



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0042818
(43) 공개일자 2025년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0382 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7006546
(22) 출원일자(국제) 2023년08월16일
심사청구일자 2025년02월27일
(85) 번역문제출일자 2025년02월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/029609
(87) 국제공개번호 WO 2024/048282
국제공개일자 2024년03월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-138120 2022년08월31일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
(72) 발명자
카미노 유카
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
요시오카 토모아키
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 11 항

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

(57) 요약

본 발명은, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지와 명세서에 기재된 식 (Z-1)로 나타나는 화합물을 함유하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용한 감활성광선성 또는 감방사선성막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법에 의하여, 해상성, 초기의 LWR 성능 및 경시 후의 LWR 성능이 우수한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 등을 제공한다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/0392 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

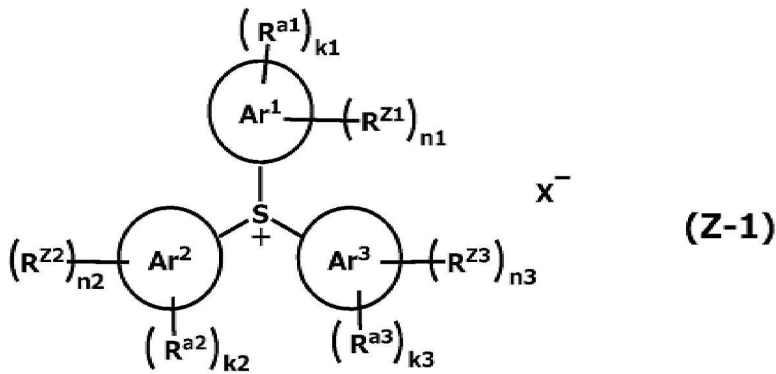
명세서

청구범위

청구항 1

산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지 (P)와, 하기 식 (Z-1)로 나타나는 화합물을 함유하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 1]



식 (Z-1) 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 각각 독립적으로 방향환을 나타낸다. Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 적어도 2개는, 단결합이거나, 또는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 함유기 및 알킬렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 2가의 기를 개재하여 서로 결합해도 된다.

R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3}은 각각 독립적으로 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬옥시기, 아틸기, 헤테로아틸기, 아틸옥시기 또는 헤테로아틸옥시기를 나타낸다. n₁, n₂ 및 n₃은 각각 독립적으로 2~5의 정수를 나타낸다. 복수의 R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3}은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 단, 복수의 R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 적어도 하나는 알킬기 이외의 기를 나타낸다. 복수의 R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 2개 이상이 알콕시기를 나타내는 경우, 상기 알콕시기 중 적어도 1개에 포함되는 알킬기는 메틸기, 제1급 알킬기 또는 제2급 알킬기이다.

R^{a1}, R^{a2} 및 R^{a3}은 각각 독립적으로 할로젠 원자를 나타낸다. k₁, k₂ 및 k₃은 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타낸다. R^{a1}, R^{a2} 및 R^{a3}이 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{a1}, R^{a2} 및 R^{a3}은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. n₁+k₁, n₂+k₂, 및 n₃+k₃은 각각 독립적으로 2~5의 정수이다.

X⁻는 음이온을 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 수지 (P)가, 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위를 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 식 (Z-1) 중의 R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 어느 하나가 알킬기를 나타내는 경우, 상기 알킬기는, 무치환의 알킬기이거나, 또는, 치환기로서 알콕시기, 하이드록시기 혹은 에스터기 중 어느 하나의 기를 갖는 알킬기인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 식 (Z-1) 중의 X^- 의 공액산의 pKa가 -1.5 이상인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

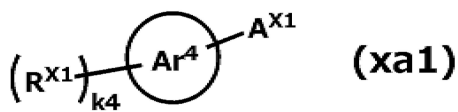
상기 식 (Z-1) 중의 X^- 가 설펜산 음이온 또는 카복실산 음이온인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 식 (Z-1) 중의 X^- 가 하기 식 (xa1)로 나타나는 음이온인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 2]



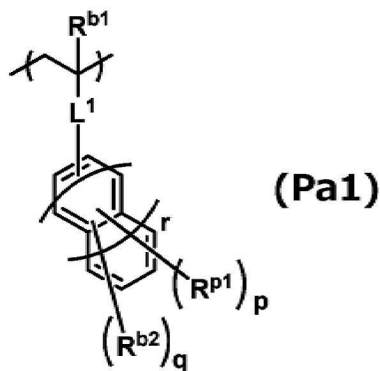
식 (xa1) 중, A^{X1} 은 COO^- 또는 SO_3^- 을 나타낸다. Ar^4 는 방향환을 나타낸다. R^{X1} 은 치환기를 나타낸다. k_4 는 0~7의 정수를 나타낸다. k_4 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{X1} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. k_4 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{X1} 은 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 수지 (P)가 하기 식 (Pa1)로 나타나는 반복 단위를 포함하는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 3]



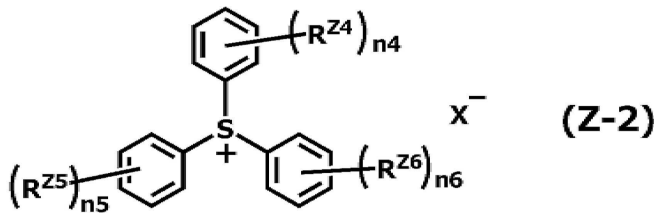
식 (Pa1) 중, R^{b1} 은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. L^1 은 단결합 또는 $-C(=O)O-$ 를 나타낸다. r 은 0~2의 정수를 나타낸다. p 는 1~5의 정수를 나타낸다. R^{p1} 은 $-OR^{p2}$ 또는 $-COOR^{p3}$ 을 나타낸다. R^{p2} 및 R^{p3} 은 각각 독립적으로 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 나타낸다. q 는 $0 \sim (5+2 \times r - p)$ 의 정수를 나타낸다. R^{b2} 는 하이드로시기, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 에스터기 또는 카복시기를 나타낸다. p 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{p1} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. q 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{b2} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 식 (Z-1)로 나타나는 화합물이 하기 식 (Z-2)로 나타나는 화합물인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[화학식 4]



식 (Z-2) 중, R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 은 각각 독립적으로 무치환의 알킬기, 치환기로서 알콕시기, 하이드록시기 혹은 에스터기 중 어느 하나의 기를 갖는 알킬기, 사이클로알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다. $n4$, $n5$ 및 $n6$ 은 각각 독립적으로 2~5의 정수를 나타낸다. 복수의 R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 단, 복수의 R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 중 적어도 하나는 알콕시기를 나타낸다. 복수의 R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 중 2개 이상이 알콕시기를 나타내는 경우, 상기 알콕시기 중 적어도 1개에 포함되는 알킬기는 메틸기, 제1급 알킬기 또는 제2급 알킬기이다. X^- 는 음이온을 나타낸다.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 의하여 형성된, 감활성광선성 또는 감방사선성막.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 의하여 기판 상에 감활성광선성 또는 감방사선성막을 형성하는 공정과, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성막을 노광하는 공정과, 상기 노광된 감활성광선성 또는 감방사선성막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 갖는, 패턴 형성 방법.

청구항 11

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

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 감활성광선성 또는 감방사선성막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은, 초LSI(Large Scale Integration) 및 고용량 마이크로칩의 제조 프로세스, 나노 임프린트용 몰드 작성 프로세스 및 고밀도 정보 기록 매체의 제조 프로세스 등에 적용 가능한 초마이크로리소그래피 프로세스, 및 그 외의 포토패브리케이션 프로세스에 적합하게 이용할 수 있는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물, 감활성광선성 또는 감방사선성막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, IC(Integrated Circuit), LSI(Large Scale Integration) 등의 반도체 디바이스의 제조 프로세스에 있어서는, 레지스트 조성물을 이용한 리소그래피에 의한 미세 가공이 행해지고 있다. 최근, 집적 회로의 고집적화에 따라, 서브미크론 영역 또는 쿼터미크론 영역의 초미세 패턴 형성이 요구되도록 되고 있다. 그에 따라, 노광 파장도 g선으로부터 i선으로, 추가로 KrF 엑시머 레이저광으로와 같이 단파장화의 경향이 보이며, 현재는 193nm 파장을 갖는 ArF 엑시머 레이저를 광원으로 하는 노광기가 개발되고 있다. 또, 해상력을 더 높이는 기술로서, 종래부터 투영 렌즈와 시료의 사이에 고굴절률의 액체(이하, "액침액"이라고도 한다)로 채우는, 이른바, 액침법

의 개발이 진행되고 있다.

[0003] 또, 현재는, 엑시머 레이저광 이외에도, 전자선(EB), X선 및 극자외선(EUV) 등을 이용한 리소그래피도 개발이 진행되고 있다. 이에 따라, 각종 활성광선 또는 방사선에 유효하게 감응하는 레지스트 조성물이 개발되고 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1 및 2에는, 특정 구조를 갖는 설포늄염을 함유하는 레지스트 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 평8-248626호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개공보 제2021/095356호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 최근, 레지스트 조성물에 요구되는 성능은 점점 높아지고 있다. 특히, 미세 패턴을 형성할 때의 해상성 및 라인 위드스 러프니스(Line Width Roughness: LWR) 성능을 높일 것이 요구되고 있다. LWR 성능이란 패턴의 LWR을 작게 할 수 있는 성능을 가리킨다. 또, 레지스트 조성물은, 조제 후에 일정 기간, 보존되는 경우가 있지만, 일정 기간 보존된 후에 패턴 형성을 행한 경우에도, LWR 성능이 우수할 것이 요망되고 있다. 조제 직후의 레지스트 조성물의 LWR 성능을 "초기의 LWR 성능"이라고도 부르고, 조제 후에 일정 기간이 경과한 후의 레지스트 조성물의 LWR 성능을 "경시 후의 LWR 성능"이라고도 부른다.

[0007] 따라서, 본 발명은, 해상성, 초기의 LWR 성능 및 경시 후의 LWR 성능이 우수한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0008] 또, 본 발명은, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 감활성광선성 또는 감방사선성막, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용한 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

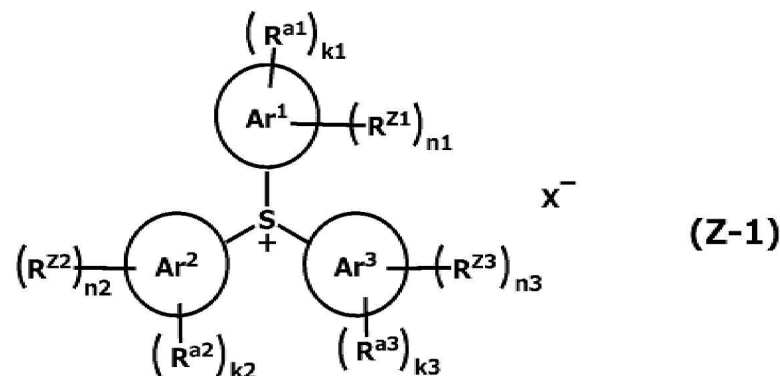
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 이하의 구성에 의하여 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

[0010] [1]

[0011] 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지 (P)와, 하기 식 (Z-1)로 나타나는 화합물을 함유하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 식 (Z-1) 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 각각 독립적으로 방향환을 나타낸다. Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 적어도 2개는, 단결합 이거나, 또는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 함유기 및 알킬렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1

개의 2가의 기를 개재하여 서로 결합해도 된다.

[0015] R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 은 각각 독립적으로 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬옥시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기 또는 헤테로아릴옥시기를 나타낸다. $n1$, $n2$ 및 $n3$ 은 각각 독립적으로 2~5의 정수를 나타낸다. 복수의 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 단, 복수의 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 적어도 하나는 알킬기 이외의 기를 나타낸다. 복수의 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 2개 이상이 알콕시기를 나타내는 경우, 상기 알콕시기 중 적어도 1개에 포함되는 알킬기는 메틸기, 제1급 알킬기 또는 제2급 알킬기이다.

[0016] R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 은 각각 독립적으로 할로젠 원자를 나타낸다. $k1$, $k2$ 및 $k3$ 은 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타낸다. R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 이 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. $n1+k1$, $n2+k2$, 및 $n3+k3$ 은 각각 독립적으로 2~5의 정수이다.

[0017] X^- 는 음이온을 나타낸다.

