



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월13일

(11) 등록번호 10-2807204

(24) 등록일자 2025년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) **G03F 7/039** (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0392 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7014535

(22) 출원일자(국제) 2020년10월16일

심사청구일자 2023년09월04일

(85) 번역문제출일자 2022년04월28일

(65) 공개번호 10-2022-0101615

(43) 공개일자 2022년07월19일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/039019

(87) 국제공개번호 WO 2021/095437

국제공개일자 2021년05월20일

(30) 우선권주장

JP-P-2019-205087 2019년11월12일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2019052142 A*

JP2017009999 A*

JP2011102829 A

WO2020121968 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤

일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루쵸 150반쵸

(72) 발명자

오지마 다이ске

일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루쵸 150반쵸 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이

에비사와 가즈아키

일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루쵸 150반쵸 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 **화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법, 화학 증폭형 감광성 조성물 조제용 프리믹스액, 화학 증폭형 감광성 조성물, 감광성 드라이 필름의 제조 방법 및 패턴화된 레지스트막의 제조 방법**

(57) 요약

함황 화합물에서 유래하는 이물질질을 저감할 수 있는 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법을 제공하는 것.

활성 광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 산 발생제 (A) 와, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 과, 한센 용해도 파라미터의 극성항 δ_p 가 $10 \text{ (MPa}^{0.5})$ 이상인 용제 (S1) 와, 용제 (S1) 와는 상이한 용제 (S2) 를 함유하는 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법으로서, 함황 화합물 (C) 을 용제 (S1) 에 용해하여 함황 화합물 (C) 용액을 조제하는 공정, 및, 함황 화합물 (C) 용액과, 산 발생제 (A) 와, 용제 (S2) 를 혼합하는 공정을 갖는다.

(52) CPC특허분류
G03F 7/20 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

활성 광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 산 발생제 (A) 와, 금속에 대해 배위할 수 있는 황 원자를 포함하고, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 과, 한센 용해도 파라미터의 극성항 δ_p 가 10 ($\text{MPa}^{0.5}$) 이상인 용제 (S1) 와, 상기 용제 (S1) 와는 상이한 용제 (S2) 를 함유하고,

상기 용제 (S1) 의 함유량이, 상기 용제 (S1) 의 질량과 상기 용제 (S2) 의 질량의 합계에 대해 0 질량% 초과 5 질량% 미만이고,

상기 용제 (S1) 가, γ -부티로락톤, 디메틸술폰 또는 N-메틸-2-피롤리돈인, 화학 증폭형 감광성 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

함황 화합물 (C) 이, 하기 식 (c1-1) 또는 (c1-2) 로 나타내는 화합물 및 그 호변 이성체 그리고 하기 식 (c2) 로 나타내는 화합물에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 화학 증폭형 감광성 조성물.



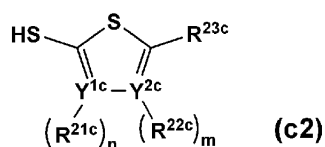
(식 (c1-1) 및 (c1-2) 중,

고리 A 는, 고리 구성 원자수가 4 이상 8 이하인 단고리이거나, 또는 고리 구성 원자수가 5 이상 20 이하인 다고리이며,

X^{1c} 는, $-\text{CR}^{11c} \text{R}^{12c}-$, $-\text{NR}^{13c}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{Se}-$, $-\text{Te}-$, $=\text{CR}^{14c}-$, 또는 $=\text{N}-$ 이며,

X^{2c} 는, $-\text{CR}^{11c}=$, 또는 $-\text{N}=$ 이며,

R^{11c} , R^{12c} , R^{13c} , 및 R^{14c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알킬닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 4 이상 20 이하의 방향족 기, 또는 카르복실기이다.)



(식 (c2) 중,

Y^{1c} 및 Y^{2c} 는, 각각 독립적으로, 질소 원자 또는 탄소 원자이며,

R^{21c} 및 R^{22c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소 원자수 6 이상 14 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소 원자수 3 이상 18 이하의 지환식 탄화수소기이며,

R^{23c} 는, 수소 원자, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소 원자수 6 이상 14 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소 원자수 3 이상 18 이하의 지환식 탄화수소기, $-\text{SR}^{24c}$ 또는 $-\text{NR}^{25c} \text{R}^{26c}$ 이며,

R^{24c} , R^{25c} 및 R^{26c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소 원자수 3 이상 10 이하의 지환식 탄화수소기, 탄소 원자수 6 이상 14 이하의 방향족 탄화수소기 또는 탄소 원자수

1 이상 12 이하의 아실기이며, R^{25c} 및 R^{26c} 에 있어서의, 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 및 아실기의 수소 원자는, 하이드록시기로 치환되어 있어도 되고,

n 및 m 은, 각각 독립적으로, 0 또는 1 이며, Y^{1c} 가 질소 원자인 경우, n 은 0 이며, Y^{1c} 가 탄소 원자인 경우, n 은 1 이며, Y^{2c} 가 질소 원자인 경우, m 은 0 이며, Y^{2c} 가 탄소 원자인 경우, m 은 1 이다.)

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 (c1-1) 중, X^{1c} 는 $-NR^{13c}-$ 또는 $=N-$ 이며, 상기 식 (c2) 중, Y^{1c} 및 Y^{2c} 는 질소 원자인, 화학 증폭형 감광성 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

포지티브형인, 화학 증폭형 감광성 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

산의 작용에 의해 알칼리에 대한 용해성이 증대하는 수지 (B) 를 함유하는, 화학 증폭형 감광성 조성물.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

추가로, 알칼리 가용성 수지 (D) 를 함유하는, 화학 증폭형 감광성 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지 (D) 가, 노볼락 수지 (D1), 폴리하이드록시스티렌 수지 (D2), 및 아크릴 수지 (D3) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지를 포함하는, 화학 증폭형 감광성 조성물.

청구항 8

기재 필름 상에, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 화학 증폭형 감광성 조성물을 도포하여 감광성층을 형성하는 것을 포함하는, 감광성 드라이 필름의 제조 방법.

청구항 9

기판 상에, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 화학 증폭형 감광성 조성물로 이루어지는 감광성층을 적층하는 적층 공정과,

상기 감광성층에, 위치 선택적으로 활성 광선 또는 방사선을 조사하여 노광하는 노광 공정과,

노광 후의 상기 감광성층을 현상하는 현상 공정을 포함하는, 패터닝된 레지스트막의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 기판이, 금속 표면을 갖는 기판인, 패터닝된 레지스트막의 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법과, 당해 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법에 사용할 수 있는 화학 증폭형 감광성 조성물 조제용 프리믹스액과, 전술한 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법으로 제조될 수 있는 화학 증폭형 감광성 조성물과, 전술한 화학 증폭형 감광성 조성물로 이루어지는 감광성층을 구비하는 감광성 드라이 필름의 제조 방법과, 전술한 화학 증폭형 감광성 조성물을 사용하는 패턴화된 레지스트막의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재, 포토패브리케이션이 정밀 미세 가공 기술의 주류가 되고 있다. 포토패브리케이션이란, 포토레지스트 조성물을 피가공물 표면에 도포하여 포토레지스트층을 형성하고, 포토리소그래피 기술에 의해 포토레지스트층을

패터닝하고, 패터닝된 포토레지스트층(포토레지스트 패턴)을 마스크로 하여 화학 에칭, 전해 에칭, 또는 전기 도금을 주체로 하는 선택도금 등을 실시하여, 반도체 패키지 등의 각종 정밀 부품을 제조하는 기술의 총칭이다.

[0003] 또, 최근, 전자 기기의 다운사이징에 수반하여, 반도체 패키지의 고밀도 실장 기술이 진행되어, 패키지의 다핀 박막 실장화, 패키지 사이즈의 소형화, 플립 칩 방식에 의한 2 차원 실장 기술, 3 차원 실장 기술에 기초한 실장 밀도의 향상이 도모되고 있다. 이와 같은 고밀도 실장 기술에 있어서는, 접속 단자로서, 예를 들어, 패키지 상에 돌출된 범프 등의 돌기 전극(실장 단자)이나, 웨이퍼 상의 퍼리퍼럴 단자로부터 연장되는 재배선과 실장 단자를 접속하는 메탈 포스트 등이 기판 상에 고정밀도로 배치된다.

[0004] 상기와 같은 포토패브리케이션에는 포토레지스트 조성물이 사용되지만, 그러한 포토레지스트 조성물로는, 산 발생제를 포함하는 화학 증폭형 감광성 조성물이 알려져 있다(특허문헌 1,2 등을 참조). 화학 증폭형 감광성 조성물은, 방사선 조사(노광)에 의해 산 발생제로부터 산이 발생되고, 가열 처리에 의해 산의 확산이 촉진되어, 조성물 중의 베이스 수지 등에 대해 산 촉매 반응을 일으켜, 그 알칼리 용해성이 변화한다는 것이다.

[0005] 이와 같은 화학 증폭형 감광성 조성물은, 패턴화된 절연막이나, 에칭용 마스크의 형성 외에, 예를 들어 도금 공정에 의한 범프, 메탈 포스트, 및 Cu 재배선과 같은 도금 조형물의 형성 등에 사용되고 있다. 구체적으로는, 화학 증폭형 감광성 조성물을 사용하여, 금속 기판과 같은 지지체 상에 원하는 막두께의 포토레지스트층을 형성하고, 소정의 마스크 패턴을 개재하여 노광하고, 현상하여, 도금 조형물을 형성하는 부분이 선택적으로 제거(박리)된 주형으로서 사용되는 포토레지스트 패턴을 형성한다. 그리고, 이 제거된 부분(비레지스트부)에 구리 등의 도체를 도금에 의해 매립한 후, 그 주위의 포토레지스트 패턴을 제거함으로써, 범프, 메탈 포스트, 및 Cu 재배선을 형성할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-176112호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평11-52562호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2015-87759호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2016-502142호
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2019-514072호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 일반적으로, 레지스트 패턴을 형성하는 경우에는, 그 단면 형상이 직사각형인 것이 요망되는 경우가 많다. 특히, 상기 도금 공정에 의한 범프나 메탈 포스트 등의 접속 단자의 형성이나, Cu 재배선의 형성에 있어서는, 주형이 되는 레지스트 패턴의 비레지스트부에 대해, 그 단면 형상이 직사각형인 것이 강하게 요망된다.

[0008] 도금 조형물의 형성 프로세스에 있어서는, 주형이 되는 레지스트 패턴의 비레지스트부의 단면 형상이 직사각형임으로써, 범프 및 메탈 포스트 등의 접속 단자나, Cu 재배선의 바닥면과, 지지체와의 접촉 면적을 충분히 확보할 수 있다. 그렇게 하면, 지지체와의 밀착성이 양호한 접속 단자나 Cu 재배선을 형성하기 쉽다.

[0009] 레지스트 패턴의 형상을 양호하게 하기 위해서, 함황 화합물을 배합하는 기술이 개시되어 있다(특허문헌 3 ~ 5).

[0010] 그러나, 특허문헌 3 ~ 5 등에 개시되는 바와 같은, 함황 화합물을 포함하는 화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트 패턴을 형성하는 경우, 화학 증폭형 레지스트 조성물에 이물질이 포함되어거나, 얻어지는 레지스트 패턴에 이물질이 생기거나 하는 경우가 종종 있다. 이 이물질은, 화학 증폭형 레지스트 조성물 중에 포함되는, 함황 화합물에서 유래하는 이물질이다.

[0011] 레지스트 패턴에 이물질이 존재하면, 이 레지스트 패턴을, 도금 조형물을 형성하기 위한 주형이나 에칭 마스크

로서 사용한 경우, 원하는 형상의, 도금 조형물이나 에칭 형성물을 형성하기 어려워진다.

[0012] 또, 화학 증폭형 레지스트 조성물은 여과하여 사용되는 경우도 많고, 이 여과에 의해 함황 화합물에서 유래하는 이물질이 제거되었을 경우, 화학 증폭형 레지스트 조성물 중의 함황 화합물의 함유량의 저감에 기인하여, 레지스트 패턴의 형상 개선에 대해 원하는 효과가 손상될 우려가 있다.

[0013] 이 때문에, 함황 화합물에서 유래하는 이물질의 양을 저감할 수 있는 화학 증폭형 레지스트 조성물의 제조 방법이나, 당해 방법에 의해 제조되는 화학 증폭형 레지스트 조성물 등이 요망된다.

[0014] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 함황 화합물에서 유래하는 이물질의 양을 저감할 수 있는 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법과, 당해 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법에 사용할 수 있는 화학 증폭형 감광성 조성물 조제용 프리믹스액과, 전술한 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법으로 제조될 수 있는 화학 증폭형 감광성 조성물과, 전술한 화학 증폭형 감광성 조성물로 이루어지는 감광성층을 구비하는 감광성 드라이 필름의 제조 방법과, 전술한 화학 증폭형 감광성 조성물을 사용하는 패턴화된 레지스트막의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 활성 광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 산 발생제 (A) 와 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 을 포함하는 화학 증폭형 감광성 조성물을 제조함에 있어서, 함황 화합물 (C) 을 미리 한센 용해도 파라미터의 극성항 δ_p 가 10 ($\text{MPa}^{0.5}$) 이상인 용제 (S1) 에 용해하여 함황 화합물 (C) 용액을 조제한 후, 이 함황 화합물 (C) 용액과, 산 발생제 (A) 와, 용제 (S1) 와는 상이한 용제 (S2) 를 혼합함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 구체적으로는, 본 발명은 이하와 같은 것을 제공한다.

[0016] 본 발명의 제 1 양태는, 활성 광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 산 발생제 (A) 와, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 과, 한센 용해도 파라미터의 극성항 δ_p 가 10 ($\text{MPa}^{0.5}$) 이상인 용제 (S1) 와, 용제 (S1) 와는 상이한 용제 (S2) 를 함유하는 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법으로서,

[0017] 함황 화합물 (C) 을 용제 (S1) 에 용해하여 함황 화합물 (C) 용액을 조제하는 공정, 및,

[0018] 함황 화합물 (C) 용액과, 산 발생제 (A) 와, 용제 (S2) 를 혼합하는 공정을 갖는, 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법이다.

[0019] 본 발명의 제 2 양태는, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 과, 한센 용해도 파라미터의 극성항 δ_p 가 10 ($\text{MPa}^{0.5}$) 이상인 용제 (S1) 를 함유하고, 함황 화합물 (C) 이 용제 (S1) 에 용해되어 있는, 화학 증폭형 감광성 조성물 조제용 프리믹스액이다.

[0020] 본 발명의 제 3 양태는, 활성 광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 산 발생제 (A) 와, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 과, 한센 용해도 파라미터의 극성항 δ_p 가 10 ($\text{MPa}^{0.5}$) 이상인 용제 (S1) 와, 용제 (S1) 와는 상이한 용제 (S2) 를 함유하고,

[0021] 용제 (S1) 의 함유량이, 용제 (S1) 의 질량과 용제 (S2) 의 질량의 합계에 대해 0 질량% 초과 5 질량% 미만인, 화학 증폭형 감광성 조성물이다.

[0022] 본 발명의 제 4 양태는, 기재 필름 상에, 제 3 양태에 관련된 화학 증폭형 감광성 조성물을 도포하여 감광성층을 형성하는 것을 포함하는, 감광성 드라이 필름의 제조 방법이다.

[0023] 본 발명의 제 5 양태는,

[0024] 기관 상에, 제 3 양태에 관련된 화학 증폭형 감광성 조성물로 이루어지는 감광성층을 적층하는 적층 공정과,

[0025] 감광성층에, 위치 선택적으로 활성 광선 또는 방사선을 조사하여 노광하는 노광 공정과,

[0026] 노광 후의 감광성층을 현상하는 현상 공정을 포함하는, 패턴화된 레지스트막의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 의하면, 함황 화합물에서 유래하는 이물질의 양을 저감할 수 있는 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조

방법과, 당해 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법에 사용할 수 있는 화학 증폭형 감광성 조성물 조제용 프리믹스액과, 당해 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법으로 제조될 수 있는 화학 증폭형 감광성 조성물과, 당해 화학 증폭형 감광성 조성물로 이루어지는 감광성층을 구비하는 감광성 드라이 필름의 제조 방법과, 전술한 화학 증폭형 감광성 조성물을 사용하는 패턴화된 레지스트막의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

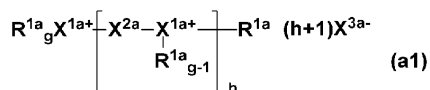
- [0028] <<화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법, 화학 증폭형 감광성 조성물 및 화학 증폭형 감광성 조성물 조제용 프리믹스액>>
- [0029] 후술하는 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법에 의해, 활성 광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 산 발생제 (A) (이하 산 발생제 (A) 라고도 기재한다.) 와, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 과, 한센 용해도 파라미터의 극성항 δ_p 가 $10 (\text{MPa}^{0.5})$ 이상인 용제 (S1) 와, 용제 (S1) 와는 상이한 용제 (S2) 를 함유하는 화학 증폭형 감광성 조성물이 제조된다. 후술하는 감광성 조성물의 제조 방법은, 함황 화합물 (C) 을 용제 (S1) 에 용해하여 함황 화합물 (C) 용액을 조제하는 공정, 및, 함황 화합물 (C) 용액과, 산 발생제 (A) 와, 용제 (S2) 를 혼합하는 공정을 갖는다.
- [0030] 먼저, 화학 증폭형 감광성 조성물의 제조 방법에 의해 제조되는 화학 증폭형 감광성 조성물에 대해 설명한다.
- [0031] 화학 증폭형 감광성 조성물로는, 산 발생제 (A) 와, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 과, 한센 용해도 파라미터의 극성항 δ_p 가 $10 (\text{MPa}^{0.5})$ 이상인 용제 (S1) 와, 용제 (S1) 와는 상이한 용제 (S2) 를 함유하는 것을 제외하고, 산 발생제 (A) 를 포함하는 종래 알려진 화학 증폭형 감광성 조성물과 동일하다.
- [0032] 화학 증폭형 감광성 조성물로는, 노광에 의해 발생하는 산의 작용에 의해, 현상액에 대한 용해성이 증대되는 포지티브형의 감광성 조성물이어도 되고, 노광에 의해 발생하는 산의 작용에 의해, 현상액에 대한 용해성이 감소되는 네거티브형의 감광성 조성물이어도 된다.
- [0033] 포지티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물로는, 산 발생제 (A), 함황 화합물 (C), 용제 (S1) 및 용제 (S2) 와 함께, tert-부틸기, tert-부톡시카르보닐기, 테트라하이드로피라닐기, 아세탈기, 및 트리메틸실릴기 등으로 대표되는 산의 작용에 의해 탈보호되는 기로 보호된 알칼리 가용성 기를 갖는, 산의 작용에 의해 알칼리에 대한 용해성이 증대되는 수지 (B) 를 함유하는 감광성 조성물을 들 수 있다.
- [0034] 네거티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물로는, 산 발생제 (A), 함황 화합물 (C), 용제 (S1) 및 용제 (S2) 와 함께, 메틸올멜라민 등의 축합제와, 노볼락 수지 등의 축합제에 의해 가교될 수 있는 수지를 포함하는 감광성 조성물을 들 수 있다. 이러한 감광성 조성물이 노광되면, 노광에 의해 발생하는 산에 의한 가교 반응에 의해 감광성 조성물이 경화된다.
- [0035] 또, 네거티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물로는, 산 발생제 (A), 함황 화합물 (C), 용제 (S1) 및 용제 (S2) 와 함께, 에폭시 화합물을 포함하는 감광성 조성물도 바람직하다. 이러한 감광성 조성물이 노광되면, 노광에 의해 발생하는 산에 의한 에폭시 화합물의 카티온 중합이 진행되고, 그 결과, 감광성 조성물이 경화된다.
- [0036] 이들 화학 증폭형 감광성 조성물 중에서는, 원하는 정도의 고감도화가 특히 용이한 점이나, 산의 작용에 의해 알칼리에 대한 용해성이 증대하는 수지 (B) 에 대한, 구성 단위의 종류나 구성 단위의 비율을 조정함으로써, 패턴화된 레지스트막에 원하는 특성을 부여하기 쉬운 점 등에서, 산 발생제 (A), 산의 작용에 의해 알칼리에 대한 용해성이 증대하는 수지 (B), 및 산 확산 억제제 (F) 를 포함하는, 화학 증폭 포지티브형 감광성 조성물이 바람직하다.
- [0037] 이하, 감광성 조성물의 대표예로서, 산 발생제 (A) 와, 산의 작용에 의해 알칼리에 대한 용해성이 증대하는 수지 (B) (이하 수지 (B) 라고도 기재한다.) 와, 함황 화합물 (C) 과, 용제 (S1) 와, 용제 (S2) 를 함유하는 화학 증폭형 포지티브형 감광성 조성물 (이하, 감광성 조성물이라고도 기재한다.) 에 대해, 필수 또는 임의의 성분과, 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0038] 또한, 이하 설명하는 산 발생제 (A), 함황 화합물 (C), 용제 (S1), 용제 (S2) 는, 후술하는 포지티브형의 감광성 조성물 이외의 감광성 조성물에도 적용 가능하다.
- [0039] <산 발생제 (A)>
- [0040] 산 발생제 (A) 는, 활성 광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이며, 광에 의해 직접 또는 간접

적으로 산을 발생하는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 산 발생제 (A) 로는, 이하에 설명하는, 제 1 ~ 제 5 양태의 산 발생제가 바람직하다. 이하, 포지티브형 감광성 조성물에 있어서 바람직하게 사용되는 산 발생제 (A) 중 바람직한 것에 대해, 제 1 에서 제 5 양태로서 설명한다.

[0041] 산 발생제 (A) 에 있어서의 제 1 양태로는, 하기 식 (a1) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0042] [화학식 1]

[0043]

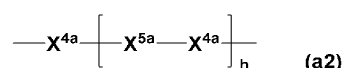


[0044] 상기 식 (a1) 중, X^{1a} 는, 원자가 g 의 황 원자 또는 요오드 원자를 나타내고, g 는 1 또는 2 이다. h 는 괄호 내의 구조의 반복 단위수를 나타낸다. R^{1a} 는, X^{1a} 에 결합하고 있는 유기기이며, 탄소 원자수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소 원자수 4 이상 30 이하의 복소 고리기, 탄소 원자수 1 이상 30 이하의 알킬기, 탄소 원자수 2 이상 30 이하의 알케닐기, 또는 탄소 원자수 2 이상 30 이하의 알키닐기를 나타내고, R^{1a} 는, 알킬, 하이드록시, 알콕시, 알킬카르보닐, 아릴카르보닐, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 아릴티오카르보닐, 아실옥시, 아릴티오, 알킬티오, 아릴, 복소 고리, 아릴옥시, 알킬술피닐, 아릴술피닐, 알킬술포닐, 아릴술포닐, 알킬렌옥시, 아미노, 시아노, 니트로의 각 기, 및 할로젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 치환되어 있어도 된다. R^{1a} 의 개수는 $g + h(g-1) + 1$ 이며, R^{1a} 는 각각 서로 동일해도 상이해도 된다. 또, 2 개 이상의 R^{1a} 가 서로 직접, 또는 -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -NR^{2a}-, -CO-, -COO-, -CONH-, 탄소 원자수 1 이상 3 이하의 알킬렌기, 혹은 페닐렌기를 개재하여 결합하고, X^{1a} 를 포함하는 고리 구조를 형성해도 된다. R^{2a} 는 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬기 또는 탄소 원자수 6 이상 10 이하의 아릴기이다.

[0045] X^{2a} 는 하기 식 (a2) 로 나타내는 구조이다.

[0046] [화학식 2]

[0047]

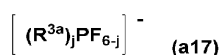


[0048] 상기 식 (a2) 중, X^{4a} 는 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알킬렌기, 탄소 원자수 6 이상 20 이하의 아릴렌기, 또는 탄소 원자수 8 이상 20 이하의 복소 고리 화합물의 2 개의 기를 나타내고, X^{4a} 는 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알킬, 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알콕시, 탄소 원자수 6 이상 10 이하의 아릴, 하이드록시, 시아노, 니트로의 각 기, 및 할로젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 치환되어 있어도 된다. X^{5a} 는 -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -NR^{2a}-, -CO-, -COO-, -CONH-, 탄소 원자수 1 이상 3 이하의 알킬렌기, 또는 페닐렌기를 나타낸다. h 는 괄호 내의 구조의 반복 단위수를 나타낸다. h + 1 개의 X^{4a} 및 h 개의 X^{5a} 는 각각 동일해도 상이해도 된다. R^{2a} 는 전술한 정의와 같다.

[0049] X^{3a-} 는 오늄의 카운터 이온이고, 하기 식 (a17) 로 나타내는 불소화 알킬플루오로인산 아니온 또는 하기 식 (a18) 로 나타내는 보레이트 아니온을 들 수 있다.

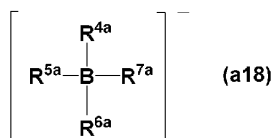
[0050] [화학식 3]

[0051]



[0052] 상기 식 (a17) 중, R^{3a} 는 수소 원자의 80 % 이상이 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. j 는 그 개수를 나타내고, 1 이상 5 이하의 정수이다. j 개의 R^{3a} 는 각각 동일해도 상이해도 된다.

[0053] [화학식 4]



[0054]

[0055] 상기 식 (a18) 중, $R^{4a} \sim R^{7a}$ 는, 각각 독립적으로 불소 원자 또는 페닐기를 나타내고, 그 페닐기의 수소 원자의 일부 또는 전부는, 불소 원자 및 트리플루오로메틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 치환되어 있어도 된다.

