



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2025년06월27일  
(11) 등록번호 10-2826221  
(24) 등록일자 2025년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)  
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 7/004 (2013.01)  
G03F 7/0045 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2023-7002981  
(22) 출원일자(국제) 2021년07월21일  
심사청구일자 2023년01월26일  
(85) 번역문제출일자 2023년01월26일  
(65) 공개번호 10-2023-0031313  
(43) 공개일자 2023년03월07일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/027362  
(87) 국제공개번호 WO 2022/024928  
국제공개일자 2022년02월03일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2020-126240 2020년07월27일 일본(JP)  
JP-P-2020-209638 2020년12월17일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020190124316 A\*  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자  
후지필름 가부시킴가이샤  
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고  
(72) 발명자  
시라카와 미치히로  
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이  
고토 아키요시  
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이  
(74) 대리인  
하영욱

심사관 : 김미애

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

**(57) 요약**

본 발명의 과제는, LWR 성능이 우수한 패턴을 형성 가능한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것이다. 또, 본 발명의 다른 과제는, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이며, 레지스트막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물은, pKa가 13 이하인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 산분해성 수지와,

화합물 (I) 및 (II)로부터 선택되는 1종 이상의 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물을 포함하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이고,

상기 산분해성 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이며,

상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이고,

상기 산분해성 수지는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 기를 갖는 반복 단위 이외의 다른 반복 단위에 할로젠 원자를 갖는다.

(52) CPC특허분류

*G03F 7/0382* (2013.01)

*G03F 7/0392* (2013.01)

*G03F 7/2004* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080046625 A\*

JP2014149409 A\*

JP2015024989 A\*

JP2009501207 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

명세서

청구범위

청구항 1

pKa가 13 이하인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 산분해성 수지와,

화합물 (I) 및 (II)로부터 선택되는 1종 이상의 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물을 포함하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이고,

상기 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기를 갖는 반복 단위는 하기 식 (A)로 나타나는 반복 단위이며, 상기 탈리기는 하기 식 (Y1) 내지 (Y4)로 나타나는 기 중 어느 하나이고,

상기 산분해성 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이며,

상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이고,

상기 산분해성 수지는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 기를 갖는 반복 단위 이외의 다른 반복 단위에 할로젠 원자를 갖는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

화합물 (I):

1개 이상의 하기 구조 부위 X 및 하나의 하기 구조 부위 Y를 갖는 화합물로서, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 하기 구조 부위 X에서 유래하는 하기 제1 산성 부위와 하기 구조 부위 Y에서 유래하는 하기 제2 산성 부위를 포함하는 산을 발생하는 화합물.

구조 부위 X: 음이온 부위  $A_1^-$  과 양이온 부위  $M_1^+$  로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여  $HA_1$  로 나타나는 제1 산성 부위를 형성하는 구조 부위

구조 부위 Y: 음이온 부위  $A_2^-$  와 양이온 부위  $M_2^+$  로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여  $HA_2$  로 나타나는 제2 산성 부위를 형성하는 구조 부위

단, 화합물 (I)은, 하기 조건 I을 충족시킨다.

조건 I: 상기 화합물 (I)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$  및 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위  $M_2^+$ 를  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PI이, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$ 을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는  $HA_1$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1$ 과, 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위  $M_2^+$ 를  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는  $HA_2$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_2$ 를 갖고, 또한 상기 산해리 상수  $a_1$ 보다 상기 산해리 상수  $a_2$  쪽이 크다. 또한, 상기 화합물 PI는 2개 이상의 산성 부위를 가지며, 2개 이상의 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 중 가장 값이 큰 산해리 상수를 갖는 산성 부위가 상기  $HA_2$ 로 나타나며, 가장 값이 작은 산해리 상수를 갖는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수는  $-0.63$  이하이다.

또한, 상기 화합물 (I) 중, 상기 음이온 부위  $A_1^-$  및 음이온 부위  $A_2^-$ 는 하기 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

화합물 (II):

2개 이상의 하기 구조 부위 X2 및 1개 이상의 하기 구조 부위 Z를 갖는 화합물이며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 상기 구조 부위 X2에서 유래하는 산성 부위를 2개 이상과 상기 구조 부위 Z를 포함하는 산을 발생하는 화합물.

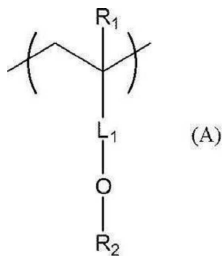
구조 부위 X2: 음이온 부위 A<sub>1</sub><sup>-</sup>과 양이온 부위 M<sub>1</sub><sup>+</sup>로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 HA<sub>1</sub>로 나타나는 산성 부위를 형성하는 구조 부위

구조 부위 Z: 산을 중화 가능한 비이온성의 부위

단, 화합물 (II)은, 하기 조건 II를 충족시킨다.

조건 II: 상기 화합물 (II)에 있어서 상기 구조 부위 X2 중의 상기 양이온 부위 M<sub>1</sub><sup>+</sup>를 H<sup>+</sup>로 치환하여 이루어지는 화합물 PII에서, 가장 작은 산해리 상수를 갖는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수는 -0.63 이하이다.

또한, 상기 화합물 (II) 중, 상기 음이온 부위 A<sub>1</sub><sup>-</sup>는 하기 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.



[식 (A) 중, L<sub>1</sub>은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2개의 연결기를 나타내고, R<sub>1</sub>은, 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타내며, R<sub>2</sub>는, 산의 작용에 의하여 탈리되고, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기를 나타낸다]

식 (Y1): -C(R<sub>X1</sub>)(R<sub>X2</sub>)(R<sub>X3</sub>)

식 (Y2): -C(=O)OC(R<sub>X1</sub>)(R<sub>X2</sub>)(R<sub>X3</sub>)

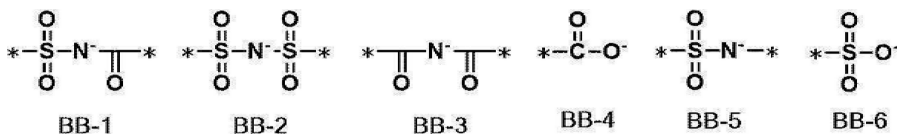
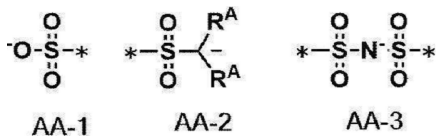
식 (Y3): -C(R<sub>36</sub>)(R<sub>37</sub>)(OR<sub>38</sub>)

식 (Y4): -C(R<sub>n</sub>)(H)(Ar)

[식 (Y1) 및 식 (Y2) 중, R<sub>X1</sub>~R<sub>X3</sub>은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상) 또는 사이클로알킬기(단환 혹은 다환), 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 또는 아릴기(단환 혹은 다환)를 나타낸다.

식 (Y3) 중, R<sub>36</sub>~R<sub>38</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 1가의 유기기를 나타낸다. R<sub>37</sub>과 R<sub>38</sub>은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

식 (Y4) 중, Ar은, 방향환기를 나타낸다. R<sub>n</sub>은, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다. R<sub>n</sub>과 Ar은 서로 결합하여 비방향족환을 형성해도 된다]



[식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6) 중, \*는, 결합 위치를 나타내고, R<sup>A</sup>는, 1가의 유기기를 나타낸다]

## 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 할로젠 원자가, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및, 아이오딘 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 3**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 산분해성 수지의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이상인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 4**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 산분해성 수지의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여, 40질량% 이상인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 5**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이상인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

**청구항 6**

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

**청구항 7**

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

상기 레지스트막을 노광하는 공정과,

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

**청구항 8**

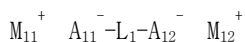
청구항 7에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

**청구항 9**

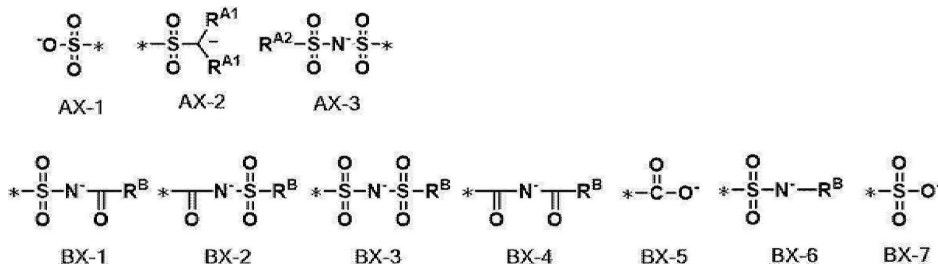
청구항 1에 있어서,

상기 화합물 (I)은, 하기 식 (Ia-1) 내지 식 (Ia-4)로 나타나는 화합물 중 어느 하나이고, 상기 화합물 (II)은, 하기 식 (IIa-1) 또는 식 (IIa-2)로 나타나는 화합물인, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

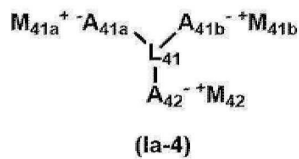
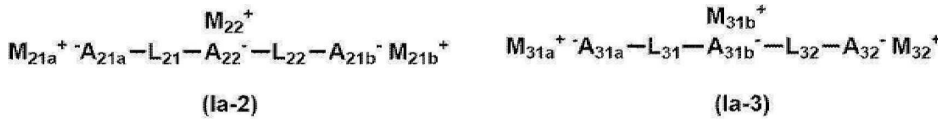
식 (Ia-1)



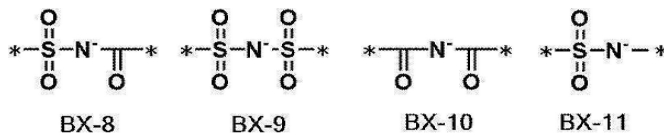
[식 (Ia-1) 중,  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$ 는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.  $A_{11}^-$  및  $A_{12}^-$ 는, 각각 독립적으로, 하기 식 (AX-1)~(AX-3) 및 식 (BX-1)~(BX-7)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다.  $L_1^-$ 은, 2가의 연결기를 나타낸다.]



[식 (AX-1)~(AX-3) 및 식 (BX-1)~(BX-7) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다. R<sup>A1</sup> 및 R<sup>A2</sup>는, 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타낸다. R<sup>B</sup>는, 1가의 유기기를 나타낸다.]



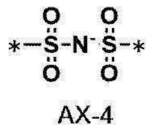
[식 (Ia-2) 중, A<sub>21a</sub><sup>-</sup> 및 A<sub>21b</sub><sup>-</sup>는, 각각 독립적으로, 식 (AX-1)~(AX-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. A<sub>22</sub><sup>-</sup>는, 하기 식 (BX-8)~(BX-11)로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다.



M<sub>21a</sub><sup>+</sup>, M<sub>21b</sub><sup>+</sup>, 및 M<sub>22</sub><sup>+</sup>는, 각각 독립적으로, 상기 M<sub>1</sub><sup>+</sup>과 동일한 의미이다.

L<sub>21</sub> 및 L<sub>22</sub>는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.]

[식 (Ia-3) 중, A<sub>31a</sub><sup>-</sup> 및 A<sub>32</sub><sup>-</sup>는, 각각 독립적으로, 상기 A<sub>21a</sub><sup>-</sup> 및 A<sub>21b</sub><sup>-</sup>와 동일한 의미이다. A<sub>31b</sub><sup>-</sup>는, 식 (AX-4)로 나타나는 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다.



M<sub>31a</sub><sup>+</sup>, M<sub>31b</sub><sup>+</sup>, 및 M<sub>32</sub><sup>+</sup>는, 각각 독립적으로, 상기 M<sub>1</sub><sup>+</sup>과 동일한 의미이다.

L<sub>31</sub> 및 L<sub>32</sub>는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.]

[식 (Ia-4) 중, A<sub>41a</sub><sup>-</sup> 및 A<sub>41b</sub><sup>-</sup>는, 각각 독립적으로, 상기 A<sub>21a</sub><sup>-</sup> 및 A<sub>21b</sub><sup>-</sup>와 동일한 의미이다. A<sub>42</sub><sup>-</sup>는, 상기 A<sub>32</sub><sup>-</sup>와 동일한 의미이다. M<sub>41a</sub><sup>+</sup>, M<sub>41b</sub><sup>+</sup>, 및 M<sub>42</sub><sup>+</sup>는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. L<sub>41</sub>은, 3가의 유기기를 나타낸다.]

단, 화합물 (I)은, 하기 조건 I을 충족시킨다.

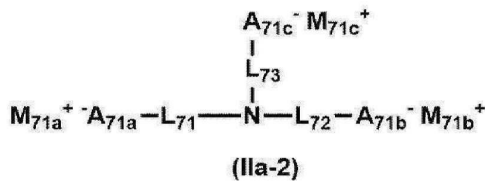
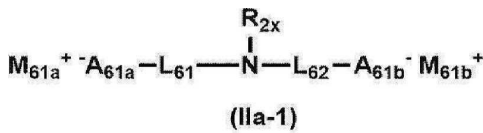
[조건 I:

상기 식 (Ia-1)에 있어서,  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$ 로 나타나는 유기 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa( $HA_{11}-L_1-A_{12}H$ )에 있어서,  $A_{12}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_2$ 는,  $HA_{11}$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1$ 보다 크다.

상기 식 (Ia-2)에 있어서,  $M_{21a}^+$ ,  $M_{21b}^+$ , 및  $M_{22}^+$ 로 나타나는 유기 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-2에 있어서,  $A_{22}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_2$ 는,  $A_{21a}H$ 에서 유래하는 산해리 상수  $a_1-1$  및  $A_{21b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1-2$ 보다 크다.

상기 식 (Ia-3)에 있어서,  $M_{31a}^+$ ,  $M_{31b}^+$ , 및  $M_{32}^+$ 로 나타나는 유기 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-3에 있어서,  $A_{32}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_2$ 는,  $A_{31a}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1-3$  및  $A_{31b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1-4$ 보다 크다.

상기 식 (Ia-4)에 있어서,  $M_{41a}^+$ ,  $M_{41b}^+$ , 및  $M_{42}^+$ 로 나타나는 유기 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-4에 있어서,  $A_{42}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_2$ 는,  $A_{41a}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1-5$  및  $A_{41b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1-6$ 보다 크다.]



[식 (IIa-1) 중,  $A_{61a}^-$  및  $A_{61b}^-$ 는, 각각 독립적으로, 상기  $A_{11}^-$ 과 동일한 의미이다.  $M_{61a}^+$  및  $M_{61b}^+$ 는, 각각 독립적으로, 상기  $M_{11}^+$ 과 동일한 의미이다.  $L_{61}$  및  $L_{62}$ 는, 각각, 독립적으로, 상기  $L_1$ 과 동일한 의미이다.  $R_{2x}$ 는, 1가의 유기기를 나타낸다.]

[식 (IIa-2) 중,  $A_{71a}^-$ ,  $A_{71b}^-$ , 및  $A_{71c}^-$ 는, 각각 독립적으로, 상기  $A_{11}^-$ 과 동일한 의미이다.  $M_{71a}^+$ ,  $M_{71b}^+$ , 및,  $M_{71c}^+$ 는, 각각 독립적으로, 상기  $M_{11}^+$ 과 동일한 의미이다.  $L_{71}$ ,  $L_{72}$ , 및  $L_{73}$ 은, 각각 독립적으로, 상기  $L_1$ 과 동일한 의미이다.]

### 발명의 설명

### 기술 분야

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

### 배경 기술

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

후, 예를 들면 염기성 수용액을 이용하여, 현상을 행한다. 이로써, 노광부를 제거하여, 원하는 패턴을 얻는다.

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

[0004] 이와 같은 현상(現狀)하에, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서, 다양한 구성이 제안되고 있다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 산 강도가 상이한 2개의 산성 부위를 형성할 수 있는 다가염 구조의 광산발생제를 포함하는 레지스트 조성물을 개시하고 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2019-014704호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은, 특허문헌 1에 기재된 레지스트 조성물에 대하여 검토한 결과, 형성되는 패턴의 LWR 성능(line width roughness)을 더 개선할 여지가 있는 것을 명확하게 했다.

[0008] 따라서, 본 발명은, LWR 성능이 우수한 패턴을 형성 가능한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0009] 또, 본 발명은, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 관한, 레지스트막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

#### 과제의 해결 수단

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

[0011] [1] pKa가 13 이하인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성을 갖는 반복 단위를 포함하는 산분해성 수지와,

[0012] 후술하는 화합물 (I) 및 후술하는 화합물 (II)로부터 선택되는 1종 이상의 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물을 포함하는 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물이고,

[0013] 상기 산분해성 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이며,

[0014] 상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이고,

[0015] 상기 산분해성 수지는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 기를 갖는 반복 단위 이외의 다른 반복 단위에 할로젠 원자를 갖는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0016] [2] 상기 할로젠 원자가, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및, 아이오딘 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, [1] 에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0017] [3] 상기 산분해성 수지의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이상인, [1] 또는 [2] 에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0018] [4] 상기 산분해성 수지의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여, 40질량% 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0019] [5] 상기 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

- [0020] [6] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된, 레지스트막.
- [0021] [7] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 기관 상에 레지스트막을 형성하는 공정과,
- [0022] 상기 레지스트막을 노광하는 공정과,
- [0023] 상기 노광된 레지스트막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 갖는, 패턴 형성 방법.
- [0024] [8] [7] 에 기재된 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

**발명의 효과**

- [0025] 본 발명에 의하면, LWR 성능이 우수한 패턴을 형성 가능한 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0026] 또, 본 발명에 의하면, 상기 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물에 관한, 레지스트막, 패턴 형성 방법, 및 전자 디바이스의 제조 방법을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0028] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 한정되지 않는다.
- [0029] 본 명세서 중에 있어서의 기(원자단)의 표기에 대하여, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기와 함께 치환기를 갖는 기도 포함한다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.
- [0030] 또, 본 명세서 중에 있어서의 "유기기"란, 적어도 1개의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다.
- [0031] 치환기는, 특별히 설명하지 않는 한, 1가의 치환기가 바람직하다.
- [0032] 본 명세서 중에 있어서의 "활성광선" 또는 "방사선"이란, 예를 들면, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광: Extreme Ultraviolet), X선, 및 전자선(EB: Electron Beam) 등을 의미한다. 본 명세서 중에 있어서의 "광"이란, 활성광선 또는 방사선을 의미한다.
- [0033] 본 명세서 중에 있어서의 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선, X선, 및 EUV광 등에 의한 노광뿐만 아니라, 전자선, 및 이온빔 등의 입자선에 의한 묘화도 포함한다.
- [0034] 본 명세서에 있어서, "~"란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.
- [0035] 본 명세서에 있어서 표기되는 2가의 기의 결합 방향은, 특별히 설명하지 않는 한 제한되지 않는다. 예를 들면, "X-Y-Z"라는 식으로 나타나는 화합물 중의, Y가 -COO-인 경우, Y는, -CO-O-여도 되고, -O-CO-여도 된다. 또, 상기 화합물은 "X-CO-O-Z"여도 되고 "X-O-CO-Z"여도 된다.
- [0036] 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 나타내고, (메트)아크릴은 아크릴 및 메타크릴을 나타낸다.
- [0037] 본 명세서에 있어서, 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn), 및 분산도(분자량 분포라고도 한다)(Mw/Mn)는, GPC(Gel Permeation Chromatography) 장치(도소제 HLC-8120GPC)에 의한 GPC 측정(용매: 테트라하이드로퓨란, 유량(샘플 주입량): 10 μL, 칼럼: 도소사제 TSK gel Multipore HXL-M, 칼럼 온도: 40℃, 유속: 1.0mL/분, 검출기: 시차 굴절률 검출기(Refractive Index Detector))에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다.
- [0038] 본 명세서에 있어서, 수지의 조성비(몰비)는, <sup>13</sup>C-NMR(nuclear magnetic resonance)에 의하여 측정된다.
- [0039] 본 명세서에 있어서 산해리 상수 (pKa)란, 수용액 중에서의 pKa를 나타내고, 구체적으로는, 하기 소프트웨어 패

키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값이, 계산에 의하여 구해지는 값이다. 본 명세서 중에 기재한 pKa의 값은, 모두, 이 소프트웨어 패키지를 이용하여 계산에 의하여 구한 값을 나타낸다.

- [0040] 소프트웨어 패키지 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs).
- [0041] 한편, pKa는, 분자 궤도 계산법에 의해서도 구해진다. 이 구체적인 방법으로서, 열역학 사이클에 근거하여, 수용액 중에 있어서의 H<sup>+</sup> 해리 자유 에너지를 계산함으로써 산출하는 수법을 들 수 있다. H<sup>+</sup> 해리 자유 에너지의 계산 방법에 대해서는, 예를 들면 DFT(밀도 범함수법)에 의하여 계산할 수 있지만, 그 외에도 다양한 수법이 문헌 등에서 보고되고 있으며, 이것에 제한되는 것은 아니다. 또한, DFT를 실시할 수 있는 소프트웨어는 복수 존재하지만, 예를 들면, Gaussian16을 들 수 있다.
- [0042] 본 명세서 중의 pKa란, 상술한 바와 같이, 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값이 계산에 의하여 구해지는 값을 가리키지만, 이 수법에 의하여 pKa를 산출할 수 없는 경우에는, DFT(밀도 범함수법)에 근거하여 Gaussian16에 의하여 얻어지는 값을 채용하는 것으로 한다.
- [0043] 또, 본 명세서 중의 pKa는, 상술한 바와 같이 "수용액 중에서의 pKa"를 가리키지만, 수용액 중에서의 pKa를 산출할 수 없는 경우에는, "다이메틸설폭사이드(DMSO) 용액 중에서의 pKa"를 채용하는 것으로 한다.
- [0044] 본 명세서에 있어서, 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있다.
- [0045] 본 명세서에 있어서, 고히분이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다. 또한, 고히분의 성상(性狀)이 액상이더라도, 고히분으로서 계산한다.
- [0046] [감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물]
- [0047] 본 발명의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물(이하 "레지스트 조성물"이라고도 한다.)은, pKa가 13 이하인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 산분해성 수지(이하 "특정 산분해성 수지"라고도 한다)와, 후술하는 화합물 (I) 및 후술하는 화합물 (II)로부터 선택되는 1종 이상의 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물(이하 "특정 광산발생제"라고도 한다)을 포함한다.
- [0048] 상기 레지스트 조성물 중, 특정 산분해성 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이며, 특정 광산발생제의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이다.
- [0049] 또한, 특정 산분해성 수지는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 기(이하 "광산발생기"라고도 한다)를 갖는 반복 단위 이외의 다른 반복 단위에 할로젠 원자를 갖는다.
- [0050] 상기 구성의 본 발명의 레지스트 조성물에 의하면, LWR 성능이 우수한 패턴을 형성할 수 있다. 본 발명의 레지스트 조성물의 작용 메커니즘은 명확하지 않지만, 본 발명의 발명자들은 이하와 같이 추측하고 있다.
- [0051] 레지스트 조성물 중, 특정 광산발생제와 같은 다가염 구조의 광산발생제의 함유량이 많을수록, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 양호해지는 것이 기대되지만, 한편, 다가염 구조의 광산발생제는 그 구조에 기인하여 광산발생제끼리 응집되기 쉬운 경향이 있기 때문에, 레지스트 조성물 중, 특정 광산발생제와 같은 다가염 구조의 광산발생제의 함유량이 많을수록, 그 응집 경향은 보다 높아져, 응집에 기인하여, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 저하되기 쉬워진다.
- [0052] 이에 대하여, 본 발명의 레지스트 조성물에서는, 특정 산분해성 수지 중에 할로젠 원자를 도입하여 특정 광산발생제와의 상호 작용성을 보다 향상시키고, 또한, 특정 산분해성 수지의 함유량을 소정 값 이상으로 함으로써, 레지스트 조성물 중에 있어서의 특정 광산발생제의 응집을 억제하여 그 분산성을 향상시키고 있다. 한편, 특정 산분해성 수지에 할로젠 원자를 도입함으로써 레지스트막의 노광 현상 시의 용해 콘트라스트 부족이 발생하는 경우가 있지만, 본 발명의 레지스트 조성물에서는, 특정 산분해성 수지 중의 산분해성기로서 비교적 산 강도가 강한 산기(pKa가 13 이하인 산기)를 발생할 수 있는 산분해성기를 적용함으로써, 높은 용해 콘트라스트를 창출하고 있다. 또, 이번의 본 발명자들의 검토에 의하여, 특정 산분해성 수지가 광산발생기를 갖는 반복 단위를 포함하고, 이 광산발생기를 갖는 반복 단위에 할로젠 원자가 도입된 경우에는, 특정 산분해성 수지로의 할로젠 원자 도입에 의한 특정 광산발생제의 분산성 향상 효과의 정도가 낮은 것을 명확히 하고 있다. 바꾸어 말하면, 특

정 산분해성 수지가 광산발생기를 갖는 반복 단위를 포함하는 경우, 이 광산발생기를 갖는 반복 단위 이외의 반복 단위에 할로젠 원자를 도입한 경우에, 특정 산분해성 수지의 할로젠 원자 도입에 의한 특정 광산발생제의 분산성 향상 효과가 나타나는 것을 명확히 하고 있다.

- [0053] 이하, 본 발명의 레지스트 조성물에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0054] 레지스트 조성물은, 포지티브형의 레지스트 조성물이어도 되며, 네거티브형의 레지스트 조성물이어도 된다. 또, 알칼리 현상용의 레지스트 조성물이어도 되고, 유기 용제 현상용의 레지스트 조성물이어도 된다.
- [0055] 레지스트 조성물은, 전형적으로는, 화학 증폭형의 레지스트 조성물이다.
- [0056] 이하에 있어서, 먼저, 레지스트 조성물의 각종 성분에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0057] [산분해성 수지 (수지 (A))]
- [0058] 레지스트 조성물은, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 수지(이하 "산분해성 수지" 또는 "수지 (A)"라고도 한다.)를 포함한다.
- [0059] 즉, 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 전형적으로는, 현상액으로서 알칼리 현상액을 채용한 경우에는, 포지티브형 패턴이 적합하게 형성되고, 현상액으로서 유기계 현상액을 채용한 경우에는, 네거티브형 패턴이 적합하게 형성된다.
- [0060] 수지 (A)는, 통상, 산의 작용에 의하여 분해되어 극성이 증대되는 기(산분해성기)를 포함하고, 산분해성기는, 통상, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 산기가 보호된 구조를 갖는다. 바꾸어 말하면, 수지 (A)는, 통상, 산의 작용에 의하여 분해되어, 산기를 발생하는 기를 갖는다. 수지 (A)는, 그중에서도, 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0061] 수지 (A)는, 통상, 산의 작용에 의하여 극성이 증대되어 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증대되고, 유기 용제에 대한 용해도가 감소한다.
- [0062] 레지스트 조성물은, 수지 (A)로서, pKa가 13 이하인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 산분해성 수지(특정 산분해성 수지)를 포함한다. 또, 후술하는 바와 같이, 특정 산분해성 수지는, 광산발생기를 갖는 반복 단위 이외의 다른 반복 단위에 할로젠 원자를 갖는다.
- [0063] 레지스트 조성물에 있어서, 특정 산분해성 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이며, 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 40질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 또한, 그 상한값으로서는 특별히 제한되지 않지만, 90질량% 이하이고, 88질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0064] 또, 특정 산분해성 수지는, 1종으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다.
- [0065] 또, 레지스트 조성물은, 상기 특정 산분해성 수지 이외의 다른 산분해성 수지(이하 "다른 산분해성 수지"라고도 한다)를 포함하고 있어도 된다. 다른 산분해성 수지로서는, 예를 들면, pKa가 13 이하인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하지 않는 산분해성 수지, 및, 할로젠 원자를 포함하는 반복 단위를 포함하지 않는 산분해성 수지 등을 들 수 있다.
- [0066] 레지스트 조성물에 있어서, 수지 (A)의 함유량(특정 산분해성 수지 및 다른 산분해성 수지의 합계 함유량)은, 조성물의 전고형분에 대하여, 40~90질량%가 바람직하고, 50~90질량%가 보다 바람직하다.
- [0067] 또, 레지스트 조성물에 있어서, 특정 산분해성 수지의 함유량은, 수지 (A)의 함유량(특정 산분해성 수지 및 다른 산분해성 수지의 합계 함유량)에 대하여, 12~100질량%인 것이 바람직하며, 15~100질량%인 것이 바람직하고, 25~100질량%인 것이 보다 바람직하며, 35~100질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0068] 이하에 있어서, 먼저, 특정 산분해성 수지에 대하여 설명한다.
- [0069] <<특정 산분해성 수지>>
- [0070] 특정 산분해성 수지는, pKa가 13 이하인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기(이하 "특정 산분해성기"라고도 한다)를 갖는 반복 단위를 포함한다.
- [0071] 또, 특정 산분해성 수지는, 할로젠 원자를 포함하는 반복 단위를 포함한다. 단, 특정 산분해성 수지가, 활성광

선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 기(광산발생기)를 갖는 반복 단위를 포함하는 경우, 광산발생기를 갖는 반복 단위 이외의 다른 반복 단위에 할로젠 원자를 갖는다. 또한, 이 경우, 광산발생기를 갖는 반복 단위 자체가 할로젠 원자를 갖는 것을 방해하는 것은 아니다. 즉, 특정 산분해성 수지 중의 광산발생기를 갖는 반복 단위 이외의 다른 반복 단위가 할로젠 원자를 갖는 경우, 광산발생기를 갖는 반복 단위 자체는, 할로젠 원자를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다.

[0072] 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 또는 아이오딘 원자인 것이 바람직하고, 불소 원자, 브로민 원자, 또는 아이오딘 원자인 것이 보다 바람직하며, 불소 원자 또는 아이오딘 원자인 것이 더 바람직하다.

[0073] 할로젠 원자의 도입 위치로서는, 광산발생기를 갖는 반복 단위 이외의 다른 반복 단위이면 특별히 제한되지 않으며, 주쇄 중이어도 되고, 측쇄 중이어도 된다.

[0074] 특정 산분해성 수지의 반복 단위 중, 할로젠 원자를 포함하는 반복 단위의 합계 함유량은, 특정 산분해성 수지의 전체 반복 단위에 대하여, 2몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하며, 10몰% 이상이 더 바람직하고, 15몰% 이상이 특히 바람직하다. 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 100몰% 이하가 바람직하고, 90몰% 이하가 보다 바람직하며, 85몰% 이하가 더 바람직하다.

[0075] 또한, 여기에서 말하는 할로젠 원자를 포함하는 반복 단위란, 할로젠 원자를 포함한 반복 단위 모두를 의도한다. 즉, 할로젠 원자를 포함하는 반복 단위로서는, 예를 들면, 후술하는 <불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위> 외에, 할로젠 원자를 갖고 또한 특정 산분해성기를 갖는 반복 단위, 및, 할로젠 원자를 갖고 또한 산기를 갖는 반복 단위 등이 해당된다.

[0076] <특정 산분해성기를 갖는 반복 단위>

[0077] (특정 산분해성기)

[0078] 특정 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 pKa가 13 이하인 산기가 보호된 구조를 갖는다. 즉, 특정 산분해성기는, 산의 작용에 의하여 분해되어 pKa가 13 이하인 산기를 발생하는 기를 말한다.

[0079] pKa가 13 이하인 산기로서는, 알칼리 가용성기가 바람직하고, 예를 들면, 카복실기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기, 설폰산기, 인산기, 설포아마이드기, 설포이미드기, (알킬설포닐)(알킬카보닐)메틸렌기, (알킬설포닐)(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬카보닐)메틸렌기, 비스(알킬카보닐)이미드기, 비스(알킬설포닐)메틸렌기, 비스(알킬설포닐)이미드기, 트리스(알킬카보닐)메틸렌기, 및 트리스(알킬설포닐)메틸렌기 등의 산성기 등을 들 수 있다.

[0080] 그중에서도, 산기로서는, 카복실기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올기), 또는 설폰산기가 바람직하다.

[0081] 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로서는, 예를 들면, 식 (Y1)~(Y4)로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0082] 식 (Y1):  $-C(R_{X1})(R_{X2})(R_{X3})$

[0083] 식 (Y2):  $-C(=O)OC(R_{X1})(R_{X2})(R_{X3})$

[0084] 식 (Y3):  $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

[0085] 식 (Y4):  $-C(R_n)(H)(Ar)$

[0086] 식 (Y1) 및 식 (Y2) 중,  $R_{X1}$ ~ $R_{X3}$ 은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상) 또는 사이클로알킬기(단환 혹은 다환), 알렌일기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 또는 아릴기(단환 혹은 다환)를 나타낸다. 또한,  $R_{X1}$ ~ $R_{X3}$  전부가 알킬기(직쇄상 혹은 분기쇄상)인 경우,  $R_{X1}$ ~ $R_{X3}$  중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0087] 그중에서도,  $R_{X1}$ ~ $R_{X3}$ 은, 각각 독립적으로, 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고,  $R_{X1}$ ~ $R_{X3}$ 은, 각각 독립적으로, 직쇄상의 알킬기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0088]  $R_{X1}$ ~ $R_{X3}$  중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환을 형성해도 된다.

[0089]  $R_{X1}$ ~ $R_{X3}$ 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및 t-뷰틸기

등의 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다.

[0090]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$ 의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 및 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.

[0091]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$ 의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및 안트릴기 등을 들 수 있다.

[0092]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$ 의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.

[0093]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$  중 2개가 결합하여 형성되는 환으로서, 사이클로알킬기가 바람직하다.  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$  중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기, 혹은, 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 혹은, 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 보다 바람직하다.

[0094]  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$  중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 또는 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 하나 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.

[0095] 식 (Y1) 또는 식 (Y2)로 나타나는 기는, 예를 들면,  $R_{X_1}$ 이 메틸기 또는 에틸기이며,  $R_{X_2}$ 와  $R_{X_3}$ 이 결합하여 상술한 사이클로알킬기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.

[0096] 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우,  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$ 으로 나타나는 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 아릴기, 및,  $R_{X_1}$ ~ $R_{X_3}$  중 2개가 결합하여 형성되는 환은, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 더 갖고 있는 것도 바람직하다.

[0097] 식 (Y3) 중,  $R_{36}$ ~ $R_{38}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.  $R_{37}$ 과  $R_{38}$ 은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 1가의 유기기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 및 알켄일기 등을 들 수 있다.  $R_{36}$ 은 수소 원자인 것도 바람직하다.

