(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0134197
(43) 공개일자 2024년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *C07C 311/51* (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C07C 311/51 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7027144
(22) 출원일자(국제) 2023년02월01일
심사청구일자 2024년08월13일
(85) 번역문제출일자 2024년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/003132
(87) 국제공개번호 WO 2023/157635
국제공개일자 2023년08월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-022485 2022년02월16일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
우에무라 미노루
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
코지마 마사후미
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 19 항

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

(57) 요 약

러프니스 성능, 및 경시 후의 러프니스 성능 중 어느 것에도 우수한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 등을 제공한다. 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, 특정 일반식 (I-1)로 나타나는 화합물 (Q)와, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대하는 수지를 함유한다.

(52) CPC특허분류
C07C 381/12 (2013.01)
G03F 7/038 (2013.01)
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
(72) 발명자
고토 아키요시
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
후지마키 니시키
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
히우라 노부히로
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
마루모 카즈히로
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
모리 타카히로
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
시라카와 미치히로
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이

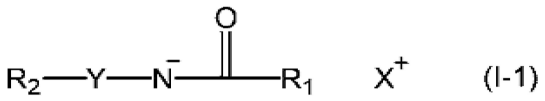
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (I-1)로 나타나는 화합물 (Q)와, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대하는 수지를 함유하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 1]



(I-1)

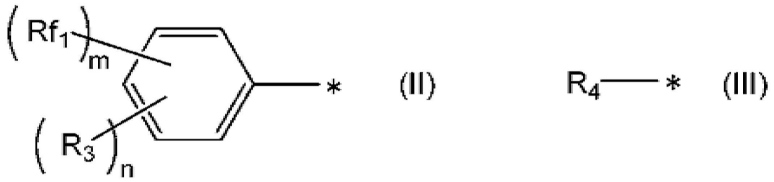
일반식 (I-1) 중, R_1은 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 탄화 수소기를 나타낸다. R_2는 방향족기를 나타낸다. Y는 $-SO_2-$ 또는 -CO-를 나타낸다. X^+는 상대 양이온을 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

R_1이 하기 일반식 (II) 또는 (III)으로 나타나는 기인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 2]



(II) (III)

일반식 (II) 중, Rf_1은 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. R_3은 치환기를 나타낸다. m은 1~5의 정수를 나타낸다. n은 0~4의 정수를 나타낸다. 단, $1 \leq (m+n) \leq 5$를 충족시킨다. m이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 Rf_1은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. n이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R_3은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 연결되어 환을 형성해도 된다. *는 결합 위치를 나타낸다.

일반식 (III) 중, R_4는 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

R_1이 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로사이클로알킬기, 또는 퍼플루오로아릴기인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

R_2가 치환기를 1개 이상 갖는 방향족기인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

R_2가, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$(R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타낸다)로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기를 갖는 방향족기인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

R_2가, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$(R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타낸다)로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기를 갖는 방향족기인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

Y가 $-SO_2-$를 나타내는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

X^+가 설포늄 양이온 또는 아이오도늄 양이온인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물 (Q)와는 상이한, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물 (P)를 더 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 의하여 형성된 감활성광선성 또는 감방사선성막.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 기판 상에 감활성광선성 또는 감방사선성막을 형성하는 공정과,

상기 감활성광선성 또는 감방사선성막을 노광하는 공정과,

현상액을 이용하여, 상기 노광된 감활성광선성 또는 감방사선성막을 현상하고, 패턴을 형성하는 공정을 갖는 패턴 형성 방법.

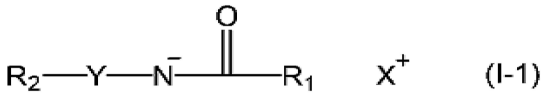
청구항 12

청구항 11에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 13

하기 일반식 (I-1)로 나타나는 화합물.

[화학식 3]



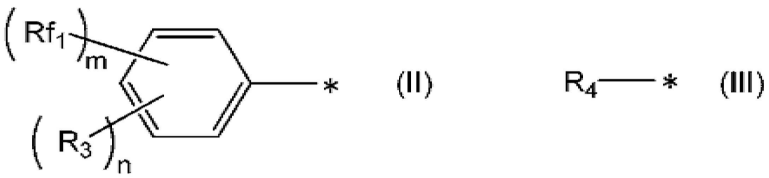
일반식 (I-1) 중, R_1은 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 탄화 수소기를 나타낸다. R_2는 방향족기를 나타낸다. Y는 $-SO_2-$ 또는 -CO-를 나타낸다. X^+는 상대 양이온을 나타낸다.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

R_1이 하기 일반식 (II) 또는 (III)으로 나타나는 기인, 화합물.

[화학식 4]



일반식 (II) 중, Rf_1은 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. R_3은 치환기를 나타낸다. m은 1~5의 정수를 나타낸다. n은 0~4의 정수를 나타낸다. 단, $1 \leq (m+n) \leq 5$를 충족시킨다. m이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 Rf_1은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. n이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R_3은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 연결되어 환을 형성해도 된다. *는 결합 위치를 나타낸다.

일반식 (III) 중, R_4는 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

청구항 15

청구항 13 또는 청구항 14에 있어서,

R_1이 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로사이클로알킬기, 또는 퍼플루오로아릴기인, 화합물.

청구항 16

청구항 13 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,

R_2가, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$(R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타낸다)로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기를 갖는 방향족기인, 화합물.

청구항 17

청구항 13 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서,

R_2가, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$(R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타낸다)로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기를 갖는 방향족기인, 화합물.

청구항 18

청구항 13 내지 청구항 17 중 어느 한 항에 있어서,

Y가 $-SO_2-$를 나타내는, 화합물.

청구항 19

청구항 13 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 있어서,

X^+가 설포늄 양이온 또는 아이오도늄 양이온인, 화합물.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] IC(Integrated Circuit, 집적 회로) 및 LSI(LargeScale 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 노광하고, 그 후, 현상하는 방법을 들 수 있다. 특히, 최근, 노광 시에, ArF 엑시머 레이저에 더하여, EB(Electron Beam), EUV(Extreme ultraviolet)광을 이용하는 검토가 이루어지고 있으며, EUV 노광에 적합한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 개발이 이루어지고 있다.

[0004] 미세한 패턴 형성을 목적으로 한 EUV(파장 13.5nm), 또는 전자선을 이용한 레지스트 패턴의 형성에 있어서는, 종래의 ArF(파장 193nm)광 등을 이용한 경우보다 각종 성능에 있어서 요구되는 요구가 엄격해지고 있다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 베이스 폴리머와, 특정 부위에 아이오딘 원자 또는 브로민 원자를 갖고, $-SO_2-N^--CO-$ 구조를 갖는 음이온을 갖는 특정 오늄염 화합물을 포함하는 레지스트 재료가 기재되어 있다.

[0006] 특허문헌 2에는, $-SO_2-N^--CO-$, 또는 $-CO-N^--CO-$ 구조를 갖는 특정 구조의 음이온을 포함하는 화합물 (A)와, (A)와는 상이한, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물 (B)와, 수지 (P)를 함유하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2021-165824호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2014-194534호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 최근, EUV광 또는 전자선을 이용하여 형성되는 패턴의 미세화에 따라, 모든 성능에 있어서, 추가적인 향상이 요구되고 있다. 특히, 레지스트 조성물을 일정 시간 보존한 후(경시 후)의 러프니스 성능에 대하여, 검토의 여지가 남겨져 있었다.

[0009] 따라서, 본 발명은, 러프니스 성능, 및 경시 후의 러프니스 성능 중 어느 것에도 우수한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 의하여 형성된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지막, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하는 패턴 형성 방법 및 전자 디바이스의 제조 방법, 및 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 적합하게 이용할 수 있는 화합물을 제공

하는 것을 과제로 한다.

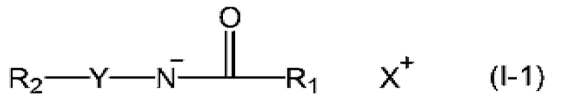
과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 이하의 구성에 의하여 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

[0011] [1]

[0012] 하기 일반식 (I-1)로 나타나는 화합물 (Q)와, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대하는 수지를 함유하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0013] [화학식 1]



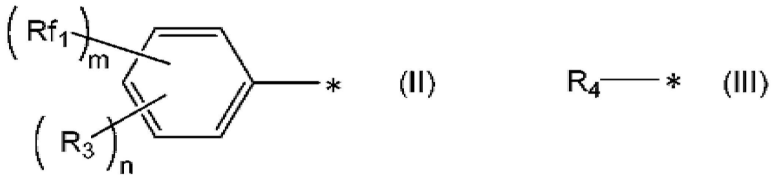
[0014]

[0015] 일반식 (I-1) 중, R_1은 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 탄화 수소기를 나타낸다. R_2는 방향족기를 나타낸다. Y는 $-SO_2-$ 또는 -CO-를 나타낸다. X^+는 상대 양이온을 나타낸다.

[0016] [2]

[0017] R_1이 하기 일반식 (II) 또는 (III)으로 나타나는 기인, [1]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] 일반식 (II) 중, Rf_1은 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. R_3은 치환기를 나타낸다. m은 1~5의 정수를 나타낸다. n은 0~4의 정수를 나타낸다. 단, $1 \leq (m+n) \leq 5$를 충족시킨다. m이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 Rf_1은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. n이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R_3은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 연결되어 환을 형성해도 된다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0021] 일반식 (III) 중, R_4는 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0022] [3]

[0023] R_1이 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로사이클로알킬기, 또는 퍼플루오로아릴기인, [1] 또는 [2]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0024] [4]

[0025] R_2가 치환기를 1개 이상 갖는 방향족기인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0026] [5]

[0027] R_2가, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$(R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타낸다)로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기

를 갖는 방향족기인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0028] [6]

[0029] R_2가, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$(R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타낸다)로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기를 갖는 방향족기인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0030] [7]

[0031] Y가 $-SO_2-$를 나타내는, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0032] [8]

[0033] X^+가 설포늄 양이온 또는 아이오도늄 양이온인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0034] [9]

[0035] 상기 화합물 (Q)와는 상이한, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물 (P)를 더 포함하는, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0036] [10]

[0037] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 의하여 형성된 감활성광선성 또는 감방사선성막.

[0038] [11]

[0039] [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 기판 상에 감활성광선성 또는 감방사선성막을 형성하는 공정과,

[0040] 상기 감활성광선성 또는 감방사선성막을 노광하는 공정과,

[0041] 현상액을 이용하여, 상기 노광된 감활성광선성 또는 감방사선성막을 현상하고, 패턴을 형성하는 공정을 갖는 패턴 형성 방법.

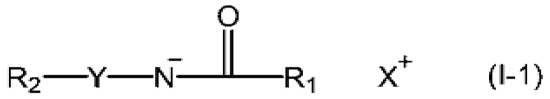
[0042] [12]

[0043] [11]에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

[0044] [13]

[0045] 하기 일반식 (I-1)로 나타나는 화합물.

[0046] [화학식 3]

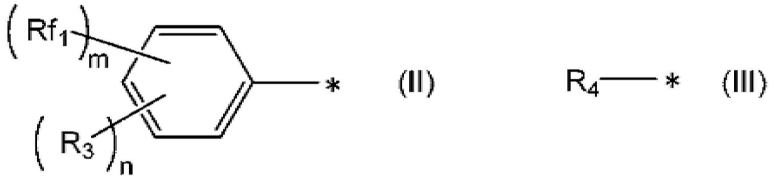
[0047] 

[0048] 일반식 (I-1) 중, R_1은 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 탄화 수소기를 나타낸다. R_2는 방향족기를 나타낸다. Y는 $-SO_2-$ 또는 $-CO-$를 나타낸다. X^+는 상대 양이온을 나타낸다.

[0049] [14]

[0050] R_1이 하기 일반식 (II) 또는 (III)으로 나타나는 기인, [13]에 기재된 화합물.

[0051] [화학식 4]



[0052]

[0053] 일반식 (II) 중, Rf_1은 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. R_3은 치환기를 나타낸다. m은 1~5의 정수를 나타낸다. n은 0~4의 정수를 나타낸다. 단, $1 \leq (m+n) \leq 5$를 충족시킨다. m이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 Rf_1은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. n이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R_3은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 연결되어 환을 형성해도 된다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0054] 일반식 (III) 중, R_4는 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0055] [15]

[0056] R_1이 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로사이클로알킬기, 또는 퍼플루오로아릴기인, [13] 또는 [14]에 기재된 화합물.

[0057] [16]

[0058] R_2가, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$(R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타낸다)로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기를 갖는 방향족기인, [13] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 화합물.

[0059] [17]

[0060] R_2가, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$(R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타낸다)로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기를 갖는 방향족기인, [13] 내지 [16] 중 어느 하나에 기재된 화합물.

[0061] [18]

[0062] Y가 $-SO_2-$를 나타내는, [13] 내지 [17] 중 어느 하나에 기재된 화합물.

[0063] [19]

[0064] X^+가 설포늄 양이온 또는 아이오도늄 양이온인, [13] 내지 [18] 중 어느 하나에 기재된 화합물.

발명의 효과

[0065] 본 발명에 의하면, 러프니스 성능, 및 경시 후의 러프니스 성능 중 어느 것에도 우수한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 의하여 형성된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지막, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하는 패턴 형성 방법 및 전자 디바이스의 제조 방법, 및 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 적합하게 이용할 수 있는 화합물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[0067] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본

발명은 그와 같은 실시형태에 한정되지 않는다.

[0068] 본 명세서 중에 있어서의 기(원자단)의 표기에 대하여, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기와 함께 치환기를 포함하는 기도 포함한다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다. 또, 본 명세서 중에 있어서, "유기기"란, 적어도 1개의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다.

[0069] 치환기로서는, 특별히 설명하지 않는 한, 1가의 치환기가 바람직하다.

[0070] 본 명세서에 있어서, "치환기를 갖고 있어도 된다"고 할 때의 치환기의 종류, 치환기의 위치, 및, 치환기의 수는 특별히 한정되지 않는다. 치환기의 수는 예를 들면, 1개, 2개, 3개, 또는 그 이상이어도 된다. 치환기의 예로서는 수소 원자를 제외한 1가의 비금속 원자단을 들 수 있고, 예를 들면, 이하의 치환기 T로부터 선택할 수 있다.

[0071] (치환기 T)

[0072] 치환기 T로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자 등의 할로젠 원자; 메톡시기, 에톡시기 및 tert-뷰톡시기 등의 알콕시기; 페녹시기 및 p-톨릴옥시기 등의 아릴옥시기; 메톡시카보닐기, 뷰톡시카보닐기 및 페녹시카보닐기 등의 알콕시카보닐기; 아세톡시기, 프로피온일옥시기 및 벤조일옥시기 등의 아실옥시기; 아세틸기, 벤조일기, 아이소뷰티릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 및 메톡살일기 등의 아실기; 메틸설판일기 및 tert-뷰틸설판일기 등의 알킬설판일기; 페닐설판일기 및 p-톨릴설판일기 등의 아릴설판일기; 알킬기; 사이클로알킬기; 아릴기; 헤테로아릴기; 수산기; 카복시기; 폼일기; 설포기; 사이아노기; 알킬아미노카보닐기; 아릴아미노카보닐기; 설폰아마이드기; 실릴기; 아미노기; 모노알킬아미노기; 다이알킬아미노기; 아릴아미노기, 나이트로기; 및 이들의 조합을 들 수 있다.

[0073] 본 명세서에 있어서, "활성광선" 또는 "방사선"이란, 예를 들면, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV: Extreme Ultraviolet), X선, 및, 전자선(EB: Electron Beam)을 의미한다.

[0074] 본 명세서에 있어서, "광"이란, 활성광선 또는 방사선을 의미한다.

[0075] 본 명세서에 있어서, "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선, 및, X선 등에 의한 노광뿐만 아니라, 전자선, 및, 이온빔 등의 입자선에 의한 묘화도 포함한다.

[0076] 본 명세서에 있어서, "~"란, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0077] 본 명세서에 있어서, 표기되는 2가의 연결기의 결합 방향은, 특별히 설명하지 않는 한 제한되지 않는다. 예를 들면, "X-Y-Z"인 식으로 나타나는 화합물 중의, Y가 -COO-인 경우, Y는, -CO-O-여도 되고, -O-CO-여도 된다. 상기 화합물은 "X-CO-O-Z"여도 되고, "X-O-CO-Z"여도 된다.

[0078] 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 나타내고, (메트)아크릴은 아크릴 및 메타크릴을 나타낸다.

[0079] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn), 및, 분산도(이하 "분자량 분포"라고도 한다.)(Mw/Mn)는, GPC(Gel Permeation Chromatography) 장치(도소사제 HLC-8120GPC)에 의한 GPC 측정(용매: 테트라하이드로퓨란, 유량(샘플 주입량): 10μL, 칼럼: 도소사제 TSK gel Multipore HXL-M, 칼럼 온도: 40℃, 유속: 1.0mL/분, 검출기: 시차 굴절률 검출기(Refractive Index Detector))에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다.

[0080] 본 명세서에 있어서, 산해리 상수(pKa)란, 수용액 중에서의 pKa를 나타내고, 구체적으로는, 하기 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값이, 계산에 의하여 구해지는 값이다.

[0081] 소프트웨어 패키지 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs).

[0082] pKa는, 분자 궤도 계산법에 의해서도 구해진다. 구체적인 방법으로서는, 열역학 사이클에 근거하여, 수용액 중에 있어서의 H^+ 해리 자유 에너지를 계산함으로써 산출하는 수법을 들 수 있다. H^+ 해리 자유 에너지의 계산 방법에 대해서는, 예를 들면 DFT(밀도 범함수법)에 의하여 계산할 수 있지만, 그 외에도 다양한 수법이 문헌 등에

서 보고되어 있으며, 이것에 제한되지 않는다. 또한, DFT를 실시할 수 있는 소프트웨어는 복수 존재하지만, 예를 들면, Gaussian16을 들 수 있다.

[0083] 본 명세서 중에 있어서, 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.

[0084] 본 명세서 중에 있어서, pKa는, 상술한 바와 같이 "수용액 중에서의 pKa"를 가리키지만, 수용액 중에서의 pKa를 산출할 수 없는 경우에는, "다이메틸설폭사이드(DMSO) 용액 중에서의 pKa"를 채용하는 것으로 한다.

[0085] "고형분"이란, 레지스트막을 형성하는 성분을 의미하고, 용제는 포함되지 않는다. 또, 레지스트막을 형성하는 성분이면, 그 성상(性狀)이 액체상이더라도, 고형분으로 간주한다.

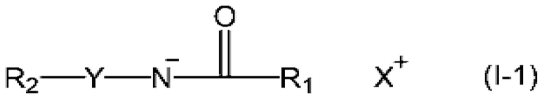
[0086] [감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물]

[0087] 이하, 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 대하여 설명한다.

[0088] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물(이하, "본 발명의 조성물"이라고도 한다)은, 전형적으로는 레지스트 조성물이며, 포지티브형의 레지스트 조성물이어도 되고, 네거티브형의 레지스트 조성물이어도 된다. 또, 알칼리 현상용의 레지스트 조성물이어도 되고, 유기 용제 현상용의 레지스트 조성물이어도 된다. 또, 화학 증폭형의 레지스트 조성물이어도 되고, 비화학 증폭형의 레지스트 조성물이어도 된다. 본 발명의 조성물은, 전형적으로는, 화학 증폭형의 레지스트 조성물이다.

[0089] 본 발명의 조성물은, 하기 일반식 (I-1)로 나타나는 화합물 (Q)와, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대하는 수지를 함유한다.

[0090] [화학식 5]



[0091] (I-1)

[0092] 일반식 (I-1) 중, R_1은 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 탄화 수소기를 나타낸다. R_2는 방향족기를 나타낸다. Y는 $-SO_2-$ 또는 -CO-를 나타낸다. X^+는 상대 양이온을 나타낸다.

[0093] 본 발명의 조성물에 의하여, 러프니스 성능, 및 경시 후의 러프니스 성능 중 어느 것에도 우수한 이유에 대해서는, 완전히는 명확하게 되어 있지 않지만, 본 발명자들은 이하와 같이 추정하고 있다.

[0094] 본 발명의 조성물에 이용되는 화합물 (Q)는, 일반식 (I-1) 중의 R_1로서, 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 탄화 수소기를 갖는다. 불소 원자를 가짐으로써, EUV 또는 전자선 노광 시에, 광을 흡수하기 쉬워, 2차 전자의 발생 효율이 높아지기 때문에, 광산발생제로부터의 산의 발생 효율이 향상되어, 패턴 형성 시의 러프니스 성능이 향상된다고 생각된다. 예를 들면, R_1이 아이오딘 원자를 갖는 기인 경우에 있어서도 동일한 이유에 의하여 러프니스 성능은 향상되지만, 아이오딘 원자에 기인하는 조성물의 경시 보존에 의한 화합물의 분해가 발생하기 쉬워, 경시 후의 러프니스 성능은 불량했다. 한편, 본 발명에 있어서의 화합물 (Q)와 같이 불소 원자를 갖는 경우, 경시 보존에 의한 분해가 억제되어, 경시 안정성이 우수하기 때문에, 경시 후의 러프니스 성능이 양호해진다고 생각된다.

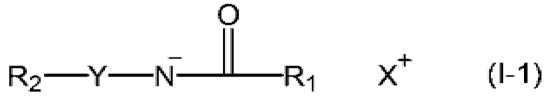
[0095] 또한 화합물 (Q)는, 일반식 (I-1) 중의 R_2로서 방향족기를 갖는다. R_2가 알킬기 등의 지방족기인 경우, 갖는 치환기의 종류에 따라 염기성이 크게 변화하기 때문에, 조성물을 경시시켰을 때에 악영향을 미치고, 경시 후의 러프니스 성능이 악화되는 경우가 있었다. 또, 그 때문에, 치환기의 종류에 따라 친소수성 등의 모든 물성을 최적화하는 것이 곤란했다. 본 발명에서는, R_2가 방향족기이기 때문에 치환기의 유무나 종류에 관계없이 적절한 염기성이 되어, 경시에 의한 악영향이 억제된다. 또, 치환기의 수나 종류의 조정에 의하여 친소수성 등의 모든 물성을 최적화하기 쉽다는 이점도 얻어지는 것이다.

[0096] 이하에 있어서, 먼저, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 각종 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0097] <화합물 (Q)>

[0098] 본 발명의 조성물은, 하기 일반식 (I-1)로 나타나는 화합물 (Q)를 포함한다. 또한, 본 발명은, 하기 일반식 (I-1)로 나타나는 화합물에도 관한 것이다.

[0099] [화학식 6]

[0100] 

[0101] 일반식 (I-1) 중, R_1은 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 탄화 수소기를 나타낸다. R_2는 방향족기를 나타낸다. Y는 $-SO_2-$ 또는 $-CO-$를 나타낸다. X^+는 상대 양이온을 나타낸다.

[0102] 일반식 (I-1) 중, R_1은 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 탄화 수소기를 나타낸다. R_1은, 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 방향족 탄화 수소기여도 되고, 지방족 탄화 수소기여도 된다. R_1은 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 방향족 탄화 수소기, 또는 지방족 탄화 수소기인 것이 바람직하다.

[0103] 방향족 탄화 수소기로서는, 아릴기(단환 또는 다환)를 들 수 있다.

[0104] 아릴기로서는, 탄소수 6~14의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기를 들 수 있다.

[0105] 지방족 탄화 수소기로서는, 알킬기(직쇄상 또는 분기쇄상), 사이클로알킬기(단환 또는 다환), 알켄일기(직쇄상 또는 분기쇄상), 알카인일기(직쇄상 또는 분기쇄상)를 들 수 있다.

[0106] 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및, t-뷰틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기를 들 수 있다.

[0107] 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등의 탄소수 3~10의 단환의 사이클로알킬기, 및, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기를 들 수 있다.

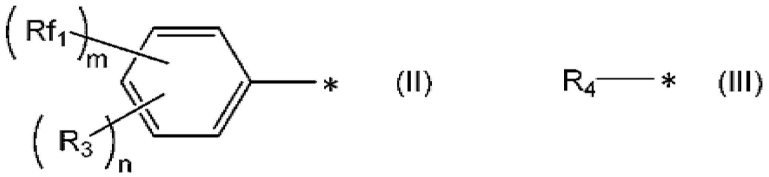
[0108] 알켄일기로서는, 바이닐기 등의 탄소수 2~20의 알켄일기를 들 수 있다.

[0109] 알카인일기로서는, 에타인일기 등의 탄소수 2~20의 알카인일기를 들 수 있다.

[0110] R_1이 나타내는 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 탄화 수소기로서는, 상기 예시기에 있어서 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자 또는 불소 원자를 갖는 기로 치환된 기를 들 수 있다.

[0111] R_1은, 하기 일반식 (II) 또는 (III)으로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0112] [화학식 7]

[0113] 

[0114] 일반식 (II) 중, Rf_1은 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. R_3은 치환기를 나타낸다. m은 1~5의 정수를 나타낸다. n은 0~4의 정수를 나타낸다. 단, $1 \leq (m+n) \leq 5$를 충족시킨다. m이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 Rf_1은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. n이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R_3은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 연결되어 환을 형성해도 된다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0115] 일반식 (III) 중, R_4는 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0116] 일반식 (II) 중, Rf_1은 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.

[0117] Rf_1이 나타내는 퍼플루오로알킬기로서는, 트라이플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기 등의 탄소수 1~20의 퍼플루오로알킬기를 들 수 있다.

[0118] Rf_1은 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0119] 일반식 (II) 중, R_3은 치환기를 나타낸다.

[0120] R_3이 나타내는 치환기로서는, 상술한 Rf_1 해당기 이외의 치환기이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알킬카보닐옥시기, 알킬카보닐아미노기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, $-NR_a-C(=O)-O-R_b$(R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타낸다) 등을 들 수 있다.

[0121] 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기를 들 수 있으며, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0122] 알콕시기, 아실옥시기, 알킬카보닐옥시기, 알킬카보닐아미노기, 및 알콕시카보닐기 중의 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기를 들 수 있으며, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0123] 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등의 탄소수 3~20의 단환의 사이클로알킬기, 및, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기를 들 수 있으며, 사이클로펜틸기, 또는 사이클로헥실기인 것이 바람직하고, 사이클로헥실기가 보다 바람직하다.

[0124] 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기를 들 수 있으며, 페닐기 또는 나프틸기인 것이 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0125] 지방족 설폰일기에 있어서의 지방족기로서는, 예를 들면, 지방족 탄화 수소기를 들 수 있다. 지방족 탄화 수소기로서는, 탄소수 1~20의 지방족 탄화 수소기를 들 수 있으며, 예를 들면, 탄소수 1~20의 알킬기를 들 수 있다. 그중에서도, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0126] 방향족 설폰일기에 있어서의 방향족기로서는, 아릴기(단환 또는 다환)인 것이 바람직하다.

[0127] 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기를 들 수 있으며, 페닐기 또는 나프틸기인 것이 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0128] $-NR_a-C(=O)-R_b$기, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$기 중의 R_a 및 R_b가 나타내는 탄화 수소기로서는, 탄소수 1~20의 탄화 수소기를 들 수 있고, 구체적으로는, 탄소수 1~20의 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 사이클로알킬기, 아릴기 등을 들 수 있으며, 탄소수 1~10의 알킬기인 것이 바람직하고, 메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0129] 복수의 R_3이 서로 연결하여 환을 형성하는 경우, 환원수 5 또는 6의 환인 것이 바람직하다.

[0130] 일반식 (II) 중, m은 1~5의 정수를 나타낸다. n은 0~4의 정수를 나타낸다. 단, $1 \leq (m+n) \leq 5$를 충족시킨다.

[0131] m은 3~5의 정수가 바람직하고, 5가 보다 바람직하다.

[0132] n은 0~2의 정수가 바람직하고, 0이 보다 바람직하다.

[0133] 일반식 (III) 중, R_4는 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.

[0134] 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및, t-뷰틸기 등의 탄소수 1~20의 알킬기를 들 수 있으며, 탄소수 1~3의 알킬기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 또는 n-프로필기인 것이 보다 바람직하다.

[0135] 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 알킬기로서는, 상기 예시 알킬기에 있어서 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있으며, 구체적으로는, $-CF_3$, $-CF_2-CF_3$, $-CF_2-CF_2-CF_3$, $-CH_2F$, $-CH_2-CH_2F$, $-CH_2-CHF_2$, $-CH_2-CF_3$ 등을 들 수 있다.

[0136] 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등의 탄소수 3~20의 단환의 사이클로알킬기, 및, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기를 들 수 있으며, 사이클로펜틸기, 또는 사이클로헥실기인 것이 바람직하고, 사이클로헥실기가 보다 바람직하다.

[0137] 적어도 1개 이상의 불소 원자를 갖는 사이클로알킬기로서는, 상기 예시 사이클로알킬기에 있어서 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0138] R_4는, 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 치환기로서는, 예를 들면, 상술한 일반식 (II) 중의 R_3으로서의 치환기를 들 수 있다.

[0139] R_1은, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로사이클로알킬기, 또는 퍼플루오로아릴기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~3의 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로사이클로헥실기, 또는 퍼플루오로페닐기인 것이 보다 바람직하다.

[0140] 일반식 (I-1) 중, R_2는 방향족기를 나타낸다.

[0141] 방향족기는, 아릴기 등의 방향족 탄화 수소기여도 되고, 방향족 복소환기여도 된다.

[0142] 방향족기로서는, 아릴기(단환 또는 다환)인 것이 바람직하다.

[0143] 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기를 들 수 있으며, 페닐기 또는 나프틸기인 것이 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0144] R_2가 나타내는 방향족기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. R_2가 치환기를 1개 이상 갖는 방향족기인 것이 바람직하다.

[0145] R_2가 나타내는 방향족기가 치환기를 갖는 경우의 치환기로서는, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알킬카보닐옥시기, 알킬카보닐아미노기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, $-NR_a-C(=O)-O-R_b$(R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타낸다) 등을 들 수 있다.

[0146] 알콕시기, 아실옥시기, 알킬카보닐옥시기, 알킬카보닐아미노기, 및 알콕시카보닐기 중의 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기를 들 수 있으며, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0147] 지방족 설폰일기에 있어서의 지방족기로서는, 예를 들면, 지방족 탄화 수소기를 들 수 있다. 지방족 탄화 수소기로서는, 탄소수 1~20의 지방족 탄화 수소기를 들 수 있으며, 예를 들면, 탄소수 1~20의 알킬기를 들 수 있다. 그중에서도, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0148] 방향족 설폰일기에 있어서의 방향족기로서는, 아릴기(단환 또는 다환)인 것이 바람직하다.

