



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0088709  
(43) 공개일자 2025년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/039 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)  
G03F 7/20 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 7/0392 (2013.01)  
C08F 220/10 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2025-7010243  
(22) 출원일자(국제) 2023년10월06일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2025년03월28일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/036474  
(87) 국제공개번호 WO 2024/084993  
국제공개일자 2024년04월25일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2022-167917 2022년10월19일 일본(JP)

(71) 출원인  
제이에스알 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9반 2고  
(72) 발명자  
마루야마, 켄  
일본 1058640 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9반 2고 제이에스알 가부시키키가이샤 내  
니시코리, 가츠아키  
일본 1058640 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9반 2고 제이에스알 가부시키키가이샤 내  
기리야마, 가즈야  
일본 1058640 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9반 2고 제이에스알 가부시키키가이샤 내  
(74) 대리인  
장수길, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 감방사선성 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법 및 중합체

**(57) 요약**

산 해리성기를 포함하는 측쇄, 그리고 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 측쇄를 갖는 중합체를 함유하는 감방사선성 조성물.

(52) CPC특허분류  
*G03F 7/20* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

산 해리성기를 포함하는 측쇄, 그리고 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 측쇄를 갖는 중합체

를 함유하는 감방사선성 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산 해리성기를 포함하는 측쇄가, 카르복시기 또는 페놀성 수산기의 수소 원자가 산 해리성기로 치환된 부분 구조를 포함하는 제1 구조 단위에 포함되고, 상기 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 측쇄가, 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 제2 구조 단위(단, 제1 구조 단위에 해당하는 것을 제외한다.)에 포함되는, 감방사선성 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제2 구조 단위가 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 (메트)아크릴산에스테르 화합물, 또는 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 비닐 화합물에서 유래하는, 감방사선성 조성물.

#### 청구항 4

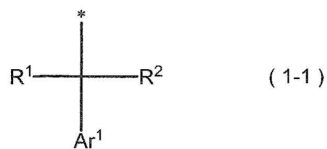
제3항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산에스테르 화합물이, (메트)아크릴로일옥시기 및 2개 이상의 요오드기를 갖는 술폰산 음이온과, 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 염인 단량체이며, 상기 비닐 화합물이, 비닐기 및 2개 이상의 요오드기를 갖는 술폰산 음이온과, 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 염인 단량체인, 감방사선성 조성물.

#### 청구항 5

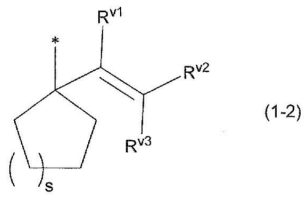
제1항에 있어서, 상기 감방사선성 오늄 양이온 구조가, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환된 방향환 구조를 포함하는 1가의 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는, 감방사선성 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 산 해리성기가 하기 식 (1-1) 또는 (1-2)로 표시되는, 감방사선성 조성물.



(식 (1-1) 중,  $Ar^1$ 은 치환 또는 비치환된 환원수 5 내지 30의 방향환 구조로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기이다.  $R^1$  및  $R^2$ 는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 1가의 지방족 탄화수소기이거나, 또는  $R^1$ 과  $R^2$ 가 서로 합쳐져서  $Ar^1$ 이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 포화 지환식 탄화수소환을 형성한다. \*은 카르복시기의 에테르성 산소 원자 또는 페놀성 수산기의 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.)



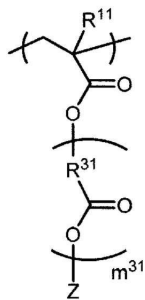
(식 (1-2) 중,  $R^{v1}$  내지  $R^{v3}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 10의 1가의 쇠상 탄화수소기이다.  $s$ 는 1 또는 2이다. \*은 카르복시기의 에테르성 산소 원자 또는 페놀성 수산기의 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.)

**청구항 7**

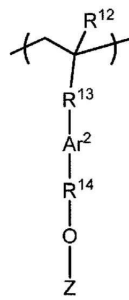
제6항에 있어서, 상기 식 (1-1)의  $Ar^1$ 을 부여하는 치환 또는 비치환된 환원수 5 내지 30의 방향환 구조가, 치환 또는 비치환된 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조인, 감방사선성 조성물.

**청구항 8**

제2항에 있어서, 상기 제1 구조 단위가 하기 식 (3-1) 또는 (3-2)로 표시되는 감방사선성 조성물.



(3-1)



(3-2)

(식 (3-1) 및 (3-2) 중, Z는 산 해리성기이다.

식 (3-1) 중,  $R^{11}$ 은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.  $R^{31}$ 은 2가의 연결기이다.  $m^{31}$ 은 0 또는 1이다.

식 (3-2) 중,  $R^{12}$ 는 수소 원자 또는 메틸기이다.  $R^{13}$ 은 단결합, 산소 원자,  $-COO-$  또는  $-CONH-$ 이다.  $Ar^2$ 는 치환 또는 비치환된 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조로부터 2개의 수소 원자를 제외한 기이다.  $R^{14}$ 는 단결합 또는  $-CO-$ 이다.)

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 중합체가, 페놀성 수산기를 포함하는 측쇄를 더 갖는, 감방사선성 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 추가로 감방사선성 산 발생제 및 산 확산 제어제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는, 감방사선성 조성물.

**청구항 11**

기판에 직접 또는 간접으로 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 감방사선성 조성물을 도공하는 공정과, 상기 도공에 의해 형성된 레지스트막을 노광하는 공정과,

상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정을 구비하는 레지스트 패턴 형성 방법.

**청구항 12**

산 해리성기를 포함하는 측쇄, 그리고 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 측쇄를 갖는 중합체.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 산 해리성기를 포함하는 측쇄가, 카르복시기 또는 페놀성 수산기의 수소 원자가 산 해리성기로 치환된 부분 구조를 포함하는 제1 구조 단위에 포함되고, 상기 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 측쇄가, 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 제2 구조 단위(단, 제1 구조 단위에 해당하는 것을 제외한다.)에 포함되는, 중합체.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 제2 구조 단위가 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 (메트)아크릴산에스테르 화합물, 또는 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 비닐 화합물에서 유래하는, 중합체.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산에스테르 화합물이, (메트)아크릴로일옥시기 및 2개 이상의 요오드기를 갖는 술폰산 음이온과, 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 염인 단량체이며, 상기 비닐 화합물이, 비닐기 및 2개 이상의 요오드기를 갖는 술폰산 음이온과, 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 염인 단량체인, 중합체.

**청구항 16**

제12항에 있어서, 상기 감방사선성 오늄 양이온 구조가, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자 또는 불소 원자 함유기로 치환된 방향환 구조를 포함하는 1가의 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는, 중합체.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 감방사선성 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법 및 중합체에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 리소그래피에 의한 미세 가공에 사용되는 감방사선성 조성물은 ArF 엑시머 레이저 광(파장 193nm), KrF 엑시머 레이저 광(파장 248nm) 등의 원자외선, 극단 자외선(EUV)(파장 13.5nm) 등의 전자파, 전자선 등의 하전 입자선 등의 방사선의 조사에 의해 노광부에 산을 발생시키고, 이 산을 기점으로 하는 화학 반응에 의해 노광부와 비노광부의 현상액에 대한 용해 속도에 차이를 발생시킴으로써 기판 상에 레지스트 패턴을 형성한다.

[0003] 감방사선성 조성물에는, 극단 자외선, 전자선 등의 방사선에 대한 감도가 양호한 것에 더하여, CDU(Critical Dimension Uniformity) 성능이 우수한 것이 요구된다.

[0004] 이들 요구에 대해서는, 감방사선성 조성물에 사용되는 중합체, 산 발생제 및 그 밖의 성분의 종류, 분자 구조 등이 검토되고, 또한 그 조합에 대해서도 상세히 검토되고 있다(일본 특허공개 2010-134279호 공보, 일본 특허공개 2014-224984호 공보, 일본 특허공개 2016-047815호 공보 및 일본 특허공개 2021-009357호 공보 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2010-134279호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2014-224984호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2016-047815호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 2021-009357호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 레지스트 패턴이 가일층의 미세화에 수반하여, 상기 성능의 요구 레벨은 더욱 높아지고 있고, 이들의 요구를 충족시키는 감방사선성 조성물이 요구되고 있다. 특히, 종래의 감방사선성 조성물에 있어서는 방사선의 조사에 의해 발생하는 산의 발생 효율이 충분하지 않기 때문에, 방사선의 흡수 효율이 높은 감방사선성 조성물이 요구되고 있다.

[0007] 본 발명은, 상술한 바와 같은 사정에 기초해서 이루어진 것으로, 그 목적은, 감도 및 CDU가 우수한 감방사선성 조성물 및 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 데 있다. 또한 본 발명이 다른 목적은, 당해 감방사선성 조성물에 적합한 중합체를 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해서 이루어진 발명은, 산 해리성기를 포함하는 측쇄, 그리고 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 측쇄를 갖는 중합체(이하, 「[A] 중합체」라고도 한다)를 함유하는 감방사선성 조성물이다.

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해서 이루어진 다른 발명은, 기관에 직접 또는 간접으로 상술한 당해 감방사선성 조성물을 도공하는 공정과, 상기 도공에 의해 형성된 레지스트막을 노광하는 공정과, 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정을 구비하는 레지스트 패턴 형성 방법이다.

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해서 이루어진 또 다른 발명은, 산 해리성기를 포함하는 측쇄, 그리고 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 측쇄를 갖는 중합체이다.

### 발명의 효과

[0011] 본 발명의 감방사선성 조성물은 감도 및 CDU가 우수하다. 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 감도가 좋고, CDU가 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 본 발명의 중합체는 감방사선성 조성물에 포함되는 중합체로서 적합하다. 따라서, 이들은, 금후 더욱 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스의 가공 프로세스 등에 적합하게 사용할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명의 감방사선성 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법 및 중합체에 대해서 상세히 설명한다.