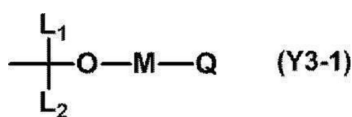
[0098] 또한, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기에는, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기가 포함되어 있어도 된다. 예를 들면, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 하나 이상이, 산소 원자 등의 헤테로 원자 및/또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있어도 된다.

[0099] 또, 후술하는 특정 산분해성기를 갖는 반복 단위에 있어서는,  $R_{38}$ 은, 반복 단위의 주쇄가 갖는 다른 치환기와 서로 결합하여, 환을 형성해도 된다.  $R_{38}$ 과 반복 단위의 주쇄가 갖는 다른 치환기가 서로 결합하여 형성하는 기는, 메틸렌기 등의 알킬렌기가 바람직하다.

[0100] 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우,  $R_{36}$ ~ $R_{38}$ 로 나타나는 1가의 유기기, 및,  $R_{37}$ 과  $R_{38}$ 이 서로 결합하여 형성되는 환은, 추가로, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있는 것도 바람직하다.

[0101] 식 (Y3)으로서, 하기 식 (Y3-1)로 나타나는 기가 바람직하다.

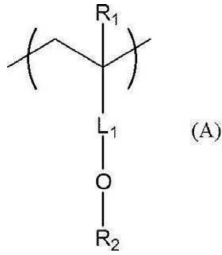
[0102] [화학식 1]



[0103] 여기서,  $L_1$  및  $L_2$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 또는 이들을 조합한 기 (예를 들면, 알킬기와 아릴기를 조합한 기)를 나타낸다.

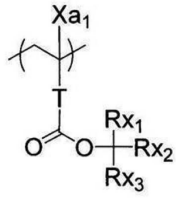
- [0105] M은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0106] Q는, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 사이클로알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 아릴기, 아미노기, 암모늄기, 머캅토기, 사이아노기, 알데하이드기, 또는 이들을 조합한 기(예를 들면, 알킬기와 사이클로알킬기를 조합한 기)를 나타낸다.
- [0107] 알킬기 및 사이클로알킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있어도 된다.
- [0108] 또한,  $L_1$  및  $L_2$  중 일방은 수소 원자이며, 타방은 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 또는 알킬렌기와 아릴기를 조합한 기인 것이 바람직하다.
- [0109] Q, M, 및  $L_1$  중 적어도 2개가 결합하여 환(바람직하게는, 5원 혹은 6원환)을 형성해도 된다.
- [0110] 페턴의 미세화의 점에서는,  $L_2$ 가 2급 또는 3급 알킬기인 것이 바람직하고, 3급 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 2급 알킬기로서는, 아이소프로필기, 사이클로헥실기 또는 노보닐기를 들 수 있고, 3급 알킬기로서는, tert-뷰틸기 또는 아다만테인기를 들 수 있다. 이들 양태로 한 경우, 후술하는 특정 산분해성기를 갖는 반복 단위에 있어서, 특정 산분해성 수지의 Tg(유리 전이 온도) 및 활성화 에너지가 높아지기 때문에, 막 강도의 담보에 더하여, 포킹의 억제할 수 있다.
- [0111] 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우,  $L_1$  및  $L_2$ 로 나타나는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 이들을 조합한 기는, 추가로, 치환기로서, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있는 것도 바람직하다. 또, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기에는, 불소 원자 및 아이오딘 원자 이외에, 산소 원자 등의 헤테로 원자가 포함되어 있는(즉, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 및 아랄킬기는, 예를 들면, 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 또는 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기로 치환되어 있는) 것도 바람직하다.
- [0112] 또, 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, Q로 나타나는 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 사이클로알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 아릴기, 아미노기, 암모늄기, 머캅토기, 사이아노기, 알데하이드기, 및 이들을 조합한 기에 있어서, 헤테로 원자로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자 및 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자인 것도 바람직하다.
- [0113] 식 (Y4) 중, Ar은, 방향환기를 나타낸다. Rn은, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다. Rn과 Ar은 서로 결합하여 비방향족환을 형성해도 된다. Ar은 보다 바람직하게는 아릴기이다.
- [0114] 레지스트 조성물이, 예를 들면, EUV 노광용 레지스트 조성물인 경우, Ar로 나타나는 방향환기, 및, Rn으로 나타나는 알킬기, 사이클로알킬기, 및 아릴기는, 치환기로서 불소 원자 및 아이오딘 원자를 갖고 있는 것도 바람직하다.
- [0115] 산분해성이 보다 향상되는 점에서, 산기를 보호하는 탈리기에 있어서 산기(또는 그 잔기)에 비방향족환이 직접 결합하고 있는 경우, 상기 비방향족환 중의, 상기 산기(또는 그 잔기)와 직접 결합하고 있는 환원 원자에 인접하는 환원 원자는, 치환기로서 불소 원자 등의 할로젠 원자를 갖지 않는 것도 바람직하다.
- [0116] 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기는, 그 외에도, 3-메틸-2-사이클로펜텐일기와 같은 치환기(알킬기 등)를 갖는 2-사이클로펜텐일기, 및 1,1,4,4-테트라메틸사이클로헥실기와 같은 치환기(알킬기 등)를 갖는 사이클로헥실기여도 된다.
- [0117] (특정 산분해성기를 갖는 반복 단위)
- [0118] 다음으로, 특정 산분해성기를 갖는 반복 단위에 대하여 설명한다.
- [0119] 특정 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 상술한 특정 산분해성기를 갖는 반복 단위 이외에, 이하에 나타내는 식 (A)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0120] [화학식 2]



- [0121]
- [0122] L<sub>1</sub>은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기를 나타내며, R<sub>1</sub>은, 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타내고, R<sub>2</sub>는, 산의 작용에 의하여 탈리되며, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기를 나타낸다.
- [0123] 식 (A)로 나타나는 반복 단위의 적합한 일 양태로서, L<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, 및 R<sub>2</sub> 중 적어도 하나는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 양태를 들 수 있다.
- [0124] 식 (A)로 나타나는 반복 단위에 있어서, 산의 작용에 의하여 R<sub>2</sub>가 탈리됨으로써 생성할 수 있는 산기의 pKa는 13 이하이다.
- [0125] L<sub>1</sub>은, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기를 나타낸다. 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 연결기로서는, -CO-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알켄일렌기, 아릴렌기 등), 및 이들 복수가 연결된 연결기 등을 들 수 있다. 그중에서도, L<sub>1</sub>로서는, -CO-, 아릴렌기, 또는 -아릴렌기-불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖는 알킬렌기-가 바람직하고, 산의 작용에 의하여 R<sub>2</sub>가 탈리됨으로써 생성할 수 있는 산기의 pKa를 보다 낮게 할 수 있는 점에서, -CO-, 또는 -아릴렌기-불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖는 알킬렌기-가 보다 바람직하다.
- [0126] 아릴렌기로서는, 페닐렌기가 바람직하다.
- [0127] 알킬렌기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 된다. 알킬렌기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.
- [0128] 알킬렌기가 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 경우, 알킬렌기에 포함되는 불소 원자 및 아이오딘 원자의 합계수는 특별히 제한되지 않지만, 2 이상이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 3~6이 더 바람직하다.
- [0129] R<sub>1</sub>은, 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기를 나타낸다.
- [0130] 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 1~10이 바람직하고, 1~3이 보다 바람직하다.
- [0131] 알킬기가 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 경우, 알킬기에 포함되는 불소 원자 및 아이오딘 원자의 합계수는 특별히 제한되지 않지만, 1 이상이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다.
- [0132] 상기 알킬기는, -CH<sub>2</sub>-가 산소 원자 등의 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다.
- [0133] R<sub>2</sub>는, 산의 작용에 의하여 탈리되며, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 탈리기를 나타낸다. 탈리기로서는, 상술한 식 (Y1)~(Y4)로 나타나는 탈리기를 들 수 있으며, 적합 양태도 동일하다. 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 탈리기로서는, 상술한 식 (Y1)~(Y4)로 나타나는 탈리기이고 또한 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0134] 또, 특정 산분해성기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (AI)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0135] [화학식 3]



(A I)

- [0136] 식 (AI)에 있어서,
- [0137]  $Xa_1$ 은, 수소 원자, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.
- [0138] T는, 단결합, 또는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0139]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 은, 각각 독립적으로, 알킬기(직쇄상, 또는 분기쇄상), 사이클로알킬기(단환 혹은 다환), 알켄일기(직쇄상 혹은 분기쇄상), 또는 아릴(단환 혹은 다환)기를 나타낸다. 단,  $Rx_1 \sim Rx_3$  전부가 알킬기(직쇄상, 또는 분기쇄상)인 경우,  $Rx_1 \sim Rx_3$  중 적어도 2개는 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0141]  $Rx_1 \sim Rx_3$  중 2개가 결합하여, 단환 또는 다환(단환 또는 다환의 사이클로알킬기 등)을 형성해도 된다.
- [0142]  $Xa_1$ 에 의하여 나타나는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기 또는  $-CH_2-R_{11}$ 로 나타나는 기를 들 수 있다.  $R_{11}$ 은, 할로젠 원자(불소 원자 등), 수산기, 또는 1가의 유기기를 나타내고, 예를 들면, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알킬기, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 아실기, 및 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알콕시기를 들 수 있으며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.  $Xa_1$ 로서는, 수소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 또는 하이드록시메틸기가 바람직하다.
- [0143] T의 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 방향환기,  $-COO-Rt-$ 기, 및  $-O-Rt-$ 기 등을 들 수 있다. 식 중, Rt는, 알킬렌기 또는 사이클로알킬렌기를 나타낸다.
- [0144] T는, 단결합 또는  $-COO-Rt-$ 기가 바람직하다. T가  $-COO-Rt-$ 기를 나타내는 경우, Rt는, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하고,  $-CH_2-$ 기,  $-(CH_2)_2-$ 기, 또는  $-(CH_2)_3-$ 기가 보다 바람직하다.
- [0145]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및 t-뷰틸기 등의 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하다.
- [0146]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0147]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 의 아릴기로서는, 탄소수 6~10의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및 안트릴기 등을 들 수 있다.
- [0148]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.
- [0149]  $Rx_1 \sim Rx_3$  중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하고, 그 외에도, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 그중에서도, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0150]  $Rx_1 \sim Rx_3$  중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기 등의 헤테로 원자를 갖는 기 또는 바이닐리덴기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기는, 사이클로알케인환을 구성하는 에틸렌기의 하나 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도

된다.

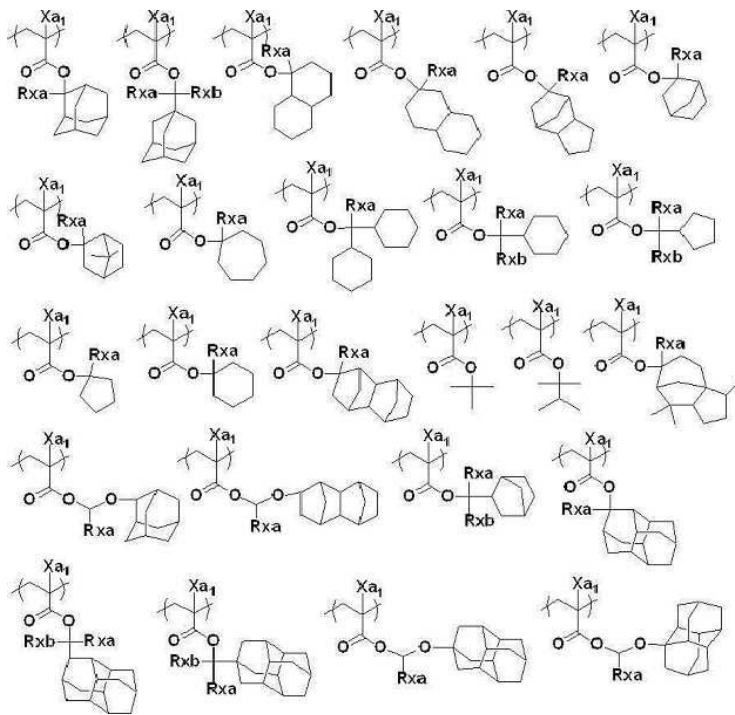
[0151] 식 (AI)로 나타나는 반복 단위는, 예를 들면,  $R_{X1}$ 이 메틸기 또는 에틸기이며,  $R_{X2}$ 와  $R_{X3}$ 이 결합하여 상술한 사이클로알킬기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.

[0152] 상기 각 기가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(탄소수 1~4), 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 및 알콕시카보닐기(탄소수 2~6) 등을 들 수 있다. 치환기 중의 탄소수는, 8 이하가 바람직하다.

[0153] 식 (AI)로 나타나는 반복 단위로서는, 바람직하게는, 산분해성 (메트)아크릴산 3급 알킬에스테르계 반복 단위( $X_{a1}$ 이 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, T가 단결합을 나타내는 반복 단위)이다.

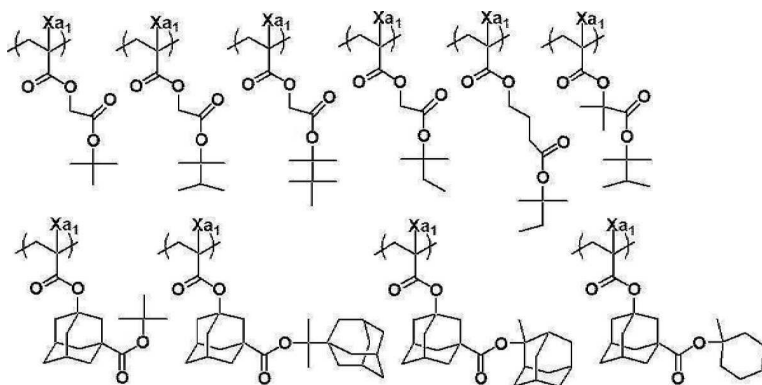
[0154] 특정 산분해성기를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 식 중,  $X_{a1}$ 은 H,  $CH_3$ ,  $CF_3$ , 및  $CH_2OH$  중 어느 하나,  $R_{xa}$  및  $R_{xb}$ 는 각각 탄소수 1~5의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 나타낸다.

[0155] [화학식 4]



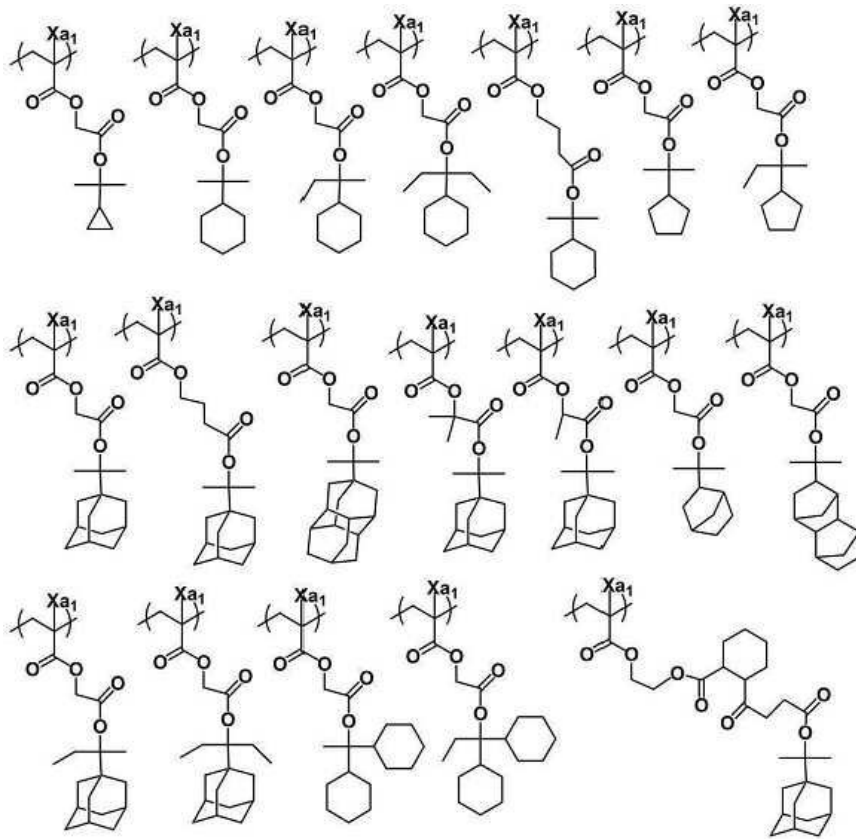
[0156]

[0157] [화학식 5]



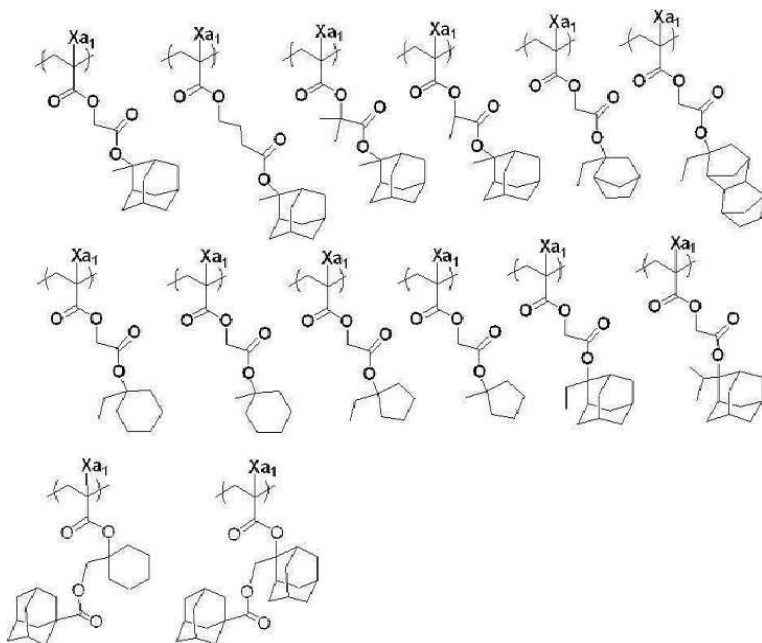
[0158]

[0159] [화학식 6]



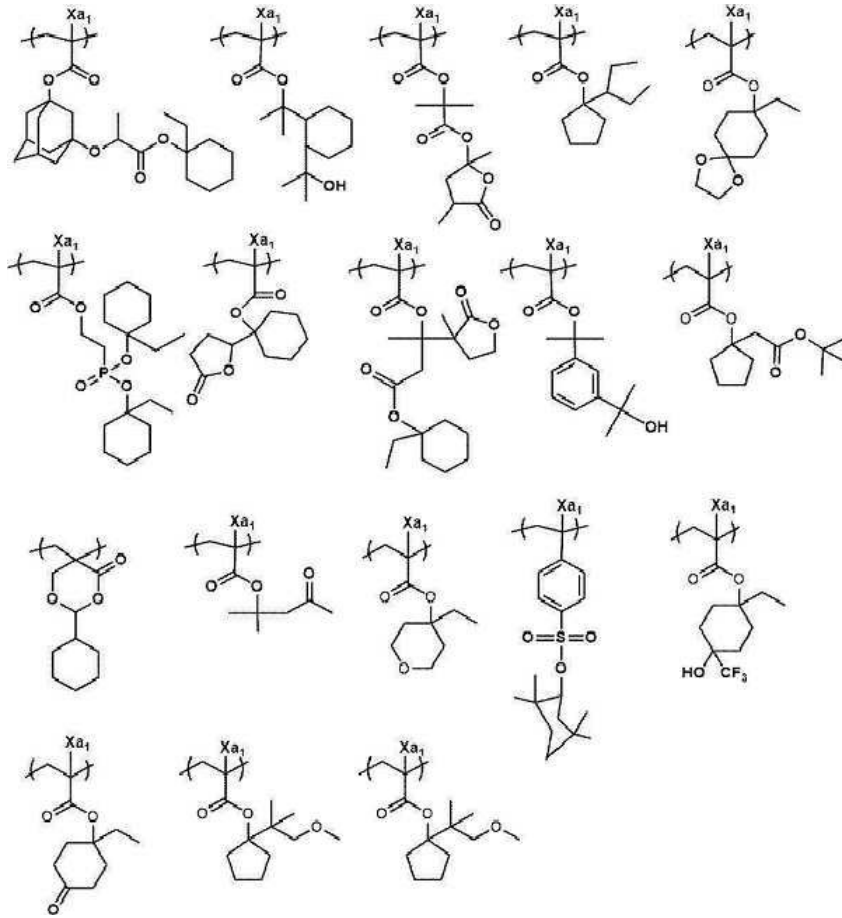
[0160]

[0161] [화학식 7]



[0162]

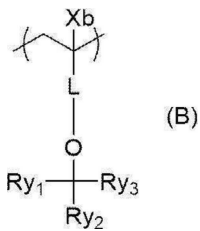
[0163] [화학식 8]



[0164]

[0165] 또, 특정 산분해성 수지로서는, 산분해성기를 갖는 반복 단위로서, 식 (B)로 나타나는 반복 단위를 갖고 있는 수지인 것도 바람직하다. 식 (B)로 나타나는 반복 단위는, pKa가 13 이하인 산기가 산의 작용에 의하여 분해되는 불포화 결합을 포함하는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기(특정 산분해성기)를 갖는 반복 단위이다.

[0166] [화학식 9]



[0167]

[0168] 식 (B)에 있어서,

[0169] Xb는, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.

[0170] L은, 단결합, 또는 치환기를 가져도 되는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0171] Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 직쇄상 혹은, 분기쇄상의 알킬기, 단환, 혹은 다환의 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 또는, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타낸다. 또, Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub> 중 어느 2개가 결합하여, 단환 또는 다환(예를 들면, 단환 또는 다환의 사이클로알킬기 및 사이클로알켄일기 등)을 형성해도 된다.

[0172] 단, Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub> 중 적어도 1개는 알켄일기, 알카인일기, 단환 혹은 다환의 사이클로알켄일기, 또는, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타내거나, 혹은, Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub> 중 어느 2개가 결합하여 단환 또는 다환(예를 들면, 단환 또는 다환의 사이클로알킬기 및 사이클로알켄일기 등)을 형성한다. 또, Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub> 중 2 이상이 수소 원자가 되는 경우는 없고,

$Ry_1 \sim Ry_3$  중 어느 1개가 수소 원자를 나타내는 경우,  $Ry_1 \sim Ry_3$  중 다른 2개는 서로 결합하여, 환 구조 중에 1개 이상의 바이닐렌기를 갖는 환을 형성하며, 또한, 이 바이닐렌기 중 적어도 1개는,  $Ry_1 \sim Ry_3$  중 어느 1개가 나타내는 수소 원자가 결합하는 탄소 원자에 인접하여 존재한다. 또한, 산의 작용에 의하여  $-C(Ry_1)(Ry_2)(Ry_3)$ 으로 나타나는 탈리기가 탈리됨으로써 생성할 수 있는 산기의 pKa는 13 이하이다.

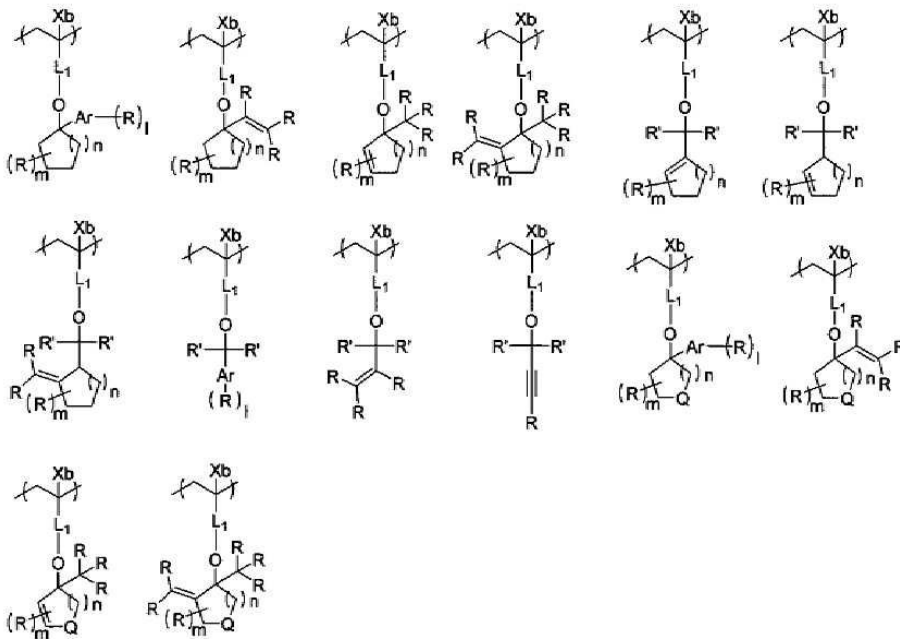
- [0173] Xb에 의하여 나타나는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기 또는  $-CH_2-R_{11}$ 로 나타나는 기를 들 수 있다.  $R_{11}$ 은, 할로젠 원자(불소 원자 등), 수산기, 또는 1개의 유기기를 나타내고, 예를 들면, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알킬기, 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 아실기, 및 할로젠 원자가 치환되어 있어도 되는 탄소수 5 이하의 알콕시기를 들 수 있으며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. Xb로서는, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트라이플루오로메틸기, 또는 하이드록시메틸기가 바람직하다.
- [0174] L의 2개의 연결기로서는,  $-Rt$ -기,  $-CO$ -기,  $-COO-Rt$ -기,  $-COO-Rt-CO$ -기,  $-Rt-CO$ -기, 및  $-O-Rt$ -기를 들 수 있다. 식 중, Rt는, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 또는 방향환기를 나타내고, 방향환기가 바람직하다.
- [0175] L로서는,  $-Rt$ -기,  $-CO$ -기,  $-COO-Rt-CO$ -기, 또는,  $-Rt-CO$ -기가 바람직하다. Rt는, 예를 들면, 할로젠 원자, 수산기, 및 알콕시기 등의 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0176]  $Ry_1 \sim Ry_3$ 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 및 t-뷰틸기 등의 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하다.
- [0177]  $Ry_1 \sim Ry_3$ 의 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기, 또는, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0178]  $Ry_1 \sim Ry_3$ 의 아틸기로서는, 탄소수 6~15의 아틸기가 바람직하고, 탄소수 6~10의 아틸기가 보다 바람직하며, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 및 안트릴기 등을 들 수 있다.
- [0179]  $Ry_1 \sim Ry_3$ 의 알켄일기로서는, 바이닐기가 바람직하다.
- [0180]  $Ry_1 \sim Ry_3$ 의 알카인일기로서는, 에타인일기가 바람직하다.
- [0181]  $Ry_1 \sim Ry_3$ 의 사이클로알켄일기로서는, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기의 일부에 이중 결합을 포함하는 구조가 바람직하다.
- [0182]  $Ry_1 \sim Ry_3$  중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기로서는, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기 등의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하고, 그 외에도, 노보닐기, 테트라사이클로데칸일기, 테트라사이클로도데칸일기, 및 아다만틸기 등의 다환의 사이클로알킬기가 바람직하다. 그중에서도, 탄소수 5~6의 단환의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0183]  $Ry_1 \sim Ry_3$  중 2개가 결합하여 형성되는 사이클로알킬기 및 사이클로알켄일기는, 예를 들면, 환을 구성하는 메틸렌기의 하나가, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기,  $-SO_2$ -기, 및  $-SO_3$ -기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 바이닐리덴기, 또는 그들의 조합으로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 사이클로알킬기 및 사이클로알켄일기는, 사이클로알케인환 및 사이클로알켄환을 구성하는 에틸렌기의 하나 이상이, 바이닐렌기로 치환되어 있어도 된다.
- [0184] 식 (B)로 나타나는 반복 단위는, 예를 들면,  $Ry_1$ 이 메틸기, 에틸기, 바이닐기, 알릴기, 또는 아릴기이며,  $Ry_2$ 와  $Rx_3$ 이 결합하여 상술한 사이클로알킬기 또는 사이클로알켄일기를 형성하고 있는 양태가 바람직하다.
- [0185] 상기 각 기가 치환기를 갖는 경우, 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(탄소수 1~4), 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기(탄소수 1~4), 카복실기, 및 알콕시카보닐기(탄소수 2~6) 등을 들 수 있다. 치환기 중의 탄소수는, 8 이하가 바람직하다.
- [0186] 식 (B)로 나타나는 반복 단위로서는, 산분해성 (메트)아크릴산 3급 에스터계 반복 단위(Xb가 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, L이  $-CO$ -기를 나타내는 반복 단위), 산분해성 하이드록시스타이렌 3급 알킬에터계 반복 단위(Xb가 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, L이 페닐기를 나타내는 반복 단위), 또는, 산분해성 스타

이렌카복실산 3급 에스터계 반복 단위(Xb가 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한, L이 -Rt-CO-기(Rt는 방향환기)를 나타내는 반복 단위)인 것이 바람직하다.

[0187] 불포화 결합을 포함하는 산분해성기를 갖는 반복 단위의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이에 제한되는 것은 아니다.

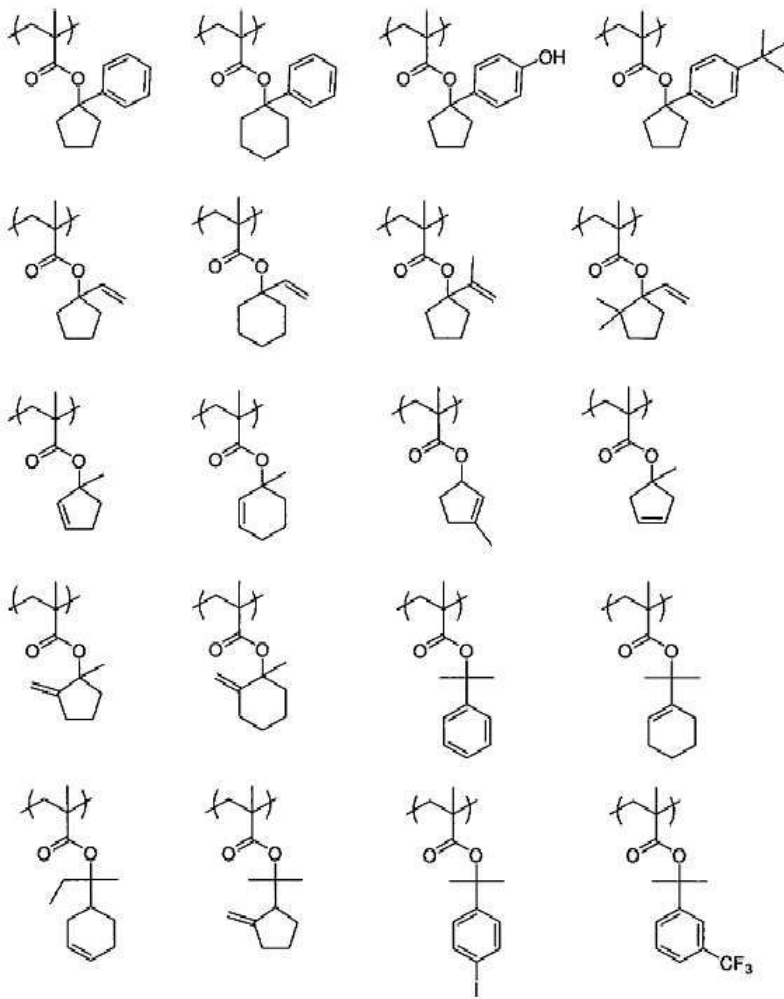
[0188] 또한, 식 중, Xb 및 L<sub>1</sub>은 상기 식 (B) 중의 Xb 및 L과 동일한 의미이다. 또, Ar은 방향환기를 나타낸다. R은, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알켄일기, 수산기, 알콕시기, 아실옥시기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 할로젠 원자, 에스터기(-OCOR''' 또는 -COOR''': R'''은 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소화 알킬기), 또는, 카복실기 등의 치환기를 나타낸다. R'은, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬기, 단환 혹은 다환의 사이클로알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 또는, 단환 혹은 다환의 아릴기를 나타낸다. Q는, 산소 원자 등의 헤테로 원자, 카보닐기, -SO<sub>2</sub>-기, 및 -SO<sub>3</sub>-기 등의 헤테로 원자를 갖는 기, 바이닐리덴기, 또는 그들의 조합을 나타낸다. l, n, 및 m은, 0 이상의 정수를 나타낸다. 상한값으로서는 제한되지 않지만, 예를 들면, 6 이하이며, 4 이하가 바람직하다.

