(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월12일
(11) 등록번호 10-2819497
(24) 등록일자 2025년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *C07C 309/07* (2006.01)
C07C 309/17 (2006.01) *C07C 309/65* (2006.01)
C07C 311/09 (2006.01) *C07C 311/48* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C07C 309/07 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7042941
(22) 출원일자(국제) 2021년05월19일
심사청구일자 2022년12월07일
(85) 번역문제출일자 2022년12월07일
(65) 공개번호 10-2023-0009932
(43) 공개일자 2023년01월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/018992
(87) 국제공개번호 WO 2021/251086
국제공개일자 2021년12월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-101009 2020년06월10일 일본(JP)
JP-P-2020-208293 2020년12월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP63117077 A*
JP2019014704 A*
JP2018058824 A*
JP2015024989 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
코지마 마사후미
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
타카다 아키라
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 김미애

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

(57) 요 약

본 발명의 제1 과제는, 양호한 형상의 패턴이 얻어지는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것이다. 또, 본 발명의 제2 과제는, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 관한, 레지스트막, 패턴 형성 방법, 및, 전자 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또, 본 발명의 제3 과제는, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 적합하게 사용할 수 있는 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물과, 중량 평균 분자량이 30,000 이하의 산분해성 수지와, 용제를 포함하고, 상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물이, 화합물 (I)을 포함한다.

(52) CPC특허분류
C07C 309/17 (2013.01)
C07C 309/65 (2013.01)
C07C 311/09 (2013.01)
C07C 311/48 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)

(72) 발명자
고토 아키요시
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
카와바타 타케시
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
우시야마 아이나
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물과, 중량 평균 분자량이 30,000 이하의 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지를 포함하고,

상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물이, 하기 화합물 (I)을 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

화합물 (I): 하기 구조 부위 X를 2개 이상과 하기 구조 부위 Y를 1개 갖는 화합물로서, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개 이상과 상기 구조 부위 Y에서 유래하는 상기 제2 산성 부위를 포함하는 산을 발생하는 화합물.

구조 부위 X: 음이온 부위 A_1^-과 양이온 부위 C_1^+로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 HA_1로 나타나는 제1 산성 부위를 형성하는 구조 부위

구조 부위 Y: 음이온 부위 B_1^-과 양이온 부위 C_2^+로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 HB_1로 나타나는 제2 산성 부위를 형성하는 구조 부위

단, 화합물 (I)은, 하기 조건 I을 충족시킨다.

조건 I: 상기 화합물 (I)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 C_1^+ 및 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 C_2^+를 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PI은, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 C_1^+을 H^+로 치환하여 이루어지는 HA_1로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a와, 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 C_2^+를 H^+로 치환하여 이루어지는 HB_1로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 b를 갖고, 또한 상기 산해리 상수 a보다 상기 산해리 상수 b 쪽이 크다. 또한, 상기 화합물 PI는 3개 이상의 산성 부위를 가지며, 3개 이상의 산성 부위에서 유래한 산해리 상수 중 가장 큰 값을 가지는 산성 부위는 상기 HB_1로 표현되며, 3개 이상의 산성 부위 중 어느 하나의 산성 부위에서 유래한 산해리 상수는 -0.53 이하이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

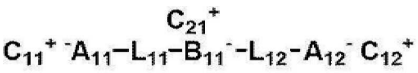
상기 화합물 (I)이, 2개의 상기 구조 부위 X와 1개의 상기 구조 부위 Y를 갖는 화합물인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 3

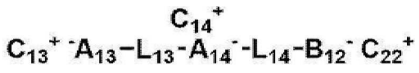
청구항 2에 있어서,

상기 화합물 (I)이, 하기 식 (I)-1~(I)-3 중 어느 하나로 나타나는 화합물인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

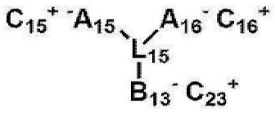
[화학식 1]



(I)-1



(I)-2



(I)-3

식 (I)-1 중, A_{11}^- 및 A_{12}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. B_{11}^-은, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. C_{11}^+, C_{12}^+, 및 C_{21}^+은, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. L_{11}, 및 L_{12}는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

단, 상기 식 (I)-1에 있어서, C_{11}^+, C_{12}^+ 및 C_{21}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PI-1에 있어서, $B_{11}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 b1은, HA_{11}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1 및 HA_{12}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2보다 크다.

식 (I)-2 중, A_{13}^- 및 B_{12}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. A_{14}^-는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. C_{13}^+, C_{14}^+, 및 C_{22}^+는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. L_{13}, 및 L_{14}는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

단, 상기 식 (I)-2에 있어서, C_{13}^+, C_{14}^+, 및 C_{22}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PI-2에 있어서, $B_{12}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 b2는, HA_{13}으로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a3 및 HA_{14}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a4보다 크다.

식 (I)-3 중, A_{15}^-, A_{16}^- 및 B_{13}^-은, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. C_{15}^+, C_{16}^+, 및 C_{23}^+은, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. L_{15}는, 3가의 유기기를 나타낸다.

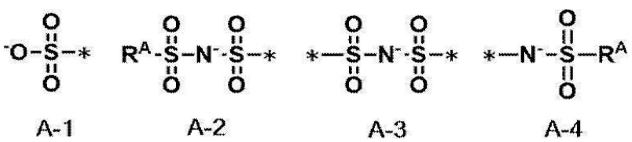
단, 상기 식 (I)-3에 있어서, C_{15}^+, C_{16}^+, 및 C_{23}^+으로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PI-3에 있어서, $B_{13}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 b3은, HA_{15}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a5 및 HA_{16}으로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a6보다 크다.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 식 (I)-1 중의 A_{11}^- 및 A_{12}^-, 상기 식 (I)-2 중의 A_{13}^-, 및, 상기 식 (I)-3 중의 A_{15}^- 및 A_{16}^-이, 하기 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내고, 상기 식 (I)-2 중의 A_{14}^-가, 하기 식 (A-3)으로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 2]



A-1 A-2 A-3 A-4

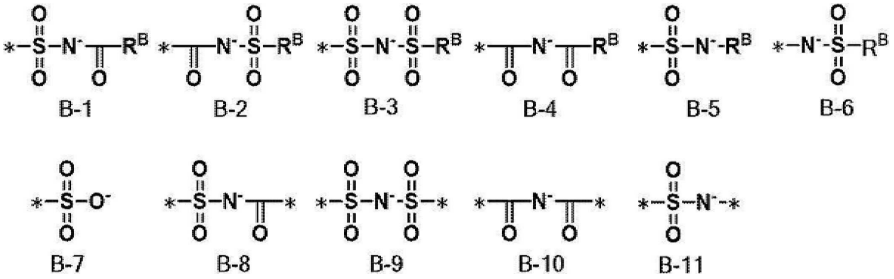
식 (A-2) 및 (A-4) 중, R^A는, 1가의 유기기를 나타낸다. 식 (A-1)~(A-4) 중, *는, 결합 위치를 나타낸다.

청구항 5

청구항 3 또는 청구항 4에 있어서,

상기 식 (I)-1 중의 B_{11}^-이, 하기 식 (B-8)~(B-11) 중 어느 하나의 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, 상기 식 (I)-2 중의 B_{12}^-, 및 상기 식 (I)-3 중의 B_{13}^-이, 하기 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 3]



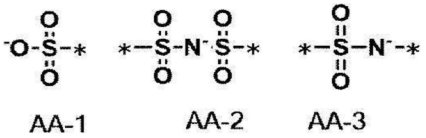
식 (B-1)~(B-6) 중, R^B는, 1가의 유기기를 나타낸다. 식 (B-1)~(B-11) 중, *는 결합 위치를 나타낸다.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 화합물 (I) 중의 음이온 부위 A_1^-이, 하기 식 (AA-1)~(AA-3) 중 어느 하나를 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 4]



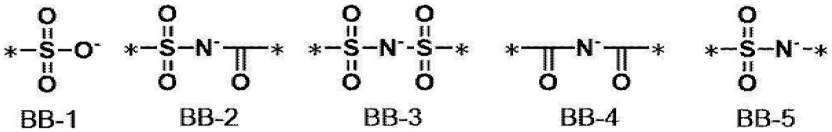
식 (AA-1)~(AA-3) 중, *는, 결합 위치를 나타낸다.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 6에 있어서,

상기 화합물 (I) 중의 음이온 부위 B_1^-이, 하기 식 (BB-1)~(BB-5) 중 어느 하나를 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 5]



식 (BB-1)~식 (BB-5) 중, *는, 결합 위치를 나타낸다.

청구항 8

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지가, 산기를 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지가, 산기를 갖는 반복 단위를 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

용제를 더 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 11

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

청구항 12

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.

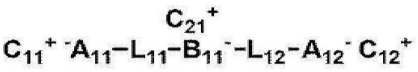
청구항 13

청구항 12에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

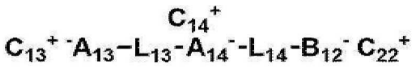
청구항 14

하기 식 (I)-1~(I)-3 중 어느 하나로 나타나는 화합물.

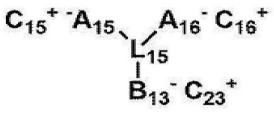
[화학식 6]



(I)-1



(I)-2



(I)-3

식 (I)-1 중, A_{11}^- 및 A_{12}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. B_{11}^-은, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. C_{11}^+, C_{12}^+, 및 C_{21}^+은, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. L_{11}, 및 L_{12}는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

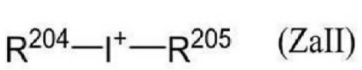
단, 상기 식 (I)-1에 있어서, C_{11}^+, C_{12}^+ 및 C_{21}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PI-1에 있어서, $B_{11}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 b1은, HA_{11}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1 및 HA_{12}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2보다 크다.

식 (I)-2 중, A_{13}^- 및 B_{12}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. A_{14}^-는, 2가의 음이온성 관능

기를 나타낸다. C_{13}^{+}, C_{14}^{+}, 및 C_{22}^{+}는, 각각 독립적으로, 하기 식 (ZaI)로 나타나는 유기 양이온 또는 식 (ZaII)로 나타나는 유기 양이온을 나타낸다. L_{13}, 및 L_{14}는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.



(ZaI)



(ZaII)

상기 식 (ZaI)에 있어서, R^{201}, R^{202}, 및 R^{203}은, 각각 독립적으로, 유기기를 나타내고,

상기 식 (ZaII)에 있어서, R^{204} 및 R^{205}는, 각각 독립적으로, 아릴기, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.

단, 상기 식 (I)-2에 있어서, C_{13}^{+}, C_{14}^{+}, 및 C_{22}^{+}로 나타나는 유기 양이온을 H^{+}로 치환하여 이루어지는 화합물 PI-2에 있어서, $B_{12}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 b2는, HA_{13}으로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a3 및 HA_{14}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a4보다 크다.

식 (I)-3 중, A_{15}^{-}, A_{16}^{-} 및 B_{13}^{-}은, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. C_{15}^{+}, C_{16}^{+}, 및 C_{23}^{+}은, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. L_{15}는, 3가의 유기기를 나타낸다.

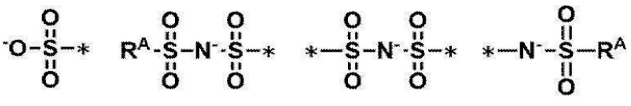
단, 상기 식 (I)-3에 있어서, C_{15}^{+}, C_{16}^{+}, 및 C_{23}^{+}으로 나타나는 유기 양이온을 H^{+}로 치환하여 이루어지는 화합물 PI-3에 있어서, $B_{13}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 b3은, HA_{15}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a5 및 HA_{16}으로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a6보다 크다.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 식 (I)-1 중의 A_{11}^{-} 및 A_{12}^{-}, 상기 식 (I)-2 중의 A_{13}^{-}, 및, 상기 식 (I)-3 중의 A_{15}^{-} 및 A_{16}^{-}이, 하기 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내고, 상기 식 (I)-2 중의 A_{14}^{-}가, 하기 식 (A-3)으로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 나타내는, 화합물.

[화학식 7]



A-1 A-2 A-3 A-4

식 (A-2) 및 (A-4) 중, R^{A}는, 1가의 유기기를 나타낸다. 식 (A-1)~식 (A-4) 중, *는, 결합 위치를 나타낸다.

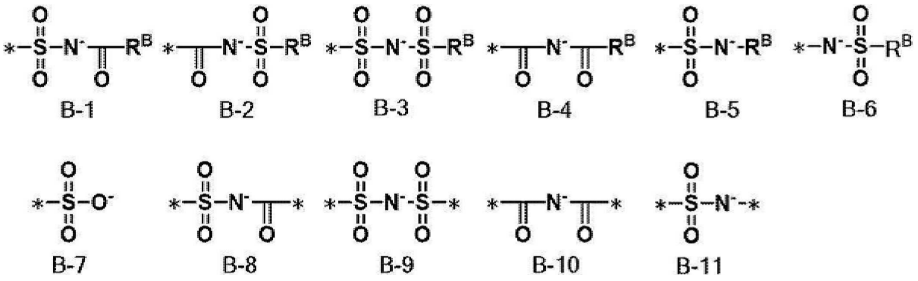
청구항 16

청구항 14 또는 청구항 15에 있어서,

상기 식 (I)-1 중의 B_{11}^{-}이, 하기 식 (B-8)~(B-11) 중 어느 하나의 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, 상기 식 (I)-2 중의 B_{12}^{-}, 및 상기 식 (I)-3 중의 B_{13}^{-}이, 하기 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를

나타내는, 화합물.

[화학식 8]



식 (B-1)~(B-6) 중, R^B는, 1가의 유기기를 나타낸다. 식 (B-1)~식 (B-11) 중, *는 결합 위치를 나타낸다.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

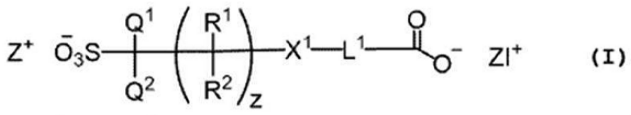
[0002] KrF 엑시머 레이저(248nm)용 레지스트 이후, 광흡수에 의한 감도 저하를 보완하기 위하여, 화학 증폭을 이용한 패턴 형성 방법이 이용되고 있다. 예를 들면, 포지티브형의 화학 증폭법에서는, 먼저, 노광부에 포함되는 광산발생제가, 광조사에 의하여 분해되어 산을 발생한다. 그리고, 노광 후의 베이크(PEB: Post Exposure Bake) 과정 등에 있어서, 발생한 산의 촉매 작용에 의하여, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 포함되는 수지가 갖는 알칼리 불용성의 기를 알칼리 가용성의 기로 변화시키는 등 하여 현상액에 대한 용해성을 변화시킨다. 그 후, 예를 들면 염기성 수용액을 이용하여, 현상을 행한다. 이로써, 노광부를 제거하여, 원하는 패턴을 얻는다.

[0003] 반도체 소자의 미세화를 위하여, 노광 광원의 단파장화(短波長化) 및 투영 렌즈의 고(高)개구수(고NA)화가 진행되어, 현재는, 193nm의 파장을 갖는 ArF 엑시머 레이저를 광원으로 하는 노광기가 개발되고 있다. 또, 최근에는, 극자외선(EUV광: Extreme Ultraviolet) 및 전자선(EB: Electron Beam)을 광원으로 한 패턴 형성 방법도 검토되고 있다.

[0004] 이와 같은 현상하에, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서, 다양한 구성이 제안되고 있다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 레지스트 조성물에 사용하는 성분으로서, 하기 식 (I)로 나타나는 염을 포함하는 산발생제가 개시되어 있다.

[0006] [화학식 1]

[0007] 

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2019-14704호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들은, 특허문헌 1에 기재된 레지스트 조성물에 대하여 검토한 결과, 상기 레지스트 조성물을 이용하여 형성된 패턴은 그 단면 형상이 비직사각형 형상(테이퍼 형상)이 되기 쉬운 것을 지견(知見)했다. 구체적으로는, 현상 후의 패턴에 있어서 패턴의 바닥부에 있어서의 패턴 선폭을 Lb로 하고, 패턴의 상부에서의 패턴 선폭을 La로 한 경우, 포지티브형 현상의 경우에는 La/Lb의 값이 과대가 되고, 네거티브형 현상의 경우에는 Lb/La가 과대가 되는 것을 지견했다.

[0010] 즉, 패턴의 형상을 보다 개선할(보다 직사각형화할) 여지가 있는 것을 명확히 했다.

[0011] 따라서, 본 발명은, 양호한 형상의 패턴이 얻어지는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0012] 또, 본 발명은, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 관한, 레지스트막, 패턴 형성 방법, 및, 전자 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0013] 또, 본 발명은, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 적합하게 사용할 수 있는 화합물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은, 이하의 구성에 의하여 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

[0015] 〔1〕 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물과, 중량 평균 분자량이 30,000 이하의 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지를 포함하고,

[0016] 상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물이, 후술하는 화합물 (I)을 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0017] 〔2〕 상기 화합물 (I)이, 2개의 상기 구조 부위 X와 1개의 상기 구조 부위 Y를 갖는 화합물인, 〔1〕에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0018] 〔3〕 상기 화합물 (I)이, 후술하는 식 (I)-1~(I)-3 중 어느 하나로 나타나는 화합물인, 〔2〕에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0019] 〔4〕 상기 식 (I)-1 중의 A_{11}^- 및 A_{12}^-, 상기 식 (I)-2 중의 A_{13}^-, 및, 상기 식 (I)-3 중의 A_{15}^- 및 A_{16}^-이, 후술하는 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내고, 상기 식 (I)-2 중의 A_{14}^-가, 후술하는 식 (A-3)으로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 나타내는, 〔3〕에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0020] 〔5〕 상기 식 (I)-1 중의 B_{11}^-이, 후술하는 식 (B-8)~(B-11) 중 어느 하나의 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, 상기 식 (I)-2 중의 B_{12}^-, 및 상기 식 (I)-3 중의 B_{13}^-이, 후술하는 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내는, 〔3〕 또는 〔4〕에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0021] 〔6〕 상기 화합물 (I) 중의 음이온 부위 A_1^-이, 후술하는 식 (AA-1)~(AA-3) 중 어느 하나를 나타내는, 〔1〕에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0022] 〔7〕 상기 화합물 (I) 중의 음이온 부위 B_1^-이, 후술하는 식 (BB-1)~(BB-5) 중 어느 하나를 나타내는, 〔1〕 또는 〔6〕에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0023] 〔8〕 상기 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지가, 산기를 포함하는, 〔1〕 내지 〔7〕 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0024] 〔9〕 상기 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지가, 산기를 갖는 반복 단위를 포함하는, 〔1〕 내지 〔8〕 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0025] 〔10〕 용제를 더 포함하는, 〔1〕 내지 〔9〕 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0026] 〔11〕 〔1〕 내지 〔10〕 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된, 레지스트막.

[0027] 〔12〕 〔1〕 내지 〔10〕 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정과,

[0028] 상기 레지스트막을 노광하는 공정과,

[0029] 상기 노광된 레지스트막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 갖는, 패턴 형성 방법.

[0030] 〔13〕 〔12〕에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

[0031] 〔14〕 후술하는 식 (I)-1~(I)-3 중 어느 하나로 나타나는 화합물.

[0032] 〔15〕 상기 식 (I)-1 중의 A_{11}^- 및 A_{12}^-, 상기 식 (I)-2 중의 A_{13}^-, 및, 상기 식 (I)-3 중의 A_{15}^- 및 A_{16}^-이, 후술하는 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내고, 상기 식 (I)-2 중의 A_{14}^-가, 후술하는 식 (A-3)으로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 나타내는, 〔14〕에 기재된 화합물.

[0033] 〔16〕 상기 식 (I)-1 중의 B_{11}^-이, 후술하는 식 (B-8)~(B-11) 중 어느 하나의 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, 상기 식 (I)-2 중의 B_{12}^-, 및 상기 식 (I)-3 중의 B_{13}^-이, 후술하는 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내는, 〔14〕 또는 〔15〕에 기재된 화합물.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 의하면, 양호한 형상의 패턴이 얻어지는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0035] 또, 본 발명에 의하면, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 관한, 레지스트막, 패턴 형성 방법, 및, 전자 디바이스의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0036] 또, 본 발명에 의하면, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 적절하게 사용할 수 있는 화합물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[0038] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 한정되지 않는다.

[0039] 본 명세서 중에 있어서의 기(원자단)의 표기에 대하여, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기와 함께 치환기를 갖는 기도 포함한다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다. 또, 본 명세서 중에 있어서의 "유기기"란, 적어도 1개의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다.

[0040] 치환기는, 특별히 설명하지 않는 한, 1가의 치환기가 바람직하다.

[0041] 본 명세서 중에 있어서의 "활성광선" 또는 "방사선"이란, 예를 들면, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광: Extreme Ultraviolet), X선, 및 전자선(EB: Electron Beam) 등을 의미한다. 본 명세서 중에 있어서의 "광"이란, 활성광선 또는 방사선을 의미한다.

[0042] 본 명세서 중에 있어서의 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선, X선, 및 EUV광 등에 의한 노광뿐만 아니라, 전자선, 및 이온빔 등의 입자선에 의한 묘화도 포함한다.

[0043] 본 명세서에 있어서, "~"란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0044] 본 명세서에 있어서 표기되는 2가의 기의 결합 방향은, 특별히 설명하지 않는 한 제한되지 않는다. 예를 들면, "X-Y-Z"라는 식으로 나타나는 화합물 중의, Y가 -COO-인 경우, Y는, -CO-O-여도 되고, -O-CO-여도 된다. 또,

상기 화합물은 "X-CO-O-Z"여도 되고 "X-O-CO-Z"여도 된다.

[0045] 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 나타내고, (메트)아크릴은 아크릴 및 메타크릴을 나타낸다.

[0046] 본 명세서에 있어서, 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn), 및 분산도(분자량 분포라고도 한다)(Mw/Mn)는, GPC(Gel Permeation Chromatography) 장치(도소제 HLC-8120GPC)에 의한 GPC 측정(용매: 테트라하이드로퓨란, 유량(샘플 주입량): 10㎕, 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.

[0047] 본 명세서에 있어서 산해리 상수 (pKa)란, 수용액 중에서의 pKa를 나타내고, 구체적으로는, 하기 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값이, 계산에 의하여 구해지는 값이다. 본 명세서 중에 기재한 pKa의 값은, 모두, 이 소프트웨어 패키지를 이용하여 계산에 의하여 구한 값을 나타낸다.

[0048] 소프트웨어 패키지 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs).

[0049] 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 보고되고 있으며, 이것에 제한되는 것은 아니다. 또한, DFT를 실시할 수 있는 소프트웨어는 복수 존재하지만, 예를 들면, Gaussian16을 들 수 있다.

[0050] 본 명세서 중의 pKa란, 상술한 바와 같이, 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값이 계산에 의하여 구해지는 값을 가리키지만, 이 수법에 의하여 pKa를 산출할 수 없는 경우에는, DFT(밀도 범함수법)에 근거하여 Gaussian16에 의하여 얻어지는 값을 채용하는 것으로 한다.

[0051] 또, 본 명세서 중의 pKa는, 상술한 바와 같이 "수용액 중에서의 pKa"를 가리키지만, 수용액 중에서의 pKa를 산출할 수 없는 경우에는, "다이메틸설폭사이드(DMSO) 용액 중에서의 pKa"를 채용하는 것으로 한다.

[0052] 본 명세서에 있어서, 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있다.

[0053] [감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물]

[0054] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물(이하 "레지스트 조성물"이라고도 한다)의 특징점으로서는, 중량 평균 분자량이 30,000 이하의 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지(이하 "산분해성 수지" 또는 "수지 (A)"라고도 한다.)와, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물(이하, 간단히 "광산발생제"라고도 한다.)로서 후술하는 화합물 (I)을 포함하는 점을 들 수 있다.

[0055] 본 발명의 레지스트 조성물은, 상기 구성에 의하여, 패턴의 형상이 우수한(바꾸어 말하면 직사각형화된) 패턴을 형성할 수 있다.

[0056] 이것은, 상세하게는 명확하지 않지만, 본 발명자들은 이하와 같이 추측하고 있다.

[0057] 화합물 (I)에는 음이온 부위와 양이온 부위의 쌍으로 구성되고, 노광에 의하여 산성 부위를 형성하는 구조 부위가 3개 이상 존재한다(구조 부위 X를 2개 이상과 1개의 구조 부위 Y). 이 때문에, 노광에 의하여 상기 양이온 부위가 모두 분해됨으로써 화합물 (I)로부터 발생하는 산은, 산성 부위(프로톤 도너 부위)가 3개 이상 존재하는 구조이며, 산분해성 수지(특히, 산분해성 수지에 존재할 수 있는 카보닐기 등의 프로톤 억셉터 부위)와의 상호작용성(수소 결합성)이 우수하다. 화합물 (I)로부터 발생하는 산은, 상기 구조에 기인하여 노광 후의 레지스트막 내에서 확산되기 어렵고, 이 결과로서, 형성되는 패턴은 그 단면 형상이 직사각형화될 수 있다. 또한, 만일, 노광 시에, 화합물 (I) 중의 일부의 양이온 부위만이 분해되어, 음이온 부위와 양이온 부위의 쌍으로 구성된 구조 부위와 산성 부위를 갖는 발생산이 발생한 경우이더라도, 상기 발생산은, 잔존하는 음이온 부위와 양이온 부위의 쌍으로 구성된 구조 부위가 존재하는 벌키 구조인 점에서, 노광 후의 레지스트막 내에서 확산하기 어렵고, 형성되는 패턴은 그 단면 형상이 직사각형화될 수 있다고 추측된다.

[0058] 이하, 본 발명의 레지스트 조성물에 대하여 상세하게 설명한다.

[0059] 레지스트 조성물은, 포지티브형의 레지스트 조성물이어도 되며, 네거티브형의 레지스트 조성물이어도 된다. 또, 알칼리 현상용의 레지스트 조성물이어도 되고, 유기 용제 현상용의 레지스트 조성물이어도 된다.

[0060] 레지스트 조성물은, 전형적으로는, 화학 증폭형의 레지스트 조성물이다.

[0061] 이하에 있어서, 먼저, 레지스트 조성물의 각종 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0062] 〔광산발생제〕

[0063] 레지스트 조성물은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물(광산발생제)로서, 하기 화합물 (I)을 포함한다.

[0064] 또한, 레지스트 조성물은, 후술하는 바와 같이 화합물 (I) 이외의 다른 광산발생제(이하 "광산발생제 (B)"라고도 한다)를 더 포함하고 있어도 된다.

[0065] 이하에 있어서, 먼저, 화합물 (I)에 대하여 설명한다.

[0066] <화합물 (I)>

[0067] 이하에 있어서, 화합물 (I)에 대하여 설명한다.

[0068] 화합물 (I): 하기 구조 부위 X를 2개 이상과 하기 구조 부위 Y를 1개 갖는 화합물로서, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개 이상과 상기 구조 부위 Y에서 유래하는 상기 제2 산성 부위를 포함하는 산을 발생하는 화합물.

[0069] 구조 부위 X: 음이온 부위 A_1^-과 양이온 부위 C_1^+로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 HA_1로 나타나는 제1 산성 부위를 형성하는 구조 부위

[0070] 구조 부위 Y: 음이온 부위 B_1^-과 양이온 부위 C_2^+로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 HB_1로 나타나는 제2 산성 부위를 형성하는 구조 부위

[0071] 단, 화합물 (I)은, 하기 조건 I을 충족시킨다.

[0072] 조건 I: 상기 화합물 (I)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 C_1^+ 및 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 C_2^+를 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PI은, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 C_1^+을 H^+로 치환하여 이루어지는 HA_1로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a와, 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 C_2^+를 H^+로 치환하여 이루어지는 HB_1로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 b를 갖고, 또한, 상기 산해리 상수 a보다 상기 산해리 상수 b 쪽이 크다.

[0073] 이하에 있어서, 조건 I을 보다 구체적으로 설명한다.

[0074] 화합물 (I)이, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개와, 상기 구조 부위 Y에서 유래하는 상기 제2 산성 부위를 1개 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PI은 "2개의 HA_1과 1개의 HB_1을 갖는 화합물"에 해당한다. 이 화합물 PI의 산해리 상수를 구한 경우, 화합물 PI이 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HB_1을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수, 및 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HB_1을 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^-과 1개의 HB_1을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가, 상술한 산해리 상수 a에 해당한다. 또, "2개의 A_1^-과 1개의 HB_1을 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^-과 B_1^-을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가 산해리 상수 b에 해당한다. 즉, 화합물 PI이, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 C_1^+을 H^+로 치환하여 이루어지는 HA_1로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수를 복수 갖는 경우, 복수의 산해리 상수 a 중 가장 큰 값보다, 산해리 상수 b의 값 쪽이 크다. 또한, 화합물 PI이 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HB_1을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상

수를 aa로 하고, "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HB_1"을 갖는 화합물이 "2개의 A_1^-과 1개의 HB_1을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수를 ab로 했을 때, aa 및 ab의 관계는, aa<ab를 충족시킨다.

[0075] 산해리 상수 a 및 산해리 상수 b는, 상술한 산해리 상수의 측정 방법에 의하여 구해진다.

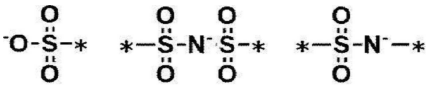
[0076] 또, 상기 화합물 PI이란, 화합물 (I)에 활성광선 또는 방사선을 조사한 경우에, 통상 발생하는 산에 해당한다.

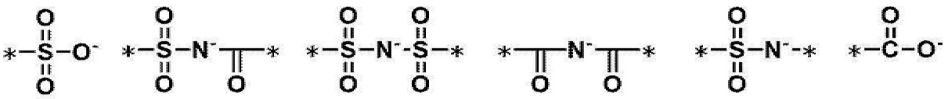
[0077] 또한, 상기 2개 이상의 구조 부위 X는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 2개 이상의 상기 A_1^-, 및, 2개 이상의 상기 C_1^+은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 상기 A_1^- 및 상기 B_1^-은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0078] 음이온 부위 A_1^- 및 음이온 부위 B_1^-은, 부전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이며, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (AA-1)~(AA-3), 및 식 (BB-1)~(BB-6)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조 부위를 들 수 있다. 음이온 부위 A_1^-로서는, 산해리 상수가 작은 산성 부위를 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 그중에서도, 식 (AA-1)~(AA-3)인 것이 바람직하다. 또, 음이온 부위 B_1^-로서는, 음이온 부위 A_1^-보다 산해리 상수가 큰 산성 부위를 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 그중에서도, 식 (BB-1)~(BB-6) 중 어느 하나인 것이 바람직하며, 형성되는 패턴의 형상이 보다 직사각형화하는 점에서, 식 (BB-1)~(BB-5) 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하다.

[0079] 또한, 이하의 식 (AA-1)~(AA-3), 및, 식 (BB-1)~(BB-6) 중, *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0080] [화학식 2]

[0081] 
AA-1 AA-2 AA-3

[0082] 
BB-1 BB-2 BB-3 BB-4 BB-5 BB-6

[0083] 또, 양이온 부위 C_1^+ 및 양이온 부위 C_2^+는, 정전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이며, 예를 들면, 전하가 1가인 유기 양이온을 들 수 있다. 또한, 유기 양이온으로서는 특별히 제한되지 않지만, 후술하는 식 (I)-1 중의 C_{11}^+, C_{12}^+ 및 C_{21}^+로 나타나는 유기 양이온과 동일한 것을 들 수 있다.

[0084] 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 복수의 산해리 상수 a 중의 최댓값과 상기 산해리 상수 b의 차는, 1.0 이상이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하다. 또한, 복수의 산해리 상수 a 중의 최댓값과 산해리 상수 b의 차의 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 21.0 이하이다.

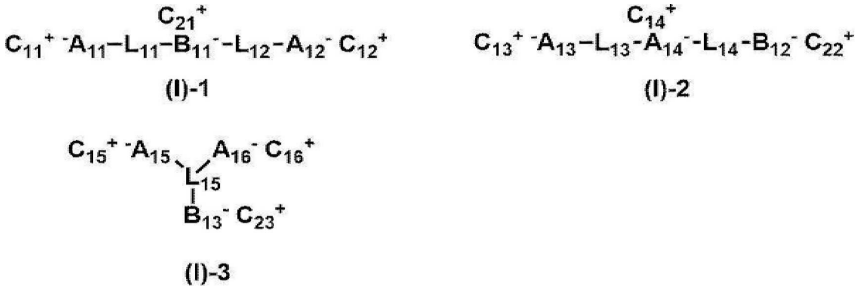
[0085] 또, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 b는, 예를 들면, 12.0 이하이며, 10.0 이하가 바람직하다. 또한, 산해리 상수 b의 하한값으로서는, -4.0 이상이 바람직하다.

[0086] 또, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a는, 2.0 이하가 바람직하고, 0.5 이하가 보다 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a의 하한값으로서는, -15.0 이상이 바람직하다.

[0087] 화합물 (I)의 분자량으로서는, LWR 성능이 보다 우수한 점에서, 10,000 이하가 바람직하고, 8,000 이하가 보다 바람직하며, 5,000 이하가 더 바람직하다. 또한, 하한값으로서는 특별히 제한되지 않지만, 500 이상이 바람직하다.

[0088] 화합물 (I)로서는, 형성되는 패턴의 형상이 보다 직사각형화하는 점에서, 2개의 구조 부위 X와 1개의 구조 부위 Y를 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 하기 식 (I)-1~(I)-3 중 어느 하나로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0089] [화학식 3]



(I)-1 (I)-2 (I)-3

[0090]

[0091] 식 (I)-1 중, A_{11}^- 및 A_{12}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{11}^- 및 A_{12}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_1^-을 포함하는 1가의 기를 의도한다. A_{11}^- 및 A_{12}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 후술하는 식 (A-1), 식 (A-2), 및 식 (A-4) 등을 들 수 있다. 또한, 후술하는 식 (A-1)은, 상술한 식 (AA-1)로 나타나는 음이온 부위를 포함하고, 후술하는 식 (A-2)는, 상술한 식 (AA-2)로 나타나는 음이온 부위를 포함하며, 후술하는 식 (A-4)는, 상술한 식 (AA-3)으로 나타나는 음이온 부위를 포함한다.

[0092] B_{11}^-은, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, B_{11}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 B_1^-을 포함하는 2가의 기를 의도한다. B_{11}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 후술하는 식 (B-8)~(B-11) 등을 들 수 있다. 또한, 후술하는 식 (B-8)은, 상술한 식 (BB-2)로 나타나는 음이온 부위를 포함하고, 후술하는 식 (B-9)는, 상술한 식 (BB-3)으로 나타나는 음이온 부위를 포함하며, 후술하는 식 (B-10)은, 상술한 식 (BB-4)로 나타나는 음이온 부위를 포함하고, 후술하는 식 (B-11)은, 상술한 식 (BB-5)로 나타나는 음이온 부위를 포함한다.

[0093] C_{11}^+, C_{12}^+, 및 C_{21}^+은, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.

[0094] L_{11}, 및 L_{12}는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

[0095] 또, 상기 식 (I)-1에 있어서, C_{11}^+, C_{12}^+ 및 C_{21}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PI-1에 있어서, $B_{11}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 b1은, HA_{11}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1 및 HA_{12}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1과 산해리 상수 a2는, 상술한 산해리 상수 a와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 또, 산해리 상수 b1은, 상술한 산해리 상수 b와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0096] 또한, A_{11}^- 및 A_{12}^-는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, C_{11}^+, C_{12}^+, 및 C_{21}^+은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0097] 식 (I)-2 중, A_{13}^-은, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 또한, A_{13}^-으로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (I)-1 중의 A_{11}^- 및 A_{12}^-와 동일한 의미이다.

[0098] B_{12}^-는, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, B_{12}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 B_1^-을 포함하는 1가의 기를 의도한다. 또한, B_{12}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 후술하는 식 (B-1)~(B-7), 및 (B-12) 등을 들 수 있다. 또한, 후술하는 식 (B-1) 및 식 (B-2)는, 상술한 식 (BB-2)로 나타나는 음이온 부위를 포함하고, 후술하는 식 (B-3)은, 상술한 식 (BB-3)으로 나타나는 음이온 부위를 포함하며, 후술하는 식 (B-4)는, 상술한 식 (BB-4)로 나타나는 음이온 부위를 포함하고, 후술하는 식 (B-5) 및 식 (B-6)은, 상술한 식 (BB-5)로 나타나는 음이온 부위를 포함하며, 후술하는 식 (B-7)은, 상술한 식 (BB-1)로 나타나는 음이온 부위를 포함하고, 후술하는 식 (B-12)는, 상술한 식 (BB-6)으로 나타나는 음이온 부위를 함유

한다.

[0099] A_{14}^-는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. A_{14}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기는, 상술한 음이온 부위 A_1^-을 포함하는 2가의 기를 의도한다. 또한, A_{14}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 후술하는 식 (A-3) 등을 들 수 있다. 또한, 후술하는 식 (A-3)은, 상술한 식 (AA-2)로 나타나는 음이온 부위를 포함한다.

[0100] C_{13}^+, C_{14}^+, 및 C_{22}^+는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.

[0101] L_{13}, 및 L_{14}는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

[0102] 또, 상기 식 (I)-2에 있어서, C_{13}^+, C_{14}^+, 및 C_{22}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PI-2에 있어서, $B_{12}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 b2는, HA_{13}으로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a3 및 HA_{14}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a4보다 크다. 또한, 산해리 상수 a3과 산해리 상수 a4는, 상술한 산해리 상수 a와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 또, 산해리 상수 b2는, 상술한 산해리 상수 b와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0103] 또한, A_{13}^- 및 B_{12}^-는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, C_{13}^+, C_{14}^+, 및 C_{22}^+는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0104] 식 (I)-3 중, A_{15}^-, A_{16}^- 및 B_{13}^-은, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 또한, A_{15}^- 및 A_{16}^-으로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (I)-1 중의 A_{11}^- 및 A_{12}^-와 동일한 의미이다. 또, B_{13}^-으로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (I)-2 중의 B_{12}^-와 동일한 의미이다.

