L_{41}은, 3가의 유기기를 나타낸다.

[0826] 또, 상기 식 (Ia-4)에 있어서, M_{41a}^+, M_{41b}^+ 및 M_{42}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-4에 있어서, $A_{42}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2는, $A_{41a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-5 및 $A_{41b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-6보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1-5와 산해리 상수 a1-6은, 상기 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0827] 또한, A_{41a}^-, A_{41b}^- 및 A_{42}^-는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, M_{41a}^+, M_{41b}^+ 및 M_{42}^+는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

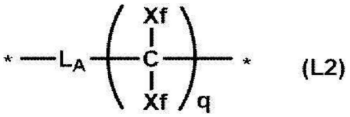
[0828] 또, M_{41a}^+, M_{41b}^+, M_{42}^+, A_{41a}^-, A_{41b}^-, A_{42}^- 및 L_{41} 중 적어도 하나가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0829] 식 (Ia-2) 중의 L_{21} 및 L_{22}, 및, 식 (Ia-3) 중의 L_{31} 및 L_{32}로 나타나는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, -CO-, -NR-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 하나의 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 복소환기(적어도 하나의 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 보다 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 유기기를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

[0830] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 2가의 방향족 복소환기 및 2가의 방향환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0831] 식 (Ia-2) 중의 L_{21} 및 L_{22}, 및, 식 (Ia-3) 중의 L_{31} 및 L_{32}로 나타나는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기인 것도 바람직하다.

[0832] [화학식 56]



(L2)

[0833]

[0834] 식 (L2) 중, q는, 1~3의 정수를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0835] Xf는, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. 또, 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기로서는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0836] Xf는, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF_3인 것이 보다 바람직하다. 쌍방의 Xf가 불소 원자인 것이 더 바람직하다.

[0837] L_A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0838] L_A로 나타나는 2가의 연결기로서는 예를 들면, -CO-, -O-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 2가의 방향환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 보다 바람직하다.) 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0839] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기 및 2가의 방향환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

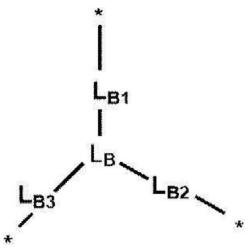
[0840] 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, $*-CF_2-*$, $*-CF_2-CF_2-*$, $*-CF_2-CF_2-CF_2-*$, $*-Ph-O-SO_2-CF_2-*$, $*-Ph-O-SO_2-CF_2-CF_2-*$, $*-Ph-O-SO_2-CF_2-CF_2-CF_2-*$ 및 $*-Ph-OCO-CF_2-*$를 들 수 있다. 또한, Ph란, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기이며, 1,4-페닐렌기인 것이 바람직하다. 치환기로서는, 알킬기(탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 알콕시기(탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.) 또는 알콕시카보닐기(탄소수 2~10이 바람직하고, 탄소수 2~6이 보다 바람직하다.)가 바람직하다.

[0841] 식 (Ia-2) 중의 L_{21} 및 L_{22}가 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (L2) 중의 L_A 측의 결합손(*)이, 식 (Ia-2) 중의 A_{21}^- 및 A_{21b}^-와 결합하는 것이 바람직하다.

[0842] 또, 식 (Ia-3) 중의 L_{31} 및 L_{32}가 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (L2) 중의 L_A 측의 결합손(*)이, 식 (Ia-3) 중의 A_{31a}^- 및 A_{32}^-와 결합하는 것이 바람직하다.

[0843] 식 (Ia-4) 중의 L_{41}로 나타나는 3가의 유기기로서는, 예를 들면, 식 (L3)으로 나타나는 3가의 유기기를 들 수 있다.

[0844] [화학식 57]



(L3)

[0845]

[0846] 식 (L3) 중, L_B는, 3가의 탄화 수소환기 또는 3가의 복소환기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0847] 상기 탄화 수소환기는, 방향환기 및 지방족 탄화 수소환기 중 어느 것이어도 된다. 상기 탄화 수소환기에 포함되는 탄소수는, 6~18이 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하다. 상기 복소환기는, 방향환기 및 지방족 탄화 수소환기 중 어느 것이어도 된다. 상기 복소환으로서는, 적어도 하나의 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 Se 원

자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.

[0848] L_B로서는, 3가의 탄화 수소환기가 바람직하고, 벤젠환기 또는 아다만테인환기가 보다 바람직하다. 벤젠환기 또는 아다만테인환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

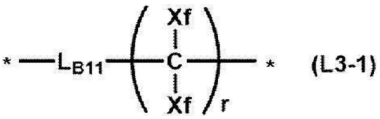
[0849] 또, 식 (L3) 중, L_{B1}~L_{B3}은, 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L_{B1}~L_{B3}으로 나타나는 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -CO-, -NR-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다.), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 하나의 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 복소환기(적어도 하나의 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 보다 바람직하다.) 및 이들을 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

[0850] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 2가의 방향족 복소환기 및 2가의 방향환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0851] L_{B1}~L_{B3}으로 나타나는 2가의 연결기로서는, -CO-, -NR-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기 또는 이들을 조합한 2가의 연결기가 바람직하다.

[0852] L_{B1}~L_{B3}으로 나타나는 2가의 연결기로서는, 식 (L3-1)로 나타나는 2가의 연결기인 것이 보다 바람직하다.

[0853] [화학식 58]

[0854] 

(L3-1)

[0855] 식 (L3-1) 중, L_{B11}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0856] L_{B11}로 나타나는 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -CO-, -O-, -SO-, $-SO_2-$, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다.) 및 이들을 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 치환기로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0857] r은, 1~3의 정수를 나타낸다.

[0858] Xf는, 상기 식 (L2) 중의 Xf와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

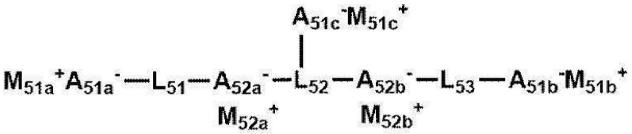
[0859] *는 결합 위치를 나타낸다.

[0860] L_{B1}~L_{B3}으로 나타나는 2가의 연결기로서는, 예를 들면, *-O-*, *-O-SO_2-CF_2-*, *-O-SO_2-CF_2-CF_2-*, *-O-SO_2-CF_2-CF_2-CF_2-* 및 *-COO-CH_2-CH_2-*를 들 수 있다.

[0861] 식 (Ia-4) 중의 L_{41}이 식 (L3-1)로 나타나는 2가의 유기기를 포함하고, 또한, 식 (L3-1)로 나타나는 2가의 유기기와 A_{42}^-가 결합하는 경우, 식 (L3-1) 중에 명시되는 탄소 원자 측의 결합손(*)이, 식 (Ia-4) 중의 A_{42}^-와 결합하는 것이 바람직하다.

[0862] 다음으로, 식 (Ia-5)에 대하여 설명한다.

[0863] [화학식 59]



[0864] (Ia-5)

[0865] 식 (Ia-5) 중, A_{51a}^-, A_{51b}^- 및 A_{51c}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{51a}^-, A_{51b}^- 및 A_{51c}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상기 음이온 부위 A_1^-을 포함하는 1가의 기를 의미한다. A_{51a}^-, A_{51b}^- 및 A_{51c}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는 예를 들면, 상기 식 (AX-1)~(AX-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0866] A_{52a}^- 및 A_{52b}^-는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{52a}^- 및 A_{52b}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상기 음이온 부위 A_2^-를 포함하는 2가의 기를 의미한다. A_{22}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 예를 들면, 상기 식 (BX-8)~(BX-11)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0867] M_{51a}^+, M_{51b}^+, M_{51c}^+, M_{52a}^+ 및 M_{52b}^+는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. M_{51a}^+, M_{51b}^+, M_{51c}^+, M_{52a}^+ 및 M_{52b}^+로 나타나는 유기 양이온으로서는, 상기 M_1^+과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0868] L_{51} 및 L_{53}은, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다. L_{51} 및 L_{53}으로 나타나는 2가의 유기기로서는, 상기 식 (Ia-2) 중의 L_{21} 및 L_{22}와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0869] L_{52}는, 3가의 유기기를 나타낸다. L_{52}로 나타나는 3가의 유기기로서는, 상기 식 (Ia-4) 중의 L_{41}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0870] 또, 상기 식 (Ia-5)에 있어서, M_{51a}^+, M_{51b}^+, M_{51c}^+, M_{52a}^+ 및 M_{52b}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-5에 있어서, $A_{52a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2-1 및 $A_{52b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2-2는, $A_{51a}H$에서 유래하는 산해리 상수 a1-1, $A_{51b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-2 및 $A_{51c}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-3보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1-1~a1-3은, 상기 산해리 상수 a1에 해당하고, 산해리 상수 a2-1 및 a2-2는, 상기 산해리 상수 a2에 해당한다.

[0871] 또한, A_{51a}^-, A_{51b}^- 및 A_{51c}^-는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, A_{52a}^- 및 A_{52b}^-는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, M_{51a}^+, M_{51b}^+, M_{51c}^+, M_{52a}^+ 및 M_{52b}^+는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0872] 또, M_{51b}^+, M_{51c}^+, M_{52a}^+, M_{52b}^+, A_{51a}^-, A_{51b}^-, A_{51c}^-, L_{51}, L_{52} 및 L_{53} 중 적어도 하나가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0873] <화합물 (II)>

[0874] 화합물 (II)는, 2개 이상의 상기 구조 부위 X 및 1개 이상의 하기 구조 부위 Z를 갖는 화합물이며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개 이상과 상기 구조 부위 Z를 포함하는 산을 발생하는 화합물이다.

[0875] 구조 부위 Z: 산을 중화 가능한 비이온성의 부위

[0876] 화합물 (II) 중, 구조 부위 X의 정의, 및, A_1^- 및 M_1^+의 정의는, 상기 화합물 (I) 중의 구조 부위 X의 정의, 및,

A_1^- 및 M_1^+의 정의와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0877] 상기 화합물 (II)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PII에 있어서, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+을 H^+로 치환하여 이루어지는 HA_1로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1의 적합 범위에 대해서는, 상기 화합물 PI에 있어서의 산해리 상수 a1과 동일하다.

[0878] 또한, 화합물 (II)가, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개와 상기 구조 부위 Z를 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PII는 "2개의 HA_1을 갖는 화합물"에 해당한다. 이 화합물 PII의 산해리 상수를 구하는 경우, 화합물 PII가 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수 및 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1을 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^-을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가, 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0879] 산해리 상수 a1은, 상기 산해리 상수의 측정 방법에 의하여 구해진다.

[0880] 상기 화합물 PII는, 화합물 (II)에 활성광선 또는 방사선을 조사한 경우에, 발생하는 산에 해당한다.

[0881] 또한, 상기 2개 이상의 구조 부위 X는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 2개 이상의 상기 A_1^- 및 2개 이상의 상기 M_1^+은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0882] 구조 부위 Z 중의 산을 중화 가능한 비이온성의 부위로서는, 예를 들면, 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 또는 전자를 갖는 관능기를 포함하는 부위인 것이 바람직하다.

[0883] 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 또는 전자를 갖는 관능기로서는, 예를 들면, 환상 폴리에터 등의 매크로사이클릭 구조를 갖는 관능기, 또는, π공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자를 갖는 관능기를 들 수 있다. π공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자란, 예를 들면, 식에 나타내는 부분 구조를 갖는 질소 원자이다.

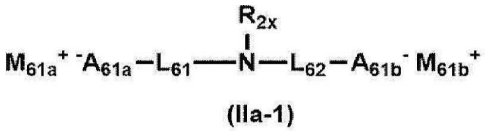
[0884] [화학식 60]

[0885]  비공유 전자쌍

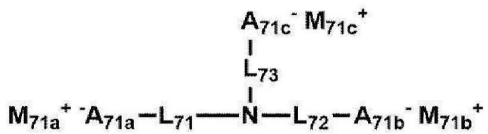
[0886] 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 또는 전자를 갖는 관능기의 부분 구조로서는, 예를 들면, 크라운 에터 구조, 아자 크라운 에터 구조, 1~3급 아민 구조, 피리딘 구조, 이미다졸 구조 및 피라진 구조를 들 수 있으며, 1~3급 아민 구조가 바람직하다.

[0887] 화합물 (II)로서는, 예를 들면, 식 (IIa-1) 및 식 (IIa-2)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0888] [화학식 61]



(IIa-1)



(IIa-2)

[0889]

[0890] 상기 식 (IIa-1) 중, A_{61a}^- 및 A_{61b}^-는, 각각, 상기 식 (Ia-1) 중의 A_{11}^-과 동일한 의미이며, 적합 양태도

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

[0891] 상기 식 (IIa-1) 중, L_{61} 및 L_{62}는, 각각, 상기 식 (Ia-1) 중의 L_1과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0892] 식 (IIa-1) 중, R_{2X}는, 1가의 유기기를 나타낸다. R_{2X}로 나타나는 1가의 유기기로서는, 예를 들면, $-CH_2-$가, -CO-, -NH-, -O-, -S-, -SO- 및 $-SO_2-$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합으로 치환되어 있어도 되는, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10. 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다.), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~15) 또는 알켄일기(바람직하게는 탄소수 2~6)를 들 수 있다.

[0893] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기 및 상기 알켄일렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0894] 단, 상기 식 (IIa-1)에 있어서, M_{61a}^{+} 및 M_{61b}^{+}로 나타나는 유기 양이온을 H^{+}로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-1에 있어서, $A_{61a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-7 및 $A_{61b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-8은, 상기 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0895] 또한, 상기 화합물 (IIa-1)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_{61a}^{+} 및 M_{61b}^{+}를 H^{+}로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-1은, $HA_{61a}-L_{61}-N(R_{2X})-L_{62}-A_{61b}H$가 해당한다. 또, 화합물 PIIa-1과, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (IIa-1)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.

[0896] 또, M_{61a}^{+}, M_{61b}^{+}, A_{61a}^{-}, A_{61b}^{-}, L_{61}, L_{62} 및 R_{2X} 중 적어도 하나가, 치환기로서 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0897] 상기 식 (IIa-2) 중, A_{71a}^{-}, A_{71b}^{-} 및 A_{71c}^{-}는, 각각, 상기 식 (Ia-1) 중의 A_{11}^{-}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 또, M_{71a}^{+}, M_{71b}^{+}, 및 M_{71c}^{+}는, 각각, 상기 식 (Ia-1) 중의 M_{11}^{+}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0898] 상기 식 (IIa-2) 중, L_{71}, L_{72} 및 L_{73}은, 각각, 상기 식 (Ia-1) 중의 L_1과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0899] 또, 상기 식 (IIa-2)에 있어서, M_{71a}^{+}, M_{71b}^{+}, 및 M_{71c}^{+}로 나타나는 유기 양이온을 H^{+}로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-2에 있어서, $A_{71a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-9, $A_{71b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-10 및 $A_{71c}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-11은, 상기 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0900] 또한, 상기 화합물 (IIa-1)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_{71a}^{+}, M_{71b}^{+}, 및 M_{71c}^{+}로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-2는, $HA_{71a}-L_{71}-N(L_{73}-A_{71c}H)-L_{72}-A_{71b}H$가 해당한다. 또, 화합물 PIIa-2와, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (IIa-2)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.

[0901] 또, M_{71a}^{+}, M_{71b}^{+}, M_{71c}^{+}, A_{71a}^{-}, A_{71b}^{-}, A_{71c}^{-}, L_{71}, L_{72} 및 L_{73} 중 적어도 하나가, 치환기로서 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0902] 이하에, 특정 광산발생제가 가질 수 있는, 유기 양이온 및 그 이외의 부위를 예시한다.

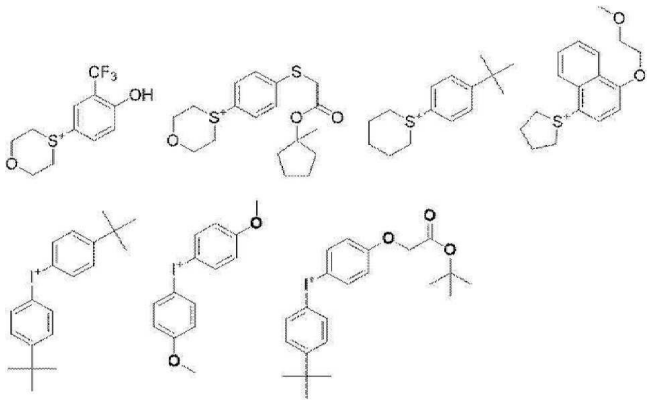
[0903] 상기 유기 양이온은, 예를 들면, 식 (Ia-1)~식 (Ia-5)로 나타나는 화합물에 있어서의, M_{11}^{+}, M_{12}^{+}, M_{21a}^{+}, M_{21b}^{+}, M_{22}^{+}, M_{31a}^{+}, M_{31b}^{+}, M_{32}^{+}, M_{41a}^{+}, M_{41b}^{+}, M_{42}^{+}, M_{51a}^{+}, M_{51b}^{+}, M_{51c}^{+}, M_{52a}^{+} 또는 M_{52b}^{+}로서 사용할 수 있다.