[0149] 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기를 들 수 있으며, 페닐기 또는 나프틸기인 것이 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0150] $-NR_a-C(=O)-R_b$기, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$기 중의 R_a 및 R_b가 나타내는 탄화 수소기로서는, 탄소수 1~20의 탄화 수소기를 들 수 있고, 구체적으로는, 탄소수 1~20의 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 사이클로알킬기, 아릴기 등을 들 수 있으며, 탄소수 1~10의 알킬기인 것이 바람직하고, 메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0151] R_a는 수소 원자를 나타내는 것이 바람직하다. R_b는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고, 메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0152] 바람직한 일 양태로서, R_2는, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$(R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타낸다)로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기를 갖는 방향족기인 것이 바람직하고, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, $-NR_a-C(=O)-R_b$, 및 $-NR_a-C(=O)-O-R_b$로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기를 갖는 방향족기인 것이 보다 바람직하며, 하이드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 지방족 설폰일기, 방향족 설폰일기, 나이트로기, 사이아노기, 및 $-NR_a-$

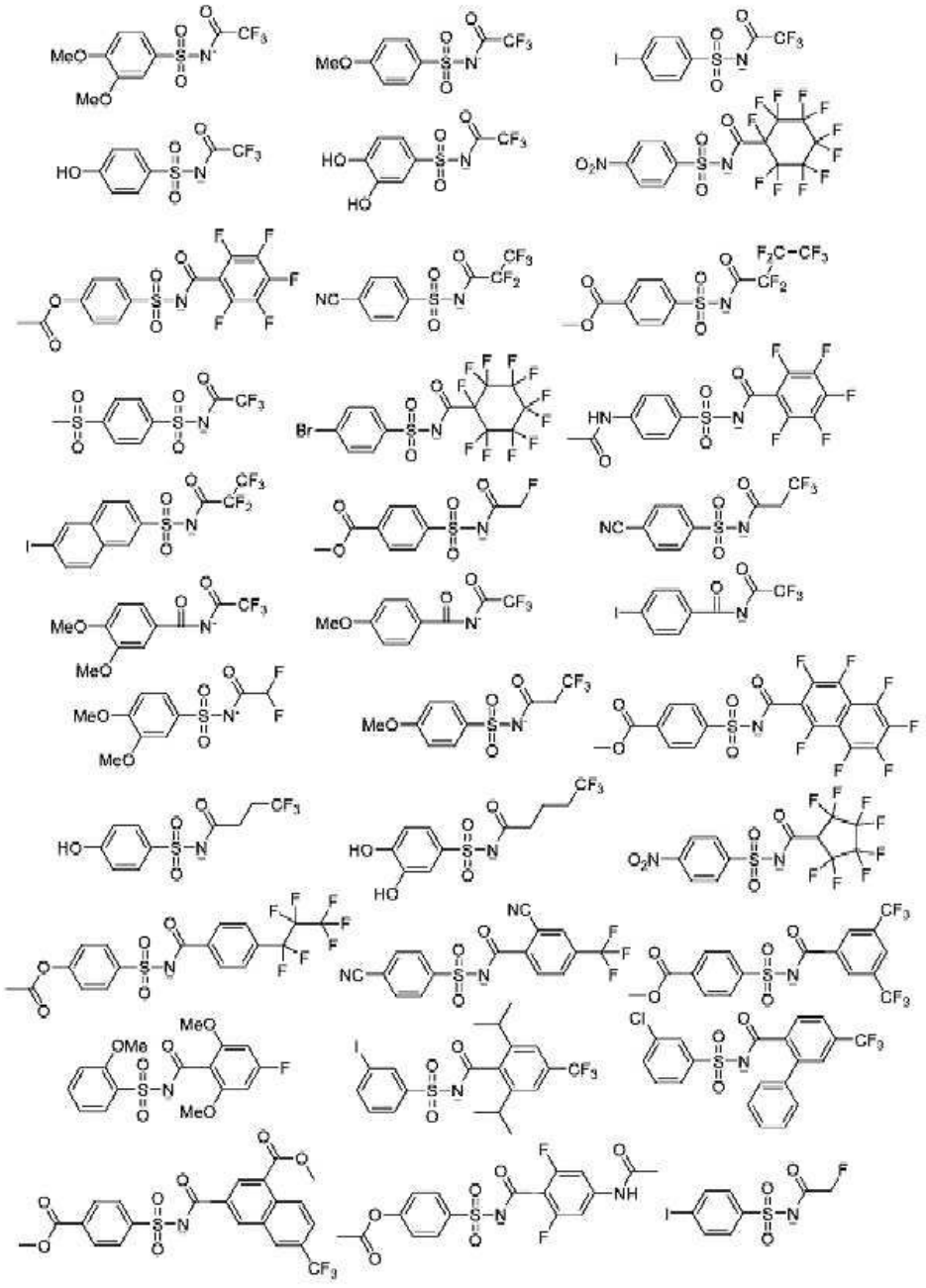
C(=O)-R_b로부터 선택되는 적어도 1개의 치환기를 갖는 방향족기인 것이 더 바람직하다.

[0153] 치환기의 수로서는 특별히 한정되지 않지만, 1~3이 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다. 치환기를 복수 갖는 경우의 치환기는 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0154] 일반식 (I-1) 중, Y는 $-SO_2-$ 또는 -CO-를 나타내고, $-SO_2-$를 나타내는 것이 바람직하다.

[0155] 이하에 일반식 (I-1) 중의 R_2-Y-N^--C(=O)-R_1로 나타나는 음이온부의 구체예를 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되지 않는다. Me는 메틸기를 나타낸다.

[0156] [화학식 8]



[0157]

[0158] 일반식 (I-1) 중, X^+는 상대 양이온을 나타낸다.

[0159] X^+로 나타나는 상대 양이온은, 특별히 한정되지 않지만, 유기 양이온이 바람직하다.

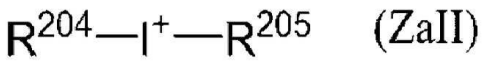
[0160] 그중에서도, 설포늄 양이온 또는 아이오도늄 양이온인 것이 바람직하고, 식 (ZaI)로 나타나는 양이온(이하 "양

이온 (ZaI)"이라고도 한다.), 또는, 식 (ZaII)로 나타나는 양이온(이하 "양이온 (ZaII)"라고도 한다.)이 바람직하다.

[0161] [화학식 9]



(ZaI)



(ZaII)

[0162]

[0163] 상기 식 (ZaI)에 있어서, R^{201}, R^{202}, 및 R^{203}은, 각각 독립적으로, 유기기를 나타낸다.

[0164] R^{201}, R^{202}, 및 R^{203}으로서의 유기기의 탄소수는, 1~30이 바람직하고, 1~20이 보다 바람직하다. R^{201}~R^{203} 중 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 환 내에 산소 원자, 황 원자, 에스터기, 아마이드기, 또는 카보닐기를 포함하고 있어도 된다. R^{201}~R^{203} 중 2개가 결합하여 형성하는 기로서는, 예를 들면, 알킬렌기(예를 들면, 뷰틸렌기 및 펜틸렌기), 및 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$를 들 수 있다.

[0165] 식 (ZaI)에 있어서의 유기 양이온의 적합한 양태로서는, 후술하는, 양이온 (ZaI-1), 양이온 (ZaI-2), 양이온 (ZaI-3b), 양이온 (ZaI-4b)를 들 수 있다.

[0166] 먼저, 양이온 (ZaI-1)에 대하여 설명한다.

[0167] 양이온 (ZaI-1)은, 상기 식 (ZaI)의 R^{201}~R^{203} 중 적어도 1개가 아릴기인, 아릴설포늄 양이온이다.

[0168] 아릴설포늄 양이온은, R^{201}~R^{203} 전부가 아릴기여도 되고, R^{201}~R^{203}의 일부가 아릴기이며, 나머지가 알킬기 또는 사이클로알킬기여도 된다.

[0169] 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, 및 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$)를 들 수 있다.

[0170] 아릴설포늄 양이온으로서는, 트라이아릴설포늄 양이온, 다이아릴알킬설포늄 양이온, 아릴다이알킬설포늄 양이온, 다이아릴사이클로알킬설포늄 양이온, 및 아릴다이사이클로알킬설포늄 양이온을 들 수 있다.

[0171] 아릴설포늄 양이온에 포함되는 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. 아릴기는, 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자 등을 갖는 헤테로환 구조를 갖는 아릴기여도 된다. 헤테로환 구조로서는, 피롤 잔기, 퓨란 잔기, 싸이오펜 잔기, 인돌 잔기, 벤조퓨란 잔기, 및 벤조싸이오펜 잔기를 들 수 있다. 아릴설포늄 양이온이 2개 이상의 아릴기를 갖는 경우에, 2개 이상 존재하는 아릴기는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0172] 아릴설포늄 양이온이 필요에 따라 갖고 있는 알킬기 또는 사이클로알킬기는, 탄소수 1~15의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~15의 분기쇄상 알킬기, 또는 탄소수 3~15의 사이클로알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 또는 사이클로헥실기가 보다 바람직하다.

[0173] R^{201}~R^{203}의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면, 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면, 탄소수 6~14), 알콕시기(예를 들면, 탄소

수 1~15), 사이클로알킬알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~15), 할로젠 원자(예를 들면, 불소 및 아이오딘), 수산기, 카복실기, 에스터기, 설핀일기, 설폰일기, 알킬싸이오기, 또는 페닐싸이오기가 바람직하다.

[0174] 상기 치환기는 가능한 경우 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 상기 알킬기가 치환기로서 할로젠 원자를 가지며, 트라이플루오로메틸기 등의 할로젠화 알킬기가 되어 있는 것도 바람직하다.

[0175] 상기 치환기는 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0176] 또한, 산분해성기란, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기를 의도하고, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기로 극성기가 보호된 구조인 것이 바람직하다. 상기의 극성기 및 탈리기로서는, 상술한 바와 같다.

[0177] 다음으로, 양이온 (ZaI-2)에 대하여 설명한다.

[0178] 양이온 (ZaI-2)는, 식 (ZaI)에 있어서의 R^{201}~R^{203}이, 각각 독립적으로, 방향환을 갖지 않는 유기기를 나타내는 양이온이다. 방향환이란, 헤테로 원자를 포함하는 방향족환도 포함한다.

[0179] R^{201}~R^{203}으로서의 방향환을 갖지 않는 유기기의 탄소수는, 1~30이 바람직하고, 1~20이 보다 바람직하다.

[0180] R^{201}~R^{203}으로서는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 알릴기, 또는 바이닐기가 바람직하고, 직쇄상 또는 분기쇄상의 2-옥소알킬기, 2-옥소사이클로알킬기, 또는 알콕시카보닐메틸기가 보다 바람직하며, 직쇄상 또는 분기쇄상의 2-옥소알킬기가 더 바람직하다.

[0181] R^{201}~R^{203}의 알킬기 및 사이클로알킬기는, 예를 들면, 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~10의 분기쇄상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 및 펜틸기), 및, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 및 노보닐기)를 들 수 있다.

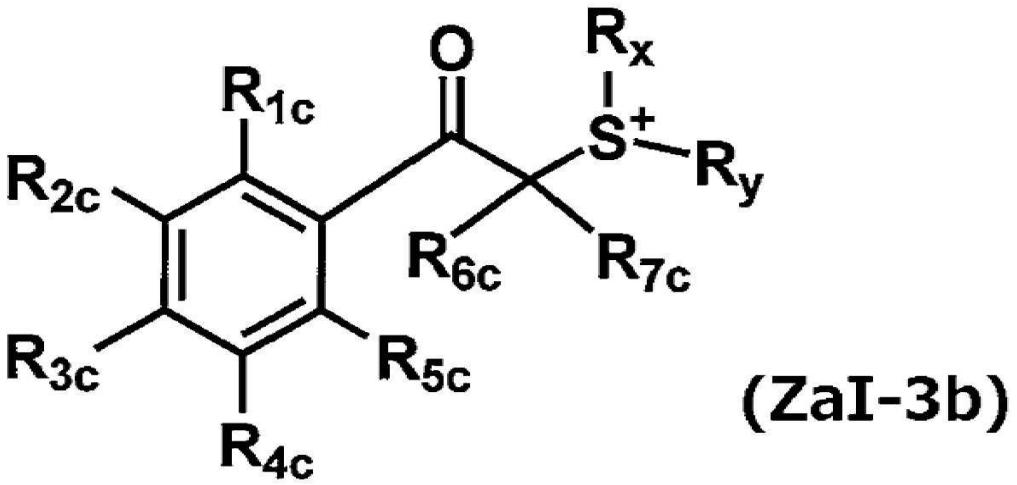
[0182] R^{201}~R^{203}은, 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~5), 수산기, 사이아노기, 또는 나이트로기에 의하여 더 치환되어 있어도 된다.

[0183] R^{201}~R^{203}의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0184] 다음으로, 양이온 (ZaI-3b)에 대하여 설명한다.

[0185] 양이온 (ZaI-3b)는, 하기 식 (ZaI-3b)로 나타나는 양이온이다.

[0186] [화학식 10]



(ZaI-3b)

[0187]

[0188] 식 (ZaI-3b) 중, R_{1c}~R_{5c}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐옥시기, 사이클로알킬카보닐옥시기, 할로젠 원자, 수산기, 나이트로기, 알킬싸이오기, 또는 아릴싸이오기를 나타낸다.

[0189] R_{6c} 및 R_{7c}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기(예를 들면, t-뷰틸기 등), 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기, 또는 아릴기를 나타낸다.

[0190] R_x 및 R_y는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 2-옥소알킬기, 2-옥소사이클로알킬기, 알콕시카보닐알킬기, 알릴기, 또는 바이닐기를 나타낸다.

[0191] R_{1c}~R_{7c}, 및, R_x 및 R_y의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0192] R_{1c}~R_{5c} 중 어느 2개 이상, R_{5c}와 R_{6c}, R_{6c}와 R_{7c}, R_{5c}와 R_x, 및 R_x와 R_y는, 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고, 이 환은, 각각 독립적으로, 산소 원자, 황 원자, 케톤기, 에스터 결합, 또는 아마이드 결합을 포함하고 있어도 된다.

[0193] 상기 환으로서는, 방향족 또는 비방향족의 탄화 수소환, 방향족 또는 비방향족의 헤테로환, 및 이들 환이 2개 이상 조합되어 이루어지는 다환 축합환을 들 수 있다. 환으로서는, 3~10원환을 들 수 있고, 4~8원환이 바람직하며, 5 또는 6원환이 보다 바람직하다.

[0194] R_{1c}~R_{5c} 중 어느 2개 이상, R_{6c}와 R_{7c}, 및 R_x와 R_y가 결합하여 형성하는 기로서는, 뷰틸렌기 및 펜틸렌기 등의 알킬렌기를 들 수 있다. 이 알킬렌기 중의 메틸렌기가 산소 원자 등의 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다.

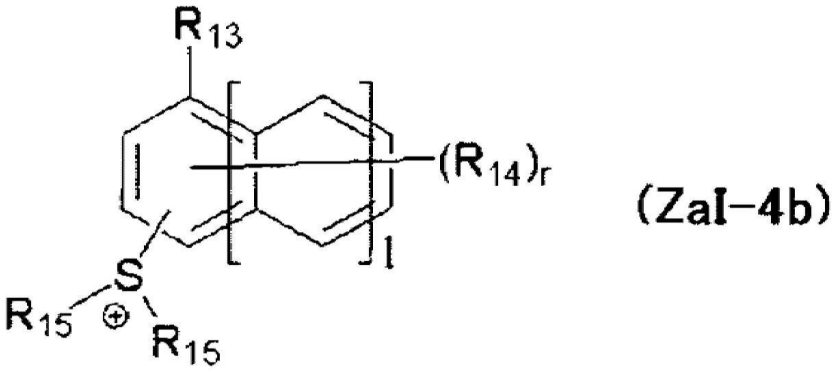
[0195] R_{5c}와 R_{6c}, 및 R_{5c}와 R_x가 결합하여 형성하는 기로서는, 단결합 또는 알킬렌기가 바람직하다. 알킬렌기로서는, 메틸렌기 및 에틸렌기를 들 수 있다.

[0196] R_{1c}~R_{5c}, R_{6c}, R_{7c}, R_x, R_y, 및, R_{1c}~R_{5c} 중 어느 2개 이상, R_{5c}와 R_{6c}, R_{6c}와 R_{7c}, R_{5c}와 R_x, 및 R_x와 R_y가 각각 서로 결합하여 형성하는 환은, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0197] 다음으로, 양이온 (ZaI-4b)에 대하여 설명한다.

[0198] 양이온 (ZaI-4b)는, 하기 식 (ZaI-4b)로 나타나는 양이온이다.

[0199] [화학식 11]



(ZaI-4b)

[0200]

[0201] 식 (ZaI-4b) 중, l은 0~2의 정수를 나타내고, r은 0~8의 정수를 나타낸다.

[0202] R_{13}은, 수소 원자, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자 및 아이오딘 원자 등), 수산기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 또는 사이클로알킬기를 포함하는 기(사이클로알킬기 자체여도 되고, 사이클로알킬기를 일부에 포함하는 기여도 된다)를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다.

[0203] R_{14}는, 수산기, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자 및 아이오딘 원자 등), 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알킬설폰일기, 사이클로알킬설폰일기, 또는 사이클로알킬기를 포함하는 기(사이클로알킬기 자체여도 되고, 사이클로알킬기를 일부에 포함하는 기여도 된다)를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다. R_{14}는, 복수 존재하는 경우는, 각각 독립적으로, 수산기 등의 상기 기를 나타낸다.

[0204] R_{15}는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 나프틸기를 나타낸다. 2개의 R_{15}가 서로 결합하여 환을

형성해도 된다. 2개의 R_{15}가 서로 결합하여 환을 형성할 때, 환 골격 내에, 산소 원자, 또는 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함해도 된다.

[0205] 일 양태에 있어서, 2개의 R_{15}가 알킬렌기이며, 서로 결합하여 환 구조를 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기, 및 상기 나프틸기, 및, 2개의 R_{15}가 서로 결합하여 형성하는 환은 치환기를 가져도 된다.

[0206] 식 (ZaI-4b)에 있어서, R_{13}, R_{14}, 및 R_{15}의 알킬기는, 직쇄상 또는 분기쇄상이어도 된다. 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하다. 알킬기는, 메틸기, 에틸기, n-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기 등이 바람직하다.

[0207] R_{13}~R_{15}, 및, R_x 및 R_y의 각 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0208] 다음으로, 식 (ZaII)에 대하여 설명한다.

[0209] 식 (ZaII) 중, R^{204} 및 R^{205}는, 각각 독립적으로, 아릴기, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.

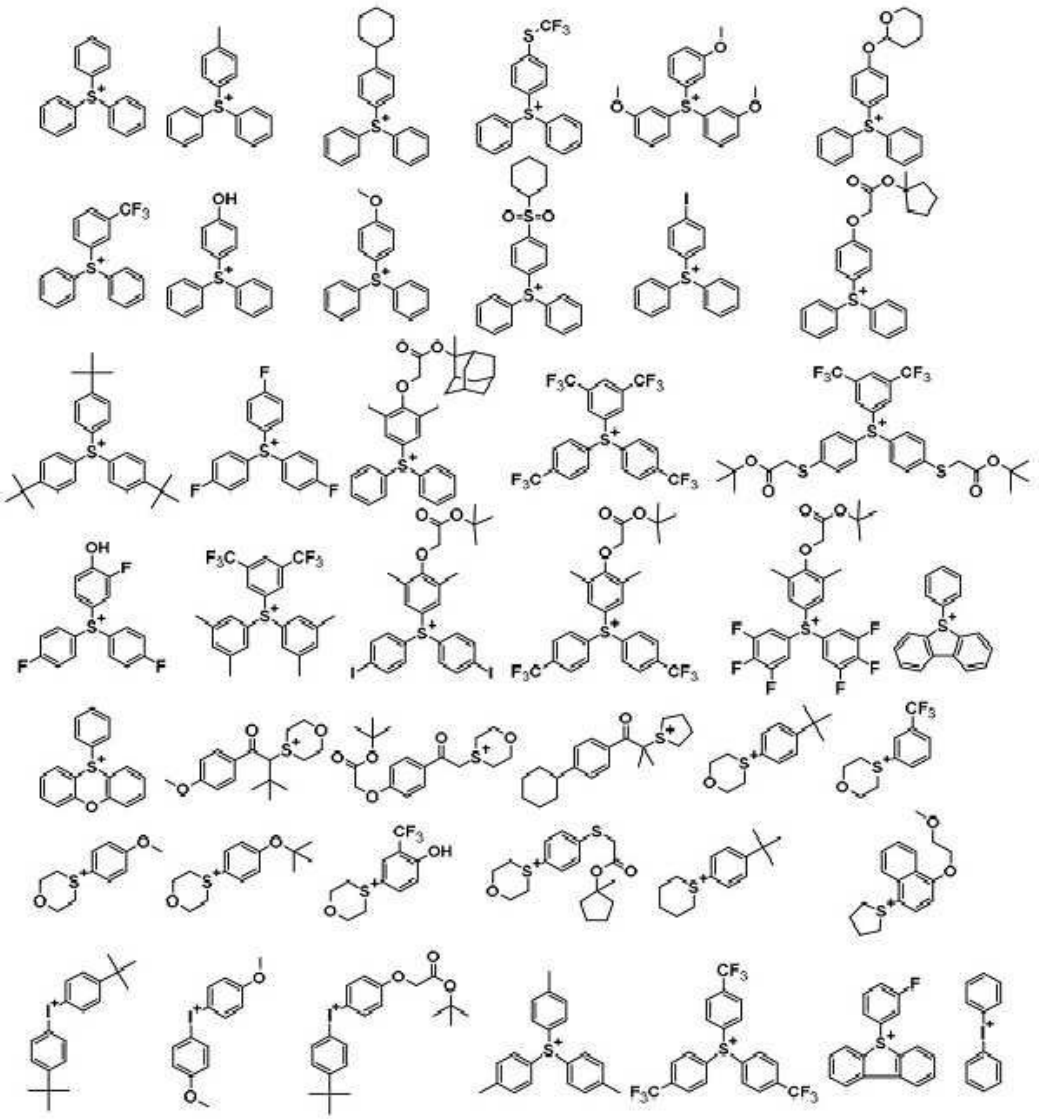
[0210] R^{204} 및 R^{205}의 아릴기로서는, 페닐기, 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. R^{204} 및 R^{205}의 아릴기는, 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자 등을 갖는 헤테로환을 갖는 아릴기여도 된다. 헤테로환을 갖는 아릴기의 골격으로서는, 예를 들면, 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 인돌, 벤조퓨란, 및 벤조싸이오펜을 들 수 있다.

[0211] R^{204} 및 R^{205}의 알킬기 및 사이클로알킬기로서는, 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~10의 분기쇄상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 또는 펜틸기), 또는 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(예를 들면 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 또는 노보닐기)가 바람직하다.

[0212] R^{204} 및 R^{205}의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 된다. R^{204} 및 R^{205}의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면, 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면, 탄소수 6~15), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~15), 할로젠 원자, 수산기, 및 페닐싸이오기를 들 수 있다. 또, R^{204} 및 R^{205}의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0213] 이하에 X^+로 나타나는 상대 양이온의 구체예를 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되지 않는다.

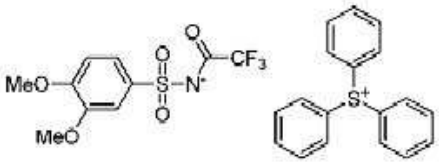
[0214] [화학식 12]



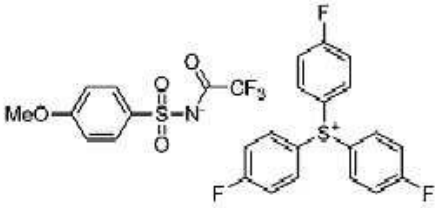
[0215]

[0216] 화합물 (Q)의 바람직한 예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. Me는 메틸기를 나타낸다. 또, 이하의 화합물에 있어서, 양이온과 음이온의 조합을 변경할 수 있다.

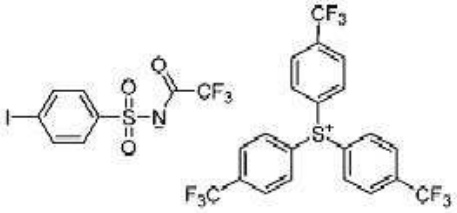
[0217] [화학식 13]



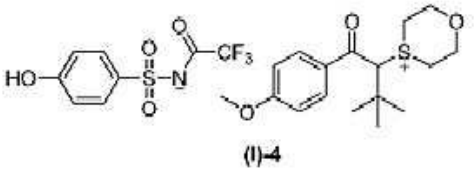
(I)-1



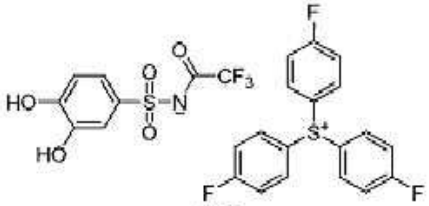
(I)-2



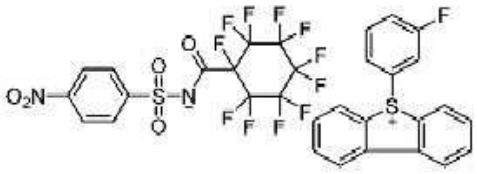
(I)-3



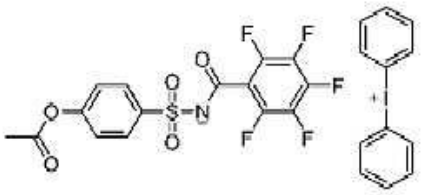
(I)-4



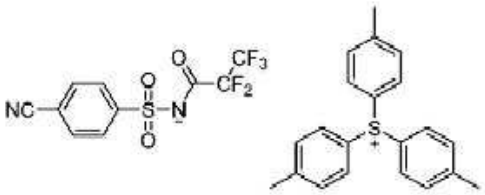
(I)-5



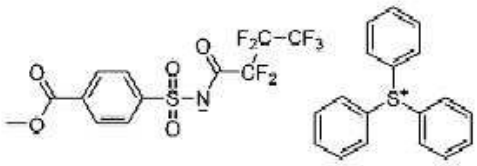
(I)-6



(I)-7



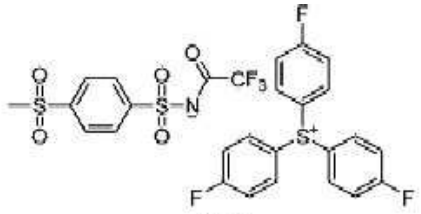
(I)-8



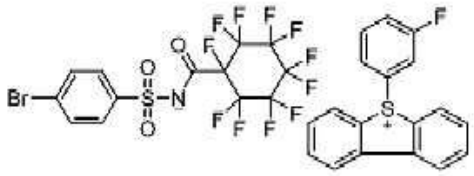
(I)-9

[0218]

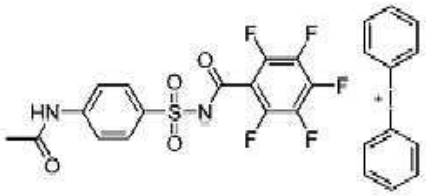
[0219] [화학식 14]



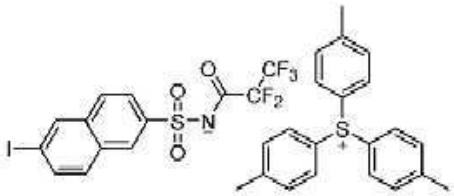
(I)-10



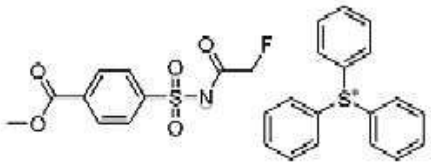
(I)-11



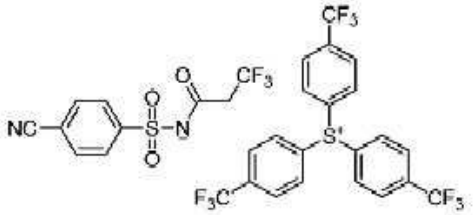
(I)-12



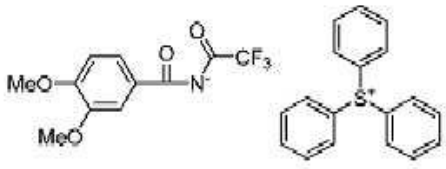
(I)-13



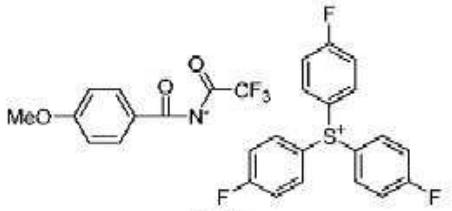
(I)-14



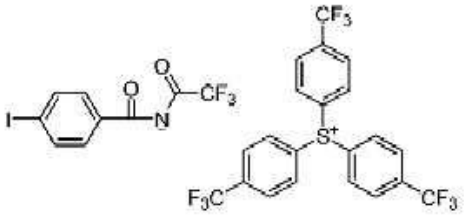
(I)-15



(I)-16



(I)-17



(I)-18

[0220]

[0221] 화합물 (Q)는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물(광산발생제)이다.

[0222] 화합물 (Q)는, 산확산 제어제로서 사용되는 경우에 있어서는, 화합물 (Q)로부터 발생하는 산에 대하여, 노광부에 있어서의 수지의 반응에 필요한 산을 발생하는 광산발생제로부터 발생하는 산이 상대적으로 강산이 되는 것 같은 광산발생제를 병용하는 것이 바람직하다.

[0223] 화합물 (Q)는, 공지의 방법을 참조하여 합성할 수 있다. 구체적인 합성예는 후술하는 실시예에서 나타낸다.

[0224] 상기 화합물 (Q)의 분자량은, 300~3000이 바람직하고, 300~2000이 보다 바람직하며, 300~1500이 더 바람직하다.

[0225] 화합물 (Q)는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0226] 본 발명의 조성물 중, 화합물 (Q)의 함유량(복수 종 존재하는 경우는 그 합계)은, 조성물의 전고형분을 기준으로 하여, 0.2~50질량%가 바람직하고, 0.5~40질량%가 보다 바람직하며, 0.5~30질량%가 더 바람직하다.

[0227] <산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대하는 수지>

[0228] 본 발명의 조성물은, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대하는 수지(이하, "수지 (A)"라고도 한다.)를 포함한다.