[0018] [2]

[0019] 상기 수지 (P)가, 폐놀성 수산기를 갖는 반복 단위를 포함하는, [1]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0020] [3]

[0021] 상기 식 (Z-1) 중의 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 어느 하나가 알킬기를 나타내는 경우, 상기 알킬기는, 무치환의 알킬기이거나, 또는, 치환기로서 알콕시기, 하이드록시기 혹은 에스터기 중 어느 하나의 기를 갖는 알킬기인, [1] 또는 [2]에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0022] [4]

[0023] 상기 식 (Z-1) 중의 X^- 의 공액산의 pKa가 -1.5 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

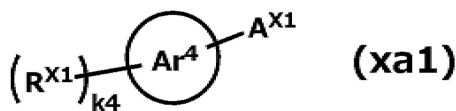
[0024] [5]

[0025] 상기 식 (Z-1) 중의 X^- 가 설포산 음이온 또는 카복실산 음이온인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0026] [6]

[0027] 상기 식 (Z-1) 중의 X^- 가 하기 식 (xa1)로 나타나는 음이온인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0028] [화학식 2]



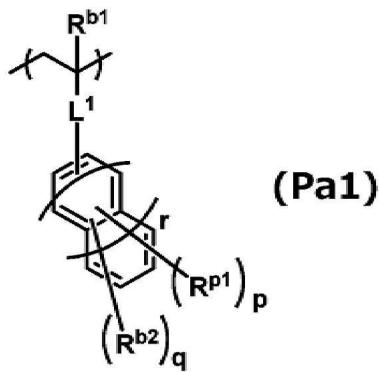
[0029]

[0030] 식 (xa1) 중, A^{X1} 은 COO^- 또는 SO_3^- 을 나타낸다. Ar^4 는 방향환을 나타낸다. R^{X1} 은 치환기를 나타낸다. $k4$ 는 0~7의 정수를 나타낸다. $k4$ 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{X1} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. $k4$ 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{X1} 은 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0031] [7]

[0032] 상기 수지 (P)가 하기 식 (Pa1)로 나타나는 반복 단위를 포함하는, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0033] [화학식 3]



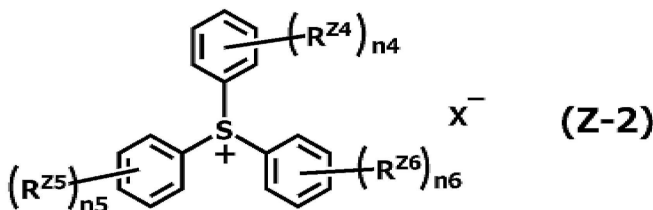
[0034]

[0035] 식 (Pa1) 중, R^{b1} 은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. L^1 은 단결합 또는 $-C(=O)O-$ 를 나타낸다. r 은 0~2의 정수를 나타낸다. p 는 1~5의 정수를 나타낸다. R^{p1} 은 $-OR^{p2}$ 또는 $-COOR^{p3}$ 을 나타낸다. R^{p2} 및 R^{p3} 은 각각 독립적으로 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 나타낸다. q 는 $0 \sim (5+2 \times r - p)$ 의 정수를 나타낸다. R^{b2} 는 하이드로시기, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 에스터기 또는 카복시기를 나타낸다. p 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{p1} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. q 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{b2} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0036] [8]

[0037] 상기 식 (Z-1)로 나타나는 화합물이 하기 식 (Z-2)로 나타나는 화합물인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0038] [화학식 4]



[0039]

[0040] 식 (Z-2) 중, R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 은 각각 독립적으로 무치환의 알킬기, 치환기로서 알콕시기, 하이드록시기 혹은 에스터기 중 어느 하나의 기를 갖는 알킬기, 사이클로알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다. $n4$, $n5$ 및 $n6$ 은 각각 독립적으로 2~5의 정수를 나타낸다. 복수의 R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 단, 복수의 R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 중 적어도 하나는 알콕시기를 나타낸다. 복수의 R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 중 2개 이상이 알콕시기를 나타내는 경우, 상기 알콕시기 중 적어도 1개에 포함되는 알킬기는 메틸기, 제1급 알킬기 또는 제2급 알킬기이다. X^- 는 음이온을 나타낸다.

[0041] [9]

[0042] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 의하여 형성된, 감활성광선성 또는 감방사선성막.

[0043] [10]

[0044] [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 의하여 기관 상에 감활성광선성 또는 감방사선성막을 형성하는 공정과, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성막을 노광하는 공정과, 상기 노광된 감활성광선성 또는 감방사선성막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 갖는, 패턴 형성 방법.

[0045] [11]

[0046] [10]에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

발명의 효과

[0047] 본 발명에 의하여, 해상성, 초기의 LWR 성능 및 경시 후의 LWR 성능이 우수한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0048] 또, 본 발명에 의하여, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용한 감활성광선성 또는 감방사선성막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[0050] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 한정되지 않는다.

[0051] 본 명세서에 있어서, "활성광선" 또는 "방사선"이란, 예를 들면, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV: Extreme Ultraviolet), X선, 연X선, 및 전자선(EB: Electron Beam) 등을 의미한다.

[0052] 본 명세서에 있어서, "광"이란, 활성광선 또는 방사선을 의미한다.

[0053] 본 명세서에 있어서, "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선, X선, 및 EUV 등에 의한 노광뿐만 아니라, 전자선, 및 이온빔 등의 입자선에 의한 묘화도 포함한다.

[0054] 본 명세서에 있어서, "~"란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0055] 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중 적어도 1종을 나타낸다. 또 (메트)아크릴산은 아크릴산 및 메타크릴산 중 적어도 1종을 나타낸다.

[0056] 본 명세서에 있어서, 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn), 및 분산도(분자량 분포라고도 한다)(Mw/Mn)는, GPC(Gel Permeation Chromatography) 장치(도소 주식회사제 HLC-8120GPC)에 의한 GPC 측정(용제: 테트라하이드로퓨란, 유량(샘플 주입량): 10 μL, 칼럼: 도소 주식회사제 TSK gel Multipore HXL-M, 칼럼 온도: 40℃, 유속: 1.0mL/분, 검출기: 시차 굴절률 검출기(Refractive Index Detector))에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다.

[0057] 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 있어서의 "유기"란, 적어도 1개의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다.

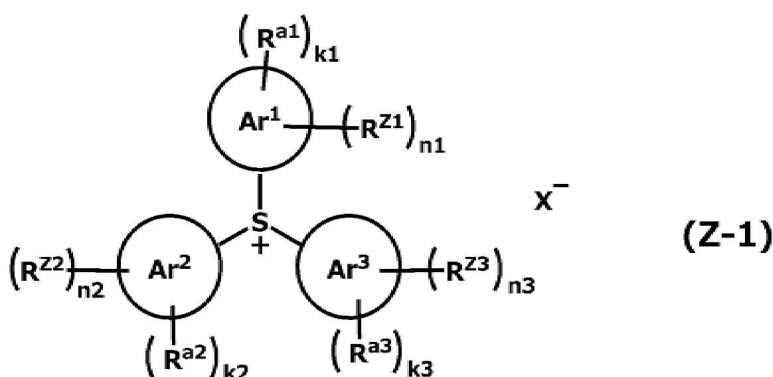
[0058] 치환기로서는, 특별히 설명하지 않는 한, 1개의 치환기가 바람직하다. 치환기의 예로서는 수소 원자를 제외한 1개의 비금속 원자단을 들 수 있고, 예를 들면, 이하의 치환기 T로부터 선택할 수 있다.

[0059] (치환기 T)

[0060] 치환기 T로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자 등의 할로젠 원자; 메톡시기, 에톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기; 사이클로알킬옥시기; 페녹시기 및 p-톨릴옥시기 등의 아릴옥시기; 메톡시카보닐기 및 부톡시카보닐기 등의 알콕시카보닐기; 사이클로알킬옥시카보닐기; 페녹시카보닐기 등의 아릴옥시카보닐기; 아세톡시기, 프로피온일옥시기 및 벤조일옥시기 등의 아실옥시기; 아세틸기, 벤조일기, 아이소부틸기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 및 메톡살일기 등의 아실기; 설펜일기; 메틸설펜일기 및 tert-부틸설펜일기 등의 알킬설펜일기; 페닐설펜일기 및 p-톨릴설펜일기 등의 아릴설펜일기; 알킬기; 알켄일기; 사이클로알킬기; 아릴기; 방향족 복소환식기; 하이드록시기; 카복시기; 폼일기; 설펜기; 사이아노기; 알킬아미노카보닐기; 아릴아미노카보닐기; 설펜아마이드기; 실릴기; 아미노기; 카바모일기 등을 들 수 있다. 또, 이들 치환기가 1개 이상의 치환기를 더 가질 수 있는 경우는, 그 추가적인 치환기로서 상기한 치환기로부터 선택한 치환기를 1개 이상 갖는 기(예를 들면, 모노알킬아미노기, 다이알킬아미노기, 아릴아미노기, 트라이플루오로메틸기 등)도 치환기 T

의 예에 포함된다.

- [0061] 본 명세서에 있어서, 표기되는 2가의 기의 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.
- [0062] 본 명세서에 있어서 산해리 상수(pKa)란, 수용액 중에서의 pKa를 나타내고, 구체적으로는, 하기 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값이, 계산에 의하여 구해지는 값이다. 본 명세서 중에 기재한 pKa의 값은, 모두, 이 소프트웨어 패키지를 이용하여 계산에 의하여 구한 값을 나타낸다.
- [0063] 소프트웨어 패키지 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs).
- [0064] 또, pKa는, 분자 궤도 계산법에 의해서도 구해진다. 이 구체적인 방법로서는, 열역학 사이클에 근거하여, 수용액 중에 있어서의 H⁺ 해리 자유 에너지를 계산함으로써 산출하는 수법을 들 수 있다. H⁺ 해리 자유 에너지의 계산 방법에 대해서는, 예를 들면 DFT(밀도 범함수법)에 의하여 계산할 수 있지만, 그 외에도 다양한 수법이 문헌 등에서 보고되어 있으며, 이것에 제한되는 것은 아니다. 또한, DFT를 실시할 수 있는 소프트웨어는 복수 존재하지만, 예를 들면, Gaussian16을 들 수 있다.
- [0065] 본 명세서에 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.
- [0066] 본 명세서에 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.
- [0067] 본 명세서에 있어서, "고형분"이란, 감활성광선성 또는 감방사선성막을 형성하는 성분을 의미하고, 용제는 포함되지 않는다. 또, 감활성광선성 또는 감방사선성막을 형성하는 성분이면, 그 성상이 액체상이더라도, 고형분으로 간주한다.
- [0068] <감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물>
- [0069] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물("본 발명의 조성물"이라고도 한다.)은,
- [0070] 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지 (P)와, 하기 식 (Z-1)로 나타나는 화합물을 함유하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이다.
- [0071] [화학식 5]



- [0072]
- [0073] 식 (Z-1) 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 각각 독립적으로 방향환을 나타낸다. Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 적어도 2개는, 단결합이거나, 또는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 함유기 및 알킬렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 2가의 기를 개재하여 서로 결합해도 된다.
- [0074] R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3}은 각각 독립적으로 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬옥시기, 아릴기, 헥테로아릴

기, 아릴옥시기 또는 헤테로아릴옥시기를 나타낸다. n_1 , n_2 및 n_3 은 각각 독립적으로 2~5의 정수를 나타낸다. 복수의 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 단, 복수의 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 적어도 하나는 알킬기 이외의 기를 나타낸다. 복수의 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 2개 이상이 알콕시기를 나타내는 경우, 상기 알콕시기 중 적어도 1개에 포함되는 알킬기는 메틸기, 제1급 알킬기 또는 제2급 알킬기이다.

[0075] R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 은 각각 독립적으로 할로젠 원자를 나타낸다. k_1 , k_2 및 k_3 은 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타낸다. R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 이 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. n_1+k_1 , n_2+k_2 , 및 n_3+k_3 은 각각 독립적으로 2~5의 정수이다.

[0076] X^- 는 음이온을 나타낸다.

[0077] 본 발명의 조성물에 의하여, 상기한 효과가 얻어지는 메커니즘은 완전히 명확하지는 않지만, 본 발명자들은 이하와 같이 추정하고 있다.

[0078] 식 (Z-1)로 나타나는 화합물은, 특정 조건을 충족시키는 치환기를 갖고 있으며, 수지 (P)와 상호 작용하기 쉽기 때문에, 수지 (P)와의 상용성이 높다. 그 결과, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 소재의 균일성이 향상되어, 해상성, 초기의 LWR 성능 및 경시 후의 LWR 성능이 양호해졌다고 생각된다.

[0079] 본 발명의 조성물은, 전형적으로는 레지스트 조성물이며, 포지티브형의 레지스트 조성물이어도 되고, 네거티브형의 레지스트 조성물이어도 된다. 본 발명의 조성물은, 알칼리 현상용의 레지스트 조성물이어도 되고, 유기 용제 현상용의 레지스트 조성물이어도 된다.

[0080] 본 발명의 조성물은, 화학 증폭형의 레지스트 조성물이어도 되고, 비화학 증폭형의 레지스트 조성물이어도 된다. 본 발명의 조성물은, 전형적으로는, 화학 증폭형의 레지스트 조성물이다.

[0081] 본 발명의 조성물을 이용하여 감활성광선성 또는 감방사선성막을 형성할 수 있다. 본 발명의 조성물을 이용하여 형성된 감활성광선성 또는 감방사선성막은, 전형적으로는 레지스트막이다.

[0082] 이하, 먼저, 본 발명의 조성물의 각종 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0083] [수지 (P)]

[0084] 본 발명의 조성물에 포함되는 수지 (P)는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지(산분해성 수지)이다.

[0085] 수지 (P)는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기(산분해성기)를 갖는 것이 바람직하고, 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0086] 산분해성기는, 전형적으로는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기이다. 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기(탈리기)로 극성기가 보호된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 전형적으로는, 수지 (P)는, 산의 작용에 의하여 극성이 증대되어 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대되고, 유기 용제에 대한 용해도가 감소한다.

[0087] 수지 (P)는, 산분해성 수지이며, 본 발명의 조성물을 이용한 패턴 형성 방법에 있어서, 전형적으로는, 현상액으로서 알칼리 현상액을 채용한 경우에는, 포지티브형 패턴이 적합하게 형성되고, 현상액으로서 유기계 현상액을 채용한 경우에는, 네거티브형 패턴이 적합하게 형성된다.

[0088] (산분해성기를 갖는 반복 단위)

[0089] 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기이다.

[0090] 산분해성기는, 전형적으로는, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성기를 발생하는 기이다. 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기(탈리기)로 극성기가 보호된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 전형적으로는, 수지 (P)는, 산의 작용에 의하여 극성이 증대되어 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대되고, 유기 용제에 대한 용해도가 감소한다.

[0091] 상기 극성기로서는, 알칼리 가용성기가 바람직하고, 예를 들면, 카복시기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기, 설폰산기, 인산기, 설포아마이드기, 설포닐이미드기, (알킬설포닐)(알킬카보닐)메틸렌기, (알킬설포닐)(알킬카보

닐)이미드기, 비스(알킬카보닐)메틸렌기, 비스(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬설폰일)메틸렌기, 비스(알킬설폰일)이미드기, 트리스(알킬카보닐)메틸렌기, 및 트리스(알킬설폰일)메틸렌기 등의 산성기, 및 알코올성 수산기 등을 들 수 있다.