[0904] 상기 그 이외의 부위란, 예를 들면, 식 (Ia-1)~식 (Ia-5)로 나타나는 화합물에 있어서의, M_{11}^{+}, M_{12}^{+}, M_{21a}^{+}, M_{21b}^{+}, M_{22}^{+}, M_{31a}^{+}, M_{31b}^{+}, M_{32}^{+}, M_{41a}^{+}, M_{41b}^{+}, M_{42}^{+}, M_{51a}^{+}, M_{51b}^{+}, M_{51c}^{+}, M_{52a}^{+} 및 M_{52b}^{+} 이외의 부분으로서 사용할 수 있다.

[0905] 이하에 나타내는 유기 양이온 및 그 이외의 부위를 적절히 조합하여, 특정 광산발생제로서 사용할 수 있다.

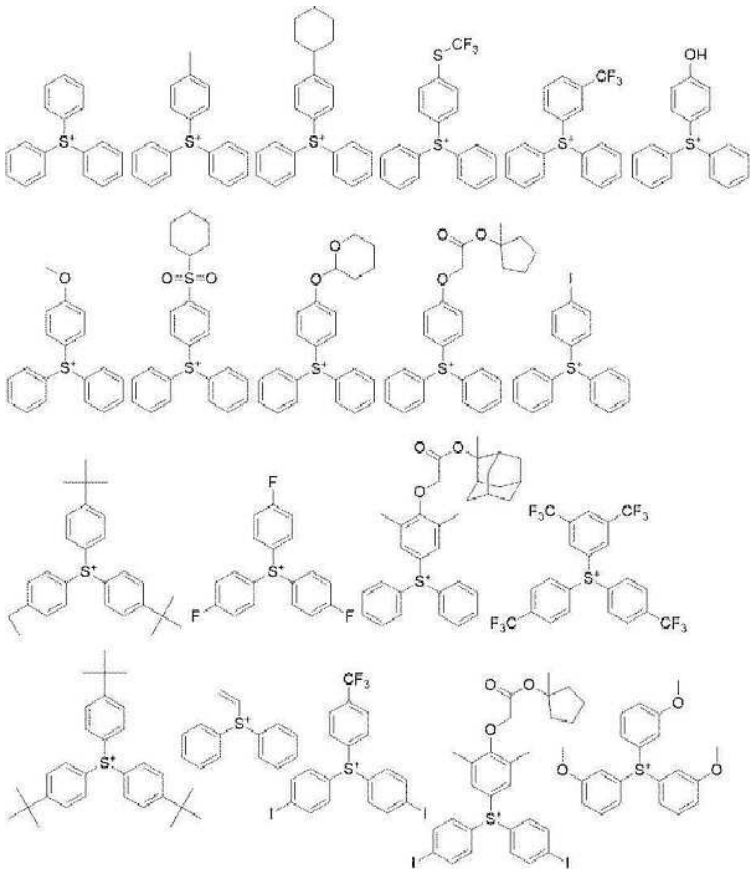
[0906] 먼저, 특정 광산발생제가 가질 수 있는, 유기 양이온을 예시한다.

[0907] [화학식 62]



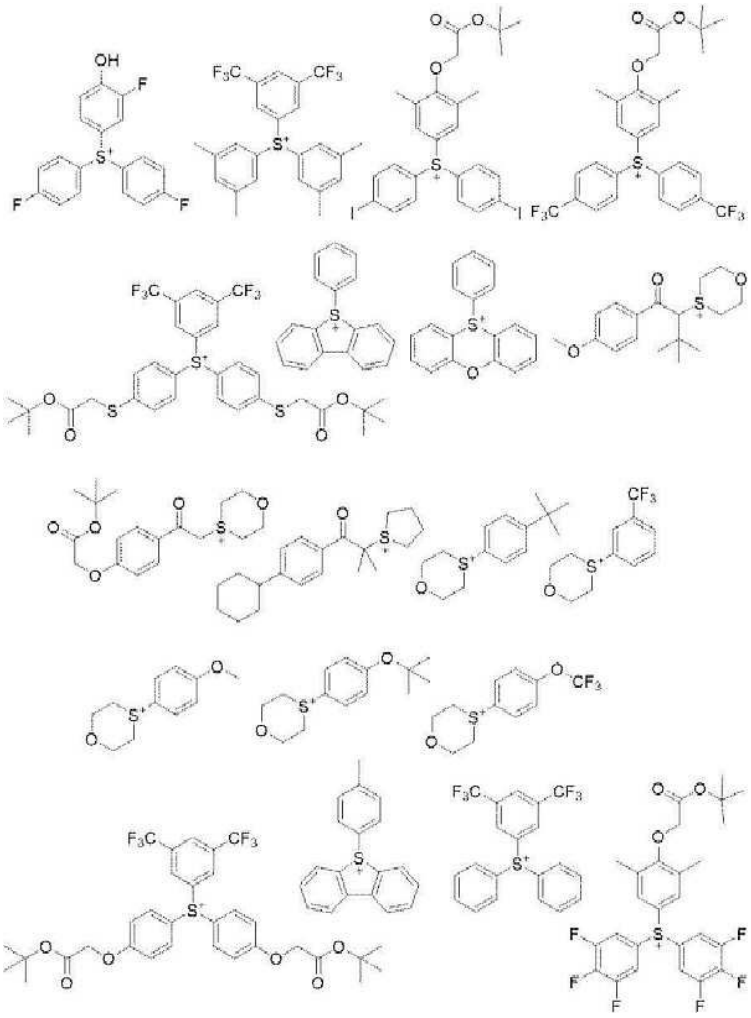
[0908]

[0909] [화학식 63]



[0910]

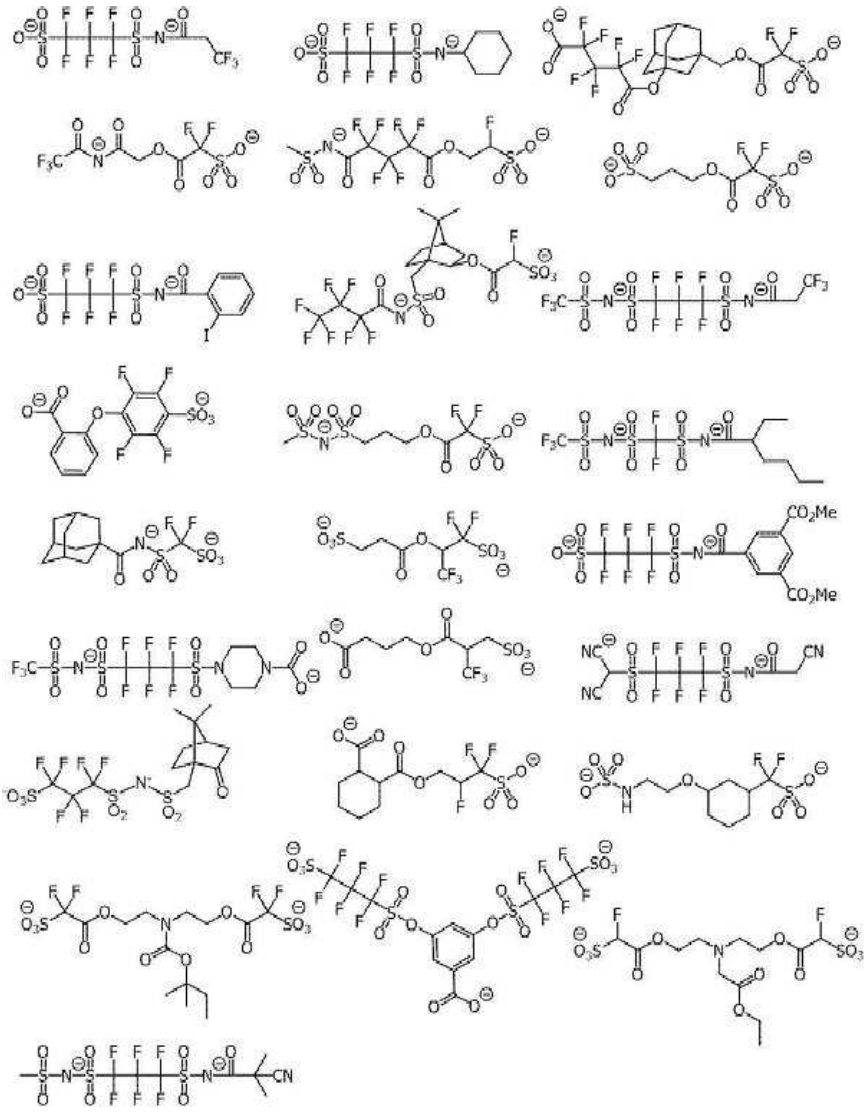
[0911] [화학식 64]



[0912]

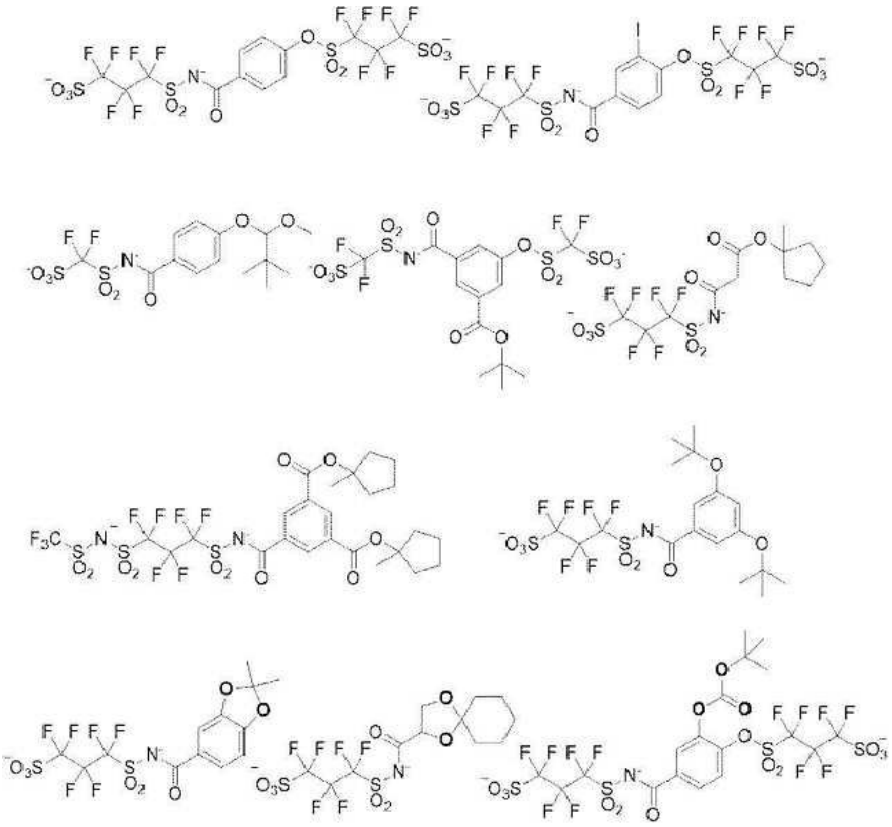
[0913] 다음으로, 특정 광산발생제가 가질 수 있는, 유기 양이온 이외의 부위를 예시한다.

[0914] [화학식 65]



[0915]

[0916] [화학식 66]



[0917]

[0918] 특정 광산발생제의 분자량은, 100~10000이 바람직하고, 100~2500이 보다 바람직하며, 100~1500이 더 바람직하다.

[0919] 특정 광산발생제의 함유량(화합물 (I) 및 (II)의 합계 함유량)은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이 바람직하며, 15질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이상이 보다 바람직하며, 40질량% 이상이 더 바람직하다. 상한으로서는, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 80질량% 이하가 바람직하고, 70질량% 이하가 보다 바람직하며, 60질량% 이하가 더 바람직하다.

[0920] 특정 광산발생제는 1종 단독 또는 2종 이상으로 이용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0921] <화합물 (III)>

[0922] 화합물 (III)은, "M^+ X^-"로 나타나는 화합물(오늄염)이며, 노광에 의하여 유기산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다.

[0923] 상기 유기산으로서, 예를 들면, 설폰산(플루오로 지방족 설폰산 등의 지방족 설폰산, 방향족 설폰산 및 캄퍼설폰산 등), 비스(알킬설폰일)이미드산 및 트리스(알킬설폰일)메타이드산을 들 수 있다.

[0924] M^+은, 유기 양이온을 나타낸다.

[0925] 상기 유기 양이온은, 식 (ZaI)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaI)) 또는 식 (ZaII)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaII))이 바람직하다.

[0926] "M^+ X^-"로 나타나는 화합물에 있어서, X^-는, 유기 음이온을 나타낸다.

[0927] 상기 유기 음이온으로서는 비구핵성 음이온(구핵 반응을 일으키는 능력이 현저하게 낮은 음이온)이 바람직하다.

[0928] 비구핵성 음이온으로서는, 예를 들면, 설폰산 음이온(지방족 설폰산 음이온, 방향족 설폰산 음이온 및 캄퍼설폰산 음이온 등), 설폰일이미드 음이온 및 비스(알킬설폰일)이미드 음이온 및 트리스(알킬설폰일)메타이드 음이온을 들 수 있다.

[0929] 지방족 설폰산 음이온에 있어서의 지방족 부위는, 알킬기여도 되고 사이클로알킬기여도 되며, 탄소수 1~30의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기 또는 탄소수 3~30의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0930] 상기 알킬기는, 예를 들면, 플루오로알킬기(불소 원자 이외의 치환기를 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다. 퍼플루오로알킬기여도 된다)여도 된다.

[0931] 방향족 설폰산 음이온 및 방향족 카복실산 음이온에 있어서의 아릴기로서는, 탄소수 6~14의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 톨릴기 및 나프틸기를 들 수 있다.

[0932] 상기에서 든 알킬기, 사이클로알킬기 및 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 구체적으로는, 나이트로기, 불소 원자 및 염소 원자 등의 할로젠 원자, 카복시기, 수산기, 아미노기, 사이아노기, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~15), 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~15), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~14), 알콕시카보닐기(바람직하게는 탄소수 2~12), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~12), 알콕시카보닐옥시기(바람직하게는 탄소수 2~18), 알킬싸이오기(바람직하게는 탄소수 1~15), 알킬설폰일기(바람직하게는 탄소수 1~15), 알킬이미노설폰일기(바람직하게는 탄소수 1~15), 알킬아미노설폰일기(바람직하게는 탄소수 1~15) 및 아릴옥시설폰일기(바람직하게는 탄소수 6~20)를 들 수 있다.

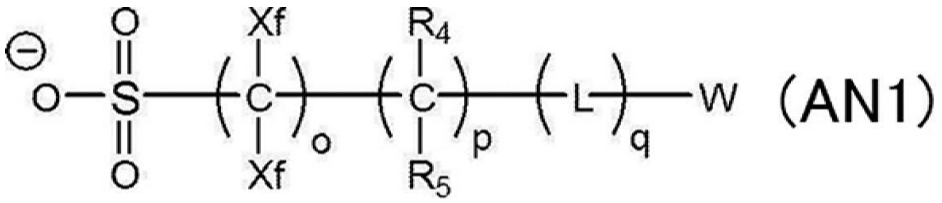
[0933] 비스(알킬설폰일)이미드 음이온 및 트리스(알킬설폰일)메타이드 음이온에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다. 이들 알킬기의 치환기로서는, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 알킬기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 알킬옥시설폰일기, 아릴옥시설폰일기 및 사이클로알킬아릴옥시설폰일기를 들 수 있고, 불소 원자 또는 불소 원자로 치환된 알킬기가 바람직하다.

[0934] 또, 비스(알킬설폰일)이미드 음이온에 있어서의 알킬기는, 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 된다. 이로써, 산 강도가 증가한다.

[0935] 비구핵성 음이온으로서는, 설폰산의 적어도 α위가 불소 원자로 치환된 지방족 설폰산 음이온, 불소 원자 혹은 불소 원자를 갖는 기로 치환된 방향족 설폰산 음이온, 알킬기가 불소 원자로 치환된 비스(알킬설폰일)이미드 음이온 또는 알킬기가 불소 원자로 치환된 트리스(알킬설폰일)메타이드 음이온이 바람직하다.

[0936] 비구핵성 음이온으로서는, 식 (AN1)로 나타나는 음이온도 바람직하다.

[0937] [화학식 67]



(AN1)

[0938]

[0939] 식 (AN1) 중, o는, 1~3의 정수를 나타낸다. p는, 0~10의 정수를 나타낸다. q는, 0~10의 정수를 나타낸다.