[0105] C_{15}^+, C_{16}^+, 및 C_{23}^+은, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.

[0106] L_{15}는, 3가의 유기기를 나타낸다.

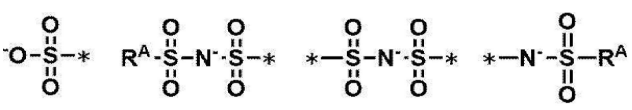
[0107] 또, 상기 식 (I)-3에 있어서, C_{15}^+, C_{16}^+, 및 C_{23}^+으로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PI-3에 있어서, $B_{15}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 b3은, HA_{15}로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a5 및 HA_{16}으로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a6보다 크다. 또한, 산해리 상수 a5와 산해리 상수 a6은, 상술한 산해리 상수 a와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 또, 산해리 상수 b3은, 상술한 산해리 상수 b와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0108] 또한, A_{15}^-, A_{16}^- 및 B_{13}^-은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, C_{15}^+, C_{16}^+, 및 C_{23}^+은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0109] 식 (I)-1 중의 A_{11}^- 및 A_{12}^-, 식 (I)-2 중의 A_{13}^-, 및, 식 (I)-3 중의 A_{15}^- 및 A_{16}^-으로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 형성되는 패턴의 형상이 보다 직사각형화하는 점에서, 이하에 나타내는 식 (A-1), 식 (A-2), 및 식 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기가 바람직하다.

[0110] 식 (I)-2 중의 A_{14}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (A-3)으로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0111] [화학식 4]



[0112] A-1 A-2 A-3 A-4

[0113] 식 (A-2) 및 식 (A-4) 중, R^A는, 1가의 유기기를 나타낸다. 식 (A-1)~식 (A-4) 중, *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0114] R^A로 나타나는 1가의 유기기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 아릴기가 바람직하다.

[0115] 상기 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.

[0116] 상기 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자 또는 사이아노기가 바람직하다. 상기 알킬기가 치환기로서 불소 원자를 갖는 경우, 퍼플루오로알킬기여도 된다.

[0117] 또한, 식 (A-4)에 있어서, *로 나타나는 결합 위치와 연결하는 원자 및/또는 원자단은, $-SO_2-$ 이외인 것이 바람직하다.

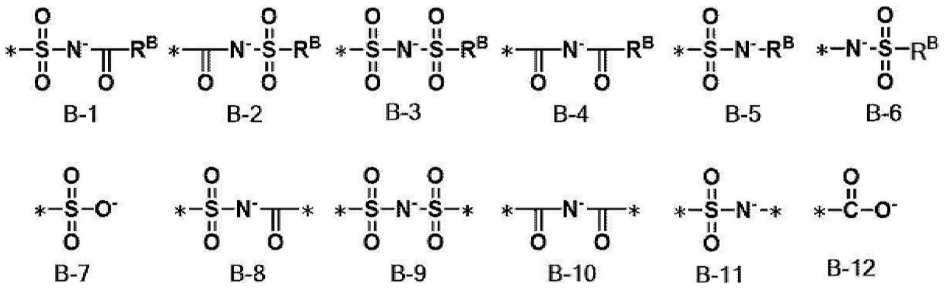
[0118] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0119] 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자, 퍼플루오로알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 사이아노기가 바람직하다.

[0120] 식 (I)-1 중의 B_{11}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 형성되는 패턴의 형상이 보다 직사각형화하는 점에서, 이하에 나타내는 식 (B-8)~(B-11) 중 어느 하나의 2가의 음이온성 관능기가 바람직하다.

[0121] 식 (I)-2 중의 B_{12}^-, 및 식 (I)-3 중의 B_{13}^-으로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 이하에 나타내는, 식 (B-1)~(B-7), 및 식 (B-12)로 나타나는 1가의 음이온성 관능기를 들 수 있다. 그중에서도, 형성되는 패턴의 형상이 보다 직사각형화하는 점에서, 이하에 나타내는 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기가 바람직하다.

[0122] [화학식 5]

[0123] 

[0124] 식 (B-1)~(B-6) 중, R^B는, 1가의 유기기를 나타낸다. 식 (B-1)~식 (B-12) 중, *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0125] R^B로 나타나는 1가의 유기기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 아릴기가 바람직하다.

[0126] 상기 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.

[0127] 상기 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로 특별히 제한되지 않지만, 알킬기에 있어서 결합 위치가 되는 탄소 원자(예를 들면, 식 (B-1) 및 (B-4)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 -CO-와 직접 결합하는 탄소 원자가 해당되고, 식 (B-2), (B-3) 및 (B-6)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 $-SO_2-$와 직접 결합하는 탄소 원자가 해당되며, 식 (B-5)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 $-N^-$-과 직접 결합하는 탄소 원자가 해당된다.)가 치환기를 갖는 경우, 불소 원자 또는 사이아노기 이외의 치환기인 것이 바람직하다.

[0128] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0129] 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10이 바람직하고, 탄소수 2~6이 보다 바람직하다.)가 바람직하다.

[0130] 또한, 식 (B-5)에 있어서 R^B 중의, N^-과 직접 결합하는 원자는, -CO-에 있어서의 탄소 원자, 및 $-SO_2-$에 있어서의 황 원자 중 어느 것도 아닌 것도 바람직하다.

[0131] 또, 식 (B-6)에 있어서, *로 나타나는 결합 위치와 연결하는 원자 및/또는 원자단은, $-SO_2-$ 이외인 것이 바람직하다.

[0132] 또, 식 (B-11)에 있어서, 식 중에 명시되는 N^- 측의 *로 나타나는 결합 위치와 연결하는 원자 및/또는 원자단은, $-SO_2-$ 및 -CO- 이외인 것이 바람직하다.

[0133] 식 (I)-1로서는, 형성되는 패턴의 형상이 보다 직사각형화하는 점에서, B_{11}^-이 상술한 식 (B-8)~(B-11) 중 어느 하나의 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{11}^- 및 A_{12}^-가 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0134] 식 (I)-2로서는, 형성되는 패턴의 형상이 보다 직사각형화하는 점에서, B_{12}^-가 상술한 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{13}^-이 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{14}^-가, 상술한 식 (A-3)으로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0135] 식 (I)-3으로서는, 형성되는 패턴의 형상이 보다 직사각형화하는 점에서, B_{13}^-이 상술한 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{15}^- 및 A_{16}^-이, 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내는 것이 바람직하다.

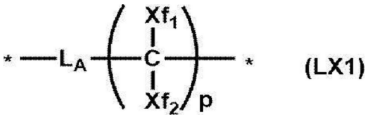
[0136] 식 (I)-1 중의 L_{11} 및 L_{12}, 및, 식 (I)-2 중의 L_{13} 및 L_{14}로 나타나는 2가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -NR-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 복소환기(적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 탄화 수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 유기기를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

[0137] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 2가의 방향족 복소환기, 및 2가의 방향족 탄화 수소환기는, 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0138] 또, 식 (I)-1 중의 L_{11} 및 L_{12}, 및, 식 (I)-2 중의 L_{13} 및 L_{14}로 나타나는 2가의 유기기가 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있는 것도 바람직하다. 산분해성기로서는, 후술하는 산분해성 수지가 가질 수 있는 산분해성기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0139] 식 (I)-1 중의 L_{11} 및 L_{12}, 및, 식 (I)-2 중의 L_{13} 및 L_{14}로 나타나는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 하기 식 (LX1)로 나타나는 2가의 유기기인 것도 바람직하다.

[0140] [화학식 6]

[0141] 

(LX1)

[0142] 식 (LX1) 중, p는, 1~3의 정수를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0143] Xf_1은, 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. Xf_1은, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF_3인 것이 보다 바람직하다.

[0144] Xf_2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 또는, 적어도 하나의 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다.

[0145] Xf_1 및 Xf_2는, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF_3인 것이 보다 바람직하다. 특히, Xf_1 및 Xf_2 모두가 불소 원자인 것이 더 바람직하다.

[0146] L_A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0147] L_A로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -O-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 2가의 방향족 탄화 수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0148] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 및 2가의 방향족 탄화 수소환기는, 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

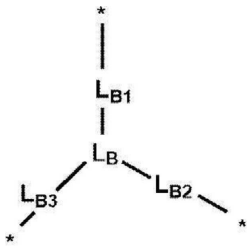
[0149] 식 (LX1)로 나타나는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, $*-CF_2-*$, $*-CF_2-CF_2-*$, $*-CF_2-CF_2-CF_2-*$, $*-Ph-O-SO_2-CF_2-*$, $*-Ph-O-SO_2-CF_2-CF_2-*$, $*-Ph-O-SO_2-CF_2-CF_2-CF_2-*$, 및, $-O-CH_2-CHF-*$ 등을 들 수 있다. 또한, Ph란, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기이며, 1,4-페닐렌기인 것이 바람직하다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10이 바람직하고, 탄소수 2~6이 보다 바람직하다.)가 바람직하다.

[0150] 식 (I)-1 중의 L_{11} 및 L_{12}가 식 (LX1)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (LX1) 중의 L_A 측의 결합손(*)이, 식 (I)-1 중의 B_{11}^-과 결합하는 것이 바람직하다.

[0151] 또, 식 (I)-2 중의 L_{14}가 식 (LX1)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (LX1) 중의 L_A 측의 결합손(*)이, 식 (I)-1 중의 B_{12}^-와 결합하는 것이 바람직하다.

[0152] 식 (I)-3 중의 L_{15}로 나타나는 3가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 하기 식 (LX2)로 나타나는 3가의 유기기를 들 수 있다.

[0153] [화학식 7]



[0154] **(LX2)**

[0155] 식 (LX2) 중, L_B는, 3가의 탄화 수소환기 또는 3가의 복소환기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0156] 상기 탄화 수소환기는, 방향족 탄화 수소환기여도 되고, 지방족 탄화 수소환기여도 된다. 상기 탄화 수소환기에 포함되는 탄소수는, 6~18이 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하다.

[0157] 상기 복소환기는, 방향족 복소환기여도 되고, 지방족 복소환기여도 된다. 상기 복소환은, 적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환인 것이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.

[0158] L_B로서는, 그중에서도, 3가의 탄화 수소환기가 바람직하고, 벤젠환기 또는 아다만테인환기가 보다 바람직하다. 또한, L_B는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

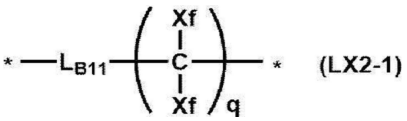
[0159] 또, 식 (LX2) 중, L_{B1}~L_{B3}은, 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L_{B1}~L_{B3}으로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -NR-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 복소환기(적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 탄화 수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

[0160] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 2가의 방향족 복소환기, 및 2가의 방향족 탄화 수소환기는, 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0161] L_{B1}~L_{B3}으로 나타나는 2가의 연결기로서는, 상기 중에서도, -CO-, -NR-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기, 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기가 바람직하다.

[0162] L_{B1}~L_{B3}으로 나타나는 2가의 연결기로서는, 그중에서도 식 (LX2-1)로 나타나는 2가의 연결기인 것이 보다 바람직하다.

[0163] [화학식 8]

[0164] 

[0165] 식 (LX2-1) 중, L_{B11}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0166] L_{B11}로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -O-, -SO-, $-SO_2-$, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 및 이들 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0167] q는, 1~3의 정수를 나타낸다.

[0168] Xf는, 상술한 식 (LX1) 중의 Xf_1과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0169] *는 결합 위치를 나타낸다.

[0170] 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-* 등을 들 수 있다.

[0171] 식 (I)-3 중의 L_{15}가 식 (LX2-1)로 나타나는 2가의 유기기를 포함하고, 또한, 식 (LX2-1)로 나타나는 2가의 유기기와 B_{13}^-이 결합하는 경우, 식 (LX2-1) 중에 명시되는 탄소 원자 측의 결합손(*)이, 식 (I)-3 중의 B_{13}^-과 결합하는 것이 바람직하다.

[0172] 또, 식 (I)-3 중의 L_{15}로 나타나는 3가의 유기기가 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있는 것도 바람직하다. 산분

해성기로서는, 후술하는 산분해성 수지가 가질 수 있는 산분해성기와 동일한 것을 들 수 있다.

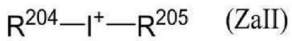
[0173] 식 (I)-1~(I)-3 중, C_{21}^{+}, C_{22}^{+} 및 C_{23}^{+}으로 나타나는 유기 양이온의 바람직한 형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0174] C_{21}^{+}, C_{22}^{+} 및 C_{23}^{+}으로 나타나는 유기 양이온은, 각각 독립적으로, 식 (ZaI)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaI)) 또는 식 (ZaII)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaII))이 바람직하다.

[0175] [화학식 9]



(ZaI)



(ZaII)

[0176]

[0177] 상기 식 (ZaI)에 있어서,

[0178] R^{201}, R^{202}, 및 R^{203}은, 각각 독립적으로, 유기기를 나타낸다.

[0179] 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, 에스터기, 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.

[0180] 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.

[0181] 먼저, 양이온 (ZaI-1)에 대하여 설명한다.

[0182] 양이온 (ZaI-1)은, 상기 식 (ZaI)의 R^{201}~R^{203} 중 적어도 하나가 아릴기인, 아릴설포늄 양이온이다.

[0183] 아릴설포늄 양이온은, R_{201}~R_{203} 전부가 아릴기여도 되고, R_{201}~R_{203}의 일부가 아릴기이며, 나머지가 알킬기 또는 사이클로알킬기여도 된다.

[0184] 또, R_{201}~R_{203} 중 1개가 아릴기이며, R^{201}~R^{203} 중 나머지의 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 환 내에 산소 원자, 황 원자, 에스터기, 아마이드기, 또는 카보닐기를 포함하고 있어도 된다. R^{201}~R^{203} 중 2개가 결합하여 형성하는 기로서는, 예를 들면, 1개 이상의 메틸렌기가 산소 원자, 황 원자, 에스터기, 아마이드기, 및/또는 카보닐기로 치환되어 있어도 되는 알킬렌기(예를 들면, 뷰틸렌기, 펜틸렌기, 또는 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$)를 들 수 있다.

[0185] 아릴설포늄 양이온으로서는, 예를 들면, 트라이아릴설포늄 양이온, 다이아릴알킬설포늄 양이온, 아릴다이알킬설포늄 양이온, 다이아릴사이클로알킬설포늄 양이온, 및 아릴다이사이클로알킬설포늄 양이온을 들 수 있다.

[0186] 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 잔기 등을 들 수 있다. 아릴설포늄 양이온이 2개 이상의 아릴기를 갖는 경우에, 2개 이상 존재하는 아릴기는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0187] 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, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 및 사이클로헥실기 등이 보다

바람직하다.

[0188] R^{201}~R^{203}의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 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, 카복실기, 에스터기, 설핀일기, 설폰일기, 알킬싸이오기, 및 페닐싸이오기 등이 바람직하다.

[0189] 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.

[0190] 또, 상기 치환기는 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0191] 또한, 산분해성기란, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기를 의도하며, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호된 구조인 것이 바람직하다. 상기의 극성기 및 탈리기로서는, 앞서 설명한 바와 같다.

[0192] 다음으로, 양이온 (ZaI-2)에 대하여 설명한다.

[0193] 양이온 (ZaI-2)는, 식 (ZaI)에 있어서의 R^{201}~R^{203}이, 각각 독립적으로, 방향환을 갖지 않는 유기기를 나타내는 양이온이다. 여기에서 방향환이란, 헤테로 원자를 포함하는 방향족환도 포함한다.

[0194] R^{201}~R^{203}으로서의 방향환을 갖지 않는 유기기는, 일반적으로 탄소수 1~30이며, 탄소수 1~20이 바람직하다.

[0195] 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.

[0196] 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.

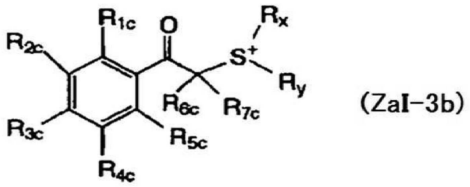
[0197] R^{201}~R^{203}은, 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~5), 수산기, 사이아노기, 또는 나이트로기에 의하여 더 치환되어 있어도 된다.

[0198] 또, R^{201}~R^{203}의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0199] 다음으로, 양이온 (ZaI-3b)에 대하여 설명한다.

[0200] 양이온 (ZaI-3b)는, 하기 식 (ZaI-3b)로 나타나는 양이온이다.

[0201] [화학식 10]



(ZaI-3b)

[0202]

[0203] 식 (ZaI-3b) 중,

[0204] R_{1c}~R_{5c}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐옥시기, 사이클로알킬카보닐옥시기, 할로젠 원자, 수산기, 나이트로기, 알킬싸이오기, 또는 아릴싸이오기를 나타낸다.

[0205] R_{6c} 및 R_{7c}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기(t-뷰틸기 등), 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기, 또는 아릴기를 나타낸다.

[0206] R_x 및 R_y는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 2-옥소알킬기, 2-옥소사이클로알킬기, 알콕시카보닐알킬기, 알릴기, 또는 바이닐기를 나타낸다.

[0207] 또, R_{1c}~R_{7c}, 및, R_x 및 R_y의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0208] 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 결합하여 환을 형성해도 되고, 이 환은, 각각 독립적으로, 산소 원자, 황 원자, 케톤기, 에스터 결합, 또는 아마이드 결합을 포함하고 있어도 된다.

[0209] 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.

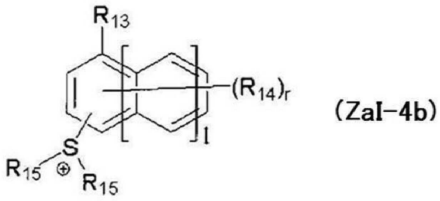
[0210] R_{1c}~R_{5c} 중 어느 2개 이상, R_{6c}와 R_{7c}, 및 R_x와 R_y가 결합하여 형성하는 기로서는, 뷰틸렌기 및 펜틸렌기 등의 알킬렌기를 들 수 있다. 이 알킬렌기 중의 메틸렌기가 산소 원자 등의 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다.

[0211] R_{5c}와 R_{6c}, 및 R_{5c}와 R_x가 결합하여 형성하는 기로서는, 단결합 또는 알킬렌기가 바람직하다. 알킬렌기로서는, 메틸렌기 및 에틸렌기 등을 들 수 있다.

[0212] 다음으로, 양이온 (ZaI-4b)에 대하여 설명한다.

[0213] 양이온 (ZaI-4b)는, 하기 식 (ZaI-4b)로 나타나는 양이온이다.

[0214] [화학식 11]



(ZaI-4b)

[0215]

[0216] 식 (ZaI-4b) 중,

[0217] l는 0~2의 정수를 나타낸다.

[0218] r은 0~8의 정수를 나타낸다.

[0219] R_{13}은, 수소 원자, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 아이오딘 원자 등), 불소 원자, 수산기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 또는 사이클로알킬기를 갖는 기(사이클로알킬기 자체여도 되고, 사이클로알킬기를 일부에 포함하는 기여도 된다)를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다.

[0220] 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 경우는 각각 독립적으로, 수산기 등의 상기 기를 나타낸다.

[0221] R_{15}는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 나프틸기를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다. 2개의 R_{15}가 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 2개의 R_{15}가 서로 결합하여 환을 형성할 때, 환 골격 내에, 산소 원자, 또는 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함해도 된다. 일 양태에 있어서, 2개의 R_{15}가 알킬렌기이며, 서로 결합하여 환 구조를 형성하는 것이 바람직하다.

[0222] 식 (ZaI-4b)에 있어서, R_{13}, R_{14}, 및 R_{15}의 알킬기는, 직쇄상 또는 분기쇄상이다. 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하다. 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기 등이 보다 바람직하다.

[0223] 또, R_{13}~R_{15}, 및, R_x 및 R_y의 각 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성

하는 것도 바람직하다.

[0224] 다음으로, 식 (ZaII)에 대하여 설명한다.

[0225] 식 (ZaII) 중, R^{204} 및 R^{205}는, 각각 독립적으로, 아릴기, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.

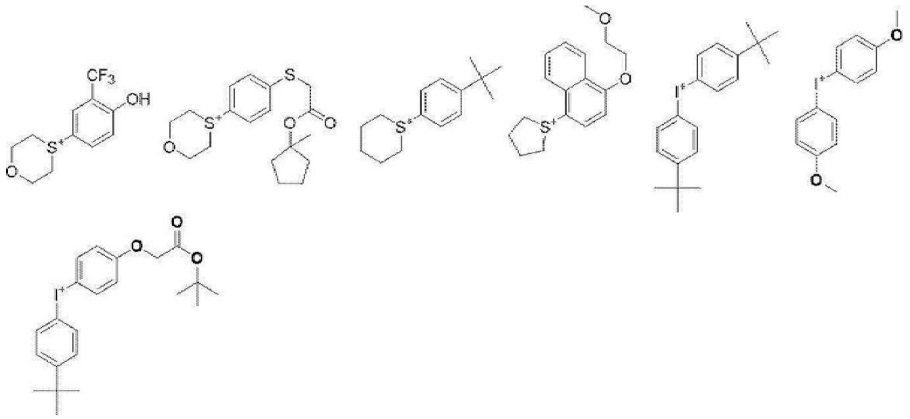
[0226] R^{204} 및 R^{205}의 아릴기로서는 페닐기, 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. R^{204} 및 R^{205}의 아릴기는, 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자 등을 갖는 헤테로환을 갖는 아릴기여도 된다. 헤테로환을 갖는 아릴기의 골격으로서는, 예를 들면, 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 인돌, 벤조퓨란, 및 벤조싸이오펜 등을 들 수 있다.

[0227] R^{204} 및 R^{205}의 알킬기 및 사이클로알킬기로서는, 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~10의 분기쇄상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 또는 펜틸기), 또는 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(예를 들면 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 또는 노보닐기)가 바람직하다.

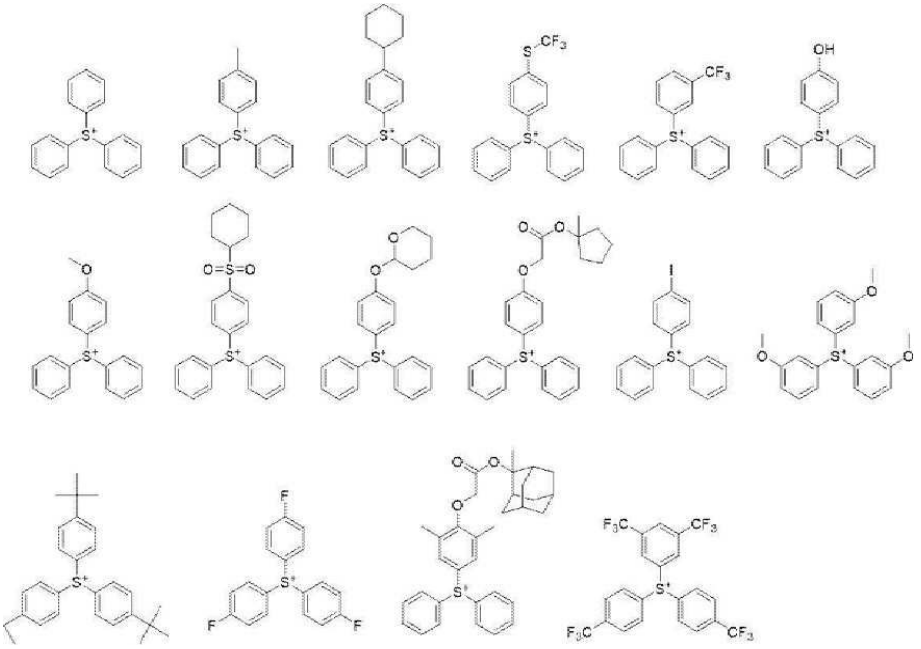
[0228] R^{204} 및 R^{205}의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 된다. R^{204} 및 R^{205}의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~15), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15), 할로젠 원자, 수산기, 및 페닐싸이오기 등을 들 수 있다. 또, R^{204} 및 R^{205}의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

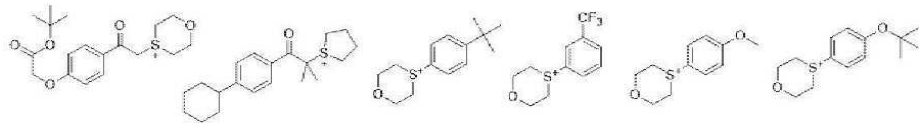
[0229] 이하에 C_{21}^{+}, C_{22}^{+} 및 C_{23}^{+}으로 나타나는 유기 양이온의 구체예를 나타내지만, 본 발명은, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0230] [화학식 12]

[0231] 

[0232] [화학식 13]

[0233] 

[0234] 

[0235] 또한, 형성되는 패턴의 단면 형상이 보다 직사각형화하기 쉬운 점에서, 화합물 (I) 중의 구조 부위 X를 구성하는 음이온 부위 A_1^-이, 상술한 식 (AA-1)~(AA-3) 중 어느 하나의 음이온성 부위를 나타내는 것도 바람직하다. 또, 형성되는 패턴의 단면 형상이 보다 직사각형화하기 쉬운 점에서, 화합물 (I) 중의 구조 부위 Y를 구성하는 음이온 부위 B_1^-이, 상술한 식 (BB-1)~(BB-5) 중 어느 하나의 음이온성 부위를 나타내는 것도 바람직하다. 그중에서도, 화합물 (I) 중의 구조 부위 X를 구성하는 음이온 부위 A_1^-이, 상술한 식 ((AA-1)~(AA-3) 중 어느 하나의 음이온성 부위를 나타내고, 또한, 구조 부위 Y를 구성하는 음이온 부위 B_1^-이, 상술한 식 (BB-1)~(BB-5) 중 어느 하나의 음이온성 부위를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0236] 화합물 (I)의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 2.0~70.0질량%가 바람직하고, 5.0~70.0질량%가 보다 바람직하며, 20.0~70.0질량%가 더 바람직하고, 20.0~60.0질량%가 특히 바람직하다.

[0237] 또한, 고형분이란, 레지스트막을 형성하는 성분을 의도하고, 용제는 포함되지 않는다. 또, 레지스트막을 형성하는 성분이면, 그 성상(性狀)이 액상이더라도, 고형분으로 간주한다.

[0238] 화합물 (I)은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우는, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0239] <광산발생제 (B)>

[0240] 레지스트 조성물은, 광산발생제 (B)를 포함하고 있어도 된다. 광산발생제 (B)는, 상술한 화합물 (I) 이외의 다른 광산발생제가 해당한다.

[0241] 광산발생제 (B)는, 저분자 화합물의 형태여도 되고, 중합체의 일부에 도입된 형태여도 된다. 또, 저분자 화합물의 형태와 중합체의 일부에 도입된 형태를 병용해도 된다.

[0242] 광산발생제 (B)가, 저분자 화합물의 형태인 경우, 분자량은 3000 이하가 바람직하고, 2000 이하가 보다 바람직하며, 1000 이하가 더 바람직하다.

[0243] 광산발생제 (B)가, 중합체의 일부에 도입된 형태인 경우, 수지 (A)의 일부에 도입되어도 되고, 수지 (A)와는 상이한 수지에 도입되어도 된다.

[0244] 본 발명에 있어서, 광산발생제 (B)는, 저분자 화합물의 형태인 것이 바람직하다.

[0245] 광산발생제 (B)로서는 예를 들면, "M^+X^-"로 나타나는 화합물(오늄염)을 들 수 있으며, 노광에 의하여 유기산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다.

[0246] 상기 유기산으로서, 예를 들면, 설폰산(지방족 설폰산, 방향족 설폰산, 및, 캄퍼설폰산 등), 카복실산(지방족 카복실산, 방향족 카복실산, 및, 아랄킬카복실산 등), 카보닐설폰일이미드산, 비스(알킬설폰일)이미드산, 및, 트리스(알킬설폰일)메타이드산 등을 들 수 있다.

[0247] "M^+X^-"로 나타나는 화합물에 있어서, M^+은, 유기 양이온을 나타낸다.

[0248] 상기 유기 양이온은, 식 (ZaI)로 나타나는 양이온(양이온 (ZaI)) 또는 식 (ZaII)로 나타나는 양이온(양이온 (ZaII))이 바람직하다.

[0249] M^+으로 나타나는 유기 양이온으로서는, 일 양태로서, 산분해성기를 갖고 있는 것도 바람직하다. 산분해성기로서는, 후술하는 산분해성 수지가 갖는 산분해성기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0250] "M^+X^-"로 나타나는 화합물에 있어서, X^-는, 유기 음이온을 나타낸다.

[0251] 상기 유기 음이온으로서는 특별히 제한되지 않고, 비구핵성 음이온(구핵 반응을 일으키는 능력이 현저하게 낮은 음이온)이 바람직하다.

[0252] 비구핵성 음이온으로서는, 예를 들면, 설폰산 음이온(지방족 설폰산 음이온, 방향족 설폰산 음이온, 및, 캄퍼설폰산 음이온 등), 카복실산 음이온(지방족 카복실산 음이온, 방향족 카복실산 음이온, 및, 아랄킬카복실산 음이온 등), 설폰일이미드 음이온, 비스(알킬설폰일)이미드 음이온, 및 트리스(알킬설폰일)메타이드 음이온 등을 들 수 있다.

[0253] 지방족 설폰산 음이온 및 지방족 카복실산 음이온에 있어서의 지방족 부위는, 알킬기여도 되고 사이클로알킬기여도 되며, 탄소수 1~30의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기, 또는, 탄소수 3~30의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0254] 상기 알킬기는, 예를 들면, 플루오로알킬기(불소 원자 이외의 치환기를 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다. 퍼플루오로알킬기여도 된다)여도 된다.

[0255] 방향족 설폰산 음이온 및 방향족 카복실산 음이온에 있어서의 아릴기로서는, 탄소수 6~14의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 톨릴기, 및 나프틸기를 들 수 있다.

[0256] 상기에서 든 알킬기, 사이클로알킬기, 및 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는, 나이트로기, 불소 원자 또는 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 2~7), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~12), 알콕시카보닐옥시기(바람직하게는 탄소수 2~7), 알킬싸이오기(바람직하게는 탄소수 1~15), 알킬설폰일기(바람직하게는 탄소수 1~15), 알킬이미노설폰일기(바람직하게는 탄소수 1~15), 및 아릴

옥시설폰일기(바람직하게는 탄소수 6~20) 등을 들 수 있다.

[0257] 아랄킬카복실산 음이온에 있어서의 아랄킬기로서는, 탄소수 7~14의 아랄킬기가 바람직하고, 예를 들면, 벤질기, 펜에틸기, 나프틸메틸기, 나프틸에틸기, 및 나프틸뷰틸기를 들 수 있다.

[0258] 설폰일이미드 음이온으로서는, 예를 들면, 사카린 음이온을 들 수 있다.

[0259] 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.

[0260] 또, 비스(알킬설폰일)이미드 음이온에 있어서의 알킬기는, 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 이로써, 산강도가 증가한다.

[0261] 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.

[0262] 광산발생제 (B)로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 2018/193954호의 단락 [0135]~[0171], 국제 공개공보 2020/066824호의 단락 [0077]~[0116], 국제 공개공보 2017/154345호의 단락 [0018]~[0075] 및 [0334]~[0335]에 개시된 광산발생제 등을 사용하는 것도 바람직하다.

[0263] 레지스트 조성물이 광산발생제 (B)를 포함하는 경우, 그 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 형성되는 패턴의 단면 형상이 보다 직사각형화하는 점에서, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1.0질량% 이상이 보다 바람직하다. 또, 상기 함유량은, 35.0질량% 이하가 바람직하고, 30.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 25.0질량% 이하가 더 바람직하다.

[0264] 광산발생제 (B)는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0265] [산분해성 수지 (수지 (A))]

[0266] 레지스트 조성물은, 중량 평균 분자량이 30,000 이하의, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지(앞서 설명한 바와 같이, "산분해성 수지" 또는 "수지 (A)"라고도 한다)를 포함한다.

[0267] 즉, 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 전형적으로는, 현상액으로서 알칼리 현상액을 채용한 경우에는, 포지티브형 패턴이 적합하게 형성되고, 현상액으로서 유기계 현상액을 채용한 경우에는, 네거티브형 패턴이 적합하게 형성된다.

[0268] 수지 (A)는, 통상, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기(이하, "산분해성기"라고도 한다)를 포함하고, 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0269] 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 후술하는 (산분해성기를 갖는 반복 단위) 외에, (불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위)가 바람직하다.

[0270] <산분해성기를 갖는 반복 단위>

[0271] (산분해성기를 갖는 반복 단위)

[0272] 산분해성기란, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기를 말한다. 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 즉, 수지 (A)는, 산의 작용에 의하여 분해되어, 극성기를 발생하는 기를 갖는 반복 단위를 갖는다. 이 반복 단위를 갖는 수지는, 산의 작용에 의하여 극성이 증대되어 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대되고, 유기 용제에 대한 용해도가 감소한다.

[0273] 극성기로서는, 알칼리 가용성기가 바람직하고, 예를 들면, 카복실기, 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 수산기 등을 들 수 있다.

[0274] 그중에서도, 극성기로서는, 카복실기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판

올기), 또는 설폰산기가 바람직하다.

[0275] 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로서는, 예를 들면, 식 (Y1)~(Y4)로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0276] 식 (Y1): $-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0277] 식 (Y2): $-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0278] 식 (Y3): $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

[0279] 식 (Y4): -C(Rn)(H)(Ar)

[0280] 식 (Y1) 및 식 (Y2) 중, Rx_1~Rx_3은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상) 또는 사이클로알킬기(단환 혹은 다환), 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 또는 아릴기(단환 혹은 다환)를 나타낸다. 또한, Rx_1~Rx_3 전부가 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상)인 경우, Rx_1~Rx_3 중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0281] 그중에서도, Rx_1~Rx_3은, 각각 독립적으로, 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고, Rx_1~Rx_3은, 각각 독립적으로, 직쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0282] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환을 형성해도 된다.

[0283] Rx_1~Rx_3의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및 t-뷰틸기 등의 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.

[0284] Rx_1~Rx_3의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 및 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0285] Rx_1~Rx_3의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및 안트릴기 등을 들 수 있다.

[0286] Rx_1~Rx_3의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.

[0287] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 환으로서는, 사이클로알킬기가 바람직하다. Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 혹은, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 혹은, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 보다 바람직하다.

[0288] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 또는 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 하나 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.

[0289] 식 (Y1) 또는 식 (Y2)로 나타나는 기는, 예를 들면, Rx_1이 메틸기 또는 에틸기이며, Rx_2와 Rx_3이 결합하여 상술한 사이클로알킬기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.

[0290] 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, Rx_1~Rx_3으로 나타나는 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 아릴기, 및, Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 환은, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 더 갖고 있는 것도 바람직하다.

[0291] 식 (Y3) 중, R_{36}~R_{38}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. R_{37}과 R_{38}은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 1가의 유기기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 및 알켄일기 등을 들 수 있다. R_{36}은 수소 원자인 것도 바람직하다.

[0292] 또한, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기에는, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기가 포함되어 있어도 된다. 예를 들면, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아

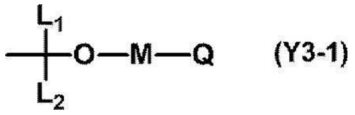
랄킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 하나 이상이, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있어도 된다.

[0293] 또, R_{38}은, 반복 단위의 주쇄가 갖는 다른 치환기와 서로 결합하여, 환을 형성해도 된다. R_{38}과 반복 단위의 주쇄가 갖는 다른 치환기가 서로 결합하여 형성하는 기는, 메틸렌기 등의 알킬렌기가 바람직하다.

[0294] 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, R_{36}~R_{38}로 나타나는 1가의 유기기, 및, R_{37}과 R_{38}이 서로 결합하여 형성되는 환은, 추가로, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있는 것도 바람직하다.

[0295] 식 (Y3)으로서는, 하기 식 (Y3-1)로 나타나는 기가 바람직하다.

[0296] [화학식 14]

[0297] 

(Y3-1)

[0298] 여기에서, L_1 및 L_2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 또는 이들을 조합한 기(예를 들면, 알킬기와 아릴기를 조합한 기)를 나타낸다.

[0299] M은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0300] Q는, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 사이클로알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 아릴기, 아미노기, 암모늄기, 머캅토기, 사이아노기, 알데하이드기, 또는 이들을 조합한 기(예를 들면, 알킬기와 사이클로알킬기를 조합한 기)를 나타낸다.

[0301] 알킬기 및 사이클로알킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있어도 된다.

[0302] 또한, L_1 및 L_2 중 일방은 수소 원자이며, 타방은 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 또는 알킬렌기와 아릴기를 조합한 기인 것이 바람직하다.

[0303] Q, M, 및 L_1 중 적어도 2개가 결합하여 환(바람직하게는, 5원 혹은 6원환)을 형성해도 된다.

[0304] 패턴의 미세화의 점에서는, L_2가 2급 또는 3급 알킬기인 것이 바람직하고, 3급 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 2급 알킬기로서는, 아이소프로필기, 사이클로헥실기 또는 노보닐기를 들 수 있고, 3급 알킬기로서는, tert-뷰틸기 또는 아다만테인기를 들 수 있다. 이들 양태에서는, Tg(유리 전이 온도) 및 활성화 에너지가 높아지기 때문에, 막강도의 담보에 더하여, 포깅의 억제를 할 수 있다.

[0305] 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, L_1 및 L_2로 나타나는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 이들을 조합한 기는, 추가로, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있는 것도 바람직하다. 또, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기에는, 불소 원자 및 아이오딘 원자 이외에, 산소 원자 등의 헤테로 원자가 포함되어 있는(즉, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있는) 것도 바람직하다.

[0306] 또, 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, Q로 나타나는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 사이클로알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 아릴기, 아미노기, 암모늄기, 머캅토기, 사이아노기, 알데하이드기, 및 이들을 조합한 기에 있어서, 헤테로 원자로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자인 것도 바람직하다.