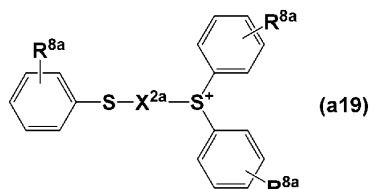
[0056]

상기 식 (a1) 로 나타내는 화합물 중의 오늄 이온으로는, 트리페닐술포늄, 트리-p-톨릴술포늄, 4-(페닐티오)페닐디페닐술포늄, 비스[4-(디페닐술포니오)페닐]술포이드, 비스[4-{비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]술포니오}페닐]술포이드, 비스{4-[비스(4-플루오로페닐)술포니오]페닐}술포이드, 4-(4-벤조일-2-클로로페닐티오)페닐비스(4-플루오로페닐)술포늄, 7-이소프로필-9-옥소-10-티아-9,10-디하이드로안트라센-2-일디-p-톨릴술포늄, 7-이소프로필-9-옥소-10-티아-9,10-디하이드로안트라센-2-일디페닐술포늄, 2-[(디페닐)술포니오]티오크산톤, 4-[4-(4-tert-부틸벤조일)페닐티오]페닐디-p-톨릴술포늄, 4-(4-벤조일페닐티오)페닐디페닐술포늄, 디페닐페나실술포늄, 4-하이드록시페닐메틸벤질술포늄, 2-나프틸메틸(1-에톡시카르보닐)에틸술포늄, 4-하이드록시페닐메틸페나실술포늄, 페닐[4-(4-비페닐티오)페닐]4-비페닐술포늄, 페닐[4-(4-비페닐티오)페닐]3-비페닐술포늄, [4-(4-아세토편티오)페닐]디페닐술포늄, 옥타데실메틸페나실술포늄, 디페닐요오도늄, 디-p-톨릴요오도늄, 비스(4-도데실페닐)요오도늄, 비스(4-메톡시페닐)요오도늄, (4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄, 비스(4-데실옥시)페닐요오도늄, 4-(2-하이드록시테트라데실옥시)페닐페닐요오도늄, 4-이소프로필페닐(p-톨릴)요오도늄, 또는 4-이소부틸페닐(p-톨릴)요오도늄 등을 들 수 있다.

[0057]

상기 식 (a1) 로 나타내는 화합물 중의 오늄 이온 중, 바람직한 오늄 이온으로는 하기 식 (a19) 로 나타내는 술포늄 이온을 들 수 있다.

[0058] [화학식 5]



[0059]

[0060] 상기 식 (a19) 중, R^{8a} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬, 하이드록시, 알콕시, 알킬카르보닐, 알킬카르보닐옥시, 알킬옥시카르보닐, 할로젠 원자, 치환기를 가져도 되는 아릴, 아릴카르보닐로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. X^{2a} 는, 상기 식 (a1) 중의 X^{2a} 와 동일한 의미를 나타낸다.

[0061]

상기 식 (a19) 로 나타내는 술포늄 이온의 구체예로는, 4-(페닐티오)페닐디페닐술포늄, 4-(4-벤조일-2-클로로페닐티오)페닐비스(4-플루오로페닐)술포늄, 4-(4-벤조일페닐티오)페닐디페닐술포늄, 페닐[4-(4-비페닐티오)페닐]4-비페닐술포늄, 페닐[4-(4-비페닐티오)페닐]3-비페닐술포늄, [4-(4-아세토편티오)페닐]디페닐술포늄, 디페닐[4-(p-터페닐티오)페닐]디페닐술포늄을 들 수 있다.

[0062]

상기 식 (a17) 로 나타내는 불소화 알킬플루오로인산 아니온에 있어서, R^{3a} 는 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타내고, 바람직한 탄소 원자수는 1 이상 8 이하, 더욱 바람직한 탄소 원자수는 1 이상 4 이하이다. 알킬기의 구체예로는, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 옥틸 등의 직사슬 알킬기 ; 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸 등의 분기 알킬기 ; 나아가 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등의 시클로알킬기 등을 들 수 있고, 알킬기의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 비율은, 통상, 80 % 이상, 바람직하게는 90 % 이상, 더욱 바람직하게는 100 % 이다. 불소 원자의 치환율이 80 % 미만인 경우에는, 상기 식 (a1) 로 나타내는 오늄불소화 알킬플루오로인산염의 산 강도가 저하된다.

[0063]

특히 바람직한 R^{3a} 는, 탄소 원자수가 1 이상 4 이하, 또한 불소 원자의 치환율이 100 % 인 직사슬형 또는 분기

형의 퍼플루오로알킬기이고, 구체예로는, CF_3 , CF_3CF_2 , $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}$, $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ 를 들 수 있다. R^{3a} 의 개수 j 는, 1 이상 5 이하의 정수이며, 바람직하게는 2 이상 4 이하, 특히 바람직하게는 2 또는 3 이다.

[0064]

바람직한 불소화 알킬플루오로인산 아니온의 구체예로는, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{PF}_4]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4]^-$, $[((\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{PF}_4]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4]^-$, $[((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{PF}_4]^-$, 또는 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 를 들 수 있고, 이들 중, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[((\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3]^-$, $[((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4]^-$, $[((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, 또는 $[((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4]^-$ 가 특히 바람직하다.

[0065]

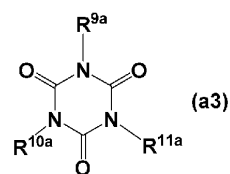
상기 식 (a18) 로 나타내는 보레이트 아니온의 바람직한 구체예로는, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 테트라키스[(트리플루오로메틸)페닐]보레이트 ($[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4]^-$), 디플루오로비스(펜타플루오로페닐)보레이트 ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]^-$), 트리플루오로(펜타플루오로페닐)보레이트 ($[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BF}_3]^-$), 테트라키스(디플루오로페닐)보레이트 ($[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4]^-$) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) 가 특히 바람직하다.

[0066]

산 발생제 (A) 에 있어서의 제 2 양태로는, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-피페로닐-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(2-푸릴)에테닐]-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(5-메틸-2-푸릴)에테닐]-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(5-에틸-2-푸릴)에테닐]-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(5-프로필-2-푸릴)에테닐]-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(3,5-디메톡시페닐)에테닐]-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(3,5-디에톡시페닐)에테닐]-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(3-메톡시-5-에톡시페닐)에테닐]-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(3-메톡시-5-프로폭시페닐)에테닐]-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(3,4-메틸렌디옥시페닐)에테닐]-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(3,4-메틸렌디옥시페닐)-s-트리아진, 2,4-비스-트리클로로메틸-6-(3-브로모-4-메톡시)페닐-s-트리아진, 2,4-비스-트리클로로메틸-6-(2-브로모-4-메톡시)페닐-s-트리아진, 2,4-비스-트리클로로메틸-6-(2-브로모-4-메톡시)스티릴페닐-s-트리아진, 2,4-비스-트리클로로메틸-6-(3-브로모-4-메톡시)스티릴페닐-s-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-(2-푸릴)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-(5-메틸-2-푸릴)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-(3,5-디메톡시페닐)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(3,4-메틸렌디옥시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 트리스(1,3-디브로모프로필)-1,3,5-트리아진, 트리스(2,3-디브로모프로필)-1,3,5-트리아진 등의 할로겐 함유 트리아진 화합물, 그리고 트리스(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트 등의 하기 식 (a3) 으로 나타내는 할로겐 함유 트리아진 화합물을 들 수 있다.

[0067]

[화학식 6]



[0068]

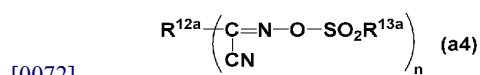
[0069]

상기 식 (a3) 중, R^{9a} , R^{10a} , R^{11a} 는, 각각 독립적으로 할로젠화 알킬기를 나타낸다.

[0070]

또, 산 발생제 (A) 에 있어서의 제 3 양태로는, α -(p-톨루엔술포닐옥시이미노)-페닐아세트니트릴, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-2,4-디클로로페닐아세트니트릴, α -(벤젠술포닐옥시이미노)-2,6-디클로로페닐아세트니트릴, α -(2-클로로벤젠술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐아세트니트릴, α -(에틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세트니트릴, 그리고 옥실술포네이트기를 함유하는 하기 식 (a4) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0071] [화학적식 7]

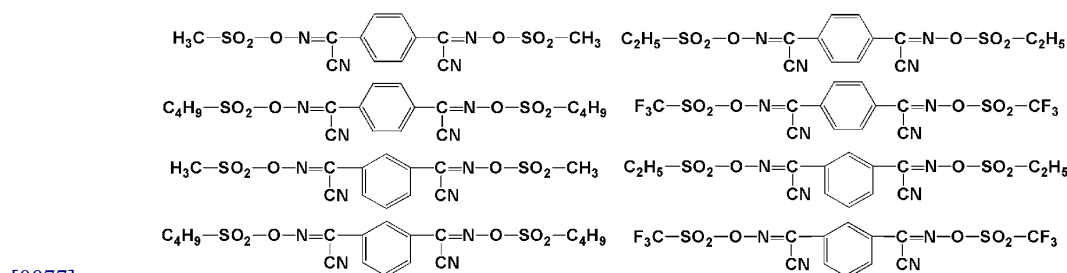


[0073] 상기 식 (a4) 중, R^{12a} 는, 1 가, 2 가, 또는 3 개의 유기기를 나타내고, R^{13a} 는, 치환 혹은 미치환의 포화 탄화수소기, 불포화 탄화수소기, 또는 방향족 기를 나타내고, n 은 괄호 내의 구조의 반복 단위수를 나타낸다.

[0074] 상기 식 (a4) 중, 방향족 기로는, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기나, 푸릴기, 티에닐기 등의 헤테로아릴기를 들 수 있다. 이들은 고리 상에 적당한 치환기, 예를 들어 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 니트로기 등을 1 개 이상 가지고 있어도 된다. 또, R^{13a} 는, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬기가 특히 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기를 들 수 있다. 특히, R^{12a} 가 방향족 기이며, R^{13a} 가 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기인 화합물이 바람직하다.

[0075] 상기 식 (a4) 로 나타내는 산 발생제로는, $n = 1$ 일 때, R^{12a} 가 페닐기, 메틸페닐기, 메톡시페닐기 중 어느 것으로서, R^{13a} 가 메틸기인 화합물, 구체적으로는 α -(메틸술폰닐옥시이미노)-1-페닐아세토니트릴, α -(메틸술폰닐옥시이미노)-1-(p-메틸페닐)아세토니트릴, α -(메틸술폰닐옥시이미노)-1-(p-메톡시페닐)아세토니트릴, [2-(프로필술폰닐옥시이미노)-2,3-디하이드록시티오펜-3-일리덴] (o-톨릴)아세토니트릴 등을 들 수 있다. $n = 2$ 일 때, 상기 식 (a4) 로 나타내는 산 발생제로는, 구체적으로는 하기 식으로 나타내는 산 발생제를 들 수 있다.

[0076] [화학적식 8]

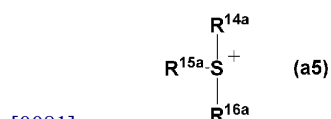


[0077]

[0078] 또, 산 발생제 (A) 에 있어서의 제 4 양태로는, 카티온부에 나프탈렌 고리를 갖는 오염염을 들 수 있다. 이 「나프탈렌 고리를 갖는」이란, 나프탈렌에서 유래하는 구조를 갖는 것을 의미하고, 적어도 2 개의 고리의 구조와, 그들의 방향족성이 유지되고 있는 것을 의미한다. 이 나프탈렌 고리는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 또는 분기형의 알킬기, 수산기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 또는 분기형의 알콕시기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다. 나프탈렌 고리에서 유래하는 구조는, 1 가 (유리 원자수가 1 개) 여도, 2 가 (유리 원자수가 2 개) 이상이어도 되지만, 1 가인 것이 바람직하다 (단, 이 때, 상기 치환기와 결합하는 부분을 제외하고 유리 원자수를 세는 것으로 한다). 나프탈렌 고리의 수는 1 이상 3 이하가 바람직하다.

[0079] 이와 같은 카티온부에 나프탈렌 고리를 갖는 오염염의 카티온부로는, 하기 식 (a5) 로 나타내는 구조가 바람직하다.

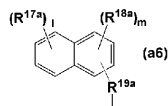
[0080] [화학적식 9]



[0081]

[0082] 상기 식 (a5) 중, R^{14a} , R^{15a} , R^{16a} 중 적어도 1 개는 하기 식 (a6) 으로 나타내는 기를 나타내고, 나머지는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 수산기, 또는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 알콕시기를 나타낸다. 혹은, R^{14a} , R^{15a} , R^{16a} 중의 1 개가 하기 식 (a6) 으로 나타내는 기이며, 나머지 2 개는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 또는 분기형의 알킬기이며, 이들의 말단이 결합하여 고리형으로 되어 있어도 된다.

[0083] [화학식 10]



[0084]

[0085] 상기 식 (a6) 중, R^{17a} , R^{18a} 는, 각각 독립적으로 수산기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 알콕시기, 또는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기를 나타내고, R^{19a} 는, 단결합 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬렌기를 나타낸다. l 및 m 은, 각각 독립적으로 0 이상 2 이하의 정수를 나타내고, $l + m$ 은 3 이하이다. 단, R^{17a} 가 복수 존재하는 경우, 그들은 서로 동일해도 상이해도 된다. 또, R^{18a} 가 복수 존재하는 경우, 그들은 서로 동일해도 상이해도 된다.

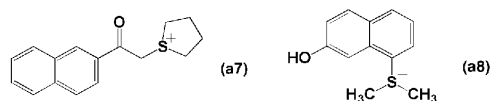
[0086] 상기 R^{14a} , R^{15a} , R^{16a} 중 상기 식 (a6) 으로 나타내는 기의 수는, 화합물의 안정성의 점에서 바람직하게는 1 개이며, 나머지는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 또는 분기형의 알킬렌기이며, 이들의 말단이 결합하여 고리형으로 되어 있어도 된다. 이 경우, 상기 2 개의 알킬렌기는, 황 원자를 포함하여 3 ~ 9 원 고리를 구성한다. 고리를 구성하는 원자 (황 원자를 포함한다) 의 수는, 바람직하게는 5 이상 6 이하이다.

[0087] 또, 상기 알킬렌기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 산소 원자 (이 경우, 알킬렌기를 구성하는 탄소 원자와 함께 카르보닐기를 형성한다), 수산기 등을 들 수 있다.

[0088] 또, 페닐기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 수산기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 또는 분기형의 알콕시기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 또는 분기형의 알킬기 등을 들 수 있다.

[0089] 이들 카티온부로서 바람직한 것으로는, 하기 식 (a7), (a8) 로 나타내는 것 등을 들 수 있고, 특히 하기 식 (a8) 로 나타내는 구조가 바람직하다.

[0090] [화학식 11]



[0091]

[0092] 이와 같은 카티온부로는, 요오도늄염이어도 술포늄염이어도 되지만, 산 발생 효율 등의 점에서 술포늄염이 바람직하다.

[0093] 따라서, 카티온부에 나프탈렌 고리를 갖는 오늄염의 아니온부로서 바람직한 것으로는, 술포늄염을 형성 가능한 아니온이 바람직하다.

[0094] 이와 같은 산 발생제의 아니온부로는, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소화된 플루오로알킬술포산 이온 또는 아릴술포산 이온이다.

[0095] 플루오로알킬술포산 이온에 있어서의 알킬기는, 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 직사슬형이어도 분기형이어도 고리형이어도 되고, 발생하는 산의 벌키함과 그 확산 거리로부터, 탄소 원자수 1 이상 10 이하인 것이 바람직하다. 특히, 분기형이나 고리형의 것은 확산 거리가 짧기 때문에 바람직하다. 또, 저렴하게 합성 가능한 점에서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.

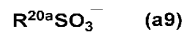
[0096] 아릴술포산 이온에 있어서의 아릴기는, 탄소 원자수 6 이상 20 이하의 아릴기로서, 알킬기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되고 되어 있지 않아도 되는 페닐기, 나프틸기를 들 수 있다. 특히, 저렴하게 합성 가능한 점에서, 탄소 원자수 6 이상 10 이하의 아릴기가 바람직하다. 바람직한 것의 구체예로서 페닐기, 톨루엔술포닐기, 에틸페닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기 등을 들 수 있다.

[0097] 상기 플루오로알킬술포산 이온 또는 아릴술포산 이온에 있어서, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소화되어 있는 경우의 불소화율은, 바람직하게는 10 % 이상 100 % 이하, 보다 바람직하게는 50 % 이상 100 % 이하이며, 특히 수소 원자를 모두 불소 원자로 치환한 것이, 산의 강도가 강해지므로 바람직하다. 이와 같은 것으로서는, 구체적으로는, 트리플루오로메탄술포네이트, 퍼플루오로부탄술포네이트,

퍼플루오로옥탄술포네이트, 퍼플루오로벤젠술포네이트 등을 들 수 있다.

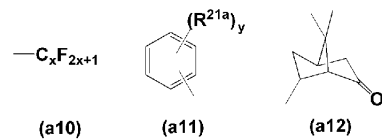
이들 중에서도, 바람직한 아니온부로서 하기 식 (a9) 로 나타내는 것을 들 수 있다.

[화학식 12]



상기 식 (a9) 에 있어서, R^{20a} 는, 하기 식 (a10), (a11), 및 (a12) 로 나타내는 기이다.

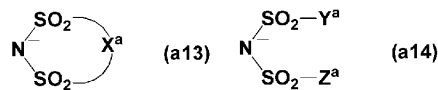
[화학식 13]



상기 식 (a10) 중, x 는 1 이상 4 이하의 정수를 나타낸다. 또, 상기 식 (a11) 중, R^{21a} 는, 수소 원자, 수 산기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 알콕시기를 나타내고, y 는 1 이상 3 이하의 정수를 나타낸다. 이들 중에서도, 안전성의 관점에서 트리플루오로메탄술포네이트, 퍼플루오로부탄술포네이트가 바람직하다.

또, 아니온부로는, 하기 식 (a13), (a14) 로 나타내는 질소를 함유하는 것을 사용할 수도 있다.

[화학식 14]



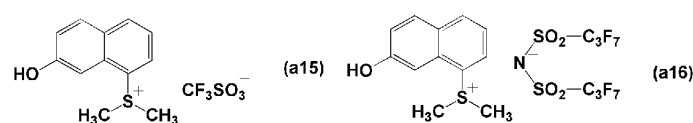
상기 식 (a13), (a14) 중, X^a 는, 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 직사슬형 또는 분기형의 알킬렌기를 나타내고, 그 알킬렌기의 탄소 원자수는 2 이상 6 이하이며, 바람직하게는 3 이상 5 이하, 가장 바람직하게는 탄소 원자수 3 이다. 또, Y^a , Z^a 는, 각각 독립적으로 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 직사슬형 또는 분기형의 알킬기를 나타내고, 그 알킬기의 탄소 원자수는 1 이상 10 이하이며, 바람직하게는 1 이상 7 이하, 보다 바람직하게는 1 이상 3 이하이다.

X^a 의 알킬렌기의 탄소 원자수, 또는 Y^a , Z^a 의 알킬기의 탄소 원자수가 작을수록 유기 용제에 대한 용해성도 양호하기 때문에 바람직하다.

또, X^a 의 알킬렌기 또는 Y^a , Z^a 의 알킬기에 있어서, 불소 원자로 치환되어 있는 수소 원자의 수가 많을수록, 산의 강도가 강해지기 때문에 바람직하다. 그 알킬렌기 또는 알킬기 중의 불소 원자의 비율, 즉 불소화율은, 바람직하게는 70 % 이상 100 % 이하, 보다 바람직하게는 90 % 이상 100 % 이하이며, 가장 바람직하게는, 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬렌기 또는 퍼플루오로알킬기이다.

이와 같은 카티온부에 나프탈렌 고리를 갖는 오늄염으로서 바람직한 것으로는, 하기 식 (a15), (a16) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[화학식 15]



또, 산 발생제 (A) 에 있어서의 제 5 양태로는, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(1,1-디메틸에틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸페닐술포닐)디아조메탄 등의 비스술포닐디아조메탄류 ; p-톨루엔술포산2-니트로벤질, p-톨루엔술포산2,6-디니트로벤질, 니트로벤질토실레이트, 디니트로벤질토실레이트, 니트로벤질술포네이트, 니트로벤질카보네이트, 디니트로벤질카보네이트 등의 니트로벤질 유도체 ;

피로갈롤트리메실레이트, 피로갈롤트리토실레이트, 벤질토실레이트, 벤질술포네이트, N-메틸술포닐옥시숙신이미드, N-트리클로로메틸술포닐옥시숙신이미드, N-페닐술포닐옥시말레이미드, N-메틸술포닐옥시프탈이미드 등의 술포산에스테르류 ; N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)-1,8-나프탈이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)-4-부틸-1,8-나프탈이미드 등의 트리플루오로메탄술포산에스테르류 ; 디페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트, (4-메톡시페닐)페닐요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(p-tert-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, (4-메톡시페닐)디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, (p-tert-부틸페닐)디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트 등의 오늄염류 ; 벤조인트로실레이트, α-메틸벤조인트로실레이트 등의 벤조인트로실레이트류 ; 그 밖의 디페닐요오도늄염, 트리페닐술포늄염, 페닐디아조늄염, 벤질카보네이트 등을 들 수 있다.

[0115] 이 산 발생제 (A) 는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또, 산 발생제 (A) 의 함유량은, 포지티브형의 감광성 조성물의 전체 고형분량에 대해, 0.1 질량% 이상 10 질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.2 질량% 이상 6 질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이상 3 질량% 이하로 하는 것이 특히 바람직하다. 산 발생제 (A) 의 사용량을 상기 범위로 함으로써, 양호한 감도를 구비하고, 균일한 용액으로서, 보존 안정성이 우수한 포지티브형의 감광성 조성물을 조제하기 쉽다.

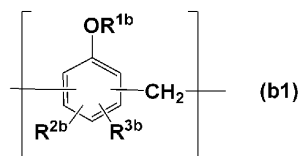
[0116] <수지 (B)>

[0117] 산의 작용에 의해 알칼리에 대한 용해성이 증대하는 수지 (B) 로는, 특별히 한정되지 않고, 산의 작용에 의해 알칼리에 대한 용해성이 증대하는 임의의 수지를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 노볼락 수지 (B1), 폴리하이드록시스티렌 수지 (B2), 및 아크릴 수지 (B3) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지를 함유하는 것이 바람직하다.

[0118] [노볼락 수지 (B1)]

[0119] 노볼락 수지 (B1) 로는, 하기 식 (b1) 로 나타내는 구성 단위를 포함하는 수지를 사용할 수 있다.

[0120] [화학식 16]

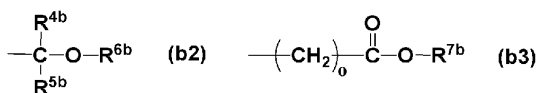


[0121]

[0122] 상기 식 (b1) 중, R^{1b} 는, 산해리성 용해 억제기를 나타내고, R^{2b} , R^{3b} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬기를 나타낸다.

[0123] 상기 R^{1b} 로 나타내는 산해리성 용해 억제기로는, 하기 식 (b2), (b3) 으로 나타내는 기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형, 분기형, 혹은 고리형의 알킬기, 비닐옥시에틸기, 테트라하이드로피라닐기, 테트라하이드로푸라닐기, 또는 트리알킬실릴기인 것이 바람직하다.

[0124] [화학식 17]



[0125]

[0126] 상기 식 (b2), (b3) 중, R^{4b} , R^{5b} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기를 나타내고, R^{6b} 는, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 직사슬형, 분기형, 또는 고리형의 알킬기를 나타내고, R^{7b} 는, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형, 분기형, 또는 고리형의 알킬기를 나타내고, o 는 0 또는 1 을 나타낸다.

[0127] 상기 직사슬형 또는 분기형의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 또, 상기 고리형의 알킬기로는, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

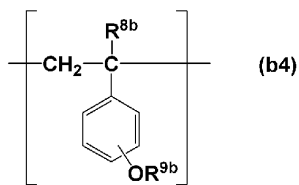
[0128] 여기서, 상기 식 (b2) 로 나타내는 산해리성 용해 억제기로서, 구체적으로는, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, n-프로폭시에틸기, 이소프로폭시에틸기, n-부톡시에틸기, 이소부톡시에틸기, tert-부톡시에틸기, 시클로헥실옥시에틸기, 메톡시프로필기, 에톡시프로필기, 1-메톡시-1-메틸-에틸기, 1-에톡시-1-메틸에틸기 등을 들 수 있다.

또, 상기 식 (b3) 으로 나타내는 산해리성 용해 억제기로서, 구체적으로는, tert-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐메틸기 등을 들 수 있다. 또, 상기 트리알킬실릴기로는, 트리메틸실릴기, 트리-tert-부틸디메틸실릴기 등의 각 알킬기의 탄소 원자수가 1 이상 6 이하인 기를 들 수 있다.

[0129] [폴리하이드록시스티렌 수지 (B2)]

[0130] 폴리하이드록시스티렌 수지 (B2) 로는, 하기 식 (b4) 로 나타내는 구성 단위를 포함하는 수지를 사용할 수 있다.

[0131] [화학식 18]



[0132]

[0133] 상기 식 (b4) 중, R^{8b} 는, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬기를 나타내고, R^{9b} 는, 산해리성 용해 억제기를 나타낸다.

[0134] 상기 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬기는, 예를 들어 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형, 분기형, 또는 고리형의 알킬기이다. 직사슬형 또는 분기형의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있고, 고리형의 알킬기로는, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0135] 상기 R^{9b} 로 나타내는 산해리성 용해 억제기로는, 상기 식 (b2), (b3) 에 예시 한 것과 동일한 산해리성 용해 억제기를 사용할 수 있다.