[0940] Xf는, 불소 원자 또는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. 상기 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. 또, 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기로서는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0941] Xf는, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF_3인 것이 보다 바람직하며, 쌍방의 Xf가 불소 원자인 것이 더 바람직하다.

[0942] R_4 및 R_5는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 알킬기 또는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. R_4 및 R_5가 복수 존재하는 경우, R_4 및 R_5는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0943] R_4 및 R_5로 나타나는 알킬기의 탄소수는, 1~4가 바람직하다. 상기 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다. R_4 및 R_5로서는, 수소 원자가 바람직하다.

[0944] 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기의 구체예 및 적합한 양태는 식 (AN1) 중의 Xf의 구체예 및 적합한 양태와 동일하다.

[0945] L은, 2가의 연결기를 나타낸다.

[0946] L이 복수 존재하는 경우, L은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0947] 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -O-CO-O-, -COO-, -CONH-, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(탄소수 1~6이 바람직하다), 사이클로알킬렌기(탄소수 3~15가 바람직하다), 알켄일렌기(탄소수 2~6이 바람직하다) 및 이들을 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 그중에서도, 2가의 연결기로서는, -O-CO-O-, -COO-, -CONH-, -CO-, -O-, $-SO_2-$, -O-CO-O-알킬렌기-, -COO-알킬렌기- 또는 -CONH-알킬렌기-가 바람직하고, -O-CO-O-, -O-CO-O-알킬렌기-, -COO-, -CONH-, $-SO_2-$ 또는 -COO-알킬렌기-가 보다 바람직하다.

[0948] W는, 환상 구조를 포함하는 유기기를 나타낸다. 그중에서도, 환상의 유기기인 것이 바람직하다.

[0949] 환상의 유기기로서는, 예를 들면, 지환기, 아릴기 및 복소환기를 들 수 있다.

[0950] 지환기는, 단환이어도 되고, 다환이어도 된다. 단환의 지환기로서는, 예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 및 사이클로옥틸기 등의 단환의 사이클로알킬기를 들 수 있다. 다환의 지환기로서는, 예를 들면, 노보닐기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기를 들 수 있다. 그중에서도, 노보닐기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기 및 아다만틸기 등의 탄소수 7 이상의 벌키한 구조를 갖는 지환기가 바람직하다.

[0951] 아릴기는, 단환 또는 다환이어도 된다. 상기 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기 및 안트릴기를 들 수 있다.

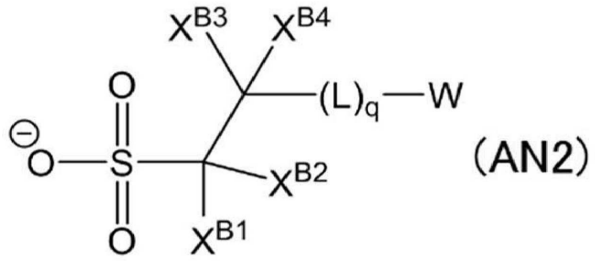
[0952] 복소환기는, 단환 또는 다환이어도 된다. 그중에서도, 다환의 복소환기인 경우, 보다 산의 확산을 억제할 수 있다. 또, 복소환기는, 방향족성을 갖고 있어도 되고, 방향족성을 갖고 있지 않아도 된다. 방향족성을 갖고 있는 복소환으로서는, 예를 들면, 퓨란환, 싸이오펜환, 벤조퓨란환, 벤조싸이오펜환, 다이벤조퓨란환, 다이벤조싸이오펜환 및 피리딘환을 들 수 있다. 방향족성을 갖고 있지 않은 복소환으로서는, 예를 들면, 테트라하이드로피란환, 락톤환, 설톤환 및 데카하이드로아이소퀴놀린환을 들 수 있다. 복소환기에 있어서의 복소환으로서는, 퓨란환, 싸이오펜환, 피리딘환 또는 데카하이드로아이소퀴놀린환이 바람직하다.

[0953] 상기 환상의 유기기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 되고, 탄소수 1~12가 바람직하다), 사이클로알킬기(단환, 다환 및 스파이로환 중 어느 것이어도 되고, 탄소수 3~20이 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~14가 바람직하다), 수산기, 알콕시기, 에스터기, 아마이드기, 유레테인기, 유레이도기, 싸이오에터기, 설폰아마이드기 및 설폰산 에스터기를 들 수 있다. 또한, 환상의 유기기를 구성하는 탄소(환 형성에 기여하는 탄소)는 카보닐 탄소여도 된다.

[0954] 식 (AN1)로 나타나는 음이온으로서는, SO_3^--CF_2-CH_2-OCO-$(L)_{q'}$-W, SO_3^--CF_2-CHF-CH_2-OCO-$(L)_{q'}$-W, SO_3^--CF_2-COO-$(L)_{q'}$-W, SO_3^--CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-$(L)_q$-W 또는 SO_3^--CF_2-CH(CF_3)-OCO-$(L)_{q'}$-W가 바람직하다. 여기에서, L, q 및 W는, 식 (AN1)과 동일하다. q'는, 0~10의 정수를 나타낸다.

[0955] 비구핵성 음이온으로서는, 하기의 식 (AN2)로 나타나는 음이온도 바람직하다.

[0956] [화학식 68]



[0957]

[0958] 식 (AN2) 중, X^{B1} 및 X^{B2}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 불소 원자를 갖지 않는 1가의 유기기를 나타낸다.

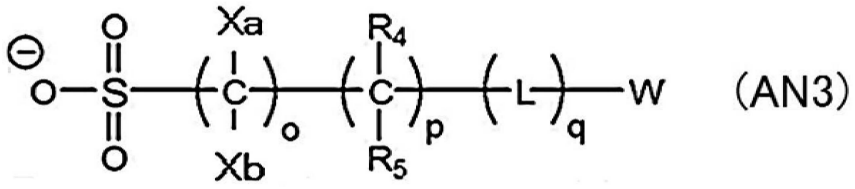
[0959] X^{B1} 및 X^{B2}는, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0960] X^{B3} 및 X^{B4}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 1가의 유기기를 나타낸다. X^{B3} 및 X^{B4} 중 적어도 일방이 불소 원자 또는 불소 원자를 갖는 1가의 유기기인 것이 바람직하고, X^{B3} 및 X^{B4}의 양방이 불소 원자 또는 불소 원자를 갖는 1가의 유기기인 것이 보다 바람직하다. X^{B3} 및 X^{B4}의 양방이, 불소로 치환된 알킬기인 것이 더 바람직하다.

[0961] L, q 및 W는, 식 (AN1)과 동일하다.

[0962] 비구핵성 음이온으로서는, 식 (AN3)으로 나타나는 음이온이 바람직하다.

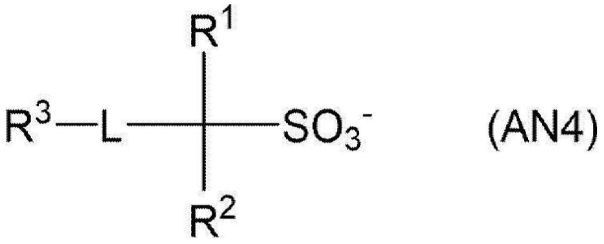
[0963] [화학식 69]

[0964] 

[0965] 식 (AN3)에 있어서, Xa는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는, 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. Xb는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 불소 원자를 갖지 않는 유기기를 나타낸다. o, p, q, R_4, R_5, L 및 W의 정의 및 적합 양태는, 식 (AN1)과 동일하다.

[0966] 비구핵성 음이온으로서는, 식 (AN4)로 나타나는 음이온도 바람직하다.

[0967] [화학식 70]

[0968] 

[0969] 식 (AN4) 중, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로, 전자 구인성기가 아닌 치환기 또는 수소 원자를 나타낸다.

[0970] 상기 전자 구인성기가 아닌 치환기로서는, 예를 들면, 탄화 수소기, 수산기, 옥시 탄화 수소기, 옥시카보닐 탄화 수소기, 아미노기, 탄화 수소 치환 아미노기, 및, 탄화 수소 치환 아마이드기를 들 수 있다.

[0971] 또, 전자 구인성기가 아닌 치환기로서는, 각각 독립적으로, -R', -OH, -OR', -OCOR', $-NH_2$, $-NR'_2$, -NHR', 또는, -NHCOR'이 바람직하다. R'은, 1가의 탄화 수소기이다.

[0972] 상기 R'로 나타나는 1가의 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 뷰틸기 등의 알킬기; 에텐일기, 프로펜일기 및 뷰텐일기 등의 알켄일기; 에타인일기, 프로파인일기 및 뷰타인일기 등의 알카인일기 등의 1가의 직쇄상 또는 분기쇄상의 탄화 수소기; 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기 및 아다만틸기 등의 사이클로알킬기; 사이클로프로펜일기, 사이클로뷰텐일기, 사이클로펜텐일기 및 노보넨일기 등의 사이클로알켄일기 등의 1가의 지환 탄화 수소기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트릴기, 및 메틸안트릴기 등의 아릴기; 벤질기, 펜에틸기, 페닐프로필기, 나프틸메틸기 및 안트릴메틸기 등의 아랄킬기 등의 1가의 방향환기를 들 수 있다.

[0973] 그중에서도, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로, 탄화 수소기(사이클로알킬기가 바람직하다) 또는 수소 원자가 바람직하다.

[0974] 식 (AN4) 중, L은, 1개 이상의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기, 또는, 1개 이상의 연결기 S로 이루어지는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0975] 연결기 S는, $*^{A}$-O-CO-O-$*^{B}$, $*^{A}$-CO-$*^{B}$, $*^{A}$-CO-O-$*^{B}$, $*^{A}$-O-CO-$*^{B}$, $*^{A}$-O-$*^{B}$, $*^{A}$-S-$*^{B}$, 및, $*^{A}$-SO_2-$*^{B}$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다.

[0976] 단, L이, "1개 이상의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기"의 일 형태인, "1개 이상의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖지 않는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기"인 경우, 연결기 S는, $*^{A}$-O-CO-O-$*^{B}$, $*^{A}$-CO-$*^{B}$, $*^{A}$-O-CO-$*^{B}$, $*^{A}$-O-$*^{B}$, $*^{A}$-S-$*^{B}$, 및, $*^{A}$-SO_2-$*^{B}$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다. 환언하면, "1개 이상의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기"에 있어서의, 알킬렌기가, 모두 무치환 알킬렌기인 경우, 연결기 S는, $*^{A}$-O-CO-O-$*^{B}$, $*^{A}$-CO-$*^{B}$, $*^{A}$-O-CO-$*^{B}$, $*^{A}$-O-$*^{B}$, $*^{A}$-S-$*^{B}$, 및, $*^{A}$-SO_2-$*^{B}$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다.

[0977] $*^{A}$는, 식 (AN4)에 있어서의 R^3 측의 결합 위치를 나타내고, $*^{B}$는, 식 (AN4)에 있어서의 $-SO_3^-$ 측의 결합 위치를 나타낸다.

[0978] 1개 이상의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기에 있어서, 연결기 S는 1개만 존재하고 있어도 되고, 2개 이상 존재하고 있어도 된다. 동일하게, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기는 1개만 존재하고 있어도 되고, 2개 이상 존재하고 있어도 된다. 상기 연결기 S가 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는 연결기 S는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 상기 알킬렌기가 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는 알킬렌기는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0979] 또한, 연결기 S끼리가 연속하여 결합해도 된다. 단, $*^{A}$-CO-$*^{B}$, $*^{A}$-O-CO-$*^{B}$, 및, $*^{A}$-O-$*^{B}$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기가 연속하여 결합하여 "$*^{A}$-O-CO-O-$*^{B}$"가 형성되지 않는 것이 바람직하다. 또, $*^{A}$-CO-$*^{B}$ 및 $*^{A}$-O-$*^{B}$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기가 연속하여 결합하여 "$*^{A}$-O-CO-$*^{B}$" 및 "$*^{A}$-CO-O-$*^{B}$" 중 어느 것도 형성되지 않는 것이 바람직하다.

[0980] 1개 이상의 연결기 S로 이루어지는 2가의 연결기에 있어서도, 연결기 S는 1개만 존재하고 있어도 되고, 2개 이상 존재하고 있어도 된다. 연결기 S가 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는 경우의 연결기 S는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0981] 이 경우, $*^{A}$-CO-$*^{B}$, $*^{A}$-O-CO-$*^{B}$, 및, $*^{A}$-O-$*^{B}$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기가 연속하여 결합하여 "$*^{A}$-O-CO-O-$*^{B}$"가 형성되지 않는 것이 바람직하다. 또, $*^{A}$-CO-$*^{B}$ 및 $*^{A}$-O-$*^{B}$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기가 연속하여 결합하여 "$*^{A}$-O-CO-$*^{B}$" 및 "$*^{A}$-CO-O-$*^{B}$" 중 어느 것도 형성되지 않는 것이 바람직하다.

[0982] 단, 어느 경우에 있어서도, L 중, $-SO_3^-$에 대하여 β위의 원자는, 치환기로서 불소 원자를 갖는 탄소 원자는 아니다.

[0983] 또한, 상기 β위의 원자가 탄소 원자인 경우, 상기 탄소 원자에는 불소 원자가 직접 치환되어 있지 않으면 되고, 상기 탄소 원자는 불소 원자를 갖는 치환기(예를 들면, 트라이플루오로메틸기 등의 플루오로알킬기)를 갖고 있어도 된다.

[0984] 또, 상기 β위의 원자란, 환언하면, 식 (AN4)에 있어서의 $-C(R^1)(R^2)-$와 직접 결합하는 L 중의 원자이다.

[0985] 그중에서도, L은, 연결기 S를 1개만 갖는 것이 바람직하다.

[0986] 즉, L은, 1개의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기, 또는, 1개의 연결기 S로 이루어지는 2가의 연결기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0987] L은, 예를 들면, 식 (AN4-2)로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0988] $$*^{a}\text{-}(CR^{2a}{}_2)_X\text{-}Q\text{-}(CR^{2b}{}_2)_Y\text{-}*^{b} \qquad \text{(AN4-2)}$$

[0989] 식 (AN4-2) 중, $*^{a}$는, 식 (AN4)에 있어서의 R^3과의 결합 위치를 나타낸다.

[0990] $*^{b}$는, 식 (AN4)에 있어서의 $-C(R^1)(R^2)-$와의 결합 위치를 나타낸다.

[0991] X 및 Y는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수를 나타내고, 0~3의 정수가 바람직하다.

[0992] R^{2a} 및 R^{2b}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0993] R^{2a} 및 R^{2b}가 각각 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는 R^{2a} 및 R^{2b}는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0994] 단, Y가 1 이상인 경우, 식 (AN4)에 있어서의 $-C(R^{1})(R^{2})-$와 직접 결합하는 $CR^{2b}{}_{2}$에 있어서의 R^{2b}는, 불소 원자 이외이다.

[0995] Q는, $*^{A}-O-CO-O-*^{B}$, $*^{A}-CO-*^{B}$, $*^{A}-CO-O-*^{B}$, $*^{A}-O-CO-*^{B}$, $*^{A}-O-*^{B}$, $*^{A}-S-*^{B}$, 또는, $*^{A}-SO_2-*^{B}$를 나타낸다.

[0996] 단, 식 (AN4-2) 중의 X+Y가 1 이상이고 또한, 식 (AN4-2) 중의 R^{2a} 및 R^{2b} 모두가 전부 수소 원자인 경우, Q는, $*^{A}-O-CO-O-*^{B}$, $*^{A}-CO-*^{B}$, $*^{A}-O-CO-*^{B}$, $*^{A}-O-*^{B}$, $*^{A}-S-*^{B}$, 또는, $*^{A}-SO_2-*^{B}$를 나타낸다.

[0997] $*^{A}$는, 식 (AN4)에 있어서의 R^{3} 측의 결합 위치를 나타내고, $*^{B}$는, 식 (AN4)에 있어서의 $-SO_3^-$ 측의 결합 위치를 나타낸다.

[0998] 식 (AN4) 중, R^{3}은, 유기기를 나타낸다.

[0999] 상기 유기기는, 탄소 원자를 1 이상 갖고 있으면 제한은 없으며, 직쇄상의 기(예를 들면, 직쇄상의 알킬기)여도 되고, 분기쇄상의 기(예를 들면, t-뷰틸기 등의 분기쇄상의 알킬기)여도 되며, 환상의 기여도 된다. 상기 유기기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 상기 유기기는, 헤테로 원자(산소 원자, 황 원자 및/또는 질소 원자 등)를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다.