[0307] 식 (Y4) 중, Ar은, 방향환기를 나타낸다. Rn은, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다. Rn과 Ar은 서로 결합하여 비방향족환을 형성해도 된다. Ar은 보다 바람직하게는 아릴기이다.

[0308] 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, Ar로 나타나는 방향환기, 및, Rn으로 나타나는 알킬기, 사이클로알킬기, 및 아릴기는, 치환기로서 불소 원자 및 아이오딘 원자를 갖고 있는 것도 바람직

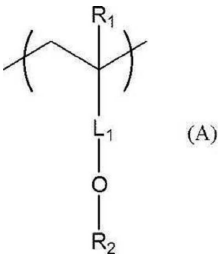
하다.

[0309] 반복 단위의 산분해성이 우수한 점에서, 극성기를 보호하는 탈리기에 있어서, 극성기(또는 그 잔기)에 비방향족환이 직접 결합하고 있는 경우, 상기 비방향족환 중의, 상기 극성기(또는 그 잔기)와 직접 결합하고 있는 환원 원자에 인접하는 환원 원자는, 치환기로서 불소 원자 등의 할로젠 원자를 갖지 않는 것도 바람직하다.

[0310] 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기는, 그 외에도, 3-메틸-2-사이클로펜텐일기와 같은 치환기(알킬기 등)를 갖는 2-사이클로펜텐일기, 및 1,1,4,4-테트라메틸사이클로헥실기와 같은 치환기(알킬기 등)를 갖는 사이클로헥실기여도 된다.

[0311] 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (A)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0312] [화학식 15]

[0313] 

(A)

[0314] L_1은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기를 나타내며, R_1은 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타내고, R_2는 산의 작용에 의하여 탈리되며, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기를 나타낸다. 또한, L_1, R_1, 및 R_2 중 적어도 하나는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 것이 바람직하다.

[0315] L_1은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기를 나타낸다. 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기로서는, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 아릴렌기 등), 및 이들 복수가 연결된 연결기 등을 들 수 있다. 그중에서도, L_1로서는, -CO-, 아릴렌기, 또는 -아릴렌기-불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖는 알킬렌기-가 바람직하고, -CO-, 또는 -아릴렌기-불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖는 알킬렌기-가 보다 바람직하다.

[0316] 아릴렌기로서는, 페닐렌기가 바람직하다.

[0317] 알킬렌기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 된다. 알킬렌기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

[0318] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 알킬렌기에 포함되는 불소 원자 및 아이오딘 원자의 합계수는 특별히 제한되지 않지만, 2 이상이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 3~6이 더 바람직하다.

[0319] R_1은, 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타낸다.

[0320] 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

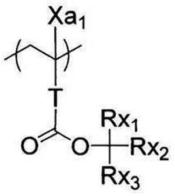
[0321] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 알킬기에 포함되는 불소 원자 및 아이오딘 원자의 합계수는 특별히 제한되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다.

[0322] 상기 알킬기는, 할로젠 원자 이외의 산소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0323] R_2는, 산의 작용에 의하여 탈리되며, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기를 나타낸다. 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기로서는, 상술한 식 (Y1)~(Y4)로 나타나고 또한 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 탈리기를 들 수 있다.

[0324] 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (AI)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0325] [화학식 16]



(AI)

[0326]

[0327] 식 (AI)에 있어서,

[0328] Xa_1은, 수소 원자, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.

[0329] T는, 단결합, 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0330] Rx_1~Rx_3은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상, 또는 분기쇄상), 사이클로알킬기(단환 혹은 다환), 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 또는 아릴(단환 혹은 다환)기를 나타낸다. 단, Rx_1~Rx_3 전부가 알킬기(직쇄상, 또는 분기쇄상)인 경우, Rx_1~Rx_3 중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0331] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환(단환 또는 다환의 사이클로알킬기 등)을 형성해도 된다.

[0332] Xa_1에 의하여 나타나는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기 또는 $-CH_2-R_{11}$로 나타나는 기를 들 수 있다. R_{11}은, 할로젠 원자(불소 원자 등), 수산기 또는 1가의 유기기를 나타내고, 예를 들면, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알킬기, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 아실기, 및 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알콕시기를 들 수 있으며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. Xa_1로서는, 수소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 또는 하이드록시메틸기가 바람직하다.

[0333] T의 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 방향환기, -COO-Rt-기, 및 -O-Rt-기 등을 들 수 있다. 식 중, Rt는, 알킬렌기, 또는 사이클로알킬렌기를 나타낸다.

[0334] T는, 단결합 또는 -COO-Rt-기가 바람직하다. T가 -COO-Rt-기를 나타내는 경우, Rt는, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하고, $-CH_2-$기, $-(CH_2)_2-$기, 또는 $-(CH_2)_3-$기가 보다 바람직하다.

[0335] Rx_1~Rx_3의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및 t-뷰틸기 등의 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하다.

[0336] Rx_1~Rx_3의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0337] Rx_1~Rx_3의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및 안트릴기 등을 들 수 있다.

[0338] Rx_1~Rx_3의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.

[0339] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하고, 그 외에도, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 그중에서도, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0340] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 또는 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다. 또,

이들 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 하나 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.

[0341] 식 (AI)로 나타나는 반복 단위는, 예를 들면, Rx_1이 메틸기 또는 에틸기이며, Rx_2와 Rx_3이 결합하여 상술한 사이클로알킬기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.

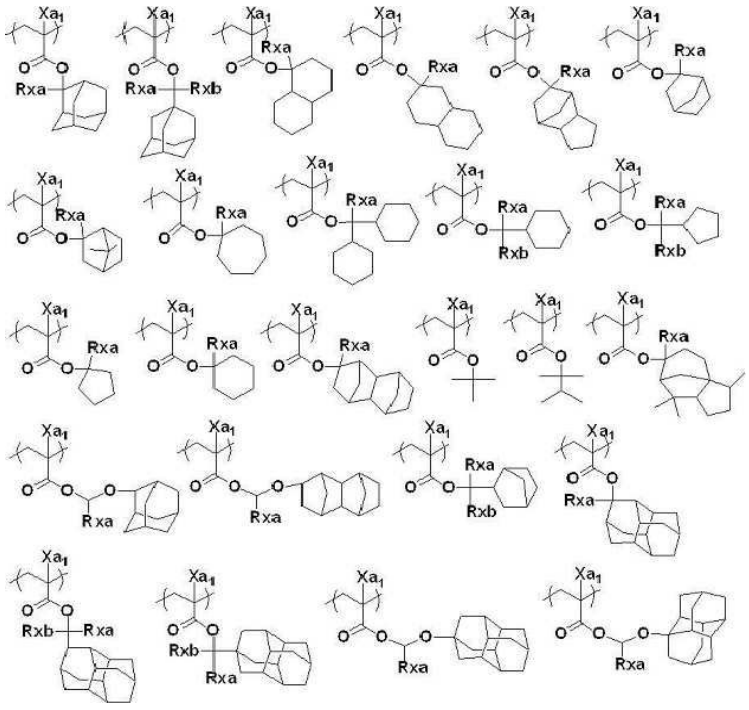
[0342] 상기 각 기가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(탄소수 1~4), 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 및 알콕시카보닐기(탄소수 2~6) 등을 들 수 있다. 치환기 중의 탄소수는, 8 이하가 바람직하다.

[0343] 식 (AI)로 나타나는 반복 단위로서는, 바람직하게는, 산분해성 (메트)아크릴산 3급 알킬에스터계 반복 단위(Xa_1이 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한 T가 단결합을 나타내는 반복 단위)이다.

[0344] 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 15몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 90몰% 이하가 바람직하고, 80몰% 이하가 보다 바람직하며, 70몰% 이하가 더 바람직하고, 60몰% 이하가 특히 바람직하다.

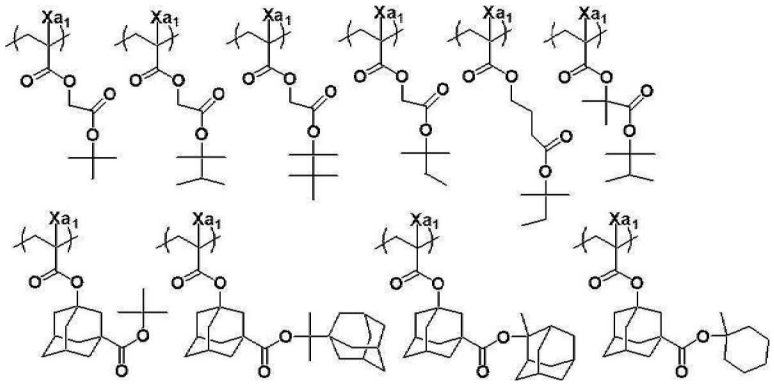
[0345] 산분해성기를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 식 중, Xa_1은 H, CH_3, CF_3, 및 CH_2OH 중 어느 하나, Rxa 및 Rxb는 각각 탄소수 1~5의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 나타낸다.

[0346] [화학식 17]



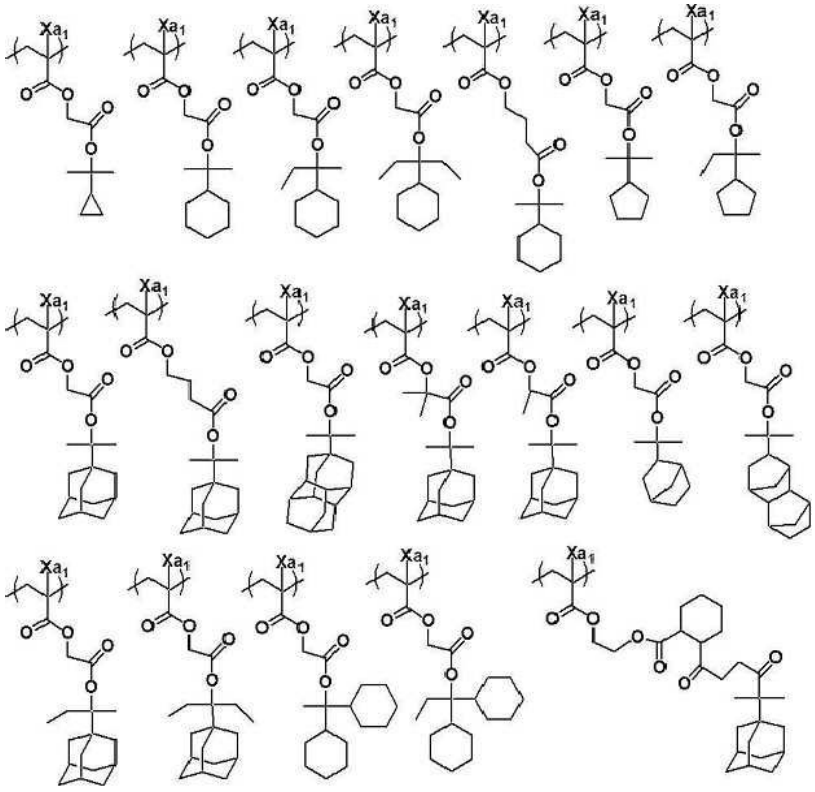
[0347]

[0348] [화학식 18]



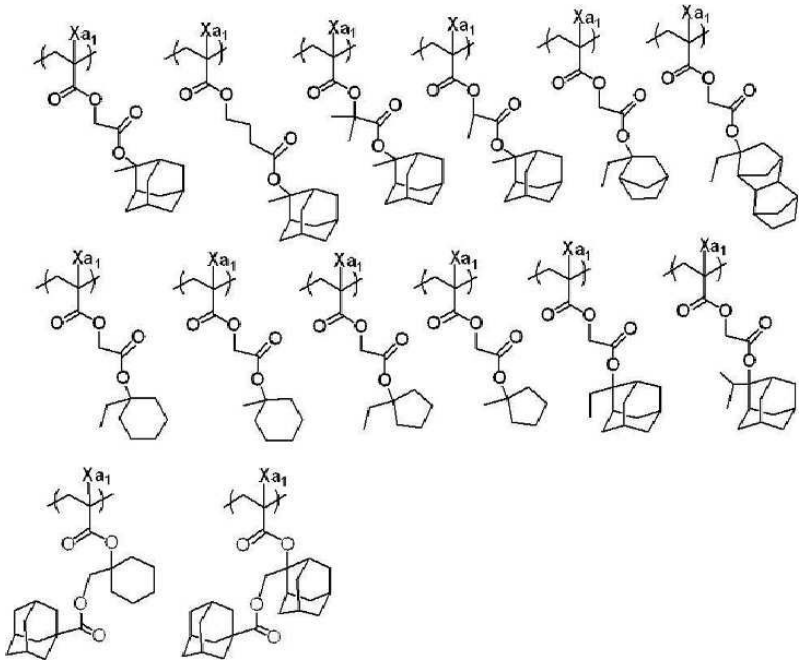
[0349]

[0350] [화학식 19]



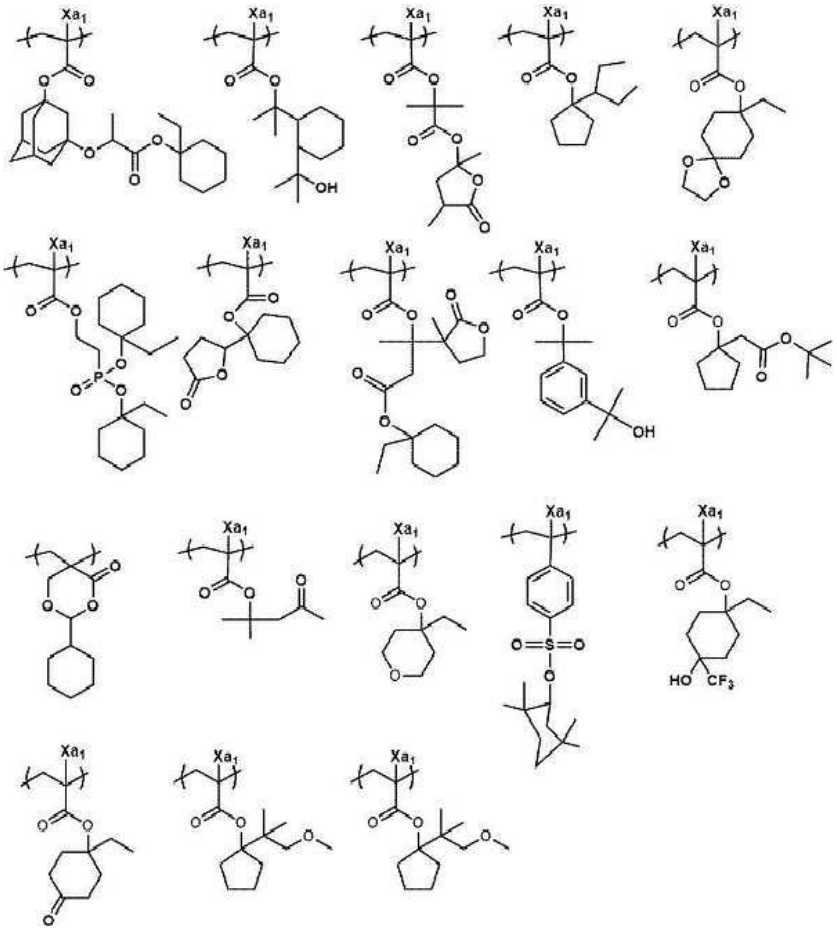
[0351]

[0352] [화학식 20]



[0353]

[0354] [화학식 21]



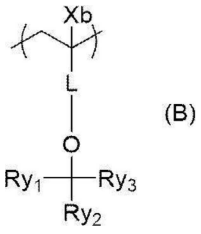
[0355]

[0356] (불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위)

[0357] 수지 (A)의 일 양태로서는, 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위를 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0358] 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (B)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0359] [화학식 22]



(B)

[0360]

[0361] 식 (B)에 있어서,

[0362] Xb는, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.

[0363] L은, 단결합, 또는 치환기를 가져도 되는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0364] Ry_1~Ry_3은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 직쇄상 혹은, 분기쇄상의 알킬기, 단환, 혹은 다환의 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 또는, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타낸다. 또, Ry_1~Ry_3 중 어느 2개가 결합하여, 단환 또는 다환(예를 들면, 단환 또는 다환의 사이클로알킬기 및 사이클로알켄일기 등)을 형성해도 된다.

[0365] 단, Ry_1~Ry_3 중 적어도 1개는 알켄일기, 알카인일기, 단환 혹은 다환의 사이클로알켄일기, 또는, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타내거나, 혹은, Ry_1~Ry_3 중 어느 2개가 결합하여 단환 또는 다환의 지환(예를 들면, 단환 또는

다환의 사이클로알킬기 및 사이클로알켄일기 등)을 형성한다. 또, Ry_1~Ry_3 중 2 이상이 수소 원자가 되는 경우는 없고, Ry_1~Ry_3 중 어느 1개가 수소 원자를 나타내는 경우, Ry_1~Ry_3 중 다른 2개는 서로 결합하여, 환 구조 중에 1개 이상의 바이닐렌기를 갖는 환을 형성하며, 또한, 이 바이닐렌기 중 적어도 1개는, Ry_1~Ry_3 중 어느 1개가 나타내는 수소 원자가 결합하는 탄소 원자에 인접하여 존재한다.

[0366] Ry_1~Ry_3의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및 t-뷰틸기 등의 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하다.

[0367] Ry_1~Ry_3의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0368] Ry_1~Ry_3의 아릴기로서는, 탄소수 6~15의 아릴기가 바람직하고, 탄소수 6~10의 아릴기가 보다 바람직하며, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및 안트릴기 등을 들 수 있다.

[0369] Ry_1~Ry_3의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.

[0370] Ry_1~Ry_3의 알카인일기로서는, 에타인일기가 바람직하다.

[0371] Ry_1~Ry_3의 사이클로알켄일기로서는, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기의 일부에 이중 결합을 포함하는 구조가 바람직하다.

[0372] Ry_1~Ry_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하고, 그 외에도, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 그중에서도, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0373] Ry_1~Ry_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기 및 사이클로알켄일기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기, $-SO_2-$기, 및 $-SO_3-$기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 바이닐리덴기, 또는 그들의 조합으로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기 및 사이클로알켄일기는, 사이클로알케인환 및 사이클로알켄환을 구성하는 에틸렌기의 하나 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.

[0374] Ry_1~Ry_3의 조합의 적합한 일 양태로서는, 예를 들면, Ry_1이 메틸기, 에틸기, 바이닐기, 알릴기, 또는 아릴기이며, Ry_2와 Rx_3이 결합하여 상술한 사이클로알킬기 또는 사이클로알켄일기를 형성하고 있는 양태, 및, Ry_1이 수소 원자이고, Ry_2 및 Ry_3이 서로 결합하여 환 구조 중에 1개 이상의 바이닐렌기를 갖는 환을 형성하며, 또한, 이 바이닐렌기 중 적어도 1개가 Ry_1로 나타나는 수소 원자가 결합하는 탄소 원자에 인접하여 존재하는 양태를 들 수 있다.

[0375] Ry_1~Ry_3이 치환기를 더 갖는 경우, 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(탄소수 1~4), 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 및 알콕시카보닐기(탄소수 2~6) 등을 들 수 있다. 치환기 중의 탄소수는, 8 이하가 바람직하다.

[0376] Xb에 의하여 나타나는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기 또는 $-CH_2-R_{11}$로 나타나는 기를 들 수 있다. R_{11}은, 할로젠 원자(불소 원자 등), 수산기 또는 1가의 유기기를 나타내고, 예를 들면, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알킬기, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 아실기, 및 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알콕시기를 들 수 있으며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. Xb로서는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 또는 하이드록시메틸기가 바람직하다.

[0377] L의 2가의 연결기로서는, -Rt-기, -CO-기, -COO-Rt-기, -COO-Rt-CO-기, -Rt-CO-기, 및 -O-Rt-기를 들 수 있다. 식 중, Rt는, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 또는 방향환기를 나타내고, 방향환기가 바람직하다.

[0378] L로서는, -Rt-기, -CO-기, -COO-Rt-CO-기, 또는, -Rt-CO-기가 바람직하다. Rt는, 예를 들면, 할로젠 원자, 수

산기, 알콕시기 등의 치환기를 갖고 있어도 된다. 방향족기가 바람직하다.

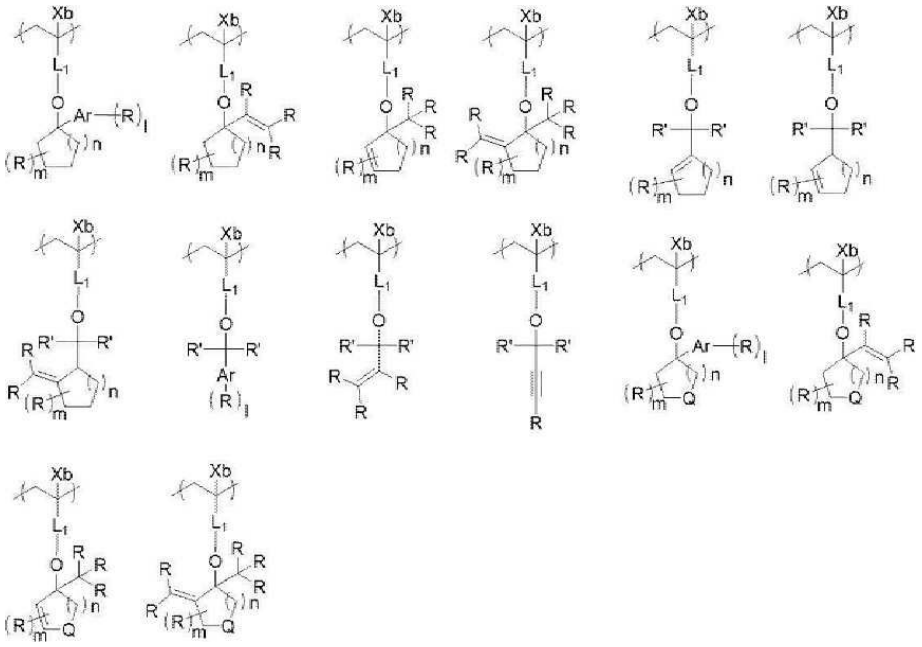
[0379] 또한, 식 (B) 중의 상기 각 기가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(탄소수 1~4), 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 및 알콕시카보닐기(탄소수 2~6) 등을 들 수 있다. 치환기 중의 탄소수는, 8 이하가 바람직하다.

[0380] 식 (B)로 나타나는 반복 단위로서는, 바람직하게는, 산분해성 (메트)아크릴산 3급 에스터계 반복 단위(Xb가 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, L이 -CO-기를 나타내는 반복 단위), 산분해성 하이드록시스타이렌 3급 알킬에터계 반복 단위(Xb가 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, L이 페닐기를 나타내는 반복 단위), 산분해성 스타이렌카복실산 3급 에스터계 반복 단위(Xb가 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, L이 -Rt-CO-기(Rt는 방향족기)를 나타내는 반복 단위)이다.

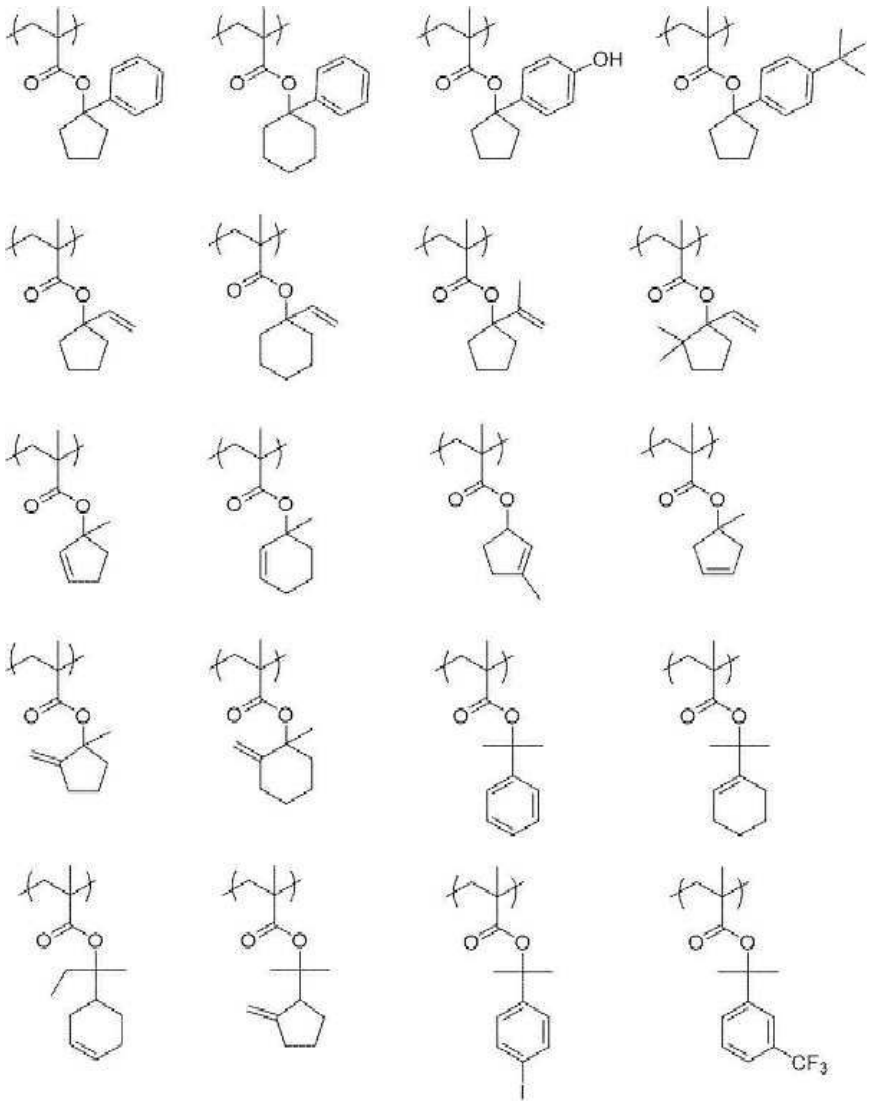
[0381] 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 15몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 80몰% 이하가 바람직하고, 70몰% 이하가 보다 바람직하며, 60몰% 이하가 특히 바람직하다.

[0382] 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 식 중, Xb, L1은 상기에 기재된 치환기, 연결기 중 어느 하나를 나타내고, Ar은 방향족기를 나타내며, R은, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알켄일기, 수산기, 알콕시기, 아실옥시기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 할로젠 원자, 에스터기(-OCOR''' 또는 -COOR''': R'''은 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소화 알킬기), 또는, 카복실기 등의 치환기를 나타내고, R'은 직쇄상, 분기쇄상의 알킬기, 단환상, 다환상의 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타내며, Q는 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기, $-SO_2-$기, $-SO_3-$기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 또는 바이닐리덴기, 또는 그들의 조합을 나타낸다. l, n, 및 m은, 0 이상의 정수를 나타낸다. 상한값으로서는 제한되지 않지만, 예를 들면, 6 이하이며, 4 이하가 바람직하다.

[0383] [화학식 23]

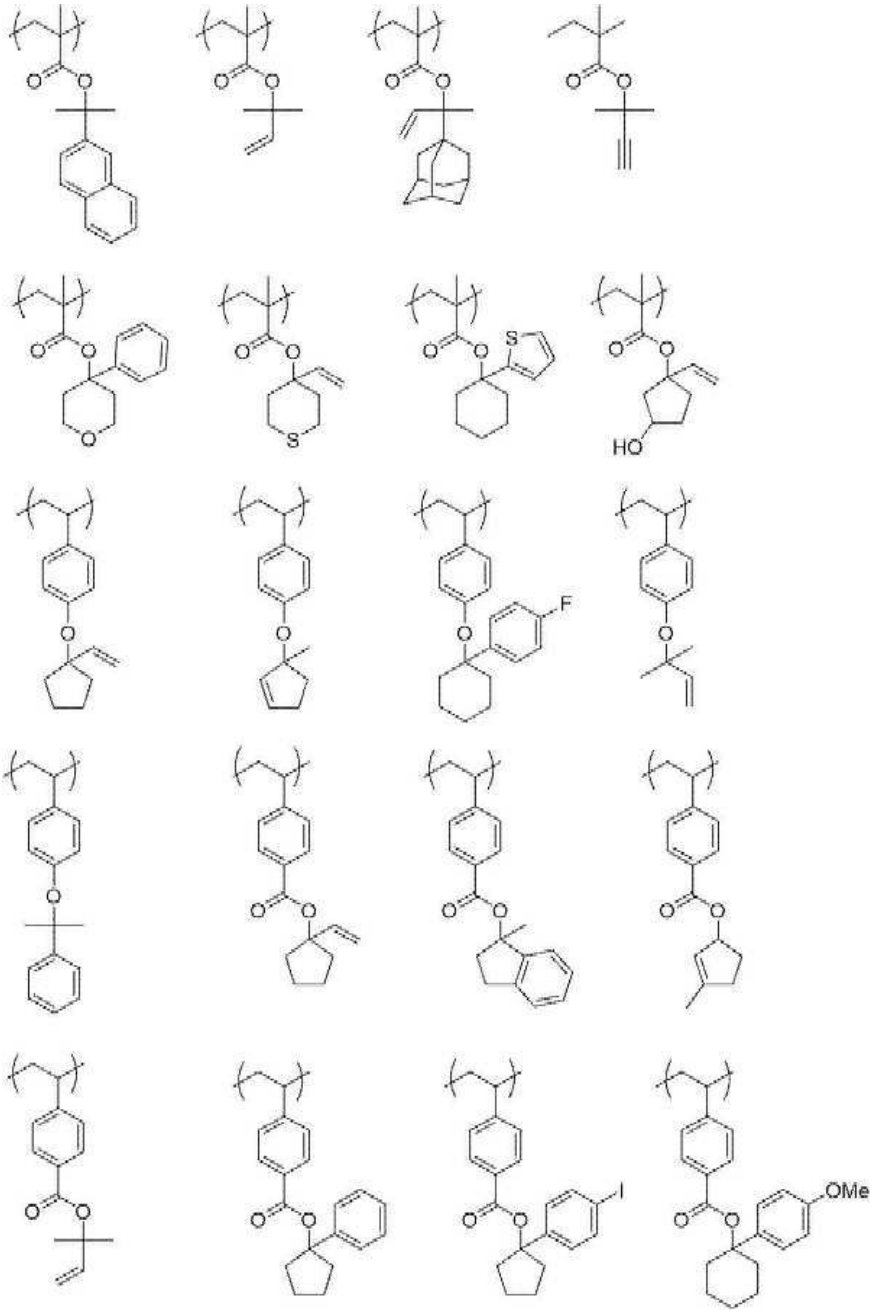
[0384] 

[0385] [화학식 24]



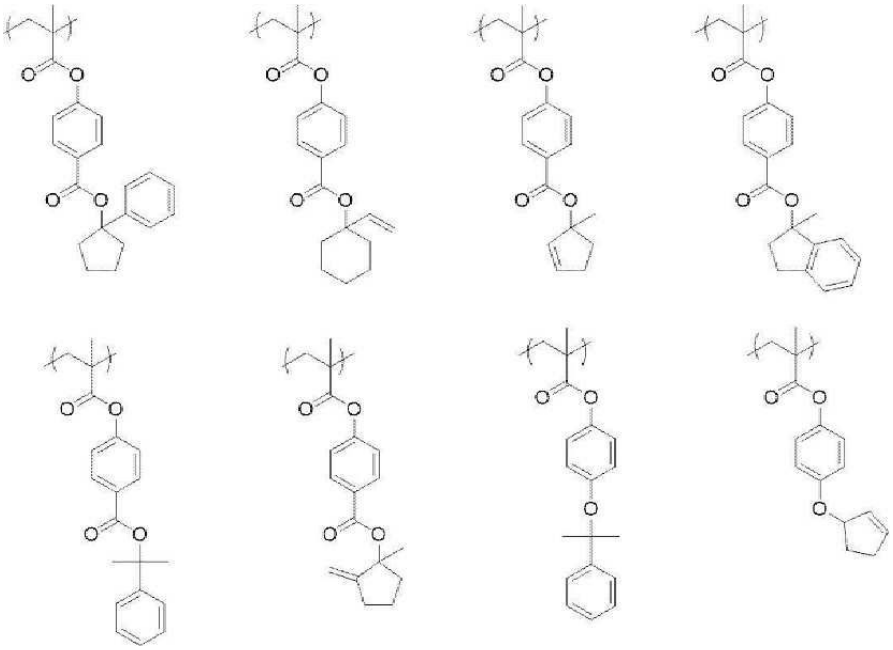
[0386]

[0387] [화학식 25]



[0388]

[0389] [화학식 26]



[0390]

[0391] 수지 (A)는, 상술한 반복 단위 이외의 반복 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0392] 예를 들면, 수지 (A)는, 이하의 A군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위, 및/또는 이하의 B군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0393] A군: 이하의 (20)~(29)의 반복 단위로 이루어지는 군.

[0394] (20) 후술하는, 산기를 갖는 반복 단위

[0395] (21) 후술하는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위

[0396] (22) 후술하는, 락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위

[0397] (23) 후술하는, 광산발생기를 갖는 반복 단위

[0398] (24) 후술하는, 식 (V-1) 또는 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위

[0399] (25) 후술하는, 식 (A)로 나타나는 반복 단위

[0400] (26) 후술하는, 식 (B)로 나타나는 반복 단위

[0401] (27) 후술하는, 식 (C)로 나타나는 반복 단위

[0402] (28) 후술하는, 식 (D)로 나타나는 반복 단위

[0403] (29) 후술하는, 식 (E)로 나타나는 반복 단위

[0404] B군: 이하의 (30)~(32)의 반복 단위로 이루어지는 군.

[0405] (30) 후술하는, 락톤기, 설톤기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위

[0406] (31) 후술하는, 지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위

[0407] (32) 후술하는, 수산기 및 사이아노기 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위

[0408] 수지 (A)는, 산기를 갖고 있는 것이 바람직하고, 후술하는 바와 같이, 산기를 갖는 반복 단위를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 산기의 정의에 대해서는, 이후 단락에 있어서 산기를 갖는 반복 단위의 적합 양태와 함께 설명한다. 수지 (A)가 산기를 갖는 경우, 수지 (A)와 화합물 (I)로부터 발생하는 산과의 상호 작용성이 보다 우수하다. 이 결과로서, 산의 확산이 보다 더 억제되어, 형성되는 패턴의 단면 형상이 보다 직사각형화할 수 있다.

[0409] 레지스트 조성물이 EUV용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는 상기 A군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0410] 또, 레지스트 조성물이 EUV용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는, 불소 원자 및 아이오딘 원자 중 적어도 일방을 포함하는 것이 바람직하다. 수지 (A)가 불소 원자 및 아이오딘 원자의 양방을 포함하는 경우, 수지 (A)는, 불소 원자 및 아이오딘 원자의 양방을 포함하는 1개의 반복 단위를 갖고 있어도 되고, 수지 (A)는, 불소 원자를 갖는 반복 단위와 아이오딘 원자를 포함하는 반복 단위의 2종을 포함하고 있어도 된다.

[0411] 또, 레지스트 조성물이 EUV용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)가, 방향족기를 갖는 반복 단위를 갖는 것도 바람직하다.

[0412] 레지스트 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는 상기 B군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0413] 또한, 레지스트 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는, 불소 원자 및 규소 원자 어느 것도 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0414] 또, 레지스트 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는, 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0415] <산기를 갖는 반복 단위>

[0416] 수지 (A)는, 산기를 갖는 반복 단위를 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0417] 산기로서는, pKa가 13 이하인 산기가 바람직하다. 상기 산기의 산해리 상수는, 상기와 같이, 13 이하가 바람직하고, 3~13이 보다 바람직하며, 5~10이 더 바람직하다.

[0418] 수지 (A)가, pKa가 13 이하인 산기를 갖는 경우, 수지 (A) 중에 있어서의 산기의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 0.2~6.0mmol/g의 경우가 많다. 그중에서도, 0.8~6.0mmol/g이 바람직하고, 1.2~5.0mmol/g이 보다 바람직하며, 1.6~4.0mmol/g이 더 바람직하다. 산기의 함유량이 상기 범위 내이면, 현상이 양호하게 진행되어, 형성되는 패턴 형상이 우수하고, 해상성도 우수하다.

[0419] 산기로서는, 예를 들면, 카복실기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올기), 설폰산기, 설폰아마이드기, 또는 아이소프로판올기 등이 바람직하다.

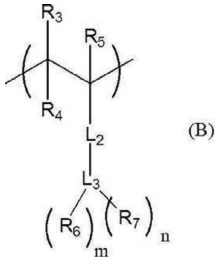
[0420] 또, 상기 헥사플루오로아이소프로판올기는, 불소 원자의 하나 이상(바람직하게는 1~2개)이, 불소 원자 이외의 기(알콕시카보닐기 등)로 치환되어도 된다. 이와 같이 형성된 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$도, 산기로서 바람직하다. 또, 불소 원자의 하나 이상이 불소 원자 이외의 기로 치환되어, $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$를 포함하는 환을 형성해도 된다.

[0421] 산기를 갖는 반복 단위는, 상술한 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호된 구조를 갖는 반복 단위, 및 후술하는 락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0422] 산기를 갖는 반복 단위는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 된다.

[0423] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (B)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0424] [화학식 27]

[0425] 

[0426] R_3은, 수소 원자, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0427] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 유기기로서는, $-L_4-R_8$로 나타나는 기가 바람직하다. L_4는, 단결합, 또는 에스터기를 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 들 수 있다.

[0428] R_4 및 R_5는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.

[0429] L_2는, 단결합, 에스터기, 또는, -CO-, -O-, 및 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다. 또, $-CH_2-$가 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.)를 조합하여 이루어지는 2가의 기를 나타낸다.

[0430] L_3은, (n+m+1)가의 방향족 탄화 수소환기, 또는 (n+m+1)가의 지환식 탄화 수소환기를 나타낸다. 방향족 탄화 수소환기로서는, 벤젠환기, 및 나프탈렌환기를 들 수 있다. 지환식 탄화 수소환기로서는, 단환이어도 되고, 다환이어도 되며, 예를 들면, 사이클로알킬환기, 노보넨환기, 및 아다만테인환기 등을 들 수 있다.