[0136] 또한, 폴리하이드록시스티렌 수지 (B2) 는, 물리적, 화학적 특성을 적당히 컨트롤할 목적으로 다른 중합성 화합물을 구성 단위로서 포함할 수 있다. 이와 같은 중합성 화합물로는, 공지된 라디칼 중합성 화합물이나, 아니온 중합성 화합물을 들 수 있다. 또, 이와 같은 중합성 화합물로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 모노카르복실산류 ; 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 디카르복실산류 ; 2-메타크릴로일옥시에틸 숙신산, 2-메타크릴로일옥시에틸말레산, 2-메타크릴로일옥시에틸프탈산, 2-메타크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산 등의 카르복실기 및 에스테르 결합을 갖는 메타크릴산 유도체류 ; 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산알킬에스테르류 ; 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산하이드록시알킬에스테르류 ; 페닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산아릴에스테르류 ; 말레산디에틸, 푸마르산디부틸 등의 디카르복실산디에스테르류 ; 스티렌, α -메틸스티렌, 클로로스티렌, 클로로메틸스티렌, 비닐톨루엔, 하이드록시스티렌, α -메틸하이드록시스티렌, α -에틸하이드록시스티렌 등의 비닐기 함유 방향족 화합물류 ; 아세트산비닐 등의 비닐기 함유 지방족 화합물류 ; 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디올레핀류 ; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴기 함유 중합성 화합물류 ; 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 염소 함유 중합성 화합물 ; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 아미드 결합 함유 중합성 화합물류 ; 등을 들 수 있다.

[0137] [아크릴 수지 (B3)]

[0138] 아크릴 수지 (B3) 로는, 산의 작용에 의해 알칼리에 대한 용해성이 증대되는 아크릴 수지로서, 종래부터, 다양한 감광성 조성물에 배합되고 있는 것이면, 특별히 한정되지 않는다.

[0139] 아크릴 수지 (B3) 는, 예를 들어, $-SO_2-$ 함유 고리형 기, 또는 락톤 함유 고리형 기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (b-3) 를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 레지스트 패턴을 형성할 때에, 바람직한 단면 형상을 갖는 레지스트 패턴을 형성하기 쉽다.

[0140] ($-SO_2-$ 함유 고리형 기)

- [0141] 여기서, 「-SO₂- 함유 고리형 기」란, 그 고리 골격 중에 -SO₂- 를 포함하는 고리를 함유하는 고리형 기를 나타내고, 구체적으로는, -SO₂- 에 있어서의 황 원자 (S) 가 고리형 기의 고리 골격의 일부를 형성하는 고리형 기이다. 그 고리 골격 중에 -SO₂- 를 포함하는 고리를 1 개째의 고리로서 세고, 당해 고리뿐인 경우에는 단고리형 기, 또 다른 고리 구조를 갖는 경우에는, 그 구조에 상관없이 다고리형 기라고 칭한다. -SO₂- 함유 고리형 기는, 단고리형이어도 되고, 다고리형이어도 된다.
- [0142] -SO₂- 함유 고리형 기는, 특히, 그 고리 골격 중에 -O-SO₂- 를 포함하는 고리형 기, 즉 -O-SO₂- 중의 -O-S- 가 고리 골격의 일부를 형성하는 술통 (sultone) 고리를 함유하는 고리형 기인 것이 바람직하다.
- [0143] -SO₂- 함유 고리형 기의 탄소 원자수는, 3 이상 30 이하가 바람직하고, 4 이상 20 이하가 보다 바람직하고, 4 이상 15 이하가 더욱 바람직하고, 4 이상 12 이하가 특히 바람직하다. 당해 탄소 원자수는 고리 골격을 구성하는 탄소 원자의 수이며, 치환기에 있어서의 탄소 원자수를 포함하지 않는 것으로 한다.
- [0144] -SO₂- 함유 고리형 기는, -SO₂- 함유 지방족 고리형 기여도 되고, -SO₂- 함유 방향족 고리형 기여도 된다. 바람직하게는 -SO₂- 함유 지방족 고리형 기이다.
- [0145] -SO₂- 함유 지방족 고리형 기로는, 그 고리 골격을 구성하는 탄소 원자의 일부가 -SO₂-, 또는 -O-SO₂- 로 치환된 지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 적어도 1 개 제외한 기를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 그 고리 골격을 구성하는 -CH₂- 가 -SO₂- 로 치환된 지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 적어도 1 개 제외한 기, 그 고리를 구성하는 -CH₂-CH₂- 가 -O-SO₂- 로 치환된 지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 적어도 1 개 제외한 기 등을 들 수 있다.
- [0146] 당해 치환식 탄화수소 고리의 탄소 원자수는, 3 이상 20 이하가 바람직하고, 3 이상 12 이하가 보다 바람직하다. 당해 치환식 탄화수소 고리는, 다고리형이어도 되고, 단고리형이어도 된다. 단고리형의 치환식 탄화수소기로는, 탄소 원자수 3 이상 6 이하의 모노시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제외한 기가 바람직하다. 당해 모노시클로알칸으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 예시할 수 있다. 다고리형의 치환식 탄화수소 고리로는, 탄소 원자수 7 이상 12 이하의 폴리시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제외한 기가 바람직하고, 당해 폴리시클로알칸으로서 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리스클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.
- [0147] -SO₂- 함유 고리형 기는, 치환기를 가지고 있어도 된다. 당해 치환기로는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 산소 원자 (=O), -COOR", -OC(=O)R", 하이드록시알킬기, 시아노기 등을 들 수 있다.
- [0148] 당해 치환기로서의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬기가 바람직하다. 당해 알킬기는, 직사슬형 또는 분기 사슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 메틸기, 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0149] 당해 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알콕시기가 바람직하다. 당해 알콕시기는, 직사슬형 또는 분기 사슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 전술한 치환기로서의 알킬기로서 언급한 알킬기가 산소 원자 (-O-) 에 결합한 기를 들 수 있다.
- [0150] 당해 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0151] 당해 치환기의 할로젠화 알킬기로는, 전술한 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 전술한 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0152] 당해 치환기로서의 할로젠화 알킬기로는, 전술한 치환기로서의 알킬기로서 언급한 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 전술한 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 당해 할로젠화 알킬기로는 불소화 알킬기가 바람직하고, 특히 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.
- [0153] 전술한 -COOR", -OC(=O)R" 에 있어서의 R" 는, 모두, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 이상 15 이하의 직사슬형,

분기 사슬형 혹은 고리형의 알킬기이다.

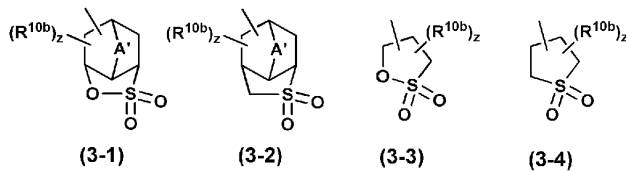
[0154] R" 가 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬기인 경우, 당해 사슬형의 알킬기의 탄소 원자수는, 1 이상 10 이하가 바람직하고, 1 이상 5 이하가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 특히 바람직하다.

[0155] R" 가 고리형의 알킬기인 경우, 당해 고리형의 알킬기의 탄소 원자수는 3 이상 15 이하가 바람직하고, 4 이상 12 이하가 보다 바람직하고, 5 이상 10 이하가 특히 바람직하다. 구체적으로는, 불소 원자, 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸이나, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제외한 기 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다.

[0156] 당해 치환기로서의 하이드록시알킬기로는, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 하이드록시알킬기가 바람직하다. 구체적으로는, 전술한 치환기로서의 알킬기로서 언급한 알킬기의 수소 원자의 적어도 1 개가 수산기로 치환된 기를 들 수 있다.

[0157] -SO₂- 함유 고리형 기로서 보다 구체적으로는, 하기 식 (3-1) ~ (3-4) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0158] [화학식 19]



[0159]

[0160] (식 중, A' 는 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이며, z 는 0 이상 2 이하의 정수이며, R^{10b} 는 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, 수산기, -COOR", -OC(=O)R", 하이드록시알킬기, 또는 시아노기이며, R" 는 수소 원자, 또는 알킬기이다.)

[0161] 상기 식 (3-1) ~ (3-4) 중, A' 는, 산소 원자 (-O-) 혹은 황 원자 (-S-) 를 포함하고 있어도 되는 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬렌기, 산소 원자, 또는 황 원자이다. A' 에 있어서의 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬렌기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기 등을 들 수 있다.

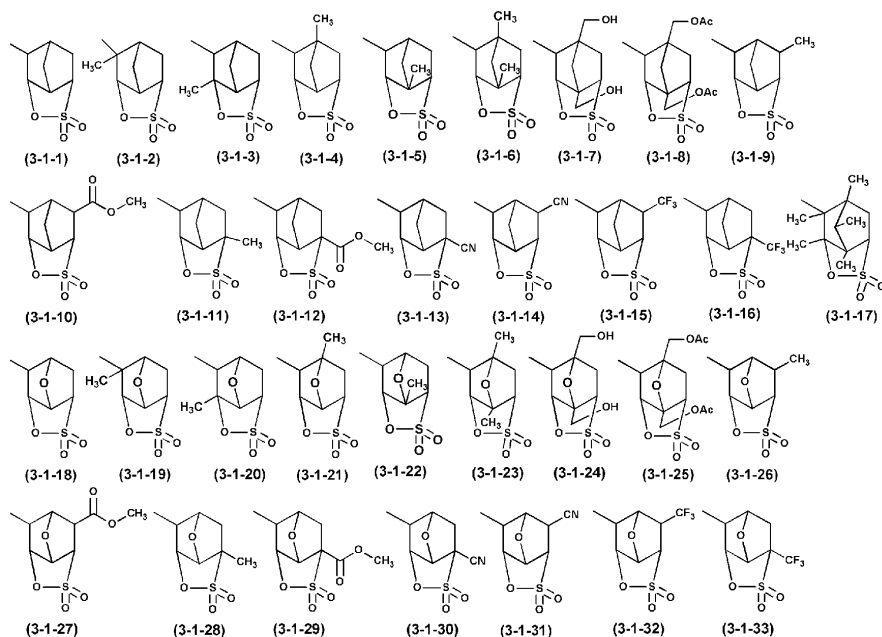
[0162] 당해 알킬렌기가 산소 원자 또는 황 원자를 포함하는 경우, 그 구체예로는, 전술한 알킬렌기의 말단 또는 탄소 원자간에 -O-, 또는 -S- 가 개재하는 기를 들 수 있고, 예를 들어 -O-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂- 등을 들 수 있다. A' 로는, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬렌기, 또는 -O- 가 바람직하고, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기가 가장 바람직하다.

[0163] z 는 0, 1, 및 2 중 어느 것이어도 되고, 0 이 가장 바람직하다. z 가 2 인 경우, 복수의 R^{10b} 는 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0164] R^{10b} 에 있어서의 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, -COOR", -OC(=O)R", 하이드록시알킬기로는, 각각, -SO₂- 함유 고리형 기가 가지고 있어도 되는 치환기로서 언급한 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, -COOR", -OC(=O)R", 및 하이드록시알킬기에 대해, 상기에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

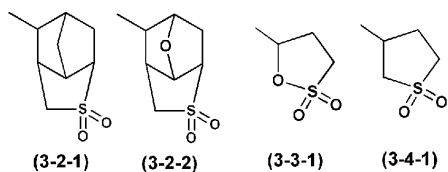
[0165] 이하에, 전술한 식 (3-1) ~ (3-4) 로 나타내는 구체적인 고리형 기를 예시한다. 또한, 식 중의 「Ac」 는 아세틸기를 나타낸다.

[0166] [화학식 20]



[0167]

[0168] [화학식 21]



[0169]

[0170] $-SO_2-$ 함유 고리형 기로는, 상기 중에서는, 전술한 식 (3-1) 로 나타내는 기가 바람직하고, 전술한 화학식 (3-1-1), (3-1-18), (3-3-1), 및 (3-4-1) 의 어느 것으로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 이 보다 바람직하고, 전술한 화학식 (3-1-1) 로 나타내는 기가 가장 바람직하다.

[0171] (락톤 함유 고리형 기)

[0172] 「락톤 함유 고리형 기」란, 그 고리 골격 중에 $-O-C(=O)-$ 를 포함하는 고리 (락톤 고리) 를 함유하는 고리형 기를 나타낸다. 락톤 고리를 1 개째의 고리로서 세어, 락톤 고리뿐인 경우에는 단고리형 기, 또 다른 고리 구조를 갖는 경우에는, 그 구조에 상관없이 다고리형 기라고 칭한다. 락톤 함유 고리형 기는, 단고리형 기 여도 되고, 다고리형 기여도 된다.

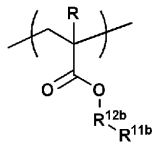
[0173] 구성 단위 (b-3) 에 있어서의 락톤 고리형 기로는, 특별히 한정되지 않고 임의의 것이 사용 가능하다. 구체 적으로는, 락톤 함유 단고리형 기로는, 4 ~ 6 원 고리 락톤으로부터 수소 원자를 1 개 제외한 기, 예를 들어 β -프로피오노락톤으로부터 수소 원자를 1 개 제외한 기, γ -부티로락톤으로부터 수소 원자 1 개를 제외한 기, δ -발레로락톤으로부터 수소 원자를 1 개 제외한 기 등을 들 수 있다. 또, 락톤 함유 다고리형 기로는, 락 톤 고리를 갖는 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸으로부터 수소 원자 1 개를 제외한 기를 들 수 있다.

[0174] 구성 단위 (b-3) 로는, $-SO_2-$ 함유 고리형 기, 또는 락톤 함유 고리형 기를 갖는 것이면 다른 부분의 구조는 특 별히 한정되지 않지만, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에 스테르로부터 유도되는 구성 단위로서 $-SO_2-$ 함유 고리형 기를 포함하는 구성 단위 (b-3-S), 및 α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위로서 락 톤 함유 고리형 기를 포함하는 구성 단위 (b-3-L) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구성 단위가 바람직하다.

[0175] [구성 단위 (b-3-S)]

[0176] 구성 단위 (b-3-S) 의 예로서, 보다 구체적으로는, 하기 식 (b-S1) 로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다.

[0177] [화학식 22]



(b-S1)

[0178]

[0179] (식 중, R 은 수소 원자, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 할로겐화 알킬기이며, R^{11b} 는 -SO₂- 함유 고리형 기이며, R^{12b} 는 단결합, 또는 2 개의 연결기이다.)

[0180] 식 (b-S1) 중, R 은 상기와 동일하다.

[0181] R^{11b} 는, 상기에서 언급한 -SO₂- 함유 고리형 기와 동일하다.

[0182] R^{12b} 는, 단결합, 2 개의 연결기 중 어느 것이어도 된다.

[0183] R^{12b} 에 있어서의 2 개의 연결기로는, 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0184] · 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기

[0185] 2 개의 연결기로서의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향족 탄화수소기여도 된다. 지방족 탄화수소기는, 방향족성을 가지지 않는 탄화수소기를 의미한다. 당해 지방족 탄화수소기는, 포화여도 되고, 불포화여도 된다. 통상은 포화 탄화수소기가 바람직하다. 당해 지방족 탄화수소기로서, 보다 구체적으로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0186] 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 탄소 원자수는, 1 이상 10 이하가 바람직하고, 1 이상 8 이하가 보다 바람직하고, 1 이상 5 이하가 더욱 바람직하다.

[0187] 직사슬형의 지방족 탄화수소기로서, 직사슬형의 알킬렌기가 바람직하다. 구체적으로는, 메틸렌기 [-CH₂-], 에틸렌기 [-(CH₂)₂-], 트리메틸렌기 [-(CH₂)₃-], 테트라메틸렌기 [-(CH₂)₄-], 펜타메틸렌기 [-(CH₂)₅-] 등을 들 수 있다.

[0188] 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로서, 분기 사슬형의 알킬렌기가 바람직하다. 구체적으로는, -CH(CH₃)-, -CH(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(CH₂CH₃)-, -C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)-, -C(CH₂CH₃)₂- 등의 알킬메틸렌기 ; -CH(CH₃)CH₂-, -CH(CH₃)CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂CH₂-, -CH(CH₂CH₃)CH₂-, -C(CH₂CH₃)₂CH₂- 등의 알킬에틸렌기 ; -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂- 등의 알킬트리메틸렌기 ; -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂- 등의 알킬테트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등을 들 수 있다. 알킬알킬렌기에 있어서의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 직사슬형의 알킬기가 바람직하다.

[0189] 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기는, 수소 원자를 치환하는 치환기 (수소 원자 이외의 기 또는 원자) 를 가지고 있어도 되고, 가지지 않아도 된다. 당해 치환기로는, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 불소화 알킬기, 옥소기 (=O) 등을 들 수 있다.

[0190] 상기 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로서, 고리 구조 중에 헤테로 원자를 포함하는 치환기를 포함해도 되는 고리형의 지방족 탄화수소기 (지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제외한 기), 당해 고리형의 지방족 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합한 기, 당해 고리형의 지방족 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재하는 기 등을 들 수 있다. 상기 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로서는 전술한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0191] 고리형의 지방족 탄화수소기의 탄소 원자수는, 3 이상 20 이하가 바람직하고, 3 이상 12 이하가 보다 바람직하

다.

- [0192] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 다고리형이어도 되고, 단고리형이어도 된다. 단고리형의 지방족 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제외한 기가 바람직하다. 당해 모노시클로알칸의 탄소 원자수는, 3 이상 6 이하가 바람직하다. 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 다고리형의 지방족 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제외한 기가 바람직하다. 당해 폴리시클로알칸의 탄소 원자수는, 7 이상 12 이하가 바람직하다. 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.
- [0193] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 수소 원자를 치환하는 치환기 (수소 원자 이외의 기 또는 원자) 를 가지고 있어도 되고, 가지지 않아도 된다. 당해 치환기로는, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 옥소기 (=O) 등을 들 수 있다.
- [0194] 상기 치환기로서의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, 및 tert-부틸기가 보다 바람직하다.
- [0195] 상기 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, 및 tert-부톡시기가 보다 바람직하고, 메톡시기, 및 에톡시기가 특히 바람직하다.
- [0196] 상기 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0197] 상기 치환기로서의 할로젠화 알킬기로는, 전술한 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0198] 고리형의 지방족 탄화수소기는, 그 고리 구조를 구성하는 탄소 원자의 일부가 -O-, 또는 -S- 로 치환되어도 된다. 그 헤테로 원자를 포함하는 치환기로는, -O-, -C(=O)-O-, -S-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-O- 가 바람직하다.
- [0199] 2 개의 탄화수소기로서의 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 적어도 1 개 갖는 2 개의 탄화수소기이며, 치환기를 가지고 있어도 된다. 방향 고리는, $4n + 2$ 개의 π 전자를 갖는 고리형 공액계이면 특별히 한정되지 않고, 단고리형이어도 다고리형이어도 된다. 방향 고리의 탄소 원자수는, 5 이상 30 이하가 바람직하고, 5 이상 20 이하가 보다 바람직하고, 6 이상 15 이하가 더욱 바람직하고, 6 이상 12 이하가 특히 바람직하다. 단, 당해 탄소 원자수에는, 치환기의 탄소 원자수를 포함하지 않는 것으로 한다.
- [0200] 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 및 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리 ; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 ; 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리로서 구체적으로는, 피리딘 고리, 티오펜 고리 등을 들 수 있다.
- [0201] 2 개의 탄화수소기로서의 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제외한 기 (아릴렌기, 또는 헤테로아릴렌기) ; 2 개 이상의 방향 고리를 포함하는 방향족 화합물 (예를 들어, 비페닐, 플루오렌 등) 로부터 수소 원자를 2 개 제외한 기 ; 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제외한 기 (아릴기, 또는 헤테로아릴기) 의 수소 원자의 하나가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기에 있어서의 아릴기로부터 수소 원자를 추가로 1 개 제외한 기) ; 등을 들 수 있다.
- [0202] 상기 아릴기, 또는 헤테로아릴기에 결합하는 알킬렌기의 탄소 원자수는, 1 이상 4 이하가 바람직하고, 1 이상 2 이하가 보다 바람직하고, 1 이 특히 바람직하다.
- [0203] 상기 방향족 탄화수소기는, 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 예를 들어, 당해 방향족 탄화수소기 중의 방향 고리에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 당해 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 옥소기 (=O) 등을 들 수 있다.
- [0204] 상기 치환기로서의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, 및 tert-부틸기가 보다 바람직하다.

- [0205] 상기 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, 및 tert-부톡시기가 바람직하고, 메톡시기, 및 에톡시기가 보다 바람직하다.
- [0206] 상기 치환기로서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0207] 상기 치환기로서의 할로젠화 알킬기로는, 전술한 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0208] · 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기
- [0209] 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기에 있어서의 헤테로 원자란, 탄소 원자 및 수소 원자 이외의 원자이며, 예를 들어, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자 등을 들 수 있다.
- [0210] 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기로서 구체적으로는, -O-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-O-, -S-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-O-, -NH-, -NH-C(=O)-, -NH-C(=NH)-, =N- 등의 비탄화수소계 연결기, 이들 비탄화수소계 연결기의 적어도 1 종과 2 개의 탄화수소기의 조합 등을 들 수 있다. 당해 2 개의 탄화수소기로는, 상기 서술한 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있고, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하다.
- [0211] 상기 중, -C(=O)-NH- 중의 -NH-, -NH-, -NH-C(=NH)- 중의 H 는, 각각, 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다. 당해 치환기의 탄소 원자수는, 1 이상 10 이하가 바람직하고, 1 이상 8 이하가 보다 바람직하고, 1 이상 5 이하가 특히 바람직하다.
- [0212] R^{12b} 에 있어서의 2 개의 연결기로는, 특히, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬렌기, 고리형의 지방족 탄화수소기, 또는 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기가 바람직하다.
- [0213] R^{12b} 에 있어서의 2 개의 연결기가 직사슬형 또는 분기 사슬형 알킬렌기인 경우, 그 알킬렌기의 탄소 원자수는, 1 이상 10 이하가 바람직하고, 1 이상 6 이하가 보다 바람직하고, 1 이상 4 이하가 특히 바람직하고, 1 이상 3 이하가 가장 바람직하다. 구체적으로는, 전술한 2 개의 연결기로서의 「치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기」의 설명 중, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기로서 든 직사슬형의 알킬렌기, 분기 사슬형의 알킬렌기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0214] R^{12b} 에 있어서의 2 개의 연결기가 고리형의 지방족 탄화수소기인 경우, 당해 고리형의 지방족 탄화수소기로는, 전술한 2 개의 연결기로서의 「치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기」의 설명 중, 「구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기」로서 든 고리형의 지방족 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0215] 당해 고리형의 지방족 탄화수소기로는, 시클로펜탄, 시클로헥산, 노르보르난, 이소보르난, 아다만탄, 트리시클로데칸, 또는 테트라시클로데칸으로부터 수소 원자가 2 개 이상 제외된 기가 특히 바람직하다.
- [0216] R^{12b} 에 있어서의 2 개의 연결기가, 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기인 경우, 당해 연결기로서 바람직한 것으로서, -O-, -C(=O)-O-, -C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -NH- (H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다.), -S-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-O-, 일반식 -Y¹-O-Y²-, -[Y¹-C(=O)-O]_m-Y²-, 또는 -Y¹-O-C(=O)-Y²- 로 나타내는 기 [식 중, Y¹, 및 Y² 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이며, 0 는 산소 원자이며, m' 는 0 이상 3 이하의 정수이다.] 등을 들 수 있다.
- [0217] R^{12b} 에 있어서의 2 개의 연결기가 -NH- 인 경우, -NH- 중의 수소 원자는 알킬기, 아실 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다. 당해 치환기 (알킬기, 아실기 등) 의 탄소 원자수는, 1 이상 10 이하가 바람직하고, 1 이상 8 이하가 보다 바람직하고, 1 이상 5 이하가 특히 바람직하다.
- [0218] 식 -Y¹-O-Y²-, -[Y¹-C(=O)-O]_m-Y²-, 또는 -Y¹-O-C(=O)-Y²- 중, Y¹, 및 Y² 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다. 당해 2 개의 탄화수소기로는, 상기 2 개의 연결기로서의 설명에서 든 「치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기」와 동일한 것을 들 수 있다.

[0219] Y^1 로는, 직사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 직사슬형의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기, 및 에틸렌기가 특히 바람직하다.

[0220] Y^2 로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, 및 알킬메틸렌기가 보다 바람직하다. 당해 알킬메틸렌기에 있어서의 알킬기는, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 직사슬형의 알킬기가 바람직하고, 탄소 원자수 1 이상 3 이하의 직사슬형의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0221] 식 $-[Y^1-C(=O)-O]_m-Y^2-$ 로 나타내는 기에 있어서, m' 는 0 이상 3 이하의 정수이며, 0 이상 2 이하의 정수가 바람직하고, 0 또는 1 이 보다 바람직하고, 1 이 특히 바람직하다. 요컨대, 식 $-[Y^1-C(=O)-O]_m-Y^2-$ 로 나타내는 기로는, 식 $-Y^1-C(=O)-O-Y^2-$ 로 나타내는 기가 특히 바람직하다. 그 중에서도, 식 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ 로 나타내는 기가 바람직하다. 당해 식 중, a' 는, 1 이상 10 이하의 정수이며, 1 이상 8 이하의 정수가 바람직하고, 1 이상 5 이하의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다. b' 는, 1 이상 10 이하의 정수이며, 1 이상 8 이하의 정수가 바람직하고, 1 이상 5 이하의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다.

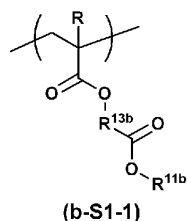
[0222] R^{12b} 에 있어서의 2 개의 연결기에 대해, 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기로는, 적어도 1 종의 비탄화수소기와 2 개의 탄화수소기의 조합으로 이루어지는 유기기가 바람직하다. 그 중에서도, 헤테로 원자로서 산소 원자를 갖는 직사슬형의 기, 예를 들어 에테르 결합, 또는 에스테르 결합을 포함하는 기가 바람직하고, 전술한 식 $-Y^1-O-Y^2-$, $-[Y^1-C(=O)-O]_m-Y^2-$, 또는 $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ 로 나타내는 기가 보다 바람직하고, 전술한 식 $-[Y^1-C(=O)-O]_m-Y^2-$, 또는 $-Y^1-O-C(=O)-Y^2-$ 로 나타내는 기가 특히 바람직하다.