[0229] 수지 (A)는, 통상, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기(이하 "산분해성기"라고도 한다.)를 포함하고, 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0230] 수지 (A)가 산분해성기를 갖는 경우, 본 명세서에 있어서의 패턴 형성 방법에 있어서, 전형적으로는, 현상액으로서 알칼리 현상액을 채용한 경우에는, 포지티브형 패턴이 적합하게 형성되고, 현상액으로서 유기계 현상액을 채용한 경우에는, 네거티브형 패턴이 적합하게 형성된다.

[0231] 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 후술하는 산분해성기를 갖는 반복 단위 이외에, 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위가 바람직하다.

[0232] (산분해성기를 갖는 반복 단위)

[0233] 산분해성기란, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기를 말한다. 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기(탈리기)로 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.

[0234] 극성기로서는, 알칼리 가용성기가 바람직하고, 예를 들면, 카복실기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기, 설폰산기, 인산기, 설폰아마이드기, 설폰일이미드기, (알킬설폰일)(알킬카보닐)메틸렌기, (알킬설폰일)(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬카보닐)메틸렌기, 비스(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬설폰일)메틸렌기, 비스(알킬설폰일)이미드기, 트리스(알킬카보닐)메틸렌기, 및, 트리스(알킬설폰일)메틸렌기 등의 산성기, 및, 알코올성 수산기를 들 수 있다.

[0235] 그중에서도, 극성기로서는, 카복실기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올기), 또는, 설폰산기가 바람직하다.

[0236] 산의 작용에 의하여 탈리되는 기로서는, 예를 들면, 식 (Y1)~(Y4)로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0237] 식 (Y1): $-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0238] 식 (Y2): $-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0239] 식 (Y3): $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

[0240] 식 (Y4): -C(Rn)(H)(Ar)

[0241] 식 (Y1) 및 식 (Y2) 중, Rx_1~Rx_3은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상 또는 분기쇄상), 사이클로알킬기(단환 또는 다환), 알켄일기(직쇄상 또는 분기쇄상), 또는, 아릴기(단환 또는 다환)를 나타낸다. 또한, Rx_1~Rx_3 전부가 알킬기(직쇄상 또는 분기쇄상)인 경우, Rx_1~Rx_3 중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0242] 그중에서도, Rx_1~Rx_3은, 각각 독립적으로, 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고, Rx_1~Rx_3은, 각각 독립적으로, 직쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0243] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환을 형성해도 된다.

[0244] Rx_1~Rx_3의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및, t-뷰틸기 등의 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.

[0245] Rx_1~Rx_3의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 및, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0246] Rx_1~Rx_3의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기를 들

수 있다.

[0247] Rx_1~Rx_3의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.

[0248] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 환으로서는, 사이클로알킬기가 바람직하다. Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 혹은, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 혹은, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 보다 바람직하다.

[0249] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 환을 구성하는 메틸렌기의 1개가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기, 또는, 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다. 이들 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 1개 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.

[0250] 식 (Y1) 또는 식 (Y2)로 나타나는 기는, 예를 들면, Rx_1이 메틸기 또는 에틸기이며, Rx_2와 Rx_3이 결합하여 상술한 사이클로알킬기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.

[0251] 본 발명의 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, Rx_1~Rx_3으로 나타나는 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 아릴기, 및, Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 환은, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 더 갖고 있는 것도 바람직하다.

[0252] 식 (Y3) 중, R_{36}~R_{38}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. R_{37}과 R_{38}은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 1가의 유기기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 및, 알켄일기를 들 수 있다. R_{36}은 수소 원자인 것도 바람직하다.

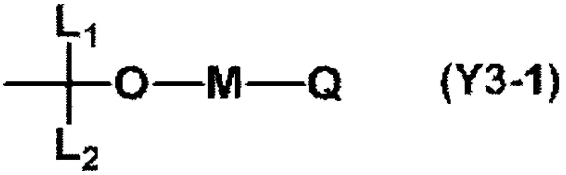
[0253] 또한, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및, 아랄킬기에는, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기가 포함되어 있어도 된다. 예를 들면, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및, 아랄킬기에 있어서, 메틸렌기의 1개 이상이, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 된다.

[0254] 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.

[0255] 본 발명의 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, R_{36}~R_{38}로 나타나는 1가의 유기기, 및, R_{37}과 R_{38}이 서로 결합하여 형성되는 환은, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 더 갖고 있는 것도 바람직하다.

[0256] 식 (Y3)으로서는, 하기 식 (Y3-1)로 나타나는 기가 바람직하다.

[0257] [화학식 15]



(Y3-1)

[0258]

[0259] 여기에서, L_1 및 L_2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 또는, 이들을 조합한 기(예를 들면, 알킬기와 아릴기를 조합한 기)를 나타낸다.

[0260] M은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0261] 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.

[0262] 알킬기 및 사이클로알킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 1개가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 된다.

[0263] 또한, L_1 및 L_2 중 일방은 수소 원자이며, 타방은 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 또는, 알킬렌기와 아릴기를 조합한 기인 것이 바람직하다.

[0264] Q, M, 및 L_1 중 적어도 2개가 결합하여 환(바람직하게는, 5원 혹은 6원환)을 형성해도 된다.

[0265] 패턴의 미세화의 점에서는, L_2가 2급 또는 3급 알킬기인 것이 바람직하고, 3급 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 2급 알킬기로서는, 아이소프로필기, 사이클로헥실기, 및, 노보닐기를 들 수 있고, 3급 알킬기로서는, tert-뷰틸기, 및, 아다만테인기를 들 수 있다. 이들 양태에서는, Tg(유리 전이 온도) 및 활성화 에너지가 높아지기 때문에, 막강도의 담보에 더하여, 포깅의 억제를 할 수 있다.

[0266] 본 발명의 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, L_1 및 L_2로 나타나는 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및, 이들을 조합한 기는, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 더 갖고 있는 것도 바람직하다. 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및, 아랄킬기에는, 불소 원자 및 아이오딘 원자 이외에, 산소 원자 등의 헤테로 원자가 포함되어 있는 것도 바람직하다. 구체적으로는, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및, 아랄킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 1개가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 된다.

[0267] 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, Q로 나타나는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 사이클로알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 아릴기, 아미노기, 암모늄기, 머캅토기, 사이아노기, 알데하이드기, 및, 이들을 조합한 기에 있어서, 헤테로 원자로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자인 것도 바람직하다.

[0268] 식 (Y4) 중, Ar은, 방향환기를 나타낸다. Rn은, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는, 아릴기를 나타낸다. Rn과 Ar은 서로 결합하여 비방향족환을 형성해도 된다. Ar로서는, 아릴기가 바람직하다.

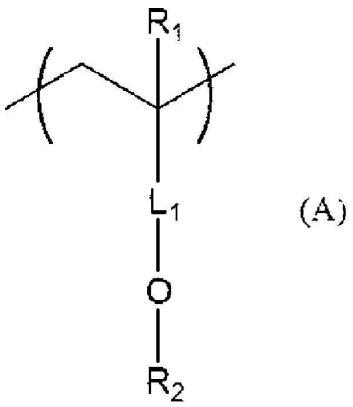
[0269] 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, Ar로 나타나는 방향환기, 및, Rn으로 나타나는 알킬기, 사이클로알킬기, 및, 아릴기는, 치환기로서 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있는 것도 바람직하다.

[0270] 반복 단위의 산분해성이 우수한 점에서, 극성기를 보호하는 탈리기에 있어서, 극성기(또는 그 잔기)에 비방향족환이 직접 결합되어 있는 경우, 상기 비방향족환 중의, 상기 극성기(또는 그 잔기)와 직접 결합되어 있는 환원 원자에 인접하는 환원 원자는, 치환기로서 불소 원자 등의 할로젠 원자를 갖지 않는 것도 바람직하다.

[0271] 산의 작용에 의하여 탈리되는 기는, 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.

[0272] 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (A)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0273] [화학식 16]

[0274] 

(A)

[0275] L_1은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기를 나타내며, R_1은 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는, 불소 원자 혹은 아이오딘 원

자를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타내고, R_2는 산의 작용에 의하여 탈리되며, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기를 나타낸다. 단, L_1, R_1, 및 R_2 중 적어도 1개는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는다.

[0276] L_1로 나타나는 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, 및, 아릴렌기 등), 및, 이들의 복수가 연결된 연결기를 들 수 있다. 그중에서도, L_1로서는, -CO-, 아릴렌기, 또는, -아릴렌기-불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖는 알킬렌기-가 바람직하고, -CO-, 또는, -아릴렌기-불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖는 알킬렌기-가 보다 바람직하다.

[0277] 아릴렌기로서는, 페닐렌기가 바람직하다.

[0278] 알킬렌기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 된다. 알킬렌기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

[0279] 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.

[0280] R_1로 나타나는 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.

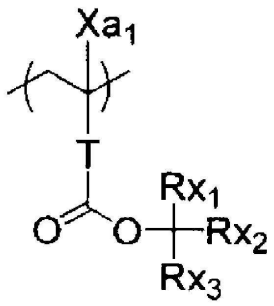
[0281] R_1로 나타나는 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 알킬기에 포함되는, 불소 원자 및 아이오딘 원자의 합계수는 특별히 제한되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다.

[0282] R_1로 나타나는 알킬기는, 할로젠 원자 이외의 산소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0283] R_2로 나타나는 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기로서는, 상술한 식 (Y1)~(Y4)로 나타나고, 또한, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 탈리기를 들 수 있다.

[0284] 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (AI)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0285] [화학식 17]



(AI)

[0286]

[0287] 식 (AI)에 있어서, Xa_1은, 수소 원자, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다. T는, 단결합, 또는, 2가의 연결기를 나타낸다. Rx_1~Rx_3은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상 또는 분기쇄상), 사이클로알킬기(단환 또는 다환), 알켄일기(직쇄상 또는 분기쇄상), 또는, 아릴기(단환 또는 다환)를 나타낸다. 단, Rx_1~Rx_3 전부가 알킬기(직쇄상, 또는 분기쇄상)인 경우, Rx_1~Rx_3 중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0288] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환(단환 또는 다환의 사이클로알킬기 등)을 형성해도 된다.

[0289] Xa_1에 의하여 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기 또는 $-CH_2-R_{11}$로 나타나는 기를 들 수 있다. R_{11}은, 할로젠 원자(불소 원자 등), 수산기, 또는, 1가의 유기기를 나타낸다. R_{11}로 나타나는 1가의 유기기로서는, 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 있고, 탄소수 3 이하의 알킬기가 바람직하며, 메틸기가 보다 바람직하다. Xa_1로서는, 수소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 또는, 하이드록시메틸기가 바람직하다.

[0290] T의 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 방향환기, -COO-Rt-기, 및, -O-Rt-기를 들 수 있다. 식 중, Rt는, 알킬렌기, 또는, 사이클로알킬렌기를 나타낸다.

[0291] T는, 단결합 또는 -COO-Rt-기가 바람직하다. T가 -COO-Rt-기를 나타내는 경우, Rt로서는, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하고, $-CH_2-$기, $-(CH_2)_2-$기, 또는, $-(CH_2)_3-$기가 보다 바람직하다.

[0292] Rx_1~Rx_3의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및, t-뷰틸기 등의 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하다.

[0293] Rx_1~Rx_3의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0294] Rx_1~Rx_3의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기를 들 수 있다.

[0295] Rx_1~Rx_3의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.

[0296] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 또, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기도 바람직하다. 그중에서도, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0297] Rx_1~Rx_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 1개가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기, 또는, 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 1개 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.

[0298] 식 (AI)로 나타나는 반복 단위는, 예를 들면, Rx_1이 메틸기 또는 에틸기이며, Rx_2와 Rx_3이 결합하여 상술한 사이클로알킬기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.

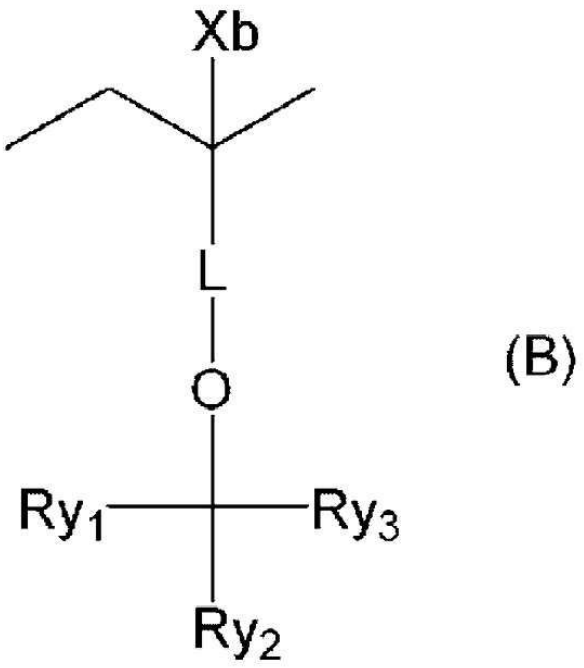
[0299] 상기 각 기가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(탄소수 1~4), 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 및, 알콕시카보닐기(탄소수 2~6)를 들 수 있다. 치환기 중의 탄소수는, 8 이하가 바람직하다.

[0300] 식 (AI)로 나타나는 반복 단위로서는, 산분해성 (메트)아크릴산 3급 알킬에스터계 반복 단위(Xa_1이 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, T가 단결합을 나타내는 반복 단위)가 바람직하다.

[0301] 수지 (A)는, 산분해성기를 갖는 반복 단위로서, 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0302] 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (B)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0303] [화학식 18]



(B)

[0304]

[0305] 식 (B)에 있어서, Xb는, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다. L은, 단결합, 또는, 치환기를 가져도 되는 2가의 연결기를 나타낸다. Ry_1~Ry_3은, 각각 독립적으로, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 단환상 혹은 다환상의 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 또는, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타낸다. 단, Ry_1~Ry_3 중 적어도 1개는 알켄일기, 알카인일기, 단환 혹은 다환의 사이클로알켄일기, 또는, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타낸다.

[0306] Ry_1~Ry_3 중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환(단환 또는 다환의 사이클로알킬기, 사이클로알켄일기 등)을 형성해도 된다.

[0307] Xb에 의하여 나타나는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기 또는 $-CH_2-R_{11}$로 나타나는 기를 들 수 있다. R_{11}은, 할로젠 원자(불소 원자 등), 수산기, 또는, 1가의 유기기를 나타내고, 예를 들면, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알킬기, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 아실기, 및, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알콕시기를 들 수 있으며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. Xb로서는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 또는, 하이드록시메틸기가 바람직하다.

[0308] L의 2가의 연결기로서는, -Rt-기, -CO-기, -COO-Rt-기, -COO-Rt-CO-기, -Rt-CO-기, 및, -O-Rt-기를 들 수 있다. 식 중, Rt는, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 또는, 방향환기를 나타내고, 방향환기가 바람직하다.

[0309] L로서는, -Rt-기, -CO-기, -COO-Rt-CO-기, 또는, -Rt-CO-기가 바람직하다. Rt는, 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기 등의 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0310] Ry_1~Ry_3의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및, t-뷰틸기 등의 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하다.

[0311] Ry_1~Ry_3의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0312] Ry_1~Ry_3의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및, 안트릴기를 들 수 있다.

[0313] Ry_1~Ry_3의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.

[0314] Ry_1~Ry_3의 알카인일기로서는, 에타인일기가 바람직하다.

[0315] Ry_1~Ry_3의 사이클로알켄일기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기의 일부에 이중 결합을 포함하는 구조가 바람직하다.

[0316] Ry_1~Ry_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 그중에서도, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 보다 바람직하다.

[0317] Ry_1~Ry_3 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기, 또는, 사이클로알켄일기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 1개가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기, $-SO_2-$기 및 $-SO_3-$기 등의 헤테로 원자를 포함하는 기, 바이닐리덴기, 또는, 그들의 조합으로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기 또는 사이클로알켄일기는, 사이클로알케인환 또는 사이클로알켄환을 구성하는 에틸렌기의 1개 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.

[0318] 식 (B)로 나타나는 반복 단위는, 예를 들면, Ry_1이 메틸기, 에틸기, 바이닐기, 알릴기, 또는, 아릴기이며, Ry_2와 Ry_3이 결합하여 상술한 사이클로알킬기 또는 사이클로알켄일기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.

[0319] 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)를 들 수 있다. 치환기 중의 탄소수는, 8 이하가 바람직하다.

[0320] 식 (B)로 나타나는 반복 단위로서는, 바람직하게는, 산분해성 (메트)아크릴산 3급 에스터계 반복 단위(Xb가 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, L이 -CO-기를 나타내는 반복 단위), 산분해성 하이드록시스타이렌 3급 알킬에터계 반복 단위(Xb가 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, 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.

[0321] 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 15몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 80몰% 이하가 바람직하고, 70몰% 이하가 보다 바람직하며, 60몰% 이하가 더 바람직하다.

[0322] 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 15몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 90몰% 이하가 바람직하고, 80몰% 이하가 보다 바람직하며, 70몰% 이하가 더 바람직하고, 60몰% 이하가 특히 바람직하다.

[0323] 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.

[0324] A군: 이하의 (20)~(25)의 반복 단위로 이루어지는 군.

[0325] (20) 후술하는, 산기를 갖는 반복 단위

[0326] (21) 후술하는, 산분해성기 및 산기 중 어느 것도 갖지 않고, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위

[0327] (22) 후술하는, 락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위

[0328] (23) 후술하는, 광산발생기를 갖는 반복 단위

[0329] (24) 후술하는, 식 (V-1) 또는 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위

[0330] (25) 주쇄의 운동성을 저하시키기 위한 반복 단위

[0331] 또한, 후술하는, 식 (A)~식 (E)로 나타나는 반복 단위는, (25) 주쇄의 운동성을 저하시키기 위한 반복 단위에

상당한다.

[0332] B군: 이하의 (30)~(32)의 반복 단위로 이루어지는 군.

[0333] (30) 후술하는, 락톤기, 설톤기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위

[0334] (31) 후술하는, 지환식 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위

[0335] (32) 후술하는, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위

[0336] 수지 (A)는, 산기를 갖고 있는 것이 바람직하고, 후술하는 바와 같이, 산기를 갖는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 산기의 정의에 대해서는, 이후 단락에 있어서 산기를 갖는 반복 단위의 적합 양태와 함께 설명한다. 수지 (A)가 산기를 갖는 경우, 수지 (A)와 광산발생제로부터 발생하는 산의 상호 작용성이 보다 우수하다. 이 결과로서, 산의 확산이 보다 더 억제되어, 형성되는 패턴의 단면 형상이 보다 직사각형화할 수 있다.

[0337] 수지 (A)는 상기 A군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 가져도 된다. 본 발명의 조성물이 EUV 노광용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는 상기 A군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0338] 수지 (A)는, 불소 원자 및 아이오딘 원자 중 적어도 일방을 포함해도 된다. 레지스트 조성물이 EUV 노광용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는, 불소 원자 및 아이오딘 원자 중 적어도 일방을 포함하는 것이 바람직하다. 수지 (A)가 불소 원자 및 아이오딘 원자의 양방을 포함하는 경우, 수지 (A)는, 불소 원자 및 아이오딘 원자의 양방을 포함하는 1개의 반복 단위를 갖고 있어도 되고, 수지 (A)는, 불소 원자를 갖는 반복 단위와 아이오딘 원자를 포함하는 반복 단위의 2종을 포함하고 있어도 된다.

[0339] 수지 (A)는, 방향족기를 갖는 반복 단위를 가져도 된다. 레지스트 조성물이 EUV 노광용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)가, 방향족기를 갖는 반복 단위를 갖는 것도 바람직하다.

[0340] 수지 (A)는 상기 B군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 가져도 된다. 레지스트 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는 상기 B군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0341] 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.

[0342] 본 발명의 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 수지 (A)는, 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0343] (산기를 갖는 반복 단위)

[0344] 수지 (A)는, 산기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0345] 산기로서는, pKa가 13 이하인 산기가 바람직하다. 상기 산기의 산해리 상수는, 13 이하가 바람직하고, 3~13이 보다 바람직하며, 5~10이 더 바람직하다.

[0346] 수지 (A)가, pKa가 13 이하인 산기를 갖는 경우, 수지 (A) 중에 있어서의 산기의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 0.2~6.0mmol/g인 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.

[0347] 산기로서는, 예를 들면, 카복실기, 페놀성 수산기, 불화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올기), 설폰산기, 설폰아마이드기, 또는 아이소프로판올기가 바람직하다.

[0348] 상기 헥사플루오로아이소프로판올기는, 불소 원자의 1개 이상(바람직하게는 1~2개)이, 불소 원자 이외의 기(알콕시카보닐기 등)로 치환되어도 된다.

[0349] 산기로서는, 이와 같이 형성된 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$도 바람직하다. 또, 불소 원자의 1개 이상이 불소 원자 이외의 기로 치환되어, $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$를 포함하는 환을 형성해도 된다.

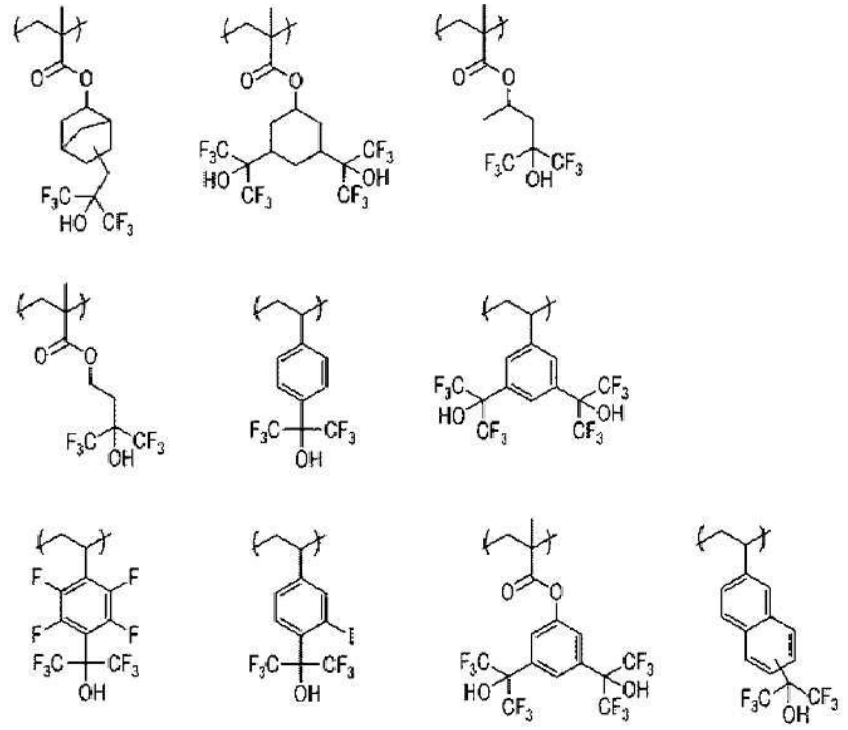
[0350] 산기를 갖는 반복 단위는, 상술한 산의 작용에 의하여 탈리되는 기로 극성기가 보호된 구조를 갖는 반복 단위,

및 후술하는 락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0351] 산기를 갖는 반복 단위는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 된다.

[0352] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 이하의 반복 단위를 들 수 있다.

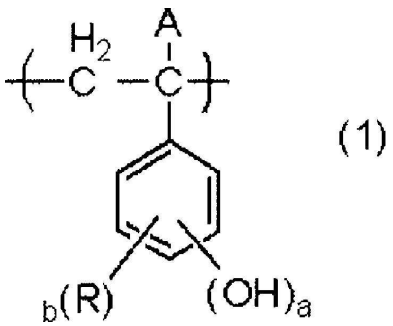
[0353] [화학식 19]



[0354]

[0355] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 하기 식 (1)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0356] [화학식 20]



(1)

[0357]

[0358] 식 (1) 중, A는 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 또는 사이아노기를 나타낸다. R은, 할로젠 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알켄일기, 아랄킬기, 알콕시기, 알킬카보닐옥시기, 알킬설폰일옥시기, 알킬옥시카보닐기, 또는 아릴옥시카보닐기를 나타내며, 복수 개 존재하는 경우에는 동일해도 되고 상이해도 된다. 복수의 R을 갖는 경우에는, 서로 공동으로 환을 형성하고 있어도 된다. R로서는 수소 원자가 바람직하다. a는 1~3의 정수를 나타낸다. b는 0~(5-a)의 정수를 나타낸다.

[0359] 산기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 15몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 70몰% 이하가 바람직하고, 65몰% 이하가 보다 바람직하며, 60몰% 이하가 더 바람직하다.

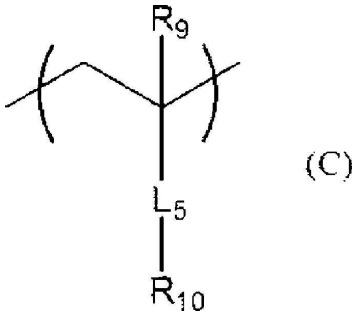
[0360] (산분해성기 및 산기 중 어느 것도 갖지 않고, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위)

[0361] 수지 (A)는, 상술한 <산분해성기를 갖는 반복 단위> 및 <산기를 갖는 반복 단위>와는 별개로, 산분해성기 및 산기 중 어느 것도 갖지 않고, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위(이하, 단위 X라고도

한다.)를 갖고 있어도 된다. 여기에서 말하는 <산분해성기 및 산기 중 어느 것도 갖지 않고, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위>는, 후술하는 <락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>, 및 <광산발생기를 갖는 반복 단위> 등의, A군에 속하는 다른 종류의 반복 단위와는 상이한 것이 바람직하다.

[0362] 단위 X로서는, 식 (C)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0363] [화학식 21]



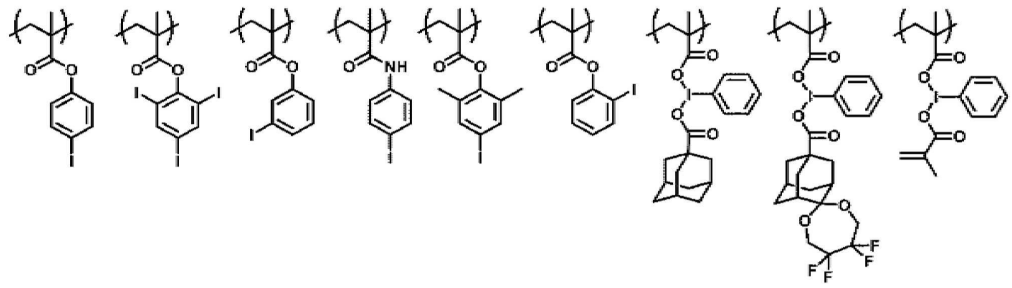
(C)

[0364]

[0365] L_5는, 단결합, 또는 에스터기를 나타낸다. R_9는, 수소 원자, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다. R_{10}은, 수소 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 이들을 조합한 기를 나타낸다.

[0366] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0367] [화학식 22]



[0368]

[0369] 단위 X의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 0몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하며, 10몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 50몰% 이하가 바람직하고, 45몰% 이하가 보다 바람직하며, 40몰% 이하가 더 바람직하다.

[0370] 수지 (A)의 반복 단위 중, 불소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자 중 적어도 1개를 포함하는 반복 단위의 합계 함유량은, 수지 (A)의 전체 반복 단위에 대하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하고, 40몰% 이상이 특히 바람직하다. 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 수지 (A)의 전체 반복 단위에 대하여, 100몰% 이하이다.

[0371] 또한, 불소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자 중 적어도 1개를 포함하는 반복 단위로서는, 예를 들면, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고, 또한, 산분해성기를 갖는 반복 단위, 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 가지며, 또한, 산기를 갖는 반복 단위, 및 불소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 들 수 있다.

[0372] (락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위)

[0373] 수지 (A)는, 락톤기, 설톤기, 및 카보네이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 반복 단위(이하, "단위 Y"라고도 한다.)를 갖고 있어도 된다.

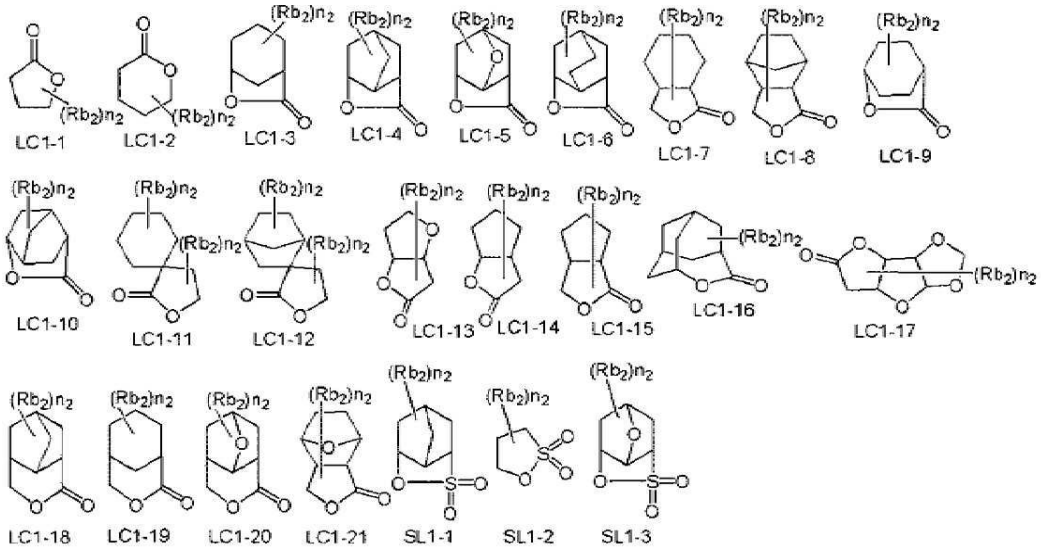
[0374] 단위 Y는, 수산기, 및 헥사플루오로프로판올기 등의 산기를 갖지 않는 것도 바람직하다.

[0375] 락톤기 또는 설톤기로서는, 락톤 구조 또는 설톤 구조를 갖고 있으면 된다. 락톤 구조 또는 설톤 구조는, 5~7원

환 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 바이사이클로구조 혹은 스파이로 구조를 형성하는 형태로 5~7원환 설톤 구조에 다른 환 구조가 축환되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0376] 수지 (A)는, 하기 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조, 또는 하기 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설톤 구조의 환원 원자로부터, 수소 원자를 1개 이상 제거하여 이루어지는 락톤기 또는 설톤기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하고, 락톤기 또는 설톤기가 주쇄에 직접 결합하고 있어도 된다. 예를 들면, 락톤기 또는 설톤기의 환원 원자가, 수지 (A)의 주쇄를 구성해도 된다.