[0431] R_6은, 수산기, 또는 불소화 알코올기를 나타낸다. 불소화 알코올기로서는, 하기 식 (3L)로 나타나는 1가의 기인 것이 바람직하다.

[0432] $*-L_{6X}-R_{6X}$ (3L)

[0433] L_{6X}는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, -CO-, -O-, -SO-, $-SO_2-$, $-NR^A-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 및 이들 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. R^A로서는, 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 들 수 있다. 또, 상기 알킬렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자) 및 수산기 등을 들 수 있다. R_{6X}로서는, 헥사플루오로아이소프로판올기를 나타낸다. 또한, R_6이 수산기인 경우, L_3은 (n+m+1)가의 방향족 탄화 수소환기인 것도 바람직하다.

[0434] R_7은, 할로젠 원자를 나타낸다. 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 또는 아이오딘 원자를 들 수 있다.

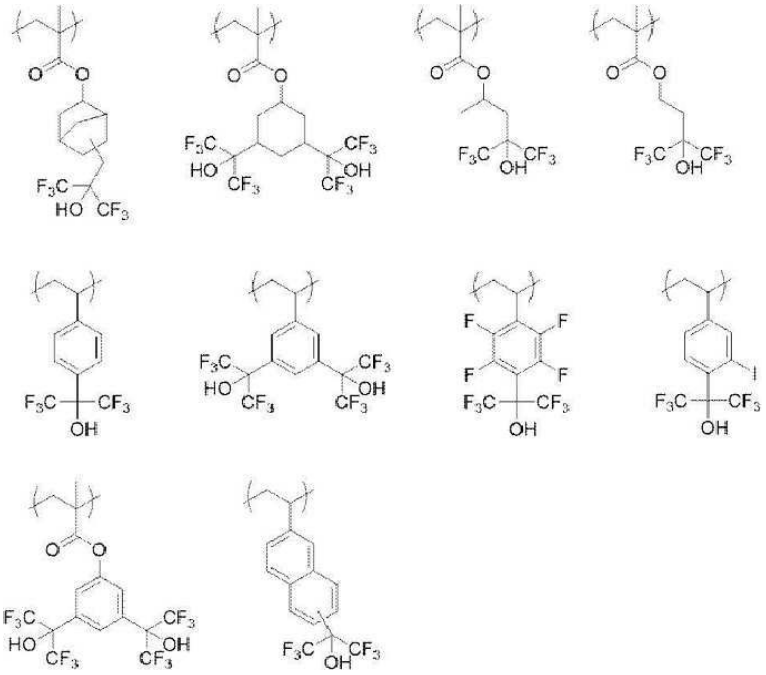
[0435] m은, 1 이상의 정수를 나타낸다. m은, 1~3의 정수가 바람직하고, 1~2의 정수가 바람직하다.

[0436] n은, 0 또는 1 이상의 정수를 나타낸다. n은, 1~4의 정수가 바람직하다.

[0437] 또한, (n+m+1)은, 1~5의 정수가 바람직하다.

[0438] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 이하의 반복 단위를 들 수 있다.

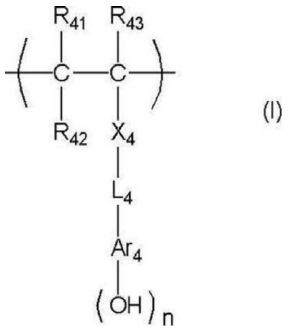
[0439] [화학식 28]



[0440]

[0441] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 하기 식 (I)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0442] [화학식 29]



(I)

[0443]

[0444] 식 (I) 중,

[0445] R_{41}, R_{42} 및 R_{43}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다. 단, R_{42}는 Ar_4와 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 그 경우의 R_{42}는 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

[0446] X_4는, 단결합, -COO-, 또는 $-CONR_{64}-$를 나타내고, R_{64}는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0447] L_4는, 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

[0448] Ar_4는, (n+1)가의 방향환기를 나타내고, R_{42}와 결합하여 환을 형성하는 경우에는 (n+2)가의 방향환기를 나타낸다.

[0449] n은, 1~5의 정수를 나타낸다.

[0450] 식 (I)에 있어서의 R_{41}, R_{42}, 및 R_{43}의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 및 도데실기 등의 탄소수 20 이하의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 8 이하의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 더 바람직하다.

[0451] 식 (I)에 있어서의 R_{41}, R_{42}, 및 R_{43}의 사이클로알킬기로서는, 단환형이어도 되고, 다환형이어도 된다. 그중에서도, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 탄소수 3~8개이며 단환형의 사이클로알킬기가

바람직하다.

[0452] 식 (I)에 있어서의 R_{41}, R_{42}, 및 R_{43}의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.

[0453] 식 (I)에 있어서의 R_{41}, R_{42}, 및 R_{43}의 알콕시카보닐기에 포함되는 알킬기로서는, 상기 R_{41}, R_{42}, R_{43}에 있어서의 알킬기와 동일한 것이 바람직하다.

[0454] 상기 각 기에 있어서의 바람직한 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아미노기, 아마이드기, 유레이도기, 유레테인기, 수산기, 카복실기, 할로젠 원자, 알콕시기, 싸이오에터기, 아실기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 사이아노기, 및 나이트로기를 들 수 있다. 치환기의 탄소수는 8 이하가 바람직하다.

[0455] Ar_4는, (n+1)가의 방향환기를 나타낸다. n이 1인 경우에 있어서의 2가의 방향환기는, 예를 들면, 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기, 및 안트라센일렌기 등의 탄소수 6~18의 아릴렌기, 또는 싸이오펜환, 퓨란환, 피롤환, 벤조싸이오펜환, 벤조퓨란환, 벤조피롤환, 트라이아진환, 이미다졸환, 벤즈이미다졸환, 트라이아졸환, 싸이아다이아졸환, 및 싸이아졸환 등의 헤테로환을 포함하는 2가의 방향환기가 바람직하다. 또한, 상기 방향환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0456] n이 2 이상의 정수인 경우에 있어서의 (n+1)가의 방향환기의 구체예로서는, 2가의 방향환기의 상기한 구체예로부터, (n-1)개의 임의의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0457] (n+1)가의 방향환기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0458] 상술한 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시카보닐기, 알킬렌기, 및 (n+1)가의 방향환기가 가질 수 있는 치환기로서는, 예를 들면, 식 (I)에 있어서의 R_{41}, R_{42}, 및 R_{43}으로 든 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 하이드록시에톡시기, 프로폭시기, 하이드록시프로폭시기, 및 뷰톡시기 등의 알콕시기; 페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다.

[0459] X_4에 의하여 나타나는 $-CONR_{64}-$(R_{64}는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다)에 있어서의 R_{64}의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 및 도데실기 등의 탄소수 20 이하의 알킬기를 들 수 있고, 탄소수 8 이하의 알킬기가 바람직하다.

[0460] X_4로서는, 단결합, -COO-, 또는 -CONH-가 바람직하고, 단결합, 또는 -COO-가 보다 바람직하다.

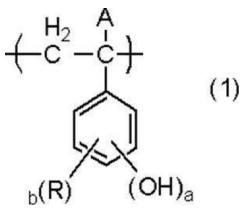
[0461] L_4에 있어서의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 뷰틸렌기, 헥실렌기, 및 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8의 알킬렌기가 바람직하다.

[0462] Ar_4로서는, 탄소수 6~18의 방향환기가 바람직하고, 벤젠환기, 나프탈렌환기, 및 바이페닐렌환기가 보다 바람직하다.

[0463] 식 (I)로 나타나는 반복 단위는, 하이드록시스타이렌 구조를 구비하고 있는 것이 바람직하다. 즉, Ar_4는, 벤젠환기인 것이 바람직하다.

[0464] 식 (I)로 나타나는 반복 단위로서는, 하기 식 (1)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0465] [화학식 30]

[0466] 

[0467] 식 (1) 중,

[0468] A는 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 또는 사이아노기를 나타낸다.

[0469] R은, 할로젠 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알켄일기, 아랄킬기, 알콕시기, 알킬카보닐옥시기, 알킬설폰일옥시기, 알킬옥시카보닐기 또는 아릴옥시카보닐기를 나타내며, 복수 개 존재하는 경우에는 동일해도 되고

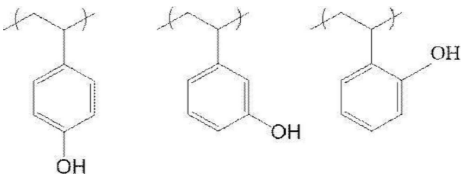
상이해도 된다. 복수의 R을 갖는 경우에는, 서로 공동으로 환을 형성하고 있어도 된다. R로서는 수소 원자가 바람직하다.

[0470] a는 1~3의 정수를 나타낸다.

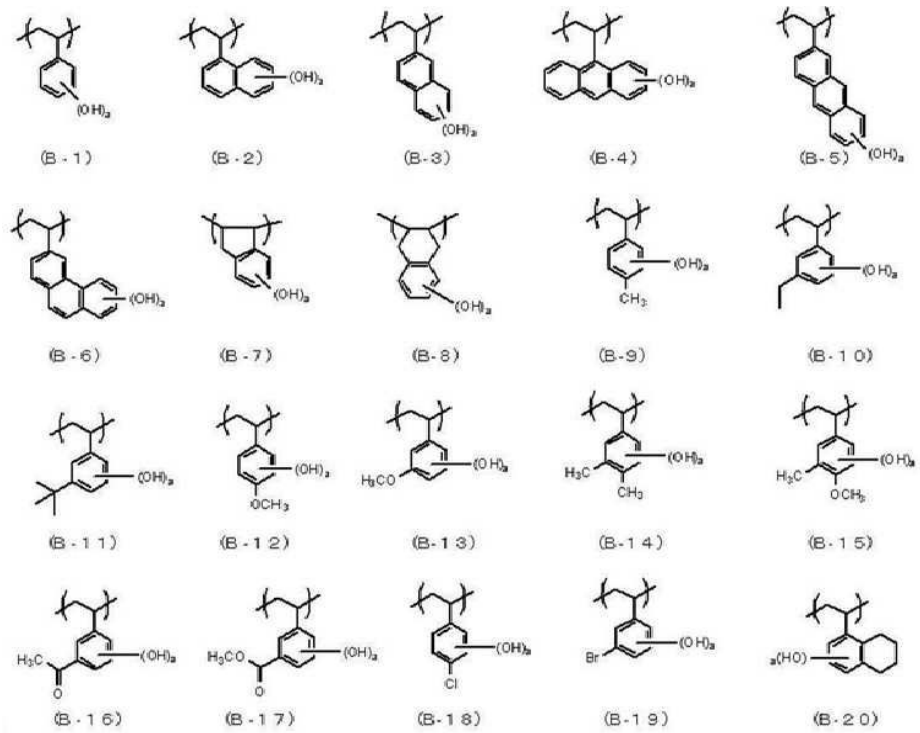
[0471] b는 0~(5-a)의 정수를 나타낸다.

[0472] 이하, 산기를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다. 식 중, a는 1 또는 2를 나타낸다.

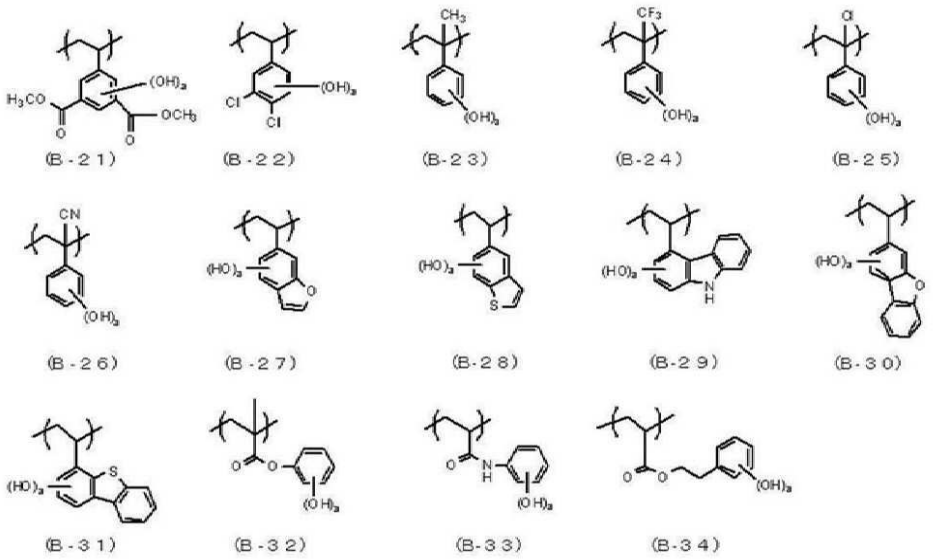
[0473] [화학식 31]

[0474] 

[0475] [화학식 32]

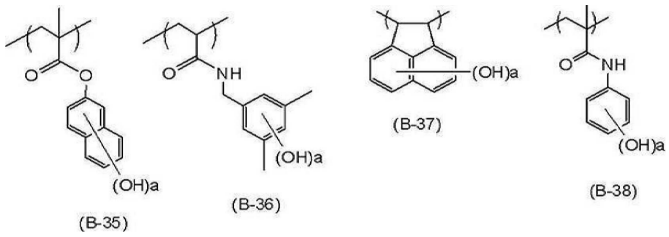
[0476] 

[0477] [화학식 33]



[0478]

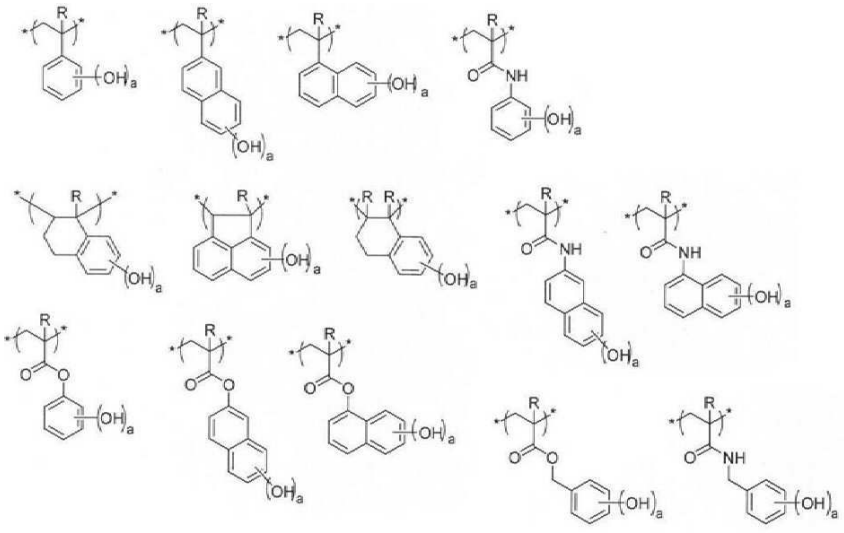
[0479] [화학식 34]



[0480]

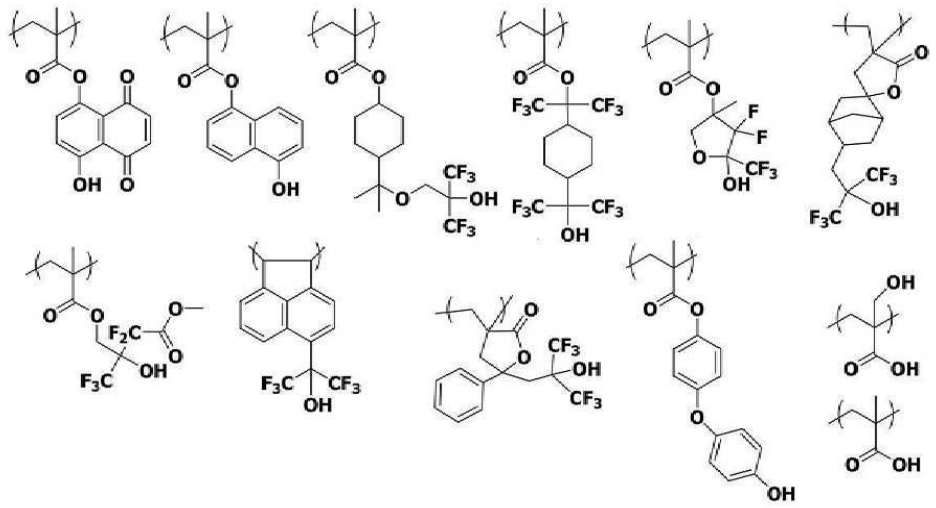
[0481] 또한, 상기 반복 단위 중에서도, 이하에 구체적으로 기재하는 반복 단위가 바람직하다. 식 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, a는 2 또는 3을 나타낸다.

[0482] [화학식 35]



[0483]

[0484] [화학식 36]



[0485]

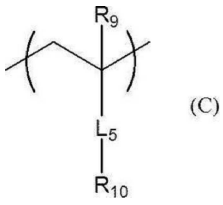
[0486] 산기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 15몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 70몰% 이하가 바람직하고, 65몰% 이하가 보다 바람직하며, 60몰% 이하가 더 바람직하다.

[0487] <불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위>

[0488] 수지 (A)는, 상술한 <산분해성기를 갖는 반복 단위> 및 <산기를 갖는 반복 단위>와는 별개로, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다. 또, 여기에서 말하는 <불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위>는, 후술하는 <락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>, 및 <광산발생기를 갖는 반복 단위> 등의, A군에 속하는 다른 종류의 반복 단위와는 상이한 것이 바람직하다.

[0489] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위로서는, 식 (C)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0490] [화학식 37]



(C)

[0491]

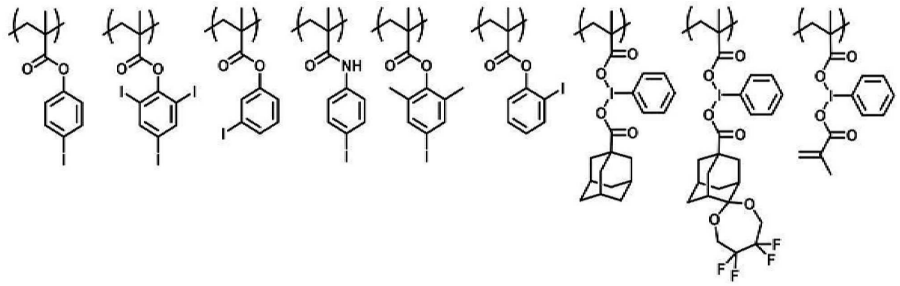
[0492] L_5는, 단결합, 또는 에스터기를 나타낸다.

[0493] R_9는, 수소 원자, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.

[0494] 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.

[0495] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0496] [화학식 38]



[0497]

[0498] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 0몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하며, 10몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 50몰% 이하가 바람직하고, 45몰% 이하가 보다 바람직하며, 40몰% 이하가 더 바람직하다.

[0499] 또한, 상술한 바와 같이, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위에는, <산분해성기를 갖는 반복 단위> 및 <산기를 갖는 반복 단위>는 포함되지 않는 점에서, 상기 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위의 함유량도, <산분해성기를 갖는 반복 단위> 및 <산기를 갖는 반복 단위>를 제외한 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위의 함유량을 의도한다.

[0500] 수지 (A)의 반복 단위 중, 불소 원자 및 아이오딘 원자 중 적어도 일방을 포함하는 반복 단위의 합계 함유량은, 수지 (A)의 전체 반복 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하고, 40몰% 이상이 특히 바람직하다. 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 100몰% 이하이다.

[0501] 또한, 불소 원자 및 아이오딘 원자 중 적어도 일방을 포함하는 반복 단위로서는, 예를 들면, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고, 또한, 산분해성기를 갖는 반복 단위, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 가지며, 또한, 산기를 갖는 반복 단위, 및 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 들 수 있다.

[0502] <락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>

[0503] 수지 (A)는, 락톤기, 설톤기, 및 카보네이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 반복 단위(이하, 총칭하여 "락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위"라고도 한다)를 갖고 있어도 된다.

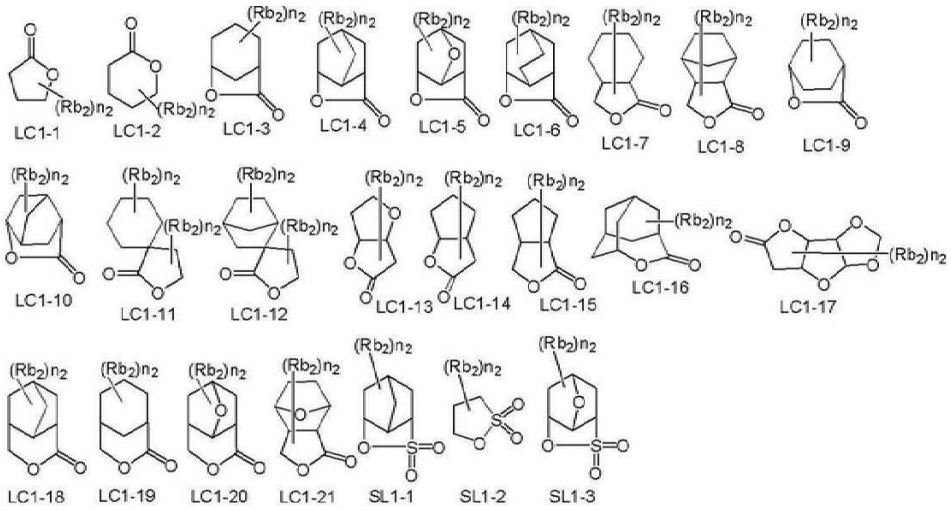
[0504] 락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위는, 수산기, 및 헥사플루오로프로판올기 등의 산기를 갖지 않는 것도 바람직하다.

[0505] 락톤기 또는 설톤기로서는, 락톤 구조 또는 설톤 구조를 갖고 있으면 된다. 락톤 구조 또는 설톤 구조는, 5~7원환 락톤 구조 또는 5~7원환 설톤 구조가 바람직하다. 그중에서도, 바이사이클로 구조 혹은 스파이로 구조를 형성하는 형태로 5~7원환 락톤 구조에 다른 환 구조가 축환되어 있는 것, 또는 바이사이클로 구조 혹은 스파이로 구조를 형성하는 형태로 5~7원환 설톤 구조에 다른 환 구조가 축환되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0506] 수지 (A)는, 하기 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조, 또는 하기 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설톤 구조의 환원 원자로부터, 수소 원자를 1개 이상 제거하여 이루어지는 락톤기 또는 설톤기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0507] 또, 락톤기 또는 설톤기가 주쇄에 직접 결합하고 있어도 된다. 예를 들면, 락톤기 또는 설톤기의 환원 원자가, 수지 (A)의 주쇄를 구성해도 된다.

[0508] [화학식 39]

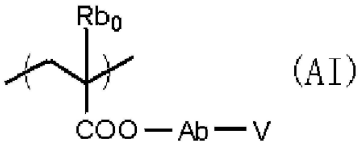


[0509]

[0510] 상기 락톤 구조 또는 설톤 구조 부분은, 치환기 (Rb_2)를 갖고 있어도 된다. 바람직한 치환기 (Rb_2)로서는, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 4~7의 사이클로알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알콕시카보닐기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 및 산분해성기 등을 들 수 있다. n2는, 0~4의 정수를 나타낸다. n2가 2 이상일 때, 복수 존재하는 Rb_2는, 상이해도 되고, 또, 복수 존재하는 Rb_2끼리가 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0511] 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조 또는 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설톤 구조를 갖는 기를 갖는 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기 식 (AI)로 나타나는 반복 단위 등을 들 수 있다.

[0512] [화학식 40]



[0513]

[0514] 식 (AI) 중, Rb_0은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0515] Rb_0의 알킬기가 갖고 있어도 되는 바람직한 치환기로서는, 수산기, 및 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0516] Rb_0의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있다. Rb_0은, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0517] Ab는, 단결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환 탄화 수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, 에스터기, 카보닐기, 카복실기, 또는 이들을 조합한 2가의 기를 나타낸다. 그중에서도, 단결합, 또는 $-Ab_1-CO_2-$로 나타나는 연결기가 바람직하다. Ab_1은, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬렌기, 또는 단환 혹은 다환의 사이클로알킬렌기이며, 메틸렌기, 에틸렌기, 사이클로헥실렌기, 아다만틸렌기, 또는 노보닐렌기가 바람직하다.

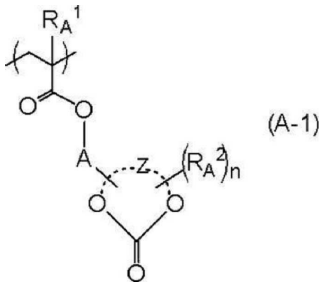
[0518] V는, 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기, 또는 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설톤 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기를 나타낸다.

[0519] 락톤기 또는 설톤기를 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.

[0520] 카보네이트기로서는, 환상 탄산 에스터기가 바람직하다.

[0521] 환상 탄산 에스터기를 갖는 반복 단위로서는, 하기 식 (A-1)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0522] [화학식 41]

[0523] 

[0524] 식 (A-1) 중, R_A^1은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 1가의 유기기(바람직하게는 메틸기)를 나타낸다.

[0525] n은 0 이상의 정수를 나타낸다.

[0526] R_A^2는, 치환기를 나타낸다. n이 2 이상인 경우, 복수 존재하는 R_A^2는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

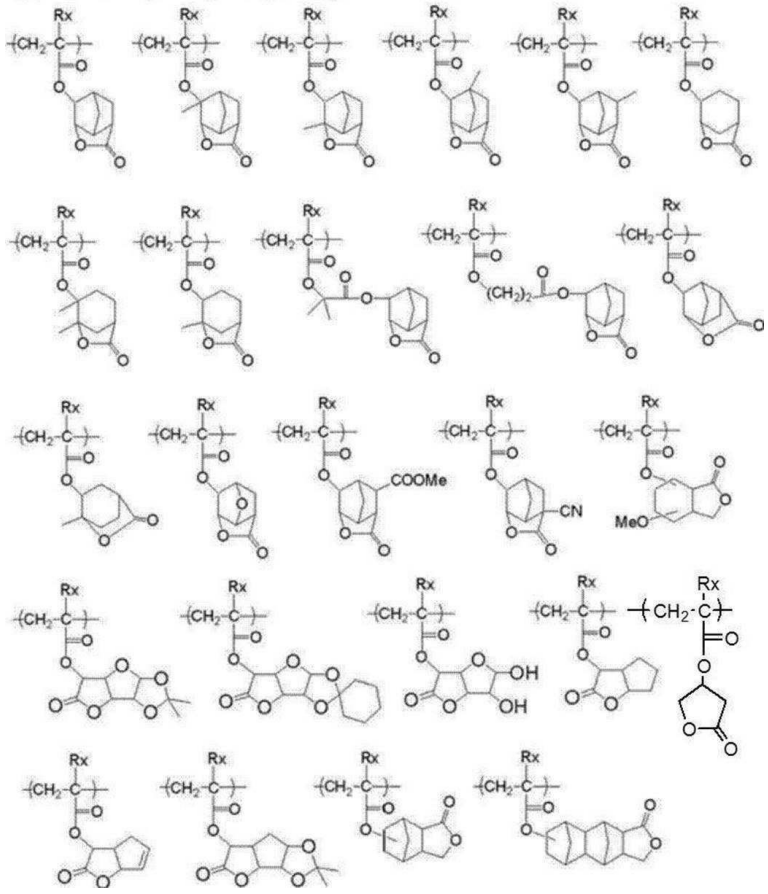
[0527] A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 상기 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환 탄화수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, 에스터기, 카보닐기, 카복실기, 또는 이들을 조합한 2가의 기가 바람직하다.

[0528] Z는, 식 중의 -O-CO-O-로 나타나는 기와 함께 단환 또는 다환을 형성하는 원자단을 나타낸다.

[0529] 락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

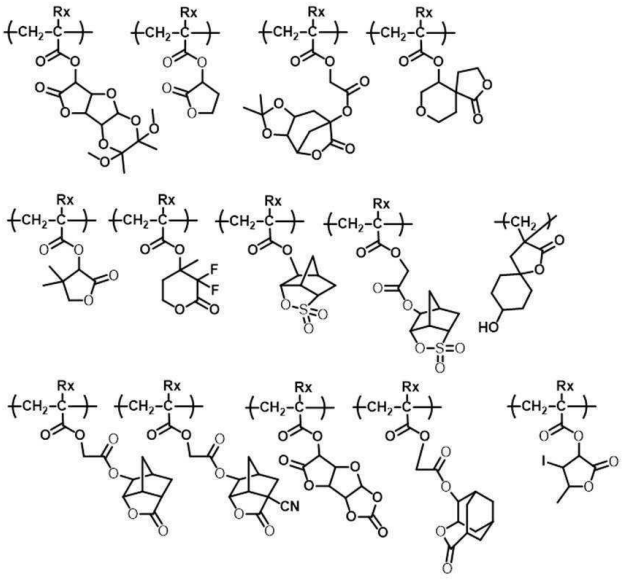
[0530] [화학식 42]

[0531] (식 중 Rx는 H, CH_3, CH_2OH, 또는 CF_3)



[0532] [화학식 43]

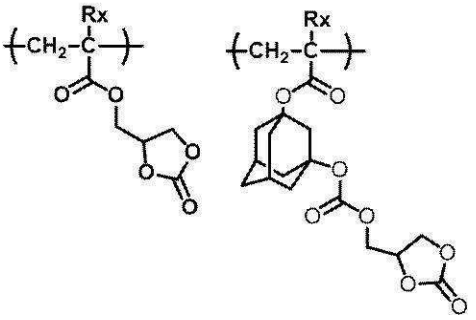
(식 중 Rx는 H, CH_3, CH_2OH, 또는 CF_3)



[0533]

[0534] [화학식 44]

(식 중 Rx는 H, CH_3, CH_2OH, 또는 CF_3)



[0535]

[0536] 락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 85몰% 이하가 바람직하고, 80몰% 이하가 보다 바람직하며, 70몰% 이하가 더 바람직하고, 60몰% 이하가 특히 바람직하다.

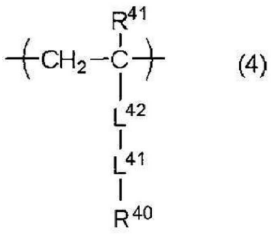
[0537] <광산발생기를 갖는 반복 단위>

[0538] 수지 (A)는, 상기 이외의 반복 단위로서, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 기(이하 "광산발생기"라고도 한다)를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0539] 이 경우, 이 광산발생기를 갖는 반복 단위가, 상술한 광산발생제 (B)에 해당된다고 생각할 수 있다.

[0540] 이와 같은 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 들 수 있다.

[0541] [화학식 45]



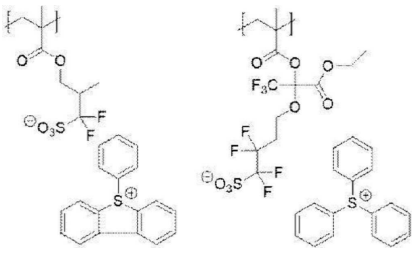
(4)

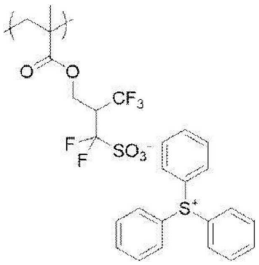
[0542]

[0543] R^{41}은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. L^{41}은, 단결합, 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L^{42}는, 2가의 연결기를 나타낸다. R^{40}은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 측쇄에 산을 발생시키는 구조 부위를 나타낸다.

[0544] 광산발생기를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0545] [화학식 46]

[0546] 

[0547] 

[0548] 그 외에, 식 (4)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-041327호의 단락 [0094]~[0105]에 기재된 반복 단위, 및 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0094]에 기재된 반복 단위를 들 수 있다.

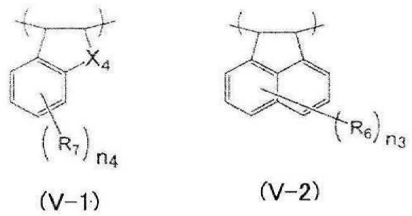
[0549] 광산발생기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 40몰% 이하가 바람직하고, 35몰% 이하가 보다 바람직하며, 30몰% 이하가 더 바람직하다.

[0550] <식 (V-1) 또는 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위>

[0551] 수지 (A)는, 하기 식 (V-1), 또는 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0552] 하기 식 (V-1), 및 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위는 상술한 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0553] [화학식 47]

[0554] 

[0555] 식 중,

[0556] R_6 및 R_7은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 할로젠 원자, 에스터기(-OCOR 또는 -COOR: R은 탄소수 1~6의 알킬기 또는 불소화 알킬기), 또는 카복실기를 나타낸다. 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상의 알킬기가 바람직하다.

[0557] n_3은, 0~6의 정수를 나타낸다.

[0558] n_4는, 0~4의 정수를 나타낸다.

[0559] X^4는, 메틸렌기, 산소 원자, 또는 황 원자이다.

[0560] 식 (V-1) 또는 (V-2)로 나타나는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0561] 식 (V-1) 또는 (V-2)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0100]에 기재된 반복 단위를 들 수 있다.

[0562] <주쇄의 운동성을 저하시키기 위한 반복 단위>

[0563] 수지 (A)는, 발생산의 과잉된 확산 또는 현상 시의 패턴 붕괴를 억제할 수 있는 관점에서, 유리 전이 온도(Tg)가 높은 편이 바람직하다. Tg는, 90℃보다 큰 것이 바람직하고, 100℃보다 큰 것이 보다 바람직하며, 110℃보다 큰 것이 더 바람직하고, 125℃보다 큰 것이 특히 바람직하다. 또한, 과도한 고(高)Tg화는 현상액으로의 용해 속도 저하를 초래하기 때문에, Tg는 400℃ 이하가 바람직하고, 350℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0564] 또한, 본 명세서에 있어서, 수지 (A) 등의 폴리머의 유리 전이 온도(Tg)는, 이하의 방법으로 산출한다. 먼저, 폴리머 중에 포함되는 각 반복 단위만으로 이루어지는 호모폴리머의 Tg를, Bicerano법에 의하여 각각 산출한다. 이후, 산출된 Tg를, "반복 단위의 Tg"로 한다. 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.

[0565] Bicerano법은 Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York(1993) 등에 기재되어 있다. 또 Bicerano법에 따른 Tg의 산출은, 폴리머의 물성 개산 소프트웨어 MDL Polymer(MDL Information Systems, Inc.)를 이용하여 행할 수 있다.

[0566] 수지 (A)의 Tg를 크게 하기(바람직하게는, Tg를 90℃ 초과로 하기) 위해서는, 수지 (A)의 주쇄의 운동성을 저하시키는 것이 바람직하다. 수지 (A)의 주쇄의 운동성을 저하시키는 방법은, 이하의 (a)~(e)의 방법을 들 수 있다.

[0567] (a) 주쇄로의 벌키한 치환기의 도입

[0568] (b) 주쇄로의 복수의 치환기의 도입

[0569] (c) 주쇄 근방으로의 수지 (A) 간의 상호 작용을 유발하는 치환기의 도입

[0570] (d) 환상 구조에서의 주쇄 형성

[0571] (e) 주쇄로의 환상 구조의 연결

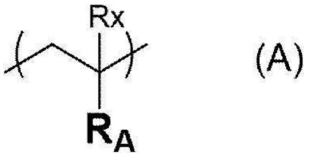
[0572] 또한, 수지 (A)는, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0573] 또한, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위의 종류는 특별히 제한되지 않고, Bicerano법에 의하여 산출되는 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상인 반복 단위이면 된다. 또한, 후술하는 식 (A)~식 (E)로 나타나는 반복 단위 중의 관능기의 종류에 따라서는, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위에 해당한다.

[0574] (식 (A)로 나타나는 반복 단위)

[0575] 상기 (a)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 수지 (A)에 식 (A)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0576] [화학식 48]

[0577] 

(A)

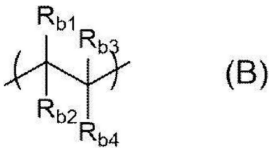
[0578] 식 (A) 중, R_A는, 다환 구조를 갖는 기를 나타낸다. R_x는, 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기를 나타낸다. 다환 구조를 갖는 기란, 복수의 환 구조를 갖는 기이며, 복수의 환 구조는 축합되어 있어도 되고, 축합되어 있지 않아도 된다.

[0579] 식 (A)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0107]~[0119]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0580] (식 (B)로 나타나는 반복 단위)

[0581] 상기 (b)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 수지 (A)에 식 (B)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0582] [화학식 49]

[0583] 

[0584] 식 (B) 중, R_{b1}~R_{b4}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타내고, R_{b1}~R_{b4} 중 적어도 2개 이상이 유기기를 나타낸다.

[0585] 또, 유기기 중 적어도 하나가, 반복 단위 중의 주쇄에 직접 환 구조가 연결되어 있는 기인 경우, 다른 유기기의 종류는 특별히 제한되지 않는다.

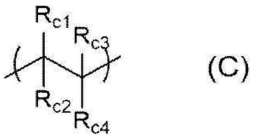
[0586] 또, 유기기 중 어느 것도 반복 단위 중의 주쇄에 직접 환 구조가 연결되어 있는 기가 아닌 경우, 유기기 중 적어도 2개 이상은, 수소 원자를 제외한 구성 원자의 수가 3개 이상인 치환기이다.

[0587] 식 (B)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0113]~[0115]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0588] (식 (C)로 나타나는 반복 단위)

[0589] 상기 (c)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 수지 (A)에 식 (C)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0590] [화학식 50]

[0591] 

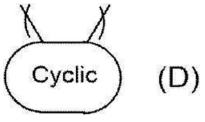
[0592] 식 (C) 중, R_{c1}~R_{c4}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타내고, R_{c1}~R_{c4} 중 적어도 하나가, 주쇄 탄소로부터 원자수 3 이내에 수소 결합성의 수소 원자를 갖는 기이다. 그중에서도, 수지 (A)의 주쇄 간의 상호 작용을 유발하는 데 있어서, 원자수 2 이내(보다 주쇄 근방 측)에 수소 결합성의 수소 원자를 갖는 것이 바람직하다.

