



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월24일  
(11) 등록번호 10-2746100  
(24) 등록일자 2024년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/004 (2006.01) C07C 303/22 (2006.01)  
C07C 309/65 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)  
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
G03F 7/32 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 7/004 (2013.01)  
C07C 303/22 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-7041620  
(22) 출원일자(국제) 2021년04월21일  
심사청구일자 2022년11월28일  
(85) 번역문제출일자 2022년11월28일  
(65) 공개번호 10-2023-0003124  
(43) 공개일자 2023년01월05일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/016156  
(87) 국제공개번호 WO 2021/241086  
국제공개일자 2021년12월02일

(30) 우선권주장  
JP-P-2020-094485 2020년05월29일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌  
JP2001114822 A\*  
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자  
후지필름 가부시킴가이샤  
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자  
고토 아키요시  
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이  
타카다 아키라  
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이  
(뒷면에 계속)

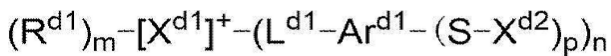
(74) 대리인  
하영옥

심사관 : 안선형

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

(57) 요약

본 발명은, LWR 성능이 우수한 패턴이 얻어지는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 레지스트막, 패턴 형성 방법, 전자 디바이스의 제조 방법, 화합물, 및 화합물의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위를 갖는 수지를 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이, 수지와는 별도로, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물을 더 포함하거나, 또는, 수지가, 반복 단위와는 별도로, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 갖는 반복 단위를 더 갖는다.



(1)

(52) CPC특허분류

*C07C 309/65* (2013.01)  
*C07C 381/12* (2013.01)  
*G03F 7/0045* (2013.01)  
*G03F 7/038* (2013.01)  
*G03F 7/039* (2013.01)  
*G03F 7/20* (2013.01)  
*G03F 7/32* (2013.01)  
*C07C 2603/74* (2017.05)

(72) 발명자

**우시야마 아이나**

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

**코지마 마사후미**

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

**시라카와 미치히로**

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000008811 A  
KR1020150127289 A  
KR1020190034612 A  
KR1020190015411 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

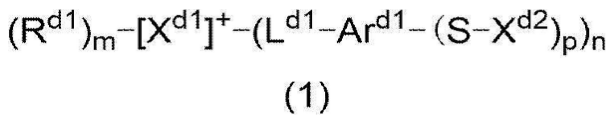
청구항 1

산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위를 갖는 수지를 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서,

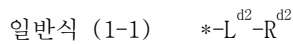
상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이, 상기 수지와는 별도로, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물을 더 포함하거나, 또는,

상기 수지가, 상기 반복 단위와는 별도로, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 갖는 반복 단위를 더 갖는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 1]



일반식 (1) 중,  $X^{d1}$ 은, 황 원자 또는 아이오딘 원자를 나타낸다.  $R^{d1}$ 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알켄일기, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타낸다. 또, m이 2를 나타내는 경우, 2개의  $R^{d1}$ 은 서로 결합하여, 환을 형성하고 있어도 된다.  $L^{d1}$ 은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.  $Ar^{d1}$ 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소환기를 나타낸다.  $X^{d2}$ 는, 일반식 (1-1)로 나타나는 기, 또는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다.



일반식 (1-1) 중,  $L^{d2}$ 는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.  $R^{d2}$ 는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 나타낸다. \*는, 결합 위치를 나타낸다.

$X^{d1}$ 이 황 원자를 나타내는 경우, n은 1~3의 정수를 나타내고, m은 0~2의 정수를 나타내며, m+n은 3이다.  $X^{d1}$ 이 아이오딘 원자를 나타내는 경우, n은 1 또는 2를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타내며, m+n은 2이다. p는 1~5의 정수를 나타낸다.

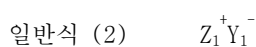
단, 상기 일반식 (1) 중, n이 2~3의 정수를 나타내거나, 또는 p가 2~5의 정수를 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

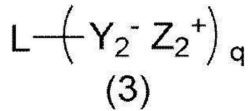
상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이, 상기 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물을 포함하고,

상기 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물이, 일반식 (2)로 나타나는 화합물, 및, 일반식 (3)으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.



일반식 (2) 중,  $Z_1^+$ 은, 상기 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 나타낸다.  $Y_1^-$ 은, 1가의 유기 음이온을 나타낸다.

[화학식 2]



일반식 (3) 중,  $Z_2^+$ 는 양이온을 나타내고,  $Z_2^+$  중 적어도 하나가 상기 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 나타낸다.  $Y_2^-$ 는, 음이온성 관능기를 나타낸다. L은, q개의 연결기를 나타낸다. q는 2 이상의 정수를 나타낸다.

**청구항 3**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

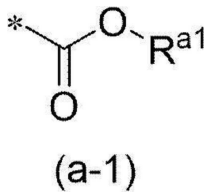
$X^{dl}$ 이 황 원자인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 4**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 일반식 (1) 중, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기가, 일반식 (a-1)로 나타나는 기인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 3]



일반식 (a-1) 중,  $R^{a1}$ 은, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다. \*는 결합 위치를 나타낸다.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

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

**청구항 7**

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

상기 레지스트막을 노광하는 공정과,

현상액을 이용하여, 상기 노광된 레지스트막을 현상하고, 패턴을 형성하는 공정을 갖는, 패턴 형성 방법.

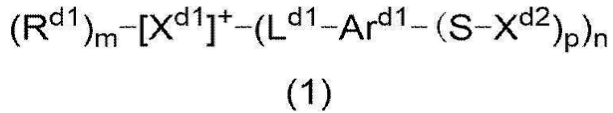
**청구항 8**

청구항 7에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

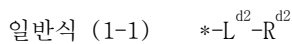
**청구항 9**

일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물.

[화학식 4]



일반식 (1) 중,  $X^{d1}$ 은, 황 원자 또는 아이오딘 원자를 나타낸다.  $R^{d1}$ 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알켄일기, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타낸다. 또,  $m$ 이 2를 나타내는 경우, 2개의  $R^{d1}$ 은 서로 결합하여, 환을 형성하고 있어도 된다.  $L^{d1}$ 은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.  $Ar^{d1}$ 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화 수소환기를 나타낸다.  $X^{d2}$ 는, 일반식 (1-1)로 나타나는 기, 또는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다.



일반식 (1-1) 중,  $L^{d2}$ 는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.  $R^{d2}$ 는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 나타낸다. \*는, 결합 위치를 나타낸다.

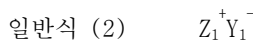
$X^{d1}$ 이 황 원자를 나타내는 경우,  $n$ 은 1~3의 정수를 나타내고,  $m$ 은 0~2의 정수를 나타내며,  $m+n$ 은 3이다.  $X^{d1}$ 이 아이오딘 원자를 나타내는 경우,  $n$ 은 1 또는 2를 나타내고,  $m$ 은 0 또는 1을 나타내며,  $m+n$ 은 2이다.  $p$ 는 1~5의 정수를 나타낸다.

단, 상기 일반식 (1) 중,  $n$ 이 2~3의 정수를 나타내거나, 또는  $p$ 가 2~5의 정수를 나타낸다.

**청구항 10**

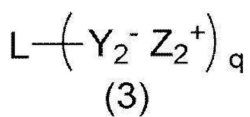
청구항 9에 있어서,

일반식 (2)로 나타나는 화합물, 또는, 일반식 (3)으로 나타나는 화합물인, 화합물.



일반식 (2) 중,  $Z_1^+$ 은, 상기 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 나타낸다.  $Y_1^-$ 은, 1가의 유기 음이온을 나타낸다.

[화학식 5]



일반식 (3) 중,  $Z_2^+$ 는 양이온을 나타내고,  $Z_2^+$  중 적어도 하나가 상기 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 나타낸다.  $Y_2^-$ 는, 음이온성 관능기를 나타낸다.  $L$ 은,  $q$ 가의 연결기를 나타낸다.  $q$ 는 2 이상의 정수를 나타낸다.

**청구항 11**

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

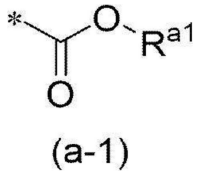
$X^{d1}$ 이 황 원자인, 화합물.

**청구항 12**

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

상기 일반식 (1) 중, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기가, 일반식 (a-1)로 나타나는 기인, 화합물.

[화학식 6]



일반식 (a-1) 중, R<sup>a1</sup>은, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다. \*는 결합 위치를 나타낸다.

**청구항 13**

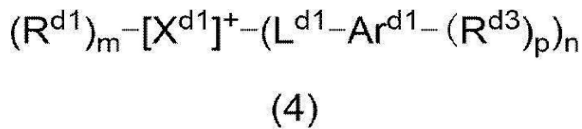
삭제

**청구항 14**

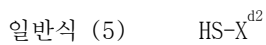
청구항 9 또는 청구항 10에 기재된 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물의 제조 방법으로서,

염기성 화합물의 존재하, 일반식 (4)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물과, 일반식 (5)로 나타나는 화합물을 반응시켜, 상기 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물을 제조하는, 화합물의 제조 방법.

[화학식 7]



일반식 (4) 중, X<sup>d1</sup>은, 황 원자 또는 아이오딘 원자를 나타낸다. R<sup>d1</sup>은, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알켄일기, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타낸다. 또, m이 2를 나타내는 경우, 2개의 R<sup>d1</sup>은 서로 결합하여, 환을 형성하고 있어도 된다. L<sup>d1</sup>은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. Ar<sup>d1</sup>은, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화 수소환기를 나타낸다. X<sup>d1</sup>이 황 원자를 나타내는 경우, n은 1~3의 정수를 나타내고, m은 0~2의 정수를 나타내며, m+n은 3이다. X<sup>d1</sup>이 아이오딘 원자를 나타내는 경우, n은 1 또는 2를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타내며, m+n은 2이다. p는 1~5의 정수를 나타낸다. R<sup>d3</sup>은, 할로젠 원자를 나타낸다. 단, 상기 일반식 (4) 중, n이 2~3의 정수를 나타내거나, 또는 p가 2~5의 정수를 나타낸다.



X<sup>d2</sup>는, 일반식 (1-1)로 나타나는 기, 또는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다.



식 (1-1) 중, L<sup>d2</sup>는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. R<sup>d2</sup>는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 나타낸다. \*는, 결합 위치를 나타낸다.

**청구항 15**

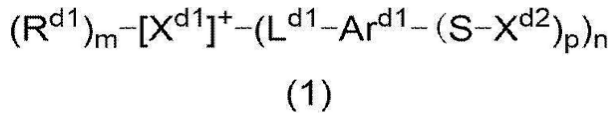
산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위를 갖는 수지를 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서,

상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이, 상기 수지와는 별도로, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물을 더 포함하거나, 또는,

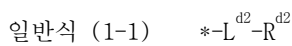
상기 수지가, 상기 반복 단위와는 별도로, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 갖는 반복 단위를 더 갖는, 감활성

광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 1]



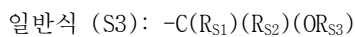
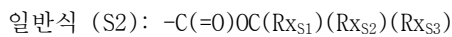
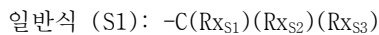
일반식 (1) 중,  $X^{d1}$ 은, 황 원자 또는 아이오딘 원자를 나타낸다.  $R^{d1}$ 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알켄일기, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타낸다. 또, m이 2를 나타내는 경우, 2개의  $R^{d1}$ 은 서로 결합하여, 환을 형성하고 있어도 된다.  $L^{d1}$ 은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.  $Ar^{d1}$ 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화 수소환기를 나타낸다.  $X^{d2}$ 는, 일반식 (1-1)로 나타나는 기, 또는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다.



일반식 (1-1) 중,  $L^{d2}$ 는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.  $R^{d2}$ 는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 나타낸다. 단, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물인 경우,  $R^{d2}$ 는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기에 의하여, 극성기가 보호된 기를 나타내고, 상기 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기는, 하기 일반식 (S1)~(S3) 중 어느 하나로 나타나는 기이다.

\*는, 결합 위치를 나타낸다.

$X^{d1}$ 이 황 원자를 나타내는 경우, n은 1~3의 정수를 나타내고, m은 0~2의 정수를 나타내며, m+n은 3이다.  $X^{d1}$ 이 아이오딘 원자를 나타내는 경우, n은 1 또는 2를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타내며, m+n은 2이다. p는 1~5의 정수를 나타낸다.



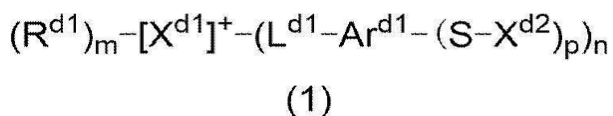
일반식 (S1) 및 (S2) 중,  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$ 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 단환 혹은 다환의 사이클로알킬기, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타낸다.  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$  중, 2개가 결합하여, 단환 또는 다환을 형성해도 된다. 단,  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$ 가 모두 알킬기인 경우,  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$  중, 2개가 결합하여, 단환 또는 다환을 형성한다.

일반식 (S3) 중,  $R_{S1}\sim R_{S3}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.  $R_{S2}\sim R_{S3}$ 은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

**청구항 16**

일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물.

[화학식 4]



일반식 (1) 중,  $X^{d1}$ 은, 황 원자 또는 아이오딘 원자를 나타낸다.  $R^{d1}$ 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알켄일기, 또는, 치환

기를 갖고 있어도 되는 아틸기를 나타낸다. 또, m이 2를 나타내는 경우, 2개의 R<sup>d1</sup>은 서로 결합하여, 환을 형성하고 있어도 된다. L<sup>d1</sup>은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. Ar<sup>d1</sup>은, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화 수소환기를 나타낸다. X<sup>d2</sup>는, 일반식 (1-1)로 나타나는 기, 또는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다.

일반식 (1-1) \*-L<sup>d2</sup>-R<sup>d2</sup>

일반식 (1-1) 중, L<sup>d2</sup>는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. R<sup>d2</sup>는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기에 의하여, 극성기가 보호된 기를 나타내고, 상기 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기는, 하기 일반식 (S1)~(S3) 중 어느 하나로 나타나는 기이다.

\*는, 결합 위치를 나타낸다.

X<sup>d1</sup>이 황 원자를 나타내는 경우, n은 1~3의 정수를 나타내고, m은 0~2의 정수를 나타내며, m+n은 3이다. X<sup>d1</sup>이 아이오딘 원자를 나타내는 경우, n은 1 또는 2를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타내며, m+n은 2이다. p는 1~5의 정수를 나타낸다.

일반식 (S1): -C(R<sub>X<sub>S1</sub></sub>)(R<sub>X<sub>S2</sub></sub>)(R<sub>X<sub>S3</sub></sub>)

일반식 (S2): -C(=O)OC(R<sub>X<sub>S1</sub></sub>)(R<sub>X<sub>S2</sub></sub>)(R<sub>X<sub>S3</sub></sub>)

일반식 (S3): -C(R<sub>S1</sub>)(R<sub>S2</sub>)(OR<sub>S3</sub>)

일반식 (S1) 및 (S2) 중, R<sub>X<sub>S1</sub></sub>~R<sub>X<sub>S3</sub></sub>은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 단환 혹은 다환의 사이클로알킬기, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 단환 혹은 다환의 아틸기를 나타낸다. R<sub>X<sub>S1</sub></sub>~R<sub>X<sub>S3</sub></sub> 중, 2개가 결합하여, 단환 또는 다환을 형성해도 된다. 단, R<sub>X<sub>S1</sub></sub>~R<sub>X<sub>S3</sub></sub>가 모두 알킬기인 경우, R<sub>X<sub>S1</sub></sub>~R<sub>X<sub>S3</sub></sub> 중, 2개가 결합하여, 단환 또는 다환을 형성한다.

일반식 (S3) 중, R<sub>S1</sub>~R<sub>S3</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. R<sub>S2</sub>~R<sub>S3</sub>은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

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

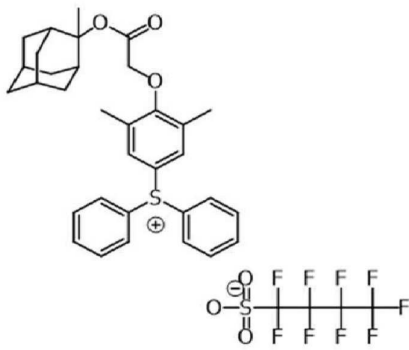
#### 배경 기술

[0002] IC(Integrated Circuit, 집적 회로) 및 LSI(Large Scale Integrated circuit, 대규모 집적 회로) 등의 반도체 디바이스의 제조 프로세스에 있어서는, 감광성 조성물을 이용한 리소그래피에 의한 미세 가공이 행해지고 있다.

[0003] 리소그래피의 방법으로서, 감광성 조성물에 의하여 레지스트막을 형성한 후, 얻어진 막을 노광하며, 그 후, 현상하는 방법을 들 수 있다.

[0004] 특허문헌 1에서는, 감광성 조성물에 사용되는 산발생제로서 소정의 화합물이 개시되어 있으며, 예를 들면, 이하의 화합물이 예시되어 있다.

[0005] [화학식 1]



[0006]

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2009-019028호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명자들은, 특허문헌 1에 개시되어 있는 상기 화합물 등의 특성에 대하여 구체적으로 검토한 결과, 특허문헌 1에 기재된 화합물을 포함하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, 얻어지는 패턴의 LWR(line width roughness) 성능에 개선의 여지가 있는 것을 알 수 있었다.

[0009] 따라서, 본 발명은, LWR 성능이 우수한 패턴이 얻어지는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

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

**과제의 해결 수단**

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

[0012] (1) 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위를 갖는 수지를 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서,

[0013] 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이, 수지와는 별도로, 후술하는 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물을 더 포함하거나, 또는,

[0014] 수지가, 반복 단위와는 별도로, 후술하는 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 갖는 반복 단위를 더 갖는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0015] (2) 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물을 포함하고,

[0016] 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물이, 후술하는 일반식 (2)로 나타나는 화합물, 및, 후술하는 일반식 (3)으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, (1)에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0017] (3)  $X^{dl}$ 이 황 원자인, (1) 또는 (2)에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0018] (4) 일반식 (1) 중, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기가, 후술하는 일반식 (a-1)로 나타나는 기인, (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

- [0019] (5) 일반식 (1) 중, n이 2~3의 정수, 또는 p가 2~5의 정수를 나타내는, (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.
- [0020] (6) (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된, 레지스트막.
- [0021] (7) (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 기관 상에 레지스트막을 형성하는 공정과,
- [0022] 레지스트막을 노광하는 공정과,
- [0023] 현상액을 이용하여, 노광된 레지스트막을 현상하고, 패턴을 형성하는 공정을 갖는, 패턴 형성 방법.
- [0024] (8) (7)에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.
- [0025] (9) 후술하는 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물.
- [0026] (10) 후술하는 일반식 (2)로 나타나는 화합물, 또는, 후술하는 일반식 (3)으로 나타나는 화합물인, (9)에 기재된 화합물.
- [0027] (11)  $X^{dl}$ 이 황 원자인, (9) 또는 (10)에 기재된 화합물.
- [0028] (12) 일반식 (1) 중, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기가, 후술하는 일반식 (a-1)로 나타나는 기인, (9) 내지 (11) 중 어느 하나에 기재된 화합물.
- [0029] (13) 일반식 (1) 중, n이 2~3의 정수, 또는 p가 2~5의 정수인, (9) 내지 (12) 중 어느 하나에 기재된 화합물.
- [0030] (14) (9) 내지 (13) 중 어느 하나에 기재된 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물의 제조 방법으로서,
- [0031] 염기성 화합물의 존재하, 후술하는 일반식 (4)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물과, 후술하는 일반식 (5)로 나타나는 화합물을 반응시켜, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물을 제조하는, 화합물의 제조 방법.

**발명의 효과**

- [0032] 본 발명에 의하면, LWR 성능이 우수한 패턴이 얻어지는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0033] 또, 본 발명에 의하면, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 관한, 레지스트막, 패턴 형성 방법, 전자 디바이스의 제조 방법, 화합물, 및 화합물의 제조 방법을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0034] 이하에, 본 발명을 실시하기 위한 형태의 일례를 설명한다.
- [0035] 본 명세서에 있어서의 "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0036] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 또는 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖고 있지 않은 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.
- [0037] 치환기는, 특별히 설명하지 않는 한, 1가의 치환기가 바람직하다.
- [0038] 본 명세서 중에 있어서의 "유기기"란, 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다.
- [0039] 본 명세서에 있어서의 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있다.
- [0040] 본 명세서에 있어서의 표기되는 2가의 기의 결합 방향은, 특별히 설명하지 않는 한 제한되지 않는다. 예를 들면, "X-Y-Z"라는 일반식으로 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.

- [0041] 본 명세서에 있어서의 "(메트)아크릴"이란, 아크릴 및 메타크릴을 포함하는 총칭이며, "아크릴 및 메타크릴 중 적어도 1종"을 의미한다. 동일하게 "(메트)아크릴산"이란, "아크릴산 및 메타크릴산 중 적어도 1종"을 의미한다.
- [0042] 본 명세서에 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 명세서에 있어서의 "광"이란, 활성광선 또는 방사선을 의미한다.
- [0043] 본 명세서에 있어서의 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저(ArF 엑시머 레이저 등)로 대표되는 원자외선, X선, 및 EUV광 등에 의한 노광뿐만 아니라, 전자선, 및 이온빔 등의 입자선에 의한 묘화도 포함한다.
- [0044] 본 명세서에 있어서의 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn), 및 분산도(이하, "분자량 분포"라고도 한다.) (Mw/Mn)는, GPC(Gel Permeation Chromatography) 장치(도소제 HLC-8120GPC)에 의한 GPC 측정(용제: 테트라하이드로푸란, 유량(샘플 주입량): 10  $\mu$ L, 칼럼: 도소사제 TSK gel Multipore HXL-M, 칼럼 온도: 40 $^{\circ}$ C, 유속: 1.0mL/분, 검출기: 시차 굴절률 검출기(Refractive Index Detector))에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다.
- [0045] 1 $\text{\AA}$ 은  $1 \times 10^{-10}$  m이다.
- [0046] 본 명세서 중에 있어서의 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.
- [0047] 소프트웨어 패키지 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs).
- [0048] 한편, pKa는, 분자 궤도 계산법에 의해서도 구해진다. 구체적으로는, 열역학 사이클에 근거하여, 용제 중에 있어서의 H<sup>+</sup> 해리 자유 에너지를 계산하여 산출하는 수법을 들 수 있다. (또한, 본 명세서에 있어서, 상기 용제로서는, 통상은 물을 사용하고, 물로는 pKa가 구해지지 않는 경우에는, DMSO(다이메틸설폭사이드)를 사용한다.)
- [0049] H<sup>+</sup> 해리 자유 에너지의 계산 방법에 대해서는, 예를 들면, DFT(밀도 범함수법)에 의하여 계산할 수 있지만, 그 외에도 다양한 수법이 문헌 등에서 보고되고 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, DFT를 실시할 수 있는 소프트웨어는 복수 존재하지만, 예를 들면, Gaussian16을 들 수 있다.
- [0050] 본 명세서에 있어서의 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] [감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물]
- [0052] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물(이하, "레지스트 조성물"이라고도 한다.)에 대하여 설명한다.
- [0053] 본 발명의 레지스트 조성물은, 포지티브형의 레지스트 조성물이어도 되며, 네거티브형의 레지스트 조성물이어도 된다. 또, 알칼리 현상용의 레지스트 조성물이어도 되고, 유기 용제 현상용의 레지스트 조성물이어도 된다.
- [0054] 본 발명의 조성물은, 전형적으로는, 화학 증폭형의 레지스트 조성물이다.
- [0055] 본 발명의 레지스트 조성물은, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위(이하, "산분해성기를 갖는 반복 단위"라고도 한다.)를 갖는 수지(이하, "산분해성 수지"라고도 한다.)를 포함하는, 레지스트 조성물이며, 레지스트 조성물이, 산분해성 수지와는 별도로, 후술하는 일반식 (1)로 나타나는 양이온(이하, "특정 양이온"이라고도 한다.)을 적어도 하나 갖는 화합물(이하, "특정 화합물"이라고도 한다.)을 더 포함하거나, 또는, 산분해성 수지가, 산분해성기를 갖는 반복 단위와는 별도로, 후술하는 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 갖는 반복 단위(이하, "특정 반복 단위"라고도 한다.)를 더 갖는, 레지스트 조성물이다.

- [0056] 바꾸어 말하면, 본 발명의 레지스트 조성물은, 산분해성 수지 및 특정 화합물을 포함하거나, 또는, 특정 반복 단위를 갖는 산분해성 수지를 포함한다.
- [0057] 이와 같은 구성으로 본 발명의 과제가 해결되는 메커니즘은 명확하지는 않지만, 이하와 같이, 추측된다. 또한, 이하에서는 특정 화합물을 사용하는 양태를 예로 들어 설명한다.
- [0058] 특정 화합물은, 통상, 광산발생제로서 작용한다. 특정 화합물은, 소정의 위치에 황 원자를 포함하기 때문에, 양이온의 극성이 특허문헌 1에 기재되는 화합물보다 저감되고, 특정 화합물끼리의 응집 등이 억제되며, 산분해성 수지와와의 상용성도 우수하기 때문에, 형성된 패턴의 LWR 성능이 양호해진다. 특히, 산분해성 수지로부터 발생하는 극성기와 함께, 특정 화합물이 갖는 산분해성기가 분해되어 극성기를 발생함으로써, 노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해성의 향상, 및 유기 용제 현상액에 대한 용해액의 저하가 보이고, 포지티브형 및 네거티브형 중 어느 것에 있어서도 LWR 성능이 향상되는 경향이 있다.
- [0059] 이하, 본 명세서에 있어서, LWR 성능이 보다 우수한 패턴이 얻어지는 것을, 본 발명의 효과가 우수하다고도 한다.
- [0060] [레지스트 조성물]
- [0061] 이하, 레지스트 조성물이 포함할 수 있는 성분에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0062] <일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물>
- [0063] 본 발명의 레지스트 조성물은, 특정 화합물을 포함하거나, 후술하는 특정 반복 단위를 갖는 산분해성 수지를 포함한다. 이하에서는, 먼저, 특정 화합물에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0064] 특정 화합물은, 광산발생제 또는 산화산 억제제로서 작용한다. 광산발생제는, 활성광선 또는 방사선(바람직하게는 EUV광 또는 ArF)의 조사(노광)에 의하여 산을 발생하는 화합물이다. 산화산 제어제는, 광산발생제로부터 발생한 산을 트랩하는 ?체로서 작용하여, 레지스트막 중에 있어서의 산의 확산 현상을 제어하는 화합물이다.
- [0065] 특정 화합물이 광산발생제로서 작용하는 경우, 특별히 제한되지 않지만, 특정 화합물로부터 발생하는 산의 pKa가, 레지스트 조성물 중의 후술하는 산화산 제어제로부터 발생하는 산의 pKa보다 작은 경우가 많다. 특정 화합물이 광산발생제로서 작용하는 경우, 후술하는 산분해성 수지를, 산의 작용에 의하여 분해할 수 있는 경우가 많다.
- [0066] 특정 화합물이 산화산 제어제로서 작용하는 경우, 특별히 제한되지 않지만, 특정 화합물로부터 발생하는 산의 pKa가, 레지스트 조성물 중에 별도 포함되는 광산발생제로부터 발생하는 산의 pKa보다 큰 경우가 많다. 특정 화합물이 산화산 제어제로서 작용하는 경우, 후술하는 산분해성 수지를, 산의 작용에 의하여 분해할 수 없는 경우가 많다.
- [0067] 즉, 특정 화합물은 다른 레지스트 조성물에 포함되는 성분과의 상대 관계에 따라 광산발생제 또는 산화산 제어제로서 작용할 수 있다.
- [0068] 특정 화합물로부터 발생하는 산의 체적은 특별히 제한되지 않지만, 노광으로 발생한 산의 비노광부로의 확산을 억제하여, 해상성을 양호하게 하는 점에서,  $240\text{\AA}^3$  이상이 바람직하고,  $305\text{\AA}^3$  이상이 보다 바람직하며,  $350\text{\AA}^3$  이상이 더 바람직하고,  $400\text{\AA}^3$  이상이 특히 바람직하다. 또한, 감도 또는 도포 용제로의 용해성의 점에서, 특정 화합물로부터 발생하는 산의 체적은,  $1500\text{\AA}^3$  이하가 바람직하고,  $1000\text{\AA}^3$  이하가 보다 바람직하며,  $700\text{\AA}^3$  이하가 더 바람직하다.
- [0069] 상기 체적의 값은, 후지쓰 주식회사제의 "WinMOPAC"을 이용하여 구한다. 상기 체적의 값의 계산은, 먼저, 각 예에 관한 산의 화학 구조를 입력하고, 다음으로, 이 구조를 초기 구조로서 MM(Molecular Mechanics) 3법을 이용한 분자력장 계산에 의하여, 각 산의 가장 안정된 입체 배좌를 결정하며, 그 후, 이들 가장 안정된 입체 배좌에 대하여 PM(Parameterized Model number) 3법을 이용한 분자 궤도 계산을 행하여, 각 산의 "accessible volume"을 계산할 수 있다.
- [0070] 특정 화합물은, 노광에 의하여, 산(바람직하게는, 유기산)을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0071] 상기 산으로서, 예를 들면, 설폰산(지방족 설폰산, 방향족 설폰산, 및, 캄퍼설폰산 등), 카복실산(지방족 카복실산, 방향족 카복실산, 및, 아랄킬카복실산 등), 카보닐설폰일이미드산, 비스(알킬설폰일)이미드산, 및, 트리

스(알킬설폰일)메타이드산 등을 들 수 있다.

[0072] 특정 화합물로부터 발생하는 산의 구조는 특별히 제한되지 않지만, 산의 확산을 억제하여, 해상성을 양호하게 하는 점에서, 특정 화합물로부터 발생하는 산과 후술하는 산분해성 수지의 사이의 상호 작용이 강한 것이 바람직하다. 이 점에서, 광산발생제로부터 발생하는 산이 유기산인 경우, 유기산은, 예를 들면, 설폰산기, 카복실산기, 카보닐설폰일이미드산기, 비스설폰일이미드산기, 및 트리스설폰일메타이드산기 등의 유기산기 이외에, 극성기를 더 갖는 것이 바람직하다.

[0073] 극성기로서는, 예를 들면, 에터기, 에스터기, 아마이드기, 아실기, 설포기, 설폰일옥시기, 설폰아마이드기, 싸이오에터기, 싸이오에스터기, 유레아기, 카보네이트기, 카바메이트기, 수산기, 및 머캅토기를 들 수 있다.

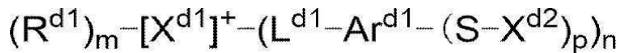
[0074] 발생하는 산이 갖는 극성기의 수는 특별히 제한되지 않지만, 1개 이상이 바람직하고, 2개 이상이 보다 바람직하다. 단, 과잉된 현상을 억제하는 점에서, 극성기의 수는, 6개 미만이 바람직하고, 4개 미만이 보다 바람직하다.

[0075] 특정 화합물은, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물이다.

[0076] 특정 화합물이 갖는 일반식 (1)로 나타나는 양이온의 수는 특별히 제한되지 않으며, 1개 이상이면 되고, 2개 이상이어도 된다.

[0077] 특정 화합물이 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 2개 이상 갖는 경우, 그 수는 2~3개가 바람직하다.

[0078] [화학식 2]



(1)

[0079]

[0080] 일반식 (1) 중,  $X^{d1}$ 은, 황 원자 또는 아이오딘 원자를 나타낸다.

[0081] 그중에서도, 본 발명의 효과가 우수한 점에서,  $X^{d1}$ 은, 황 원자가 바람직하다.

[0082]  $X^{d1}$ 이 황 원자를 나타내는 경우, n은 1~3의 정수를 나타내고, m은 0~2의 정수를 나타내며, m+n은 3이다.  $X^{d1}$ 이 아이오딘 원자를 나타내는 경우, n은 1 또는 2를 나타내고, m은 0 또는 1을 나타내며, m+n은 2이다.

[0083] p는 1~5의 정수를 나타낸다.

[0084] 그중에서도, 본 발명의 효과가 우수한 점에서, p는 1~4의 정수가 바람직하고, 1~3의 정수가 보다 바람직하며, 1이 더 바람직하다.

[0085] 또한, n이 2 이상인 경우, 복수의 p는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0086] 또, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, n은 2~3, 또는 p는 2~5가 바람직하고, n은 2~3, 또는 p는 2~3이 보다 바람직하다.

[0087]  $R^{d1}$ 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알켄일기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타낸다.

[0088] 그중에서도,  $R^{d1}$ 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기가 바람직하고, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기가 보다 바람직하다.

[0089]  $R^{d1}$ 로 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기는, 단환 또는 다환이어도 된다. 그중에서도, 상기 아릴기는, 단환이 바람직하다. 또, 상기 알킬기, 또는 알켄일기는, 환상이 바람직하다.

[0090]  $R^{d1}$ 은, 치환기를 갖고 있어도 되고, 무치환이어도 된다.

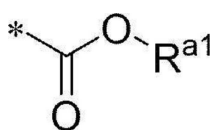
[0091]  $R^{d1}$ 이 갖는 치환기는, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기가 바람직하고, 산소 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 알킬기가 보다 바람직하다.

[0092]  $R^{d1}$ 로 나타나는 기의 탄소수는, 30 이하가 바람직하고, 25 이하가 보다 바람직하며, 20 이하가 더 바람직하다.

상기 탄소수의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 3 이상이 바람직하다.

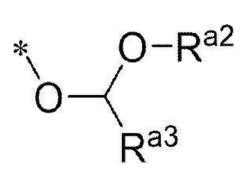
- [0093] m이 2를 나타내는 경우, 2개의 R<sup>d1</sup>은 서로 결합하여, 환을 형성하고 있어도 된다. 상기에 의하여 형성되는 환의 환원수는, 5 또는 6이 바람직하다. R<sup>d1</sup>이 서로 결합하여 형성하는 환은, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있어도 된다.
- [0094] L<sup>d1</sup>은, 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0095] 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, L<sup>d1</sup>은 단결합이 바람직하다.
- [0096] L<sup>d1</sup>로 나타나는 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -O-, -CO-, -COO-, -S-, -NH-, -CS-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 및 아릴렌기 등), 및 이들 복수가 연결된 연결기 등을 들 수 있다.
- [0097] 그중에서도, 상기 2가의 연결기는, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기를 갖는 것이 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, 또는 프로필렌기를 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0098] Ar<sup>d1</sup>은, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화 수소환기를 나타낸다.
- [0099] 방향족 탄화 수소환기는, 단환 또는 다환이어도 된다. 그중에서도, 단환이 바람직하다.
- [0100] Ar<sup>d1</sup>로 나타나는 방향족 탄화 수소환기로서는, 예를 들면, 벤젠환기, 나프탈렌환기, 및 안트라센환기를 들 수 있다. 그중에서도, 상기 방향족 탄화 수소환기는, 벤젠환기, 또는 나프탈렌환기가 바람직하고, 벤젠환기가 보다 바람직하다.
- [0101] Ar<sup>d1</sup>로 나타나는 방향족 탄화 수소환기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 무치환이어도 된다. 그중에서도, 상기 방향족 탄화 수소환기는, 무치환이 바람직하다.
- [0102] 상기 방향족 탄화 수소환기가 갖는 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 할로젠 원자를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 및 할로젠 원자를 갖고 있어도 되는 알콕시기를 들 수 있다. 그중에서도, 상기 치환기로서는, 무치환의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기가 바람직하다.
- [0103] X<sup>d2</sup>는, 일반식 (1-1)로 나타나는 기, 또는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다. 일반식 (1-1) 중, \*는 결합 위치를 나타낸다.
- [0104] 일반식 (1-1) \*-L<sup>d2</sup>-R<sup>d2</sup>
- [0105] 일반식 (1-1) 중, L<sup>d2</sup>는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, L<sup>d2</sup>는 2가의 연결기가 바람직하다.
- [0106] L<sup>d2</sup>로 나타나는 2가의 연결기로서는, 상술한 L<sup>d1</sup>로 예시한 2가의 연결기를 들 수 있다.
- [0107] R<sup>d2</sup>는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기(이하, "산분해성기"라고도 한다.)를 나타낸다.
- [0108] 산분해성기란, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기를 말한다. 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기에 의하여, 극성기가 보호된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 즉, 특정 화합물은, 산의 작용에 의하여 분해되고, 극성기를 발생하는 기를 갖는다. 산의 작용에 의하여 극성이 증대되어 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대되고, 유기 용제에 대한 용해도가 감소한다.
- [0109] 극성기로서는, 알칼리 가용성기가 바람직하고, 예를 들면, 카복실기, 하이드록실기, 페놀성 수산기, 설폰산기, 인산기, 설폰아미드기, 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 산성기를 들 수 있다.
- [0110] 그중에서도, 극성기로서는, 카복실기, 하이드록실기, 페놀성 수산기, 및 설폰산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 카복실기, 하이드록실기, 또는 페놀성 수산기가 보다 바람직하다.

- [0111] 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로서는, 예를 들면, 일반식 (S1)~(S3)으로 나타나는 기를 들 수 있다.
- [0112] 일반식 (S1):  $-C(R_{X_{S1}})(R_{X_{S2}})(R_{X_{S3}})$
- [0113] 일반식 (S2):  $-C(=O)OC(R_{X_{S1}})(R_{X_{S2}})(R_{X_{S3}})$
- [0114] 일반식 (S3):  $-C(R_{S1})(R_{S2})(OR_{S3})$
- [0115] 일반식 (S1) 및 (S2) 중,  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$ 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기(단환 혹은 다환), 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기(단환 혹은 다환)를 나타낸다.
- [0116] 그중에서도,  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$ 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기가 바람직하고,  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$ 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상의 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0117]  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$  중, 2개가 결합하여, 단환 또는 다환을 형성해도 된다.
- [0118]  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$ 의 알킬기로서는, tert-부틸기, tert-헵틸기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 및 아이소부틸기 등의 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하다.
- [0119]  $R_{X1}\sim R_{X3}$ 의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0120]  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$  중, 2개가 결합하여 형성되는 환으로서는, 사이클로알킬기가 바람직하다.  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$  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.
- [0121]  $R_{X_{S1}}\sim R_{X_{S3}}$  중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 불소 원자 이외의 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는 카보닐기 등의 불소 원자 이외의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있어도 된다.
- [0122] 일반식 (S3) 중,  $R_{S1}\sim R_{S3}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.  $R_{S2}\sim R_{S3}$ 은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 1가의 유기기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기, 및 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기를 들 수 있다.  $R_{S1}$ 로서는, 수소 원자도 바람직하다.
- [0123] 또한, 상기 알킬기, 및 상기 사이클로알킬기에는, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기가 포함되어 있어도 된다. 예를 들면, 상기 알킬기, 및 상기 사이클로알킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 하나 이상, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있어도 된다.
- [0124] 또,  $R_{S3}$ 은, 반복 단위의 주쇄가 갖는 다른 치환기와 서로 결합하여, 환을 형성해도 된다.
- [0125] 산분해성기로서는, 일반식 (a-1)~(a-5)로 나타나는 기가 바람직하고, 일반식 (a-1) 또는 (a-2)로 나타나는 기가 보다 바람직하며, 일반식 (a-1)로 나타나는 기가 더 바람직하다.
- [0126] [화학식 3]



(a-1)

- [0127]
- [0128] 일반식 (a-1) 중,  $R^{a1}$ 은, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다. \*는 결합 위치를 나타낸다.

- [0129] 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로서는, 상술한, 일반식 (S1)~(S3)으로 나타나는 기를 들 수 있다.
- [0130] 그중에서도, R<sup>a1</sup>은, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0131] R<sup>a1</sup>로 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 치환기를 갖고 있어도 되는 분기쇄상의 알킬기가 바람직하다.
- [0132] 상기 알킬기는, 치환기를 갖는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기여도 되고, 무치환의 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기여도 된다. 상기 알킬기가 갖는 치환기로서는, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는 산소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 알킬기가 바람직하다. 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 상기 알킬기로서는, 무치환의 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기가 바람직하다.
- [0133] 상기 알킬기의 탄소수는, 1~20이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 2~8이 더 바람직하다.
- [0134] R<sup>a1</sup>로 나타나는 알킬기로서는, 예를 들면, tert-뷰틸기, tert-헵틸기, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, sec-뷰틸기, n-펜틸기, 아이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, 2-에틸뷰틸기, n-헵틸기, 1-메틸헥실기, n-옥틸기, 1-메틸헵틸기, 및 2-에틸헥실기를 들 수 있다.
- [0135] 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, R<sup>a1</sup>로 나타나는 알킬기는, tert-뷰틸기, 또는 tert-헵틸기가 바람직하다.
- [0136] R<sup>a1</sup>로 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기는, 단환 또는 다환이어도 된다.
- [0137] 상기 사이클로알킬기는, 치환기를 갖는 사이클로알킬기여도 되고, 무치환의 사이클로알킬기여도 된다. 그중에서도, 치환기를 갖는 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0138] 상기 사이클로알킬기가 갖는 치환기로서는, 예를 들면, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 및 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기를 들 수 있다.
- [0139] 그중에서도, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기가 바람직하고, 메틸기, 또는 에틸기가 보다 바람직하다.
- [0140] 상기 사이클로알킬기의 탄소수는, 4~25가 바람직하고, 4~20이 보다 바람직하며, 4~15가 더 바람직하다.
- [0141] R<sup>a1</sup>로 나타나는 사이클로알킬기로서는, 예를 들면, 메틸사이클로펜틸기 혹은 에틸사이클로펜틸기 등의 사이클로펜틸기, 및 메틸사이클로헥실기 혹은 에틸사이클로헥실기 등의 사이클로헥실기; 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 사이클로데칸일기, 노보닐기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 메틸아다만틸기 혹은 에틸아다만틸기 등의 아다만테인기를 들 수 있다.
- [0142] 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, R<sup>a1</sup>로 나타나는 사이클로알킬기는, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 및 아다만테인기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 메틸사이클로펜틸기, 에틸사이클로펜틸기, 메틸사이클로헥실기, 에틸사이클로헥실기, 메틸아다만틸기, 또는 에틸아다만틸기가 보다 바람직하다.
- [0143] [화학식 4]
- 

(a-2)
- [0144]
- [0145] 일반식 (a-2) 중, \*는 결합 위치를 나타낸다. R<sup>a2</sup>는, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의

알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기를 나타낸다.

[0146]  $R^{a2}$ 로 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기로서는, 상술한  $R^{a1}$ 로 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기와 동일한 의미이다.

[0147]  $R^{a2}$ 로 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기로서는, 예를 들면, 상술한  $R^{a1}$ 로 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기를 들 수 있다.

[0148]  $R^{a3}$ 은, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기를 나타낸다.

[0149]  $R^{a3}$ 으로 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기로서는, 상술한  $R^{a1}$ 로 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기와 동일한 의미이다.

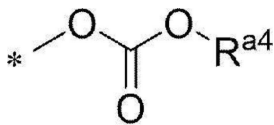
[0150]  $R^{a3}$ 으로 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기로서는, 상술한  $R^{a1}$ 로 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기와 동일한 의미이다.