- [0092] 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로서는, 예를 들면, 식 (Y1)~(Y4)로 나타나는 기를 들 수 있다.
- [0093] 식 (Y1): $-C(R_{X_1})(R_{X_2})(R_{X_3})$
- [0094] 식 (Y2): $-C(=O)OC(R_{X_1})(R_{X_2})(R_{X_3})$
- [0095] 식 (Y3): $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$
- [0096] 식 (Y4): $-C(R_n)(H)(Ar)$
- [0097] 식 (Y1) 및 식 (Y2) 중, R_{X_1} ~ R_{X_3} 은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 사이클로알킬기(단환 혹은 다환), 아릴기(단환 혹은 다환), 아랄킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 또는 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상)를 나타낸다. 또한, R_{X_1} ~ R_{X_3} 전부가 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상)인 경우, R_{X_1} ~ R_{X_3} 중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0098] 그중에서도, R_{X_1} ~ R_{X_3} 은, 각각 독립적으로, 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고, R_{X_1} ~ R_{X_3} 은, 각각 독립적으로, 직쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0099] R_{X_1} ~ R_{X_3} 중 2개가 서로 결합하여 환(단환 및 다환 중 어느 것이어도 된다)을 형성해도 된다.
- [0100] R_{X_1} ~ R_{X_3} 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기 등의 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.
- [0101] R_{X_1} ~ R_{X_3} 의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 및 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0102] R_{X_1} ~ R_{X_3} 의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및 안트릴기 등을 들 수 있다.
- [0103] R_{X_1} ~ R_{X_3} 의 아랄킬기로서는, 상술한 R_{X_1} ~ R_{X_3} 의 알킬기 중 1개의 수소 원자를 탄소수 6~10의 아릴기(바람직하게는 페닐기)로 치환한 기가 바람직하고, 예를 들면, 벤질기 등을 들 수 있다.
- [0104] R_{X_1} ~ R_{X_3} 의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.
- [0105] R_{X_1} ~ R_{X_3} 중 2개가 결합하여 형성되는 환으로서, 사이클로알킬기가 바람직하다. R_{X_1} ~ R_{X_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.
- [0106] R_{X_1} ~ R_{X_3} 중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 또는 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 하나 이상이, 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다.
- [0107] 식 (Y1) 또는 식 (Y2)로 나타나는 기는, 예를 들면, R_{X_1} 이 메틸기 또는 에틸기이며, R_{X_2} 와 R_{X_3} 이 결합하여 상술한 사이클로알킬기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.
- [0108] 식 (Y3) 중, R_{36} ~ R_{38} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. R_{37} 과 R_{38} 은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 1가의 유기기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 및 알켄일기 등을 들 수 있다. R_{36} 은 수소 원자인 것도 바람직하다.
- [0109] 또한, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기에는, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기

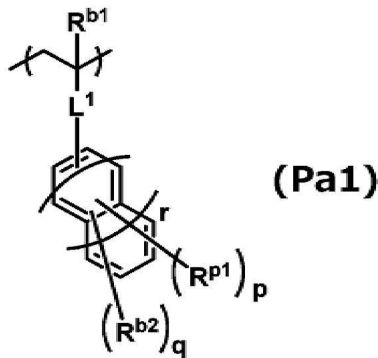
등의 헤테로 원자를 갖는 기가 포함되어 있어도 된다. 예를 들면, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 하나 이상이, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있어도 된다.

[0110] 또, R₃₈은, 반복 단위의 주쇄가 갖는 다른 치환기와 서로 결합하여, 환을 형성해도 된다. R₃₈과 반복 단위의 주쇄가 갖는 다른 치환기가 서로 결합하여 형성하는 기는, 메틸렌기 등의 알킬렌기가 바람직하다.

[0111] 식 (Y4) 중, Ar은, 방향환기를 나타낸다. R_n은, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다. R_n과 Ar은 서로 결합하여 비방향족환을 형성해도 된다. Ar은 보다 바람직하게는 아릴기이다.

[0112] 해상성, 초기의 LWR 성능 및 경시 후의 LWR 성능이 특히 우수하다는 이유에서, 수지 (P)는, 하기 식 (Pa1)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 하기 식 (Pa1)로 나타나는 반복 단위는, 산분해성기를 갖는 반복 단위이다.

[0113] [화학식 6]



[0114]

[0115] 식 (Pa1) 중, R^{b1}은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. L¹은 단결합 또는 -C(=O)O-를 나타낸다. r은 0~2의 정수를 나타낸다. p는 1~5의 정수를 나타낸다. R^{p1}은 -OR^{p2} 또는 -COOR^{p3}을 나타낸다. R^{p2} 및 R^{p3}은 각각 독립적으로 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 나타낸다. q는 0~(5+2×r-p)의 정수를 나타낸다. R^{b2}는 하이드로시기, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 에스터기 또는 카복시기를 나타낸다. p가 2 이상인 경우, 복수의 R^{p1}은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. q가 2 이상인 경우, 복수의 R^{b2}는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0116] L¹은 단결합 또는 -C(=O)O-를 나타내고, 단결합을 나타내는 것이 바람직하다.

[0117] R^{b1}이 나타내는 알킬기는, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다. 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 아이소부틸기, 및 t-부틸기 등의 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다. 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0118] R^{b1}은 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0119] r은 0~2의 정수를 나타내며, 0 또는 1을 나타내는 것이 바람직하고, 0을 나타내는 것이 보다 바람직하다. r이 0을 나타내는 경우, 식 (Pa1) 중의 방향환은 벤젠환을 나타낸다. r이 1을 나타내는 경우, 식 (Pa1) 중의 방향환은 나프탈렌환을 나타낸다. r이 2를 나타내는 경우, 식 (Pa1) 중의 방향환은 안트라센환을 나타낸다.

[0120] p는 1~5의 정수를 나타내며, 1~3의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 1을 나타내는 것이 보다 바람직하다.

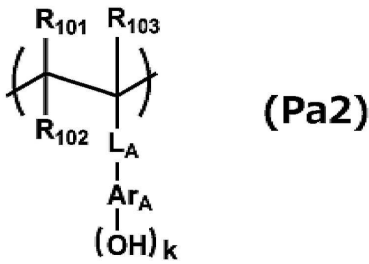
[0121] R^{p1}은 -OR^{p2} 또는 -COOR^{p3}을 나타낸다.

[0122] R^{p2} 및 R^{p3}은 각각 독립적으로 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 나타낸다. R^{p2} 및 R^{p3}이 나타내는 산의 작용에 의하여 탈리되는 기로서는, 상술한 식 (Y1)~(Y4)로 나타나는 기를 들 수 있다. R^{p2}가 탈리됨으로써, 식 (Pa1)에

는 하이드록시기(페놀성 수산기)가 발생한다. R^{p3} 이 탈리됨으로써, 식 (Pa1)에는 카복시기가 발생한다.

- [0123] q 는 $0 \sim (5+2 \times r-p)$ 의 정수를 나타내며, $0 \sim 5$ 의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, $0 \sim 3$ 의 정수를 나타내는 것이 보다 바람직하며, 0 또는 1 을 나타내는 것이 더 바람직하고, 0 을 나타내는 것이 특히 바람직하다.
- [0124] R^{b2} 는 하이드록시기, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 에스터기 또는 카복시기를 나타낸다.
- [0125] R^{b2} 의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자가 바람직하다.
- [0126] R^{b2} 의 알킬기로서는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, $1 \sim 10$ 이 바람직하고, $1 \sim 5$ 가 보다 바람직하며, $1 \sim 3$ 이 특히 바람직하다. 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 아이소프로필기, n -뷰틸기, 아이소뷰틸기, t -뷰틸기 등을 들 수 있다.
- [0127] R^{b2} 의 알콕시기 및 알킬싸이오기 중에 포함되는 알킬기의 설명, 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 R^{b2} 의 알킬기의 설명, 구체예 및 바람직한 범위와 동일하다.
- [0128] R^{b2} 의 아릴기는, 탄소수 $6 \sim 20$ 의 아릴기인 것이 바람직하고, 탄소수 $6 \sim 15$ 의 아릴기인 것이 보다 바람직하며, 페닐기 또는 나프틸기인 것이 더 바람직하고, 페닐기인 것이 특히 바람직하다.
- [0129] R^{b2} 의 아릴옥시기 중에 포함되는 아릴기의 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 R^{b2} 의 아릴기의 구체예 및 바람직한 범위와 동일하다.
- [0130] R^{b2} 의 헤테로아릴기는, 탄소수 $3 \sim 20$ 의 헤테로아릴기인 것이 바람직하다. 헤테로아릴기는, 산소 원자, 황 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 것이 바람직하다. 헤테로아릴기로서는, 예를 들면, 피롤 잔기, 퓨란 잔기, 싸이오펜 잔기, 인돌 잔기, 벤조퓨란 잔기, 벤조싸이오펜 잔기 등을 들 수 있다.
- [0131] R^{b2} 의 헤테로아릴옥시기 중에 포함되는 헤테로아릴기의 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 R^{b2} 의 헤테로아릴기의 구체예 및 바람직한 범위와 동일하다.
- [0132] R^{b2} 의 에스터기는, $-COOR^{b3}$ 또는 $-OCOR^{b3}$ 인 것이 바람직하다. R^{b3} 은 유기기를 나타내고, 알킬기 또는 아릴기를 나타내는 것이 바람직하다. R^{b3} 의 알킬기의 설명, 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 R^{b2} 의 알킬기의 설명, 구체예 및 바람직한 범위와 동일하다. R^{b3} 의 아릴기의 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 R^{b2} 의 아릴기의 구체예 및 바람직한 범위와 동일하다.
- [0133] 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (P) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 5 몰% 이상이 바람직하고, 10 몰% 이상이 보다 바람직하며, 15 몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (P) 중의 전체 반복 단위에 대하여, 70 몰% 이하가 바람직하고, 60 몰% 이하가 보다 바람직하며, 50 몰% 이하가 더 바람직하다.
- [0134] 수지 (P)가 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위는, 1 종이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다. 수지 (P)가 산분해성기를 갖는 반복 단위를 2 종 이상 포함하는 경우는, 그들의 합계 함유량이 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0135] (페놀성 수산기를 갖는 반복 단위)
- [0136] 해상성, 초기의 LWR 성능 및 경시 후의 LWR 성능이 특히 우수하다는 이유에서, 수지 (P)는, 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0137] 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위는, 상술한 산분해성기를 갖는 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.
- [0138] 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위는, 하기 식 (Pa2)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다.

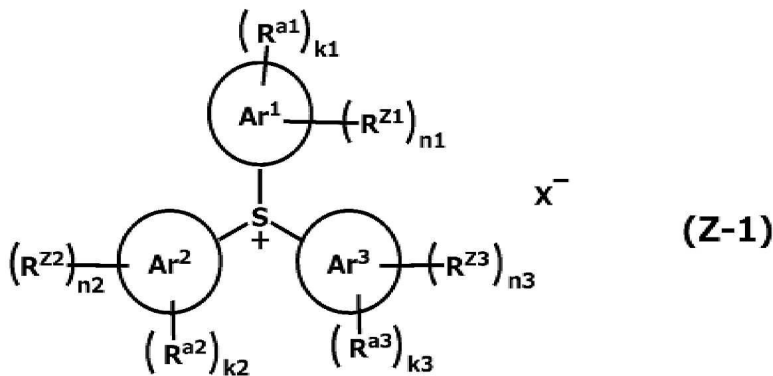
[0139] [화학식 7]



- [0140]
- [0141] 식 (Pa2) 중, R₁₀₁, R₁₀₂ 및 R₁₀₃은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다. R₁₀₂는 Ar^A와 결합하여 환을 형성해도 되고, 그 경우의 R₁₀₂는 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.
- [0142] L_A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0143] Ar_A는, 방향환기를 나타낸다.
- [0144] k는, 1~5의 정수를 나타낸다.
- [0145] 식 (Pa2) 중의 R₁₀₁, R₁₀₂ 및 R₁₀₃은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시카보닐기를 나타낸다.
- [0146] R₁₀₁, R₁₀₂ 및 R₁₀₃의 알킬기로서는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다. 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기 등을 들 수 있다.
- [0147] R₁₀₁, R₁₀₂ 및 R₁₀₃의 사이클로알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 3~20이 바람직하고, 5~15가 보다 바람직하다. R₁₀₁, R₁₀₂ 및 R₁₀₃의 사이클로알킬기로서는, 사이클로헥센기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 및 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0148] R₁₀₁, R₁₀₂ 및 R₁₀₃의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있고, 불소 원자 또는 아이오딘 원자가 바람직하다.
- [0149] R₁₀₁, R₁₀₂ 및 R₁₀₃의 알콕시카보닐기 중에 포함되는 알킬기로서는 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 알콕시카보닐기 중에 포함되는 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~5가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.
- [0150] 식 (Pa2) 중의 Ar_A는 방향환기를 나타내고, 보다 구체적으로는 (k+1)가의 방향환기를 나타낸다. k가 1인 경우에 있어서의 2가의 방향환기는, 예를 들면, 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기, 안트라센일렌기 등의 탄소수 6~18의 아릴렌기, 또는, 싸이오펜환, 퓨란환, 피롤환, 벤조싸이오펜환, 벤조퓨란환, 벤조피롤환, 트리아이진환, 이미다졸환, 벤즈이미다졸환, 트리아아졸환, 싸이아다리아졸환, 싸이아졸환 등의 헤테로환을 포함하는 2가의 방향환기가 바람직하다. 상기 방향환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0151] k가 2 이상의 정수인 경우에 있어서의 (k+1)가의 방향환기의 구체예로서는, 2가의 방향환기의 상기한 구체예로부터, (k-1)개의 임의의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기를 들 수 있다.
- [0152] (k+1)가의 방향환기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.
- [0153] (k+1)가의 방향환기가 가질 수 있는 치환기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 도데실기 등의 알킬기; 메톡시기, 에톡시기, 하이드록시메톡시기, 프로폭시기, 하이드록시프로폭시기, 뷰톡시기 등의 알콕시기; 페닐기 등의 아릴기; 등을 들 수 있다.