[0593] 식 (C)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0119]~[0121]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0594] (식 (D)로 나타나는 반복 단위)

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

[0596] [화학식 51]

[0597] 

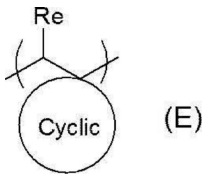
[0598] 식 (D) 중, "cyclic"은, 환상 구조로 주쇄를 형성하고 있는 기를 나타낸다. 환의 구성 원자수는 특별히 제한되지 않는다.

[0599] 식 (D)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0126]~[0127]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0600] (식 (E)로 나타나는 반복 단위)

[0601] 상기 (e)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 수지 (A)에 식 (E)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0602] [화학식 52]

[0603] 

(E)

[0604] 식 (E) 중, Re는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. 유기기로서는, 치환기를 가져도 되는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 및 알켄일기 등을 들 수 있다.

[0605] "cyclic"은, 주쇄의 탄소 원자를 포함하는 환상기이다. 환상기에 포함되는 원자수는 특별히 제한되지 않는다.

[0606] 식 (E)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0131]~[0133]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0607] <락톤기, 설톤기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위>

[0608] 수지 (A)는, 락톤기, 설톤기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0609] 수지 (A)가 갖는 락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위로서는, 상술한 <락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>에서 설명한 반복 단위를 들 수 있다. 바람직한 함유량도 상술한 <락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>에서 설명한 바와 같다.

[0610] 수지 (A)는, 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다. 이로써 기판 밀착성, 현상액 친화성이 향상된다.

[0611] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 수산기 또는 사이아노기로 치환된 지환 탄화 수소 구조를 갖는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0612] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 산분해성기를 갖지 않는 것이 바람직하다. 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위로서는, 일본 공개특허공보 2014-98921호의 단락 [0081]~[0084]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0613] 수지 (A)는, 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0614] 알칼리 가용성기로서는, 카복실기, 설폰아마이드기, 설폰일이미드기, 비스설폰일이미드기, α위가 전자 구인성기로 치환된 지방족 알코올(예를 들면, 헥사플루오로아이소프로판올기)을 들 수 있고, 카복실기가 바람직하다. 수지 (A)가 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 포함함으로써, 콘택트 홀 용도에서의 해상성이 증가한다. 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위로서는, 일본 공개특허공보 2014-98921호의 단락 [0085] 및 [0086]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0615] <지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위>

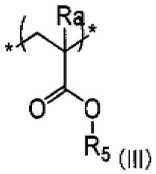
[0616] 수지 (A)는, 지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위를 가져도 된다. 이로써 액침 노광 시에 레지스트막으로부터 액침액으로의 저분자 성분의 용출을 저감시킬 수 있다. 이와 같은 반복 단위로서, 예를 들면, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 다이아만틸(메트)아크릴레이트, 트라이사이클로데칸일(메트)아크릴레이트, 또는 사이클로헥실(메트)아크릴레이트 유래의 반복 단위 등을 들 수 있다.

[0617] <수산기 및 사이아노기 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위>

[0618] 수지 (A)는, 수산기 및 사이아노기 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도

된다.

[0619] [화학식 53]



(III)

[0620]

[0621] 식 (III) 중, R_5는 적어도 하나의 환상 구조를 갖고, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는 탄화 수소기를 나타낸다.

[0622] Ra는 수소 원자, 알킬기 또는 $-CH_2-O-Ra_2$기를 나타낸다. 식 중, Ra_2는, 수소 원자, 알킬기 또는 아실기를 나타낸다.

[0623] 수산기 및 사이아노를 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위로서는, 일본 공개특허공보 2014-98921호의 단락 [0087]~[0094]에 기재된 것을 들 수 있다.

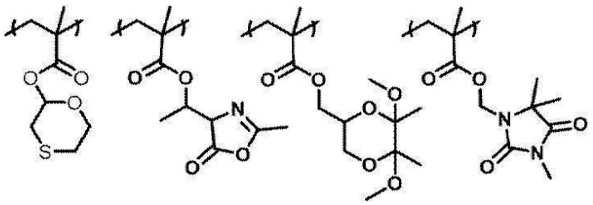
[0624] <그 외의 반복 단위>

[0625] 수지 (A)는, 상술한 반복 단위 이외의 반복 단위를 더 가져도 된다.

[0626] 예를 들면 수지 (A)는, 옥사싸이에인환기를 갖는 반복 단위, 옥사졸론환기를 갖는 반복 단위, 다이옥세인환기를 갖는 반복 단위, 및 하이단토인환기를 갖는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0627] 이와 같은 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0628] [화학식 54]



[0629]

[0630] 수지 (A)는, 상기의 반복 구조 단위 이외에, 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기판 밀착성, 레지스트 프로파일, 해상력, 내열성, 및 감도 등을 조절할 목적으로 다양한 반복 구조 단위를 갖고 있어도 된다.

[0631] 수지 (A)로서는, (특히, 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우)반복 단위 전부가 (메트)아크릴레이트계 반복 단위로 구성되는 것도 바람직하다. 이 경우, 반복 단위 전부가 메타크릴레이트계 반복 단위인 것, 반복 단위 전부가 아크릴레이트계 반복 단위인 것, 반복 단위 전부가 메타크릴레이트계 반복 단위와 아크릴레이트계 반복 단위에 의한 것 중 어느 것도 이용할 수 있고, 아크릴레이트계 반복 단위가 전체 반복 단위의 50몰% 이하인 것이 바람직하다.

[0632] 수지 (A)는, 통상의 방법에 따라(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다.

[0633] GPC법에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서, 수지 (A)의 중량 평균 분자량은, 30,000 이하이며, 1,000~30,000이 바람직하고, 3,000~30,000이 보다 바람직하며, 5,000~15,000이 더 바람직하다. 수지 (A)의 중량 평균 분자량을, 30,000 이하로 함으로써, 우수한 LWR 성능이 얻어진다. 또, 현상성의 열화, 및 점도가 높아져 제막성이 열화되는 것도 보다 한층 억제할 수 있다.

[0634] 수지 (A)의 분산도(분자량 분포)는, 통상 1~5이며, 1~3이 바람직하고, 1.2~3.0이 보다 바람직하며, 1.2~2.0이 더 바람직하다. 분산도가 작은 것일수록, 해상도, 및 레지스트 형상이 보다 우수하고, 또한, 레지스트 패턴의 측벽이 보다 매끄러워, 러프니스성도 보다 우수하다.

[0635] 레지스트 조성물에 있어서, 수지 (A)의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 50~99.9질량%가 바람직하고, 60~99.0질량%가 보다 바람직하다.

[0636] 또, 수지 (A)는, 1종으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다.

[0637] 〔용제 (F)〕

[0638] 레지스트 조성물은, 용제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0639] 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 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 이 용제는, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하고 있어도 된다.

[0640] 본 발명자들은, 이와 같은 용제와 상술한 수지를 조합하여 이용하면, 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, 조성물막의 막두께의 불균일 및 스핀 코트 중의 석출물의 발생 등을 억제할 수 있는 것에 기인하고 있다고 본 발명자들은 생각하고 있다.

[0641] 성분 (M1) 및 성분 (M2)의 상세는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0218]~[0226]에 기재된다.

[0642] 용제가 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하는 경우, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분의 함유량은, 용제의 전량에 대하여, 5~30질량%가 바람직하다.

[0643] 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.

[0644] 또한, 고형분이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다.

[0645] 〔산확산 제어제 (C)〕

[0646] 레지스트 조성물은, 산확산 제어제를 포함하고 있어도 된다.

[0647] 산확산 제어제는, 노광 시에 광산발생제 등으로부터 발생하는 산을 트랩하여, 여분의 발생산에 의한, 미노광부에 있어서의 산분해성 수지의 반응을 억제하는 ?처로서 작용하는 것이다. 산확산 제어제로서는, 예를 들면, 염기성 화합물 (CA), 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물 (CB), 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 갖는 저분자 화합물 (CD), 및 양이온부에 질소 원자를 갖는 오늄염 화합물 (CE) 등을 산확산 제어제로서 사용할 수 있다. 본 발명의 레지스트 조성물에 있어서는, 공지의 산확산 제어제를 적절히 사용할 수 있다. 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.

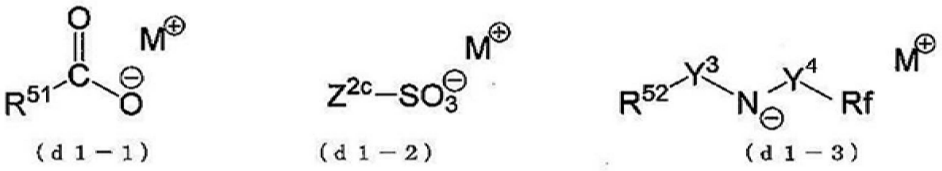
[0648] 또, 예를 들면, 염기성 화합물 (CA)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0132]~[0136]에 기재된 것을 들 수 있고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물 (CB)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0137]~[0155]에 기재된 것을 들 수 있으며, 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 갖는 저분자 화합물 (CD)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0156]~[0163]에 기재된 것을 들 수 있으며, 양이온부에 질소 원자를 갖는 오늄염 화합물 (CE)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0164]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0649] 또, 산확산 제어제로서, 광산발생 성분에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오늄염도 사용할 수 있다.

[0650] 광산발생제(특정 광산발생제 및 다른 광산발생제를 총칭하여 광산발생 성분이라고도 한다)와, 광산발생 성분으로부터 발생한 산에 대하여 상대적으로 약산인 산을 발생하는 오늄염이 공존하는 형태로 이용되는 경우, 활성광선성 또는 방사선의 조사에 의하여 광산발생 성분으로부터 발생한 산이 미반응의 약산 음이온을 갖는 오늄염과 충돌하면, 염 교환에 의하여 약산을 방출하여 강산 음이온을 갖는 오늄염을 발생한다. 이 과정에서 강산이 보다 촉매능이 낮은 약산으로 교환되기 때문에, 외관상, 산이 실활하여 산확산을 제어할 수 있다.

[0651] 광산발생 성분에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오늄염으로서는, 하기 식 (d1-1)~(d1-3)으로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[0652] [화학식 55]

[0653] 

[0654] 식 중, R^{51}은 유기기이다. 탄소수는 1~30이 바람직하다.

[0655] Z^{2c}는 유기기이다. 상기 유기기의 탄소수는 1~30이 바람직하다. 단, Z^{2c}로 나타나는 유기기는, 식 중에 명시되는 SO_3^-에 탄소 원자가 인접하는 경우, 이 탄소 원자(α 탄소 원자)는, 치환기로서, 불소 원자 및/또는 퍼플루오로알킬기를 갖지 않는다. 상기 α 탄소 원자는, 환상 구조의 환원 원자 이외이며, 메틸렌기인 것이 바람직하다. 또, Z^{2c} 중, SO_3^-에 대한 β위의 원자가 탄소 원자(β 탄소 원자)인 경우, 상기 β 탄소 원자도 치환기로서, 불소 원자 및/또는 퍼플루오로알킬기를 갖지 않는다.

[0656] R^{52}는 유기기(알킬기 등)이며, Y^3은, $-SO_2-$, 직쇄상, 분기쇄상 혹은 환상의 알킬렌기, 또는 아릴렌기이고, Y^4는, -CO- 또는 $-SO_2-$이며, Rf는 불소 원자를 갖는 탄화 수소기(플루오로알킬기 등)이다.

[0657] M^+은 각각 독립적으로, 암모늄 양이온, 설포늄 양이온, 또는 아이오도늄 양이온이다. 식 (d1-1)~(d1-3)에 있어서의 M^+으로서는, 특정 화합물의 설명 중에서 든 유기 양이온(예를 들면, 상기 식 (Ia-1)에 있어서의 M_{11}^+로 나타나는 유기 양이온)도 사용할 수 있다.

[0658] 이들 양이온으로서는, 일 양태로서, 산분해성기를 갖고 있는 것도 바람직하다. 산분해성기로서는, 상술한 식 (1)로 나타나는 산분해성기, 및, 식 (2)로 나타나는 산분해성기를 들 수 있다.

[0659] 산확산 제어제로서, 쌍성 이온을 사용해도 된다. 쌍성 이온인 산확산 제어제는, 카복실레이트 음이온을 갖고 있는 것이 바람직하고, 추가로, 설포늄 양이온 또는 아이오도늄 양이온을 갖고 있는 것도 바람직하다.

[0660] 레지스트 조성물에 산확산 제어제가 포함되는 경우, 산확산 제어제의 함유량(복수 종 존재하는 경우는 그 합계)은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~11.0질량%가 바람직하고, 0.1~10.0질량%가 보다 바람직하며, 0.1~8.0질량%가 더 바람직하다.

[0661] 레지스트 조성물에 있어서, 산확산 제어제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0662] 〔소수성 수지 (D)〕

[0663] 레지스트 조성물은, 상기 수지 (A)와는 별개로, 수지 (A)와는 상이한 소수성 수지를 포함하고 있어도 된다.

[0664] 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.

[0665] 소수성 수지의 첨가에 의한 효과로서, 물에 대한 레지스트막 표면의 정적 및 동적인 접촉각의 제어, 및, 아웃가스의 억제 등을 들 수 있다.

[0666] 소수성 수지는, 막표층으로의 편재화의 점에서, "불소 원자", "규소 원자", 및 "수지의 측쇄 부분에 포함된 CH_3 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.

[0667] 소수성 수지로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0275]~[0279]에 기재되는 화합물을 들 수 있다.

[0668] 레지스트 조성물이 소수성 수지를 포함하는 경우, 소수성 수지의 함유량은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%가 바람직하고, 0.1~15질량%가 보다 바람직하다.

[0669] 〔계면활성제 (E)〕

[0670] 레지스트 조성물은, 계면활성제를 포함하고 있어도 된다. 계면활성제를 포함하면, 밀착성이 보다 우수하고, 현상 결함이 보다 적은 패턴을 형성할 수 있다.

[0671] 계면활성제는, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제가 바람직하다.

[0672] 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제로서는, 국제 공개공보 제2018/19395호의 단락 [0218] 및 [0219]에 개시된 계면활성제를 들 수 있다.

[0673] 이들 계면활성제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0674] 레지스트 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 계면활성제의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.0001~2질량%가 바람직하고, 0.0005~1질량%가 보다 바람직하다.

[0675] 〔그 외의 첨가제〕

[0676] 레지스트 조성물은, 용해 저지 화합물, 염료, 가소제, 광증감제, 광흡수제, 및/또는, 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물(예를 들면, 분자량 1000 이하의 페놀 화합물, 또는, 카복실산기를 포함하는 지환족 혹은 지방족 화합물)을 더 포함하고 있어도 된다.

[0677] 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.

[0678] 본 발명의 레지스트 조성물은, EUV광용 감광성 조성물로서 적합하게 이용된다.

[0679] 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.

[0680] 하기 식 (1)로 구해지는 A값이 높은 경우는, 레지스트 조성물로부터 형성되는 레지스트막의 EUV광 및 전자선의 흡수 효율이 높아져, 포톤 숏 노이즈의 저감에 유효하다. A값은, 레지스트막의 질량 비율의 EUV광 및 전자선의 흡수 효율을 나타낸다.

[0681] 식 (1): $A=([H]\times0.04+[C]\times1.0+[N]\times2.1+[O]\times3.6+[F]\times5.6+[S]\times1.5+[I]\times39.5)/([H]\times1+[C]\times12+[N]\times14+[O]\times16+[F]\times19+[S]\times32+[I]\times127)$

[0682] A값은 0.120 이상이 바람직하다. 상한은 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.

[0683] 또한, 식 (1) 중, [H]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 수소 원자의 몰비율을 나타내고, [C]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 탄소 원자의 몰비율을 나타내며, [N]은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 질소 원자의 몰비율을 나타내고, [O]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 산소 원자의 몰비율을 나타내며, [F]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 불소 원자의 몰비율을 나타내고, [S]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 황 원자의 몰비율을 나타내며, [I]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 아이오딘 원자의 몰비율을 나타낸다.

[0684] 예를 들면, 레지스트 조성물이 산의 작용에 의하여 극성이 증대되는 수지 (산분해성 수지), 광산발생제, 산확산 제어제, 및 용제를 포함하는 경우, 상기 수지, 상기 광산발생제, 및 상기 산확산 제어제가 고형분에 해당한다. 즉, 전고형분의 전체 원자란, 상기 수지 유래의 전체 원자, 상기 광산발생제 유래의 전체 원자, 및, 상기 산확산 제어제 유래의 전체 원자의 합계에 해당한다. 예를 들면, [H]는, 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 수소 원자의 몰비율을 나타내고, 상기 예에 근거하여 설명하면, [H]는, 상기 수지 유래의 전체 원자, 상기 광산발생제 유래의 전체 원자, 및, 상기 산확산 제어제 유래의 전체 원자의 합계에 대한, 상기 수지 유래의 수소 원자, 상기 광산발생제 유래의 수소 원자, 및, 상기 산확산 제어제 유래의 수소 원자의 합계의 몰비율을 나타내게 된다.

[0685] 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 따라 구성 원자수비를 산출 가능하다.

[0686] 〔레지스트막, 패턴 형성 방법〕

[0687] 상기 레지스트 조성물을 이용한 패턴 형성 방법의 수순은 특별히 제한되지 않지만, 이하의 공정을 갖는 것이 바람직하다.

[0688] 공정 1: 레지스트 조성물을 이용하여, 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정

[0689] 공정 2: 레지스트막을 노광하는 공정

[0690] 공정 3: 노광된 레지스트막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정

[0691] 이하, 상기 각각의 공정의 수순에 대하여 상세하게 설명한다.

[0692] <공정 1: 레지스트막 형성 공정>

[0693] 공정 1은, 레지스트 조성물을 이용하여, 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정이다.

[0694] 레지스트 조성물의 정의는, 상술한 바와 같다.

[0695] 레지스트 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 방법으로서는, 예를 들면, 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하는 방법을 들 수 있다.

[0696] 또한, 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. 또, 필터는, 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제, 또는, 나일론제가 바람직하다.

[0697] 레지스트 조성물은, 집적 회로 소자의 제조에 사용되는 것 같은 기판(예: 실리콘, 이산화 실리콘 피복) 상에, 스피너 또는 코터 등의 적당한 도포 방법에 의하여 도포할 수 있다. 도포 방법은, 스피너를 이용한 스핀 도포가 바람직하다. 스피너를 이용한 스핀 도포를 할 때의 회전수는, 1000~3000rpm이 바람직하다.

[0698] 레지스트 조성물의 도포 후, 기판을 건조하여, 레지스트막을 형성해도 된다. 또한, 필요에 따라, 레지스트막의 하층에, 각종 하지막(下地膜)(무기막, 유기막, 반사 방지막)을 형성해도 된다.

[0699] 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.

[0700] 레지스트막의 막두께는 특별히 제한되지 않지만, 보다 고정밀도의 미세 패턴을 형성할 수 있는 점에서, 10~120nm가 바람직하다. 그중에서도, EUV 노광으로 하는 경우, 레지스트막의 막두께로서는, 10~65nm가 보다 바람직하며, 15~50nm가 더 바람직하다. 또, ArF 액침 노광으로 하는 경우, 레지스트막의 막두께로서는, 10~120nm가 보다 바람직하며, 15~90nm가 더 바람직하다.

[0701] 또한, 레지스트막의 상층에 톱 코트 조성물을 이용하여 톱 코트를 형성해도 된다.

[0702] 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.

[0703] 예를 들면, 일본 공개특허공보 2013-61648호에 기재된 바와 같은 염기성 화합물을 포함하는 톱 코트를, 레지스트막 상에 형성하는 것이 바람직하다. 톱 코트가 포함할 수 있는 염기성 화합물의 구체적인 예는, 레지스트 조성물이 포함하고 있어도 되는 염기성 화합물을 들 수 있다.

[0704] 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.

[0705] <공정 2: 노광 공정>

[0706] 공정 2는, 레지스트막을 노광하는 공정이다.

[0707] 노광의 방법으로서는, 형성한 레지스트막에 소정의 마스크를 통하여 활성광선 또는 방사선을 조사하는 방법을 들 수 있다.

[0708] 활성광선 또는 방사선으로서는, 적외광, 가시광, 자외광, 원자외광, 극자외광, X선, 및 전자선을 들 수 있고, 바람직하게는 250nm 이하, 보다 바람직하게는 220nm 이하, 특히 바람직하게는 1~200nm의 파장의 원자외광, 구체적으로는, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F_2 엑시머 레이저(157nm), EUV(13nm), X선, 및 전자빔을 들 수 있다.

[0709] 노광 후, 현상을 행하기 전에 베이크(가열)를 행하는 것이 바람직하다. 베이크에 의하여 노광부의 반응이 촉진되고, 감도 및 패턴 형상이 보다 양호해진다.

[0710] 가열 온도는 80~150℃가 바람직하고, 80~140℃가 보다 바람직하며, 80~130℃가 더 바람직하다.

[0711] 가열 시간은 10~1000초가 바람직하고, 10~180초가 보다 바람직하며, 30~120초가 더 바람직하다.

[0712] 가열은 통상의 노광기 및/또는 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 행해도 된다.

[0713] 이 공정은 노광 후 베이크라고도 한다.

[0714] <공정 3: 현상 공정>

[0715] 공정 3은, 현상액을 이용하여, 노광된 레지스트막을 현상하고, 패턴을 형성하는 공정이다.

[0716] 현상액은, 알칼리 현상액이어도 되고, 유기 용제를 함유하는 현상액(이하, 유기계 현상액이라고도 한다)이어도 된다.

[0717] 현상 방법으로서는, 예를 들면, 현상액이 채워진 조(槽) 내에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딥법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의하여 융기시켜 일정 시간 정치하여 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.

[0718] 또, 현상을 행하는 공정 후에, 다른 용제로 치환하면서, 현상을 정지하는 공정을 실시해도 된다.

[0719] 현상 시간은 미노광부의 수지가 충분히 용해되는 시간이면 특별히 제한은 없고, 10~300초가 바람직하며, 20~120초가 보다 바람직하다.

[0720] 현상액의 온도는 0~50℃가 바람직하고, 15~35℃가 보다 바람직하다.

[0721] 알칼리 현상액은, 알칼리를 포함하는 알칼리 수용액을 이용하는 것이 바람직하다. 알칼리 수용액의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 테트라메틸암모늄하이드록사이드로 대표되는 4급 암모늄염, 무기 알칼리, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 알코올아민, 또는, 환상 아민 등을 포함하는 알칼리 수용액을 들 수 있다. 그중에서도, 알칼리 현상액은, 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH)로 대표되는 4급 암모늄염의 수용액인 것이 바람직하다. 알칼리 현상액에는, 알코올류, 계면활성제 등을 적당량 첨가해도 된다. 알칼리 현상액의 알칼리 농도는, 통상, 0.1~20질량%이다. 또, 알칼리 현상액의 pH는, 통상, 10.0~15.0이다.

[0722] 유기계 현상액은, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 에터계 용제, 및 탄화 수소계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용제를 함유하는 현상액인 것이 바람직하다.

[0723] 상기의 용제는, 복수 혼합해도 되고, 상기 이외의 용제 또는 물과 혼합해도 된다. 현상액 전체로서의 함수율은, 50질량% 미만이 바람직하고, 20질량% 미만이 보다 바람직하며, 10질량% 미만이 더 바람직하고, 실질적으로 수분을 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0724] 유기계 현상액에 대한 유기 용제의 함유량은, 현상액의 전량에 대하여, 50질량% 이상 100질량% 이하가 바람직하고, 80질량% 이상 100질량% 이하가 보다 바람직하며, 90질량% 이상 100질량% 이하가 더 바람직하고, 95질량% 이상 100질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0725] <다른 공정>

[0726] 상기 패턴 형성 방법은, 공정 3 후에, 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0727] 알칼리 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액으로서는, 예를 들면, 순수를 들 수 있다. 또한, 순수에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.

[0728] 린스액에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.

[0729] 유기계 현상액을 이용한 현상 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액은, 패턴을 용해하지 않는 것이면 특별히 제한은 없고, 일반적인 유기 용제를 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 린스액은, 탄화 수소계 용제, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 및 에터계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용제를 함유하는 린스액을 이용하는 것이 바람직하다.

[0730] 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) 등을 들 수 있다.

[0731] 또, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 린스 공정 후에 가열 공정(Post Bake)을 포함하고 있어도 된다. 본 공정에 의하여, 베이크에 의하여 패턴 간 및 패턴 내부에 잔류한 현상액 및 린스액이 제거된다. 또, 본 공정에 의하여, 레지스트 패턴이 어닐링되어, 패턴의 표면 거칠어짐이 개선되는 효과도 있다. 린스 공정 후의 가열 공정은, 통상 40~250℃(바람직하게는 90~200℃)에서, 통상 10초간~3분간(바람직하게는 30초간~120초간) 행한다.

[0732] 또, 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판의 에칭 처리를 실시해도 된다. 즉, 공정 3에서 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판(또는, 하층막 및 기판)을 가공하고, 기판에 패턴을 형성해도 된다.

[0733] 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.

[0734] 레지스트 조성물, 및 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 사용되는 각종 재료(예를 들면, 용제, 현상액, 린스액, 반사 방지막 형성용 조성물, 톱 코트 형성용 조성물 등)는, 금속 등의 불순물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이들 재료에 포함되는 불순물의 함유량은, 1질량ppm 이하가 바람직하고, 10질량ppb 이하가 보다 바람직하며, 100질량ppt 이하가 더 바람직하고, 10질량ppt 이하가 특히 바람직하며, 1질량ppt 이하가 가장 바람직하다. 여기에서, 금속 불순물로서는, 예를 들면, Na, K, Ca, Fe, Cu, Mg, Al, Li, Cr, Ni, Sn, Ag, As, Au, Ba, Cd, Co, Pb, Ti, V, W, 및 Zn 등을 들 수 있다.

[0735] 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.

[0736] 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 방법 등을 들 수 있다.

[0737] 필터 여과 외에, 흡착재에 의한 불순물의 제거를 행해도 되고, 필터 여과와 흡착재를 조합하여 사용해도 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 위해서는, 제조 공정에 있어서의 금속 불순물의 혼입을 방지할 필요가 있다. 제조 장치로부터 금속 불순물이 충분히 제거되었는지 아닌지는, 제조 장치의 세정에 사용된 세정액 중에 포함되는 금속 성분의 함유량을 측정하여 확인할 수 있다. 사용 후의 세정액에 포함되는 금속 성분의 함유량은, 100질량ppt(parts per trillion) 이하가 바람직하고, 10질량ppt 이하가 보다 바람직하며, 1질량ppt 이하가 더 바람직하다.

[0738] 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 화합물은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 메탄올을 들 수 있다. 첨가량은 특별히 제한되지 않지만, 바람직한 현상 특성 또는 린스 특성을 유지하는 점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0739] 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.

[0740] [전자 디바이스의 제조 방법]

[0741] 또, 본 발명은, 상기한 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법, 및 이 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스에도 관한 것이다.

[0742] 본 발명의 전자 디바이스는, 전기 전자 기기(가전, OA(Office Automation), 미디어 관련 기기, 광학용 기기 및 통신 기기 등)에, 적합하게, 탑재되는 것이다.

[0743] [화합물]

[0744] 또, 본 발명은, 화합물에도 관한 것이다. 본 발명의 화합물은, 상술한 화합물 (I)이 해당한다. 본 발명의 화합물은, 레지스트 조성물에 적합하게 사용할 수 있다

[0745] 실시예

[0746] 이하에 실시예에 근거하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 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.

[0747] [감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 각종 성분]

[0748] 〔산분해성 수지 (수지 (A))〕

[0749] 표 3 및 표 6에 나타나는 수지 A(수지 A-1~A-61)를 이하에 나타낸다.

[0750] 수지 A-1~A-61은, 공지의 방법에 준하여 합성한 것을 이용했다. 표 1에, 하기의 기재에 나타나는 각 반복 단위의 조성비(몰비율; 왼쪽부터 순서대로 대응), 중량 평균 분자량(Mw), 및 분산도(Mw/Mn)를 나타낸다.

[0751] 또한, 수지 A-1~A-61의 중량 평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)는 GPC(캐리어: 테트라하이드로퓨란(THF))에 의하여 측정했다(폴리스타이렌 환산량이다). 또, 수지의 조성비(몰비율)는, ^{13}C-NMR(nuclear magnetic resonance)에 의하여 측정했다.

[0752] [표 1]

표 1	반복의 몰비율				Mw	Mw/Mn
수지 A-1	25	30	45	-	6000	1.71
수지 A-2	45	15	40	-	10200	1.64
수지 A-3	40	20	40	-	7500	1.54
수지 A-4	60	40	-	-	6800	1.52
수지 A-5	20	30	50	-	6500	1.63
수지 A-6	15	40	45	-	5900	1.59
수지 A-7	40	20	40	-	5100	1.51
수지 A-8	40	60	-	-	6200	1.39
수지 A-9	25	30	45	-	7500	1.54
수지 A-10	30	20	50	-	7000	1.61
수지 A-11	20	40	35	5	6500	1.63
수지 A-12	40	20	40	-	7000	1.73
수지 A-13	25	25	50	-	8200	1.58
수지 A-14	40	10	50	-	9000	1.68
수지 A-15	35	10	55	-	8400	1.58
수지 A-16	50	50	-	-	7600	1.49
수지 A-17	40	60	-	-	9500	1.68
수지 A-18	50	50	-	-	8500	1.63
수지 A-19	15	45	40	-	6400	1.51
수지 A-20	40	10	50	-	12000	1.49
수지 A-21	50	30	20	-	8000	1.65
수지 A-22	25	30	30	15	8500	1.61
수지 A-23	30	50	10	10	5000	1.61
수지 A-24	25	30	30	15	8600	1.63
수지 A-25	40	10	10	40	6500	1.63
수지 A-26	40	30	30	-	5900	1.59
수지 A-27	10	30	60	-	5200	1.53
수지 A-28	30	20	50	-	7600	1.56
수지 A-29	40	10	40	10	7000	1.61

[0753]

[0754] [표 2]

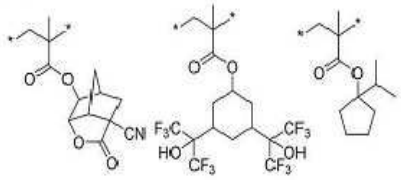
표 1(계속)	반복의 몰비율				Mw	Mw/Mn
수지 A-30	20	30	50	-	6500	1.73
수지 A-31	45	15	40	-	7300	1.62
수지 A-32	40	10	50	-	7000	1.64
수지 A-33	70	30	-	-	11000	1.71
수지 A-34	30	10	60	-	8500	1.68
수지 A-35	25	25	50	-	6000	1.69
수지 A-36	30	10	50	10	7100	1.59
수지 A-37	30	30	40	-	11000	1.71
수지 A-38	30	20	50	-	6000	1.68
수지 A-39	50	5	45	-	7000	1.53
수지 A-40	20	40	40	-	10000	1.57
수지 A-41	30	15	55	-	5500	1.55
수지 A-42	40	30	30	-	7500	1.63
수지 A-43	25	35	40	-	9200	1.71
수지 A-44	40	10	50	-	7000	1.65
수지 A-45	50	50	-	-	13000	1.69
수지 A-46	65	35	-	-	8500	1.66
수지 A-47	25	15	60	-	6200	1.6
수지 A-48	40	15	45	-	6200	1.78
수지 A-49	25	20	55	-	7000	1.71
수지 A-50	30	35	35	-	6500	1.67
수지 A-51	25	15	60	-	6600	1.65
수지 A-52	25	20	55	-	7300	1.70
수지 A-53	25	15	60	-	6500	1.68
수지 A-54	30	30	40	-	8500	1.66
수지 A-55	15	40	45	-	7800	1.67
수지 A-56	15	30	55	-	7300	1.63
수지 A-57	40	50	10	-	15000	1.75
수지 A-58	40	60	-	-	8500	1.63
수지 A-59	30	20	50	-	7500	1.55
수지 A-60	40	50	10	-	8000	1.58
수지 A-61	40	50	10	-	8600	1.63

[0755]

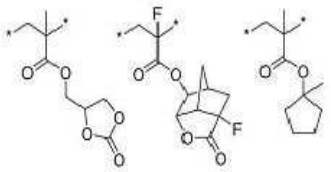
[0756] 표 1에 나타나는 수지 A-1~A-61의 구조식을 이하에 나타낸다. 또한, 이하의 구조식에 있어서, 동일한 구조에 대하여 복수의 수지 번호가 부여되어 있는 경우(예를 들면, A-47~A-48), 각 수지가, 구조식은 동일하고 조성비 및/또는 중량 평균 분자량이 상이한 것을 의미한다.