[1000] 그중에서도, R^{3}은, 환상 구조를 갖는 유기기인 것이 바람직하다. 상기 환상 구조는, 단환이어도 되고 다환이어도 되며, 치환기를 갖고 있어도 된다. 환상 구조를 포함하는 유기기에 있어서의 환은, 식 (AN4) 중의 L과 직접 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[1001] 상기 환상 구조를 갖는 유기기는, 예를 들면, 헤테로 원자(산소 원자, 황 원자 및/또는 질소 원자 등)를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 헤테로 원자는, 환상 구조를 형성하는 탄소 원자의 하나 이상과 치환되어 있어도 된다.

[1002] 상기 환상 구조를 갖는 유기기는, 예를 들면, 환상 구조의 탄화 수소기, 락톤환기, 및, 설톤환기가 바람직하다. 그중에서도, 상기 환상 구조를 갖는 유기기는, 환상 구조의 탄화 수소기가 바람직하다.

[1003] 상기 환상 구조의 탄화 수소기는, 단환 또는 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 이들 기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.

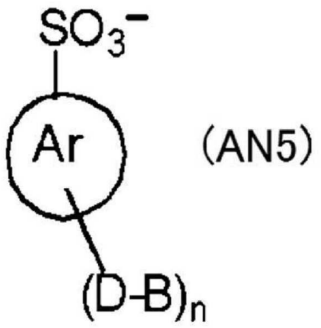
[1004] 상기 사이클로알킬기는, 단환(사이클로헥실기 등)이어도 되고 다환(아다만틸기 등)이어도 되며, 탄소수는 5~12가 바람직하다.

[1005] 상기 락톤기 및 설톤기로서는, 예를 들면, 상기 식 (LC1-1)~(LC1-21)로 나타나는 구조 및 상기 식 (SL1-1)~(SL1-3)으로 나타나는 구조 중 어느 하나에 있어서, 락톤 구조 또는 설톤 구조를 구성하는 환원 원자로부터, 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기가 바람직하다.

[1006] 비구핵성 음이온으로서는, 벤젠설폰산 음이온이어도 되고, 분기쇄상의 알킬기 또는 사이클로알킬기에 의하여 치환된 벤젠설폰산 음이온인 것이 바람직하다.

[1007] 비구핵성 음이온으로서는, 식 (AN5)로 나타나는 방향족 설폰산 음이온도 바람직하다.

[1008] [화학식 71]



[1009]

[1010] 식 (AN5) 중, Ar은, 아릴기(페닐기 등)를 나타내고, 설폰산 음이온, 및, -(D-B)기 이외의 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 더 가져도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 불소 원자 및 수산기를 들 수 있다.

[1011] n은, 0 이상의 정수를 나타낸다. n으로서는, 1~4가 바람직하고, 2~3이 보다 바람직하며, 3이 더 바람직하다.

[1012] D는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는, -O-, 싸이오에터기, 카보닐기, 설폭사이드기, 설폰기, 설폰산-COO-, -COO- 및 이들의 2종 이상의 조합으로 이루어지는 기를 들 수 있다.

[1013] B는, 탄화 수소기를 나타낸다.

[1014] B는 지방족 탄화 수소 구조인 것이 바람직하다. B는, 아이소프로필기, 사이클로헥실기, 치환기를 더 가져도 되는 아릴기(트라이사이클로헥실 페닐기 등)가 보다 바람직하다.

[1015] 비구핵성 음이온으로서는, 다이설폰아마이드 음이온도 바람직하다.

[1016] 다이설폰아마이드 음이온은, 예를 들면, $N^-(SO_2-R^q)_2$로 나타나는 음이온이다.

[1017] 여기에서, R^q는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타내며, 플루오로알킬기가 바람직하고, 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다. 2개의 R^q가 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 2개의 R^q가 서로 결합하여 형성되는 기는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기가 바람직하고, 플루오로알킬렌기가 바람직하며, 퍼플루오로알킬렌기가 더 바람직하다. 상기 알킬렌기의 탄소수는 2~4가 바람직하다.

[1018] 화합물 (III)은, 저분자 화합물의 형태여도 되고, 중합체의 일부에 도입된 형태여도 된다. 또, 저분자 화합물의 형태와 중합체의 일부에 도입된 형태를 병용해도 된다.

[1019] 화합물 (III)은, 저분자 화합물의 형태인 경우, 분자량은, 3000 이하가 바람직하고, 2000 이하가 보다 바람직하며, 1000 이하가 더 바람직하다. 하한으로서는, 100 이상이 바람직하다.

[1020] 화합물 (III)이, 중합체의 일부에 도입된 형태인 경우, 수지 A의 일부에 도입되어도 되고, 수지 A와는 상이한 수지에 도입되어도 된다.

[1021] 화합물 (III)은, 저분자 화합물의 형태인 것이 바람직하다.

[1022] 화합물 (III)으로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0135]~[0171], 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0077]~[0116], 국제 공개공보 제2017/154345호의 단락 [0018]~[0075] 및 [0334]~[0335]에 개시된 광산발생제 등을 사용하는 것도 바람직하다.

[1023] 레지스트 조성물이 화합물 (III)을 포함하는 경우, 그 함유량은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1질량% 이상이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 40질량% 이하가 바람직하고, 30질량% 이하가 보다 바람직하다.

[1024] 다른 광산발생제는, 1종 단독 또는 2종 이상으로 이용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.

[1025] 〔산확산 제어제 (C)〕

[1026] 레지스트 조성물은, 산확산 제어제를 포함하고 있어도 된다.

[1027] 산확산 제어제는, 노광 시에 광산발생제 등으로부터 발생하는 산을 트랩하여, 여분의 발생산에 의한, 미노광부에 있어서의 산분해성 수지의 반응을 억제하는 퀜처로서 작용하는 것이다.

[1028] 산확산 제어제의 종류는, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 염기성 화합물 (CA), 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 갖는 저분자 화합물 (CB), 및, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산확산 제어능이 저하 또는 소실되는 화합물 (CC)를 들 수 있다.

[1029] 화합물 (CC)로서는, 광산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오늄염 화합물 (CD), 및, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물 (CE)를 들 수 있다.

[1030] 또, 예를 들면, 염기성 화합물 (CA)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0132]~[0136]에 기재된 것을 들 수 있으며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물 (CE)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0137]~[0155]에 기재된 것을 들 수 있고, 질소 원자를 가지며, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 갖는 저분자 화합물 (CB)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0156]~[0163]에 기재된 것을 들 수 있고, 양이온부에 질소 원자를 갖는 오늄염 화합물 (CE)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0164]에 기재된 것을 들 수 있다.

[1031] 또, 광산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오늄염 화합물 (CD)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/158337호의 단락 [0305]~[0314]에 기재된 것을 들 수 있다.

[1032] 상기 이외에도, 예를 들면, 미국 특허출원 공개공보 2016/0070167A1호의 단락 [0627]~[0664], 미국 특허출원 공개공보 2015/0004544A1호의 단락 [0095]~[0187], 미국 특허출원 공개공보 2016/0237190A1호의 단락 [0403]~[0423] 및 미국 특허출원 공개공보 2016/0274458A1호의 단락 [0259]~[0328]에 개시된 공지의 화합물을 산확산 제어제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[1033] 레지스트 조성물에 산확산 제어제가 포함되는 경우, 산확산 제어제의 함유량(복수 종 존재하는 경우는 그 합계)은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~15.0질량%가 바람직하고, 1.0~15.0질량%가 보다 바람직하다.

[1034] 레지스트 조성물에 있어서, 산확산 제어제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[1035] 〔소수성 수지 (D)〕

[1036] 레지스트 조성물은, 수지 A와는 상이한 소수성 수지를 더 포함하고 있어도 된다.

[1037] 소수성 수지는 레지스트막의 표면에 편재하도록 설계되는 것이 바람직하지만, 계면활성제와는 달리, 반드시 분자 내에 친수기를 가질 필요는 없고, 극성 물질 및 비극성 물질의 균일한 혼합에 기여하지 않아도 된다.

[1038] 소수성 수지의 첨가에 의한 효과로서, 물에 대한 레지스트막 표면의 정적 및 동적인 접촉각의 제어, 및, 아웃가스의 억제를 들 수 있다.

[1039] 소수성 수지는, 막표층으로의 편재화의 점에서, 불소 원자, 규소 원자, 및, 수지의 측쇄 부분에 포함된 CH3 부분 구조 중 어느 1종 이상을 갖는 것이 바람직하고, 2종 이상을 갖는 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 소수성 수지는, 탄소수 5 이상의 탄화 수소기를 갖는 것이 바람직하다. 이들 기는 수지의 주쇄 중에 갖고 있어도 되고, 측쇄로 치환되어 있어도 된다.

[1040] 소수성 수지로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0275]~[0279]에 기재되는 화합물을 들 수 있다.

[1041] 레지스트 조성물이 소수성 수지를 포함하는 경우, 소수성 수지의 함유량은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20.0질량%가 바람직하고, 0.1~15.0질량%가 보다 바람직하다.

[1042] 〔계면활성제 (E)〕

[1043] 레지스트 조성물은, 계면활성제를 포함하고 있어도 된다. 계면활성제를 포함하면, 밀착성이 보다 우수하고, 현상 결함이 보다 적은 패턴을 형성할 수 있다.

[1044] 계면활성제는, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제가 바람직하다. 또, 환경 규제의 관점에서는, 실리콘계 계면활성제, 및/또는, 탄소수 7 이하의 불소계 계면활성제를 사용해도 된다.

[1045] 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제로서는, 국제 공개공보 제2018/019395호의 단락 [0218] 및 [0219]에 개시된 계면활성제를 들 수 있다.

[1046] 계면활성제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[1047] 레지스트 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 계면활성제의 함유량은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 0.0001~2.0질량%가 바람직하고, 0.0005~1.0질량%가 보다 바람직하며, 0.1~1.0질량%가 더 바람직하다.

[1048] 〔용제 (F)〕

[1049] 레지스트 조성물은, 용제를 포함하는 것이 바람직하다.

[1050] 용제는, (M1) 프로필렌글라이콜모노알킬에터카복실레이트, 및, (M2) 프로필렌글라이콜모노알킬에터, 락트산 에스터, 아세트산 에스터, 알콕시프로피온산 에스터, 쇄상 케톤, 환상 케톤, 락톤 및 알킬렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 중 적어도 일방을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 용제는, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하고 있어도 된다.

[1051] 본 발명자들은, 이와 같은 용제와 상술한 수지를 조합하여 이용하면, 레지스트 조성물의 도포성이 향상됨과 함께, 현상 결함수가 적은 패턴이 형성 가능해지는 것을 알아내고 있다. 그 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 이들 용제는, 상술한 수지의 용해성, 비점 및 점도의 밸런스가 양호하기 때문에, 레지스트막의 막두께의 불균일 및 스핀 코트 중의 석출물의 발생 등을 억제할 수 있는 것에 기인하고 있다고 본 발명자들은 생각하고 있다.

[1052] 성분 (M1) 및 성분 (M2)의 상세는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0218]~[0226]에 기재되어, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[1053] 용제가 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하는 경우, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분의 함유량은, 용제의 전량에 대하여, 5~30질량%가 바람직하다.

[1054] 레지스트 조성물 중의 용제의 함유량은, 고형분 농도가 0.5~30질량%가 되도록 정하는 것이 바람직하고, 1~20질량%가 되도록 정하는 것이 보다 바람직하다. 이렇게 하면, 레지스트 조성물의 도포성을 더 향상시킬 수 있다.

[1055] 〔그 외 첨가제〕

[1056] 레지스트 조성물은, 용해 저지 화합물, 염료, 가소제, 광증감제, 광흡수제, 및/또는, 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물(예를 들면, 분자량 1000 이하의 페놀 화합물, 또는, 카복실기를 포함하는 지환족 혹은 지방족 화합물)을 더 포함하고 있어도 된다.

[1057] 레지스트 조성물은, 용해 저지 화합물을 더 포함하고 있어도 된다. 여기에서 "용해 저지 화합물"이란, 산의 작용에 의하여 분해되어 유기계 현상액 중에서의 용해도가 감소하는, 분자량 3000 이하의 화합물이다.

[1058] 본 발명의 레지스트 조성물은, EUV광용 감광성 조성물로서 적합하게 이용된다.

[1059] EUV광은 파장 13.5nm이며, ArF(파장 193nm)광 등에 비하여, 보다 단파장이기 때문에, 동일한 감도로 노광되었을 때의 입사 포톤수가 적다. 그 때문에, 확률적으로 포톤의 수가 변동하는 "포톤 숏 노이즈"의 영향이 커, LER의 악화 및 브리지 결함을 초래한다. 포톤 숏 노이즈를 줄이기 위해서는, 노광량을 크게 하여 입사 포톤수를 늘리는 방법이 있지만, 고감도화의 요구와 트레이드 오프가 된다.

[1060] 하기 식 (1)로 구해지는 A값이 높은 경우는, 레지스트 조성물로 형성되는 레지스트막의 EUV광 및 전자선의 흡수 효율이 높아져, 포톤 숏 노이즈의 저감에 유효하다. A값은, 레지스트막의 질량 비율의 EUV광 및 전자선의 흡수 효율을 나타낸다.

[1061] 식 (1): $A=([H]\times0.04+[C]\times1.0+[N]\times2.1+[O]\times3.6+[F]\times5.6+[S]\times1.5+[I]\times39.5)/([H]\times1+[C]\times12+[N]\times14+[O]\times16+[F]\times19+[S]\times32+[I]\times127)$

[1062] A값은 0.120 이상이 바람직하다. 상한으로서는 특별히 제한되지 않지만, A값이 너무 큰 경우, 레지스트막의 EUV광 및 전자선 투과율이 저하되고, 레지스트막 중의 광학상 프로파일이 열화되어, 결과적으로 양호한 패턴 형상이 얻어지기 어려워지기 때문에, 0.240 이하가 바람직하고, 0.220 이하가 보다 바람직하다.

[1063] 또한, 식 (1) 중, [H]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 수소 원자의 몰비율을 나타내고, [C]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 탄소 원자의 몰비율을 나타내며, [N]은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 질소 원자의 몰비율을 나타내고, [O]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 산소 원자의 몰비

율을 나타내며, [F]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 불소 원자의 몰비율을 나타내고, [S]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 황 원자의 몰비율을 나타내며, [I]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 아이오딘 원자의 몰비율을 나타낸다.

[1064] 예를 들면, 레지스트 조성물이 수지 A, 광산발생제, 산확산 제어제, 및 용제를 포함하는 경우, 상기 수지 A, 상기 광산발생제, 및 상기 산확산 제어제가 고형분에 해당한다. 즉, 전고형분의 전체 원자란, 상기 수지 A 유래의 전체 원자, 상기 광산발생제 유래의 전체 원자, 및, 상기 산확산 제어제 유래의 전체 원자의 합계에 해당한다.

[1065] 예를 들면, [H]는, 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 수소 원자의 몰 비율을 나타내고, 상기 예에 근거하여 설명하면, [H]는, 상기 수지 A 유래의 전체 원자, 상기 광산발생제 유래의 전체 원자, 및, 상기 산확산 제어제 유래의 전체 원자의 합계에 대한, 상기 수지 A 유래의 수소 원자, 상기 광산발생제 유래의 수소 원자, 및, 상기 산확산 제어제 유래의 수소 원자의 합계의 몰 비율을 나타내게 된다.

[1066] A값의 산출은, 레지스트 조성물 중의 전고형분의 구성 성분의 구조, 및, 함유량이 이미 알려진 경우에는, 함유되는 원자수비를 계산하여, 산출할 수 있다. 또, 구성 성분이 미지(未知)의 경우이더라도, 레지스트 조성물의 용제 성분을 증발시켜 얻어진 레지스트막에 대하여, 원소 분석 등의 해석적인 수법에 의하여 구성 원자수비를 산출 가능하다.

[1067] 〔레지스트막, 패턴 형성 방법〕

[1068] 상기 레지스트 조성물을 이용한 패턴 형성 방법의 수순은, 이하의 공정을 갖는 것이 바람직하다.

[1069] 공정 1: 레지스트 조성물을 이용하여, 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정

[1070] 공정 2: 레지스트막을 노광하는 공정

[1071] 공정 3: 노광된 레지스트막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정

[1072] 이하, 상기 각각의 공정의 수순에 대하여 상세하게 설명한다.

[1073] <공정 1: 레지스트막 형성 공정>

[1074] 공정 1은, 레지스트 조성물을 이용하여, 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정이다.

[1075] 레지스트 조성물의 정의는, 상술과 같다.

[1076] 레지스트 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 방법으로서는, 예를 들면, 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하는 방법을 들 수 있다.

[1077] 도포 전에, 레지스트 조성물을 필요에 따라 필터 여과하는 것이 바람직하다. 필터의 포어 사이즈는, 0.1μm 이하가 바람직하고, 0.05μm 이하가 보다 바람직하며, 0.03μm 이하가 더 바람직하다. 하한으로서는, 0.01μm 이상인 경우가 많다. 또, 필터는, 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제 또는 나일론제가 바람직하다.