[0223] R^{12b} 에 있어서의 2 개의 연결기로는, 알킬렌기, 또는 에스테르 결합 ($-C(=O)-O-$) 을 포함하는 것이 바람직하다.

[0224] 당해 알킬렌기는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬렌기가 바람직하다. 당해 직사슬형의 지방족 탄화수소기의 바람직한 예로는, 메틸렌기 $[-CH_2-]$, 에틸렌기 $[-(CH_2)_2-]$, 트리메틸렌기 $[-(CH_2)_3-]$, 테트라메틸렌기 $[-(CH_2)_4-]$, 및 펜타메틸렌기 $[-(CH_2)_5-]$ 등을 들 수 있다. 당 분기 사슬형의 알킬렌기의 바람직한 예로는, $-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$, $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$, $-C(CH_2CH_3)_2-$ 등의 알킬메틸렌기 ; $-CH(CH_3)CH_2-$, $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$, $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 등의 알킬에틸렌기 ; $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 등의 알킬트리메틸렌기 ; $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 등의 알킬테트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등을 들 수 있다.

[0225] 에스테르 결합을 포함하는 2 개의 연결기로는, 특히, 식 : $-R^{13b}-C(=O)-O-$ [식 중, R^{13b} 는 2 개의 연결기이다.] 로 나타내는 기가 바람직하다. 즉, 구성 단위 (b-3-S) 는, 하기 식 (b-S1-1) 로 나타내는 구성 단위인 것이 바람직하다.

[0226] [화학식 23]



[0227]

[0228] (식 중, R , 및 R^{11b} 는 각각 상기와 동일하고, R^{13b} 는 2 개의 연결기이다.)

[0229] R^{13b} 로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 전술한 R^{12b} 에 있어서의 2 개의 연결기와 동일한 것을 들 수

있다.

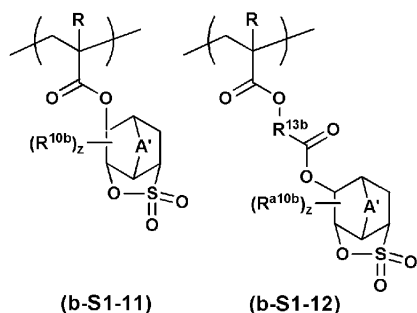
[0230] R^{13b} 의 2 개의 연결기로는, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬렌기, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기, 또는 헤테로 원자를 포함하는 2 개의 연결기가 바람직하고, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬렌기, 또는 헤테로 원자로서 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기가 바람직하다.

[0231] 직사슬형의 알킬렌기로는, 메틸렌기, 또는 에틸렌기가 바람직하고, 메틸렌기가 특히 바람직하다. 분기 사슬형의 알킬렌기로는, 알킬메틸렌기, 또는 알킬에틸렌기가 바람직하고, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 또는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 가 특히 바람직하다.

[0232] 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기로는, 에테르 결합, 또는 에스테르 결합을 포함하는 2 개의 연결기가 바람직하고, 전술한, $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{Y}^2-$, $-\text{Y}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Y}^2-$, 또는 $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-$ 가 보다 바람직하다. Y^1 , 및 Y^2 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이며, m' 는 0 이상 3 이하의 정수이다. 그 중에서도, $-\text{Y}^1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-$ 가 바람직하고, $-(\text{CH}_2)_c-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_d-$ 로 나타내는 기가 특히 바람직하다. c 는 1 이상 5 이하의 정수이며, 1 또는 2가 바람직하다. d 는 1 이상 5 이하의 정수이며, 1 또는 2가 바람직하다.

[0233] 구성 단위 (b-3-S)로는, 특히, 하기 식 (b-S1-11), 또는 (b-S1-12)로 나타내는 구성 단위가 바람직하고, 식 (b-S1-12)로 나타내는 구성 단위가 보다 바람직하다.

[0234] [화학식 24]



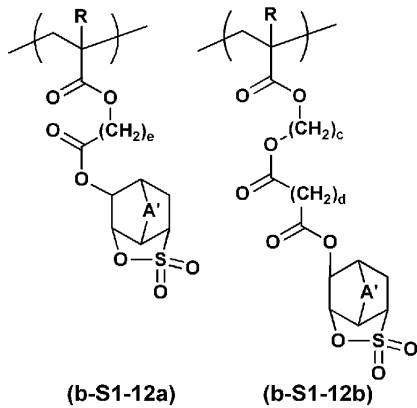
[0235] (식 중, R , A' , R^{10b} , z , 및 R^{13b} 는 각각 상기와 동일하다.)

[0237] 식 (b-S1-11) 중, A' 는 메틸렌기, 산소 원자 ($-\text{O}-$), 또는 황 원자 ($-\text{S}-$)인 것이 바람직하다.

[0238] R^{13b} 로는, 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬렌기, 또는 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기가 바람직하다. R^{13b} 에 있어서의 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬렌기, 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기로는, 각각, 전술한 직사슬형 혹은 분기 사슬형의 알킬렌기, 산소 원자를 포함하는 2 개의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0239] 식 (b-S1-12)로 나타내는 구성 단위로는, 특히, 하기 식 (b-S1-12a), 또는 (b-S1-12b)로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0240] [화학식 25]



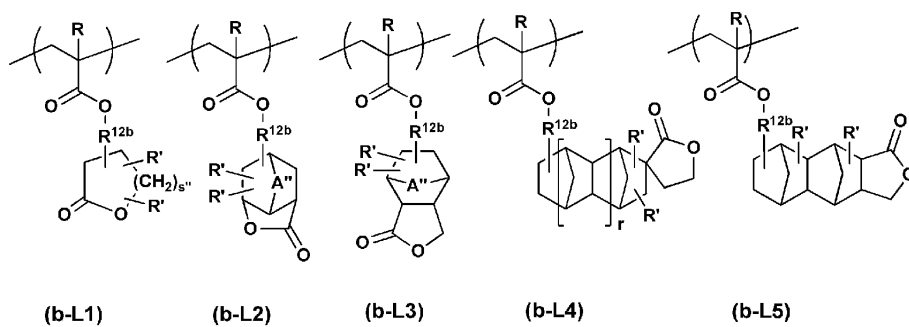
[0241]

[0242] (식 중, R, 및 A' 는 각각 상기와 동일하고, c ~ e 는 각각 독립적으로 1 이상 3 이하의 정수이다.)

[0243] [구성 단위 (b-3-L)]

[0244] 구성 단위 (b-3-L) 의 예로는, 예를 들어 전술한 식 (b-S1) 중의 R^{11b} 를 락톤 함유 고리형 기로 치환한 것을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 하기 식 (b-L1) ~ (b-L5) 로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다.

[0245] [화학식 26]



[0246]

[0247] (식 중, R 은 수소 원자, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 할로젠화 알킬기이며 ; R' 는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, 수산기, -COOR'', -OC(=O)R'', 하이드록시알킬기, 또는 시아노기이며, R'' 는 수소 원자, 또는 알킬기이며 ; R^{12b} 는 단결합, 또는 2 개의 연결기이며, s'' 는 0 이상 2 이하의 정수이며 ; A'' 는 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬렌기, 산소 원자, 또는 황 원자이며 ; r 은 0 또는 1 이다.)

[0248] 식 (b-L1) ~ (b-L5) 에 있어서의 R 은, 전술과 동일하다.

[0249] R' 에 있어서의 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, -COOR'', -OC(=O)R'', 하이드록시알킬기로는, 각각, -SO₂- 함유 고리형 기가 가지고 있어도 되는 치환기로서 든 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, -COOR'', -OC(=O)R'', 하이드록시알킬기에 대해 전술한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0250] R' 는, 공업상 입수가 용이한 점 등을 고려하면, 수소 원자가 바람직하다.

[0251] R'' 에 있어서의 알킬기는, 직사슬형, 분기 사슬형, 고리형 중 어느 것이어도 된다.

[0252] R'' 가 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기인 경우에는, 탄소 원자수 1 이상 10 이하인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 이상 5 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0253] R'' 가 고리형의 알킬기인 경우에는, 탄소 원자수 3 이상 15 이하인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 4 이상 12 이하인 것이 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 5 이상 10 이하가 가장 바람직하다. 구체적으로는, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리스클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제외한 기 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난,

이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제외 한 기 등을 들 수 있다.

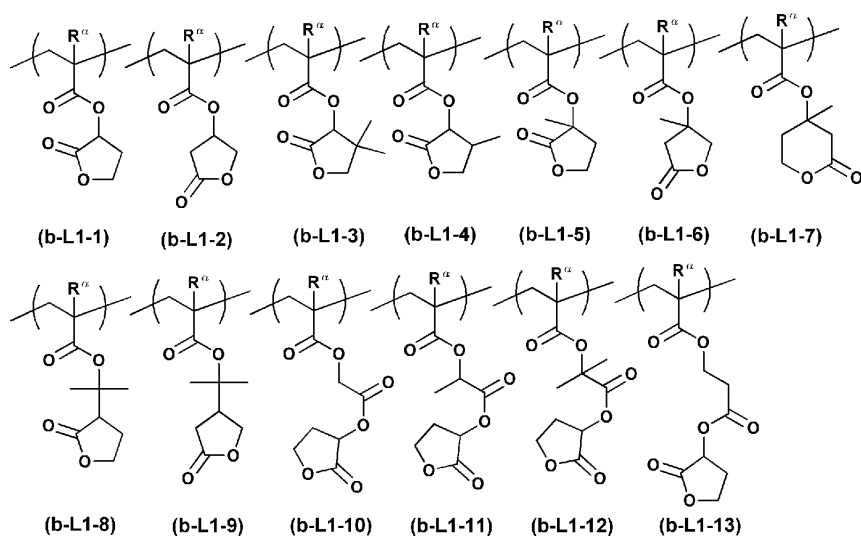
[0254] A" 로는, 전술한 식 (3-1) 중의 A' 와 동일한 것을 들 수 있다. A" 는, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬렌기, 산소 원자 (-O-) 또는 황 원자 (-S-) 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬렌기, 또는 -O- 가 보다 바람직하다. 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 알킬렌기로는, 메틸렌기, 또는 디메틸메틸렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기가 가장 바람직하다.

[0255] R^{12b} 는, 전술한 식 (b-S1) 중의 R^{12b} 와 동일하다.

[0256] 식 (b-L1) 중, s" 는 1 또는 2 인 것이 바람직하다.

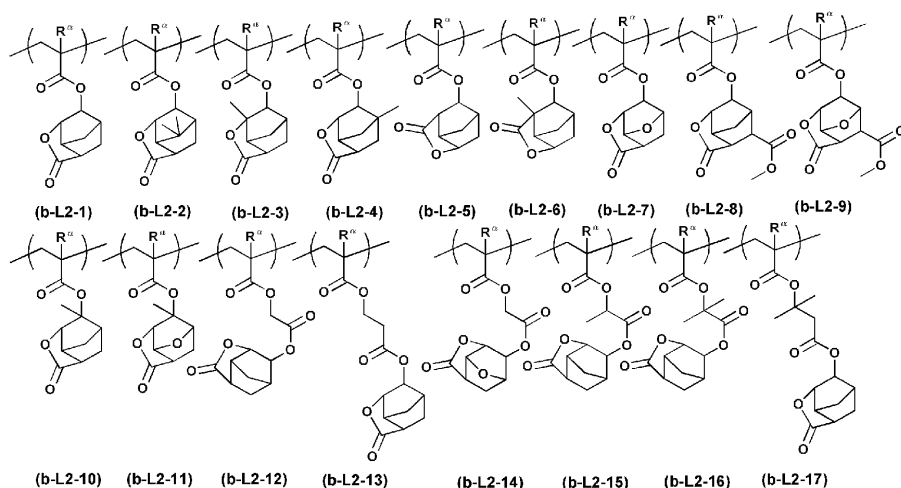
[0257] 이하에, 전술한 식 (b-L1) ~ (b-L3) 으로 나타내는 구성 단위의 구체예를 예시한다. 이하의 각 식 중, R^u 는, 수소 원자, 메틸기, 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

[0258] [화학식 27]



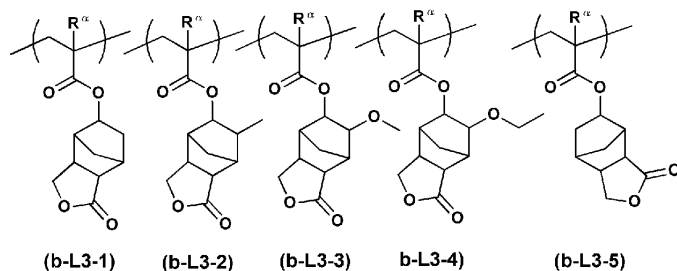
[0259]

[0260] [화학식 28]



[0261]

[0262] [화학식 29]



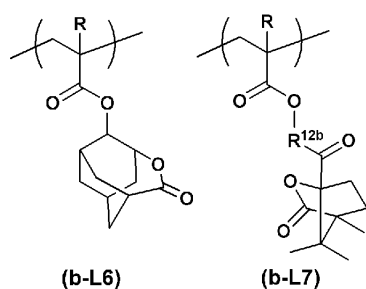
[0263]

[0264] 구성 단위 (b-3-L) 로는, 전술한 식 (b-L1) ~ (b-L5) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하고, 식 (b-L1) ~ (b-L3) 으로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하고, 전술한 식 (b-L1), 또는 (b-L3) 으로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 특히 바람직하다.

[0265] 그 중에서도, 전술한 식 (b-L1-1), (b-L1-2), (b-L2-1), (b-L2-7), (b-L2-12), (b-L2-14), (b-L3-1), 및 (b-L3-5) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.

[0266] 또, 구성 단위 (b-3-L) 로는, 하기 식 (b-L6) ~ (b-L7) 로 나타내는 구성 단위도 바람직하다.

[0267] [화학식 30]

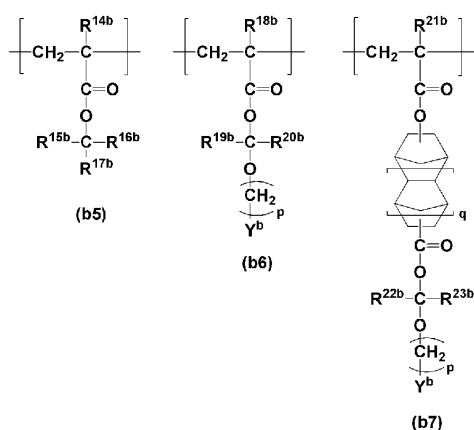


[0268]

[0269] 식 (b-L6) 및 (b-L7) 중, R 및 R^{12b} 는 전술과 동일하다.

[0270] 또, 아크릴 수지 (B3) 는, 산의 작용에 의해 아크릴 수지 (B3) 의 알칼리에 대한 용해성을 높이는 구성 단위로 서, 산해리성 기를 갖는 하기 식 (b5) ~ (b7) 로 나타내는 구성 단위를 포함한다.

[0271] [화학식 31]



[0272]

[0273] 상기 식 (b5) ~ (b7) 중, R^{14b}, 및 R^{18b} ~ R^{23b} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 불소화 알킬기를 나타내고, R^{15b} ~ R^{17b} 는, 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 불소화 알킬기, 또는 탄소 원자수 5 이상 20 이하

의 지방족 고리형 기를 나타내고, 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 직사슬형 혹은 분기형의 불소화 알킬기를 나타내고, R^{16b} 및 R^{17b} 는 서로 결합하여, 양자가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소 원자수 5 이상 20 이하의 탄화수소 고리를 형성해도 되고, Y^b 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형 기 또는 알킬기를 나타내고, p 는 0 이상 4 이하의 정수를 나타내고, q 는 0 또는 1 을 나타낸다.

[0274] 또한, 상기 직사슬형 또는 분기형의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 또, 불소화 알킬기란, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자에 의해 치환된 것이다.

[0275] 지방족 고리형 기의 구체예로는, 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리스이클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있다. 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리스이클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있다. 특히, 시클로헥산, 아다만탄으로부터 1 개의 수소 원자를 제외한 기 (추가로 치환기를 가지고 있어도 된다) 가 바람직하다.

[0276] 상기 R^{16b} 및 R^{17b} 가 서로 결합하여 탄화수소 고리를 형성하지 않는 경우, 상기 R^{15b} , R^{16b} , 및 R^{17b} 로는, 고콘트라스트이며, 해상도, 초점 심도폭 등이 양호한 점에서, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 직사슬형 또는 분기형의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 2 이상 4 이하의 직사슬형 또는 분기형의 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 상기 R^{19b} , R^{20b} , R^{22b} , R^{23b} 로는, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0277] 상기 R^{16b} 및 R^{17b} 는, 양자가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소 원자수 5 이상 20 이하의 지방족 고리형 기를 형성해도 된다. 이와 같은 지방족 고리형 기의 구체예로는, 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리스이클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있다. 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리스이클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있다. 특히, 시클로헥산, 아다만탄으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제외한 기 (추가로 치환기를 가지고 있어도 된다) 가 바람직하다.

[0278] 또한, 상기 R^{16b} 및 R^{17b} 가 형성하는 지방족 고리형 기가, 그 고리 골격 상에 치환기를 갖는 경우, 당해 치환기의 예로는, 수산기, 카르복실기, 시아노기, 산소 원자 (=O) 등의 극성 기나, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 직사슬형 또는 분기형의 알킬기를 들 수 있다. 극성 기로는 특히 산소 원자 (=O) 가 바람직하다.

[0279] 상기 Y^b 는, 지방족 고리형 기 또는 알킬기이며, 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리스이클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리스이클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다. 특히, 아다만탄으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제외한 기 (추가로 치환기를 가지고 있어도 된다) 가 바람직하다.

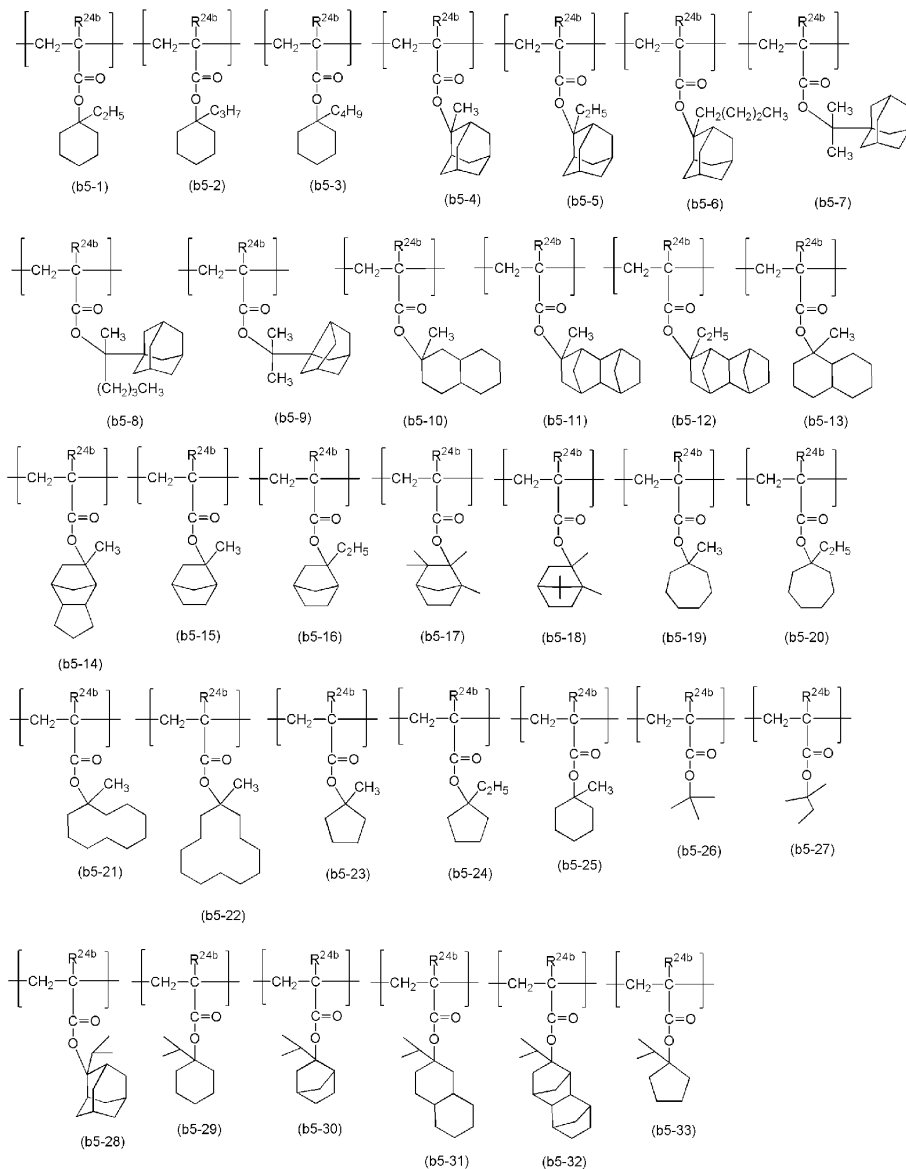
[0280] 또한, 상기 Y^b 의 지방족 고리형 기가, 그 고리 골격 상에 치환기를 갖는 경우, 당해 치환기의 예로는, 수산기, 카르복실기, 시아노기, 산소 원자 (=O) 등의 극성 기나, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 직사슬형 또는 분기형의 알킬기를 들 수 있다. 극성 기로는 특히 산소 원자 (=O) 가 바람직하다.

[0281] 또, Y^b 가 알킬기인 경우, 탄소 원자수 1 이상 20 이하, 바람직하게는 6 이상 15 이하의 직사슬형 또는 분기형의 알킬기인 것이 바람직하다. 이와 같은 알킬기는, 특히 알콕시알킬기인 것이 바람직하고, 이와 같은 알콕시알킬기로는, 1-메톡시에틸기, 1-에톡시에틸기, 1-n-프로폭시에틸기, 1-이소프로폭시에틸기, 1-n-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기, 1-tert-부톡시에틸기, 1-메톡시프로필기, 1-에톡시프로필기, 1-메톡시-1-메틸-에틸기, 1-에톡시-1-메틸에틸기 등을 들 수 있다.

[0282] 상기 식 (b5) 로 나타내는 구성 단위의 바람직한 구체예로는, 하기 식 (b5-1) ~ (b5-33) 로 나타내는 것을 들

수 있다.

[0283] [화학적식 32]

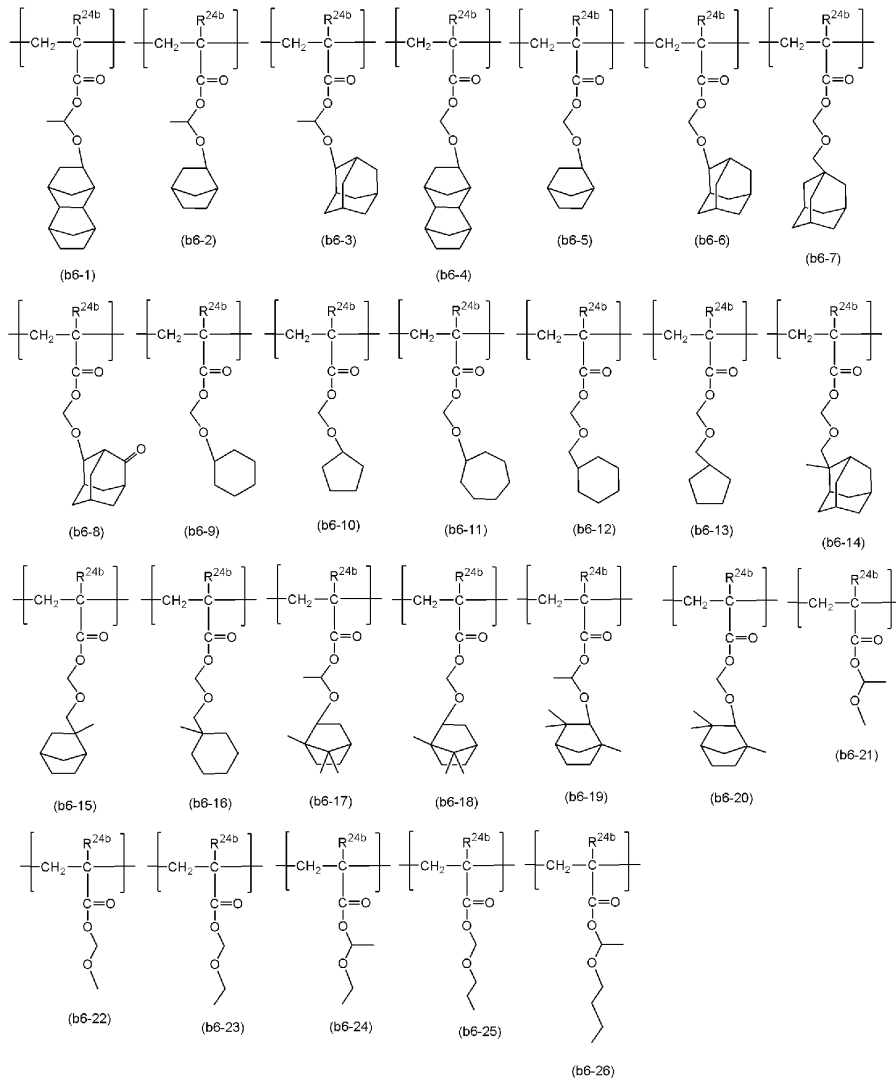


[0284]

[0285] 상기 식 (b5-1) ~ (b5-33) 중, R^{24b} 는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0286] 상기 식 (b6) 으로 나타내는 구성 단위의 바람직한 구체예로는, 하기 식 (b6-1) ~ (b6-26) 으로 나타내는 것들을 수 있다.