[0013] <감방사선성 조성물>

[0014] 당해 감방사선성 조성물은 [A] 중합체를 함유한다. 당해 감방사선성 조성물은, 통상 유기 용매(이하, 「[D] 유기 용매」라고도 한다)를 함유한다. 또한 당해 감방사선성 조성물은, 감방사선성 산 발생제(이하, 「[B] 산 발생제」라고도 한다) 및 산 확산 제어제(이하, 「[C] 산 확산 제어제」라고도 한다)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다. 또한 당해 감방사선성 조성물은, 적합 성분으로서, [A] 중합체보다 불소 원자 함유율이 큰 중합체(이하, 「[F] 중합체」라고도 한다)를 함유하고 있어도 된다. 당해 감방사선성 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서 기타 임의 성분을 함유할 수 있다.

[0015] 당해 감방사선성 조성물은, [A] 중합체를 함유함으로써, 감도 및 CDU가 우수하다. 당해 감방사선성 조성물이 상기 구성을 구비함으로써 상기 효과를 발휘하는 이유는 반드시 명확하지 않지만, 예를 들어 이하와 같이 추정된다. 즉, 요오드기는 방사선의 흡수 효율이 높고, 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조 및 2개 이상의 요오드기를 포함하는 측쇄를 가짐으로써, 노광부에 있어서의 산의 발생 효율이 향상된다. 그 결과, 당해 감방사선성 조성물은 감도 및 CDU가 우수하다고 생각된다.

[0016] 당해 감방사선성 조성물은, 예를 들어 [A] 중합체, 그리고 필요에 따라 [B] 감방사선성 산 발생제, [C] 산 확산

제어제, [D] 유기 용매, [F] 중합체 및 그 밖의 임의 성분 등을 소정의 비율로 혼합하고, 바람직하게는 얻어진 혼합물을 구멍 직경 0.2 $\mu$ m 이하의 필터로 여과함으로써 조절할 수 있다.

- [0017] 이하, 당해 감방사선성 조성물이 함유하는 각 성분에 대해서 설명한다.
- [0018] <[A] 중합체>
- [0019] [A] 중합체가 갖는 산 해리성기를 포함하는 측쇄는, 카르복시기 또는 페놀성 수산기의 수소 원자가 산 해리성기로 치환된 부분 구조를 포함하는 제1 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I)」이라고도 한다)에 포함되는 것이 바람직하다. [A] 중합체가 갖는 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 측쇄는, 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 제2 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II)」라고도 한다)에 포함되는 것이 바람직하다. [A] 중합체는 산의 작용에 의해 현상액으로의 용해성이 변화하는 중합체이다. [A] 중합체는 산 해리성기를 포함하는 측쇄를 가짐으로써, 산의 작용에 의해 현상액으로의 용해성이 변화하는 성질이 발휘된다. 당해 감방사선성 조성물은, 1종 또는 2종 이상의 [A] 중합체를 함유할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「구조 단위」란, 단량체를 중합해서 얻어지는 반복 단위의 1개를 말하며, 주쇄의 일부를 구성하는 부분 및 측쇄로 구성된다. 「주쇄」란, 중합체를 구성하는 원자쇄 중 가장 긴 것을 말한다. 「측쇄」란, 중합체를 구성하는 원자쇄 중 주쇄 이외의 것을 말한다. 또한, 「부분 구조」란, 측쇄 또는 구조 단위 중에 포함되는 일부의 구조를 말한다.
- [0020] [A] 중합체는 페놀성 수산기를 포함하는 측쇄를 더 갖는 것이 바람직하다. 상기 페놀성 수산기를 포함하는 측쇄는, 페놀성 수산기를 포함하는 제3 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III)」이라고도 한다)에 포함되는 것이 바람직하다. [A] 중합체는 구조 단위 (I) 내지 (III) 이외의 기타 구조 단위(이하, 「기타 구조 단위」이라고도 한다)을 더욱 갖고 있어도 된다. [A] 중합체는 1종 또는 2종 이상의 각 구조 단위를 가질 수 있다.
- [0021] 당해 감방사선성 조성물에 있어서의 [A] 중합체의 함유 비율의 하한으로서는 당해 감방사선성 조성물이 함유하는 [D] 유기 용매이외의 전체 성분에 대하여, 50질량%가 바람직하고, 70질량%가 보다 바람직하고, 80질량%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 99질량%가 바람직하고, 95질량%가 보다 바람직하다.
- [0022] [A] 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)의 하한으로서는 1,000이 바람직하고, 2,000이 보다 바람직하고, 3,000이 더욱 바람직하다. 상기 Mw의 상한으로서는 30,000이 바람직하고, 20,000이 보다 바람직하고, 10,000이 더욱 바람직하다. [A] 중합체의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 조성물의 도공성을 향상시킬 수 있다. [A] 중합체의 Mw는, 예를 들어 합성에 사용하는 중합 개시제의 종류나 그 사용량 등을 조정함으로써 조절할 수 있다.
- [0023] [A] 중합체의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(Mn)에 대한 Mw의 비(이하, 「Mw/Mn」 또는 「다분산도」라고도 한다)의 상한으로서는 2.5가 바람직하고, 2.0이 보다 바람직하고, 1.7이 더욱 바람직하다. 상기 비의 하한으로서는 통상 1.0이고, 1.1이 바람직하고, 1.2가 보다 바람직하고, 1.3이 더욱 바람직하다.
- [0024] [Mw 및 Mn의 측정 방법]
- [0025] 본 명세서에 있어서의 중합체의 Mw 및 Mn은, 이하의 조건에 의한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정되는 값이다.
- [0026] GPC칼럼: 도소(주)의 「G2000HXL」 2개, 「G3000HXL」 1개 및 「G4000HXL」 1개
- [0027] 칼럼 온도: 40℃
- [0028] 용출 용매: 테트라히드로푸란
- [0029] 유속: 1.0mL/분
- [0030] 시료 농도: 1.0질량%
- [0031] 시료 주입량: 100  $\mu$ L
- [0032] 검출기: 시차 굴절계
- [0033] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌
- [0034] [A] 중합체는, 예를 들어 각 구조 단위를 부여하는 단량체를 공지된 방법에서 중합함으로써 합성할 수 있다.
- [0035] 이하, [A] 중합체가 갖는 각 구조 단위에 대해서 설명한다.

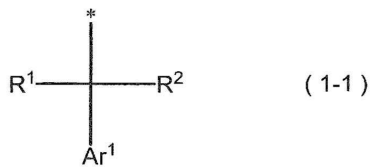
[0036] [구조 단위 (I)]

[0037] [A] 중합체가 갖는 산 해리성기를 포함하는 측쇄는, 카르복시기 또는 페놀성 수산기의 수소 원자가 산 해리성기로 치환된 부분 구조를 포함하는 구조 단위(제1 구조 단위. 구조 단위 (I)이라고도 한다.)에 포함되는 것이 바람직하다.

[0038] 「산 해리성기」란, 카르복시기 또는 페놀성 수산기에 있어서의 수소 원자를 치환하는 기이고, 산의 작용에 의해 해리해서 카르복시기 또는 페놀성 수산기를 부여하는 기를 의미한다.

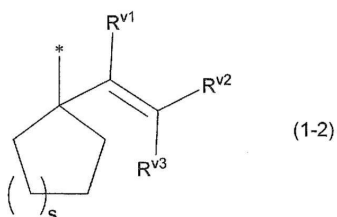
[0039] [A] 중합체가 구조 단위 (I)을 가짐으로써, 노광에 의해 [A] 중합체 등으로부터 발생하는 산의 작용에 의해 구조 단위 (I)로부터 산 해리성기가 해리하고, 노광부와 비노광부 사이에 있어서의 [A] 중합체의 현상액으로의 용해성에 차이가 발생함으로써, 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0040] 구조 단위 (I)로서는 산의 작용에 의해 해리해서 카르복시기 또는 페놀성 수산기를 부여하는 구조 단위인 한 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서 하기 식 (1-1)로 표시되는 산 해리성기(산 해리성기 (a-1)) 또는 하기 식 (1-2)로 표시되는 산 해리성기(산 해리성기 (a-2))로 치환된 부분 구조를 포함하는 구조 단위가 바람직하다. 이후, 산 해리성기 (a-1) 및 산 해리성기 (a-2)를 통합해서 산 해리성기 (a)과 칭하는 경우가 있다. 산 해리성기 (a)는, 구조 단위 (I)에 있어서의 카르복시기 또는 페놀성 수산기가 갖는 수소 원자를 치환하는 기이다. 환언하면, 구조 단위 (I)에 있어서 산 해리성기 (a)는, 카르보닐옥시기의 에테르성 산소 원자 또는 페놀성 수산기의 산소 원자에 결합하고 있다. 「페놀성 수산기」란, 벤젠환에 직결하는 히드록시기에 한하지 않고, 방향환에 직결하는 히드록시기 전반을 가리킨다.



[0041]

[0042] 상기 식 (1-1) 중, Ar<sup>1</sup>은, 치환 또는 비치환된 환원수 5 내지 30의 방향환 구조로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기이다. R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 1가의 지방족 탄화수소기이거나, 또는 R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>가 서로 합쳐져서 Ar<sup>1</sup>이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 포화 지환식 탄화수소환을 형성한다. \*은 카르복시기의 에테르성 산소 원자 또는 페놀성 수산기의 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.