[0189] [화학식 10]



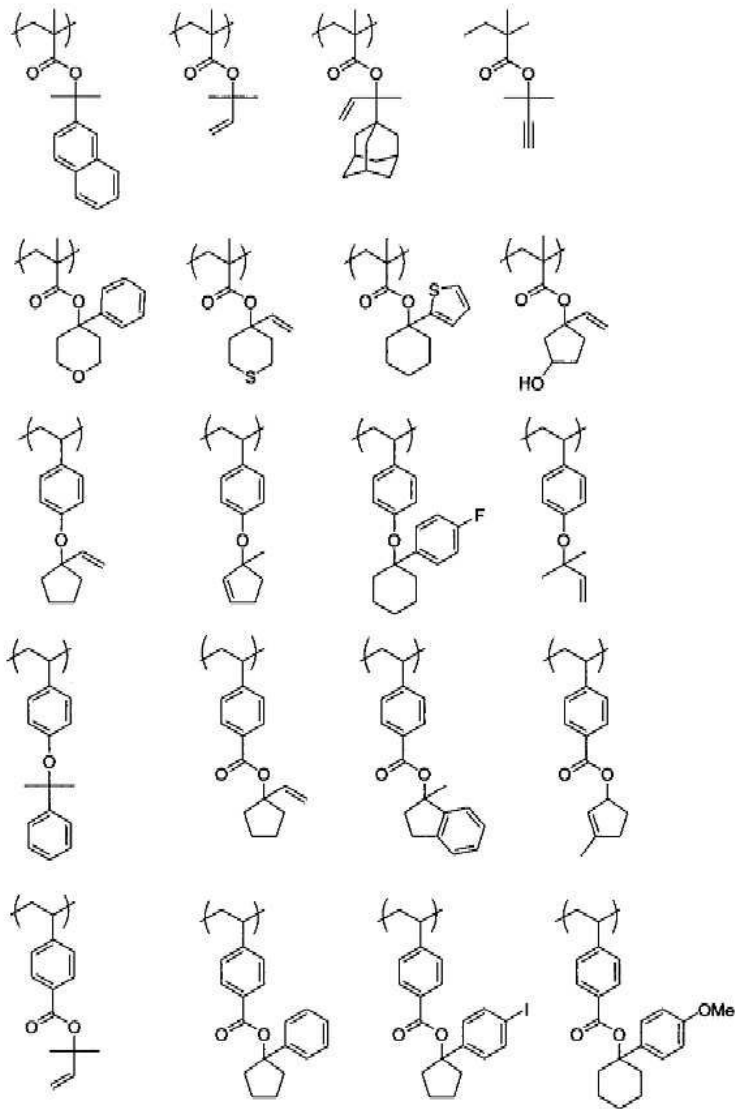
[0190]

[0191] [화학식 11]



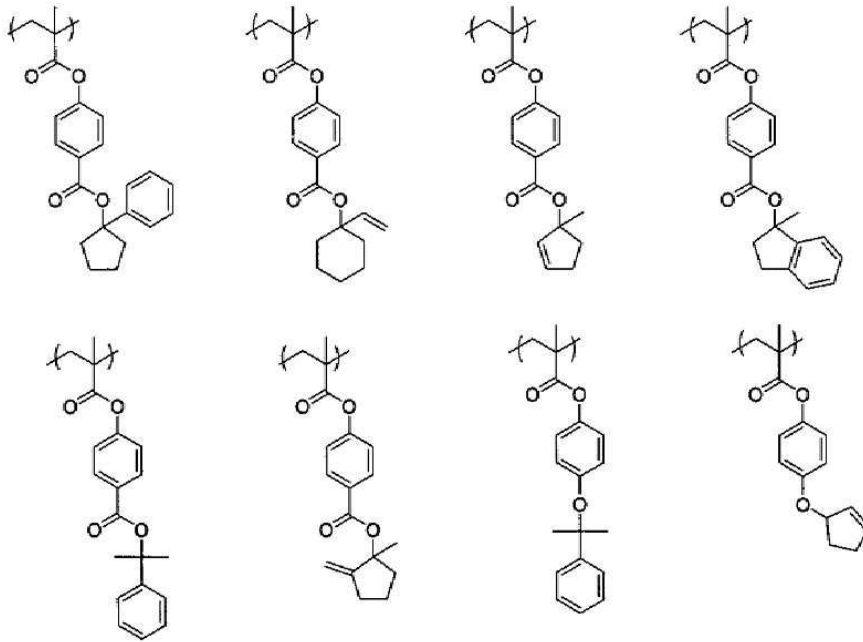
[0192]

[0193] [화학식 12]



[0194]

[0195] [화학식 13]



[0196]

[0197] 특정 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 특정 산분해성 수지 중의 전체 반복 단위에 대하여, 15몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 90몰% 이하가 바람직하고, 80몰% 이하가 보다 바람직하며, 70몰% 이하가 특히 바람직하고, 60몰% 이하가 가장 바람직하다.

[0198] <특정 산분해성기 이외의 다른 산분해성기를 갖는 반복 단위>

[0199] 특정 산분해성 수지는, pKa가 13 초과인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기를 갖는 반복 단위(다른 산분해성기를 갖는 반복 단위)를 갖고 있어도 된다.

[0200] 다른 산분해성기를 갖는 반복 단위는, 특정 산분해성기에 있어서의 pKa가 13 이하인 산기가 "pKa가 13 초과인 산기"인 점 이외에는, 상술한 특정 산분해성기를 갖는 반복 단위와 동일하다.

[0201] pKa가 13 초과인 산기로서는, 예를 들면, 알코올성 수산기 등을 들 수 있다.

[0202] 특정 산분해성 수지가 다른 산분해성기를 갖는 반복 단위를 갖는 경우, 다른 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 특정 산분해성 수지 중의 전체 반복 단위에 대하여, 5몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하며, 15몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 50몰% 이하가 바람직하고, 40몰% 이하가 보다 바람직하며, 30몰% 이하가 더 바람직하고, 20몰% 이하가 특히 바람직하다.

[0203] 산분해성기를 갖는 반복 단위의 함유량(특정 산분해성기를 갖는 반복 단위와 다른 산분해성기를 갖는 반복 단위의 합계 함유량)으로서는, 특정 산분해성 수지의 전체 반복 단위에 대하여, 15몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하며, 30몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 90몰% 이하가 바람직하고, 80몰% 이하가 보다 바람직하며, 70몰% 이하가 특히 바람직하고, 60몰% 이하가 가장 바람직하다.

[0204] 특정 산분해성 수지는, 상술한 반복 단위 이외의 반복 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0205] 예를 들면, 특정 산분해성 수지는, 이하의 A군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위, 및/또는 이하의 B군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0206] A군: 이하의 (20)~(29)의 반복 단위로 이루어지는 군.

[0207] (20) 후술하는, 산기를 갖는 반복 단위

[0208] (21) 후술하는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위

[0209] (22) 후술하는, 락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위

- [0210] (23) 후술하는, 광산발생기를 갖는 반복 단위
- [0211] (24) 후술하는, 식 (V-1) 또는 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위
- [0212] (25) 후술하는, 식 (A)로 나타나는 반복 단위
- [0213] (26) 후술하는, 식 (B)로 나타나는 반복 단위
- [0214] (27) 후술하는, 식 (C)로 나타나는 반복 단위
- [0215] (28) 후술하는, 식 (D)로 나타나는 반복 단위
- [0216] (29) 후술하는, 식 (E)로 나타나는 반복 단위
- [0217] B군: 이하의 (30)~(32)의 반복 단위로 이루어지는 군.
- [0218] (30) 후술하는, 락톤기, 설통기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위
- [0219] (31) 후술하는, 지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위
- [0220] (32) 후술하는, 수산기 및 사이아노기 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위
- [0221] 특정 산분해성 수지는, 산기를 갖고 있는 것이 바람직하고, 후술하는 바와 같이, 산기를 갖는 반복 단위를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 산기의 정의에 대해서는, 이후 단락에 있어서 산기를 갖는 반복 단위의 적합양태와 함께 설명한다.
- [0222] 레지스트 조성물이 EUV용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 특정 산분해성 수지는 상기 A군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0223] 또, 레지스트 조성물이 EUV용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 특정 산분해성 수지는, 불소 원자 및 아이오딘 원자 중 적어도 일방을 포함하는 것이 바람직하다. 특정 산분해성 수지가 불소 원자 및 아이오딘 원자의 양방을 포함하는 경우, 특정 산분해성 수지는, 불소 원자 및 아이오딘 원자의 양방을 포함하는 1개의 반복 단위를 갖고 있어도 되고, 특정 산분해성 수지는, 불소 원자를 갖는 반복 단위와 아이오딘 원자를 포함하는 반복 단위의 2종을 포함하고 있어도 된다.
- [0224] 또, 레지스트 조성물이 EUV용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 특정 산분해성 수지가, 방향족기를 갖는 반복 단위를 갖는 것도 바람직하다.
- [0225] 레지스트 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 특정 산분해성 수지는 상기 B군으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0226] 또, 레지스트 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우, 특정 산분해성 수지는, 방향족기를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0227] <산기를 갖는 반복 단위>
- [0228] 특정 산분해성 수지는, 산기를 갖는 반복 단위를 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0229] 산기로서는, pKa가 13 이하인 산기가 바람직하다. 상기 산기의 산해리 상수는, 상기와 같이, 13 이하가 바람직하고, 3~13이 보다 바람직하며, 5~10이 더 바람직하다.
- [0230] 특정 산분해성 수지가, pKa가 13 이하인 산기를 갖는 경우, 특정 산분해성 수지 중에 있어서의 산기의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 0.2~6.0mmol/g의 경우가 많다. 그중에서도, 0.8~6.0mmol/g이 바람직하고, 1.2~5.0mmol/g이 보다 바람직하며, 1.6~4.0mmol/g이 더 바람직하다. 산기의 함유량이 상기 범위 내이면, 현상이 양호하게 진행되어, 형성되는 패턴 형상이 우수하고, 해상성도 우수하다.
- [0231] 산기로서는, 예를 들면, 카복실기, 수산기, 페놀성 수산기, 불소화 알코올기(바람직하게는 헥사플루오로아이소프로판올기), 설폰산기, 또는 설폰아마이드기 등이 바람직하다.
- [0232] 또, 상기 헥사플루오로아이소프로판올기에 있어서, 불소 원자의 1개 이상(바람직하게는 1~2개)이, 불소 원자 이외의 기로 치환되어 이루어지는 것도 산기로서 바람직하다. 이와 같은 기로서는, 예를 들면, -C(CF<sub>3</sub>)(OH)-CF<sub>2</sub>-를 포함하는 기를 들 수 있다. 또한, 상기 -C(CF<sub>3</sub>)(OH)-CF<sub>2</sub>-를 포함하는 기는, -C(CF<sub>3</sub>)(OH)-CF<sub>2</sub>-를 포함하는 환기여

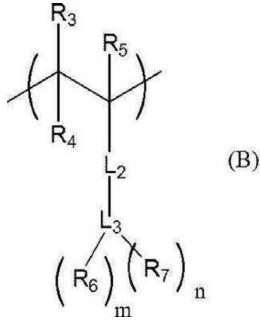
도 된다.

[0233] 산기를 갖는 반복 단위는, 상술한 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 산기가 보호된 구조를 갖는 반복 단위, 및 후술하는 락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0234] 산기를 갖는 반복 단위는, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 된다.

[0235] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 식 (B)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0236] [화학식 14]



[0237] R<sub>3</sub>은, 수소 원자, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0239] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 1가의 유기기로서는, -L<sub>4</sub>-R<sub>8</sub>로 나타나는 기가 바람직하다. L<sub>4</sub>는, 단결합, 또는 에스테르기를 나타낸다. R<sub>8</sub>은, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 이들을 조합한 기를 들 수 있다.

[0240] R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 아이오딘 원자, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.

[0241] L<sub>2</sub>는, 단결합, 에스테르기, 또는, -CO-, -O-, 및 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다. 또, -CH<sub>2</sub>-가 할로젠 원자로 치환되어 있어도 된다.)를 조합하여 이루어지는 2가의 기를 나타낸다.

[0242] L<sub>3</sub>은, (n+m+1)가의 방향족 탄화 수소환기, 또는 (n+m+1)가의 지환식 탄화 수소환기를 나타낸다. 방향족 탄화 수소환기로서는, 벤젠환기, 및 나프탈렌환기를 들 수 있다. 지환식 탄화 수소환기로서는, 단환이어도 되고, 다환이어도 되며, 예를 들면, 사이클로알킬환기, 노보넨환기, 및 아다만테인환기 등을 들 수 있다.

[0243] R<sub>6</sub>은, 수산기 또는 불소화 알코올기를 나타낸다. 불소화 알코올기로서는, 하기 식 (3L)로 나타나는 1가의 기인 것이 바람직하다.

[0244] \*-L<sub>6X</sub>-R<sub>6X</sub> (3L)

[0245] L<sub>6X</sub>는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, -CO-, -O-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR<sup>A</sup>-, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 및 이들 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. R<sup>A</sup>로서는, 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 들 수 있다. 또, 상기 알킬렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자) 및 수산기 등을 들 수 있다. R<sub>6X</sub>로서는, 헥사플루오로아이스프로판올기를 나타낸다. 또한, R<sub>6</sub>이 수산기인 경우, L<sub>3</sub>은 (n+m+1)가의 방향족 탄화 수소환기인 것도 바람직하다.

[0246] R<sub>7</sub>은, 할로젠 원자를 나타낸다. 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 또는 아이오딘 원자를 들 수 있다.

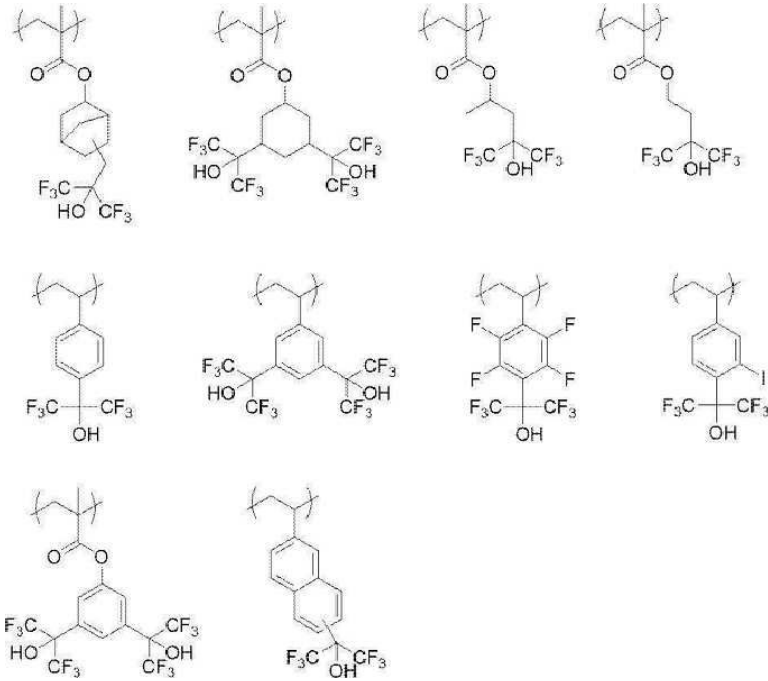
[0247] m은, 1 이상의 정수를 나타낸다. m은, 1~3의 정수가 바람직하고, 1~2의 정수가 바람직하다.

[0248] n은, 0 또는 1 이상의 정수를 나타낸다. n은, 1~4의 정수가 바람직하다.

[0249] 또한, (n+m+1)은, 1~5의 정수가 바람직하다.

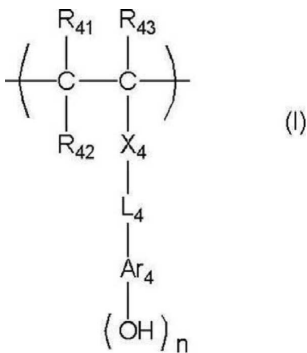
[0250] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 이하의 반복 단위를 들 수 있다.

[0251] [화학식 15]



[0252] 산기를 갖는 반복 단위로서는, 하기 식 (I)로 나타나는 반복 단위도 바람직하다.

[0254] [화학식 16]



[0255] 식 (I) 중,

[0257] R<sub>41</sub>, R<sub>42</sub> 및 R<sub>43</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기 또는 알콕시 카보닐기를 나타낸다. 단, R<sub>42</sub>는 Ar<sub>4</sub>와 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고, 그 경우의 R<sub>42</sub>는 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

[0258] X<sub>4</sub>는, 단결합, -COO-, 또는 -CONR<sub>64</sub>-를 나타내고, R<sub>64</sub>는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

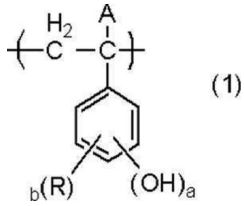
[0259] L<sub>4</sub>는, 단결합 또는 알킬렌기를 나타낸다.

[0260] Ar<sub>4</sub>는, (n+1)개의 방향환기를 나타내고, R<sub>42</sub>와 결합하여 환을 형성하는 경우에는 (n+2)개의 방향환기를 나타낸다.

[0261] n은, 1~5의 정수를 나타낸다.

- [0262] 식 (I)에 있어서의  $R_{41}$ ,  $R_{42}$ , 및  $R_{43}$ 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 및 도데실기 등의 탄소수 20 이하의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 8 이하의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 3 이하의 알킬기가 더 바람직하다.
- [0263] 식 (I)에 있어서의  $R_{41}$ ,  $R_{42}$ , 및  $R_{43}$ 의 사이클로알킬기로서는, 단환형이어도 되고, 다환형이어도 된다. 그중에서도, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 및 사이클로헥실기 등의 탄소수 3~8개이며 단환형의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0264] 식 (I)에 있어서의  $R_{41}$ ,  $R_{42}$ , 및  $R_{43}$ 의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0265] 식 (I)에 있어서의  $R_{41}$ ,  $R_{42}$ , 및  $R_{43}$ 의 알콕시카보닐기에 포함되는 알킬기로서는, 상기  $R_{41}$ ,  $R_{42}$ ,  $R_{43}$ 에 있어서의 알킬기와 동일한 것이 바람직하다.
- [0266] 상기 각 기에 있어서의 바람직한 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아미노기, 아미드기, 유레이도기, 유레테인기, 수산기, 카복실기, 할로젠 원자, 알콕시기, 싸이오에터기, 아실기, 아실옥시기, 알콕시카보닐기, 사이아노기, 및 나이트로기를 들 수 있다. 치환기의 탄소수는 8 이하가 바람직하다.
- [0267]  $Ar_4$ 는, (n+1)개의 방향환기를 나타낸다. n이 1인 경우에 있어서의 2개의 방향환기는, 예를 들면, 페닐렌기, 톨릴렌기, 나프틸렌기, 및 안트라센일렌기 등의 탄소수 6~18의 아릴렌기, 또는 싸이오펜환, 퓨란환, 피롤환, 벤조 싸이오펜환, 벤조퓨란환, 벤조피롤환, 트리아진환, 이미다졸환, 벤즈이미다졸환, 트리아아졸환, 싸이아다리아아졸환, 및 싸이아아졸환 등의 헤테로환을 포함하는 2개의 방향환기가 바람직하다. 또한, 상기 방향환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0268] n이 2 이상의 정수인 경우에 있어서의 (n+1)개의 방향환기의 구체예로서는, 2개의 방향환기의 상기한 구체예로부터, (n-1)개의 임의의 수소 원자를 제거하여 이루어지는 기를 들 수 있다.
- [0269] (n+1)개의 방향환기는, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.
- [0270] 상술한 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시카보닐기, 알킬렌기, 및 (n+1)개의 방향환기가 가질 수 있는 치환기로서는, 예를 들면, 식 (I)에 있어서의  $R_{41}$ ,  $R_{42}$ , 및  $R_{43}$ 으로 든 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 하이드록시에톡시기, 프로폭시기, 하이드록시프로폭시기, 및 뷰톡시기 등의 알콕시기; 페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0271]  $X_4$ 에 의하여 나타나는  $-CONR_{64}$ -( $R_{64}$ 는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다)에 있어서의  $R_{64}$ 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 옥틸기, 및 도데실기 등의 탄소수 20 이하의 알킬기를 들 수 있고, 탄소수 8 이하의 알킬기가 바람직하다.
- [0272]  $X_4$ 로서는, 단결합,  $-COO-$ , 또는  $-CONH-$ 가 바람직하고, 단결합, 또는  $-COO-$ 가 보다 바람직하다.
- [0273]  $L_4$ 에 있어서의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 뷰틸렌기, 헥실렌기, 및 옥틸렌기 등의 탄소수 1~8의 알킬렌기가 바람직하다.
- [0274]  $Ar_4$ 로서는, 탄소수 6~18의 방향환기가 바람직하고, 벤젠환기, 나프탈렌환기, 및 바이페닐렌환기가 보다 바람직하다.
- [0275] 식 (I)로 나타나는 반복 단위는, 하이드록시스타이렌 구조를 구비하고 있는 것이 바람직하다. 즉,  $Ar_4$ 는, 벤젠환기인 것이 바람직하다.
- [0276] 식 (I)로 나타나는 반복 단위로서는, 하기 식 (1)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0277] [화학식 17]



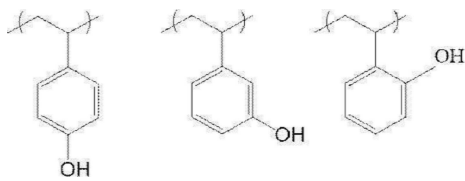
[0278]  
[0279] 식 (1) 중,

[0280] A는 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 또는 사이아노기를 나타낸다.  
[0281] R은, 할로젠 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알켄일기, 아랄킬기, 알콕시기, 알킬카보닐옥시기, 알킬설펜일옥시기, 알킬옥시카보닐기 또는 아릴옥시카보닐기를 나타내며, 복수 개 존재하는 경우에는 동일해도 되고 상이해도 된다. 복수의 R을 갖는 경우에는, 서로 공동으로 환을 형성하고 있어도 된다. R로서는 수소 원자가 바람직하다.

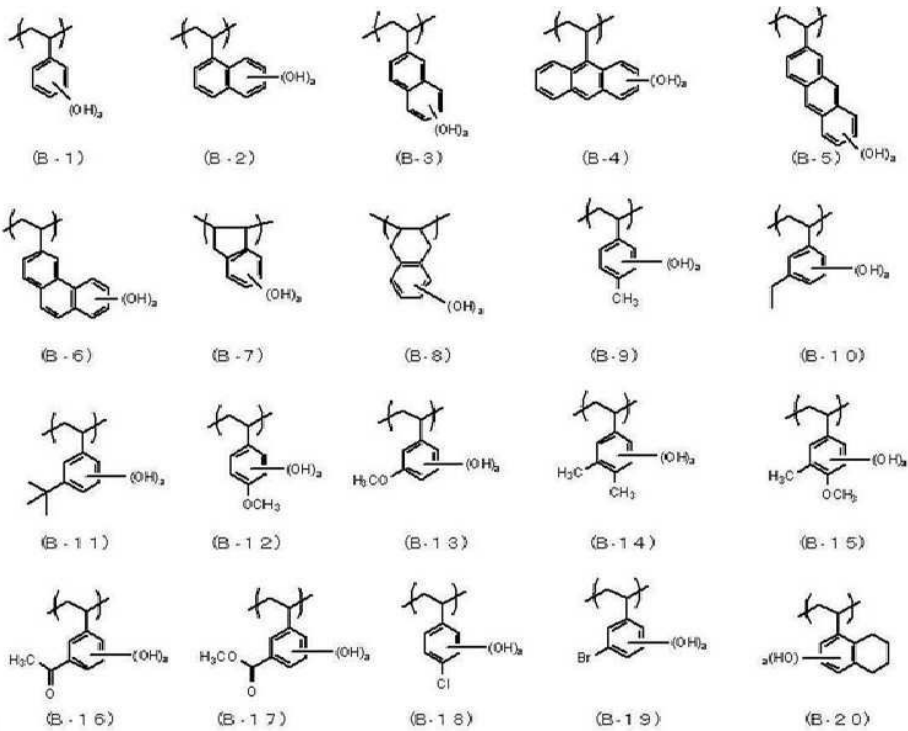
[0282] a는 1~3의 정수를 나타낸다.  
[0283] b는 0~(5-a)의 정수를 나타낸다.

[0284] 이하, 산기를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다. 식 중, a는 1 또는 2를 나타낸다.

[0285] [화학식 18]

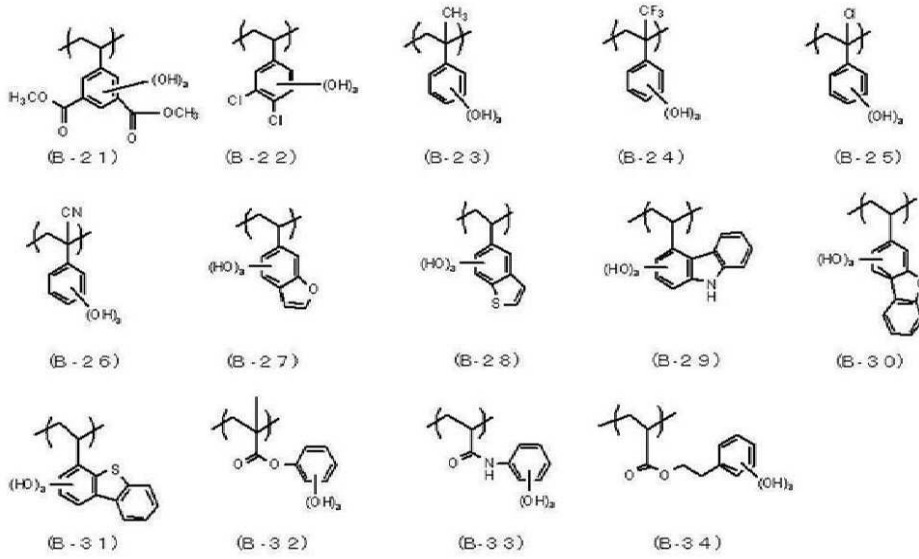


[0286]  
[0287] [화학식 19]



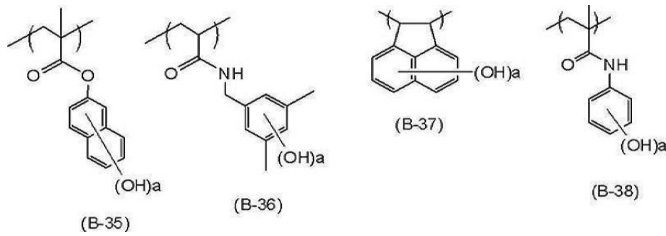
[0288]

[0289] [화학식 20]



[0290]

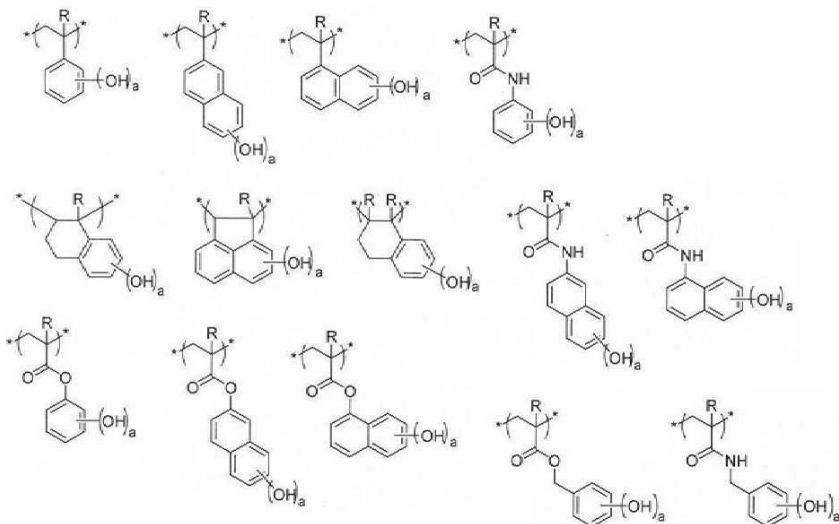
[0291] [화학식 21]



[0292]

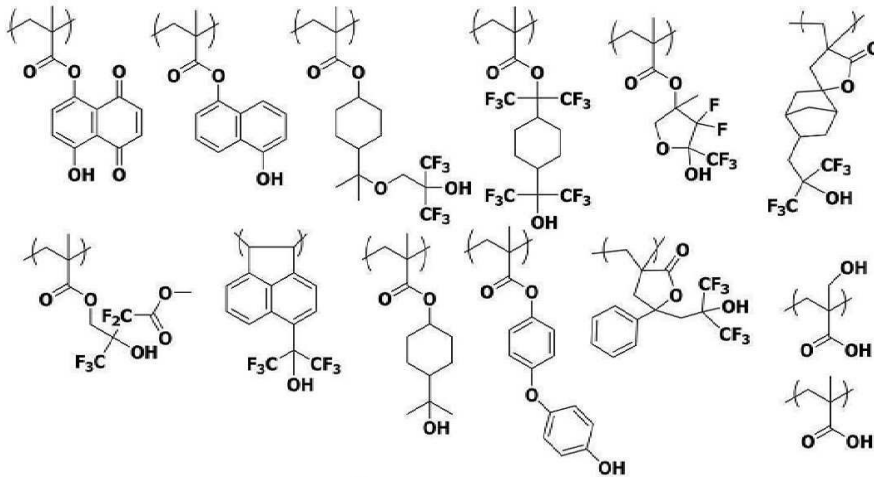
[0293] 또한, 상기 반복 단위 중에서도, 이하에 구체적으로 기재하는 반복 단위가 바람직하다. 식 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, a는 2 또는 3을 나타낸다.

[0294] [화학식 22]



[0295]

[0296] [화학식 23]



[0297]

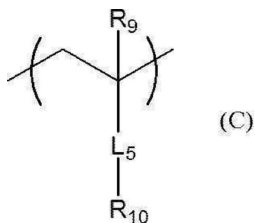
[0298] 산기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 특정 산분해성 수지 중의 전체 반복 단위에 대하여, 5몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 70몰% 이하가 바람직하고, 65몰% 이하가 보다 바람직하며, 60몰% 이하가 더 바람직하다.

[0299] <불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위>

[0300] 특정 산분해성 수지는, 상술한 <특정 산분해성기를 갖는 반복 단위>, <특정 산분해성기 이외의 다른 산분해성기를 갖는 반복 단위>, 및 <산기를 갖는 반복 단위>와는 별개로, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다. 또, 여기에서 말하는 <불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위>는, 후술하는 <락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위> 등의 A군에 속하는 다른 종류의 반복 단위와는 상이한 것이 바람직하다.

[0301] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위로서는, 식 (C)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0302] [화학식 24]



[0303]

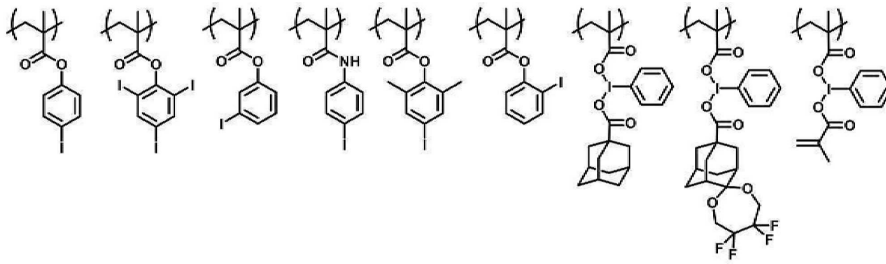
[0304] L<sub>5</sub>는, 단결합, 또는 에스터기를 나타낸다.

[0305] R<sub>9</sub>는, 수소 원자, 또는 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.

[0306] R<sub>10</sub>은, 수소 원자, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬기, 불소 원자 혹은 아이오딘 원자를 갖고 있어도 되는 아릴기, 또는 이들을 조합한 기를 나타낸다.

[0307] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0308] [화학식 25]



[0309]

[0310] 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위의 함유량은, 특정 산분해성 수지 중의 전체 반복 단위에 대하여, 0몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하며, 10몰% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한값으로서, 50몰% 이하가 바람직하고, 45몰% 이하가 보다 바람직하며, 40몰% 이하가 더 바람직하다.

[0311] 또한, 상술한 바와 같이, 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위에는, <산분해성기를 갖는 반복 단위>, <특정 산분해성기 이외의 다른 산분해성기를 갖는 반복 단위>, 및 <산기를 갖는 반복 단위>는 포함되지 않는 점에서, 상기 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위의 함유량도, <산분해성기를 갖는 반복 단위>, <특정 산분해성기 이외의 다른 산분해성기를 갖는 반복 단위>, 및 <산기를 갖는 반복 단위>를 제외한 불소 원자 또는 아이오딘 원자를 갖는 반복 단위의 함유량을 의도한다.

[0312] <락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>

[0313] 특정 산분해성 수지는, 락톤기, 설톤기, 및 카보네이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 반복 단위(이하, 총칭하여 "락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위"라고도 한다)를 갖고 있어도 된다.

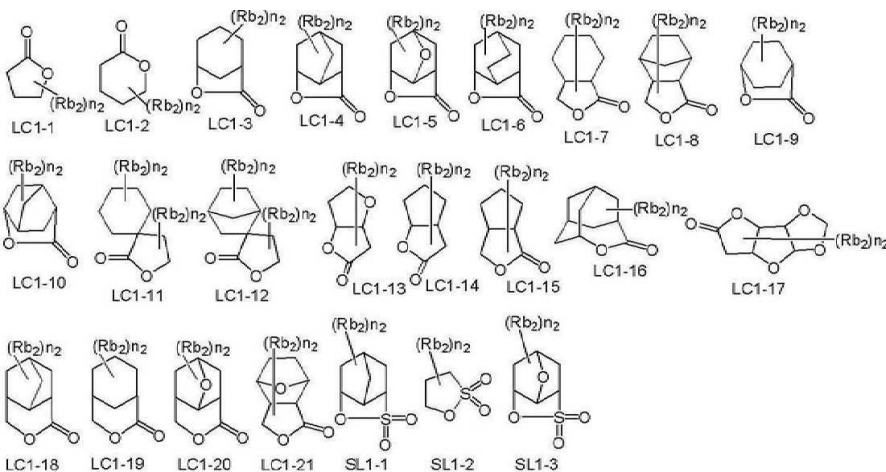
[0314] 락톤기, 설톤기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위는, 수산기, 및 헥사플루오로프로판올기 등의 산기를 갖지 않는 것도 바람직하다.

[0315] 락톤기 또는 설톤기로서는, 락톤 구조 또는 설톤 구조를 갖고 있으면 된다. 락톤 구조 또는 설톤 구조는, 5~7원환 락톤 구조 또는 5~7원환 설톤 구조가 바람직하다. 그중에서도, 바이사이클로 구조 혹은 스파이로 구조를 형성하는 형태로 5~7원환 락톤 구조에 다른 환 구조가 축환되어 있는 것, 또는 바이사이클로 구조 혹은 스파이로 구조를 형성하는 형태로 5~7원환 설톤 구조에 다른 환 구조가 축환되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0316] 특정 산분해성 수지는, 하기 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조, 또는 하기 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설톤 구조의 환원 원자로부터, 수소 원자를 1개 이상 제거하여 이루어지는 락톤기 또는 설톤기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0317] 또, 락톤기 또는 설톤기가 주쇄에 직접 결합하고 있어도 된다. 예를 들면, 락톤기 또는 설톤기의 환원 원자가, 특정 산분해성 수지의 주쇄를 구성해도 된다.

[0318] [화학식 26]

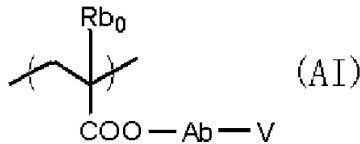


[0319]

[0320] 상기 락톤 구조 또는 설통 구조 부분은, 치환기 (Rb<sub>2</sub>)를 갖고 있어도 된다. 바람직한 치환기 (Rb<sub>2</sub>)로서는, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 4~7의 사이클로알킬기, 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알콕시카보닐기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 및 산분해성기 등을 들 수 있다. n<sub>2</sub>는, 0~4의 정수를 나타낸다. n<sub>2</sub>가 2 이상일 때, 복수 존재하는 Rb<sub>2</sub>는, 상이해도 되고, 또, 복수 존재하는 Rb<sub>2</sub>끼리가 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0321] 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조 또는 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설통 구조를 갖는 기를 갖는 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기 식 (AI)로 나타나는 반복 단위 등을 들 수 있다.