[0287] [화학식 33]

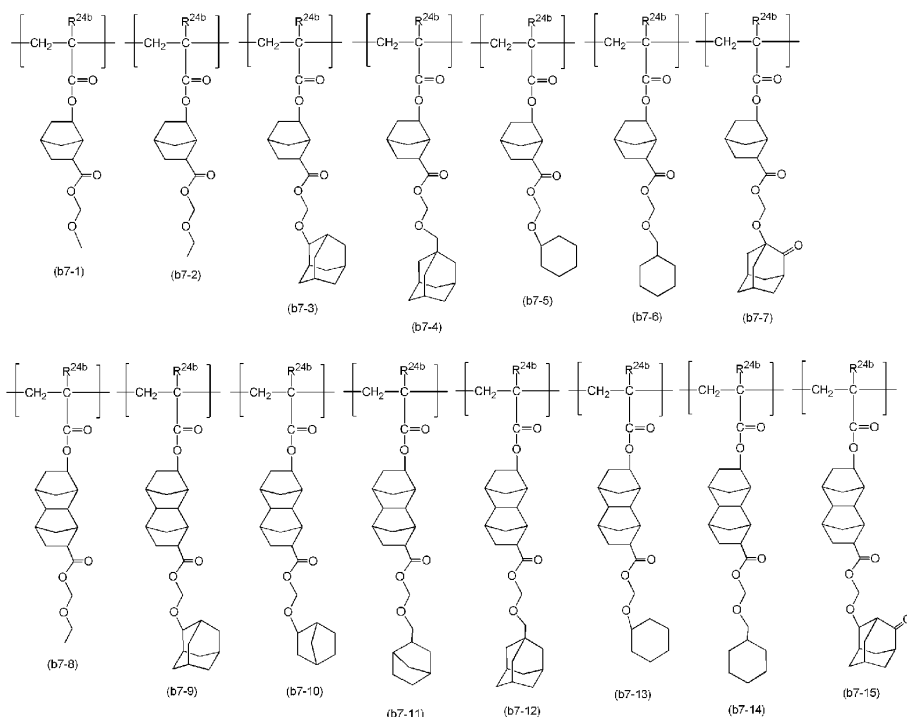


[0288]

[0289] 상기 식 (b6-1) ~ (b6-26) 중, R^{24b} 는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0290] 상기 식 (b7) 로 나타내는 구성 단위의 바람직한 구체예로는, 하기 식 (b7-1) ~ (b7-15) 로 나타내는 것을 들 수 있다.

[0291] [화학식 34]



[0292]

[0293] 상기 식 (b7-1) ~ (b7-15) 중, R^{24b} 는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0294] 이상 설명한 식 (b5) ~ (b7) 로 나타내는 구성 단위 중에서는, 합성하기 쉽고 또한 비교적 고감도화하기 쉬운 점에서, 식 (b6) 으로 나타내는 구성 단위가 바람직하다. 또, 식 (b6) 으로 나타내는 구성 단위 중에서는, Y^b 가 알킬기인 구성 단위가 바람직하고, R^{19b} 및 R^{20b} 의 일방 또는 쌍방이 알킬기인 구성 단위가 바람직하다.

[0295] 또한, 아크릴 수지 (B3) 는, 상기 식 (b5) ~ (b7) 로 나타내는 구성 단위와 함께, 에테르 결합을 갖는 중합성 화합물로부터 유도된 구성 단위를 포함하는 공중합체로 이루어지는 수지인 것이 바람직하다.

[0296] 상기 에테르 결합을 갖는 중합성 화합물로는, 에테르 결합 및 에스테르 결합을 갖는 (메트)아크릴산 유도체 등의 라디칼 중합성 화합물을 예시할 수 있고, 구체예로는, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 에틸카르비톨(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로프루피릴(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
또, 상기 에테르 결합을 갖는 중합성 화합물은, 바람직하게는, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트이다. 이들 중합성 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0297] 또한, 아크릴 수지 (B3) 에는, 물리적, 화학적 특성을 적당히 컨트롤할 목적으로 다른 중합성 화합물을 구성 단위로서 포함할 수 있다. 이와 같은 중합성 화합물로는, 공지된 라디칼 중합성 화합물이나, 아니온 중합성 화합물을 들 수 있다.

[0298] 이와 같은 중합성 화합물로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 모노카르복실산류 ; 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 디카르복실산류 ; 2-메타크릴로일옥시에틸숙신산, 2-메타크릴로일옥시에틸말레산, 2-메타크릴로일옥시에틸프탈산, 2-메타크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산 등의 카르복실기 및 에스테르 결합을 갖는 메타크릴산 유도체류 ; 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산알킬에스테르류 ; 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산하이드록시알킬에스테르류 ; 페닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산아릴에스테르류 ; 말레산디에틸, 푸마르산디부틸 등의 디카르복실산 디에스테르류 ; 스티렌, α -메틸스티렌, 클로로스티렌, 클로로메틸스티렌, 비닐톨루엔, 하이드록시스티렌, α -메틸하이드록시스티렌, α -에틸하이드록시스티렌 등의 비닐기 함유 방향족 화합물류 ; 아세트산비닐 등의 비닐

기 함유 지방족 화합물류 ; 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디올레핀류 ; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴기 함유 중합성 화합물류 ; 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 염소 함유 중합성 화합물 ; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 아미드 결합 함유 중합성 화합물류 ; 등을 들 수 있다.

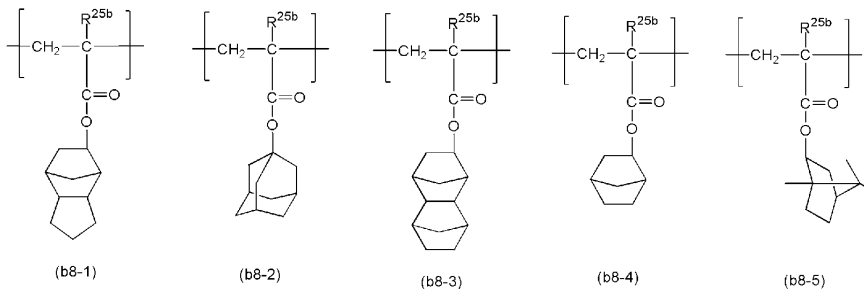
[0299] 상기와 같이, 아크릴 수지 (B3) 는, 상기 모노카르복실산류나 디카르복실산류와 같은 카르복실기를 갖는 중합성 화합물에서 유래하는 구성 단위를 포함하고 있어도 된다. 그러나, 보다 단면 형상이 양호한 직사각형인 비레지스트부를 포함하는 레지스트 패턴을 형성하기 쉬운 점에서, 아크릴 수지 (B3) 는, 카르복실기를 갖는 중합성 화합물에서 유래하는 구성 단위를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 아크릴 수지 (B3) 중의, 카르복실기를 갖는 중합성 화합물에서 유래하는 구성 단위의 비율은, 20 질량% 이하가 바람직하고, 15 질량% 이하가 보다 바람직하고, 10 질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0300] 아크릴 수지 (B3) 에 있어서, 카르복실기를 갖는 중합성 화합물에서 유래하는 구성 단위를 비교적 다량으로 포함하는 아크릴 수지는, 카르복실기를 갖는 중합성 화합물에서 유래하는 구성 단위를 소량밖에 포함하지 않거나, 포함하지 않는 아크릴 수지와 병용되는 것이 바람직하다.

[0301] 또, 중합성 화합물로는, 산비해리성의 지방족 다고리형 기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르류, 비닐기 함유 방향족 화합물류 등을 들 수 있다. 산비해리성의 지방족 다고리형 기로는, 특히 트리시클로데카닐기, 아다만틸기, 테트라시클로도데카닐기, 이소보르닐기, 노르보르닐기 등이, 공업상 입수하기 쉬운 등의 점에서 바람직하다. 이들 지방족 다고리형 기는, 탄소 원자수 1 이상 5 이하의 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기를 치환기로서 가지고 있어도 된다.

[0302] 산비해리성의 지방족 다고리형 기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르류로는, 구체적으로는, 하기 식 (b8-1) ~ (b8-5) 의 구조의 것을 예시할 수 있다.

[0303] [화학식 35]



[0304]

[0305] 상기 식 (b8-1) ~ (b8-5) 중, R^{25b} 는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0306] 아크릴 수지 (B3) 가, -SO₂- 함유 고리형 기, 또는 락톤 함유 고리형 기를 포함하는 구성 단위 (b-3) 를 포함하는 경우, 아크릴 수지 (B3) 중의 구성 단위 (b-3) 의 함유량은, 5 질량% 이상이 바람직하고, 10 질량% 이상이 보다 바람직하고, 10 질량% 이상 50 질량% 이하가 특히 바람직하고, 10 질량% 이상 30 질량% 이하가 가장 바람직하다. 포지티브형의 감광성 조성물이, 상기 범위 내의 양의 구성 단위 (b-3) 를 포함하는 경우, 양호한 현상성과 양호한 패턴 형상을 양립하기 쉽다.

[0307] 또, 아크릴 수지 (B3) 는, 전술한 식 (b5) ~ (b7) 로 나타내는 구성 단위를, 5 질량% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 10 질량% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 10 질량% 이상 50 질량% 이하 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0308] 아크릴 수지 (B3) 는, 상기 에테르 결합을 갖는 중합성 화합물에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 아크릴 수지 (B3) 중의, 에테르 결합을 갖는 중합성 화합물에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, 0 질량% 이상 50 질량% 이하가 바람직하고, 5 질량% 이상 40 질량% 이하가 보다 바람직하고, 5 질량% 이상 30 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0309] 아크릴 수지 (B3) 는, 상기 산비해리성의 지방족 다고리형 기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르류에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 아크릴 수지 (B3) 중의, 산비해리성의 지방족 다고리형 기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르류에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, 0 질량% 이상 60 질량% 이하가 바람직하고, 5 질량% 이상 50 질량% 이하가 보다 바람직하고, 5 질량% 이상 30 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

- [0310] 포지티브형의 감광성 조성물이 소정의 양의 아크릴 수지 (B3) 를 함유하는 한에 있어서, 이상 설명한 아크릴 수지 (B3) 이외의 아크릴 수지도 수지 (B) 로서 사용할 수 있다. 이와 같은, 아크릴 수지 (B3) 이외의 아크릴 수지로는, 전술한 식 (b5) ~ (b7) 로 나타내는 구성 단위를 포함하는 수지이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0311] 이상 설명한 수지 (B) 의 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량은, 바람직하게는 10000 이상 600000 이하이며, 보다 바람직하게는 20000 이상 400000 이하이며, 더욱 바람직하게는 30000 이상 300000 이하이다. 이와 같은 질량 평균 분자량으로 함으로써, 기관으로부터의 박리성을 저하시키는 일 없이 포지티브형의 감광성 조성물로 이루어지는 감광성층의 충분한 강도를 유지할 수 있고, 나아가서는 도금시의 프로파일의 팽윤이나, 크랙의 발생을 방지할 수 있다.
- [0312] 또, 수지 (B) 의 분산도는 1.05 이상이 바람직하다. 여기서, 분산도란, 질량 평균 분자량을 수평균 분자량으로 나눈 값을 말한다. 이와 같은 분산도로 함으로써, 원하는 도금에 대한 응력 내성이나, 도금 처리에 의해 얻어지는 금속층이 팽윤되기 쉬워진다는 문제를 회피할 수 있다.
- [0313] 수지 (B) 의 함유량은, 포지티브형의 감광성 조성물의 전체 질량에 대해 5 질량% 이상 60 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0314] 또, 수지 (B) 의 함유량은, 포지티브형의 감광성 조성물의 전체 고형분 질량에 대해 5 질량% 이상 98 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상 95 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0315] <함황 화합물 (C)>
- [0316] 포지티브형의 감광성 조성물에 포함되는 함황 화합물 (C) 은, 실온 (25 ℃) 에서 고체이다.
- [0317] 함황 화합물 (C) 은, 예를 들어, 금속에 대해 배위할 수 있는 황 원자를 포함하는 화합물이다.
- [0318] Cu 등의 금속으로 이루어지는 표면 상에, 도금용의 주형으로서 사용되는 레지스트 패턴을 형성하는 경우, 푸팅 등의 단면 형상의 문제가 생기기 쉽다. 그러나, 포지티브형의 감광성 조성물이 함황 화합물 (C) 을 포함하는 경우, 기관에 있어서의 금속으로 이루어지는 표면 상에 레지스트 패턴을 형성하는 경우에도, 푸팅 등의 단면 형상의 문제의 발생을 억제하기 쉽다. 또한, 「푸팅」이란, 기관 표면과 레지스트 패턴의 접촉면 부근에 있어서 레지스트부가 비레지스트부측으로 불거져 나옴으로 인해, 비레지스트부에 있어서 톱의 폭보다 보트의 폭 쪽이 좁아지는 현상이다.
- [0319] 그러나, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 을 함유하는 감광성 조성물을 사용하면, 감광성 조성물에 이물질이 포함되어거나, 얻어지는 레지스트 패턴에 이물질이 생기거나 하는 경우가 종종 있다. 이 이물질은, 화학 증폭형 레지스트 조성물 중에 포함되는, 함황 화합물에서 유래하는 이물질이다. 레지스트 패턴에 이물질이 존재하면, 이 레지스트 패턴을, 도금 조형물을 형성하기 위한 주형이나 에칭 마스크로서 사용한 경우, 원하는 형상의 도금 조형물이나 에칭 형성물을 형성하기 어렵다. 또, 여과에 의해 함황 화합물에서 유래하는 이물질이 제거된 경우, 화학 증폭형 레지스트 조성물 중의 함황 화합물의 함유량의 저감에 기인하여, 레지스트 패턴의 형상 개선에 대해 원하는 효과가 손상될 우려가 있다.
- [0320] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 상세하게는 후술하지만, 함황 화합물 (C) 을 미리 특정한 용제 (S1) 에 용해하여 함황 화합물 (C) 용액으로 하고, 이 함황 화합물 (C) 용액을 산 발생제 (A) 나 용제 (S2) 와 혼합하기 때문에, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 을 함유하고 있음에도 불구하고, 함황 화합물 (C) 에서 유래하는 이물질이 저감된 감광성 조성물을 제조할 수 있다.
- [0321] 함황 화합물 (C) 로는, 하기 식 (c1-1) 또는 (c1-2) 로 나타내는 화합물 및 그 호변 이성체를 들 수 있다.

[0322] [화학식 36]



[0323]

[0324] (식 (c1-1) 및 (c1-2) 중,

[0325] 고리 A 는, 고리 구성 원자수가 4 이상 8 이하인 단고리이거나, 또는 고리 구성 원자수가 5 이상 20 이하인 다고리이며,

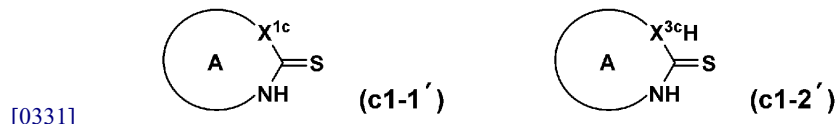
[0326] X^{1c} 는, $-CR^{11c}R^{12c}-$, $-NR^{13c}-$, $-O-$, $-S-$, $-Se-$, $-Te-$, $=CR^{14c}-$, 또는 $=N-$ 이며,

[0327] X^{2c} 는, $-CR^{11c}=$, 또는 $-N=$ 이며,

[0328] R^{11c} , R^{12c} , R^{13c} , 및 R^{14c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알킬닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 4 이상 20 이하의 방향족 기, 또는 카르복실기이다.)

[0329] 상기 식 (c1-1) 로 나타내는 화합물의 호변 이성체는, 예를 들어 하기 식 (c1-1') 로 나타내는 화합물이다. 상기 식 (c1-2) 로 나타내는 화합물의 호변 이성체는, 예를 들어 하기 식 (c1-2') 로 나타내는 화합물이다.

[0330] [화학식 37]



[0332] (식 (c1-1') 및 (c1-2') 중, 고리 A, X^{1c} , R^{11c} , R^{12c} , R^{13c} , 및 R^{14c} 는, 각각 식 (c1-1) 및 (c1-2) 와 동일하고, $X^{3c}H$ 는, $-CR^{11c}H-$, 또는 $-NH-$ 이다.)

[0333] 고리 A 는, 방향족 복소 고리여도, 지방족 복소 고리여도 된다.

[0334] 고리 A 가 단고리인 경우, 고리 구성 원자수는, 5 이상 7 이하인 것이 바람직하고, 5 또는 6 인 것이 보다 바람직하다.

[0335] 단고리인 고리 A 의 구체예로는, 피롤 고리, 이미다졸린 고리, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 피라진 고리, 트리아진 고리, 티아디아졸 고리를 들 수 있다.

[0336] 고리 A 가 다고리인 경우, 다고리를 구성하는 단고리의 수는, 1 이상 3 이하가 바람직하고, 1 또는 2 가 보다 바람직하다.

[0337] 다고리인 고리 A 의 구체예로는, 인돌 고리, 벤조이미다졸 고리, 퓨린 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 나프티리딘 고리, 프테리딘 고리 등을 들 수 있다.

[0338] 고리 A 는, 치환기를 가지고 있어도 된다. 고리 A 가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 하이드록시기, 아미노기, 아미드기, 이미드기, 카르복실기, 알콕시기, 카르복실산에스테르기, 할로젠 원자, 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 하이드록시기 등의 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 기 등을 들 수 있다.

[0339] R^{11c} , R^{12c} , R^{13c} , 및 R^{14c} 로서의, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펀틸기 등을 들 수 있다.

[0340] R^{11c} , R^{12c} , R^{13c} , 및 R^{14c} 로서의, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알케닐기로는, 3-부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기, 옥테닐기 등을 들 수 있다.

[0341] R^{11c} , R^{12c} , R^{13c} , 및 R^{14c} 로서의, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알킬닐기로는, 펜티닐기, 헥시닐기, 헵티닐기, 옥티닐기 등을 들 수 있다.

[0342] R^{11c} , R^{12c} , R^{13c} , 및 R^{14c} 로서의, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 4 이상 20 이하의 방향족 기로는, 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기나, 푸릴기, 티에닐기 등의 헤테로아릴기를 들 수 있다.

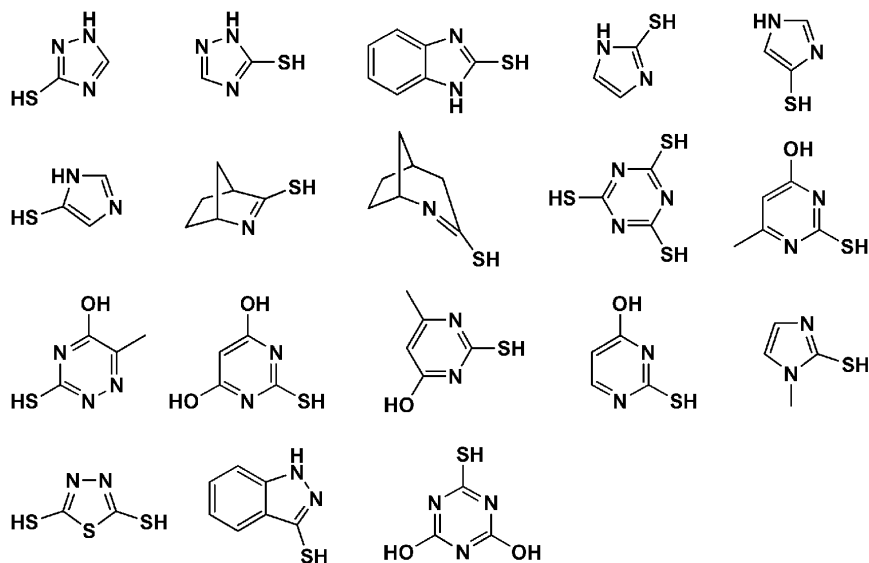
[0343] R^{11c} , R^{12c} , R^{13c} , 및 R^{14c} 로서의, 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알케닐기, 탄소 원자수 1 이상 8 이하의 알킬닐기나, 탄소 원자수 4 이상 20 이하의 방향족 기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 할로젠 원자, 시아노기, 옥소알콕시기, 하이드록시기, 아미노기, 니트로기, 아릴기, 할로젠 원자로 치환된 알킬기를 들 수 있다.

[0344] 식 (c1-1) 중, X^{1c} 는 $-NR^{13c}-$ 또는 $=N-$ 인 것이 바람직하다.

[0345] 식 (c1-1) 또는 (c1-2) 로 나타내는 화합물로는, 각각 치환되어 있어도 되는, 메르캅토피리딘, 메르캅토피리미딘, 메르캅토피리다진, 메르캅토피라진, 메르캅토타리아진, 메르캅토타미다졸, 메르캅토타인다졸, 메르캅토타리아졸, 메르캅토타디아아졸, 메르캅토타벤조이미다졸 등을 들 수 있다.

[0346] 식 (c1-1) 또는 (c1-2) 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 2-메르캅토피리딘, 2-메르캅토타코틴산, 2-메르캅토피리미딘, 4-메르캅토피리미딘, 3-메르캅토피리다진, 2-메르캅토피라진, 2-메르캅토타-1,3,5-트리아진, 3-메르캅토타-1,2,4-트리아진, 2-메르캅토타미다졸, 2-메르캅토타-1,3,4-티아디아졸, 2-메르캅토타벤조이미다졸 등이나, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0347] [화학식 38]

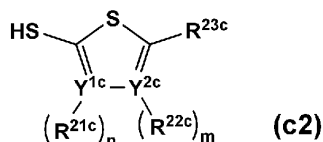


[0348]

[0349] 식 (c1-1') 또는 (c1-2') 로 나타내는 화합물로는, 2-티오우라실, 5-메틸-2-티오우라실, 5,6-디메틸-2-티오우라실, 6-에틸-5-메틸-2-티오우라실, 6-메틸-5-n-프로필-2-티오우라실, 5-에틸-2-티오우라실, 5-n-프로필-2-티오우라실, 5-n-부틸-2-티오우라실, 5-n-헥실-2-티오우라실, 5-n-부틸-6-에틸-2-티오우라실, 5-하이드록시-2-티오우라실, 5,6-디하이드록시-2-티오우라실, 5-하이드록시-6-n-프로필-2-티오우라실, 5-메톡시-2-티오우라실, 5-n-부톡시-2-티오우라실, 5-메톡시-6-n-프로필-2-티오우라실, 5-브로모-2-티오우라실, 5-클로로-2-티오우라실, 5-플루오로-2-티오우라실, 5-아미노-2-티오우라실, 5-아미노-6-메틸-2-티오우라실, 5-아미노-6-페닐-2-티오우라실, 5,6-디아미노-2-티오우라실, 5-알릴-2-티오우라실, 5-알릴-3-에틸-2-티오우라실, 5-알릴-6-페닐-2-티오우라실, 5-벤질-2-티오우라실, 5-벤질-6-메틸-2-티오우라실, 5-아세트아미드-2-티오우라실, 6-메틸-5-니트로-2-티오우라실, 6-아미노-2-티오우라실, 6-아미노-5-메틸-2-티오우라실, 6-아미노-5-n-프로필-2-티오우라실, 6-브로모-2-티오우라실, 6-클로로-2-티오우라실, 6-플루오로-2-티오우라실, 6-브로모-5-메틸-2-티오우라실, 6-하이드록시-2-티오우라실, 6-아세트아미드-2-티오우라실, 6-n-옥틸-2-티오우라실, 6-도데실-2-티오우라실, 6-테트라도데실-2-티오우라실, 6-헥사데실-2-티오우라실, 6-(2-하이드록시에틸)-2-티오우라실, 6-(3-이소프로필옥틸)-5-메틸-2-티오우라실, 6-(m-니트로페닐)-2-티오우라실, 6-(m-니트로페닐)-5-n-프로필-2-티오우라실, 6- α -나프틸-2-티오우라실, 6- α -나프틸-5-t-부틸-2-티오우라실, 6-(p-클로로페닐)-2-티오우라실, 6-(p-클로로페닐)-2-에틸-2-티오우라실, 5-에틸-6-에이코실-2-티오우라실, 6-아세트아미드-5-에틸-2-티오우라실, 6-에이코실-5-알릴-2-티오우라실, 5-아미노-6-페닐-2-티오우라실, 5-아미노-6-(p-클로로페닐)-2-티오우라실, 5-메톡시-6-페닐-2-티오우라실, 5-에틸-6-(3,3-디메틸옥틸)-2-티오우라실, 6-(2-브로모에틸)-2-티오우라실 등의 티오우라실 유도체를 들 수 있다.

[0350] 함황 화합물 (C) 로는, 하기 식 (c2) 로 나타내는 화합물도 들 수 있다.

[0351] [화학식 39]



[0352]

[0353] (식 (c2) 중,

[0354] Y^{1c} 및 Y^{2c} 는, 각각 독립적으로, 질소 원자 또는 탄소 원자이며,

[0355] R^{21c} 및 R^{22c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소 원자수 6 이상 14 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소 원자수 3 이상 18 이하의 지환식 탄화수소기이며,

[0356] R^{23c} 는, 수소 원자, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소 원자수 6 이상 14 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소 원자수 3 이상 18 이하의 지환식 탄화수소기, $-\text{SR}^{24c}$ 또는 $-\text{NR}^{25c} \text{R}^{26c}$ 이며,

[0357] R^{24c} , R^{25c} 및 R^{26c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소 원자수 3 이상 10 이하의 지환식 탄화수소기, 탄소 원자수 6 이상 14 이하의 방향족 탄화수소기 또는 탄소 원자수 1 이상 12 이하의 아실기이며, R^{25c} 및 R^{26c} 에 있어서의, 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 및 아실기의 수소 원자는, 하이드록시기로 치환되어 있어도 되고,

[0358] n 및 m 은, 각각 독립적으로, 0 또는 1 이며, Y^{1c} 가 질소 원자인 경우, n 은 0 이며, Y^{1c} 가 탄소 원자인 경우, n 은 1 이며, Y^{2c} 가 질소 원자인 경우, m 은 0 이며, Y^{2c} 가 탄소 원자인 경우, m 은 1 이다.)