[0151]  $R^{a2}$  및  $R^{a3}$ 은, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0152]  $R^{a2}$  및  $R^{a3}$ 이 서로 결합하여 형성되는 환은, 단환 또는 다환이어도 된다. 그중에서도, 단환이 바람직하다.

[0153]  $R^{a2}$  및  $R^{a3}$ 이 서로 결합하여 형성되는 단환으로서는, 예를 들면, 탄소수 3~6의 사이클로알케인을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 사이클로프로페인환, 사이클로뷰테인환, 사이클로펜테인환, 및 사이클로헥세인환을 들 수 있다. 상기 환 중의 탄소 원자의 일부는, 산소 원자 등의 헤테로 원자에 의하여 치환되어 있어도 된다.

[0154] [화학식 5]



(a-3)

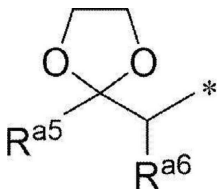
[0155]

일반식 (a-3) 중, \*는 결합 위치를 나타낸다.

[0157]  $R^{a4}$ 는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다.

[0158] 탈리기로서는, 예를 들면, 상술한 일반식 (S1)~(S3)으로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0159] [화학식 6]



(a-4)

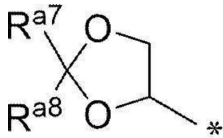
[0160]

일반식 (a-4) 중, \*는 결합 위치를 나타낸다.

[0162]  $R^{a5}$  및  $R^{a6}$ 은, 각각 독립적으로, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기를 나타낸다.

[0163]  $R^{a5}$  및  $R^{a6}$ 은, 서로 결합하여, 단환(예를 들면, 지방족 탄화 수소환) 또는 다환을 형성해도 된다.

[0164] [화학식 7]



(a-5)

[0165]

일반식 (a-5) 중, \*는 결합 위치를 나타낸다.

[0166]

$R^{a7}$  및  $R^{a8}$ 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기를 나타낸다.

[0167]

$X^{d2}$ 로 나타나는 산의 작용에 의하여 탈리하는 탈리기의 종류는 특별히 제한되지 않고, 공지의 탈리기를 들 수 있다. 또한, 일반식 (1) 중의  $-S-X^{d2}$ 로 나타나는 기로부터,  $X^{d2}$ 로 나타나는 산의 작용에 의하여 탈리기가 탈리되었을 때에는, SH기(싸이올기)가 형성된다.

[0168]

탈리기로서는, 예를 들면, 상술한 일반식 (S1)~(S3)으로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0169]

(유기 음이온)

[0170]

특정 화합물은, 유기 음이온을 포함하는 것이 바람직하다.

[0171]

유기 음이온으로서, 1 또는 2가 이상의 유기 음이온이어도 된다. 그중에서도, 유기 음이온은, 1~3개가 바람직하다.

[0172]

유기 음이온이란, 구핵(求核) 반응을 일으키는 능력이 현저하게 낮은 음이온이 바람직하고, 구체적으로는 비구핵성 음이온을 들 수 있다.

[0173]

비구핵성 음이온으로서, 예를 들면, 설펜산 음이온(지방족 설펜산 음이온, 방향족 설펜산 음이온, 및 캄퍼설펜산 음이온 등), 카복실산 음이온(지방족 카복실산 음이온, 방향족 카복실산 음이온, 및 아랄킬카복실산 음이온 등), 설펜일이미드 음이온, 비스(알킬설펜일)이미드 음이온, 및 트리스(알킬설펜일)메타이드 음이온을 들 수 있다.

[0174]

지방족 설펜산 음이온, 및 지방족 카복실산 음이온에 있어서의 지방족 부위는, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기여도 되고, 사이클로알킬기여도 된다. 탄소수 1~30의 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 또는 탄소수 3~30의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0175]

상기 알킬기는, 예를 들면, 플루오로알킬기(피플루오로알킬기여도 된다)여도 된다.

[0176]

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

[0177]

상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기, 및 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는, 나이트로기, 불소 원자, 및 염소 원자 등의 할로젠 원자, 카복실기, 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), 알킬설펜일기(바람직하게는 탄소수 1~15), 알킬이미노설펜일기(바람직하게는 탄소수 1~15), 및 아릴옥시설펜일기(바람직하게는 탄소수 6~20) 등을 들 수 있다.

[0178]

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

[0179]

설펜일이미드 음이온으로서, 예를 들면, 사카린 음이온을 들 수 있다.

[0180]

비스(알킬설펜일)이미드 음이온, 및 트리스(알킬설펜일)메타이드 음이온에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다. 이들 알킬기의 치환기로서는, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 알킬기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 알킬옥시설펜일기, 아릴옥시설펜일기, 및 사이클로알킬아릴옥시설펜일기를 들 수 있다.

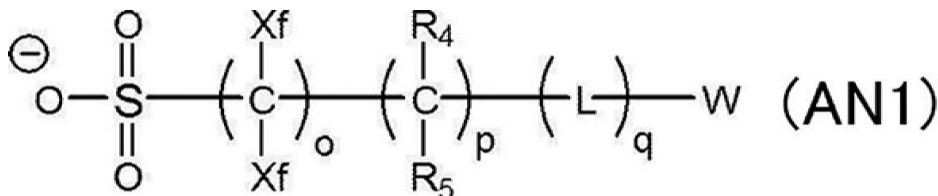
[0181]

- [0182] 그중에서도, 불소 원자 또는 불소 원자로 치환된 알킬기가 바람직하다.
- [0183] 또, 비스(알킬설포닐)이미드 음이온에 있어서의 알킬기는, 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 이로써, 산 강도가 증가한다.
- [0184] 그 외의 비구핵성 음이온으로서, 예를 들면, 불소화 인(예를 들면, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 불소화 붕소(예를 들면, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), 및 불소화 안티모니(예를 들면, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)를 들 수 있다.

[0185] 비구핵성 음이온으로서, 설포닉산의 적어도 α위가 불소 원자로 치환된 지방족 설포닉산 음이온, 불소 원자 혹은 불소 원자를 갖는 기로 치환된 방향족 설포닉산 음이온, 알킬기가 불소 원자로 치환된 비스(알킬설포닐)이미드 음이온, 또는, 알킬기가 불소 원자로 치환된 트리스(알킬설포닐)메타이드 음이온이 바람직하다. 그중에서도, 퍼플루오로 지방족 설포닉산 음이온(바람직하게는 탄소수 4~8), 또는, 불소 원자를 갖는 벤젠설포닉산 음이온이 보다 바람직하며, 노나플루오로뷰테인설포닉산 음이온, 퍼플루오로옥테인설포닉산 음이온, 펜타플루오로벤젠설포닉산 음이온, 또는 3,5-비스(트라이플루오로메틸)벤젠설포닉산 음이온이 더 바람직하다.

[0186] 비구핵성 음이온으로서, 하기 식 (AN1)로 나타나는 음이온도 바람직하다.

[0187] [화학식 8]



- [0188] 일반식 (AN1) 중,
- [0189] o는, 1~3의 정수를 나타낸다. p는, 0~10의 정수를 나타낸다. q는, 0~10의 정수를 나타낸다.
- [0190] Xf는, 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.
- [0191] Xf는, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF<sub>3</sub>인 것이 보다 바람직하다. 특히, 쌍방의 Xf가 불소 원자인 것이 더 바람직하다.
- [0192] R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 또는, 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>가 복수 존재하는 경우, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0193] R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>로 나타나는 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소수 1~4가 바람직하다. R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는, 바람직하게는 수소 원자이다.
- [0194] 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기의 구체예 및 적합한 양태는 일반식 (AN1) 중의 Xf의 구체예 및 적합한 양태와 동일하다.
- [0195] L은, 2가의 연결기를 나타낸다. L이 복수 존재하는 경우, L은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0196] 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -O-CO-O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -CO-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 및, 이들 복수를 조합한 2가의 연결기 등을 들 수 있다. 그중에서도, -O-CO-O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -CO-, -O-, -SO<sub>2</sub>-, -O-CO-O-알킬렌기-, -알킬렌기-O-CO-O-, -COO-알킬렌기-, -OCO-알킬렌기-, -CONH-알킬렌기-, 또는, -NHCO-알킬렌기-가 바람직하고, -O-CO-O-, -O-CO-O-알킬렌기-, -알킬렌기-O-CO-O-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -SO<sub>2</sub>-, -COO-알킬렌기-, 또는, -OCO-알킬렌기-가 보다 바람직하다.
- [0197] W는, 환상 구조를 포함하는 유기기를 나타낸다. 그중에서도, 환상의 유기기인 것이 바람직하다.
- [0198] 환상의 유기기로서는, 예를 들면, 지환기, 아릴기, 및, 복소환기를 들 수 있다.

[0200] 지환기는, 단환이어도 되고, 다환이어도 된다. 단환의 지환기로서는, 예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 및, 사이클로옥틸기 등의 단환의 사이클로알킬기를 들 수 있다. 다환의 지환기로서는, 예를 들면, 노보닐기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기를 들 수 있다. 그중에서도, 노보닐기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 탄소수 7 이상의 별키한 구조를 갖는 지환기가 바람직하다.

[0201] 아릴기는, 단환이어도 되고, 다환이어도 된다. 이아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 및, 안트릴기를 들 수 있다.

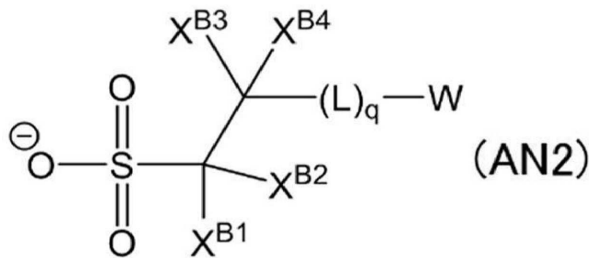
[0202] 복소환기는, 단환이어도 되고, 다환이어도 된다. 다환의 쪽이 보다 산의 확산을 억제 가능하다. 또, 복소환기는, 방향족성을 갖고 있어도 되고, 방향족성을 갖고 있지 않아도 된다. 방향족성을 갖고 있는 복소환기로서는, 예를 들면, 퓨란환, 싸이오펜환, 벤조퓨란환, 벤조싸이오펜환, 다이벤조퓨란환, 다이벤조싸이오펜환, 및, 피리딘환을 들 수 있다. 방향족성을 갖고 있지 않은 복소환기로서는, 예를 들면, 테트라하이드로피란환, 락톤환, 설통환, 및, 데카하이드로아이소퀴놀린환을 들 수 있다. 복소환기에 있어서의 복소환으로서는, 퓨란환, 싸이오펜환, 피리딘환, 또는, 데카하이드로아이소퀴놀린환이 특히 바람직하다.

[0203] 상기 환상의 유기기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 이 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 되고, 탄소수 1~12가 바람직하다), 사이클로알킬기(단환, 다환, 및, 스피이로환 중 어느 것이어도 되고, 탄소수 3~20이 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~14가 바람직하다), 수산기, 알콕시기, 에스테르기, 아마이드기, 유레테인기, 유레이도기, 싸이오에터기, 설펜아마이드기, 및, 설펜산 에스테르기를 들 수 있다. 또한, 환상의 유기기를 구성하는 탄소(환 형성에 기여하는 탄소)는 카보닐 탄소여도 된다.

[0204] 일반식 (AN1)로 나타나는 음이온으로서는,  $SO_3^-CF_2-CH_2-OCO-(L)q'-W$ ,  $SO_3^-CF_2-CHF-CH_2-OCO-(L)q'-W$ ,  $SO_3^-CF_2-COO-(L)q'-W$ ,  $SO_3^-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-(L)q'-W$ , 또는,  $SO_3^-CF_2-CH(CF_3)-OCO-(L)q'-W$ 가 바람직하다. 여기에서, L, q 및 W는, 일반식 (AN1)과 동일하다. q'는, 0~10의 정수를 나타낸다.

[0205] 비구핵성 음이온으로서는, 하기의 식 (AN2)로 나타나는 음이온도 바람직하다.

[0206] [화학식 9]



[0207] 일반식 (AN2) 중,

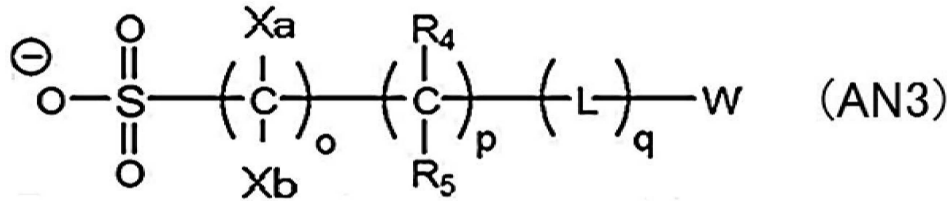
[0209]  $X^{B1}$  및  $X^{B2}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 불소 원자를 갖지 않는 1가의 유기기를 나타낸다.  $X^{B1}$  및  $X^{B2}$ 는, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0210]  $X^{B3}$  및  $X^{B4}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 1가의 유기기를 나타낸다.  $X^{B3}$  및  $X^{B4}$  중 적어도 일방이 불소 원자 또는 불소 원자를 갖는 1가의 유기기인 것이 바람직하고,  $X^{B3}$  및  $X^{B4}$ 의 양방이 불소 원자 또는 불소 원자를 갖는 1가의 유기기인 것이 보다 바람직하다.  $X^{B3}$  및  $X^{B4}$ 의 양방이, 불소 원자로 치환된 알킬기인 것이 더 바람직하다.

[0211] L, q 및 W는, 일반식 (AN1)과 동일하다.

[0212] 비구핵성 음이온으로서는, 하기 식 (AN3)으로 나타나는 음이온이 바람직하다.

[0213] [화학식 10]

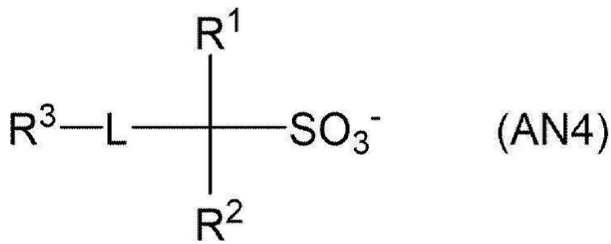


[0214]

[0215] 일반식 (AN3)에 있어서, Xa는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는, 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. Xb는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 불소 원자를 갖지 않는 유기기를 나타낸다. o, p, q, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, L, 및, W의 정의 및 바람직한 양태는, 일반식 (AN1)과 동일하다.

[0216] 비구형성 음이온으로서는, 하기 식 (AN4)로 나타나는 음이온도 바람직하다.

[0217] [화학식 11]



[0218]

[0219] 일반식 (AN4) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 각각 독립적으로, 전자 구인성기가 아닌 치환기 또는 수소 원자를 나타낸다.

[0220] 상기 전자 구인성기가 아닌 치환기로서는, 탄화 수소기, 수산기, 옥시 탄화 수소기, 옥시카보닐 탄화 수소기, 아미노기, 탄화 수소 치환 아미노기, 및, 탄화 수소 치환 아마이드기 등을 들 수 있다.

[0221] 또, 전자 구인성기가 아닌 치환기로서는, 각각 독립적으로, -R', -OH, -OR', -OCOR', -NH<sub>2</sub>, -NR'<sub>2</sub>, -NHR', 또는, -NHCOR'이 바람직하다. R'은, 1가의 탄화 수소기이다.

[0222] 상기 R'로 나타나는 1가의 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기 등의 알킬기; 에텐일기, 프로펜일기, 뷰텐일기 등의 알켄일기; 에타인일기, 프로파인일기, 뷰타인일기 등의 알카인일기 등의 1가의 직쇄상 또는 분기쇄상의 탄화 수소기; 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기, 아다만틸기 등의 사이클로알킬기; 사이클로프로펜일기, 사이클로뷰텐일기, 사이클로펜텐일기, 노보넨일기 등의 사이클로알켄일기 등의 1가의 치환 탄화 수소기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트릴기, 메틸안트릴기 등의 아릴기; 벤질기, 펜에틸기, 페닐프로필기, 나프틸메틸기, 안트릴메틸기 등의 아랄킬기 등의 1가의 방향족 탄화 수소기를 들 수 있다.

[0223] 그중에서도, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 각각 독립적으로, 탄화 수소기(바람직하게는 사이클로알킬기) 또는 수소 원자가 바람직하다.

[0224] 일반식 (AN4) 중, L은, 1개 이상의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기, 또는, 1개 이상의 연결기 S로 이루어지는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0225] 연결기 S는, \*<sup>A</sup>-O-CO-O-\*<sup>B</sup>, \*<sup>A</sup>-CO-\*<sup>B</sup>, \*<sup>A</sup>-CO-O-\*<sup>B</sup>, \*<sup>A</sup>-O-CO-\*<sup>B</sup>, \*<sup>A</sup>-O-\*<sup>B</sup>, \*<sup>A</sup>-S-\*<sup>B</sup>, 및, \*<sup>A</sup>-SO<sub>2</sub>-\*<sup>B</sup>로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다.

[0226] 단, L이, "1개 이상의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기"의 일 형태인, "1개 이상의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖지 않는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기"인 경우, 연결기 S는, \*<sup>A</sup>-O-CO-O-\*<sup>B</sup>, \*<sup>A</sup>-CO-\*<sup>B</sup>, \*<sup>A</sup>-CO-O-\*<sup>B</sup>, \*<sup>A</sup>-O-\*<sup>B</sup>, \*<sup>A</sup>-S-\*<sup>B</sup>, 및, \*<sup>A</sup>-SO<sub>2</sub>-\*<sup>B</sup>로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, "1개 이상의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기"에 있어서의, 알킬렌기가, 모두 무치환

알킬렌기인 경우, 연결기 S는,  $*^A-O-CO-O-*^B$ ,  $*^A-CO-*^B$ ,  $*^A-O-CO-*^B$ ,  $*^A-O-*^B$ ,  $*^A-S-*^B$ , 및,  $*^A-SO_2-*^B$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다.

[0227]  $*^A$ 는, 일반식 (AN4)에 있어서의  $R^3$  측의 결합 위치를 나타내고,  $*^B$ 는, 일반식 (AN4)에 있어서의  $-SO_3^-$  측의 결합 위치를 나타낸다.

[0228] 1개 이상의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2개의 연결기에 있어서, 연결기 S는 1개만 존재하고 있어도 되고, 2개 이상 존재하고 있어도 된다. 동일하게, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기는 1개만 존재하고 있어도 되고, 2개 이상 존재하고 있어도 된다. 상기 연결기 S가 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는 연결기 S는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 상기 알킬렌기가 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는 알킬렌기는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0229] 또한, 연결기 S끼리가 연속하여 결합해도 된다. 단,  $*^A-CO-*^B$ ,  $*^A-O-CO-*^B$ , 및,  $*^A-O-*^B$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기가 연속하여 결합하여 " $*^A-O-CO-O-*^B$ "가 형성되지 않는 것이 바람직하다. 또,  $*^A-CO-*^B$  및  $*^A-O-*^B$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기가 연속하여 결합하여 " $*^A-O-CO-*^B$ " 및 " $*^A-CO-O-*^B$ " 중 어느 것도 형성되지 않는 것이 바람직하다.

[0230] 1개 이상의 연결기 S로 이루어지는 2개의 연결기에 있어서도, 연결기 S는 1개만 존재하고 있어도 되고, 2개 이상 존재하고 있어도 된다. 연결기 S가 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는 경우의 연결기 S는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0231] 이 경우에도,  $*^A-CO-*^B$ ,  $*^A-O-CO-*^B$ , 및,  $*^A-O-*^B$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기가 연속하여 결합하여 " $*^A-O-CO-O-*^B$ "가 형성되지 않는 것이 바람직하다. 또,  $*^A-CO-*^B$  및  $*^A-O-*^B$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기가 연속하여 결합하여 " $*^A-O-CO-*^B$ " 및 " $*^A-CO-O-*^B$ " 중 어느 것도 형성되지 않는 것이 바람직하다.

[0232] 단, 어느 경우에 있어서도 L 중에 있어서,  $-SO_3^-$ 에 대하여  $\beta$  위의 원자는, 치환기로서 불소 원자를 갖는 탄소 원자는 아니다.

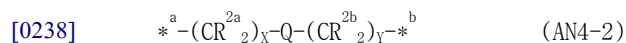
[0233] 또한, 상기  $\beta$  위의 원자가 탄소 원자인 경우, 상기 탄소 원자에는 불소 원자가 직접 치환되어 있지 않으면 되고, 상기 탄소 원자는 불소 원자를 갖는 치환기(예를 들면, 트라이플루오로메틸기 등의 플루오로알킬기)를 갖고 있어도 된다.

[0234] 또, 상기  $\beta$  위의 원자란, 바꾸어 말하면, 일반식 (AN4)에 있어서의  $-C(R^1)(R^2)-$ 와 직접 결합하는 L 중의 원자이다.

[0235] 그중에서도, L은, 연결기 S를 1개만 갖는 것이 바람직하다.

[0236] 즉, L은, 1개의 연결기 S와 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기의 조합으로 이루어지는 2개의 연결기, 또는, 1개의 연결기 S로 이루어지는 2개의 연결기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0237] L은, 예를 들면, 하기 식 (AN4-2)로 나타나는 기인 것이 바람직하다.



[0239] 일반식 (AN4-2) 중,  $*^a$ 는, 일반식 (AN4)에 있어서의  $R^3$ 과의 결합 위치를 나타낸다.

[0240]  $*^b$ 는, 일반식 (AN4)에 있어서의  $-C(R^1)(R^2)-$ 와의 결합 위치를 나타낸다.

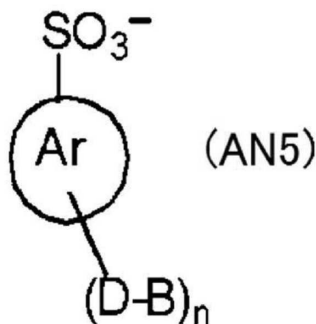
[0241] X 및 Y는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수를 나타내고, 0~3의 정수가 바람직하다.

[0242]  $R^{2a}$  및  $R^{2b}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0243]  $R^{2a}$  및  $R^{2b}$ 가 각각 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는  $R^{2a}$  및  $R^{2b}$ 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

- [0244] 단, Y가 1 이상인 경우, 일반식 (AN4)에 있어서의  $-C(R^1)(R^2)-$ 와 직접 결합하는  $CR^{2b}$ 에 있어서의  $R^{2b}$ 는, 불소 원자 이외이다.
- [0245] Q는,  $*-O-CO-O-*^B$ ,  $*-CO-*^B$ ,  $*-CO-O-*^B$ ,  $*-O-CO-*^B$ ,  $*-O-*^B$ ,  $*-S-*^B$ , 또는,  $*-SO_2-*^B$ 를 나타낸다.
- [0246] 단, 일반식 (AN4-2) 중의 X+Y가 1 이상이고 또한, 일반식 (AN4-2) 중의  $R^{2a}$  및  $R^{2b}$  모두가 전부 수소 원자인 경우, Q는,  $*-O-CO-O-*^B$ ,  $*-CO-*^B$ ,  $*-O-CO-*^B$ ,  $*-O-*^B$ ,  $*-S-*^B$ , 또는,  $*-SO_2-*^B$ 를 나타낸다.
- [0247]  $*^A$ 는, 일반식 (AN4)에 있어서의  $R^3$  측의 결합 위치를 나타내고,  $*^B$ 는, 일반식 (AN4)에 있어서의  $-SO_3^-$  측의 결합 위치를 나타낸다.
- [0248] 일반식 (AN4) 중,  $R^3$ 은, 유기기를 나타낸다.
- [0249] 상기 유기기는, 탄소 원자를 1 이상 갖고 있으면 제한은 없으며, 직쇄상의 기(예를 들면, 직쇄상의 알킬기)여도 되고, 분기쇄상의 기(예를 들면, t-뷰틸기 등의 분기쇄상의 알킬기)여도 되며, 환상 구조를 갖고 있어도 된다. 상기 유기기는, 치환기를 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다. 상기 유기기는, 헤테로 원자(산소 원자, 황 원자, 및/또는, 질소 원자 등)를 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다.
- [0250] 그중에서도,  $R^3$ 은, 환상 구조를 갖는 유기기인 것이 바람직하다. 상기 환상 구조는, 단환이어도 되고 다환이어도 되며, 치환기를 갖고 있어도 된다. 환상 구조를 포함하는 유기기에 있어서의 환은, 일반식 (AN4) 중의 L과 직접 결합하고 있는 것이 바람직하다.
- [0251] 상기 환상 구조를 갖는 유기기는, 예를 들면, 헤테로 원자(산소 원자, 황 원자, 및/또는, 질소 원자 등)를 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다. 헤테로 원자는, 환상 구조를 형성하는 탄소 원자의 하나 이상과 치환되어 있어도 된다.
- [0252] 상기 환상 구조를 갖는 유기기는, 환상 구조의 탄화 수소기, 락톤환기, 또는, 실톤환기가 바람직하다. 그중에서도, 상기 환상 구조를 갖는 유기기는, 환상 구조의 탄화 수소기가 바람직하다.
- [0253] 상기 환상 구조의 탄화 수소기는, 단환 또는 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 이들 기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0254] 상기 사이클로알킬기는, 단환(사이클로헥실기 등)이어도 되고 다환(아다만틸기 등)이어도 되며, 탄소수는 5~12가 바람직하다.
- [0255] 상기 락톤기 및 실톤기로서는, 예를 들면, 후술하는 일반식 (LC1-1)~(LC1-21)로 나타나는 구조, 및, 일반식 (SL1-1)~(SL1-3)으로 나타나는 구조 중 어느 하나에 있어서, 락톤 구조 또는 실톤 구조를 구성하는 환원 원자로부터, 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기가 바람직하다.
- [0256] 비구형성 음이온으로서, 벤젠설포산 음이온이어도 되고, 분기쇄상의 알킬기 또는 사이클로알킬기에 의하여 치환된 벤젠설포산 음이온인 것이 바람직하다.
- [0257] 비구형성 음이온으로서, 하기 식 (AN5)로 나타나는 방향족 설포산 음이온도 바람직하다.

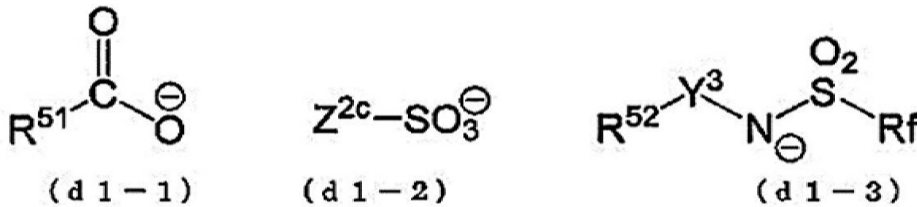
[0258] [화학식 12]



[0259]

- [0260] 일반식 (AN5) 중,
- [0261] Ar은, 아릴기(페닐기 등)를 나타내고, 설펜산 음이온 및 -(D-B)기 이외의 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 더 가져도 되는 치환기로서는, 불소 원자 및 수산기 등을 들 수 있다.
- [0262] n은, 0 이상의 정수를 나타낸다. n으로서는, 1~4의 정수가 바람직하고, 2~3의 정수가 보다 바람직하며, 3이 더 바람직하다.
- [0263] D는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는, 에터기, 싸이오에터기, 카보닐기, 설펜사이드기, 설펜기, 설펜산 에스터기, 에스터기, 및, 이들의 2종 이상의 조합으로 이루어지는 기 등을 들 수 있다.
- [0264] B는, 탄화 수소기를 나타낸다.
- [0265] B는, 지방족 탄화 수소 구조가 바람직하고, 아이소프로필기, 사이클로헥실기, 또는 치환기를 가져도 되는 아릴기(트라이사이클로헥실페닐기 등)가 보다 바람직하다.
- [0266] 비구형성 음이온으로서는, 다이설펜아마이드 음이온도 바람직하다.
- [0267] 다이설펜아마이드 음이온은, 예를 들면,  $N^-(SO_2-R^q)_2$ 로 나타나는 음이온을 들 수 있다.
- [0268]  $R^q$ 는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타내며, 플루오로알킬기가 바람직하고, 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다. 2개의  $R^q$ 가 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 2개의  $R^q$ 가 서로 결합하여 형성되는 기는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기가 바람직하고, 플루오로알킬렌기가 보다 바람직하며, 퍼플루오로알킬렌기가 더 바람직하다. 상기 알킬렌기의 탄소수는 2~4가 바람직하다.
- [0269] 또, 상기 음이온으로서는, 하기 식 (d1-1)~(d1-3)으로 나타나는 음이온도 들 수 있다.
- [0270] 상기 음이온으로서 하기 식 (d1-1)~(d1-3)으로 나타나는 음이온을 갖는 특정 화합물은, 후술하는 산화산 제어제로서의 기능을 가질 수도 있다.

[0271] [화학식 13]

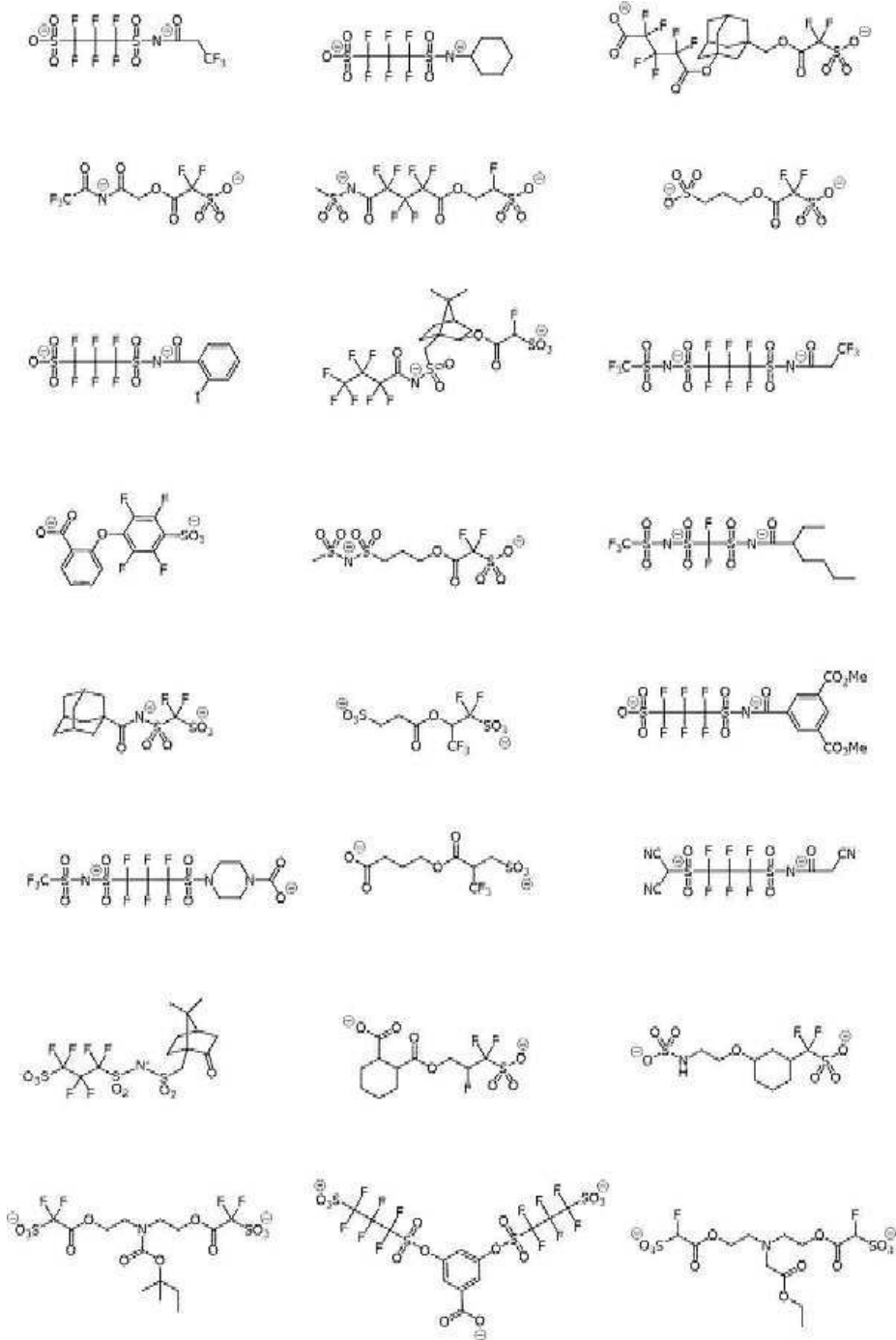


- [0272]
- [0273] 일반식 (d1-1) 중,  $R^{51}$ 은 치환기(예를 들면, 수산기)를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기(예를 들면, 페닐기 등의 아릴기)를 나타낸다.
- [0274] 일반식 (d1-2) 중,  $Z^{2c}$ 는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~30의 탄화 수소기(단, S에 인접하는 탄소 원자에는 불소 원자가 치환되지 않는다)를 나타낸다.
- [0275]  $Z^{2c}$ 에 있어서의 상기 탄화 수소기는, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 되며, 환상 구조를 갖고 있어도 된다. 또, 상기 탄화 수소기에 있어서의 탄소 원자(바람직하게는, 상기 탄화 수소기가 환상 구조를 갖는 경우에 있어서의, 환원 원자인 탄소 원자)는, 카보닐 탄소(-CO-)여도 된다. 상기 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 치환기를 갖고 있어도 되는 노보닐기를 갖는 기를 들 수 있다. 상기 노보닐기를 형성하는 탄소 원자는, 카보닐 탄소여도 된다.
- [0276] 또, 일반식 (d1-2) 중의 " $Z^{2c}-SO_3^-$ "은, 상술한 식 (AN1)~(AN5)로 나타나는 음이온과는 상이한 것이 바람직하다. 예를 들면,  $Z^{2c}$ 는, 아릴기 이외가 바람직하다. 또, 예를 들면,  $Z^{2c}$ 에 있어서의,  $-SO_3^-$ 에 대하여  $\alpha$ 위 및  $\beta$ 위의 원자는, 치환기로서 불소 원자를 갖는 탄소 원자 이외의 원자가 바람직하다. 예를 들면,  $Z^{2c}$ 는,  $-SO_3^-$ 에 대하여  $\alpha$ 위의 원자 및/또는  $\beta$ 위의 원자는 환상기 중의 환원 원자인 것이 바람직하다.

[0277] 일반식 (d1-3) 중, R<sup>52</sup>는 유기기(바람직하게는 불소 원자를 갖는 탄화 수소기)를 나타내고, Y<sup>3</sup>은 직쇄상, 분기쇄상, 혹은, 환상의 알킬렌기, 아릴렌기, 또는, 카보닐기를 나타내며, Rf는 탄화 수소기를 나타낸다.

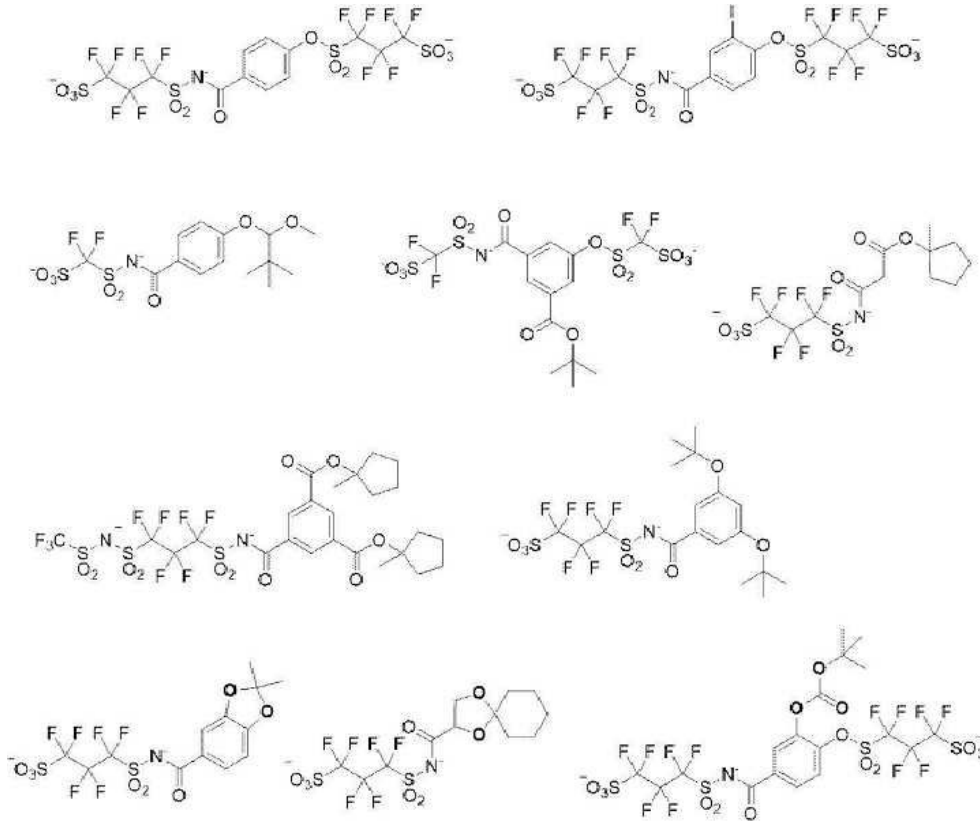
[0278] 음이온으로서는, 이하가 예시된다.

[0279] [화학식 14]



[0280]

[0281] [화학식 15]



[0282]

[0283] 상술한 바와 같이, 특정 화합물은, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 1개 이상 갖는다.

[0284] 특정 화합물이 갖는 유기 음이온의 수는 특별히 제한되지 않지만, 특정 화합물이 갖는 일반식 (1)로 나타나는 양이온의 수가 1개인 경우, 유기 음이온의 수는 1개가 바람직하다.

[0285] (일반식 (2)로 나타나는 화합물)

[0286] 특정 화합물로서는, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 일반식 (2)로 나타나는 화합물이 바람직하다. 일반식 (2)로 나타나는 화합물은, 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 1개와, 유기 음이온을 1개를 갖는 염 화합물에 해당한다.

[0287] 일반식 (2)  $Z_1^+ Y_1^-$

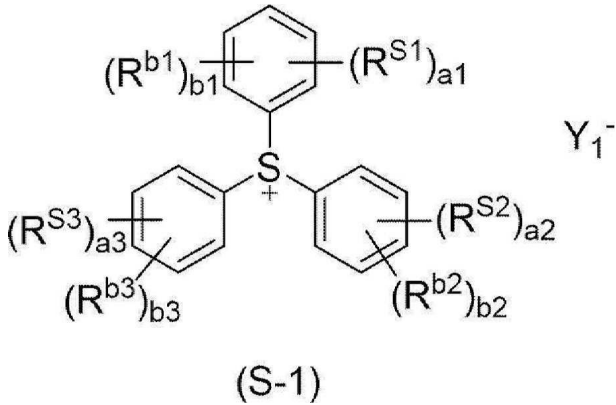
[0288] 일반식 (2) 중,  $Z_1^+$ 은, 상기 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 나타낸다. 일반식 (1)로 나타나는 양이온의 정의는, 상술한 바와 같다.

[0289]  $Y_1^-$ 은, 1가의 유기 음이온을 나타낸다. 1가의 유기 음이온으로서는, 상술한 유기 음이온 중 1개인 것을 의도한다.

[0290] (일반식 (S-1)로 나타나는 화합물)

[0291] 특정 화합물(일반식 (2)로 나타나는 화합물)로서는, 일반식 (S-1)로 나타나는 화합물이 바람직하다.

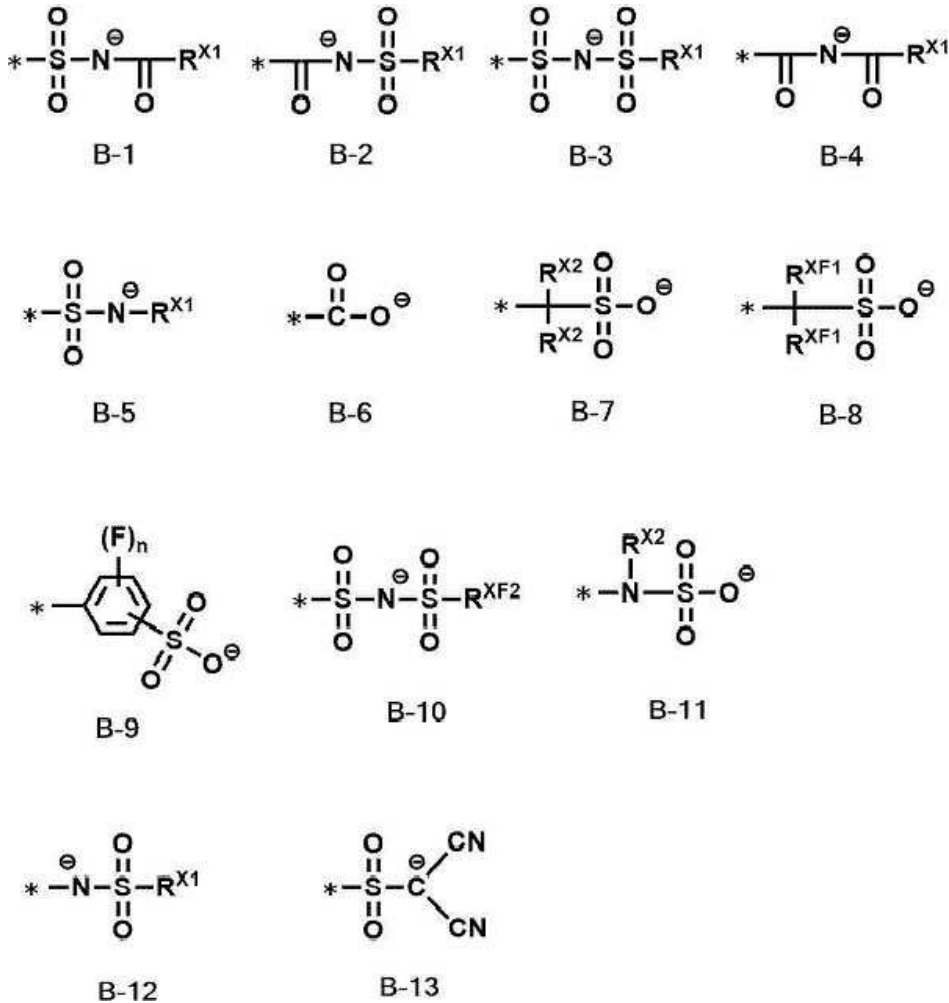
[0292] [화학식 16]



- [0293]
- [0294] 일반식 (S-1) 중,  $Y_1^-$ 은, 1가의 유기 음이온을 나타낸다. 1가의 유기 음이온으로서는, 상술한 유기 음이온 중 1가인 것을 의도한다.
- [0295]  $R^{S1} \sim R^{S3}$ 은, 각각 독립적으로, 일반식 (T-1)로 나타나는 기를 나타낸다. 그중에서도,  $R^{S1} \sim R^{S3}$ 은, 동일한 기를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0296] 일반식 (T-1) 중, \*는 결합 위치를 나타낸다.
- [0297] 일반식 (T-1)  $*-S-X^{d2}$
- [0298] 일반식 (T-1) 중,  $X^{d2}$ 는, 상술한 일반식 (1-1)로 나타나는 기, 또는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다.
- [0299]  $X^{d2}$ 로 나타나는 각 기의 정의는, 상술한 바와 같다.
- [0300]  $R^{b1} \sim R^{b3}$ 은, 각각 독립적으로, 일반식 (T-1)로 나타나는 기 이외의 치환기를 나타낸다. 상기 치환기로서는, 예를 들면, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기, 및 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기를 들 수 있다.
- [0301] 상기 알킬기 및 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 탄소수 1~10이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다.
- [0302] 상기 치환기로서는, 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기가 바람직하고, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0303] 또한,  $R^{b1}$  및  $R^{b2}$ ,  $R^{b2}$  및  $R^{b3}$ ,  $R^{b1}$  및  $R^{b3}$ 은, 각각 서로 결합하여, 단결합을 형성해도 되고, 2가의 연결기(예를 들면, -O-)를 형성해도 된다.
- [0304]  $a_1$ 은 1~5의 정수를 나타내고,  $a_2$ 는 0~5의 정수를 나타내며,  $a_3$ 은 0~5의 정수를 나타낸다.
- [0305]  $b_1$ 은 0~4의 정수를 나타내고,  $b_2$ 는 0~5의 정수를 나타내며,  $b_3$ 은 0~5의 정수를 나타낸다.
- [0306]  $a_1$ 과  $b_1$ 의 합계는 1~5의 정수를 나타내고,  $a_2$ 와  $b_2$ 의 합계는 0~5의 정수를 나타내며,  $a_3$ 과  $b_3$ 의 합계는 0~5의 정수를 나타낸다.
- [0307] 그중에서도,  $a_1 \sim a_3$ 은, 각각 독립적으로, 1~3의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 각각 독립적으로, 1~2의 정수를 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0308] 또,  $a_1$ 과  $a_2$ 와  $a_3$ 의 합계는, 1~5의 정수가 바람직하고, 1~3의 정수가 보다 바람직하다.
- [0309]  $b_1 \sim b_3$ 은, 각각 독립적으로, 0~3의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 각각 독립적으로, 0~2의 정수를 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0310] 또,  $b_1$ 과  $b_2$ 와  $b_3$ 의 합계는, 0~5의 정수가 바람직하고, 0~3의 정수가 보다 바람직하다.