[1078] 레지스트 조성물은, 집적 회로 소자의 제조에 사용되는 것 같은 기판(예를 들면, 실리콘 및 이산화 실리콘 피복 등) 상에, 스피너 또는 코터 등의 적절한 도포 방법에 의하여 도포할 수 있다. 도포 방법은, 스피너를 이용한 스핀 도포가 바람직하다. 스피너를 이용한 스핀 도포를 할 때의 회전수는, 1000~3000rpm이 바람직하다.

[1079] 레지스트 조성물의 도포 후, 기판을 건조하여, 레지스트막을 형성하고 있어도 된다. 또한, 필요에 따라, 레지스트막의 하층에, 각종 하지막(下地膜)(예를 들면, 무기막, 유기막 및 반사 방지막 등)을 형성하고 있어도 된다.

[1080] 건조 방법으로서는, 예를 들면, 가열하여 건조하는 방법을 들 수 있다. 가열은 통상의 노광기 및/또는 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 실시해도 된다. 가열 온도는, 80~150℃가 바람직하고, 80~140℃가 보다 바람직하며, 80~130℃가 더 바람직하다. 가열 시간은, 30~1000초가 바람직하고, 60~800초가 보다 바람직하며, 60~600초가 더 바람직하다.

[1081] 레지스트막의 막두께는 보다 고정밀도의 미세 패턴을 형성할 수 있는 점에서, 10~120nm가 바람직하다. 그중에서도, EUV 노광으로 하는 경우, 레지스트막의 막두께로서는, 10~65nm가 보다 바람직하며, 15~50nm가 더 바람직하다.

[1082] 또한, 레지스트막의 상층에 톱 코트 조성물을 이용하여 톱 코트를 형성하고 있어도 된다.

[1083] 톱 코트 조성물은, 레지스트막과 혼합하지 않고, 또한 레지스트막 상층에 균일하게 도포할 수 있는 것이 바람직하다. 톱 코트는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지의 톱 코트를, 종래 공지의 방법에 의하여 형성할 수 있으며, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-059543호의 단락 [0072]~[0082]의 기재에 근거하여 톱 코트를 형성할 수 있다.

[1084] 예를 들면, 일본 공개특허공보 2013-61648호에 기재된 바와 같은 염기성 화합물을 포함하는 톱 코트를, 레지스트막 상에 형성하는 것이 바람직하다. 톱 코트가 포함할 수 있는 염기성 화합물로서는, 예를 들면, 레지스트 조성물이 포함하고 있어도 되는 염기성 화합물을 들 수 있다.

[1085] 또, 톱 코트는, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 수산기, 싸이올기, 카보닐 결합 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 하나 포함하는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.

[1086] <공정 2: 노광 공정>

[1087] 공정 2는, 레지스트막을 노광하는 공정이다.

[1088] 노광의 방법으로서는, 형성한 레지스트막에 소정의 마스크를 통하여 활성광선 또는 방사선을 조사하는 방법을 들 수 있다.

[1089] 활성광선 또는 방사선으로서는, 적외광, 가시광, 자외광, 원자외광, 극자외광, X선 및 전자선을 들 수 있다.

[1090] 활성광선 또는 방사선의 파장으로서는, 원자외광이 바람직하다. 원자외광의 파장으로서는, 250nm 이하가 바람직하고, 220nm 이하가 보다 바람직하며, 1~200nm가 더 바람직하다. 구체적으로는, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F_2 엑시머 레이저(157nm), EUV광(13nm), X선 및 전자빔을 들 수 있다.

[1091] 노광 후, 현상을 행하기 전에 베이크(가열)를 행하는 것이 바람직하다. 베이크에 의하여 노광부의 반응이 촉진되고, 감도 및 패턴 형상이 보다 양호해진다.

[1092] 가열 온도로서는, 80~150℃가 바람직하고, 80~140℃가 보다 바람직하며, 80~130℃가 더 바람직하다.

[1093] 가열 시간으로서는, 10~1000초가 바람직하고, 10~180초가 보다 바람직하며, 30~120초가 더 바람직하다.

[1094] 가열은 통상의 노광기 및/또는 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 행해도 된다. 이 공정은, 노광 후 베이크(PEB: Post Exposure Bake)라고도 한다.

[1095] <공정 3: 현상 공정>

[1096] 공정 3은, 현상액을 이용하여, 노광된 레지스트막을 현상하고, 패턴을 형성하는 공정이다.

[1097] 현상액은, 알칼리 현상액이어도 되고, 유기 용제를 포함하는 현상액(이하, "유기계 현상액"이라고도 한다.)이어도 된다.

[1098] 현상 방법으로서는, 예를 들면, 현상액이 채워진 조(槽) 내에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딥법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의하여 융기시켜 일정 시간 정지하여 현상하는 방법(퍼들법), 기판 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법) 및 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 일정 속도로 현상액 토출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속 토출하는 방법(다이나믹 디스펜스법)을 들 수 있다.

[1099] 또, 현상을 행하는 공정 후에, 다른 용제로 치환하면서, 현상을 정지하는 공정을 실시해도 된다.

[1100] 현상 시간은 미노광부의 수지가 충분히 용해되는 시간이면 특별히 제한은 없고, 10~300초가 바람직하며, 20~120초가 보다 바람직하다.

[1101] 현상액의 온도로서는, 0~50℃가 바람직하고, 15~35℃가 보다 바람직하다.

[1102] 알칼리 현상액은, 알칼리를 포함하는 알칼리 수용액을 이용하는 것이 바람직하다. 알칼리 수용액의 종류는, 예를 들면, 테트라메틸암모늄하이드록사이드로 대표되는 4급 암모늄염, 무기 알칼리, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 알코올아민 또는 환상 아민 등을 포함하는 알칼리 수용액을 들 수 있다. 그중에서도, 알칼리 현상액은, 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH)로 대표되는 4급 암모늄염의 수용액인 것이 바람직하다. 알칼리 현상액에는, 알코올류, 계면활성제 등을 적당량 첨가해도 된다. 알칼리 현상액의 알칼리 농도는, 통상, 0.1~20질량%이다. 또, 알칼리 현상액의 pH는, 통상, 10.0~15.0이다. 알칼리 현상액의 물의 함유량은 51~99.95질량%가 바람직하다.

[1103] 유기계 현상액은, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 에터계 용제 및 탄화 수소계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기 용제를 포함하는 현상액인 것이 바람직하다.

[1104] 상기의 용제는, 복수 혼합해도 되고, 상기 이외의 용제 또는 물과 혼합해도 된다. 현상액 전체로서의 함수율은, 현상액의 전체 질량에 대하여, 50질량% 미만이 바람직하고, 20질량% 미만이 보다 바람직하며, 10질량% 미만이 더 바람직하고, 실질적으로 수분을 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[1105] 유기계 현상액에 대한 유기 용제의 함유량은, 현상액의 전체 질량에 대하여, 50~100질량%가 바람직하고, 80~100질량%가 보다 바람직하며, 90~100질량%가 더 바람직하고, 95~100질량%가 특히 바람직하다.

[1106] <다른 공정>

[1107] 상기 패턴 형성 방법은, 공정 3 후에, 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[1108] 알칼리 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액으로서는, 예를 들면, 순수를 들 수 있다. 또한, 순수에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.

[1109] 린스액에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.

[1110] 유기계 현상액을 이용한 현상 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액은, 패턴을 용해되지 않는 것이면 특별히 제한은 없고, 일반적인 유기 용제를 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 린스액은, 탄화 수소계 용제, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제 및 에터계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기 용제를 포함하는 린스액을 이용하는 것이 바람직하다.

[1111] 린스 공정의 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 린스액을 계속 토출하는 방법(회전 도포법), 린스액이 채워진 조 내에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딥법) 및 기판 표면에 린스액을 분무하는 방법(스프레이법)을 들 수 있다.

[1112] 또, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 린스 공정 후에 가열 공정(Post Bake)을 포함하고 있어도 된다. 본 공정에 의하여, 패턴 간 및 패턴 내부에 잔류한 현상액 및 린스액이 제거된다. 또, 본 공정에 의하여, 레지스트 패턴이 어닐링되어, 패턴의 표면 거칠기가 개선되는 효과도 있다. 린스 공정 후의 가열 공정은, 통상 40~250℃(바람직하게는 90~200℃)에서, 통상 10초간~3분간(바람직하게는 30초간~2분간) 행한다.

[1113] 또, 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판의 에칭 처리를 실시해도 된다. 즉, 공정 3에서 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판(또는 하층막 및 기판)을 가공하고, 기판에 패턴을 형성하고 있어도 된다.

[1114] 기판(또는 하층막 및 기판)의 가공 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공정 3에서 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판(또는 하층막 및 기판)에 대하여 드라이 에칭을 행함으로써, 기판에 패턴을 형성하는 방법이 바람직하다. 드라이 에칭은, 산소 플라즈마 에칭이 바람직하다.

[1115] 레지스트 조성물 및 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 사용되는 각종 재료(예를 들면, 용제, 현상액, 린스액, 반사 방지막 형성용 조성물 및 톱 코트 형성용 조성물 등)는, 금속 등의 불순물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이들 재료에 포함되는 불순물의 함유량은, 레지스트 조성물 또는 각종 재료의 전고형분에 대하여, 1질량ppm 이하가 바람직하고, 10질량ppb 이하가 보다 바람직하며, 100질량ppt(parts per trillion) 이하가 더 바람직하고, 10질량ppt 이하가 특히 바람직하며, 1질량ppt 이하가 가장 바람직하다. 하한으로서는, 0질량ppt 이상이 바람직하다. 금속 불순물로서는, 예를 들면, Na, K, Ca, Fe, Cu, Mg, Al, Li, Cr, Ni, Sn, Ag, As, Au, Ba, Cd, Co, Pb, Ti, V, W 및 Zn을 들 수 있다.

[1116] 각종 재료로부터 금속 등의 불순물을 제거하는 방법으로서는, 예를 들면, 필터를 이용한 여과를 들 수 있다. 필터를 이용한 여과의 상세는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0321]에 기재된다.

[1117] 또, 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감시키는 방법으로서는, 예를 들면, 각종 재료를 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하는 방법, 각종 재료를 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하는 방법 및 장치 내를 테프론(등록 상표)으로 라이닝하는 등 하여 컨태미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 방법을 들 수 있다.

[1118] 필터 여과 외에, 흡착재에 의한 불순물의 제거를 행해도 되고, 필터 여과와 흡착재를 조합하여 이용해도 된다. 흡착재로서는, 공지의 흡착재를 사용할 수 있고, 예를 들면, 실리카젤 및 제올라이트 등의 무기계 흡착재, 및, 활성탄 등의 유기계 흡착재를 사용할 수 있다. 상기 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감시키기 위해

서는, 제조 공정에 있어서의 금속 불순물의 혼입을 방지할 필요가 있다. 제조 장치로부터 금속 불순물이 충분히 제거되었는지 아닌지는, 제조 장치의 세정에 사용된 세정액 중에 포함되는 금속 성분의 함유량을 측정하여 확인할 수 있다. 사용 후의 세정액에 포함되는 금속 성분의 함유량은, 100질량ppt(parts per trillion) 이하가 바람직하고, 10질량ppt 이하가 보다 바람직하며, 1질량ppt 이하가 더 바람직하다. 하한으로서는, 0질량ppt 이상이 바람직하다.

[1119] 린스액 등의 유기계 처리액에는, 정전기의 대전, 계속해서 발생하는 정전기 방전에 따른, 약액 배관 및 각종 파츠(필터, O-링, 튜브 등)의 고장을 방지하기 위하여, 도전성의 화합물을 첨가해도 된다. 도전성의 화합물로서는, 예를 들면, 메탄올을 들 수 있다. 첨가량은 바람직한 현상 특성 또는 린스 특성을 유지하는 점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하다. 하한으로서는, 0질량% 이상이 바람직하다.

[1120] 약액 배관으로서는, 예를 들면, SUS(스테인리스강) 또는 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 혹은 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌 또는 퍼플루오로알콕시 수지 등)로 피막된 각종 배관을 사용할 수 있다. 필터 및 O-링에 관해서도 동일하게, 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌 또는 퍼플루오로알콕시 수지 등)를 사용할 수 있다.

[1121] [전자 디바이스의 제조 방법]

[1122] 또, 본 발명은, 상기 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법 및 이 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스에도 관한 것이다.

[1123] 본 발명의 전자 디바이스는, 전기 전자 기기(가전, OA(Office Automation), 미디어 관련 기기, 광학용 기기 및 통신 기기 등)에, 적합하게 탑재되는 것이다.

[1124] 실시예

[1125] 이하에, 실시예에 근거하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다.

[1126] 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용 및 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 실시예에 의하여 한정적으로 해석되어서는 안 된다.

[1127] [레지스트 조성물의 각 성분]

[1128] 실시예 및 비교예에 이용한 레지스트 조성물에 포함되는 각 성분을 이하에 나타낸다.

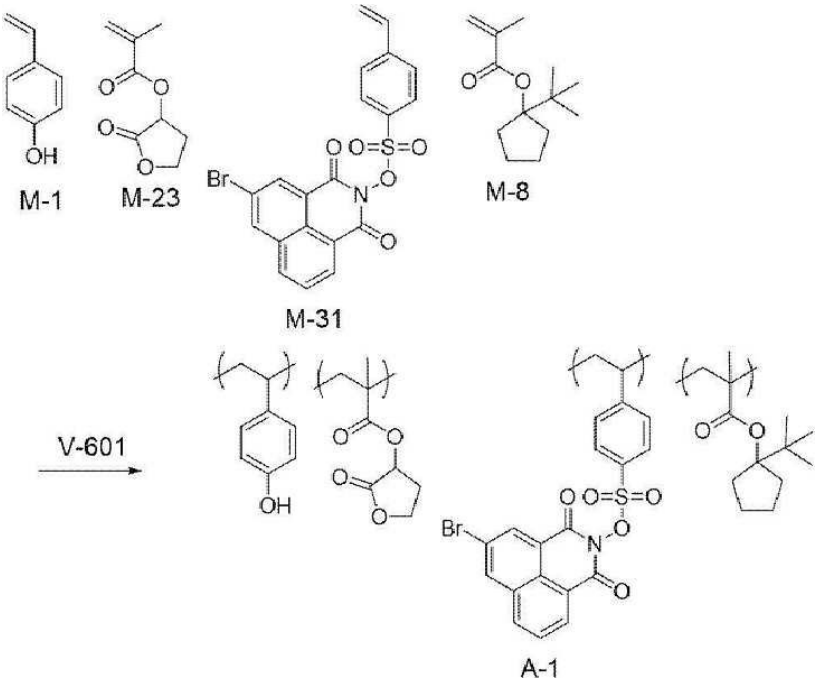
[1129] 〔수지〕

[1130] <수지 A-1의 합성>

[1131] 사이클로헥산온(62g)을 질소 기류하에서 85℃로 가열했다. 이 액을 교반하면서, 식 (M-1)로 나타나는 모노머(25g), 식 (M-23)으로 나타나는 모노머(8.6g), 식 (M-31)로 나타나는 모노머(46g), 식 (M-8)로 나타나는 모노머(21g), 사이클로헥산온(248g) 및 2,2'-아조비스아이소뷰티르산 다이메틸(V-601, 후지필름 와코 준야쿠 고교사제)의 사이클로헥산온 용액(10질량%)의 혼합 용액(100.7g)을 3시간 동안 적하하고, 반응액을 얻었다. 적하 종료 후, 반응액을 85℃에서 다시 3시간 교반했다. 얻어진 반응액을 방랭 후, 아세트산 에틸/헵테인=1/9(질량비)의 혼합 용제를 다량으로 이용하여 재침전 한 후, 여과하고, 얻어진 고체를 진공 건조함으로써, 수지 A-1(83g)을 얻었다. 또한, 상기 수지 A-1의 합성은 모두 황색등 아래에서 행했다.

[1132] 또, 수지 A-1 이외의 수지는, 수지 A-1의 합성 방법에 준하여 합성했다.

[1133] [화학식 72]



[1134]

[1135] 레지스트 조성물의 조제에 사용한 수지(A-1~A-42(수지 A에 해당한다), a-1)를 이하에 나타낸다.

[1136] 표 1 중, "몰비율"란은, 전체 반복 단위에 대한, 각 반복 단위의 함유량(몰%)을 나타낸다. "Mw"란은, 중량 평균 분자량을 나타낸다. "Mw/Mn"란은, 분산도를 나타낸다. Mn은, 수평균 분자량을 나타낸다.