[0043]

[0044] 상기 식 (1-2) 중, R<sup>v1</sup> 내지 R<sup>v3</sup>은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 10의 1가의 채상 탄화수소기이다. s는 1 또는 2이다. \*은 카르복시기의 에테르성 산소 원자 또는 페놀성 수산기의 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0045] 「환원수」란, 환 구조를 구성하는 원자수를 말하고, 다환의 경우에는 이 다환을 구성하는 원자수를 말한다. 「다환」에는, 2개의 환이 1개의 공유 원자를 갖는 스피로형 다환이나, 2개의 환이 2개의 공유 원자를 갖는 축합 다환뿐만 아니고, 2개의 환이 공유 원자를 갖지 않고, 단결합에서 연결되어 있는환 집합형의 다환도 포함된다. 「환 구조」에는 「지환 구조」 및 「방향환 구조」가 포함된다. 「지환 구조」에는 「지방족 탄화수소환 구조」 및 「지방족 복소환 구조」가 포함된다. 지환 구조 중 지방족 탄화수소환 구조 및 지방족 복소환 구조를 포함하는 다환의 것은 「지방족 복소환 구조」에 해당하는 것으로 한다. 「방향환 구조」에는 「방향족 탄화수소환 구조」 및 「방향족 복소환 구조」가 포함된다. 방향환 구조 중 방향족 탄화수소환 구조 및 방향족 복소환 구조를 포함하는 다환의 것은 「방향족 복소환 구조」에 해당하는 것으로 한다. 「환 구조로부터 X개의 수소

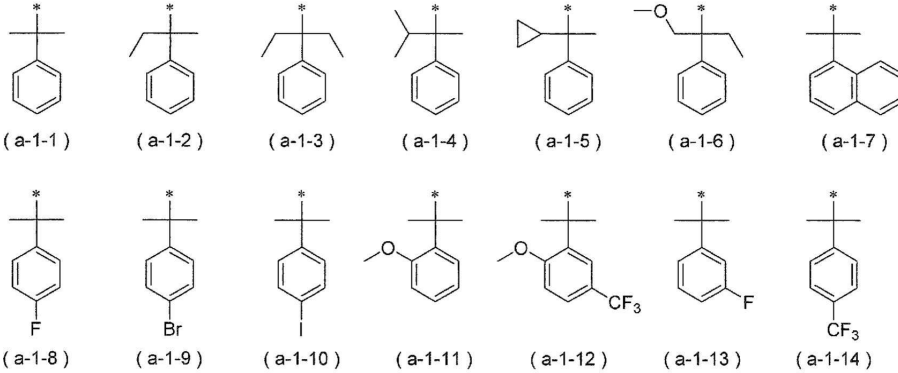
원자를 제외한 기」란, 환 구조를 구성하는 원자에 결합하는 X개의 수소 원자를 제외한 기를 의미한다.

- [0046] 「탄소수」란, 기를 구성하는 탄소 원자수를 말한다. 「탄화수소기」에는 「지방족 탄화수소기」 및 「방향족 탄화수소기」가 포함된다. 「지방족 탄화수소기」에는 「포화 탄화수소기」 및 「불포화탄화수소기」가 포함된다. 다른 관점에서 「지방족 탄화수소기」에는 「쇄상 탄화수소기」 및 「지환식 탄화수소기」가 포함된다. 「쇄상 탄화수소기」란, 환상 구조를 포함하지 않고, 쇠상 구조만으로 구성된 탄화수소기를 말하며, 직쇄상 탄화수소기 및 분지상 탄화수소기의 양쪽을 포함한다. 「지환식 탄화수소기」란, 환 구조로서는 지환 구조만을 포함하고, 방향환 구조를 포함하지 않는 탄화수소기를 말하며, 단환의 지환식 탄화수소기 및 다환의 지환식 탄화수소기의 양쪽을 포함한다. 단, 지환 구조만으로 구성되어 있는 필요는 없고, 그 일부에 쇠상 구조를 포함하고 있어도 된다. 「방향족 탄화수소기」란, 환 구조로서 방향환 구조를 포함하는 탄화수소기를 말한다. 단, 방향환 구조만으로 구성되어 있는 필요는 없고, 그 일부에 쇠상 구조나 지환 구조를 포함하고 있어도 된다.
- [0047] Ar<sup>1</sup>을 부여하는 환원수 5 내지 30의 방향환 구조로서는, 예를 들어 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조, 환원수 5 내지 30의 방향족 복소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0048] 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조로서는, 예를 들어 벤젠 구조; 나프탈렌 구조, 안트라센 구조, 플루오렌 구조, 비페닐렌 구조, 페난트렌 구조, 피렌 구조 등의 축합 다환형 방향족 탄화수소환 구조; 비페닐 구조, 테르페닐 구조, 비나프탈렌 구조, 페닐나프탈렌 구조 등의 환 집합형 방향족 탄화수소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0049] 환원수 5 내지 30의 방향족 복소환 구조로서는, 예를 들어 푸란 구조, 피란 구조, 벤조푸란 구조, 벤조피란 구조 등의 산소 원자 함유 복소환 구조; 피롤 구조, 피리딘 구조, 피리미딘 구조, 인돌 구조, 퀴놀린 구조 등의 질소 원자 함유 복소환 구조; 티오펜 구조, 디벤조티오펜 구조 등의 황 원자 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0050] Ar<sup>1</sup>을 부여하는 환원수 5 내지 30의 방향환 구조로서는, 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조가 바람직하고, 벤젠 구조 또는 축합 다환형 방향족 탄화수소환 구조가 보다 바람직하고, 벤젠 구조 또는 나프탈렌 구조가 더욱 바람직하다.
- [0051] 상기 환 구조를 구성하는 원자에 결합하는 일부 또는 전부의 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 후술하는 알킬기, 불소화 알킬기(알킬기가 갖는 일부 또는 전부의 수소 원자를 불소 원자로 치환한 기), 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시 카르보닐옥시기, 아실기, 아실옥시기, 옥소기(=O) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 할로겐 원자, 알킬기, 불소화 알킬기 또는 알콕시기가 바람직하고, 불소 원자, 요오드 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 메톡시기가 보다 바람직하다. 불소 원자 또는 요오드 원자인 경우, 당해 감방사선성 조성물의 감도가 보다 향상하는 경우가 있다.
- [0052] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>를 부여하는 상기 탄소수 1 내지 10의 1가의 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 알킬기; 에틸닐기, 프로페닐기, 부틸닐기, 2-메틸프로파-1-엔-1-일기 등의 알케닐기; 에틸닐기, 프로피닐기, 부틸닐기 등의 알키닐기 등을 들 수 있다.
- [0053] R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>가 서로 합쳐져서 Ar<sup>1</sup>이 결합하는 탄소 원자와 함께 형성되는 탄소수 3 내지 8의 1가의 포화 지환식 탄화수소환으로서, 예를 들어 시클로프로판환, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환 등의 단환의 지환식 포화 탄화수소환; 노르보르난환, 아다만탄환 등의 다환의 지환식 포화 탄화수소환; 시클로펜텐환, 시클로헥센환 등의 단환의 지환식 불포화탄화수소환; 노르보르넨환 등의 다환의 지환식 불포화탄화수소환 등을 들 수 있다.
- [0054] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>를 부여하는 상기 지방족 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 10의 1가의 쇠상 탄화수소기 또는 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기 또는 단환의 지환식 포화 탄화수소기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, i-프로필기 또는 시클로프로필기가 더욱 바람직하다.
- [0055] 상기 지방족 탄화수소기에 있어서의 일부 또는 전부의 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들어 Ar<sup>1</sup>을 부여하는 상기 환 구조가 갖는 경우가 있는 치환기로서 예시한 것과 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다. 치환기로서는, 할로겐 원자, 알콕시기가 바람직하고, 요오드 원자가 보다 바람직하다.
- [0056] R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>가 서로 합쳐져서 Ar<sup>1</sup>이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 포화 지환식 탄화수소환을 형성하

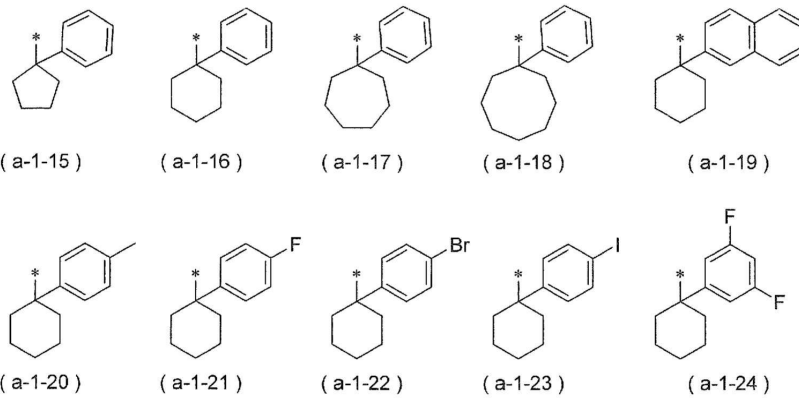
는 경우의 상기 치환식 탄화수소환으로서, 예를 들어 시클로프로판환, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환 등의 단환의 포화 치환식 탄화수소환; 노르보르난환, 아다만탄환 등의 다환의 포화 치환식 탄화수소환 등을 들 수 있다. 그 중에서도 탄소수 5 또는 6의 단환 포화 치환식 탄화수소환이 바람직하다.

[0057] 산 해리성기 (a)로서는, 구조 단위 (I)에 있어서의 카르복시기에 갖는 수소 원자를 치환하는 기가 바람직하다. 환언하면, 구조 단위 (I)에 있어서 산 해리성기 (a)는 카르보닐옥시기의 에테르성 산소 원자에 결합하는 것이 바람직하다.

[0058] 산 해리성기 (a-1)로서는, 하기 식 (a-1-1) 내지 (a-1-24)로 표시되는 기가 바람직하다.



[0059]

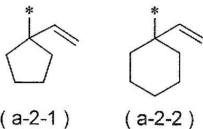


[0060]

[0061] 상기 식 (a-1-1) 내지 (a-1-24) 중, \*은 상기 식 (1-1)과 동의어이다.

[0062]  $R^{v1}$  내지  $R^{v3}$ 을 부여하는 탄소수 1 내지 10의 1가의 최상 탄화수소기로서는,  $R^1$  및  $R^2$ 에 관한 탄소수 1 내지 10의 1가의 지방족 탄화수소기로서 예시한 것과 마찬가지로의 기를 들 수 있다.

[0063] 산 해리성기 (a-2)로서는, 하기 식 (a-2-1) 내지 (a-2-2)로 표시되는 기가 바람직하다.