- [0311] 특정 화합물로서는, 2개 이상의 양이온 부위, 및, 상기 양이온 부위와 동일한 수의 음이온 부위를 갖고, 상기 양이온 부위 중 적어도 하나가 특정 양이온인 화합물(이하, 간단히 "화합물 W"라고도 한다.)을 들 수 있다.
- [0312] 양이온 부위란, 정전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이다. 상술한 바와 같이, 화합물 W에 있어서는, 2개 이상의 양이온 부위 중 적어도 하나는 특정 양이온이다. 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 화합물 W에 포함되는 2개 이상의 양이온 부위 전부, 특정 양이온인 것이 바람직하다.
- [0313] 또한, 화합물 W에 있어서는, 2개 이상의 양이온 부위 중 적어도 하나는 특정 양이온이면 되고, 특정 양이온 이외의 유기 양이온이 포함되어 있어도 된다. 특정 양이온 이외의 유기 양이온으로서, 예를 들면, 특정 양이온 이외의 설포늄 양이온, 및, 아이오도늄 이온을 들 수 있다.
- [0314] 음이온 부위란, 부전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이며, 예를 들면, 화합물 W 중에 존재할 수 있는 음이온성 관능기를 음이온 부위로 해도 된다.
- [0315] 화합물 W는, 화합물 W가 갖는 양이온 부위와 동일한 수의 음이온성 관능기를 갖는 유기 음이온을 갖는 것이 바람직하다.
- [0316] 상술한 바와 같이, 화합물 W는, 2개 이상(바람직하게는 2~3개)의 양이온 부위, 및, 상기 양이온 부위와 동일한 수의 음이온 부위를 갖는다.
- [0317] 즉, 화합물 W는, 2개 이상(바람직하게는 2~3개)의 음이온 부위(바람직하게는 음이온성 관능기)를 갖는다. 복수의 음이온성 관능기는, 단결합 또는 연결기로 연결되어 있어도 된다.
- [0318] 상기 음이온성 관능기로서는, 예를 들면,  $-SO_3^-$  및  $-SO_3^-$ 을 일부분으로서 갖는 기,  $-COO^-$  및  $-COO^-$ 를 일부분으로서 갖는 기,  $-N^-$ 을 일부분으로서 갖는 기, 및, 카보 음이온( $-C^-$ )을 일부분으로서 갖는 기를 들 수 있다.
- [0319] 음이온성 관능기의 구체예로서는, 후술하는 일반식 (B-1)~(B-13)으로 나타나는 기가 바람직하다.

[0320] [화학식 17]



[0321]

[0322] 일반식 (B-1)~(B-13) 중, \*는 결합 위치를 나타낸다.

[0323] 또한, 일반식 (B-12)에 있어서의 \*는, -CO- 및 -SO<sub>2</sub>- 중 어느 것도 아닌 기에 대한 결합 위치인 것도 바람직하다.

[0324] 일반식 (B-1)~(B-5), 및 (B-12) 중, R<sup>X1</sup>은, 유기기를 나타낸다.

[0325] R<sup>X1</sup>로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기가 바람직하다.

[0326] 상기 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하다.

[0327] 상기 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자, 또는 사이아노기가 바람직하다. 상기 알킬기가 치환기로서 불소 원자를 갖는 경우, 퍼플루오로알킬기여도 된다.

[0328] 또, 상기 알킬기는, 탄소 원자가 카보닐기로 치환되어 있어도 된다.

[0329] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0330] 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자, 퍼플루오로알킬기(탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 사이아노기가 바람직하다.

[0331] 또한, 일반식 (B-5)에 있어서 R<sup>X1</sup> 중의, N<sup>-</sup>과 직접 결합하는 원자는, -CO-에 있어서의 탄소 원자, 및 -SO<sub>2</sub>-에 있어서의 황 원자 중 어느 것도 아닌 것도 바람직하다.

[0332] 또한, 일반식 (B-3)에 있어서의 R<sup>X1</sup>은, 불소 원자를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0333] 일반식 (B-7) 및 (B-11) 중,  $R^{X2}$ 는, 수소 원자, 또는, 불소 원자 및 퍼플루오로알킬기 이외의 치환기를 나타낸다.

[0334]  $R^{X2}$ 로 나타나는 불소 원자 및 퍼플루오로알킬기 이외의 치환기로서는, 퍼플루오로알킬기 이외의 알킬기(직쇄상, 분기쇄상, 또는 환상 중 어느 것이어도 된다)가 바람직하다.

[0335] 상기 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하다.

[0336] 상기 알킬기는 불소 원자를 갖지 않는 것이 바람직하다. 즉, 상기 알킬기가 치환기를 갖는 경우, 불소 원자 이외의 치환기가 바람직하다.

[0337] 일반식 (B-8) 중,  $R^{XF1}$ 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. 단, 복수의  $R^{XF1}$  중, 적어도 하나는 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.

[0338]  $R^{XF1}$ 로 나타나는 퍼플루오로알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.

[0339] 일반식 (B-10) 중,  $R^{XF2}$ 는, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.

[0340]  $R^{XF2}$ 로 나타나는 퍼플루오로알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.

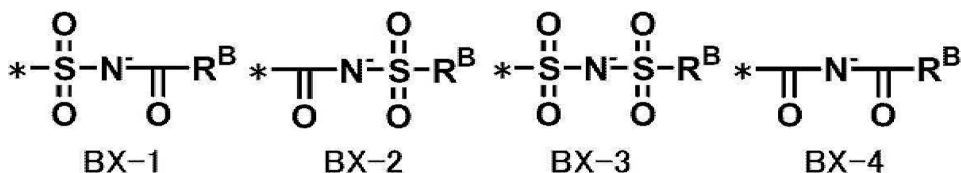
[0341] 일반식 (B-9) 중, n은, 0~4의 정수를 나타낸다.

[0342]  $A_{11}^-$  및  $A_{12}^-$ 로 나타나는 음이온성 관능기의 조합으로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면,  $A_{11}^-$ 이 일반식 (B-8) 또는 (B-10)으로 나타나는 기인 경우,  $A_{12}^-$ 로 나타나는 음이온성 관능기로서는, 일반식 (B-1)~(B-7), (B-9), 또는 (B-11)~(B-13)으로 나타나는 기를 들 수 있고,  $A_{11}^-$ 이 일반식 (B-7)로 나타나는 기인 경우,  $A_{12}^-$ 로 나타나는 음이온성 관능기로서는, 일반식 (B-6)으로 나타나는 기를 들 수 있으며,  $A_{11}^-$ 이 일반식 (B-9)로 나타나는 기인 경우,  $A_{12}^-$ 로 나타나는 음이온성 관능기로서는, 일반식 (B-6)으로 나타나는 기를 들 수 있고,  $A_{11}^-$ 이 일반식 (B-1)로 나타나는 기인 경우,  $A_{12}^-$ 로 나타나는 음이온성 관능기로서는, 일반식 (B-3)으로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0343] 그중에서도, 화합물 W가 음이온 부위로서, 음이온 부위  $A_b^-$ (음이온성 관능기  $A_b^-$ )를 갖는 것이 바람직하다.

[0344] 음이온 부위  $A_b^-$ (음이온성 관능기  $A_b^-$ )는, 일반식 (BX-1)~(BX-4) 중 어느 하나로 나타나는 기이다.

[0345] [화학식 18]



[0346] 일반식 (BX-1)~(BX-4) 중, \*, 결합 위치를 나타낸다.

[0348] 일반식 (BX-1)~(BX-4) 중,  $R^{\text{B}}$ 는, 유기기를 나타낸다.

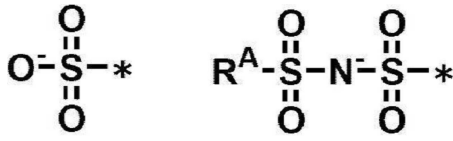
[0349]  $R^{\text{B}}$ 에 있어서의 유기기의 예로서는, 일반식 (B-1)~(B-5), 및 (B-12)에 있어서의  $R^{X1}$ 의 유기기의 예를 동일하게 들 수 있다.

[0350] 또, 화합물 W는, 음이온 부위로서, 상기 음이온 부위  $A_b^-$ (음이온성 관능기  $A_b^-$ )에 더하여, 음이온 부위  $A_a^-$ (음이

온성 관능기  $A_A^-$ )를 더 갖는 것이 바람직하다.

[0351] 음이온 부위  $A_A^-$ (음이온성 관능기  $A_A^-$ )는, 일반식 (AX-1)~(AX-2) 중 어느 하나로 나타나는 기이다.

[0352] [화학식 19]



AX-1

AX-2

[0353] 일반식 (AX-1)~(AX-2) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다.

[0355] 일반식 (AX-2) 중,  $R^A$ 는, 유기기를 나타낸다.

[0356]  $R^A$ 는, 알킬기가 바람직하다.

[0357] 상기 알킬기는, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다.

[0358] 상기 알킬기의 탄소수는 1~10이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하다.

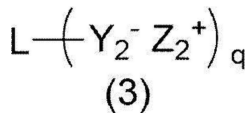
[0359] 상기 알킬기가 가져도 되는 치환기는, 불소 원자가 바람직하다.

[0360] 치환기로서 불소 원자를 갖는 상기 알킬기는, 퍼플루오로알킬기로 되어 있어도 되고, 되지 않아도 된다.

[0361] 화합물 W는, 음이온 부위로서, 상기 음이온 부위  $A_B^-$ (음이온성 관능기  $A_B^-$ ), 및, 상기 음이온 부위  $A_A^-$ (음이온성 관능기  $A_A^-$ )에 더하여, 추가적인 음이온 부위(바람직하게는 추가적인 음이온성 관능기)를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다.

[0362] 화합물 W로서는, 일반식 (3)으로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[0363] [화학식 20]



[0364] 일반식 (3) 중,  $Z_2^+$ 는 양이온을 나타내고,  $Z_2^+$  중 적어도 하나가 일반식 (1)로 나타나는 양이온을 나타낸다.

[0366] 일반식 (1)로 나타나는 양이온의 정의는, 상술한 바와 같다. 일반식 (1)로 나타나는 양이온 이외의 양이온은 특별히 제한되지 않고, 공지의 설포늄 양이온 및 아이오도늄 양이온을 들 수 있다.

[0367] 복수의  $Z^+$  중 적어도 하나의  $Z^+$ 가 특정 양이온이면 되며, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 2 이상의  $Z^+$ 가 특정 양이온인 것이 바람직하고, 모든  $Z^+$ 가 특정 양이온인 것이 보다 바람직하다.

[0368]  $Y_2^-$ 는, 음이온성 관능기를 나타낸다. 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 바와 같다. 복수 존재하는  $Y_2^-$ 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0369] 복수 존재하는  $Y_2^-$ 는, 예를 들면, "일반식 (B-8) 또는 (B-10)으로 나타나는 기와, 일반식 (B-1)~(B-7), (B-9), 또는 (B-11)~(B-13)으로 나타나는 기"를 적어도 갖고 있어도 되고, "일반식 (B-7)로 나타나는 기와, 일반식 (B-6)으로 나타나는 기"를 적어도 갖고 있어도 되며, "일반식 (BX-1)~(BX-4) 중 어느 하나로 나타나는 기와, 일반식 (AX-1)~(AX-2) 중 어느 하나로 나타나는 기"를 적어도 갖고 있어도 된다.

[0370] q는, 2 이상의 정수를 나타낸다. 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, q는 2~5의 정수가 바람직

하고, 2~3의 정수가 보다 바람직하다.

- [0371] L은, q개의 연결기를 나타낸다.
- [0372] 예를 들면, q가 2인 경우, L은 2개의 연결기를 나타낸다.
- [0373] 상기 2개의 연결기로서는, 예를 들면, -COO-, -CONH-, -CO-, -O-, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 및 이들 복수를 조합한 2개의 연결기 등을 들 수 있다.
- [0374] 상기 사이클로알킬렌기의 사이클로알케인환을 구성하는 메틸렌기의 1개 이상이, 카보닐 탄소 및/또는 헤테로 원자(산소 원자 등)로 치환되어 있어도 된다.
- [0375] 이들 2개의 연결기는, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 및, -NR<sup>N</sup>-(R<sup>N</sup>은 수소 원자 또는 치환기)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 더 갖는 것도 바람직하다.
- [0376] 3가 이상의 연결기로서는, 예를 들면, 단결합 및/또는 상기 2개의 연결기가 취할 수 있는 각 기와, -CR<sup>q</sup><, -N<, >C<, 3가 이상의 탄화 수소환기, 및/또는, 3가 이상의 복소환기가 조합된 기를 들 수 있다. R<sup>q</sup>는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.
- [0377] 특정 화합물로서는, 후술하는 화합물 (I-A)~(III-A)도 바람직하다.
- [0378] (화합물 (I-A))
- [0379] 이하에 있어서, 화합물 (I-A)에 대하여 설명한다.
- [0380] 화합물 (I-A): 하기 구조 부위 X와 하기 구조 부위 Y를 각각 1개씩 갖는 화합물로서, 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 하기 구조 부위 X에서 유래하는 하기 제1 산성 부위와 하기 구조 부위 Y에서 유래하는 하기 제2 산성 부위를 포함하는 산을 발생하는 화합물
- [0381] 구조 부위 X: 음이온 부위 A<sub>1</sub><sup>-</sup>과 양이온 부위 M<sub>1</sub><sup>+</sup>로 이루어지며, 또한 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의하여 HA<sub>1</sub>로 나타나는 제1 산성 부위를 형성하는 구조 부위
- [0382] 구조 부위 Y: 음이온 부위 A<sub>2</sub><sup>-</sup>와 양이온 부위 M<sub>2</sub><sup>+</sup>로 이루어지며, 또한 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 상기 구조 부위 X에서 형성되는 상기 제1 산성 부위와는 상이한 구조의 HA<sub>2</sub>로 나타나는 제2 산성 부위를 형성하는 구조 부위
- [0383] 단, 양이온 부위 M<sub>1</sub><sup>+</sup> 및 양이온 부위 M<sub>2</sub><sup>+</sup> 중 적어도 하나는 특정 양이온이다.
- [0384] 또, 화합물 (I-A)는, 하기 조건 I을 충족시킨다.
- [0385] 조건 I: 상기 화합물 (I-A)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M<sub>1</sub><sup>+</sup> 및 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 M<sub>2</sub><sup>+</sup>를 H<sup>+</sup>로 치환하여 이루어지는 화합물 PI이, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M<sub>1</sub><sup>+</sup>을 H<sup>+</sup>로 치환하여 이루어지는 HA<sub>1</sub>로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1과, 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 M<sub>2</sub><sup>+</sup>를 H<sup>+</sup>로 치환하여 이루어지는 HA<sub>2</sub>로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2를 갖고, 또한, 상기 산해리 상수 a1보다 상기 산해리 상수 a2의 쪽이 크다.
- [0386] 또한, 산해리 상수 a1 및 산해리 상수 a2는, 상술한 방법에 의하여 구해진다. 화합물 PI의 산해리 상수 a1 및 산해리 상수 a2는, 보다 구체적으로 설명하면, 화합물 PI의 산해리 상수를 구한 경우에 있어서, 화합물 PI(화합물 PI은, "HA<sub>1</sub>과 HA<sub>2</sub>를 갖는 화합물"에 해당한다.)이 "A<sub>1</sub><sup>-</sup>과 HA<sub>2</sub>를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a1이며, 상기 "A<sub>1</sub><sup>-</sup>과 HA<sub>2</sub>를 갖는 화합물"이 "A<sub>1</sub><sup>-</sup>과 A<sub>2</sub><sup>-</sup>를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a2이다.
- [0387] 또, 상기 화합물 PI란, 화합물 (I-A)에 활성화광선 또는 방사선을 조사함으로써 발생하는 산에 해당한다.

- [0388] 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a1과 상기 산해리 상수 a2의 차는, 2.0 이상이 바람직하고, 3.0 이상이 보다 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a1과 상기 산해리 상수 a2의 차의 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 15.0 이하가 바람직하다.
- [0389] 또, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a2는, 예를 들면 6.5 이하이며, 레지스트 조성물 내에서의 화합물 (I-A)의 양이온 부위의 안정성이 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 2.0 이하가 바람직하고, 1.0 이하가 보다 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a2의 하한값으로서는, -5.0 이상이 바람직하고, -3.5 이상이 보다 바람직하며, -2.0 이상이 더 바람직하다.
- [0390] 또, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a1은, 2.0 이하가 바람직하고, 0.5 이하가 보다 바람직하며, -0.1 이하가 더 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a1의 하한값으로서는, -15.0 이상이 바람직하다.
- [0391] 화합물 (I-A)로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 하기 일반식 (Ia)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.
- [0392] 
$$M_{11}^+ A_{11}^- - L_1 - A_{12}^- M_{12}^+ \quad (Ia)$$
- [0393] 일반식 (Ia) 중, " $M_{11}^+ A_{11}^-$ " 및 " $A_{12}^- M_{12}^+$ "는, 각각, 구조 부위 X 및 구조 부위 Y에 해당한다. 화합물 (Ia)는, 활성 광선 또는 방사선의 조사에 의하여,  $HA_{11} - L_1 - A_{12}H$ 로 나타나는 산을 발생한다. 즉, " $M_{11}^+ A_{11}^-$ "는,  $HA_{11}$ 로 나타나는 제1 산성 부위를 형성하고, " $A_{12}^- M_{12}^+$ "는, 상기 제1 산성 부위와는 상이한 구조의  $HA_{12}$ 로 나타나는 제2 산성 부위를 형성한다.
- [0394] 일반식 (Ia) 중,  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$ 는, 각각 독립적으로, 양이온(특정 양이온, 또는, 특정 양이온 이외의 유기 양이온)을 나타낸다.
- [0395]  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$  중 적어도 일방(바람직하게는 양방)이, 특정 양이온이다.
- [0396]  $A_{11}^-$  및  $A_{12}^-$ 는, 각각 독립적으로, 음이온성 관능기를 나타낸다. 단,  $A_{12}^-$ 는,  $A_{11}^-$ 로 나타나는 음이온성 관능기와는 상이한 구조를 나타낸다.
- [0397]  $L_1$ 은, 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0398] 단, 상기 일반식 (Ia)에 있어서,  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$ 로 나타나는 특정 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물  $PIa(HA_{11} - L_1 - A_{12}H)$ 에 있어서,  $A_{12}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2는,  $HA_{11}$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1과 산해리 상수 a2의 적합값에 대해서는, 상술한 바와 같다.
- [0399] 일반식 (Ia) 중,  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$ 는, 각각 독립적으로, 양이온(특정 양이온, 또는, 특정 양이온 이외의 유기 양이온)을 나타낸다.
- [0400]  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$  중 적어도 일방(바람직하게는 양방)이, 특정 양이온이다.
- [0401] 특정 양이온에 대해서는 상술한 바와 같다.
- [0402] 특정 양이온 이외의 유기 양이온에 대해서는 상술한 바와 같다.
- [0403] 일반식 (Ia) 중,  $A_{11}^-$  및  $A_{12}^-$ 는, 각각 독립적으로, 음이온성 관능기를 나타낸다. 단,  $A_{12}^-$ 는,  $A_{11}^-$ 로 나타나는 음이온성 관능기와는 상이한 구조를 나타낸다.
- [0404] 음이온성 관능기에 대해서는 상술한 바와 같다.
- [0405]  $A_{11}^-$  및  $A_{12}^-$ 의 음이온성 관능기는, 각각 독립적으로, 상술한 일반식 (B-1)~(B-13)으로 나타나는 기가

바람직하다.

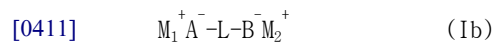
[0406]  $A_{11}^-$  및  $A_{12}^-$ 로 나타나는 음이온성 관능기의 조합으로서 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면,  $A_{11}^-$ 이 일반식 (B-8) 또는 (B-10)으로 나타나는 기인 경우,  $A_{12}^-$ 로 나타나는 음이온성 관능기로서는, 일반식 (B-1)~(B-7), (B-9), 또는 (B-11)~(B-13)으로 나타나는 기를 들 수 있으며,  $A_{11}^-$ 이 일반식 (B-7)로 나타나는 기인 경우,  $A_{12}^-$ 로 나타나는 음이온성 관능기로서는, 일반식 (B-6)으로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0407] 일반식 (Ia) 중,  $L_1$ 로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고,  $-CO-$ ,  $-NR^{L1}-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-$ , 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 이들 복수를 조합한 2가의 연결기 등을 들 수 있다. 상기  $R^{L1}$ 은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

[0408] 이들 2가의 연결기는,  $-S-$ ,  $-SO-$ , 및  $-SO_2-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 더 포함하고 있어도 된다.

[0409] 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.

[0410] 그중에서도, 화합물 (I-A)로서는 일반식 (Ib)로 나타나는 화합물이 바람직하다.



[0412] 일반식 (Ib) 중,  $M_1^+$  및  $M_2^+$ 는, 각각 독립적으로, 양이온(특정 양이온, 또는, 특정 양이온 이외의 유기 양이온)을 나타낸다.

[0413]  $M_1^+$  및  $M_2^+$  중 적어도 일방(바람직하게는 양방)은 특정 양이온을 나타낸다.

[0414] 특정 양이온에 대해서는 상술한 바와 같다.

[0415] 특정 양이온 이외의 유기 양이온에 대해서도 상술한 바와 같다.

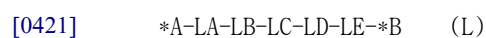
[0416] 일반식 (Ib) 중, L은, 2가의 유기기를 나타낸다.

[0417] 상기 2가의 유기기로서는,  $-COO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-$ , 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 및 이들 복수를 조합한 2가의 연결기 등을 들 수 있다.

[0418] 상기 사이클로알킬렌기의 사이클로알케인환을 구성하는 메틸렌기의 1개 이상이, 카보닐 탄소 및/또는 헤테로 원자(산소 원자 등)로 치환되어 있어도 된다.

[0419] 이들 2가의 연결기는,  $-S-$ ,  $-SO-$ , 및  $-SO_2-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 더 갖는 것도 바람직하다.

[0420] 그중에서도, L은, 하기 일반식 (L)로 나타나는 기인 것이 바람직하다.



[0422] 일반식 (L) 중, \*A는, 일반식 (Ib)에 있어서의  $A^-$ 와의 결합 위치를 나타낸다.

[0423] 일반식 (L) 중, \*B는, 일반식 (Ib)에 있어서의  $B^-$ 와의 결합 위치를 나타낸다.

- [0424] 일반식 (L) 중, LA는,  $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))_{XA}$ -를 나타낸다.
- [0425] 상기 XA는, 1 이상의 정수를 나타내며, 1~10의 정수가 바람직하고, 1~3의 정수가 보다 바람직하다.
- [0426]  $R_{LA1}$  및  $R_{LA2}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.
- [0427]  $R_{LA1}$  및  $R_{LA2}$ 의 치환기로서는, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 플루오로알킬기가 바람직하고, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하며, 불소 원자 또는 퍼플루오로메틸기가 더 바람직하다.
- [0428] XA가 2 이상인 경우, XA개 존재하는  $R_{LA1}$ 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0429] XA가 2 이상인 경우, XA개 존재하는  $R_{LA2}$ 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0430]  $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))$ -는,  $-CH_2-$ ,  $-CHF-$ ,  $-CH(CF_3)-$ , 또는  $-CF_2-$ 가 바람직하다.
- [0431] 그중에서도, 일반식 (Ib) 중의  $A^-$ 와 직접 결합하는  $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))$ -는,  $-CH_2-$ ,  $-CHF-$ ,  $-CH(CF_3)-$ , 또는  $-CF_2-$ 가 바람직하다.
- [0432] 일반식 (Ib) 중의  $A^-$ 와 직접 결합하는  $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))$ - 이외의  $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))$ -는, 각각 독립적으로,  $-CH_2-$ ,  $-CHF-$ , 또는  $-CF_2-$ 가 바람직하다.
- [0433] 일반식 (L) 중, LB는, 단결합, 에스터기( $-COO-$ ), 또는 설폰일기( $-SO_2-$ )를 나타낸다.
- [0434] 일반식 (L) 중, LC는, 단결합, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 또는 이들을 조합하여 이루어지는 기("알킬렌기-사이클로알킬렌기-" 등)를 나타낸다.
- [0435] 상기 알킬렌기는, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다.
- [0436] 상기 알킬렌기의 탄소수는, 1~5가 바람직하고, 1~2가 보다 바람직하며, 1이 더 바람직하다.
- [0437] 상기 사이클로알킬렌기의 탄소수는, 3~15가 바람직하고, 5~10이 보다 바람직하다.
- [0438] 상기 사이클로알킬렌기는 단환이어도 되고 다환이어도 된다.
- [0439] 상기 사이클로알킬렌기로서는, 예를 들면, 노보넨다이일기, 및 아다만테인다이일기를 들 수 있다.
- [0440] 상기 사이클로알킬렌기가 가져도 되는 치환기로서는, 알킬기(직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다. 바람직하게는 탄소수 1~5)가 바람직하다.
- [0441] 상기 사이클로알킬렌기의 사이클로알케인환을 구성하는 메틸렌기의 1개 이상이, 카보닐 탄소 및/또는 헤테로 원자(산소 원자 등)로 치환되어 있어도 된다.
- [0442] LC가, "알킬렌기-사이클로알킬렌기-"인 경우, 알킬렌기 부분은, LB 측에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0443] LB가 단결합인 경우, LC는, 단결합 또는 사이클로알킬렌기가 바람직하다.
- [0444] 일반식 (L) 중, LD는, 단결합, 에터기( $-O-$ ), 카보닐기( $-CO-$ ), 또는 에스터기( $-COO-$ )를 나타낸다.
- [0445] 일반식 (L) 중, LE는, 단결합 또는  $-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))_{XE}$ -를 나타낸다.
- [0446] 상기  $-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))_{XE}$ -에 있어서의 XE는, 1 이상의 정수를 나타내며, 1~10이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.
- [0447]  $R_{LE1}$  및  $R_{LE2}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.
- [0448] XE가 2 이상인 경우, XE개 존재하는  $R_{LE1}$ 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0449] XE가 2 이상인 경우, XE개 존재하는  $R_{LE2}$ 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0450] 그중에서도,  $-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))$ -는,  $-CH_2-$  또는  $-CF_2-$ 가 바람직하다.

- [0451] 일반식 (L) 중, LB, LC, 및 LD가 단결합인 경우, LE도 단결합인 것이 바람직하다.
- [0452] 일반식 (Ib) 중,  $A^-$  및  $B^-$ 는, 각각 독립적으로, 음이온성 관능기를 나타낸다.
- [0453] 음이온성 관능기에 대해서는 상술한 바와 같다.
- [0454] 그중에서도,  $A^-$ 는, 일반식 (AX-1)~(AX-2) 중 어느 하나로 나타나는 기인 것이 바람직하다.
- [0455]  $B^-$ 는, 일반식 (BX-1)~(BX-4) 중 어느 하나로 나타나는 기를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0456]  $A^-$  및  $B^-$ 는, 각각 상이한 구조인 것이 바람직하다.
- [0457] 그중에서도,  $A^-$ 가, 일반식 (AX-1)로 나타나는 기이고, 또한,  $B^-$ 가, 일반식 (BX-1)~(BX-4) 중 어느 하나로 나타나는 기이거나, 또는,  $A^-$ 가, 일반식 (AX-2)로 나타나는 기이며, 또한,  $B^-$ 가, 일반식 (BX-1), 일반식 (BX-3), 및 일반식 (BX-4) 중 어느 하나로 나타나는 기인 것이 바람직하다.
- [0458] 단, 일반식 (Ib)로 나타나는 화합물의  $M_1^+$  및  $M_2^+$ 가 각각 수소 원자로 치환된 HA-L-BH로 나타나는 화합물에 있어서, HA로 나타나는 기의 pKa는, BH로 나타나는 기의 pKa보다 낮다.
- [0459] 보다 구체적으로는, HA-L-BH로 나타나는 화합물에 대하여 산해리 상수를 구한 경우에 있어서, "HA-L-BH"가 " $A^-$ -L-BH"가 될 때의 pKa를 "HA로 나타나는 기의 pKa"로 하고, 또한, " $A^-$ -L-BH"가 " $A^-$ -L- $B^-$ "가 될 때의 pKa를 "BH로 나타나는 기의 pKa"로 한다.
- [0460] "HA로 나타나는 기의 pKa" 및 "BH로 나타나는 기의 pKa"는, 각각, "소프트웨어 패키지 1" 또는 "Gaussian16"을 이용하여 구한다.
- [0461] 예를 들면, HA로 나타나는 기의 pKa는, 상술한 산해리 상수 a1에 상당하고, 바람직한 범위도 동일하다.
- [0462] BH로 나타나는 기의 pKa는, 상술한 산해리 상수 a2에 상당하고, 바람직한 범위도 동일하다.
- [0463] HB로 나타나는 기의 pKa와 HA로 나타나는 기의 pKa의 차("HB로 나타나는 기의 pKa"- "HA로 나타나는 기의 pKa")는, 상술한 산해리 상수 a1과 상기 산해리 상수 a2의 차에 상당하고, 바람직한 범위도 동일하다.
- [0464] 다음으로, 화합물 (II-A)에 대하여 설명한다.
- [0465] 화합물 (II-A): 상기 구조 부위 X를 2개 이상과 상기 구조 부위 Y를 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
- [0466] 단, 양이온 부위  $M_1^+$  및 양이온 부위  $M_2^+$  중 적어도 하나는 특정 양이온이다.
- [0467] 또, 화합물 (II-A)는, 하기 조건 II를 충족시킨다.
- [0468] 조건 II: 상기 화합물 (II-A)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$  및 상기 구조 부위 Y 중의 양이온 부위  $M_2^+$ 를  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PII가, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$ 을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 HA<sub>1</sub>로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1과, 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위  $M_2^+$ 를  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 HA<sub>2</sub>로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2를 갖고, 또한, 상기 산해리 상수 a1보다 상기 산해리 상수 a2의 쪽이 크다.
- [0469] 산해리 상수 a1 및 산해리 상수 a2는, 상술한 방법에 의하여 구해진다.
- [0470] 여기에서, 화합물 PII의 산해리 상수 a1 및 산해리 상수 a2에 대하여, 보다 구체적으로 설명한다. 화합물 (II-A)가, 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 PII는 "2개의 HA<sub>1</sub>과 1개의 HA<sub>2</sub>를 갖는 화

합물"에 해당한다. 이 화합물 PII의 산해리 상수를 구하는 경우, 화합물 PII가 "1개의 A<sub>1</sub><sup>-</sup>과 1개의 HA<sub>1</sub>과 1개의 HA<sub>2</sub>를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a1이며, "2개의 A<sub>1</sub><sup>-</sup>과 1개의 HA<sub>2</sub>를 갖는 화합물"이 "2개의 A<sub>1</sub><sup>-</sup>과 1개의 A<sub>2</sub><sup>-</sup>를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a2이다. 즉, 화합물 PII가, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M<sub>1</sub><sup>+</sup>을 H<sup>+</sup>로 치환하여 이루어지는 HA<sub>1</sub>로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수를 복수 갖는 경우, 그 가장 작은 값을 산해리 상수 a1로 간주한다.

[0471] 또, 상기 화합물 PII란, 화합물 (II-A)에 활성광선 또는 방사선을 조사함으로써 발생하는 산에 해당한다.

[0472] 또한, 화합물 (II-A)는, 상기 구조 부위 Y를 복수 갖고 있어도 된다.

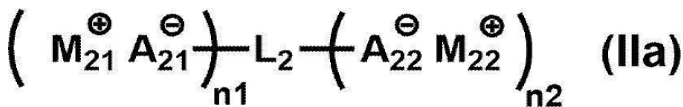
[0473] 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PII에 있어서, 산해리 상수 a1과 상기 산해리 상수 a2의 차는, 2.0 이상이 바람직하고, 3.0 이상이 보다 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a1과 상기 산해리 상수 a2의 차의 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 15.0 이하이다.

[0474] 또, 상기 화합물 PII에 있어서, 산해리 상수 a2는, 6.5 이하가 바람직하고, 레지스트 조성물 내에서의 화합물 (II-A)의 양이온 부위의 안정성이 보다 우수한 점에서, 2.0 이하가 보다 바람직하며, 1.0 이하가 더 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a2의 하한값으로서는, -2.0 이상이 바람직하다.

[0475] 또, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PII에 있어서, 산해리 상수 a1은, 2.0 이하가 바람직하고, 0.5 이하가 보다 바람직하며, -0.1 이하가 더 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a1의 하한값으로서는, -15.0 이상이 바람직하다.

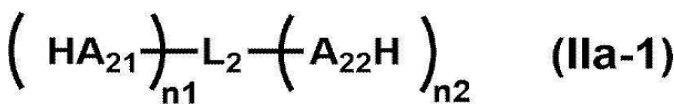
[0476] 화합물 (II-A)로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 하기 일반식 (IIa)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0477] [화학식 21]



[0478] 일반식 (IIa) 중, "M<sub>21</sub><sup>+</sup>A<sub>21</sub><sup>-</sup>" 및 "A<sub>22</sub><sup>-</sup>M<sub>22</sub><sup>+</sup>"는, 각각, 구조 부위 X 및 구조 부위 Y에 해당한다. 화합물 (IIa)는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 하기 일반식 (IIa-1)로 나타나는 산을 발생한다. 즉, "M<sub>21</sub><sup>+</sup>A<sub>21</sub><sup>-</sup>"은, HA<sub>21</sub>로 나타나는 제1 산성 부위를 형성하고, "A<sub>22</sub><sup>-</sup>M<sub>22</sub><sup>+</sup>"는, 상기 제1 산성 부위와는 상이한 구조의 HA<sub>22</sub>로 나타나는 제2 산성 부위를 형성한다.

[0480] [화학식 22]



[0481] 일반식 (IIa) 중, M<sub>21</sub><sup>+</sup> 및 M<sub>22</sub><sup>+</sup>는, 각각 독립적으로, 양이온(특정 양이온, 또는, 특정 양이온 이외의 유기 양이온)을 나타낸다.

[0482] M<sub>21</sub><sup>+</sup> 및 M<sub>22</sub><sup>+</sup> 중 적어도 일방(바람직하게는 양방)은 특정 양이온을 나타낸다.

[0483] A<sub>21</sub><sup>-</sup> 및 A<sub>22</sub><sup>-</sup>는, 각각 독립적으로, 음이온성 관능기를 나타낸다. 단, A<sub>22</sub><sup>-</sup>는, A<sub>21</sub><sup>-</sup>로 나타나는 음이온성 관능기와는 상이한 구조를 나타낸다.

[0484] L<sub>2</sub>는, (n1+n2)개의 유기기를 나타낸다.

[0485] n1은, 2 이상의 정수를 나타낸다.

[0486] n2는, 1 이상의 정수를 나타낸다.

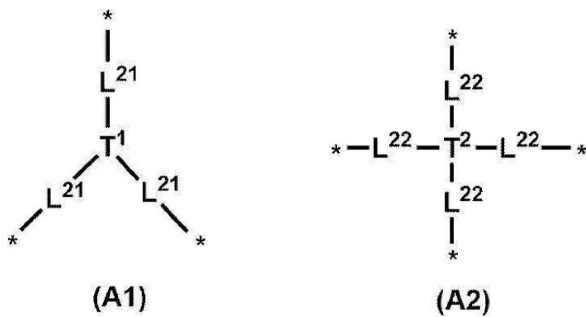
[0488] 단, 상기 하기 일반식 (IIa)에 있어서,  $M_{21}^+$  및  $M_{22}^+$ 로 나타나는 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa(상기 일반식 (IIa-1)로 나타나는 화합물에 해당한다.)에 있어서,  $A_{22}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_2$ 는,  $HA_{21}$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1$ 보다 크다. 또한, 산해리 상수  $a_1$ 과 산해리 상수  $a_2$ 의 적합값에 대해서는, 상술한 바와 같다.

[0489] 상기 일반식 (IIa) 중,  $M_{21}^+$ ,  $M_{22}^+$ ,  $A_{21}^-$ , 및  $A_{22}^-$ 는, 각각 상술한 일반식 (Ia) 중의  $M_{11}^+$ ,  $M_{12}^+$ ,  $A_{11}^-$ , 및  $A_{12}^-$ 와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0490] 상기 일반식 (IIa) 중,  $n_1$ 개의  $M_{21}^+$ 끼리,  $n_1$ 개의  $A_{21}^-$ 끼리는, 각각 서로 동일한 기를 나타낸다.

[0491] 상기 일반식 (IIa) 중,  $L_2$ 로 나타나는 ( $n_1+n_2$ )개의 유기기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 하기 일반식 (A1) 및 (A2)로 나타나는 기 등을 들 수 있다. 또한, 하기 일반식 (A1) 및 (A2) 중, \* 중 적어도 2개는  $A_{21}^-$ 과의 결합 위치를 나타내고, \* 중 적어도 1개는  $A_{22}^-$ 와의 결합 위치를 나타낸다.

[0492] [화학식 23]



[0493]

[0494] 상기 일반식 (A1) 및 (A2) 중,  $T^1$ 은, 3가의 탄화 수소환기, 또는 3가의 복소환기를 나타내고,  $T^2$ 는, 탄소 원자, 4가의 탄화 수소환기, 또는 4가의 복소환기를 나타낸다.

[0495] 상기 탄화 수소환기는, 방향족 탄화 수소환기여도 되고, 지방족 탄화 수소환기여도 된다. 상기 탄화 수소환기에 포함되는 탄소수는, 6~18이 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하다.

[0496] 상기 복소환기는, 방향족 복소환기여도 되고, 지방족 복소환기여도 된다. 상기 복소환은, 적어도 하나의 N 원자, 0 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환인 것이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.

[0497] 또, 상기 일반식 (A1) 및 (A2) 중,  $L^{21}$  및  $L^{22}$ 는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0498]  $L^{21}$  및  $L^{22}$ 로 나타나는 2가의 연결기로서는, 상기 일반식 (Ia) 중의  $L_1$ 로 나타나는 2가의 연결기와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0499]  $n_1$ 은, 2 이상의 정수를 나타낸다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 6 이하의 정수이며, 4 이하의 정수가 바람직하고, 3 이하의 정수가 보다 바람직하다.

[0500]  $n_2$ 는, 1 이상의 정수를 나타낸다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 3 이하의 정수이며, 2 이하의 정수가 바람직하다.

[0501] (화합물 (III-A))

[0502] 다음으로, 화합물 (III-A)에 대하여 설명한다.

[0503] 화합물 (III-A): 상기 구조 부위 X를 2개 이상과, 하기 구조 부위 Z를 갖는 화합물로서, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개 이상과 상기 구조 부위 Z를 포함하는 산을 발생하는 화합물

[0504] 구조 부위 Z: 산을 중화 가능한 비이온성의 유기 부위

[0505] 단, 양이온 부위  $M_1^+$  중 적어도 하나는 특정 양이온이다.

[0506] 구조 부위 Z 중의 산을 중화 가능한 비이온성의 부위로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 또는 전자를 갖는 관능기를 포함하는 부위인 것이 바람직하다.

[0507] 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 또는 전자를 갖는 관능기로서는, 환상 폴리에터 등의 매크로사이클릭 구조를 갖는 관능기, 또는  $\pi$ 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 가진 질소 원자를 갖는 관능기 등을 들 수 있다.  $\pi$ 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자란, 예를 들면, 하기 식으로 나타내는 부분 구조를 갖는 질소 원자이다.

[0508] [화학식 24]



[0509]

[0510] 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 또는 전자를 갖는 관능기의 부분 구조로서는, 예를 들면, 크라운 에터 구조, 아자 크라운 에터 구조, 1-3급 아민 구조, 피리딘 구조, 이미다졸 구조, 및 피라진 구조 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 1-3급 아민 구조가 바람직하다.

[0511] 상기 화합물 (III-A)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$ 을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIII에 있어서, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$ 을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는  $HA_1$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1$ 은, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 2.0 이하가 바람직하고, 0.5 이하가 보다 바람직하며, -0.1 이하가 더 바람직하다. 또한, 산해리 상수  $a_1$ 의 하한값으로서, -15.0 이상이 바람직하다.

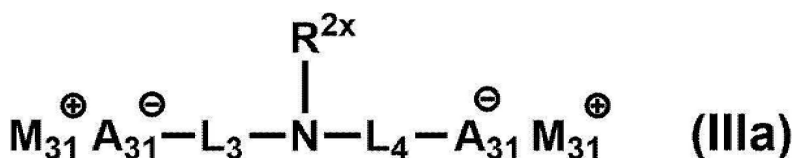
[0512] 또한, 화합물 PIII이, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$ 을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는  $HA_1$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수를 복수 갖는 경우, 그 가장 작은 값을 산해리 상수  $a_1$ 로 간주한다.