[0377] [화학식 23]

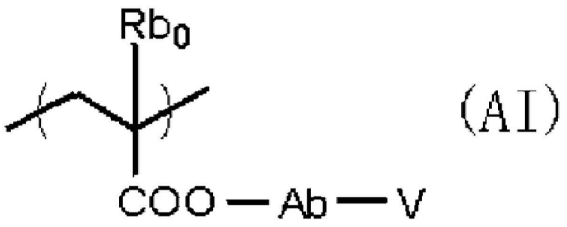


[0378]

[0379] 상기 락톤 구조 또는 설톤 구조는, 치환기 (Rb_2)를 갖고 있어도 된다. 바람직한 치환기 (Rb_2)로서는, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 4~7의 사이클로알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알콕시카보닐기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 및 산분해성기를 들 수 있다. n_2는, 0~4의 정수를 나타낸다. n_2가 2 이상일 때, 복수 존재하는 Rb_2는, 상이해도 되고, 복수 존재하는 Rb_2끼리가 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0380] 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조, 또는 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설톤 구조를 포함하는 기를 갖는 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기 식 (AI)로 나타나는 반복 단위를 들 수 있다.

[0381] [화학식 24]



(AI)

[0382]

[0383] 식 (AI) 중, Rb_0은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다. Rb_0의 알킬기가 갖고 있어도 되는 바람직한 치환기로서는, 수산기, 및 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0384] Rb_0의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있다. Rb_0은, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0385] Ab는, 단결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환식 탄화 수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, 에스터기, 카보닐기, 카복실기, 또는 이들을 조합한 2가의 연결기를 나타낸다. 그중에서도, Ab로서는, 단결합, 또는 $-Ab_1-$

CO_2-로 나타나는 연결기가 바람직하다. Ab_1은, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬렌기, 또는 단환 혹은 다환의 사이클로알킬렌기이며, 메틸렌기, 에틸렌기, 사이클로헥실렌기, 아다만틸렌기, 또는 노보닐렌기가 바람직하다.

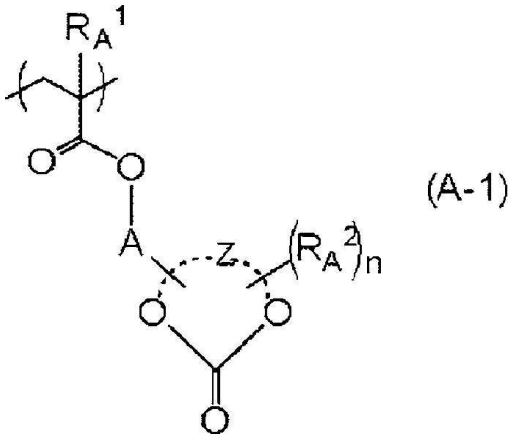
[0386] V는, 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기, 또는 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설톤 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기를 나타낸다.

[0387] 락톤기 또는 설톤기를 갖는 반복 단위에, 광학 이성체가 존재하는 경우, 어느 광학 이성체를 이용해도 된다. 또, 1종의 광학 이성체를 단독으로 이용해도 되고, 복수의 광학 이성체를 혼합하여 이용해도 된다. 1종의 광학 이성체를 주로 이용하는 경우, 그 광학 순도(ee)는 90 이상이 바람직하고, 95 이상이 보다 바람직하다.

[0388] 카보네이트기로서는, 환상 탄산 에스터기가 바람직하다.

[0389] 환상 탄산 에스터기를 갖는 반복 단위로서는, 하기 식 (A-1)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0390] [화학식 25]

[0391] 

(A-1)

[0392] 식 (A-1) 중, R_A^1은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 1가의 유기기(바람직하게는 메틸기)를 나타낸다. n은 0 이상의 정수를 나타낸다. R_A^2는, 치환기를 나타낸다. n이 2 이상인 경우, 복수 존재하는 R_A^2는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 상기 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환식 탄화 수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, 에스터기, 카보닐기, 카복실기, 또는 이들을 조합한 2가의 연결기가 바람직하다. Z는, 식 중의 -O-CO-O-로 나타나는 기와 함께 단환 또는 다환을 형성하는 원자단을 나타낸다.

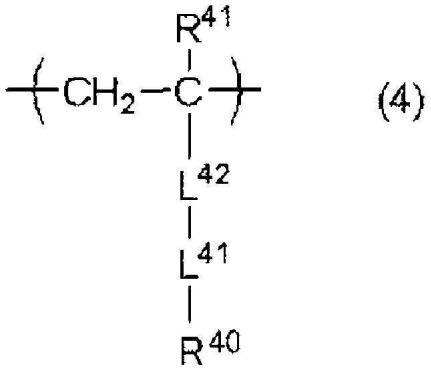
[0393] 단위 Y의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 85몰% 이하가 바람직하고, 80몰% 이하가 보다 바람직하며, 70몰% 이하가 더 바람직하고, 60몰% 이하가 특히 바람직하다.

[0394] (광산발생기를 갖는 반복 단위)

[0395] 수지 (A)는, 상기 이외의 반복 단위로서, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 기(이하, "광산발생기"라고도 한다)를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0396] 광산발생기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 들 수 있다.

[0397] [화학식 26]



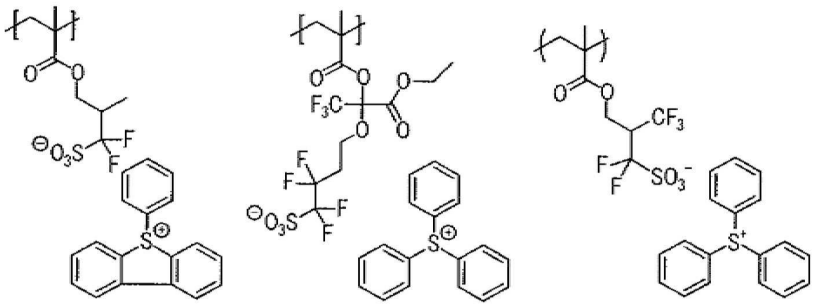
(4)

[0398]

[0399] R^{41}은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. L^{41}은, 단결합, 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L^{42}는, 2가의 연결기를 나타낸다. R^{40}은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 측쇄에 산을 발생시키는 구조 부위를 나타낸다.

[0400] 광산발생기를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0401] [화학식 27]



[0402]

[0403] 그 외에, 식 (4)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-041327호의 단락 [0094]~[0105]에 기재된 반복 단위, 및 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0094]에 기재된 반복 단위를 들 수 있다.

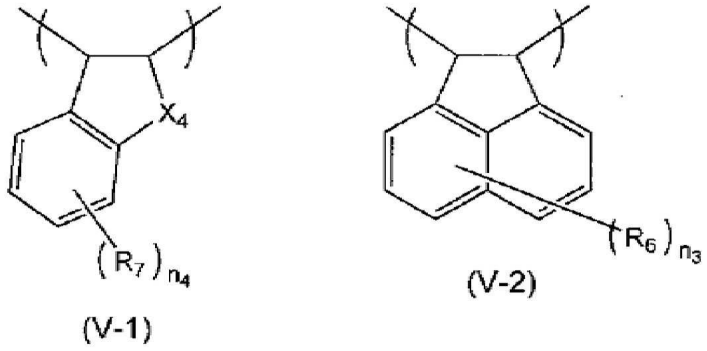
[0404] 광산발생기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 수지 (A) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 40몰% 이하가 바람직하고, 35몰% 이하가 보다 바람직하며, 30몰% 이하가 더 바람직하다.

[0405] (식 (V-1) 또는 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위)

[0406] 수지 (A)는, 하기 식 (V-1), 또는 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0407] 하기 식 (V-1), 및 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위는 상술한 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0408] [화학식 28]



[0409]

[0410] 식 중,

[0411] R_6 및 R_7은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 할로젠 원자, 에스터기(-OCOR 또는 -COOR: R은 탄소수 1~6의 알킬기 또는 불소화 알킬기), 또는 카복실기를 나타낸다. 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상의 알킬기가 바람직하다.

[0412] n_3은, 0~6의 정수를 나타낸다.

[0413] n_4는, 0~4의 정수를 나타낸다.

[0414] X_4는, 메틸렌기, 산소 원자, 또는 황 원자이다.

[0415] 식 (V-1) 또는 (V-2)로 나타나는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0416] 식 (V-1) 또는 (V-2)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0100]에 기재된 반복 단위를 들 수 있다.

[0417] (주쇄의 운동성을 저하시키기 위한 반복 단위)

[0418] 수지 (A)는, 발생산의 과잉된 확산 또는 현상 시의 패턴 붕괴를 억제할 수 있는 점에서, 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, 현상액에 대한 용해 속도가 우수한 점에서, Tg는 400℃ 이하가 바람직하고, 350℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0419] 또한, 본 명세서에 있어서, 수지 (A) 등의 폴리머의 유리 전이 온도(Tg)(이하 "반복 단위의 Tg")는, 이하의 방법으로 산출한다. 먼저, 폴리머 중에 포함되는 각 반복 단위만으로 이루어지는 호모폴리머의 Tg를, Bicerano법에 의하여 각각 산출한다. 다음으로, 폴리머 중의 전체 반복 단위에 대한, 각 반복 단위의 질량 비율(%)을 산출한다. 다음으로, Fox의 식(Materials Letters 62(2008) 3152 등에 기재)을 이용하여 각 질량 비율에 있어서의 Tg를 산출하고, 그들을 총합하여, 폴리머의 Tg(℃)로 한다.

[0420] Bicerano법은, Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York(1993)에 기재되어 있다. Bicerano법에 의한 Tg의 산출은, 폴리머의 물성 개산 소프트웨어 MDL Polymer(MDL Information Systems, Inc.)를 이용하여 행할 수 있다.

[0421] 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.

[0422] (a) 주쇄로의 벌키한 치환기의 도입

[0423] (b) 주쇄로의 복수의 치환기의 도입

[0424] (c) 주쇄 근방으로의 수지 (A) 간의 상호 작용을 유발하는 치환기의 도입

[0425] (d) 환상 구조에서의 주쇄 형성

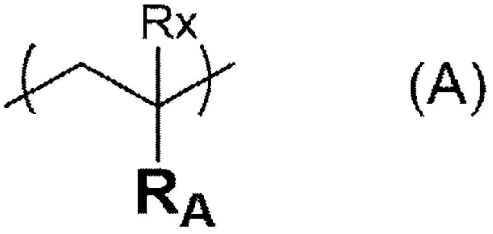
[0426] (e) 주쇄로의 환상 구조의 연결

[0427] 또한, 수지 (A)는, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0428] 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.

[0429] 상기 (a)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 수지 (A)에 식 (A)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0430] [화학식 29]

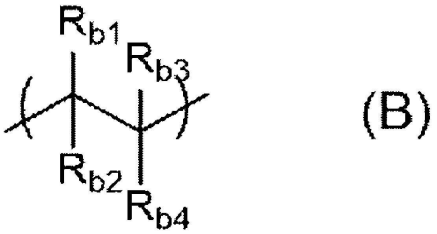
[0431] 

[0432] 식 (A) 중, R_A는, 다환 구조를 포함하는 기를 나타낸다. R_x는, 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기를 나타낸다. 다환 구조를 포함하는 기란, 복수의 환 구조를 포함하는 기이며, 복수의 환 구조는 축합되어 있어도 되고, 축합되어 있지 않아도 된다.

[0433] 식 (A)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0107]~[0119]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0434] 상기 (b)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 수지 (A)에 식 (B)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0435] [화학식 30]

[0436] 

[0437] 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.

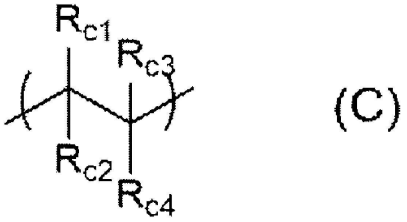
[0438] 유기기 중 적어도 1개가, 반복 단위 중의 주쇄에 직접 환 구조가 연결되어 있는 기인 경우, 다른 유기기의 종류는 특별히 제한되지 않는다.

[0439] 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.

[0440] 식 (B)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0113]~[0115]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0441] 상기 (c)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 수지 (A)에 식 (C)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0442] [화학식 31]



(C)

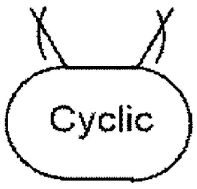
[0443]

[0444] 식 (C) 중, R_{c1}~R_{c4}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타내고, R_{c1}~R_{c4} 중 적어도 1개가, 주쇄 탄소로부터 원자수 3 이내에 수소 결합성의 수소 원자를 포함하는 기이다. 그중에서도, 수지 (A)의 주쇄 간의 상호작용을 유발하는 데 있어서, 원자수 2 이내(보다 주쇄 근방 측)에 수소 결합성의 수소 원자를 갖는 것이 바람직하다.

[0445] 식 (C)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0119]~[0121]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0446] 상기 (d)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 수지 (A)에 식 (D)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0447] [화학식 32]



(D)

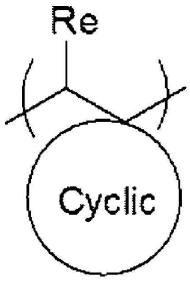
[0448]

[0449] 식 (D) 중, "Cyclic"은, 환상 구조로 주쇄를 형성하고 있는 기를 나타낸다. 환의 구성 원자수는 특별히 제한되지 않는다.

[0450] 식 (D)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0126]~[0127]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0451] 상기 (e)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 수지 (A)에 식 (E)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0452] [화학식 33]



(E)

[0453]

[0454] 식 (E) 중, Re는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. 유기기로서는, 예를 들면, 치환기를 가져도 되는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 및 알켄일기를 들 수 있다.

[0455] "Cyclic"은, 주쇄의 탄소 원자를 포함하는 환상기이다. 환상기에 포함되는 원자수는 특별히 제한되지 않는다.

[0456] 식 (E)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0131]~[0133]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0457] (락톤기, 설톤기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위)

[0458] 수지 (A)는, 락톤기, 설톤기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1

종류의 기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0459] 수지 (A)가 갖는 락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위로서는, 상술한 <락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>에서 설명한 반복 단위를 들 수 있다. 바람직한 함유량도 상술한 <락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>에서 설명한 바와 같다.

[0460] 수지 (A)는, 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다. 이로써 기판 밀착성, 현상액 친화성이 향상된다.

[0461] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 수산기 또는 사이아노기로 치환된 지환식 탄화 수소 구조를 갖는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0462] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 산분해성기를 갖지 않는 것이 바람직하다. 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위로서는, 일본 공개특허공보 2014-098921호의 단락 [0081]~[0084]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0463] 수지 (A)는, 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0464] 알칼리 가용성기로서는, 카복실기, 설폰아마이드기, 설폰일이미드기, 비스설폰일이미드기, 및 α위가 전자 구인성기로 치환된 지방족 알코올기(예를 들면, 헥사플루오로아이소프로판올기)를 들 수 있고, 카복실기가 바람직하다. 수지 (A)가 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 포함함으로써, 콘택트 홀 용도에서의 해상성이 증가한다. 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위로서는, 일본 공개특허공보 2014-098921호의 단락 [0085] 및 [0086]에 기재된 것을 들 수 있다.

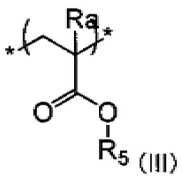
[0465] (지환식 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위)

[0466] 수지 (A)는, 지환식 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위를 가져도 된다. 이로써 액침 노광 시에 레지스트막으로부터 액침액으로의 저분자 성분의 용출을 저감할 수 있다. 지환식 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위로서, 예를 들면, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 다이아다만틸(메트)아크릴레이트, 트라이사이클로데칸일(메트)아크릴레이트, 또는 사이클로헥실(메트)아크릴레이트 유래의 반복 단위를 들 수 있다.

[0467] (수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위)

[0468] 수지 (A)는, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0469] [화학식 34]

[0470] 

(III)

[0471] 식 (III) 중, R_5는 적어도 1개의 환상 구조를 갖고, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는 탄화 수소기를 나타낸다.

[0472] Ra는 수소 원자, 알킬기 또는 $-CH_2-O-Ra_2$기를 나타낸다. 식 중, Ra_2는, 수소 원자, 알킬기 또는 아실기를 나타낸다.

[0473] 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위로서는, 일본 공개특허공보 2014-098921호의 단락 [0087]~[0094]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0474] (그 외의 반복 단위)

[0475] 또한, 수지 (A)는, 상술한 반복 단위 이외의 그 외의 반복 단위를 가져도 된다.

[0476] 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 있

어도 된다.

[0477] 수지 (A)는, 상기의 반복 단위 이외에, 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기판 밀착성, 레지스트 프로파일, 해상성, 내열성, 및 감도 등을 조절할 목적으로 다양한 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0478] 수지 (A)로서는, 특히, 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 반복 단위 전부가, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물에서 유래하는 반복 단위로 구성되는 것이 바람직하다. 특히, 반복 단위 전부가 (메트)아크릴레이트계 반복 단위로 구성되는 것도 바람직하다. 반복 단위 전부가 (메트)아크릴레이트계 반복 단위로 구성되는 경우, 반복 단위 전부가 메타크릴레이트계 반복 단위인 것, 반복 단위 전부가 아크릴레이트계 반복 단위인 것, 반복 단위 전부가 메타크릴레이트계 반복 단위와 아크릴레이트계 반복 단위에 의한 것 중 어느 것도 이용할 수 있고, 아크릴레이트계 반복 단위가 전체 반복 단위의 50몰% 이하인 것이 바람직하다.

[0479] 수지 (A)는, 통상의 방법에 따라(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다.

[0480] GPC법에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서, 수지 (A)의 중량 평균 분자량은, 30,000 이하가 바람직하고, 1,000~30,000이 보다 바람직하며, 3,000~30,000이 더 바람직하고, 5,000~15,000이 특히 바람직하다.

[0481] 수지 (A)의 분산도(분자량 분포)는, 1~5가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하며, 1.2~3.0이 더 바람직하고, 1.2~2.0이 특히 바람직하다. 분산도가 작은 것일수록, 해상도, 및 레지스트 형상이 보다 우수하고, 또한, 레지스트 패턴의 측벽이 보다 매끄러워, 러프니스성도 보다 우수하다.

[0482] 본 발명의 조성물에 있어서, 수지 (A)의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 20.0~99.9질량%가 바람직하고, 30.0~90.0질량%가 보다 바람직하다.

[0483] 수지 (A)는, 1종으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다.

[0484] <광산발생제>

[0485] 본 발명의 조성물은, 상기 화합물 (Q)와는 상이한, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물 (P)(이하, 광산발생제, 광산발생제 (P), 또는 화합물 (P)라고도 한다)를 포함하고 있어도 된다.

[0486] 화합물 (P)는, 화합물 (Q)에 상당하지 않는 화합물이며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 화합물 (Q)가 발생하는 산보다 강한 산을 발생하는 것이 바람직하다.

[0487] "화합물 (Q)가 발생하는 산보다 강한 산을 발생한다"는, 화합물 (Q)가 발생하는 산의 산 강도보다, 화합물 (P)가 발생하는 산의 산 강도가 강한 것을 나타내고, 전형적으로는, 화합물 (P)가 발생하는 산의 산해리 상수가 (pKa)가, 화합물 (Q)가 발생하는 산의 pKa보다 낮은 것을 나타내는 것이다.

[0488] 화합물 (P)로부터 발생한 산은, 통상, 수지 (A)에 있어서의 산분해성기와 반응한다.

[0489] 광산발생제 (P)는, 저분자 화합물의 형태여도 되고, 중합체(예를 들면, 상술한 수지 (A))의 일부에 도입된 형태여도 된다. 또, 저분자 화합물의 형태와 중합체(예를 들면, 상술한 수지 (A))의 일부에 도입된 형태를 병용해도 된다.

[0490] 광산발생제 (P)가, 저분자 화합물의 형태인 경우, 광산발생제의 분자량은 3000 이하가 바람직하고, 2000 이하가 보다 바람직하며, 1000 이하가 더 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않지만, 100 이상이 바람직하다.

[0491] 광산발생제 (P)가, 중합체의 일부에 도입된 형태인 경우, 수지 (A)의 일부에 도입되어도 되고, 수지 (A)와는 상이한 수지에 도입되어도 된다.

[0492] 본 명세서에 있어서, 광산발생제 (P)는, 저분자 화합물의 형태인 것이 바람직하다.

[0493] 광산발생제 (P)로서는, 예를 들면, "M^+ X^-"로 나타나는 화합물(오늄염)을 들 수 있고, 노광에 의하여 유기산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다.

[0494] 상기 유기산으로서, 예를 들면, 설폰산(지방족 설폰산, 방향족 설폰산, 및 캄퍼설폰산 등), 카복실산(지방족 카복실산, 방향족 카복실산, 및 아랄킬카복실산 등), 카보닐설폰일이미드산, 비스(알킬설폰일)이미드산, 및 트리스(알킬설폰일)메타이드산을 들 수 있다.

[0495] "M^+ X^-"로 나타나는 화합물에 있어서, M^+은, 유기 양이온을 나타낸다.

[0496] 유기 양이온으로서는 특별히 제한되지 않는다. 유기 양이온의 가수는, 1 또는 2가 이상이어도 된다.

[0497] 그중에서도, 상기 유기 양이온으로서는, 상기 식 (ZaI)로 나타나는 양이온(이하 "양이온 (ZaI)"이라고도 한다.), 또는, 상기 식 (ZaII)로 나타나는 양이온(이하 "양이온 (ZaII)"라고도 한다)이 바람직하다.

[0498] "$M^+ X^-$"로 나타나는 화합물에 있어서, X^-는, 유기 음이온을 나타낸다.

[0499] 유기 음이온으로서는, 특별히 제한되지 않고, 1 또는 2가 이상의 유기 음이온을 들 수 있다.

[0500] 유기 음이온으로서는, 구핵 반응을 일으키는 능력이 현저하게 낮은 음이온이 바람직하고, 비구핵성 음이온이 보다 바람직하다.

[0501] 비구핵성 음이온으로서는, 예를 들면, 설폰산 음이온(지방족 설폰산 음이온, 방향족 설폰산 음이온, 및 캄퍼설폰산 음이온 등), 카복실산 음이온(지방족 카복실산 음이온, 방향족 카복실산 음이온, 및 아랄킬카복실산 음이온 등), 설폰일이미드 음이온, 비스(알킬설폰일)이미드 음이온, 및 트리스(알킬설폰일)메타이드 음이온을 들 수 있다.

[0502] 지방족 설폰산 음이온 및 지방족 카복실산 음이온에 있어서의 지방족 부위는, 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기여도 되고, 사이클로알킬기여도 되며, 탄소수 1~30의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기, 또는, 탄소수 3~30의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0503] 상기 알킬기는, 예를 들면, 플루오로알킬기(불소 원자 이외의 치환기를 갖고 있어도 된다. 퍼플루오로알킬기여도 된다)여도 된다.

[0504] 방향족 설폰산 음이온 및 방향족 카복실산 음이온에 있어서의 아릴기로서는, 탄소수 6~14의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 톨릴기, 및, 나프틸기를 들 수 있다.

[0505] 상기에서 든 알킬기, 사이클로알킬기, 및, 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 나이트로기, 불소 원자 및 염소 원자 등의 할로젠 원자, 카복실기, 수산기, 아미노기, 사이아노기, 알콕시기(탄소수 1~15가 바람직하다), 알킬기(탄소수 1~10이 바람직하다), 사이클로알킬기(탄소수 3~15가 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~14가 바람직하다), 알콕시카보닐기(탄소수 2~7이 바람직하다), 아실기(탄소수 2~12가 바람직하다), 알콕시카보닐옥시기(탄소수 2~7이 바람직하다), 알킬싸이오기(탄소수 1~15가 바람직하다), 알킬설폰일기(탄소수 1~15가 바람직하다), 알킬이미노설폰일기(탄소수 1~15가 바람직하다), 및, 아릴옥시설폰일기(탄소수 6~20이 바람직하다)를 들 수 있다.

[0506] 아랄킬카복실산 음이온에 있어서의 아랄킬기로서는, 탄소수 7~14의 아랄킬기가 바람직하다.

[0507] 탄소수 7~14의 아랄킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 펜에틸기, 나프틸메틸기, 나프틸에틸기, 및, 나프틸뷰틸기를 들 수 있다.

[0508] 설폰일이미드 음이온으로서는, 예를 들면, 사카린 음이온을 들 수 있다.

[0509] 비스(알킬설폰일)이미드 음이온, 및, 트리스(알킬설폰일)메타이드 음이온에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다. 이들 알킬기의 치환기로서는, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 알킬기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 알킬옥시설폰일기, 아릴옥시설폰일기, 및, 사이클로알킬아릴옥시설폰일기를 들 수 있고, 불소 원자 또는 불소 원자로 치환된 알킬기가 바람직하다.

[0510] 또, 비스(알킬설폰일)이미드 음이온에 있어서의 알킬기는, 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 이로써, 산강도가 증가한다.

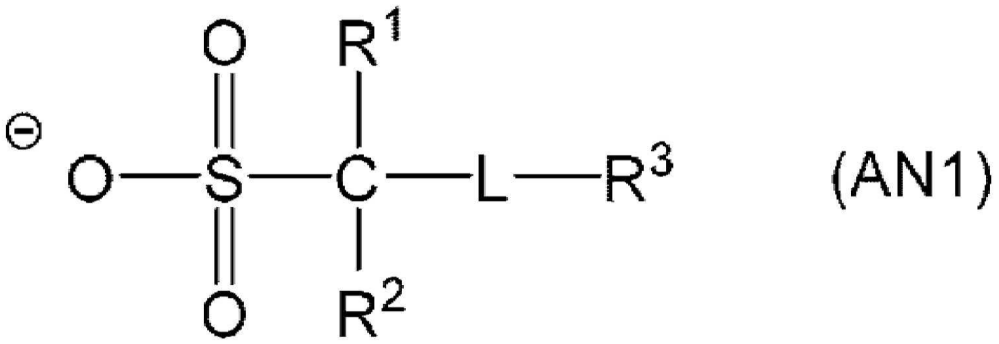
[0511] 그 외의 비구핵성 음이온으로서는, 예를 들면, 불소화 인(예를 들면, PF_6^-), 불소화 붕소(예를 들면, BF_4^-), 및, 불소화 안티모니(예를 들면, SbF_6^-)를 들 수 있다.

[0512] 비구핵성 음이온으로서는, 설폰산의 적어도 α위가 불소 원자로 치환된 지방족 설폰산 음이온, 불소 원자 혹은 불소 원자를 갖는 기로 치환된 방향족 설폰산 음이온, 알킬기가 불소 원자로 치환된 비스(알킬설폰일)이미드 음이온, 또는, 알킬기가 불소 원자로 치환된 트리스(알킬설폰일)메타이드 음이온이 바람직하다. 그중에서도, 퍼플루오로 지방족 설폰산 음이온(탄소수 4~8이 바람직하다), 또는, 불소 원자를 갖는 벤젠설폰산 음이온이 보다 바람직하며, 노나플루오로뷰테인설폰산 음이온, 퍼플루오로옥테인설폰산 음이온, 펜타플루오로벤젠설폰산 음이온,

또는, 3,5-비스(트라이플루오로메틸)벤젠설폰산 음이온이 더 바람직하다.

[0513] 비구핵성 음이온으로서는, 하기 식 (AN1)로 나타나는 음이온도 바람직하다.

[0514] [화학식 35]



(AN1)

[0515]

[0516] 식 (AN1) 중, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환기를 나타낸다.

[0517] 치환기는 특별히 제한되지 않지만, 전자 구인성기가 아닌 기가 바람직하다. 전자 구인성기가 아닌 기로서는, 예를 들면, 탄화 수소기, 수산기, 옥시 탄화 수소기, 옥시카보닐 탄화 수소기, 아미노기, 탄화 수소 치환 아미노기, 및, 탄화 수소 치환 아마이드기를 들 수 있다.

[0518] 전자 구인성기가 아닌 기로서는, 각각 독립적으로, -R', -OH, -OR', -OCOR', $-NH_2$, $-NR'_2$, -NHR', 또는, -NHCOR'이 바람직하다. R'은, 1가의 탄화 수소기이다.

[0519] 상기 R'로 나타나는 1가의 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 및 뷰틸기 등의 알킬기; 에텐일기, 프로펜일기, 및 뷰텐일기 등의 알켄일기; 에타인일기, 프로파인일기, 및 뷰타인일기 등의 알카인일기 등의 1가의 직쇄상 또는 분기쇄상의 탄화 수소기; 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기, 및 아다만틸기 등의 사이클로알킬기; 사이클로프로펜일기, 사이클로뷰텐일기, 사이클로펜텐일기, 및 노보넨일기 등의 사이클로알켄일기 등의 1가의 지환 탄화 수소기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트릴기, 및 메틸안트릴기 등의 아릴기; 벤질기, 펜에틸기, 페닐프로필기, 나프틸메틸기, 및 안트릴메틸기 등의 아랄킬기 등의 1가의 방향족 탄화 수소기를 들 수 있다.

[0520] 그중에서도, R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로, 탄화 수소기(사이클로알킬기가 바람직하다) 또는 수소 원자가 바람직하다.

[0521] L은, 2가의 연결기를 나타낸다.

[0522] L이 복수 존재하는 경우, L은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0523] 2가의 연결기로서는, 예를 들면, -O-CO-O-, -COO-, -CONH-, -CO-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(탄소수 1~6이 바람직하다), 사이클로알킬렌기(탄소수 3~15가 바람직하다), 알켄일렌기(탄소수 2~6이 바람직하다), 및, 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 그중에서도, 2가의 연결기로서는, -O-CO-O-, -COO-, -CONH-, -CO-, -O-, $-SO_2-$, -O-CO-O-알킬렌기-, -COO-알킬렌기-, 또는, -CONH-알킬렌기-가 바람직하고, -O-CO-O-, -O-CO-O-알킬렌기-, -COO-, -CONH-, $-SO_2-$, 또는, -COO-알킬렌기-가 보다 바람직하다.

[0524] L로서는, 예를 들면, 하기 식 (AN1-1)로 나타나는 기가 바람직하다.

[0525] $*^a-(CR^{2a}_2)_X-Q-(CR^{2b}_2)_Y-*^b$ (AN1-1)

[0526] 식 (AN1-1) 중, $*^a$는, 식 (AN1)에 있어서의 R^3과의 결합 위치를 나타낸다.

[0527] $*^b$는, 식 (AN1)에 있어서의 $-C(R^1)(R^2)-$와의 결합 위치를 나타낸다.

[0528] X 및 Y는, 각각 독립적으로, 0~10의 정수를 나타내고, 0~3의 정수가 바람직하다.