[1137] [표 1]

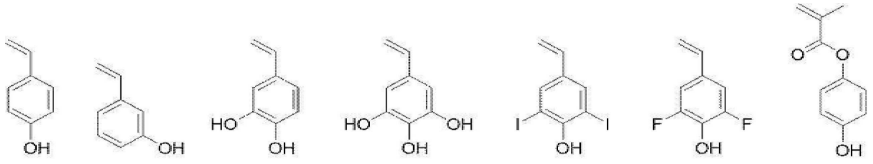
	반복 단위 1의 몰비율		반복 단위 2의 몰비율		반복 단위 3의 몰비율		반복 단위 4의 몰비율		반복 단위 5의 몰비율		Mw	Mw/Mn
A-1	M-1	40	M-23	10	M-31	30	M-8	20	-	-	7000	1.70
A-2	M-2	40	M-24	5	M-32	20	M-9	35	-	-	8000	1.60
A-3	M-3	20	M-25	10	M-33	40	M-10	30	-	-	6000	1.60
A-4	M-4	35	M-26	5	M-34	30	M-11	25	M-66	5	6000	1.70
A-5	M-5	50	M-27	20	M-35	20	M-12	10	-	-	11000	1.60
A-6	M-6	10	M-28	15	M-36	30	M-13	45	-	-	8000	1.55
A-7	M-7	40	M-29	10	M-37	30	M-14	20	-	-	9000	1.70
A-8	M-1	20	M-30	15	M-38	10	M-15	55	-	-	11000	1.60
A-9	M-2	30	-	-	M-39	60	-	-	M-67	10	6000	1.60
A-10	M-3	25	M-28	10	M-40	65	-	-	-	-	10000	1.60
A-11	M-4	20	-	-	M-41	30	M-18	50	-	-	8000	1.70
A-12	M-1	25	-	-	M-42	45	M-20	30	-	-	5000	1.65
A-13	M-6	30	-	-	M-43	30	M-19	40	-	-	8000	1.75
A-14	M-7	30	M-25	5	M-44	30	M-21	35	-	-	13000	1.60
A-15	M-1	25	-	-	M-45	50	M-22	20	M-68	5	6000	1.75
A-16	M-2	30	-	-	M-46	40	M-19	30	-	-	5000	1.50
A-17	M-3	20	-	-	M-47	30	M-8	50	-	-	13000	1.50
A-18	M-4	30	M-26	15	M-48	25	M-20	30	-	-	6000	1.55
A-19	M-5	40	-	-	M-49	50	M-11	10	-	-	12000	1.65
A-20	M-6	40	M-24	10	M-50	40	M-18	10	-	-	10000	1.50
A-21	M-7	30	M-25	5	M-51	45	M-21	20	-	-	6000	1.70
A-22	M-1	50	-	-	M-52	50	-	-	-	-	12000	1.50
A-23	M-2	30	M-25	15	M-53	55	-	-	-	-	6000	1.65
A-24	M-3	30	-	-	M-54	10	M-20	60	-	-	7000	1.55
A-25	M-4	20	M-28	15	M-55	30	M-8	35	-	-	11000	1.50
A-26	M-5	20	-	-	M-56	15	M-9	65	-	-	7000	1.70
A-27	M-6	30	-	-	M-57	20	M-10	50	-	-	10000	1.55
A-28	M-7	30	-	-	M-58	5	M-11	65	-	-	8000	1.60
A-29	M-1	40	M-26	10	M-59	50	-	-	-	-	7000	1.55
A-30	M-2	20	-	-	M-60	40	M-16	40	-	-	5000	1.50
A-31	M-3	20	M-25	10	M-61	35	M-17	35	-	-	7000	1.70
A-32	M-4	25	-	-	M-62	50	M-20	25	-	-	10000	1.70
A-33	M-5	40	-	-	M-63	20	M-21	40	-	-	8000	1.65
A-34	M-6	20	M-24	15	M-64	65	-	-	-	-	5000	1.60
A-35	M-7	30	-	-	M-65	70	-	-	-	-	10000	1.70
A-36	M-1	50	-	-	-	-	M-20	50	-	-	13000	1.55
A-37	M-2	30	M-28	10	-	-	M-21	60	-	-	7000	1.65
A-38	M-3	30	-	-	-	-	M-8	70	-	-	5000	1.50
A-39	M-4	30	-	-	-	-	M-19	70	-	-	5000	1.55
A-40	M-5	40	-	-	-	-	M-21	60	-	-	8000	1.65
A-41	M-1	30	-	-	M-69	40	M-19	30	-	-	9000	1.75
A-42	M-1	30	-	-	M-70	40	M-19	30	-	-	9000	1.75
a-1	-	-	-	-	M-41	50	M-20	50	-	-	7000	1.65

[1138]

[1139] 수지에 있어서의 각 반복 단위에 대응하는 모노머의 구조를 이하에 나타낸다.

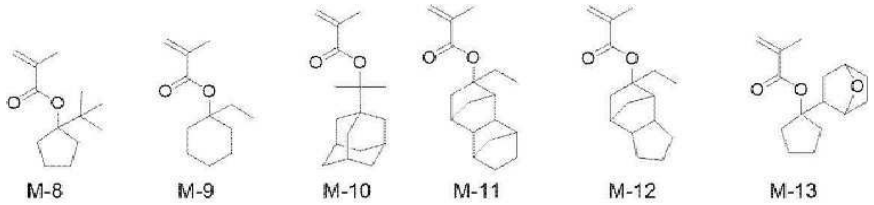
[1140] M-31~M-65는, 특정 화합물에 해당한다.

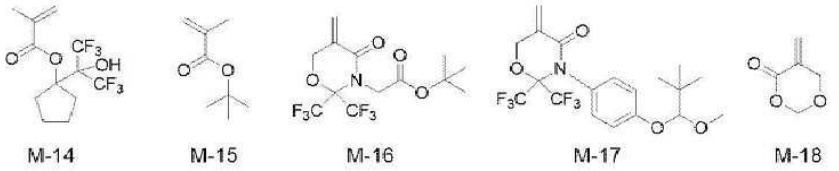
[1141] [화학식 73]

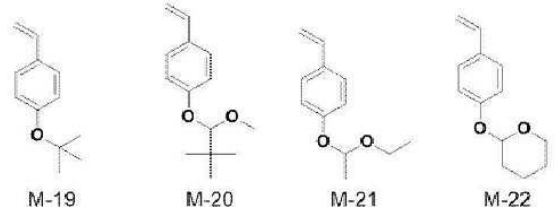
[1142] 

M-1 M-2 M-3 M-4 M-5 M-6 M-7

[1143] [화학식 74]

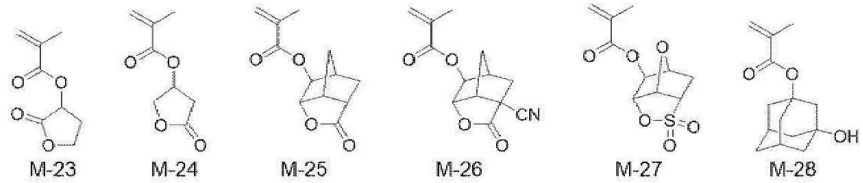


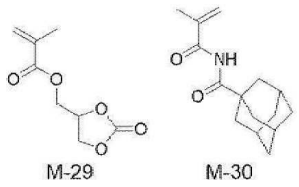




[1144]

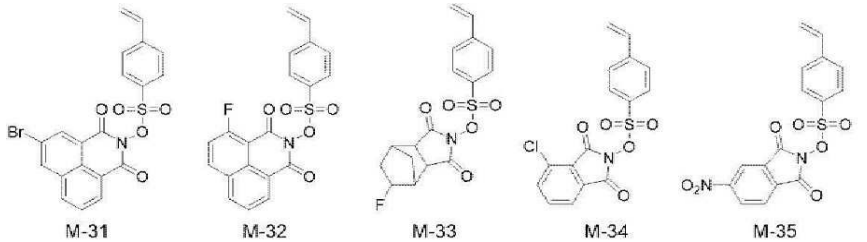
[1145] [화학식 75]

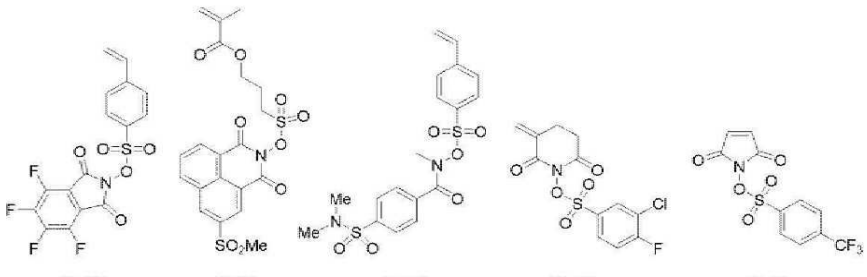




[1146]

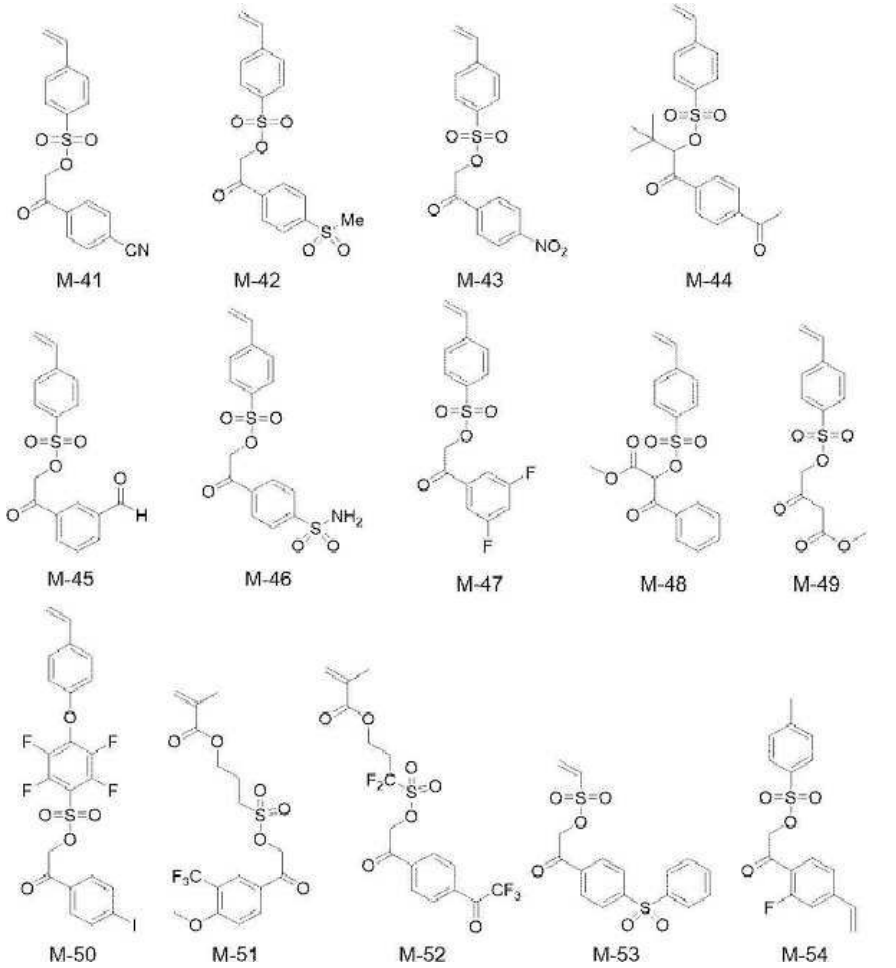
[1147] [화학식 76]





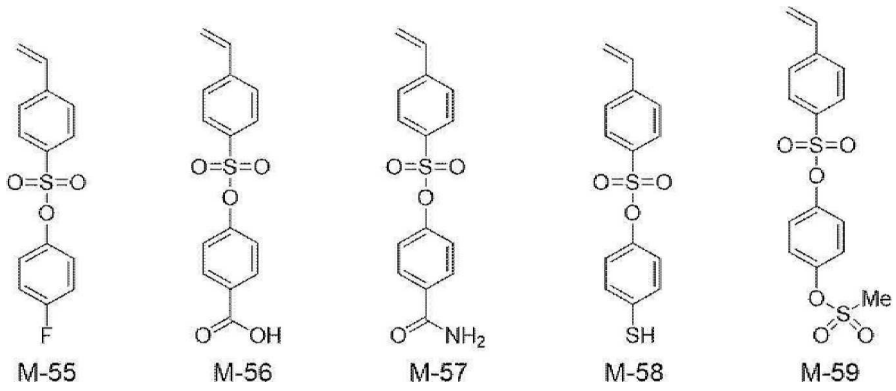
[1148]

[1149] [화학식 77]



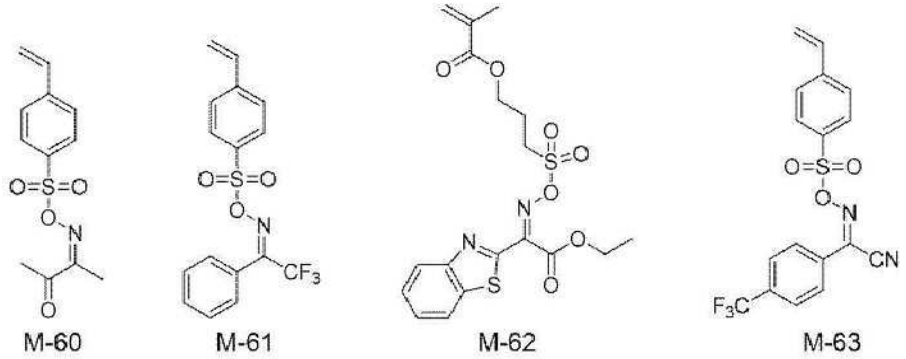
[1150]

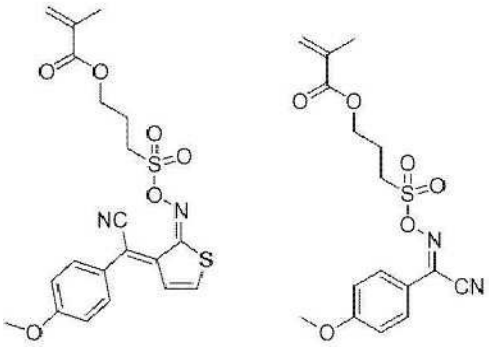
[1151] [화학식 78]



[1152]

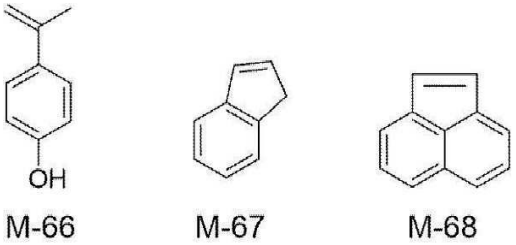
[1153] [화학식 79]

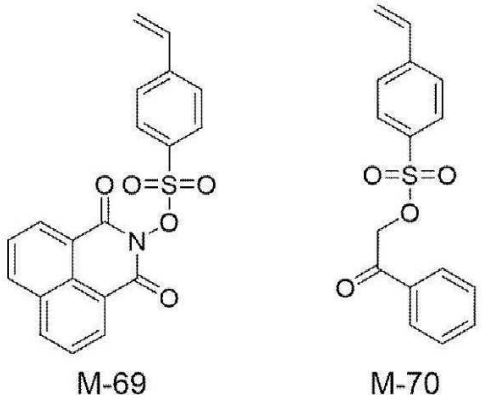




[1154]

[1155] [화학식 80]