- [0154] Ar_A는 탄소수 6~18의 방향환기를 나타내는 것이 바람직하고, 벤젠환기, 나프탈렌환기 또는 바이페닐렌환기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0155] 식 (Pa2) 중의 L_A는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0156] L_A가 나타내는 2가의 연결기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, -COO-, -CONR₁₀₄-, 알킬렌기, 또는 이들 기의 2중 이상을 조합하여 이루어지는 기를 들 수 있다. 상기 R₁₀₄는 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.
- [0157] 상기 알킬렌기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 뷰틸렌기, 헥실렌기, 및 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8의 알킬렌기가 바람직하다.
- [0158] R₁₀₄가 알킬기를 나타내는 경우의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 도데실기 등의 탄소수 20 이하의 알킬기를 들 수 있으며, 탄소수 8 이하의 알킬기가 바람직하다.
- [0159] 식 (Pa2)로 나타나는 반복 단위는, 하이드록시스타이렌 구조를 구비하고 있는 것이 바람직하다. 즉, Ar_A는 벤젠환기를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0160] k는 1~3의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 1 또는 2를 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0161] 수지 (P) 중의 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 (P) 중의 전체 반복 단위에 대하여 20몰% 이상인 것이 바람직하고, 30몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 40몰% 이상인 것이 더 바람직하다. 또, 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지 (P) 중의 전체 반복 단위에 대하여 90몰% 이하인 것이 바람직하고, 85몰% 이하인 것이 보다 바람직하며, 80몰% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0162] 수지 (P)가 포함하는 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 수지 (P)가 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위를 2종 이상 포함하는 경우는, 그들의 합계 함유량이 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0163] 수지 (P)는, 페놀성 수산기를 갖는 반복 단위와 산분해성기를 갖는 반복 단위에 더하여, 그 외의 반복 단위를 포함해도 된다.
- [0164] 그 외의 반복 단위에 대해서는, 국제 공개공보 제2022/024928호의 [0112]~[0172]의 내용을 인용한다.
- [0165] 수지 (P)는, 통상의 방법에 따라(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다.
- [0166] GPC법에 의하여 폴리스타이렌 환산값으로서, 수지 (P)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 30000 이하가 바람직하고, 1000~30000이 보다 바람직하며, 3000~30000이 더 바람직하고, 5000~15000이 특히 바람직하다.
- [0167] 수지 (P)의 분산도(분자량 분포, Pd, Mw/Mn)는, 1~5가 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하며, 1.0~3.0이 더 바람직하고, 1.1~2.0이 특히 바람직하다. 분산도가 작은 것일수록, 해상도, 및 레지스트 형상이 보다 우수하고, 또한, 레지스트 패턴의 측벽이 보다 매끄러우며, 러프니스성도 보다 우수하다.
- [0168] 본 발명의 조성물에 있어서, 수지 (P)의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 40.0~99.9질량%가 바람직하고, 60.0~90.0질량%가 보다 바람직하다.
- [0169] 수지 (P)는, 1종으로 사용해도 되고, 2종 이상 사용해도 된다. 수지 (P)를 2종 이상 사용하는 경우는, 그들의 합계 함유량이 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0170] [식 (Z-1)로 나타나는 화합물]
- [0171] 식 (Z-1)로 나타나는 화합물은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다. 식 (Z-1)로 나타나는 화합물이, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 발생하는 산(발생산)의 pKa는 특별히 한정되지 않는다. 발생산의 pKa가 0 미만인 경우, 식 (Z-1)로 나타나는 화합물은 광산발생제로서 기능할 수 있다. 발생산의 pKa가 0 이상인 경우, 식 (Z-1)로 나타나는 화합물은 산화산 제어제로서 기능할 수 있다.

[0172] [화학식 8]



[0173]

[0174] 식 (Z-1) 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 각각 독립적으로 방향환을 나타낸다. Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 적어도 2개는, 단결합이거나, 또는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 함유기 및 알킬렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 2가의 기를 개재하여 서로 결합해도 된다.

[0175] R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3}은 각각 독립적으로 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬옥시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기 또는 헤테로아릴옥시기를 나타낸다. n₁, n₂ 및 n₃은 각각 독립적으로 2~5의 정수를 나타낸다. 복수의 R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3}은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 단, 복수의 R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 적어도 하나는 알킬기 이외의 기를 나타낸다. 복수의 R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 2개 이상이 알콕시기를 나타내는 경우, 상기 알콕시기 중 적어도 1개에 포함되는 알킬기는 메틸기, 제1급 알킬기 또는 제2급 알킬기이다.

[0176] R^{a1}, R^{a2} 및 R^{a3}은 각각 독립적으로 할로젠 원자를 나타낸다. k₁, k₂ 및 k₃은 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타낸다. R^{a1}, R^{a2} 및 R^{a3}이 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{a1}, R^{a2} 및 R^{a3}은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. n₁+k₁, n₂+k₂, 및 n₃+k₃은 각각 독립적으로 2~5의 정수이다.

[0177] X⁻는 음이온을 나타낸다.

[0178] Ar¹, Ar² 및 Ar³이 나타내는 방향환은, 방향족 탄화 수소환이어도 되고 방향족 헤테로환이어도 된다. 방향족 탄화 수소환의 환원 탄소 원자수는 6~20이 바람직하고, 6~15가 보다 바람직하다. 방향족 탄화 수소환으로서 벤젠환 또는 나프탈렌환이 바람직하고, 벤젠환이 보다 바람직하다. 방향족 헤테로환의 환원 원자수는 4~20이 바람직하고, 5~10이 보다 바람직하다. 방향족 헤테로환으로서 질소 원자 및 산소 원자 중 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다. 방향족 헤테로환으로서, 예를 들면, 피롤환, 이미다졸환, 피라졸환, 옥사졸환, 아이소옥사졸환, 싸이아졸환, 아이소싸이아졸환, 트리아아졸환 등의 오원환 방향족 헤테로환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 피리다진환, 트리아아진환, 싸이아진환, 옥사진환 등의 육원환 방향족 헤테로환 등을 들 수 있다.

[0179] Ar¹, Ar² 및 Ar³은 방향족 탄화 수소환을 나타내는 것이 바람직하다.

[0180] Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 적어도 2개는, 단결합이거나, 또는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 함유기 및 알킬렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 2가의 기를 개재하여 서로 결합해도 된다. 질소 원자 함유기로서는, -NR-이 바람직하다. R은 수소 원자 또는 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~5의 알킬기)를 나타낸다. 알킬렌기로서는, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하다.

[0181] R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3}은 각각 독립적으로 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬옥시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기 또는 헤테로아릴옥시기를 나타낸다.

[0182] R^{Z1}, R^{Z2} 및 R^{Z3}의 알킬기는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다. 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 아이소부틸기, t-부틸

기, 트라이플루오로메틸기 등을 들 수 있다.

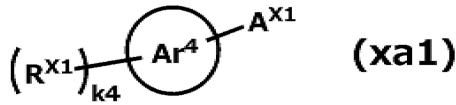
- [0183] R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 알콕시기에 포함되는 알킬기에 대한 설명, 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 알킬기와 동일하다.
- [0184] R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 사이클로알킬기는, 단환이어도 되고 다환이어도 된다. 사이클로알킬기의 탄소수는 3~20이 바람직하고, 4~15가 보다 바람직하다. 사이클로알킬기로서는, 예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 사이클로알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 사이클로알킬기의 사이클로알케인환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 및 에스터 결합 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 또는 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다. 또, 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 하나 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.
- [0185] R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 사이클로알킬옥시기에 포함되는 사이클로알킬기에 대한 설명, 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 사이클로알킬기와 동일하다.
- [0186] R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 아릴기는, 탄소수 6~20의 아릴기인 것이 바람직하고, 탄소수 6~15의 아릴기인 것이 보다 바람직하며, 페닐기 또는 나프틸기인 것이 더 바람직하고, 페닐기인 것이 특히 바람직하다. 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0187] R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 아릴옥시기에 포함되는 아릴기에 대한 설명, 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 아릴기와 동일하다.
- [0188] R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 헤테로아릴기는, 탄소수 3~20의 헤테로아릴기인 것이 바람직하다. 헤테로아릴기는, 산소 원자, 황 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 것이 바람직하다. 헤테로아릴기로서는, 예를 들면, 피롤 잔기, 퓨란 잔기, 싸이오펜 잔기, 인돌 잔기, 벤조퓨란 잔기, 벤조싸이오펜 잔기 등을 들 수 있다. 헤테로아릴기는 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0189] R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 헤테로아릴옥시기에 포함되는 헤테로아릴기에 대한 설명, 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 아릴기와 동일하다.
- [0190] 복수의 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 적어도 하나는 알킬기 이외의 기를 나타낸다. 즉, n1개의 R^{Z1} , n2개의 R^{Z2} 및 n3개의 R^{Z3} 중 적어도 하나는 알킬기 이외의 기를 나타낸다.
- [0191] 복수의 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 2개 이상이 알콕시기를 나타내는 경우, 상기 알콕시기 중 적어도 1개에 포함되는 알킬기는 메틸기, 제1급 알킬기 또는 제2급 알킬기이다. 즉, n1개의 R^{Z1} , n2개의 R^{Z2} 및 n3개의 R^{Z3} 중 2개 이상이 알콕시기를 나타내는 경우, 상기 알콕시기 중 적어도 1개에 포함되는 알킬기는 메틸기, 제1급 알킬기 또는 제2급 알킬기이다. 제1급 알킬기로서는, 예를 들면, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기 등을 들 수 있다. 제2급 알킬기로서는, 아이소프로필기, 아이소부틸기 등을 들 수 있다.
- [0192] 해상성 및 경시 후의 LWR 성능이 우수하다는 이유에서, R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 중 어느 하나가 알킬기를 나타내는 경우, 상기 알킬기는, 무치환의 알킬기이거나, 또는, 치환기로서 알콕시기, 하이드록시기 혹은 에스터기 중 어느 하나의 기를 갖는 알킬기인 것이 바람직하다. 치환기로서의 알콕시기에 포함되는 알킬기에 대한 설명, 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 의 알킬기와 동일하다. 치환기로서의 에스터기에 대한 설명, 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 식 (Pa1) 중의 R^{b2} 의 에스터기와 동일하다.
- [0193] R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 은 각각 독립적으로 무치환의 알킬기, 치환기로서 알콕시기, 하이드록시기 혹은 에스터기 중 어느 하나의 기를 갖는 알킬기, 사이클로알킬기 또는 알콕시기를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0194] n1, n2 및 n3은 각각 독립적으로 2~5의 정수를 나타내며, 2~4의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 2 또는 3을 나타내는 것이 보다 바람직하다.

- [0195] R^{a1} , R^{a2} 및 R^{a3} 은 각각 독립적으로 할로젠 원자를 나타내고, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0196] $k1$, $k2$ 및 $k3$ 은 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타내고, 0 또는 1을 나타내는 것이 바람직하다.
- [0197] $n1+k1$, $n2+k2$, 및 $n3+k3$ 은 각각 독립적으로 2~5의 정수이며, 2~4의 정수인 것이 바람직하고, 2 또는 3인 것이 보다 바람직하다.
- [0198] 식 (Z-1) 중의 X^- 는 음이온을 나타낸다. 음이온으로서는, 예를 들면, 설펜산 음이온(지방족 설펜산 음이온, 방향족 설펜산 음이온, 캄페설펜산 음이온 등), 카복실산 음이온(지방족 카복실산 음이온, 방향족 카복실산 음이온, 아랄킬카복실산 음이온 등), 설펜일이미드 음이온, 비스(알킬설펜일)이미드 음이온, 트리스(알킬설펜일)메타이드 음이온 등을 들 수 있다.
- [0199] 지방족 설펜산 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.
- [0200] 상기 알킬기는, 예를 들면, 플루오로알킬기(불소 원자 이외의 치환기를 갖고 있어도 된다. 퍼플루오로알킬기여도 된다)여도 된다.
- [0201] 방향족 설펜산 음이온 및 방향족 카복실산 음이온에 있어서의 아릴기로서는, 탄소수 6~14의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 톨릴기, 및, 나프틸기를 들 수 있다.
- [0202] 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, 카복시기, 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), 알킬설펜일기(탄소수 1~15가 바람직하다), 알킬이미노설펜일기(탄소수 1~15가 바람직하다), 및, 아릴옥시설펜일기(탄소수 6~20이 바람직하다)를 들 수 있다.
- [0203] 아랄킬카복실산 음이온에 있어서의 아랄킬기로서는, 탄소수 7~14의 아랄킬기가 바람직하다.
- [0204] 탄소수 7~14의 아랄킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 펜에틸기, 나프틸메틸기, 나프틸에틸기, 및, 나프틸뷰틸기를 들 수 있다.
- [0205] 설펜일이미드 음이온으로서는, 예를 들면, 사카린 음이온을 들 수 있다.
- [0206] 비스(알킬설펜일)이미드 음이온, 및, 트리스(알킬설펜일)메타이드 음이온에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다. 이들 알킬기의 치환기로서는, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 알킬기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 알킬옥시설펜일기, 아릴옥시설펜일기, 및, 사이클로알킬아릴옥시설펜일기를 들 수 있고, 불소 원자 또는 불소 원자로 치환된 알킬기가 바람직하다.
- [0207] 또, 비스(알킬설펜일)이미드 음이온에 있어서의 알킬기는, 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 이로써, 산강도가 증가한다.
- [0208] 그 외의 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.
- [0209] 식 (Z-1)로 나타나는 화합물이 광산발생제인 경우, X^- 의 공액산의 pKa는 -1.5 이상인 것이 바람직하고, -1.0 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, X^- 의 공액산의 pKa는 -0.1 이하인 것이 바람직하고, -0.5 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0210] 식 (Z-1)로 나타나는 화합물이 산화산 제어제인 경우, X^- 의 공액산의 pKa는 1.0 이상인 것이 바람직하고, 2.0 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, X^- 의 공액산의 pKa는 10 이하인 것이 바람직하고, 9 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0211] \bar{X} 는 설펜산 음이온 또는 카복실산 음이온인 것이 바람직하다.

[0212] \bar{X} 는 하기 식 (xa1)로 나타나는 음이온인 것이 바람직하다.