[0529] R^{2a} 및 R^{2b}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0530] R^{2a} 및 R^{2b}가 각각 복수 존재하는 경우, 복수 존재하는 R^{2a} 및 R^{2b}는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0531] 단, Y가 1 이상인 경우, 식 (AN1)에 있어서의 $-C(R^{1})(R^{2})-$와 직접 결합하는 $CR^{2b}{}_{2}$에 있어서의 R^{2b}는, 불소 원자 이외이다.

[0532] Q는, $*^{A}-O-CO-O-*^{B}$, $*^{A}-CO-*^{B}$, $*^{A}-CO-O-*^{B}$, $*^{A}-O-CO-*^{B}$, $*^{A}-O-*^{B}$, $*^{A}-S-*^{B}$, 또는, $*^{A}-SO_2-*^{B}$를 나타낸다.

[0533] 단, 식 (AN1-1) 중의 X+Y가 1 이상, 또한, 식 (AN1-1) 중의 R^{2a} 및 R^{2b} 모두가 전부 수소 원자인 경우, Q는, $*^{A}-O-CO-O-*^{B}$, $*^{A}-CO-*^{B}$, $*^{A}-O-CO-*^{B}$, $*^{A}-O-*^{B}$, $*^{A}-S-*^{B}$, 또는, $*^{A}-SO_2-*^{B}$를 나타낸다.

[0534] $*^{A}$는, 식 (AN1)에 있어서의 R^{3} 측의 결합 위치를 나타내고, $*^{B}$는, 식 (AN1)에 있어서의 $-SO_3^{-}$ 측의 결합 위치를 나타낸다.

[0535] 식 (AN1) 중, R^{3}은, 유기기를 나타낸다.

[0536] 상기 유기기는, 탄소 원자를 1 이상 갖고 있으면 특별히 제한은 없으며, 직쇄상의 기(예를 들면, 직쇄상의 알킬기)여도 되고, 분기쇄상의 기(예를 들면, t-뷰틸기 등의 분기쇄상의 알킬기)여도 되며, 환상의 기여도 된다. 상기 유기기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 상기 유기기는, 헤테로 원자(산소 원자, 황 원자, 및/또는, 질소 원자 등)를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다.

[0537] 그중에서도, R^{3}은, 환상 구조를 갖는 유기기인 것이 바람직하다. 상기 환상 구조는, 단환이어도 되고 다환이어도 되며, 치환기를 갖고 있어도 된다. 환상 구조를 포함하는 유기기에 있어서의 환은, 식 (AN1) 중의 L과 직접 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0538] 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 1개 이상과 치환되어 있어도 된다.

[0539] 상기 환상 구조를 갖는 유기기는, 예를 들면, 환상 구조의 탄화 수소기, 락톤환기, 및, 설톤환기가 바람직하다. 그중에서도, 상기 환상 구조를 갖는 유기기는, 환상 구조의 탄화 수소기가 바람직하다.

[0540] 상기 환상 구조의 탄화 수소기는, 단환 또는 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 이들 기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.

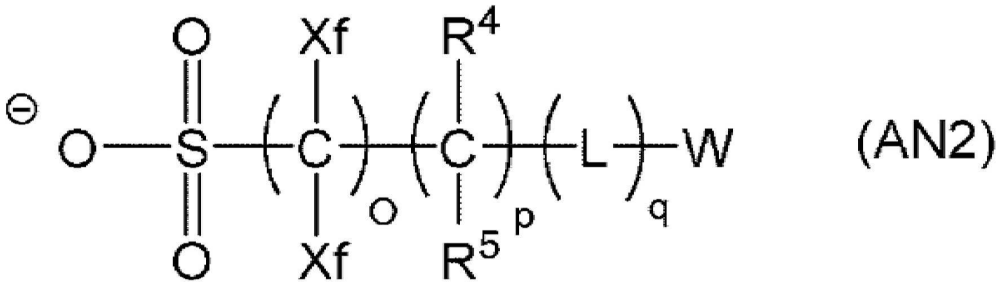
[0541] 상기 사이클로알킬기는, 단환(사이클로헥실기 등)이어도 되고 다환(아다만틸기 등)이어도 되며, 탄소수는 5~12가 바람직하다.

[0542] 상기 락톤기 및 설톤기로서는, 예를 들면, 상술한 식 (LC1-1)~(LC1-21)로 나타나는 구조, 및, 식 (SL1-1)~(SL1-3)으로 나타나는 구조 중 어느 하나에 있어서, 락톤 구조 또는 설톤 구조를 구성하는 환원 원자로부터, 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기가 바람직하다.

[0543] 비구핵성 음이온으로서는, 벤젠설폰산 음이온이어도 되고, 분기쇄상의 알킬기 또는 사이클로알킬기에 의하여 치환된 벤젠설폰산 음이온인 것이 바람직하다.

[0544] 비구핵성 음이온으로서는, 하기 식 (AN2)로 나타나는 음이온도 바람직하다.

[0545] [화학식 36]



(AN2)

[0546]

[0547] 식 (AN2) 중, o는, 1~3의 정수를 나타낸다. p는, 0~10의 정수를 나타낸다. q는, 0~10의 정수를 나타낸다.

[0548] Xf는, 수소 원자, 불소 원자, 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기, 또는 불소 원자를 갖지 않는 유기기를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기로서는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0549] Xf는, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF_3인 것이 보다 바람직하며, 쌍방의 Xf가 불소 원자인 것이 더 바람직하다.

[0550] R^4 및 R^5는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 또는, 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. R^4 및 R^5가 복수 존재하는 경우, R^4 및 R^5는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0551] R^4 및 R^5로 나타나는 알킬기는, 탄소수 1~4가 바람직하다. 상기 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다. R^4 및 R^5로서는, 수소 원자가 바람직하다.

[0552] L은, 2가의 연결기를 나타낸다. L의 정의는, 식 (AN1) 중의 L과 동일한 의미이다.

[0553] W는, 유기기를 나타내고, 환상 구조를 포함하는 유기기를 나타내는 것이 바람직하다. 그중에서도, 환상의 유기기인 것이 바람직하다.

[0554] 환상의 유기기로서는, 예를 들면, 지환기, 아릴기, 및, 복소환기를 들 수 있다.

[0555] 지환기는, 단환이어도 되고, 다환이어도 된다. 단환의 지환기로서는, 예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 및, 사이클로옥틸기 등의 단환의 사이클로알킬기를 들 수 있다. 다환의 지환기로서는, 예를 들면, 노보닐기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기를 들 수 있다. 그중에서도, 노보닐기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및, 아다만틸기 등의 탄소수 7 이상의 벌키한 구조를 갖는 지환기가 바람직하다.

[0556] 아릴기는, 단환 또는 다환이어도 된다. 상기 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 및, 안트릴기를 들 수 있다.

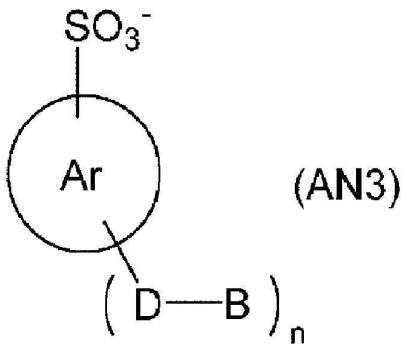
[0557] 복소환기는, 단환 또는 다환이어도 된다. 그중에서도, 다환의 복소환기인 경우, 보다 산의 확산을 억제할 수 있다. 복소환기는, 방향족성을 갖고 있어도 되고, 방향족성을 갖고 있지 않아도 된다. 방향족성을 갖고 있는 복소환으로서는, 예를 들면, 퓨란환, 싸이오펜환, 벤조퓨란환, 벤조싸이오펜환, 다이벤조퓨란환, 다이벤조싸이오펜환, 및, 피리딘환을 들 수 있다. 방향족성을 갖고 있지 않은 복소환으로서는, 예를 들면, 테트라하이드로피란환, 락톤환, 설톤환, 및, 데카하이드로아이소퀴놀린환을 들 수 있다. 복소환기에 있어서의 복소환으로서는, 퓨란환, 싸이오펜환, 피리딘환, 또는, 데카하이드로아이소퀴놀린환이 바람직하다.

[0558] 상기 환상의 유기기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 되고, 탄소수 1~12가 바람직하다), 사이클로알킬기(단환, 다환, 및, 스파이로환 중 어느 것이어도 되고, 탄소수 3~20이 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~14가 바람직하다), 수산기, 알콕시기, 에스터기, 아마이드기, 유레테인기, 유레이도기, 싸이오에터기, 설폰아마이드기, 및, 설폰산 에스터기를 들 수 있다. 또한, 환상의 유기기를 구성하는 탄소(환 형성에 기여하는 탄소)는 카보닐 탄소여도 된다.

[0559] 식 (AN2)로 나타나는 음이온으로서는, SO_3^--CF_2-CH_2-OCO-$(L)_{q'}$-W, SO_3^--CF_2-CHF-CH_2-OCO-$(L)_{q'}$-W, SO_3^--CF_2-COO-$(L)_{q'}$-W, SO_3^--CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-$(L)_q$-W, 또는, SO_3^--CF_2-CH(CF_3)-OCO-$(L)_{q'}$-W가 바람직하다. 여기에서, L, q 및 W는, 식 (AN2)와 동일하다. q'는, 0~10의 정수를 나타낸다.

[0560] 비구핵성 음이온으로서는, 하기 식 (AN3)으로 나타나는 방향족 설폰산 음이온도 바람직하다.

[0561] [화학식 37]



[0562]

[0563] 식 (AN3) 중, Ar은, 아릴기(페닐기 등)를 나타내고, 설폰산 음이온, 및, -(D-B)기 이외의 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 더 가져도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 불소 원자 및 수산기를 들 수 있다.

[0564] n은, 0 이상의 정수를 나타낸다. n으로서는, 1~4가 바람직하고, 2~3이 보다 바람직하며, 3이 더 바람직하다.

[0565] D는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는, 에터기, 싸이오에터기, 카보닐기, 설폭사이드기, 설폰기, 설폰산 에스터기, 에스터기, 및, 이들 2종 이상의 조합으로 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0566] B는, 탄화 수소기를 나타낸다.

[0567] B로서는, 지방족 탄화 수소기가 바람직하고, 아이소프로필기, 사이클로헥실기, 또는 치환기를 더 가져도 되는 아릴기(트라이사이클로헥실페닐기 등)가 보다 바람직하다.

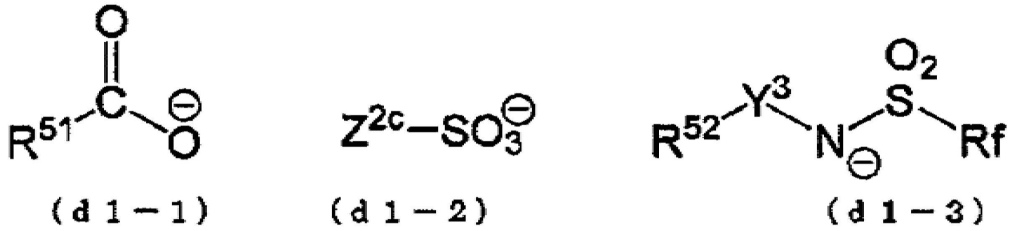
[0568] 비구핵성 음이온으로서는, 다이설폰아마이드 음이온도 바람직하다.

[0569] 다이설폰아마이드 음이온은, 예를 들면, $N^-(SO_2-R^q)_2$로 나타나는 음이온이다.

[0570] 여기에서, R^q는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타내며, 플루오로알킬기가 바람직하고, 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다. 2개의 R^q가 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 2개의 R^q가 서로 결합하여 형성되는 기는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기가 바람직하고, 플루오로알킬렌기가 보다 바람직하며, 퍼플루오로알킬렌기가 더 바람직하다. 상기 알킬렌기의 탄소수는 2~4가 바람직하다.

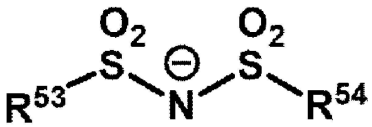
[0571] 또, 비구핵성 음이온으로서는, 하기 식 (d1-1)~(d1-4)로 나타나는 음이온도 들 수 있다.

[0572] [화학식 38]



[0573]

[0574] [화학식 39]



(d1-4)

[0575]

[0576] 식 (d1-1) 중, R^{51}은 치환기(예를 들면, 수산기)를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기(예를 들면, 페닐기 등의 아릴기)를 나타낸다.

[0577] 식 (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.

[0578] 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.

[0579] 식 (d1-2) 중의 "Z^{2c}-SO_3^-"은, 상술한 식 (AN1)~(AN3)으로 나타나는 음이온과는 상이한 것이 바람직하다. 예를 들면, Z^{2c}는, 아릴기 이외가 바람직하다. 예를 들면, Z^{2c}에 있어서의, $-SO_3^-$에 대하여 α위 및 β위의 원자는, 치환기로서 불소 원자를 갖는 탄소 원자 이외의 원자가 바람직하다. 예를 들면, Z^{2c}는, $-SO_3^-$에 대하여 α위의 원자 및/또는 β위의 원자는 환상기 중의 환원 원자인 것이 바람직하다.

[0580] 식 (d1-3) 중, R^{52}는 유기기(바람직하게는 불소 원자를 갖는 탄화 수소기)를 나타내고, Y^3은 직쇄상, 분기쇄상, 혹은, 환상의 알킬렌기, 아릴렌기, 또는, 카보닐기를 나타내며, Rf는 탄화 수소기를 나타낸다.

[0581] 식 (d1-4) 중, R^{53} 및 R^{54}는, 각각 독립적으로, 유기기(바람직하게는 불소 원자를 갖는 탄화 수소기)를 나타낸다. R^{53} 및 R^{54}는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0582] 유기 음이온은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0583] 광산발생제는, 화합물 (I)~(II)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개인 것도 바람직하다.

[0584] (화합물 (I))

[0585] 화합물 (I)은, 1개 이상의 하기 구조 부위 X 및 1개 이상의 하기 구조 부위 Y를 갖는 화합물이며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 하기 구조 부위 X에서 유래하는 하기 제1 산성 부위와 하기 구조 부위 Y에서 유래하는 하기 제2 산성 부위를 포함하는 산을 발생하는 화합물이다.

[0586] 구조 부위 X: 음이온 부위 A_1^-과 양이온 부위 M_1^+로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, HA_1로 나타나는 제1 산성 부위를 형성하는 구조 부위

[0587] 구조 부위 Y: 음이온 부위 A_2^-와 양이온 부위 M_2^+로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, HA_2로 나타나는 제2 산성 부위를 형성하는 구조 부위

[0588] 상기 화합물 (I)은, 하기 조건 I을 충족시킨다.

[0589] 조건 I: 상기 화합물 (I)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+ 및 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 M_2^+를 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PI가, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+을 H^+로

치환하여 이루어지는 HA_1로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1과, 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 M_2^+를 H^+로 치환하여 이루어지는 HA_2로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2를 갖고, 또한, 상기 산해리 상수 a1보다 상기 산해리 상수 a2 쪽이 크다.

[0590] 이하에 있어서, 조건 I을 보다 구체적으로 설명한다.

[0591] 화합물 (I)이, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 1개와, 상기 구조 부위 Y에서 유래하는 상기 제2 산성 부위를 1개 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PI는 "HA_1과 HA_2를 갖는 화합물"에 해당한다.

[0592] 화합물 PI의 산해리 상수 a1 및 산해리 상수 a2는, 보다 구체적으로 설명하면, 화합물 PI의 산해리 상수를 구한 경우에 있어서, 화합물 PI가 "A_1^-과 HA_2를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a1이며, 상기 "A_1^-과 HA_2를 갖는 화합물"이 "A_1^-과 A_2^-를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a2이다.

[0593] 화합물 (I)이, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개와, 상기 구조 부위 Y에서 유래하는 상기 제2 산성 부위를 1개 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PI는 "2개의 HA_1과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"에 해당한다.

[0594] 화합물 PI의 산해리 상수를 구한 경우, 화합물 PI가 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수, 및 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^-과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다. "2개의 A_1^-과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^-과 A_2^-를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가 산해리 상수 a2에 해당한다. 즉, 화합물 PI의 경우, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+을 H^+로 치환하여 이루어지는 HA_1로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수를 복수 갖는 경우, 복수의 산해리 상수 a1 중 가장 큰 값보다, 산해리 상수 a2의 값 쪽이 크다. 또한, 화합물 PI가 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수를 aa로 하고, "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^-과 1개의 HA_2를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수를 ab로 했을 때, aa 및 ab의 관계는, aa<ab를 충족시킨다.

[0595] 산해리 상수 a1 및 산해리 상수 a2는, 상술한 산해리 상수의 측정 방법에 의하여 구해진다.

[0596] 상기 화합물 PI란, 화합물 (I)에 활성광선 또는 방사선을 조사한 경우에, 발생하는 산에 해당한다.

[0597] 화합물 (I)이 2개 이상의 구조 부위 X를 갖는 경우, 구조 부위 X는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 2개 이상의 상기 A_1^-, 및 2개 이상의 상기 M_1^+은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0598] 화합물 (I) 중, 상기 A_1^- 및 상기 A_2^-, 및, 상기 M_1^+ 및 상기 M_2^+는, 각각 동일해도 되고 상이해도 되지만, 상기 A_1^- 및 상기 A_2^-는, 각각 상이한 것이 바람직하다.

[0599] 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a1(산해리 상수 a1이 복수 존재하는 경우는 그 최댓값)과 산해리 상수 a2의 차(절댓값)는, 0.1 이상이 바람직하고, 0.5 이상이 보다 바람직하며, 1.0 이상이 더 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a1(산해리 상수 a1이 복수 존재하는 경우는 그 최댓값)과 산해리 상수 a2의 차(절댓값)의 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 16 이하이다.

[0600] 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a2는, 20 이하가 바람직하고, 15 이하가 보다 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a2의 하한값으로서는, -4.0 이상이 바람직하다.

[0601] 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a1은, 2.0 이하가 바람직하고, 0 이하가 보다 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a1의 하한값으로서는, -20.0 이상이 바람직하다.

[0602] 음이온 부위 A_1^- 및 음이온 부위 A_2^-는, 부전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이며, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조 부위를 들 수 있다.

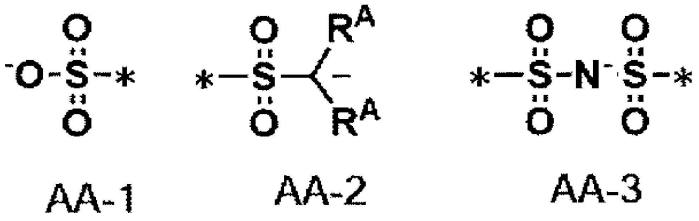
[0603] 음이온 부위 A_1^-로서는, 산해리 상수가 작은 산성 부위를 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 그중에서도, 식 (AA-1)~(AA-3) 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하며, 식 (AA-1) 및 (AA-3) 중 어느 하나인 것이 더 바람직하다.

[0604] 또, 음이온 부위 A_2^-로서는, 음이온 부위 A_1^-보다 산해리 상수가 큰 산성 부위를 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 식 (BB-1)~(BB-6) 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하며, 식 (BB-1) 및 (BB-4) 중 어느 하나인 것이 더 바람직하다.

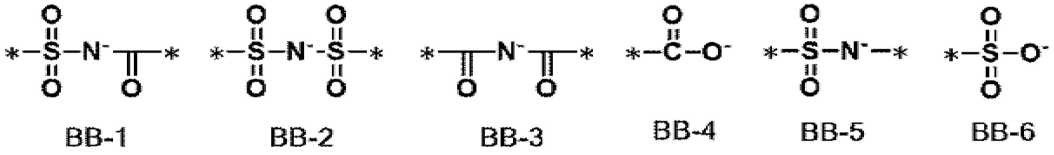
[0605] 또한, 이하의 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6) 중, *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0606] 식 (AA-2) 중, R^A는, 1가의 유기기를 나타낸다. R^A로 나타나는 1가의 유기기는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 사이아노기, 트라이플루오로메틸기, 및 메테인설폰일기를 들 수 있다.

[0607] [화학식 40]

[0608] 

[0609] [화학식 41]

[0610] 

[0611] 양이온 부위 M_1^+ 및 양이온 부위 M_2^+는, 정전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이며, 예를 들면, 전하가 1가인 유기 양이온을 들 수 있다. 또한, 유기 양이온으로서는, 예를 들면, 상술한 M^+으로 나타나는 유기 양이온을 들 수 있다.

[0612] 화합물 (I)의 구체적인 구조로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 후술하는 식 (Ia-1)~식 (Ia-5)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0613] -식 (Ia-1)로 나타나는 화합물-

[0614] 이하에 있어서, 먼저, 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물에 대하여 설명한다.

[0615] $M_{11}^+ A_{11}^- - L_1 - A_{12}^- M_{12}^+$ (Ia-1)

[0616] 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, $HA_{11}-L_1-A_{12}H$로 나타나는 산을 발생한다.

[0617] 식 (Ia-1) 중, M_{11}^+ 및 M_{12}^+는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.

[0618] A_{11}^- 및 A_{12}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다.

[0619] L_1은, 2가의 연결기를 나타낸다.

[0620] M_{11}^+ 및 M_{12}^+는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0621] A_{11}^- 및 A_{12}^-는, 각각 동일해도 되고 상이해도 되지만, 서로 상이한 것이 바람직하다.

[0622] 단, 상기 식 (Ia-1)에 있어서, M_{11}^+ 및 M_{12}^+로 나타나는 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. 화합물 PIa와, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.

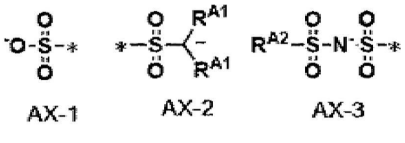
[0623] 또, M_{11}^+, M_{12}^+, A_{11}^-, A_{12}^-, 및 L_1 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

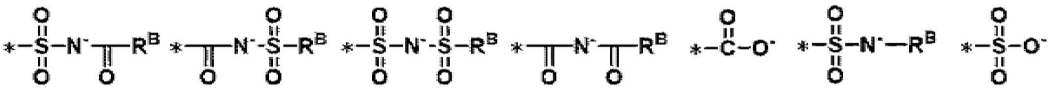
[0624] 식 (Ia-1) 중, M_{11}^+및 M_{12}^+로 나타나는 유기 양이온에 대해서는, 상술한 M^+과 동일하다.

[0625] A_{11}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_1^-을 포함하는 1가의 기를 의도한다. 또, A_{12}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_2^-를 포함하는 1가의 기를 의도한다.

[0626] A_{11}^- 및 A_{12}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 상술한 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6) 중 어느 하나의 음이온 부위를 포함하는 1가의 음이온성 관능기인 것이 바람직하고, 식 (AX-1)~(AX-3), 및 식 (BX-1)~(BX-7)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기인 것이 보다 바람직하다. A_{11}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 그중에서도, 식 (AX-1)~(AX-3) 중 어느 하나로 나타나는 1가의 음이온성 관능기인 것이 바람직하다. A_{12}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 그중에서도, 식 (BX-1)~(BX-7) 중 어느 하나로 나타나는 1가의 음이온성 관능기가 바람직하고, 식 (BX-1)~(BX-6) 중 어느 하나로 나타나는 1가의 음이온성 관능기가 보다 바람직하다.

[0627] [화학식 42]



[0628]


[0629] 식 (AX-1)~(AX-3) 중, R^{A1} 및 R^{A2}는, 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0630] R^{A1}로 나타나는 1가의 유기기는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 사이아노기, 트라이플루오로메틸기, 및 메테인설폰일기를 들 수 있다.

[0631] R^{A2}로 나타나는 1가의 유기기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 아릴기가 바람직하다.

[0632] 상기 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.

[0633] 상기 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다. 상기 알킬기가 치환기로서 불소 원자를 갖는 경우, 퍼플루오로알킬기여도 된다.

[0634] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0635] 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자,

아이오딘 원자, 또는, 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다.

[0636] 식 (BX-1)~(BX-4) 및 식 (BX-6) 중, R^B는, 1가의 유기기를 나타낸다. *는, 결합 위치를 나타낸다.

[0637] R^B로 나타나는 1가의 유기기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 아릴기가 바람직하다.

[0638] 상기 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.

[0639] 상기 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서 특별히 제한되지 않지만, 치환기로서는, 불소 원자 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다. 상기 알킬기가 치환기로서 불소 원자를 갖는 경우, 퍼플루오로알킬기여도 된다.

[0640] 또한, 알킬기에 있어서 결합 위치가 되는 탄소 원자가 치환기를 갖는 경우, 불소 원자 또는 사이아노기 이외의 치환기인 것도 바람직하다. 여기에서, 알킬기에 있어서 결합 위치가 되는 탄소 원자란, 예를 들면, 식 (BX-1) 및 (BX-4)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 -CO-와 직접 결합하는 탄소 원자가 해당하고, 식 (BX-2) 및 (BX-3)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 $-SO_2-$와 직접 결합하는 탄소 원자가 해당하며, 식 (BX-6)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 N^-과 직접 결합하는 탄소 원자가 해당한다.

[0641] 상기 알킬기는, 탄소 원자가 카보닐 탄소로 치환되어 있어도 된다.

[0642] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

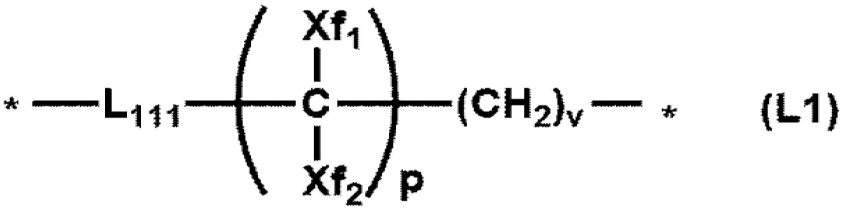
[0643] 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 사이아노기, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10이 바람직하고, 탄소수 2~6이 보다 바람직하다.)가 바람직하고, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기, 알킬기, 알콕시기, 또는 알콕시카보닐기가 보다 바람직하다.

[0644] 식 (Ia-1) 중, L_1로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, -CO-, -NR-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 1개의 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 1개의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 탄화 수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

[0645] 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 2가의 방향족 복소환기, 및 2가의 방향족 탄화 수소환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0646] 그중에서도, L_1로 나타나는 2가의 연결기로서는, 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기인 것이 바람직하다.

[0647] [화학식 43]



(L1)

[0648]

[0649] 식 (L1) 중, L_{111}은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0650] L_{111}로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -NH-, -O-, -SO-, $-SO_2-$, 치환기

를 갖고 있어도 되는 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다), 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~10), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0651] p는, 0~3의 정수를 나타내고, 1~3의 정수를 나타내는 것이 바람직하다.

[0652] v는, 0 또는 1의 정수를 나타낸다.

[0653] Xf_1은, 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기로서는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0654] Xf_2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기로서 불소 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 불소 원자를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. Xf_2로서는, 그중에서도, 불소 원자, 또는 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다.

[0655] 그중에서도, Xf_1 및 Xf_2로서는, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF_3인 것이 보다 바람직하다. 특히, Xf_1 및 Xf_2가, 모두 불소 원자인 것이 더 바람직하다.

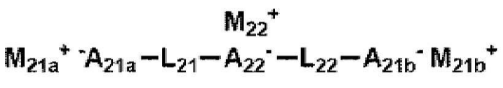
[0656] *는 결합 위치를 나타낸다.

[0657] 식 (Ia-1) 중의 L_1이 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기를 나타내는 경우, 식 (L1) 중의 L_{111} 측의 결합손(*)이, 식 (Ia-1) 중의 A_{12}^-와 결합하는 것이 바람직하다.

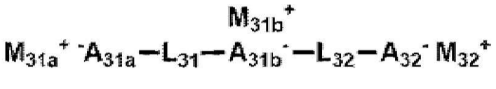
[0658] -식 (Ia-2)~(Ia-4)로 나타나는 화합물-

[0659] 다음으로, 식 (Ia-2)~(Ia-4)로 나타나는 화합물에 대하여 설명한다.

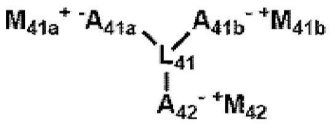
[0660] [화학식 44]



(Ia-2)



(Ia-3)



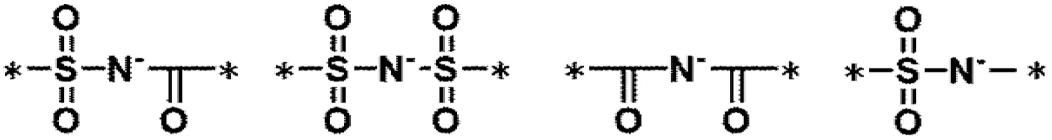
(Ia-4)

[0661]

[0662] 식 (Ia-2) 중, A_{21a}^- 및 A_{21b}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{21a}^- 및 A_{21b}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_1^-을 포함하는 1가의 기를 의도한다. A_{21a}^- 및 A_{21b}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 상술한 식 (AX-1)~(AX-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0663] A_{22}^-는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{22}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_2^-를 포함하는 2가의 연결기를 의도한다. A_{22}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (BX-8)~(BX-11)로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0664] [화학식 45]



[0665] BX-8 BX-9 BX-10 BX-11

[0666] M_{21a}^{+}, M_{21b}^{+}, 및 M_{22}^{+}는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. M_{21a}^{+}, M_{21b}^{+}, 및 M_{22}^{+}로 나타나는 유기 양이온으로서는, 상술한 M_{11}^{+}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0667] L_{21} 및 L_{22}는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

[0668] 상기 식 (Ia-2)에 있어서, M_{21a}^{+}, M_{21b}^{+} 및 M_{22}^{+}로 나타나는 유기 양이온을 H^{+}로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-2에 있어서, $A_{22}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2는, $A_{21a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-1 및 $A_{21b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-2보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1-1과 산해리 상수 a1-2는, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0669] 또한, A_{21a}^{-} 및 A_{21b}^{-}는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. M_{21a}^{+}, M_{21b}^{+}, 및 M_{22}^{+}는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

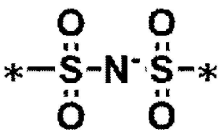
[0670] M_{21a}^{+}, M_{21b}^{+}, M_{22}^{+}, A_{21a}^{-}, A_{21b}^{-}, L_{21}, 및 L_{22} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0671] 식 (Ia-3) 중, A_{31a}^{-} 및 A_{32}^{-}는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 또한, A_{31a}^{-}로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (Ia-2) 중의 A_{21a}^{-} 및 A_{21b}^{-}와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0672] A_{32}^{-}로 나타나는 1가의 음이온성 관능기는, 상술한 음이온 부위 A_{2}^{-}를 포함하는 1가의 기를 의도한다. A_{32}^{-}로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 상술한 식 (BX-1)~(BX-7)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0673] A_{31b}^{-}는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{31b}^{-}로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_{1}^{-}을 포함하는 2가의 연결기를 의도한다. A_{31b}^{-}로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (AX-4)로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0674] [화학식 46]



[0675] AX-4

[0676] M_{31a}^{+}, M_{31b}^{+}, 및 M_{32}^{+}는, 각각 독립적으로, 1가의 유기 양이온을 나타낸다. M_{31a}^{+}, M_{31b}^{+}, 및 M_{32}^{+}로 나타나는 유기 양이온으로서는, 상술한 M_{11}^{+}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0677] L_{31} 및 L_{32}는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

[0678] 상기 식 (Ia-3)에 있어서, M_{31a}^{+}, M_{31b}^{+}, 및 M_{32}^{+}로 나타나는 유기 양이온을 H^{+}로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-

3에 있어서, $A_{32}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2는, $A_{31a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-3 및 $A_{31b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-4보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1-3과 산해리 상수 a1-4는, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0679] 또한, A_{31a}^- 및 A_{32}^-는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, M_{31a}^+, M_{31b}^+, 및 M_{32}^+는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0680] M_{31a}^+, M_{31b}^+, M_{32}^+, A_{31a}^-, A_{32}^-, L_{31}, 및 L_{32} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0681] 식 (Ia-4) 중, A_{41a}^-, A_{41b}^-, 및 A_{42}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 또한, A_{41a}^- 및 A_{41b}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (Ia-2) 중의 A_{21a}^- 및 A_{21b}^-와 동일한 의미이다. A_{42}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (Ia-3) 중의 A_{32}^-와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0682] M_{41a}^+, M_{41b}^+, 및 M_{42}^+는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. M_{41a}^+, M_{41b}^+, 및 M_{42}^+로 나타나는 유기 양이온으로서는, 상술한 M_{11}^+과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0683] L_{41}은, 3가의 유기기를 나타낸다.