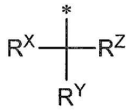
[0064]

[0065] 상기 식 (a-2-1) 내지 (a-2-2) 중, \*은 상기 식 (1-2)와 동의어이다.

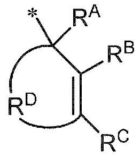
[0066] 구조 단위 (I)은 산 해리성기 (a) 이외의 산 해리성기(이하, 「산 해리성기 (b)」라고도 한다)를 포함하고 있어도 된다.

[0067] [A] 중합체는 산 해리성기 (b)를 가짐으로써, 감도 및 CDU의 밸런스를 조절할 수 있다.

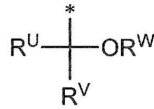
[0068] 산 해리성기 (b)로서는, 산 해리성기 (a) 이외의 기이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 하기 식 (b-1) 내지 (b-3)으로 표시되는 산 해리성기(이하, 「산 해리성기 (b-1) 내지 (b-3)」이라고도 한다) 등을 들 수 있다.



(b-1)



(b-2)



(b-3)

[0069]

[0070]

상기 식 (b-1) 내지 (b-3) 중, \*은 카르복시기의 에테르성 산소 원자 또는 페놀성 수산기의 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0071]

상기 식 (b-1) 중,  $R^X$ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 포화 지방족 탄화수소기, 혹은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기이다.  $R^Y$  및  $R^Z$ 는, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 또는 이들의 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환원수 3 내지 20의 포화 지환 구조를 구성한다.

[0072]

상기 식 (b-2) 중,  $R^A$ 는 수소 원자이다.  $R^B$  및  $R^C$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.  $R^D$ 는  $R^A$ ,  $R^B$  및  $R^C$ 가 각각 결합하는 탄소 원자와 함께 환원수 4 내지 20의 불포화 지환 구조를 구성하는 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기이다.

[0073]

상기 식 (b-3) 중,  $R^U$  및  $R^V$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 혹은 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이고, 또한  $R^W$ 는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기인가,  $R^U$  및  $R^V$ 가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환원수 3 내지 20의 지환 구조를 구성하고, 또한  $R^W$ 는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이거나, 또는  $R^U$  및  $R^V$ 가 서로 합쳐져서  $R^U$ 가 결합하는 탄소 원자 및  $R^V$ 가 결합하는 산소 원자와 함께 환원수 4 내지 20의 지방족 복소환 구조를 구성하고, 또한  $R^V$ 는 수소 원자 혹은 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.

[0074]

$R^Y$  또는  $R^Z$ 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 알킬기; 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 2-메틸프로파-1-엔-1-일기 등의 알케닐기; 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기 등의 알키닐기 등을 들 수 있다.

[0075]

$R^X$ 로 표현되는 탄소수 3 내지 20의 1가의 포화 지방족 탄화수소기로서는, 상기 알킬기로서 든 것 중, 탄소수 3 내지 20의 알킬기를 들 수 있다.

[0076]

$R^X$ ,  $R^Y$  또는  $R^Z$ 로 표현되는 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 상기 식 (1-1)에 관한  $R^1$  및  $R^2$ 로 설명한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0077]

$R^Y$  및  $R^Z$ 가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 구성하는 환원수 3 내지 20의 포화 지환 구조를 형성하는 경우의 포화 지환 구조로서는, 예를 들어 시클로프로판환, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환 등의 단환의 포화 지환식 포화 탄화수소환; 노르보르난환, 아다만탄환 등의 다환의 포화 지환식 포화 탄화수소환 등을 들 수 있다.

[0078]

$R^B$ ,  $R^C$ ,  $R^U$ ,  $R^V$  또는  $R^W$ 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0079]

탄소수 1 내지 20의 1가의 지방족 탄화수소기로서는, 상기  $R^X$ 로 설명한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0080]

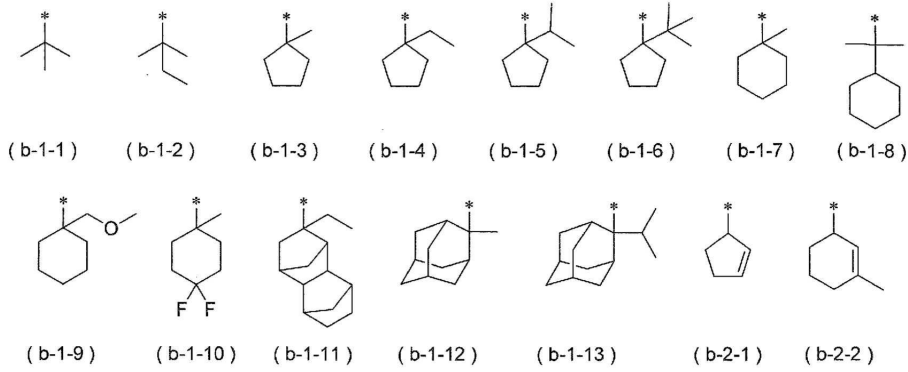
탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 상기 식 (1-1)에 관한  $R^1$  및  $R^2$ 로 설명한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0081]

탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 안트릴기

등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기, 안트릴메틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.

- [0082] 상기  $R^X$ 로 표현되는 지방족 탄화수소기가 갖는 경우가 있는 치환기로서는, 예를 들어 상술한 식 (1-1)에 있어서의  $Ar^1$ 을 부여하는 상기 환 구조가 갖는 경우가 있는 치환기로서 예시한 것과 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다.
- [0083]  $R^D$ 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 상술한  $R^Y$ ,  $R^Z$ ,  $R^B$ ,  $R^C$ ,  $R^U$ ,  $R^V$  또는  $R^W$ 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 예시한 기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다.
- [0084]  $R^A$ ,  $R^B$  및  $R^C$ 가 각각 결합하는 탄소 원자와  $R^D$ 로 구성되는 환원수 4 내지 20의 불포화 지환 구조로서는, 예를 들어 시클로부텐 구조, 시클로펜텐 구조, 시클로헥센 구조 등의 단환의 불포화 지환 구조; 노르보르넨 구조 등의 다환의 불포화 지환 구조 등을 들 수 있다.
- [0085]  $R^U$  및  $R^W$ 가 서로 합쳐져서  $R^U$ 가 결합하는 탄소 원자 및  $R^W$ 가 결합하는 산소 원자와 함께 구성하는 환원수 4 내지 20의 지방족 복소환 구조로서는, 예를 들어 옥사시클로부탄 구조, 옥사시클로펜탄 구조, 옥사시클로헥산 구조 등의 포화 산소 함유 복소환 구조; 옥사시클로부텐 구조, 옥사시클로펜텐 구조, 옥사시클로헥센 구조 등의 불포화 산소 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0086]  $R^Y$  및  $R^Z$ 가 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기인 경우,  $R^Y$  및  $R^Z$ 로서는, 쇠상 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. 이 경우의  $R^X$ 로서는, 쇠상 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.
- [0087]  $R^Y$  및  $R^Z$ 가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환원수 3 내지 20의 포화 지환 구조를 구성하는 경우, 상기 포화 지환 구조로서는, 단환의 포화 지환 구조가 바람직하고, 시클로펜탄 구조 또는 시클로헥산 구조가 보다 바람직하다. 이 경우의  $R^X$ 로서는, 쇠상 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, *i*-프로필기 또는 *tert*-부틸기가 더욱 바람직하다.
- [0088]  $R^Y$  및  $R^Z$ 로서는, 이들이 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환원수 3 내지 20의 포화 지환 구조를 구성하는 경우가 바람직하다. 이 경우, 당해 감방사선성 조성물의 CDU를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0089]  $R^B$ 로서는 수소 원자가 바람직하다.
- [0090]  $R^C$ 로서는 수소 원자 또는 쇠상 탄화수소기가 바람직하고, 수소 원자 또는 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.
- [0091]  $R^A$ ,  $R^B$  및  $R^C$ 가 각각 결합하는 탄소 원자와  $R^D$ 로 모두 구성되는 환원수 4 내지 20의 불포화 지환 구조로서는, 단환의 불포화 지환 구조가 바람직하고, 시클로펜탄 구조, 시클로헥센 구조가 보다 바람직하다.
- [0092] 산 해리성기 (b)로서는, 산 해리성기 (b-1) 또는 (b-2)가 바람직하다.
- [0093] 산 해리성기 (b-1)로서는, 예를 들어 하기 식 (b-1-1) 내지 (b-1-13)으로 표시되는 기 등을 들 수 있다. 산 해리성기 (b-2)로서는, 예를 들어 하기 식 (b-2-1) 내지 (b-2-2)로 표시되는 기 등을 들 수 있다.



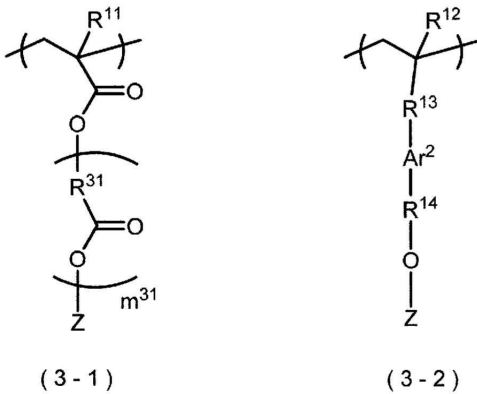
[0094]

[0095]

상기 식 (b-1-1) 내지 (b-1-13) 및 (b-2-1) 내지 (b-2-2) 중, \*은 상기 식 (b-1) 및 (b-2)와 동의이다.

[0096]

구조 단위 (I)로서는, 예를 들어 하기 식 (3-1) 또는 (3-2)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-1) 또는 (I-2)」라고도 한다) 등을 들 수 있다.



[0097]

[0098]

상기 식 (3-1) 및 (3-2) 중, Z는 산 해리성기이다. Z로서는, 상기 식 (1-1) 혹은 (1-2)로 표시되는 산 해리성기(산 해리성기 (a-1) 혹은 산 해리성기 (a-2)), 또는 상기 식 (b-1) 내지 (b-2)로 표시되는 산 해리성기(산 해리성기 (b-1) 내지 (b-2))가 바람직하다.