[0213] [화학식 9]



[0214]

[0215] 식 (xa1) 중, A^{X1} 은 COO^- 또는 SO_3^- 을 나타낸다. Ar^4 는 방향환을 나타낸다. R^{X1} 은 치환기를 나타낸다. $k4$ 는 0~7의 정수를 나타낸다. $k4$ 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{X1} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. $k4$ 가 2 이상인 경우, 복수의 R^{X1} 은 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

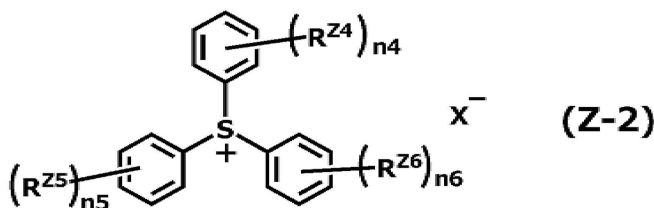
[0216] Ar^4 가 나타내는 방향환은, 방향족 탄화 수소환이어도 되고 방향족 헤테로환이어도 된다. 방향족 탄화 수소환의 환원 탄소 원자수는 6~20이 바람직하고, 6~15가 보다 바람직하다. 방향족 탄화 수소환으로서는 벤젠환 또는 나프탈렌환이 바람직하고, 벤젠환이 보다 바람직하다. 방향족 헤테로환의 환원 원자수는 4~20이 바람직하고, 5~10이 보다 바람직하다. 방향족 헤테로환으로서는 황 원자, 질소 원자 및 산소 원자 중 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다. 방향족 헤테로환으로서는, 예를 들면, 피롤환, 이미다졸환, 피라졸환, 옥사졸환, 아이소옥사졸환, 싸이아졸환, 아이소싸이아졸환, 트리아아졸, 퓨란환, 싸이오펜환 등의 오원환 방향족 헤테로환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 피리다진환, 트리아아진환, 싸이아진환, 옥사진환 등의 육원환 방향족 헤테로환 등을 들 수 있다.

[0217] R^{X1} 이 나타내는 치환기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 상기 치환기 T를 들 수 있으며, 하이드록시기, 카복시기, 알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬기 및 할로젠 원자가 바람직하다.

[0218] $k4$ 는 0~7의 정수를 나타내며, 0~5의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 0~3의 정수를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0219] 해상성이 더 향상된다는 이유에서, 식 (Z-1)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (Z-2)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0220] [화학식 10]

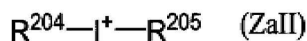


[0221]

[0222] 식 (Z-2) 중, R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 은 각각 독립적으로 무치환의 알킬기, 치환기로서 알콕시기, 하이드록시기 혹은 에스터기 중 어느 하나의 기를 갖는 알킬기, 사이클로알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다. $n4$, $n5$ 및 $n6$ 은 각각 독립적으로 2~5의 정수를 나타낸다. 복수의 R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 단, 복수의 R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 중 적어도 하나는 알콕시기를 나타낸다. 복수의 R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 중 2개 이상이 알콕시기를 나타내는 경우, 상기 알콕시기 중 적어도 1개에 포함되는 알킬기는 메틸기, 제1급 알킬기 또는 제2급 알킬기이다. \bar{X} 는 음이온을 나타낸다.

[0223] R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 이 나타내는 각 기에 대한 설명, 구체예 및 바람직한 범위는, 상기 R^{Z1} , R^{Z2} 및 R^{Z3} 에 있어서의 것과 동일하다. 단, 복수의 R^{Z4} , R^{Z5} 및 R^{Z6} 중 적어도 하나는 알콕시기를 나타낸다. 즉, $n4$ 개의 R^{Z4} , $n5$ 개의 R^{Z5} 및 $n6$ 개의 R^{Z6} 중 적어도 하나는 알콕시기를 나타낸다.

- [0224] n4, n5 및 n6은 각각 독립적으로 2~5의 정수를 나타내며, 2~4의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 2 또는 3을 나타내는 것이 보다 바람직하다.
- [0225] 식 (Z-2) 중의 X^- 는 음이온을 나타낸다. X^- 의 설명, 구체예 및 바람직한 범위는, 상술한 식 (Z-1) 중의 X^- 와 동일하다.
- [0226] [화합물 (A)]
- [0227] 본 발명의 조성물은, 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의하여, pKa가 0 미만인 산을 발생하는 화합물 (A)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0228] 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 화합물 (A)로부터 발생하는 산의 pKa는, -0.1 이하가 바람직하고, -0.5 이하가 보다 바람직하다. 또, 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 화합물 (A)로부터 발생하는 산의 pKa는, -1.5 이상이 바람직하고, -1.0 이상이 보다 바람직하다.
- [0229] 화합물 (A)는, 식 (Z-1)로 나타나는 화합물이어도 되고, 식 (Z-1)로 나타나는 화합물과는 상이한 화합물이어도 된다.
- [0230] 화합물 (A)는, 저분자 화합물의 형태여도 되고, 중합체의 일부에 도입된 형태여도 된다. 또, 저분자 화합물의 형태와 중합체의 일부에 도입된 형태를 병용해도 된다.
- [0231] 화합물 (A)가 저분자 화합물의 형태인 경우, 화합물 (A)의 분자량은 3000 이하가 바람직하고, 2000 이하가 보다 바람직하며, 1000 이하가 더 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않지만, 100 이상이 바람직하다.
- [0232] 화합물 (A)가, 중합체의 일부에 도입된 형태인 경우, 수지 (P)의 일부에 도입되어도 되고, 수지 (P)와는 상이한 수지에 도입되어도 된다.
- [0233] 화합물 (A)는, 저분자 화합물의 형태인 것이 바람직하다.
- [0234] 화합물 (A)로서는, 예를 들면, " $M^+ X^-$ "로 나타나는 화합물(오염염)을 들 수 있으며, 노광에 의하여 유기산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0235] 상기 유기산으로서, 예를 들면, 설펜산(지방족 설펜산, 방향족 설펜산, 및 캄페설펜산 등), 카복실산(지방족 카복실산, 방향족 카복실산, 및 아랄킬카복실산 등), 카보닐설펜일이미드산, 비스(알킬설펜일)이미드산, 및 트리스(알킬설펜일)메타이드산을 들 수 있다.
- [0236] " $M^+ X^-$ "로 나타나는 화합물에 있어서, M^+ 은, 유기 양이온을 나타낸다. 유기 양이온으로서, 식 (ZaI)로 나타나는 양이온(이하 "양이온 (ZaI)"이라고도 한다.), 또는, 식 (ZaII)로 나타나는 양이온(이하 "양이온 (ZaII)"라고도 한다.)이 바람직하다.
- [0237] [화학식 11]



- [0238]
- [0239] 식 (ZaI)에 있어서, R^{201} , R^{202} , 및 R^{203} 은, 각각 독립적으로, 유기기를 나타낸다.
- [0240] R^{201} , R^{202} , 및 R^{203} 의 유기기의 탄소수는, 1~30이 바람직하고, 1~20이 보다 바람직하다. $R^{201} \sim R^{203}$ 중 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 환 내에 산소 원자, 황 원자, 에스터기, 아마이드기, 또는 카보닐기를 포함하고 있어도 된다. $R^{201} \sim R^{203}$ 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.

- [0241] R^{201} , R^{202} , 및 R^{203} 의 유기기는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기가 바람직하다.
- [0242] 알킬기로서는, 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하다. 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기 등을 들 수 있다.
- [0243] 사이클로알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 3~20이 바람직하고, 5~15가 보다 바람직하다. 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 및 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0244] 아릴기는, 탄소수 6~20의 아릴기인 것이 바람직하고, 탄소수 6~15의 아릴기인 것이 보다 바람직하며, 페닐기 또는 나프틸기인 것이 더 바람직하고, 페닐기인 것이 특히 바람직하다.
- [0245] 헤테로아릴기는, 탄소수 3~20의 헤테로아릴기인 것이 바람직하다. 헤테로아릴기는, 산소 원자, 황 원자 및 질소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 것이 바람직하다. 헤테로아릴기로서는, 예를 들면, 피롤 잔기, 퓨란 잔기, 싸이오펜 잔기, 인돌 잔기, 벤조퓨란 잔기, 벤조싸이오펜 잔기 등을 들 수 있다.
- [0246] 식 (ZaII) 중, R^{204} 및 R^{205} 는, 각각 독립적으로, 아릴기, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.
- [0247] 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 골격으로서, 예를 들면, 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 인돌, 벤조퓨란, 및 벤조싸이오펜을 들 수 있다.
- [0248] 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.
- [0249] 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.
- [0250] " $M^+ X^-$ "로 나타나는 화합물에 있어서, X^- 는 음이온을 나타낸다. X^- 의 설명, 구체에 및 바람직한 범위는, 상술한 식 (Z-1) 중의 X^- 와 동일하다.
- [0251] 화합물 (A)는, 하기 화합물 (I)~(II)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나여도 된다.
- [0252] (화합물 (I))
- [0253] 화합물 (I)은, 하나 이상의 하기 구조 부위 X 및 하나 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.
- [0254] 구조 부위 X: 음이온 부위 A_1^- 과 양이온 부위 M_1^+ 로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, HA_1 로 나타나는 제1 산성 부위를 형성하는 구조 부위
- [0255] 구조 부위 Y: 음이온 부위 A_2^- 와 양이온 부위 M_2^+ 로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, HA_2 로 나타나는 제2 산성 부위를 형성하는 구조 부위
- [0256] 상기 화합물 (I)은, 하기 조건 I을 충족시킨다.
- [0257] 조건 I: 상기 화합물 (I)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+ 및 상기 구조 부위 Y 중의 상기

양이온 부위 M_2^+ 를 H^+ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PI이, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+ 을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 HA_1 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_1 과, 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위 M_2^+ 를 H^+ 로 치환하여 이루어지는 HA_2 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a_2 를 갖고, 또한, 상기 산해리 상수 a_1 보다 상기 산해리 상수 a_2 쪽이 크다. 상기 산해리 상수 a_1 중 적어도 하나는 0 미만이다.

- [0258] 이하에 있어서, 조건 I을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0259] 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_1 과 HA_2 를 갖는 화합물"에 해당한다.
- [0260] 화합물 PI의 산해리 상수 a_1 및 산해리 상수 a_2 는, 보다 구체적으로 설명하면, 화합물 PI의 산해리 상수를 구한 경우에 있어서, 화합물 PI가 " A_1^- 과 HA_2 를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a_1 이며, 상기 " A_1^- 과 HA_2 를 갖는 화합물"이 " A_1^- 과 A_2^- 를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a_2 이다.
- [0261] 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_1 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"에 해당한다.
- [0262] 화합물 PI의 산해리 상수를 구한 경우, 화합물 PI가 "1개의 A_1^- 과 1개의 HA_1 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수, 및 "1개의 A_1^- 과 1개의 HA_1 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^- 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가, 상술한 산해리 상수 a_1 에 해당한다. "2개의 A_1^- 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^- 과 A_2^- 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가 산해리 상수 a_2 에 해당한다. 즉, 화합물 PI의 경우, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위 M_1^+ 을 H^+ 로 치환하여 이루어지는 HA_1 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수를 복수 갖는 경우, 복수의 산해리 상수 a_1 중 가장 큰 값보다, 산해리 상수 a_2 의 값 쪽이 크다. 또한, 화합물 PI가 "1개의 A_1^- 과 1개의 HA_1 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수를 aa 로 하고, "1개의 A_1^- 과 1개의 HA_1 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 "2개의 A_1^- 과 1개의 HA_2 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수를 ab 로 했을 때, aa 및 ab 의 관계는, $aa < ab$ 를 충족시킨다.
- [0263] 산해리 상수 a_1 및 산해리 상수 a_2 는, 상술한 산해리 상수의 측정 방법에 의하여 구해진다.
- [0264] 상기 화합물 PI란, 화합물 (I)에 활성광선 또는 방사선을 조사한 경우에, 발생하는 산에 해당한다.
- [0265] 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.
- [0266] 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.
- [0267] (화합물 (II))
- [0268] 화합물 (II)는, 2개 이상의 상기 구조 부위 X 및 1개 이상의 상기 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.
- [0269] 구조 부위 Z: 산을 중화 가능한 비이온성의 부위
- [0270] 화합물 (II)가, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위 2개와 상기 구조 부위 Z를 갖는

산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PII는 "2개의 HA₁을 갖는 화합물"에 해당한다. 이 화합물 PII의 산해리 상수를 구한 경우, 화합물 PII가 "1개의 A₁⁻과 1개의 HA₁을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수, 및 "1개의 A₁⁻과 1개의 HA₁을 갖는 화합물"이 "2개의 A₁⁻을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가, 산해리 상수 a₁에 해당한다.

[0271] 산해리 상수 a₁은, 상술한 산해리 상수의 측정 방법에 의하여 구해진다. 상기 산해리 상수 a₁ 중 적어도 하나는 0 미만이다.

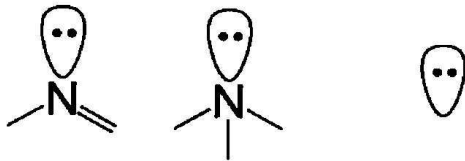
[0272] 상기 화합물 PII란, 화합물 (II)에 활성광선 또는 방사선을 조사한 경우에, 발생하는 산에 해당한다.

[0273] 또한, 상기 2개 이상의 구조 부위 X는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 2개 이상의 상기 A₁⁻, 및 2개 이상의 상기 M₁⁺은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0274] 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.

[0275] 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.

[0276] [화학식 12]



[0277] 비공유 전자쌍

[0278] 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.

[0279] 양이온, 화합물 (I) 및 화합물 (II)에 대해서는, 국제 공개공보 제2022/024928호의 [0207]~[0278]의 내용을 인용할 수 있다.

[0280] 본 발명의 조성물 중의 화합물 (A)의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 1.0질량% 이상이 바람직하고, 3.0질량% 이상이 보다 바람직하며, 5.0질량% 이상이 더 바람직하다. 화합물 (A)의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 30.0질량% 이하가 바람직하고, 25.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 20.0질량% 이하가 더 바람직하다.

[0281] 화합물 (A)는, 1종으로 사용해도 되고, 2종 이상 사용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우는, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0282] [산화산 제어제 (B)]

[0283] 본 발명의 조성물은, 산화산 제어제 (B)를 함유하는 것이 바람직하다.