[0757] [화학식 56]

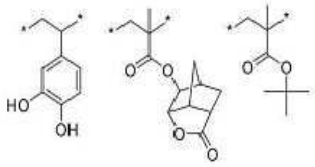
A-1



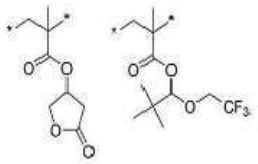
A-2



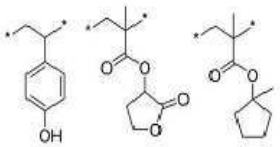
A-3



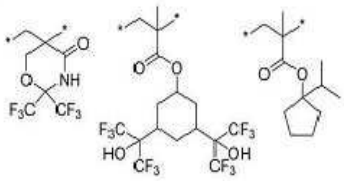
A-4



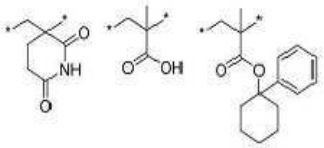
A-5



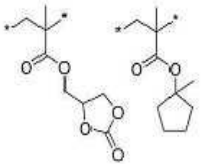
A-6



A-7

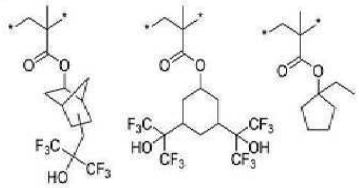


A-8

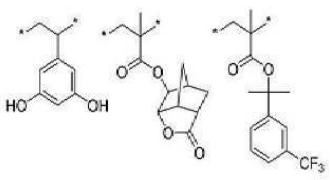


[0758]

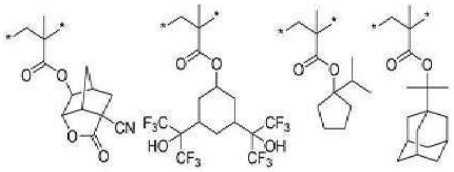
A-9



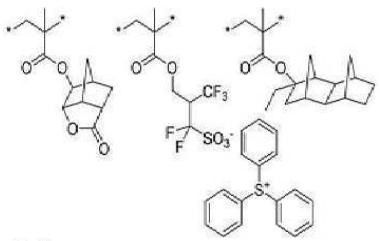
A-10



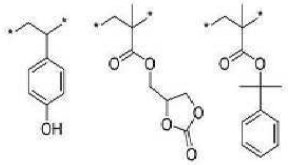
A-11



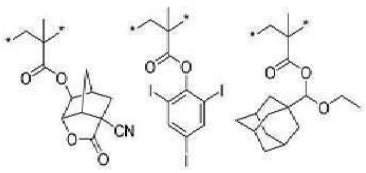
A-12



A-13



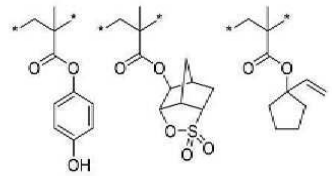
A-14



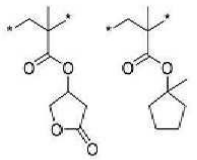
[0759]

[0760] [화학식 57]

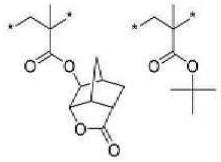
A-15



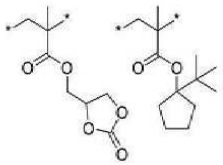
A-16



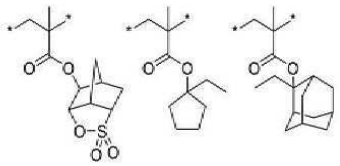
A-17



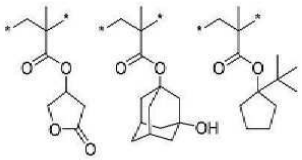
A-18



A-19

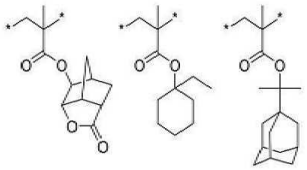


A-20

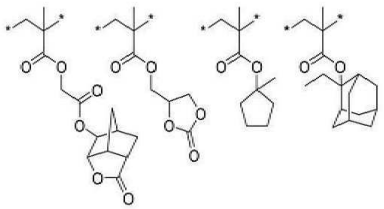


[0761]

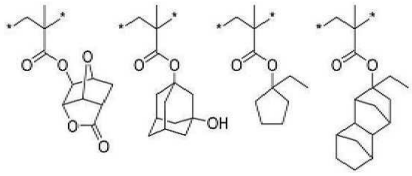
A-21



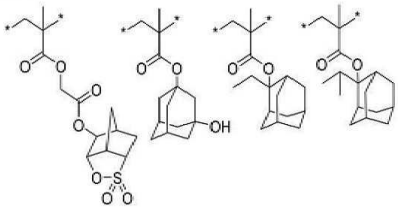
A-22



A-23



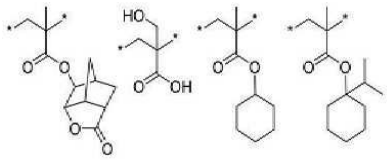
A-24



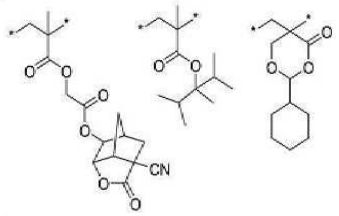
[0762]

[0763] [화학식 58]

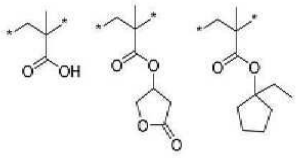
A-25



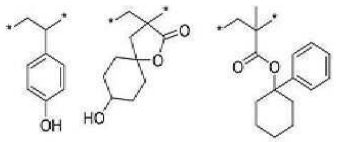
A-26



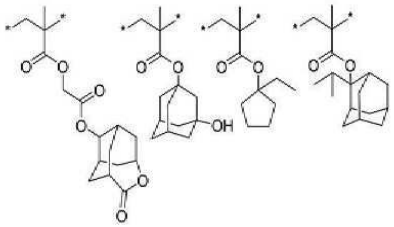
A-27



A-28



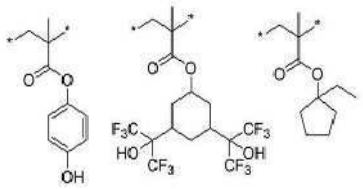
A-29



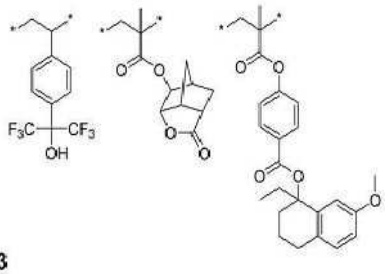
[0764]

[0765] [화학식 59]

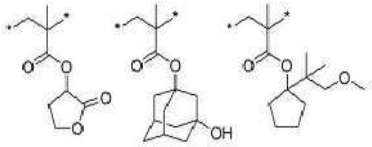
A-30



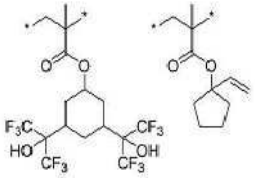
A-31



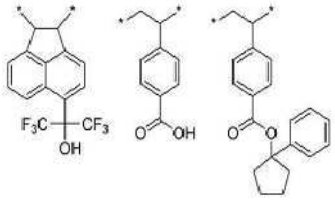
A-32



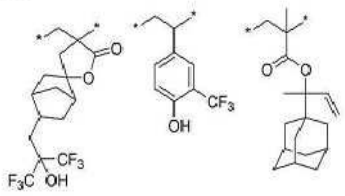
A-33



A-34



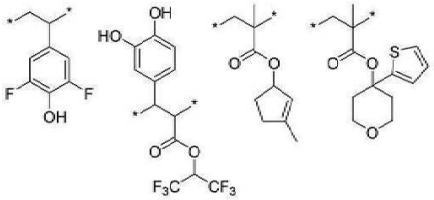
A-35



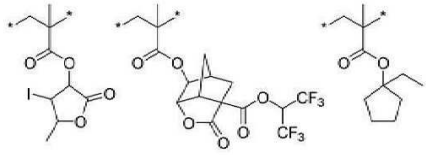
[0766]

[0767] [화학식 60]

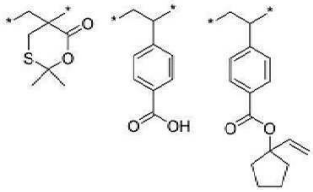
A-36



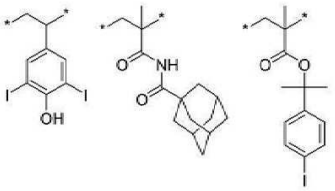
A-37



A-38



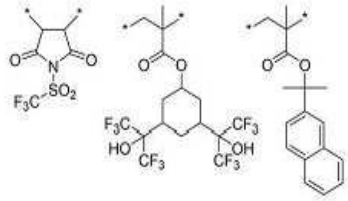
A-39



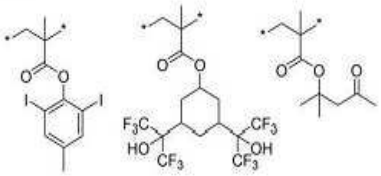
[0768]

[0769] [화학식 61]

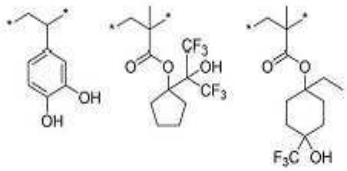
A-40



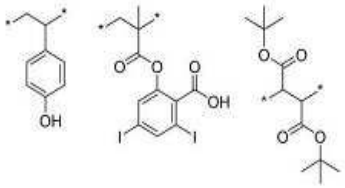
A-41



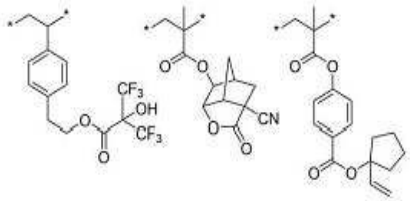
A-42



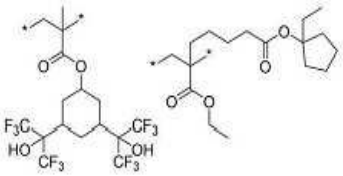
A-43



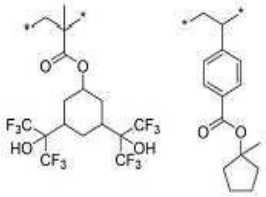
A-44



A-45



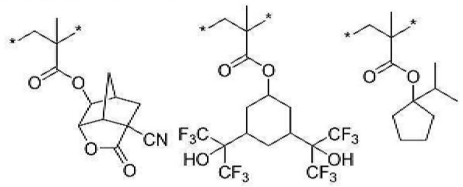
A-46



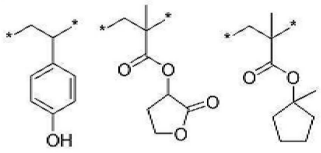
[0770]

[0771] [화학식 62]

A-47, A-48, A-49



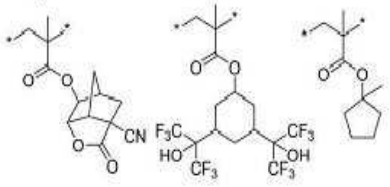
A-50



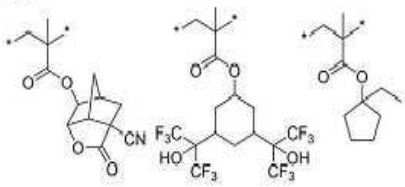
[0772]

[0773] [화학식 63]

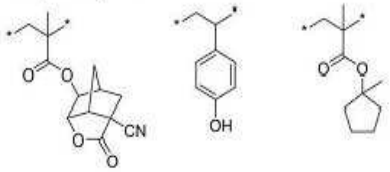
A-51, A-52



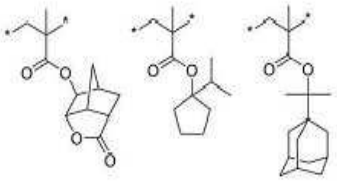
A-53



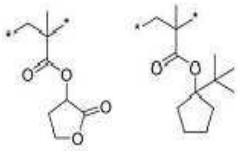
A-54, A-55, A-56



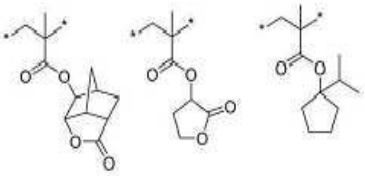
A-57



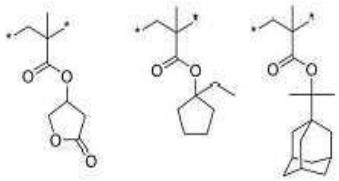
A-58



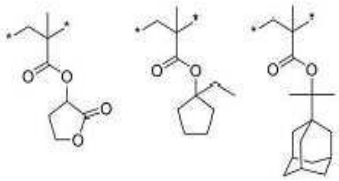
A-59



A-60



A-61



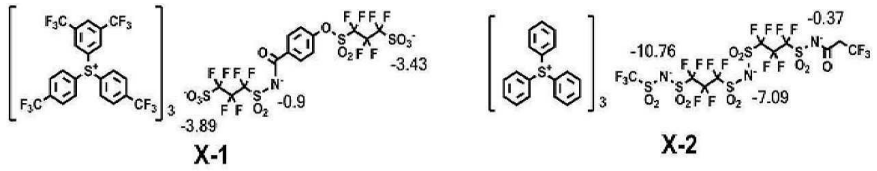
[0774]

[0775] 〔광산발생제〕

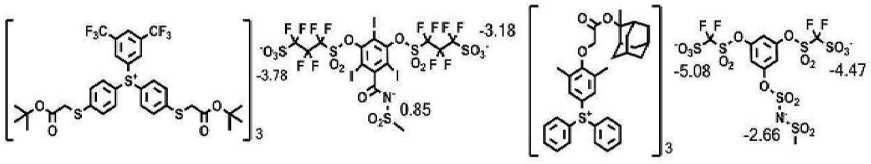
[0776] <화합물 (I) 및 비교 화합물>

[0777] 표 3 및 표 6에 나타나는 화합물 (I)(화합물 X-1~X-54) 및 비교 화합물(화합물 Z-1)의 구조를 이하에 나타낸다. 화합물 X-1~X-54 및 화합물 Z-1은, 후술하는 화합물 X-1의 합성 방법에 준하여 합성한 것을 사용했다.

[0778] [화학식 64]



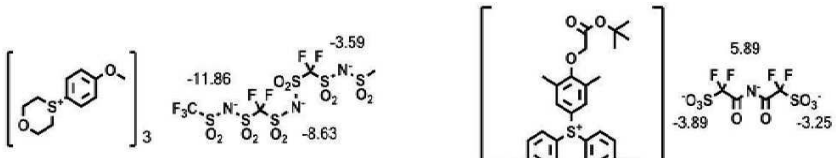
X-1 X-2



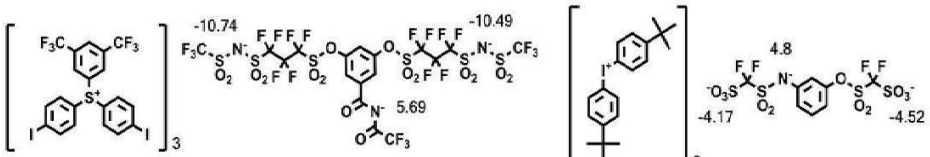
X-3 X-4

[0779]

[0780] [화학식 65]



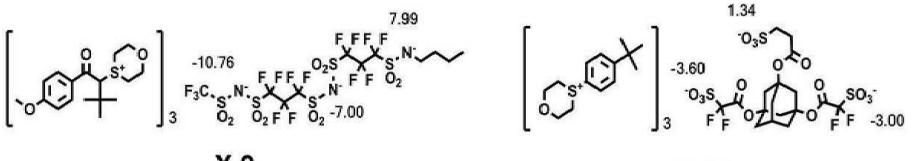
X-5 X-6



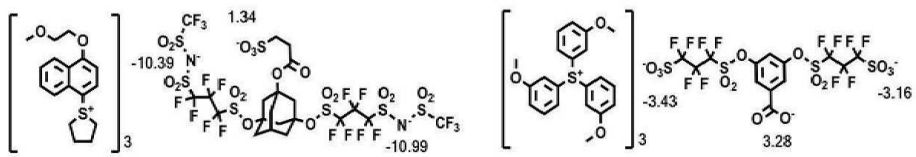
X-7 X-8

[0781]

[0782] [화학식 66]



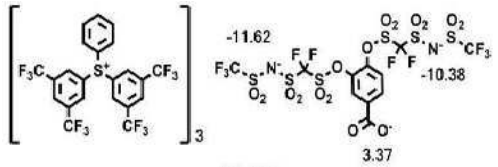
X-9 X-10



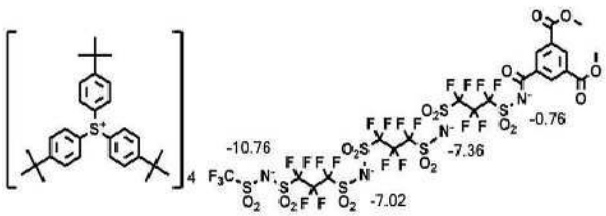
X-11 X-12

[0783]

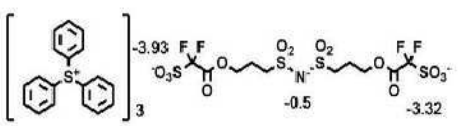
[0784] [화학식 67]



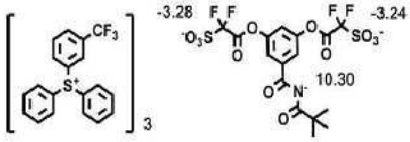
X-13



X-14



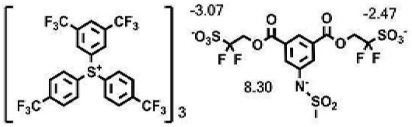
X-15



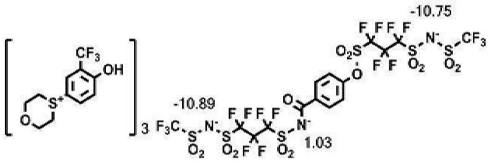
X-16

[0785]

[0786] [화학식 68]



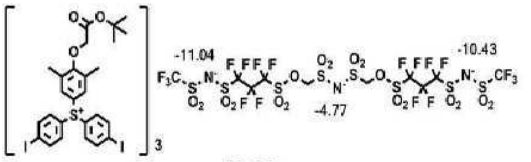
X-17



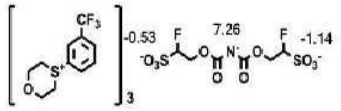
X-18

[0787]

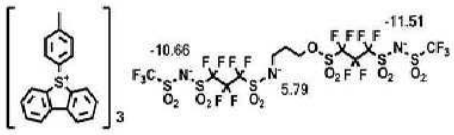
[0788] [화학식 69]



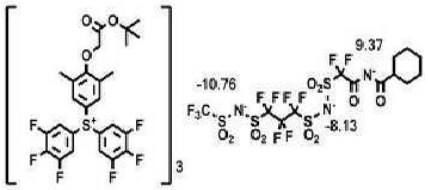
X-19



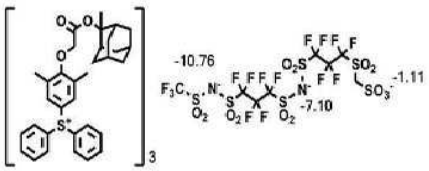
X-20



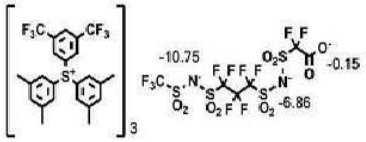
X-21



X-22



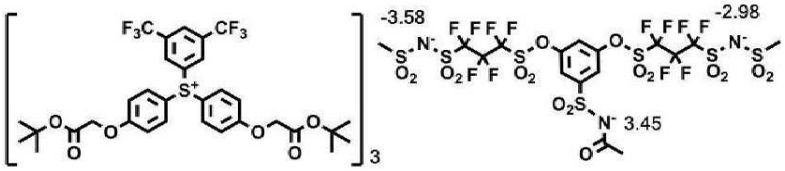
X-23



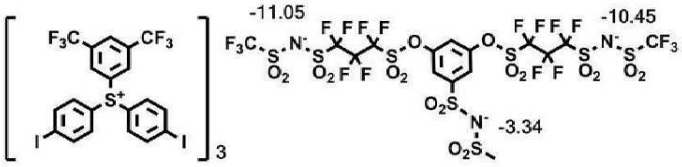
X-24

[0789]

[0790] [화학식 70]



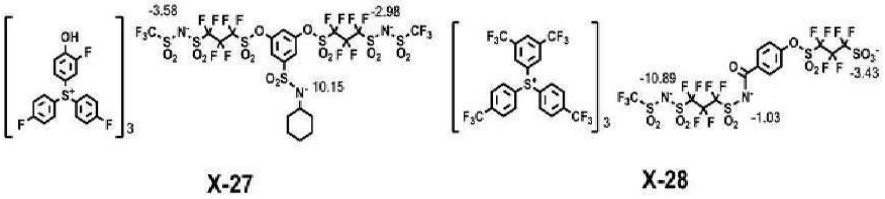
X-25



X-26

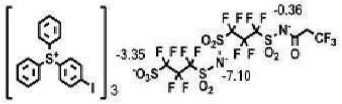
[0791]

[0792] [화학식 71]

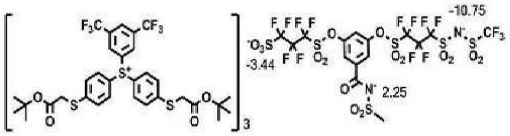


X-27

X-28



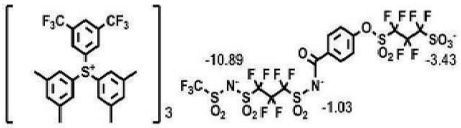
X-29



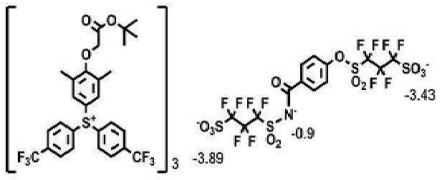
X-30

[0793]

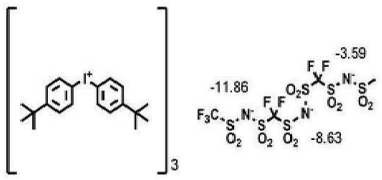
[0794] [화학식 72]



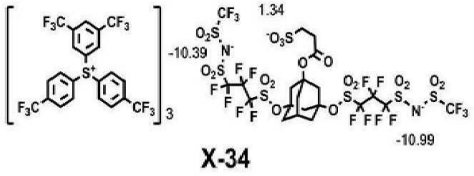
X-31



X-32



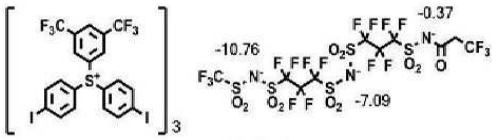
X-33



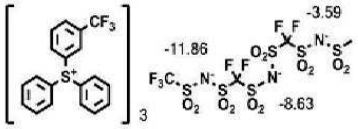
X-34

[0795]

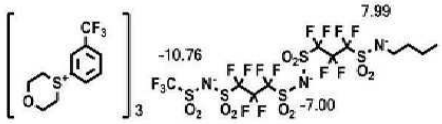
[0796] [화학식 73]



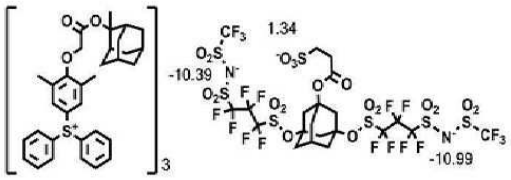
X-35



X-36



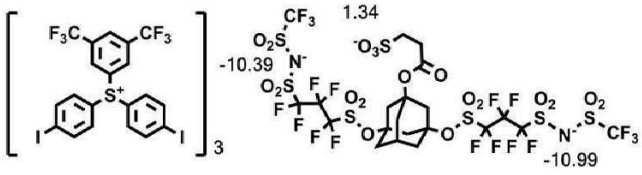
X-37



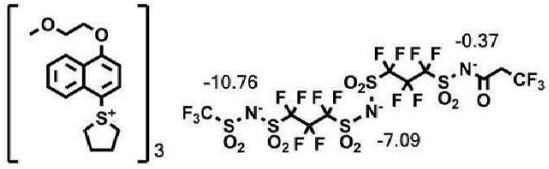
X-38

[0797]

[0798] [화학식 74]



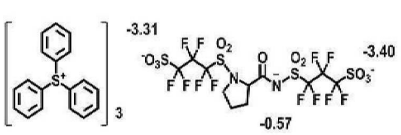
X-39



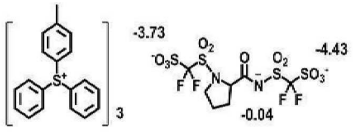
X-40

[0799]

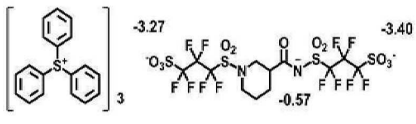
[0800] [화학식 75]



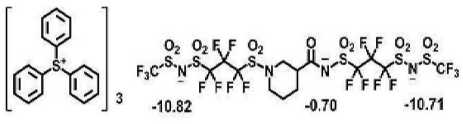
X-41



X-42



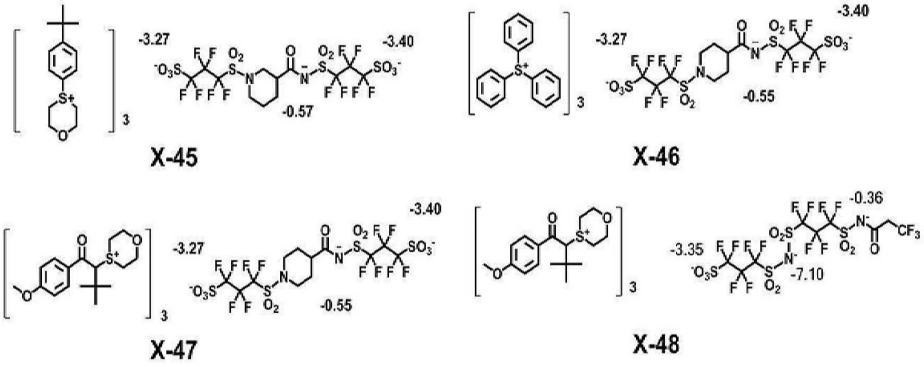
X-43



X-44

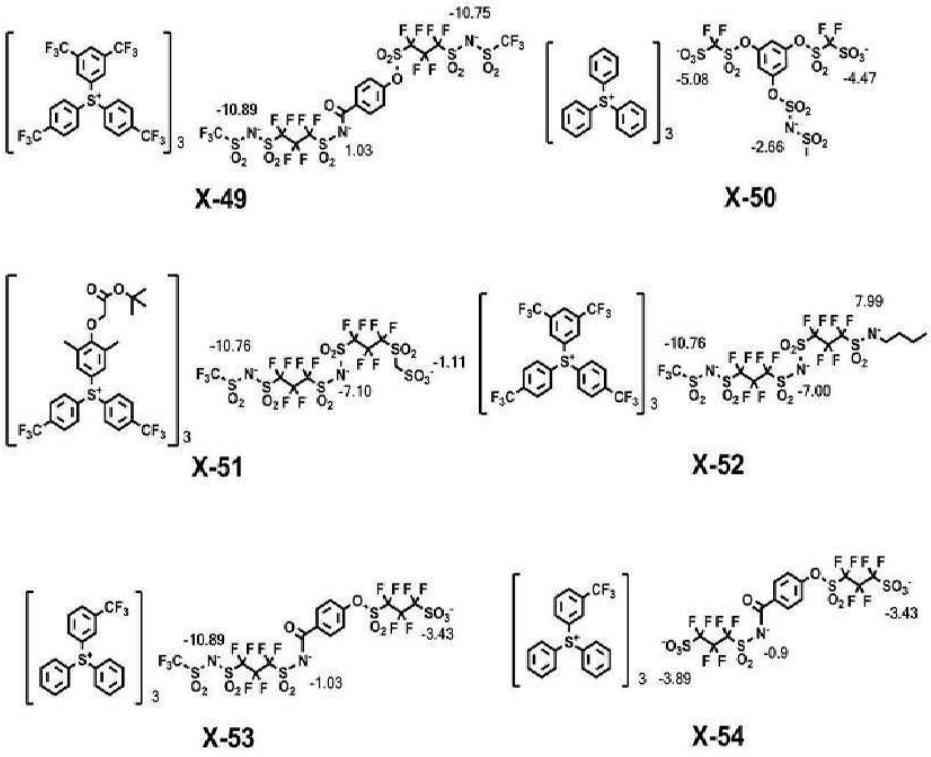
[0801]

[0802] [화학식 76]



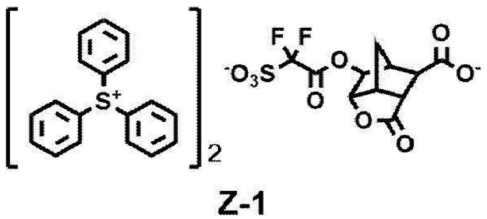
[0803]

[0804] [화학식 77]



[0805]

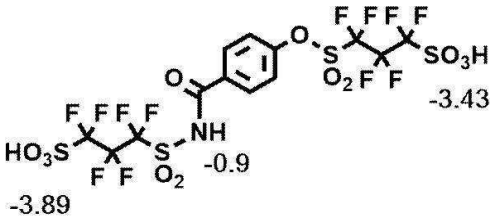
[0806] [화학식 78]



[0807]

[0808] 또한, 상기 화합물 (I)(화합물 X-1~X-54) 및 비교 화합물(화합물 Z-1)의 각 화합물에 붙여진 수치(예를 들면, 화합물 X-1의 경우, 왼쪽부터 순서대로, -3.89, -0.9, -3.43의 수치가 해당한다.)는, 노광에 의하여 각 화합물로부터 발생하는 산(이하 "발생산"이라고도 한다.)의 산해리 상수 pKa를 나타내고 있다. 예를 들면, 화합물 X-1은, 노광에 의하여 3개의 양이온이 분해된 경우, 하기 구조의 산을 발생한다. 화합물 X-1로부터 발생하는 산은, 왼쪽부터 순서대로, *-SO_3H, *-SO_2-NH-CO-*, 및 *-SO_3H의 3개의 산성 부위(프로톤 도너 부위)를 갖고 있으며, 각각의 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 pKa가 -3.89, -0.9, -3.43이 된다. 즉, 상기 각 화합물에 붙여진 수치는, 노광에 의하여 각 화합물로부터 발생하는 산의 각 산성 부위(프로톤 도너 부위)에서 유래하는 산해리 상수 pKa를 나타내고 있다.

[0809] [화학식 79]



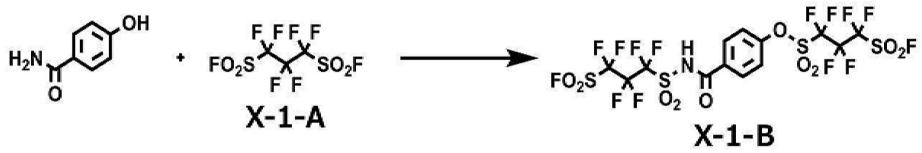
[0810] X-1의 발생산

[0811] 화합물 (I)(화합물 X-1~X-54) 및 비교 화합물(화합물 Z-1)로부터 발생하는 산의 산해리 상수 pKa의 측정에 있어서는, 구체적으로는, 각 화합물에 있어서의 각 양이온 부위를 H^+로 치환하여 형성되는 화합물(예를 들면, 화합물 X-2의 경우, 3개의 트라이페닐설포늄 양이온을 H^+로 치환하여 형성되는 화합물)을 대상으로 하여, 상술한 바와 같이, ACD/Labs사의 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값을 계산에 의하여 구했다. 또, 상기 수법에 의하여 pKa를 산출할 수 없는 경우에는, DFT(밀도 범함수법)에 근거하여 Gaussian16에 의하여 얻어지는 값을 채용했다.

[0812] 화합물 (I)(화합물 X-1~X-54) 및 비교 화합물(화합물 Z-1)의 각 화합물에 있어서, 각 화합물에 붙여진 수치 중 가장 높은 수치가 구조 부위 Y에서 유래하는 산해리 상수 b에 해당한다. 또한, 각 화합물에 붙여진 수치 중 가장 높은 수치를 제외한 수치는, 모두 구조 부위 X에서 유래하는 산해리 상수 a에 해당한다.

[0813] (합성예 1: 화합물 X-1의 합성)

[0814] [화학식 80]

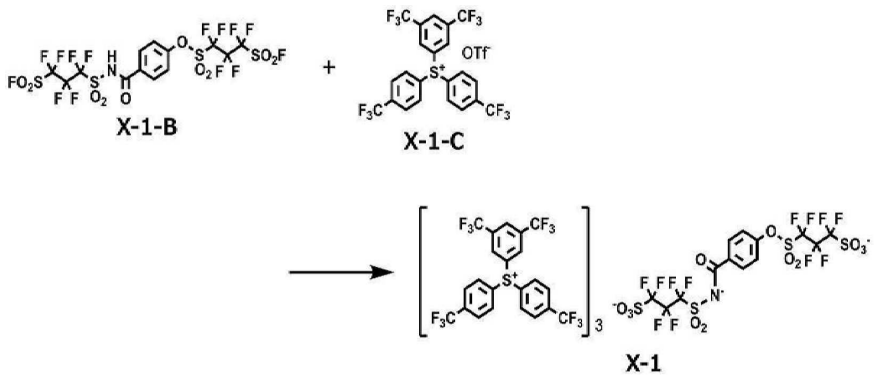


[0815]

[0816] ≪화합물 X-1-B의 합성≫

[0817] 500mL 3구 플라스크에, 4-하이드록시벤즈아마이드 25.0g(182.3mmol)과 테트라하이드로퓨란(THF) 100mL를 더하고, 트라이에틸아민 60.9g(601.6mmol)을 적하했다. 0℃로 냉각 후, 화합물 (X-1-A) 172.9g(546.9mmol)을 천천히 적하했다. 70℃로 승온하여 3시간 환류한 후, ^{1}H NMR(핵자기 공명)로 4-하이드록시벤즈아마이드의 소실을 확인했다. 실온까지 냉각 후, 10℃를 초과하지 않도록 1N 염산에 반응액을 천천히 적하했다. 아세트산 에틸 300mL를 더하여 수층을 제거한 후, 유기층을 물 300mL로 2회 세정하고, 감압하에서 용매를 증류 제거했다. 조(粗)생성물을 실리카젤 칼럼 크로마토그래피(아세트산 에틸/헥세인 혼합 용매로 용출)로 정제하여, 화합물 (X-1-B) 66.5g을 백색 고체로서 얻었다(수율 50%).

[0818] [화학식 81]



[0819]

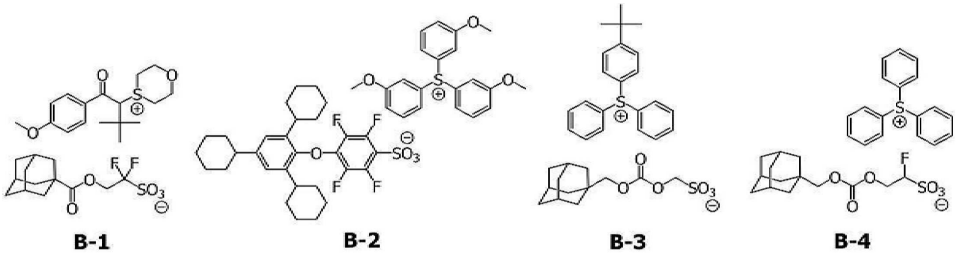
[0820] ≪화합물 X-1의 합성≫

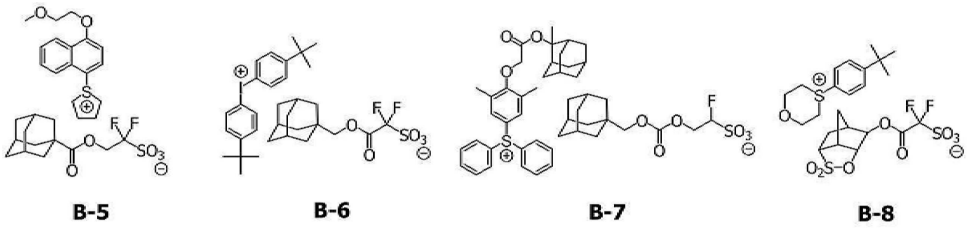
[0821] 1L 가지 플라스크에, 화합물 (X-1-B) 30.0g(41.2mmol), THF 350mL, 5% 중조 수용액 350mL를 더하고, 60℃에서 1시간 교반했다. 감압하에서 THF를 증류 제거한 후, 다이클로로메테인 350mL 및 화합물 (X-1-C) 84.6g(123.6mmol)을 더하고, 실온에서 30분간 교반했다. 반응 용액을 분액 깔때기로 옮겨 수층을 제거한 후, 유기층을 물 350mL로 2회 세정했다. 감압하에서 용제를 증류 제거하고, 다이아이소프로필에터로 정석(晶析)함으로써, 화합물 (X-1) 91.1g을 백색 고체로 얻었다(수율 95%).

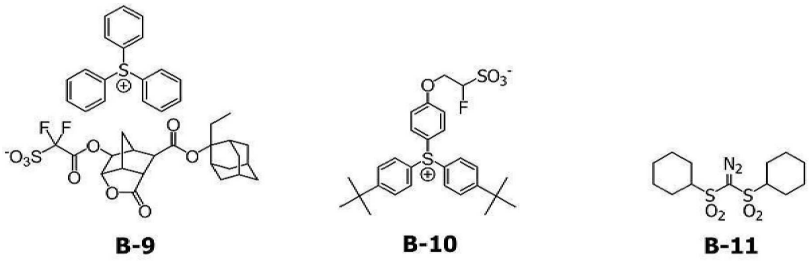
[0822] <광산발생제 B>

[0823] 표 3 및 표 6에 나타나는 광산발생제 B(화합물 B-1~B-21)의 구조를 이하에 나타낸다.

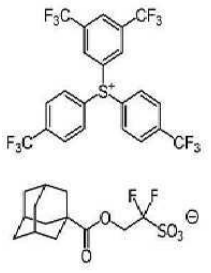
[0824] [화학식 82]

[0825] 

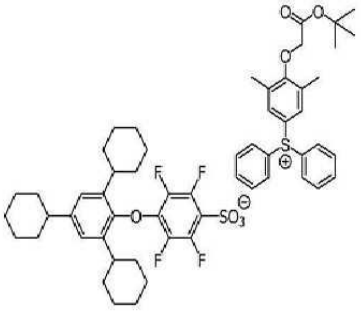
[0826] 

[0827] 

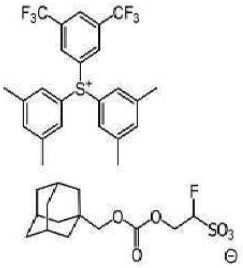
[0828] [화학식 83]



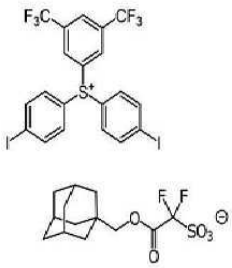
B-12



B-13



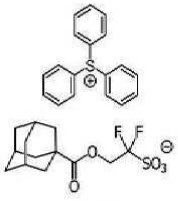
B-14



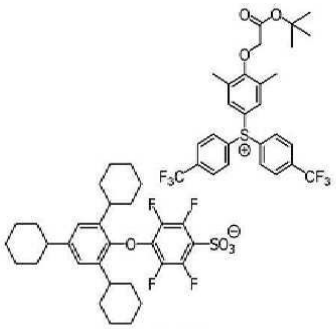
B-15

[0829]

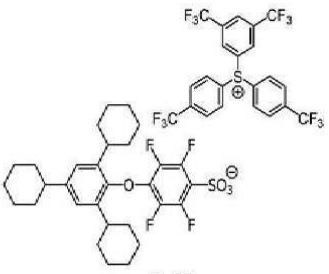
[0830] [화학식 84]



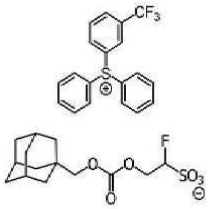
B-16



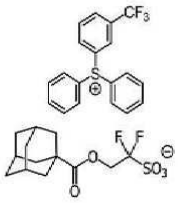
B-17



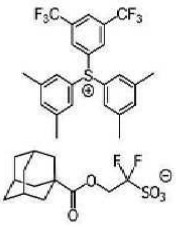
B-18



B-19



B-20



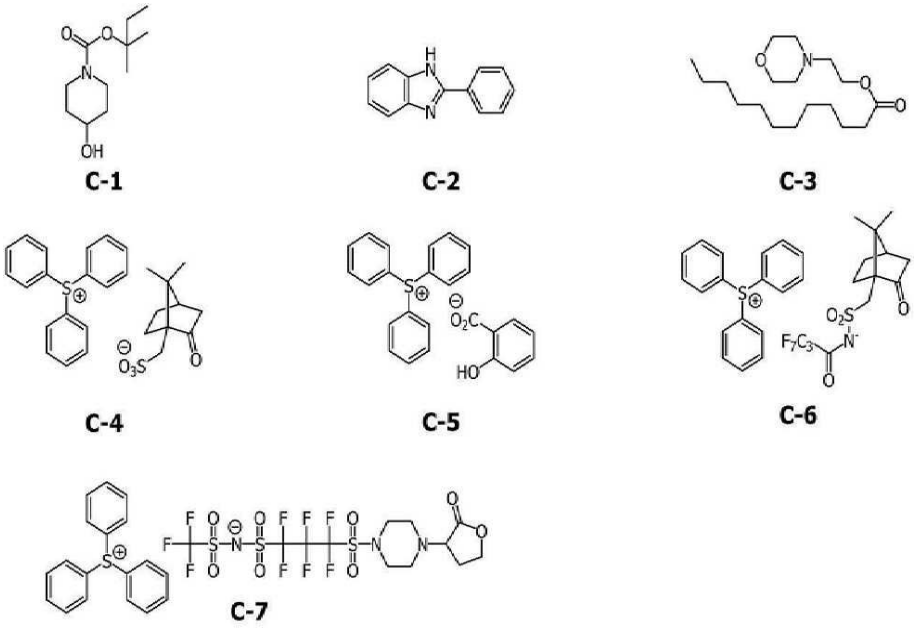
B-21

[0831]

[0832] 〔산확산 제어제〕

[0833] 표 3 및 표 6에 나타나는 산확산 제어제 C(화합물 C-1~C-7)의 구조를 이하에 나타낸다.

[0834] [화학식 85]



[0835]

[0836] 〔소수성 수지 및 톱 코트용 수지〕

[0837] 표 3 및 표 6에 나타나는 소수성 수지 (D-1~D-8) 및 표 7에 나타나는 톱 코트용 수지 (PT-1~PT-3)은 합성한 것을 이용했다.