[0099]

상기 식 (3-1) 중,  $R^{11}$ 은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.  $R^{31}$ 은 2가의 연결기이다.  $m^{31}$ 은 0 또는 1이다.

[0100]

$R^{31}$ 에 있어서의 2가의 연결기로서는, 후술하는  $L^s$  및  $Q^s$ 로 표현되는 2가의 연결기로서 예로 드는 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 그 중에서도 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기가 바람직하고, 알킬렌기가 보다 바람직하다.

[0101]

상기 식 (3-2) 중,  $R^{12}$ 는 수소 원자 또는 메틸기이다.  $R^{13}$ 은 단결합, 산소 원자,  $-COO-$  또는  $-CONH-$ 이다.  $Ar^2$ 는 치환 또는 비치환된 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조로부터 2개의 수소 원자를 제외된 기이다.  $R^{14}$ 는 단결합 또는  $-CO-$ 이다.

[0102]

$R^{11}$ 로서는, 구조 단위 (I)을 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0103]

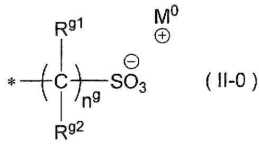
$R^{13}$ 으로서는, 단결합이 바람직하다.

[0104]

$Ar^2$ 를 부여하는 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조로서는, 예를 들어 상기 식 (1-1)의  $Ar^1$ 을 부여하는 환원수 5 내지 30의 방향족 구조 중, 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조로서 예시한 것과 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 벤젠 구조 또는 나프탈렌 구조가 바람직하다.

- [0105]  $R^{14}$ 로서는, 단결합이 바람직하다.
- [0106] 구조 단위 (I)로서는, 구조 단위 (I-1)이 바람직하다.
- [0107] [A] 중합체에 있어서의 구조 단위 (I)의 함유 비율의 하한으로서는 [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 5몰%가 바람직하고, 15몰%가 보다 바람직하고, 20몰%가 더욱 바람직하고, 25몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 70몰%가 바람직하고, 60몰%가 보다 바람직하고, 50몰%가 더욱 바람직하고, 40몰%가 특히 바람직하다. 구조 단위 (I)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 조성물의 감도 및 CDU를 보다 향상시킬 수 있다. 본 명세서에 있어서의 수치 범위의 상한 및 하한에 관한 기재는 특별히 언급하지 않는 한, 상한은 「이하」이거나 「미만」이어도 되고, 하한은 「이상」이거나 「초과」여도 된다. 또한, 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다.
- [0108] [A] 중합체에 있어서의 구조 단위 (I) 중 산 해리성기 (a)를 갖는 구조 단위의 함유 비율의 하한으로서는 구조 단위 (I)의 함유량에 대하여 0몰%이고, 15몰%가 바람직하고, 30몰%가 바람직하고, 45몰%가 보다 바람직하고, 60몰%가 더욱 바람직하고, 75몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 구조 단위 (I)의 함유량에 대하여 100몰%이고, 85몰%가 바람직하고, 70몰%가 바람직하고, 55몰%가 보다 바람직하고, 40몰%가 더욱 바람직하고, 25몰%가 특히 바람직하다.
- [0109] [A] 중합체에 있어서의 구조 단위 (I) 중 요오드기를 함유하는 산 해리성기를 갖는 구조 단위의 함유 비율의 하한으로서는 구조 단위 (I)의 함유량에 대하여 0몰%이고, 15몰%가 바람직하고, 30몰%가 바람직하고, 45몰%가 보다 바람직하고, 60몰%가 더욱 바람직하고, 75몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 구조 단위 (I)의 함유량에 대하여 100몰%이고, 85몰%가 바람직하고, 70몰%가 바람직하고, 55몰%가 보다 바람직하고, 40몰%가 더욱 바람직하고, 25몰%가 특히 바람직하다.
- [0110] 구조 단위 (I)을 갖는 [A] 중합체는 구조 단위 (I)을 부여하는 단량체를 공지된 방법에서 중합함으로써 합성할 수 있다.
- [0111] [구조 단위 (II)]
- [0112] [A] 중합체가 갖는 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 측쇄는, 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 구조 단위(제2 구조 단위. 구조 단위 (II)라고도 한다.)에 포함되는 것이 바람직하다. 구조 단위 (II)는 방사선의 조사(이하, 「노광」이라고도 한다)에 의해 산을 발생하는 부분 구조를 포함하는 구조 단위라고도 할 수 있다.
- [0113] 구조 단위 (II)에 있어서의 요오드기의 수는 2개 이상이면 되고, 2 내지 6개가 바람직하고, 2 내지 4개가 보다 바람직하고, 2개 또는 3개가 더욱 바람직하다.
- [0114] 구조 단위 (II)에 있어서의 요오드기의 적어도 1개는 방향환 구조에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 방향환 구조로서는, 상기 식 (1-1)에 있어서의  $Ar^1$ 을 부여하는 환원수 5 내지 30의 방향환 구조로서 예시한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 그 중에서도 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조가 바람직하고, 환원수 6 내지 10의 방향족 탄화수소환 구조가 보다 바람직하고, 벤젠환이 더욱 바람직하다. 또한 2개 이상의 요오드기가 동일한 방향환 구조에 결합하고 있을 필요는 없고, 1개의 요오드기가 결합한 방향환 구조를 2개 이상 갖고 있어도 된다.
- [0115] 상기 구조 단위 (II)로서는, 예를 들어 술폰산 음이온과 감방사선성 오늄 양이온을 포함하고, 술폰산 음이온이 중합체의 측쇄에 결합된 구조(이하, 「구조 1」이라고도 한다), 술폰산 음이온과 감방사선성 오늄 양이온을 포함하고, 감방사선성 오늄 양이온이 중합체의 측쇄에 결합된 구조(이하, 「구조 2」라고도 한다)를 들 수 있다. 그 중에서도 구조 1이 바람직하다.
- [0116] 상기 감방사선성 오늄 양이온으로서는, 후술하는 [B] 산 발생제나 [C] 산 확산 제어제로서의 광붕괴성 염기에 있어서의 감방사선성 오늄 양이온으로서 예시하는 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 술포늄 양이온이 바람직하고, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자, 불소 원자 함유기 및 요오드 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기로 치환된 방향환 구조를 포함하는 1가의 감방사선성 술포늄 양이온이 바람직하다. 구체적인 양태 및 바람직한 양태는, 후술하는 [B] 산 발생제의 설명에 기재된 감방사선성 오늄 양이온의 설명을 원용한다.
- [0117] 상기 구조 단위 (II)로서는, 상기 구조 1이 바람직하고, 예를 들어 하기 식 (II-0)으로 표시되는 부분 구조를

포함하는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0118]

[0119] 상기 식 (II-0) 중,  $R^{g1}$  및  $R^{g2}$ 는, 각각 독립적으로 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소 기이다.  $n^g$ 는 1 내지 10의 정수이다.  $M^{\oplus}$ 는 1가의 감방사선성 오늄 양이온이다. \*은 구조 단위 (II)에 있어서의 다른 부분 구조와의 결합손이다.

[0120]  $R^{g1}$  및  $R^{g2}$ 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 등을 들 수 있다.  $R^{g1}$  및  $R^{g2}$ 로서는, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 불소화 알킬기가 바람직하고, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하고, 불소 원자가 특히 바람직하다.

[0121]  $n^g$ 로서는, 1 내지 4가 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.

[0122] 구조 단위 (II)는 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 (메트)아크릴산 에스테르 화합물(이하, 화합물 (II-1)이라고도 한다), 또는 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 비닐 화합물(이하, 화합물 (II-2)라고도 한다)을 중합해서 얻을 수 있다.

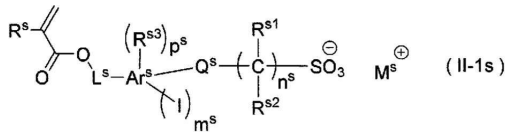
[0123] 화합물 (II-1)은 (메트)아크릴로일옥시기 및 2개 이상의 요오드기를 갖는 술폰산 음이온과, 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 염인 단량체(이하, 단량체 (II-1-1)이라고도 한다); (메트)아크릴로일옥시기 및 1개의 요오드기를 갖는 술폰산 음이온과, 1개의 요오드기를 갖는 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 염인 단량체(이하, 단량체 (II-1-2)라고도 한다); (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 술폰산 음이온과, 2개 이상의 요오드기를 갖는 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 염인 단량체(이하, 단량체 (II-1-3)이라고도 한다)을 들 수 있다. 이들 중 단량체 (II-1-1)이 바람직하다.

[0124] 상기 단량체 (II-1-1)에 있어서의 술폰산 음이온으로서, 2개 이상의 요오드기가 결합한 방향환 및 1개의 (메트)아크릴로일옥시기를 포함하는 술폰산 음이온; 1개의 요오드기가 결합한 방향환을 2개 이상 포함하고, 또한 1개의 (메트)아크릴로일옥시기를 포함하는 술폰산 음이온을 들 수 있다. 이들의 술폰산 음이온에 있어서의 요오드 원자의 함유 비율의 상한은, 당해 술폰산 음이온에 프로톤이 결합한 술폰산의 분자량을 기준으로 하여, 50% 이하가 바람직하고, 45% 이하가 보다 바람직하고, 40% 이하가 더욱 바람직하고, 35% 이하가 특히 바람직하다. 또한 상기 함유 비율의 하한은, 10% 이상이 바람직하고, 20% 이상이 보다 바람직하고, 25% 이상이 더욱 바람직하다.