[0513] 즉, 화합물 (III-A)가, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개와 상기 구조 부위 Z를 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PIII은 "2개의  $HA_1$ 을 갖는 화합물"에 해당한다. 이 화합물 PIII의 산해리 상수를 구한 경우, 화합물 PIII이 "1개의  $A_1^-$ 과 1개의  $HA_1$ 을 갖는 화합물"이 될 때의  $pK_a$ 가 산해리 상수  $a_1$ 이다. 즉, 화합물 PIII이, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$ 을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는  $HA_1$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수를 복수 갖는 경우, 그 가장 작은 값을 산해리 상수  $a_1$ 로 간주한다.

[0514] 또한, 상기 화합물 (III-A)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$ 을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIII이란, 예를 들면, 화합물 (III-A)가 후술하는 화합물 (IIIa)로 나타나는 화합물인 경우,  $HA_{31}-L_3-N(R^{2x})-L_4-A_{31}H$ 가 해당한다.

[0515] 화합물 (III-A)로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 하기 일반식 (IIIa)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

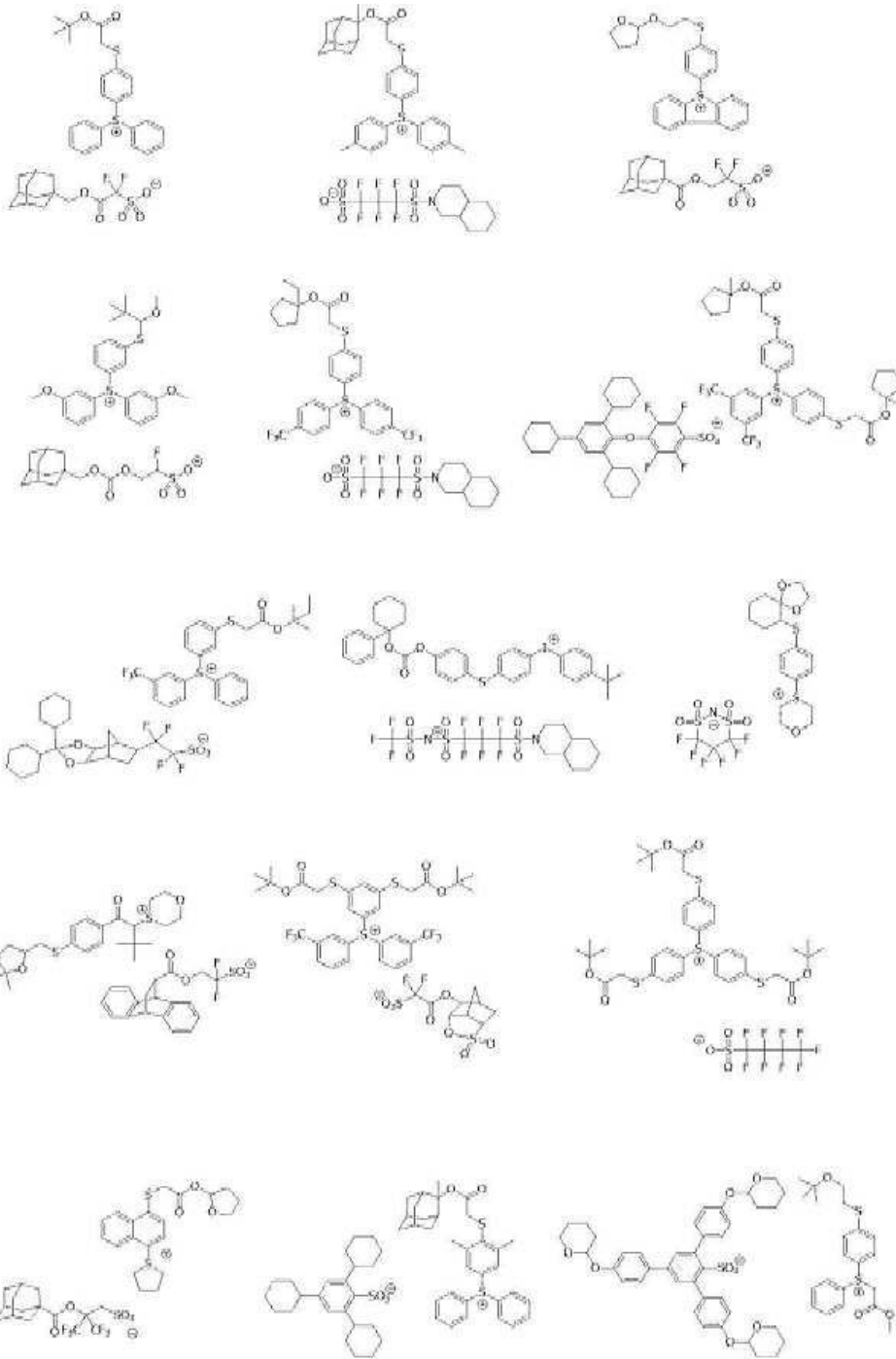
[0516] [화학식 25]



[0517]

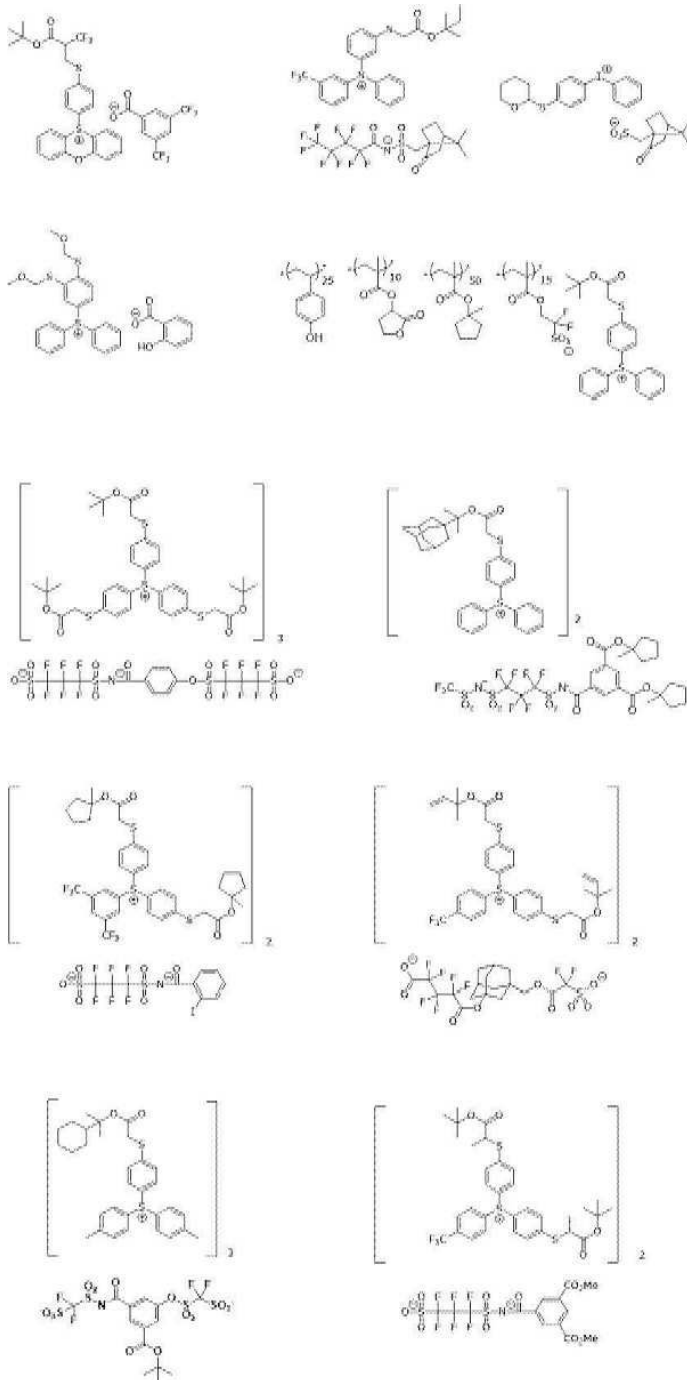
- [0518] 일반식 (IIIa) 중, " $M_{31}^+A_{31}^-$ "은, 구조 부위 X에 해당한다. 화합물 (IIIa)는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여,  $HA_{31}-L_3-N(R^{2X})-L_4-A_{31}H$ 로 나타나는 산을 발생한다. 즉, " $M_{31}^+A_{31}^-$ "은,  $HA_{31}$ 로 나타나는 제1 산성 부위를 형성한다.
- [0519] 일반식 (IIIa) 중,  $M_{31}^+$ 은, 특정 양이온을 나타낸다.
- [0520]  $A_{31}^-$ 은, 음이온성 관능기를 나타낸다.
- [0521]  $L_3$  및  $L_4$ 는, 각각 독립적으로, 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0522]  $R^{2X}$ 는, 1가의 유기기를 나타낸다.
- [0523] 상기 일반식 (IIIa) 중,  $M_{31}^+$ , 및  $A_{31}^-$ 은, 각각 상술한 일반식 (Ia) 중의  $M_{11}^+$ , 및  $A_{11}^-$ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.
- [0524] 상기 일반식 (IIIa) 중,  $L_3$  및  $L_4$ 는, 각각 상술한 일반식 (Ia) 중의  $L_1$ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.
- [0525] 상기 일반식 (IIIa) 중, 2개의  $M_{31}^+$ 끼리, 및 2개의  $A_{31}^-$ 끼리는, 각각 서로 동일한 기를 나타낸다.
- [0526] 일반식 (IIIa) 중,  $R^{2X}$ 로 나타나는 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면,  $-CH_2-$ 가,  $-CO-$ ,  $-NH-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ , 및  $-SO_2-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합으로 치환되어 있어도 되는, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~15), 또는 알켄일기(바람직하게는 탄소수 2~6) 등을 들 수 있다.
- [0527] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 및 상기 알켄일렌기는, 치환기로 치환되어 있어도 된다.
- [0528] 상기 화합물 (I-A)~(III-A)로 나타나는 화합물의 분자량은 300~3000이 바람직하고, 500~2000이 보다 바람직하며, 700~1500이 더 바람직하다.
- [0529] 특정 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0530] [화학식 26]



[0531]

[0532] [화학식 27]



[0533]

[0534] 본 발명의 조성물에 있어서, 특정 화합물의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 1.0~70.0질량%가 바람직하고, 5.0~70.0질량%가 보다 바람직하며, 10.0~60.0질량%가 더 바람직하고, 10.0~60.0질량%가 특히 바람직하다.

[0535] 또한, 고형분이란, 조성물 중의 용제를 제외한 성분을 의도하고, 용제 이외의 성분이면 액상 성분이어도 고형분으로 간주한다.

[0536] 또, 특정 화합물은, 1종으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다.

[0537] <산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 극대되는 기를 갖는 반복 단위를 갖는 수지(수지 (A))>

[0538] 본 발명의 조성물은, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 갖는 반복 단위를 갖는 수지(이하, "산분해성 수지" 또는 "수지 (A)"라고도 한다.)를 포함한다.

[0539] 즉, 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 전형적으로는, 현상액으로서 알칼리 현상액을 채용한 경우에는, 포지티브형 패턴이 적합하게 형성되고, 현상액으로서 유기계 현상액을 채용한 경우에는, 네거티브형 패턴이 적합하

게 형성된다.

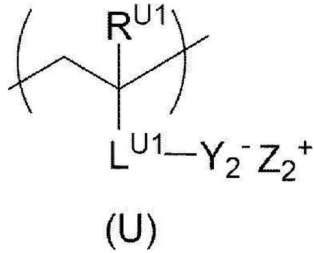
[0540] 수지 (A)는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기(이하, "산분해성기"라고도 한다.)를 갖는 반복 단위를 포함한다.

[0541] 상술한 바와 같이, 수지 (A)는, 산분해성기를 갖는 반복 단위와는 별도로, 상술한 일반식 (1)로 나타나는 양이온(특정 양이온)을 갖는 반복 단위(특정 반복 단위)를 더 갖는 경우가 있다.

[0542] 특정 반복 단위가 갖는 특정 양이온의 정의는, 상술한 바와 같다.

[0543] 특정 반복 단위의 구조는 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 일반식 (U)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0544] [화학식 28]



[0545] 일반식 (U) 중, R<sup>U1</sup>은 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 알킬기 및 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0547] L<sup>U1</sup>은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -O-, -OC-, -CO-, -COO-, -OCO-, -S-, -N-, CS-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 및 아릴렌기 등), 및 이들 복수가 연결된 연결기 등을 들 수 있다.

[0548] Y<sub>2</sub><sup>-</sup>는, 음이온성 관능기를 나타낸다. 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 바와 같다.

[0549] Z<sub>2</sub><sup>+</sup>는 특정 양이온을 나타낸다. Z<sub>2</sub><sup>+</sup>의 정의는, 상술한 일반식 (3) 중의 Z<sub>2</sub><sup>+</sup>와 동일한 의미이다.

[0550] 수지 (A)가 특정 반복 단위를 갖는 경우, 특정 반복 단위의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 수지 (A)의 전체 반복 단위에 대하여, 10~90몰%가 바람직하고, 20~80몰%가 보다 바람직하며, 30~70몰%가 더 바람직하다.

[0551] (산분해성기를 갖는 반복 단위)

[0552] 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.

[0553] 극성기로서는, 알칼리 가용성기가 바람직하고, 예를 들면, 카복실기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기, 설펜산기, 인산기, 설펜아마이드기, 설펜일이미드기, (알킬설펜일)(알킬카보닐)메틸렌기, (알킬설펜일)(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬카보닐)메틸렌기, 비스(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬설펜일)메틸렌기, 비스(알킬설펜일)이미드기, 트리스(알킬카보닐)메틸렌기, 및, 트리스(알킬설펜일)메틸렌기 등의 산성기, 및, 알코올성 수산기 등을 들 수 있다.

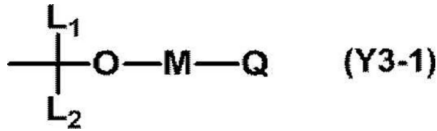
[0554] 그중에서도, 극성기로서는, 카복실기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올기), 또는, 설펜산기가 바람직하다.

[0555] 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로서는, 예를 들면, 일반식 (Y1)~(Y4)로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0556] 일반식 (Y1): -C(Rx<sub>1</sub>)(Rx<sub>2</sub>)(Rx<sub>3</sub>)

- [0557] 일반식 (Y2):  $-C(=O)OC(R_{X1})(R_{X2})(R_{X3})$
- [0558] 일반식 (Y3):  $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$
- [0559] 일반식 (Y4):  $-C(R_n)(H)(Ar)$
- [0560] 일반식 (Y1) 및 (Y2) 중,  $R_{X1}\sim R_{X3}$ 은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상) 또는 사이클로알킬기(단환 혹은 다환), 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 또는, 아릴기(단환 혹은 다환)를 나타낸다. 또한,  $R_{X1}\sim R_{X3}$  전부가 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상)인 경우,  $R_{X1}\sim R_{X3}$  중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0561] 그중에서도,  $R_{X1}\sim R_{X3}$ 은, 각각 독립적으로, 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고,  $R_{X1}\sim R_{X3}$ 은, 각각 독립적으로, 직쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0562]  $R_{X1}\sim R_{X3}$  중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환을 형성해도 된다.
- [0563]  $R_{X1}\sim R_{X3}$ 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및, t-뷰틸기 등의 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.
- [0564]  $R_{X1}\sim R_{X3}$ 의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 및 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0565]  $R_{X1}\sim R_{X3}$ 의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기 등을 들 수 있다.
- [0566]  $R_{X1}\sim R_{X3}$ 의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.
- [0567]  $R_{X1}\sim R_{X3}$  중 2개가 결합하여 형성되는 환으로서, 사이클로알킬기가 바람직하다.  $R_{X1}\sim R_{X3}$  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.
- [0568]  $R_{X1}\sim R_{X3}$  중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 또는, 바이닐리텐기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 하나 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.
- [0569] 일반식 (Y1) 또는 (Y2)로 나타나는 기는, 예를 들면,  $R_{X1}$ 이 메틸기 또는 에틸기이며,  $R_{X2}$ 와  $R_{X3}$ 이 결합하여 상술한 사이클로알킬기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.
- [0570] 일반식 (Y3) 중,  $R_{36}\sim R_{38}$ 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.
- [0571] 또한, 상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기, 상기 아릴기, 및, 상기 아랄킬기에는, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기가 포함되어 있어도 된다. 예를 들면, 상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기, 상기 아릴기, 및, 상기 아랄킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 하나 이상이, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있어도 된다.
- [0572] 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.
- [0573] 일반식 (Y3)으로서, 하기 식 (Y3-1)로 나타나는 기가 바람직하다.

[0574] [화학식 29]



[0575]

[0576] 여기에서,  $L_1$  및  $L_2$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 또는, 이들을 조합한 기(예를 들면, 알킬기와 아릴기를 조합한 기)를 나타낸다.

[0577]

M은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0578]

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.

[0579]

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

[0580]

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

[0581]

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

[0582]

패턴의 미세화의 점에서,  $L_2$ 가 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, 포킹의 억제를 할 수 있다.

[0583]

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

[0584]

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.

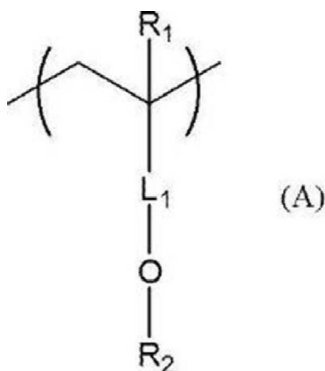
[0585]

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.

[0586]

산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 일반식 (A)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0587] [화학식 30]



[0588]

[0589]  $L_1$ 은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기를 나타내며,  $R_1$ 은 불소 원자, 아이오딘 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 수소 원자를 나타내고,  $R_2$ 는 산의 작용에 의하여 탈리되며, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를

갖고 있어도 되는 탈리기를 나타낸다. 단,  $L_1$ ,  $R_1$ , 및,  $R_2$  중 적어도 하나는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는다.

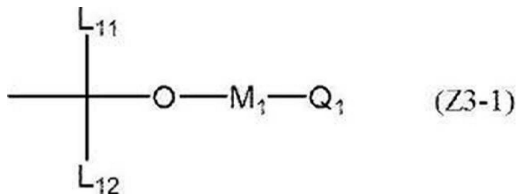
- [0590]  $L_1$ 은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기를 나타낸다. 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기로서는,  $-CO-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ , 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 아릴렌기 등), 및, 이들 복수가 연결된 연결기 등을 들 수 있다. 그중에서도,  $L_1$ 로서는,  $-CO-$ , 또는,  $-아릴렌기-$ 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖는 알킬렌기-가 바람직하다.
- [0591] 아릴렌기로서는, 페닐렌기가 바람직하다.
- [0592] 알킬렌기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 된다. 알킬렌기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.
- [0593] 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.
- [0594]  $R_1$ 은, 불소 원자, 아이오딘 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 수소 원자를 나타낸다.
- [0595] 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.
- [0596] 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.
- [0597] 상기 알킬기는, 할로젠 원자 이외의 산소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다.
- [0598]  $R_2$ 는, 산의 작용에 의하여 탈리되며, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기를 나타낸다.
- [0599] 그중에서도, 탈리기로서는, 일반식 (Z1)~(Z4)로 나타나는 기를 들 수 있다.
- [0600] 일반식 (Z1):  $-C(R_{X11})(R_{X12})(R_{X13})$
- [0601] 일반식 (Z2):  $-C(=O)OC(R_{X11})(R_{X12})(R_{X13})$
- [0602] 일반식 (Z3):  $-C(R_{136})(R_{137})(OR_{138})$
- [0603] 일반식 (Z4):  $-C(R_{n1})(H)(Ar_1)$
- [0604] 일반식 (Z1) 및 (Z2) 중,  $R_{X11}$ ~ $R_{X13}$ 은, 각각 독립적으로, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기(단환 혹은 다환), 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 또는, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기(단환 혹은 다환)를 나타낸다. 또한,  $R_{X11}$ ~ $R_{X13}$  전부가 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상)인 경우,  $R_{X11}$ ~ $R_{X13}$  중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0605]  $R_{X11}$ ~ $R_{X13}$ 은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 점 이외에는, 상술한 (Y1), (Y2) 중의  $R_{X1}$ ~ $R_{X3}$ 과 동일하고, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 및, 아릴기의 정의 및 적합 범위와 동일하다.
- [0606] 일반식 (Z3) 중,  $R_{136}$ ~ $R_{138}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 유기기를 나타낸다.  $R_{137}$ 과  $R_{138}$ 은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 유기기로서는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아탈킬기, 및, 이들을 조합한 기(예를 들면, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기와 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기를 조합한 기)를 들 수 있다.

[0607] 또한, 상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기, 상기 아릴기, 및, 상기 아랄킬기에는, 불소 원자 및 아이오딘 원자 이외에, 산소 원자 등의 헤테로 원자가 포함되어 있어도 된다. 즉, 상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기, 상기 아릴기, 및, 상기 아랄킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있어도 된다.

[0608] 또, R<sub>138</sub>은, 반복 단위의 주쇄가 갖는 다른 치환기와 서로 결합하여, 환을 형성해도 된다. 이 경우, R<sub>138</sub>과 반복 단위의 주쇄가 갖는 다른 치환기가 서로 결합하여 형성하는 기는, 메틸렌기 등의 알킬렌기가 바람직하다.

[0609] 일반식 (Z3)으로서는, 하기 식 (Z3-1)로 나타나는 기가 바람직하다.

[0610] [화학식 31]



[0611]

[0612] 여기에서, L<sub>11</sub> 및 L<sub>12</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자; 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기; 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기; 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기; 또는 이들을 조합한 기(예를 들면, 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기와, 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기를 조합한 기)를 나타낸다.

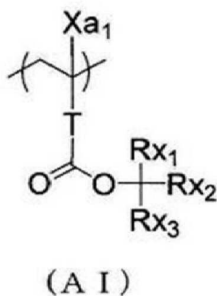
[0613] M<sub>1</sub>은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0614] Q<sub>1</sub>은, 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기; 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기; 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아릴기; 아미노기; 암모늄기; 머캡토기; 사이아노기; 알데하이드기; 또는 이들을 조합한 기(예를 들면, 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기와, 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기를 조합한 기)를 나타낸다.

[0615] 일반식 (Y4) 중, Ar<sub>1</sub>은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 방향환기를 나타낸다. Rn<sub>1</sub>은, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기, 또는, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타낸다. Rn<sub>1</sub>과 Ar<sub>1</sub>은 서로 결합하여 비방향족환을 형성해도 된다.

[0616] 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 일반식 (AI)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0617] [화학식 32]



[0618]

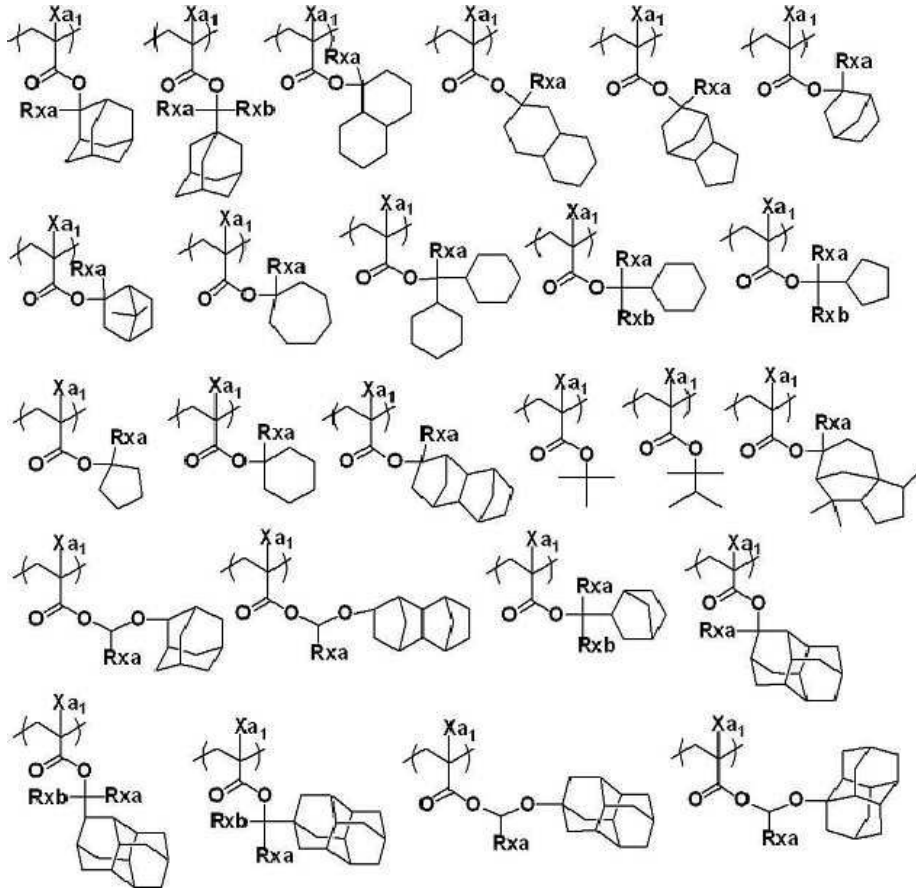
- [0619] 일반식 (AI)에 있어서,
- [0620]  $X_{a_1}$ 은, 수소 원자, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.
- [0621] T는, 단결합, 또는, 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0622]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$ 은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 사이클로알킬기(단환 혹은 다환), 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 또는, 아릴(단환 혹은 다환)기를 나타낸다. 단,  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$  전부 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상)인 경우,  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$  중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0623]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$  중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환(단환 또는 다환의 사이클로알킬기 등)을 형성해도 된다.
- [0624]  $X_{a_1}$ 에 의하여 나타나는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기 또는  $-\text{CH}_2-\text{R}_{11}$ 로 나타나는 기를 들 수 있다.  $\text{R}_{11}$ 은, 할로젠 원자(불소 원자 등), 수산기 또는 1가의 유기기를 나타내고, 예를 들면, 할로젠 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알킬기, 할로젠 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 이하의 아실기, 및, 할로젠 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알콕시기를 들 수 있으며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. 상기 알킬기의 탄소수의 하한은, 1 이상이 바람직하다.  $X_{a_1}$ 로서는, 수소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 또는, 하이드록시메틸기가 바람직하다.
- [0625] T의 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 방향환기,  $-\text{COO}-\text{R}_t$ -기, 및,  $-\text{O}-\text{R}_t$ -기 등을 들 수 있다. 식 중,  $\text{R}_t$ 는, 알킬렌기, 또는, 사이클로알킬렌기를 나타낸다.
- [0626] T는, 단결합 또는  $-\text{COO}-\text{R}_t$ -기가 바람직하다. T가  $-\text{COO}-\text{R}_t$ -기를 나타내는 경우,  $\text{R}_t$ 는, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하고,  $-\text{CH}_2$ -기,  $-(\text{CH}_2)_2$ -기, 또는,  $-(\text{CH}_2)_3$ -기가 보다 바람직하다.
- [0627]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$ 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및, t-뷰틸기 등의 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하다.
- [0628]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$ 의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0629]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$ 의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기 등을 들 수 있다.
- [0630]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$ 의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.
- [0631]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$  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.
- [0632]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$  중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 또는, 바이닐리텐기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 하나 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.
- [0633] 일반식 (AI)로 나타나는 반복 단위는, 예를 들면,  $\text{R}_{X_1}$ 이 메틸기 또는 에틸기이며,  $\text{R}_{X_2}$ 와  $\text{R}_{X_3}$ 이 결합하여 상술한 사이클로알킬기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.
- [0634] 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. 하한은, 1 이상이 바람직하다.
- [0635] 일반식 (AI)로 나타나는 반복 단위로서는, 바람직하게는, 산분해성 (메트)아크릴산 3급 알킬에스터계 반복 단위

( $X_{a1}$ 이 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, T가 단결합을 나타내는 반복 단위)이다.

[0636] 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 15~80몰%가 바람직하고, 20~70몰%가 보다 바람직하며, 20~65몰%가 더 바람직하다.

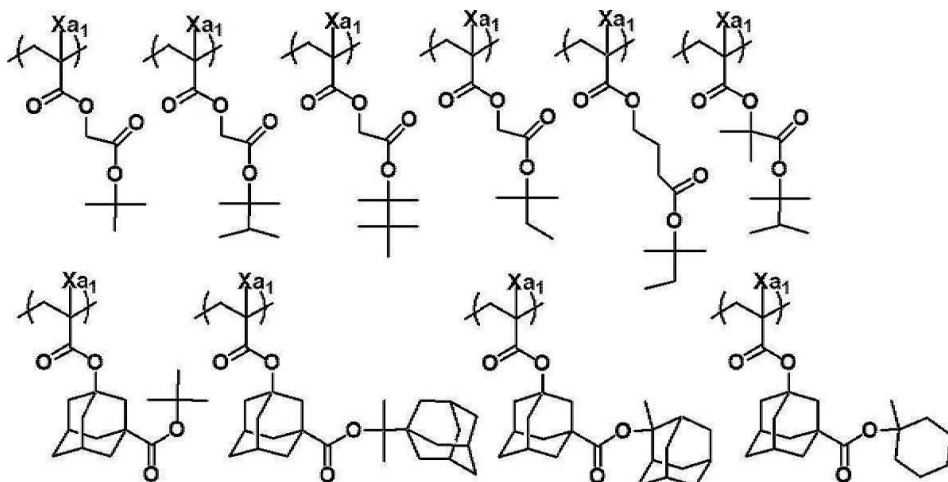
[0637] 산분해성기를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 식 중,  $X_{a1}$ 은 H, F,  $CH_3$ ,  $CF_3$ , 및  $CH_2OH$  중 어느 하나를 나타내고, Rxa 및 Rxb는 각각 독립적으로 탄소수 1~5의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 나타낸다.

[0638] [화학식 33]



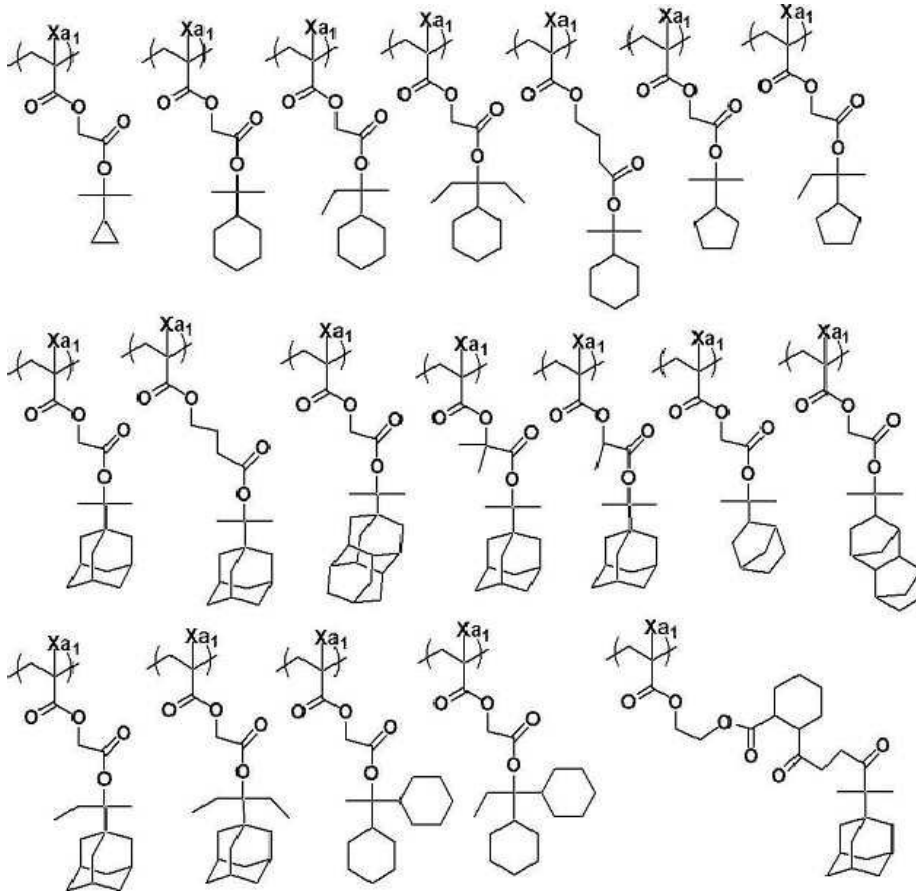
[0639]

[0640] [화학식 34]



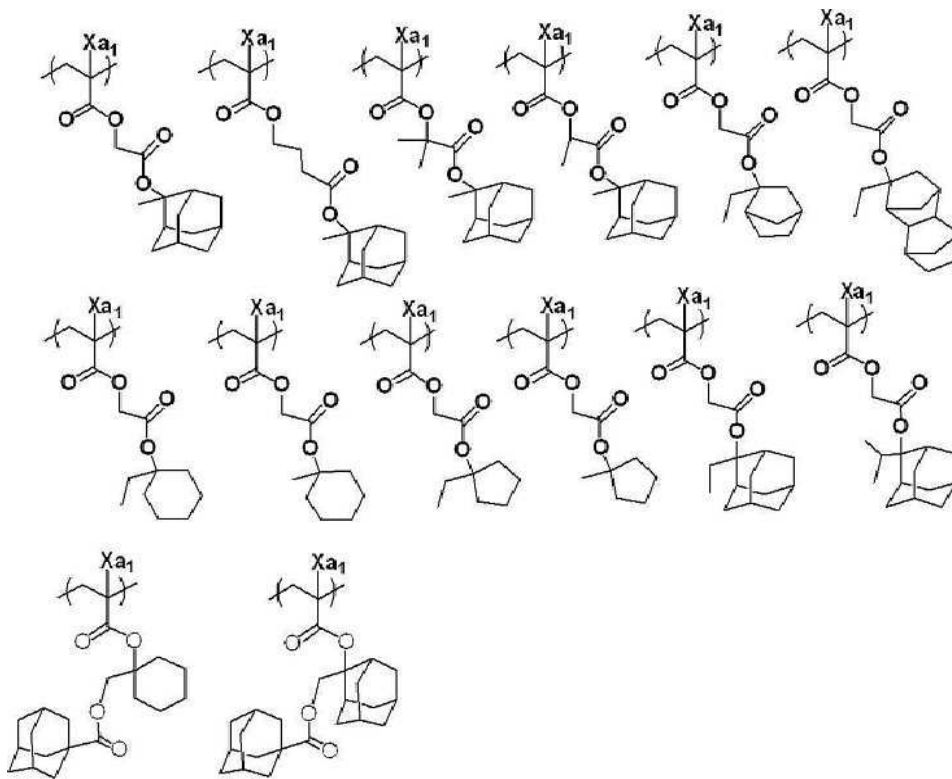
[0641]

[0642] [화학식 35]



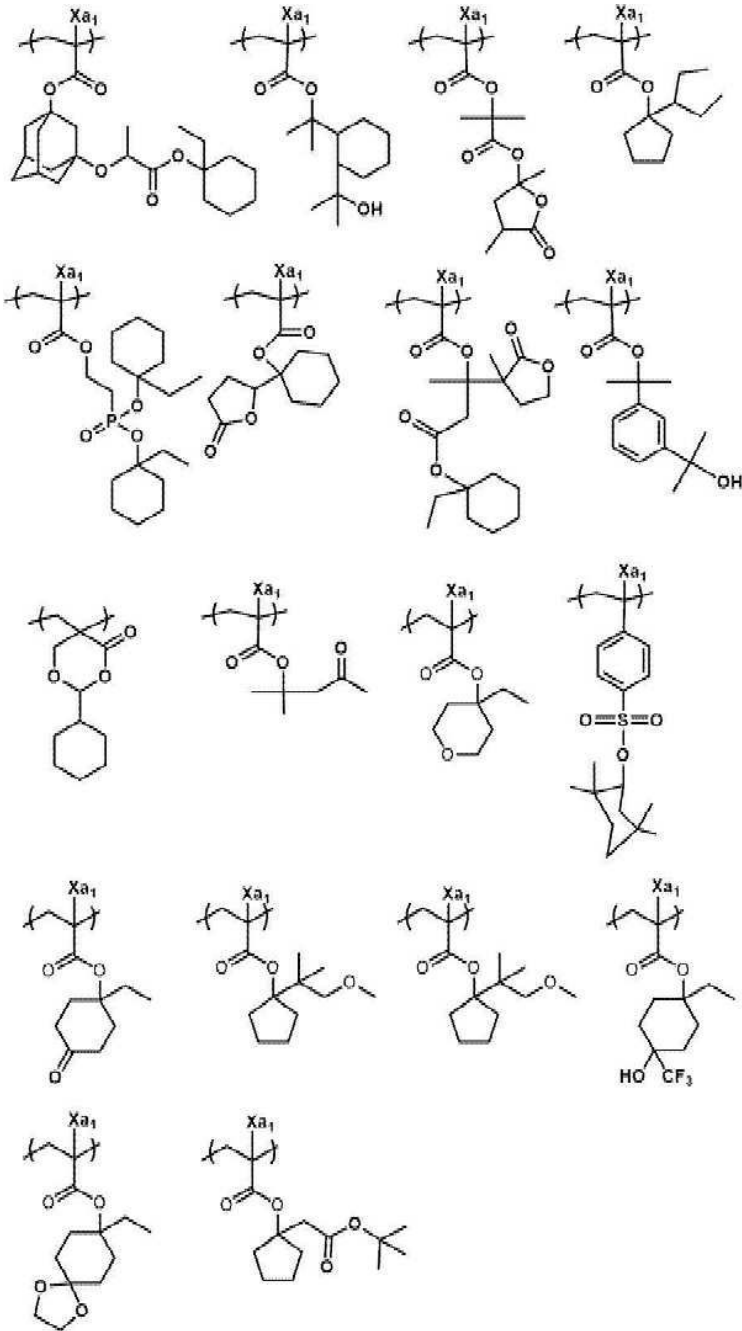
[0643]

[0644] [화학식 36]



[0645]

[0646] [화학식 37]

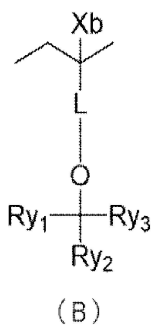


[0647]

[0648] 수지 (A)는, 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0649] 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 일반식 (B)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0650] [화학식 38]



[0651]

- [0652] 일반식 (B)에 있어서,
- [0653] Xb는, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.
- [0654] L은, 단결합, 또는 치환기를 가져도 되는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0655] Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub>은, 각각 독립적으로, 직쇄상, 분기쇄상의 알킬기, 단환상, 다환상의 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타낸다. 단, Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub> 중 적어도 하나는 알켄일기, 알카인일기, 단환 혹은 다환의 사이클로알켄일기, 또는, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타낸다.
- [0656] Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub> 중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환(단환 또는 다환의 사이클로알킬기, 사이클로알켄일기 등)을 형성해도 된다.
- [0657] Xb에 의하여 나타나는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기 또는 -CH<sub>2</sub>-R<sub>11</sub>로 나타나는 기를 들 수 있다. R<sub>11</sub>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. 탄소수의 하한은, 1 이상이 바람직하다. Xb로서는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 또는 하이드록시메틸기가 바람직하다.
- [0658] L의 치환기를 가져도 되는 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.
- [0659] L로서는, -Rt-기, -CO-기, -COO-Rt-CO-기, 또는, -Rt-CO-기가 바람직하다. Rt는, 예를 들면, 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기 등의 치환기를 갖고 있어도 된다. 방향족기가 바람직하다.
- [0660] Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub>의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및 t-뷰틸기 등의 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하다.
- [0661] Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub>의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0662] Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub>의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및 안트릴기 등을 들 수 있다.
- [0663] Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub>의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.
- [0664] Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub>의 알카인일기로서는, 에타인일기가 바람직하다.
- [0665] Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub>의 사이클로알켄일기로서는, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기의 일부에 이중 결합을 포함하는 구조가 바람직하다.
- [0666] Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub> 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.
- [0667] Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub> 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기, 또는 사이클로알켄일기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기, -SO<sub>2</sub>-기, -SO<sub>3</sub>-기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 또는 바이닐리덴기, 또는 그들의 조합으로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기, 또는 사이클로알켄일기는, 사이클로알케인환, 또는 사이클로알켄환을 구성하는 에틸렌기의 하나 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.
- [0668] 일반식 (B)로 나타나는 반복 단위는, 예를 들면, Ry<sub>1</sub>이 메틸기, 에틸기, 바이닐기, 알릴기, 또는 아릴기이며,

Ry<sub>2</sub>와 Rx<sub>3</sub>이 결합하여 상술한 사이클로알킬기, 또는 사이클로알켄일기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.

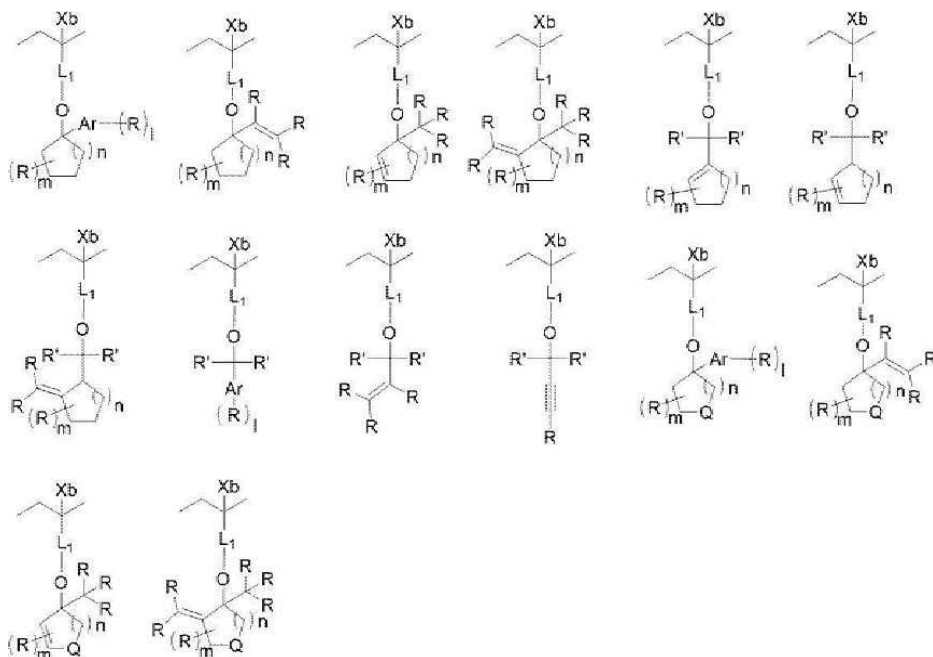
[0669] 상기 각 기가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(탄소수 1~4), 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 및 알콕시카보닐기(탄소수 2~6) 등을 들 수 있다. 치환기 중의 탄소수는, 8 이하가 바람직하다. 탄소수의 하한은, 1 이상이 바람직하다.

[0670] 일반식 (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.

[0671] 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 15 몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 80몰% 이하가 바람직하고, 70몰% 이하가 보다 바람직하며, 60몰% 이하가 더 바람직하다.