[0838] 표 2에, 표 3 및 표 6에 나타나는 소수성 수지 (D-1~D-8) 및 표 7에 나타나는 톱 코트용 수지 (PT-1~PT-3)에 있어서의 반복 단위의 몰비율, 중량 평균 분자량(Mw), 및 분산도(Mw/Mn)를 나타낸다.

[0839] 또한, 소수성 수지 D-1~D-8 및 톱 코트용 수지 PT-1~PT-3의 중량 평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)는 GPC(캐리어: 테트라하이드로퓨란(THF))에 의하여 측정했다(폴리스타이렌 환산량이다). 또, 수지의 조성비(몰비율)는, ^{13}C-NMR(nuclear magnetic resonance)에 의하여 측정했다.

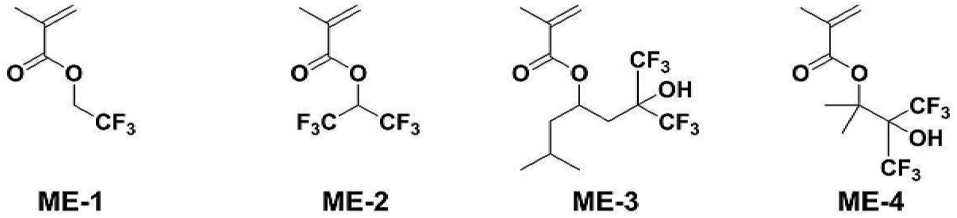
[0840] [표 3]

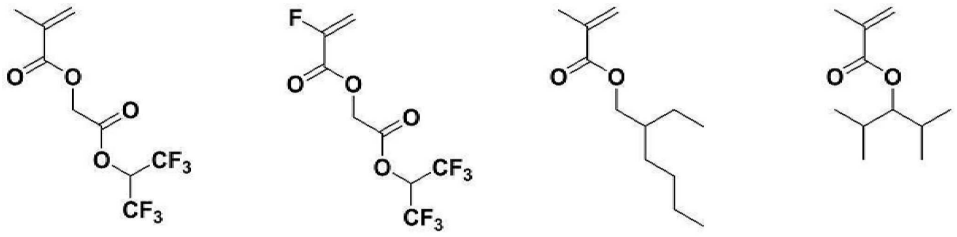
표 2	반복 단위 1의 몰비율		반복 단위 2의 몰비율		반복 단위 3의 몰비율		반복 단위 4의 몰비율		Mw	Mw/Mn
수지 D-1	ME-12	50	ME-1	50	-	-	-	-	12000	1.5
수지 D-2	ME-2	40	ME-11	50	ME-7	5	ME-14	5	6000	1.3
수지 D-3	ME-8	50	ME-2	50	-	-	-	-	15000	1.5
수지 D-4	ME-5	100	-	-	-	-	-	-	23000	1.7
수지 D-5	ME-11	10	ME-13	85	ME-7	5	-	-	11000	1.4
수지 D-6	ME-6	80	ME-9	20	-	-	-	-	13000	1.4
수지 D-7	ME-5	50	ME-15	50	-	-	-	-	12000	1.5
수지 D-8	ME-2	50	ME-16	50	-	-	-	-	10000	1.6
수지 PT-1	ME-2	40	ME-9	30	ME-7	30	-	-	8000	1.6
수지 PT-2	ME-2	50	ME-6	40	ME-3	10	-	-	5000	1.5
수지 PT-3	ME-3	30	ME-4	65	ME-10	5	-	-	8500	1.7

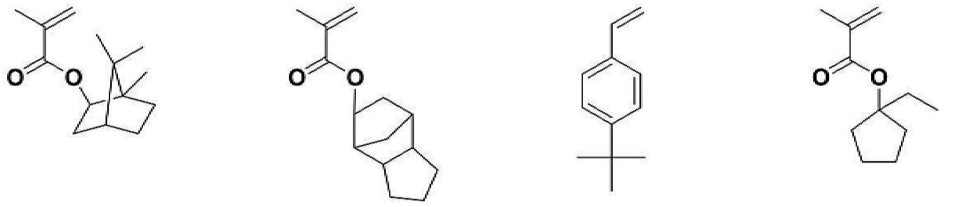
[0841]

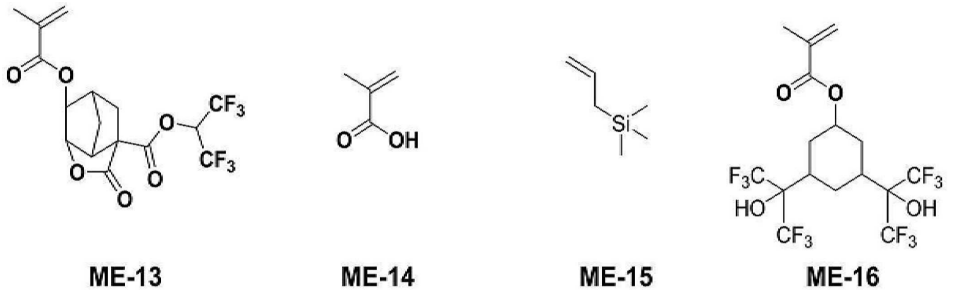
[0842] 표 2에 나타나는 소수성 수지 D-1~D-8 및 표 7에 나타나는 톱 코트용 수지 PT-1~PT-3의 합성에 이용한 모노머 구조를 이하에 나타낸다.

[0843] [화학식 86]

[0844] 

[0845] 

[0846] 

[0847] 

[0848] 〔계면활성제〕

[0849] 표 3 및 표 6에 나타나는 계면활성제를 이하에 나타낸다.

[0850] E-1: 메가팍 F176(DIC(주)제, 불소계 계면활성제)

[0851] E-2： 메가팍 R08(DIC(주)제, 불소 및 실리콘계 계면활성제)

[0852] E-3: PF656(OMNOVA사제, 불소계 계면활성제)

[0853] 〔용제〕

[0854] 표 3 및 표 6에 나타나는 용제를 이하에 나타낸다.

[0855] F-1: 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA)

[0856] F-2: 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME)

[0857] F-3: 프로필렌글라이콜모노에틸에터(PGEE)

[0858] F-4: 사이클로헥산온

[0859] F-5: 사이클로펜탄온

[0860] F-6: 2-헵탄온

[0861] F-7: 락트산 에틸

[0862] F-8: γ-뷰티로락톤

[0863] F-9: 프로필렌카보네이트

[0864] [감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 조제 및 패턴 형성: EUV 노광]

[0865] 〔감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 조제 (1)〕

[0866] 표 3에 나타낸 각 성분을 고형분 농도가 2질량%가 되도록 혼합했다. 이어서, 얻어진 혼합액을, 처음에 구멍 직경 50nm의 폴리에틸렌제 필터, 다음에 구멍 직경 10nm의 나일론제 필터, 마지막에 구멍 직경 5nm의 폴리에틸렌제 필터의 차례로 여과함으로써, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물(이하, 수지 조성물이라고도 한다)을 조제했다. 또한, 수지 조성물에 있어서, 고형분이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다. 얻어진 수지 조성물을, 실시예 및 비교예에서 사용했다.

[0867] [표 4]

(표 3)

레지스트 조성물	화합물 (I)		수지 A		광산발생제 B		산확산 제어제 C		소수성 수지 D		계면활성제 E		용제 F	
	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	혼합비 (질량비)
Re-C1	Z-1	30.0	A-5	70.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-1	X-2	21.5	A-2	78.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1	100
Re-2	X-3	34.5	A-4	65.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-3	X-4	24.0	A-3	76.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-4	X-5	20.0	A-1	78.1	-	-	-	-	D-5	1.9	-	-	F-4	100
Re-5	X-6	21.5	A-12	78.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-4	100
Re-6	X-7	34.0	A-14	65.9	-	-	-	-	-	-	E-3	0.1	F-1	100
Re-7	X-8	16.5	A-3	83.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-8	X-9	21.0	A-6	76.7	-	-	-	-	D-4	2.3	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-9	X-10	17.0	A-7	83.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-10	X-11	28.0	A-8	72.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-3	90/10
Re-11	X-12	25.5	A-16	74.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1	100
Re-12	X-13	33.5	A-10	66.4	-	-	-	-	-	-	E-3	0.1	F-1/F-5	50/50
Re-13	X-14	31.0	A-13	69.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1	100
Re-14	X-7	4.5	A-9	69.1	B-7	23	-	-	D-6	3.4	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-15	X-1	23.5	A-11	74.0	B-11	1.4	-	-	D-2	1.1	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-16	X-3	30.0	A-15	68.3	B-8	1.7	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-17	X-2	16.0	A-2	76.3	B-6	7.5	-	-	-	-	E-1/E-2	0.1/0.1	F-1/F-7	80/20
Re-18	X-12	17.0	A-10	77.0	B-5	6	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-19	X-7	29.0	A-15	66.3	B-10	4.7	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-20	X-11	16.0	A-6	76.9	B-3	3.6	-	-	D-3	3.5	-	-	F-4	100
Re-21	X-6	21.5	A-11	70.0	B-6	6.5	-	-	D-1	2	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-22	X-8	14.5	A-6	83.0	B-9	2.3	-	-	-	-	E-1/E-2	0.1/0.1	F-4	100
Re-23	X-9	21.0	A-13	76.8	B-1	2.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-24	X-2	13.0	A-12	81.5	B-2	5.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-25	X-13	4.0	A-8	81.0	B-4	15	-	-	-	-	-	-	F-4	100
Re-26	X-1	31.0	A-15	67.8	-	-	C-5	1.2	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-27	X-2	25.0	A-14	71.0	-	-	C-2	4	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-28	X-11	19.0	A-7	77.4	-	-	C-4	3.6	-	-	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-29	X-10	13.0	A-13	85.9	-	-	C-1	1.1	-	-	-	-	F-1	100
Re-30	X-5	20.0	A-5	75.7	-	-	C-7	4.3	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-31	X-7	36.0	A-12	60.5	-	-	C-6	3.5	-	-	-	-	F-4	100
Re-32	X-4	31.0	A-3	66.8	-	-	C-3	2.2	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-33	X-1/X-3	20.0/13.0	A-1	64.5	-	-	-	-	D-5	2.5	-	-	F-4	100
Re-34	X-7	34.0	A-2/A-5	33.0/33.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-4	100
Re-35	X-1	22.0	A-1/A-6	35.0/40.0	B-4	3	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-36	X-5	17.0	A-1/A-10	40.5/40.0	-	-	C-6	2.5	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-37	X-2	14.0	A-9	76.2	B-2	5.5	C-7	4.3	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-38	X-7	31.0	A-11	63.0	B-7	2	C-7	4	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-39	X-3	28.0	A-5/A-8	39.7/30.0	-	-	C-4	2.3	-	-	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-40	X-22	33.0	A-41	67.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-41	X-27	41.0	A-46	58.9	-	-	-	-	-	-	E-1	0.1	F-1	100
Re-42	X-29	26.5	A-40	73.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-43	X-23	32.0	A-34	68.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-44	X-28	48.0	A-36	51.9	-	-	-	-	-	-	E-2	0.1	F-1/F-7	80/20
Re-45	X-15	18.5	A-43	81.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-46	X-26	34.0	A-33	63.0	-	-	-	-	D-7	3	-	-	F-1/F-3	90/10
Re-47	X-24	27.5	A-31	71.3	-	-	-	-	D-8	1.2	-	-	F-1/F-2	70/30

[0868]

[0869] [표 5]

(표 3 계속)

레지스트 조성물	화합물 (I)		수지 A		광산발생제 B		산확산 제어제 C		소수성 수지 D		계면활성제 E		용제 F	
	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	혼합비 (질량비)
Re-48	X-21	13.0	A-44	85.0	-	-	C-6	2.0	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-49	X-25	52.5	A-37	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-50	X-17	26.0	A-39	74.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-4	100
Re-51	X-16	32.0	A-30	67.3	-	-	-	-	D-3	0.7	-	-	F-4	100
Re-52	X-18	43.0	A-42	57.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-53	X-20	5.0	A-38	88.5	B-1	6.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-54	X-30	60.0	A-35	37.9	-	-	-	-	D-1	2.1	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-55	X-19	29.5	A-45	70.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-56	X-1	56.0	A-32	44.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-57	X-7	40.0	A-1/A-39	30.0/30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-58	X-2	36.0	A-5	62.0	-	-	-	-	D-4	2.0	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-59	X-9	21.5	A-13/A-33	38.5/40.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30

[0870]

[0871] [표 6]

(표 3 계속)

레지스트 조성물	화합물 (I)		수지 A		광산발생제 B		산확산 제어제 C		소수성 수지 D		계면활성제 E		용제 F	
	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	혼합비 (질량비)
Re-100	X-31	23.0	A-47	75.0	-	-	-	-	D-6	2.0	-	-	F-1/F-2/F-8	85/10/5
Re-101	X-31	21.5	A-48	78.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	85/15
Re-102	X-1	15.0	A-49	76.0	B-12	9	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/15/5
Re-103	X-31	24.0	A-50	76.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-104	X-32	9.0	A-51	69.5	B-13	15.5	-	-	D-5	6.0	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-105	X-33	21.5	A-52	78.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	90/10
Re-106	X-32	20.0	A-53	78.0	-	-	-	-	D-5	2.0	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-107	X-34	23.0	A-53	77.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-108	X-32	15.8	A-54	72.7	B-13	11.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-109	X-32	17.0	A-55	73.5	B-13	9.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-110	X-32	16.0	A-56	74.0	B-13	10	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-111	X-31	24.0	A-9	76.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-112	X-32	20.0	A-9	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-113	X-33	21.5	A-9	78.5	-	-	-	-	D-6	4.0	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-114	X-31	20.5	A-16	73.5	B-14	6	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	75/25
Re-115	X-33	21.5	A-16	78.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	75/25
Re-116	X-34	20.0	A-16	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	75/25
Re-117	X-1	21.5	A-50	78.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-118	X-33	21.5	A-50	77.0	-	-	-	-	D-1	1.5	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-119	X-34	20.0	A-50	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-120	X-31	15.0	A-13	75.5	B-14	9.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-121	X-32	25.0	A-13	75.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-122	X-33	23.0	A-13	75.2	-	-	-	-	D-4	1.8	-	-	F-1/F-2	90/10
Re-123	X-34	22.5	A-13	77.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-124	X-35	24.0	A-13	76.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	75/25
Re-125	X-36	21.5	A-13	78.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-126	X-37	26.5	A-13	73.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-127	X-38	21.0	A-13	79.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	90/10
Re-128	X-39	23.0	A-13	77.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-129	X-40	21.5	A-13	78.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-4	70/30
Re-130	X-34	24.0	A-30	76.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/15/5
Re-131	X-35	18.0	A-30	75.0	B-15	4.5	-	-	D-7	2.5	-	-	F-1/F-2	75/25
Re-132	X-38	20.0	A-30	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	75/25
Re-133	X-39	14.5	A-30	74.5	B-15	11	-	-	-	-	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-134	X-33	25.0	A-41	75.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-135	X-34	20.0	A-41	79.2	-	-	-	-	D-4	0.8	-	-	F-1/F-2/F-8	80/15/5
Re-136	X-36	24.0	A-41	76.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	75/25
Re-137	X-40	21.5	A-41	78.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	75/25
Re-138	X-34	18.0	A-35	76.0	B-12	6	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/15/5
Re-139	X-38	20.5	A-35	78.1	-	-	-	-	D-2	1.4	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-C2	Z-1	9.0	A-5	91.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20

[0872]

[0873] [표 7]

(표 3 계속)

레지스트 조성물	화합물 (I)		수지 A		광산발생제 B		산확산 제어제 C		소수성 수지 D		계면활성제 E		용제 F	
	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	혼합비 (질량비)
Re-156	X-49	21.5	A-13	76.5	-	-	-	-	D-5	2.0	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-157	X-49	20.0	A-13	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-158	X-6	11.5	A-52	72.5	B-17	16	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-159	X-50	12.0	A-13	84.0	-	-	-	-	D-5	4.0	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-160	X-51	21.0	A-13	79.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-161	X-52	20.0	A-13	80.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-162	X-50	15.0	A-50	71.5	B-16	11.5	-	-	D-1	2.0	-	-	F-1/F-2/F-8	80/15/5
Re-163	X-51	17.8	A-55	70.0	B-13	12.2	-	-	D-6	4.0	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-164	X-52	18.0	A-56	78.0	-	-	-	-	D-6	4.0	-	-	F-1/F-2/F-8	85/10/5
Re-165	X-53	12.5	A-47	78.0	B-19	5.5	-	-	D-6	4.0	-	-	F-1/F-2/F-8	85/10/5
Re-166	X-54	22.0	A-36	78.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-167	X-50	8.0	A-51	84.0	B-16	8	-	-	-	-	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-168	X-51	25.0	A-11	75.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	75/25
Re-169	X-52	22.0	A-11	74.0	-	-	-	-	D-6	4.0	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-170	X-2	12.0	A-47	77.5	B-16	10.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-171	X-2	11.5	A-52	77.5	B-16	11	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-172	X-15	6.5	A-42	82.5	B-16	11	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-173	X-32	9.0	A-51	69.5	B-17	15.5	-	-	D-5	6.0	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-174	X-17	11.8	A-41	81.0	B-18	7.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-175	X-34	22.0	A-41	74.0	B-18	4	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-176	X-16	8.0	A-51	86.5	B-19	5.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	85/10/5
Re-177	X-16	18.0	A-1	69.2	B-20	12.8	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/15/5
Re-178	X-16	22.0	A-30	66.2	B-20	10	-	-	D-6	1.8	-	-	F-1/F-2	90/10
Re-179	X-24	5.5	A-13	77.0	B-21	15	-	-	D-7	2.5	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-180	X-24	10.0	A-49	72.0	B-21	15.5	-	-	D-7	2.5	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-181	X-31	15.0	A-49	71.8	B-21	11	-	-	D-7	2.2	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-182	X-15	15.0	A-1	76.5	B-16	8.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/15/5
Re-183	X-32	16.0	A-56	69.0	B-17	13	-	-	D-5	2.0	-	-	F-1/F-2/F-8	85/10/5
Re-184	X-17	20.0	A-30	72.0	B-18	6	-	-	D-5	2.0	-	-	F-1/F-2/F-8	85/10/5
Re-185	X-53	18.8	A-30	68.8	B-19	11.2	-	-	D-4	1.2	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-186	X-15	17.5	A-30	72.0	B-16	10.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-187	X-32	16.0	A-47	70.0	B-17	12	-	-	D-5	2.0	-	-	F-1/F-2/F-8	85/10/5
Re-188	X-51	24.0	A-60	76.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	85/10/5
Re-189	X-52	12.0	A-50	80.0	B-18	8	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-190	X-53	15.5	A-50	69.0	B-19	15.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-191	X-54	22.0	A-60	76.0	-	-	-	-	D-4	2.0	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-192	X-31	12.0	A-20	75.5	B-21	12.5	-	-		-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-193	X-53	9.5	A-6	75.5	B-20	11	-	-	D-6	4.0	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-194	X-36	15.5	A-11	70.5	B-19	12	-	-	D-4	2.0	-	-	F-1/F-2/F-8	80/10/10
Re-195	X-52	12.0	A-6	74.5	B-18	11.5	-	-	D-6	2.0	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-C4	Z-1	15.0	A-50	85.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20

[0874]

[0875] 〔패턴 형성 (1): EUV 노광, 유기 용제 현상〕

[0876] 실리콘 웨이퍼 상에 하층막 형성용 조성물 AL412(Brewer Science사제)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이크하여, 막두께 20nm의 하지막을 형성했다. 그 위에, 표 4에 나타내는 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초간 베이크하여, 막두께 30nm의 레지스트막을 형성했다.

[0877] EUV 노광 장치(Exitech사제, Micro Exposure Tool, NA0.3, Quadrupol, 아우터 시그마 0.68, 이너 시그마 0.36)를 이용하여, 얻어진 레지스트막을 갖는 실리콘 웨이퍼에 대하여 패턴 조사를 행했다. 또한, 레티클로서는, 라인 사이즈=20nm이며, 또한 라인:스페이스=1:1인 마스크를 이용했다.

[0878] 노광 후의 레지스트막을 90℃에서 60초간 베이크한 후, 아세트산 n-뷰틸로 30초간 현상하고, 이것을 스핀 건조하여 네거티브형의 패턴을 얻었다.

[0879] <패턴 형상의 평가: EUV 노광, 유기 용제 현상>

[0880] 라인폭이 평균 20nm의 라인 패턴의 단면 형상을 관찰하고, 측장 주사형 전자 현미경(SEM (주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II)을 이용하여, 레지스트 패턴의 바닥부에 있어서의 패턴 선폭 Lb와, 레지스트 패턴의 상부에서의 패턴 선폭 La를 측정하여, (Lb/La)≤1.03인 경우는 "우량"으로, 1.03<(Lb/La)≤1.06인 경우는 "양호"로, 1.06<(Lb/La)≤1.1인 경우는 "약간 양호"로 하고, 1.1<(Lb/La)인 경우는 "불량"으로 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0881] 이하의 표 4 및 표 5 중, "화합물 (I)의 특징"란의 "구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류"는, 화합물 (I) 중의

구조 부위 X 중의 A_1^-로 나타나는 음이온 부위가, 상술한 식 (AA-1)~(AA-3) 중 어느 음이온 관능기에 해당하는지를 나타낸다. 또한, "-"은, 어느 것에도 해당하지 않는 경우를 나타낸다.

[0882] 또, "화합물 (I)의 특징"란의 "구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류"는, 화합물 (I) 중의 구조 부위 Y 중의 B_1^-로 나타나는 음이온 부위가, 상술한 식 (BB-1)~(BB-5) 중 어느 음이온 관능기에 해당하는지를 나타낸다. 또한, "-"은, 어느 것에도 해당하지 않는 경우를 나타낸다.

[0883] 또, "화합물 (I)의 특징"란의 "분자 구조"는, 화합물 (I)이 상술한 식 (I)-1~(I)-3 중 어느 구조에 해당하는지를 나타낸다. "-"은, 식 (I)-1~(I)-3의 어느 구조에도 해당하지 않는 경우를 나타낸다.

[0884] 또, "화합물 (I)의 특징"란의 "음이온성 관능기의 종류 (1)"는, 화합물 (I)이 상술한 식 (I)-1~(I)-3의 구조에 해당하는 경우, A_{11}~A_{16}이 상술한 식 (A-1)~(A-4) 중 어느 1가 또는 2가의 음이온성 관능기에 해당하는지를 나타낸다.

[0885] 또, "화합물 (I)의 특징"란의 "음이온성 관능기의 종류 (2)"는, 화합물 (I)이 상술한 식 (I)-1~(I)-3의 구조에 해당하는 경우, B_{11}~B_{13}이 상술한 식 (B-1)~(B-11) 중 어느 1가 또는 2가의 음이온성 관능기에 해당하는지를 나타낸다. "-"은, 식 (B-1)~(B-11)의 어느 1가 또는 2가의 음이온성 관능기에도 해당하지 않는 것을 의도한다.

[0886] 또, "수지 A의 특징"란의 "산기를 갖는 반복 단위의 유무"에 있어서, "A"는, 수지 (A)가 산기를 갖는 반복 단위를 포함하는 경우를 나타내고, "B"는, 수지 (A)가 산기를 갖는 반복 단위를 포함하지 않는 경우를 나타낸다.

[0887] [표 8]

표 4 (유기 용제 현상)	레지스트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
			구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
비교예 1-1	Re-C1	Z-1	-	-	-	-	-	A-5	A	불량
실시예 1-1	Re-1	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-2	B	양호
실시예 1-2	Re-2	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-4	B	양호
실시예 1-3	Re-3	X-4	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-3	A	우량
실시예 1-4	Re-4	X-5	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-1	A	우량
실시예 1-5	Re-5	X-6	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-12	B	양호
실시예 1-6	Re-6	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-14	B	양호
실시예 1-7	Re-7	X-8	AA-1	BB-5	(I)-1	A-1	B-11	A-3	A	우량
실시예 1-8	Re-8	X-9	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-6	A	우량
실시예 1-9	Re-9	X-10	AA-1	BB-1	(I)-3	A-1	B-7	A-7	A	우량
실시예 1-10	Re-10	X-11	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-8	B	양호
실시예 1-11	Re-11	X-12	AA-1	-	(I)-3	A-1	-	A-16	B	약간 양호
실시예 1-12	Re-12	X-13	AA-2	-	(I)-3	A-2	-	A-10	A	양호
실시예 1-13	Re-13	X-14	AA-2	BB-2	-	A-2/A-3	B-1	A-13	A	양호
실시예 1-14	Re-14	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-9	A	우량
실시예 1-15	Re-15	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-11	A	우량
실시예 1-16	Re-16	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-15	A	우량
실시예 1-17	Re-17	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-2	B	양호
실시예 1-18	Re-18	X-12	AA-1	-	(I)-3	A-1	-	A-10	A	양호
실시예 1-19	Re-19	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-15	A	우량
실시예 1-20	Re-20	X-11	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-6	A	우량
실시예 1-21	Re-21	X-6	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-11	A	우량
실시예 1-22	Re-22	X-8	AA-1	BB-5	(I)-1	A-1	B-11	A-6	A	우량
실시예 1-23	Re-23	X-9	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-13	A	우량
실시예 1-24	Re-24	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-12	B	양호
실시예 1-25	Re-25	X-13	AA-2	-	(I)-3	A-2	-	A-8	B	약간 양호
실시예 1-26	Re-26	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-15	A	우량
실시예 1-27	Re-27	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-14	B	양호
실시예 1-28	Re-28	X-11	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-7	A	우량
실시예 1-29	Re-29	X-10	AA-1	BB-1	(I)-3	A-1	B-7	A-13	A	우량
실시예 1-30	Re-30	X-5	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-5	A	우량
실시예 1-31	Re-31	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-12	B	양호
실시예 1-32	Re-32	X-4	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-3	A	우량
실시예 1-33	Re-33	X-1 X-3	AA-1 AA-1	BB-2 BB-2	(I)-1 (I)-3	A-1 A-1	B-8 B-2	A-1	A	우량

[0888]

[0889] [표 9]

표 4 계속 (유기 용제 현상)	레지스트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
			구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
실시예 1-34	Re-34	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-2/A-5	B/A	우량
실시예 1-35	Re-35	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-1/A-6	A/A	우량
실시예 1-36	Re-36	X-5	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-1/A-10	A/A	우량
실시예 1-37	Re-37	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-9	A	우량
실시예 1-38	Re-38	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-11	A	우량
실시예 1-39	Re-39	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-5/A-8	A/B	우량
실시예 1-40	Re-40	X-22	AA-2	BB-4	(I)-2	A-2/A-3	B-4	A-41	A	우량
실시예 1-41	Re-41	X-27	AA-2	BB-5	(I)-3	A-2	B-5	A-46	A	우량
실시예 1-42	Re-42	X-29	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-2	A1/A-3	B-1	A-40	A	우량
실시예 1-43	Re-43	X-23	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-34	A	우량
실시예 1-44	Re-44	X-28	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-36	A	우량
실시예 1-45	Re-45	X-15	AA-1	BB-3	(I)-1	A-1	B-9	A-43	A	우량
실시예 1-46	Re-46	X-26	AA-2	BB-3	(I)-3	A-2	B-3	A-33	A	우량
실시예 1-47	Re-47	X-24	AA-2	-	(I)-2	A-2/A-3	-	A-31	A	양호
실시예 1-48	Re-48	X-21	AA-2	BB-5	(I)-1	A-2	B-11	A-44	A	우량
실시예 1-49	Re-49	X-25	AA-2	BB-2	(I)-3	A-2	B-1	A-37	B	양호
실시예 1-50	Re-50	X-17	AA-1	BB-5	(I)-3	A-1	B-6	A-39	A	우량
실시예 1-51	Re-51	X-16	AA-1	BB-4	(I)-3	A-1	B-4	A-30	A	우량
실시예 1-52	Re-52	X-18	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-42	A	우량
실시예 1-53	Re-53	X-20	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-38	A	우량
실시예 1-54	Re-54	X-30	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-3	A-1/A-2	B-2	A-35	A	우량
실시예 1-55	Re-55	X-19	AA-2	BB-3	(I)-1	A-2	B-9	A-45	A	우량
실시예 1-56	Re-56	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-32	B	양호
실시예 1-57	Re-57	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-1/A-39	A/A	우량
실시예 1-58	Re-58	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-5	A	우량
실시예 1-59	Re-59	X-9	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-13/A-33	A/A	우량
실시예 1-60	Re-100	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-47	A	우량
실시예 1-61	Re-101	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-48	A	우량
실시예 1-62	Re-102	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-49	A	우량
실시예 1-63	Re-103	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-50	A	우량
실시예 1-64	Re-104	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-51	A	우량
실시예 1-65	Re-105	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-52	A	우량
실시예 1-66	Re-106	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-53	A	우량
실시예 1-67	Re-107	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-53	A	우량
실시예 1-68	Re-108	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-54	A	우량
실시예 1-69	Re-109	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-55	A	우량
실시예 1-70	Re-110	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-56	A	우량

[0890]

[0891] [표 10]

표 4 계속 (유기 용제 현상)	레지스트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
			구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
실시예 1-71	Re-111	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-9	A	우량
실시예 1-72	Re-112	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-9	A	우량
실시예 1-73	Re-113	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-9	A	우량
실시예 1-74	Re-114	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-16	B	양호
실시예 1-75	Re-115	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-16	B	양호
실시예 1-76	Re-116	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-16	B	양호
실시예 1-77	Re-117	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-50	A	우량
실시예 1-78	Re-118	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-50	A	우량
실시예 1-79	Re-119	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-50	A	우량
실시예 1-80	Re-120	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-13	A	우량
실시예 1-81	Re-121	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-13	A	우량
실시예 1-82	Re-122	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-13	A	우량
실시예 1-83	Re-123	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-13	A	우량
실시예 1-84	Re-124	X-35	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-13	A	우량
실시예 1-85	Re-125	X-36	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-13	A	우량
실시예 1-86	Re-126	X-37	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-13	A	우량
실시예 1-87	Re-127	X-38	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-13	A	우량
실시예 1-88	Re-128	X-39	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-13	A	우량
실시예 1-89	Re-129	X-40	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-13	A	우량
실시예 1-90	Re-130	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-30	A	우량
실시예 1-91	Re-131	X-35	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-13	A	우량
실시예 1-92	Re-132	X-38	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-30	A	우량
실시예 1-93	Re-133	X-39	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-30	A	우량
실시예 1-94	Re-134	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-41	A	우량
실시예 1-95	Re-135	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-41	A	우량
실시예 1-96	Re-136	X-36	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-41	A	우량
실시예 1-97	Re-137	X-40	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-41	A	우량
실시예 1-98	Re-138	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-35	A	우량
실시예 1-99	Re-139	X-38	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-35	A	우량
비교예 1-2	Re-C2	Z-1	-	-	-	-	-	-	-	불량

[0892]

[0893] [화학식 87]

표 4 계속 (유기 용제 현상)	레지스트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
			구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
실시예 1-100	Re-156	X-49	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-13	A	우량
실시예 1-101	Re-157	X-49	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-13	A	우량
실시예 1-102	Re-158	X-6	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-52	A	우량
실시예 1-103	Re-159	X-50	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-13	A	우량
실시예 1-104	Re-160	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-13	A	우량
실시예 1-105	Re-161	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-13	A	우량
실시예 1-106	Re-162	X-50	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-50	A	우량
실시예 1-107	Re-163	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-55	A	우량
실시예 1-108	Re-164	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-56	A	우량
실시예 1-109	Re-165	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-47	A	우량
실시예 1-110	Re-166	X-54	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-36	A	우량
실시예 1-111	Re-167	X-50	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-51	A	우량
실시예 1-112	Re-168	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-11	A	우량
실시예 1-113	Re-169	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-11	A	우량
실시예 1-114	Re-170	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-47	A	우량
실시예 1-115	Re-171	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-52	A	우량
실시예 1-116	Re-172	X-15	AA-1	BB-3	(I)-1	A-1	B-9	A-42	A	우량
실시예 1-117	Re-173	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-51	A	우량
실시예 1-118	Re-174	X-17	AA-1	BB-5	(I)-3	A-1	B-6	A-41	A	우량
실시예 1-119	Re-175	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-41	A	우량
실시예 1-120	Re-176	X-16	AA-1	BB-4	(I)-3	A-1	B-4	A-51	A	우량
실시예 1-121	Re-177	X-16	AA-1	BB-4	(I)-3	A-1	B-4	A-1	A	우량
실시예 1-122	Re-178	X-16	AA-1	BB-4	(I)-3	A-1	B-4	A-30	A	우량
실시예 1-123	Re-179	X-24	AA-2	-	(I)-2	A-2/A-3	-	A-13	A	양호
실시예 1-124	Re-180	X-24	AA-2	-	(I)-2	A-2/A-3	-	A-49	A	양호
실시예 1-125	Re-181	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-49	A	우량
실시예 1-126	Re-182	X-15	AA-1	BB-3	(I)-1	A-1	B-9	A-1	A	우량
실시예 1-127	Re-183	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-56	A	우량
실시예 1-128	Re-184	X-17	AA-1	BB-5	(I)-3	A-1	B-6	A-30	A	우량
실시예 1-129	Re-185	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-30	A	우량
실시예 1-130	Re-186	X-15	AA-1	BB-3	(I)-1	A-1	B-9	A-30	A	우량
실시예 1-131	Re-187	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-47	A	우량
실시예 1-132	Re-188	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-60	B	양호
실시예 1-133	Re-189	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-50	A	우량
실시예 1-134	Re-190	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-50	A	우량
실시예 1-135	Re-191	X-54	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-60	B	양호
실시예 1-136	Re-192	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-20	B	양호
실시예 1-137	Re-193	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-6	A	우량
실시예 1-138	Re-194	X-36	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-11	A	우량
실시예 1-139	Re-195	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-6	A	우량
비교예 1-3	Re-C4	Z-1	-	-	-	-	-	-	-	불량

[0894]

[0895] 표 4의 결과로부터, 조성물이 하기 조건 (X1) 및 (X2) 중 어느 하나를 충족시키는 경우(바람직하게는 모두 충족시키는 경우), 형성되는 패턴의 형상이 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0896] (X1) 산분해성 수지가 산기를 갖는 반복 단위를 더 포함한다.

[0897] (X2) 화합물 (I)이 식 (I)-1~(I)-3 중 어느 하나로 나타나는 화합물이며, 식 (I)-1 중, B_{11}^-이 상술한 식 (B-8)~(B-11) 중 어느 하나의 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{13}^-이 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, 식 (I)-2 중, B_{12}^-가 상술한 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{13}^-이 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, A_{14}^-가, 상술한 식 (A-3)으로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, 식 (I)-3 중, B_{13}^-이 상술한 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, A_{15}^- 및 A_{16}^-이, 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다.

[0898] 〔패턴 형성 (2): EUV 노광, 알칼리 수용액 현상〕

[0899] 실리콘 웨이퍼 상에 하층막 형성용 조성물 AL412(Brewer Science사제)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이크하

여, 막두께 20nm의 하지막을 형성했다. 그 위에, 표 5에 나타내는 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초간 베이크하여, 막두께 30nm의 레지스트막을 형성했다.

[0900] EUV 노광 장치(Exitech사제, Micro Exposure Tool, NA0.3, Quadrupol, 아우터 시그마 0.68, 이너 시그마 0.36)를 이용하여, 얻어진 레지스트막을 갖는 실리콘 웨이퍼에 대하여 패턴 조사를 행했다. 또한, 레티클로서는, 라인 사이즈=20nm이며, 또한 라인:스페이스=1:1인 마스크를 이용했다.

[0901] 노광 후의 레지스트막을 90℃에서 60초간 베이크한 후, 테트라메틸암모늄하이드로옥사이드 수용액(2.38질량%)으로 30초간 현상하고, 이어서 순수로 30초간 린스했다. 그 후, 이것을 스핀 건조하여 포지티브형의 패턴을 얻었다.