[0125] 화합물 (II-2)는 비닐기 및 2개 이상의 요오드기를 갖는 술폰산 음이온과, 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 염인 단량체(이하, 단량체 (II-2-1)이라고도 한다); 비닐기 및 1개의 요오드기를 갖는 술폰산 음이온과, 1개의 요오드기를 갖는 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 염인 단량체(이하, 단량체 (II-2-2)라고도 한다); 비닐기를 갖는 술폰산 음이온과, 2개 이상의 요오드기를 갖는 감방사선성 오늄 양이온을 포함하는 염인 단량체(이하, 단량체 (II-2-3)이라고도 한다)를 들 수 있다. 이들 중 단량체 (II-2-1)이 바람직하다.

[0126] 상기 단량체 (II-2-1)에 있어서의 술폰산 음이온으로서, 2개 이상의 요오드기가 결합한 방향환 및 1개의 비닐기를 포함하는 술폰산 음이온; 1개의 요오드기가 결합한 방향환을 2개 이상 포함하고, 또한 1개의 비닐기를 포함하는 술폰산 음이온을 들 수 있다. 이들의 술폰산 음이온에 있어서의 요오드 원자의 함유 비율의 상한은, 당해 술폰산 음이온에 프로톤이 결합한 술폰산의 분자량을 기준으로 하여, 50% 이하가 바람직하고, 45% 이하가 보다 바람직하고, 40% 이하가 더욱 바람직하고, 35% 이하가 특히 바람직하다. 또한 상기 함유 비율의 하한은, 10% 이상이 바람직하고, 20% 이상이 보다 바람직하고, 25% 이상이 더욱 바람직하고, 30% 이상이 특히 바람직하다.

[0127] 화합물 (II-1)로서는, 예를 들어 하기 식 (II-1s)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0128]

[0129] 상기 식 (II-1s) 중, R<sup>s</sup>는 수소 원자 또는 메틸기이다. L<sup>s</sup> 및 Q<sup>s</sup>는 단결합 또는 2가의 연결기이다. Ar<sup>s</sup>는 탄소수 6 내지 20의 (m<sup>s</sup>+p<sup>s</sup>+2)가의 방향족 탄화수소기이다. R<sup>s1</sup> 및 R<sup>s2</sup>는, 각각 독립적으로 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이다. R<sup>s3</sup>은, 요오드기 이외의 치환기이다. m<sup>s</sup>는 0 내지 4의 정수이다. n<sup>s</sup>는 1 내지 10의 정수이다. p<sup>s</sup>는 0 이상의 정수이다. M<sup>s+</sup>는, 1가의 감방사선성 오늄 양이온이다. 단, m<sup>s</sup>가 0인 경우, L<sup>s</sup>는 2개 이상의 요오드기를 갖는 방향환을 포함하는 것이거나, 또는 1개의 요오드기를 갖는 방향환을 2개 이상 포함한다. 또한, m<sup>s</sup>가 1인 경우, L<sup>s</sup>는 1개 이상의 요오드기를 갖는 방향환을 포함한다.

[0130] L<sup>s</sup> 및 Q<sup>s</sup>로 표현되는 2가의 연결기로서는, 예를 들어 카르보닐기, 에테르기, 카르보닐옥시기, 술피드기, 티오카르보닐기, 술포닐기, 2가의 탄화수소기 또는 이들을 조합한 기 등을 들 수 있다. 상기 2가의 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자는 카르보닐기 또는 에테르기로 치환되어 있어도 된다. L<sup>s</sup>로서는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기가 바람직하다. Q<sup>s</sup>로서는, 카르보닐기, 에테르기, 카르보닐옥시기 및 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상을 조합한 기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자는 카르보닐기 또는 에테르기로 치환되어 있어도 된다.

[0131] 또한, m<sup>s</sup>가 0인 경우, L<sup>s</sup>는 2개 이상의 요오드기를 갖는 방향환을 포함하는 것이거나, 또는 1개의 요오드기를 갖는 방향환을 2개 이상 포함한다. 또한, m<sup>s</sup>가 1인 경우, L<sup>s</sup>는 1개 이상의 요오드기를 갖는 방향환을 포함한다. 이러한 요오드기를 갖는 방향환으로서, 요오드페닐렌기, 요오드톨릴렌기, 요오드나프틸렌기, 디요오드 페닐렌기, 디요오드 나프틸렌기 등을 들 수 있다. 상기 방향환은 더욱 치환기를 갖고 있어도 되고, 이러한 치환기로서는 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 알콕시기, 히드록시기, 카르복시기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0132] Ar<sup>s</sup>로 표현되는 탄소수 6 내지 20의 (m<sup>s</sup>+p<sup>s</sup>+2)가의 방향족 탄화수소기를 부여하는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소환으로서, 예를 들어 벤젠환; 나프탈렌환, 안트라센환, 플루오렌환, 비페닐렌환, 페난트렌환, 피렌환 등의 축합 다환형 방향족 탄화수소환; 비페닐환, 테르페닐환, 비나프탈렌환, 페닐나프탈렌환 등의 환 집합형 방향족 탄화수소환; 9,10-에타노안트라센환; 트립티센환 등을 들 수 있다. 그 중에서도 벤젠환, 나프탈렌환이 바람직하다. Ar<sup>s</sup>는 치환기를 갖고 있어도 되고, 이러한 치환기로서는 할로젠 원자, 알콕시기, 히드록시기, 카르복시기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0133] R<sup>s1</sup> 및 R<sup>s2</sup>로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 등을 들 수 있다. R<sup>s1</sup> 및 R<sup>s2</sup>로서는, 불소 원자 또는 불소화 알킬기가 바람직하고, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하고, 불소 원자가 특히 바람직하다.

[0134] R<sup>s3</sup>으로 표현되는 요오드기 이외의 치환기로서는, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 알콕시기, 히드록시기, 카르복시기, 니트로기 등을 들 수 있다.

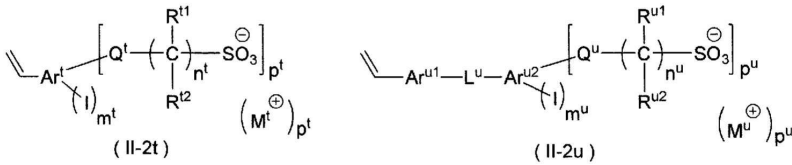
[0135] m<sup>s</sup>로서는 2 또는 3이 바람직하다.

[0136] n<sup>s</sup>로서는 1 내지 4가 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.

[0137] M<sup>s+</sup>로서는 뒤에 게시하는 감방사선성 오늄 양이온과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.



[0143] 화합물 (II-2)로서는, 예를 들어 하기 식 (II-2t) 또는 식 (II-2u)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0144]

[0145] 상기 식 (II-2t) 중, Q<sup>t</sup>는 단결합 또는 2가의 연결기이다. Ar<sup>t</sup>는 탄소수 6 내지 20의 (m<sup>t</sup>+p<sup>t</sup>+1)가의 방향족 탄화수소기이다. R<sup>t1</sup> 및 R<sup>t2</sup>는, 각각 독립적으로 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이다. m<sup>t</sup>는 2 내지 4의 정수이다. n<sup>t</sup>는 1 내지 10의 정수이다. p<sup>t</sup>는 1 또는 2이다. M<sup>t+</sup>는 1가의 감방사선성 오늄 양이온이다. p<sup>t</sup>가 2인 경우, 2개의 Q<sup>t</sup>는 동일하거나 또는 상이하고, 2개의 M<sup>t+</sup>는 동일하거나 또는 상이하다. n<sup>t</sup>가 2 이상이거나 또는 p<sup>t</sup>가 2인 경우, 복수 존재하는 R<sup>t1</sup> 및 R<sup>t2</sup>는, 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이하다.

[0146] 상기 식 (II-2u) 중, L<sup>u</sup>는 2가의 연결기이다. Q<sup>u</sup>는 단결합 또는 2가의 연결기이다. Ar<sup>u1</sup>은 탄소수 6 내지 20의 2가의 방향족 탄화수소기이다. Ar<sup>u2</sup>는 탄소수 6 내지 20의 (m<sup>u</sup>+p<sup>u</sup>+1)가의 방향족 탄화수소기이다. R<sup>u1</sup> 및 R<sup>u2</sup>는, 각각 독립적으로 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이다. m<sup>u</sup>는 0 내지 4의 정수이다. n<sup>u</sup>는 1 내지 10의 정수이다. p<sup>u</sup>는 1 또는 2이다. M<sup>u+</sup>는 1가의 감방사선성 오늄 양이온이다. p<sup>u</sup>가 2인 경우, 2개의 Q<sup>u</sup>는 동일하거나 또는 상이하고, 2개의 M<sup>u+</sup>는 동일하거나 또는 상이하다. n<sup>u</sup>가 2 이상이거나 또는 p<sup>u</sup>가 2인 경우, 복수 존재하는 R<sup>u1</sup> 및 R<sup>u2</sup>는, 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이하다. 단, m<sup>u</sup>가 0인 경우, Ar<sup>u1</sup>은 2개 이상의 요오드기를 갖는 방향환을 포함하는 것이거나, 또는 1개의 요오드기를 갖는 방향환을 2개 이상 포함한다. 또한, m<sup>u</sup>가 1인 경우, Ar<sup>u1</sup>은 1개 이상의 요오드기를 갖는 방향환을 포함한다.

[0147] Q<sup>t</sup>, L<sup>u</sup> 및 Q<sup>u</sup>로 표현되는 2가의 연결기로서는, 예를 들어 카르보닐기, 에테르기, 카르보닐옥시기, 술폰드기, 티오카르보닐기, 술폰닐기, 2가의 탄화수소기 등을 들 수 있다. 상기 2가의 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자는 카르보닐기 또는 에테르기로 치환되어 있어도 된다. L<sup>u</sup>로서는 카르보닐옥시기가 바람직하다. Q<sup>t</sup> 및 Q<sup>u</sup>로서는 카르보닐기, 에테르기, 카르보닐옥시기 및 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상을 조합한 기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자는 카르보닐기 또는 에테르기로 치환되어 있어도 된다.