[0672] 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 식 중, Xb 및 L<sub>1</sub>은 상기 기재된 치환기 및 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, 또는 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타내며, Q는 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기, -SO<sub>2</sub>-기, -SO<sub>3</sub>-기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 바이닐리텐기, 또는 그들의 조합을 나타내고, n 및 m은 0 이상의 정수를 나타낸다.

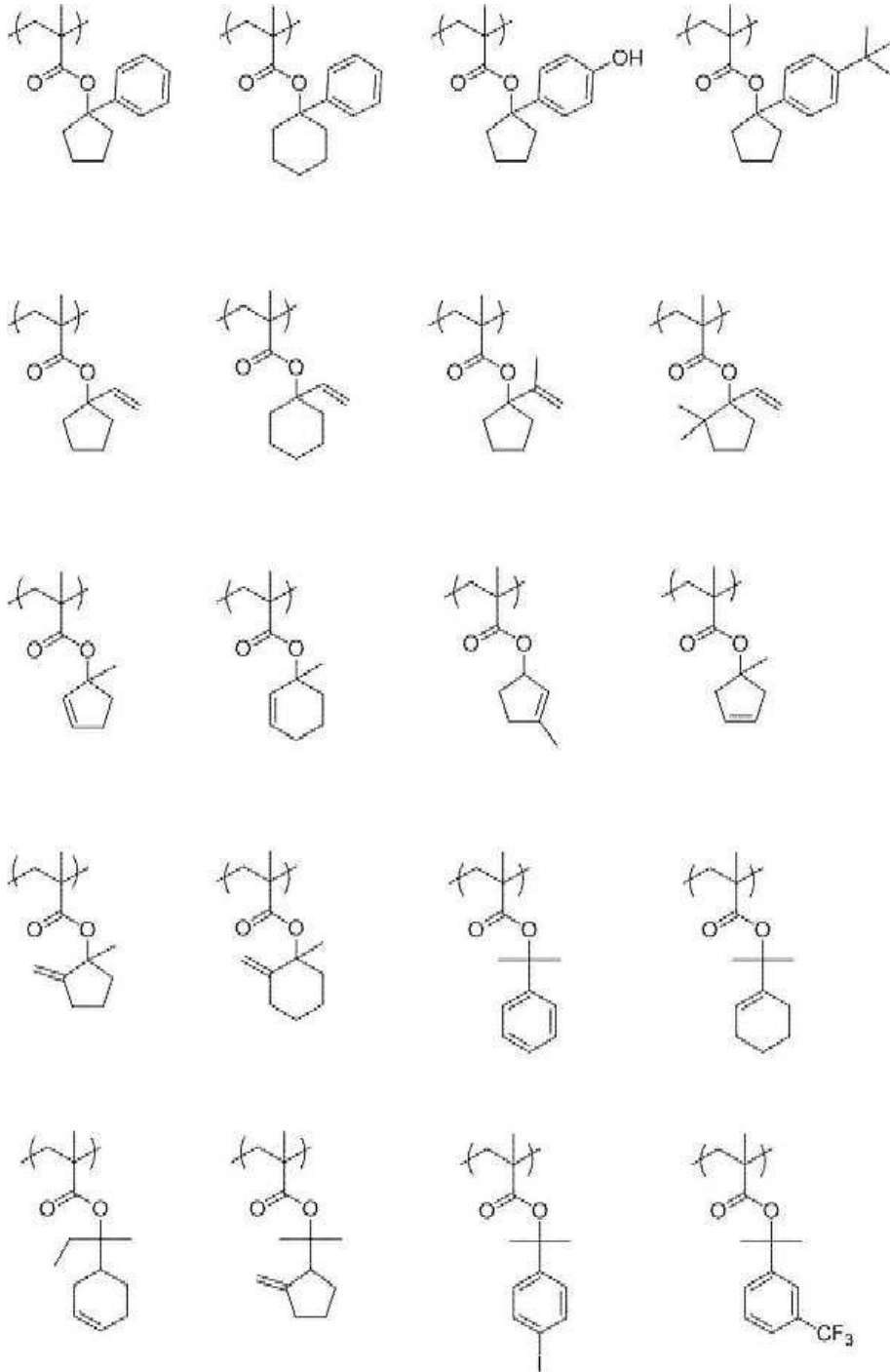
[0673] [화학식 39]



[0674]

[0675]

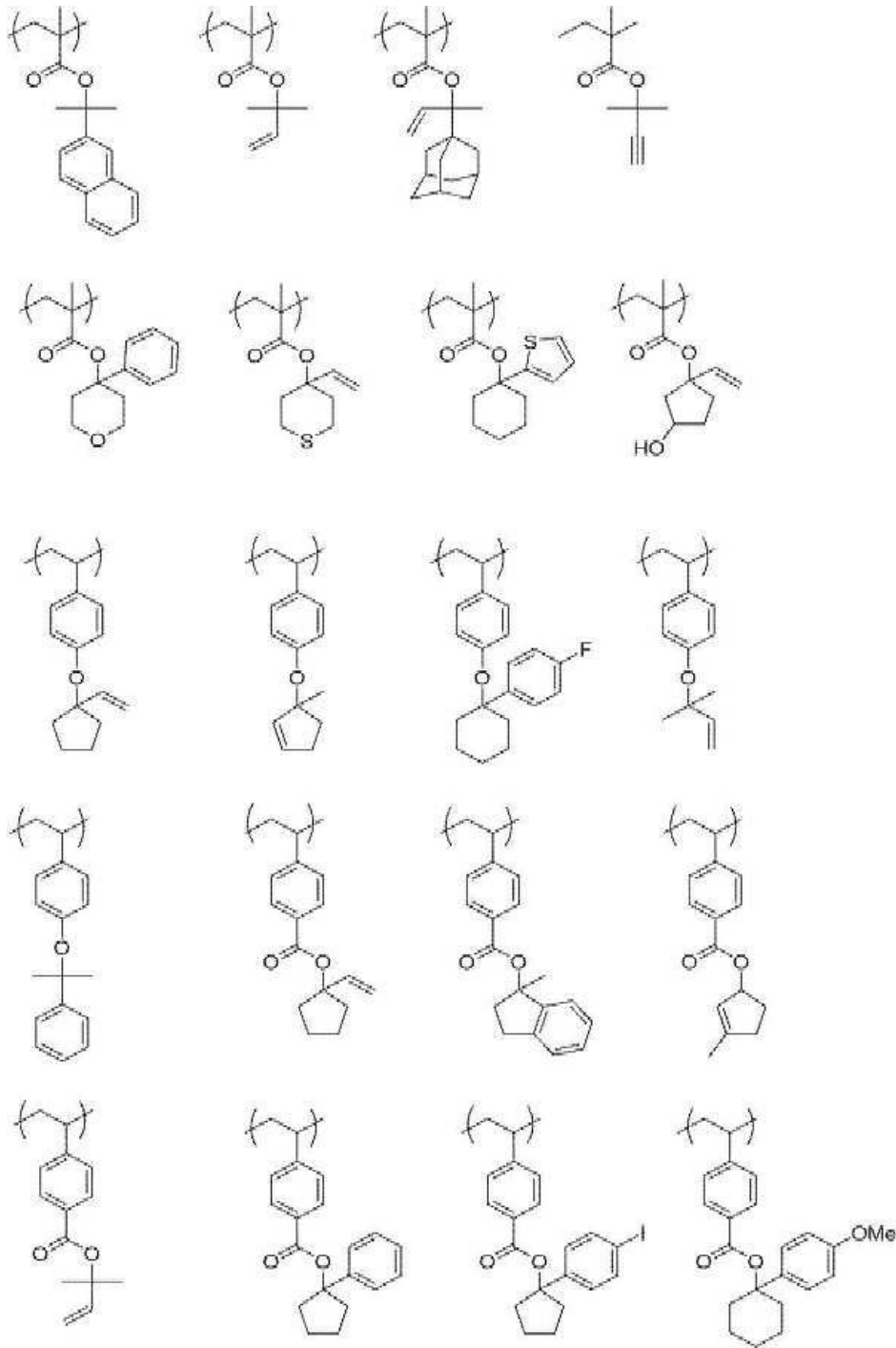
[화학식 40]



[0676]

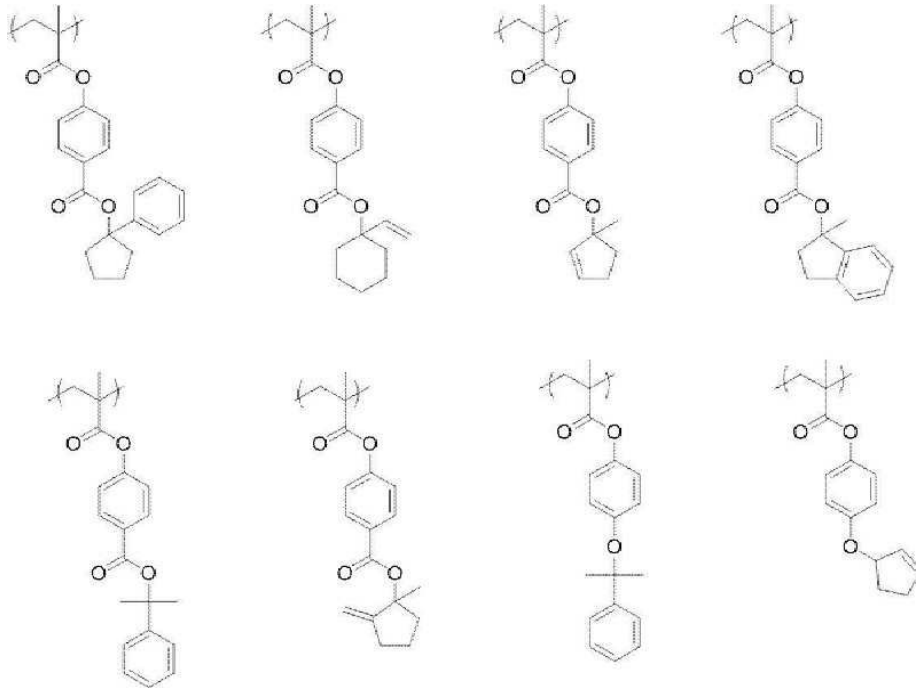
[0677]

[화학식 41]



[0678]

[0679] [화학식 42]



[0680]

[0681] 수지 (A)는, 상술한 반복 단위 이외의 반복 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0682] 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.

[0683] A군: 이하의 (20)~(29)의 반복 단위로 이루어지는 군.

[0684] (20) 후술하는, 산기를 갖는 반복 단위

[0685] (21) 후술하는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위

[0686] (22) 후술하는, 락톤기, 설통기, 또는, 카보네이트기를 갖는 반복 단위

[0687] (23) 후술하는, 광산발생기를 갖는 반복 단위

[0688] (24) 후술하는, 일반식 (V-1) 또는 하기 일반식 (V-2)로 나타나는 반복 단위

[0689] (25) 후술하는, 식 (A)로 나타나는 반복 단위

[0690] (26) 후술하는, 식 (B)로 나타나는 반복 단위

[0691] (27) 후술하는, 식 (C)로 나타나는 반복 단위

[0692] (28) 후술하는, 식 (D)로 나타나는 반복 단위

[0693] (29) 후술하는, 식 (E)로 나타나는 반복 단위

[0694] B군: 이하의 (30)~(32)의 반복 단위로 이루어지는 군.

[0695] (30) 후술하는, 락톤기, 설통기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및, 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위

[0696] (31) 후술하는, 지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위

[0697] (32) 후술하는, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위

[0698] 본 발명의 조성물이 EUV용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는 상기 A군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0699] 또, 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 양방

을 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.

[0700] 또, 조성물이 EUV용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)가, 방향족기를 갖는 반복 단위를 갖는 것도 바람직하다.

[0701] 본 발명의 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는 상기 B 군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0702] 또한, 본 발명의 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는, 불소 원자 및 규소 원자 중 어느 것도 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0703] 또, 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는, 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0704] (산기를 갖는 반복 단위)

[0705] 수지 (A)는, 산기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0706] 산기로서는, pKa가 13 이하인 산기가 바람직하다. 상기 산기의 산해리 상수는, 상기와 같이, 13 이하가 바람직하고, 3~13이 보다 바람직하며, 5~10이 더 바람직하다.

[0707] 산기로서는, 예를 들면, 카복실기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올기), 설펜산기, 설펜아마이드기, 또는, 아이소프로판올기가 바람직하다.

[0708] 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.

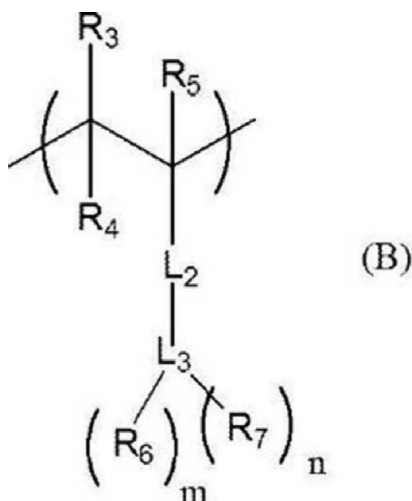
[0709] 또, 상기 헥사플루오로아이소프로판올기는, 불소 원자의 하나 이상(바람직하게는 1~2개)이, 불소 원자 이외의 기(알콕시카보닐기 등)로 치환되어도 된다. 이와 같이 형성된 -C(CF<sub>3</sub>)(OH)-CF<sub>2</sub>-도, 산기로서 바람직하다. 또, 불소 원자의 하나 이상이 불소 원자 이외의 기로 치환되어, -C(CF<sub>3</sub>)(OH)-CF<sub>2</sub>-를 포함하는 환을 형성해도 된다.

[0710] 산기를 갖는 반복 단위는, 상술한 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호된 구조를 갖는 반복 단위, 및, 후술하는 락톤기, 설펜기, 또는, 카보네이트기를 갖는 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0711] 산기를 갖는 반복 단위는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 된다.

[0712] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (B)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

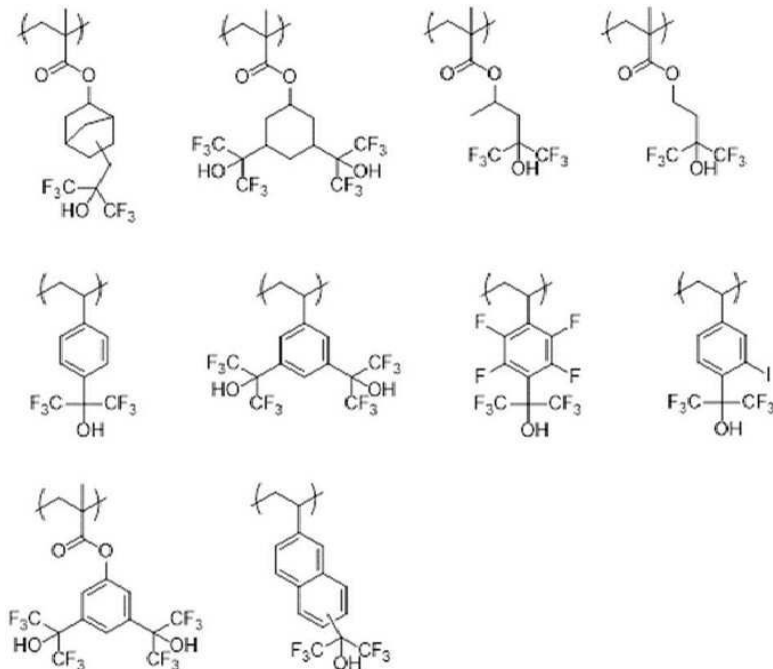
[0713] [화학식 43]



[0714]

- [0715] R<sub>3</sub>은, 수소 원자, 또는, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 유기기를 나타낸다.
- [0716] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 유기기로서는, -L<sub>4</sub>-R<sub>8</sub>로 나타나는 기가 바람직하다. L<sub>4</sub>는, 단결합, 또는, 에스터기를 나타낸다. R<sub>8</sub>은, 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.
- [0717] R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자, 또는, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.
- [0718] L<sub>2</sub>는, 단결합, 또는, 에스터기를 나타낸다.
- [0719] L<sub>3</sub>은, (n+m+1)가의 방향족 탄화 수소환기, 또는, (n+m+1)가의 지환 탄화 수소환기를 나타낸다. 방향족 탄화 수소환기로서는, 벤젠환기, 및, 나프탈렌환기를 들 수 있다. 지환 탄화 수소환기로서는, 단환이어도 되고, 다환이어도 되며, 예를 들면, 사이클로알킬환기를 들 수 있다.
- [0720] R<sub>6</sub>은, 수산기, 또는, 불소화 알코올기(바람직하게는, 헥사플루오로아이소프로판올기)를 나타낸다. 또한, R<sub>6</sub>이 수산기인 경우, L<sub>3</sub>은 (n+m+1)가의 방향족 탄화 수소환기인 것이 바람직하다.
- [0721] R<sub>7</sub>은, 할로젠 원자를 나타낸다. 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 또는, 아이오딘 원자를 들 수 있다.
- [0722] m은, 1 이상의 정수를 나타낸다. m은, 1-3의 정수가 바람직하고, 1-2의 정수가 바람직하다.
- [0723] n은, 0 또는 1 이상의 정수를 나타낸다. n은, 1-4의 정수가 바람직하다.
- [0724] 또한, (n+m+1)은, 2-5의 정수가 바람직하다.
- [0725] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 이하의 반복 단위를 들 수 있다.

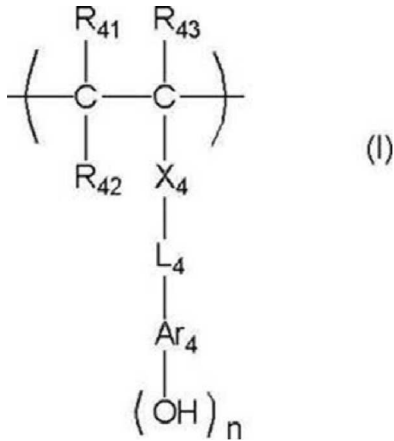
[0726] [화학식 44]



[0727]

[0728] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 하기 일반식 (I)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0729] [화학식 45]



[0730]

[0731] 일반식 (I) 중,

[0732]  $R_{41}$ ,  $R_{42}$  및  $R_{43}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시 카보닐기를 나타낸다. 단,  $R_{42}$ 는  $Ar_4$ 와 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 그 경우의  $R_{42}$ 는 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

[0733]  $X_4$ 는, 단결합,  $-COO-$ , 또는,  $-CONR_{64}-$ 를 나타내고,  $R_{64}$ 는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0734]  $L_4$ 는, 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

[0735]  $Ar_4$ 는,  $(n+1)$ 개의 방향환기를 나타내고,  $R_{42}$ 와 결합하여 환을 형성하는 경우에는  $(n+2)$ 개의 방향환기를 나타낸다.

[0736]  $n$ 은, 1~5의 정수를 나타낸다.

[0737] 일반식 (I)에 있어서의  $R_{41}$ ,  $R_{42}$ , 및,  $R_{43}$ 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기,  $n$ -부틸기,  $sec$ -부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 및, 도데실기 등의 탄소수 20 이하의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 8 이하의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 더 바람직하다. 탄소수의 하한은, 1 이상이 바람직하다.

[0738] 일반식 (I)에 있어서의  $R_{41}$ ,  $R_{42}$ , 및,  $R_{43}$ 의 사이클로알킬기로서는, 단환이어도 되고, 다환이어도 된다. 그중에서도, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 탄소수 3~8개이며 단환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0739] 일반식 (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.

[0740] 일반식 (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.

[0741] 상기 각 기에 있어서의 바람직한 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아미노기, 아미드기, 유레이도기, 유레테인기, 수산기, 카복실기, 할로젠 원자, 알콕시기, 싸이오에터기, 아실기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 사이아노기, 및, 나이트로기를 들 수 있다. 치환기의 탄소수는 8 이하가 바람직하다. 탄소수의 하한은, 1 이상이 바람직하다.

[0742]  $Ar_4$ 는,  $(n+1)$ 개의 방향환기를 나타낸다.  $n$ 이 1인 경우에 있어서의 2개의 방향환기는, 예를 들면, 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기, 및, 안트라센일렌기 등의 탄소수 6~18의 아릴렌기, 또는, 싸이오펜환, 퓨란환, 피롤환, 벤조싸이오펜환, 벤조퓨란환, 벤조피롤환, 트리아진환, 이미다졸환, 벤즈이미다졸환, 트리아아졸환, 싸이아디아아졸환, 및, 싸이아아졸환 등의 헤테로환을 포함하는 2개의 방향환기가 바람직하다. 또한, 상기 방향환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0743] 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.

[0744] (n+1)가의 방향환기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0745] 상술한 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시카보닐기, 알킬렌기, 및, (n+1)가의 방향환기가 가질 수 있는 치환기로서는, 예를 들면, 일반식 (I)에 있어서의 R<sub>41</sub>, R<sub>42</sub>, 및, R<sub>43</sub>으로 든 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 하이드록시에톡시기, 프로톡시기, 하이드록시프로톡시기, 및, 뷰톡시기 등의 알콕시기; 페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다.

[0746] X<sub>4</sub>에 의하여 나타나는 -CONR<sub>64</sub>- (R<sub>64</sub>는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다)에 있어서의 R<sub>64</sub>의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 및, 도데실기 등의 탄소수 20 이하의 알킬기를 들 수 있고, 탄소수 8 이하의 알킬기가 바람직하다. 탄소수의 하한은, 1 이상이 바람직하다.

[0747] X<sub>4</sub>로서는, 단결합, -COO-, 또는, -CONH-가 바람직하고, 단결합, 또는, -COO-가 보다 바람직하다.

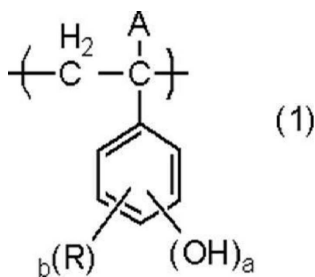
[0748] L<sub>4</sub>에 있어서의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 및, 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8의 알킬렌기가 바람직하다.

[0749] Ar<sub>4</sub>로서는, 탄소수 6~18의 방향환기가 바람직하고, 벤젠환기, 나프탈렌환기, 또는, 바이페닐렌환기가 보다 바람직하다.

[0750] 일반식 (I)로 나타나는 반복 단위는, 하이드록시스타이렌 구조를 구비하고 있는 것이 바람직하다. 즉, Ar<sub>4</sub>는, 벤젠환기인 것이 바람직하다.

[0751] 일반식 (I)로 나타나는 반복 단위로서는, 하기 일반식 (1)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0752] [화학식 46]



[0753] 일반식 (1) 중,

[0755] A는 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 또는, 사이아노기를 나타낸다.

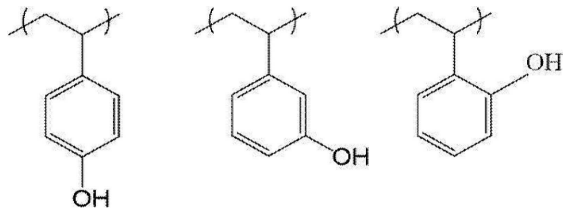
[0756] R은, 할로젠 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알켄일기, 아랄킬기, 알콕시기, 알킬카보닐옥시기, 알킬설폰일옥시기, 알킬옥시카보닐기 또는 아릴옥시카보닐기를 나타내며, R이 복수 개 존재하는 경우에는 동일해도 되고 상이해도 된다. 복수의 R을 갖는 경우에는, 서로 공동으로 환을 형성하고 있어도 된다. R로서는 수소 원자가 바람직하다.

[0757] a는 1~3의 정수를 나타낸다.

[0758] b는 0~(5-a)의 정수를 나타낸다.

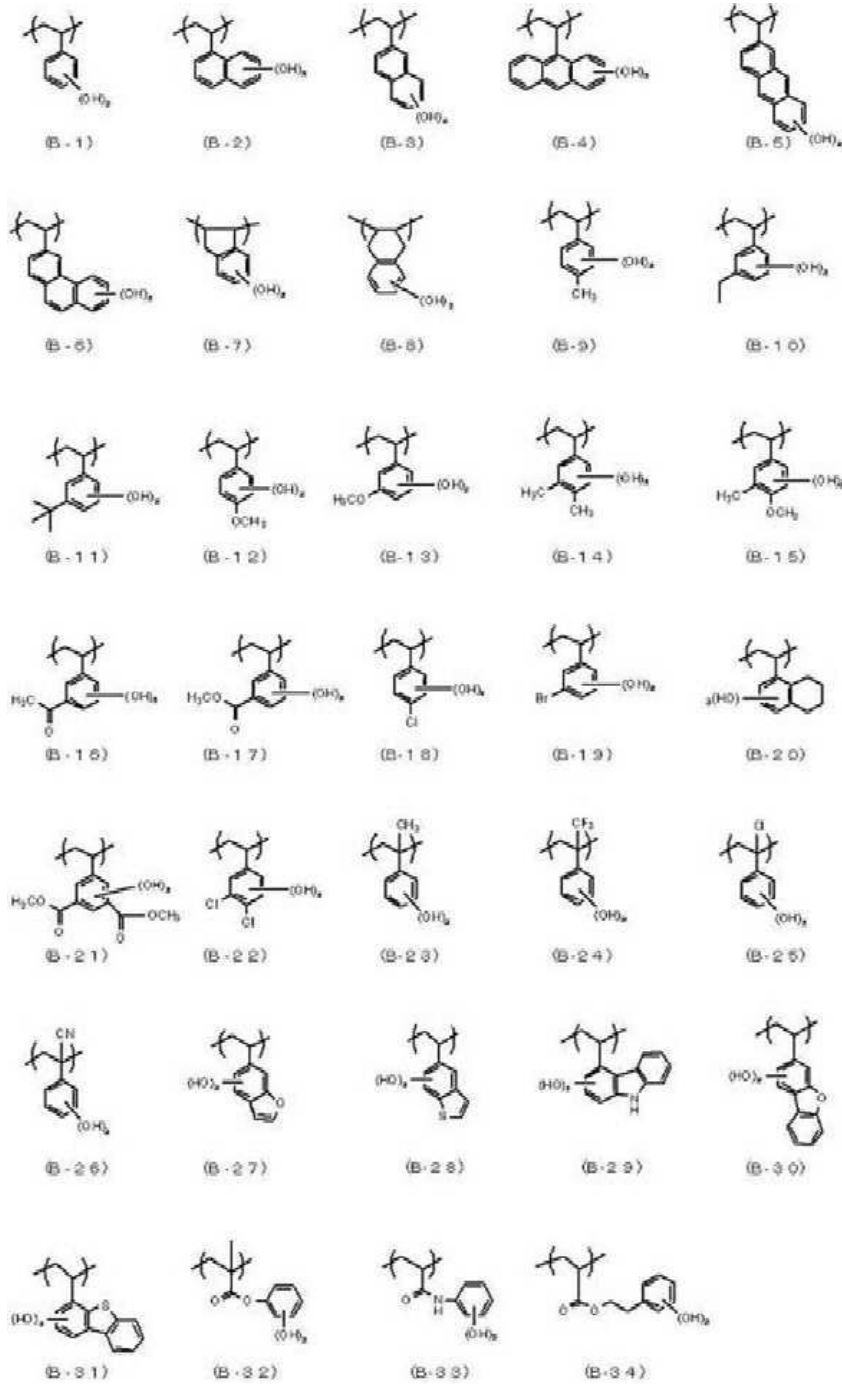
[0759] 이하, 산기를 갖는 반복 단위를 예시한다. 식 중, a는 1 또는 2를 나타낸다.

[0760] [화학식 47]



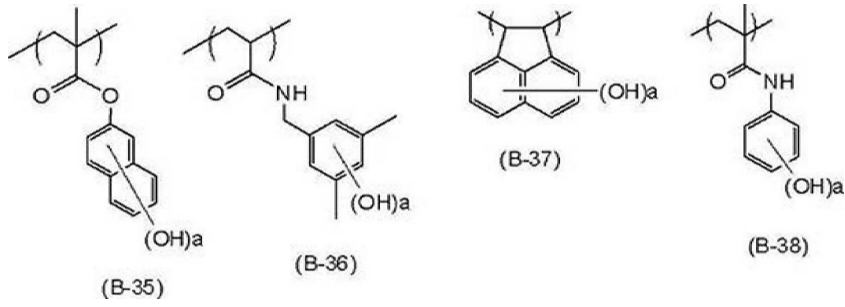
[0761]

[0762] [화학식 48]



[0763]

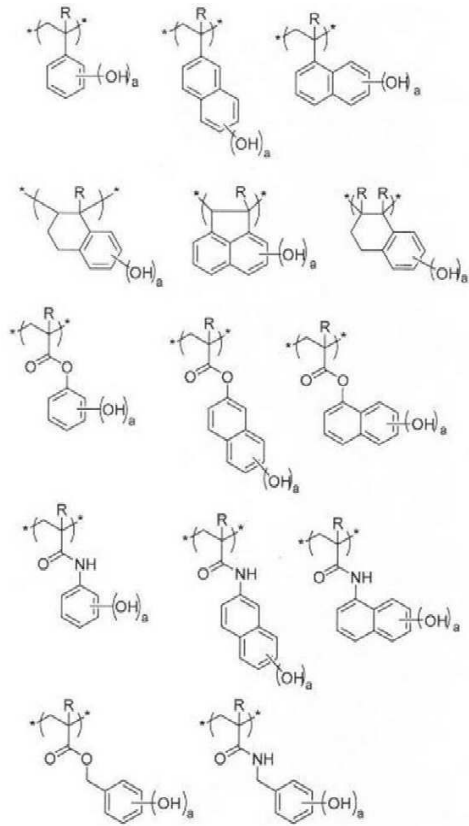
[0764] [화학식 49]



[0765]

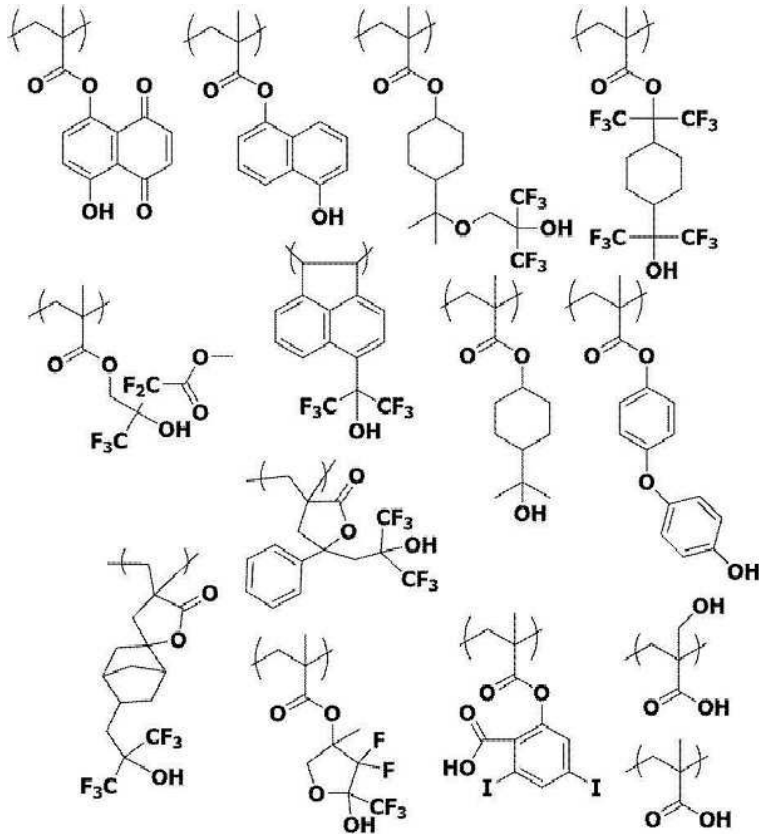
[0766] 또한, 상기 반복 단위 중에서도, 이하에 구체적으로 기재하는 반복 단위가 바람직하다. 식 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, a는 2 또는 3을 나타낸다.

[0767] [화학식 50]



[0768]

[0769] [화학식 51]



[0770]

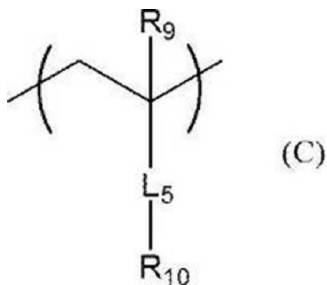
[0771] 산기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 10~70몰%가 바람직하고, 10~60몰%가 보다 바람직하며, 10~50몰%가 더 바람직하다.

[0772] (불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위)

[0773] 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 <라톤기, 설통기, 또는, 카보네이트기를 갖는 반복 단위>, 및, <광산발생기를 갖는 반복 단위> 등의, A군에 속하는 다른 종류의 반복 단위와는 상이한 것이 바람직하다.

[0774] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위로서는, 식 (C)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0775] [화학식 52]



[0776]

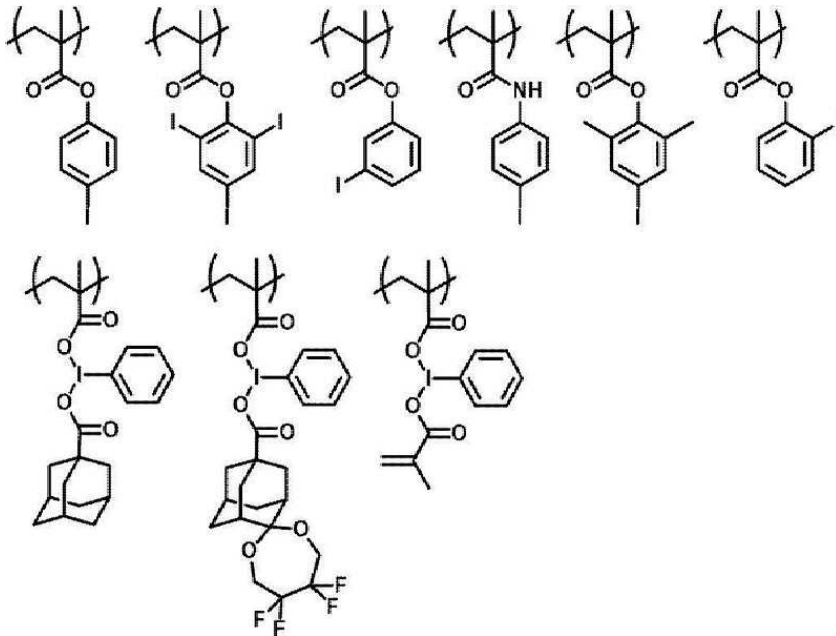
[0777] L<sub>5</sub>는, 단결합, 또는, 에스터기를 나타낸다.

[0778] R<sub>9</sub>는, 수소 원자, 또는, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.

[0779] R<sub>10</sub>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.

[0780] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0781] [화학식 53]



[0782]

[0783] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 0~60몰%가 바람직하고, 5~60몰%가 보다 바람직하며, 10~60몰%가 더 바람직하다.

[0784] 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.

[0785] 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, 1~100몰%가 바람직하고, 5~80몰%가 보다 바람직하며, 10~60몰%가 더 바람직하다.

[0786] 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.

[0787] (락톤기, 설톤기, 또는, 카보네이트기를 갖는 반복 단위)

[0788] 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.

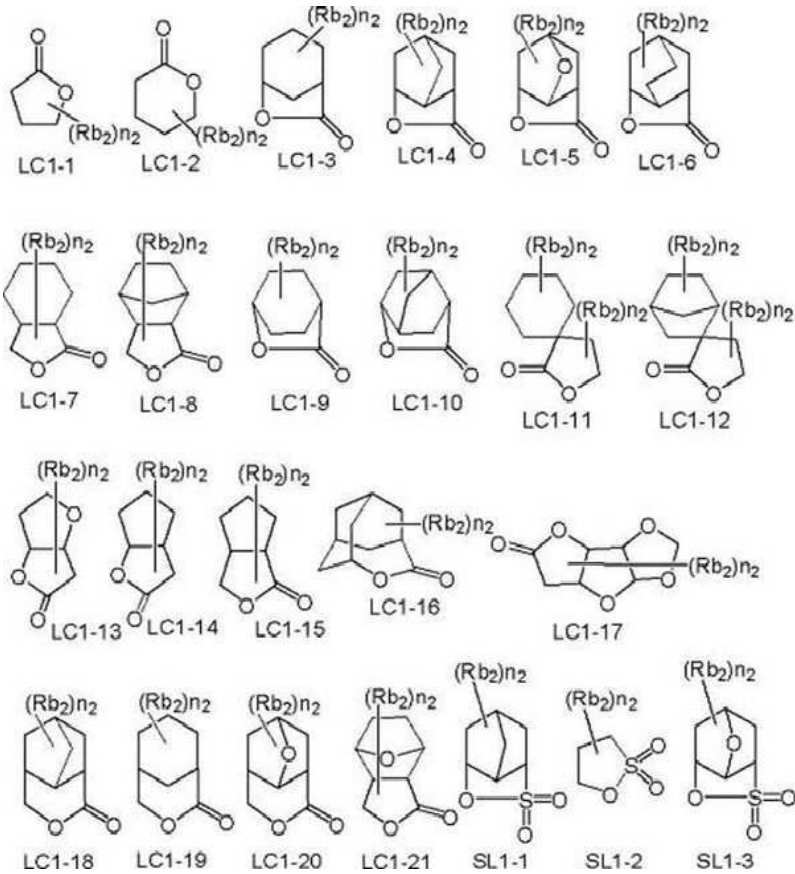
[0789] 락톤기, 설톤기, 또는, 카보네이트기를 갖는 반복 단위는, 헥사플루오로프로판올기 등의 산기를 갖지 않는 것도 바람직하다.

[0790] 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.

[0791] 수지 (A)는, 하기 일반식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조, 또는, 하기 일반식 (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.

[0792] 또, 락톤기 또는 설톤기가 주쇄에 직접 결합하고 있어도 된다. 예를 들면, 락톤기 또는 설톤기의 환원 원자가, 수지 (A)의 주쇄를 구성해도 된다.

[0793] [화학식 54]



[0794]

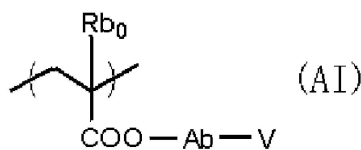
[0795] 상기 락톤 구조 또는 설통 구조 부분은, 치환기 (Rb<sub>2</sub>)를 갖고 있어도 된다. 바람직한 치환기 (Rb<sub>2</sub>)로서는, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 4~7의 사이클로알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알콕시카보닐기, 카복실기, 할로젠 원자, 수산기, 사이아노기, 및, 산분해성기 등을 들 수 있다. n<sub>2</sub>는, 0~4의 정수를 나타낸다. n<sub>2</sub>가 2 이상일 때, 복수 존재하는 Rb<sub>2</sub>는, 상이해도 되고, 또, 복수 존재하는 Rb<sub>2</sub>끼리가 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0796]

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

[0797]

[화학식 55]



[0798]

[0799] 일반식 (AI) 중, Rb<sub>0</sub>은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는, 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0800]

Rb<sub>0</sub>의 알킬기가 갖고 있어도 되는 바람직한 치환기로서는, 수산기, 및, 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0801]

Rb<sub>0</sub>의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및, 아이오딘 원자를 들 수 있다. Rb<sub>0</sub>은, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0802]

Ab는, 단결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 치환 탄화 수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, 에스터기, 카보닐기, 카복실기, 또는, 이들을 조합한 2가의 기를 나타낸다. 그중에서도, 단결합, 또는, -Ab<sub>1</sub>-CO<sub>2</sub>-로 나타나는 연결기가 바람직하다. Ab<sub>1</sub>은, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬렌기, 또는, 단환 혹은 다환의 사이클로알킬렌기이며,

메틸렌기, 에틸렌기, 사이클로헥실렌기, 아다만틸렌기, 또는, 노보닐렌기가 바람직하다.

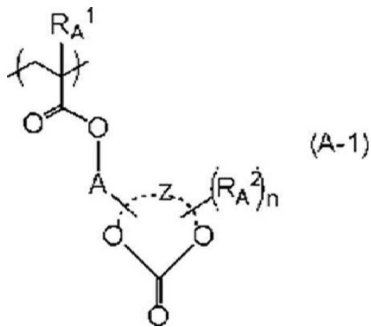
[0803] V는, 일반식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기, 또는, 일반식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설통 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기를 나타낸다.

[0804] 락톤기 또는 설통기를 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. 상한은, 100 이하가 바람직하다.

[0805] 카보네이트기로서는, 환상 탄산 에스터기가 바람직하다.

[0806] 환상 탄산 에스터기를 갖는 반복 단위로서는, 하기 일반식 (A-1)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0807] [화학식 56]



[0808]

[0809] 일반식 (A-1) 중,  $R_A^1$ 은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는, 1가의 유기기(바람직하게는 메틸기)를 나타낸다.

[0810] n은 0 이상의 정수를 나타낸다.

[0811]  $R_A^2$ 는, 치환기를 나타낸다. n이 2 이상인 경우, 복수 존재하는  $R_A^2$ 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

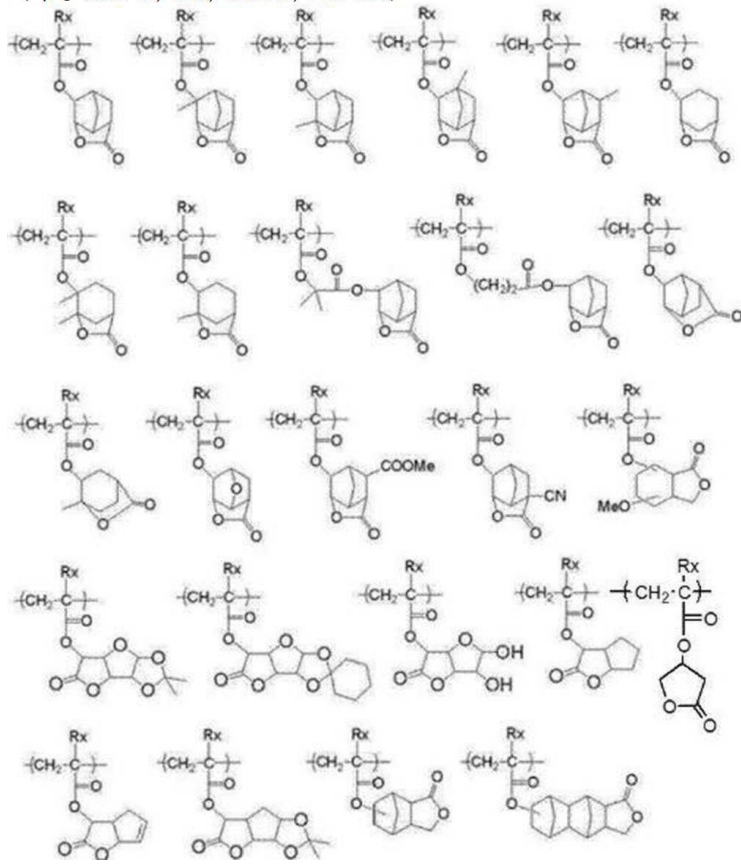
[0812] A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 상기 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환 탄화수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, 에스터기, 카보닐기, 카복실기, 또는, 이들을 조합한 2가의 기가 바람직하다.