[0902] <패턴 형상의 평가: EUV 노광, 알칼리 수용액 현상>

[0903] 라인폭이 평균 20nm인 라인 패턴의 단면 형상을 관찰하고, 측장 주사형 전자 현미경(SEM (주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II)을 이용하여, 레지스트 패턴의 바닥부에 있어서의 패턴 선폭 Lb와, 레지스트 패턴의 상부에서의 패턴 선폭 La를 측정하여, (La/Lb)≤1.03인 경우는 "우량"으로, 1.03<(La/Lb)≤1.06인 경우는 "양호"로, 1.06<(La/Lb)≤1.1인 경우는 "약간 양호"로 하고, 1.1<(La/Lb)인 경우는 "불량"으로 평가했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0904] [표 11]

표 5 (알칼리 현상)	레지스트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
			구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
비교예 2-1	Re-C1	Z-1	-	-	-	-	-	A-5	A	불량
실시예 2-1	Re-1	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-2	B	양호
실시예 2-2	Re-2	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-4	B	양호
실시예 2-3	Re-3	X-4	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-3	A	우량
실시예 2-4	Re-4	X-5	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-1	A	우량
실시예 2-5	Re-5	X-6	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-12	B	양호
실시예 2-6	Re-6	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-14	B	양호
실시예 2-7	Re-7	X-8	AA-1	BB-5	(I)-1	A-1	B-11	A-3	A	우량
실시예 2-8	Re-8	X-9	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-6	A	우량
실시예 2-9	Re-9	X-10	AA-1	BB-1	(I)-3	A-1	B-7	A-7	A	우량
실시예 2-10	Re-10	X-11	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-8	B	양호
실시예 2-11	Re-11	X-12	AA-1	-	(I)-3	A-1	-	A-16	B	약간 양호
실시예 2-12	Re-12	X-13	AA-2	-	(I)-3	A-2	-	A-10	A	양호
실시예 2-13	Re-13	X-14	AA-2	BB-2	-	A-2/A-3	B-1	A-13	A	양호
실시예 2-14	Re-14	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-9	A	우량
실시예 2-15	Re-15	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-11	A	우량
실시예 2-16	Re-16	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-15	A	우량
실시예 2-17	Re-17	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-2	B	양호
실시예 2-18	Re-18	X-12	AA-1	-	(I)-3	A-1	-	A-10	A	양호
실시예 2-19	Re-19	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-15	A	우량
실시예 2-20	Re-20	X-11	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-6	A	우량
실시예 2-21	Re-21	X-6	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-11	A	우량
실시예 2-22	Re-22	X-8	AA-1	BB-5	(I)-1	A-1	B-11	A-6	A	우량
실시예 2-23	Re-23	X-9	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-13	A	우량
실시예 2-24	Re-24	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-12	B	양호
실시예 2-25	Re-25	X-13	AA-2	-	(I)-3	A-2	-	A-8	B	약간 양호
실시예 2-26	Re-26	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-15	A	우량
실시예 2-27	Re-27	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-14	B	양호
실시예 2-28	Re-28	X-11	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-7	A	우량
실시예 2-29	Re-29	X-10	AA-1	BB-1	(I)-3	A-1	B-7	A-13	A	우량
실시예 2-30	Re-30	X-5	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-5	A	우량
실시예 2-31	Re-31	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-12	B	양호
실시예 2-32	Re-32	X-4	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-3	A	우량
실시예 2-33	Re-33	X-1 X-3	AA-1 AA-1	BB-2 BB-2	(I)-1 (I)-3	A-1 A-1	B-8 B-2	A-1	A	우량

[0905]

[0906] [표 12]

표 5 계속 (알칼리 현상)	레지스트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
			구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
실시예 2-34	Re-34	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-2/A-5	B/A	우량
실시예 2-35	Re-35	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-1/A-6	A/A	우량
실시예 2-36	Re-36	X-5	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-1/A-10	A/A	우량
실시예 2-37	Re-37	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-9	A	우량
실시예 2-38	Re-38	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-11	A	우량
실시예 2-39	Re-39	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-5/A-8	A/B	우량
실시예 2-40	Re-40	X-22	AA-2	BB-4	(I)-2	A-2/A-3	B-4	A-41	A	우량
실시예 2-41	Re-41	X-27	AA-2	BB-5	(I)-3	A-2	B-5	A-46	A	우량
실시예 2-42	Re-42	X-29	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-2	A1/A-3	B-1	A-40	A	우량
실시예 2-43	Re-43	X-23	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-34	A	우량
실시예 2-44	Re-44	X-28	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-36	A	우량
실시예 2-45	Re-45	X-15	AA-1	BB-3	(I)-1	A-1	B-9	A-43	A	우량
실시예 2-46	Re-46	X-26	AA-2	BB-3	(I)-3	A-2	B-3	A-33	A	우량
실시예 2-47	Re-47	X-24	AA-2	-	(I)-2	A-2/A-3	-	A-31	A	양호
실시예 2-48	Re-48	X-21	AA-2	BB-5	(I)-1	A-2	B-11	A-44	A	우량
실시예 2-49	Re-49	X-25	AA-2	BB-2	(I)-3	A-2	B-1	A-37	B	양호
실시예 2-50	Re-50	X-17	AA-1	BB-5	(I)-3	A-1	B-6	A-39	A	우량
실시예 2-51	Re-51	X-16	AA-1	BB-4	(I)-3	A-1	B-4	A-30	A	우량
실시예 2-52	Re-52	X-18	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-42	A	우량
실시예 2-53	Re-53	X-20	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-38	A	우량
실시예 2-54	Re-54	X-30	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-3	A-1/A-2	B-2	A-35	A	우량
실시예 2-55	Re-55	X-19	AA-2	BB-3	(I)-1	A-2	B-9	A-45	A	우량
실시예 2-56	Re-56	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-32	B	양호
실시예 2-57	Re-57	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-1/A-39	A/A	우량
실시예 2-58	Re-58	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-5	A	우량
실시예 2-59	Re-59	X-9	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-13/A-33	A/A	우량
실시예 2-60	Re-100	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-47	A	우량
실시예 2-61	Re-101	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-48	A	우량
실시예 2-62	Re-102	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-49	A	우량
실시예 2-63	Re-103	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-50	A	우량
실시예 2-64	Re-104	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-51	A	우량
실시예 2-65	Re-105	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-52	A	우량
실시예 2-66	Re-106	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-53	A	우량
실시예 2-67	Re-107	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-53	A	우량
실시예 2-68	Re-108	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-54	A	우량
실시예 2-69	Re-109	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-55	A	우량
실시예 2-70	Re-110	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-56	A	우량

[0907]

[0908] [표 13]

표 5 계속 (알칼리 현상)	레지스트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
			구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
실시예 2-71	Re-111	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-9	A	우량
실시예 2-72	Re-112	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-9	A	우량
실시예 2-73	Re-113	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-9	A	우량
실시예 2-74	Re-114	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-16	B	양호
실시예 2-75	Re-115	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-16	B	양호
실시예 2-76	Re-116	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-16	B	양호
실시예 2-77	Re-117	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-50	A	우량
실시예 2-78	Re-118	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-50	A	우량
실시예 2-79	Re-119	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-50	A	우량
실시예 2-80	Re-120	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-13	A	우량
실시예 2-81	Re-121	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-13	A	우량
실시예 2-82	Re-122	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-13	A	우량
실시예 2-83	Re-123	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-13	A	우량
실시예 2-84	Re-124	X-35	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-13	A	우량
실시예 2-85	Re-125	X-36	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-13	A	우량
실시예 2-86	Re-126	X-37	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-13	A	우량
실시예 2-87	Re-127	X-38	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-13	A	우량
실시예 2-88	Re-128	X-39	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-13	A	우량
실시예 2-89	Re-129	X-40	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-13	A	우량
실시예 2-90	Re-130	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-30	A	우량
실시예 2-91	Re-131	X-35	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-13	A	우량
실시예 2-92	Re-132	X-38	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-30	A	우량
실시예 2-93	Re-133	X-39	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-30	A	우량
실시예 2-94	Re-134	X-33	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-41	A	우량
실시예 2-95	Re-135	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-41	A	우량
실시예 2-96	Re-136	X-36	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-41	A	우량
실시예 2-97	Re-137	X-40	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-41	A	우량
실시예 2-98	Re-138	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-35	A	우량
실시예 2-99	Re-139	X-38	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-35	A	우량
비교예 2-2	Re-C2	Z-1	-	-	-	-	-	-	-	불량

[0909]

[0910] [화학식 88]

표 5 계속 (알칼리 현상)	레지스트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
			구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
실시예 2-100	Re-156	X-49	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-13	A	우량
실시예 2-101	Re-157	X-49	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-13	A	우량
실시예 2-102	Re-158	X-6	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-52	A	우량
실시예 2-103	Re-159	X-50	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-13	A	우량
실시예 2-104	Re-160	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-13	A	우량
실시예 2-105	Re-161	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-13	A	우량
실시예 2-106	Re-162	X-50	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-50	A	우량
실시예 2-107	Re-163	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-55	A	우량
실시예 2-108	Re-164	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-56	A	우량
실시예 2-109	Re-165	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-47	A	우량
실시예 2-110	Re-166	X-54	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-36	A	우량
실시예 2-111	Re-167	X-50	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-51	A	우량
실시예 2-112	Re-168	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-11	A	우량
실시예 2-113	Re-169	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-11	A	우량
실시예 2-114	Re-170	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-47	A	우량
실시예 2-115	Re-171	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-52	A	우량
실시예 2-116	Re-172	X-15	AA-1	BB-3	(I)-1	A-1	B-9	A-42	A	우량
실시예 2-117	Re-173	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-51	A	우량
실시예 2-118	Re-174	X-17	AA-1	BB-5	(I)-3	A-1	B-6	A-41	A	우량
실시예 2-119	Re-175	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-41	A	우량
실시예 2-120	Re-176	X-16	AA-1	BB-4	(I)-3	A-1	B-4	A-51	A	우량
실시예 2-121	Re-177	X-16	AA-1	BB-4	(I)-3	A-1	B-4	A-1	A	우량
실시예 2-122	Re-178	X-16	AA-1	BB-4	(I)-3	A-1	B-4	A-30	A	우량
실시예 2-123	Re-179	X-24	AA-2	-	(I)-2	A-2/A-3	-	A-13	A	양호
실시예 2-124	Re-180	X-24	AA-2	-	(I)-2	A-2/A-3	-	A-49	A	양호
실시예 2-125	Re-181	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-49	A	우량
실시예 2-126	Re-182	X-15	AA-1	BB-3	(I)-1	A-1	B-9	A-1	A	우량
실시예 2-127	Re-183	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-56	A	우량
실시예 2-128	Re-184	X-17	AA-1	BB-5	(I)-3	A-1	B-6	A-30	A	우량
실시예 2-129	Re-185	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-30	A	우량
실시예 2-130	Re-186	X-15	AA-1	BB-3	(I)-1	A-1	B-9	A-30	A	우량
실시예 2-131	Re-187	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-47	A	우량
실시예 2-132	Re-188	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-60	B	양호
실시예 2-133	Re-189	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-50	A	우량
실시예 2-134	Re-190	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-50	A	우량
실시예 2-135	Re-191	X-54	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-60	B	양호
실시예 2-136	Re-192	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-20	B	양호
실시예 2-137	Re-193	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-6	A	우량
실시예 2-138	Re-194	X-36	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-11	A	우량
실시예 2-139	Re-195	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-6	A	우량
비교예 2-3	Re-C4	Z-1	-	-	-	-	-	-	-	불량

[0911]

[0912] 표 5의 결과로부터, 조성물이 하기 조건 (X1) 및 (X2) 중 어느 하나를 충족시키는 경우(바람직하게는 모두 충족시키는 경우), 형성되는 패턴의 형상이 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0913] (X1) 산분해성 수지가 산기를 갖는 반복 단위를 더 포함한다.

[0914] (X2) 화합물 (I)이 식 (I)-1~(I)-3 중 어느 하나로 나타나는 화합물이며, 식 (I)-1 중, B_{11}^-이 상술한 식 (B-8)~(B-11) 중 어느 하나의 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{13}^-이 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, 식 (I)-2 중, B_{12}^-가 상술한 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{13}^-이 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, A_{14}^-가, 상술한 식 (A-3)으로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, 식 (I)-3 중, B_{13}^-이 상술한 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, A_{15}^- 및 A_{16}^-이, 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다.

[0915] [감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 조제 및 패턴 형성: ArF 액침 노광]

[0916] 〔감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 조제 (2)〕

[0917] 표 6에 나타낸 각 성분을 고형분 농도가 4질량%가 되도록 혼합했다. 이어서, 얻어진 혼합액을, 처음에 구멍 직경 50nm의 폴리에틸렌제 필터, 다음에 구멍 직경 10nm의 나일론제 필터, 마지막에 구멍 직경 5nm의 폴리에틸렌제 필터의 차례로 여과함으로써, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물(이하, 수지 조성물이라고도 한다)을 조제했다. 또한, 수지 조성물에 있어서, 고형분이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다. 얻어진 수지 조성물을, 실시예 및 비교예에서 사용했다.

[0918] [표 14]

표 5 계속 (알칼리 현상)	레지스트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
			구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
실시예 2-100	Re-156	X-49	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-13	A	우량
실시예 2-101	Re-157	X-49	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-13	A	우량
실시예 2-102	Re-158	X-6	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-52	A	우량
실시예 2-103	Re-159	X-50	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-13	A	우량
실시예 2-104	Re-160	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-13	A	우량
실시예 2-105	Re-161	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-13	A	우량
실시예 2-106	Re-162	X-50	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-50	A	우량
실시예 2-107	Re-163	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-55	A	우량
실시예 2-108	Re-164	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-56	A	우량
실시예 2-109	Re-165	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-47	A	우량
실시예 2-110	Re-166	X-54	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-36	A	우량
실시예 2-111	Re-167	X-50	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-51	A	우량
실시예 2-112	Re-168	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-11	A	우량
실시예 2-113	Re-169	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-11	A	우량
실시예 2-114	Re-170	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-47	A	우량
실시예 2-115	Re-171	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-52	A	우량
실시예 2-116	Re-172	X-15	AA-1	BB-3	(I)-1	A-1	B-9	A-42	A	우량
실시예 2-117	Re-173	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-51	A	우량
실시예 2-118	Re-174	X-17	AA-1	BB-5	(I)-3	A-1	B-6	A-41	A	우량
실시예 2-119	Re-175	X-34	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-41	A	우량
실시예 2-120	Re-176	X-16	AA-1	BB-4	(I)-3	A-1	B-4	A-51	A	우량
실시예 2-121	Re-177	X-16	AA-1	BB-4	(I)-3	A-1	B-4	A-1	A	우량
실시예 2-122	Re-178	X-16	AA-1	BB-4	(I)-3	A-1	B-4	A-30	A	우량
실시예 2-123	Re-179	X-24	AA-2	-	(I)-2	A-2/A-3	-	A-13	A	양호
실시예 2-124	Re-180	X-24	AA-2	-	(I)-2	A-2/A-3	-	A-49	A	양호
실시예 2-125	Re-181	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-49	A	우량
실시예 2-126	Re-182	X-15	AA-1	BB-3	(I)-1	A-1	B-9	A-1	A	우량
실시예 2-127	Re-183	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-56	A	우량
실시예 2-128	Re-184	X-17	AA-1	BB-5	(I)-3	A-1	B-6	A-30	A	우량
실시예 2-129	Re-185	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-30	A	우량
실시예 2-130	Re-186	X-15	AA-1	BB-3	(I)-1	A-1	B-9	A-30	A	우량
실시예 2-131	Re-187	X-32	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-47	A	우량
실시예 2-132	Re-188	X-51	AA-2	BB-1	(I)-2	A-2/A-3	B-7	A-60	B	양호
실시예 2-133	Re-189	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-50	A	우량
실시예 2-134	Re-190	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-50	A	우량
실시예 2-135	Re-191	X-54	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-60	B	양호
실시예 2-136	Re-192	X-31	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-20	B	양호
실시예 2-137	Re-193	X-53	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-1	A-1/A-2	B-8	A-6	A	우량
실시예 2-138	Re-194	X-36	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-11	A	우량
실시예 2-139	Re-195	X-52	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-6	A	우량
비교예 2-3	Re-C4	Z-1	-	-	-	-	-	-	-	불량

[0919]

[0920] [표 15]

(표 6 계속)

레지스트 조성물	화합물 (I)		수지 A		광산발생제 B		산확산 제어제 C		소수성 수지 D		계면활성제 E		용제 F	
	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	혼합비 (질량비)
Re-140	X-41	20.0	A-57	77.2	-	-	-	-	D-5	2.8	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-141	X-41	15.0	A-60	83.5	-	-	-	-	D-4	1.5	-	-	F-1/F-9	85/15
Re-142	X-42	20.0	A-21	78.5	-	-	-	-	D-6	1.5	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-143	X-42	15.0	A-61	82.8	-	-	-	-	D-6	2.2	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-144	X-43	22.0	A-57	76.5	-	-	-	-	D-5	1.5	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-145	X-43	22.0	A-59	76.5	-	-	-	-	D-2	1.5	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-146	X-44	18.0	A-8	81.1	-	-	-	-	D-6	0.9	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-147	X-44	20.0	A-16	77.8	-	-	-	-	D-6	2.2	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-148	X-45	19.0	A-2	79.5	-	-	-	-	D-5	1.5	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-149	X-45	28.0	A-29	68.2	-	-	-	-	D-2	3.8	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-150	X-46	20.0	A-58	78.5	-	-	-	-	D-5	1.5	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-151	X-46	17.0	A-60	82.1	-	-	-	-	D-4	0.9	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-152	X-47	22.0	A-58	77.1	-	-	-	-	D-6	0.9	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-153	X-47	20.0	A-61	77.8	-	-	-	-	D-6	2.2	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-154	X-48	20.0	A-57	78.5	-	-	-	-	D-5	1.5	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-155	X-48	20.0	A-60	78.5	-	-	-	-	D-2	1.5	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-C3	Z-1	9.0	A-29	88.2	-	-	-	-	D-5	2.8	-	-	F-1/F-7	80/20

[0921]

[0922] 〔톱 코트 조성물의 조제〕

[0923] 이하에, 표 7에 나타내는 톱 코트 조성물에 포함되는 각종 성분을 나타낸다.

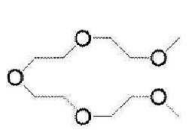
[0924] <수지>

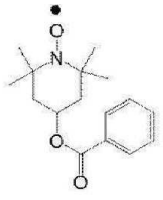
[0925] 표 7에 나타나는 수지로서는, 표 2에 나타낸 수지 PT-1~PT-3을 이용했다.

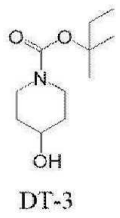
[0926] <첨가제>

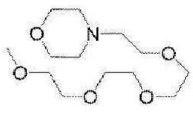
[0927] 표 7에 나타나는 첨가제의 구조를 이하에 나타낸다.

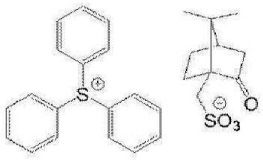
[0928] [화학식 89]


DT-1


DT-2


DT-3


DT-4


DT-5

[0929]

[0930] <계면활성제>

[0931] 표 7에 나타나는 계면활성제를 이하에 나타낸다.

[0932] E-3: PF656(OMNOVA사제, 불소계 계면활성제)

[0933] <용제>

[0934] 표 7에 나타나는 용제를 이하에 나타낸다.

[0935] FT-1: 4-메틸-2-펜탄올(MIBC)

[0936] FT-2: n-데케인

[0937] FT-3: 다이아이소아밀에터

[0938] <톱 코트 조성물의 조제>

[0939] 표 7에 나타낸 각 성분을 고형분 농도가 3질량%가 되도록 혼합하고, 이어서, 얻어진 혼합액을, 처음에 구멍 직경 50nm의 폴리에틸렌제 필터, 다음에 구멍 직경 10nm의 나일론제 필터, 마지막에 구멍 직경 5nm의 폴리에틸렌제 필터의 순번으로 여과함으로써, 톱 코트 조성물을 조제했다. 또한, 여기에서 말하는 고형분이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다. 얻어진 톱 코트 조성물을, 실시예에서 사용했다.

[0940] [표 16]

표 7	고형분						용제	
	수지		첨가제		계면활성제			
	종류	질량(g)	종류	질량(g)	종류	질량(g)	종류	혼합비 (질량비)
TC-1	PT-1	10.0	DT-1/DT-2	1.3/0.06	-	-	FT-1/FT-2	70/30
TC-2	PT-2	10.0	DT-3/DT-4	0.04/0.06	E-3	0.005	FT-1/FT-3	75/25
TC-3	PT-3	10.0	DT-5	0.05	-	-	FT-1/FT-3	10/90

[0941]

[0942] 〔패턴 형성 (3): ArF 액침 노광, 유기 용제 현상〕

[0943] 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사 방지막 형성용 조성물 ARC29SR(Brewer Science사제)을 도포하고, 205℃에서 60초간 베이크하여, 막두께 98nm의 반사 방지막을 형성했다. 그 위에, 표 8에 나타내는 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초간 베이크하여, 막두께 90nm의 레지스트막(감활성광선성 또는 감방사선성막)을 형성했다. 실시예 3-38~3-40에 대해서는, 레지스트막의 상층에 톱 코트막을 형성했다(사용한 톱 코트 조성물의 종류에 대해서는, 표 8에 나타낸다). 톱 코트막의 막두께는, 어느 것에 있어서도 100nm로 했다.

[0944] 레지스트막에 대하여, ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너(ASML사제; XT1700i, NA1.20, Dipole, 아우터 시그마 0.950, 이너 시그마 0.850, Y편향)를 이용하여, 선폭 45nm의 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴의 6% 하프톤 마스크를 통과시켜 노광했다. 액침액은, 초순수를 사용했다.

[0945] 노광 후의 레지스트막을 90℃에서 60초간 베이크한 후, 아세트산 n-뷰틸로 30초간 현상하고, 이어서 4-메틸-2-펜탄올로 30초간 린스했다. 그 후, 이것을 스핀 건조하여 네거티브형의 패턴을 얻었다.

[0946] <패턴 형상의 평가: ArF 액침 노광, 유기 용제 현상>

[0947] 라인폭이 평균 45nm인 라인 패턴의 단면 형상을 관찰하고, 측장 주사형 전자 현미경(SEM (주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II)을 이용하여, 레지스트 패턴의 바닥부에 있어서의 패턴 선폭 Lb와, 레지스트 패턴의 상부에서의 패턴 선폭 La를 측정하여, (Lb/La)≤1.03인 경우는 "우량"으로, 1.03<(Lb/La)≤1.06인 경우는 "양호"로, 1.06<(Lb/La)≤1.1인 경우는 "약간 양호"로 하고, 1.1<(Lb/La)인 경우는 "불량"으로 평가했다. 결과를 표 8에 나타낸다.

[0948] 이하의 표 8 및 표 9 중, "화합물 (I)의 특징"란의 "구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류"는, 화합물 (I) 중의 구조 부위 X 중의 A_1^-로 나타나는 음이온 부위가, 상술한 식 (AA-1)~(AA-3) 중 어느 음이온 관능기에 해당하는지를 나타낸다. 또한, "-"은, 어느 것에도 해당하지 않는 경우를 나타낸다.

[0949] 또, "화합물 (I)의 특징"란의 "구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류"는, 화합물 (I) 중의 구조 부위 Y 중의 B_1^-로 나타나는 음이온 부위가, 상술한 식 (BB-1)~(BB-5) 중 어느 음이온 관능기에 해당하는지를 나타낸다. 또한, "-"은, 어느 것에도 해당하지 않는 경우를 나타낸다.

[0950] 또, "화합물 (I)의 특징"란의 "분자 구조"는, 화합물 (I)이 상술한 식 (I)-1~(I)-3 중 어느 구조에 해당하는지를 나타낸다. "-"은, 식 (I)-1~(I)-3의 어느 구조에도 해당하지 않는 경우를 나타낸다.

[0951] 또, "화합물 (I)의 특징"란의 "음이온성 관능기의 종류 (1)"는, 화합물 (I)이 상술한 식 (I)-1~(I)-3의 구조에 해당하는 경우, A_{11}~A_{16}이 상술한 식 (A-1)~(A-4) 중 어느 1가 또는 2가의 음이온성 관능기에 해당하는지를 나타낸다.

[0952] 또, "화합물 (I)의 특징"란의 "음이온성 관능기의 종류 (2)"는, 화합물 (I)이 상술한 식 (I)-1~(I)-3의 구조에 해당하는 경우, B_{11}~B_{13}이 상술한 식 (B-1)~(B-11) 중 어느 1가 또는 2가의 음이온성 관능기에 해당하는지를 나타낸다. "-"은, 식 (B-1)~(B-11)의 어느 1가 또는 2가의 음이온성 관능기에도 해당하지 않는 것을 의도한다.

[0953] 또, "수지 A의 특징"란의 "산기를 갖는 반복 단위의 유무"에 있어서, "A"는, 수지 (A)가 산기를 갖는 반복 단위를 포함하는 경우를 나타내고, "B"는, 수지 (A)가 산기를 갖는 반복 단위를 포함하지 않는 경우를 나타낸다.

[0954] [표 17]

표 8 (유기 용제 현상)	레지스트 조성물의 종류	톱 코트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
				구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	본자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
실시예 3-1	Re-60	-	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-20	B	양호
실시예 3-2	Re-61	-	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-16	B	양호
실시예 3-3	Re-62	-	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-22	B	양호
실시예 3-4	Re-63	-	X-4	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-17	B	양호
실시예 3-5	Re-64	-	X-5	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-29	B	양호
실시예 3-6	Re-65	-	X-6	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-28	A	우량
실시예 3-7	Re-66	-	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-23	B	양호
실시예 3-8	Re-67	-	X-8	AA-1	BB-5	(I)-1	A-1	B-11	A-18	B	양호
실시예 3-9	Re-68	-	X-9	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-27	A	우량
실시예 3-10	Re-69	-	X-10	AA-1	BB-1	(I)-3	A-1	B-7	A-21	B	양호
실시예 3-11	Re-70	-	X-11	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-25	A	우량
실시예 3-12	Re-71	-	X-12	AA-1	-	(I)-3	A-1	-	A-19	B	약간 양호
실시예 3-13	Re-72	-	X-13	AA-2	-	(I)-3	A-2	-	A-26	B	약간 양호
실시예 3-14	Re-73	-	X-14	AA-2	BB-2	-	A-2/A-3	B-1	A-24	B	약간 양호
실시예 3-15	Re-74	-	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-12	B	양호
실시예 3-16	Re-75	-	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-22	B	양호
실시예 3-17	Re-76	-	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-18	B	양호
실시예 3-18	Re-77	-	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-17	B	양호
실시예 3-19	Re-78	-	X-11	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-26	B	양호
실시예 3-20	Re-79	-	X-9	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-28	A	우량
실시예 3-21	Re-80	-	X-8	AA-1	BB-5	(I)-1	A-1	B-11	A-21	B	양호
실시예 3-22	Re-81	-	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-29	B	양호
실시예 3-23	Re-82	-	X-10	AA-1	BB-1	(I)-3	A-1	B-7	A-20	B	양호
실시예 3-24	Re-83	-	X-12	AA-1	-	(I)-3	A-1	-	A-16	B	약간 양호
실시예 3-25	Re-84	-	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-24	B	양호
실시예 3-26	Re-85	-	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-25	A	우량
실시예 3-27	Re-86	-	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-17	B	양호
실시예 3-28	Re-87	-	X-6	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-22	B	양호
실시예 3-29	Re-88	-	X-4	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-23	B	양호
실시예 3-30	Re-89	-	X-14	AA-2	BB-2	-	A-2/A-3	B-1	A-16	B	약간 양호
실시예 3-31	Re-90	-	X-13	AA-2	-	(I)-3	A-2	-	A-18	B	약간 양호
실시예 3-32	Re-91	-	X-5	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-19	B	양호
실시예 3-33	Re-92	-	X-4 X-5	AA-1 AA-2	BB-3 BB-3	(I)-3 (I)-2	A-1 A-2/A-3	B-3 B-3	A-17	B	양호
실시예 3-34	Re-93	-	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-24/A-29	B/B	양호
실시예 3-35	Re-94	-	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-16/A-17	B/B	양호
실시예 3-36	Re-95	-	X-4	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-23	B	양호
실시예 3-37	Re-96	-	X-10	AA-1	BB-1	(I)-3	A-1	B-7	A-20	B	양호
실시예 3-38	Re-97	TC-1	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-20	B	양호
실시예 3-39	Re-98	TC-2	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-16	B	양호
실시예 3-40	Re-99	TC-3	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-22	B	양호

[0955]

[0956] [표 18]

표 8 계속 (유기 용제 현상)	레지스트 조성물의 종류	톱 코트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
				구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
실시예 3-41	Re-140	-	X-41	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-57	B	양호
실시예 3-42	Re-141	TC-1	X-41	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-60	B	양호
실시예 3-43	Re-142	-	X-42	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-21	B	양호
실시예 3-44	Re-143	-	X-42	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-61	B	양호
실시예 3-45	Re-144	-	X-43	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-57	B	양호
실시예 3-46	Re-145	-	X-43	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-59	B	양호
실시예 3-47	Re-146	TC-1	X-44	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-8	B	양호
실시예 3-48	Re-147	-	X-44	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-16	B	양호
실시예 3-49	Re-148	-	X-45	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-2	B	양호
실시예 3-50	Re-149	-	X-45	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-29	B	양호
실시예 3-51	Re-150	-	X-46	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-58	B	양호
실시예 3-52	Re-151	TC-2	X-46	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-60	B	양호
실시예 3-53	Re-152	-	X-47	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-58	B	양호
실시예 3-54	Re-153	-	X-47	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-61	B	양호
실시예 3-55	Re-154	TC-1	X-48	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-2	A-1/A-3	B-1	A-57	B	양호
실시예 3-56	Re-155	-	X-48	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-2	A-1/A-3	B-1	A-60	B	양호
비교예 3-1	Re-C3	-	Z-1	-	-	-	-	-	A-29	B	불량

[0957]

[0958] 표 8의 결과로부터, 조성물이 하기 조건 (X1) 및 (X2) 중 어느 하나를 충족시키는 경우(바람직하게는 모두 충족시키는 경우), 형성되는 패턴의 형상이 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0959] (X1) 산분해성 수지가 산기를 갖는 반복 단위를 더 포함한다.

[0960] (X2) 화합물 (I)이 식 (I)-1~(I)-3 중 어느 하나로 나타나는 화합물이며, 식 (I)-1 중, B_{11}^-이 상술한 식 (B-8)~(B-11) 중 어느 하나의 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{13}^-이 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, 식 (I)-2 중, B_{12}^-가 상술한 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{13}^-이 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, A_{14}^-가, 상술한 식 (A-3)으로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, 식 (I)-3 중, B_{13}^-이 상술한 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, A_{15}^- 및 A_{16}^-이, 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다.

[0961] 〔패턴 형성 (4): ArF 액침 노광, 알칼리 수용액 현상〕

[0962] 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사 방지막 형성용 조성물 ARC29SR(Brewer Science사제)을 도포하고, 205℃에서 60초간 베이크하여, 막두께 98nm의 반사 방지막을 형성했다. 그 위에, 표 9에 나타내는 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초간 베이크하여, 막두께 90nm의 레지스트막을 형성했다. 실시예 4-38~4-40에 대해서는, 레지스트막의 상층에 톱 코트막을 형성했다(사용한 톱 코트 조성물의 종류에 대해서는, 표 9에 나타낸다). 톱 코트막의 막두께는, 어느 것에 있어서도 100nm로 했다.

[0963] 레지스트막에 대하여, ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너(ASML사제; XT1700i, NA1.20, Dipole, 아우터 시그마 0.950, 이너 시그마 0.890, Y편향)를 이용하여, 선폭 45nm의 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴의 6% 하프톤 마스크를 통과시켜 노광했다. 액침액은, 초순수를 사용했다.

[0964] 노광 후의 레지스트막을 90℃에서 60초간 베이크한 후, 테트라메틸암모늄하이드로옥사이드 수용액(2.38질량%)으로 30초간 현상하고, 이어서 순수로 30초간 린스했다. 그 후, 이것을 스핀 건조하여 포지티브형의 패턴을 얻었다.

[0965] <패턴 형상의 평가: ArF 액침 노광, 알칼리 수용액 현상>

[0966] 라인폭이 평균 45nm인 라인 패턴의 단면 형상을 관찰하고, 측장 주사형 전자 현미경(SEM (주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II)을 이용하여, 레지스트 패턴의 바닥부에 있어서의 패턴 선폭 Lb와, 레지스트 패턴의 상부에서의 패턴 선폭 La를 측정하여, (La/Lb)≤1.03인 경우는 "우량"으로, 1.03<(La/Lb)≤1.06인 경우는 "양호"로, 1.06<(La/Lb)≤1.1인 경우는 "약간 양호"로 하고, 1.1<(La/Lb)인 경우는 "불량"으로 평가했다. 결과를 표 9에

나타낸다.

[0967] [표 19]

표 9 (알칼리 현상)	레지스트 조성물의 종류	톱 코트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
				구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
실시예 4-1	Re-60	-	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-20	B	양호
실시예 4-2	Re-61	-	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-16	B	양호
실시예 4-3	Re-62	-	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-22	B	양호
실시예 4-4	Re-63	-	X-4	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-17	B	양호
실시예 4-5	Re-64	-	X-5	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	B-3	A-29	B	양호
실시예 4-6	Re-65	-	X-6	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-28	A	우량
실시예 4-7	Re-66	-	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-23	B	양호
실시예 4-8	Re-67	-	X-8	AA-1	BB-5	(I)-1	A-1	B-11	A-18	B	양호
실시예 4-9	Re-68	-	X-9	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-27	A	우량
실시예 4-10	Re-69	-	X-10	AA-1	BB-1	(I)-3	A-1	B-7	A-21	B	양호
실시예 4-11	Re-70	-	X-11	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-25	A	우량
실시예 4-12	Re-71	-	X-12	AA-1	-	(I)-3	A-1	-	A-19	B	약간 양호
실시예 4-13	Re-72	-	X-13	AA-2	-	(I)-3	A-2	-	A-26	B	약간 양호
실시예 4-14	Re-73	-	X-14	AA-2	BB-2	-	A-2/A-3	B-1	A-24	B	약간 양호
실시예 4-15	Re-74	-	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-12	B	양호
실시예 4-16	Re-75	-	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-22	B	양호
실시예 4-17	Re-76	-	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-18	B	양호
실시예 4-18	Re-77	-	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-17	B	양호
실시예 4-19	Re-78	-	X-11	AA-2	BB-1	(I)-3	A-2	B-7	A-26	B	양호
실시예 4-20	Re-79	-	X-9	AA-2	BB-5	(I)-2	A-2/A-3	B-5	A-28	A	우량
실시예 4-21	Re-80	-	X-8	AA-1	BB-5	(I)-1	A-1	B-11	A-21	B	양호
실시예 4-22	Re-81	-	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-29	B	양호
실시예 4-23	Re-82	-	X-10	AA-1	BB-1	(I)-3	A-1	B-7	A-20	B	양호
실시예 4-24	Re-83	-	X-12	AA-1	-	(I)-3	A-1	-	A-16	B	약간 양호
실시예 4-25	Re-84	-	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-24	B	양호
실시예 4-26	Re-85	-	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-25	A	우량
실시예 4-27	Re-86	-	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-17	B	양호
실시예 4-28	Re-87	-	X-6	AA-1	BB-4	(I)-1	A-1	B-10	A-22	B	양호
실시예 4-29	Re-88	-	X-4	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-23	B	양호
실시예 4-30	Re-89	-	X-14	AA-2	BB-2	-	A-2/A-3	B-1	A-16	B	약간 양호
실시예 4-31	Re-90	-	X-13	AA-2	-	(I)-3	A-2	-	A-18	B	약간 양호
실시예 4-32	Re-91	-	X-5	AA-2	BB-3	(I)-2	A-2/A-3	8-3	A-19	B	양호
실시예 4-33	Re-92	-	X-4 X-5	AA-1 AA-2	BB-3 BB-3	(I)-3 (I)-2	A-1 A-2/A-3	B-3 B-3	A-17	B	양호
실시예 4-34	Re-93	-	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-24/A-29	B/B	양호
실시예 4-35	Re-94	-	X-7	AA-2	BB-4	(I)-3	A-2	B-4	A-16/A-17	B/B	양호
실시예 4-36	Re-95	-	X-4	AA-1	BB-3	(I)-3	A-1	B-3	A-23	B	양호
실시예 4-37	Re-96	-	X-10	AA-1	BB-1	(I)-3	A-1	B-7	A-20	B	양호
실시예 4-38	Re-97	TC-1	X-1	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-20	B	양호
실시예 4-39	Re-98	TC-2	X-2	AA-2	BB-2	(I)-2	A-2/A-3	B-1	A-16	B	양호
실시예 4-40	Re-99	TC-3	X-3	AA-1	BB-2	(I)-3	A-1	B-2	A-22	B	양호

[0968]

[0969] [표 20]

표 9 계속 (알칼리 현상)	레지스트 조성물의 종류	톱 코트 조성물의 종류	화합물 (I) 또는 비교 화합물의 종류	화합부 (I)의 특징					수지 A의 특징		평가 결과 (패턴 형상)
				구조 부위 X 중의 음이온 부위의 종류	구조 부위 Y 중의 음이온 부위의 종류	분자 구조	음이온성 관능기의 종류 (1)	음이온성 관능기의 종류 (2)	종류	산기를 갖는 반복 단위의 유무	
실시예 4-41	Re-140	-	X-41	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-57	B	양호
실시예 4-42	Re-141	TC-1	X-41	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-60	B	양호
실시예 4-43	Re-142	-	X-42	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-21	B	양호
실시예 4-44	Re-143	-	X-42	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-61	B	양호
실시예 4-45	Re-144	-	X-43	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-57	B	양호
실시예 4-46	Re-145	-	X-43	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-59	B	양호
실시예 4-47	Re-146	TC-1	X-44	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-8	B	양호
실시예 4-48	Re-147	-	X-44	AA-2	BB-2	(I)-1	A-2	B-8	A-16	B	양호
실시예 4-49	Re-148	-	X-45	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-2	B	양호
실시예 4-50	Re-149	-	X-45	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-29	B	양호
실시예 4-51	Re-150	-	X-46	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-58	B	양호
실시예 4-52	Re-151	TC-2	X-46	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-60	B	양호
실시예 4-53	Re-152	-	X-47	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-58	B	양호
실시예 4-54	Re-153	-	X-47	AA-1	BB-2	(I)-1	A-1	B-8	A-61	B	양호
실시예 4-55	Re-154	TC-1	X-48	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-2	A-1/A-3	B-1	A-57	B	양호
실시예 4-56	Re-155	-	X-48	AA-1/AA-2	BB-2	(I)-2	A-1/A-3	B-1	A-60	B	양호
비교예 4-1	Re-C3	-	Z-1	-	-	-	-	-	A-29	B	불량

[0970]

[0971] 표 9의 결과로부터, 조성물이 하기 조건 (X1) 및 (X2) 중 어느 하나를 충족시키는 경우(바람직하게는 모두 충족시키는 경우), 형성되는 패턴의 형상이 보다 우수한 것이 확인되었다.

[0972] (X1) 산분해성 수지가 산기를 갖는 반복 단위를 더 포함한다.

[0973] (X2) 화합물 (I)이 식 (I)-1~(I)-3 중 어느 하나로 나타나는 화합물이며, 식 (I)-1 중, B_{11}^-이 상술한 식 (B-8)~(B-11) 중 어느 하나의 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{13}^-이 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, 식 (I)-2 중, B_{12}^-가 상술한 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내고, A_{13}^-이 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, A_{14}^-가, 상술한 식 (A-3)으로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 나타내고, 식 (I)-3 중, B_{13}^-이 상술한 식 (B-1)~(B-7) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타내며, A_{15}^- 및 A_{16}^-이, 상술한 식 (A-1), (A-2), 및 (A-4) 중 어느 하나의 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다.