[0148] 또한, m<sup>u</sup>가 0인 경우, Ar<sup>u1</sup>은 2개 이상의 요오드기를 갖는 방향환을 포함하는 것이거나, 또는 1개의 요오드기를 갖는 방향환을 2개 이상 포함한다. 또한, m<sup>u</sup>가 1인 경우, Ar<sup>u1</sup>은 1개 이상의 요오드기를 갖는 방향환을 포함한다. 이러한 요오드기를 갖는 방향환으로서, 요오드페닐렌기, 요오드톨릴렌기, 요오드나프틸렌기, 디요오드페닐렌기, 디요오드나프틸렌기 등을 들 수 있다.

[0149] Ar<sup>t</sup>로 표현되는 탄소수 6 내지 20의 (m<sup>t</sup>+p<sup>t</sup>+1)가의 방향족 탄화수소기, Ar<sup>u1</sup>로 표현되는 탄소수 6 내지 20의 2가의 방향족 탄화수소기 및 Ar<sup>u2</sup>로 표현되는 탄소수 6 내지 20의 (m<sup>u</sup>+p<sup>u</sup>+1)가의 방향족 탄화수소기를 부여하는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소환으로서, 상기 Ar<sup>s</sup>로 표현되는 탄소수 6 내지 20의 (m<sup>s</sup>+p<sup>s</sup>+2)가의 방향족 탄화수소기를 부여하는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소환으로서 예로 든 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 벤젠환, 나프탈렌환이 바람직하다. Ar<sup>t</sup>, Ar<sup>u1</sup> 및 Ar<sup>u2</sup>는 치환기를 갖고 있어도 되고, 이러한 치환기로서는 할로젠 원자, 알콕시기, 히드록시기, 카르복시기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0150] R<sup>t1</sup>, R<sup>t2</sup>, R<sup>u1</sup> 및 R<sup>u2</sup>로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 등을 들 수 있다. R<sup>s1</sup> 및 R<sup>s2</sup>로서는, 불소 원자 또는 불소화 알킬기가 바람직하고, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하고, 불소 원

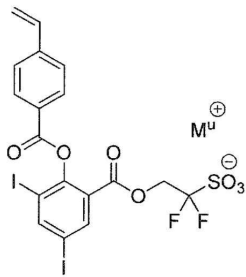
자가 특히 바람직하다.

[0151]  $m^l$ 로서는 2 또는 3이 바람직하다.  $m^u$ 로서는 1 내지 3이 바람직하고, 2 또는 3이 바람직하다.

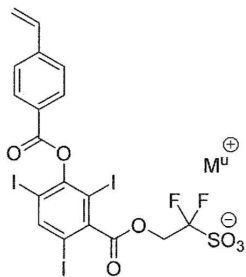
[0152]  $n^l$  및  $n^u$ 로서는 1 내지 4가 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.

[0153]  $M^{l+}$  및  $M^{u+}$ 로서는 뒤에 게시하는 감방사전성 오늄 양이온과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

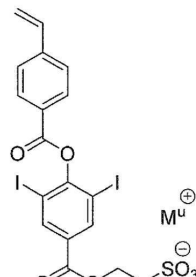
[0154] 화합물 (II-2)로서는, 하기 식 (II-2-1) 내지 (II-2-17)로 표시되는 화합물이 바람직하다. 또한 하기 식 (II-2-9) 및 식 (II-2-17)로 표시되는 화합물은 상기 식 (II-2t) 및 식 (II-2u)의 어느 쪽에도 해당하지 않는다.



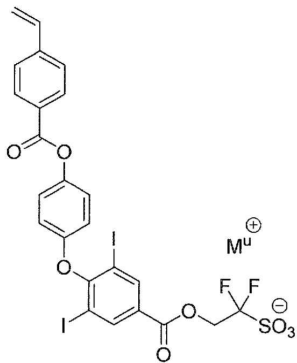
(II-2-1)



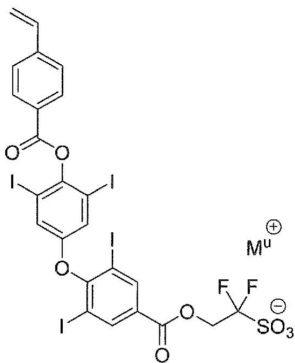
(II-2-2)



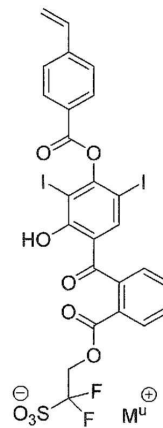
(II-2-3)



(II-2-4)

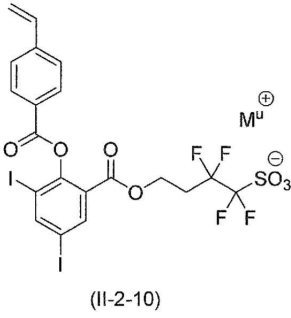
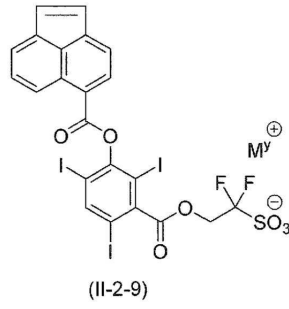
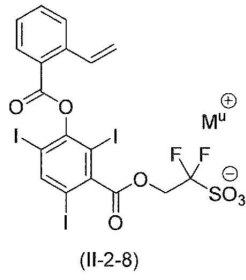
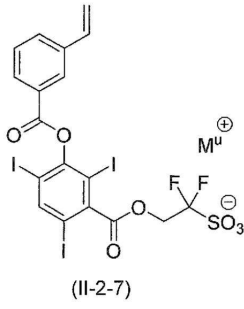


(II-2-5)

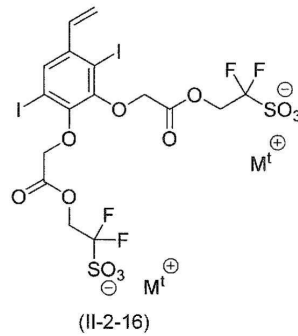
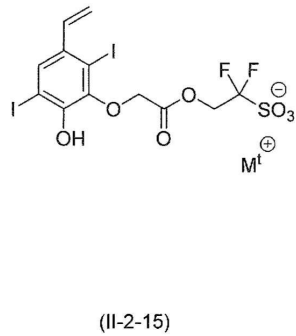
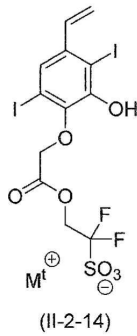
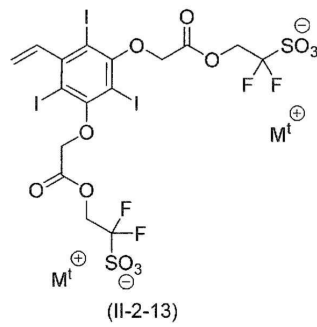
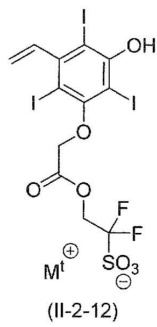
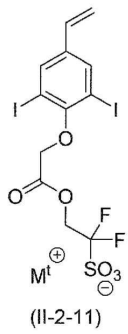


(II-2-6)

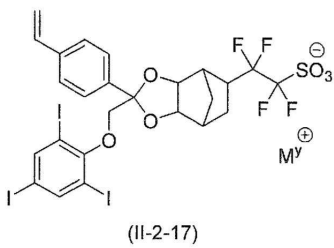
[0155]



[0156]



[0157]



[0158]

[0159]

상기 식 (II-2-1) 내지 (II-2-8) 및 (II-2-10) 중,  $M^{u+}$ 는 상기 식 (II-2u)와 동의어이다. 상기 식 (II-2-11) 내지 (II-2-16) 중,  $M^{t+}$ 는 상기 식 (II-2t)와 동의어이다. 상기 식 (II-2-9) 및 (II-2-17) 중,  $M^{y+}$ 는 1가의 감방사

선성 오늄 양이온이다. 또한, 상기 식 (II-2-13) 및 (II-2-16) 중 2개의  $M^{+}$ 는 각각 독립되어 있다.

[0160] 구조 단위 (II)로서 화합물 (II-2)를 사용한 경우에는 CDU가 양호해지는 경우가 있어 바람직하다. 이 이유는 분명치는 않지만, [A] 중합체의 유리 전이 온도와 관련이 있는 것이 아닌지 발명자는 생각하고 있다.

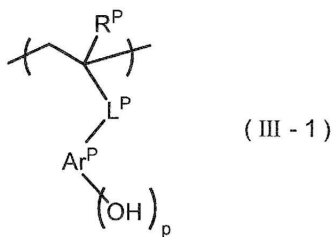
[0161] [A] 중합체에 있어서의 구조 단위 (II)의 함유 비율의 하한으로서는, [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 1몰%가 바람직하고, 3몰%가 보다 바람직하고, 5몰%가 더욱 바람직하고, 7몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 40몰%가 바람직하고, 30몰%가 보다 바람직하고, 20몰%가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (II)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 감방사선성 조성물의 감도 및 CDU를 보다 향상시킬 수 있다.

[0162] [구조 단위 (III)]

[0163] [A] 중합체는 페놀성 수산기를 포함하는 측쇄를 더 갖는 것이 바람직하다. 상기 측쇄는 페놀성 수산기를 포함하는 구조 단위(제3 구조 단위. 구조 단위 (III)이라고도 한다.)인 것이 바람직하다.

[0164] KrF 노광, EUV 노광 또는 전자선 노광의 경우, [A] 중합체가 구조 단위 (III)을 가짐으로써, 당해 감방사선성 조성물의 감도를 보다 높일 수 있다. 따라서, [A] 중합체가 구조 단위 (III)을 갖는 경우, 당해 감방사선성 조성물은 KrF 노광용, EUV 노광용 또는 전자선 노광용의 감방사선성 조성물로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0165] 구조 단위 (III)으로서는, 예를 들어 하기 식 (III-1)로 표시되는 구조 단위(이하, 구조 단위 (III-1)) 등을 들 수 있다.