[0684] 상기 식 (Ia-4)에 있어서, M_{41a}^+, M_{41b}^+, 및 M_{42}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-4에 있어서, $A_{42}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2는, $A_{41a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-5 및 $A_{41b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-6보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1-5와 산해리 상수 a1-6은, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0685] 또한, A_{41a}^-, A_{41b}^-, 및 A_{42}^-는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, M_{41a}^+, M_{41b}^+, 및 M_{42}^+는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

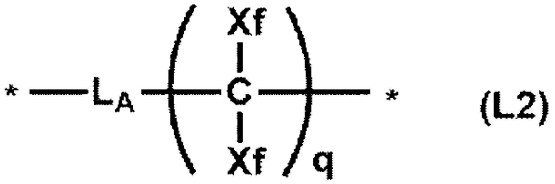
[0686] M_{41a}^+, M_{41b}^+, M_{42}^+, A_{41a}^-, A_{41b}^-, A_{42}^-, 및 L_{41} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0687] 식 (Ia-2) 중의 L_{21} 및 L_{22}, 및, 식 (Ia-3) 중의 L_{31} 및 L_{32}로 나타나는 2가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -NR-, -O-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 1개의 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 1개의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 탄화 수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 유기기를 들 수 있다. 상기 -NR-에 있어서의 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

[0688] 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 2가의 방향족 복소환기, 및 2가의 방향족 탄화 수소환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0689] 식 (Ia-2) 중의 L_{21} 및 L_{22}, 및, 식 (Ia-3) 중의 L_{31} 및 L_{32}로 나타나는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 하기 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기인 것도 바람직하다.

[0690] [화학식 47]



(L2)

[0691]

[0692] 식 (L2) 중, q는, 1~3의 정수를 나타낸다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0693] Xf는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. 적어도 1개의 불소 원자로 치환된 알킬기로서는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0694] Xf는, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF_3인 것이 보다 바람직하다. 특히, 쌍방의 Xf가 불소 원자인 것이 더 바람직하다.

[0695] L_A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0696] L_A로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -O-, -SO-, $-SO_2-$, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 2가의 방향족 탄화 수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0697] 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 및 2가의 방향족 탄화 수소환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0698] 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, $*-CF_2-*$, $*-CF_2-CF_2-*$, $*-CF_2-CF_2-CF_2-*$, *-Ph-O-SO_2-CF_2-*, *-Ph-O-$SO_2-CF_2-CF_2-*$, *-Ph-O-$SO_2-CF_2-CF_2-CF_2-*$, 및, *-Ph-OCO-CF_2-*를 들 수 있다. 또한, Ph란, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기이며, 1,4-페닐렌기인 것이 바람직하다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않지만, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10이 바람직하고, 탄소수 2~6이 보다 바람직하다.)가 바람직하다.

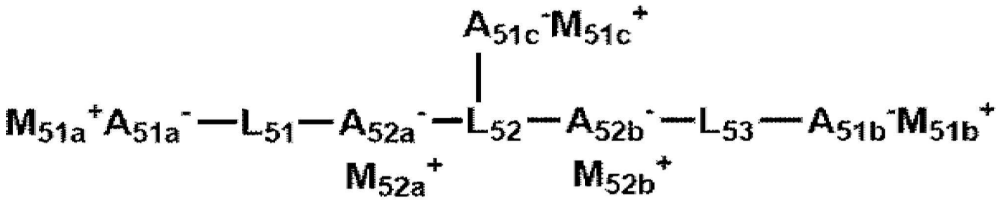
[0699] 식 (Ia-2) 중의 L_{21} 및 L_{22}가 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (L2) 중의 L_A 측의 결합손(*)이, 식 (Ia-2) 중의 A_{21a}^- 및 A_{21b}^-와 결합하는 것이 바람직하다.

[0700] 식 (Ia-3) 중의 L_{31} 및 L_{32}가 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (L2) 중의 L_A 측의 결합손(*)이, 식 (Ia-3) 중의 A_{31a}^- 및 A_{32}^-와 결합하는 것이 바람직하다.

[0701] -식 (Ia-5)로 나타나는 화합물-

[0702] 다음으로, 식 (Ia-5)에 대하여 설명한다.

[0703] [화학식 48]



(Ia-5)

[0704]

[0705] 식 (Ia-5) 중, A_{51a}^-, A_{51b}^-, 및 A_{51c}^-는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{51a}^-, A_{51b}^-, 및 A_{51c}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_1^-을 포함하는 1가의 기를 의도한다. A_{51a}^-, A_{51b}^-, 및 A_{51c}^-로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 상술한 식 (AX-1)~(AX-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0706] A_{52a}^- 및 A_{52b}^-는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A_{52a}^- 및 A_{52b}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A_2^-를 포함하는 2가의 연결기를 의도한다. A_{22}^-로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 상술한 식 (BX-8)~(BX-11)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 음이온성 관능기를 들 수 있다.

[0707] M_{51a}^+, M_{51b}^+, M_{51c}^+, M_{52a}^+, 및 M_{52b}^+는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. M_{51a}^+, M_{51b}^+, M_{51c}^+, M_{52a}^+, 및 M_{52b}^+로 나타나는 유기 양이온으로서는, 상술한 M_{11}^+과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0708] L_{51} 및 L_{53}은, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다. L_{51} 및 L_{53}으로 나타나는 2가의 유기기로서는, 상술한 식 (Ia-2) 중의 L_{21} 및 L_{22}와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0709] L_{52}는, 3가의 유기기를 나타낸다. L_{52}로 나타나는 3가의 유기기로서는, 상술한 식 (Ia-4) 중의 L_{41}과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0710] 상기 식 (Ia-5)에 있어서, M_{51a}^+, M_{51b}^+, M_{51c}^+, M_{52a}^+, 및 M_{52b}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-5에 있어서, $A_{52a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2-1 및 $A_{52b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2-2는, $A_{51a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-1, $A_{51b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-2, 및 $A_{51c}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-3보다 크다. 또한, 산해리 상수 a1-1~a1-3은, 상술한 산해리 상수 a1에 해당하고, 산해리 상수 a2-1 및 a2-2는, 상술한 산해리 상수 a2에 해당한다.

[0711] 또한, A_{51a}^-, A_{51b}^-, 및 A_{51c}^-는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, A_{52a}^- 및 A_{52b}^-는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0712] M_{51a}^+, M_{51b}^+, M_{51c}^+, M_{52a}^+, 및 M_{52b}^+는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0713] M_{51b}^+, M_{51c}^+, M_{52a}^+, M_{52b}^+, A_{51a}^-, A_{51b}^-, A_{51c}^-, L_{51}, L_{52}, 및 L_{53} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0714] (화합물 (II))

[0715] 화합물 (II)는, 2개 이상의 상기 구조 부위 X 및 1개 이상의 하기 구조 부위 Z를 갖는 화합물이며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개 이상과 상기 구조 부위 Z를 포함하는 산을 발생하는 화합물이다.

[0716] 구조 부위 Z: 산을 중화 가능한 비이온성의 부위

[0717] 화합물 (II) 중, 구조 부위 X의 정의, 및, A_1^- 및 M_1^+의 정의는, 상술한 화합물 (I) 중의 구조 부위 X의 정의, 및, A_1^- 및 M_1^+의 정의와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0718] 상기 화합물 (II)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PII에 있어서, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+을 H^+로 치환하여 이루어지는 HA_1로 나타나는 산성

부위에서 유래하는 산해리 상수 a1의 적합 범위에 대해서는, 상기 화합물 PI에 있어서의 산해리 상수 a1과 동일하다.

[0719] 또한, 화합물 (II)가, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개와 상기 구조 부위 Z를 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PII는 "2개의 HA_1을 갖는 화합물"에 해당한다. 이 화합물 PII의 산해리 상수를 구한 경우, 화합물 PII가 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수, 및 "1개의 A_1^-과 1개의 HA_1을 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^-을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가, 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0720] 산해리 상수 a1은, 상술한 산해리 상수의 측정 방법에 의하여 구해진다.

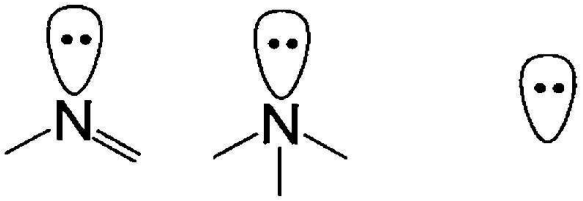
[0721] 상기 화합물 PII란, 화합물 (II)에 활성광선 또는 방사선을 조사한 경우에, 발생하는 산에 해당한다.

[0722] 또한, 상기 2개 이상의 구조 부위 X는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 2개 이상의 상기 A_1^-, 및 2개 이상의 상기 M_1^+은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0723] 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.

[0724] 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기, 또는, 전자를 갖는 관능기로서는, 환상 폴리에터 등의 매크로사이클릭 구조를 갖는 관능기, 또는, π공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자를 갖는 관능기를 들 수 있다. π공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자란, 예를 들면, 하기 식에 나타내는 부분 구조를 갖는 질소 원자이다.

[0725] [화학식 49]

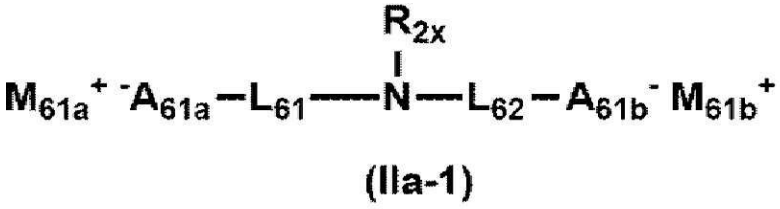


[0726] 비공유 전자쌍

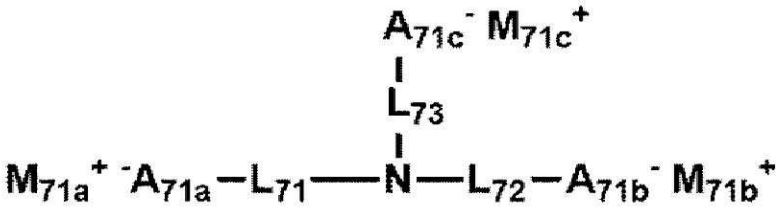
[0727] 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 또는 전자를 갖는 관능기의 부분 구조로서는, 예를 들면, 크라운 에터 구조, 아자 크라운 에터 구조, 1~3급 아민 구조, 피리딘 구조, 이미다졸 구조, 및 피라진 구조를 들 수 있으며, 그중에서도, 1~3급 아민 구조가 바람직하다.

[0728] 화합물 (II)로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 하기 식 (IIa-1) 및 하기 식 (IIa-2)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0729] [화학식 50]



(IIa-1)



(IIa-2)

[0730]

[0731] 상기 식 (IIa-1) 중, A_{61a}^- 및 A_{61b}^-는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 A_{11}^-과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 또, M_{61a}^+ 및 M_{61b}^+는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 M_{11}^+과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0732] 상기 식 (IIa-1) 중, L_{61} 및 L_{62}는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 L_1과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0733] 식 (IIa-1) 중, R_{2X}는, 1가의 유기기를 나타낸다. R_{2X}로 나타나는 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않고, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~15), 또는 알켄일기(바람직하게는 탄소수 2~6)를 들 수 있다. R_{2X}로 나타나는 1가의 유기기에 있어서의 알킬기, 사이클로알킬기, 및 알켄일기에 포함되는 $-CH_2-$는, -CO-, -NH-, -O-, -S-, -SO-, 및 $-SO_2-$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합으로 치환되어 있어도 된다.

[0734] 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 및 상기 알켄일렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0735] 상기 식 (IIa-1)에 있어서, M_{61a}^+ 및 M_{61b}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-1에 있어서, $A_{61a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-7 및 $A_{61b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-8은, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0736] 또한, 상기 화합물 (IIa-1)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_{61a}^+ 및 M_{61b}^+를 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-1은, $HA_{61a}-L_{61}-N(R_{2X})-L_{62}-A_{61b}H$가 해당한다. 또, 화합물 PIIa-1과, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (IIa-1)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.

[0737] M_{61a}^+, M_{61b}^+, A_{61a}^-, A_{61b}^-, L_{61}, L_{62}, 및 R_{2X} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0738] 상기 식 (IIa-2) 중, A_{71a}^-, A_{71b}^- 및 A_{71c}^-는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 A_{11}^-과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. M_{71a}^+, M_{71b}^+, 및, M_{71c}^+는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 M_{11}^+과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0739] 상기 식 (IIa-2) 중, L_{71}, L_{72} 및 L_{73}은, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의 L_1과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0740] 상기 식 (IIa-2)에 있어서, M_{71a}^+, M_{71b}^+, 및, M_{71c}^+로 나타나는 유기 양이온을 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물

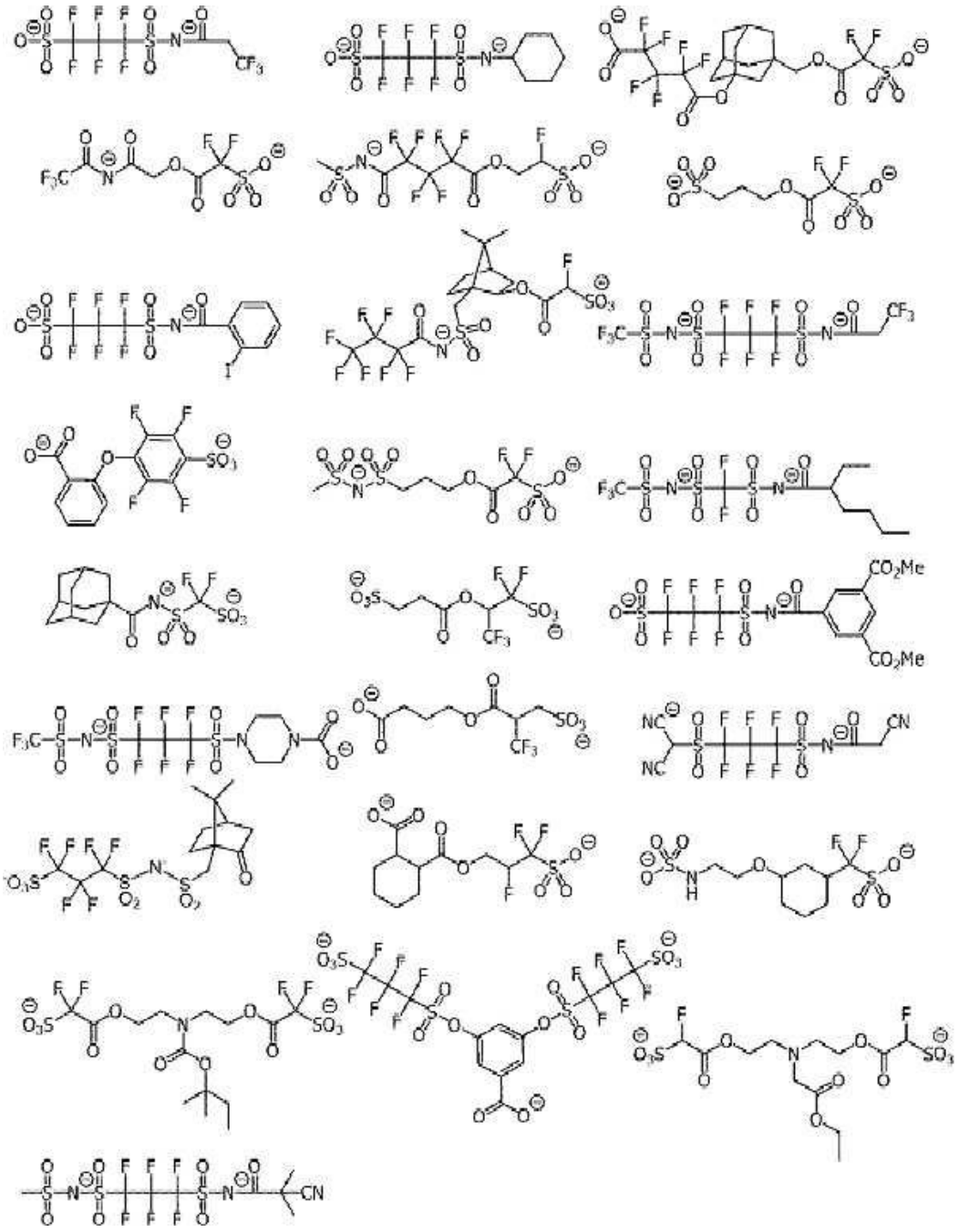
PIIa-2에 있어서, $A_{71a}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-9, $A_{71b}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-10, 및 $A_{71c}H$로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-11은, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0741] 또한, 상기 화합물 (IIa-1)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_{71a}^+, M_{71b}^+, 및, M_{71c}^+를 H^+로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-2는, HA_{71a}-L_{71}-$N(L_{73}$-$A_{71c}H)$-L_{72}-$A_{71b}H$가 해당한다. 또, 화합물 PIIa-2와, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (IIa-2)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.

[0742] M_{71a}^+, M_{71b}^+, M_{71c}^+, A_{71a}^-, A_{71b}^-, A_{71c}^-, L_{71}, L_{72}, 및 L_{73} 중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

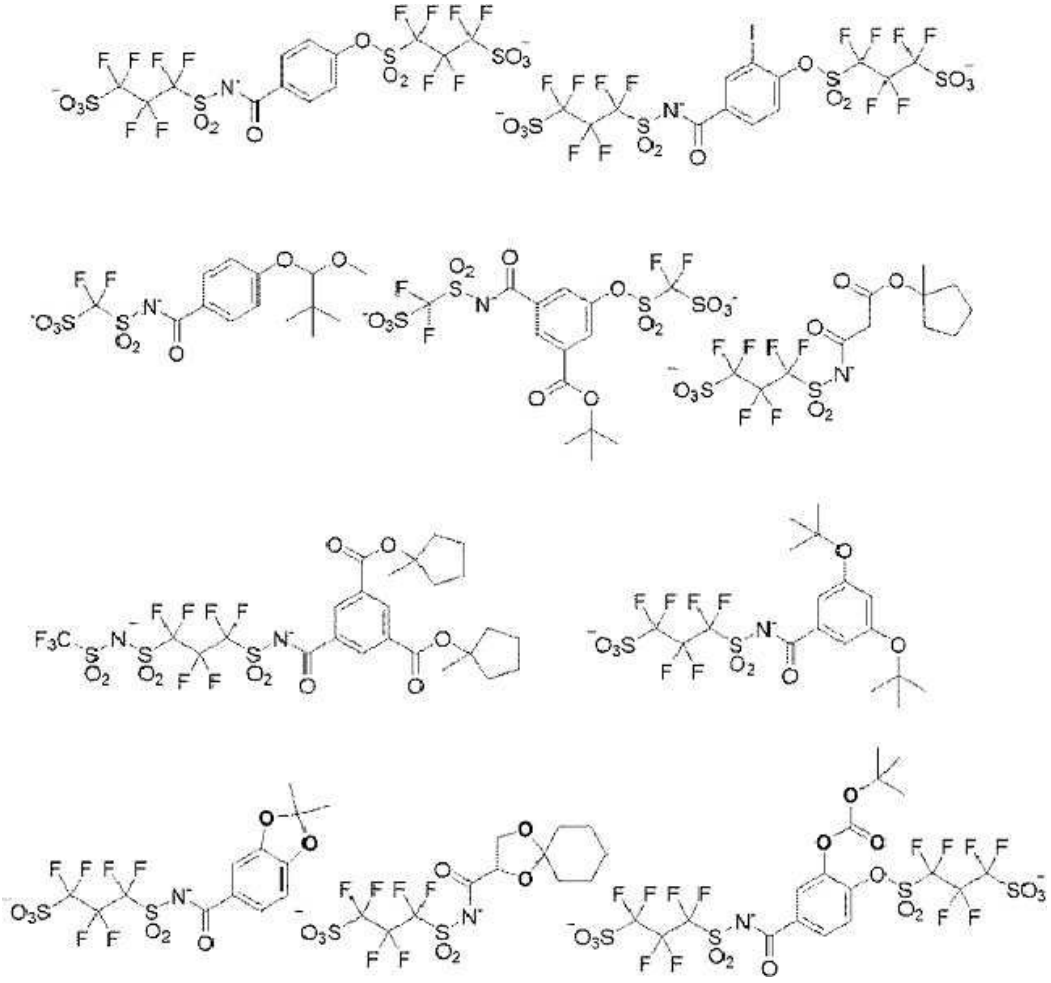
[0743] 화합물 (I) 및 화합물 (II)가 가질 수 있는, 양이온 이외의 부위를 예시한다.

[0744] [화학식 51]



[0745]

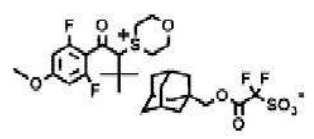
[0746] [화학식 52]



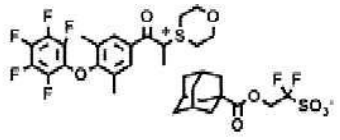
[0747]

[0748] 이하에 광산발생제의 구체예를 나타내지만, 이에 한정되지 않는다.

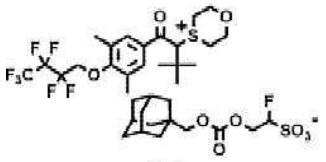
[0749] [화학식 53]



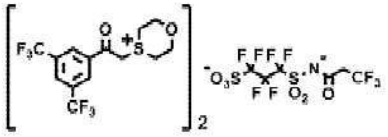
X-1



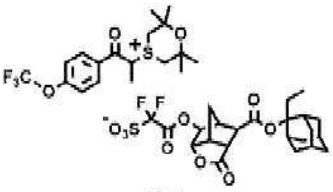
X-2



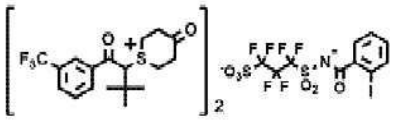
X-3



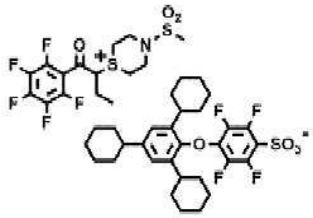
X-4



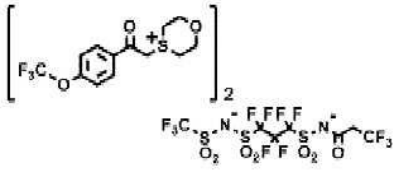
X-5



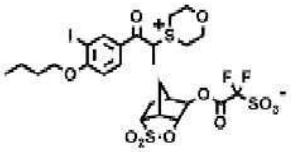
X-6



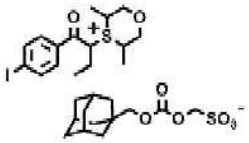
X-7



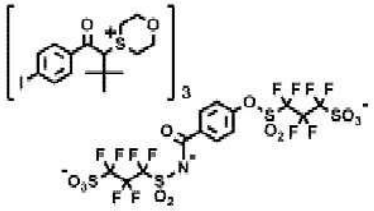
X-8



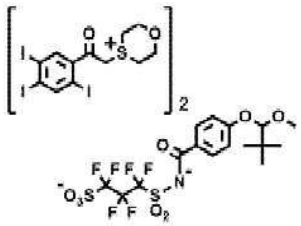
X-9



X-10



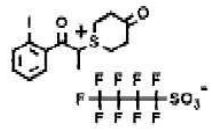
X-11



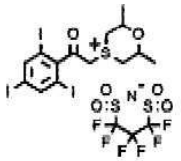
X-12

[0750]

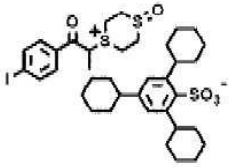
[0751] [화학식 54]



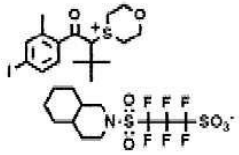
X-13



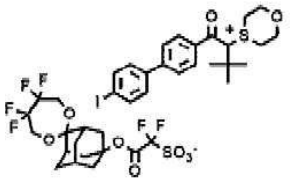
X-14



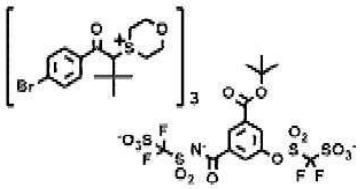
X-15



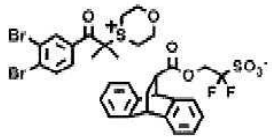
X-16



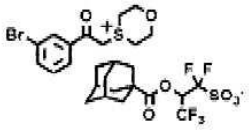
X-17



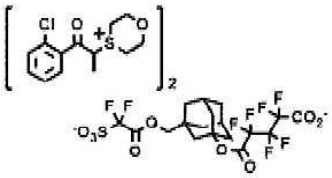
X-18



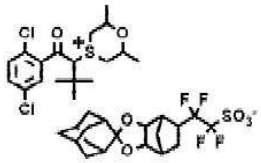
X-19



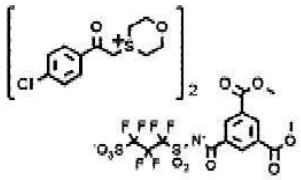
X-20



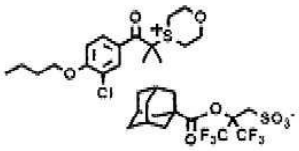
X-21



X-22



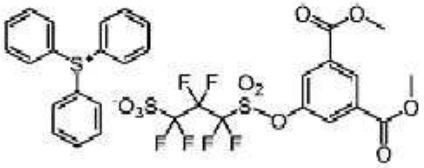
X-23



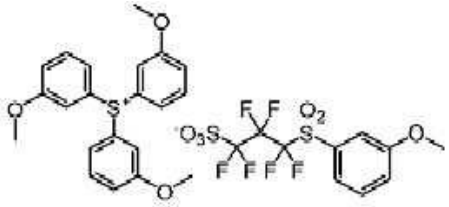
X-24

[0752]

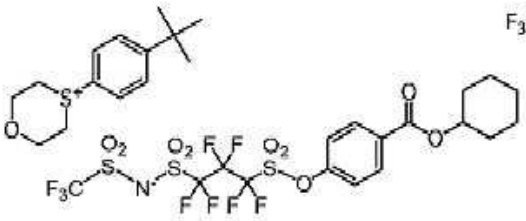
[0753] [화학식 55]



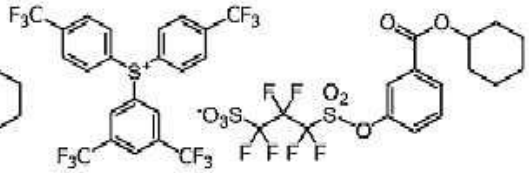
(II)-1



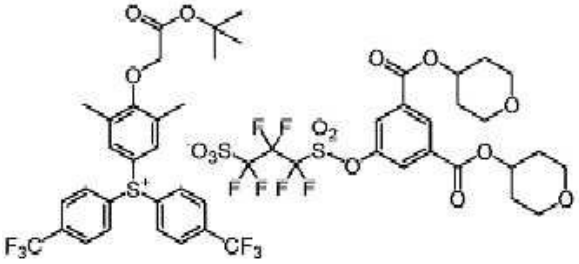
(II)-2



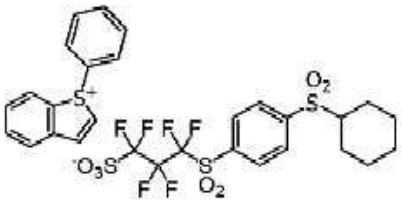
(II)-3



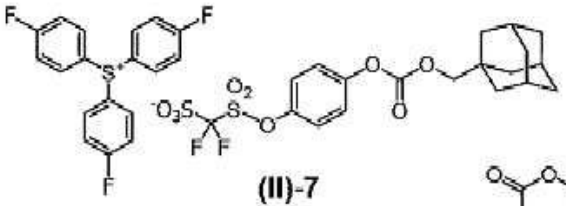
(II)-4



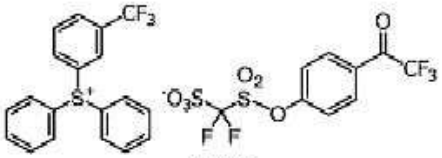
(II)-5



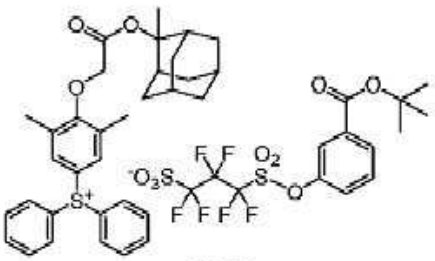
(II)-6



(II)-7



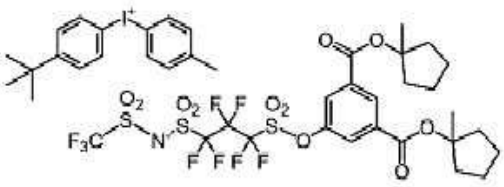
(II)-8



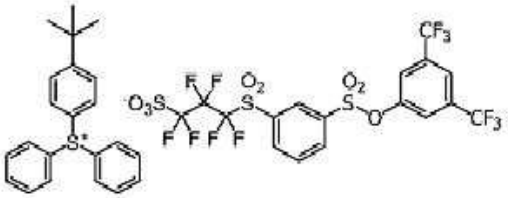
(II)-9

[0754]