[0284] 산화산 제어제 (B)는, 노광 시에, 예를 들면, 화합물 (A) 등으로부터 발생하는 산을 트랩하여, 여분의 발생산에 의한, 미노광부에 있어서의 산분해성 수지의 반응을 억제하는 쉐치로서 작용한다.

[0285] 산화산 제어제 (B)의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 염기성 화합물 (BA), 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 갖는 저분자 화합물 (BB), 및, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산화산 제어능이 저하 또는 소실되는 화합물 (BC)를 들 수 있다.

[0286] 화합물 (BC)로서는, 예를 들면 화합물 (A) 등으로부터 발생하는 산에 대하여 상대적으로 약산이 되는 산의 오염

염 화합물 (BD), 및, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물 (BE)를 들 수 있다.

- [0287] 염기성 화합물 (BA)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 (BE)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 탈리되는기를 갖는 저분자 화합물 (BB)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0156]~[0163]에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0288] 예를 들면 화합물 (A) 등으로부터 발생하는 산에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오염염 화합물 (BD)의 구체예로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2020/158337호의 단락 [0305]~[0314]에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0289] 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 산화산 제어제로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0290] 산화산 제어제 (B)는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, pKa가 0 이상인 산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0291] 산화산 제어제 (B)는, 식 (Z-1)로 나타나는 화합물이어도 되고, 식 (Z-1)로 나타나는 화합물과는 상이한 화합물이어도 된다.
- [0292] 본 발명의 조성물 중의 산화산 제어제 (B)의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 3.0질량% 이상이 바람직하고, 5.0질량% 이상이 보다 바람직하며, 10.0질량% 이상이 더 바람직하다. 화합물 (A)의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 50.0질량% 이하가 바람직하고, 40.0질량% 이하가 보다 바람직하며, 30.0질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0293] 산화산 제어제 (B)는, 1종으로 사용해도 되고, 2종 이상 사용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우는, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0294] [소수성 수지(수지 (T))]
- [0295] 본 발명의 조성물은, 수지 (P)와는 상이한 소수성 수지("수지 (T)"라고도 한다.)를 더 포함하고 있어도 된다.
- [0296] 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.
- [0297] 소수성 수지는, 막 표층으로의 편재화의 점에서, 불소 원자, 규소 원자, 및, 수지의 측쇄 부분에 포함된 CH₃ 부분 구조 중 어느 1종 이상을 갖는 것이 바람직하고, 2종 이상을 갖는 것이 보다 바람직하다. 상기 소수성 수지는, 탄소수 5 이상의 탄화 수소기를 갖는 것이 바람직하다. 이들 기는 수지의 주쇄 중에 갖고 있어도 되고, 측쇄로 치환되어 있어도 된다.
- [0298] 소수성 수지로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0275]~[0279]에 기재되는 화합물을 들 수 있다.
- [0299] 본 발명의 조성물이 소수성 수지를 포함하는 경우, 소수성 수지의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20.0질량%가 바람직하고, 0.1~15.0질량%가 보다 바람직하다.
- [0300] 소수성 수지는, 1종으로 사용해도 되고, 2종 이상 사용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우는, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0301] [계면활성제]
- [0302] 본 발명의 조성물은, 계면활성제를 포함하고 있어도 된다. 계면활성제를 포함하면, 밀착성이 보다 우수하고, 현상 결함이 보다 적은 패턴을 형성할 수 있다.
- [0303] 계면활성제는, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제가 바람직하다.
- [0304] 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0218] 및 [0219]에 개시된 계면활성제를 들 수 있다.

- [0305] 본 발명의 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 계면활성제의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여, 0.0001~2.0질량%가 바람직하고, 0.0005~1.0질량%가 보다 바람직하며, 0.1~1.0질량%가 더 바람직하다.
- [0306] 계면활성제는, 1종으로 사용해도 되고, 2종 이상 사용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우는, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0307] [용제]
- [0308] 본 발명의 조성물은, 용제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0309] 용제는, (M1) 프로필렌글라이콜모노알킬에터카복실레이트, 및, (M2) 프로필렌글라이콜모노알킬에터, 락트산 에스터, 아세트산 에스터, 알콕시프로피온산 에스터, 쇄상 케톤, 환상 케톤, 락톤, 및 알킬렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 중 적어도 일방을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 상기 용제는, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하고 있어도 된다.
- [0310] 상술한 용제와 상술한 수지를 조합하면, 본 발명의 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.
- [0311] 성분 (M1) 및 성분 (M2)의 상세는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0218]~[0226]에 기재되어, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다.
- [0312] 용제가 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하는 경우, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분의 함유량은, 용제의 전량에 대하여, 5~30질량%가 바람직하다.
- [0313] 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.
- [0314] [그 외의 첨가제]
- [0315] 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, 카복시기를 포함한 지환족 혹은 지방족 화합물)을 더 포함하고 있어도 된다.
- [0316] 상기 "용해 저지 화합물"이란, 산의 작용에 의하여 분해되어 유기계 현상액 중에서의 용해도가 감소하는, 분자량 3000 이하의 화합물이다.
- [0317] <감활성광선성 또는 감방사선성막, 패턴 형성 방법>
- [0318] 본 발명은, 본 발명의 조성물에 의하여 형성된 감활성광선성 또는 감방사선성막에도 관한 것이다. 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성막은 레지스트막인 것이 바람직하다.
- [0319] 본 발명은 패턴 형성 방법에도 관한 것이다. 본 발명의 패턴 형성 방법은, 본 발명의 조성물에 의하여 기관 상에 감활성광선성 또는 감방사선성막(전형적으로는 레지스트막)을 형성하는 공정과, 감활성광선성 또는 감방사선성막을 노광하는 공정과, 노광된 감활성광선성 또는 감방사선성막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 갖는, 패턴 형성 방법인 것이 바람직하다.
- [0320] 본 발명의 조성물을 이용한 패턴 형성 방법의 수순은 특별히 제한되지 않지만, 이하의 공정을 갖는 것이 바람직하다.
- [0321] 공정 1: 본 발명의 조성물을 이용하여, 기관 상에 레지스트막을 형성하는 공정
- [0322] 공정 2: 레지스트막을 노광하는 공정
- [0323] 공정 3: 노광된 레지스트막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정
- [0324] 이하, 상기 각각의 공정의 수순에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0325] (공정 1: 레지스트막 형성 공정)
- [0326] 공정 1은, 본 발명의 조성물을 이용하여, 기관 상에 레지스트막을 형성하는 공정이다.
- [0327] 본 발명의 조성물을 이용하여 기관 상에 레지스트막을 형성하는 방법으로서, 예를 들면, 본 발명의 조성물을

기관 상에 도포하는 방법을 들 수 있다.

- [0328] 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.
- [0329] 본 발명의 조성물은, 집적 회로 소자의 제조에 사용되는 것 같은 기관(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, 1000~3000rpm(rotations per minute)이 바람직하다.
- [0330] 본 발명의 조성물의 도포 후, 기관을 건조하여, 레지스트막을 형성해도 된다. 또한, 필요에 따라, 레지스트막의 하층에, 각종 하지막(무기막, 유기막, 반사 방지막)을 형성해도 된다.
- [0331] 건조 방법으로서, 예를 들면, 가열하여 건조하는 방법을 들 수 있다. 가열은 통상의 노광기, 및/또는, 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 실시해도 된다. 가열 온도는 80~150 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, 80~140 $^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하며, 80~130 $^{\circ}\text{C}$ 가 더 바람직하다. 가열 시간은 30~1000초가 바람직하고, 60~800초가 보다 바람직하며, 60~600초가 더 바람직하다.
- [0332] 레지스트막의 막두께는 특별히 제한되지 않지만, 보다 고정밀도의 미세 패턴을 형성할 수 있는 점에서, 10~120nm가 바람직하다. 그중에서도, EUV 노광으로 하는 경우, 레지스트막의 막두께로서는, 10~65nm가 보다 바람직하며, 15~50nm가 더 바람직하다. ArF 액침 노광으로 하는 경우, 레지스트막의 막두께로서는, 10~120nm가 보다 바람직하며, 15~90nm가 더 바람직하다.
- [0333] 또한, 레지스트막의 상층에 톱 코트 조성물을 이용하여 톱 코트를 형성해도 된다.
- [0334] 톱 코트 조성물은, 레지스트막과 혼합하지 않고, 또한 레지스트막 상층에 균일하게 도포할 수 있는 것이 바람직하다. 톱 코트는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지의 톱 코트를, 종래 공지의 방법에 의하여 형성할 수 있으며, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-059543호의 단락 [0072]~[0082]의 기재에 근거하여 톱 코트를 형성할 수 있다.
- [0335] 예를 들면, 일본 공개특허공보 2013-61648호에 기재된 바와 같은 염기성 화합물을 포함하는 톱 코트를, 레지스트막 상에 형성하는 것이 바람직하다. 톱 코트가 포함할 수 있는 염기성 화합물의 구체적인 예는, 본 발명의 조성물이 포함하고 있어도 되는 염기성 화합물을 들 수 있다.
- [0336] 톱 코트는, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 수산기, 싸이올기, 카보닐 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 하나 포함하는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0337] (공정 2: 노광 공정)
- [0338] 공정 2는, 레지스트막을 노광하는 공정이다.
- [0339] 노광의 방법으로서, 형성한 레지스트막에 소정의 마스크를 통하여 활성광선 또는 방사선을 조사하는 방법을 들 수 있다.
- [0340] 활성광선 또는 방사선으로서, 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), F₂ 엑시머 레이저(157nm), EUV(13.5nm), X선, 및 전자빔이 특히 바람직하다.
- [0341] 노광 후, 현상을 행하기 전에 베이크(가열)를 행하는 것이 바람직하다. 베이크에 의하여 노광부의 반응이 촉진되고, 감도 및 패턴 형상이 보다 양호해진다.
- [0342] 가열 온도는 80~150 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, 80~140 $^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하며, 80~130 $^{\circ}\text{C}$ 가 더 바람직하다.
- [0343] 가열 시간은 10~1000초가 바람직하고, 10~180초가 보다 바람직하며, 30~120초가 더 바람직하다.
- [0344] 가열은 통상의 노광기 및/또는 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 행해도 된다.
- [0345] 이 공정은 노광 후 베이크라고도 한다.

- [0346] (공정 3: 현상 공정)
- [0347] 공정 3은, 현상액을 이용하여, 노광된 레지스트막을 현상하고, 패턴을 형성하는 공정이다.
- [0348] 현상액은, 알칼리 현상액이어도 되고, 유기 용제를 함유하는 현상액(이하, 유기계 현상액이라고도 한다)이어도 된다.
- [0349] 현상 방법으로서, 예를 들면, 현상액이 채워진 조(槽) 내에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딛법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의하여 용기시켜 일정 시간 정치하여 현상하는 방법(퍼들법), 기판 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 및 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 일정 속도로 현상액 토출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속 토출하는 방법(다이나믹 디스펜스법)을 들 수 있다.
- [0350] 또, 현상을 행하는 공정 후에, 다른 용제로 치환하면서, 현상을 정지하는 공정을 실시해도 된다.
- [0351] 현상 시간은 미노광부의 수지가 충분히 용해되는 시간이면 특별히 제한은 없고, 10~300초가 바람직하며, 20~120초가 보다 바람직하다.
- [0352] 현상액의 온도는 0~50℃가 바람직하고, 15~35℃가 보다 바람직하다.
- [0353] 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.
- [0354] 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.
- [0355] 상기의 용제는, 복수 혼합해도 되고, 상기 이외의 용제 또는 물과 혼합해도 된다. 현상액 전체로서의 함수율은, 50질량% 미만인 것이 바람직하고, 20질량% 미만이 보다 바람직하며, 10질량% 미만이 더 바람직하고, 실질적으로 수분을 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0356] 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.
- [0357] (다른 공정)
- [0358] 상기 패턴 형성 방법은, 공정 3 후에, 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0359] 알칼리 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액으로서, 예를 들면, 순수를 들 수 있다. 또한, 순수에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.
- [0360] 린스액에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.
- [0361] 유기계 현상액을 이용한 현상 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액은, 패턴을 용해되지 않는 것이면 특별히 제한은 없고, 일반적인 유기 용제를 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 린스액은, 탄화 수소계 용제, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 및 에터계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용제를 함유하는 린스액을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0362] 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(딛법), 및 기판 표면에 린스액을 분무하는 방법(스프레이법)을 들 수 있다.
- [0363] 또, 패턴 형성 방법은, 린스 공정 후에 가열 공정(Post Bake)을 포함하고 있어도 된다. 본 공정에 의하여, 베이 크에 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.
- [0364] 또, 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판의 에칭 처리를 실시해도 된다. 즉, 공정 3에서 형성된 패턴을 마스크로

하여, 기관(또는, 하층막 및 기관)을 가공하여, 기관에 패턴을 형성해도 된다.