[0322] [화학식 27]



[0323]

[0324] 식 (AI) 중, Rb<sub>0</sub>은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

[0325] Rb<sub>0</sub>의 알킬기가 갖고 있어도 되는 바람직한 치환기로서는, 수산기, 및 할로젠 원자를 들 수 있다.

[0326] Rb<sub>0</sub>의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있다. Rb<sub>0</sub>은, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0327] Ab는, 단결합, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 지환 탄화 수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, 에스터기, 카보닐기, 카복실기, 또는 이들을 조합한 2가의 기를 나타낸다. 그중에서도, 단결합, 또는 -Ab<sub>1</sub>-CO<sub>2</sub>-로 나타나는 연결기가 바람직하다. Ab<sub>1</sub>은, 직쇄상 혹은 분기쇄상의 알킬렌기, 또는 단환 혹은 다환의 사이클로알킬렌기이며, 메틸렌기, 에틸렌기, 사이클로헥실렌기, 아다만틸렌기, 또는 노보닐렌기가 바람직하다.

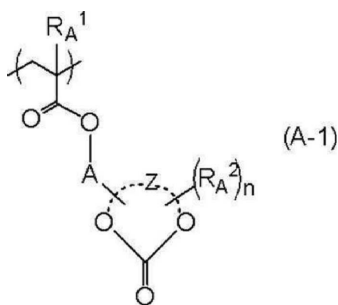
[0328] V는, 식 (LC1-1)~(LC1-21) 중 어느 하나로 나타나는 락톤 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기, 또는 식 (SL1-1)~(SL1-3) 중 어느 하나로 나타나는 설통 구조의 환원 원자로부터 수소 원자를 1개 제거하여 이루어지는 기를 나타낸다.

[0329] 락톤기 또는 설통기를 갖는 반복 단위에, 광학 이성체가 존재하는 경우, 어느 광학 이성체를 이용해도 된다. 또, 1종의 광학 이성체를 단독으로 이용해도 되고, 복수의 광학 이성체를 혼합하여 이용해도 된다. 1종의 광학 이성체를 주로 이용하는 경우, 그 광학 순도(ee)는 90 이상이 바람직하고, 95 이상이 보다 바람직하다.

[0330] 카보네이트기로서는, 환상 탄산 에스터기가 바람직하다.

[0331] 환상 탄산 에스터기를 갖는 반복 단위로서는, 하기 식 (A-1)로 나타나는 반복 단위가 바람직하다.

[0332] [화학식 28]



[0333]

[0334] 식 (A-1) 중, RA<sup>1</sup>은, 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 1가의 유기기(바람직하게는 메틸기)를 나타낸다.

[0335] n은 0 이상의 정수를 나타낸다.

[0336]  $R_A^2$ 는, 치환기를 나타낸다. n이 2 이상인 경우, 복수 존재하는  $R_A^2$ 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

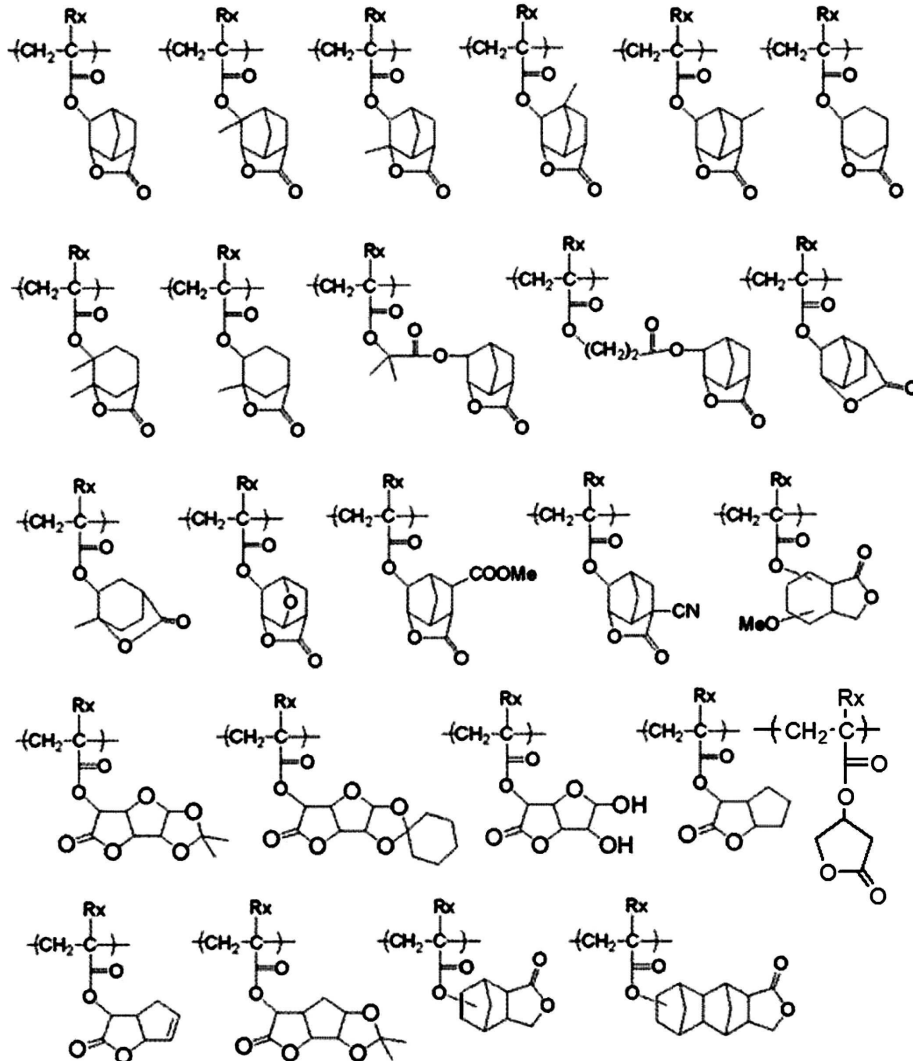
[0337] A는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 상기 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 단환 또는 다환의 치환 탄화수소 구조를 갖는 2가의 연결기, 에터기, 에스터기, 카보닐기, 카복실기, 또는 이들을 조합한 2가의 기가 바람직하다.

[0338] Z는, 식 중의 -O-CO-O-로 나타나는 기와 함께 단환 또는 다환을 형성하는 원자단을 나타낸다.

[0339] 락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0340] [화학적식 29]

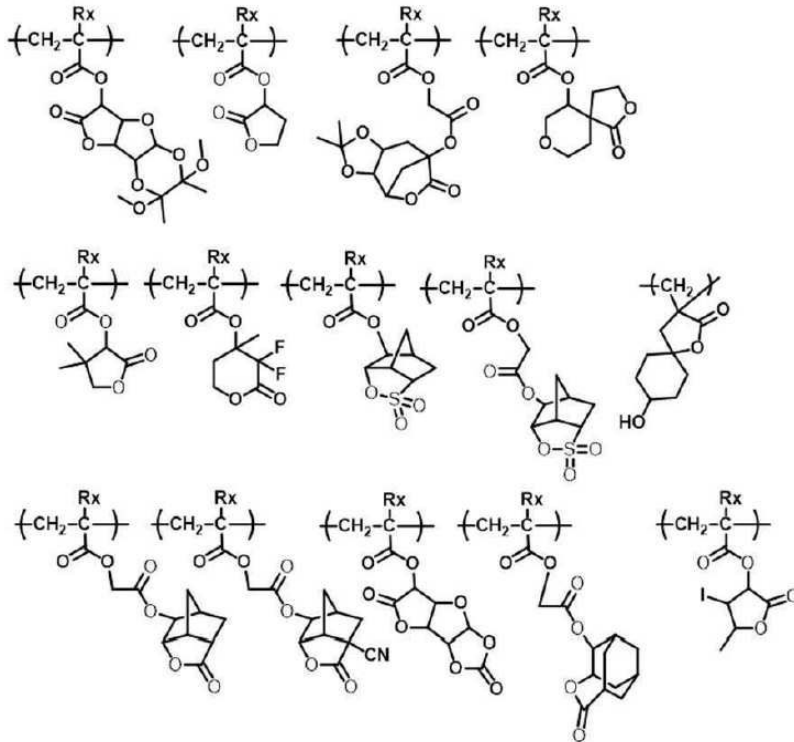
(식 중 Rx는 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, 또는 CF<sub>3</sub>)



[0341]

[0342] [화학식 30]

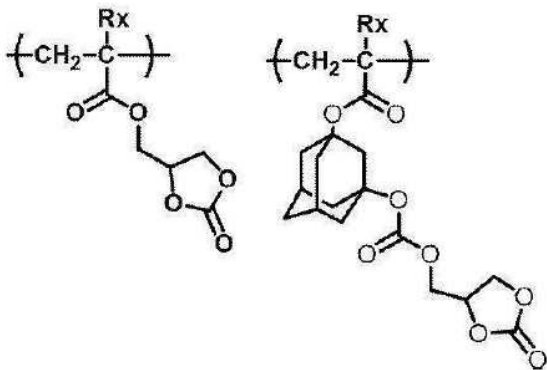
(식 중 Rx는, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, 또는 CF<sub>3</sub>)



[0343]

[0344] [화학식 31]

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



[0345]

[0346] 락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 특정 산분해성 수지 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 70몰% 이하가 바람직하고, 60몰% 이하가 보다 바람직하며, 50몰% 이하가 더 바람직하고, 40몰% 이하가 특히 바람직하다.

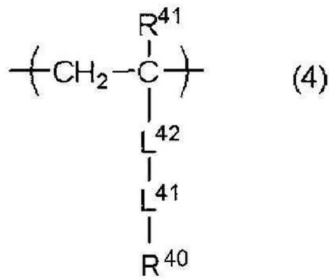
[0347] <광산발생기를 갖는 반복 단위>

[0348] 특정 산분해성 수지는, 상기 이외의 반복 단위로서, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 기(이하 "광산발생기"라고도 한다)를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0349] 이 경우, 이 광산발생기를 갖는 반복 단위가, 상술한 특정 광산발생제에 해당된다고 생각할 수 있다.

[0350] 이와 같은 반복 단위로서는, 예를 들면, 하기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 들 수 있다.

[0351] [화학식 32]

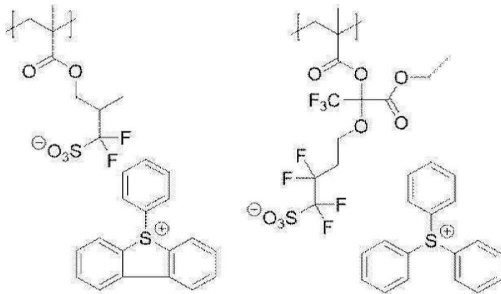


[0352]

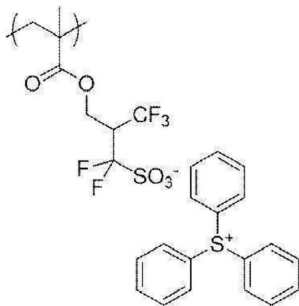
[0353] R<sup>41</sup>은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. L<sup>41</sup>은, 단결합, 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L<sup>42</sup>는, 2가의 연결기를 나타낸다. R<sup>40</sup>은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 분해되어 측쇄에 산을 발생시키는 구조 부위를 나타낸다.

[0354] 광산발생기를 갖는 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0355] [화학식 33]



[0356]



[0357]

[0358] 그 외에, 식 (4)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-041327호의 단락 [0094]~[0105]에 기재된 반복 단위, 및 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0094]에 기재된 반복 단위를 들 수 있다.

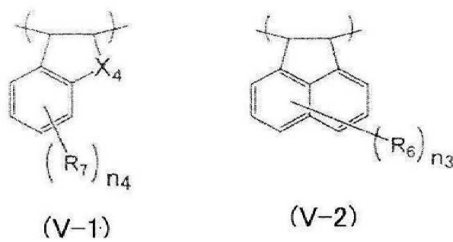
[0359] 광산발생기를 갖는 반복 단위의 함유량은, 특정 산분해성 수지 중의 전체 반복 단위에 대하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 2몰% 이상이 보다 바람직하다. 또, 그 상한값으로서는, 20몰% 이하가 바람직하고, 10몰% 이하가 보다 바람직하며, 5몰% 이하가 더 바람직하다.

[0360] <식 (V-1) 또는 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위>

[0361] 특정 산분해성 수지는, 하기 식 (V-1), 또는 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0362] 하기 식 (V-1), 및 하기 식 (V-2)로 나타나는 반복 단위는 상술한 반복 단위와는 상이한 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0363] [화학식 34]



[0364]

[0365] 식 중,

[0366] R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 할로젠 원자, 에스터기(-OCOR 또는 -COOR: R은 탄소수 1~6의 알킬기 또는 불소화 알킬기), 또는 카복실기를 나타낸다. 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상의 알킬기가 바람직하다.

[0367] n<sub>3</sub>은, 0~6의 정수를 나타낸다.

[0368] n<sub>4</sub>는, 0~4의 정수를 나타낸다.

[0369] X<sup>4</sup>는, 메틸렌기, 산소 원자, 또는 황 원자이다.

[0370] 식 (V-1) 또는 (V-2)로 나타나는 반복 단위로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0100]에 기재된 반복 단위를 들 수 있다.

[0371] <주쇄의 운동성을 저하시키기 위한 반복 단위>

[0372] 특정 산분해성 수지는, 발생산의 과잉된 확산 또는 현상 시의 패턴 붕괴를 억제할 수 있는 관점에서, 유리 전이 온도(Tg)가 높은 편이 바람직하다. Tg는, 90℃보다 큰 것이 바람직하고, 100℃보다 큰 것이 보다 바람직하며, 110℃보다 큰 것이 더 바람직하고, 125℃보다 큰 것이 특히 바람직하다. 또한, 과도한 고(高)Tg화는 현상액으로의 용해 속도 저하를 초래하기 때문에, Tg는 400℃ 이하가 바람직하고, 350℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0373] 또한, 본 명세서에 있어서, 특정 산분해성 수지 등의 폴리머의 유리 전이 온도(Tg)는, 이하의 방법으로 산출한다. 먼저, 폴리머 중에 포함되는 각 반복 단위만으로 이루어지는 호모폴리머의 Tg를, Bicerano법에 의하여 각각 산출한다. 이후, 산출된 Tg를, "반복 단위의 Tg"로 한다. 다음으로, 폴리머 중의 전체 반복 단위에 대한, 각 반복 단위의 질량 비율(%)을 산출한다. 다음으로, Fox의 식 (Materials Letters 62(2008) 3152 등에 기재)을 이용하여 각 질량 비율에 있어서의 Tg를 산출하고, 그들을 총합하여, 폴리머의 Tg(℃)로 한다.

[0374] Bicerano법은 Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York(1993) 등에 기재되어 있다. 또 Bicerano법에 따른 Tg의 산출은, 폴리머의 물성 개선 소프트웨어 MDL Polymer(MDL Information Systems, Inc.)를 이용하여 행할 수 있다.

[0375] 특정 산분해성 수지의 Tg를 크게 하기(바람직하게는, Tg를 90℃ 초과로 하기) 위해서는, 특정 산분해성 수지의 주쇄의 운동성을 저하시키는 것이 바람직하다. 특정 산분해성 수지의 주쇄의 운동성을 저하시키는 방법은, 이하의 (a)~(e)의 방법을 들 수 있다.

[0376] (a) 주쇄로의 벌키한 치환기의 도입

[0377] (b) 주쇄로의 복수의 치환기의 도입

[0378] (c) 주쇄 근방으로의 특정 산분해성 수지 간의 상호 작용을 유발하는 치환기의 도입

[0379] (d) 환상 구조에서의 주쇄 형성

[0380] (e) 주쇄로의 환상 구조의 연결

[0381] 또한, 특정 산분해성 수지는, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

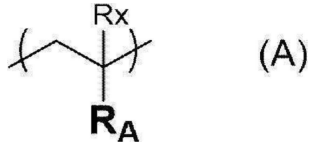
[0382] 또한, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위의 종류는 특별히 제한되지 않고, Bicerano법에 의하여 산출되는 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상인 반복 단위이면 된다. 또한, 후술하는 식 (A)~식 (E)로 나타나는

반복 단위 중의 관능기의 종류에 따라서는, 호모폴리머의 Tg가 130℃ 이상을 나타내는 반복 단위에 해당한다.

[0383] (식 (A)로 나타나는 반복 단위)

[0384] 상기 (a)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 특정 산분해성 수지에 식 (A)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0385] [화학식 35]



[0386]

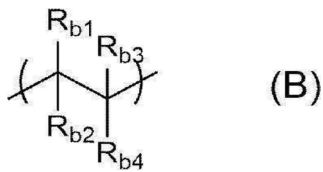
[0387] 식 (A) 중, RA는, 다환 구조를 갖는 기를 나타낸다. Rx는, 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기를 나타낸다. 다환 구조를 갖는 기란, 복수의 환 구조를 갖는 기이며, 복수의 환 구조는 축합되어 있어도 되고, 축합되어 있지 않아도 된다.

[0388] 식 (A)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0107]~[0119]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0389] (식 (B)로 나타나는 반복 단위)

[0390] 상기 (b)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 특정 산분해성 수지에 식 (B)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0391] [화학식 36]



[0392]

[0393] 식 (B) 중, Rb1~Rb4는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타내고, Rb1~Rb4 중 적어도 2개 이상이 유기기를 나타낸다.

[0394] 또, 유기기 중 적어도 하나가, 반복 단위 중의 주쇄에 직접 환 구조가 연결되어 있는 기인 경우, 다른 유기기의 종류는 특별히 제한되지 않는다.

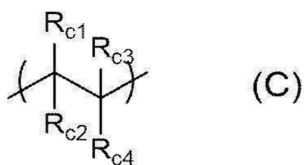
[0395] 또, 유기기 중 어느 것도 반복 단위 중의 주쇄에 직접 환 구조가 연결되어 있는 기가 아닌 경우, 유기기 중 적어도 2개 이상은, 수소 원자를 제외한 구성 원자의 수가 3개 이상인 치환기이다.

[0396] 식 (B)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0113]~[0115]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0397] (식 (C)로 나타나는 반복 단위)

[0398] 상기 (c)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 특정 산분해성 수지에 식 (C)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0399] [화학식 37]



[0400]

[0401] 식 (C) 중, Rc1~Rc4는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타내고, Rc1~Rc4 중 적어도 하나가, 주쇄 탄소로부터 원자수 3 이내에 수소 결합성의 수소 원자를 갖는 기이다. 그중에서도, 특정 산분해성 수지의 주쇄 간의 상호 작용을 유발하는 데 있어서, 원자수 2 이내(보다 주쇄 근방 측)에 수소 결합성의 수소 원자를 갖는 것

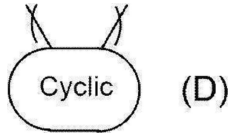
이 바람직하다.

[0402] 식 (C)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0119]~[0121]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0403] (식 (D)로 나타나는 반복 단위)

[0404] 상기 (d)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 특정 산분해성 수지에 식 (D)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0405] [화학식 38]



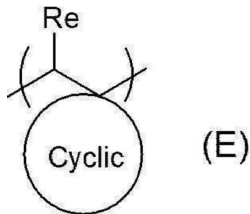
[0406] 식 (D) 중, "cyclic"은, 환상 구조로 주쇄를 형성하고 있는 기를 나타낸다. 환의 구성 원자수는 특별히 제한되지 않는다.

[0408] 식 (D)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0126]~[027]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0409] (식 (E)로 나타나는 반복 단위)

[0410] 상기 (e)의 구체적인 달성 수단의 일례로서는, 특정 산분해성 수지에 식 (E)로 나타나는 반복 단위를 도입하는 방법을 들 수 있다.

[0411] [화학식 39]



[0412] 식 (E) 중, Re는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. 유기기로서는, 치환기를 가져도 되는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아탈킬기, 및 알켄일기 등을 들 수 있다.

[0414] "cyclic"은, 주쇄의 탄소 원자를 포함하는 환상기이다. 환상기에 포함되는 원자수는 특별히 제한되지 않는다.

[0415] 식 (E)로 나타나는 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2018/193954호의 단락 [0131]~[0133]에 기재된 것을 들 수 있다.

[0416] <락톤기, 설통기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위>

[0417] 특정 산분해성 수지는, 락톤기, 설통기, 카보네이트기, 수산기, 사이아노기, 및 알칼리 가용성기로부터 선택되는 적어도 1종류의 기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0418] 특정 산분해성 수지가 갖는 락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위로서는, 상술한 <락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>에서 설명한 반복 단위를 들 수 있다. 바람직한 함유량도 상술한 <락톤기, 설통기, 또는 카보네이트기를 갖는 반복 단위>에서 설명한 바와 같다.

[0419] 특정 산분해성 수지는, 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다. 이로써 기관 밀착성, 현상액 친화성이 향상된다.

[0420] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 수산기 또는 사이아노기로 치환된 지환 탄화 수소 구조를 갖는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0421] 수산기 또는 사이아노기를 갖는 반복 단위는, 산분해성기를 갖지 않는 것이 바람직하다. 수산기 또는 사이아노

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

[0422] 특정 산분해성 수지는, 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0423] 알칼리 가용성기로서는, 카복실기, 설펜아마이드기, 설펜일이미드기, 비스설펜일이미드기, α 위가 전자 흡인성기로 치환된 지방족 알코올(예를 들면, 헥사플루오로아이소프로판올기)을 들 수 있고, 카복실기가 바람직하다. 특정 산분해성 수지가 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위를 포함함으로써, 콘택트 홀 용도에서의 해상성이 증가한다. 알칼리 가용성기를 갖는 반복 단위로서는, 일본 공개특허공보 2014-098921호의 단락 [0085] 및 [0086]에 기재된 것을 들 수 있다.

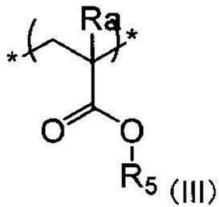
[0424] <지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위>

[0425] 특정 산분해성 수지는, 지환 탄화 수소 구조를 갖고, 산분해성을 나타내지 않는 반복 단위를 가져도 된다. 이로써 액침 노광 시에 레지스트막으로부터 액침액으로의 저분자 성분의 용출을 저감시킬 수 있다. 이와 같은 반복 단위로서, 예를 들면, 1-아다만틸(메트)아크릴레이트, 다이아만틸(메트)아크릴레이트, 트라이사이클로테칸일(메트)아크릴레이트, 또는 사이클로헥실(메트)아크릴레이트 유래의 반복 단위 등을 들 수 있다.

[0426] <수산기 및 사이아노기 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위>

[0427] 특정 산분해성 수지는, 수산기 및 사이아노기 어느 것도 갖지 않는, 식 (III)으로 나타나는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0428] [화학식 40]



[0429]

[0430] 식 (III) 중, R<sub>5</sub>는 적어도 하나의 환상 구조를 갖고, 수산기 및 사이아노기 중 어느 것도 갖지 않는 탄화 수소를 나타낸다.

[0431] Ra는 수소 원자, 알킬기 또는 -CH<sub>2</sub>-O-Ra<sub>2</sub>기를 나타낸다. 식 중, Ra<sub>2</sub>는, 수소 원자, 알킬기 또는 아실기를 나타낸다.

[0432] R<sub>5</sub>가 갖는 환상 구조에는, 단환식 탄화 수소기 및 다환식 탄화 수소기가 포함된다. 단환식 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 탄소수 3~12(보다 바람직하게는 탄소수 3~7)의 사이클로알킬기, 또는 탄소수 3~12의 사이클로알켄일기를 들 수 있다.

[0433] 식 (III) 중의 각 기의 상세한 정의, 및, 반복 단위의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0169]~[0173]에 기재된 것을 들 수 있다.

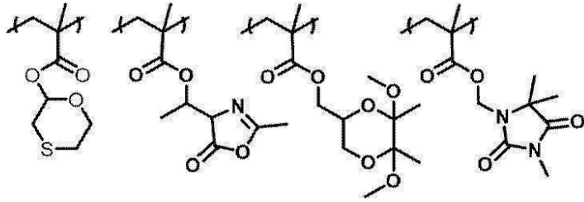
[0434] <그 외의 반복 단위>

[0435] 특정 산분해성 수지는, 상술한 반복 단위 이외의 반복 단위를 더 가져도 된다.

[0436] 예를 들면 특정 산분해성 수지는, 옥사싸이에인환기를 갖는 반복 단위, 옥사졸론환기를 갖는 반복 단위, 다이옥세인환기를 갖는 반복 단위, 및 하이단토인환기를 갖는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반복 단위를 갖고 있어도 된다.

[0437] 이와 같은 반복 단위를 이하에 예시한다.

[0438] [화학식 41]



[0439]

[0440] 특정 산분해성 수지는, 상기의 반복 구조 단위 이외에, 드라이 에칭 내성, 표준 현상액 적성, 기관 밀착성, 레지스트 프로파일, 해상력, 내열성, 및 감도 등을 조절할 목적으로 다양한 반복 구조 단위를 갖고 있어도 된다.

[0441] 특정 산분해성 수지로서는, (특히, 조성물이 ArF용의 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물로서 이용되는 경우)반복 단위 전부가 (메트)아크릴레이트계 반복 단위로 구성되는 것도 바람직하다. 이 경우, 반복 단위 전부가 메타크릴레이트계 반복 단위인 것, 반복 단위 전부가 아크릴레이트계 반복 단위인 것, 반복 단위 전부가 메타크릴레이트계 반복 단위와 아크릴레이트계 반복 단위에 의한 것 중 어느 것도 이용할 수 있고, 아크릴레이트계 반복 단위가 전체 반복 단위의 50몰% 이하인 것이 바람직하다.

[0442] 특정 산분해성 수지는, 통상의 방법에 따라(예를 들면 라디칼 중합) 합성할 수 있다.

[0443] GPC법에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서, 특정 산분해성 수지의 중량 평균 분자량은, 1,000~200,000이 바람직하고, 3,000~20,000이 보다 바람직하며, 5,000~15,000이 더 바람직하다. 특정 산분해성 수지의 중량 평균 분자량을, 1,000~200,000으로 함으로써, 내열성 및 드라이 에칭 내성의 열화를 보다 한층 억제할 수 있다. 또, 현상성의 열화, 및 점도가 높아져 제막성이 열화되는 것도 보다 한층 억제할 수 있다.

[0444] 특정 산분해성 수지의 분산도(분자량 분포)는, 통상 1~5이며, 1~3이 바람직하고, 1.2~3.0이 보다 바람직하며, 1.2~2.0이 더 바람직하다. 분산도가 작은 것일수록, 해상도, 및 레지스트 형상이 보다 우수하고, 또한, 레지스트 패턴의 측벽이 보다 매끄러워, 러프니스성도 보다 우수하다.

[0445] <<특정 산분해성 수지 이외의 다른 산분해성 수지>>

[0446] 레지스트 조성물은, 특정 산분해성 수지 이외의 다른 산분해성 수지를 포함하고 있어도 된다. 다른 산분해성 수지로서는, 예를 들면, pKa가 13 이하인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하지 않는 산분해성 수지, 및, 할로젠 원자를 포함하는 반복 단위를 포함하지 않는 산분해성 수지 등을 들 수 있다.

[0447] 또한, pKa가 13 이하인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기를 갖는 반복 단위를 포함하지 않는 산분해성 수지로서는, pKa가 13 이하인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기를 갖는 반복 단위를, pKa가 13 초과인 산기가 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 보호되어 이루어지는 산분해성기를 갖는 반복 단위로 바꾼 것 이외에는 특정 산분해성 수지와 동일한 양태의 산분해성 수지를 들 수 있다. 또, 할로젠 원자를 포함하는 반복 단위를 포함하지 않는 산분해성 수지로서는, 할로젠 원자를 포함하는 반복 단위를 포함하지 않는 것 이외에는 특정 산분해성 수지와 동일한 양태의 산분해성 수지를 들 수 있다.

[0448] [광산발생제]

[0449] 레지스트 조성물은, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 산을 발생하는 화합물(광산발생제)로서, 화합물 (I) 및 (II)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상(특정 광산발생제)을 포함한다.

[0450] 또한, 레지스트 조성물은, 후술하는 바와 같이 추가로 특정 광산발생제 이외의 다른 광산발생제(이하 "다른 광산발생제"라고도 한다)를 포함하고 있어도 된다.

[0451] 이하에 있어서, 먼저, 특정 광산발생제(화합물 (I) 및 (II))에 대하여 설명한다.

[0452] <화합물 (I)>

[0453] 화합물 (I)은, 1개 이상의 하기 구조 부위 X 및 1개 이상의 하기 구조 부위 Y를 갖는 화합물이며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 하기 구조 부위 X에서 유래하는 하기 제1 산성 부위와 하기 구조 부위 Y에서 유래하는 하기 제2 산성 부위를 포함하는 산을 발생하는 화합물이다.

- [0454] 구조 부위 X: 음이온 부위  $A_1^-$ 와 양이온 부위  $M_1^+$ 로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여  $HA_1$ 로 나타나는 제1 산성 부위를 형성하는 구조 부위
- [0455] 구조 부위 Y: 음이온 부위  $A_2^-$ 와 양이온 부위  $M_2^+$ 로 이루어지고, 또한 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여  $HA_2$ 로 나타나는 제2 산성 부위를 형성하는 구조 부위
- [0456] 단, 화합물 (I)은, 하기 조건 I을 충족시킨다.
- [0457] 조건 I: 상기 화합물 (I)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$  및 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위  $M_2^+$ 를  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PI이, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$ 을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는  $HA_1$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1과, 상기 구조 부위 Y 중의 상기 양이온 부위  $M_2^+$ 를  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는  $HA_2$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a2를 갖고, 또한, 상기 산해리 상수 a1보다 상기 산해리 상수 a2 쪽이 크다.
- [0458] 이하에 있어서, 조건 I을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0459] 화합물 (I)이, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 1개와, 상기 구조 부위 Y에서 유래하는 상기 제2 산성 부위를 1개 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PI은 " $HA_1$ 과  $HA_2$ 를 갖는 화합물"에 해당한다.
- [0460] 이와 같은 화합물 PI의 산해리 상수 a1 및 산해리 상수 a2는, 보다 구체적으로 설명하면, 화합물 PI의 산해리 상수를 구한 경우에 있어서, 화합물 PI이 " $A_1^-$ 과  $HA_2$ 를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a1이며, 상기 " $A_1^-$ 과  $HA_2$ 를 갖는 화합물"이 " $A_1^-$ 과  $A_2^-$ 를 갖는 화합물"이 될 때의 pKa가 산해리 상수 a2이다.
- [0461] 또, 화합물 (I)이, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개와, 상기 구조 부위 Y에서 유래하는 상기 제2 산성 부위를 1개 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PI은 "2개의  $HA_1$ 과 1개의  $HA_2$ 를 갖는 화합물"에 해당한다.
- [0462] 이와 같은 화합물 PI의 산해리 상수를 구한 경우, 화합물 PI이 "1개의  $A_1^-$ 과 1개의  $HA_1$ 과 1개의  $HA_2$ 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수, 및 "1개의  $A_1^-$ 과 1개의  $HA_1$ 과 1개의  $HA_2$ 를 갖는 화합물"이 "2개의  $A_1^-$ 과 1개의  $HA_2$ 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다. 또, "2개의  $A_1^-$ 과 1개의  $HA_2$ 를 갖는 화합물"이 "2개의  $A_1^-$ 과  $A_2^-$ 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가 산해리 상수 a2에 해당한다. 즉, 이와 같은 화합물 PI과 같이, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$ 을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는  $HA_1$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수가 복수 존재하는 경우, 복수의 산해리 상수 a1 중 가장 큰 값보다, 산해리 상수 a2의 값 쪽이 크다. 또한, 화합물 PI이 "1개의  $A_1^-$ 과 1개의  $HA_1$ 과 1개의  $HA_2$ 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수를 aa로 하고, "1개의  $A_1^-$ 과 1개의  $HA_1$ 과 1개의  $HA_2$ 를 갖는 화합물"이 "2개의  $A_1^-$ 과 1개의  $HA_2$ 를 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수를 ab로 했을 때, aa 및 ab의 관계는,  $aa < ab$ 를 충족시킨다.
- [0463] 산해리 상수 a1 및 산해리 상수 a2는, 상술한 산해리 상수의 측정 방법에 의하여 구해진다.
- [0464] 상기 화합물 PI은, 화합물 (I)에 활성광선 또는 방사선을 조사한 경우에, 발생하는 산에 해당한다.
- [0465] 화합물 (I)이 2개 이상의 구조 부위 X를 갖는 경우, 구조 부위 X는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 2개 이상의 상기  $A_1^-$ , 및 2개 이상의 상기  $M_1^+$ 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0466] 또, 화합물 (I) 중, 상기  $A_1^-$  및 상기  $A_2^-$ , 및, 상기  $M_1^+$  및 상기  $M_2^+$ 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 되지만, 상

기  $A_1^-$  및 상기  $A_2^-$ 는, 각각 상이한 것이 바람직하다.

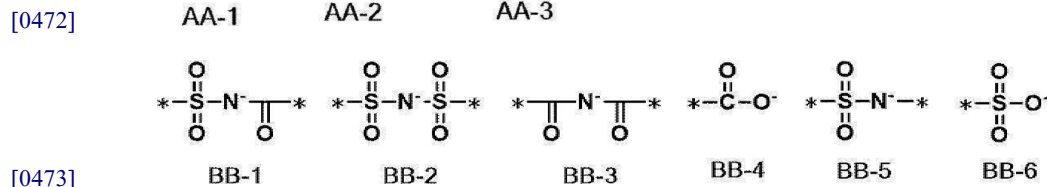
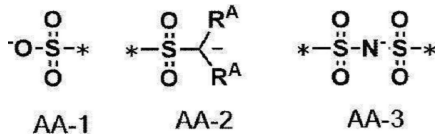
[0467] 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a1(산해리 상수 a1이 복수 존재하는 경우는 그 최댓값)과 산해리 상수 a2의 차는, 0.1 이상이 바람직하고, 0.5 이상이 보다 바람직하며, 1.0 이상이 더 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a1(산해리 상수 a1이 복수 존재하는 경우는 그 최댓값)과 산해리 상수 a2의 차의 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 16 이하이다.