[0359] R^{21c} 및 R^{22c} 로서의, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 지방족 탄화수소기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등의 알킬기를 들 수 있다.

[0360] R^{21c} 및 R^{22c} 로서의, 탄소 원자수 6 이상 14 이하의 방향족 탄화수소기로는, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, p-메틸페닐기, p-tert-부틸페닐기, p-아다만틸페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 쿠메닐기, 메시틸기, 비페닐기, 페난트릴기, 2,6-디에틸페닐기, 2-메틸-6-에틸페닐 등의 아릴기를 들 수 있다.

[0361] R^{21c} 및 R^{22c} 로서의, 탄소 원자수 3 이상 18 이하의 지환식 탄화수소기로는, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 시클로알킬기의 단고리형의 지환식 탄화수소기 ; 및, 데카하이드로나프틸기, 아다만틸기, 노르보르닐기 등의 다고리형의 지환식 탄화수소기를 들 수 있다.

[0362] R^{23c} 로서의, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소 원자수 6 이상 14 이하의 방향족 탄화수소기 및 탄소 원자수 3 이상 18 이하의 지환식 탄화수소기로는, 전술한 R^{21c} 및 R^{22c} 로서의, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소 원자수 6 이상 14 이하의 방향족 탄화수소기 및 탄소 원자수 3 이상 18 이하의 지환식 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0363] R^{24c} , R^{25c} 및 R^{26c} 로서의, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 지방족 탄화수소기 및 탄소 원자수 6 이상 14 이하의 방향족 탄화수소기로는, 전술한 R^{21c} 및 R^{22c} 로서의, 탄소 원자수 1 이상 10 이하의 지방족 탄화수소기 및 탄소 원자수 6 이상 14 이하의 방향족 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다.

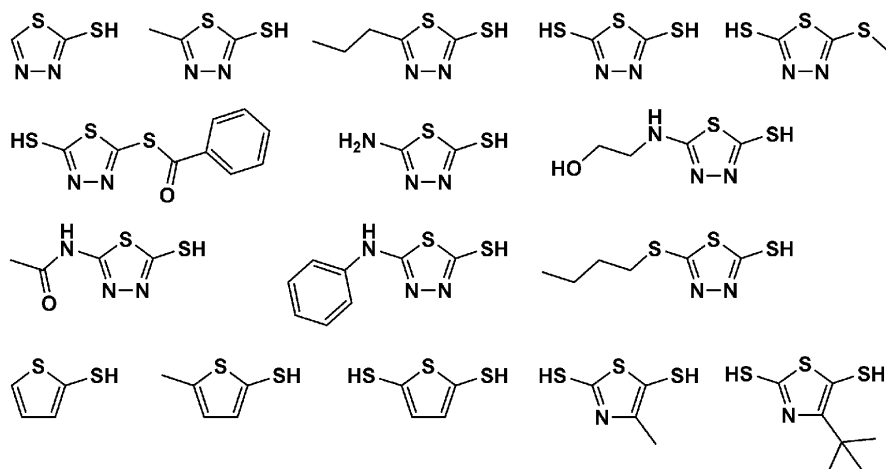
[0364] R^{24c} , R^{25c} 및 R^{26c} 로서의, 탄소 원자수 3 이상 10 이하의 지환식 탄화수소기로는, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 시클로알킬기의 단고리형의 지환식 탄화수소기 ; 및, 데카하이드로나프틸기, 아다만틸기, 노르보르닐기 등의 다고리형의 지환식 탄화수소기를 들 수 있다.

[0365] R^{24c} , R^{25c} 및 R^{26c} 로서의, 탄소 원자수 1 이상 12 이하의 아실기로는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 발레일기, 헥실카르보닐기, 헵틸카르보닐기, 옥틸카르보닐기, 데실카르보닐기, 도데실카르보닐기, 벤조일기를 들 수 있다.

[0366] 식 (c2) 중, Y^{1c} 및 Y^{2c} 는 질소 원자인 것이 바람직하다.

[0367] 식 (c2) 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0368] [화학식 40]



[0369]

[0370] 함황 화합물 (C) 은, 수지 (B) 및 후술하는 알칼리 가용성 수지 (D) 의 합계 질량 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.01 질량부 이상 5 질량부 이하의 범위에서 사용되고, 보다 바람직하게는 0.01 질량부 이상 3 질량부 이하의 범위에서 사용되고, 더욱 바람직하게는 0.03 질량부 이상 2 질량부 이하의 범위에서 사용된다.

[0371] 또한, 실온에서 액체인 함황 화합물을 포함하고 있어도 되지만, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 의 함유량은, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 및 실온에서 액체인 함황 화합물의 합계에 대해, 바람직하게는 50 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 100 질량% 이다.

[0372] <알칼리 가용성 수지 (D)>

[0373] 포지티브형의 감광성 조성물은, 크랙 내성을 향상시키기 위해, 추가로 알칼리 가용성 수지 (D) 를 함유하는 것이 바람직하다. 여기서, 알칼리 가용성 수지란, 수지 농도 20 질량% 의 수지 용액 (용매 : 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트) 에 의해, 막두께 1 μm 의 수지막을 기판 상에 형성하고, 2.38 질량% 의 TMAH 수용액에 1 분간 침지했을 때, 0.01 μm 이상 용해되는 것을 말한다. 알칼리 가용성 수지 (D) 로는, 노볼락 수지 (D1), 폴리하이드록시스티렌 수지 (D2), 및 아크릴 수지 (D3) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지인 것이 바람직하다.

[0374] [노볼락 수지 (D1)]

[0375] 노볼락 수지는, 예를 들어 페놀성 수산기를 갖는 방향족 화합물 (이하, 단순히 「페놀류」 라고 한다.) 과 알데히드류를 산 촉매하에서 부가 축합시킴으로써 얻어진다.

[0376] 상기 페놀류로는, 예를 들어, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, o-에틸페놀, m-에틸페놀, p-에틸페놀, o-부틸페놀, m-부틸페놀, p-부틸페놀, 2,3-자일레놀, 2,4-자일레놀, 2,5-자일레놀, 2,6-자일레놀, 3,4-자일레놀, 3,5-자일레놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀, p-페닐페놀, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 모노메틸에테르, 피로갈롤, 플로로글리시놀, 하이드록시디페닐, 비스페놀 A, 갈산, 갈산에스테르, α -나프톨, β -나프톨 등을 들 수 있다.

[0377] 상기 알데히드류로는, 예를 들어, 포름알데히드, 푸르푸랄, 벤즈알데히드, 니트로벤즈알데히드, 아세트알데히드 등을 들 수 있다.

[0378] 부가 축합 반응시의 촉매는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 산 촉매에서는, 염산, 질산, 황산, 포름산, 옥살산, 아세트산 등이 사용된다.

[0379] 또한, o-크레졸을 사용하는 것, 수지 중의 수산기의 수소 원자를 다른 치환기로 치환하는 것, 혹은 벌키한 알데히드류를 사용함으로써, 노볼락 수지의 유연성을 더욱 향상시키는 것이 가능하다.

[0380] 노볼락 수지 (D1) 의 질량 평균 분자량은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않지만,

1000 이상 50000 이하인 것이 바람직하다.

[0381] [폴리하이드록시스티렌 수지 (D2)]

[0382] 폴리하이드록시스티렌 수지 (D2) 를 구성하는 하이드록시스티렌계 화합물로는, p-하이드록시스티렌, α-메틸하이드록시스티렌, α-에틸하이드록시스티렌 등을 들 수 있다.

[0383] 또한, 폴리하이드록시스티렌 수지 (D2) 는, 스티렌 수지와 공중합체로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 스티렌 수지를 구성하는 스티렌계 화합물로는, 스티렌, 클로로스티렌, 클로로메틸스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌 등을 들 수 있다.

[0384] 폴리하이드록시스티렌 수지 (D2) 의 질량 평균 분자량은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않지만, 1000 이상 50000 이하인 것이 바람직하다.

[0385] [아크릴 수지 (D3)]

[0386] 아크릴 수지 (D3) 로는, 에테르 결합을 갖는 중합성 화합물로부터 유도된 구성 단위, 및 카르복실기를 갖는 중합성 화합물로부터 유도된 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0387] 상기 에테르 결합을 갖는 중합성 화합물로는, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 에틸카르비톨(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트 등의 에테르 결합 및 에스테르 결합을 갖는 (메트)아크릴산 유도체 등을 예시할 수 있다. 상기 에테르 결합을 갖는 중합성 화합물은, 바람직하게는, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트이다. 이들 중합성 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0388] 상기 카르복실기를 갖는 중합성 화합물로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 모노카르복실산류 ; 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 디카르복실산류 ; 2-메타크릴로일옥시에틸숙신산, 2-메타크릴로일옥시에틸말레산, 2-메타크릴로일옥시에틸프탈산, 2-메타크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산 등의 카르복시기 및 에스테르 결합을 갖는 화합물 ; 등을 예시할 수 있다. 상기 카르복실기를 갖는 중합성 화합물은, 바람직하게는, 아크릴산, 메타크릴산이다. 이들 중합성 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0389] 아크릴 수지 (D3) 의 질량 평균 분자량은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않지만, 50000 이상 800000 이하인 것이 바람직하다.

[0390] 알칼리 가용성 수지 (D) 의 함유량은, 상기 수지 (B) 와 알칼리 가용성 수지 (D) 의 합계를 100 질량부로 했을 경우, 0 질량부 이상 80 질량부 이하가 바람직하고, 0 질량부 이상 60 질량부 이하가 보다 바람직하다. 알칼리 가용성 수지 (D) 의 함유량을 상기 범위로 함으로써 크랙 내성을 향상시켜, 현상시의 막 감소를 방지할 수 있는 경향이 있다.

[0391] < 산 확산 억제제 (F) >

[0392] 포지티브형의 감광성 조성물은, 레지스트 패턴의 형상이나, 감광성 수지막의 보존 안정성 등의 향상을 위해, 추가로 산 확산 억제제 (F) 를 함유하는 것이 바람직하다. 산 확산 억제제 (F) 로는, 함질소 화합물 (F1) 이 바람직하고, 추가로 필요에 따라, 유기 카르복실산, 또는 인의 옥소산 혹은 그 유도체 (F2) 를 함유시킬 수 있다.

[0393] [함질소 화합물 (F1)]

[0394] 함질소 화합물 (F1) 로는, 트리메틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-펜틸아민, 트리벤질아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, 에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐아민, 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드, 벤즈아미드, 피롤리돈, N-메틸피롤리돈, 메틸우레아, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아, 1,1,3,3,-테트라메틸우레아, 1,3-디페닐우레아, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 4-메틸이미다졸, 8-옥시퀴놀린, 아크리딘, 퓨린, 피롤리딘, 피페리딘, 2,4,6-트리(2-피리딜)-S-트리아진, 모르폴린, 4-메틸모르폴린, 피페라진, 1,4-디메틸피페라진, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 피리딘 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

- [0395] 또, 아데카스타브 LA-52, 아데카스타브 LA-57, 아데카스타브 LA-63P, 아데카스타브 LA-68, 아데카스타브 LA-72, 아데카스타브 LA-77Y, 아데카스타브 LA-77G, 아데카스타브 LA-81, 아데카스타브 LA-82, 및 아데카스타브 LA-87 (모두 ADEKA 사 제조) 이나, 4-하이드록시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘 유도체 등의 시판되는 힌더드아민 화합물이나, 2,6-디페닐피리딘, 및 2,6-디-tert-부틸피리딘 등의 2,6-위치가 탄화수소기 등의 치환기로 치환된 피리딘을 함질소 화합물 (F1) 로서 사용할 수도 있다.
- [0396] 함질소 화합물 (F1) 은, 상기 수지 (B) 및 상기 알칼리 가용성 수지 (D) 의 합계 질량 100 질량부에 대하여, 통상적으로 0 질량부 이상 5 질량부 이하의 범위에서 사용되고, 0 질량부 이상 3 질량부 이하의 범위에서 사용되는 것이 특히 바람직하다.
- [0397] [유기 카르복실산, 또는 인의 옥소산 혹은 그 유도체 (F2)]
- [0398] 유기 카르복실산, 또는 인의 옥소산 혹은 그 유도체 (F2) 중, 유기 카르복실산으로는, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등이 바람직하고, 특히 살리실산이 바람직하다.
- [0399] 인의 옥소산 또는 그 유도체로는, 인산, 인산디-n-부틸에스테르, 인산디페닐에스테르 등의 인산 및 그들의 에스테르와 같은 유도체 ; 포스폰산, 포스폰산디메틸에스테르, 포스폰산-디-n-부틸에스테르, 페닐포스폰산, 포스폰산디페닐에스테르, 포스폰산디벤질에스테르 등의 포스폰산 및 그들의 에스테르와 같은 유도체 ; 포스핀산, 페닐포스핀산 등의 포스핀산 및 그들의 에스테르와 같은 유도체 ; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 포스폰산이 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0400] 유기 카르복실산, 또는 인의 옥소산 혹은 그 유도체 (F2) 는, 상기 수지 (B) 및 상기 알칼리 가용성 수지 (D) 의 합계 질량 100 질량부에 대해, 통상 0 질량부 이상 5 질량부 이하의 범위에서 사용되고, 0 질량부 이상 3 질량부 이하의 범위에서 사용되는 것이 특히 바람직하다.
- [0401] 또, 염을 형성시켜 안정시키기 위해서, 유기 카르복실산, 또는 인의 옥소산 혹은 그 유도체 (F2) 는, 상기 함질소 화합물 (F1) 과 동등량을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0402] <유기 용제 (S)>
- [0403] 감광성 조성물은, 유기 용제 (S) 를 함유한다. 그리고, 본 발명에 있어서는, 감광성 조성물은, 유기 용제 (S) 로서, 한센 용해도 파라미터의 극성항 δp 가 $10 (\text{MPa}^{0.5})$ 이상인 용제 (S1) 와, 용제 (S1) 와는 상이한 용제 (S2) 를 함유한다.
- [0404] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 한센 용해도 파라미터의 극성항 δp 가 $10 (\text{MPa}^{0.5})$ 이상인 용제 (S1) 에 미리 함량 화합물 (C) 을 용해한 용액인 함량 화합물 (C) 용액 (프리믹스액) 을 조제하고, 이 함량 화합물 (C) 용액을 산 발생제 (A) 나 용제 (S2) 와 혼합함으로써, 함량 화합물 (C) 에서 유래하는 이물질이 저감된 감광성 조성물을 제조할 수 있다.
- [0405] 한센 용해도 파라미터의 극성항 (쌍극자 상호 작용에 의한 에너지의 항) δp 는, 찰즈 한센 등에 의해 개발된 소프트 페어 (소프트명 : Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP)) 로 구할 수 있다.
- [0406] 한센 용해도 파라미터의 극성항 δp 는, 바람직하게는 $12 (\text{MPa}^{0.5})$ 이상, 보다 바람직하게는 16 이상 ($\text{MPa}^{0.5})$ 이다.
- [0407] 용제 (S1) 의 비점은, 180°C 이상이 바람직하고, 200°C 이상이 보다 바람직하다. 또한, 비점은, 대기압하의 비점이다.
- [0408] 용제 (S1) 로는, γ -부티로락톤 (δp : $16.6 \text{ MPa}^{0.5}$, 비점 : $204 \sim 205^\circ\text{C}$), 디메틸술폭시드 (δp : $16.4 \text{ MPa}^{0.5}$, 비점 : 189°C), N-메틸-2-피롤리돈 (δp : $12.3 \text{ MPa}^{0.5}$, 비점 : 202°C) 을 들 수 있다.
- [0409] 용제 (S2) 의 종류는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않고, 종래부터 포지티브형의 감광성 조성물에 사용되고 있는 유기 용제로부터 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 종래부터 포지티브형의 감광성 조성물에 사용되고 있는 유기 용제를 사용하여, 원하는 감광성 조성물로 할 수 있다.
- [0410] 유기 용제 (S2) 의 구체예로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸이소아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류 ; 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 디프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜모노아세테이트의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모

노프로필에테르, 모노부틸에테르, 모노페닐에테르 등의 다가 알코올류 및 그 유도체 ; 디옥산 등의 고리형 에테르류 ; 포름산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 피루브산에틸, 에톡시아세트산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸, 2-하이드록시프로피온산메틸, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트 등의 에스테르류 ; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 ; 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0411] 또, 유기 용제 (S2) 의 구체예로는, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드, N-메틸아세트아미드, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세토닐아세톤, 이소포론, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 아세트산벤질, 벤조산에틸, 옥살산디에틸, 말레산디에틸탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 페닐셀로솔브아세테이트 등도 들 수 있다.

[0412] 감광성 조성물에 있어서, 용제 (S1) 의 함유량은, 용제 (S1) 의 질량과 용제 (S2) 의 질량의 합계에 대해, 0 질량% 초과 20 질량% 미만인 것이 바람직하고, 0 질량% 초과 10 질량% 미만인 것이 보다 바람직하고, 0 질량% 초과 5 질량% 미만인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 용제 (S1) 의 함유량이, 용제 (S1) 의 질량과 용제 (S2) 의 질량의 합계에 대해, 0 질량% 초과 5 질량% 미만인 감광성 조성물이, 본 발명의 화학 증폭형 감광성 조성물이며, 신규의 감광성 조성물이다.

[0413] 감광성 조성물에 있어서, 유기 용제 (S) 의 함유량, 즉 용제 (S1) 의 질량과 용제 (S2) 의 질량의 합계는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. 감광성 조성물을, 스핀 코팅법에 의해 얻어지는 감광성층의 막두께가 2 μm 이상이 되는 후막 용도로 사용하는 경우, 유기 용제 (S) 는, 감광성 조성물의 고형분 농도가, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 30 질량% 이상 55 질량% 이하가 되는 범위에서 사용한다.

[0414] <그 밖의 성분>

[0415] 감광성 조성물은, 가소성을 향상시키기 위해, 추가로 폴리비닐 수지를 함유하고 있어도 된다. 폴리비닐 수지의 구체예로는, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리하이드록시스티렌, 폴리아세트산비닐, 폴리비닐벤조산, 폴리비닐메틸에테르, 폴리비닐에틸에테르, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐페놀, 및 이들의 공중합체 등을 들 수 있다. 폴리비닐 수지는, 유리 전이점이 낮은 점에서, 바람직하게는 폴리비닐메틸에테르이다.

[0416] 감광성 조성물은, 루이스산성 화합물을 함유하고 있어도 된다. 감광성 조성물이, 루이스산성 화합물을 포함함으로써, 고감도의 감광성 조성물을 얻기 쉽고, 포지티브형의 감광성 조성물을 사용하여 단면 형상이 직사각형인 레지스트 패턴을 보다 형성하기 쉽다.

[0417] 또, 감광성 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 경우, 패턴 형성시의 각 공정의 소요 시간이나, 각 공정 사이의 소요 시간이 긴 경우에, 원하는 형상이나 치수의 패턴을 형성하기 어렵거나, 현상성이 악화되거나 하는 악영향이 생기는 경우가 있다. 그러나, 감광성 조성물에 루이스산성 화합물을 배합함으로써, 이와 같은 패턴 형상이나 현상성에 대한 악영향을 완화할 수 있어, 프로세스 마진을 넓힐 수 있다.

[0418] 여기서, 루이스산성 화합물이란, 「적어도 1 개의 전자쌍을 수취할 수 있는 빈 궤도를 갖는, 전자쌍 수용체로서의 작용을 발휘하는 화합물」을 의미한다.

[0419] 루이스산성 화합물로는, 상기 정의에 해당하고, 당업자에 있어서 루이스산성 화합물이라고 인식되는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 루이스산성 화합물로는, 브뢴스테드산 (프로톤산) 에 해당하지 않는 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0420] 루이스산성 화합물의 구체예로는, 불화붕소, 불화붕소의 에테르 착물 (예를 들어, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 등. Et 는 에틸기이고, Me 는 메틸기이며, THF 는 테트라하이드로푸란이다.), 유기 붕소 화합물 (예를 들어, 붕산트리 n -옥틸, 붕산트리 n -부틸, 붕산트리페닐, 및 트리페닐붕소 등), 염화티탄, 염화알루미늄, 브롬화알루미늄, 염화갈륨, 브롬화갈륨, 염화인듐, 트리플루오로아세트산탈륨, 염화주석, 염화아연, 브롬화아연, 요오드화아연, 트리플루오로메탄술폰산아연, 아세트산아연, 질산아연, 테트라플루오로붕산아연, 염화망간, 브롬화망간, 염화니켈, 브롬화니켈, 시안화니켈, 니켈아세틸아세토네이트, 염화카드뮴, 브롬화카드뮴, 염화 제 1 주석, 브롬화 제 1 주석, 황산 제 1 주석, 및 타르타르산 제 1 주석 등을 들 수 있다.

[0421] 또, 루이스산성 화합물의 다른 구체예로는, 희토류 금속 원소의, 클로라이드, 브로마이드, 술페이트, 니트레이

트, 카르복실레이트, 또는 트리플루오로메탄술포네이트와, 염화코발트, 염화 제 1 철, 및 염화이트륨 등을 들 수 있다.

[0422] 여기서, 희토류 금속 원소로는, 예를 들어 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 및 루테튬 등이다.

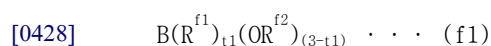
[0423] 입수가 용이한 점이나, 그 첨가에 의한 효과가 양호한 점에서, 루이스산성 화합물이, 주기율표 제 13 족 원소를 포함하는 루이스산성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0424] 여기서, 주기율표 제 13 족 원소로는, 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 및 탈륨을 들 수 있다.

[0425] 상기 주기율표 제 13 족 원소 중에서는, 루이스산성 화합물의 입수의 용이성이나, 첨가 효과가 특히 우수한 점에서, 붕소가 바람직하다. 요컨대, 루이스산성 화합물이, 붕소를 포함하는 루이스산성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0426] 붕소를 포함하는 루이스산성 화합물로는, 예를 들어, 불화붕소, 불화붕소의 에테르 착물, 염화붕소, 및 브롬화붕소 등의 할로겐화붕소류나, 여러 가지의 유기 붕소 화합물을 들 수 있다. 붕소를 포함하는 루이스산성 화합물로는, 루이스산성 화합물 중의 할로겐 원자의 함유 비율이 적고, 감광성 조성물을 저할로겐 함유량이 요구되는 용도에도 적용하기 쉬운 점에서, 유기 붕소 화합물이 바람직하다.

[0427] 유기 붕소 화합물의 바람직한 예로는, 하기 식 (f1) :



[0429] (식 (f1) 중, R^{f1} 및 R^{f2} 는, 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 탄화수소기이며, 상기 탄화수소기는 1 이상의 치환기를 가지고 있어도 되고, $t1$ 은 0 이상 3 이하의 정수이며, R^{f1} 이 복수 존재하는 경우, 복수의 R^{f1} 중 2 개가 서로 결합하여 고리를 형성해도 되고, OR^{f2} 가 복수 존재하는 경우, 복수의 OR^{f2} 중 2 개가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.)

[0430] 로 나타내는 붕소 화합물을 들 수 있다. 감광성 조성물은, 루이스산성 화합물로서 상기 식 (f1) 로 나타내는 붕소 화합물의 1 종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0431] 식 (f1) 에 있어서 R^{f1} 및 R^{f2} 가 탄화수소기인 경우, 당해 탄화수소기의 탄소 원자수는 1 이상 20 이하이다. 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 탄화수소기로는, 지방족 탄화수소기여도, 방향족 탄화수소기여도, 지방족 기와 방향족 기의 조합으로 이루어지는 탄화수소기여도 된다.

[0432] 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 탄화수소기로는, 포화 지방족 탄화수소기, 또는 방향족 탄화수소기가 바람직하다. R^{f1} 및 R^{f2} 로서의 탄화수소기의 탄소 원자수는, 1 이상 10 이하가 바람직하다. 탄화수소기가 지방족 탄화수소기인 경우, 그 탄소 원자수는, 1 이상 6 이하가 보다 바람직하고, 1 이상 4 이하가 특히 바람직하다.

[0433] R^{f1} 및 R^{f2} 로서의 탄화수소기는, 포화 탄화수소기여도, 불포화탄화수소기여도 되고, 포화 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0434] R^{f1} 및 R^{f2} 로서의 탄화수소기가 지방족 탄화수소기인 경우, 당해 지방족 탄화수소기는, 직사슬형이어도, 분기 사슬형이어도, 고리형이어도, 이들 구조의 조합이어도 된다.

[0435] 방향족 탄화수소기의 바람직한 구체예로는, 페닐기, 나프탈렌-1-일기, 나프탈렌-2-일기, 4-페닐페닐기, 3-페닐페닐기, 및 2-페닐페닐기를 들 수 있다. 이들 중에서는, 페닐기가 바람직하다.

[0436] 포화 지방족 탄화수소기로는 알킬기가 바람직하다. 알킬기의 바람직한 구체예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, 및 n-데실기를 들 수 있다.