- [0365] 기관(또는, 하층막 및 기관)의 가공 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공정 3에서 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기관(또는, 하층막 및 기관)에 대하여 드라이 에칭을 행함으로써, 기관에 패턴을 형성하는 방법이 바람직하다. 드라이 에칭은, 산소 플라즈마 에칭이 바람직하다.
- [0366] 본 발명의 조성물, 및 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(parts per million) 이하가 바람직하고, 10질량ppb(parts per billion) 이하가 보다 바람직하며, 100질량ppt(parts per trillion) 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.
- [0367] 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.
- [0368] 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감시키는 방법으로서는, 예를 들면, 각종 재료를 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하는 방법, 각종 재료를 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하는 방법, 및 장치 내를 테프론(등록 상표)으로 라이닝하는 등 하여 컨테미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 방법을 들 수 있다.
- [0369] 필터 여과 외에, 흡착제에 의한 불순물의 제거를 행해도 되고, 필터 여과와 흡착제를 조합하여 사용해도 된다. 흡착제로서는, 공지의 흡착제를 사용할 수 있고, 예를 들면, 실리카겔 및 제올라이트 등의 무기계 흡착제, 및, 활성탄 등의 유기계 흡착제를 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 이하가 바람직하고, 10질량ppt 이하가 보다 바람직하며, 1질량ppt 이하가 더 바람직하다. 하한은 특별히 제한되지 않고, 0질량ppt 이상이 바람직하다.
- [0370] 린스액 등의 유기계 처리액에는, 정전기의 대전, 계속해서 발생하는 정전기 방전에 따른, 약액 배관 및 각종 파츠(필터, O-링, 및, 튜브 등)의 고장을 방지하기 위하여, 도전성의 화합물을 첨가해도 된다. 도전성의 화합물은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 메탄올을 들 수 있다. 첨가량은 특별히 제한되지 않지만, 바람직한 현상 특성 또는 린스 특성을 유지하는 점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하다. 하한은 특별히 제한시키지 않고, 0.01질량% 이상이 바람직하다.
- [0371] 약액 배관으로서, 예를 들면, SUS(스테인리스강), 또는, 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 혹은, 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌, 또는, 퍼플루오로알콕시 수지 등)로 피막된 각종 배관을 사용할 수 있다. 필터 및 O-링에 관해서도 동일하게, 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는, 불소 수지(폴리테트라플루오로에틸렌, 또는, 퍼플루오로알콕시 수지 등)를 사용할 수 있다.
- [0372] <전자 디바이스의 제조 방법>
- [0373] 본 명세서는, 상기한 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법, 및 이 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스에도 관한 것이다.
- [0374] 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.
- [0375] 실시예
- [0376] 이하에 실시예에 근거하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 및, 처리 수순은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 실시예에 의하여 한정적으로 해석되어서는 안 된다.
- [0377] 실시예 및 비교예의 레지스트 조성물에 이용한 각종 성분 에 대하여 이하에 나타낸다.
- [0378] <수지 (P)>

[0379] 수지 (P)로서, P-1~P-6을 이용했다. P-1~P-6에 포함되는 반복 단위의 종류와 함유량을 하기 표 1에 나타낸다. 반복 단위의 함유량은, 수지 중의 전체 반복 단위에 대한 몰비율이다.

[0380] 수지의 중량 평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)는 GPC(캐리어: 테트라하이드로퓨란(THF))에 의하여 측정했다(폴리스타이렌 환산량이다). 또, 반복 단위의 함유량은, ¹³C-NMR(nuclear magnetic resonance)에 의하여 측정했다.

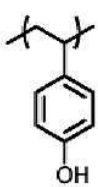
[0381] [표 1]

수지 (P)	반복 단위 (1)		반복 단위 (2)		반복 단위 (3)		Mw	Mw/Mn
	종류	함유량 (몰%)	종류	함유량 (몰%)	종류	함유량 (몰%)		
P-1	M-1	70	MP-1	30	-	-	4000	1.20
P-2	M-2	75	MP-2	25	-	-	6000	1.30
P-3	M-1	80	MP-3	20	-	-	8000	1.30
P-4	M-1	70	MP-4	30	-	-	10000	1.40
P-5	M-1	60	MP-5	40	-	-	6000	1.50
P-6	M-1	50	M-2	30	MP-1	20	8000	1.30

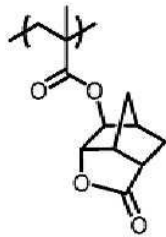
[0382]

[0383] 각 반복 단위의 구조식을 이하에 나타낸다.

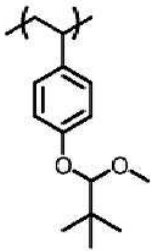
[0384] [화학식 13]



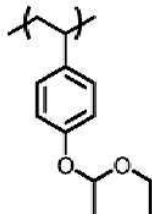
M-1



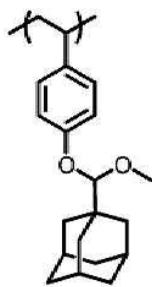
M-2



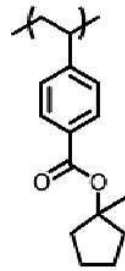
MP-1



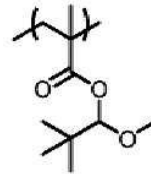
MP-2



MP-3



MP-4



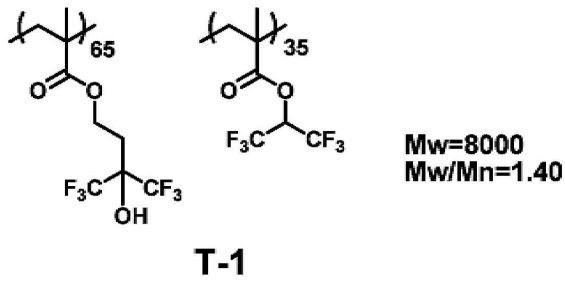
MP-5

[0385]

[0386] <소수성 수지(수지 (T))>

[0387] 소수성 수지(수지 (T))로서, T-1을 이용했다. T-1의 구조식, 반복 단위의 함유량, Mw 및 Mw/Mn을 이하에 나타낸다. T-1에 포함되는 반복 단위의 함유량은, 수지 중의 전체 반복 단위에 대한 몰비율이다. Mw/Mn은 GPC(캐리어: 테트라하이드로퓨란(THF))에 의하여 측정했다(폴리스타이렌 환산량이다). 반복 단위의 함유량은, ¹³C-NMR에 의하여 측정했다.

[0388] [화학식 14]



[0389]

[0390] <화합물 (A)>

[0391] 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, pKa가 0 미만인 산을 발생하는 화합물 (A)로서, A-1~A-13, AR-1 및 AR-2를 이용했다. A-1~A-13, AR-1 및 AR-2는, 각각 하기 표 2에 나타내는 양이온과 음이온을 포함하는 화합물이다. 하기 표 2에는, 음이온의 공액산의 pKa(활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 화합물 (A)로부터 발생하는 산(발생산)의 pKa)도 기재했다.

[0392] [표 2]

화합물 (A)	양이온	음이온	음이온의 공액산의 pKa
A-1	Q-1	X-3	-0.22
A-2	Q-2	X-3	-0.22
A-3	Q-4	X-4	-3.29
A-4	Q-6	X-3	-0.22
A-5	Q-7	X-3	-0.22
A-6	Q-10	X-3	-0.22
A-7	Q-11	X-4	-3.29
A-8	Q-12	X-3	-0.22
A-9	Q-14	X-3	-0.22
A-10	Q-15	X-4	-3.29
A-11	Q-16	X-3	-0.22
A-12	Q-18	X-3	-0.22
A-13	Q-20	X-3	-0.22
AR-1	QR-1	X-3	-0.22
AR-2	QR-4	X-4	-3.29

[0393]

[0394] <산화산 제어제 (B)>

[0395] 산화산 제어제 (B)로서, B-1~B-15, BR-1~BR-3을 이용했다. B-1~B-15, BR-1~BR-3은, 각각 하기 표 3에 나타내는 양이온과 음이온을 포함하는 화합물이다. 하기 표 3에는, 음이온의 공액산의 pKa(활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 산화산 제어제 (B)로부터 발생하는 산(발생산)의 pKa)도 기재했다.

[0396] [표 3]

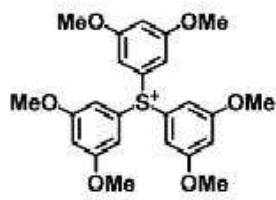
산확산 제어제 (B)	양이온	음이온	음이온의 공액산의 pKa
B-1	Q-1	X-1	3.01
B-2	Q-2	X-1	3.01
B-3	Q-3	X-2	4.79
B-4	Q-5	X-2	4.79
B-5	Q-7	X-1	3.01
B-6	Q-8	X-2	4.79
B-7	Q-9	X-1	3.01
B-8	Q-10	X-1	3.01
B-9	Q-12	X-1	3.01
B-10	Q-13	X-2	4.79
B-11	Q-14	X-1	3.01
B-12	Q-16	X-1	3.01
B-13	Q-17	X-1	3.01
B-14	Q-19	X-1	3.01
B-15	Q-21	X-2	4.79
BR-1	QR-1	X-1	3.01
BR-2	QR-2	X-2	4.79
BR-3	QR-3	X-1	3.01

[0397]

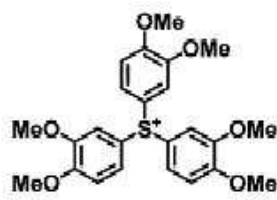
[0398] 양이온의 구조식을 이하에 나타낸다. Me는 메틸기를 나타낸다.

[0399]

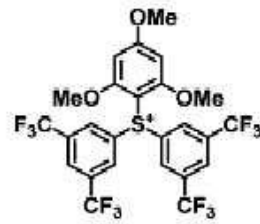
[화학식 15]



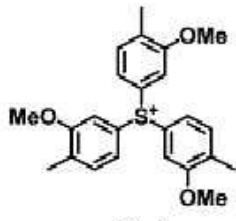
Q-1



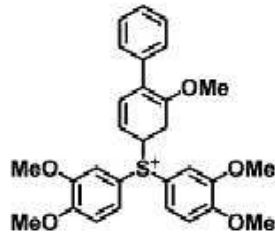
Q-2



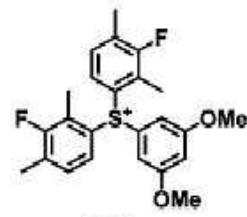
Q-3



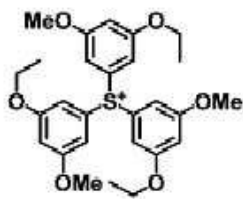
Q-4



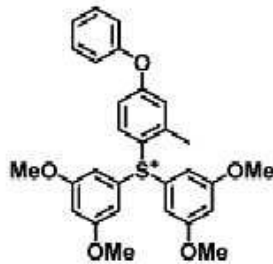
Q-5



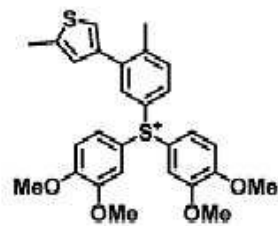
Q-6



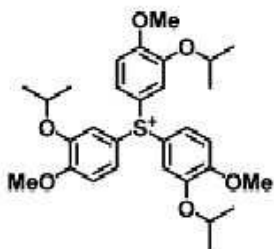
Q-7



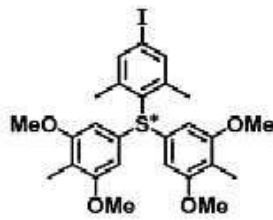
Q-8



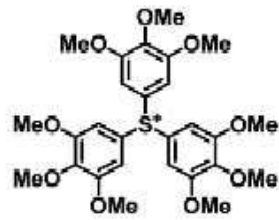
Q-9



Q-10



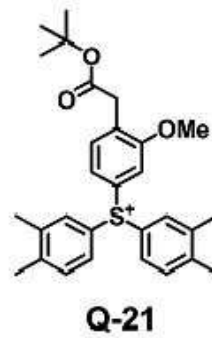
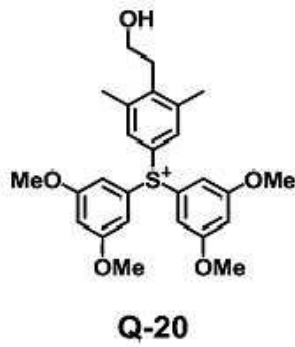
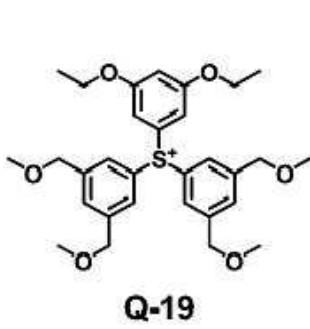
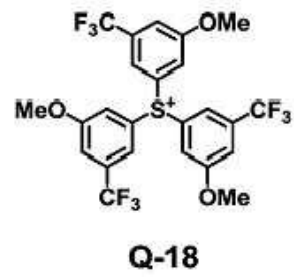
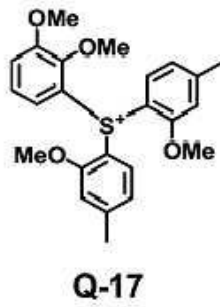
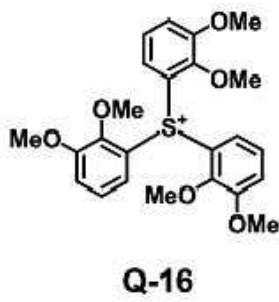
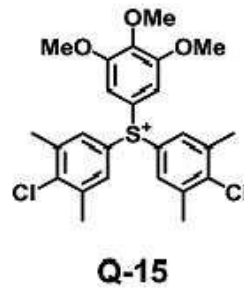
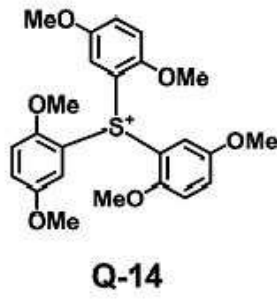
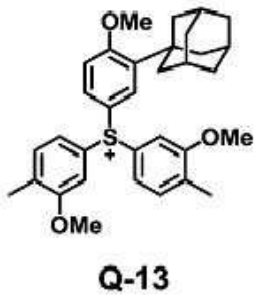
Q-11



Q-12

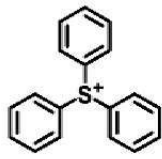
[0400]

[0401] [화학식 16]

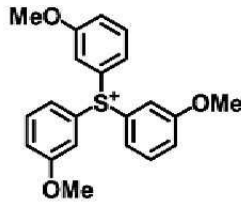


[0402]

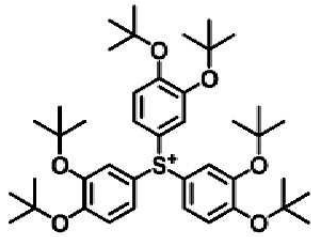
[0403] [화학식 17]



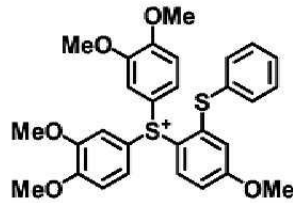
QR-1



QR-2



QR-3

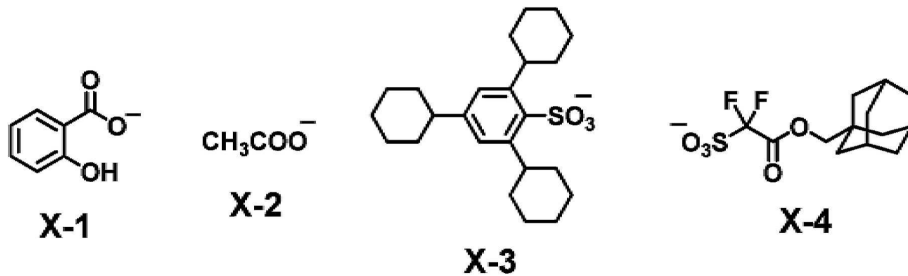


QR-4

[0404]

[0405] 음이온의 구조식을 이하에 나타낸다.