[0468] 또, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a2는, 예를 들면, 20 이하이며, 15 이하가 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a2의 하한값으로서는, -4.0 이상이 바람직하다.

[0469] 또, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 점에서, 상기 화합물 PI에 있어서, 산해리 상수 a1은, 2.0 이하가 바람직하고, 0 이하가 보다 바람직하다. 또한, 산해리 상수 a1의 하한값으로서는, -20.0 이상이 바람직하다.

[0470] 음이온 부위  $A_1^-$  및 음이온 부위  $A_2^-$ 는, 부전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이며, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조 부위를 들 수 있다. 음이온 부위  $A_1^-$ 로서는, 산해리 상수가 작은 산성 부위를 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 그중에서도, 식 (AA-1)~(AA-3) 중 어느 하나인 것이 바람직하다. 또, 음이온 부위  $A_2^-$ 로서는, 음이온 부위  $A_1^-$ 보다 산해리 상수가 큰 산성 부위를 형성할 수 있는 것이 바람직하고, 식 (BB-1)~(BB-6) 중 어느 하나로부터 선택되는 것이 바람직하다. 또한, 이하의 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다. 또,  $R^A$ 는, 1가의 유기기를 나타낸다.  $R^A$ 로 나타나는 1가의 유기기로서는, 사이아노기, 트라이플루오로메틸기, 및 메테인설폰일기 등을 들 수 있다.

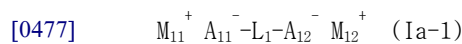
[0471] [화학식 42]



[0474] 또, 양이온 부위  $M_1^+$  및 양이온 부위  $M_2^+$ 는, 정전하를 띤 원자 또는 원자단을 포함하는 구조 부위이며, 예를 들면, 전하가 1가인 유기 양이온을 들 수 있다. 또한, 유기 양이온으로서 특별히 제한되지 않지만, 후술하는 식 (Ia-1) 중의  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$ 로 나타나는 유기 양이온과 동일한 것을 들 수 있다.

[0475] 화합물 (I)의 구체적인 구조로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 후술하는 식 (Ia-1)~식 (Ia-5)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0476] 이하에 있어서, 먼저, 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물에 대하여 설명한다. 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물은 이하와 같다.



[0478] 화합물 (Ia-1)는, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여,  $HA_{11} - L_1 - A_{12}H$ 로 나타나는 산을 발생한다.

[0479] 식 (Ia-1) 중,  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$ 는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.

[0480]  $A_{11}^-$  및  $A_{12}^-$ 는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다.

[0481]  $L_1$ 은, 2가의 연결기를 나타낸다.

[0482]  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$ 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0483]  $A_{11}^-$  및  $A_{12}^-$ 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 되지만, 서로 상이한 것이 바람직하다.

[0484] 단, 상기 식 (Ia-1)에 있어서,  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$ 로 나타나는 유기 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물  $PIa(HA_{11}-L_1-A_{12}H)$ 에 있어서,  $A_{12}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_2$ 는,  $HA_{11}$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1$ 보다 크다. 또한, 산해리 상수  $a_1$ 과 산해리 상수  $a_2$ 의 적합값에 대해서는, 상술한 바와 같다. 또, 화합물  $PIa$ 와, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (Ia-1)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.

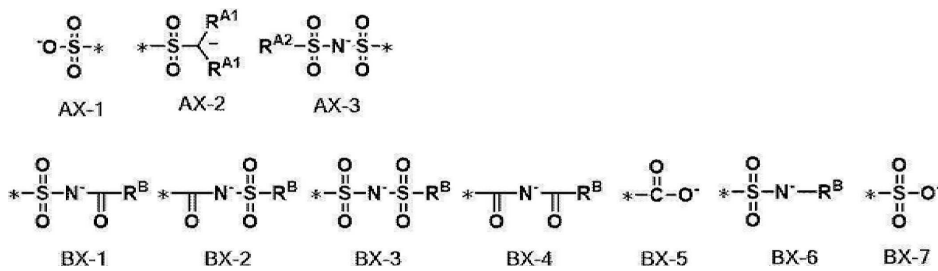
[0485] 또,  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$ ,  $A_{11}^-$  및  $A_{12}^-$ , 및  $L_1$  중 적어도 하나가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0486] 식 (Ia-1) 중,  $M_{11}^+$  및  $M_{12}^+$ 로 나타나는 유기 양이온에 대해서는, 후술하는 바와 같다.

[0487]  $A_{11}^-$ 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위  $A_1^-$ 을 포함하는 1가의 기를 의도한다. 또,  $A_{12}^-$ 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위  $A_2^-$ 를 포함하는 1가의 기를 의도한다.

[0488]  $A_{11}^-$  및  $A_{12}^-$ 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 상술한 식 (AA-1)~(AA-3) 및 식 (BB-1)~(BB-6) 중 어느 하나의 음이온 부위를 포함하는 1가의 음이온성 관능기인 것이 바람직하고, 식 (AX-1)~(AX-3), 및 식 (BX-1)~(BX-7)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기인 것이 보다 바람직하다.  $A_{11}^-$ 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 그중에서도, 식 (AX-1)~(AX-3) 중 어느 하나로 나타나는 1가의 음이온성 관능기인 것이 바람직하다. 또,  $A_{12}^-$ 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는, 그중에서도, 식 (BX-1)~(BX-7) 중 어느 하나로 나타나는 1가의 음이온성 관능기가 바람직하고, 식 (BX-1)~(BX-6) 중 어느 하나로 나타나는 1가의 음이온성 관능기가 보다 바람직하다.

[0489] [화학식 43]



[0491] 식 (AX-1)~(AX-3) 중,  $R^{A1}$  및  $R^{A2}$ 는, 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타낸다. \*는, 결합 위치를 나타낸다.

[0492]  $R^{A1}$ 로 나타나는 1가의 유기기로서는, 사이아노기, 트라이플루오로메틸기, 및 메테인설폰일기 등을 들 수 있다.

[0493]  $R^{A2}$ 로 나타나는 1가의 유기기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 아릴기가 바람직하다.

[0494] 상기 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.

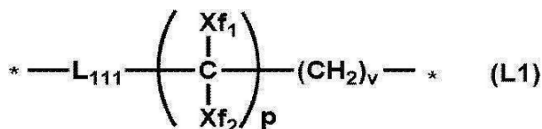
[0495] 상기 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다. 상기 알킬기가 치환기로서 불소 원자를 갖는 경우, 퍼플루오로알킬기여도 된다.

[0496] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0497] 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자, 아이오딘 원자, 또는, 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다.

- [0498] 식 (BX-1)~(BX-4) 및 식 (BX-6) 중, R<sup>B</sup>는, 1가의 유기기를 나타낸다. \*는, 결합 위치를 나타낸다.
- [0499] R<sup>B</sup>로 나타나는 1가의 유기기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 혹은 환상의 알킬기, 또는 아릴기가 바람직하다.
- [0500] 상기 알킬기의 탄소수는 1~15가 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하다.
- [0501] 상기 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서 특별히 제한되지 않지만, 치환기로서는, 불소 원자 또는 사이아노기가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다. 상기 알킬기가 치환기로서 불소 원자를 갖는 경우, 퍼플루오로알킬기여도 된다.
- [0502] 또한, 알킬기에 있어서 결합 위치가 되는 탄소 원자(예를 들면, 식 (BX-1) 및 (BX-4)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 -CO-와 직접 결합하는 탄소 원자가 해당되고, 식 (BX-2) 및 (BX-3)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 -SO<sub>2</sub>-와 직접 결합하는 탄소 원자가 해당되며, 식 (BX-6)의 경우, 알킬기 중의 식 중에 명시되는 -N<sup>-</sup>과 직접 결합하는 탄소 원자가 해당된다.)가 치환기를 갖는 경우, 불소 원자 또는 사이아노기 이외의 치환기인 것도 바람직하다.
- [0503] 또, 상기 알킬기는, 탄소 원자가 카보닐 탄소로 치환되어 있어도 된다.
- [0504] 상기 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.
- [0505] 상기 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 사이아노기, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10이 바람직하고, 탄소수 2~6이 보다 바람직하다.)가 바람직하고, 불소 원자, 아이오딘 원자, 퍼플루오로알킬기, 알킬기, 알콕시기, 또는 알콕시카보닐기가 보다 바람직하다.
- [0506] 식 (Ia-1) 중, L<sub>1</sub>로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, -CO-, -NR-, -CO-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 복소환기(적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 탄화수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.
- [0507] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 2가의 방향족 복소환기, 및 2가의 방향족 탄화수소환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.
- [0508] L<sub>1</sub>로 나타나는 2가의 연결기로서는, 그중에서도 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기인 것이 바람직하다.

[0509] [화학식 44]



- [0510]
- [0511] 식 (L1) 중, L<sub>111</sub>은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.
- [0512] L<sub>111</sub>로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -NH-, -O-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상 및 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다), 치환기를 갖고 있어도 되는 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴렌(바람직하게는 탄소수 6~10), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않

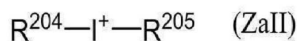
고, 예를 들면, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

- [0513] p는, 0~3의 정수를 나타내고, 1~3의 정수를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0514] v는, 0 또는 1의 정수를 나타낸다.
- [0515] Xf<sub>1</sub>은, 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. 또, 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기로서는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.
- [0516] Xf<sub>2</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기로서 불소 원자를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 불소 원자를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. Xf<sub>2</sub>로서는, 그중에서도, 불소 원자, 또는 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하다.
- [0517] 그중에서도, Xf<sub>1</sub> 및 Xf<sub>2</sub>로서는, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF<sub>3</sub>인 것이 보다 바람직하다. 특히, Xf<sub>1</sub> 및 Xf<sub>2</sub>가, 모두 불소 원자인 것이 더 바람직하다.
- [0518] \*는 결합 위치를 나타낸다.
- [0519] 식 (Ia-1) 중의 L<sub>1</sub>이 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기를 나타내는 경우, 식 (L1) 중의 L<sub>111</sub> 측의 결합손(\*)이, 식 (Ia-1) 중의 A<sub>12</sub><sup>-</sup>와 결합하는 것이 바람직하다.

[0520] (Ia-1) 중, M<sub>11</sub><sup>+</sup> 및 M<sub>12</sub><sup>+</sup>로 나타나는 유기 양이온의 바람직한 형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0521] M<sub>11</sub><sup>+</sup> 및 M<sub>12</sub><sup>+</sup>로 나타나는 유기 양이온은, 각각 독립적으로, 식 (ZaI)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaI)) 또는 식 (ZaII)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaII))이 바람직하다.

[0522] [화학식 45]



- [0523]
- [0524] 상기 식 (ZaI)에 있어서,
- [0525] R<sup>201</sup>, R<sup>202</sup>, 및 R<sup>203</sup>은, 각각 독립적으로, 유기기를 나타낸다.

[0526] R<sup>201</sup>, R<sup>202</sup>, 및 R<sup>203</sup>으로서의 유기기의 탄소수는, 통상 1~30이며, 1~20이 바람직하다. 또, R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup> 중 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 환 내에 산소 원자, 황 원자, 에스터기, 아마이드기, 또는 카보닐기를 포함하고 있어도 된다. R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup> 중 2개가 결합하여 형성하는 기로서는, 예를 들면, 알킬렌기(예를 들면, 뷰틸렌기 및 펜틸렌기), 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-를 들 수 있다.

[0527] 식 (ZaI)에 있어서의 유기 양이온의 적합한 양태로서는, 후술하는, 양이온 (ZaI-1), 양이온 (ZaI-2), 식 (ZaI-3b)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaI-3b)), 및 식 (ZaI-4b)로 나타나는 유기 양이온(양이온 (ZaI-4b))을 들 수 있다.

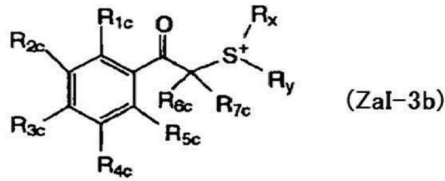
[0528] 먼저, 양이온 (ZaI-1)에 대하여 설명한다.

[0529] 양이온 (ZaI-1)은, 상기 식 (ZaI)의 R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup> 중 적어도 하나가 아릴기인, 아릴설포늄 양이온이다.

- [0530] 아릴설포늄 양이온은,  $R_{201}\sim R_{203}$  전부 아릴기여도 되고,  $R_{201}\sim R_{203}$ 의 일부가 아릴기이며, 나머지가 알킬기 또는 사이클로알킬기여도 된다.
- [0531] 또,  $R_{201}\sim R_{203}$  중 1개가 아릴기이며,  $R^{201}\sim R^{203}$  중 나머지의 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, 환 내에 산소 원자, 황 원자, 에스터기, 아마이드기, 또는 카보닐기를 포함하고 있어도 된다.  $R^{201}\sim R^{203}$  중 2개가 결합하여 형성하는 기로서는, 예를 들면, 1개 이상의 메틸렌기가 산소 원자, 황 원자, 에스터기, 아마이드기, 및/또는 카보닐기로 치환되어 있어도 되는 알킬렌기(예를 들면, 뷰틸렌기, 펜틸렌기, 또는  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )를 들 수 있다.
- [0532] 아릴설포늄 양이온으로서, 예를 들면, 트리아릴설포늄 양이온, 디아릴알킬설포늄 양이온, 아릴디아릴알킬설포늄 양이온, 디아릴사이클로알킬설포늄 양이온, 및 아릴다이사이클로알킬설포늄 양이온을 들 수 있다.
- [0533] 아릴설포늄 양이온에 포함되는 아릴기로서는, 페닐기 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. 아릴기는, 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자 등을 갖는 헤테로환 구조를 갖는 아릴기여도 된다. 헤테로환 구조로서는, 피롤 잔기, 퓨란 잔기, 싸이오펜 잔기, 인돌 잔기, 벤조퓨란 잔기, 및 벤조싸이오펜 잔기 등을 들 수 있다. 아릴설포늄 양이온이 2개 이상의 아릴기를 갖는 경우에, 2개 이상 존재하는 아릴기는 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0534] 아릴설포늄 양이온이 필요에 따라 갖고 있는 알킬기 또는 사이클로알킬기는, 탄소수 1~15의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~15의 분기쇄상 알킬기, 또는 탄소수 3~15의 사이클로알킬기가 바람직하고, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 및 사이클로헥실기 등이 보다 바람직하다.
- [0535]  $R^{201}\sim R^{203}$ 의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 각각 독립적으로, 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~14), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15), 할로젠 원자(예를 들면 불소, 아이오딘), 수산기, 카복실기, 에스터기, 설펜일기, 설펜일기, 알킬싸이오기, 및 페닐싸이오기 등이 바람직하다.
- [0536] 상기 치환기는 가능한 경우 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 예를 들면, 상기 알킬기가 치환기로서 할로젠 원자를 가지며, 트라이플루오로메틸기 등의 할로젠화 알킬기로 되어 있는 것도 바람직하다.
- [0537] 또, 상기 치환기는 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.
- [0538] 또한, 산분해성기란, 산의 작용에 의하여 분해되어 산기를 발생하는 기를 의도하며, 산의 작용에 의하여 탈리되는 탈리기로 산기가 보호된 구조인 것이 바람직하다. 상기의 산기 및 탈리기로서는, 앞서 설명한 바와 같다.
- [0539] 다음으로, 양이온 (ZaI-2)에 대하여 설명한다.
- [0540] 양이온 (ZaI-2)는, 식 (ZaI)에 있어서의  $R^{201}\sim R^{203}$ 이, 각각 독립적으로, 방향환을 갖지 않는 유기기를 나타내는 양이온이다. 여기에서 방향환이란, 헤테로 원자를 포함하는 방향족환도 포함한다.
- [0541]  $R^{201}\sim R^{203}$ 으로서의 방향환을 갖지 않는 유기기는, 일반적으로 탄소수 1~30이며, 탄소수 1~20이 바람직하다.
- [0542]  $R^{201}\sim R^{203}$ 은, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 알릴기, 또는 바이닐기가 바람직하고, 직쇄상 또는 분기쇄상의 2-옥소알킬기, 2-옥소사이클로알킬기, 또는 알콕시카보닐메틸기가 보다 바람직하며, 직쇄상 또는 분기쇄상의 2-옥소알킬기가 더 바람직하다.
- [0543]  $R^{201}\sim R^{203}$ 의 알킬기 및 사이클로알킬기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~10의 분기쇄상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 및 펜틸기), 및, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(예를 들면 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 및 노보닐기)를 들 수 있다.
- [0544]  $R^{201}\sim R^{203}$ 은, 할로젠 원자, 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~5), 수산기, 사이아노기, 또는 나이트로기에 의하여 더 치환되어 있어도 된다.
- [0545] 또,  $R^{201}\sim R^{203}$ 의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람

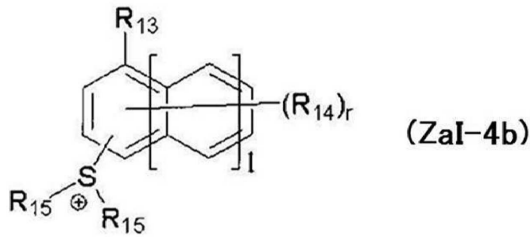
직하다.

- [0546] 다음으로, 양이온 (ZaI-3b)에 대하여 설명한다.
- [0547] 양이온 (ZaI-3b)는, 하기 식 (ZaI-3b)로 나타나는 양이온이다.
- [0548] [화학식 46]



- [0549]
- [0550] 식 (ZaI-3b) 중,
- [0551] R<sub>1c</sub>~R<sub>5c</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐옥시기, 사이클로알킬카보닐옥시기, 할로젠 원자, 수산기, 나이트로기, 알킬싸이오기, 또는 아릴싸이오기를 나타낸다.
- [0552] R<sub>6c</sub> 및 R<sub>7c</sub>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기(t-부틸기 등), 사이클로알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기, 또는 아릴기를 나타낸다.
- [0553] R<sub>x</sub> 및 R<sub>y</sub>는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 2-옥소알킬기, 2-옥소사이클로알킬기, 알콕시카보닐알킬기, 알릴기, 또는 바이닐기를 나타낸다.
- [0554] 또, R<sub>1c</sub>~R<sub>7c</sub>, 및 R<sub>x</sub> 및 R<sub>y</sub>의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.
- [0555] R<sub>1c</sub>~R<sub>5c</sub> 중 어느 2개 이상, R<sub>5c</sub>와 R<sub>6c</sub>, R<sub>6c</sub>와 R<sub>7c</sub>, R<sub>5c</sub>와 R<sub>x</sub>, 및 R<sub>x</sub>와 R<sub>y</sub>는, 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고, 이 환은, 각각 독립적으로, 산소 원자, 황 원자, 케톤기, 에스터 결합, 또는 아마이드 결합을 포함하고 있어도 된다.
- [0556] 상기 환으로서, 방향족 또는 비방향족의 탄화 수소환, 방향족 또는 비방향족의 헤테로환, 및 이들 환이 2개 이상 조합되어 이루어지는 다환 축합환을 들 수 있다. 환으로서, 3~10원환을 들 수 있고, 4~8원환이 바람직하며, 5 또는 6원환이 보다 바람직하다.
- [0557] R<sub>1c</sub>~R<sub>5c</sub> 중 어느 2개 이상, R<sub>6c</sub>와 R<sub>7c</sub>, 및 R<sub>x</sub>와 R<sub>y</sub>가 결합하여 형성하는 기로서는, 부틸렌기 및 펜틸렌기 등의 알킬렌기를 들 수 있다. 이 알킬렌기 중의 메틸렌기가 산소 원자 등의 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다.
- [0558] R<sub>5c</sub>와 R<sub>6c</sub>, 및 R<sub>5c</sub>와 R<sub>x</sub>가 결합하여 형성하는 기로서는, 단결합 또는 알킬렌기가 바람직하다. 알킬렌기로서는, 메틸렌기 및 에틸렌기 등을 들 수 있다.
- [0559] R<sub>1c</sub>~R<sub>5c</sub>, R<sub>6c</sub>, R<sub>7c</sub>, R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, 및 R<sub>1c</sub>~R<sub>5c</sub> 중 어느 2개 이상, R<sub>5c</sub>와 R<sub>6c</sub>, R<sub>6c</sub>와 R<sub>7c</sub>, R<sub>5c</sub>와 R<sub>x</sub>, 및 R<sub>x</sub>와 R<sub>y</sub>가 각각 서로 결합하여 형성하는 환은, 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0560] 다음으로, 양이온 (ZaI-4b)에 대하여 설명한다.
- [0561] 양이온 (ZaI-4b)는, 하기 식 (ZaI-4b)로 나타나는 양이온이다.

[0562] [화학식 47]



[0563]

[0564] 식 (ZaI-4b) 중,

[0565] 1은 0~2의 정수를 나타낸다.

[0566] r은 0~8의 정수를 나타낸다.

[0567] R<sub>13</sub>은, 수소 원자, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 아이오딘 원자 등), 수산기, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 카복실기, 알콕시카보닐기, 또는 사이클로알킬기를 갖는 기(사이클로알킬기 자체여도 되고, 사이클로알킬기를 일부에 포함하는 기여도 된다)를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다.

[0568] R<sub>14</sub>는, 수산기, 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 아이오딘 원자 등), 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 알킬설폰일기, 사이클로알킬설폰일기, 또는 사이클로알킬기를 갖는 기(사이클로알킬기 자체여도 되고, 사이클로알킬기를 일부에 포함하는 기여도 된다)를 나타낸다. 이들 기는 치환기를 가져도 된다. R<sub>14</sub>는, 복수 존재하는 경우는 각각 독립적으로, 수산기 등의 상기 기를 나타낸다.

[0569] R<sub>15</sub>는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 나프틸기를 나타낸다. 2개의 R<sub>15</sub>가 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 2개의 R<sub>15</sub>가 서로 결합하여 환을 형성할 때, 환 골격 내에, 산소 원자, 또는 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함해도 된다. 일 양태에 있어서, 2개의 R<sub>15</sub>가 알킬렌기이며, 서로 결합하여 환 구조를 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 알킬기, 상기 사이클로알킬기, 및 상기 나프틸기, 및, 2개의 R<sub>15</sub>가 서로 결합하여 형성하는 환은 치환기를 가져도 된다.

[0570] 식 (ZaI-4b)에 있어서, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, 및 R<sub>15</sub>의 알킬기는, 직쇄상 또는 분기쇄상인 것이 바람직하다. 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하다. 알킬기는, 메틸기, 에틸기, n-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기 등이 보다 바람직하다.

[0571] 또, R<sub>13</sub>~R<sub>15</sub>, 및, R<sub>x</sub> 및 R<sub>y</sub>의 각 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0572] 다음으로, 식 (ZaII)에 대하여 설명한다.

[0573] 식 (ZaII) 중, R<sup>204</sup> 및 R<sup>205</sup>는, 각각 독립적으로, 아릴기, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타낸다.

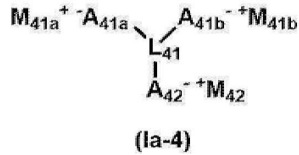
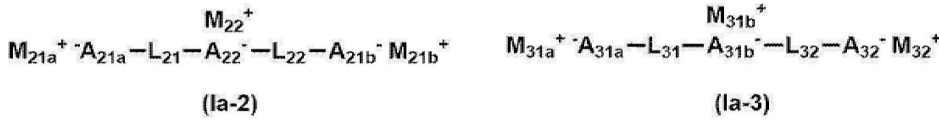
[0574] R<sup>204</sup> 및 R<sup>205</sup>의 아릴기로서는, 페닐기, 또는 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다. R<sup>204</sup> 및 R<sup>205</sup>의 아릴기는, 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자 등을 갖는 헤테로환을 갖는 아릴기여도 된다. 헤테로환을 갖는 아릴기의 골격으로서, 예를 들면, 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 인돌, 벤조퓨란, 및 벤조싸이오펜 등을 들 수 있다.

[0575] R<sup>204</sup> 및 R<sup>205</sup>의 알킬기 및 사이클로알킬기로서는, 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기 또는 탄소수 3~10의 분기쇄상 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 또는 펜틸기), 또는 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(예를 들면 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 또는 노보닐기)가 바람직하다.

[0576] R<sup>204</sup> 및 R<sup>205</sup>의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 된다. R<sup>204</sup> 및 R<sup>205</sup>의 아릴기, 알킬기, 및 사이클로알킬기가 갖고 있어도 되는 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기(예를 들면 탄소수 1~15), 사이클로알킬기(예를 들면 탄소수 3~15), 아릴기(예를 들면 탄소수 6~15), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~15), 할로젠 원자, 수산기, 및 페닐싸이오기 등을 들 수 있다. 또, R<sup>204</sup> 및 R<sup>205</sup>의 치환기는, 각각 독립적으로, 치환기의 임의의 조합에 의하여, 산분해성기를 형성하는 것도 바람직하다.

[0577] 다음으로, 식 (Ia-2)~(Ia-4)에 대하여 설명한다.

[0578] [화학식 48]

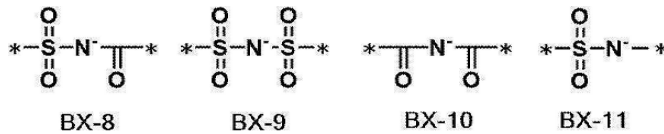


[0579]

[0580] 식 (Ia-2) 중,  $A_{21a}^-$  및  $A_{21b}^-$ 는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서,  $A_{21a}^-$  및  $A_{21b}^-$ 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위  $A_1^-$ 을 포함하는 1가의 기를 의도한다.  $A_{21a}^-$  및  $A_{21b}^-$ 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 상술한 식 (AX-1)~(AX-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기 등을 들 수 있다.

[0581]  $A_{22}^-$ 는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서,  $A_{22}^-$ 로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위  $A_2^-$ 를 포함하는 2가의 기를 의도한다.  $A_{22}^-$ 로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (BX-8)~(BX-11)로 나타나는 2가의 음이온성 관능기 등을 들 수 있다.

[0582] [화학식 49]



[0583]

[0584]  $M_{21a}^+$ ,  $M_{21b}^+$ , 및  $M_{22}^+$ 는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.  $M_{21a}^+$ ,  $M_{21b}^+$ , 및  $M_{22}^+$ 로 나타나는 유기 양이온으로서는, 상술한  $M_1^+$ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0585]

$L_{21}$  및  $L_{22}$ 는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

[0586] 또, 상기 식 (Ia-2)에 있어서,  $M_{21a}^+$ ,  $M_{21b}^+$ , 및  $M_{22}^+$ 로 나타나는 유기 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-2에 있어서,  $A_{22}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_2$ 는,  $A_{21a}H$ 에서 유래하는 산해리 상수  $a_{1-1}$  및  $A_{21b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_{1-2}$ 보다 크다. 또한, 산해리 상수  $a_{1-1}$ 과 산해리 상수  $a_{1-2}$ 는, 상술한 산해리 상수  $a_1$ 에 해당한다.

[0587] 또한,  $A_{21a}^-$  및  $A_{21b}^-$ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또,  $M_{21a}^+$ ,  $M_{21b}^+$ , 및  $M_{22}^+$ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0588] 또,  $M_{21a}^+$ ,  $M_{21b}^+$ ,  $M_{22}^+$ ,  $A_{21a}^-$ ,  $A_{21b}^-$ ,  $A_{22}^-$ ,  $L_{21}$ , 및  $L_{22}$  중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

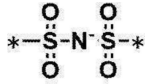
[0589] 식 (Ia-3) 중,  $A_{31a}^-$  및  $A_{32}^-$ 는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 또한,  $A_{31a}^-$ 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (Ia-2) 중의  $A_{21a}^-$  및  $A_{21b}^-$ 와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0590]  $A_{32}^-$ 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기는, 상술한 음이온 부위  $A_2^-$ 를 포함하는 1가의 기를 의도한다.  $A_{32}^-$ 로 나타

나는 1가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 상술한 식 (BX-1)~(BX-7)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기 등을 들 수 있다.

[0591]  $A_{31b}^-$ 는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서,  $A_{31b}^-$ 로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위  $A_1^-$ 을 포함하는 2가의 기를 의도한다.  $A_{31b}^-$ 로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 이하에 나타내는 식 (AX-4)로 나타나는 2가의 음이온성 관능기 등을 들 수 있다.

[0592] [화학식 50]



[0593] AX-4

[0594]  $M_{31a}^+$ ,  $M_{31b}^+$ , 및  $M_{32}^+$ 는, 각각 독립적으로, 1가의 유기 양이온을 나타낸다.  $M_{31a}^+$ ,  $M_{31b}^+$ , 및  $M_{32}^+$ 로 나타나는 유기 양이온으로서, 상술한  $M_1^+$ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0595]  $L_{31}$  및  $L_{32}$ 는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다.

[0596] 단, 상기 식 (Ia-3)에 있어서,  $M_{31a}^+$ ,  $M_{31b}^+$ , 및  $M_{32}^+$ 로 나타나는 유기 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-3에 있어서,  $A_{32}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_2$ 는,  $A_{31a}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1-3$  및  $A_{31b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1-4$ 보다 크다. 또한, 산해리 상수  $a_1-3$ 과 산해리 상수  $a_1-4$ 는, 상술한 산해리 상수  $a_1$ 에 해당한다.

[0597] 또한,  $A_{31a}^-$  및  $A_{32}^-$ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또,  $M_{31a}^+$ ,  $M_{31b}^+$ , 및  $M_{32}^+$ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0598] 또,  $M_{31a}^+$ ,  $M_{31b}^+$ ,  $M_{32}^+$ ,  $A_{31a}^-$ ,  $A_{31b}^-$ ,  $A_{32}^-$ ,  $L_{31}$ , 및  $L_{32}$  중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0599] 식 (Ia-4) 중,  $A_{41a}^-$ ,  $A_{41b}^-$ , 및  $A_{42}^-$ 는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 또한,  $A_{41a}^-$  및  $A_{41b}^-$ 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (Ia-2) 중의  $A_{21a}^-$  및  $A_{21b}^-$ 와 동일한 의미이다. 또,  $A_{42}^-$ 로 나타나는 1가의 음이온성 관능기의 정의는, 상술한 식 (Ia-3) 중의  $A_{32}^-$ 와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0600]  $M_{41a}^+$ ,  $M_{41b}^+$ , 및  $M_{42}^+$ 는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다.

[0601]  $L_{41}$ 은, 3가의 유기기를 나타낸다.

[0602] 단, 상기 식 (Ia-4)에 있어서,  $M_{41a}^+$ ,  $M_{41b}^+$ , 및  $M_{42}^+$ 로 나타나는 유기 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-4에 있어서,  $A_{42}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_2$ 는,  $A_{41a}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1-5$  및  $A_{41b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1-6$ 보다 크다. 또한, 산해리 상수  $a_1-5$ 와 산해리 상수  $a_1-6$ 은, 상술한 산해리 상수  $a_1$ 에 해당한다.

[0603] 또한,  $A_{41a}^-$ ,  $A_{41b}^-$ , 및  $A_{42}^-$ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또,  $M_{41a}^+$ ,  $M_{41b}^+$ , 및  $M_{42}^+$ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

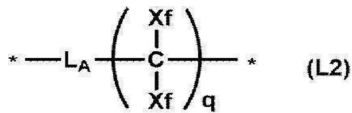
[0604] 또,  $M_{41a}^+$ ,  $M_{41b}^+$ ,  $M_{42}^+$ ,  $A_{41a}^-$ ,  $A_{41b}^-$ ,  $A_{42}^-$ , 및  $L_{41}$  중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0605] 식 (Ia-2) 중의 L<sub>21</sub> 및 L<sub>22</sub>, 및, 식 (Ia-3) 중의 L<sub>31</sub> 및 L<sub>32</sub>로 나타나는 2가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -NR-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 복소환기(적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 탄화 수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 유기기를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

[0606] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 2가의 방향족 복소환기, 및 2가의 방향족 탄화 수소환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0607] 식 (Ia-2) 중의 L<sub>21</sub> 및 L<sub>22</sub>, 및, 식 (Ia-3) 중의 L<sub>31</sub> 및 L<sub>32</sub>로 나타나는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 하기 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기인 것도 바람직하다.

[0608] [화학식 51]



[0609] 식 (L2) 중, q는, 1~3의 정수를 나타낸다. \*는 결합 위치를 나타낸다.

[0611] X<sub>f</sub>는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는, 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기를 나타낸다. 이 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하다. 또, 적어도 하나의 불소 원자로 치환된 알킬기로서는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0612] X<sub>f</sub>는, 불소 원자 또는 탄소수 1~4의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 CF<sub>3</sub>인 것이 보다 바람직하다. 특히, 쌍방의 X<sub>f</sub>가 불소 원자인 것이 더 바람직하다.

[0613] L<sub>A</sub>는, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0614] L<sub>A</sub>로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -O-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 2가의 방향족 탄화 수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다.

[0615] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 및 2가의 방향족 탄화 수소환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

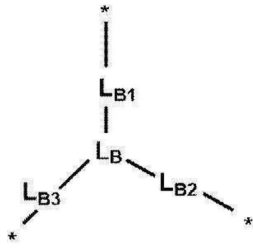
[0616] 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, \*-CF<sub>2</sub>-, \*-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, \*-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, \*-Ph-O-SO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, \*-Ph-O-SO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, 및 \*-Ph-O-SO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, \*-Ph-OCO-CF<sub>2</sub>-\* 등을 들 수 있다. 또한, Ph란, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기이며, 1,4-페닐렌기인 것이 바람직하다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않지만, 알킬기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 알콕시기(예를 들면, 탄소수 1~10이 바람직하고, 탄소수 1~6이 보다 바람직하다.), 또는 알콕시카보닐기(예를 들면, 탄소수 2~10이 바람직하고, 탄소수 2~6이 보다 바람직하다.)가 바람직하다.

[0617] 식 (Ia-2) 중의 L<sub>21</sub> 및 L<sub>22</sub>가 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (L2) 중의 L<sub>A</sub> 측의 결합손(\*)이, 식 (Ia-2) 중의 A<sub>22</sub><sup>-</sup>와 결합하는 것이 바람직하다.

[0618] 또, 식 (Ia-3) 중의 L<sub>32</sub>가 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (L2) 중의 L<sub>A</sub> 측의 결합손(\*)이, 식 (Ia-3) 중의 A<sub>32</sub><sup>-</sup>와 결합하는 것이 바람직하다.