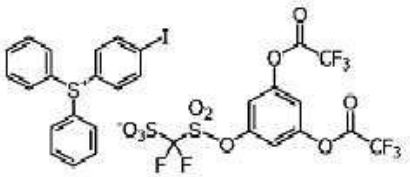
[0755] [화학식 56]



(II)-10



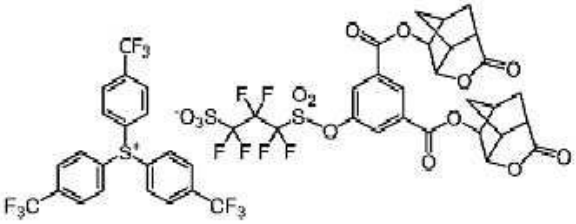
(II)-11



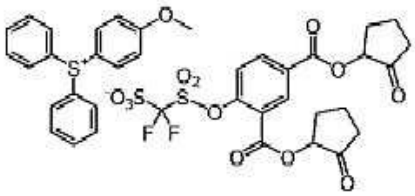
(II)-12



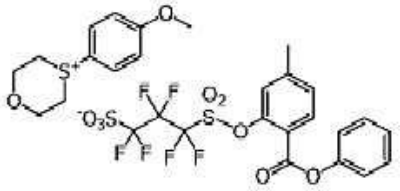
(II)-13



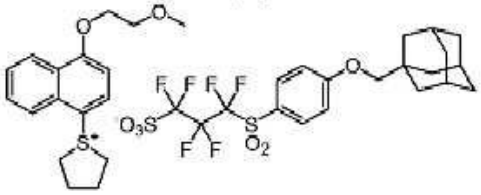
(II)-14



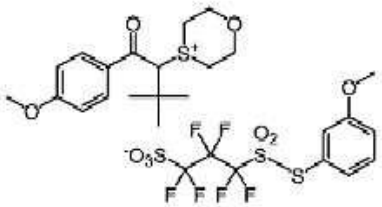
(II)-15



(II)-16



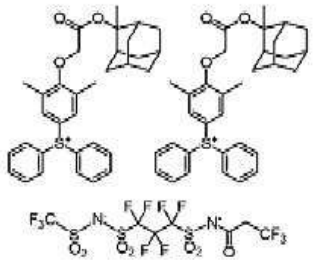
(II)-17



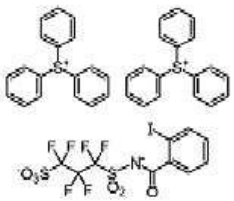
(II)-18

[0756]

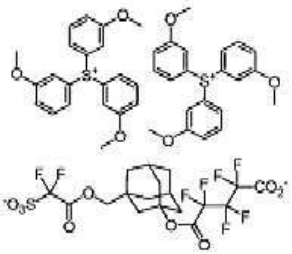
[0757] [화학식 57]



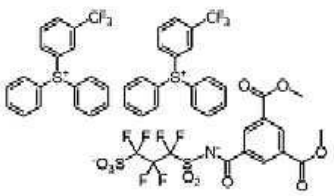
(II)-101



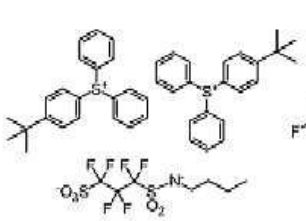
(II)-102



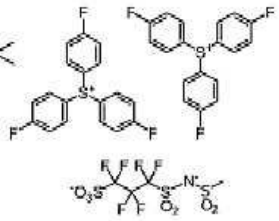
(II)-103



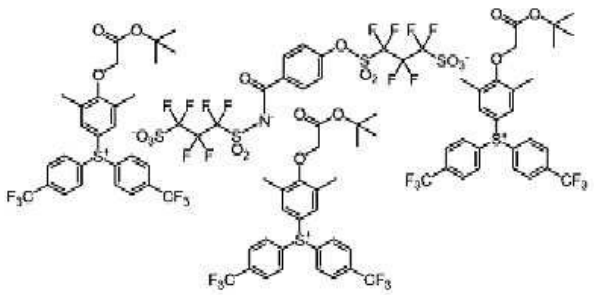
(II)-104



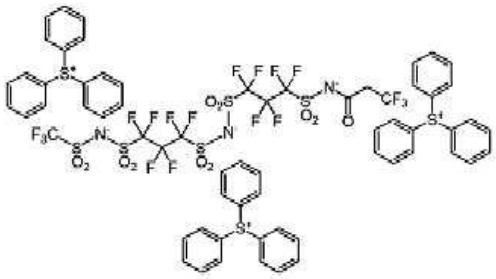
(II)-105



(II)-106



(II)-107



(II)-108

[0758]

[0759] 본 발명의 조성물이 광산발생제 (P)를 포함하는 경우, 그 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 형성되는 패턴의 단면 형상이 보다 직사각형화하는 점에서, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1.0질량% 이상이 보다 바람직하다. 상기 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 70.0질량% 이하가 바람직하고, 60.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 50.0질량% 이하가 더 바람직하다.

[0760] 광산발생제 (P)는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0761] <산확산 제어제 (B)>

[0762] 본 발명의 조성물은, 상기 화합물 (Q)와는 상이한 산확산 제어제를 포함하고 있어도 된다.

[0763] 산확산 제어제는, 노광 시에 광산발생제 등으로부터 발생하는 산을 트랩하여, 여분의 발생산에 의한, 미노광부에 있어서의 산분해성 수지의 반응을 억제하는 퀜처로서 작용한다.

[0764] 산확산 제어제의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 염기성 화합물 (CA), 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 갖는 저분자 화합물 (CB), 및, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산확산 제어

능이 저하 또는 소실되는 화합물 (CC)를 들 수 있다.

[0765] 화합물 (CC)로서는, 광산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오늄염 화합물 (CD), 및, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물 (CE)를 들 수 있다.

[0766] 염기성 화합물 (CA)의 구체예로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0132]~[0136]에 기재된 것을 들 수 있고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물 (CE)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0137]~[0155]에 기재된 것, 및 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0164]에 기재된 것을 들 수 있으며, 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 갖는 저분자 화합물 (CB)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0156]~[0163]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0767] 광산발생제에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오늄염 화합물 (CD)의 구체예로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2020/158337호의 단락 [0305]~[0314]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0768] 상기 이외에도, 예를 들면, 미국 특허출원 공개공보 2016/0070167A1호의 단락 [0627]~[0664], 미국 특허출원 공개공보 2015/0004544A1호의 단락 [0095]~[0187], 미국 특허출원 공개공보 2016/0237190A1호의 단락 [0403]~[0423], 및 미국 특허출원 공개공보 2016/0274458A1호의 단락 [0259]~[0328]에 개시된 공지의 화합물을 산확산 제어제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0769] 본 발명의 조성물에 산확산 제어제가 포함되는 경우, 산확산 제어제의 함유량(복수 종 존재하는 경우는 그 합계)은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~15.0질량%가 바람직하고, 1.0~15.0질량%가 보다 바람직하다.

[0770] 본 발명의 조성물에 있어서, 산확산 제어제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0771] <소수성 수지 (C)>

[0772] 본 발명의 조성물은, 수지 (A)와는 상이한 소수성 수지를 더 포함하고 있어도 된다.

[0773] 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.

[0774] 소수성 수지의 첨가에 의한 효과로서, 물에 대한 레지스트막 표면의 정적 및 동적인 접촉각의 제어, 및, 아웃가스의 억제를 들 수 있다.

[0775] 소수성 수지는, 막 표층으로의 편재화의 점에서, 불소 원자, 규소 원자, 및, 수지의 측쇄 부분에 포함된 CH_3 부분 구조 중 어느 1종 이상을 갖는 것이 바람직하고, 2종 이상을 갖는 것이 보다 바람직하다. 상기 소수성 수지는, 탄소수 5 이상의 탄화 수소기를 갖는 것이 바람직하다. 이들 기는 수지의 주쇄 중에 갖고 있어도 되고, 측쇄로 치환되어 있어도 된다.

[0776] 소수성 수지로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0275]~[0279]에 기재되는 화합물을 들 수 있다.

[0777] 본 발명의 조성물이 소수성 수지를 포함하는 경우, 소수성 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20.0질량%가 바람직하고, 0.1~15.0질량%가 보다 바람직하다.

[0778] <계면활성제 (E)>

[0779] 본 발명의 조성물은, 계면활성제를 포함하고 있어도 된다. 계면활성제를 포함하면, 밀착성이 보다 우수하고, 현상 결함이 보다 적은 패턴을 형성할 수 있다.

[0780] 계면활성제는, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제가 바람직하다.

[0781] 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0218] 및 [0219]에 개시된 계면활성제를 들 수 있다.

[0782] 이들 계면활성제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다.

[0783] 본 발명의 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 계면활성제의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.0001~2.0질량%가 바람직하고, 0.0005~1.0질량%가 보다 바람직하며, 0.1~1.0질량%가 더 바람직하다.

[0784] <용제 (F)>

[0785] 본 발명의 조성물은, 용제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0786] 용제는, (M1) 프로필렌글라이콜모노알킬에터카복실레이트, 및, (M2) 프로필렌글라이콜모노알킬에터, 락트산 에스터, 아세트산 에스터, 알콕시프로피온산 에스터, 쇄상 케톤, 환상 케톤, 락톤, 및 알킬렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개 중 적어도 일방을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 상기 용제는, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하고 있어도 된다.

[0787] 상술한 용제와 상술한 수지를 조합하면, 레지스트 조성물의 도포성의 향상, 및, 패턴의 현상 결함수의 저감의 관점에서 바람직하다. 상술한 용제는, 상술한 수지의 용해성, 비점 및 점도의 밸런스가 양호하기 때문에, 레지스트막의 막두께의 불균일 및 스핀 코트 중의 석출물의 발생 등을 억제할 수 있다.

[0788] 성분 (M1) 및 성분 (M2)의 상세는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0218]~[0226]에 기재되고, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0789] 용제가 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하는 경우, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분의 함유량은, 용제의 전량에 대하여, 5~30질량%가 바람직하다.

[0790] 본 발명의 조성물 중의 용제의 함유량은, 고형분 농도가 0.5~30질량%가 되도록 정하는 것이 바람직하고, 1~20질량%가 되도록 정하는 것이 보다 바람직하다. 이렇게 하면, 본 발명의 조성물의 도포성을 더 향상시킬 수 있다.

[0791] 또한, 고형분이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미하는 것이며, 상술한 바와 같이, 감활성광선성 또는 감방사선성막을 형성하는 성분을 의미한다.

[0792] 고형분 농도란, 본 발명의 조성물의 총질량에 대한, 용제를 제외한 다른 성분의 질량의 질량 백분율이다.

[0793] "전고형분"이란, 본 발명의 조성물의 전체 조성으로부터 용제를 제외한 성분의 총질량을 말한다. 또, "고형분"이란, 상술한 바와 같이, 용제를 제외한 성분이며, 예를 들면, 25℃에 있어서 고체여도 되고, 액체여도 된다.

[0794] <그 외의 첨가제>

[0795] 본 발명의 조성물은, 용해 저지 화합물, 염료, 가소제, 광증감제, 광흡수제, 및/또는, 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물(예를 들면, 분자량 1000 이하의 페놀 화합물, 또는, 카복실기를 포함한 지환족 혹은 지방족 화합물)을 더 포함하고 있어도 된다.

[0796] 상기 "용해 저지 화합물"이란, 산의 작용에 의하여 분해되어 유기계 현상액 중에서의 용해도가 감소하는, 분자량 3000 이하의 화합물이다.

[0797] 본 발명의 조성물은, EUV 노광용 감광성 조성물로서 적합하게 이용된다.

[0798] 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 불균일해지는 "포톤 숏 노이즈"의 영향이 커, LER의 악화 및 브리지 결함을 초래한다. 포톤 숏 노이즈를 줄이기 위해서는, 노광량을 크게 하여 입사 포톤수를 늘리는 방법이 있지만, 고감도화의 요구와 트레이드 오프가 된다.

[0799] [감활성광선성 또는 감방사선성막, 패턴 형성 방법]

[0800] 상기 조성물을 이용한 패턴 형성 방법의 수순은 특별히 제한되지 않지만, 이하의 공정을 갖는 것이 바람직하다.

[0801] 공정 1: 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 의하여, 기판 상에 감활성광선성 또는 감방사선성막을 형성하는 공정

[0802] 공정 2: 상기 감활성광선성 또는 감방사선성막을 노광하는 공정

[0803] 공정 3: 노광된 감활성광선성 또는 감방사선성막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정

[0804] 이하, 상기 각각의 공정의 수순에 대하여 상세하게 설명한다.

[0805] (공정 1: 감활성광선성 또는 감방사선성막 형성 공정)

[0806] 공정 1은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 의하여, 기판 상에 감활성광선성 또는 감방사선성막을 형성하는 공정이다.

[0807] 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 의하여 기판 상에 감활성광선성 또는 감방사선성막(바람직하게는,

레지스트막)을 형성하는 방법으로서는, 예를 들면, 본 발명의 조성물을 기판 상에 도포하는 방법을 들 수 있다.

[0808] 또한, 도포 전에 본 발명의 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. 필터는, 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제, 또는, 나일론제가 바람직하다.

[0809] 본 발명의 조성물은, 집적 회로 소자의 제조에 사용되는 것 같은 기판(예: 실리콘, 이산화 실리콘 피복) 상에, 스피너 또는 코터 등의 적절한 도포 방법에 의하여 도포할 수 있다. 도포 방법은, 스피너를 이용한 스핀 도포가 바람직하다. 스피너를 이용한 스핀 도포를 할 때의 회전수는, 1000~3000rpm이 바람직하다.

[0810] 본 발명의 조성물의 도포 후, 기판을 건조하고, 감활성광선성 또는 감방사선성막을 형성해도 된다. 또한, 필요에 따라, 감활성광선성 또는 감방사선성막의 하층에, 각종 하지(下地)막(무기막, 유기막, 반사 방지막)을 형성해도 된다.

[0811] 건조 방법으로서는, 예를 들면, 가열하여 건조하는 방법을 들 수 있다. 가열은 통상의 노광기, 및/또는, 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 실시해도 된다. 가열 온도는 80~150℃가 바람직하고, 80~140℃가 보다 바람직하며, 80~130℃가 더 바람직하다. 가열 시간은 30~1000초가 바람직하고, 60~800초가 보다 바람직하며, 60~600초가 더 바람직하다.

[0812] 감활성광선성 또는 감방사선성막의 막두께는 특별히 제한되지 않지만, 보다 고정밀도인 미세 패턴을 형성할 수 있는 점에서, 10~120nm가 바람직하다. 그중에서도, EUV 노광으로 하는 경우, 감활성광선성 또는 감방사선성막의 막두께로서는, 10~65nm가 보다 바람직하며, 15~50nm가 더 바람직하다. ArF 액침 노광으로 하는 경우, 감활성광선성 또는 감방사선성막의 막두께로서는, 10~120nm가 보다 바람직하며, 15~90nm가 더 바람직하다.

[0813] 또한, 감활성광선성 또는 감방사선성막의 상층에 톱 코트 조성물을 이용하여 톱 코트를 형성해도 된다.

[0814] 톱 코트 조성물은, 감활성광선성 또는 감방사선성막과 혼합하지 않고, 또한 감활성광선성 또는 감방사선성막 상층에 균일하게 도포할 수 있는 것이 바람직하다. 톱 코트는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지의 톱 코트를, 종래 공지의 방법에 의하여 형성할 수 있으며, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-059543호의 단락 [0072]~[0082]의 기재에 근거하여 톱 코트를 형성할 수 있다.

[0815] 예를 들면, 일본 공개특허공보 2013-61648호에 기재된 바와 같은 염기성 화합물을 포함하는 톱 코트를, 감활성광선성 또는 감방사선성막 상에 형성하는 것이 바람직하다. 톱 코트가 포함할 수 있는 염기성 화합물의 구체적인 예는, 레지스트 조성물이 포함하고 있어도 되는 염기성 화합물을 들 수 있다.

[0816] 톱 코트는, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 수산기, 싸이올기, 카보닐 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 1개 포함하는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.

[0817] (공정 2: 노광 공정)

[0818] 공정 2는, 감활성광선성 또는 감방사선성막을 노광하는 공정이다.

[0819] 노광의 방법으로서는, 형성한 감활성광선성 또는 감방사선성막에 소정의 마스크를 통하여 활성광선 또는 방사선을 조사하는 방법을 들 수 있다.

[0820] 활성광선 또는 방사선으로서는, 적외광, 가시광, 자외광, 원자외광, 극자외광, X선, 및 전자선을 들 수 있으며, 250nm 이하가 바람직하고, 220nm 이하가 보다 바람직하며, 1~200nm의 파장의 원자외광, 구체적으로는, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F_2 엑시머 레이저(157nm), EUV(13.5nm), X선, 및 전자빔이 특히 바람직하다.

[0821] 노광 후, 현상을 행하기 전에 베이크(가열)를 행하는 것이 바람직하다. 베이크에 의하여 노광부의 반응이 촉진되고, 감도 및 패턴 형상이 보다 양호해진다.

[0822] 가열 온도는 80~150℃가 바람직하고, 80~140℃가 보다 바람직하며, 80~130℃가 더 바람직하다.

[0823] 가열 시간은 10~1000초가 바람직하고, 10~180초가 보다 바람직하며, 30~120초가 더 바람직하다.

[0824] 가열은 통상의 노광기 및/또는 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 행해도 된다.

[0825] 이 공정은 노광 후 베이크라고도 한다.

[0826] (공정 3: 현상 공정)

[0827] 공정 3은, 현상액을 이용하여, 노광된 감활성광선성 또는 감방사선성막을 현상하여, 패턴을 형성하는 공정이다.

[0828] 현상액은, 알칼리 현상액이어도 되고, 유기 용제를 함유하는 현상액(이하, 유기계 현상액이라고도 한다)이어도 된다.

[0829] 현상 방법으로서는, 예를 들면, 현상액이 채워진 조(槽) 내에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딥법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의하여 융기시켜 일정 시간 정지하여 현상하는 방법(퍼들법), 기판 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 및 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 일정 속도로 현상액 토출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속 토출하는 방법(다이나믹 디스펜스법)을 들 수 있다.

[0830] 또, 현상을 행하는 공정 후에, 다른 용제로 치환하면서, 현상을 정지하는 공정을 실시해도 된다.

[0831] 현상 시간은 미노광부의 수지가 충분히 용해되는 시간이면 특별히 제한은 없고, 10~300초가 바람직하며, 20~120초가 보다 바람직하다.

[0832] 현상액의 온도는 0~50℃가 바람직하고, 15~35℃가 보다 바람직하다.

[0833] 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%인 것이 바람직하다. 알칼리 현상액의 pH는, 통상, 10.0~15.0인 것이 바람직하다.

[0834] 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.

[0835] 상기의 용제는, 복수 혼합해도 되고, 상기 이외의 용제 또는 물과 혼합해도 된다. 현상액 전체로서의 함수율은, 50질량% 미만이 바람직하고, 20질량% 미만이 보다 바람직하며, 10질량% 미만이 더 바람직하고, 실질적으로 수분을 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0836] 유기계 현상액에 대한 유기 용제의 함유량은, 현상액의 전량에 대하여, 50질량% 이상 100질량% 이하가 바람직하고, 80질량% 이상 100질량% 이하가 보다 바람직하며, 90질량% 이상 100질량% 이하가 더 바람직하고, 95질량% 이상 100질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0837] (다른 공정)

[0838] 상기 패턴 형성 방법은, 공정 3 후에, 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0839] 알칼리 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액으로서는, 예를 들면, 순수를 들 수 있다. 또한, 순수에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.

[0840] 린스액에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.

[0841] 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.

[0842] 린스 공정의 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 린스액을 계속 토출하는 방법(회전 도포법), 린스액이 채워진 조 내에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딥법), 및 기판 표면에 린스액을 분무하는 방법(스프레이법)을 들 수 있다.

[0843] 또, 패턴 형성 방법은, 린스 공정 후에 가열 공정(Post Bake)을 포함하고 있어도 된다. 본 공정에 의하여, 베이크에 의하여 패턴 간 및 패턴 내부에 잔류한 현상액 및 린스액이 제거된다. 또, 본 공정에 의하여, 레지스트 패턴이 어닐링되어, 패턴의 표면 거칠기가 개선되는 효과도 있다. 린스 공정 후의 가열 공정은, 통상 40~250℃(바람직하게는 90~200℃)에서, 통상 10초간~3분간(바람직하게는 30초간~120초간) 행한다.

[0844] 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.

[0845] 기판(또는, 하층막 및 기판)의 가공 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공정 3에서 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판(또는, 하층막 및 기판)에 대하여 드라이 에칭을 행함으로써, 기판에 패턴을 형성하는 방법이 바람직하다. 드라이 에칭은, 산소 플라즈마 에칭이 바람직하다.

[0846] 본 명세서의 조성물, 및 본 명세서의 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. 하한은 특별히 제한되지 않고, 0질량ppt 이상이 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 Zn을 들 수 있다.

[0847] 각종 재료로부터 금속 등의 불순물을 제거하는 방법으로서는, 예를 들면, 필터를 이용한 여과를 들 수 있다. 필터를 이용한 여과의 상세는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0321]에 기재된다.

[0848] 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감시키는 방법으로서는, 예를 들면, 각종 재료를 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하는 방법, 각종 재료를 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하는 방법, 및 장치 내를 테플론(등록 상표)으로 라이닝하는 등 하여 컨태미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 방법을 들 수 있다.

[0849] 필터 여과 외에, 흡착재에 의한 불순물의 제거를 행해도 되고, 필터 여과와 흡착재를 조합하여 사용해도 된다. 흡착재로서는, 공지의 흡착재를 사용할 수 있고, 예를 들면, 실리카겔 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. 하한은 특별히 제한되지 않고, 0질량ppt 이상이 바람직하다.

[0850] 린스액 등의 유기계 처리액에는, 정전기의 대전, 계속해서 발생하는 정전기 방전에 따른, 약액 배관 및 각종 부품(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. 하한은 특별히 제한되지 않고, 0.01질량% 이상이 바람직하다.

[0851] 약액 배관으로서는, 예를 들면, SUS(스테인리스강), 또는, 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 혹은, 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌, 또는, 퍼플루오로알콕시 수지 등)로 피막된 각종 배관을 사용할 수 있다. 필터 및 O-링에 관해서도 동일하게, 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는, 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌, 또는, 퍼플루오로알콕시 수지 등)를 사용할 수 있다.

[0852] [전자 디바이스의 제조 방법]

[0853] 본 명세서는, 상기한 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법, 및 이 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스에도 관한 것이다.

[0854] 본 명세서의 전자 디바이스의 적합 양태로서는, 전기 전자 기기(가전, OA(Office Automation), 미디어 관련 기기, 광학용 기기 및 통신 기기 등)에 탑재되는 양태를 들 수 있다.

[0855] 실시예

[0856] 이하에 실시예에 근거하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 및 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 실시예에 의하여 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

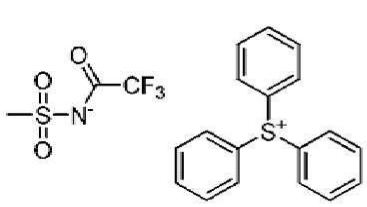
[0857] <레지스트 조성물의 각 성분>

[0858] 실시예 및 비교예에 이용한 레지스트 조성물에 포함되는 각 성분을 이하에 나타낸다.

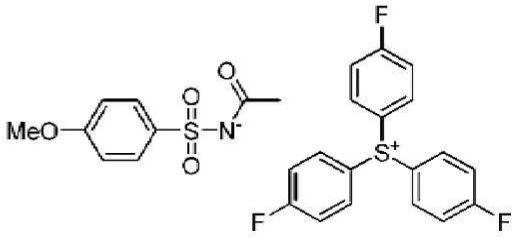
[0859] [화합물 (Q)]

[0860] 레지스트 조성물의 조제에 이용한 화합물 (Q)로서, 상기 화합물 (I)-1~(I)-18을 이용했다. 또, 비교 화합물 (Z)(화합물 (Z)-1~(Z)-3)의 구조를 이하에 나타낸다. Me는 메틸기를 나타낸다.

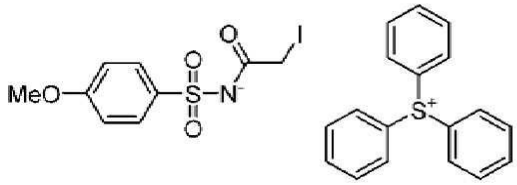
[0861] [화학식 58]



(Z)-1



(Z)-2

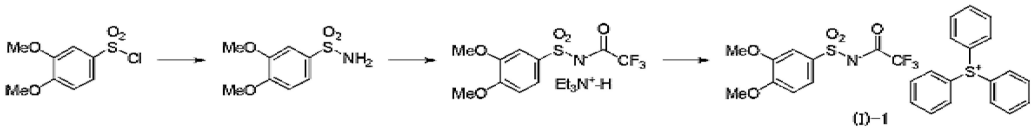


(Z)-3

[0862]

[0863] (화합물 (I)-1의 합성)

[0864] [화학식 59]

[0865] 

[0866] 다이클로로메테인(224g)에, 3,4-다이메톡시벤젠설폰일 클로라이드(20g)를 넣고, 5℃ 이하로 냉각했다. 피리딘(13.4g)과 28% 암모니아수(160g)를 더한 후, 실온(25℃)에서 3시간 교반했다. 물(169mL)과 메탄올(224g)을 더한 후, 분액했다. 다이클로로메테인(224g)으로 추출을 2회 행한 후, 농축함으로써, 3,4-다이메톡시벤젠설폰아마이드를 8.5g 얻었다.

[0867] ^{1}H NMR(DMSO-d_6): d 7.36-7.42(2H), 7.16-7.21(2H), 7.07-7.12(1H), 3.82(3H), 3.81(3H)

[0868] 다이클로로메테인(46.4g)에, 3,4-다이메톡시벤젠설폰아마이드(3.50g)와 트라이에틸아민(4.08g)을 넣고, 5℃ 이하로 냉각했다. 트라이플루오로아세트산 무수물(4.06g)을 더한 후, 5℃ 이하에서 30분 교반했다. 물(35.0mL)을 더하고, 실온에서 5분 교반시킨 후, 트라이페닐설포늄 브로마이드(4.98g)를 더하여, 실온에서 15분 교반했다. 분액하고, 농축함으로써, 화합물 (I)-1을 6.6g 얻었다.

[0869] 화합물 (I)-1의 ^{1}H-NMR의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

[0870] ^{1}H NMR(DMSO-d_6): d 7.75-7.90(15H), 7.32-7.40(2H), 6.97-7.02(1H), 3.79(3H), 3.76(3H)

[0871] 화합물 (I)-2~(I)-18, 및 (Z)-1~(Z)-3은, 화합물 (I)-1의 합성 방법에 준하여 합성했다.

[0872] [화합물 (P)]

[0873] 레지스트 조성물의 조제에 이용한 화합물 (Q)와는 상이한 광산발생제인 화합물 (P)로서, 상기 화합물 (II)-1~(II)-18, 및 상기 화합물 (II)-101~(II)-108을 이용했다.

[0874] [수지 (A)]

[0875] 레지스트 조성물의 조제에 사용한 수지 (A-1~A-34(산분해성 수지에 해당한다))를 이하에 나타낸다. 수지 A-1~A-34는, 공지의 방법에 준하여 합성한 것을 이용했다.

[0876] 표 1 중, "몰비"란은, 전체 반복 단위에 대한, 각 반복 단위의 함유량(몰%)을 나타낸다.

[0877] 표 1 중, "Mw"란은, 중량 평균 분자량을 나타낸다.

[0878] 표 1 중, "Mw/Mn"란은, 분산도를 나타낸다.

[0879] 또한, 수지 A-1~A-34의 중량 평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)는 GPC(캐리어: 테트라하이드로퓨란(THF))에 의하여 측정했다(폴리스타이렌 환산량이다). 또, 수지의 조성비(몰비율)는, ^{13}C-NMR(Nuclear Magnetic Resonance)에 의하여 측정했다.