[0813] Z는, 식 중의 -O-CO-O-로 나타나는 기와 함께 단환 또는 다환을 형성하는 원자단을 나타낸다.

[0814] 락톤기, 설통기, 또는, 카보네이트기를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0815] [화학식 57]

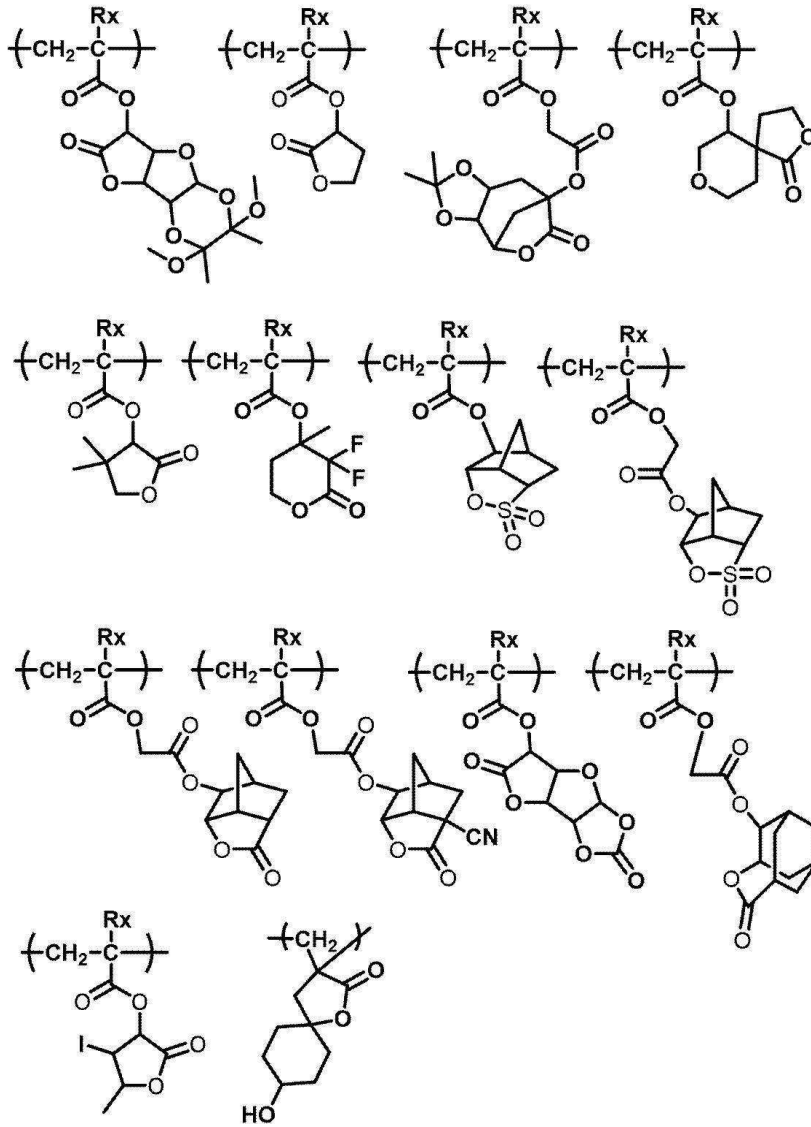
(식 중 Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, 또는 CF<sub>3</sub>)



[0816]

[0817] [화학식 58]

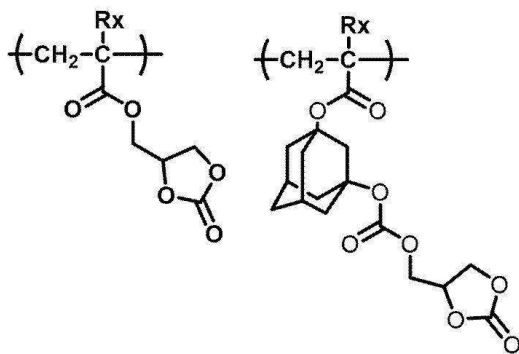
(식 중 Rx는, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, 또는 CF<sub>3</sub>)



[0818]

[0819] [화학식 59]

(식 중 Rx는, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, 또는 CF<sub>3</sub>)



[0820]

[0821] 락톤기, 설통기, 또는, 카보네이트기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1~70몰%가 바람직하고, 5~65몰%가 보다 바람직하며, 5~60몰%가 더 바람직하다.

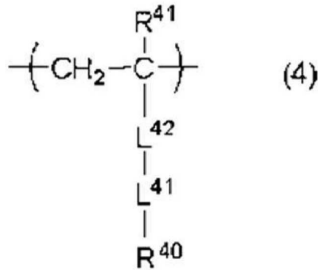
[0822] (광산발생기를 갖는 반복 단위)

[0823] 수지 (A)는, 상기 이외의 반복 단위로서, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 기(이하, "광산 발생기"라고도 한다.)를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0824] 이 경우, 이 광산발생기를 갖는 반복 단위가, 후술하는 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물(이하, "광산발생제"라고도 한다.)에 해당한다고 생각할 수 있다.

[0825] 이와 같은 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (4)로 나타나는 반복 단위를 들 수 있다.

[0826] [화학식 60]



[0827]

[0828] R<sup>41</sup>은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. L<sup>41</sup>은, 단결합, 또는, 2가의 연결기를 나타낸다. L<sup>42</sup>은, 2가의 연결기를 나타낸다. R<sup>40</sup>은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 측쇄에 산을 발생시키는 구조 부위를 나타낸다.

[0829] 일반식 (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.

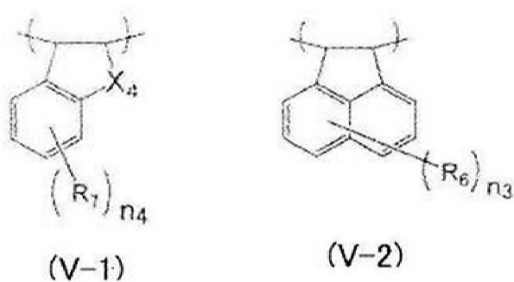
[0830] 광산발생기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1~40몰%가 바람직하고, 5~35몰%가 보다 바람직하며, 5~30몰%가 더 바람직하다.

[0831] (일반식 (V-1) 또는 (V-2)로 나타나는 반복 단위)

[0832] 수지 (A)는, 하기 일반식 (V-1), 또는, 하기 일반식 (V-2)로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0833] 하기 일반식 (V-1), 및, 하기 일반식 (V-2)로 나타나는 반복 단위는 상술한 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0834] [화학식 61]



[0835]

[0836] 식 중,

[0837] R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은, 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.

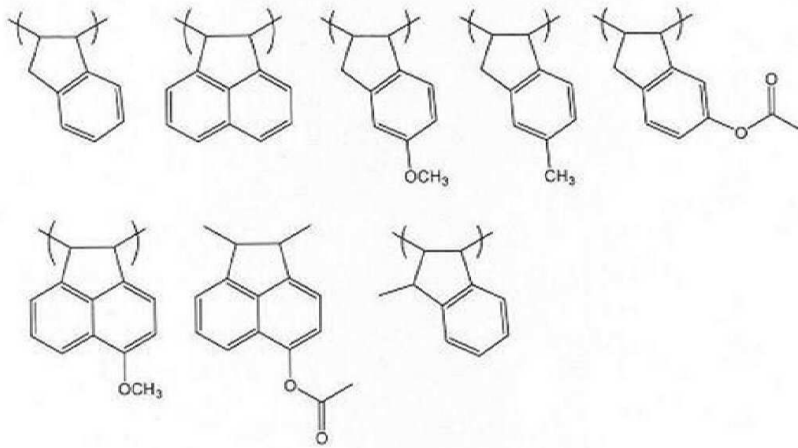
[0838] n<sub>3</sub>은, 0~6의 정수를 나타낸다.

[0839] n<sub>4</sub>는, 0~4의 정수를 나타낸다.

[0840] X<sup>4</sup>는, 메틸렌기, 산소 원자, 또는, 황 원자이다.

[0841] 일반식 (V-1) 또는 (V-2)로 나타나는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0842] [화학식 62]



[0843]

[0844] (주쇄의 운동성을 저하시키기 위한 반복 단위)

[0845] 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.

[0846] 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.

[0847] Bicerano법은 Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York(1993) 등에 기재되어 있다. 또 Bicerano법에 따른 Tg의 산출은, 폴리머의 물성 개선 소프트웨어 MDL Polymer(MDL Information Systems, Inc.)를 이용하여 행할 수 있다.

[0848] 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.

[0849] (a) 주쇄로의 벌키한 치환기의 도입

[0850] (b) 주쇄로의 복수의 치환기의 도입

[0851] (c) 주쇄 근방으로의 수지 (A) 간의 상호 작용을 유발하는 치환기의 도입

[0852] (d) 환상 구조에서의 주쇄 형성

[0853] (e) 주쇄로의 환상 구조의 연결

[0854] 또한, 수지 (A)는, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

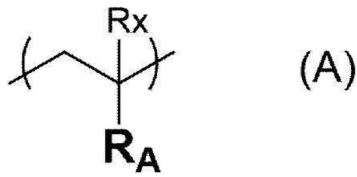
[0855] 또한, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위의 종류는 특별히 제한되지 않고, Bicerano법에 의하여 산출되는 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상인 반복 단위이면 된다. 또한, 후술하는 식 (A)~식 (E)로 나타나는 반복 단위 중의 관능기의 종류에 따라서는, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위에 해당한다.

[0856] (식 (A)로 나타나는 반복 단위)

[0857] 상기 (a)의 구체적인 달성 수단 일례로서는, 수지 (A)에 식 (A)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들

수 있다.

[0858] [화학식 63]



[0859]

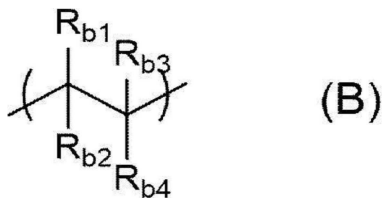
[0860] 식 (A),  $R_A$ 는, 다환 구조를 갖는 기를 나타낸다.  $R_x$ 는, 수소 원자, 메틸기, 또는, 에틸기를 나타낸다. 다환 구조를 갖는 기관, 복수의 환 구조를 갖는 기이며, 복수의 환 구조는 축합되어 있어도 되고, 축합되어 있지 않아도 된다.

[0861] 식 (A)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0107]~[0119]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0862] (식 (B)로 나타나는 반복 단위)

[0863] 상기 (b)의 구체적인 달성 수단 일례로서는, 수지 (A)에 식 (B)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0864] [화학식 64]



[0865]

[0866] 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.

[0867] 또, 유기기 중 적어도 하나가, 반복 단위 중의 주쇄에 직접 환 구조가 연결되어 있는 기인 경우, 다른 유기기의 종류는 특별히 제한되지 않는다.

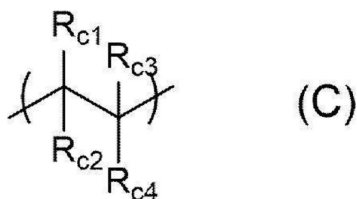
[0868] 또, 유기기 중 어느 것도 반복 단위 중의 주쇄에 직접 환 구조가 연결되어 있는 기가 아닌 경우, 유기기 중 적어도 2개 이상은, 수소 원자를 제외한 구성 원자의 수가 3개 이상인 치환기이다.

[0869] 식 (B)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0113]~[0115]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0870] (식 (C)로 나타나는 반복 단위)

[0871] 상기 (c)의 구체적인 달성 수단 일례로서는, 수지 (A)에 식 (C)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0872] [화학식 65]



[0873]

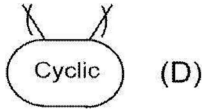
[0874] 식 (C) 중,  $R_{c1}$ ~ $R_{c4}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타내고,  $R_{c1}$ ~ $R_{c4}$  중 적어도 하나가, 주쇄 탄소로부터 원자수 3 이내에 수소 결합성의 수소 원자를 갖는 기이다. 그중에서도, 수지 (A)의 주쇄 간의 상호 작용을 유발하는 데 있어서, 원자수 2 이내(보다 주쇄 근방 측)에 수소 결합성의 수소 원자를 갖는 것이 바람직하다.

[0875] 식 (C)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0119]~[0121]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0876] (식 (D)로 나타나는 반복 단위)

[0877] 상기 (d)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 수지 (A)에 식 (D)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0878] [화학식 66]



[0879]

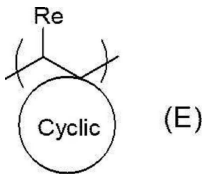
[0880] 식 (D) 중, "cyclic"은, 환상 구조로 주쇄를 형성하고 있는 기를 나타낸다. 환의 구성 원자수는 특별히 제한되지 않는다.

[0881] 식 (D)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0126]~[0127]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0882] (식 (E)로 나타나는 반복 단위)

[0883] 상기 (e)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 수지 (A)에 식 (E)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0884] [화학식 67]



[0885]

[0886] 식 (E) 중, Re는, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. 유기기로서는, 치환기를 가져도 되는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 및, 알켄일기 등을 들 수 있다.

[0887] "cyclic"은, 주쇄의 탄소 원자를 포함하는 환상기이다. 환상기에 포함되는 원자수는 특별히 제한되지 않는다.

[0888] 식 (E)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0131]~[0133]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0889] 식 (E)로 나타나는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 5몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 60몰% 이하가 바람직하고, 55몰% 이하가 보다 바람직하다.

[0890] (락톤기, 설통기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및, 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위)

[0891] 수지 (A)는, 락톤기, 설통기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및, 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0892] 수지 (A)가 갖는 락톤기, 설통기, 또는, 카보네이트기를 갖는 반복 단위로서는, 상술한 <락톤기, 설통기, 또는, 카보네이트기를 갖는 반복 단위>에서 설명한 반복 단위를 들 수 있다. 바람직한 함유량도 상술한 <락톤기, 설통기, 또는, 카보네이트기를 갖는 반복 단위>에서 설명한 바와 같다.

[0893] 수지 (A)는, 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다. 이로써 기관 밀착성, 현상액 친화성이 향상된다.

[0894] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 수산기 또는 사이아노기로 치환된 지환 탄화 수소 구조를 갖는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0895] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 산분해성기를 갖지 않는 것이 바람직하다. 수산기 또는 사이아노

기를 갖는 반복 단위로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0153]~[0158]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0896] 수지 (A)는, 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0897] 알칼리 가용성기로서는, 카복실기, 설펜아마이드기, 설펜일이미드기, 비스설펜일이미드기, α 위가 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.

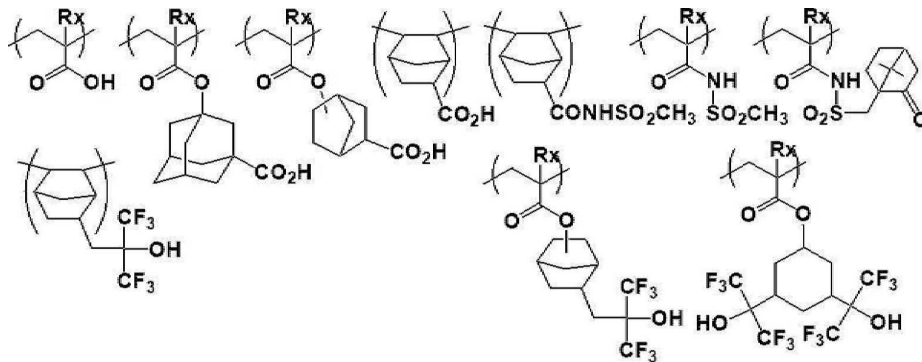
[0898] 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위로서는, 아크릴산 및 메타크릴산에 의한 반복 단위와 같은 수지의 주쇄에 직접 알칼리 가용성기가 결합하고 있는 반복 단위, 또는, 연결기를 통하여 수지의 주쇄에 알칼리 가용성기가 결합하고 있는 반복 단위를 들 수 있다. 또한, 연결기는, 단환 또는 다환의 환상 탄화 수소 구조를 갖고 있어도 된다.

[0899] 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위로서는, 아크릴산 또는 메타크릴산에 의한 반복 단위가 바람직하다.

[0900] 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 0몰% 이상이 바람직하고, 3몰% 이상이 보다 바람직하며, 5몰% 이상이 더 바람직하다. 그 상한값으로서는, 20몰% 이하가 바람직하고, 15몰% 이하가 보다 바람직하며, 10몰% 이하가 더 바람직하다.

[0901] 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체예 중, Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, 또는, CF<sub>3</sub>을 나타낸다.

[0902] [화학식 68]



[0903]

[0904] 락톤기, 수산기, 사이아노기, 및, 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위로서, 락톤기, 수산기, 사이아노기, 및, 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 2개를 갖는 반복 단위가 바람직하고, 사이아노기와 락톤기를 갖는 반복 단위가 보다 바람직하며, 일반식 (LC1-4)로 나타나는 락톤 구조에 사이아노기가 치환된 구조를 갖는 반복 단위가 더 바람직하다.

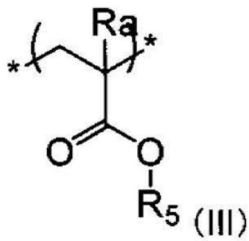
[0905] (지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위)

[0906] 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.

[0907] (수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위)

[0908] 수지 (A)는, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 일반식 (III)으로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0909] [화학식 69]



[0910]

[0911] 일반식 (III) 중, R<sub>5</sub>는 적어도 하나의 환상 구조를 갖고, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는 탄화수소기를 나타낸다.

[0912] Ra는 수소 원자, 알킬기 또는 -CH<sub>2</sub>-O-Ra<sub>2</sub>기를 나타낸다. 식 중, Ra<sub>2</sub>는, 수소 원자, 알킬기 또는 아실기를 나타낸다.

[0913] R<sub>5</sub>가 갖는 환상 구조에는, 단환 탄화 수소기 및 다환 탄화 수소기가 포함된다. 단환 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 탄소수 3~12(보다 바람직하게는 탄소수 3~7)의 사이클로알킬기, 또는, 탄소수 3~12의 사이클로알켄일기를 들 수 있다.

[0914] 일반식 (III) 중의 각 기의 상세한 정의, 및, 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0169]~[0173]에 기재된 것을 들 수 있다.

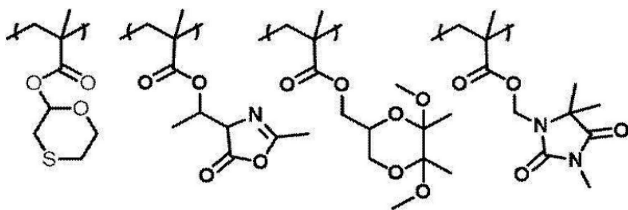
[0915] (그 외의 반복 단위)

[0916] 수지 (A)는, 상술한 반복 단위 이외의 반복 단위를 더 가져도 된다.

[0917] 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.

[0918] 이와 같은 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0919] [화학식 70]



[0920]

[0921] 수지 (A)는, 상기의 반복 구조 단위 이외에, 드라이에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기관 밀착성, 레지스트 프로파일, 해상력, 내열성, 및, 감도 등을 조절할 목적으로 다양한 반복 구조 단위를 갖고 있어도 된다.

[0922] 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, 및, 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.

[0923] 수지 (A)는, 통상의 방법에 따라(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다.

[0924] GPC법에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서, 수지 (A)의 중량 평균 분자량은, 1000~200000이 바람직하고, 3,000~20000이 보다 바람직하며, 5,000~15000이 더 바람직하다. 수지 (A)의 중량 평균 분자량을, 1000~200000으로 함으로써, 내열성 및 드라이에칭 내성의 열화를 보다 한층 억제할 수 있다. 또, 현상성의 열화, 및, 점도가 높아져 제막성이 열화되는 것도 보다 한층 억제할 수 있다.

[0925] 수지 (A)의 분산도(분자량 분포)는, 통상 1~5이며, 1~3이 바람직하고, 1.20~3.00이 보다 바람직하며, 1.20~2.00

이 더 바람직하다. 분산도가 작을수록, 해상도, 및, 레지스트 형상이 보다 우수하고, 또한, 레지스트 패턴의 측벽이 보다 매끄러워, 리프니스성도 보다 우수하다.

[0926] 본 발명의 조성물에 있어서, 수치 (A)의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 50~99.9질량%가 바람직하고, 60~99.0질량%가 보다 바람직하다.

[0927] 또한, 고형분이란, 조성물 중의 용제를 제외한 성분을 의도하고, 용제 이외의 성분이면 액상 성분이어도 고형분으로 간주한다.

[0928] 또, 수치 (A)는, 1종으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다.

[0929] <그 외의 광산발생제>

[0930] 레지스트 조성물은, 특정 화합물에는 해당하지 않는 그 외의 광산발생제(특정 화합물에 해당하지 않는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물)를 포함하고 있어도 된다. 그 외의 광산발생제는, 노광(바람직하게는 EUV광 및/또는 ArF의 노광)에 의하여 산을 발생하는 화합물이다.

[0931] 그 외의 광산발생제는, 저분자 화합물의 형태여도 되고, 중합체의 일부에 도입된 형태여도 된다. 또, 저분자 화합물의 형태와 중합체의 일부에 도입된 형태를 병용해도 된다.

[0932] 그 외의 광산발생제가, 저분자 화합물의 형태인 경우, 분자량은 3000 이하가 바람직하고, 2000 이하가 보다 바람직하며, 1000 이하가 더 바람직하다. 하한은, 50 이상이 바람직하다.

[0933] 그 외의 광산발생제가, 중합체의 일부에 도입된 형태인 경우, 수치 (A)의 일부에 도입되어도 되고, 수치 (A)와는 상이한 수치에 도입되어도 된다.

[0934] 본 발명에 있어서, 광산발생제가, 저분자 화합물의 형태인 것이 바람직하다.

[0935] 그 외의 광산발생제는 특별히 한정되지 않으며, 그중에서도, 유기산을 발생하는 화합물이 바람직하고,

[0936] 상기 유기산으로서, 특정 화합물이 발생할 수 있는 유기산으로서 설명한 유기산을 동일하게 들 수 있다.

[0937] 그 외의 광산발생제로서는, 예를 들면, "M<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>"로 나타나는 화합물(오늄염)을 들 수 있다.

[0938] "M<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>"로 나타나는 화합물에 있어서, Y<sup>-</sup>는, 1가의 유기 음이온을 나타낸다.

[0939] "M<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>"에 있어서의 Y<sup>-</sup>로서는, 상술한 특정 화합물에 포함되는 유기 음이온 중의 1가의 유기 음이온을 들 수 있다.

[0940] "M<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>"로 나타나는 화합물에 있어서, M<sup>+</sup>은, 1가의 유기 양이온을 나타낸다.

[0941] 상기 1가의 유기 양이온은, 각각 독립적으로, 일반식 (ZaI)로 나타나는 양이온(양이온 (ZaI)) 또는 일반식 (ZaII)로 나타나는 양이온(양이온 (ZaII))이 바람직하다.

[0942] 단, 일반식 (ZaI)로 나타나는 양이온은, 특정 화합물(일반식 (1)~(3)으로 나타나는 화합물)에 있어서의 양이온(Y<sup>-</sup> 이외의 부분)과는 상이하다.

[0943] [화학식 71]

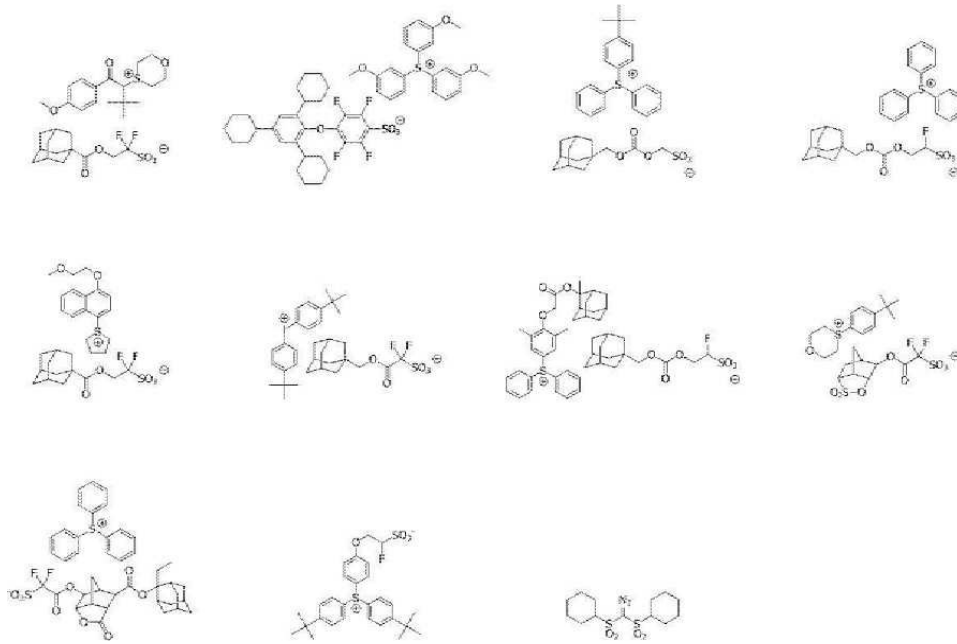


[0944] R<sup>204</sup>-|<sup>+</sup>-R<sup>205</sup> (ZaII)

[0945] 상기 일반식 (ZaI)에 있어서,

- [0946]  $R^{201}$ ,  $R^{202}$ , 및  $R^{203}$  은, 각각 독립적으로, 유기기를 나타낸다.
- [0947]  $R^{201}$ ,  $R^{202}$ , 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, 펜틸렌기), 및  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 를 들 수 있다.
- [0948] 일반식 (ZaI)에 있어서의 양이온으로서는, 예를 들면, 후술하는 양이온 (ZaI-1)을 들 수 있다.
- [0949] 양이온 (ZaI-1)은, 상기 일반식 (ZaI)의  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  중 적어도 하나가 아릴기인, 아릴설포늄 양이온이다.
- [0950] 아릴설포늄 양이온은,  $R_{201}$ ~ $R_{203}$  전부가 아릴기여도 되고,  $R_{201}$ ~ $R_{203}$ 의 일부가 아릴기이며, 나머지가 알킬기 또는 사이클로알킬기여도 된다.
- [0951] 또,  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  중 1개가 아릴기이며,  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  중 나머지 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  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )를 들 수 있다.
- [0952] 아릴설포늄 양이온으로서는, 예를 들면, 트리아릴설포늄 양이온, 디아릴알킬설포늄 양이온, 아릴다이알킬설포늄 양이온, 디아릴사이클로알킬설포늄 양이온, 및 아릴다이사이클로알킬설포늄 양이온을 들 수 있다.
- [0953] 아릴설포늄 양이온에 포함되는 아릴기는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. 아릴기는, 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자 등을 갖는 헤테로환 구조를 갖는 아릴기여도 된다. 헤테로환 구조로서는, 예를 들면, 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.
- [0954] 아릴설포늄 양이온이 필요에 따라 갖고 있는 알킬기 또는 사이클로알킬기는, 탄소수 1~15의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~15의 분기쇄상의 알킬기, 또는, 탄소수 3~15의 사이클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 또는 사이클로헥실기가 보다 바람직하다.
- [0955]  $R^{201}$ ~ $R^{203}$ 의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기는, 각각 독립적으로, 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~14), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬알콕시기(예를 들면 탄소수 3~15), 할로젠 원자(예를 들면 불소, 아이오딘), 수산기, 카복실기, 에스터기, 설펜일기, 설펜일기, 알킬싸이오기, 또는 페닐싸이오기가 바람직하다.
- [0956] 상기 치환기는 가능한 경우는 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 예를 들면, 상기 알킬기가 치환기로서 할로젠 원자를 가지며, 트라이플루오로메틸기 등의 할로젠화 알킬기가 되어 있어도 된다.
- [0957] 상기 치환기는 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다. 산분해성기란, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기이며, 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 극성기가 보호된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 극성기, 탈리기, 및, 산분해성기의 예시로서는, 상술한 특정 화합물로 예시한 것을 들 수 있다.
- [0958] 다른 광산발생제로서는, 예를 들면, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0959] [화학식 72]



[0960]

[0961] 레지스트 조성물이 그 외의 광산발생제를 포함하는 경우, 그 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1질량% 이상이 보다 바람직하며, 2질량% 이상이 더 바람직하다. 또, 상기 함유량은, 40질량% 이하가 바람직하고, 35질량% 이하가 보다 바람직하며, 30질량% 이하가 더 바람직하다.

[0962] 광산발생제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0963] <용제>

[0964] 레지스트 조성물은, 용제를 포함하고 있어도 된다.

[0965] 용제는, (M1) 프로필렌글라이콜모노알킬에터카복실레이트, 및, (M2) 프로필렌글라이콜모노알킬에터, 락트산 에스터, 아세트산 에스터, 알콕시프로피온산 에스터, 쇠상 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.

[0966] 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 스피너 코트 중의 석출물의 발생 등을 억제할 수 있는 것에 기인하고 있다고 본 발명자들은 생각하고 있다.

[0967] 성분 (M1) 및 성분 (M2)의 상세는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0218]~[0226]에 기재된다.

[0968] 용제는, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분의 함유량은, 용제의 전량에 대하여, 5~30질량%가 바람직하다.

[0969] 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.

[0970] 또한, 고형분이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다.

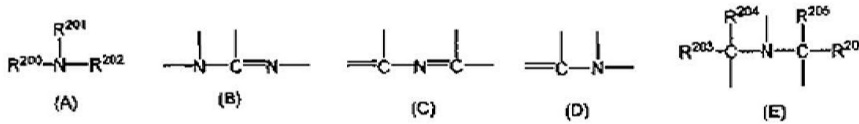
[0971] <산화산 제어제>

[0972] 레지스트 조성물은, 산화산 제어제를 더 포함하고 있어도 된다. 산화산 제어제는, 광산발생제로부터 발생한 산을 트랩하는 ?처로서 작용하여, 레지스트막 중에 있어서의 산의 확산 현상을 제어하는 역할을 한다.

[0973] 산화산 제어제는, 예를 들면, 염기성 화합물을 들 수 있다.

[0974] 염기성 화합물은, 하기 일반식 (A)~(E)로 나타나는 구조를 갖는 화합물이 바람직하다.

[0975] [화학식 73]



[0976]

[0977] 일반식 (A) 및 일반식 (E) 중,  $\text{R}^{200}$ ,  $\text{R}^{201}$  및  $\text{R}^{202}$ 는, 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~20), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~20), 또는 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~20)를 나타내고, 여기에서,  $\text{R}^{201}$ 과  $\text{R}^{202}$ 는, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0978] 상기 알킬기에 대하여, 치환기를 갖는 알킬기는, 탄소수 1~20의 아미노알킬기, 탄소수 1~20의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 1~20의 사이아노알킬기가 바람직하다.

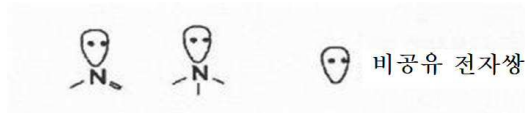
[0979]  $\text{R}^{203}$ ,  $\text{R}^{204}$ ,  $\text{R}^{205}$  및  $\text{R}^{206}$ 은, 동일해도 되고 상이해도 되며, 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다.

[0980] 이들 일반식 (A) 및 (E) 중의 알킬기는, 무치환이 바람직하다.

[0981] 레지스트 조성물은, 산화산 제어제로서, 프로톤 억셉터성 관능기를 갖고, 또한, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 프로톤 억셉터성이 저하 혹은 소실되거나, 또는 프로톤 억셉터성으로부터 산성으로 변화한 화합물을 발생하는 화합물(이하, "화합물 (PA)"라고도 한다.)을 포함하고 있어도 된다.

[0982] 프로톤 억셉터성 관능기란, 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기, 또는 전자를 갖는 관능기로서, 예를 들면, 환상 폴리에터 등의 매크로사이클릭 구조를 갖는 관능기, 또는,  $\pi$ 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 가진 질소 원자를 갖는 관능기를 의미한다.  $\pi$ 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자란, 예를 들면, 하기 일반식에 나타내는 부분 구조를 갖는 질소 원자이다.

[0983] [화학식 74]



[0984]

[0985] 산화산 제어제로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0238]~[0271]에 기재되는 화합물을 들 수 있다.

[0986] 레지스트 조성물이 산화산 제어제를 포함하는 경우, 산화산 제어제의 함유량은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 0.001~15질량%가 바람직하고, 0.01~10질량%가 보다 바람직하다.

[0987] 산화산 제어제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0988] 또, 레지스트 조성물이 식 (d1-1)~(d1-3) 중 어느 하나로 나타나는 음이온을 갖는 특정 화합물 및/또는 식 (d1-1)~(d1-3) 중 어느 하나로 나타나는 음이온을 갖는 그 외의 광산발생제(이하, 이들을 총칭하여 "d1계 광산발생제"라고도 한다.)를 포함하는 경우, d1계 광산발생제에도 산화산 제어제로서의 역할을 갖게 할 수도 있다. 레지스트 조성물이 d1계 광산발생제를 포함하는 경우, 레지스트 조성물이 산화산 제어제를 실질적으로 포함하지 않는 것도 바람직하다. 여기에서 산화산 제어제를 실질적으로 포함하지 않는다면, 산화산 제어제의 함유량이, d1계 광산발생제의 합계 함유량에 대하여 5질량% 이하인 것을 의도한다.

[0989] 또, 레지스트 조성물이 d1계 광산발생제와 산화산 제어제의 양방을 포함하는 경우, 그 합계 함유량은, 1~30질량%가 바람직하고, 3~20질량%가 보다 바람직하다.

[0990] 광산발생제와 산화산 제어제의 레지스트 조성물 중의 사용 비율은, 광산발생제/산화산 제어제(몰비)=2.0~300이 바람직하다. 감도 및 해상도의 점에서 몰비는 2.0 이상이 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, 노광 후 가열 처리까지의 경시에서의 레지스트 패턴의 굽어짐에 의한 해상도의 저하 억제에 있어서 몰비는 300 이하가 바람직하다. 광산발생제/산화산 제어제(몰비)는, 2.0~200이 보다 바람직하며, 2.0~150이 더 바람직하다.

[0991] 산화산 제어제로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2013-11833호의 단락 [0140]~[0144]에 기재된 화합물(아민 화합물, 아마이드기 함유 화합물, 우레아 화합물, 및 함질소 복소환 화합물 등)도 들 수 있다.

- [0992] <소수성 수지>
- [0993] 레지스트 조성물은, 상기 수지 (A)와는 별개로, 수지 (A)와는 상이한 소수성 수지를 포함하고 있어도 된다.
- [0994] 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.
- [0995] 소수성 수지의 첨가에 의한 효과로서, 물에 대한 레지스트막 표면의 정적 및 동적인 접촉각의 제어, 및, 아웃가스의 억제 등을 들 수 있다.
- [0996] 소수성 수지는, 막표층에 대한 편재화의 점에서, "불소 원자", "규소 원자", 및 "수지의 측쇄 부분에 포함된 CH<sub>3</sub> 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.
- [0997] 소수성 수지로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0275]~[0279]에 기재되는 화합물을 들 수 있다.
- [0998] 레지스트 조성물이 소수성 수지를 포함하는 경우, 소수성 수지의 함유량은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%가 바람직하고, 0.1~15질량%가 보다 바람직하다.
- [0999] <계면활성제>
- [1000] 레지스트 조성물은, 계면활성제를 포함하고 있어도 된다.
- [1001] 계면활성제를 포함하는 경우, 밀착성이 보다 우수하고, 현상 결함이 보다 적은 패턴을 형성할 수 있다.
- [1002] 계면활성제는, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제가 바람직하다.
- [1003] 계면활성제로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0281]~[0282]에 기재되는 화합물을 들 수 있다.
- [1004] 계면활성제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.
- [1005] 레지스트 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 계면활성제의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.0001~2질량%가 바람직하고, 0.0005~1질량%가 보다 바람직하며, 0.05~0.5가 더 바람직하다.
- [1006] <그 외의 첨가제>
- [1007] 레지스트 조성물은, 용해 저지 화합물, 염료, 가스제, 광증감제, 광흡수제, 및/또는 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물(예를 들면, 분자량 1000 이하의 페놀 화합물, 또는 카복실산기를 갖는 지환족 혹은 지방족 화합물)을 더 포함하고 있어도 된다.
- [1008] 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.
- [1009] 본 발명의 레지스트 조성물은, EUV광용 감광성 조성물로서 적합하게 이용된다.
- [1010] 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 다른 "포톤 샷(shot) 노이즈"의 영향이 커, LER의 악화 및 브리지 결함을 초래한다. 포톤 샷 노이즈를 줄이기 위해서는, 노광량을 크게 하여 입사 포톤수를 늘리는 방법이 있지만, 고감도화의 요구와 트레이드 오프가 된다.
- [1011] 하기 식 (1)로 구해지는 A값이 높은 경우는, 레지스트 조성물로부터 형성되는 레지스트막의 EUV광 및 전자선의 흡수 효율이 높아져, 포톤 샷 노이즈의 저감에 유효하다. A값은, 레지스트막의 질량 비율의 EUV광 및 전자선의 흡수 효율을 나타낸다.
- [1012] 식 (1): 
$$A = ([H] \times 0.04 + [C] \times 1.0 + [N] \times 2.1 + [O] \times 3.6 + [F] \times 5.6 + [S] \times 1.5 + [I] \times 39.5) / ([H] \times 1 + [C] \times 12 + [N] \times 14 + [O] \times 16 + [F] \times 19 + [S] \times 32 + [I] \times 127)$$
- [1013] A값은 0.120 이상이 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, A값이 너무 큰 경우, 레지스트막의 EUV광 및 전자선 투과율이 저하되고, 레지스트막 중의 광화학 프로파일의 열화되어, 결과적으로 양호한 패턴 형상이 얻어지기 어려워지기 때문에, 0.240 이하가 바람직하고, 0.220 이하가 보다 바람직하다.
- [1014] 또한, 식 (1) 중, [H]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고

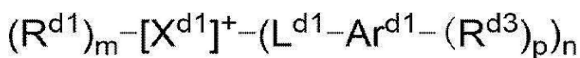
형분 유래의 수소 원자의 몰비율을 나타내고, [C]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 탄소 원자의 몰비율을 나타내며, [N]은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 질소 원자의 몰비율을 나타내고, [O]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 산소 원자의 몰비율을 나타내며, [F]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 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.

- [1015] 예를 들면, 레지스트 조성물이 산의 작용에 의하여 극성이 증대되는 수지(산분해성 수지), 광산발생제, 산화산 제어제, 및 용제를 포함하는 경우, 상기 수지, 상기 광산발생제, 및 상기 산화산 제어제가 고형분에 해당한다. 즉, 전고형분의 전체 원자란, 상기 수지 유래의 전체 원자, 상기 광산발생제 유래의 전체 원자, 및, 상기 산화산 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 산화산 제어제 유래의 전체 원자의 합계에 대한, 상기 수지 유래의 수소 원자, 상기 광산발생제 유래의 수소 원자, 및, 상기 산화산 제어제 유래의 수소 원자의 합계의 몰비율을 나타내게 된다.
- [1016] 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.
- [1017] [레지스트막, 패턴 형성 방법]
- [1018] 상기 레지스트 조성물을 이용한 패턴 형성 방법의 수순은 특별히 제한되지 않지만, 이하의 공정을 갖는 것이 바람직하다.
- [1019] 공정 1: 레지스트 조성물을 이용하여, 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정
- [1020] 공정 2: 레지스트막을 노광하는 공정
- [1021] 공정 3: 현상액을 이용하여, 노광된 레지스트막을 현상하고, 패턴을 형성하는 공정
- [1022] 이하, 상기 각각의 공정의 수순에 대하여 상세하게 설명한다.
- [1023] <공정 1: 레지스트막 형성 공정>
- [1024] 공정 1은, 레지스트 조성물을 이용하여, 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정이다.
- [1025] 레지스트 조성물의 정의는, 상술한 바와 같다.
- [1026] 레지스트 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 방법으로서, 예를 들면, 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하는 방법을 들 수 있다.
- [1027] 또한, 도포 전에 레지스트 조성물을 필요에 따라 필터 여과하는 것이 바람직하다. 필터의 포어 사이즈는, 0.1 μm 이하가 바람직하고, 0.05 μm 이하가 보다 바람직하며, 0.03 μm 이하가 더 바람직하다. 또, 필터는, 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제, 또는 나일론제가 바람직하다.
- [1028] 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.
- [1029] 레지스트 조성물의 도포 후, 기판을 건조하여, 레지스트막을 형성해도 된다. 또한, 필요에 따라, 레지스트막의 하층에, 각종 하지막(下地膜)(무기막, 유기막, 및 반사 방지막)을 형성해도 된다.
- [1030] 건조 방법으로서, 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.

- [1031] 레지스트막의 막두께는 특별히 제한되지 않지만, 보다 고정밀도의 미세 패턴을 형성할 수 있는 점에서, 10~65nm가 바람직하고, 15~50nm가 보다 바람직하다.
- [1032] 또한, 레지스트막의 상층에 톱 코트 조성물을 이용하여 톱 코트를 형성해도 된다.
- [1033] 톱 코트 조성물은, 레지스트막과 혼합하지 않고, 또한 레지스트막 상층에 균일하게 도포할 수 있는 것이 바람직하다.
- [1034] 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.
- [1035] 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.
- [1036] 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.
- [1037] <공정 2: 노광 공정>
- [1038] 공정 2는, 레지스트막을 노광하는 공정이다.
- [1039] 노광의 방법으로서, 예를 들면, 형성한 레지스트막에 소정의 마스크를 통하여 EUV광을 조사하는 방법을 들 수 있다.
- [1040] 노광 후, 현상을 행하기 전에 베이킹(가열)을 행하는 것이 바람직하다. 베이킹에 의하여 노광부의 반응이 촉진되고, 감도 및 패턴 형상이 보다 양호해진다.
- [1041] 가열 온도는 80~150℃가 바람직하고, 80~140℃가 보다 바람직하며, 80~130℃가 더 바람직하다.
- [1042] 가열 시간은 10~1000초가 바람직하고, 10~180초가 보다 바람직하며, 30~120초가 더 바람직하다.
- [1043] 가열은 통상의 노광기 및/또는 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 행해도 된다.
- [1044] 이 공정은 노광 후 베이킹이라고도 한다.
- [1045] <공정 3: 현상 공정>
- [1046] 공정 3은, 현상액을 이용하여, 노광된 레지스트막을 현상하고, 패턴을 형성하는 공정이다.
- [1047] 현상액은, 알칼리 현상액이어도 되고, 유기 용제를 함유하는 현상액(이하, "유기계 현상액"이라고도 한다.)이어도 된다.
- [1048] 현상 방법으로서, 예를 들면, 현상액이 채워진 조(槽) 내에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딛법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의하여 용기시켜 일정 시간 정지하여 현상하는 방법(피들법), 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.
- [1049] 또, 현상을 행하는 공정 후에, 다른 용제로 치환하면서, 현상을 정지하는 공정을 실시해도 된다.
- [1050] 현상 시간은 미노광부의 수지가 충분히 용해되는 시간이면 특별히 제한은 없고, 10~300초가 바람직하며, 20~120초가 보다 바람직하다.
- [1051] 현상액의 온도는 0~50℃가 바람직하고, 15~35℃가 보다 바람직하다.
- [1052] 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.