[0619] 식 (Ia-4) 중의 L<sub>41</sub>로 나타나는 3가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 하기 식 (L3)으로 나타나는 3가의 유기기를 들 수 있다.

[0620] [화학식 52]



(L3)

[0621]

[0622] 식 (L3) 중, L<sub>B</sub>는, 3가의 탄화 수소환기 또는 3가의 복소환기를 나타낸다. \*는 결합 위치를 나타낸다.

[0623] 상기 탄화 수소환기는, 방향족 탄화 수소환기여도 되고, 지방족 탄화 수소환기여도 된다. 상기 탄화 수소환기에 포함되는 탄소수는, 6~18이 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하다. 상기 복소환기는, 방향족 복소환기여도 되고, 지방족 복소환기여도 된다. 상기 복소환은, 적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환인 것이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.

[0624] L<sub>B</sub>로서는, 그중에서도, 3가의 탄화 수소환기가 바람직하고, 벤젠환기 또는 아다만테인환기가 보다 바람직하다. 벤젠환기 또는 아다만테인환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

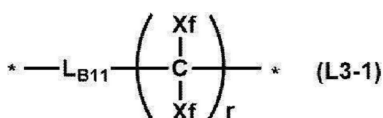
[0625] 또, 식 (L3) 중, L<sub>B1</sub>~L<sub>B3</sub>은, 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. L<sub>B1</sub>~L<sub>B3</sub>으로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, -CO-, -NR-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬렌기(바람직하게는 탄소수 3~15), 알켄일렌기(바람직하게는 탄소수 2~6), 2가의 지방족 복소환기(적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 복소환기(적어도 하나의 N 원자, O 원자, S 원자, 또는 Se 원자를 환 구조 내에 갖는 5~10원환이 바람직하고, 5~7원환이 보다 바람직하며, 5~6원환이 더 바람직하다.), 2가의 방향족 탄화 수소환기(6~10원환이 바람직하고, 6원환이 더 바람직하다.), 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 들 수 있다. 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~6)가 바람직하다.

[0626] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 상기 알켄일렌기, 상기 2가의 지방족 복소환기, 2가의 방향족 복소환기, 및 2가의 방향족 탄화 수소환기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0627] L<sub>B1</sub>~L<sub>B3</sub>으로 나타나는 2가의 연결기로서는, 상기 중에서도, -CO-, -NR-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기, 및 이들의 복수를 조합한 2가의 연결기가 바람직하다.

[0628] L<sub>B1</sub>~L<sub>B3</sub>으로 나타나는 2가의 연결기로서는, 그중에서도 식 (L3-1)로 나타나는 2가의 연결기인 것이 보다 바람직하다.

[0629] [화학식 53]



[0630]

[0631] 식 (L3-1) 중, L<sub>B11</sub>은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0632] L<sub>B11</sub>로 나타나는 2가의 연결기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, -CO-, -O-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 치환기를 갖고

있어도 되는 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~6. 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 및 이들 복수를 조합한 2가의 연결기를 들 수 있다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0633] r은, 1~3의 정수를 나타낸다.

[0634] Xf는, 상술한 식 (L2) 중의 Xf와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0635] \*는 결합 위치를 나타낸다.

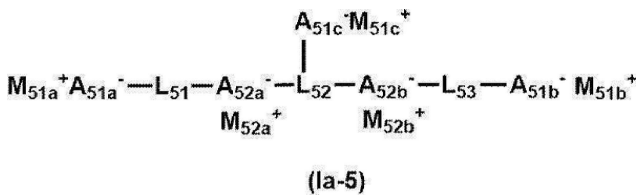
[0636] L<sub>B1</sub>~L<sub>B3</sub>으로 나타나는 2가의 연결기로서는, 예를 들면, \*-O-\*, \*-O-SO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, \*-O-SO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, \*-O-SO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, 및 \*-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-\* 등을 들 수 있다.

[0637] 식 (Ia-4) 중의 L<sub>41</sub>이 식 (L3-1)로 나타나는 2가의 연결기를 포함하고, 또한, 식 (L3-1)로 나타나는 2가의 연결기와 A<sub>42</sub><sup>-</sup>가 결합하는 경우, 식 (L3-1) 중에 명시되는 탄소 원자 측의 결합손(\*)이, 식 (Ia-4) 중의 A<sub>42</sub><sup>-</sup>와 결합하는 것이 바람직하다.

[0638] 또, 식 (Ia-4) 중의 L<sub>41</sub>이 식 (L3-1)로 나타나는 2가의 연결기를 포함하고, 또한, 식 (L3-1)로 나타나는 2가의 연결기와 A<sub>41a</sub><sup>-</sup> 및 A<sub>41b</sub><sup>-</sup>가 결합하는 경우, 식 (L3-1) 중에 명시되는 탄소 원자 측의 결합손(\*)이, 식 (Ia-4) 중의 A<sub>41a</sub><sup>-</sup> 및 A<sub>41b</sub><sup>-</sup>와 결합하는 것도 바람직하다.

[0639] 다음으로, 식 (Ia-5)에 대하여 설명한다.

[0640] [화학식 54]



[0641]

[0642] 식 (Ia-5) 중, A<sub>51a</sub><sup>-</sup>, A<sub>51b</sub><sup>-</sup>, 및 A<sub>51c</sub><sup>-</sup>는, 각각 독립적으로, 1가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A<sub>51a</sub><sup>-</sup>, A<sub>51b</sub><sup>-</sup>, 및 A<sub>51c</sub><sup>-</sup>로 나타나는 1가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A<sub>1</sub><sup>-</sup>을 포함하는 1가의 기를 의도한다. A<sub>51a</sub><sup>-</sup>, A<sub>51b</sub><sup>-</sup>, 및 A<sub>51c</sub><sup>-</sup>로 나타나는 1가의 음이온성 관능기로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 상술한 식 (AX-1)~(AX-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1가의 음이온성 관능기 등을 들 수 있다.

[0643] A<sub>52a</sub><sup>-</sup> 및 A<sub>52b</sub><sup>-</sup>는, 2가의 음이온성 관능기를 나타낸다. 여기에서, A<sub>52a</sub><sup>-</sup> 및 A<sub>52b</sub><sup>-</sup>로 나타나는 2가의 음이온성 관능기란, 상술한 음이온 부위 A<sub>2</sub><sup>-</sup>를 포함하는 2가의 기를 의도한다. A<sub>52a</sub><sup>-</sup> 및 A<sub>52b</sub><sup>-</sup>로 나타나는 2가의 음이온성 관능기로서는, 예를 들면, 상술한 식 (BX-8)~(BX-11)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 음이온성 관능기 등을 들 수 있다.

[0644] M<sub>51a</sub><sup>+</sup>, M<sub>51b</sub><sup>+</sup>, M<sub>51c</sub><sup>+</sup>, M<sub>52a</sub><sup>+</sup>, 및 M<sub>52b</sub><sup>+</sup>는, 각각 독립적으로, 유기 양이온을 나타낸다. M<sub>51a</sub><sup>+</sup>, M<sub>51b</sub><sup>+</sup>, M<sub>51c</sub><sup>+</sup>, M<sub>52a</sub><sup>+</sup>, 및 M<sub>52b</sub><sup>+</sup>로 나타나는 유기 양이온으로서, 상술한 M<sub>1</sub><sup>+</sup>과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0645] L<sub>51</sub> 및 L<sub>53</sub>은, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타낸다. L<sub>51</sub> 및 L<sub>53</sub>으로 나타나는 2가의 유기기로서는, 상술한 식 (Ia-2) 중의 L<sub>21</sub> 및 L<sub>22</sub>와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 식 (Ia-5) 중의 L<sub>51</sub>이 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (L2) 중의 L<sub>A</sub> 측의 결합손(\*)이, 식 (Ia-5) 중의 A<sub>52a</sub><sup>-</sup>와 결합하는 것도 바람직하다. 또, 식 (Ia-5) 중의 L<sub>53</sub>이 식 (L2)로 나타나는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 식 (L2) 중의 L<sub>A</sub> 측의 결합

합손(\*)이, 식 (Ia-5) 중의  $A_{52b}^-$ 와 결합하는 것도 바람직하다.

[0646]  $L_{52}$ 는, 3가의 유기기를 나타낸다.  $L_{52}$ 로 나타나는 3가의 유기기로서는, 상술한 식 (Ia-4) 중의  $L_{41}$ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 또한, 식 (Ia-5) 중의  $L_{52}$ 가 식 (L3-1)로 나타나는 2가의 연결기를 포함하고, 또한, 식 (L3-1)로 나타나는 2가의 연결기와  $A_{51c}^-$ 가 결합하는 경우, 식 (L3-1) 중에 명시되는 탄소 원자 측의 결합손(\*)이, 식 (Ia-5) 중의  $A_{51c}^-$ 와 결합하는 것도 바람직하다.

[0647] 또, 상기 식 (Ia-5)에 있어서,  $M_{51a}^+$ ,  $M_{51b}^+$ ,  $M_{51c}^+$ ,  $M_{52a}^+$ , 및  $M_{52b}^+$ 로 나타나는 유기 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIa-5에 있어서,  $A_{52a}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_{2-1}$  및  $A_{52b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_{2-2}$ 는,  $A_{51a}H$ 에서 유래하는 산해리 상수  $a_{1-1}$ ,  $A_{51b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_{1-2}$ , 및  $A_{51c}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_{1-3}$ 보다 크다. 또한, 산해리 상수  $a_{1-1}$ ~ $a_{1-3}$ 은, 상술한 산해리 상수  $a_1$ 에 해당하고, 산해리 상수  $a_{2-1}$  및  $a_{2-2}$ 는, 상술한 산해리 상수  $a_2$ 에 해당한다.

[0648] 또한,  $A_{51a}^-$ ,  $A_{51b}^-$ , 및  $A_{51c}^-$ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또,  $A_{52a}^-$  및  $A_{52b}^-$ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또,  $M_{51a}^+$ ,  $M_{51b}^+$ ,  $M_{51c}^+$ ,  $M_{52a}^+$ , 및  $M_{52b}^+$ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0649] 또,  $M_{51b}^+$ ,  $M_{51c}^+$ ,  $M_{52a}^+$ ,  $M_{52b}^+$ ,  $A_{51a}^-$ ,  $A_{51b}^-$ ,  $A_{51c}^-$ ,  $L_{51}$ ,  $L_{52}$ , 및  $L_{53}$  중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0650] <화합물 (II)>

[0651] 화합물 (II)는, 2개 이상의 상기 구조 부위 X 및 1개 이상의 하기 구조 부위 Z를 갖는 화합물이며, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개 이상과 상기 구조 부위 Z를 포함하는 산을 발생하는 화합물이다.

[0652] 구조 부위 Z: 산을 중화 가능한 비이온성의 부위

[0653] 화합물 (II) 중, 구조 부위 X의 정의, 및,  $A_1^-$  및  $M_1^+$ 의 정의는, 상술한 화합물 (I) 중의 구조 부위 X의 정의, 및,  $A_1^-$  및  $M_1^+$ 의 정의와 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0654] 상기 화합물 (II)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$ 을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PII에 있어서, 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_1^+$ 을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는  $HA_1$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수  $a_1$ 의 적합 범위에 대해서는, 상기 화합물 PI에 있어서의 산해리 상수  $a_1$ 과 동일하다.

[0655] 또한, 화합물 (II)가, 예를 들면, 상기 구조 부위 X에서 유래하는 상기 제1 산성 부위를 2개와 상기 구조 부위 Z를 갖는 산을 발생하는 화합물인 경우, 화합물 PII는 "2개의  $HA_1$ 을 갖는 화합물"에 해당한다. 이 화합물 PII의 산해리 상수를 구한 경우, 화합물 PII가 "1개의  $A_1^-$ 과 1개의  $HA_1$ 을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수, 및 "1개의  $A_1^-$ 과 1개의  $HA_1$ 을 갖는 화합물"이 "2개의  $A_1^-$ 을 갖는 화합물"이 될 때의 산해리 상수가, 산해리 상수  $a_1$ 에 해당한다.

[0656] 산해리 상수  $a_1$ 은, 상술한 산해리 상수의 측정 방법에 의하여 구해진다.

[0657] 상기 화합물 PII는, 화합물 (II)에 활성광선 또는 방사선을 조사한 경우에, 발생하는 산에 해당한다.

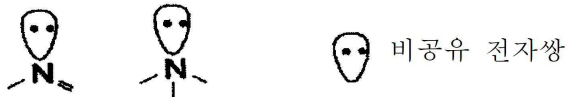
[0658] 또한, 상기 2개 이상의 구조 부위 X는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 2개 이상의 상기  $A_1^-$ , 및 2개 이

상의 상기  $M_1^+$ 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0659] 구조 부위 Z 중의 산을 중화 가능한 비이온성의 부위로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 또는 전자를 갖는 관능기를 포함하는 부위인 것이 바람직하다.

[0660] 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 또는 전자를 갖는 관능기로서는, 환상 폴리에터 등의 매크로사이클릭 구조를 갖는 관능기, 또는  $\pi$ 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 가진 질소 원자를 갖는 관능기 등을 들 수 있다.  $\pi$ 공액에 기여하지 않는 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자란, 예를 들면, 하기 식으로 나타내는 부분 구조를 갖는 질소 원자이다.

[0661] [화학식 55]

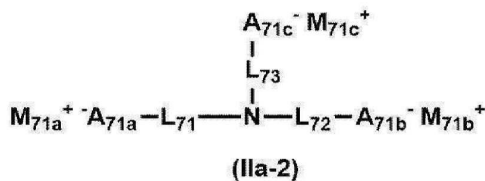
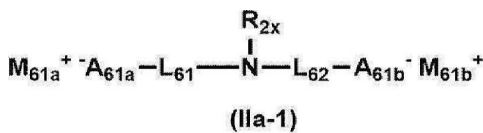


[0662]

[0663] 프로톤과 정전적으로 상호 작용할 수 있는 기 또는 전자를 갖는 관능기의 부분 구조로서는, 예를 들면, 크라운 에터 구조, 아자 크라운 에터 구조, 1~3급 아민 구조, 피리딘 구조, 이미다졸 구조, 및 피라진 구조 등을 들 수 있으며, 그중에서도, 1~3급 아민 구조가 바람직하다.

[0664] 화합물 (II)로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 하기 식 (IIa-1) 및 하기 식 (IIa-2)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0665] [화학식 56]



[0666]

[0667] 상기 식 (IIa-1) 중,  $A_{61a}^-$  및  $A_{61b}^-$ 는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의  $A_{11}^-$ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 또,  $M_{61a}^+$  및  $M_{61b}^+$ 는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의  $M_{11}^+$ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0668] 상기 식 (IIa-1) 중,  $L_{61}$  및  $L_{62}$ 는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의  $L_1$ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0669] 또한, 식 (IIa-1) 중의  $L_{61}$ 이 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기를 나타내는 경우, 식 (L1) 중의  $L_{111}$  측의 결합손(\*)이, 식 (IIa-1) 중에 명시되는 질소 원자와 결합하는 것이 바람직하다. 또, 식 (IIa-1) 중의  $L_{62}$ 가 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기를 나타내는 경우, 식 (L1) 중의  $L_{111}$  측의 결합손(\*)이, 식 (IIa-1) 중에 명시되는 질소 원자와 결합하는 것이 바람직하다.

[0670] 식 (IIa-1) 중,  $R_{2x}$ 는, 1가의 유기기를 나타낸다.  $R_{2x}$ 로 나타나는 1가의 유기기로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면,  $-CH_2-$ 가,  $-CO-$ ,  $-NH-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ , 및  $-SO_2-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합으로 치환되어 있어도 되는, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10, 직쇄상이어도 되고 분기쇄상이어도 된다), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~15), 또는 알켈일기(바람직하게는 탄소수 2~6) 등을 들 수 있다.

[0671] 또, 상기 알킬렌기, 상기 사이클로알킬렌기, 및 상기 알켈일렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자)를 들 수 있다.

[0672] 단, 상기 식 (IIa-1)에 있어서,  $M_{61a}^+$  및  $M_{61b}^+$ 로 나타나는 유기 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-

1에 있어서,  $A_{61a}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-7 및  $A_{61b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-8은, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0673] 또한, 상기 화합물 (IIa-1)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_{61a}^+$  및  $M_{61b}^+$ 를  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-1은,  $HA_{61a}-L_{61}-N(R_{2X})-L_{62}-A_{61b}H$ 가 해당한다. 또, 화합물 PIIa-1과, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (IIa-1)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.

[0674] 또,  $M_{61a}^+$ ,  $M_{61b}^+$ ,  $A_{61a}^-$ ,  $A_{61b}^-$ ,  $L_{61}$ ,  $L_{62}$ , 및  $R_{2X}$  중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0675] 상기 식 (IIa-2) 중,  $A_{71a}^-$ ,  $A_{71b}^-$ , 및  $A_{71c}^-$ 는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의  $A_{11}^-$ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다. 또,  $M_{71a}^+$ ,  $M_{71b}^+$ , 및  $M_{71c}^+$ 는, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의  $M_{11}^+$ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0676] 상기 식 (IIa-2) 중,  $L_{71}$ ,  $L_{72}$ , 및  $L_{73}$ 은, 각각 상술한 식 (Ia-1) 중의  $L_1$ 과 동일한 의미이며, 적합 양태도 동일하다.

[0677] 또한, 식 (IIa-2) 중의  $L_{71}$ 이 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기를 나타내는 경우, 식 (L1) 중의  $L_{111}$  측의 결합손(\*)이, 식 (IIa-2) 중에 명시되는 질소 원자와 결합하는 것이 바람직하다. 또, 식 (IIa-2) 중의  $L_{72}$ 가 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기를 나타내는 경우, 식 (L1) 중의  $L_{111}$  측의 결합손(\*)이, 식 (IIa-2) 중에 명시되는 질소 원자와 결합하는 것이 바람직하다. 또, 식 (IIa-2) 중의  $L_{73}$ 이 식 (L1)로 나타나는 2가의 연결기를 나타내는 경우, 식 (L1) 중의  $L_{111}$  측의 결합손(\*)이, 식 (IIa-2) 중에 명시되는 질소 원자와 결합하는 것이 바람직하다.

[0678] 또, 상기 식 (IIa-2)에 있어서,  $M_{71a}^+$ ,  $M_{71b}^+$ , 및  $M_{71c}^+$ 로 나타나는 유기 양이온을  $H^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-2에 있어서,  $A_{71a}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-9,  $A_{71b}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-10, 및  $A_{71c}H$ 로 나타나는 산성 부위에서 유래하는 산해리 상수 a1-11은, 상술한 산해리 상수 a1에 해당한다.

[0679] 또한, 상기 화합물 (IIa-2)에 있어서 상기 구조 부위 X 중의 상기 양이온 부위  $M_{71a}^+$ ,  $M_{71b}^+$ , 및  $M_{71c}^+$ 로 치환하여 이루어지는 화합물 PIIa-2는,  $HA_{71a}-L_{71}-N(L_{73}-A_{71c}H)-L_{72}-A_{71b}H$ 가 해당한다. 또, 화합물 PIIa-2와, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 식 (IIa-2)로 나타나는 화합물로부터 발생하는 산은 동일하다.

[0680] 또,  $M_{71a}^+$ ,  $M_{71b}^+$ ,  $M_{71c}^+$ ,  $A_{71a}^-$ ,  $A_{71b}^-$ ,  $A_{71c}^-$ ,  $L_{71}$ ,  $L_{72}$ , 및  $L_{73}$  중 적어도 1개가, 치환기로서, 산분해성기를 갖고 있어도 된다.

[0681] 이하에, 특정 광산발생제가 가질 수 있는, 유기 양이온 및 그 이외의 부위를 예시한다.

[0682] 상기 유기 양이온은, 예를 들면, 식 (Ia-1)~식 (Ia-5)로 나타나는 화합물에 있어서의,  $M_{11}^+$ ,  $M_{12}^+$ ,  $M_{21a}^+$ ,  $M_{21b}^+$ ,  $M_{22}^+$ ,  $M_{31a}^+$ ,  $M_{31b}^+$ ,  $M_{32}^+$ ,  $M_{41a}^+$ ,  $M_{41b}^+$ ,  $M_{42}^+$ 로  $M_{51a}^+$ ,  $M_{51b}^+$ ,  $M_{51c}^+$ ,  $M_{52a}^+$ ,  $M_{52b}^+$ ,  $M_{61a}^+$ ,  $M_{61b}^+$ ,  $M_{71a}^+$ ,  $M_{71b}^+$ , 및  $M_{71c}^+$ 로서 사용할 수 있다.

[0683] 상기 그 이외의 부위란, 예를 들면, 식 (Ia-1)~식 (Ia-5)로 나타나는 화합물에 있어서의,  $M_{11}^+$ ,  $M_{12}^+$ ,  $M_{21a}^+$ ,  $M_{21b}^+$ ,  $M_{22}^+$ ,  $M_{31a}^+$ ,  $M_{31b}^+$ ,  $M_{32}^+$ ,  $M_{41a}^+$ ,  $M_{41b}^+$ ,  $M_{42}^+$ 로  $M_{51a}^+$ ,  $M_{51b}^+$ ,  $M_{51c}^+$ ,  $M_{52a}^+$ ,  $M_{52b}^+$ ,  $M_{61a}^+$ ,  $M_{61b}^+$ ,  $M_{71a}^+$ ,  $M_{71b}^+$ , 및  $M_{71c}^+$  이외의 부분으로서 사용할 수 있다.

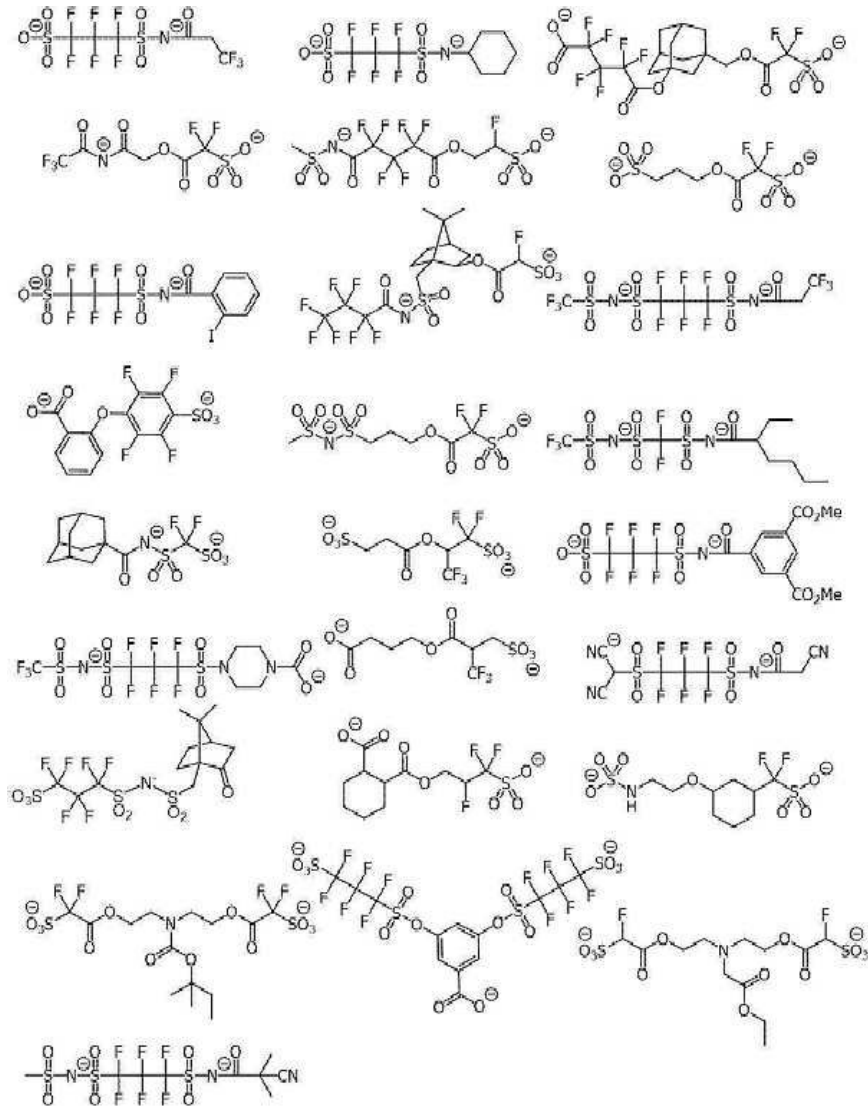
[0684] 이하에 나타내는 유기 양이온 및 그 이외의 부위를 적절히 조합하여, 특정 광산발생제로서 사용할 수 있다.

[0685] 먼저, 특정 광산발생제가 가질 수 있는, 유기 양이온을 예시한다.

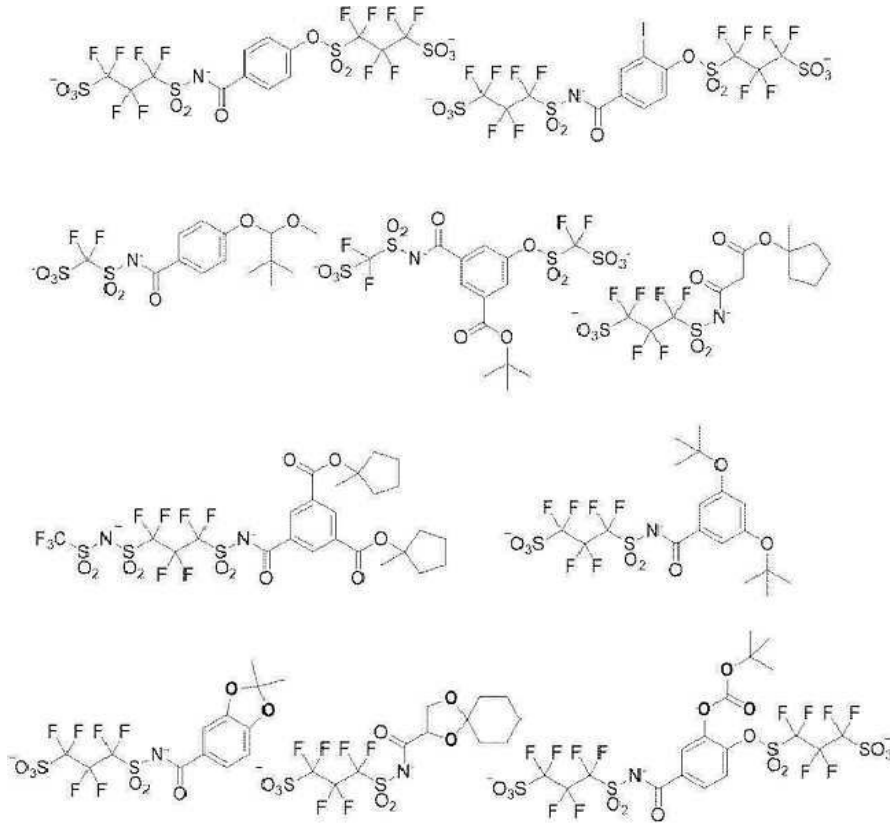




[0693] [화학식 60]



[0695] [화학식 61]



[0696]

[0697] 특정 광산발생제의 분자량은, 100~10000이 바람직하고, 100~2500이 보다 바람직하며, 100~1500이 더 바람직하다.

[0698] 특정 광산발생제의 함유량(화합물 (I) 및 (II)의 합계 함유량)은, 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이며, 15질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이상이 보다 바람직하며, 40질량% 이상이 더 바람직하다. 또, 그 상한 값으로서는, 80질량% 이하가 바람직하고, 70질량% 이하가 보다 바람직하며, 60질량% 이하가 더 바람직하다.

[0699] 특정 광산발생제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우는, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0700] <다른 광산발생제>

[0701] 레지스트 조성물은, 상술한 특정 광산발생제 이외의 다른 광산발생제(이하 "다른 광산발생제"라고도 한다.)를 포함하고 있어도 된다.

[0702] 다른 광산발생제는, 저분자 화합물의 형태여도 되고, 중합체의 일부에 도입된 형태여도 된다. 또, 저분자 화합물의 형태와 중합체의 일부에 도입된 형태를 병용해도 된다.

[0703] 다른 광산발생제가, 저분자 화합물의 형태인 경우, 분자량은 3000 이하가 바람직하고, 2000 이하가 보다 바람직하며, 1000 이하가 더 바람직하다.

[0704] 다른 광산발생제가, 중합체의 일부에 도입된 형태인 경우, 수지 (A)의 일부에 도입되어도 되고, 수지 (A)와는 상이한 수지에 도입되어도 된다.

[0705] 본 발명에 있어서, 다른 광산발생제는, 저분자 화합물의 형태인 것이 바람직하다.

[0706] 다른 광산발생제로서는 예를 들면,  $M^+X^-$ 로 나타나는 화합물(오늄염)을 들 수 있으며, 노광에 의하여 유기산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다.

[0707] 상기 유기산으로서, 예를 들면, 설포산(플루오로 지방족 설포산 등의 지방족 설포산, 방향족 설포산, 및 캄퍼설포산 등), 비스(알킬설포닐)이미드산, 및 트리스(알킬설포닐)메타이드산 등을 들 수 있다.

- [0708] " $M^+X^-$ "로 나타나는 화합물에 있어서,  $M^+$ 은, 유기 양이온을 나타낸다.
- [0709] 상기 유기 양이온은, 식 (ZaI)로 나타나는 양이온(양이온 (ZaI)) 또는 식 (ZaII)로 나타나는 양이온(양이온 (ZaII))이 바람직하다.
- [0710] " $M^+X^-$ "로 나타나는 화합물에 있어서,  $X^-$ 는, 유기 음이온을 나타낸다.
- [0711] 상기 유기 음이온으로서 특별히 제한되지 않고, 비구핵성 음이온(구핵 반응을 일으키는 능력이 현저하게 낮은 음이온)이 바람직하다.
- [0712] 비구핵성 음이온으로서, 예를 들면, 설펜산 음이온(지방족 설펜산 음이온, 방향족 설펜산 음이온, 및 캄페설펜산 음이온 등), 설펜일이미드 음이온, 비스(알킬설펜일)이미드 음이온, 및 트리스(알킬설펜일)메타이드 음이온 등을 들 수 있다.
- [0713] 지방족 설펜산 음이온에 있어서의 지방족 부위는, 알킬기여도 되고 사이클로알킬기여도 되며, 탄소수 1~30의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기, 또는 탄소수 3~30의 사이클로알킬기가 바람직하다.
- [0714] 상기 알킬기는, 예를 들면, 플루오로알킬기(불소 원자 이외의 치환기를 갖고 있어도 되고 갖고 있지 않아도 된다. 퍼플루오로알킬기여도 된다)여도 된다.
- [0715] 방향족 설펜산 음이온 및 방향족 카복실산 음이온에 있어서의 아릴기로서는, 탄소수 6~14의 아릴기가 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 톨릴기, 및 나프틸기를 들 수 있다.
- [0716] 상기에서 든 알킬기, 사이클로알킬기, 및 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는, 나이트로기, 불소 원자 또는 염소 원자 등의 할로젠 원자, 카복실기, 수산기, 아미노기, 사이아노기, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~15), 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~10), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소수 3~15), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~14), 알콕시카보닐기(바람직하게는 탄소수 2~12), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~12), 알콕시카보닐옥시기(바람직하게는 탄소수 2~18), 알킬싸이오기(바람직하게는 탄소수 1~15), 알킬설펜일기(바람직하게는 탄소수 1~15), 알킬이미노설펜일기(바람직하게는 탄소수 1~15), 알킬아미노설펜일기(바람직하게는 탄소수 1~15), 및 아릴옥시설펜일기(바람직하게는 탄소수 6~20) 등을 들 수 있다.
- [0717] 비스(알킬설펜일)이미드 음이온, 및 트리스(알킬설펜일)메타이드 음이온에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하다. 이들 알킬기의 치환기로서는, 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 알킬기, 알콕시기, 알킬싸이오기, 알킬옥시설펜일기, 아릴옥시설펜일기, 및 사이클로알킬아릴옥시설펜일기를 들 수 있고, 불소 원자 또는 불소 원자로 치환된 알킬기가 바람직하다.
- [0718] 또, 비스(알킬설펜일)이미드 음이온에 있어서의 알킬기는, 서로 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 이로써, 산 강도가 증가한다.
- [0719] 비구핵성 음이온으로서, 설펜산의 적어도  $\alpha$ 위가 불소 원자로 치환된 지방족 설펜산 음이온, 불소 원자 혹은 불소 원자를 갖는 기로 치환된 방향족 설펜산 음이온, 알킬기가 불소 원자로 치환된 비스(알킬설펜일)이미드 음이온, 또는 알킬기가 불소 원자로 치환된 트리스(알킬설펜일)메타이드 음이온이 바람직하다.
- [0720] 다른 광산발생제는, 쌍성 이온이어도 된다. 쌍성 이온인 다른 광산발생제는, 설펜산 음이온(바람직하게는 방향족 설펜산)을 갖고 있는 것이 바람직하고, 또한, 설펜염 양이온 또는 아이오딘 양이온을 갖고 있는 것도 바람직하다.
- [0721] 다른 광산발생제로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 2018/193954호의 단락 [0135]~[0171], 국제 공개공보 2020/066824호의 단락 [0077]~[0116], 국제 공개공보 2017/154345호의 단락 [0018]~[0075] 및 [0334]~[0335]에 개시된 광산발생제 등을 사용하는 것도 바람직하다.
- [0722] 레지스트 조성물이 다른 광산발생제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1질량% 이상이 보다 바람직하다. 또, 상한값으로서, 40질량% 이하가 바람직하고, 30질량% 이하가 보다 바람직하며, 20질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0723] 다른 광산발생제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우는, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0724] [산화산 제어제]

[0725] 레지스트 조성물은, 상술한 성분과는 상이한 성분으로서, 산화산 제어제를 포함하고 있어도 된다.