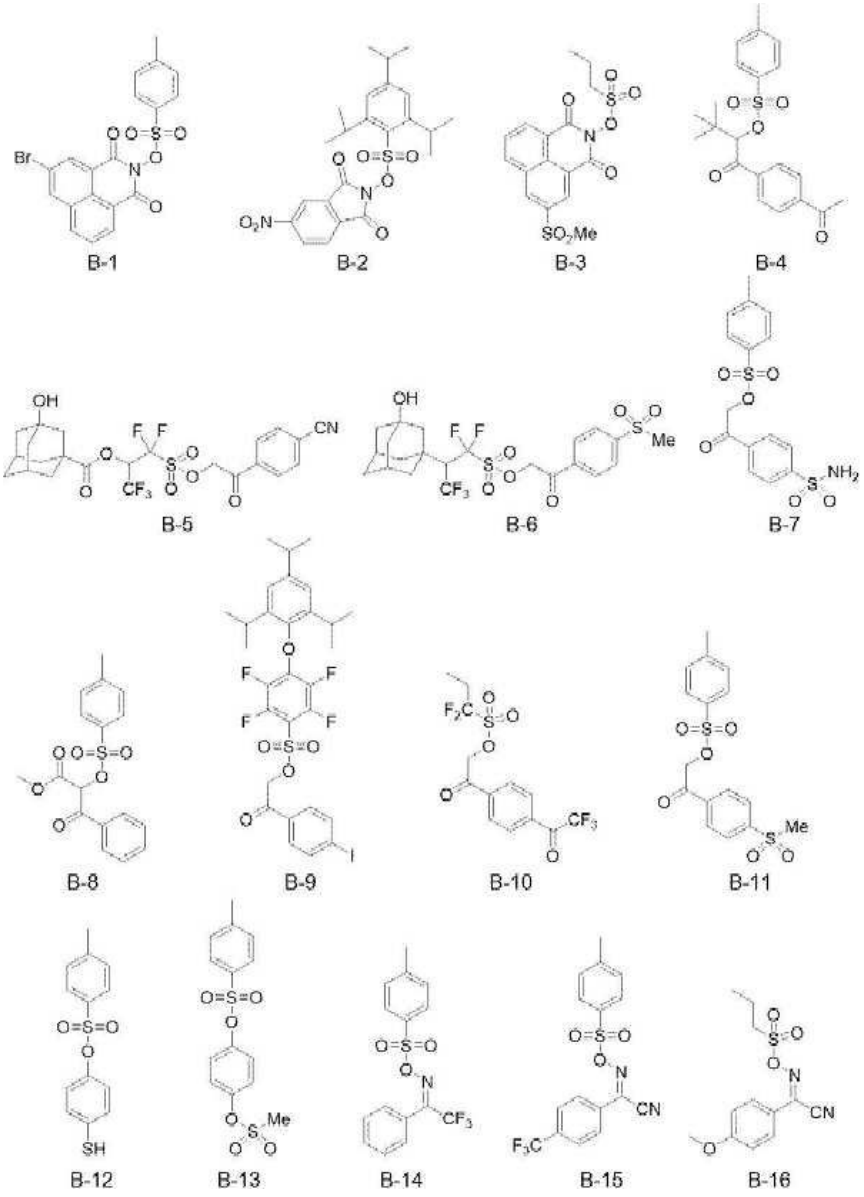


[1156]

[1157] 〔광산발생제〕

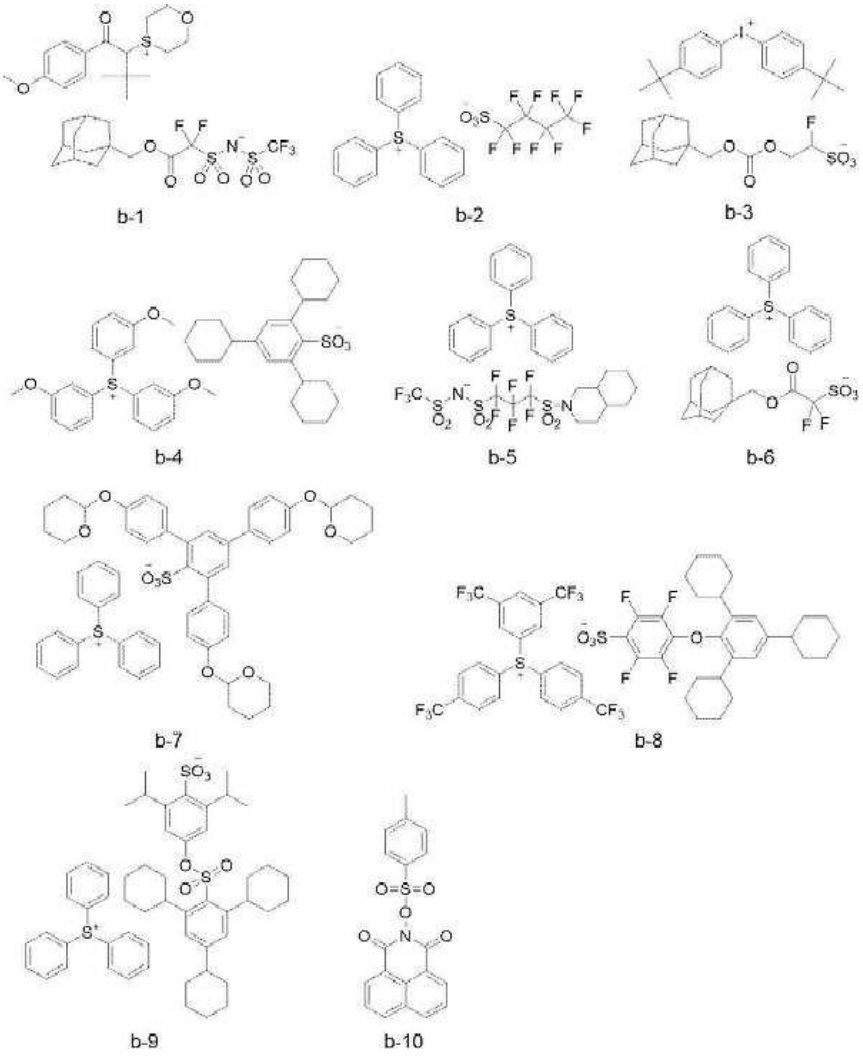
[1158] 레지스트 조성물의 조제에 사용한 광산발생제(B-1~B-16(특정 화합물에 해당한다), b-1~b-10)의 구조를 이하에 나타낸다.

[1159] [화학식 81]



[1160]

[1161] [화학식 82]

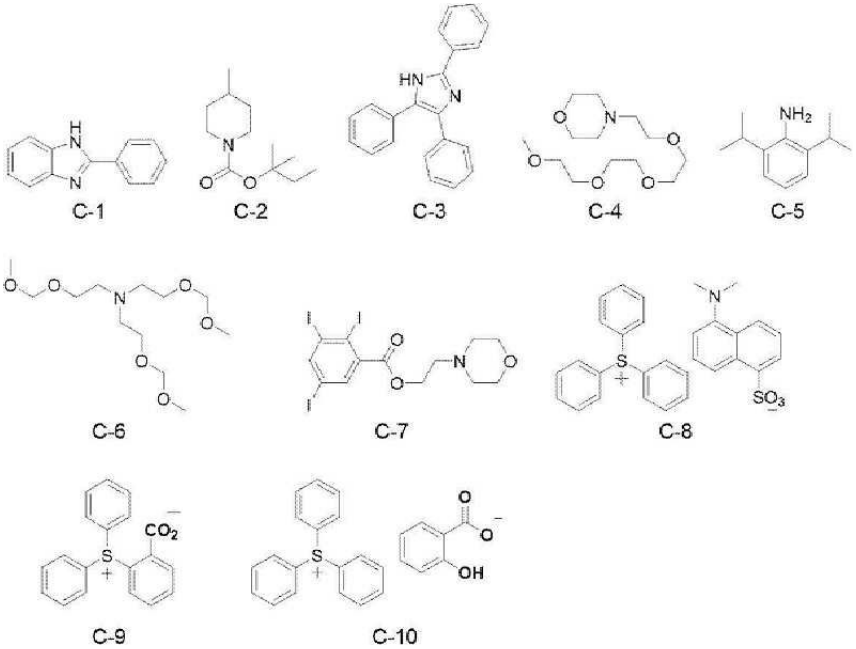


[1162]

[1163] 〔산확산 제어제〕

[1164] 레지스트 조성물의 조제에 사용한 산확산 제어제의 구조를 이하에 나타낸다.

[1165] [화학식 83]

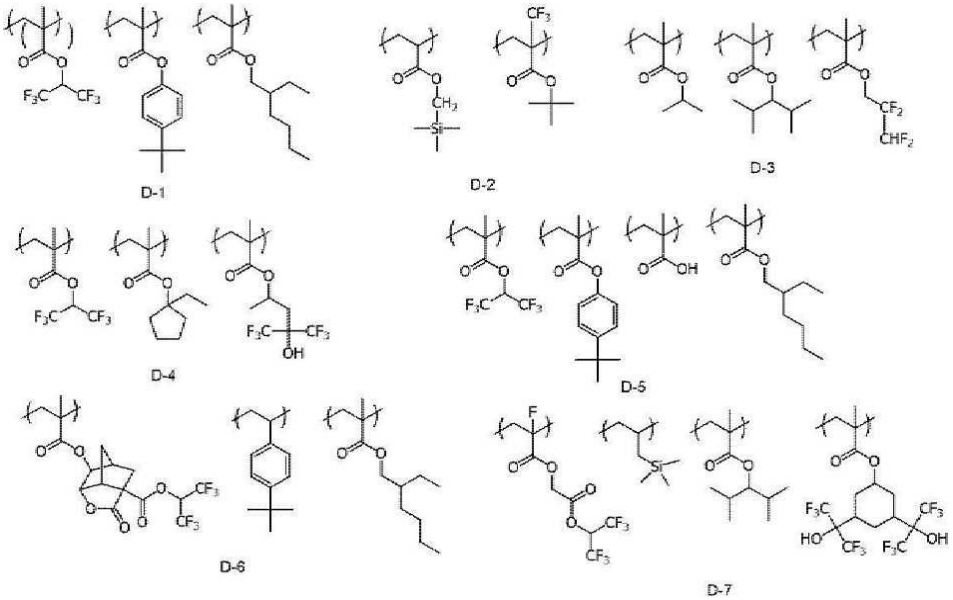


[1166]

[1167] 〔소수성 수지〕

[1168] 레지스트 조성물의 조제에 사용한 소수성 수지의 구조를 이하에 나타낸다.

[1169] [화학식 84]



[1170]

[1171] 상기 소수성 수지의 각 반복 단위의 조성비(질량비, 왼쪽부터 순서대로 대응), 중량 평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)를 하기에 나타낸다. Mn은, 수평균 분자량을 나타낸다.

[1172] 소수성 수지는, 상기 수지 A-1의 합성 방법(합성예 1)에 준하여 합성했다.

[1173] [표 2]

[1174]

	반복 단위의 질량비				Mw	Mw/Mn
D-1	50	45	5	-	6500	1.52
D-2	50	50	-	-	25000	1.65
D-3	30	65	5	-	22000	1.55
D-4	40	40	20	-	12000	1.68
D-5	40	50	5	5	5500	1.49
D-6	90	8	2	-	12000	1.63
D-7	20	30	40	10	13000	1.55

[1175] 〔계면활성제〕

[1176] 레지스트 조성물의 조제에 사용한 계면활성제를 이하에 나타낸다.

[1177] W-1: 메가팍 R08(DIC사제, 불소 및 실리콘계 계면활성제)

[1178] W-2: 메가팍 F176(DIC사제, 불소계 계면활성제)

[1179] W-3: 트로이졸 S-366(트로이 케미컬사제, 불소계 계면활성제)

[1180] W-4: PF656(OMNOVA사제, 불소계 계면활성제)

[1181] 〔용제〕

[1182] 레지스트 조성물의 조제에 사용한 용제를 이하에 나타낸다.

[1183] S-1: 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA)

[1184] S-2: 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME)

[1185] S-3: 프로필렌글라이콜모노에틸에터(PGEE)

[1186] S-4: 사이클로헥산온

[1187] S-5: 사이클로펜탄온

[1188] S-6: 2-헵탄온

[1189] S-7: 락트산 에틸

[1190] S-8: γ-뷰티로락톤

[1191] S-9: 프로필렌카보네이트

[1192] [레지스트 조성물의 조제]

[1193] 하기 표에 나타내는 각 성분을 고형분 농도가 1.4질량%가 되도록 혼합했다. 이어서, 얻어진 혼합액을, 구멍 직경 0.02μm의 폴리에틸렌제 필터에 통액시켜 여과하여, 각 레지스트 조성물을 조제했다. "고형분"이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다.

[1194] 표 중, "양"란은, 전고형분에 대한, 각 고형분 성분의 함유량(질량%)을 나타낸다.

[1195] "용제"의 "혼합비"란은, 각 용제의 혼합비(질량비)를 나타낸다.

[1196] [표 3]

레지스트 조성물	수지 (A)		광산발생제 (B)		산확산 제어제 (C)		소수성 수지 (D)		계면활성제		용제	
	종류	양	종류	양	종류	양	종류	양	종류	양	종류	혼합비 (질량비)
R-1	A-1	94.9	-	-	C-1	5.0	-	-	W-1	0.1	S-1/S-2/S-7	20/20/60
R-2	A-2	80.0	B-2	10.0	C-2	5.0	D-5	5.0	-	-	S-1/S-2	30/70
R-3	A-3	90.0	B-3	5.0	C-3	5.0	-	-	-	-	S-3/S-5	20/80
R-4	A-4	94.9	-	-	C-4	5.0	-	-	W-1	0.1	S-2/S-6	50/50
R-5	A-5	80.0	B-5	10.0	C-5	5.0	D-3	5.0	-	-	S-1/S-2/S-7	20/20/60
R-6	A-6	85.0	B-12	5.0	C-6	5.0	D-6	5.0	-	-	S-1/S-2/S-7	20/20/60
R-7	A-7	94.9	-	-	C-7	5.0	-	-	W-2	0.1	S-2/S-6	50/50
R-8	A-8	85.0	B-8	5.0	C-8	10.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-9	A-9	79.9	B-9	10.0	C-9	10.0	-	-	W-3	0.1	S-1/S-2/S-7	20/20/60
R-10	A-10	85.0	B-10	5.0	C-10	10.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-11	A-11	85.0	B-15	5.0	C-2	5.0	D-2	5.0	-	-	S-2/S-6	50/50
R-12	A-12	95.0	-	-	C-8	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-13	A-13	80.0	B-13	10.0	C-3	5.0	D-4	5.0	-	-	S-1/S-8	50/50
R-14	A-14	90.0	B-14	5.0	C-6	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	50/50
R-15	A-15	95.0	-	-	C-2	5.0	-	-	-	-	S-1/S-9	30/70
R-16	A-16	94.9	-	-	C-3	5.0	-	-	W-4	0.1	S-1/S-2	30/70
R-17	A-17	95.0	-	-	C-1	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-18	A-18	90.0	b-2	5.0	C-8	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2/S-7	20/20/60
R-19	A-19	85.0	b-3	10.0	C-4	5.0	-	-	-	-	S-2/S-6	50/50
R-20	A-20	85.0	b-4	5.0	C-5	5.0	D-1	5.0	-	-	S-1/S-2	30/70
R-21	A-21	94.9	-	-	C-7	5.0	-	-	W-3	0.1	S-1/S-4	20/80
R-22	A-22	85.0	b-6	10.0	C-9	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	50/50
R-23	A-23	90.0	-	-	C-1	10.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-24	A-24	90.0	b-8	5.0	C-6	5.0	-	-	-	-	S-1/S-8	50/50
R-25	A-25	80.0	b-9	10.0	C-1	5.0	D-6	5.0	-	-	S-1/S-2/S-7	20/20/60
R-26	A-26	89.9	b-10	5.0	C-7	5.0	-	-	W-4	0.1	S-1/S-8	50/50
R-27	A-27	90.0	-	-	C-1	5.0	D-7	5.0	-	-	S-1/S-2	30/70
R-28	A-28	85.0	B-16	10.0	C-10	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-29	A-29	89.9	b-7	5.0	C-1	5.0	-	-	W-1	0.1	S-1/S-2	30/70
R-30	A-30	94.9	-	-	C-4	5.0	-	-	W-2	0.1	S-1/S-2	30/70
R-31	A-31	90.0	-	-	C-1	5.0	D-1	5.0	-	-	S-1/S-2/S-7	20/20/60
R-32	A-32	89.9	b-1	5.0	C-2	5.0	-	-	W-1	0.1	S-1/S-8	50/50
R-33	A-33	95.0	-	-	C-4	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-34	A-34	85.0	b-5	10.0	C-8	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-35	A-35	94.9	-	-	C-2	5.0	-	-	W-2	0.1	S-1/S-2	30/70
R-36	A-36	75.0	B-1	20.0	C-3	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-37	A-37	75.0	B-6	20.0	C-6	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-38	A-38	75.0	B-7	20.0	C-2	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2/S-7	20/20/60
R-39	A-39	75.0	B-11	20.0	C-3	5.0	-	-	-	-	S-2/S-6	50/50
R-40	A-40	75.0	B-4	20.0	C-1	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-41	a-1	95.0	-	-	C-1	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-42	A-41	95.0	-	-	C-1	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-43	A-42	95.0	-	-	C-1	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70
R-44	A-36	75.0	b-10	20.0	C-1	5.0	-	-	-	-	S-1/S-2	30/70

[1197]

[1198] [시험]

[1199] 〔패턴 형성(1): EB 노광, 알칼리 현상〕

[1200] 6인치의 실리콘 웨이퍼(또는 크로뮴 웨이퍼)에 대하여, 헥사메틸다이실라제인(HMDS) 처리를 실시했다. 얻어진 표면 처리 실리콘 웨이퍼 상에, 하기 표에 나타내는 각 레지스트 조성물을, 스핀 코터 Mark8(도쿄 일렉트론사제)을 이용하여 도포하고, 온도 130℃에서 300초간 핫플레이트 상에서 건조하여 막두께 100nm의 각 레지스트막을 얻었다. 또, 상기 레지스트막의 제작 방법에 있어서, 실리콘 웨이퍼 대신에, 크로뮴 기판을 이용해도 된다.