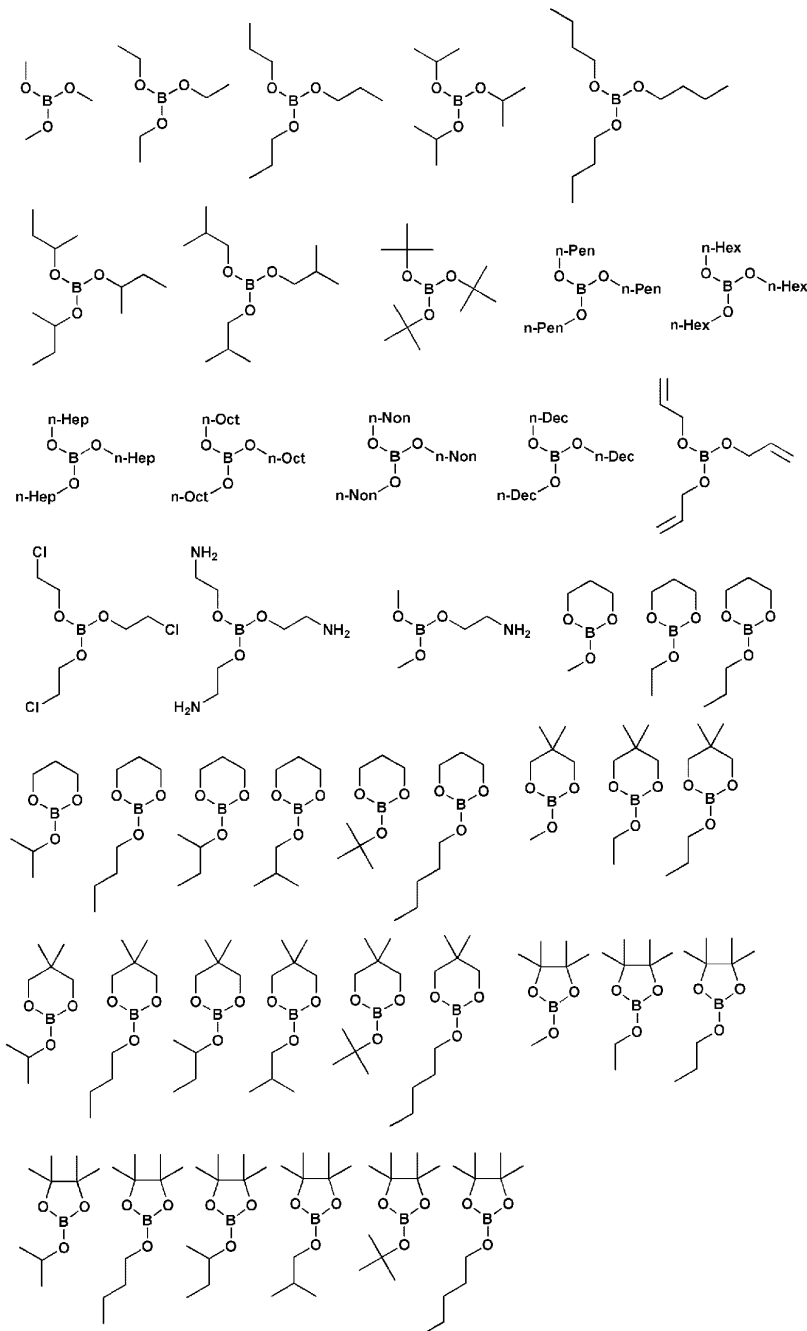
[0437] R^{f1} 및 R^{f2} 로서의 탄화수소기는, 1 이상의 치환기를 가져도 된다. 치환기의 예로는, 할로겐 원자, 수산기, 알킬기, 아르알킬기, 알콕시기, 시클로알킬옥시기, 아릴옥시기, 아르알킬옥시기, 알킬티오기, 시클로알킬티오기, 아릴티오기, 아르알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아실티오기, 알콕시카르보닐기, 시클로알

킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아미노기, N-모노 치환 아미노기, N,N-디 치환 아미노기, 카르바모일기 (-CO-NH₂), N-모노 치환 카르바모일기, N,N-디 치환 카르바모일기, 니트로기, 및 시아노기 등을 들 수 있다.

[0438] 치환기의 탄소 원자수는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않지만, 1 이상 10 이하가 바람직하고, 1 이상 6 이하가 보다 바람직하다.

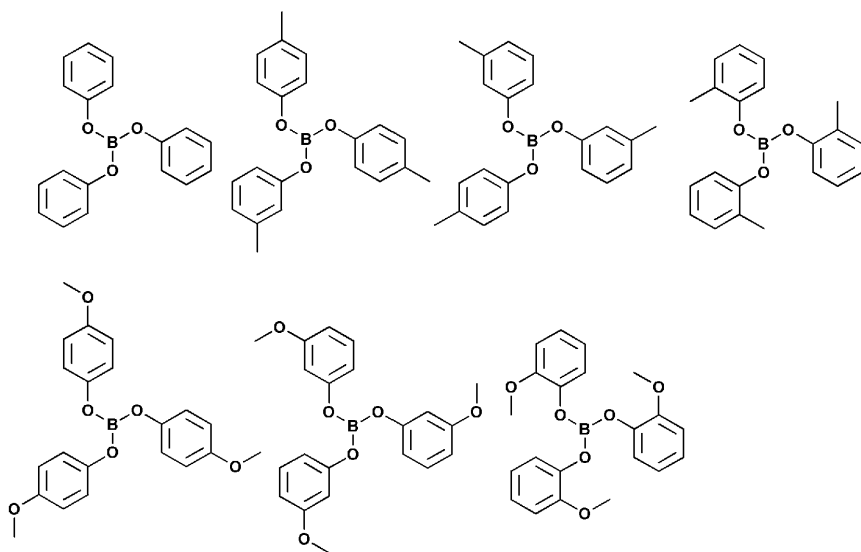
[0439] 상기 식 (f1) 로 나타내는 유기 붕소 화합물의 바람직한 구체예로는, 하기 화합물을 들 수 있다. 또한, 하기 식 중, Pen 은 펜틸기를 나타내고, Hex 는 헥실기를 나타내고, Hep 는 헵틸기를 나타내고, Oct 는 옥틸기를 나타내고, Non 은 노닐기를 나타내고, Dec 는 데실기를 나타낸다.

[0440] [화학식 41]



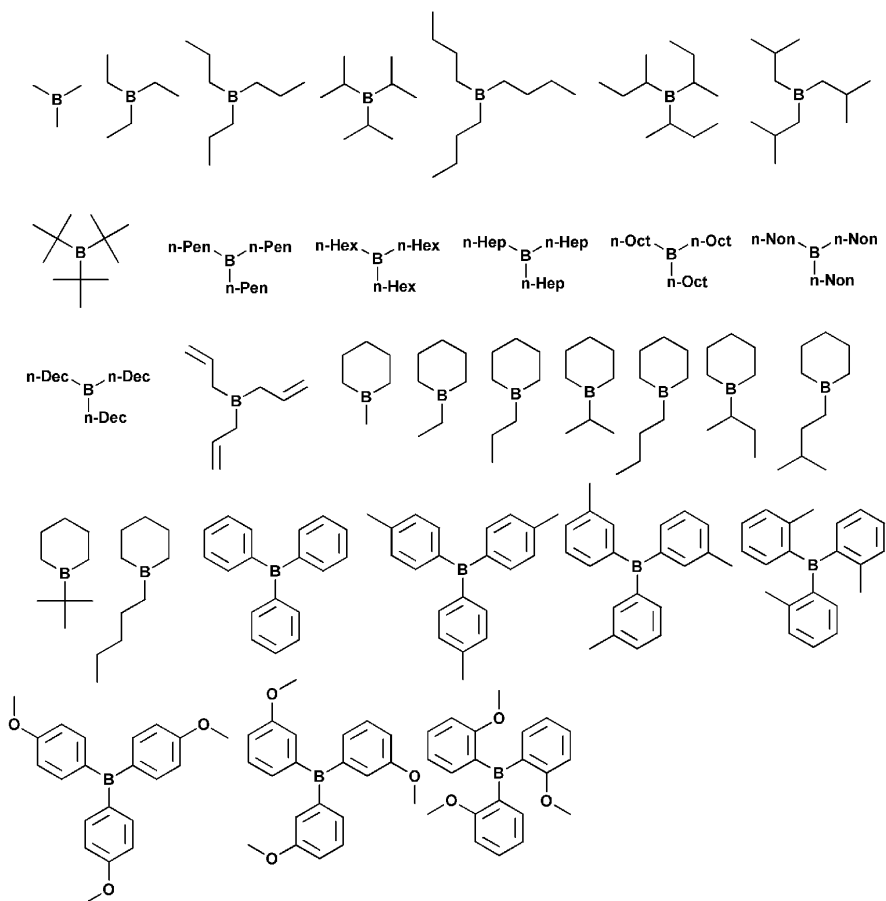
[0441]

[0442] [화학식 42]



[0443]

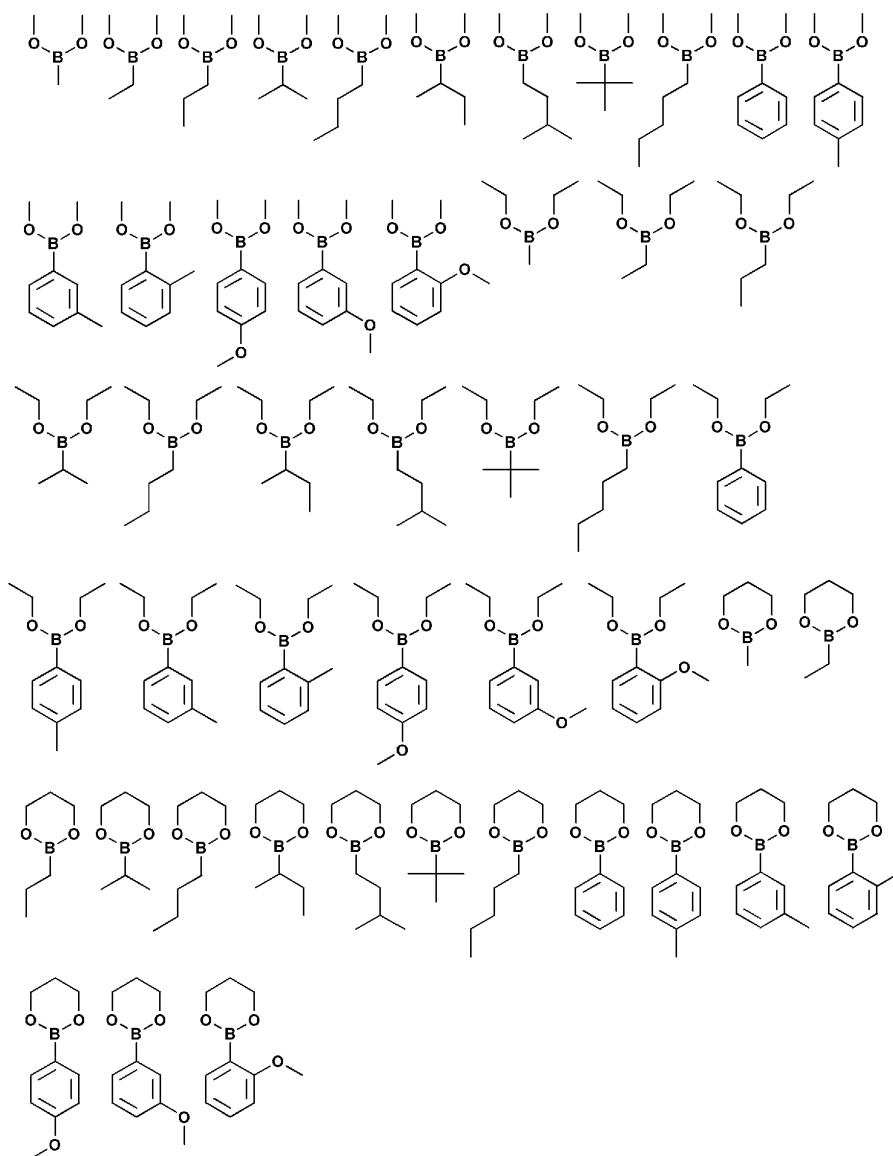
[0444] [화학식 43]



[0445]

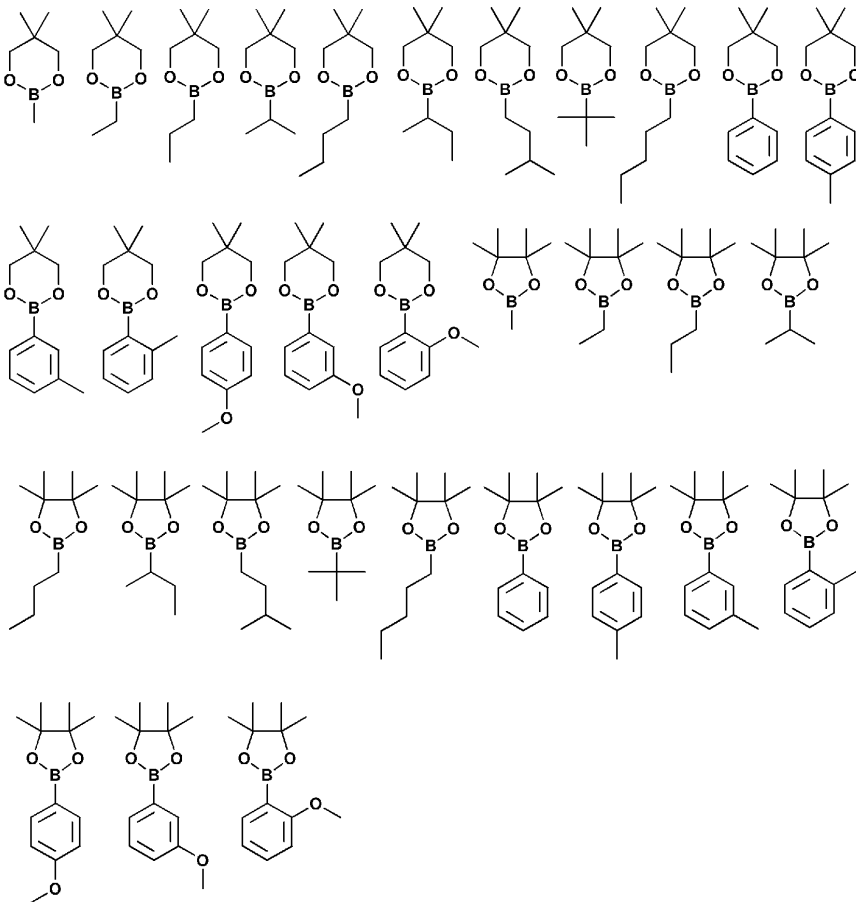
[0446]

[화학식 44]



[0447]

[0448] [화학식 45]



[0449]

[0450] 루이스산성 화합물은, 상기 수지 (B) 및 상기 알칼리 가용성 수지 (D) 의 합계 질량 100 질량부에 대해, 바람직 하게는 0.01 질량부 이상 5 질량부 이하의 범위에서 사용되고, 보다 바람직하게는 0.01 질량부 이상 3 질량부 이하의 범위에서 사용되고, 더욱 바람직하게는 0.05 질량부 이상 2 질량부 이하의 범위에서 사용된다.

[0451] 또, 감광성 조성물을 도금 조형물 형성용의 주형이 되는 패턴의 형성에 사용하는 경우, 감광성 조성물을 사용하여 형성되는 주형과 금속 기판의 접착성을 향상시키기 위해, 감광성 조성물은 추가로 접착 보조제를 함유하고 있어도 된다.

[0452] 또, 감광성 조성물은, 도포성, 소포성, 레벨링성 등을 향상시키기 위해, 추가로 계면 활성제를 함유하고 있어도 된다. 계면 활성제로는, 예를 들어, 불소계 계면 활성제나 실리콘계 계면 활성제가 바람직하게 사용된다.

[0453] 불소계 계면 활성제의 구체예로는, BM-1000, BM-1100 (모두 BM 케미사 제조), 메가팍 F142D, 메가팍 F172, 메가팍 F173, 메가팍 F183 (모두 다이닛폰 잉크 화학공업사 제조), 플루오라드 FC-135, 플루오라드 FC-170 C, 플루오라드 FC-430, 플루오라드 FC-431 (모두 스미토모 3M 사 제조), 서플론 S-112, 서플론 S-113, 서플론 S-131, 서플론 S-141, 서플론 S-145 (모두 아사히 유리사 제조), SH-28PA, SH-190, SH-193, SZ-6032, SF-8428 (모두 도레이 실리콘사 제조) 등의 시판되는 불소계 계면 활성제를 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0454] 실리콘계 계면 활성제로는, 미변성 실리콘계 계면 활성제, 폴리에테르 변성 실리콘계 계면 활성제, 폴리에스테르 변성 실리콘계 계면 활성제, 알킬 변성 실리콘계 계면 활성제, 아르알킬 변성 실리콘계 계면 활성제, 및 반응성 실리콘계 계면 활성제 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0455] 실리콘계 계면 활성제로는, 시판되는 실리콘계 계면 활성제를 사용할 수 있다. 시판되는 실리콘계 계면 활성제의 구체예로는, 페인타드 M (도레이·다우코닝사 제조), 토피카 K1000, 토피카 K2000, 토피카 K5000 (모두 타카치호 산업사 제조), XL-121 (폴리에테르 변성 실리콘계 계면 활성제, 클라리언트사 제조), BYK-310 (폴리에스테르 변성 실리콘계 계면 활성제, 빅케미사 제조) 등을 들 수 있다.

[0456] 또, 감광성 조성물은, 현상액에 대한 용해성의 미조정을 실시하기 위해, 산, 또는 산 무수물을 추가로 함유하고

있어도 된다.

- [0457] 산 및 산 무수물의 구체예로는, 아세트산, 프로피온산, n-부티르산, 이소부티르산, n-발레르산, 이소발레르산, 벤조산, 신남산 등의 모노카르복실산류 ; 락트산, 2-하이드록시부티르산, 3-하이드록시부티르산, 살리실산, m-하이드록시벤조산, p-하이드록시벤조산, 2-하이드록시신남산, 3-하이드록시신남산, 4-하이드록시신남산, 5-하이드록시이소프탈산, 시링산 등의 하이드록시모노카르복실산류 ; 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 말레산, 이타콘산, 헥사하이드로프탈산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 1,2,4-시클로헥산트리카르복실산, 부탄테트라카르복실산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 시클로펜탄테트라카르복실산, 부탄테트라카르복실산, 1,2,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 등의 다가 카르복실산류 ; 무수 이타콘산, 무수 숙신산, 무수 시트라콘산, 무수 도데세닐숙신산, 무수 트리카르바닐산, 무수 말레산, 무수 헥사하이드로프탈산, 무수 메틸테트라하이드로프탈산, 무수 하이믹산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 무수물, 시클로펜탄테트라카르복실산 2 무수물, 무수 프탈산, 무수 피로멜리트산, 무수 트리멜리트산, 무수 벤조페논테트라카르복실산, 에틸렌글리콜비스 무수 트리멜리테이트, 글리세린트리스 무수 트리멜리테이트 등의 산 무수물 ; 등을 들 수 있다.
- [0458] 또, 감광성 조성물은, 감도를 향상시키기 위해, 주지의 증감제를 추가로 함유하고 있어도 된다.
- [0459] <제조 방법>
- [0460] 본 발명의 감광성 조성물의 제조 방법에서는, 상기 감광성 조성물을 제조한다. 그리고, 감광성 조성물의 제조 방법은, 함황 화합물 (C) 을 용제 (S1) 에 용해하여 함황 화합물 (C) 용액을 조제하는 공정, 및, 함황 화합물 (C) 용액과, 산 발생제 (A) 와, 용제 (S2) 를 혼합하는 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0461] 함황 화합물 (C) 을 용제 (S1) 에 용해하여 함황 화합물 (C) 용액을 조제하는 공정에서는, 함황 화합물 (C) 을 용해할 수 있으면 된다. 함황 화합물 (C) 을 용해하는 용제로서, 용제 (S1) 만을 사용해도 되고, 또, 용제 (S1) 와 함께 용제 (S2) 를 사용해도 된다. 함황 화합물 (C) 을 용해하는 용제, 즉, 함황 화합물 (C) 용액 이 포함하는 용제 중의, 용제 (S1) 의 함유량은, 용제 (S1) 및 용제 (S2) 의 합계에 대해, 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 85 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 100 질량% 가 특히 바람직하다.
- [0462] 또한, 이 공정에서 얻어지는 함황 화합물 (C) 용액이, 본 발명의 화학 증폭형 감광성 조성물 조제용 프리믹스액 이다.
- [0463] 이어서, 얻어진 함황 화합물 (C) 용액 (화학 증폭형 감광성 조성물 조제용 프리믹스액) 과, 산 발생제 (A) 와, 용제 (S2) 를 혼합한다. 또, 수지 (B) 나 알칼리 가용성 수지 (D) 등의 필요에 따라 함유시키는 성분도 혼합한다.
- [0464] 이들을 혼합하는 순서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 함황 화합물 (C) 용액과 산 발생제 (A) 와 용제 (S2) 를 동시에 혼합해도 되고, 또, 함황 화합물 (C) 용액과 용제 (S2) 를 혼합한 후에, 산 발생제 (A) 를 혼합 해도 된다.
- [0465] 이와 같이, 본 발명에 있어서는, 함황 화합물 (C) 을 미리 특정한 용제 (S1) 에 용해하여 함황 화합물 (C) 용액 으로 하고, 이 함황 화합물 (C) 용액을 산 발생제 (A) 나 용제 (S2) 와 혼합하기 때문에, 얻어지는 감광성 조성 물은, 함황 화합물 (C) 의 용해 잔류물이 생기지 않는다. 또, 함황 화합물 (C) 을 특정한 용제 (S1) 에 용 해하고 있기 때문에, 그 후에 다른 성분과 혼합해도, 함황 화합물 (C) 은 석출되기 어렵다. 이 때문에, 실 온에서 고체인 함황 화합물 (C) 을 함유함에도 불구하고, 함황 화합물에서 유래하는 이물질이 저감된 감광성 조 성물이 된다.
- [0466] 이물질이 저감된 감광성 조성물을 사용함으로써, 이물질이 저감된 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0467] 그리고, 이물질이 저감된 레지스트 패턴을, 도금 조형물을 형성하기 위한 주형이나 에칭 마스크로서 사용하면, 원하는 형상의 도금 조형물이나 에칭 형성물을 형성할 수 있다.
- [0468] 또, 감광성 조성물을 여과하였다고 해도, 함황 화합물 (C) 은 용해되어 있기 때문에 여과에 의해 제거되지 않아, 감광성 조성물 중의 함황 화합물 (C) 의 함유량이 저감될 우려가 없다.
- [0469] 또, 특정한 용제 (S1) 를 사용하고 있기 때문에, 함황 화합물 (C) 을 단시간에 용해할 수 있고, 제조 시간을 단 축할 수도 있다.
- [0470] 한편, 특허문헌 3 ~ 5 와 같이, 함황 화합물을 미리 용액으로 하지 않고 분체인 채로 혼합하면, 함황 화합물이

다 용해되지 않고 잔류한다. 이 때문에, 얻어지는 감광성 조성물에 함황 화합물에서 유래하는 이물질이 많이 생겨, 감광성 조성물을 사용하여 형성되는 레지스트 패턴에 이물질이 많이 생겨 버린다.

[0471] 각 성분을 혼합하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 통상적인 방법으로 혼합하거나, 교반하거나 하면 된다. 상기 각 성분을, 혼합, 교반할 때에 사용할 수 있는 장치로는, 디졸버, 호모게나이저, 3 본 롤 밀 등을 들 수 있다. 상기 각 성분을 균일하게 혼합한 후에, 얻어진 혼합물을, 추가로 메시, 멤브레인 필터 등을 사용하여 여과해도 된다.

[0472] 여과전의 상태로 함황 화합물 (C) 에서 유래하는 이물질이 있는 경우, 여과함으로써 함황 화합물 (C) 에서 유래하는 이물질이 제거되어, 감광성 조성물 중의 함황 화합물 (C) 의 함유량이 저감될 우려가 있다. 그러나, 본 발명에 있어서는, 함황 화합물 (C) 을 특정 용제 (S1) 에 용해하고 있기 때문에, 함황 화합물 (C) 은 여과에 의해 제거되기 어렵다. 따라서, 감광성 조성물을 여과했을 경우에도, 함황 화합물 (C) 의 함유량이 저감되기 어렵고, 원하는 함황 화합물 (C) 의 효과가 얻어진다.

[0473] <<감광성 드라이 필름의 제조 방법>>

[0474] 감광성 드라이 필름은, 기재 필름과, 그 기재 필름의 표면에 형성된 감광성층을 갖고, 감광성층이 전술한 감광성 조성물로 이루어지는 것이다.

[0475] 기재 필름으로는, 광 투과성을 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름, 폴리프로필렌 (PP) 필름, 폴리에틸렌 (PE) 필름 등을 들 수 있지만, 광 투과성 및 파단 강도의 밸런스가 우수한 점에서 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름이 바람직하다.

[0476] 기재 필름 상에, 전술한 감광성 조성물을 도포하여 감광성층을 형성함으로써, 감광성 드라이 필름이 제조된다.

[0477] 기재 필름 상에 감광성층을 형성할 때에는, 어플리케이터, 바 코터, 와이어 바 코터, 롤 코터, 커튼 플로 코터 등을 사용하여, 기재 필름 상에 건조 후의 막두께가 바람직하게는 0.5 μm 이상 300 μm 이하, 보다 바람직하게는 1 μm 이상 300 μm 이하, 특히 바람직하게는 3 μm 이상 100 μm 이하가 되도록 감광성 조성물을 도포하고, 건조시킨다.

[0478] 감광성 드라이 필름은, 감광성층 상에 추가로 보호 필름을 가지고 있어도 된다. 이 보호 필름으로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름, 폴리프로필렌 (PP) 필름, 폴리에틸렌 (PE) 필름 등을 들 수 있다.

[0479] <<패턴화된 레지스트막, 및 주형 부착 기관의 제조 방법>>

[0480] 상기 설명한 감광성 조성물을 사용하여, 기관 상에, 패턴화된 레지스트막을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 이러한 패턴화된 레지스트막은, 절연막, 에칭 마스크, 및 도금 조형물을 형성하기 위한 주형 등으로서 바람직하게 사용된다.