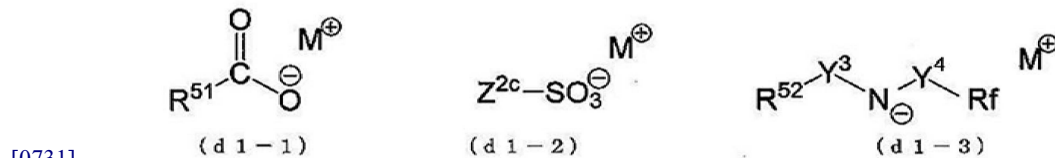
[0726] 산화산 제어제는, 노광 시에 광산발생제 등으로부터 발생하는 산을 트랩하여, 여분의 발생산에 의한, 미노광부에 있어서의 산분해성 수지의 반응을 억제하는 쉐도우로서 작용하는 것이다. 산화산 제어제로서는, 예를 들면, 염기성 화합물 (CA), 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물 (CB), 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 갖는 저분자 화합물 (CD), 및 양이온부에 질소 원자를 갖는 오염염 화합물 (CE) 등을 산화산 제어제로서 사용할 수 있다.

[0727] 또, 산화산 제어제로서, 광산발생 성분에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오염염도 사용할 수 있다.

[0728] 광산발생제(특정 광산발생제 및 다른 광산발생제를 총칭하여 광산발생 성분이라고도 한다)와, 광산발생 성분으로부터 발생한 산에 대하여 상대적으로 약산인 산을 발생하는 오염염이 공존하는 형태로 이용되는 경우, 활성광선성 또는 방사선의 조사에 의하여 광산발생 성분으로부터 발생한 산이 미반응의 약산 음이온을 갖는 오염염과 충돌하면, 염 교환에 의하여 약산을 방출하여 강산 음이온을 갖는 오염염을 발생한다. 이 과정에서 강산이 보다 촉매능이 낮은 약산으로 교환되기 때문에, 외관상, 산이 실효하여 산화산을 제어할 수 있다.

[0729] 광산발생 성분에 대하여 상대적으로 약산이 되는 오염염으로서, 하기 일반식 (d1-1)~(d1-3)으로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[0730] [화학식 62]



[0731]

[0732] 식 중, R<sup>51</sup>은 유기기이다. 탄소수는 1~30이 바람직하다.

[0733] Z<sup>2c</sup>는 유기기이다. 상기 유기기의 탄소수는 1~30이 바람직하다. 단, Z<sup>2c</sup>로 나타나는 유기기는, 식 중에 명시되는 SO<sup>3-</sup>에 탄소 원자가 인접하는 경우, 이 탄소 원자(α 탄소 원자)는, 치환기로서, 불소 원자 및/또는 퍼플루오로알킬기를 갖지 않는다. 상기 α 탄소 원자는, 환상 구조의 환원 원자 이외이며, 메틸렌기인 것이 바람직하다. 또, Z<sup>2c</sup> 중, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 대한 β위의 원자가 탄소 원자(β 탄소 원자)인 경우, 상기 β 탄소 원자도 치환기로서, 불소 원자 및/또는 퍼플루오로알킬기를 갖지 않는다.

[0734] R<sup>52</sup>는 유기기(알킬기 등)이며, Y<sup>3</sup>은, -SO<sub>2</sub>-, 직쇄상, 분기쇄상 혹은 환상의 알킬렌기, 또는 아릴렌기이고, Y<sup>4</sup>는, -CO- 또는 -SO<sub>2</sub>-이며, Rf는 불소 원자를 갖는 탄화 수소기(플루오로알킬기 등)이다.

[0735] M<sup>+</sup>은 각각 독립적으로, 암모늄 양이온, 설포늄 양이온, 또는 아이오도늄 양이온이다. 이들 양이온은, 산분해성기를 갖고 있어도 된다. 일반식 (d1-1)~(d1-3)에 있어서의 M<sup>+</sup>으로서, 특정 광산발생제 및 다른 광산발생제의 설명 중에서 든 양이온을 사용해도 된다.

[0736] 산화산 제어제로서, 쌍성 이온을 사용해도 된다. 쌍성 이온인 산화산 제어제는, 카복실레이트 음이온을 갖고 있는 것이 바람직하고, 추가로, 설포늄 양이온 또는 아이오도늄 양이온을 갖고 있는 것도 바람직하다.

[0737] 본 발명의 레지스트 조성물에 있어서는, 공지의 산화산 제어제를 적절히 사용할 수 있다. 예를 들면, 미국 특허출원 공개공보 2016/0070167A1호의 단락 [0627]~[0664], 미국 특허출원 공개공보 2015/0004544A1호의 단락 [0095]~[0187], 미국 특허출원 공개공보 2016/0237190A1호의 단락 [0403]~[0423], 및 미국 특허출원 공개공보 2016/0274458A1호의 단락 [0259]~[0328]에 개시된 공지의 화합물을 산화산 제어제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0738] 또, 예를 들면, 염기성 화합물 (CA)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0132]~[0136]에 기재된 것을 들 수 있고, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의하여 염기성이 저하 또는 소실되는 염기성 화합물 (CB)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0137]~[0155]에 기재된 것을 들 수 있으며, 질소 원자를 갖고, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 갖는 저분자 화합물 (CD)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제

2020/066824호의 단락 [0156]~[0163]에 기재된 것을 들 수 있으며, 양이온부에 질소 원자를 갖는 오늄염 화합물 (CE)의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2020/066824호의 단락 [0164]에 기재된 것을 들 수 있다.

- [0739] 레지스트 조성물이 산화산 제어제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~20.0질량%가 바람직하고, 0.1~10.0질량%가 보다 바람직하며, 0.1~8.0질량%가 더 바람직하다.
- [0740] 산화산 제어제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우는, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0741] [소수성 수지]
- [0742] 레지스트 조성물은, 상기 수지 (A)와는 별개로, 수지 (A)와는 상이한 소수성 수지를 포함하고 있어도 된다.
- [0743] 소수성 수지는 레지스트막의 표면에 편재하도록 설계되는 것이 바람직하지만, 계면활성제와는 달리, 반드시 분자 내에 친수기를 가질 필요는 없고, 극성 물질 및 비극성 물질의 균일한 혼합에 기여하지 않아도 된다.
- [0744] 소수성 수지의 첨가에 의한 효과로서, 물에 대한 레지스트막 표면의 정적 및 동적인 접촉각의 제어, 및, 아웃가스의 억제 등을 들 수 있다.
- [0745] 소수성 수지는, 막표층으로의 편재화의 점에서, "불소 원자", "규소 원자", 및 "수지의 측쇄 부분에 포함된 CH<sub>3</sub> 부분 구조" 중 어느 1종 이상을 갖는 것이 바람직하고, 2종 이상을 갖는 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 소수성 수지는, 탄소수 5 이상의 탄화 수소기를 갖는 것이 바람직하다. 이들 기는 수지의 주쇄 중에 갖고 있어도 되고, 측쇄로 치환되어 있어도 된다.
- [0746] 소수성 수지로서는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0275]~[0279]에 기재되는 화합물을 들 수 있다.
- [0747] 레지스트 조성물이 소수성 수지를 포함하는 경우, 그 함유량은, 레지스트 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%가 바람직하고, 0.1~15질량%가 보다 바람직하며, 0.1~10질량%가 더 바람직하고, 0.1~7.0질량%가 특히 바람직하다.
- [0748] 소수성 수지는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우는, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0749] [계면활성제]
- [0750] 레지스트 조성물은, 계면활성제를 포함하고 있어도 된다. 계면활성제를 포함하면, 밀착성이 보다 우수하고, 현상 결함이 보다 적은 패턴을 형성할 수 있다.
- [0751] 계면활성제는, 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제가 바람직하다.
- [0752] 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/19395호의 단락 [0218] 및 [0219]에 개시된 계면활성제를 사용할 수 있다.
- [0753] 레지스트 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.0001~2질량%가 바람직하고, 0.0005~1질량%가 보다 바람직하다.
- [0754] 계면활성제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우는, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0755] [용제]
- [0756] 레지스트 조성물은, 용제를 포함하고 있어도 된다.
- [0757] 용제는, (M1) 프로필렌글라이콜모노알킬에터카복실레이트, 및, (M2) 프로필렌글라이콜모노알킬에터, 락트산 에스터, 아세트산 에스터, 알콕시프로피온산 에스터, 쇠상 케톤, 환상 케톤, 락톤, 및 알킬렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나 중 적어도 일방을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 이 용제는, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하고 있어도 된다.
- [0758] 본 발명자들은, 이와 같은 용제와 상술한 수지를 조합하여 이용하면, 조성물의 도포성이 향상됨과 함께, 현상 결함수가 적은 패턴이 형성 가능해지는 것을 알아내고 있다. 그 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 이들 용제는, 상술한 수지의 용해성, 비점 및 점도의 밸런스가 양호하기 때문에, 조성물막의 막두께의 불균일 및 스핀 코트 중의 석출물의 발생 등을 억제할 수 있는 것에 기인하고 있다고 본 발명자들은 생각하고 있다.

- [0759] 성분 (M1) 및 성분 (M2)의 상제는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0218]~[0226]에 기재된다.
- [0760] 용제가 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분을 더 포함하는 경우, 성분 (M1) 및 (M2) 이외의 성분의 함유량은, 용제의 전량에 대하여, 5~30질량%가 바람직하다.
- [0761] 레지스트 조성물 중의 용제의 함유량은, 고형분 농도가 0.5~30질량%가 되도록 정하는 것이 바람직하고, 1~20질량%가 되도록 정하는 것이 보다 바람직하다. 이렇게 하면, 레지스트 조성물의 도포성을 더 향상시킬 수 있다.
- [0762] 바꾸어 말하면, 레지스트 조성물 중의 용제의 함유량은, 조성물의 전체 질량에 대하여, 70~99.5질량%가 바람직하고, 80~99질량%가 보다 바람직하다.
- [0763] 용제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 사용해도 된다. 2종 이상 사용하는 경우는, 그 합계 함유량이, 상기 적합 함유량의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0764] [그 외의 첨가제]
- [0765] 레지스트 조성물은, 용해 저지 화합물, 염료, 가소제, 광증감제, 광흡수제, 및/또는, 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 화합물(예를 들면, 분자량 1000 이하의 페놀 화합물, 또는 카복실산기를 포함하는 지환족 혹은 지방족 화합물)을 더 포함하고 있어도 된다.
- [0766] 레지스트 조성물은, 용해 저지 화합물을 더 포함하고 있어도 된다. 여기에서 "용해 저지 화합물"이란, 산의 작용에 의하여 분해되어 유기계 현상액 중에서의 용해도가 감소하는, 분자량 3000 이하의 화합물이다.
- [0767] 본 발명의 레지스트 조성물은, EUV광용 감광성 조성물로서도 적합하게 이용된다.
- [0768] EUV광은 파장 13.5nm이며, ArF(파장 193nm)광 등에 비하여, 보다 단파장이기 때문에, 동일한 감도로 노광되었을 때의 입사 포톤수가 적다. 그 때문에, 확률적으로 포톤의 수가 변동하는 "포톤 샷 노이즈"의 영향이 커, LER의 악화 및 브리지 결함을 초래한다. 포톤 샷 노이즈를 줄이기 위해서는, 노광량을 크게 하여 입사 포톤수를 늘리는 방법이 있지만, 고감도화의 요구와 트레이드 오프가 된다.
- [0769] 하기 식 (1)로 구해지는 A값이 높은 경우는, 레지스트 조성물로부터 형성되는 레지스트막의 EUV광 및 전자선의 흡수 효율이 높아져, 포톤 샷 노이즈의 저감에 유효하다. A값은, 레지스트막의 질량 비율의 EUV광 및 전자선의 흡수 효율을 나타낸다.
- [0770] 식 (1): 
$$A = ([H] \times 0.04 + [C] \times 1.0 + [N] \times 2.1 + [O] \times 3.6 + [F] \times 5.6 + [S] \times 1.5 + [I] \times 39.5) / ([H] \times 1 + [C] \times 12 + [N] \times 14 + [O] \times 16 + [F] \times 19 + [S] \times 32 + [I] \times 127)$$
- [0771] A값은 0.120 이상이 바람직하다. 상한은 특별히 제한되지 않지만, A값이 너무 큰 경우, 레지스트막의 EUV광 및 전자선 투과율이 저하되고, 레지스트막 중의 광학상 프로파일의 열화되어, 결과적으로 양호한 패턴 형상이 얻어지기 어려워지기 때문에, 0.240 이하가 바람직하고, 0.220 이하가 보다 바람직하다.
- [0772] 또한, 식 (1) 중, [H]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 수소 원자의 몰비율을 나타내고, [C]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 탄소 원자의 몰비율을 나타내며, [N]은, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 질소 원자의 몰비율을 나타내고, [O]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 산소 원자의 몰비율을 나타내며, [F]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 불소 원자의 몰비율을 나타내고, [S]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 황 원자의 몰비율을 나타내며, [I]는, 감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물 중의 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 아이오딘 원자의 몰비율을 나타낸다.
- [0773] 예를 들면, 레지스트 조성물이 산의 작용에 의하여 극성이 증대되는 수지 (산분해성 수지), 광산발생제, 산확산 제어제, 및 용제를 포함하는 경우, 상기 수지, 상기 광산발생제, 및 상기 산확산 제어제가 고형분에 해당한다. 즉, 전고형분의 전체 원자란, 상기 수지 유래의 전체 원자, 상기 광산발생제 유래의 전체 원자, 및 상기 산확산 제어제 유래의 전체 원자의 합계에 해당한다. 예를 들면, [H]는, 전고형분의 전체 원자에 대한, 전고형분 유래의 수소 원자의 몰비율을 나타내고, 상기 예에 근거하여 설명하면, [H]는, 상기 수지 유래의 전체 원자, 상기 광산발생제 유래의 전체 원자, 및 상기 산확산 제어제 유래의 전체 원자의 합계에 대한, 상기 수지 유래의 수소 원자, 상기 광산발생제 유래의 수소 원자, 및 상기 산확산 제어제 유래의 수소 원자의 합계의 몰비율을 나타내

게 된다.

- [0774] A값의 산출은, 레지스트 조성물 중의 전고형분의 구성 성분의 구조, 및 함유량이 이미 알려진 경우에는, 함유되는 원자수비를 계산하여, 산출할 수 있다. 또, 구성 성분이 미지(未知)의 경우이더라도, 레지스트 조성물의 용제 성분을 증발시켜 얻어진 레지스트막에 대하여, 원소 분석 등의 해석적인 수법에 따라 구성 원자수비를 산출 가능하다.
- [0775] [레지스트막, 패턴 형성 방법]
- [0776] 상기 레지스트 조성물을 이용한 패턴 형성 방법의 수순은 특별히 제한되지 않지만, 이하의 공정을 갖는 것이 바람직하다.
- [0777] 공정 1: 레지스트 조성물을 이용하여, 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정
- [0778] 공정 2: 레지스트막을 노광하는 공정
- [0779] 공정 3: 노광된 레지스트막을 현상액을 이용하여 현상하는 공정
- [0780] 이하, 상기 각각의 공정의 수순에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0781] <공정 1: 레지스트막 형성 공정>
- [0782] 공정 1은, 레지스트 조성물을 이용하여, 기판 상에 레지스트막을 형성하는 공정이다.
- [0783] 레지스트 조성물의 정의는, 상술한 바와 같다.
- [0784] 레지스트 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트막을 형성하는 방법으로서, 예를 들면, 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하는 방법을 들 수 있다.
- [0785] 또한, 도포 전에 레지스트 조성물을 필요에 따라 필터 여과하는 것이 바람직하다. 필터의 포어 사이즈는, 0.1 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 0.05 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하며, 0.03 $\mu$ m 이하가 더 바람직하다. 또, 필터는, 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제, 또는 나일론제가 바람직하다.
- [0786] 레지스트 조성물은, 집적 회로 소자의 제조에 사용되는 것 같은 기판(예: 실리콘, 이산화 실리콘 피복) 상에, 스피너 또는 코터 등의 적당한 도포 방법에 의하여 도포할 수 있다. 도포 방법은, 스피너를 이용한 스핀 도포가 바람직하다. 스피너를 이용한 스핀 도포를 할 때의 회전수는, 1000~3000rpm이 바람직하다.
- [0787] 레지스트 조성물의 도포 후, 기판을 건조하여, 레지스트막을 형성해도 된다. 또한, 필요에 따라, 레지스트막의 하층에, 각종 하지막(下地膜)(무기막, 유기막, 반사 방지막)을 형성해도 된다.
- [0788] 건조 방법으로서, 예를 들면, 가열하여 건조하는 방법을 들 수 있다. 가열은 통상의 노광기, 및/또는, 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 실시해도 된다. 가열 온도는 80~150 $^{\circ}$ C가 바람직하고, 80~140 $^{\circ}$ C가 보다 바람직하며, 80~130 $^{\circ}$ C가 더 바람직하다. 가열 시간은 30~1000초가 바람직하고, 60~800초가 보다 바람직하며, 60~600초가 더 바람직하다.
- [0789] 레지스트막의 막두께는 특별히 제한되지 않지만, 보다 고정밀도의 미세 패턴을 형성할 수 있는 점에서, 10~120nm가 바람직하다. 그중에서도, EUV 노광 또는 EB 노광으로 하는 경우, 레지스트막의 막두께로서는, 10~100nm가 보다 바람직하며, 15~70nm가 더 바람직하다. 또, ArF 액침 노광으로 하는 경우, 레지스트막의 막두께로서는, 10~120nm가 보다 바람직하며, 15~90nm가 더 바람직하다.
- [0790] 또한, 레지스트막의 상층에 톱 코트 조성물을 이용하여 톱 코트를 형성해도 된다.
- [0791] 톱 코트 조성물은, 레지스트막과 혼합하지 않고, 또한 레지스트막 상층에 균일하게 도포할 수 있는 것이 바람직하다. 톱 코트는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지의 톱 코트를, 종래 공지의 방법에 의하여 형성할 수 있으며, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2014-059543호의 단락 [0072]~[0082]의 기재에 근거하여 톱 코트를 형성할 수 있다.
- [0792] 예를 들면, 일본 공개특허공보 2013-061648호에 기재된 바와 같은 염기성 화합물을 포함하는 톱 코트를, 레지스트막 상에 형성하는 것이 바람직하다. 톱 코트가 포함할 수 있는 염기성 화합물의 구체적인 예는, 레지스트 조성물이 포함하고 있어도 되는 염기성 화합물을 들 수 있다.
- [0793] 또, 톱 코트는, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 수산기, 싸이올기, 카보닐 결합, 및 에스터 결합으로 이루어지는

군으로부터 선택되는 기 또는 결합을 적어도 하나 포함하는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.

- [0794] <공정 2: 노광 공정>
- [0795] 공정 2는, 레지스트막을 노광하는 공정이다.
- [0796] 노광의 방법으로서, 형성한 레지스트막에 소정의 마스크를 통하여 활성광선 또는 방사선을 조사하는 방법을 들 수 있다.
- [0797] 활성광선 또는 방사선으로서, 적외광, 가시광, 자외광, 원자외광, 극자외광, X선, 및 전자선을 들 수 있고, 바람직하게는 250nm 이하, 보다 바람직하게는 220nm 이하, 특히 바람직하게는 1~200nm의 파장의 원자외광, 구체적으로는, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F<sub>2</sub> 엑시머 레이저(157nm), EUV(13nm), X선, 및 전자빔을 들 수 있다.
- [0798] 노광 후, 현상을 행하기 전에 베이크(가열)를 행하는 것이 바람직하다. 베이크에 의하여 노광부의 반응이 촉진되고, 감도 및 패턴 형상이 보다 양호해진다.
- [0799] 가열 온도는 60~150℃가 바람직하고, 70~140℃가 보다 바람직하며, 80~130℃가 더 바람직하다.
- [0800] 가열 시간은 10~1000초가 바람직하고, 10~180초가 보다 바람직하며, 30~120초가 더 바람직하다.
- [0801] 가열은 통상의 노광기 및/또는 현상기에 구비되어 있는 수단으로 실시할 수 있고, 핫플레이트 등을 이용하여 행해도 된다.
- [0802] 이 공정은 노광 후 베이크라고도 한다.
- [0803] <공정 3: 현상 공정>
- [0804] 공정 3은, 현상액을 이용하여, 노광된 레지스트막을 현상하고, 패턴을 형성하는 공정이다.
- [0805] 현상액은, 알칼리 현상액이어도 되고, 유기 용제를 함유하는 현상액(이하, 유기계 현상액이라고도 한다)이어도 된다.
- [0806] 현상 방법으로서, 예를 들면, 현상액이 채워진 조(槽) 내에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딤법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의하여 용기시켜 일정 시간 정지하여 현상하는 방법(퍼들법), 기판 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 및 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 일정 속도로 현상액 토출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속 토출하는 방법(다이내믹 디스펜스법)을 들 수 있다.
- [0807] 또, 현상을 행하는 공정 후에, 다른 용제로 치환하면서, 현상을 정지하는 공정을 실시해도 된다.
- [0808] 현상 시간은 미노광부의 수지가 충분히 용해되는 시간이면 특별히 제한은 없고, 10~300초가 바람직하며, 20~120초가 보다 바람직하다.
- [0809] 현상액의 온도는 0~50℃가 바람직하고, 15~35℃가 보다 바람직하다.
- [0810] 알칼리 현상액은, 알칼리를 포함하는 알칼리 수용액을 이용하는 것이 바람직하다. 알칼리 수용액의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 테트라메틸암모늄하이드록사이드로 대표되는 4급 암모늄염, 무기 알칼리, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 알코올아민, 또는 환상 아민 등을 포함하는 알칼리 수용액을 들 수 있다. 그중에서도, 알칼리 현상액은, 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH)로 대표되는 4급 암모늄염의 수용액인 것이 바람직하다. 알칼리 현상액에는, 알코올류, 계면활성제 등을 적당량 첨가해도 된다. 알칼리 현상액의 알칼리 농도는, 통상, 0.1~20질량%이다. 또, 알칼리 현상액의 pH는, 통상, 10.0~15.0이다.
- [0811] 유기계 현상액은, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 에터계 용제, 및 탄화 수소계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용제를 함유하는 현상액인 것이 바람직하다.
- [0812] 상기의 용제는, 복수 혼합해도 되고, 상기 이외의 용제 또는 물과 혼합해도 된다. 현상액 전체로서의 함유율은, 50질량% 미만인 바람직하고, 20질량% 미만인 보다 바람직하며, 10질량% 미만인 더 바람직하고, 실질적으로 수분을 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0813] 유기계 현상액에 대한 유기 용제의 함유량은, 현상액의 전량에 대하여, 50질량% 이상 100질량% 이하가 바람직하고, 80질량% 이상 100질량% 이하가 보다 바람직하며, 90질량% 이상 100질량% 이하가 더 바람직하고, 95질량% 이상 100질량% 이하가 특히 바람직하다.

- [0814] <다른 공정>
- [0815] 상기 패턴 형성 방법은, 공정 3 후에, 린스액을 이용하여 세정하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0816] 알칼리 현상액을 이용하여 현상하는 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액으로서는, 예를 들면, 순수를 들 수 있다. 또한, 순수에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.
- [0817] 린스액에는, 계면활성제를 적당량 첨가해도 된다.
- [0818] 유기계 현상액을 이용한 현상 공정 후의 린스 공정에 이용하는 린스액은, 패턴을 용해하지 않는 것이면 특별히 제한은 없고, 일반적인 유기 용제를 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 린스액은, 탄화 수소계 용제, 케톤계 용제, 에스터계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 및 에터계 용제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용제를 함유하는 린스액을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0819] 린스 공정의 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 린스액을 계속 토출하는 방법(회전 도포법), 린스액이 채워진 조 내에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(딛법), 및 기판 표면에 린스액을 분무하는 방법(스프레이법) 등을 들 수 있다.
- [0820] 또, 본 발명의 패턴 형성 방법은, 린스 공정 후에 가열 공정(Post Bake)을 포함하고 있어도 된다. 본 공정에 의하여, 베이킹에 의하여 패턴 간 및 패턴 내부에 잔류한 현상액 및 린스액이 제거된다. 또, 본 공정에 의하여, 레지스트 패턴이 어닐링되어, 패턴의 표면 거칠어짐이 개선되는 효과도 있다. 린스 공정 후의 가열 공정은, 통상 40~250℃(바람직하게는 90~200℃)에서, 통상 10초간~3분간(바람직하게는 30초간~120초간) 행한다.
- [0821] 또, 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판의 에칭 처리를 실시해도 된다. 즉, 공정 3에서 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판(또는, 하층막 및 기판)을 가공하고, 기판에 패턴을 형성해도 된다.
- [0822] 기판(또는, 하층막 및 기판)의 가공 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공정 3에서 형성된 패턴을 마스크로 하여, 기판(또는, 하층막 및 기판)에 대하여 드라이 에칭을 행함으로써, 기판에 패턴을 형성하는 방법이 바람직하다. 드라이 에칭은, 산소 플라즈마 에칭이 바람직하다.
- [0823] 레지스트 조성물, 및 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서 사용되는 각종 재료(예를 들면, 용제, 현상액, 린스액, 반사 방지막 형성용 조성물, 톱 코트 형성용 조성물 등)는, 금속 등의 불순물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이들 재료에 포함되는 불순물의 함유량은, 1질량ppm 이하가 바람직하고, 10질량ppb 이하가 보다 바람직하며, 100질량ppt 이하가 더 바람직하고, 10질량ppt 이하가 특히 바람직하며, 1질량ppt 이하가 가장 바람직하다. 여기에서, 금속 불순물로서는, 예를 들면, Na, K, Ca, Fe, Cu, Mg, Al, Li, Cr, Ni, Sn, Ag, As, Au, Ba, Cd, Co, Pb, Ti, V, W, 및 Zn 등을 들 수 있다.
- [0824] 각종 재료로부터 금속 등의 불순물을 제거하는 방법으로서, 예를 들면, 필터를 이용한 여과를 들 수 있다. 필터를 이용한 여과의 상세는, 국제 공개공보 제2020/004306호의 단락 [0321]에 기재된다.
- [0825] 또, 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감시키는 방법으로서, 예를 들면, 각종 재료를 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하는 방법, 각종 재료를 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하는 방법, 및 장치 내를 테프론(등록 상표)으로 라이닝하는 등 하여 컨테미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0826] 필터 여과 외에, 흡착제에 의한 불순물의 제거를 행해도 되고, 필터 여과와 흡착제를 조합하여 사용해도 된다. 흡착제로서는, 공지의 흡착제를 사용할 수 있고, 예를 들면, 실리카겔 및 제올라이트 등의 무기계 흡착제, 및, 활성탄 등의 유기계 흡착제를 사용할 수 있다. 상기 각종 재료에 포함되는 금속 등의 불순물을 저감시키기 위해서는, 제조 공정에 있어서의 금속 불순물의 혼입을 방지할 필요가 있다. 제조 장치로부터 금속 불순물이 충분히 제거되었는지 아닌지는, 제조 장치의 세정에 사용된 세정액 중에 포함되는 금속 성분의 함유량을 측정하여 확인할 수 있다. 사용 후의 세정액에 포함되는 금속 성분의 함유량은, 100질량ppt(parts per trillion) 이하가 바람직하고, 10질량ppt 이하가 보다 바람직하며, 1질량ppt 이하가 더 바람직하다.
- [0827] 린스액 등의 유기계 처리액에는, 정전기의 대전, 계속해서 발생하는 정전기 방전에 따른, 약액 배관 및 각종 파츠(필터, O-링, 튜브 등)의 고장을 방지하기 위하여, 도전성의 화합물을 첨가해도 된다. 도전성의 화합물은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 메탄올을 들 수 있다. 첨가량은 특별히 제한되지 않지만, 바람직한 현상 특성 또는 린스 특성을 유지하는 점에서, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0828] 약액 배관으로서, 예를 들면, SUS(스테인리스강), 또는 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌,

혹은, 불소 수지 (폴리테트라플루오로에틸렌, 또는 퍼플루오로알콕시 수지 등)로 피막된 각종 배관을 사용할 수 있다. 필터 및 0-링에 관해서도 동일하게, 대전 방지 처리가 실시된 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 불소 수지 (폴리테트라플루오로에틸렌, 또는 퍼플루오로알콕시 수지 등)를 사용할 수 있다.

[0829] [전자 디바이스의 제조 방법]

[0830] 또, 본 발명은, 상기한 패턴 형성 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법, 및 이 제조 방법에 의하여 제조된 전자 디바이스에도 관한 것이다.

[0831] 본 발명의 전자 디바이스는, 전기 전자 기기(가전, OA(Office Automation), 미디어 관련 기기, 광학용 기기 및 통신 기기 등)에, 적합하게, 탑재되는 것이다.

[0832] 실시예

[0833] 이하에 실시예에 근거하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 및 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 실시예에 의하여 한정적으로 해석되어서는 안 된다.

[0834] [감활성광선성 또는 감방사선성 수지 조성물의 각종 성분]

[0835] [산분해성 수지]

[0836] 표 3에 나타나는 산분해성 수지 P-1~13을 이하에 나타낸다.

[0837] 또한, 수지 P-1~P-10은, 특정 산분해성 수지에 해당하고, 수지 P-11~P-13은, 특정 산분해성 수지 이외의 다른 산분해성 수지(이하, "다른 산분해성 수지"라고도 한다)에 해당한다.

[0838] 수지 P-1~P-13은, 후술하는 수지 P-1의 합성 방법(합성예 1)에 준하여 합성한 것을 이용했다. 표 1에, 하기의 기재에 나타나는 각 반복 단위의 조성비(몰%비; 왼쪽부터 순서대로 대응), 중량 평균 분자량(Mw), 및 분산도(Mw/Mn)를 나타낸다.

[0839] 또한, 수지 P-1~P-13의 중량 평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)는 GPC(캐리어: 테트라하이드로퓨란(THF))에 의하여 측정했다(폴리스타이렌 환산량이다). 또, 수지의 조성비(몰%비)는, <sup>13</sup>C-NMR(Nuclear Magnetic Resonance)에 의하여 측정했다.

[0840] [표 1]

산분해성 수지	조성비(mol%)	중량 평균 분자량(Mw)	분산도
P-1	30/30/40	8,000	1.6
P-2	35/25/15/25	6,500	1.5
P-3	25/25/25/25	5,500	1.4
P-4	40/10/50	6,000	1.5
P-5	35/25/40	8,000	1.7
P-6	20/30/50	12,000	1.8
P-7	30/20/10/40	4,500	1.4
P-8	10/40/20/30	6,000	1.4
P-9	20/20/60	8,000	1.5
P-10	30/20/25/25	12,000	1.7
P-11	30/10/60	6,000	1.5
P-12	40/20/40	6,000	1.5
P-13	35/24/38/3	4,800	1.5

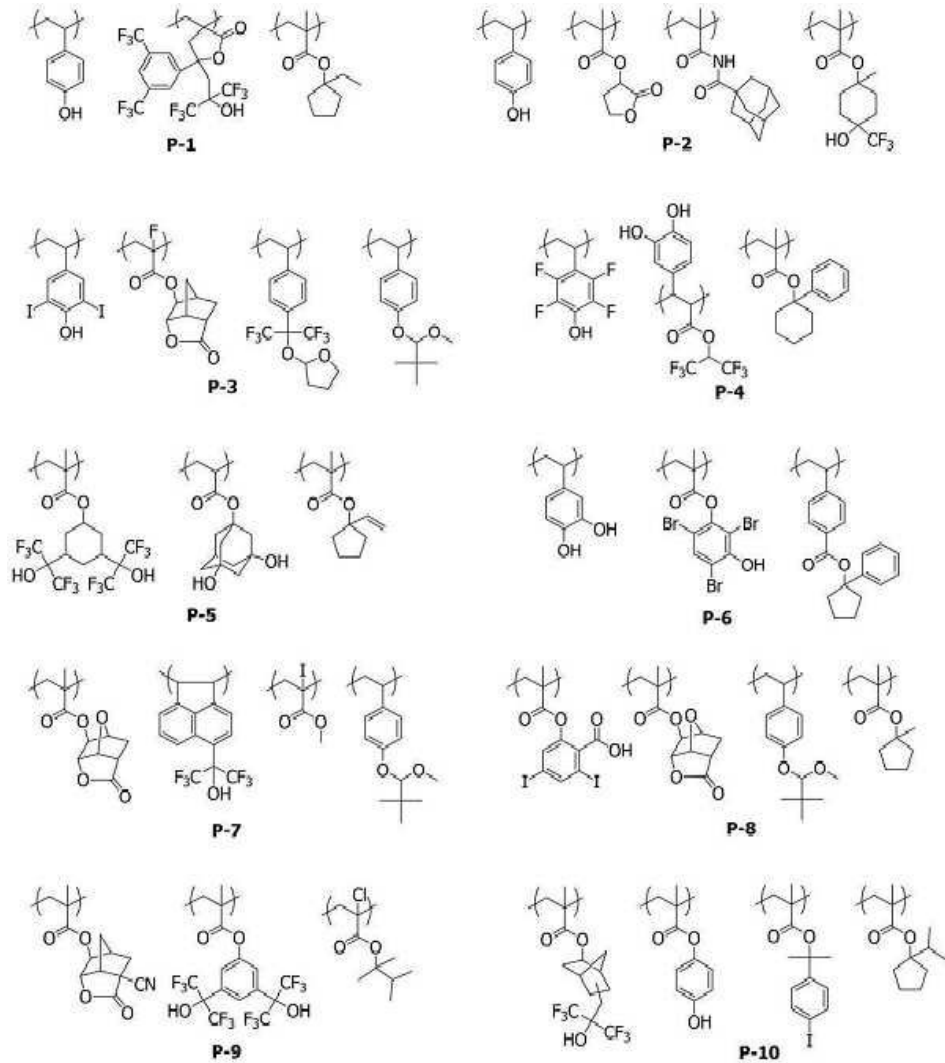
[0841]

[0842] <합성예 1: 수지 P-1의 합성>

[0843] 질소 기류하 사이클로헥산은 194.3g을 3구 플라스크에 넣고, 이것을 80℃로 가열했다. 이것에 하기에 기재하는 수지 P-1의 각 반복 단위에 상당하는 모노머를 왼쪽부터 순서대로 7.3g, 29.8g, 14.8g, 중합 개시제 V-601(후지 필름 와코 준야쿠사제, 3.17g)을 사이클로헥산은 105g에 용해시킨 용액을 6시간 동안 적하했다. 적하 종료 후, 추가로 80℃에서 2시간 반응시켰다. 반응액을 방랭한 후, 메탄올:물의 혼합액에 20분 동안 적하했다. 이어서, 적하에 의하여 석출한 분체를 여과 채취하여 건조함으로써, 산분해성 수지인 수지 P-1(31.6g)이 얻어졌다. NMR(핵자기 공명)법으로부터 구한 반복 단위의 조성비(몰비)는 30/30/40이었다. 얻어진 수지 P-1의 중량 평균 분자량은 표준 폴리스타이렌 환산으로 8,000, 분산도(Mw/Mn)는 1.6이었다.