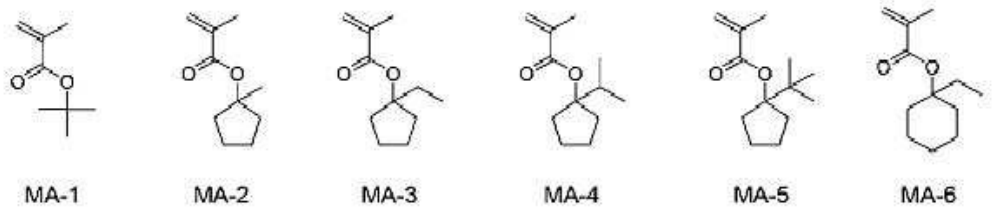
[0880] [표 1]

표 1	반복 단위 1		반복 단위 2		반복 단위 3		반복 단위 4		Mw	Mw/Mn
	종류	몰비	종류	몰비	종류	몰비	종류	몰비		
수지 A-1	MB-10	50	MA-16	50	-	-	-	-	8500	1.60
수지 A-2	MB-15	40	MA-7	60	-	-	-	-	9000	1.70
수지 A-3	MB-7	30	MB-14	10	MA-6	60	-	-	7000	1.55
수지 A-4	MB-5	50	MB-12	10	MA-15	40	-	-	7500	1.55
수지 A-5	MB-3	20	MB-20	40	MA-4	40	-	-	7000	1.60
수지 A-6	MB-4	20	MB-14	30	MA-2	50	-	-	6500	1.63
수지 A-7	MB-6	30	MB-19	10	MA-3	60	-	-	9500	1.45
수지 A-8	MB-9	30	MB-20	10	MA-13	60	-	-	12000	1.65
수지 A-9	MB-4	20	MB-19	20	MA-2	60	-	-	6000	1.55
수지 A-10	MB-16	30	MA-17	70	-	-	-	-	8000	1.40
수지 A-11	MB-4	30	MB-31	30	MA-4	40	-	-	6500	1.65
수지 A-12	MB-30	20	MA-8	80	-	-	-	-	5500	1.65
수지 A-13	MB-13	50	MA-10	50	-	-	-	-	15000	1.75
수지 A-14	MB-8	30	MA-20	70	-	-	-	-	9000	1.60
수지 A-15	MB-18	30	MB-29	30	MA-14	40	-	-	8000	1.55
수지 A-16	MB-3	30	MB-20	20	MA-2	50	-	-	7500	1.70
수지 A-17	MB-1	30	MB-26	30	MA-11	40	-	-	18000	1.80
수지 A-18	MB-27	60	MA-5	40	-	-	-	-	7500	1.65
수지 A-19	MB-17	30	MB-24	10	MA-19	60	-	-	8000	1.70
수지 A-20	MB-11	30	MB-28	40	MA-9	30	-	-	9500	1.80
수지 A-21	MB-3	20	MB-20	10	MB-32	10	MA-2	60	10000	1.70
수지 A-22	MB-2	60	MA-1	40	-	-	-	-	11000	1.65
수지 A-23	MB-21	50	MA-12	50	-	-	-	-	6500	1.60
수지 A-24	MB-23	40	MA-10	60	-	-	-	-	8000	1.55
수지 A-25	MB-1	20	MB-19	20	MA-2	60	-	-	8000	1.55
수지 A-26	MB-25	30	MA-2	70	-	-	-	-	7500	1.60
수지 A-27	MB-3	40	MA-3	60	-	-	-	-	9500	1.60
수지 A-28	MB-22	40	MA-4	60	-	-	-	-	10000	1.70
수지 A-29	MB-3	30	MB-33	20	MA-2	50	-	-	6600	1.63
수지 A-30	MB-7	30	MB-14	10	MA-18	60	-	-	8100	1.65
수지 A-31	MB-1	20	MB-19	20	MA-21	60	-	-	6600	1.65
수지 A-32	MB-17	60	MA-24	40	-	-	-	-	8200	1.71
수지 A-33	MB-4	20	MB-19	20	MA-23	60	-	-	6500	1.60
수지 A-34	MB-14	30	MA-22	70	-	-	-	-	7200	1.58

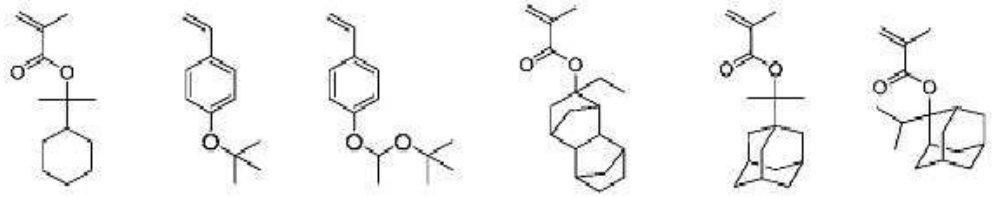
[0881]

[0882] 수지에 있어서의 각 반복 단위에 대응하는 모노머의 구조를 이하에 나타낸다.

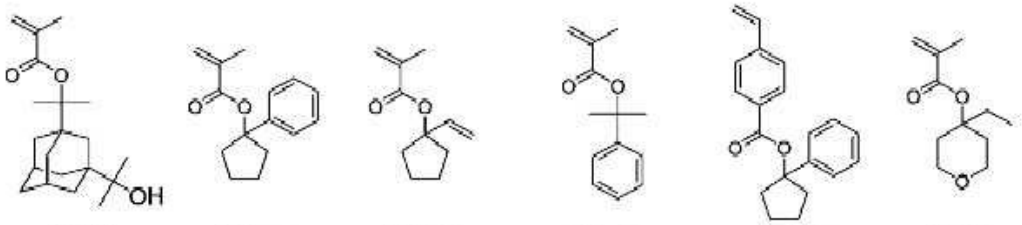
[0883] [화학식 60]



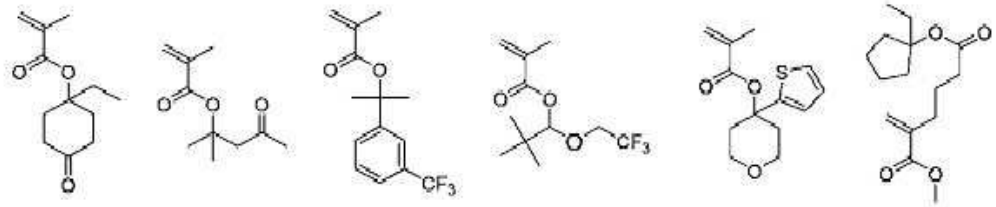
MA-1 MA-2 MA-3 MA-4 MA-5 MA-6



MA-7 MA-8 MA-9 MA-10 MA-11 MA-12



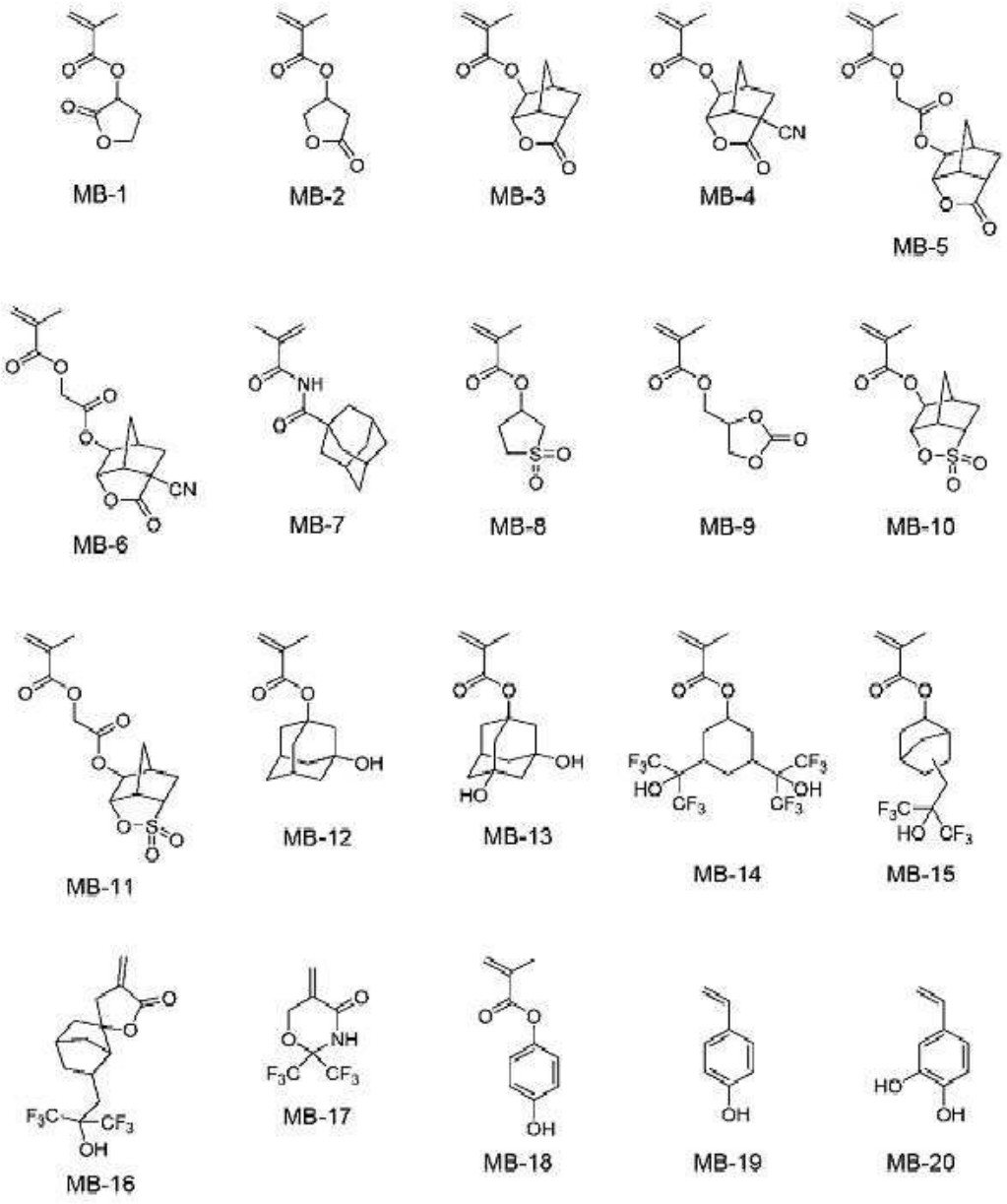
MA-13 MA-14 MA-15 MA-16 MA-17 MA-18



MA-19 MA-20 MA-21 MA-22 MA-23 MA-24

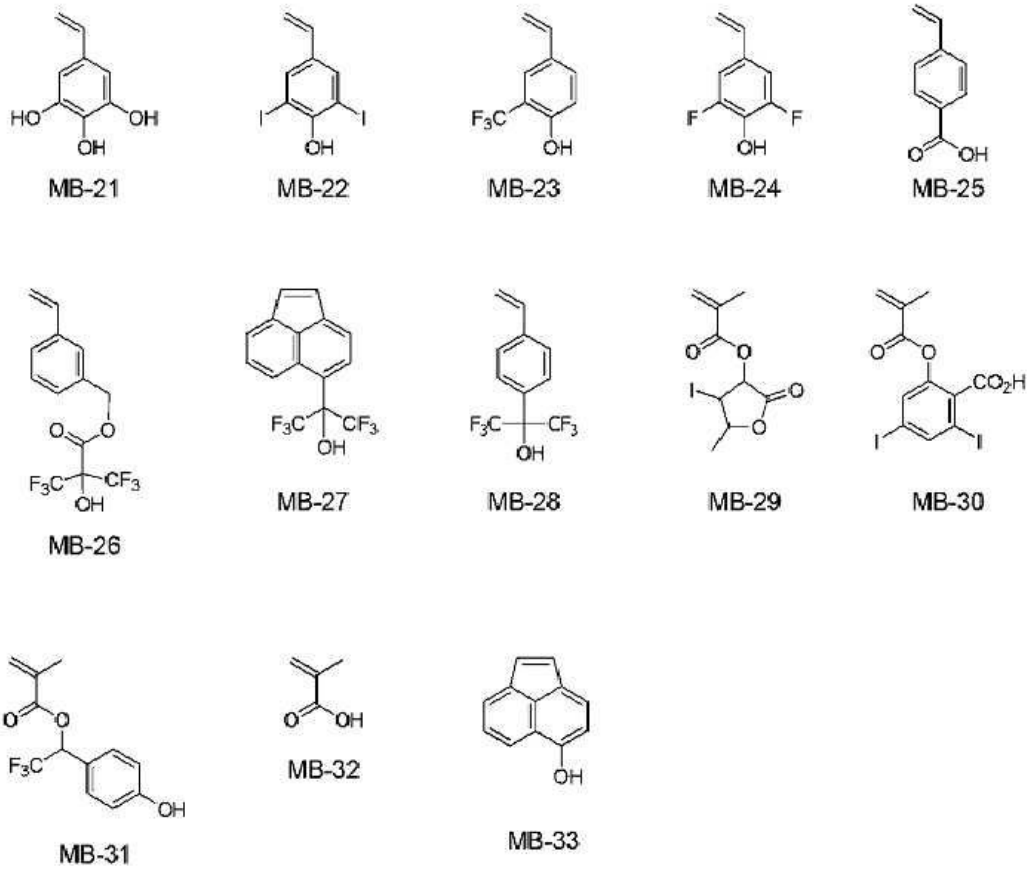
[0884]

[0885] [화학식 61]



[0886]

[0887] [화학식 62]

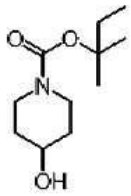


[0888]

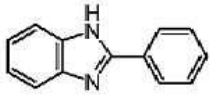
[0889] [산확산 제어제]

[0890] 레지스트 조성물의 조제에 이용한 화합물 (Q)와는 상이한 산확산 억제제 (B-1~B-5)의 구조를 이하에 나타낸다.

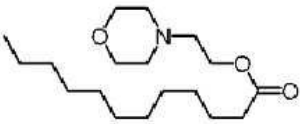
[0891] [화학식 63]



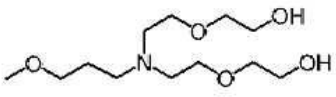
B-1



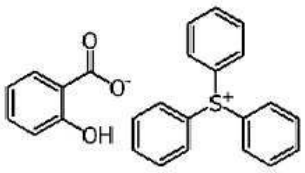
B-2



B-3



B-4



B-5

[0892]

[0893] [소수성 수지]

[0894] 레지스트 조성물의 조제에 사용한 소수성 수지 (C-1~C-8)을 이하에 나타낸다.

[0895] 표 2 중, "몰비"란은, 전체 반복 단위에 대한, 각 반복 단위의 함유량(몰%)을 나타낸다.

[0896] 표 2 중, "Mw"란은, 중량 평균 분자량을 나타낸다.

[0897] 표 2 중, "Mw/Mn"란은, 분산도를 나타낸다.

[0898] 또한, 수지 C-1~C-8의 중량 평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)는 GPC(캐리어: 테트라하이드로퓨란(THF))에 의하여 측정했다(폴리스타이렌 환산량이다). 또, 수지의 조성비(몰비율)는, ^{13}C-NMR(Nuclear Magnetic Resonance)에 의하여 측정했다.

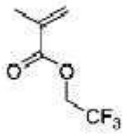
[0899] [표 2]

표 2	반복 단위 1		반복 단위 2		반복 단위 3		반복 단위 4		Mw	Mw/Mn
	종류	몰비	종류	몰비	종류	몰비	종류	몰비		
수지 C-1	MC-9	50	MC-1	50	-	-	-	-	12000	1.5
수지 C-2	MC-2	40	MC-8	50	MC-5	5	MC-11	5	6000	1.3
수지 C-3	MC-6	50	MC-2	50	-	-	-	-	15000	1.5
수지 C-4	MC-3	100	-	-	-	-	-	-	23000	1.7
수지 C-5	MC-8	10	MC-10	85	MC-5	5	-	-	11000	1.4
수지 C-6	MC-4	80	MC-7	20	-	-	-	-	13000	1.4
수지 C-7	MC-3	50	MC-12	50	-	-	-	-	12000	1.5
수지 C-8	MC-2	50	MC-13	50	-	-	-	-	10000	1.6

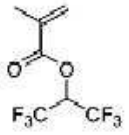
[0900]

[0901] 소수성 수지에 있어서의 각 반복 단위에 대응하는 모노머의 구조를 이하에 나타낸다.

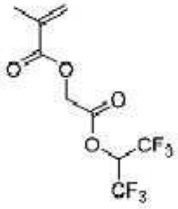
[0902] [화학식 64]



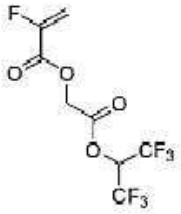
MC-1



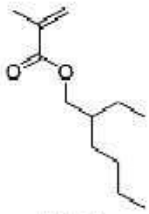
MC-2



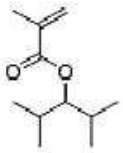
MC-3



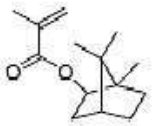
MC-4



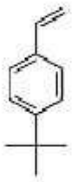
MC-5



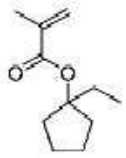
MC-6



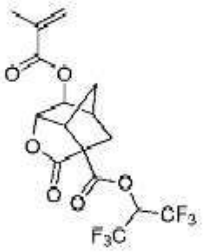
MC-7



MC-8



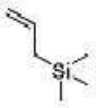
MC-9



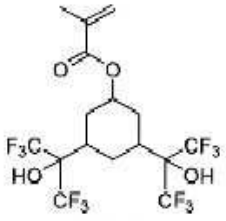
MC-10



MC-11



MC-12



MC-13

[0903]

[0904] [계면활성제]

[0905] 레지스트 조성물의 조제에 사용한 계면활성제 (E-1~E-3)을 이하에 나타낸다.

[0906] E-1: 메가팍 F176(DIC(주)제, 불소계 계면활성제)

[0907] E-2 : 메가팍 R08(DIC(주)제, 불소 및 실리콘계 계면활성제)

[0908] E-3: PF656(OMNOVA사제, 불소계 계면활성제)

[0909] [용제]

[0910] 레지스트 조성물의 조제에 사용한 용제 (F-1~F-9)를 이하에 나타낸다.

[0911] F-1: 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA)

[0912] F-2: 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME)

[0913] F-3: 프로필렌글라이콜모노에틸에터(PGEE)

[0914] F-4: 사이클로헥산온

[0915] F-5: 사이클로펜탄온

[0916] F-6: 2-헵탄온

[0917] F-7: 락트산 에틸

[0918] F-8: γ-뷰티로락톤

[0919] F-9: 프로필렌카보네이트

[0920] <레지스트 조성물의 조제 및 도설>

[0921] 하기 표 3에 나타내는 각 성분을 고형분 농도가 2.0질량%가 되도록 혼합했다. 얻어진 혼합액을, 구멍 직경 0.02 μm의 폴리에틸렌제 필터에 통액시켜 여과하여, 각 레지스트 조성물을 조제했다.

[0922] "고형분"이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다.

[0923] 표 3 중, "질량%"란은, 각 성분의, 레지스트 조성물 중의 전고형분에 대한 함유량(질량%)을 나타낸다.

[0924] 이들의 레지스트 조성물을, 미리 헥사메틸다이실라제인(HMDS) 처리를 실시한 6인치 Si(실리콘) 웨이퍼 상에, 도쿄 일렉트론제 스핀 코터 "Mark8"을 이용하여 도포하고, 130℃, 300초간 핫플레이트 상에서 건조하여, 막두께 30nm의 레지스트막을 얻었다.

[0925] 여기에서, 1인치는, 0.0254m이다.

[0926] [표 3]

표 3	화합물 (Q)		화합물 (P)		수지 (A)		산확산 억제제		소수성 수지		계면활성제		용제	
레지스트 조성물	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	혼합비 (질량비)
Re-1	(I)-1	11.5	(II)-1	15.3	A-25	73.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-2	(I)-2	15.0	(II)-2	18.9	A-7	66.1	-	-	-	-	-	-	F-4	100
Re-3	(I)-3	16.9	(II)-3	17.6	A-34	65.5	-	-	-	-	-	-	F-1	100
Re-4	(I)-4	11.6	(II)-4	21.0	A-3	66.6	-	-	C-8	0.8	-	-	F-1	100
Re-5	(I)-5	12.0	(II)-5	20.4	A-6	65.6	-	-	C-5	2.0	-	-	F-1/F-3	80/20
Re-6	(I)-6	15.8	(II)-6	14.6	A-20	67.3	-	-	C-4	2.3	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-7	(I)-7	13.8	(II)-7	16.3	A-12	69.9	-	-	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-8	(I)-8	12.7	(II)-8	14.3	A-9	72.8	-	-	-	-	E-1/ E-2	0.1/ 0.1	F-1/F-8	85/15
Re-9	(I)-9	13.5	(II)-9	20.0	A-15	66.5	-	-	-	-	-	-	F-4	100
Re-10	(I)-10	13.0	(II)-10	22.4	A-30	63.1	-	-	C-3	1.5	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-11	(I)-11	16.4	(II)-11	19.7	A-33	63.9	-	-	-	-	-	-	F-1	100
Re-12	(I)-12	13.8	(II)-12	18.0	A-12	68.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-13	(I)-1/ (I)-13	5.8/ 7.8	(II)-13	15.1	A-1	71.3	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-14	(I)-14	10.8	(II)-14	24.3	A-2	62.9	-	-	C-1	2.0	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-15	(I)-15	15.2	(II)-15	16.7	A-27	68.1	-	-	-	-	-	-	F-1	100
Re-16	(I)-16	10.8	(II)-16	14.7	A-31	74.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-17	(I)-17	11.3	(II)-17	16.5	A-5	72.1	-	-	-	-	E-1	0.1	F-7	100
Re-18	(I)-18	16.2	(II)-18	14.9	A-23	68.9	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-19	(I)-1	1.2	(II)-101	30.0	A-29	68.8	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-20	(I)-2	1.2	(II)-102	20.3	A-17	78.4	-	-	-	-	E-2	0.1	F-1/F-5	50/50
Re-21	(I)-3	1.7	(II)-103	24.1	A-10	70.8	-	-	C-6	3.4	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-22	(I)-4	1.2	(II)-104	22.6	A-4	76.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-23	(I)-5	1.2	(II)-105	19.1	A-32	76.8	-	-	C-7	2.9	-	-	F-1	100
Re-24	(I)-6	1.6	(II)-106	19.4	A-19	77.9	-	-	C-2	1.1	-	-	F-4	100
Re-25	(I)-7	4.1	(II)-107	35.9	A-18	60.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60

[0927]

[0928] [표 4]

표 3 (계속)	화합물 (Q)		화합물 (P)		수지 (A)		산확산 억제제		소수성 수지		계면활성제		용제	
레지스트 조성물	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	질량%	종류	혼합비 (질량비)
Re-26	(I)-8	3.8	(II)-108	24.5	A-8	71.6	-	-	-	-	E-3	0.1	F-4	100
Re-27	(I)-9	2.0	(II)-107	35.9	A-14	61.4	B-1	0.7	-	-	-	-	F-4	100
Re-28	(I)-10	6.5	(II)-101/ (II)-108	21.3/ 34.3	A-22/ A-24	30.0/ 7.9	-	-	-	-	-	-	F-1	100
Re-29	(I)-1	0.6	(II)-103	24.1	A-11	75.0	B-3	0.3	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-30	(I)-2	0.6	(II)-104	22.6	A-16	76.5	B-4	0.3	-	-	-	-	F-7	100
Re-31	(I)-3	8.5	(II)-1	15.3	A-26	74.1	B-1	2.1	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-32	(I)-4	5.8	(II)-2	15.1	A-13	75.1	B-5	4.0	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-33	(I)-4	5.8	(II)-3	17.6	A-21	73.5	B-3	3.1	-	-	-	-	F-1/F-3	90/10
Re-34	(I)-5	6.0	(II)-4	21.0	A-28	70.4	B-4	2.6	-	-	-	-	F-4	100
Re-35	(I)-17	5.6	(II)-5	20.4	A-1	71.8	B-2	2.2	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-C1	(Z)-1	9.1	(II)-1	15.1	A-1	75.8	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-C2	(Z)-2	1.1	(II)-101	30.0	A-2	68.9	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-C3	(Z)-3	3.8	(II)-107	24.5	A-3	71.6	-	-	-	-	E-3	0.1	F-4	100

[0929]

[0930] <실시예 1-1~1-35, 비교예 1-1~1-3>

[0931] <패턴 형성 방법 (1): EUV 노광 및 유기 용제 현상>

[0932] [EUV 노광]

[0933] 상기에서 얻어진 레지스트막이 도포된 웨이퍼를, Exitech사제 EUV 노광 장치(Micro Exposure Tool, NA(개구수) 0.3, Quadrupole, 아우터 시그마 0.68, 이너 시그마 0.36)를 이용하여 패턴 노광을 행했다. 노광 마스크에는, 선폭 20nm이며 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴인 것을 사용했다.

[0934] [유기 용제 현상]

[0935] 노광한 웨이퍼를, 핫플레이트 상에서 90℃, 60초간 가열한 후, 아세트산 n-뷰틸로 30초간 현상하고, 이것을 스핀 건조하여, 네거티브형의 레지스트 패턴을 얻었다.

[0936] 〔평가 1: 러프니스 성능〕

[0937] 러프니스 성능은, LWR(Line Width Roughness)에 의하여 평가했다.

[0938] 라인폭이 평균 20nm의 라인 패턴을 해상할 때의 최적 노광량으로 해상한 20nm(1:1)의 라인 앤드 스페이스의 패턴에 대하여, 측장 주사형 전자 현미경(CD SEM((주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II))을 사용하여 패턴 상부로부터 관찰할 때, 선폭을 임의의 포인트에서 관측하고, 그 측정 불균일을 3σ(nm)로 평가했다. 그리고, 이 3σ를 "LWR(nm)"로 했다. 값이 작을수록 양호한 성능인 것을 나타낸다.

[0939] 제조 직후의 레지스트 조성물을 사용하여 상기와 같이 패턴 형성하고, LWR(nm) 산출했다. 값이 작을수록 양호한 성능이다.

[0940] [평가 기준]

[0941] A: 3.0nm 이내

[0942] B: 3.0nm 초과 4.0nm 이내

[0943] C: 4.0nm 초과

[0944] 〔평가 2: 경시 후의 러프니스 성능〕

[0945] 상기에서 사용한 조제 직후의 조성물 대신에, 조제한 후 4℃의 환경에서 3개월 동안 방치한 후의 조성물을 사용하여, 상기와 동일한 수순에 따라 패턴을 얻어, 상기와 동일한 수순에 따라 LWR을 측정했다. 그리고, 하기 식(IA)에 의하여 4℃의 환경에서 3개월 동안 방치한 후의 조성물을 사용한 경우의 LWR 변동률(%)을 구하고, 하기 평가 기준에 근거하여 평가를 실시했다.

[0946] 식 (IA): LWR 변동률(%)={|(4℃의 환경에서 3개월 동안 방치한 후의 조성물을 이용한 패턴의 LWR(nm)-제조 직후의 조성물을 이용한 패턴의 LWR(nm))|/제조 직후의 조성물을 이용한 패턴의 LWR(nm)}×100

[0947] (평가 기준)

[0948] A: 1% 미만

[0949] B: LWR 변동률이 1% 이상 3% 미만

[0950] C: LWR 변동률이 3% 이상

[0951] 평가 결과를 표 4에 나타낸다.

[0952] [표 5]

표 4	레지스트 조성물	평가 1	평가 2
실시예 1-1	Re-1	A	A
실시예 1-2	Re-2	A	A
실시예 1-3	Re-3	A	A
실시예 1-4	Re-4	A	A
실시예 1-5	Re-5	A	A
실시예 1-6	Re-6	A	A
실시예 1-7	Re-7	A	A
실시예 1-8	Re-8	A	A
실시예 1-9	Re-9	A	A
실시예 1-10	Re-10	A	A
실시예 1-11	Re-11	A	A
실시예 1-12	Re-12	A	A
실시예 1-13	Re-13	A	A
실시예 1-14	Re-14	B	A
실시예 1-15	Re-15	B	A
실시예 1-16	Re-16	A	B
실시예 1-17	Re-17	A	B
실시예 1-18	Re-18	A	B
실시예 1-19	Re-19	A	A
실시예 1-20	Re-20	A	A
실시예 1-21	Re-21	A	A
실시예 1-22	Re-22	A	A
실시예 1-23	Re-23	A	A
실시예 1-24	Re-24	A	A
실시예 1-25	Re-25	A	A
실시예 1-26	Re-26	A	A
실시예 1-27	Re-27	A	A
실시예 1-28	Re-28	A	A
실시예 1-29	Re-29	A	A
실시예 1-30	Re-30	A	A
실시예 1-31	Re-31	A	A
실시예 1-32	Re-32	A	A
실시예 1-33	Re-33	A	A
실시예 1-34	Re-34	A	A
실시예 1-35	Re-35	A	B
비교예 1-1	Re-C1	B	C
비교예 1-2	Re-C2	C	B
비교예 1-3	Re-C3	B	C

[0953]

[0954] <실시예 2-1~2-35, 비교예 2-1~2-3>

[0955] <패턴 형성 방법 (2): EUV 노광 및 알칼리 현상>

[0956] [EUV 노광]

[0957] 상기에서 얻어진 레지스트막이 도포된 웨이퍼를, Exitech사제 EUV 노광 장치(Micro Exposure Tool, NA(개구수) 0.3, Quadrupole, 아우터 시그마 0.68, 이너 시그마 0.36)를 이용하여 패턴 노광을 행했다. 노광 마스크에는, 선폭 20nm이며 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴인 것을 사용했다.

[0958] [알칼리 현상]

[0959] 노광한 웨이퍼를, 핫플레이트 상에서 100℃, 90초간 가열한 후, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄하이드로옥사이드(TMAH) 수용액에 60초간 침지한 후, 물로 30초간 린스했다. 그 후, 회전수 4000rpm으로 웨이퍼를 30초간 회전시킨 후, 95℃에서 60초간 베이크를 행하여 건조하여, 포지티브형의 레지스트 패턴을 얻었다.

[0960] 〔평가〕

[0961] 러프니스 성능 및 경시 후의 러프니스 성능에 대하여, 유기 용제 현상에서 얻어진 네거티브형의 레지스트 패턴과 동일한 평가를 행했다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[0962] [표 6]

표 5	레지스트 조성물	평가 1	평가 2
실시예 2-1	Re-1	A	A
실시예 2-2	Re-2	A	A
실시예 2-3	Re-3	A	A
실시예 2-4	Re-4	A	A
실시예 2-5	Re-5	A	A
실시예 2-6	Re-6	A	A
실시예 2-7	Re-7	A	A
실시예 2-8	Re-8	A	A
실시예 2-9	Re-9	A	A
실시예 2-10	Re-10	A	A
실시예 2-11	Re-11	A	A
실시예 2-12	Re-12	A	A
실시예 2-13	Re-13	A	A
실시예 2-14	Re-14	B	A
실시예 2-15	Re-15	B	A
실시예 2-16	Re-16	A	B
실시예 2-17	Re-17	A	B
실시예 2-18	Re-18	A	B
실시예 2-19	Re-19	A	A
실시예 2-20	Re-20	A	A
실시예 2-21	Re-21	A	A
실시예 2-22	Re-22	A	A
실시예 2-23	Re-23	A	A
실시예 2-24	Re-24	A	A
실시예 2-25	Re-25	A	A
실시예 2-26	Re-26	A	A
실시예 2-27	Re-27	A	A
실시예 2-28	Re-28	A	A
실시예 2-29	Re-29	A	A
실시예 2-30	Re-30	A	A
실시예 2-31	Re-31	A	A
실시예 2-32	Re-32	A	A
실시예 2-33	Re-33	A	A
실시예 2-34	Re-34	A	A
실시예 2-35	Re-35	A	B
비교예 2-1	Re-C1	B	C
비교예 2-2	Re-C2	C	B
비교예 2-3	Re-C3	B	C

[0963]

[0964] 표 4, 표 5의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 조성물을 이용하여 형성한 레지스트 패턴은, 러프니스 성능, 및 경시 후의 러프니스 성능 중 어느 것에도 우수하다.