[1201] 얻어진 레지스트막에 대하여, 전자선 묘화 장치(어드반테스트사제, F7000S, 가속 전압 50KeV)를 이용하고, 노광 마스크(라인:스페이스=1:1)로 패턴 노광했다. 다음으로, 온도 100℃에서 60초간 핫플레이트 상에서 가열하고, 2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드로옥사이드(TMAH) 수용액을 이용하여 60초간 침지한 후, 30초간, 물로 린스했다. 마지막으로, 회전수 4000rpm으로 30초간 실리콘 웨이퍼를 회전시킨 후, 온도 95℃에서 60초간 베이크를 행하여 건조하여, 소정의 패턴을 갖는 실리콘 웨이퍼를 얻었다.

[1202] <현상 결함>

[1203] 후술하는 감도(Eop)로 형성한 선폭 50nm의 패턴(라인:스페이스=1:1)을 케이엘에이 텐코사제의 결함 검사 장치 KLA2360(상품명)을 이용하여, 결함 검사 장치의 픽셀 사이즈를 0.16μm로, 또 임곗값을 20으로 설정하고, 비교 이미지와 픽셀 단위의 중첩에 의하여 발생하는 차이로부터 추출되는 결함(개수/cm^2)을 검출하여, 단위 면적당 결

함수(개/cm^2)를 산출했다. 그 후, 결함 리뷰를 행함으로써 전체 결함 중에서 현상 결함을 분류 추출하여, 단위 면적당 현상 결함수(개/cm^2)를 산출했다.

[1204] A: 현상 결함수가, 0.5개/cm^2 미만

[1205] B: 현상 결함수가, 0.5개/cm^2 이상, 1.0개/cm^2 미만

[1206] C: 현상 결함수가, 1.0개/cm^2 이상, 5.0개/cm^2 미만

[1207] D: 현상 결함수가, 5.0개/cm^2 이상

[1208] <감도>

[1209] 노광량(전자선 조사량)을 변화시키면서 형성한 라인 앤드 스페이스 패턴의 라인폭을 측정하고, 라인폭이 50nm가 될 때의 노광량을 구하고, 이것을 감도(Eop, μC/cm^2)로 했다. 감도의 값이 작을수록, 감도가 양호하다.

[1210] <결과>

[1211] 이하의 표에, 평가 결과를 나타낸다.

[1212] 표 중, 각 기재는 이하를 나타낸다.

[1213] "치환기 X(σp)"란은, 치환기 X의 종류와 그 σp를 나타낸다. 구체적으로는, 실시예 1a에 있어서의 "Br(0.23)"은, 치환기 X로서 Br(브로민 원자)을 갖고, Br의 Hammet칙에 있어서의 σp가 0.23인 것을 나타낸다.

[1214] [표 4]

	레지스트 조성물	수지 (A)		광산발생제 (B)		현상 결함	감도 [μC/cm²]
		종류	치환기 X(σp)	종류	치환기 X(σp)		
실시예 1a	R-1	A-1	Br(0.23)	-	-	B	59.0
실시예 2a	R-2	A-2	F(0.06)	B-2	NO_2(0.78)	A	59.0
실시예 3a	R-3	A-3	F(0.06)	B-3	SO_2Me(0.72)	A	60.0
실시예 4a	R-4	A-4	Cl(0.23)	-	-	B	60.0
실시예 5a	R-5	A-5	NO_2(0.78)	B-5	CN(0.66)	A	55.0
실시예 6a	R-6	A-6	F(0.06)	B-12	SH(0.15)	B	60.0
실시예 7a	R-7	A-7	SO_2Me(0.72)	-	-	A	59.5
실시예 8a	R-8	A-8	SO_2NMe_2(0.65)	B-8	COOMe(0.45)	A	56.0
실시예 9a	R-9	A-9	F(0.06) Cl(0.23)	B-9	I(0.18)	B	61.0
실시예 10a	R-10	A-10	CF_3(0.54)	B-10	$COCF_3$(0.80)	A	63.0
실시예 11a	R-11	A-11	CN(0.66)	B-15	CN(0.66) CF_3(0.54)	A	55.0
실시예 12a	R-12	A-12	SO_2Me(0.72)	-	-	A	50.0
실시예 13a	R-13	A-13	NO_2(0.78)	B-13	OSO_2Me(0.36)	A	57.0
실시예 14a	R-14	A-14	COMe(0.50)	B-14	CF_3(0.54)	A	51.0
실시예 15a	R-15	A-15	CHO(0.42)	-	-	B	52.0
실시예 16a	R-16	A-16	SO_2NH_2(0.60)	-	-	A	58.0
실시예 17a	R-17	A-17	F(0.06)	-	-	B	56.0
실시예 18a	R-18	A-18	COOMe(0.45)	b-2	-	B	50.0
실시예 19a	R-19	A-19	COOMe(0.45)	b-3	-	B	55.0
실시예 20a	R-20	A-20	I(0.18)	b-4	-	B	54.0
실시예 21a	R-21	A-21	CF_3(0.54)	-	-	A	51.5
실시예 22a	R-22	A-22	$COCF_3$(0.80)	b-6	-	A	61.0
실시예 23a	R-23	A-23	SO_2Ph(0.68)	-	-	A	62.0
실시예 24a	R-24	A-24	F(0.06)	b-8	-	B	52.0
실시예 25a	R-25	A-25	F(0.06)	b-9	-	B	60.0
실시예 26a	R-26	A-26	COOH(0.45)	b-10	-	B	58.5
실시예 27a	R-27	A-27	$CONH_2$(0.36)	-	-	B	59.0
실시예 28a	R-28	A-28	SH(0.15)	B-16	CN(0.66)	A	60.0
실시예 29a	R-29	A-29	OSO_2Me(0.36)	b-7	-	B	65.0
실시예 30a	R-30	A-30	COMe(0.50)	-	-	A	58.0
실시예 31a	R-31	A-31	CF_3(0.54)	-	-	A	62.0
실시예 32a	R-32	A-32	$COOC_2H_5$(0.45)	b-1	-	B	54.0
실시예 33a	R-33	A-33	CF_3(0.54) CN(0.66)	-	-	A	53.0
실시예 34a	R-34	A-34	CN(0.66)	b-5	-	A	65.5
실시예 35a	R-35	A-35	CN(0.66)	-	-	A	65.0
실시예 36a	R-36	A-36	-	B-1	Br(0.23)	B	56.0
실시예 37a	R-37	A-37	-	B-6	SO_2Me(0.72)	A	51.0
실시예 38a	R-38	A-38	-	B-7	SO_2NH_2(0.60)	A	56.0
실시예 39a	R-39	A-39	-	B-11	SO_2Me(0.72)	A	59.0
실시예 40a	R-40	A-40	-	B-4	COMe(0.50)	A	50.5
비교예 1a	R-41	a-1	-	-	-	C	85.0
비교예 2a	R-42	A-41	-	-	-	D	79.5
비교예 3a	R-43	A-42	-	-	-	D	81.5
비교예 4a	R-44	A-36	-	b-10	-	D	80.5

[1215]

[1216] 본 발명의 레지스트 조성물을 사용한 경우, 현상 결함 억제성이 우수한 것이 확인되었다.

[1217] 식 (1)~(4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물이, Hammet칙에 있어서의 σp가 0.5 초과인 치환기를 갖는 경우, 본 발명의 효과가 보다 우수한 것이 확인되었다(실시예 2a와 실시예 1a의 비교 등).

[1218] 식 (2)로 나타나는 화합물을 더 포함하고, 수지 A가 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 더 갖거나, 및, 수지 A가 식 (2)로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 잔기를 갖는 반복 단위 a를 더 가지며, 반복 단위 a의 함유량이 수지의 전체 반복 단위에 대하여 10몰% 이상이거나 중 적어도 일방을 충족시키는 경우, 감도가 보다 우수한 것이 확인되었다(실시예 5a와 실시예 2a의 비교 및 실시예 8a와 실시예 7a의 비교 등).

[1219] 수지 A가, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위 b를 더 포함하는 경우, 감도가 보다 우수한 것이 확인되었다(실시예 13a, 16a, 39a와 실시예 9a, 10a, 22a, 23a의 비교 등).

[1220] 수지 A가, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위 b를 더 포함하고, 반복 단위 b가, 식 (M1)~(M5) 중 어느 하나로 나타나는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 경우, 감도가 보다 우수한 것이 확인되었다(실시예 5a, 8a, 11a와 실시예 13a, 16a, 39a의 비교 등).

[1221] 반복 단위 b가, 식 (M4)로 나타나는 반복 단위 및 식 (M5)로 나타나는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택

되는 적어도 하나를 포함하는 경우, 감도가 보다 우수한 것이 확인되었다(실시예 12a, 14a, 15a와 실시예 5a, 8a, 11a의 비교 등).

[1222] 〔패턴 형성 (2): EUV 노광, 알칼리 현상〕

[1223] 6인치의 실리콘 웨이퍼(또는 크로뮴 웨이퍼)에 대하여, 헥사메틸다이실라제인(HMDS) 처리를 실시했다. 얻어진 표면 처리 실리콘 웨이퍼 상에, 하기 표에 나타내는 각 레지스트 조성물을, 스핀 코터 Mark8(도쿄 일렉트론사제)을 이용하여 도포하고, 온도 130℃에서 300초간 핫플레이트 상에서 건조하여 막두께 100nm의 각 레지스트막을 얻었다. 또, 상기 레지스트막의 제작 방법에 있어서, 실리콘 웨이퍼 대신에, 크로뮴 기판을 이용해도 된다.

[1224] 얻어진 레지스트막에 대하여, EUV 노광 장치(Exitech사제 Micro Exposure Tool, NA0.3, Quadrupol, 아우터 시그마 0.68, 이너 시그마 0.36)를 이용하여, 노광 마스크(라인:스페이스=1:1)로 패턴 노광했다.

[1225] 다음으로, 온도 100℃에서 90초간 핫플레이트 상에서 가열하고, 2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드로옥사이드(TMAH) 수용액을 이용하여 60초간 침지한 후, 30초간, 물로 린스했다. 마지막으로, 회전수 4000rpm으로 30초간 실리콘 웨이퍼를 회전시킨 후, 온도 95℃에서 60초간 베이크를 행하여 건조하여, 소정의 패턴을 갖는 실리콘 웨이퍼를 얻었다.

[1226] 얻어진 패턴을 이용하여, 상기 〔패턴 형성 (1): EB 노광, 알칼리 현상〕에 있어서의, 현상 결함 및 감도와 동일하게 각 항목을 평가했다.

[1227] <결과>

[1228] 표 중, 각 기재는 표 4와 동일하다.

[1229] [표 5]

	레지스트 조성물	수지 (A)		광산발생제 (B)		현상 결함	감도 [μC/cm²]
		종류	치환기 X(σp)	종류	치환기 X(σp)		
실시예 1b	R-1	A-1	Br(0.23)	-	-	B	28.0
실시예 2b	R-2	A-2	F(0.06)	B-2	NO_2(0.78)	B	27.0
실시예 3b	R-3	A-3	F(0.06)	B-3	SO_2Me(0.72)	A	28.0
실시예 4b	R-4	A-4	Cl(0.23)	-	-	B	27.5
실시예 5b	R-5	A-5	NO_2(0.78)	B-5	CN(0.66)	B	25.0
실시예 6b	R-6	A-6	F(0.06)	B-12	SH(0.15)	B	28.0
실시예 7b	R-7	A-7	SO_2Me(0.72)	-	-	B	27.0
실시예 8b	R-8	A-8	SO_2NMe_2(0.65)	B-8	COOMe(0.45)	B	24.0
실시예 9b	R-9	A-9	F(0.06) Cl(0.23)	B-9	I(0.18)	A	31.0
실시예 10b	R-10	A-10	CF_3(0.54)	B-10	$COCF_3$(0.80)	A	30.5
실시예 11b	R-11	A-11	CN(0.66)	B-15	CN(0.66) CF_3(0.54)	B	25.0
실시예 12b	R-12	A-12	SO_2Me(0.72)	-	-	A	20.0
실시예 13b	R-13	A-13	NO_2(0.78)	B-13	OSO_2Me(0.36)	B	27.0
실시예 14b	R-14	A-14	COMe(0.50)	B-14	CF_3(0.54)	B	21.0
실시예 15b	R-15	A-15	CHO(0.42)	-	-	A	22.0
실시예 16b	R-16	A-16	SO_2NH_2(0.60)	-	-	A	28.0
실시예 17b	R-17	A-17	F(0.06)	-	-	B	24.0
실시예 18b	R-18	A-18	COOMe(0.45)	b-2	-	B	20.0
실시예 19b	R-19	A-19	COOMe(0.45)	b-3	-	A	25.0
실시예 20b	R-20	A-20	I(0.18)	b-4	-	A	23.0
실시예 21b	R-21	A-21	CF_3(0.54)	-	-	A	21.5
실시예 22b	R-22	A-22	$COCF_3$(0.80)	b-6	-	A	31.0
실시예 23b	R-23	A-23	SO_2Ph(0.68)	-	-	A	30.5
실시예 24b	R-24	A-24	F(0.06)	b-8	-	B	22.0
실시예 25b	R-25	A-25	F(0.06)	b-9	-	B	27.0
실시예 26b	R-26	A-26	COOH(0.45)	b-10	-	B	28.0
실시예 27b	R-27	A-27	$CONH_2$(0.36)	-	-	B	28.0
실시예 28b	R-28	A-28	SH(0.15)	B-16	CN(0.66)	B	28.0
실시예 29b	R-29	A-29	OSO_2Me(0.36)	b-7	-	A	35.0
실시예 30b	R-30	A-30	COMe(0.50)	-	-	A	27.5
실시예 31b	R-31	A-31	CF_3(0.54)	-	-	B	30.0
실시예 32b	R-32	A-32	$COOC_2H_5$(0.45)	b-1	-	B	23.0
실시예 33b	R-33	A-33	CF_3(0.54) CN(0.66)	-	-	B	24.0
실시예 34b	R-34	A-34	CN(0.66)	b-5	-	A	35.5
실시예 35b	R-35	A-35	CN(0.66)	-	-	A	35.0
실시예 36b	R-36	A-36	-	B-1	Br(0.23)	B	24.0
실시예 37b	R-37	A-37	-	B-6	SO_2Me(0.72)	B	21.0
실시예 38b	R-38	A-38	-	B-7	SO_2NH_2(0.60)	B	25.0
실시예 39b	R-39	A-39	-	B-11	SO_2Me(0.72)	B	27.0
실시예 40b	R-40	A-40	-	B-4	COMe(0.50)	B	20.5
비교예 1b	R-41	a-1	-	-	-	C	40.0
비교예 2b	R-42	A-41	-	-	-	D	49.5
비교예 3b	R-43	A-42	-	-	-	D	51.5
비교예 4b	R-44	A-36	-	b-10	-	D	50.5

[1230]

[1231] 본 발명의 레지스트 조성물을 사용한 경우, 현상 결함 억제성이 우수한 것이 확인되었다.

[1232] 수지 A가, 반복 단위 a를 더 가지며, 반복 단위 a의 함유량이, 수지의 전체 반복 단위에 대하여, 40몰% 이상인 경우, 본 발명의 효과가 보다 우수한 것이 확인되었다(실시예 19b, 20b와 실시예 5b, 8b, 11b의 비교 등).

[1233] 식 (2)로 나타나는 화합물을 더 포함하고, 수지 A가 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 더 갖거나, 및, 수지 A가 식 (2)로 나타나는 화합물로부터 수소 원자를 1개 또는 2개 제거하여 형성되는 잔기를 갖는 반복 단위 a를 더 가지며, 반복 단위 a의 함유량이 수지의 전체 반복 단위에 대하여 10몰% 이상이거나 중 적어도 일방을 충족시키는 경우, 감도가 보다 우수한 것이 확인되었다(실시예 9b, 10b와 실시예 34b, 35b의 비교 등).

[1234] 수지 A가, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위 b를 더 포함하는 경우, 감도가 보다 우수한 것이 확인되었다(실시예 16b와 실시예 9b, 10b, 22b, 23b의 비교 등).

[1235] 수지 A가, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위 b를 더 포함하고, 반복 단위 b가, 식 (M1)~(M5) 중 어느 하나로 나타나는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 경우, 감도가 보다 우수한 것이 확인되었다(실시예 19b, 20b와 실시예 16b의 비교 등).

[1236] 반복 단위 b가, 식 (M4)로 나타나는 반복 단위 및 식 (M5)로 나타나는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택

되는 적어도 하나를 포함하는 경우, 감도가 보다 우수한 것이 확인되었다(실시예 12b, 15b, 21b와 실시예 19b, 20b의 비교 등).