- [1053] 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.
- [1054] <다른 공정>
- [1055] 상기 패턴 형성 방법은, 공정 3 후에, 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [1056] 알칼리 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액으로서는, 예를 들면, 순수를 들 수 있다. 또한, 순수에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.
- [1057] 린스액에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.
- [1058] 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.
- [1059] 탄화 수소계 용제, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 및 에터계 용제의 예로서는, 유기 용제를 포함하는 현상액에 있어서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [1060] 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(딤법), 및 기판 표면에 린스액을 분무하는 방법(스프레이법) 등을 들 수 있다.
- [1061] 또, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 린스 공정 후에 가열 공정(Post Bake)을 포함하고 있어도 된다. 본 공정에 의하여, 베이킹에 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.
- [1062] 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.
- [1063] 기판(또는, 하층막 및 기판)의 가공 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공정 3에서 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판(또는, 하층막 및 기판)에 대하여 드라이에칭을 행함으로써, 기판에 패턴을 형성하는 방법이 바람직하다.
- [1064] 드라이에칭은, 1단의 에칭이어도 되고, 복수 단으로 이루어지는 에칭이어도 된다. 에칭이 복수 단으로 이루어지는 에칭인 경우, 각 단의 에칭은 동일한 처리여도 되고 상이한 처리여도 된다.
- [1065] 에칭은, 공지의 방법을 모두 사용할 수 있고, 각종 조건 등은, 기판의 종류 또는 용도 등에 따라, 적절히, 결정된다. 예를 들면, 국제 광공학회 기요(Proc. of SPIE) Vol. 6924, 692420(2008), 일본 공개특허공보 2009-267112호 등에 준하여, 에칭을 실시할 수 있다. 또, "반도체 프로세스 교본 제4판 2007년 간행 발행인: SEMI 재팬"의 "제4장 에칭"에 기재된 방법에 준할 수도 있다.
- [1066] 그중에서도, 드라이에칭은, 산소 플라즈마 에칭이 바람직하다.
- [1067] 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.
- [1068] 각종 재료로부터 금속 등의 불순물을 제거하는 방법으로서, 예를 들면, 필터를 이용한 여과를 들 수 있다. 필터를 이용한 여과의 상세는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0321]에 기재된다.
- [1069] 또, 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감시키는 방법으로서, 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 컨테미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 방법 등을 들 수 있다.

- [1070] 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.
- [1071] 린스액 등의 유기계 처리액에는, 정전기의 대전, 계속해서 발생하는 정전기 방전에 따른, 약액 배관 및 각종 파츠(필터, O-링, 및 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.
- [1072] 약액 배관으로서, 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.
- [1073] 본 발명의 방법에 의하여 형성되는 패턴에 대하여, 패턴의 표면 거칠어짐을 개선하는 방법을 적용해도 된다. 패턴의 표면 거칠어짐을 개선하는 방법으로서, 예를 들면, 국제 공개공보 제2014/002808호에 개시된 수소를 함유하는 가스의 플라즈마에 의하여 패턴을 처리하는 방법을 들 수 있다. 그 외에도, 일본 공개특허공보 2004-235468호, 미국 특허출원 공개공보 제2010/0020297호, 일본 공개특허공보 2008-83384호, 및, Proc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1 "EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement"에 기재되어 있는 공지의 방법을 들 수 있다.
- [1074] 형성되는 패턴이 라인상인 경우, 패턴 높이를 라인폭으로 나눈 값으로 구해지는 에스펙트비가, 2.5 이하가 바람직하고, 2.1 이하가 보다 바람직하며, 1.7 이하가 더 바람직하다.
- [1075] 형성되는 패턴이 트렌치(홈) 패턴상 또는 콘택트 홀 패턴상인 경우, 패턴 높이를 트렌치폭 또는 홀 직경으로 나눈 값으로 구해지는 에스펙트비가, 4.0 이하가 바람직하고, 3.5 이하가 보다 바람직하며, 3.0 이하가 더 바람직하다.
- [1076] 본 발명의 패턴 형성 방법은, DSA(Directed Self-Assembly)에 있어서의 가이드 패턴 형성(예를 들면, ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page 4815-4823 참조)에도 사용할 수 있다.
- [1077] 또, 상기의 방법에 의하여 형성된 패턴은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 평3-270227호, 및, 일본 공개특허공보 2013-164509호에 개시된 스페이서 프로세스의 심재(코어)로서 사용할 수 있다.
- [1078] [특정 화합물의 제조 방법]
- [1079] 특정 화합물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않지만, 염기성 화합물의 존재하, 일반식 (4)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물과, 일반식 (5)로 나타나는 화합물을 반응시켜, 특정 화합물을 제조하는 공정을 갖는 제조 방법이 바람직하다.
- [1080] 이하에서는, 먼저, 상기 제조 방법에서 사용되는 재료에 대하여 상세하게 설명하고, 그 후, 제조 방법의 수순에 대하여 상세하게 설명한다.
- [1081] <일반식 (4)로 나타나는 양이온을 갖는 화합물>
- [1082] 특정 화합물의 제조 방법에 있어서, 일반식 (4)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물을 이용한다.
- [1083] [화학식 75]



(4)

일반식 (4) 중,  $X^{d1}$ ,  $R^{d1}$ ,  $L^{d1}$ ,  $Ar^{d1}$ ,  $n$ ,  $m$ , 및  $p$ 의 정의는, 각각 상술한 일반식 (1) 중의  $X^{d1}$ ,  $R^{d1}$ ,  $L^{d1}$ ,  $Ar^{d1}$ ,  $n$ ,

m, 및 p의 정의와 동일하다.

[1086]  $R^{d3}$ 은, 할로젠 원자를 나타낸다.

[1087]  $R^{d3}$ 으로 나타나는 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있다. 그중에서도, 본 발명의 효과가 보다 우수한 점에서,  $R^{d3}$ 은, 불소 원자가 바람직하다.

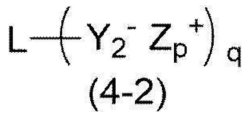
[1088] 일반식 (4)로 나타나는 양이온을 적어도 하나 갖는 화합물로서는, 일반식 (4-1)로 나타나는 화합물, 또는, 일반식 (4-2)로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[1089] 일반식 (4-1)  $Z_p^+ Y_1^-$

[1090] 일반식 (4-1) 중,  $Z_p^+$ 는, 일반식 (4)로 나타나는 양이온을 나타낸다.

[1091]  $Y_1^-$ 은, 1가의 유기 음이온을 나타낸다. 1가의 유기 음이온으로서는, 상술한 유기 음이온 중 1가인 것을 의도한다.

[1092] [화학식 76]



[1093]

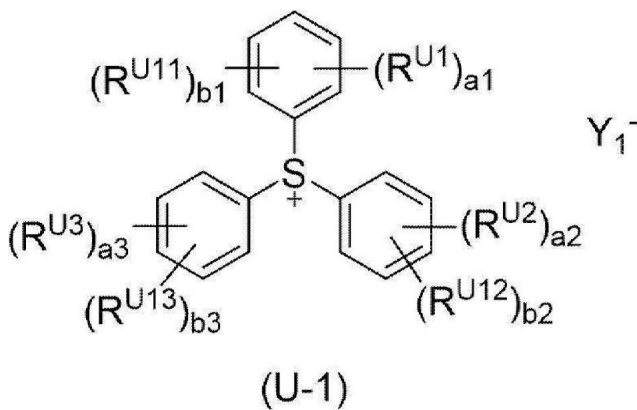
[1094] 일반식 (4-2) 중,  $Z_p^+$ 는 양이온을 나타내고,  $Z_p^+$ 가 적어도 하나가 일반식 (4)로 나타나는 양이온을 나타낸다. 일반식 (4)로 나타나는 양이온 이외의 양이온은 특별히 제한되지 않고, 공지의 설포늄 양이온 및 아이오도늄 양이온을 들 수 있다.

[1095]  $Y_2^-$ 는, 음이온성 관능기를 나타낸다. 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 바와 같다.

[1096] L은, q개의 연결기를 나타낸다. q는 2 이상의 정수를 나타낸다. L 및 q의 정의는, 일반식 (3) 중의 L 및 q의 정의와 동일하다.

[1097] 일반식 (4)로 나타나는 화합물은, 일반식 (U-1)로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[1098] [화학식 77]



[1099]

[1100] 일반식 (U-1) 중,  $Y_1^-$ 은, 1가의 유기 음이온을 나타낸다. 1가의 유기 음이온으로서는, 상술한 유기 음이온 중 1가인 것을 의도한다.

[1101]  $R^{U1} \sim R^{U3}$ 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자를 나타낸다.

[1102]  $R^{U11} \sim R^{U13}$ 은, 각각 독립적으로, 유기기를 나타낸다.

- [1103]  $R^{U11} \sim R^{U13}$  은, 일반식 (S-1) 중의  $R^{b1} \sim R^{b3}$  과 동일한 의미이다.
- [1104] 일반식 (U-1) 중의 a1~a3, 및 b1~b3은, 각각 일반식 (S-1) 중의 a1~a3, 및 b1~b3과 동일한 의미이다.
- [1105] <일반식 (5)로 나타나는 화합물>
- [1106] 특정 화합물의 제조 방법에 있어서, 일반식 (5)로 나타나는 화합물을 이용한다.
- [1107] 일반식 (5)  $HS-X^{d2}$
- [1108] 일반식 (5) 중,  $X^{d2}$  는, 일반식 (1-1)로 나타나는 기, 또는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기를 나타낸다.
- [1109] 식 (1-1)  $*-L^{d2}-R^{d2}$
- [1110] 식 (1-1) 중,  $L^{d2}$  는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.  $R^{d2}$  는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기를 나타낸다. \*는, 결합 위치를 나타낸다.
- [1111] 일반식 (5) 중의  $X^{d2}$  , 및, 일반식 (1-1) 중,  $L^{d2}$  , 및  $R^{d2}$  의 정의는, 상술한 바와 같다.
- [1112] <염기성 화합물>
- [1113] 특정 화합물의 제조 방법에 있어서, 염기성 화합물을 이용한다.
- [1114] 염기성 화합물로서는, 유기 화합물 또는 무기 화합물이어도 된다.
- [1115] 염기성 화합물로서는, 예를 들면, 1~4급 아민 화합물, 금속염, 및, 알콕시 금속 화합물 등의 유기 금속 화합물을 들 수 있다. 또, 염기성 화합물로서는, 산화산 제어제로서의 염기성 화합물을 이용할 수도 있다. 그중에서도, 염기성 화합물은, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 탄산염 또는 수산화물이 바람직하다.
- [1116] 유기 화합물로서는, 예를 들면, 메틸아민, 다이메틸아민, 트라이메틸아민, 에틸아민, 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 에틸렌다이아민, 모노에탄올아민, N-(β-아미노에틸)에탄올아민, 헥사메틸렌다이아민, 다이에틸렌테트라아민, 및 트라이에틸렌테트라아민 등의 아민 화합물, 및 그 유도체; 무수 피페라진, 피페라진 옥수화물, 1-(2-아미노에틸)피페라진, 및 N-메틸피페라진 등의 피페라진 화합물, 및 그 유도체; 피리딘, 피리미딘, 퀴놀린, 및 아크리딘 등의 피리딘 화합물, 및 그 유도체; 이미다졸, 및 트리아졸 등의 아졸 화합물, 및 그 유도체; 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라에틸암모늄, 및 수산화 테트라부틸암모늄 등의 암모늄 화합물, 및 그 유도체; 구아니딘을 들 수 있다.
- [1117] 무기 화합물로서는, 예를 들면, 탄산 나트륨, 및 탄산 칼륨 등의 알칼리 금속의 탄산염; 탄산 칼슘, 및 탄산 마그네슘 등의 알칼리 토류 금속의 탄산염; 수산화 나트륨, 및 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속의 수산화물; 수산화 칼슘, 및 수산화 마그네슘 등의 알칼리 토류 금속의 수산화물; 수소화 리튬, 및 수소화 나트륨 등의 알칼리 금속의 수소화물; 수소화 마그네슘, 및 수소화 칼슘 등의 알칼리 토류 금속의 수소화물을 들 수 있다.
- [1118] 염기성 화합물은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.
- [1119] <용제>
- [1120] 특정 화합물의 제조 방법에 있어서, 용제를 이용해도 된다.
- [1121] 용제로서는, 사용하는 재료를 용해시키는 용제이면 특별히 제한되지 않는다. 용제로서는, 상술한 레지스트 조성물이 포함하는 용제도 사용할 수 있다.
- [1122] 용제로서는, 유기 용제 또는 수계 용제여도 된다.
- [1123] 용제로서는, 예를 들면, 메탄올, 및 에탄올 등의 알코올계 용제; 헥세인, 사이클로헥세인, 및 헵테인 등의 알케인계 용제;의 에스터계 용제, 사이클로헥산온, 및 메틸-2-n-아밀케톤 등의 케톤계 용제; 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 및 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터 등의 에터계 용제; 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 및 아세트산 등의 에스터계 용제; γ-부티로락톤 등의 락톤계 용제를 들 수 있다.
- [1124] 그중에서도, 용제 A로서는, 메탄올, 및 에탄올 등의 알코올계 용제가 바람직하고, 메탄올, 또는 에탄올이 보다 바람직하다.

- [1125] 용제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.
- [1126] <수순>
- [1127] 제조 방법의 수순은, 염기성 화합물의 존재하, 일반식 (4)로 나타나는 화합물과 일반식 (5)로 나타나는 화합물을 반응시킬 수 있으면, 특별히 제한되지 않는다.
- [1128] 예를 들면, 염기성 화합물이 존재하고 있는 반응계에, 일반식 (4)로 나타나는 화합물과 일반식 (5)로 나타나는 화합물을 첨가하여, 반응시켜도 된다.
- [1129] 일반식 (4)로 나타나는 화합물의 사용량에 대한, 일반식 (5)로 나타나는 화합물의 사용량의 비(일반식 (5)로 나타나는 화합물의 사용량/일반식 (4)로 나타나는 화합물의 사용량)는 특별히 제한되지 않으며, 특정 화합물의 수율이 우수한 점에서, 3.0~1.0이 바람직하고, 2.0~1.0이 보다 바람직하다.
- [1130] 일반식 (5)로 나타나는 화합물의 사용량에 대한, 염기성 화합물의 사용량의 비(염기성 화합물의 사용량/일반식 (5)로 나타나는 화합물의 사용량)는 특별히 제한되지 않으며, 특정 화합물의 수율이 우수한 점에서, 5.0~1.0이 바람직하고, 3.0~1.0이 보다 바람직하다.
- [1131] 반응 온도는, 특별히 제한되지 않지만, -50℃~100℃가 바람직하고, -30℃~50℃가 보다 바람직하며, -10℃~10℃가 더 바람직하다.
- [1132] 반응 시간은, 특별히 제한되지 않지만, 1분간~24시간이 바람직하고, 10분간~1시간이 보다 바람직하다.
- [1133] 또, 본 발명은, 상기한 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법, 및 이 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스에도 관한 것이다.
- [1134] 본 발명의 전자 디바이스는, 전기 전자 기기(가전, OA(Office Automation), 미디어 관련 기기, 광학용 기기, 및 통신 기기 등)에, 적합하게 탑재되는 것이다.

[1135] 실시예

[1136] 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 한정되지 않는다.

[1137] [레지스트 조성물(감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물)의 제조]

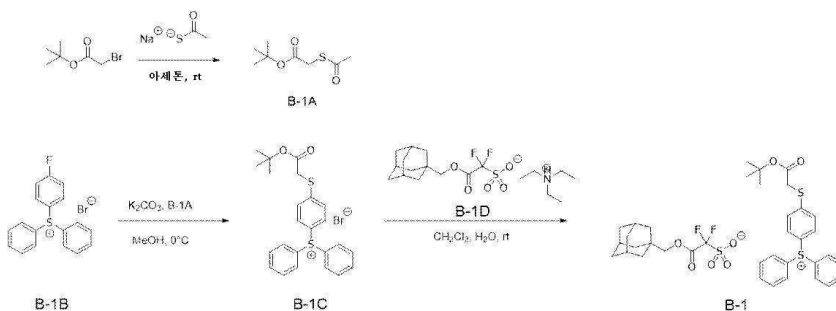
[1138] 이하에, 실시예 또는 비교예에서 이용한 레지스트 조성물이 포함하는 성분 및 제조의 수순을 나타낸다.

[1139] <특정 화합물>

[1140] (합성예 1: 화합물 B-1 합성)

[1141] 화합물 B-1을 하기 스킴에 따라 합성했다.

[1142] [화학식 78]



[1143]

[1144] 3구 플라스크에 브로모아세트산 tert-부틸(25g), 및, 아세톤(125g)을 더하고, 3구 플라스크 내에 싸이오아세트산 나트륨(17.5g)을 더하여, 얻어진 용액을 실온에서 2시간 교반했다. 그 후, 얻어진 용액에 물(100ml)과 아세트산 에틸(150g)을 더하여, 유기상을 분리하고, 얻어진 유기상을 물(100g) 및 포화 염화 나트륨 수용액(100g)으로 순차 세정했다. 그 후, 유기상을 농축함으로써, 목적의 화합물 B-1A를 23g 얻었다.

[1145]  $^1\text{H-NMR}$ , 400MHz,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ )ppm: 1.46(9H, s), 3.62(3H, s)

[1146] 화합물 B-1B를, 이하의 논문을 참고로 하여 합성했다.

[1147] Imazeki, Shigeaki; Sumino, Motoshige; Fukasawa, Kazuhito; Ishihara, Masami; Akiyama, Takahiko [Synthesis, 2004, #10, p. 1648-1654

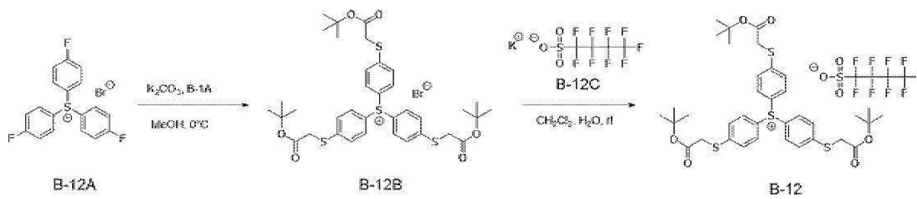
[1148] 3구 플라스크에 화합물 B-1A(4.0g), 메탄올(50g), 및, 탄산 칼륨(12.3g)을 더하고, 얻어진 용액을 0°C에서 30분간 교반했다. 그 후, 얻어진 용액에 4-플루오로페닐다이페닐설포늄 브로마이드(화합물 B-1B, 7.6g)를 첨가하고, 추가로, 얻어진 용액을 0°C에서 30분간 교반했다. 그 후, 얻어진 용액에 물(100g)과 다이클로로메테인(150g)을 더하여, 유기상을 분리하고, 물(50g) 및 포화 염화 나트륨 수용액(50g)으로 순차 세정했다. 그 후, 유기상을 농축함으로써, 목적의 화합물 B-1C(9.2g) 얻었다. 화합물 B-1C는 더 이상의 정제는 행하지 않고 신속하게 이후의 공정에 사용했다.

[1149] 3구 플라스크에 화합물 B-1C(9.2g), 다이클로로메테인(50g), 및, 물(30g)을 더하여, 얻어진 용액을 실온에서 30분간 교반했다. 그 후, 화합물 B-1D(8.2g)를 첨가하고, 추가로, 얻어진 용액을 0°C에서 30분간 교반했다. 그 후, 유기상을 분리하고, 0.01N 염산수(50g)로 세정한 후, 물(30g)로 5회 유기상을 세정했다. 그 후, 유기상을 농축하여 얻어진 고체를, 다이아이소프로필에터(50g)로 세정하고 목적의 화합물 B-1(13.3g)을 얻었다.

[1150]  $^1\text{H-NMR}$ , 400MHz,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ )ppm: 1.40-2.05(24H, m), 3.72(2H, s), 4.80(2H, t), 4.41(2H, brt), 4.53(2H, td), 7.1-7.83(14H, m).

[1151] (합성예 2: 화합물 B-12 합성)

[1152] [화학식 79]



[1153]

[1154] 화합물 B-12A를, 이하의 논문을 참고로 하여 합성했다.

[1155] Imazeki, Shigeaki; Sumino, Motoshige; Fukasawa, Kazuhito; Ishihara, Masami; Akiyama, Takahiko [Synthesis, 2004, #10, p. 1648-1654.

[1156] 3구 플라스크에 화합물 B-1A(15.3g) 및 메탄올(50g)을 더하고, 0°C에서 교반을 개시한 후에, 얻어진 용액에 탄산 칼륨(15.0g)을 더하여 30분간 교반했다. 그 후, 트리(4-플루오로페닐)설포늄 브로마이드(10g, 화합물 B-12A)를 첨가하고, 추가로, 얻어진 용액을 0°C에서 30분간 교반했다. 그 후, 얻어진 용액에 물(100ml)과 클로로폼(100ml)을 더하여 유기상을 분리하고, 물(100g)로 세정했다. 그 후, 유기상을 농축함으로써, 목적의 화합물 B-12B를 18.3g 얻었다.

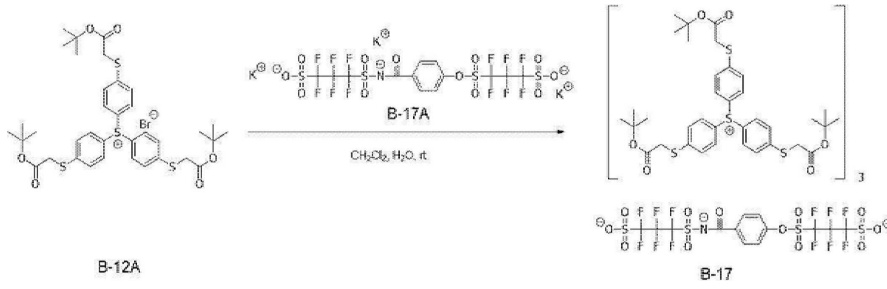
[1157]  $^1\text{H-NMR}$ , 400MHz,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ )ppm: 1.46(27H, s), 3.68(6H, s), 7.52(6H, d), 7.76(6H, d).

[1158] 3구 플라스크에 화합물 B-12B(7.8g), 화합물 B-12C(3.4g), 클로로폼(50g), 및, 물(30g)을 더하고, 실온에서 30분간 교반했다. 그 후, 유기상을 분리하고, 0.01N 염산수(30g)로 세정한 후, 물(30g)로 5회 유기상을 세정했다. 그 후, 유기상을 농축하여 얻어진 고체를, 사이클로헥실메틸에터 50g로 세정하고 목적의 화합물 B-12(9.8g)를 얻었다.

[1159]  $^1\text{H-NMR}$ , 400MHz,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ )ppm: 1.43(27H, s), 3.72(6H, s), 7.48(6H, d), 7.80(6H, d).

[1160] (합성예 3: 화합물 B-17 합성)

[1161] [화학식 80]



[1162]

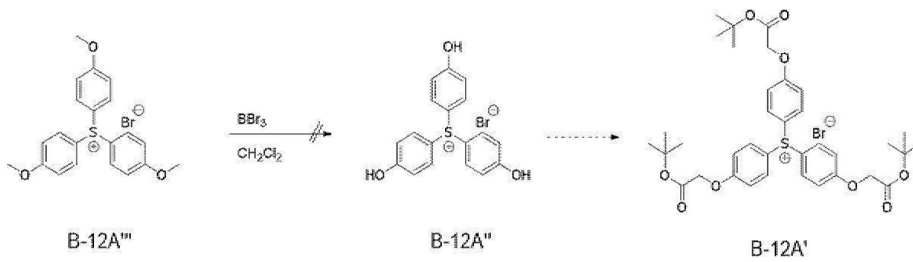
[1163] 3구 플라스크에 화합물 B-12A(7.5g), 화합물 B-17A(2.5g), 다이클로로메테인(100g), 및, 물(90g)을 더하고, 실온에서 30분간 교반했다. 그 후, 유기상을 분리하고, 0.01N 염산수(50g)로 세정한 후, 물(50g)로 5회 유기상을 세정했다. 그 후, 유기상을 농축하여 얻어진 점조(粘稠)성 액체를, 다이아이소프로필에터(50g)로 디캔트 세정하여 목적의 화합물 B-17(8.7g)을 얻었다.

[1164] <sup>1</sup>H-NMR, 400MHz, δ(CDCl<sub>3</sub>)ppm: 1.43(81H, s), 3.69(18H, s), 6.91(2H, d), 7.49(18H, d), 7.55(18H, d), 7.86(2H, d).

[1165] 상기 특정 화합물 B-1, B-12, 또는 B-17과 동일한 합성 방법으로, 다른 특정 화합물을 합성했다.

[1166] 하기 스킴에 따라, 비교용 화합물 B-12A'의 합성을 시도했지만, 중간체의 B-12A''를 단리 및 정제를 하지 못하고, 비교용 화합물 B-12A'를 합성할 수 없었다.

[1167] [화학식 81]

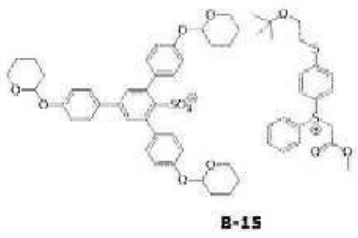
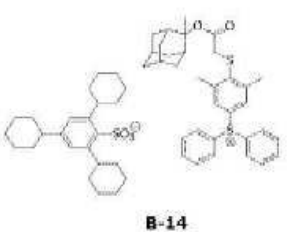
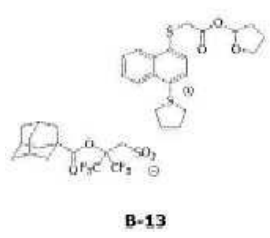
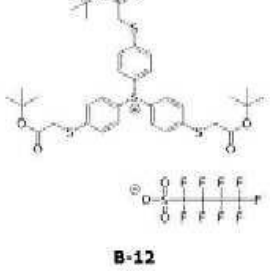
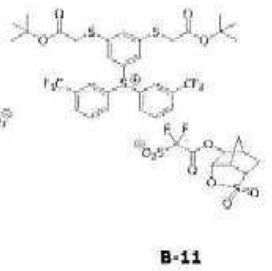
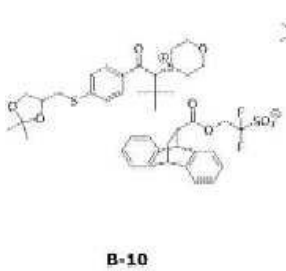
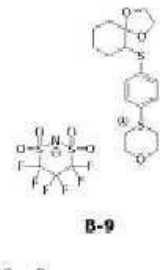
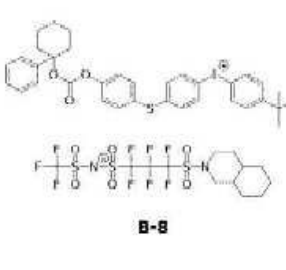
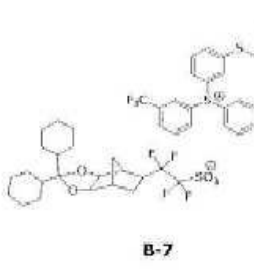
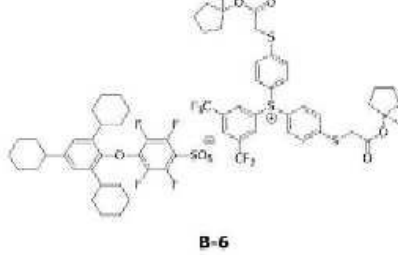
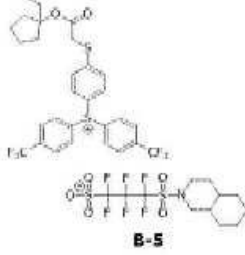
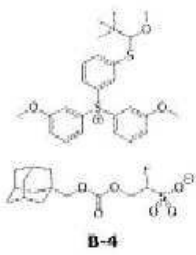
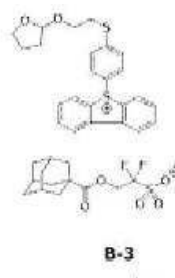
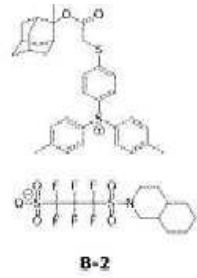
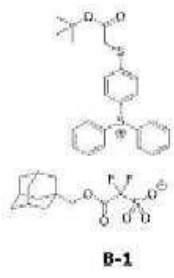


[1168]

[1169] 이하에, 실시예에서 이용한 특정 화합물 B-1-B-26을 나타낸다.

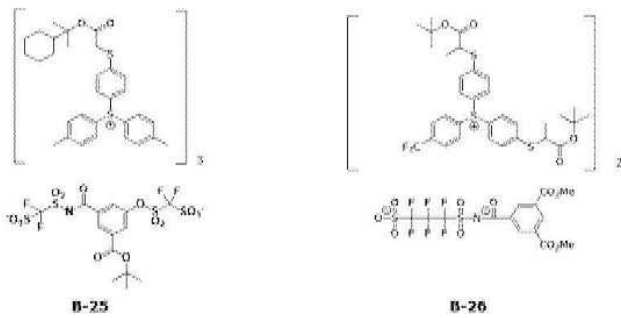
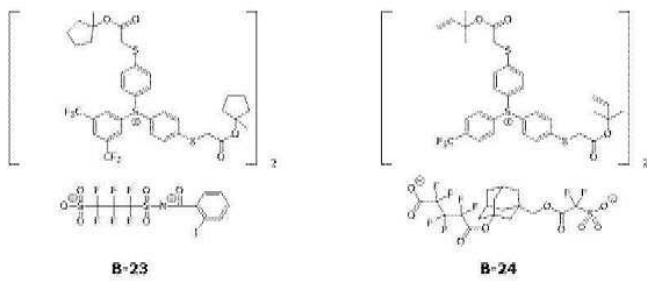
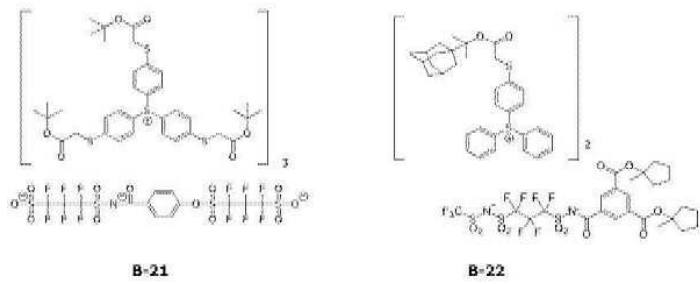
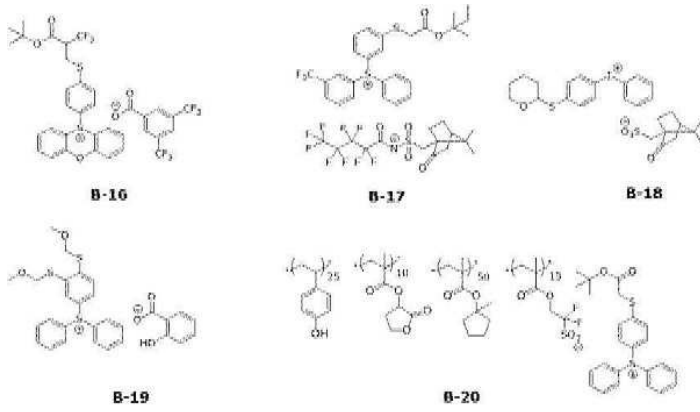
[1170]

[화학식 82]



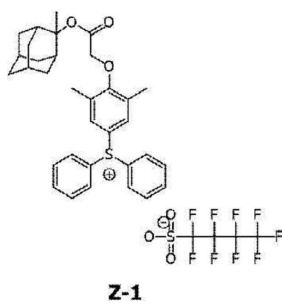
[1171]

[1172] [화학식 83]



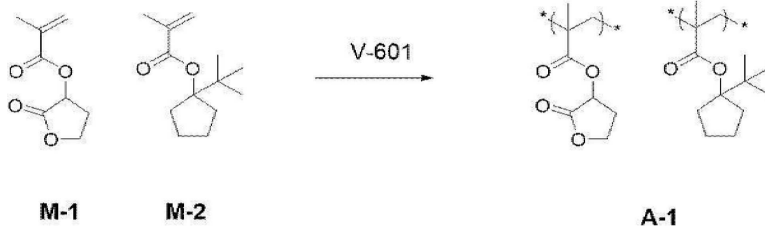
[1173]  
[1174] 이하에, 비교용 화합물 Z-1을 나타낸다.

[1175] [화학식 84]



[1176]

- [1177] <산분해성 수지(수지 (A))>
- [1178] (합성예 1: 수지 A-1의 합성)
- [1179] 수지 A-1을 하기 스킴에 따라 합성했다.
- [1180] [화학식 85]



- [1181]
- [1182] 사이클로헥산온(113g)을 질소 기류하에서 80℃로 가열했다. 이 액을 교반하면서, 하기 식 M-1로 나타나는 모노머(25.5g), 하기 식 M-2로 나타나는 모노머(31.6g), 사이클로헥산온(210g), 및 2,2'-아조비스(아이스부티르산) 다이메틸 [V-601, 와코 준야쿠 고교(주)제] (6.21g)의 혼합 용액을 6시간 동안 적하하여, 반응액을 얻었다. 적하 종료 후, 반응액을 80℃에서 다시 2시간 교반했다. 얻어진 반응액을 방랭 후, 다량의 메탄올/물(질량비 9:1)로 재침전한 후, 여과하고, 얻어진 고체를 진공 건조함으로써, 수지 A-1을 52g 얻었다.
- [1183] 상기 수지 A-1의 합성 방법을 참고로, 수지 A-2~A-30을 합성했다.
- [1184] 표 1에, 하기의 기재에 나타나는 각 반복 단위의 조성비(몰비; 왼쪽부터 순서대로 대응), 중량 평균 분자량(Mw), 및 분산도(Mw/Mn)를 나타낸다.
- [1185] 또한, 수지 A-1~A-30의 중량 평균 분자량(Mw), 및 분산도(Mw/Mn)는 GPC(캐리어: 테트라하이드로퓨란(THF))에 의하여 측정했다(폴리스타이렌 환산량이다). 또, 수지의 조성비(몰%비)는, <sup>13</sup>C-NMR(nuclear magnetic resonance)에 의하여 측정했다.

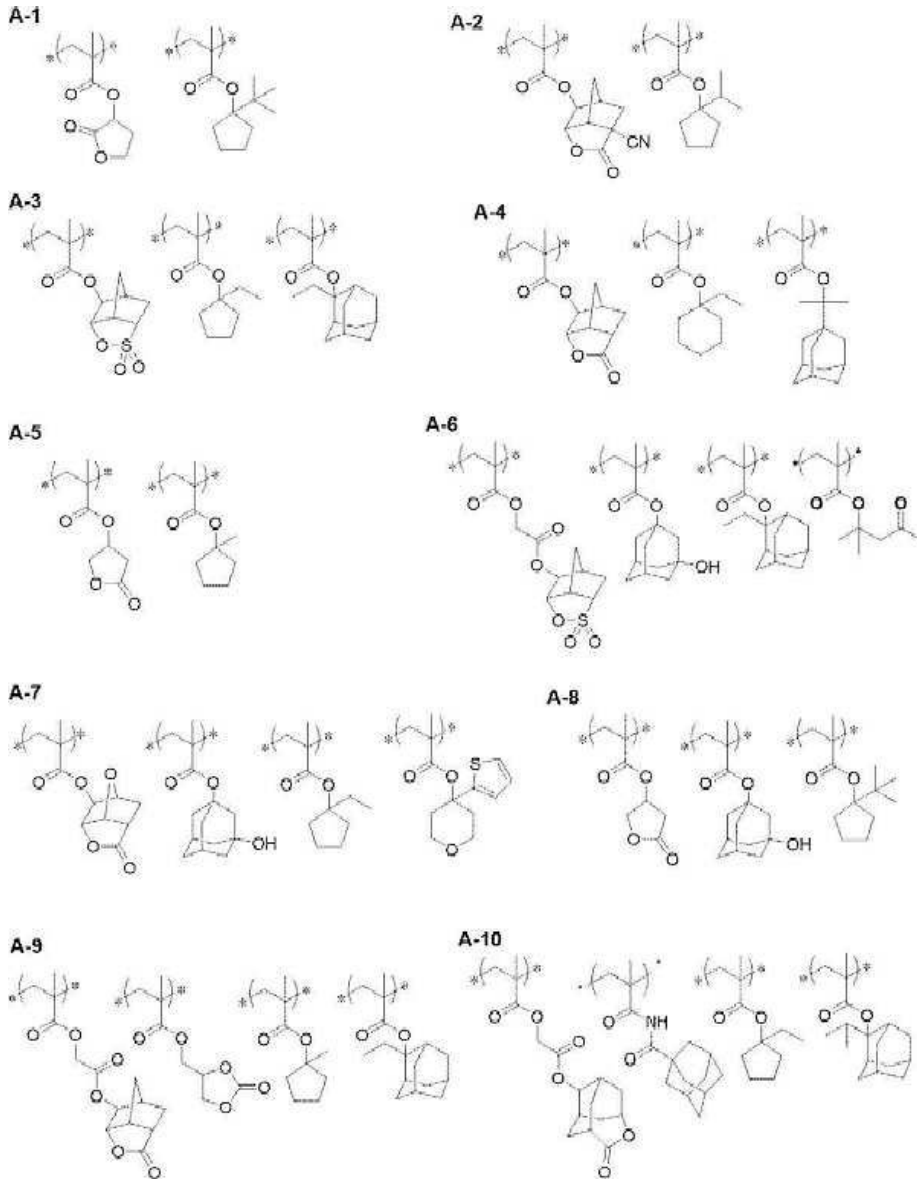
[1186] [표 1]

	반복 단위의 몰 비율				Mw	Mw/Mn
수지 A-1	50	50	-	-	6500	1.52
수지 A-2	45	55	-	-	8300	1.65
수지 A-3	40	30	30	-	7800	1.55
수지 A-4	40	50	10	-	12000	1.68
수지 A-5	50	50	-	-	5500	1.49
수지 A-6	25	30	30	15	8600	1.63
수지 A-7	40	10	30	20	9600	1.72
수지 A-8	40	5	55	-	10200	1.64
수지 A-9	30	20	40	10	7500	1.54
수지 A-10	40	10	40	10	7000	1.61
수지 A-11	40	10	10	40	6500	1.63
수지 A-12	40	30	30	-	5900	1.59
수지 A-13	10	30	60	-	5200	1.53
수지 A-14	25	15	60	-	6200	1.48
수지 A-15	50	50	-	-	7000	1.73
수지 A-16	30	10	60	-	11500	1.56
수지 A-17	35	10	55	-	8400	1.58
수지 A-18	40	10	50	-	9200	1.66
수지 A-19	25	25	50	-	5700	1.75
수지 A-20	30	20	50	-	15000	1.64
수지 A-21	40	20	40	-	7600	1.56
수지 A-22	50	50	-	-	7200	1.23
수지 A-23	20	10	20	50	8000	1.58
수지 A-24	25	25	50	-	9000	1.64
수지 A-25	40	10	50	-	8400	1.58
수지 A-26	45	55	-	-	7000	1.73
수지 A-27	30	70	-	-	8000	1.48
수지 A-28	55	45	-	-	6500	1.56
수지 A-29	40	60	-	-	6000	1.55
수지 A-30	20	30	50	-	5000	1.64

[1187]

[1188] 이하에, 수지 A-1~A-30을 나타낸다. \*는 결합 위치를 나타낸다.