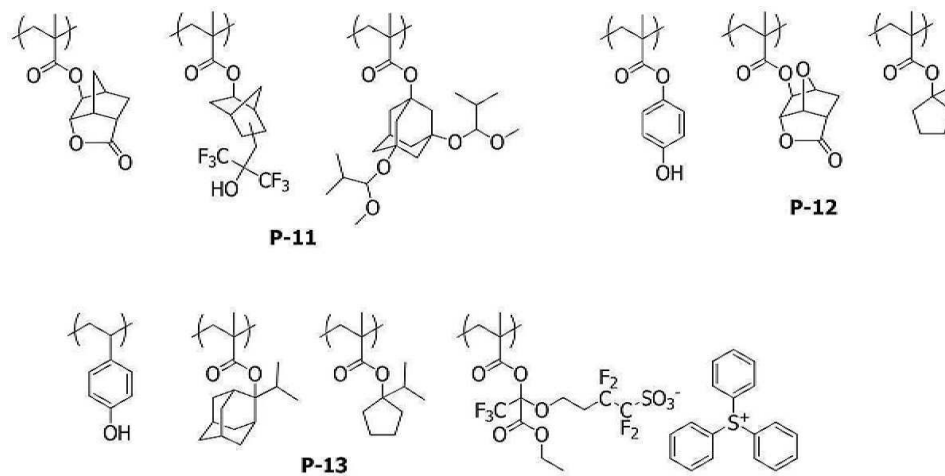
[0844] 표 1에 나타나는 수지 P-1~P-13의 구조식을 이하에 나타낸다.

[0845] [화학식 63]



[0846]

[0847] [화학식 64]

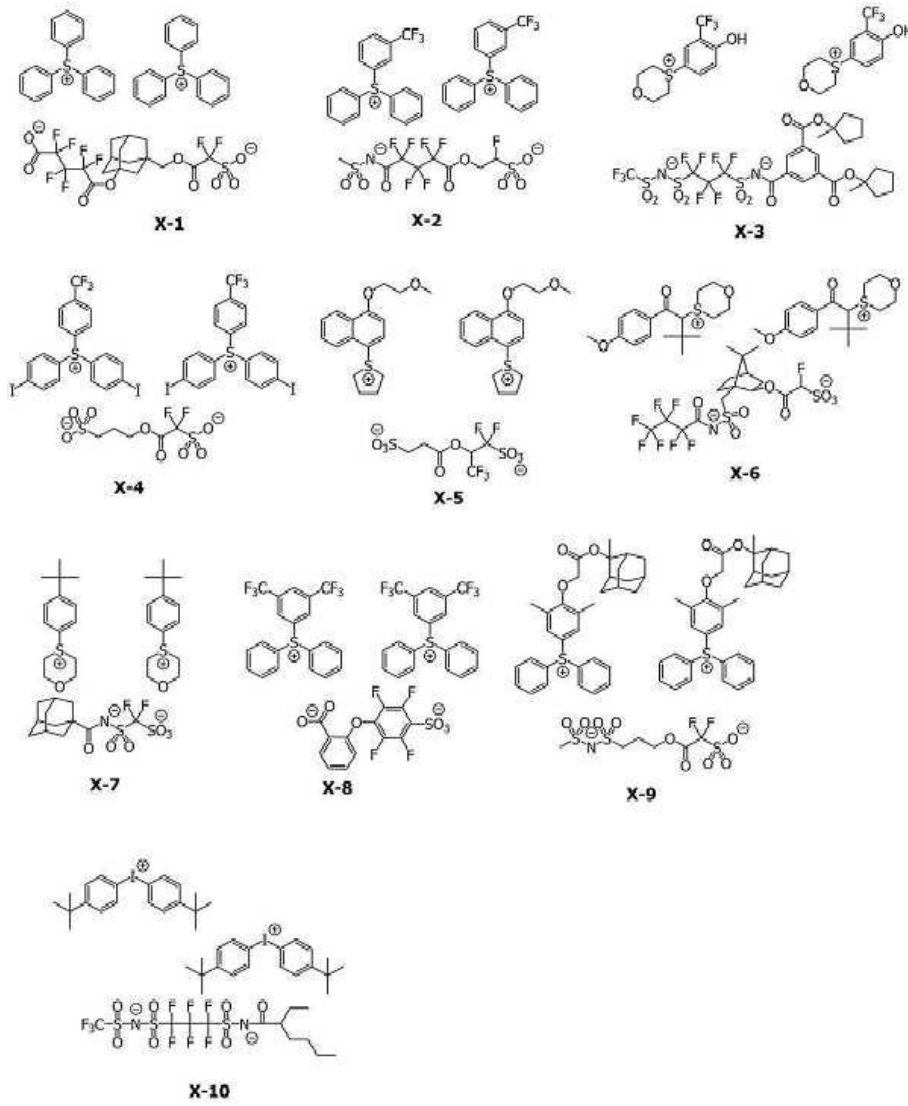


[0848]

[0849] [특정 광산발생제]

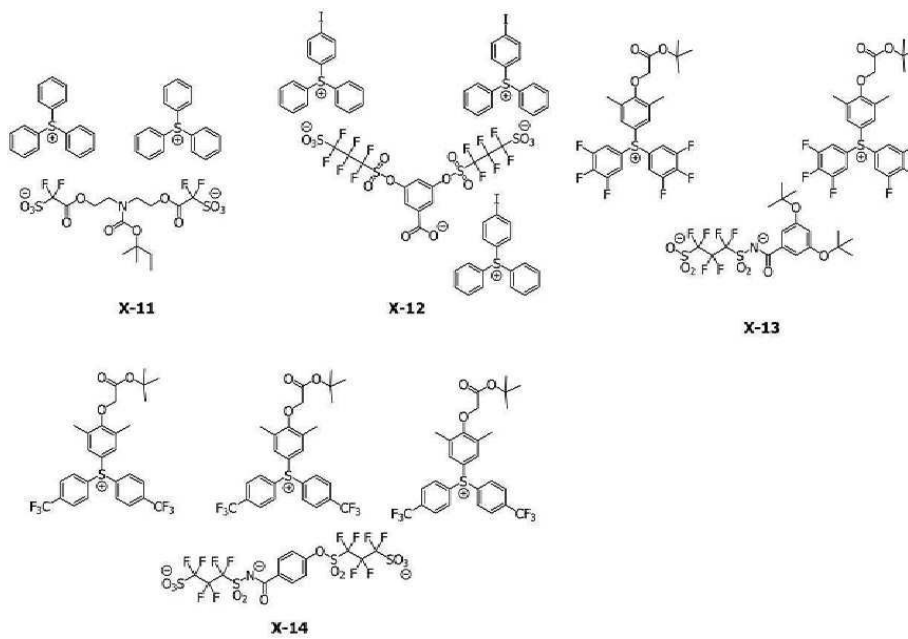
[0850] 표 3에 나타나는 특정 광산발생제(화합물 X-1~X-14)의 구조를 이하에 나타낸다. 또한, 하기 화합물 중, 화합물 X-1~X-10, X-12, 및 X-13이, 화합물 (I)에 해당하고, 화합물 X-11이, 화합물 (II)에 해당한다.

[0851] [화학식 65]



[0852]

[0853] [화학식 66]



[0854]

[0855] 표 2에, 특정 광산발생제(화합물 X-1~X-14)로부터 발생하는 산의 산해리 상수(pKa)를 나타낸다.

[0856] 또한, 특정 광산발생제(화합물 X-1~X-14)로부터 발생하는 산의 산해리 상수(pKa)의 측정에 있어서는, 구체적으로는, 화합물 X-1~X-14에 있어서의 각 양이온 부위를 H<sup>+</sup>로 치환하여 형성되는 화합물(예를 들면, X-1의 경우, 트라이페닐실포늄 양이온을 H<sup>+</sup>로 치환하여 형성되는 화합물)을 대상으로 하여, 상술한 바와 같이, ACD/Labs사의 소프트웨어 패키지 1을 이용하여, 하메트의 치환기 상수 및 공지 문헌값의 데이터베이스에 근거한 값을 계산에 의하여 구했다. 또, 상기 수법에 의하여 pKa를 산출할 수 없는 경우에는, DFT(밀도 범함수법)에 근거하여 Gaussian16에 의하여 얻어지는 값을 채용했다.

[0857] 하기 표 중, "pKa1"이란 제1 단계제의 산해리 상수를 나타내고, "pKa2"란 제2 단계제의 산해리 상수를 나타내며, "pKa3"이란 제3 단계제의 산해리 상수를 나타낸다. pKa의 값이 작을수록, 산성도가 높은 것을 의미한다.

[0858] [표 2]

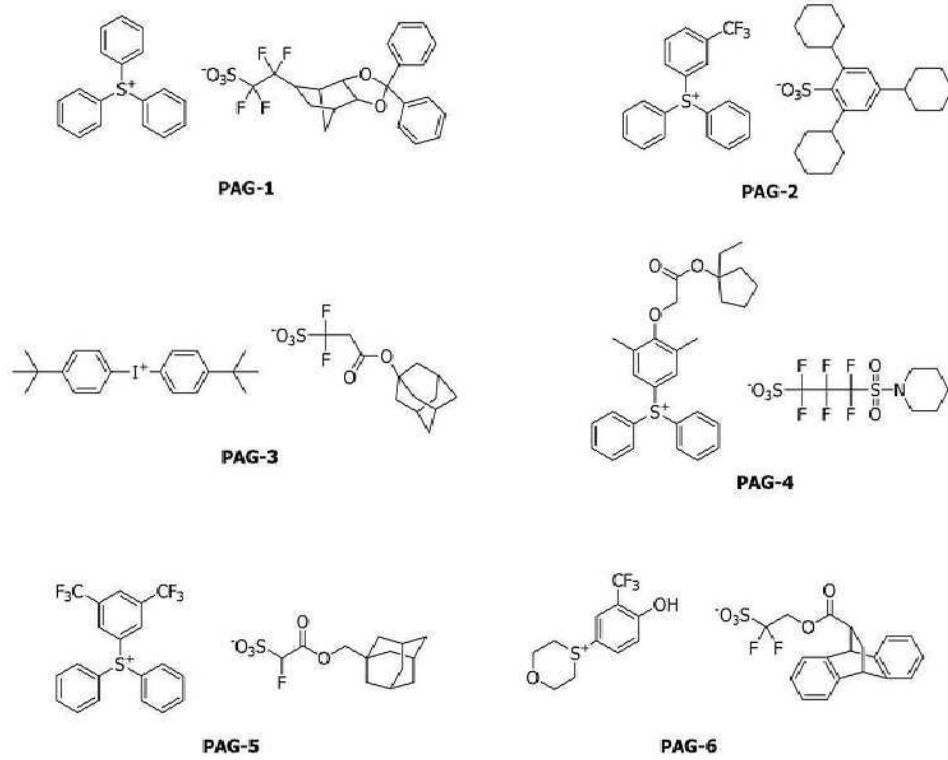
화합물 번호	pKa1	pKa2	pKa3
X-1	-3.29	-0.37	-
X-2	-0.63	1.92	-
X-3	-10.89	-0.76	-
X-4	-3.32	1.5	-
X-5	-3.11	1.6	-
X-6	-1.42	0.78	-
X-7	-4.41	0.37	-
X-8	-2.07	3.06	-
X-9	-3.32	-0.09	-
X-10	-10.7	0.7	-
X-11	-3.71	-3.11	-
X-12	-3.74	-3.13	3.05
X-13	-3.42	-0.51	-
X-14	-3.43	-3.42	-0.9

[0859]

[0860] [그 외의 광산발생제]

[0861] 표 3에 나타나는 그 외의 광산발생제(PAG-1~PAG-6)의 구조를 이하에 나타낸다.

[0862] [화학식 67]

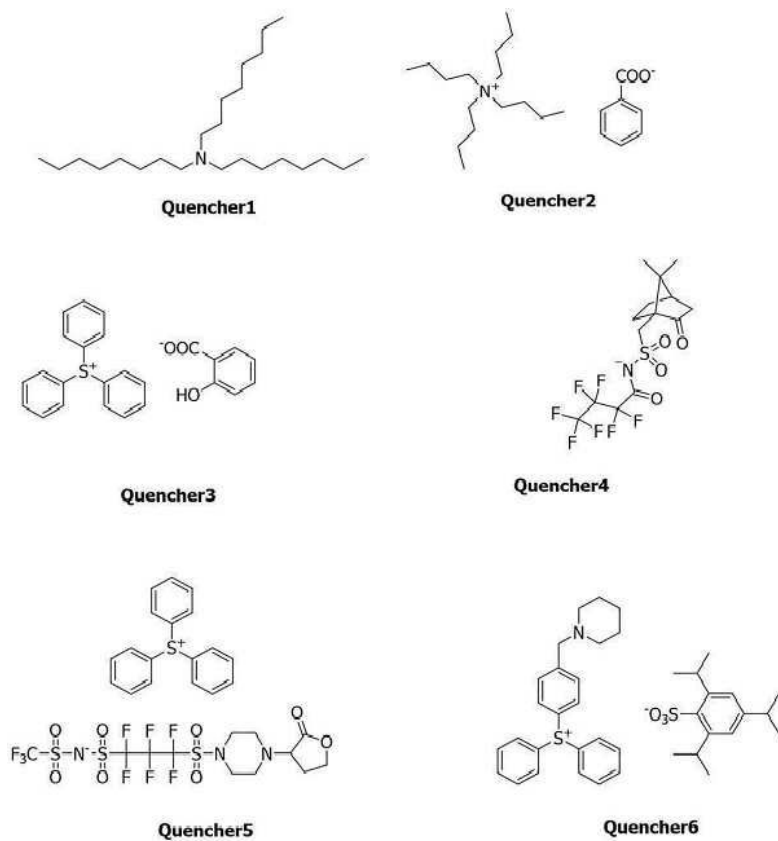


[0863]

[0864] [퀸처]

[0865] 표 3에 나타나는 퀸처(Quencher1~Quencher6)의 구조를 이하에 나타낸다.

[0866] [화학식 68]



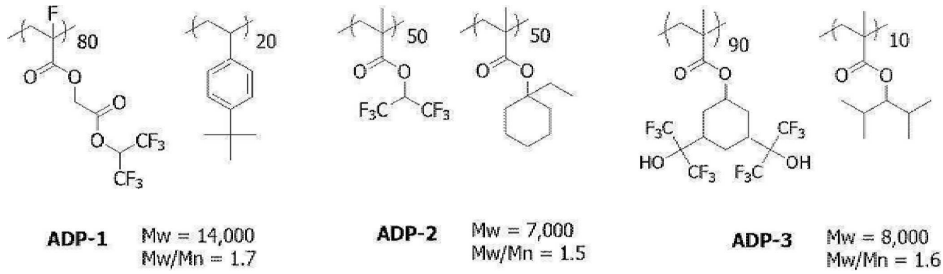
[0867]

[0868] [소수성 수지]

[0869] 표 3에 나타나는 소수성 수지 (ADP-1~ADP-3)를 이하에 나타낸다.

[0870] 또한, ADP-1~ADP-3의 중량 평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)는 GPC(캐리어: THF)에 의하여 측정했다(폴리스타이렌 환산량이다). 또, 수지의 조성비(몰%)는, <sup>13</sup>C-NMR에 의하여 측정했다.

[0871] [화학식 69]



[0872]

[0873] [계면활성제]

[0874] 표 3에 나타나는 계면활성제를 이하에 나타낸다.

[0875] W-1: 메가팍 F176(DIC(주)제; 불소계)

[0876] W-2: 메가팍 R08(DIC(주)제; 불소 및 실리콘계)

[0877] [용제]

[0878] 표 3에 나타나는 용제를 이하에 나타낸다.

[0879] SL-1: 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA)

[0880] SL-2: 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME)

[0881] SL-3: 사이클로헥산온

[0882] SL-4: γ-뷰티로락톤

[0883] SL-5: 락트산 에틸

[0884] 하기 표 3에 나타내는 각 성분을 혼합했다. 이어서, 얻어진 혼합액을 0.03 μm의 포어 사이즈를 갖는 폴리에틸렌 필터로 여과하여 수지 조성물(레지스트 조성물)을 조제했다. 또한, 각 레지스트 조성물의 고형분 농도는, 후술하는 표 4~6에 나타내는 막두께로 도포할 수 있도록 적절히 조정했다. 고형분이란, 용제 이외의 모든 성분을 의미한다. 얻어진 레지스트 조성물을, 실시예 및 비교예에서 사용했다.

[0885] 표 3 중의 "용제"란에 있어서의 수치는, 각 용제의 배합비(질량비)를 의도한다.

[0886]

[표 3]

패시브 조성물	수지 (A)				특정 수지				다른 수지				특정 평산발생제				다른 평산발생제				팬치		소수성 폴리머		개변활성제		용제
	산분해성 수지		산분해성기외 비공된 산기의 pKa		산분해성 수지		산분해성기외 비공된 산기의 pKa		특정 평산발생제		다른 평산발생제		특정 평산발생제		다른 평산발생제		Quencher 1		ADP-1		W-1		SL-1/SL-2/SL-3-60/20/20				
	종류	함유량 (중량부)	산분해성기외 비공된 산기의 pKa	산분해성 수지	함유량 (중량부)	산분해성기외 비공된 산기의 pKa	종류	함유량 (중량부)	종류	함유량 (중량부)	종류	함유량 (중량부)	종류	함유량 (중량부)	종류	함유량 (중량부)	종류	함유량 (중량부)	종류	함유량 (중량부)	종류	함유량 (중량부)	종류	함유량 (중량부)	종류	함유량 (중량부)	
R-1	P-1	10.7	4.6	P-12	68.0	4.6	X-1	16.0	X-1	16.0	-	-	Quencher 1	2.0	ADP-1	3.0	W-1	0.3	SL-1/SL-2/SL-3-60/20/20								
R-2	P-2	32.0	4.6	P-12	36.8	4.6	X-2	16.0	X-2	16.0	PAG-1	15.0	-	-	-	W-2	0.2	SL-1/SL-3-60/40									
R-3	P-3	62.0	9.2/10.0	P-12	20.0	4.6	X-3	18.0	X-3	18.0	-	-	-	-	-	-	-	SL-1/SL-2-80/20									
R-4	P-4	37.1	4.6	P-11	50.0	13.7/15.0	X-4	10.4	X-4	10.4	-	-	Quencher 2	2.5	-	-	-	SL-1/SL-2-80/10									
R-5	P-5	33.5	4.6	P-11	40.0	13.7/15.0	X-5	22.0	X-5	22.0	-	-	Quencher 3	4.5	-	-	-	SL-1/SL-2-80/10									
R-6	P-6	58.7	4.2	-	-	-	X-6	41.0	X-6	41.0	-	-	-	-	-	W-1	0.3	SL-3-100									
R-7	P-7	44.5	10.0	-	-	-	X-7	50.0	X-7	50.0	PAG-2	5.5	-	-	-	-	-	SL-1-100									
R-8	P-8	53.2	10.0/4.6	-	-	-	X-8	35.0	X-8	35.0	PAG-3	10.0	-	-	ADP-2	1.8	-	SL-1/SL-2/SL-4-80/15/5									
R-9	P-9	19.0	2.4	P-13	62.0	4.6/4.8	X-9	15.0	X-9	15.0	-	-	-	-	ADP-3	4.0	-	SL-1/SL-5-40/60									
R-10	P-10	31.0	4.6/4.6	P-11	30.0	13.7/15.0	X-10	22.0	X-10	22.0	PAG-4	12.5	Quencher 4	4.5	-	-	-	SL-1/SL-2-80/20									
R-11	P-2	65.0	4.6	P-11	5.0	13.7/15.0	X-11	25.0	X-11	25.0	-	-	Quencher 5	6.0	-	-	-	SL-1/SL-2-80/20									
R-12	P-6	68.0	4.2	-	-	-	X-12	28.0	X-12	28.0	-	-	Quencher 6	5.0	-	-	-	SL-1/SL-2-80/20									
R-13	P-5	64.0	4.6	-	-	-	X-13	32.0	X-13	32.0	PAG-5	3.5	-	-	-	W-2	0.5	SL-1/SL-2-80/20									
R-14	P-8	39.8	10.0/4.6	-	-	-	X-14	42.0	X-14	42.0	PAG-6	18.0	-	-	-	W-2	0.2	SL-1/SL-2-80/20									
R-15	P-9	9.0	2.4	-	-	-	X-4	60.0	X-4	60.0	PAG-4	22.5	Quencher 4	4.5	ADP-1	4.0	-	SL-1/SL-2-80/20									
R-16	P-10	81.0	4.6/4.6	-	-	-	X-5	9.0	X-5	9.0	PAG-4	8.5	-	-	ADP-2	1.5	-	SL-1/SL-2-80/20									
R-17	-	-	-	P-11	70.0	13.7/15.0	X-6	30.0	X-6	30.0	-	-	-	-	-	-	-	SL-1/SL-2-80/20									
R-18	-	-	-	P-12	69.7	4.6	X-6	30.0	X-6	30.0	-	-	-	-	-	-	-	SL-1/SL-2-80/20									
R-19	-	-	-	P-13	60.0	4.6/4.8	X-8	35.0	X-8	35.0	-	-	Quencher 5	5.0	-	-	W-1	0.3	SL-1/SL-2-80/20								
R-20	P-4	71.5	4.6	-	-	-	-	-	-	-	PAG-4	22.5	Quencher 6	6.0	-	-	-	SL-1/SL-2-80/20									

[0887]

[패턴 형성]

[0888]

[현상액 · 린스액]

[0889]

표 4-6에 나타나는 용제를 이하에 나타낸다.

[0890]

D-1: 2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액

[0891]

D-2: 순수

[0892]

D-3: FIRM Extreme 10(AZEM제)

[0893]

D-4: 아세트산 뷰틸

[0894]

D-5: 아세트산 아이소아밀

[0895]

D-6: 4-메틸-2-펜탄올

[0896]

[EUV 노광에 의한 패턴 형성: 실시예 1~14, 비교예 1~6]

[0897]

[0898] 실리콘 웨이퍼 상에, 하층막 형성용 조성물 SHB-A940(신에쓰 가가쿠 고교사제)을 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹하여, 막두께 20nm의 하층막을 형성했다. 그 위에, 표 3에 나타내는 레지스트 조성물을 사용하여 표 4에 기재된 조건(막두께 및 PreBake)에서 레지스트막을 형성했다. 이로써, 레지스트막을 갖는 실리콘 웨이퍼를 형성했다.

[0899] 상술한 수순에 의하여 얻어진 레지스트막을 갖는 실리콘 웨이퍼에 대하여, EUV 노광 장치(Exitech사제, Micro Exposure Tool, NA0.3, Quadrupol, 아우터 시그마 0.68, 이너 시그마 0.36)를 이용하여 패턴 조사를 행했다. 또한, 레티클로서는, 라인 사이즈가 20nm이며 또한 라인:스페이스=1:1인 마스크를 이용했다. 그 후, 하기 표 4에 나타낸 조건에서 베이킹(Post Exposure Bake; PEB)한 후, 하기 표 4에 나타낸 현상액으로 30초간 퍼들하여 현상하고, 기제가 있는 경우에 한하여, 1000rpm의 회전수로 웨이퍼를 회전시키면서 하기 표 4에 나타낸 린스액을 10초간 흘러보내 린스한 후, 4000rpm의 회전수로 30초간 웨이퍼를 회전시킴으로써, 피치 40nm, 라인폭 20nm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 얻었다.

[0900] [성능 평가: LWR(nm)]

[0901] 얻어진 라인 앤드 스페이스 패턴을, 측정 주사형 전자 현미경(SEM((주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II))으로 패턴 상부로부터 관찰했다. 선폭을 임의의 포인트에서 관측하고, 그 측정 편차를 3σ로 평가했다. 값이 작을수록 양호한 성능인 것을 나타낸다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0902] [표 4]

	레지스트 도포 조건			PEB·현상 조건			성능 평가 LWR (nm)
	레지스트	막두께 (nm)	Pre Bake	PEB	현상액	린스액	
실시예 1	R-1	30	100℃/60 초	120℃/60 초	D-1	D-2	3.0
실시예 2	R-2	50	120℃/60 초	90℃/60 초	D-4	-	2.6
실시예 3	R-3	25	100℃/60 초	90℃/60 초	D-1	D-2	2.0
실시예 4	R-4	30	90℃/60 초	105℃/60 초	D-1	D-3	2.4
실시예 5	R-5	35	100℃/60 초	100℃/60 초	D-1	D-2	1.9
실시예 6	R-6	30	100℃/60 초	120℃/60 초	D-4	-	1.6
실시예 7	R-7	35	120℃/60 초	80℃/60 초	D-1	D-2	1.8
실시예 8	R-8	45	100℃/60 초	110℃/60 초	D-1	D-2	1.8
실시예 9	R-9	35	90℃/60 초	100℃/60 초	D-1	D-2	2.9
실시예 10	R-10	35	100℃/60 초	120℃/60 초	D-1	D-2	2.1
실시예 11	R-11	30	100℃/60 초	750℃/60 초	D-5	D-6	1.7
실시예 12	R-12	35	120℃/60 초	100℃/60 초	D-1	D-2	1.6
실시예 13	R-13	30	100℃/60 초	120℃/60 초	D-1	D-3	1.5
실시예 14	R-14	40	90℃/60 초	90℃/60 초	D-1	D-2	1.9
비교예 1	R-15	30	100℃/60 초	100℃/60 초	D-1	D-2	4.4
비교예 2	R-16	35	90℃/60 초	90℃/60 초	D-1	D-2	4.2
비교예 3	R-17	40	100℃/60 초	90℃/60 초	D-1	D-2	4.8
비교예 4	R-18	35	100℃/60 초	110℃/60 초	D-1	D-2	5.2
비교예 5	R-19	35	90℃/60 초	105℃/60 초	D-1	D-2	4.6
비교예 6	R-20	35	100℃/60 초	105℃/60 초	D-1	D-2	4.1

[0903] 표 4의 결과로부터, 실시예의 레지스트 조성물로부터 형성되는 패턴은, LWR이 우수한 것이 명확하다.

[0904] 또, 실시예 1~14의 대비로부터, 레지스트 조성물 중, 특정 산분해성 수지의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이상인 경우(바람직하게는 40질량% 이상인 경우), 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 것을 알 수 있다.

[0905] 또, 실시예 1~14의 대비로부터, 레지스트 조성물 중, 특정 산분해성 수지의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이상인 경우, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 것을 알 수 있다.

[0906] 또, 실시예 1~14의 대비로부터, 레지스트 조성물 중, 특정 광산발생제의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이상인 경우, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 것을 알 수 있다.

[0907] 그중에서도, 실시예 1~14의 대비로부터, 레지스트 조성물 중, 특정 산분해성 수지의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여 20질량% 이상(바람직하게는 40질량% 이상)이며, 또한, 특정 광산발생제의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여 20질량% 이상인 경우, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 더 우수한 것을 알 수 있다.

[0908] 한편, 비교예의 레지스트 조성물로부터 형성되는 패턴은, 원하는 결과가 얻어지지 않았다.

[0909] [EB 노광: 실시예 15~20, 비교예 7~9]

[0910] 실리콘 웨이퍼 상에, 반사 방지막 형성용 조성물 DUV44(Brewer Science사제)를 도포하고, 205℃에서 60초간 베

이크하여 막두께 60nm의 반사 방지막을 형성했다. 그 위에, 표 3에 나타내는 레지스트 조성물을 사용하여 표 5에 기재된 조건(막두께 및 PreBake)에서 레지스트막을 형성했다. 이로써, 레지스트막을 갖는 실리콘 웨이퍼를 형성했다.

[0911] 상술한 수순에 의하여 얻어진 레지스트막을 갖는 실리콘 웨이퍼에 대하여, 전자선 묘화 장치((주)히타치 세이사쿠쇼제, HL750, 가속 전압 50keV)를 이용하여, 패턴 조사를 행했다. 이때, 1:1의 라인 앤드 스페이스가 형성되도록 묘화를 행했다. 그 후, 하기 표 5에 나타낸 조건에서 베이킹(PEB)한 후, 하기 표 5에 나타낸 현상액으로 30초간 퍼들하여 현상하고, 기제가 있는 경우에 한하여, 1000rpm의 회전수로 웨이퍼를 회전시키면서 하기 표 5에 나타낸 린스액을 10초간 흘려보내 린스한 후, 4000rpm의 회전수로 30초간 웨이퍼를 회전시킴으로써, 피치 40nm, 라인폭 20nm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 얻었다.

[0912] [성능 평가: LWR(nm)]

[0913] 얻어진 라인 앤드 스페이스 패턴을, 측정 주사형 전자 현미경(SEM((주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II))으로 패턴 상부로부터 관찰했다. 선풍을 임의의 포인트에서 관측하고, 그 측정 편차를 3σ로 평가했다. 값이 작을수록 양호한 성능인 것을 나타낸다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0914] [표 5]

	레지스트 도포 조건			PEB·현상 조건			성능 평가 LWR (nm)
	레지스트	막두께 (nm)	Pre Bake	PEB	현상액	린스액	
실시예 15	R-1	40	100℃/60 초	90℃/60 초	D-1	D-2	2.9
실시예 16	R-2	40	100℃/60 초	90℃/60 초	D-4	-	2.6
실시예 17	R-3	40	100℃/60 초	90℃/60 초	D-1	D-2	1.9
실시예 18	R-4	40	90℃/60 초	100℃/50 초	D-1	D-3	2.5
실시예 19	R-5	40	100℃/60 초	100℃/50 초	D-1	D-2	2.1
실시예 20	R-6	40	100℃/60 초	120℃/60 초	D-4	D-6	1.5
비교예 7	R-15	40	100℃/60 초	100℃/60 초	D-1	D-2	4.5
비교예 8	R-16	40	90℃/60 초	90℃/60 초	D-1	D-2	4.4
비교예 9	R-17	40	100℃/60 초	90℃/60 초	D-1	D-2	4.9

[0915] 표 5의 결과로부터, 실시예의 레지스트 조성물로부터 형성되는 패턴은, LWR이 우수한 것이 명확하다.

[0917] 또, 실시예 15~20의 대비로부터, 레지스트 조성물 중, 특정 산분해성 수지의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이상인 경우(바람직하게는 40질량% 이상인 경우), 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 것을 알 수 있다.

[0918] 그중에서도, 실시예 15~20의 대비로부터, 레지스트 조성물 중, 특정 산분해성 수지의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여 20질량% 이상(바람직하게는 40질량% 이상)이며, 또한, 특정 광산발생제의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여 20질량% 이상인 경우, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 더 우수한 것을 알 수 있다.

[0919] 한편, 비교예의 레지스트 조성물로부터 형성되는 패턴은, 원하는 결과가 얻어지지 않았다.

[0920] [ArF 액침 노광: 실시예 21~23, 비교예 10]

[0921] 실리콘 웨이퍼 상에, 유기 반사 방지막 ARC29SR(닛산 가가쿠사제)을 도포하고, 205℃에서 60초간 베이킹하여 막두께 90nm의 반사 방지막을 형성했다. 그 위에, 표 3에 나타내는 레지스트 조성물을 사용하여 표 6에 기재된 조건(막두께 및 PreBake)에서 레지스트막을 형성했다. 이로써, 레지스트막을 갖는 실리콘 웨이퍼를 형성했다.

[0922] 상술한 수순에 의하여 얻어진 레지스트막을 갖는 실리콘 웨이퍼에 대하여, ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너(ASML 사제 XT1700i, NA1.20, Dipole, 아우터 시그마 0.900, 이너 시그마 0.700, Y편향)를 이용하여, 패턴 노광을 행했다. 또한, 레티클로서는, 라인 사이즈=50nm이며 또한 라인:스페이스=1:1인 6% 하프톤 마스크를 이용했다. 또, 액침액으로서, 초순수를 이용했다. 그 후, 하기 표 6에 나타낸 조건에서 베이킹(Post Exposure Bake; PEB)한 후, 하기 표 6에 나타낸 현상액으로 30초간 퍼들하여 현상하고, 기제가 있는 경우에 한하여, 1000rpm의 회전수로 웨이퍼를 회전시키면서 하기 표 6에 나타낸 린스액을 10초간 흘려보내 린스한 후, 4000rpm의 회전수로 30초간 웨이퍼를 회전시킴으로써, 피치 100nm, 라인폭 50nm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 얻었다.

[0923] [성능 평가: LWR(nm)]

[0924] 얻어진 라인 앤드 스페이스 패턴을, 측정 주사형 전자 현미경(SEM((주)히타치 세이사쿠쇼 S-9380II))으로 패턴 상부로부터 관찰했다. 선풍을 임의의 포인트에서 관측하고, 그 측정 편차를 3σ로 평가했다. 값이 작을수록 양

호한 성능인 것을 나타낸다. 결과를 표 6에 나타낸다.

[0925] [표 6]

	레지스트 도포 조건			PEB·현상 조건				성능 평가
	레지스트	막두께 (nm)	Pre Bake	PEB	현상액	린스액	LWR (nm)	
실시에 21	R-5	70	100℃/60 초	90℃/60 초	D-1	D-2	1.9	
실시에 22	R-5	70	120℃/60 초	90℃/60 초	D-4	-	2.0	
실시에 23	R-9	65	100℃/60 초	100℃/60 초	D-1	D-3	2.8	
비교예 10	R-18	50	100℃/60 초	100℃/60 초	D-1	D-2	4.4	

[0926]

[0927] 표 6의 결과로부터, 실시예의 레지스트 조성물로부터 형성되는 패턴은, LWR이 우수한 것이 명확하다.

[0928]

또, 실시예 21~23의 대비로부터, 레지스트 조성물 중, 특정 산분해성 수지의 함유량이, 조성물의 전고형분에 대하여 20질량% 이상인 경우, 형성되는 패턴의 LWR 성능이 보다 우수한 것을 알 수 있다.

[0929]

한편, 비교예의 레지스트 조성물로부터 형성되는 패턴은, 원하는 결과가 얻어지지 않았다.