[0406] [화학식 18]



[0407]

[0408] <용제>

[0409] 사용한 용제를 이하에 나타낸다.

[0410] S-1: 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트

[0411] S-2: 프로필렌글라이콜모노메틸에터프로피오네이트

[0412] S-3: 락트산 에틸

[0413] <레지스트 조성물의 조제>

[0414] 표 4에 나타내는 용제 이외의 각 성분을, 표 4에 나타내는 함유량(질량%)으로 사용하고, 표 4에 나타내는 용제와 혼합하여 용액을 얻었다. 각 성분의 함유량은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대한 질량 비율이다. 얻어진 용액을 0.02 μm의 포어 사이즈를 갖는 폴리에틸렌 필터로 여과하여, 레지스트 조성물 R-1~R-26, XR-1~XR-3을 얻었다. 레지스트 조성물의 고형분 농도는 3.0질량%로 조정했다. 고형분이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다. 얻어진 레지스트 조성물을, 실시예 및 비교예에서 사용했다. 표 4에는, 사용한 용제의 종류와 그 질량 비율을 기재했다.

[0415] 표 4에 있어서, 각 성분을 2종 이상 사용한 경우는, 각각의 종류와 함유량을 "/"로 구분하여 나타냈다. 예를 들면, 레지스트 조성물 R-23에서 "A-2/A-11"은, 화합물 (A)로서 A-2와 A-11의 2종을 사용한 것을 나타내고, "5.2/3.5"는 A-2의 함유량이 5.2질량%이며, A-11의 함유량이 3.5질량%인 것을 나타낸다.

[0416] [표 4]

레지스트 조성물	수지 (P)		산화산 제어제 (B)		화합물 (A)		수지 (T)		용제	
	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	함유량 (질량%)	종류	질량 비율
R-1	P-4	79.0	B-1	14.0	A-1	7.0	-	-	S-1/S-2	80/20
R-2	P-3	80.5	B-2	12.6	A-2	6.9	-	-	S-1/S-2	80/20
R-3	P-1	80.5	B-3	10.8	AR-1	8.7	-	-	S-1/S-2	80/20
R-4	P-6	75.6	B-4	14.8	AR-1	9.6	-	-	S-1/S-2/ S-3	50/25/25
R-5	P-4	69.2	B-5	16.8	AR-1	14.0	-	-	S-1/S-2	80/20
R-6	P-1	76.9	B-6	13.1	AR-1	10.0	-	-	S-1/S-2/ S-3	50/25/25
R-7	P-6	71.2	B-7	16.8	AR-1	12.0	-	-	S-1/S-3	75/25
R-8	P-4	80.7	B-8	9.4	A-6	9.9	-	-	S-1/S-2	80/20
R-9	P-3	80.4	B-9	12.1	A-8	7.5	-	-	S-1/S-2	80/20
R-10	P-5	76.4	B-10	15.3	AR-1	8.3	-	-	S-1/S-3	75/25
R-11	P-3	85.9	B-11	9.1	A-9	5.0	-	-	S-1/S-2/ S-3	50/25/25
R-12	P-1	83.0	B-12	7.9	A-11	9.1	-	-	S-1/S-2	80/20
R-13	P-2	84.6	B-13	9.1	AR-1	6.3	-	-	S-1/S-3	75/25
R-14	P-3	74.0	B-14	17.8	AR-1	8.2	-	-	S-1/S-2/ S-3	50/25/25
R-15	P-1	77.4	B-15	15.0	AR-1	7.6	-	-	S-1/S-2	80/20
R-16	P-1	80.5	BR-1	13.0	A-3	6.5	-	-	S-1/S-2	80/20
R-17	P-3	82.4	BR-1	11.8	A-4	5.8	-	-	S-1/S-2/ S-3	50/25/25
R-18	P-4	80.0	BR-1	12.2	A-5	7.8	-	-	S-1/S-2/ S-3	50/25/25
R-19	P-6	78.7	BR-1	10.7	A-7	10.6	-	-	S-1/S-3	75/25
R-20	P-6	71.1	BR-1	17.8	A-10	11.1	-	-	S-1/S-2/ S-3	50/25/25
R-21	P-3	81.2	BR-1	12.4	A-12	6.4	-	-	S-1/S-2	80/20
R-22	P-4	75.3	BR-1	14.8	A-13	9.9	-	-	S-1/S-2/ S-3	50/25/25
R-23	P-1	76.1	B-12	15.2	A-2/A-11	5.2/3.5	-	-	S-1/S-2/ S-3	50/25/25
R-24	P-3	73.6	B-4	14.2	A-7/A-10	3.2/9.0	-	-	S-1/S-3	75/25
R-25	P-4	75.4	B-1	13.5	A-4	8.1	T-1	3.0	S-1/S-2	80/20
R-26	P-6	74.9	B-3	12.0	A-6	10.1	T-1	3.0	S-1/S-2	80/20
XR-1	P-1	80.0	BR-1	13.0	AR-2	7.0	-	-	S-1/S-2/ S-3	50/25/25
XR-2	P-3	83.4	BR-2	10.7	AR-1	5.9	-	-	S-1/S-3	75/25
XR-3	P-4	82.5	BR-3	11.0	AR-1	6.5	-	-	S-1/S-2/ S-3	50/25/25

[0417]

[0418]

<레지스트 조성물의 도설(塗設)>

[0419]

조제한 레지스트 조성물을, 미리 헥사메틸다이실라제인(HMDS) 처리를 실시한 6인치 Si(실리콘) 웨이퍼 상에 도쿄 일렉트론제 스핀 코터 Mark8을 이용하여 도포하고, 130℃, 300초간 핫플레이트 상에서 건조하여, 막두께 100nm의 레지스트막을 얻었다.

[0420]

또한, 상기 Si 웨이퍼를 크로姆 기판으로 변경해도, 동일한 결과가 얻어지는 것이다.

[0421]

(실시에 1-1~1-26, 비교예 1-1~1-3)

[0422]

<패턴 형성 방법 (1): EB 노광, 알칼리 현상(포지티브)>

[0423]

상기에서 얻어진 레지스트막이 도포된 웨이퍼를, 전자선 묘화 장치((주)어드밴테스트제; F7000S, 가속 전압 50keV)를 이용하여, 패턴 조사를 행했다. 이때, 1:1의 라인 앤드 스페이스가 형성되도록 묘화를 행했다. 전자선 묘화 후에, 100℃, 60초 핫플레이트 상에서 가열하고, 2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액을 이용하여 60초간 침지한 후, 30초간, 물로 린스하여 건조했다. 그 후, 4000rpm의 회전수로 30초간 웨이퍼를 회전시킨 후, 95℃에서 60초간 베이킹을 행하여 건조했다.

[0424]

[평가]

[0425]

[해상성]

[0426]

얻어진 패턴의 단면 형상을 주사형 전자 현미경(히타치 세이사쿠쇼제 S-9380II)을 이용하여 관찰했다. 선폭 50nm의 1:1 라인 앤드 스페이스의 레지스트 패턴을 해상할 때의 노광량(전자선 조사량)을 감도(Eop)로 했다.

[0427]

상기의 감도를 나타내는 노광량에 있어서의 한계 해상력(라인과 스페이스(라인:스페이스=1:1)가 분리 해상하는

최소의 선폭)을 해상성(nm)으로 했다. 이 값이 작을수록, 해상성이 높다.

[0428] [LWR 성능(초기 및 경시 후)]

[0429] 상기 감도(Eop)를 나타내는 노광량으로 해상한 선폭 50nm(1:1)의 라인 앤드 스페이스의 패턴에 대하여, 측정 주사형 전자 현미경(SEM((주)히타치 세이사쿠쇼제 S-9380II))을 사용하여 패턴 상부로부터 관찰했다. 패턴의 선폭을 임의의 포인트에서 관측하고, 그 표준 편차(σ)를 구했다. 선폭의 측정 불균일을 3σ 로 평가하여, 3σ 의 값을 LWR(nm)로 했다. LWR의 값이 작을수록 LWR 성능이 양호하다.

[0430] 레지스트 조성물로서, 조제 직후(조제하고 나서 12시간 이내)의 레지스트 조성물을 사용한 경우의 LWR을 "초기"의 LWR로 하고, 조제 후에 35℃의 항온조 내에서 3개월간 보관한 것을 사용한 경우의 LWR을 "경시 후"의 LWR로 했다.

[0431] 하기 표 5에 사용한 레지스트 조성물과 결과를 나타낸다.

[0432] [표 5]

패턴 형성 방법 (1)	레지스트 조성물	해상성 (nm)	LWR(nm)	
			초기	경시 후
실시예 1-1	R-1	30	3.4	3.4
실시예 1-2	R-2	33	3.3	3.3
실시예 1-3	R-3	37	3.6	3.8
실시예 1-4	R-4	35	3.5	3.5
실시예 1-5	R-5	32	3.0	3.0
실시예 1-6	R-6	40	3.2	3.2
실시예 1-7	R-7	39	3.3	3.3
실시예 1-8	R-8	31	3.3	3.3
실시예 1-9	R-9	31	3.4	3.4
실시예 1-10	R-10	35	4.1	4.3
실시예 1-11	R-11	32	3.4	3.4
실시예 1-12	R-12	31	3.3	3.3
실시예 1-13	R-13	40	4.1	4.3
실시예 1-14	R-14	33	3.5	3.5
실시예 1-15	R-15	31	3.4	3.4
실시예 1-16	R-16	34	3.3	3.3
실시예 1-17	R-17	38	3.0	3.0
실시예 1-18	R-18	32	3.5	3.5
실시예 1-19	R-19	36	3.2	3.2
실시예 1-20	R-20	40	3.1	3.1
실시예 1-21	R-21	40	3.6	3.8
실시예 1-22	R-22	32	3.3	3.3
실시예 1-23	R-23	33	3.2	3.2
실시예 1-24	R-24	40	3.5	3.5
실시예 1-25	R-25	31	3.3	3.3
실시예 1-26	R-26	33	3.4	3.4
비교예 1-1	XR-1	50	6.5	7.8
비교예 1-2	XR-2	50	6.4	7.7
비교예 1-3	XR-3	50	6.4	7.7

[0433]

[0434] (실시예 2-1~2-26, 비교예 2-1~2-3)

[0435] <패턴 형성 방법 (2): EUV 노광, 알칼리 현상(포지티브)>

[0436] 전자선 묘화 장치 대신에, EUV 노광 장치(Exitech사제 Micro Exposure Tool, NA(개구수) 0.3, Quadrupole, 아우터 시그마 0.68, 이너 시그마 0.36)를 이용한 것 이외에는 상기 패턴 형성 방법 (1)과 동일한 공정을 행했다.

[0437] 상술한 것과 동일한 방법으로, 해상성, LWR 성능(초기 및 경시 후)의 평가를 행했다.

[0438] 하기 표 6에 사용한 레지스트 조성물과 결과를 나타낸다.

[0439] [표 6]

패턴 형성 방법 (2)	레지스트 조성물	해상성 (nm)	LWR(nm)	
			초기	경시 후
실시예 2-1	R-1	32	3.4	3.4
실시예 2-2	R-2	33	3.1	3.1
실시예 2-3	R-3	40	3.4	3.7
실시예 2-4	R-4	38	3.4	3.4
실시예 2-5	R-5	33	3.2	3.2
실시예 2-6	R-6	36	3.0	3.0
실시예 2-7	R-7	37	3.5	3.5
실시예 2-8	R-8	32	3.1	3.1
실시예 2-9	R-9	33	3.0	3.0
실시예 2-10	R-10	39	3.5	3.9
실시예 2-11	R-11	33	3.1	3.1
실시예 2-12	R-12	31	3.3	3.3
실시예 2-13	R-13	40	3.1	3.4
실시예 2-14	R-14	34	3.2	3.2
실시예 2-15	R-15	32	3.4	3.4
실시예 2-16	R-16	33	3.2	3.2
실시예 2-17	R-17	36	3.1	3.1
실시예 2-18	R-18	34	3.1	3.1
실시예 2-19	R-19	38	3.4	3.4
실시예 2-20	R-20	36	3.5	3.5
실시예 2-21	R-21	39	3.1	3.4
실시예 2-22	R-22	33	3.3	3.3
실시예 2-23	R-23	34	3.2	3.2
실시예 2-24	R-24	40	3.1	3.1
실시예 2-25	R-25	32	3.5	3.5
실시예 2-26	R-26	34	3.3	3.3
비교예 2-1	XR-1	50	5.3	6.4
비교예 2-2	XR-2	50	5.0	6.0
비교예 2-3	XR-3	50	5.7	6.8

[0440] 표 5 및 표 6의 결과로부터, 실시예에서 이용한 레지스트 조성물은, 해상성, 초기의 LWR 성능 및 경시 후의 LWR 성능이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0442] 산업상 이용가능성

[0443] 본 발명에 의하여, 해상성, 초기의 LWR 성능 및 경시 후의 LWR 성능이 우수한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0444] 또, 본 발명에 의하여, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용한 감활성광선성 또는 감방사선

성막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0445] 본 발명을 상세하게 또 특정 실시형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않고 다양한 변경이나 수정을 더할 수 있는 것은 당업자에게 있어 명확하다.

[0446] 본 출원은, 2022년 8월 31일 출원된 일본 특허출원(특원 2022-138120)에 근거하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 인용된다.