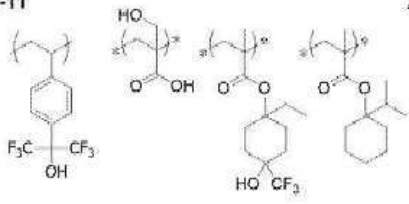
[1189] [화학식 86]



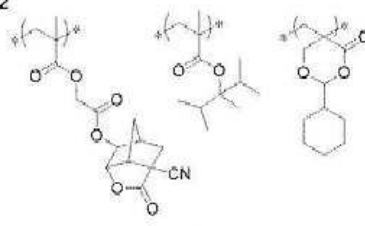
[1190]

[1191] [화학식 87]

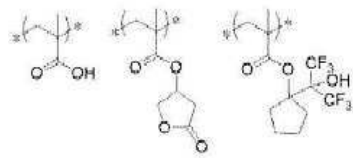
A-11



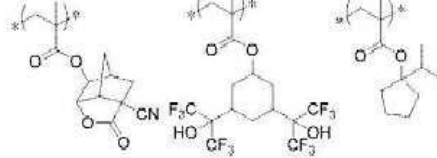
A-12



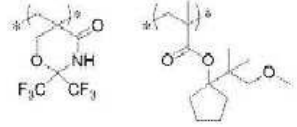
A-13



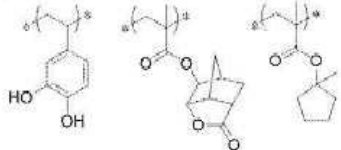
A-14



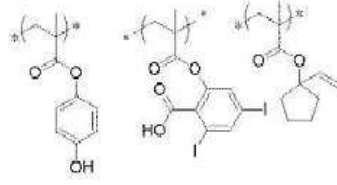
A-15



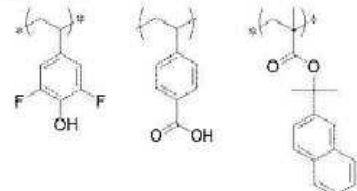
A-16



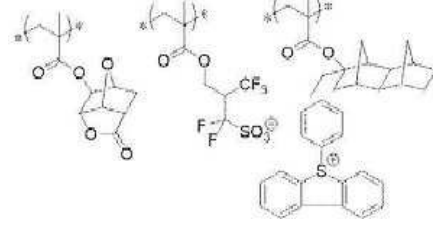
A-17



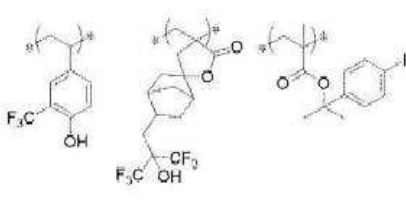
A-18



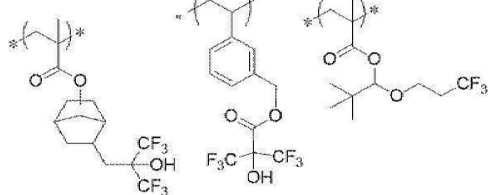
A-19



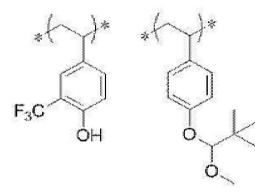
A-20



A-21



A-22

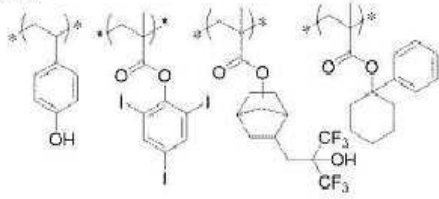


[1192]

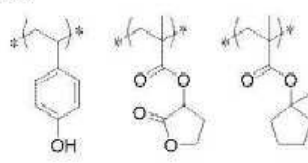
[1193]

[1194] [화학식 88]

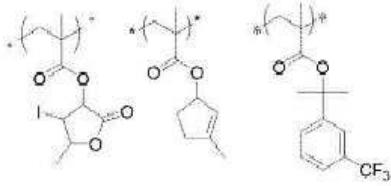
A-23



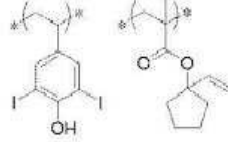
A-24



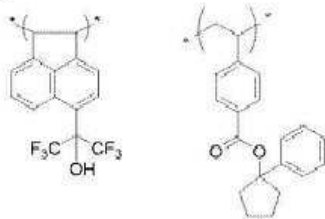
A-25



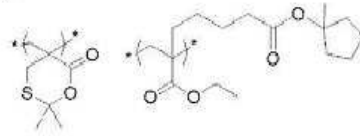
A-26



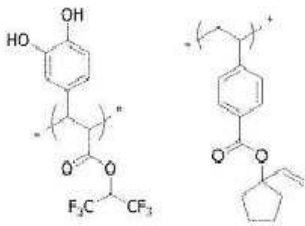
A-27



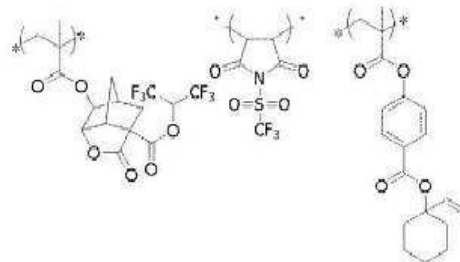
A-28



A-29



A-30

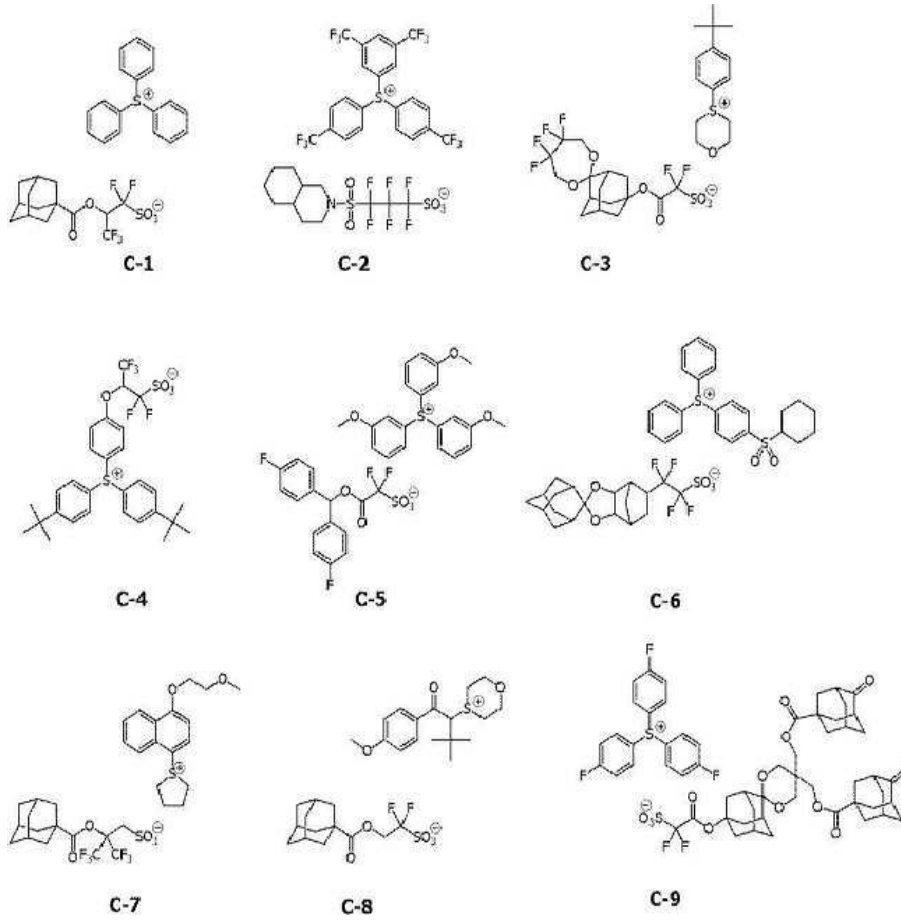


[1195]

[1196] <산화산 제어제>

[1197] 이하에, 산화산 제어제C-1~C-9를 나타낸다.

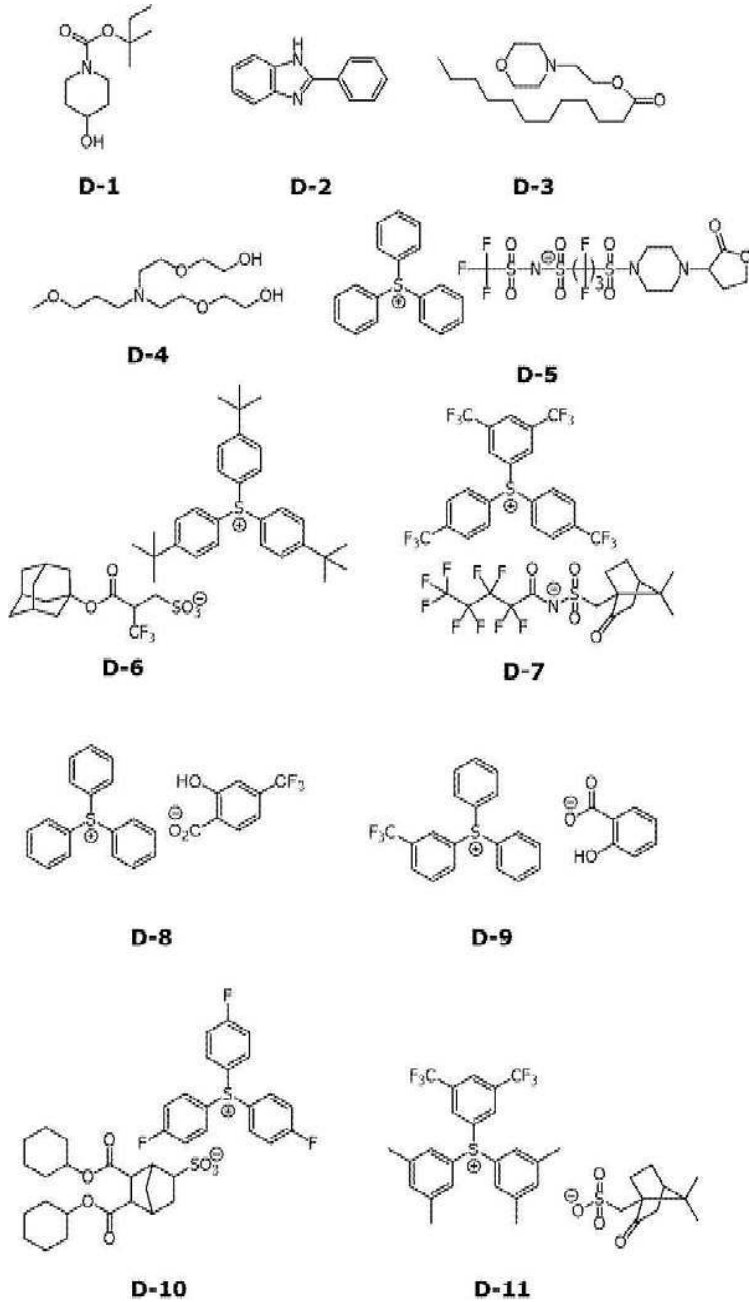
[1198] [화학식 89]



[1199]

[1200] 이하에, 상기 이외의 산화산 제어제 D-1-D-11을 나타낸다.

[1201] [화학식 90]



[1202]

[1203] <소수성 수지 및 톱 코트용 수지>

[1204] 표 2에 따라 소수성 수지(E-1~E-11), 및 톱 코트용 수지(PT-1~PT-3)는 합성했다.

[1205] 또, 소수성 수지(E-1~E-11) 및 톱 코트용 수지(PT-1~PT-3)에 있어서의 반복 단위의 몰비율, 중량 평균 분자량(Mw), 및 분산도(Mw/Mn)를 표 2에 나타낸다.

[1206] 또한, 소수성 수지 E-1~E-11, 또는 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(몰%)는, <sup>13</sup>C-NMR(nuclear magnetic resonance)에 의하여 측정했다.

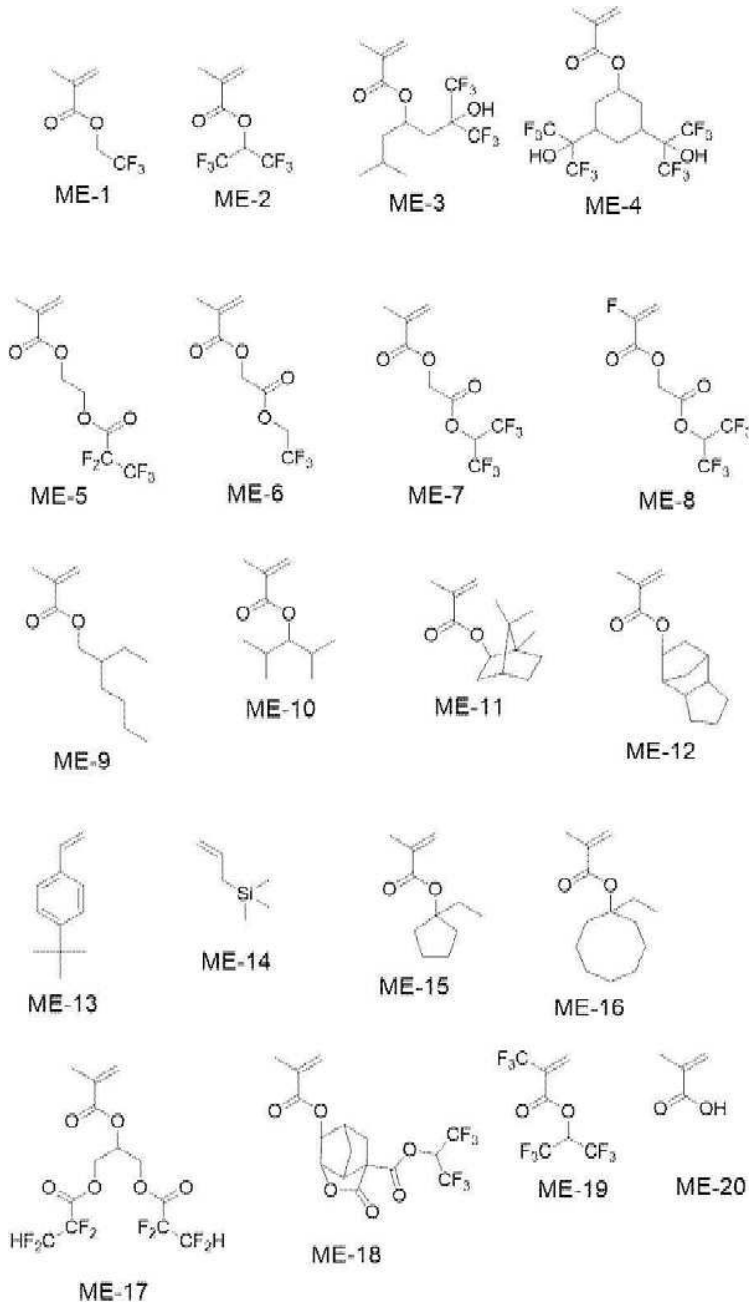
[1207] [표 2]

	반복 단위 1 의 몰 비율		반복 단위 2 의 몰 비율		반복 단위 3 의 몰 비율		반복 단위 4 의 몰 비율		Mw	Mw/Mn
수지 E-1	ME-3	60	ME-4	40					10000	1.4
수지 E-2	ME-15	50	ME-1	50					12000	1.5
수지 E-3	ME-2	40	ME-13	50	ME-9	5	ME-20	5	6000	1.3
수지 E-4	ME-19	50	ME-14	50					9000	1.5
수지 E-5	ME-10	50	ME-2	50					15000	1.5
수지 E-6	ME-17	50	ME-15	50					10000	1.5
수지 E-7	ME-7	100							23000	1.7
수지 E-8	ME-5	100							13000	1.5
수지 E-9	ME-6	50	ME-16	50					10000	1.7
수지 E-10	ME-13	10	ME-18	85	ME-9	5			11000	1.4
수지 E-11	ME-8	80	ME-11	20					13000	1.4
수지 PT-1	ME-2	40	ME-11	30	ME-9	30			8000	1.6
수지 PT-2	ME-2	50	ME-8	40	ME-3	10			5000	1.5
수지 PT-3	ME-3	30	ME-4	65	ME-12	5			8500	1.7

[1208]

[1209] 표 2에 나타나는 소수성 수지 E-1~E-11, 및 표 2에 나타나는 틱 코트용 수지 PT-1~PT-3의 합성에 이용한 모노머 ME-1~ME-20을 이하에 나타낸다.

[1210] [화학식 91]



[1211]

[1212] <레지스트 조성물의 조제>

[1213] (ArF 노광 시험용의 레지스트 조성물의 조제(Re-1~Re-16))

[1214] 표 3에 나타난 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 순번으로 여과함으로써, 레지스트 조성물을 조제했다. 또한, 레지스트 조성물에 있어서, 고형분이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다. 얻어진 레지스트 조성물을, 실시예 및 비교예에서 사용했다.

[1215] 또한, 표 3에 있어서, 각 성분의 함유량(질량%)은, 전고형분에 대한 함유량을 의미한다.

[1216] (EUV 노광 시험용의 레지스트 조성물의 조제(Re-17~Re-41))

[1217] 표 4에 나타난 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 순번으로 여과함으로써, 레지스트 조성물을 조제했다. 또한, 레지스트 조성물에 있어서, 고형분이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다. 얻어진 레지스트 조성물을, 실시예 및 비교예에서 사용했다.

[1218] 이학적, 각 레지스트 수식들의 배열을 나타낸다.

[1219] [표 3]

[1220]

	수지 A		특정 화합물 B				평산발생제 C		산화산 제어제 D		소수성 수지 E		계면활성제 H		용제 F	
	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	혼합비 (질량비)
Re-1	A-1	80.5	B-1	15	-	-	D-9	4	E-3	0.5	-	-	F-1/F-2	-	F-1/F-2	70/30
Re-2	A-2	68.0	B-2	25	-	-	D-8	5	E-1/E-2	1.0/1.0	-	-	F-1/F-8	-	F-1/F-8	85/15
Re-3	A-3	87.5	B-3	8	-	-	D-7	2	E-4	2.5	-	-	F-1/F-2/F-8	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-4	A-4	75.5	B-4	10	-	C-1	10	D-1	3	E-8	1.5	-	F-4	-	F-4	100
Re-5	A-5	64.8	B-5	30	-	-	D-11	5	-	-	-	H-1/H-2	0.1/0.1	F-1/F-7	80/20	
Re-6	A-6	81.9	B-6	13	B-16	5	-	-	-	-	-	H-3	0.1	F-1/F-3	70/30	
Re-7	A-7	75.0	B-8	12	-	C-4	5	D-6	5	E-6	3	-	-	F-1/F-5	50/50	
Re-8	A-8	79.0	B-9	15	-	-	-	D-5	5	E-5	1.0	-	-	F-1/F-9	90/10	
Re-9	A-9	69.5	B-10	20	B-17	5	-	D-10	4	E-9	1.5	-	-	F-1/F-6	40/60	
Re-10	A-10	41.0	B-12	50	-	-	-	D-2	6	E-10	3	-	-	F-1/F-8	90/10	
Re-11	A-11	75.4	B-13	8	-	C-2	8	D-9	8	E-11	0.5	H-1	0.1	F-1/F-2	80/20	
Re-12	A-12	66.0	-	-	B-16	10	C-3	20	-	E-8	4	-	-	F-1	100	
Re-13	A-13	70.0	-	-	B-16/B-17	5/5	C-4	15	-	E-9	5	-	-	F-2	100	
Re-14	A-25	81.5	B-23	12	-	-	-	D-3	5	E-7	1.5	-	-	F-7	100	
Re-15	A-14	72.0	B-1/B-14	15/5	-	-	-	D-4	7	E-5	1	-	-	F-1/F-2/F-8	50/40/10	
Re-16	A-1	80.5	Z-1	15	-	-	-	D-9	4	E-3	0.5	-	-	F-1/F-2	70/30	

[1221]

[표 4]

	수지 A		특정 화합물 B		산화산 제어제		광산발생제 C		산화산 제어제 D		소수성 수지 E		계면활성제 H		용제 F	
	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)
Re-17	A-15	78.0	B-1	14	-	-	-	-	D-8	8	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-18	A-16	79.0	B-2	12	-	-	-	-	D-9	9	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-19	A-17	76.0	B-4	18	-	-	-	-	D-6	6	-	-	-	-	F-4	100
Re-20	A-18	82.0	B-5	10	-	-	C-8	5	D-1	3	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-21	A-19	45.0	B-6	40	-	-	-	-	D-10	15	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-22	A-20	80.0	B-7	15	-	-	B-16	5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-23	A-21	79.0	B-8	12	-	-	B-16	12	-	-	D-5	7	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-24	A-22	75.9	B-10	8	-	-	B-10	-	D-6	8	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-25	A-23	67.3	B-11	17.7	-	-	B-17	5	C-7	8	-	H-1	0.1	-	F-1/F-8	85/15
Re-26	A-24	83.0	B-12	13	-	-	B-12	-	D-12	10	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	50/40/10
Re-27	A-25	82.0	B-14/B-2	5.0/5.0	-	-	B-14/B-2	-	D-3	4	-	-	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-28	A-5/A-10	35/35	B-15	15	-	-	B-15	10	-	-	E-10	5	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-29	A-15	71.0	B-7	19	-	-	B-17/B-19	5/5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-30	A-30	75.0	-	-	-	-	B-18	5	C-5	15	D-2	5	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-31	A-26	80.0	-	-	-	-	B-19	5	C-6	10	D-4	5	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-32	-	-	B-20	92	-	-	-	-	D-7	8	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-33	A-27	65.0	B-21	25	-	-	B-17	10	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-34	A-22	71.9	B-22	14	-	-	-	-	D-11	9	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-35	A-14	50.0	B-21	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-36	A-16	30.0	B-23	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-37	A-24	60.0	B-24	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-38	A-28	75.0	B-25	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-39	A-29	65.0	B-26	30	-	-	-	-	-	-	E-9	5	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-40	A-22	40.0	B-25/B-26	30/30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-41	A-15	82.0	Z-1	10	-	-	-	-	D-8	8	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15

[1222]

[1223]

<계면활성제>

[1224]

레지스트 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 하기 계면활성제를 사용했다.

[1225]

H-1: 메가팍 F176(DIC(주)제, 불소계 계면활성제)

[1226]

H-2: 메가팍 R08(DIC(주)제, 불소 및 실리콘계 계면활성제)

[1227]

H-3: PF656(OMNOVA사제, 불소계 계면활성제)

[1228]

<용제>

[1229]

레지스트 조성물이 포함하는 용제를 하기에 나타낸다.

[1230]

F-1: 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA)

[1231]

F-2: 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME)

[1232]

F-3: 프로필렌글라이콜모노에틸에터(PGEE)

[1233]

F-4: 사이클로헥산온

[1234] F-5: 사이클로펜탄온

[1235] F-6: 2-헵탄온

[1236] F-7: 락트산 에틸

[1237] F-8:  $\gamma$ -뷰티로락톤

[1238] F-9: 프로필렌카보네이트

[1239] [톱 코트 조성물의 제조]

[1240] 이하에, 표 5에 나타내는 톱 코트 조성물에 포함되는 각종 성분을 나타낸다.

[1241] <수지>

[1242] 표 5에 나타나는 수지로서는, 표 2에 나타낸 수지 PT-1~PT-3을 이용했다.

[1243] <톱 코트 조성물의 조제>

[1244] 표 5에 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.

[1245] [표 5]

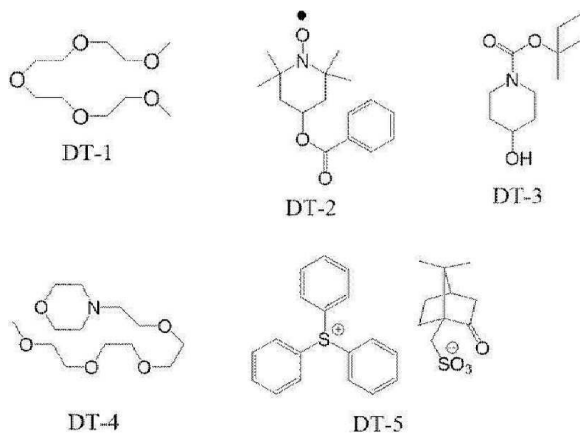
	수지		첨가제		계면활성제		용제	
	종류	질량[g]	종류	질량[g]	종류	질량[g]	종류	혼합비(질량)
TC-1	PT-1	10	DT-1/DT-2	1.3/0.06			FT-1/FT-2	70/30
TC-2	PT-2	10	DT-3/DT-4	0.04/0.06	H-3	0.005	FT-1/FT-3	75/25
TC-3	PT-3	10	DT-5	0.05			FT-1/FT-3	10/90

[1246]

<첨가제>

[1248] 표 5에 나타나는 첨가제의 구조를 이하에 나타낸다.

[1249] [화학식 92]



[1250]

<계면활성제>

[1252] 표 5에 나타나는 계면활성제로서는, 상기 계면활성제 H-3을 이용했다.

[1253] <용제>

[1254] 표 5에 나타나는 용제를 이하에 나타낸다.

[1255] FT-1: 4-메틸-2-펜탄올(MIBC)

- [1256] FT-2: n-테케인
- [1257] FT-3: 다이아이소아밀에터
- [1258] [패턴 형성 (1): ArF 액침 노광, 유기 용제 현상]
- [1259] 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사 방지막 형성용 조성물 ARC29SR(Brewer Science사제)을 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 98nm의 반사 방지막을 형성했다. 그 위에, 표 3에 나타내는 레지스트 조성물(레지스트 조성물의 구성에 대해서는 표 3 및 4를 참조.)을 도포하고, 100℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 90nm의 레지스트막(감활성광선성 또는 감방사선성막)을 형성했다. 또한, 실시예 1-5, 실시예 1-6, 및 실시예 1-12에 대해서는, 레지스트막의 상층에 톱 코트막을 형성했다. 톱 코트막의 막두께는, 어느 것에 있어서도 100nm로 했다.
- [1260] 레지스트막에 대하여, ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너(ASML사제; XT1700i, NA1.20, Dipole, 아우터 시그마 0.950, 이너 시그마 0.850, Y편광)를 이용하여, 선폭 45nm의 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴의 6% 하프톤 마스크를 개재하여 노광했다. 액침액은, 초순수를 사용했다.
- [1261] 노광 후의 레지스트막을 90℃에서 60초간 베이킹한 후, 아세트산 n-뷰틸로 30초간 현상하고, 이어서 4-메틸-2-펜탄올로 30초간 린스했다. 그 후, 이것을 스핀 건조하여 네거티브형의 패턴을 얻었다.
- [1262] <결함 평가>
- [1263] 상기 선폭 45nm의 패턴을 형성 후, 그 후, UVision5(AMAT사제)로, 실리콘 웨이퍼 상에 있어서의 결함 분포를 검출하고, SEMVisionG4(AMAT사제)를 이용하여, 결함의 형상을 관찰했다. 실리콘 웨이퍼 1매당 결함수를 세어, 이하의 평가 기준에 따라, 평가했다. 결함수가 적을수록 양호한 결과를 나타낸다. 평가 결과를 하기 표 6에 나타낸다.
- [1264] "A": 결함수가 100개 이하
- [1265] "B": 결함수가 100개 초과 300개 이하
- [1266] "C": 결함수가 300개 초과 500개 이하
- [1267] "D": 결함수가 500개 초과
- [1268] <LWR 평가>
- [1269] 라인폭이 평균 45nm의 라인 패턴을 해상할 때의 최적 노광량으로 해상한 45nm(1:1)의 라인 앤드 스페이스의 패턴에 대하여, 측장 주사형 전자 현미경(SEM((주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II))을 사용하여 패턴 상부로부터 관찰할 때, 선폭을 임의의 포인트로 관측하고, 그 측정 편차를 3σ로 평가했다. 값이 작을수록 양호한 성능인 것을 나타낸다. 또한, LWR(nm)은, 2.8nm 이하가 바람직하고, 2.5nm 이하가 보다 바람직하며, 2.3nm 이하가 더 바람직하고, 2.0nm 이하가 특히 바람직하다. 평가 결과를 하기 표 6에 나타낸다.
- [1270] 표 6 중, "X<sup>d2</sup>"란에 있어서, "A"는 X<sup>d2</sup>가 일반식 (1-1)로 나타나는 기인 것을 나타내고, "B"는 X<sup>d2</sup>가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기인 것을 나타낸다.
- [1271] 표 6 중, "산분해성기 종류"는, "X<sup>d2</sup>"란이 "A"인 양태에 있어서, 산분해성기가 일반식 (a-1)~일반식 (a-5)로 나타나는 기 중 어느 하나에 해당하는지를 나타낸다. 또한, "(a-1)/(a-1)"의 표기는, 특정 화합물이 2중 사용되고 있는 경우에, 그 특정 화합물에 포함되는 산분해성기가 어느 하나의 기에 해당하는지를 나타낸다.
- [1272] 표 6 중, "수"란은, 특정 화합물에 포함되는 산분해성기 또는 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기의 수를 나타낸다.

[1273] [표 6]

실시예	레지스트 조성물	톱 코트 조성물	특정 화합물	X <sup>d1</sup> 이 나타내는 원자	X <sup>d2</sup>	산분해성기 종류	수	평가	
								평가 항목 1 결함	평가 항목 2 LWR(nm)
실시예 1-1	Re-1	-	B-1	황	A	(a-1)	1	A	1.9
실시예 1-2	Re-2	-	B-2	황	A	(a-1)	1	A	1.8
실시예 1-3	Re-3	-	B-3	황	A	(a-2)	1	B	2.2
실시예 1-4	Re-4	-	B-4	황	B	-	1	B	2.3
실시예 1-5	Re-5	TC-1	B-5	황	A	(a-1)	1	A	1.8
실시예 1-6	Re-6	TC-2	B-6/B-16	황	A	(a-1)/(a-1)	2/1	A	1.6
실시예 1-7	Re-7	-	B-8	아이오딘	A	(a-3)	1	C	2.5
실시예 1-8	Re-8	-	B-9	황	A	(a-4)	1	B	2.2
실시예 1-9	Re-9	-	B-10/B-17	황	A	(a-5)/(a-1)	1/1	A	2.0
실시예 1-10	Re-10	-	B-12	황	A	(a-1)	3	A	1.6
실시예 1-11	Re-11	-	B-13	황	A	(a-1)	1	A	1.9
실시예 1-12	Re-12	TC-3	B-16	황	A	(a-1)	1	A	1.8
실시예 1-13	Re-13	-	B-16/B-17	황	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	1.9
실시예 1-14	Re-14	-	B-23	황	A	(a-1)	2	A	1.7
실시예 1-15	Re-15	-	B-1/B-14	황	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	1.9
비교예 1-1	Re-16	-	-	-	-	-	-	D	3.2

[1274]

[1275] 표 6에 나타나는 바와 같이, ArF 노광을 하여, 유기 용제 현상으로 패턴을 얻는 경우에 있어서, 본 발명의 레지스트 조성물은, LWR 성능이 우수한 패턴을 형성할 수 있는 것이 확인되었다.

[1276] 그중에서도, 실시예 1-3, 1-4, 1-7, 1-8과 다른 실시예의 비교로부터, 산분해성기가 일반식 (a-1)로 나타나는 기인 경우, 보다 우수한 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

[1277] 또, 실시예 1-7과 다른 실시예의 비교로부터, X<sup>d1</sup>이 나타내는 원자가 황 원자인 경우, 보다 우수한 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

[1278] 또, 실시예 1-6, 1-10, 및, 1-14와의 비교로부터, 산분해성기의 수 및 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기의 수가 2 이상인 경우, 보다 우수한 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

[1279] [패턴 형성 (2): ArF 액침 노광, 알칼리 수용액 현상]

[1280] 실리콘 웨이퍼 상에 유기 반사 방지막 형성용 조성물 ARC29SR(Brewer Science사제)을 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 98nm의 반사 방지막을 형성했다. 그 위에, 표 6에 나타내는 수지 조성물(수지 조성물의 조성에 대해서는 표 3을 참조.)을 도포하고, 100℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 90nm의 레지스트막을 형성했다. 또한, 실시예 2-5 및 실시예 2-6에 대해서는, 레지스트막의 상층에 톱 코트막을 형성했다. 톱 코트막의 막두께는, 어느 것에 있어서도 100nm로 했다.

[1281] 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.

[1282] 노광 후의 레지스트막을 90℃에서 60초간 베이킹한 후, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액(2.38질량%)으로 30초간 현상하고, 이어서 순수로 30초간 린스했다. 그 후, 이것을 스핀 건조하여 포지티브형의 패턴을 얻었다.

[1283] 얻어진 포지티브형의 패턴에 대하여, 상술한 [패턴 형성 (1): ArF 액침 노광, 유기 용제 현상]으로 실시한 <결함 평가> 및 <LWR 평가>와 동일한 평가를 했다. 평가 결과를 하기 표 7에 나타낸다.

[1284] 표 7 중, "X<sup>d2</sup>"란에 있어서, "A"는 X<sup>d2</sup>가 일반식 (1-1)로 나타나는 기인 것을 나타내고, "B"는 X<sup>d2</sup>가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기인 것을 나타낸다.

[1285] 표 7 중, "산분해성기 종류"는, "X<sup>d2</sup>"란이 "A"인 양태에 있어서, 산분해성기가 일반식 (a-1)-일반식 (a-5)로 나타나는 기 중 어느 하나에 해당하는지를 나타낸다. 또한, "(a-1)/(a-1)"의 표기는, 특정 화합물이 2중 사용되고 있는 경우에, 그 특정 화합물에 포함되는 산분해성기가 어느 하나의 기에 해당하는지를 나타낸다.

[1286] 표 7 중, "수"란은, 특정 화합물에 포함되는 산분해성기 또는 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기의 수를 나타낸다.

[1287] [표 7]

	레지스트 조성물	톱 코트 조성물	특정 화합물	X <sup>d1</sup> 이 나타내는 원자	X <sup>d2</sup>	산분해성기 종류	수	평가	
								평가 항목 1 결함	평가 항목 2 LWR(nm)
실시예 2-1	Re-1	-	B-1	황	A	(a-1)	1	A	1.8
실시예 2-2	Re-2	-	B-2	황	A	(a-1)	1	A	1.8
실시예 2-3	Re-3	-	B-3	황	A	(a-2)	1	B	2.3
실시예 2-4	Re-4	-	B-4	황	B	-	1	B	2.2
실시예 2-5	Re-5	TC-2	B-5	황	A	(a-1)	1	A	1.9
실시예 2-6	Re-6	TC-3	B-6/B16	황	A	(a-1)/(a-1)	2/1	A	1.5
실시예 2-7	Re-7	-	B-8	아이오딘	A	(a-3)	1	C	2.5
실시예 2-8	Re-8	-	B-9	황	A	(a-4)	1	B	2.2
실시예 2-9	Re-9	-	B-10/B-17	황	A	(a-5)/(a-1)	1/1	A	1.9
실시예 2-10	Re-10	-	B-12	황	A	(a-1)	3	A	1.6
실시예 2-11	Re-11	-	B-13	황	A	(a-1)	1	A	2.0
실시예 2-12	Re-12	-	B-16	황	A	(a-1)	1	A	2.0
실시예 2-13	Re-13	-	B-16/B-17	황	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	1.9
실시예 2-14	Re-14	-	B-23	황	A	(a-1)	2	A	1.6
실시예 2-15	Re-15	-	B-1/B-4	황	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	2.0
비교예 2-1	Re-16	-	-	-	-	-	-	D	3.1

[1288]

[1289] 표 7에 나타나는 바와 같이, ArF 노광을 하여, 알칼리 수용액 현상으로 패턴을 얻는 경우에 있어서, 본 발명의 레지스트 조성물은, LWR 성능이 우수한 패턴을 형성할 수 있는 것이 확인되었다.

[1290] 또, [패턴 형성(1): ArF 액침 노광, 유기 용제 현상]의 결과와 동일한 경향이 확인되었다.

[1291] [패턴 형성 (3): EUV 노광, 유기 용제 현상]

[1292] 실리콘 웨이퍼 상에 하층막 형성용 조성물 AL412(Brewer Science사제)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 20nm의 하지막을 형성했다. 그 위에, 표 8에 나타내는 수지 조성물(수지 조성물의 조성에 대해서는 표 4를 참조.)을 도포하고, 100℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 30nm의 레지스트막을 형성했다.

[1293] 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.

[1294] 노광 후의 레지스트막을 90℃에서 60초간 베이킹한 후, 아세트산 n-부틸로 30초간 현상하고, 이것을 스핀 건조하여 네거티브형의 패턴을 얻었다.

[1295] <결함 평가>

[1296] 상기 선폭 20nm의 패턴을 형성 후, 그 후, UVision5(AMAT사제)로, 실리콘 웨이퍼 상에 있어서의 결함 분포를 검출하고, SEMVisionG4(AMAT사제)를 이용하여, 결함의 형상을 관찰했다. 실리콘 웨이퍼 1매당 결함수를 세어, 이하의 평가 기준에 따라, 평가했다. 결함수가 적을수록 양호한 결과를 나타낸다. 평가 결과를 하기 표 8에 나타낸다.

[1297] "A": 결함수가 100개 이하

[1298] "B": 결함수가 100개 초과 300개 이하

[1299] "C": 결함수가 300개 초과 500개 이하

[1300] "D": 결함수가 500개 초과

[1301] <LWR 평가>

[1302] 라인폭이 평균 20nm의 라인 패턴을 해상할 때의 최적 노광량으로 해상한 20nm(1:1)의 라인 앤드 스페이스의 패턴에 대하여, 측정 주사형 전자 현미경(SEM((주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II))을 사용하여 패턴 상부로부터 관찰할 때, 선폭을 임의의 포인트로 관측하고, 그 측정 편차를 3σ로 평가했다. 값이 작을수록 양호한 성능인 것을 나타낸다. 또한, LWR(nm)은, 4.2nm 이하가 바람직하고, 3.8nm 이하가 보다 바람직하며, 3.5nm 이하가 더 바람직하고, 3.2nm 이하가 특히 바람직하며, 3.0nm 이하가 가장 바람직하고, 2.9nm 이하가 특히 가장 바람직하다. 평가 결과를 하기 표 8에 나타낸다.

[1303] 표 8 중, "X<sup>d2</sup>"란에 있어서, "A"는 X<sup>d2</sup>가 일반식 (1-1)로 나타나는 기인 것을 나타내고, "B"는 X<sup>d2</sup>가 산의 작용에

의하여 탈리되는 탈리기인 것을 나타낸다.

[1304] 표 8 중, "산분해성기 종류"는, " $X^{d2}$ "란이 "A"인 양태에 있어서, 산분해성기가 일반식 (a-1)~일반식 (a-5)로 나타나는 기 중 어느 하나에 해당하는지를 나타낸다. 또한, "(a-1)/(a-1)"의 표기는, 특정 화합물이 2중 사용되고 있는 경우에, 그 특정 화합물에 포함되는 산분해성기가 어느 하나의 기에 해당하는지를 나타낸다.

[1305] 표 8 중, "수"란은, 특정 화합물에 포함되는 산분해성기 또는 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기의 수를 나타낸다.

[1306] [표 8]

	레지스트 조성물	특정 화합물	$X^{d1}$ 이 나타내는 원자	$X^{d2}$	산분해성기 종류	수	평가	
							평가 항목 1 결합	평가 항목 2 LWR(nm)
실시예 3-1	Re-17	B-1	황	A	(a-1)	1	A	3.1
실시예 3-2	Re-18	B-2	황	A	(a-1)	1	A	3.2
실시예 3-3	Re-19	B-4	황	B	-	1	B	3.5
실시예 3-4	Re-20	B-5	황	A	(a-1)	1	A	3.1
실시예 3-5	Re-21	B-6	황	A	(a-1)	2	A	2.9
실시예 3-6	Re-22	B-7/B-16	황	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	3.0
실시예 3-7	Re-23	B-8	아이오딘	A	(a-3)	1	C	3.8
실시예 3-8	Re-24	B-10	황	A	(a-5)	1	B	3.5
실시예 3-9	Re-25	B-11/B-17	황	A	(a-1)/(a-1)	2/1	A	2.7
실시예 3-10	Re-26	B-12	황	A	(a-1)	3	A	2.9
실시예 3-11	Re-27	B-14/B-2	황	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	3.1
실시예 3-12	Re-28	B-15/B-16	황	A	(a-2)/(a-1)	1/1	A	3.2
실시예 3-13	Re-29	B-7/B-17/B-19	황	A	(a-1)/(a-1)-	1/1/2	A	3.2
실시예 3-14	Re-30	B-18	아이오딘	B	-	1	C	3.9
실시예 3-15	Re-31	B-19	황	B	-	2	A	3.1
실시예 3-16	Re-32	B-20	황	A	(a-1)	1	A	3.1
실시예 3-17	Re-33	B-21/B-17	황	A	(a-1)/(a-1)	3/1	A	2.7
실시예 3-18	Re-34	B-22	황	A	(a-1)	1	A	3.0
실시예 3-19	Re-35	B-21	황	A	(a-1)	3	A	2.8
실시예 3-20	Re-36	B-23	황	A	(a-1)	2	A	2.7
실시예 3-21	Re-37	B-24	황	A	(a-1)	2	A	2.8
실시예 3-21	Re-38	B-25	황	A	(a-1)	1	A	3.0
실시예 3-23	Re-39	B-26	황	A	(a-1)	2	A	2.7
실시예 3-24	Re-40	B-25/B-26	황	A	(a-1)	2	A	2.7
비교예 3-1	Re-41	-	-		-	-	D	4.4

[1307]

[1308] 표 8에 나타나는 바와 같이, EUV 노광을 하여, 유기 용제 현상으로 패턴을 얻는 경우에 있어서, 본 발명의 레지스트 조성물은, LWR 성능이 우수한 패턴을 형성할 수 있는 것이 확인되었다.

[1309] 실시예 3-7, 3-14와 다른 실시예의 비교로부터, 일반식 (1) 중,  $X^{d1}$ 이 황 원자인 경우, 보다 효과가 우수한 것이 확인되었다.

[1310] 실시예 3-3, 3-7, 3-8, 및 3-12와의 비교로부터, 일반식 (1) 중, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기가, 일반식 (a-1)로 나타나는 기인 경우, 보다 효과가 우수한 것이 확인되었다.

[1311] 상기 표 8의 결과로부터, 산분해성기의 수 및 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기의 수가 2 이상인 경우, 보다 우수한 효과가 얻어지는 것이 확인되었다.

[1312] [패턴 형성 (4): EUV 노광, 알칼리 수용액 현상]

[1313] 실리콘 웨이퍼 상에 하층막 형성용 조성물 AL412(Brewer Science사제)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 20nm의 하지막을 형성했다. 그 위에, 표 9(수지 조성물의 조성에 대해서는 표 4를 참조.)에 나타내는 수지 조성물을 도포하고, 100℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 30nm의 레지스트막을 형성했다.

[1314] 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.

[1315] 노광 후의 레지스트막을 90℃에서 60초간 베이킹한 후, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액(2.38질량%)으로 30초간 현상하고, 이어서 순수로 30초간 린스했다. 그 후, 이것을 스핀 건조하여 포지티브형의 패턴을 얻었다.

[1316] 얻어진 포지티브형의 패턴에 대하여, 상술한 [패턴 형성(3): EUV 노광, 유기 용제 현상] 으로 실시한 <결합 평가> 및 <LWR 평가>와 동일한 평가를 했다. 평가 결과를 하기 표 9에 나타낸다.

[1317] [표 9]

	레지스트 조성물	특정 화합물	X <sup>d1</sup> 이 나타내는 원자	X <sup>d2</sup>	산분해성기 종류	수	평가	
							평가 항목 1 결합	평가 항목 2 LWR(nm)
실시예 4-1	Re-17	B-1	황	A	(a-1)	1	A	3.0
실시예 4-2	Re-18	B-2	황	A	(a-1)	1	A	3.1
실시예 4-3	Re-19	B-4	황	B	-	1	B	3.0
실시예 4-4	Re-20	B-5	황	A	(a-1)	1	A	3.5
실시예 4-5	Re-21	B-6	황	A	(a-1)	2	A	2.9
실시예 4-6	Re-22	B-7/B-16	황	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	3.0
실시예 4-7	Re-23	B-8	아이오딘	A	(a-3)	1	C	3.9
실시예 4-8	Re-24	B-10	황	A	(a-5)	1	B	3.6
실시예 4-9	Re-25	B-11/B-17	황	A	(a-1)/(a-1)	2/1	A	2.7
실시예 4-10	Re-26	B-12	황	A	(a-1)	3	A	2.8
실시예 4-11	Re-27	B-14/B-2	황	A	(a-1)/(a-1)	1/1	A	3.0
실시예 4-12	Re-28	B-15/B-16	황	A	(a-2)/(a-1)	1/1	A	3.1
실시예 4-13	Re-29	B-7/B-17/B-19	황	A	(a-1)/(a-1)/-	1/1/2	A	3.1
실시예 4-14	Re-30	B-18	아이오딘	B	-	1	C	3.8
실시예 4-15	Re-31	B-19	황	B	-	2	A	3.2
실시예 4-16	Re-32	B-20	황	A	(a-1)	1	A	3.1
실시예 4-17	Re-33	B-21/B-17	황	A	(a-1)/(a-1)	3/1	A	2.8
실시예 4-18	Re-34	B-22	황	A	(a-1)	1	A	3.0
실시예 4-19	Re-35	B-23	황	A	(a-1)	3	A	2.9
실시예 4-20	Re-36	B-23	황	A	(a-1)	2	A	2.6
실시예 4-21	Re-37	B-24	황	A	(a-1)	2	A	2.7
실시예 4-22	Re-38	B-25	황	A	(a-1)	1	A	3.0
실시예 4-23	Re-39	B-26	황	A	(a-1)	2	A	2.8
실시예 4-24	Re-40	B-25/B-26	황	A	(a-1)	2	A	2.9
비교예 4-1	Re-36	-	-	-	-	-	D	4.3

[1318]

[1319] 표 9에 나타나는 바와 같이, EUV 노광을 하여, 알칼리 수용액 현상으로 패턴을 얻는 경우에 있어서, 본 발명의 레지스트 조성물은, LWR 성능이 우수한 패턴을 형성할 수 있는 것이 확인되었다.

[1320] 또, [패턴 형성(3): EUV 노광, 유기 용제 현상] 의 결과와 동일한 경향이 확인되었다.