[0481] 바람직한 방법으로는,

[0482] 기관 상에, 감광성 조성물로 이루어지는 감광성층을 적층하는 적층 공정과,

[0483] 감광성층에, 위치 선택적으로 활성 광선 또는 방사선을 조사하여 노광하는 노광 공정과,

[0484] 노광 후의 감광성층을 현상하는 현상 공정을 포함하는, 패턴화된 레지스트막의 제조 방법을 들 수 있다.

[0485] 도금 조형물을 형성하기 위한 주형을 구비하는 주형 부착 기관의 제조 방법은, 금속 표면을 갖는 기관의 금속 표면 상에 감광성층을 적층하는 공정을 갖는 것과, 현상 공정에 있어서, 현상에 의해 도금 조형물을 형성하기 위한 주형을 제작하는 것 이외에는, 패턴화된 레지스트막의 제조 방법과 동일하다.

[0486] 감광성층을 적층하는 기관으로는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들어, 전자 부품용의 기관이나, 이것에 소정의 배선 패턴이 형성된 것 등을 예시할 수 있다. 기관으로는, 실리콘 기관이나 유리 기관 등을 사용할 수도 있다.

[0487] 도금 조형물을 형성하기 위한 주형을 구비하는 주형 부착 기관을 제조하는 경우, 기관으로는, 금속 표면을 갖는 기관이 사용된다. 금속 표면을 구성하는 금속종으로는, 구리, 금, 알루미늄이 바람직하고, 구리가 보다 바람직하다.

[0488] 금속 표면을 갖는 기관 상에, 레지스트 패턴을 형성하는 경우, 푸팅 등의 단면 형상의 문제가 발생하기 쉽지만, 상기 감광성 조성물은 함황 화합물 (C) 을 포함하기 때문에, 푸팅 등의 단면 형상의 문제의 발생이 억제되어,

원하는 단면 형상을 갖는 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 또, 상기 감광성 조성물은 함황 화합물 (C) 에서 유래하는 이물질의 양이 저감되기 때문에, 원하는 형상의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 또, 상기 감광성 조성물은, 여과에 의해 함황 화합물 (C) 이 제거되기 어렵기 때문에, 원하는 함황 화합물 (C) 의 효과가 얻어진다.

[0489] 감광성층은, 예를 들어 이하와 같이 하여, 기판 상에 적층된다. 즉, 액상의 감광성 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열에 의해 용매를 제거함으로써 원하는 막두께의 감광성층을 형성한다. 감광성층의 두께는, 레지스트 패턴을 원하는 막두께로 형성가능한 한 특별히 한정되지 않는다. 감광성층의 막두께는 특별히 한정되지 않지만, 0.5 μm 이상이 바람직하고, 0.5 μm 이상 300 μm 이하가 보다 바람직하고, 0.5 μm 이상 150 μm 이하가 보다 더 바람직하고, 0.5 μm 이상 200 μm 이하가 특히 바람직하다.

[0490] 막두께의 상한치는, 예를 들어, 100 μm 이하여도 된다. 막두께의 하한치는, 예를 들어, 1 μm 이상이어도 되고, 3 μm 이상이어도 된다.

[0491] 기판 상에 대한 감광성 조성물의 도포 방법으로는, 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 롤 코트법, 스크린 인쇄법, 어플리케이터법 등의 방법을 채용할 수 있다. 감광성층에 대해서는 프리베이크를 실시하는 것이 바람직하다. 프리베이크 조건은, 감광성 조성물 중의 각 성분의 종류, 배합 비율, 도포 막두께 등에 따라 다르지만, 통상은 70 $^{\circ}\text{C}$ 이상 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서, 바람직하게는 80 $^{\circ}\text{C}$ 이상 150 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서, 2 분 이상 120 분 이하 정도이다.

[0492] 상기와 같이 하여 형성된 감광성층에 대해, 소정의 패턴의 마스크를 개재하여, 활성 광선 또는 방사선, 예를 들어 파장이 300 nm 이상 500 nm 이하인 자외선 또는 가시광선이 선택적으로 조사 (노광) 된다.

[0493] 방사선의 선원으로는, 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, 아르곤 가스 레이저 등을 사용할 수 있다. 또, 방사선에는, 마이크로파, 적외선, 가시광선, 자외선, X 선, γ 선, 전자선, 양자선, 중성자선, 이온선 등이 포함된다. 방사선 조사량은, 감광성 조성물의 조성이나 감광성층의 막두께 등에 따라서도 다르지만, 예를 들어 초고압 수은등 사용의 경우, 100 mJ/cm^2 이상 10000 mJ/cm^2 이하이다. 또, 방사선에는, 산을 발생시키기 위해서, 산 발생제 (A) 를 활성화시키는 광선이 포함된다.

[0494] 노광 후에는, 공지된 방법을 사용하여 감광성층을 가열함으로써 산의 확산을 촉진시키고, 감광성 수지막 중의 노광된 부분에 있어서, 감광성층의 알칼리 현상액 등의 현상액에 대한 용해성을 변화시킨다.

[0495] 이어서, 노광된 감광성층을, 종래 알려진 방법에 따라서 현상하고, 불필요한 부분을 용해, 제거함으로써, 소정의 레지스트 패턴, 또는 도금 조형물을 형성하기 위한 주형이 형성된다. 이 때, 현상액으로는, 알칼리성 수용액이 사용된다.

[0496] 현상액으로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 트리메탄올아민, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 테트라에틸암모늄하이드록시드, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노난 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 또, 상기 알칼리류의 수용액에 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용매나 계면 활성제를 적당량 첨가한 수용액을 현상액으로서 사용할 수도 있다.

[0497] 또, 감광성 조성물의 조성에 따라서는, 유기 용제에 의한 현상을 적용할 수도 있다.

[0498] 현상 시간은, 감광성 조성물의 조성이나 감광성층의 막두께 등에 따라서도 다르지만, 통상적으로 1 분 이상 30 분 이하 동안이다. 현상 방법은, 액 마운팅법, 디핑법, 패들법, 스프레이 현상법 등 중 어느 것이어도 된다.

[0499] 현상 후에는, 유수 세정을 30 초 이상 90 초 이하의 동안 실시하고, 에어 건이나, 오븐 등을 사용하여 건조시킨다. 이와 같이 하여, 금속 표면을 갖는 기판의 금속 표면 상에, 원하는 형상으로 패턴화된 레지스트 패턴이 형성된다. 또, 이와 같이 하여, 기판의 금속 표면 상에, 레지스트 패턴을 구비하는 기판을 제조할 수 있다.

[0500] <<도금 조형물의 제조 방법>>

[0501] 상기 방법에 의해 형성된 주형 부착 기판의 주형 중의 비레지스트부 (현상액으로 제거된 부분) 에, 도금에 의해 금속 등의 도체를 매립함으로써, 예를 들어, 범프 및 메탈 포스트 등의 접속 단자나, Cu 재배선과 같은 도금 조형물을 형성할 수 있다. 또한, 도금 처리 방법은 특별히 제한되지 않고, 종래부터 공지된 각종 방법을 채용할 수 있다. 도금액으로는, 특히 탬납 도금, 구리 도금, 금 도금, 니켈 도금액이 바람직하게 사용된다.

남아 있는 주형은, 마지막으로, 통상적인 방법에 따라 박리액 등을 사용하여 제거된다.

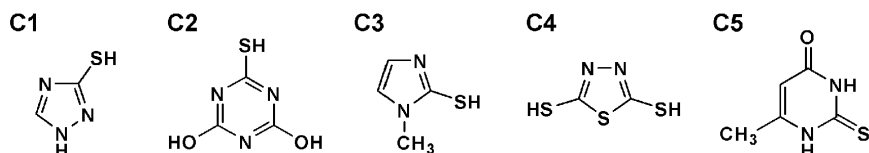
[0502] 실시예

[0503] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0504] [실시예 1 ~ 29 및 비교예 1 ~ 29]

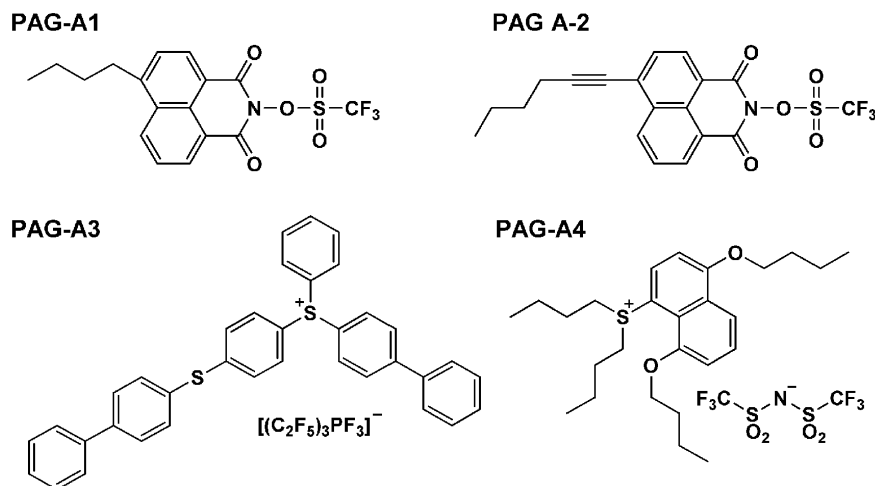
[0505] 실시예 1 ~ 29 및 비교예 1 ~ 29 에서는, 함황 화합물 (C) 로서 하기 식의 화합물 C1 ~ C5 를 사용하였다.

[0506] [화학식 46]



[0508] 실시예 1 ~ 29 및 비교예 1 ~ 29 에서는, 산 발생제 (A) 로서 하기 식의 PAG-A1 ~ PAG-A4 를 사용하였다.

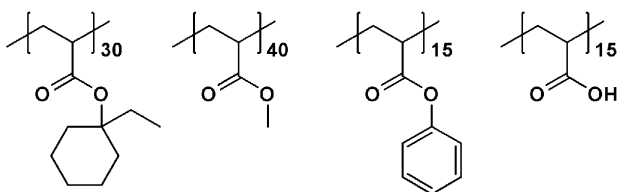
[0509] [화학식 47]



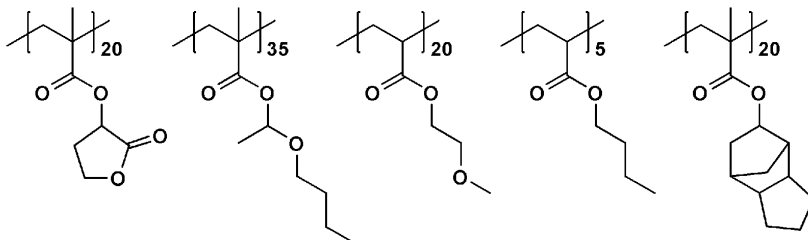
[0510] 실시예 1 ~ 29 및 비교예 1 ~ 29 에서는, 산의 작용에 의해 알칼리에 대한 용해성이 증대하는 수지 (수지 (B)) 로서, 이하의 Resin-A1 ~ Resin-A5 를 사용하였다. 하기 구조식에 있어서의 각 구성 단위 중의 괄호의 우측 아래의 숫자는, 각 수지 중의 구성 단위의 함유량 (질량%) 을 나타낸다. 수지 Resin-A1 의 질량 평균 분자량 Mw 는 40,000 이며, 분산도 (Mw/Mn) 는 2.6 이다. 수지 Resin-A2 의 질량 평균 분자량 Mw 는 40,000 이며, 분산도 (Mw/Mn) 는 2.6 이다. 수지 Resin-A3 의 수평균 분자량 Mn 은 98,000 이다. 수지 Resin-A4 의 수평균 분자량 Mn 은 98,000 이다. 수지 Resin-A5 의 수평균 분자량 Mn 은 98,000 이다.

[0512] [화학식 48]

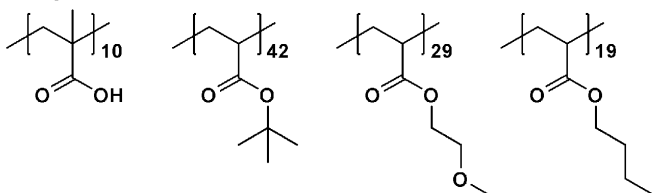
Resin-A1



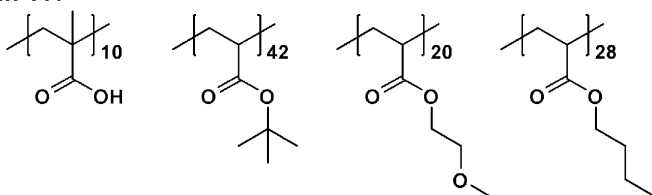
Resin-A2



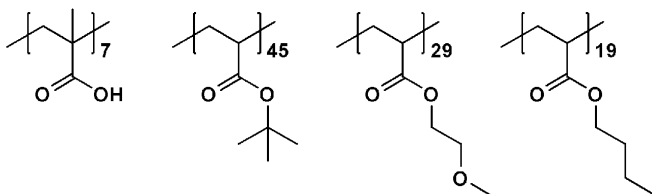
Resin-A3



Resin-A4



Resin-A5

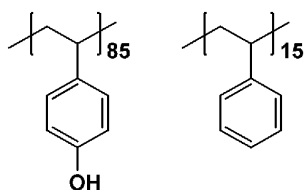


[0513]

[0514] 실시예 1 ~ 29 및 비교예 1 ~ 29 에서는, 알칼리 가용성 수지 (D) 로는, 이하의 Resin-B1 (폴리하이드록시스티렌 수지) 및 Resin-C (노볼락 수지 (m-크레졸 단독 축합체)) 를 사용하였다. 하기 구조식에 있어서의 각 구성 단위 중의 괄호의 우측 아래의 숫자는, 각 수지 중의 구성 단위의 함유량 (질량%) 을 나타낸다. 수지 Resin-B1 의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 2500, 분산도 (Mw/Mn) 는 2.4이다. Resin-C 의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 8000 이다.

[0515] [화학식 49]

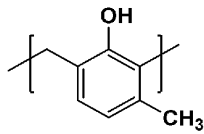
Resin B1



[0516]

[0517] [화학식 50]

Resin-C



[0518]

[0519] 산 확산 억제제 (F) 로서, 이하의 Amine-1 ~ Amine-3 을 사용하였다.

[0520] Amine-1 : 아데카스타브 LA-63P (ADEKA 사 제조)

[0521] Amine-2 : 디페닐피리딘

[0522] Amine-3 : 트리페닐피리딘

[0523] (실시에 1 ~ 27)

[0524] 각각 표 1 및 표 2 에 기재된 함황 화합물 (C) 을 1 질량% 가 되도록 용해한 γ 부티로락톤 (GBL) 용액 (프리믹스액) 을 얻었다. 육안으로, 함황 화합물 (C) 이 완전하게 용해된 것을 확인하였다.

[0525] 또, 각각 표 1 및 표 2 에 기재된 종류 및 양의, 산 발생제 (A), 수지 (B), 알칼리 가용성 수지 (D) 및 산 확산 억제제 (F) 와, 계면 활성제 (BYK310, 빅케미사 제조) 0.05 질량부를, 고형분 농도가 53 질량% 가 되도록, 3-메톡시부틸아세테이트 (MA, δ_p : 4.1 MPa^{0.5}, 비점 : 172 °C) 에 용해시킨 후, 구멍 직경 1 μ m 의 멤브레인 필터로 여과하였다.

[0526] 여과 후의 용해액에 대해, γ 부티로락톤 용액 (프리믹스액) 을, 함황 화합물 (C) 이 표 1 및 표 2 에 기재된 값이 되도록 첨가하고, 30 분간 교반하고, 4 시간 정치함으로써, 실시에 1 ~ 27 의 포지티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물을 얻었다.

[0527] (실시에 28)

[0528] γ 부티로락톤 대신에 디메틸설폭사이드 (DMSO) 를 사용한 것 이외에는, 실시에 1 과 동일한 조작을 실시하여, 실시에 28 의 포지티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물을 얻었다.

[0529] (실시에 29)

[0530] γ 부티로락톤 대신에 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 을 사용한 것 이외에는, 실시에 1 과 동일한 조작을 실시하여, 실시에 29 의 포지티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물을 얻었다.

[0531] (비교예 1 ~ 27)

[0532] 각각 표 3 및 표 4 에 기재된 종류 및 양의, 산 발생제 (A), 수지 (B), 알칼리 가용성 수지 (D) 및 산 확산 억제제 (F) 와, 계면 활성제 (BYK310, 빅케미사 제조) 0.05 질량부를, 고형분 농도가 53 질량% 가 되도록, 3-메톡시부틸아세테이트 (MA) 에 용해시킨 후, 구멍 직경 1 μ m 의 멤브레인 필터로 여과하였다.

[0533] 여과 후의 용해액에 대해, 함황 화합물 (C) 을, 함황 화합물 (C) 이 표 3 및 4 에 기재된 값이 되도록 첨가하고, 30 분간 교반하고, 4 시간 정치함으로써, 비교예 1 ~ 27 의 포지티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물을 제조하였다.

[0534] (비교예 28)

[0535] γ 부티로락톤 대신에 메틸에틸케톤 (MEK, δ_p : 9.0 MPa^{0.5}, 비점 : 80 °C) 을 사용한 것 이외에는, 실시에 1 과 동일한 조작을 실시하여, 비교예 28 의 포지티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물을 얻었다.

[0536] 함황 화합물 (C) 을 1 질량% 가 되도록 용해한 메틸에틸케톤 용액 (프리믹스액) 은, 함황 화합물 (C) 이 용해되지 않고 현탁액이며, 또, 얻어진 포지티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물도 현탁액이었다.

[0537] (비교예 29)

[0538] γ 부티로락톤 대신에 3-메톡시부틸아세테이트 (MA) 를 사용한 것 이외에는, 실시에 1 과 동일한 조작을 실시하여, 비교예 29 의 포지티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물을 얻었다.

- [0539] 함황 화합물 (C) 을 1 질량% 가 되도록 용해한 3-메톡시부틸아세테이트 용액 (프리믹스액) 은, 함황 화합물 (C) 이 용해되지 않고 현탁액이며, 또, 얻어진 포지티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물도 현탁액이었다.
- [0540] 얻어진 포지티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물을 사용하여, 이하의 방법에 따라서 평가하였다. 평가 결과를 표 1 ~ 4 에 기재한다.
- [0541] [이물질의 평가]
- [0542] 직경 8 인치의 실리콘 기판의 표면에 스퍼터링에 의한 구리층이 형성된 기판을 준비하고, 실시예, 및 비교예의 포지티브형의 화학 증폭형 감광성 조성물을, 이 기판의 구리층 상에 도포하고, 막두께 55 μm 의 감광성층 (화학 증폭형 감광성 조성물의 도막) 을 형성하였다. 이어서, 감광성층을 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 분간 프리베이크하였다. 프리베이크 후, 라인폭 2.0 μm 스페이스폭 2.0 μm 의 라인 앤드 스페이스 패턴의 마스크와 Canon PLA501F Hardcontact (캐논 주식회사 제조) 를 사용하여, 소정의 사이즈의 패턴을 형성 가능한 최저 노광량의 1.2 배의 노광량으로, 파장 365 nm 의 자외선으로 패턴 노광하였다. 이어서, 기판을 핫 플레이트 상에 재치하여 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1.5 분간의 노광 후 가열 (PEB) 을 실시하였다. 그 후, 테트라메틸암모늄하이드록시드 (TMAH) 의 2.38 중량% 수용액 (현상액, NMD-3, 도쿄 오카 공업 주식회사 제조) 을 노광된 감광성층에 적하한 후에 23 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 초간 정치하는 조작을, 함께 3 회 반복하여 실시했다. 그 후, 레지스트 패턴 표면을 유수 세정 (린스) 한 후에, 질소 블로우하여 레지스트 패턴을 얻었다.
- [0543] 얻어진 레지스트 패턴 (라인 앤드 스페이스 패턴) 에 대해, 랜덤하게 50 지점을 광학 현미경 (배율 : 10 배) 으로 관찰하고, 이물질 (함황 화합물 (C) 의 용해 잔류물) 의 유무를 확인하였다. 관찰된 이물질이 3 개 이하인 경우에 ◎ 평가, 관찰된 이물질이 4 개 이상 9 개 이하인 경우에 ○ 평가, 관찰된 이물질이 10 개 이상 19 개 이하인 경우에 × 평가, 관찰된 이물질이 20 개 이상인 경우에 ×× 평가로 하였다. 또한, 관찰된 이물질은, 10 μm 이상 1 mm 이하의 사이즈였다. 또, 함황 화합물 (C) 의 첨가전에 여과하고 있기 때문에, 관찰되는 이물질은, 함황 화합물 (C) 에서 유래하는 것뿐이라고 생각된다.

표 1

	산 발생제 (A)	수지(B)및 알칼리 가용성 수지(D)	함황 화합물 (C)	산 확산 억제제 (F)	용제 (S 1)	평가	
	종류/질량부	종류/질량부	종류/질량부	종류/질량부	종류	이물질	
실시예 1	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	GBL	◎	
실시예 2			C2/0.1			◎	
실시예 3			C3/0.1			◎	
실시예 4			C4/0.1			◎	
실시예 5			C5/0.1			◎	
실시예 6			C1/0.03			◎	
실시예 7			C2/0.03			◎	
실시예 8			C1/0.3			◎	
실시예 9			C2/0.3			◎	
실시예 10	PAG-A2/0.3		C1/0.1	Amine-1/1.5		◎	
실시예 11			C2/0.1			◎	
실시예 12	PAG-A3/1.5		C1/0.1	Amine-2/0.1 Amine-3/0.1		◎	
실시예 13			C2/0.1			◎	
실시예 14	PAG-A4/1.5		C1/0.1				◎
실시예 15			C2/0.1				◎

[0544]

표 2

	산 발생제 (A)	수지(B) 및 알칼리 가용성 수지(D)	함황 화합물 (C)	산 확산 억제제 (F)	용제 (S 1)	평가
	종류/질량부	종류/질량부	종류/질량부	종류/질량부	종류	이물질
실시예 16	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/1.5	GBL	⊙
실시예 17		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			⊙
실시예 18		Resin-A2/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1			⊙
실시예 19		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			⊙
실시예 20		Resin-A3/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1			⊙
실시예 21		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			⊙
실시예 22		Resin-A4/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1			⊙
실시예 23		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			⊙
실시예 24		Resin-A5/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1			⊙
실시예 25		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1			⊙
실시예 26	PAG-A3/1.5	Resin-A2/100	C1/0.1	Amine-2/0.1 Amine-3/0.1		⊙
실시예 27			C2/0.1			⊙
실시예 28	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	DMSO	⊙
실시예 29					NMP	⊙

[0545]

표 3

	산 발생제 (A)	수지(B) 및 알칼리 가용성 수지(D)	함황 화합물 (C)	산 확산 억제제 (F)	평가	
	종류/질량부	종류/질량부	종류/질량부	종류/질량부	이물질	
비교예 1	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40 Resin-B1/20 Resin-C/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	× ×	
비교예 2			C2/0.1		× ×	
비교예 3			C3/0.1		× ×	
비교예 4			C4/0.1		× ×	
비교예 5			C5/0.1		× ×	
비교예 6			C1/0.03		× ×	
비교예 7			C2/0.03		× ×	
비교예 8			C1/0.3		× ×	
비교예 9			C2/0.3		× ×	
비교예 10	PAG-A2/0.3		C1/0.1	Amine-1/1.5	× ×	
비교예 11			C2/0.1		× ×	
비교예 12	PAG-A3/1.5		C1/0.1	Amine-2/0.1 Amine-3/0.1	× ×	
비교예 13			C2/0.1		× ×	
비교예 14	PAG-A4/1.5		C1/0.1		× ×	
비교예 15			C2/0.1		× ×	

[0546]

표 4

	산 발생제 (A)	수지(B) 및 알칼리 가용성 수지(D)	함황 화합물 (C)	산 확산 억제제 (F)	평가
	종류/질량부	종류/질량부	종류/질량부	종류/질량부	이물질
비교예 16	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/1.5	× ×
비교예 17		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		× ×
비교예 18		Resin-A2/40	C1/0.1		× ×
비교예 19		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		× ×
비교예 20		Resin-A3/40	C1/0.1		× ×
비교예 21		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		× ×
비교예 22		Resin-A4/40	C1/0.1		× ×
비교예 23		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		× ×
비교예 24		Resin-A5/40	C1/0.1		× ×
비교예 25		Resin-B1/20 Resin-C/40	C2/0.1		× ×
비교예 26	PAG-A3/1.5	Resin-A2/100	C1/0.1	Amine-2/0.1	× ×
비교예 27			C2/0.1	Amine-3/0.1	× ×
비교예 28	PAG-A1/0.3	Resin-A1/40	C1/0.1	Amine-1/0.15	×
비교예 29		Resin-B1/20 Resin-C/40			×

[0547]

[0548] 실시예 1 ~ 29 에 의하면, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 을, 한센 용해도 파라미터의 극성항 δ_p 가 10 ($\text{MPa}^{0.5}$) 이상인 용제 (S1) 에 미리 용해한 후에, 다른 성분과 혼합한 화학 증폭형 감광성 조성물은, 형성되는 레지스트 패턴에 이물질이 적은 것을 알 수 있다. 또, 형성되는 레지스트 패턴에 이물질이 적은 점에서, 실시예 1 ~ 29 의 화학 증폭형 감광성 조성물은 이물질이 적은 것을 알 수 있다.

[0549] 한편, 비교예 1 ~ 29 에 의하면, 실온에서 고체인 함황 화합물 (C) 을, 분체 (고체) 인 채로 첨가한 비교예 1 ~ 27 의 화학 증폭형 감광성 조성물이나, 한센 용해도 파라미터의 극성항 δ_p 가 10 ($\text{MPa}^{0.5}$) 미만인 용제에 미리 용해한 후에, 다른 성분과 혼합한 비교예 28 및 29 의 화학 증폭형 감광성 조성물은, 형성되는 레지스트막의 이물질이 많은 것을 알 수 있다.