[0166]

[0167] 상기 식 (III-1) 중,  $R^P$ 는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.  $L^P$ 는 단결합,  $-COO-$ ,  $-O-$ , 또는  $-CONH-$ 이다.  $Ar^P$ 는 치환 또는 비치환된 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조로부터 (p+1)개의 수소 원자를 제외한 기이다. p는 1 내지 3의 정수이다.

[0168]  $R^P$ 로서는, 구조 단위 (III-1)을 부여하는 단량체의 공중합성의 관점에서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0169]  $L^P$ 로서는, 단결합 또는  $-COO-$ 이 바람직하고, 단결합이 보다 바람직하다.  $L^P$ 가 단결합인 경우, 당해 감방사선성 조성물의 CDU를 보다 향상시킬 수 있다.

[0170]  $Ar^P$ 를 부여하는 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조로서는, 예를 들어 상기 식 (1-1)의  $Ar^1$ 을 부여하는 환원수 5 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조 중, 환원수 6 내지 30의 방향족 탄화수소환 구조로서 예시한 것과 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 벤젠 구조 또는 나프탈렌 구조가 바람직하고, 벤젠 구조가 보다 바람직하다.

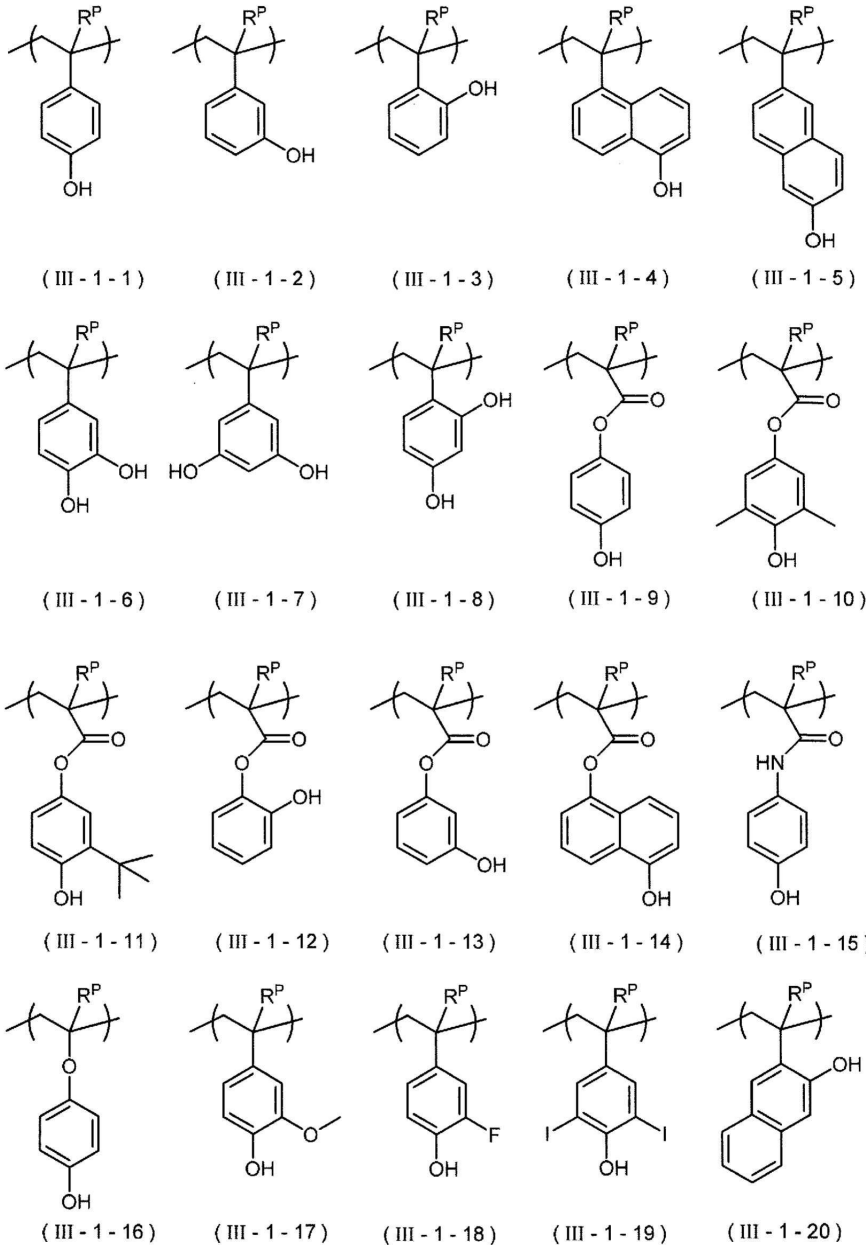
[0171] 상기 방향족 탄화수소환 구조에 있어서의 일부 또는 전부의 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들어  $Ar^1$ 을 부여하는 상기 환 구조가 갖는 경우가 있는 치환기로서 예시한 것과 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다.

[0172] p로서는 1 또는 2가 바람직하다. p가 1인 경우, 당해 감방사선성 조성물의 CDU를 보다 향상시킬 수 있다. p가 2인 경우, 당해 감방사선성 조성물의 감도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0173] 또한, p가 1이고 또한  $L^P$ 가  $-COO-$ 인 경우, 히드록시기는  $Ar^P$ 를 구성하는 탄소 원자 중  $L^P$ 와 결합하는 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자에 결합하는 것이 바람직하다. p가 2 이상 또한  $L^P$ 가  $-COO-$ 인 경우, 적어도 하나의 히드록시기는,  $Ar^P$ 를 구성하는 탄소 원자 중  $L^P$ 와 결합하는 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자에 결합하는 것이 바람직

하다. 환언하면, 적어도 하나의 히드록시기 및  $L^P$ 는  $Ar^P$ 에 있어서 서로 오르토의 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 당해 감방사선성 조성물에 의해 형성되는 레지스트 패턴에 있어서의 결합의 발생을 억제할 수 있다.

[0174] 구조 단위 (III-1)로서는, 하기 식 (III-1-1) 내지 (III-1-20)으로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (III-1-1) 내지 (III-1-20)」이라고도 한다) 등을 들 수 있다.



[0175]

[0176] 상기 식 (III-1-1) 내지 (III-1-20) 중,  $R^P$ 는 상기 식 (III-1)과 동의어이다.

[0177] [A] 중합체가 구조 단위 (III)을 갖는 경우, [A] 중합체에 있어서의 구조 단위 (III)의 함유 비율의 하한으로서는 [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰%가 바람직하고, 15몰%가 보다 바람직하고, 20몰%가 더욱 바람직하고, 25몰%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 60몰%가 바람직하고, 50몰%가 보다 바람직하고, 45몰%가 더욱 바람직하고, 40몰%가 특히 바람직하다.

[0178] 구조 단위 (III)을 부여하는 단량체로서는, 예를 들어 4-아세톡시스티렌이나 3,5-디아세톡시스티렌 등의 페놀성 수산기(-OH)의 수소 원자를 아세틸기 등으로 치환한 단량체 등도 사용할 수 있다. 이 경우, 예를 들어 상기 단량체를 중합한 후, 얻어진 중합 반응물을 아민 등의 염기 존재 하에서 가수 분해 반응을 행함으로써 구조 단위

(III)을 갖는 [A] 중합체를 합성할 수 있다.

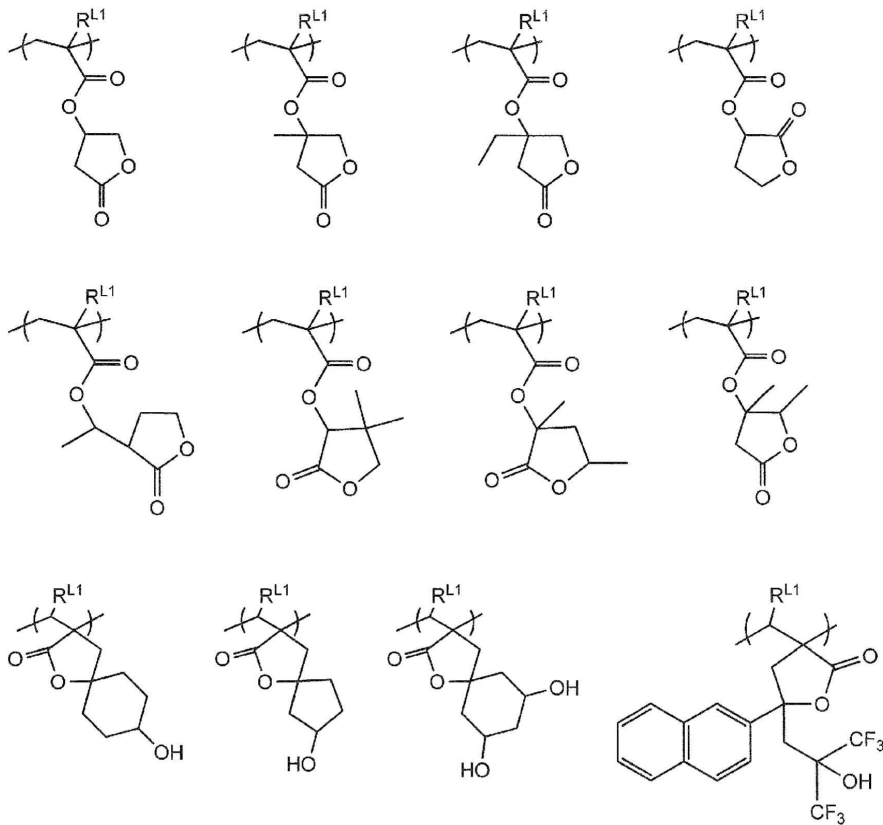
[0179] [기타 구조 단위]

[0180] 기타 구조 단위는, 상기 구조 단위 (I) 내지 (III) 이외의 구조 단위이다. 기타 구조 단위로서는, 예를 들어 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조, 술폰 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (IV)」라고도 한다), 알코올성 수산기를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (V)」라고도 한다) 등을 들 수 있다.

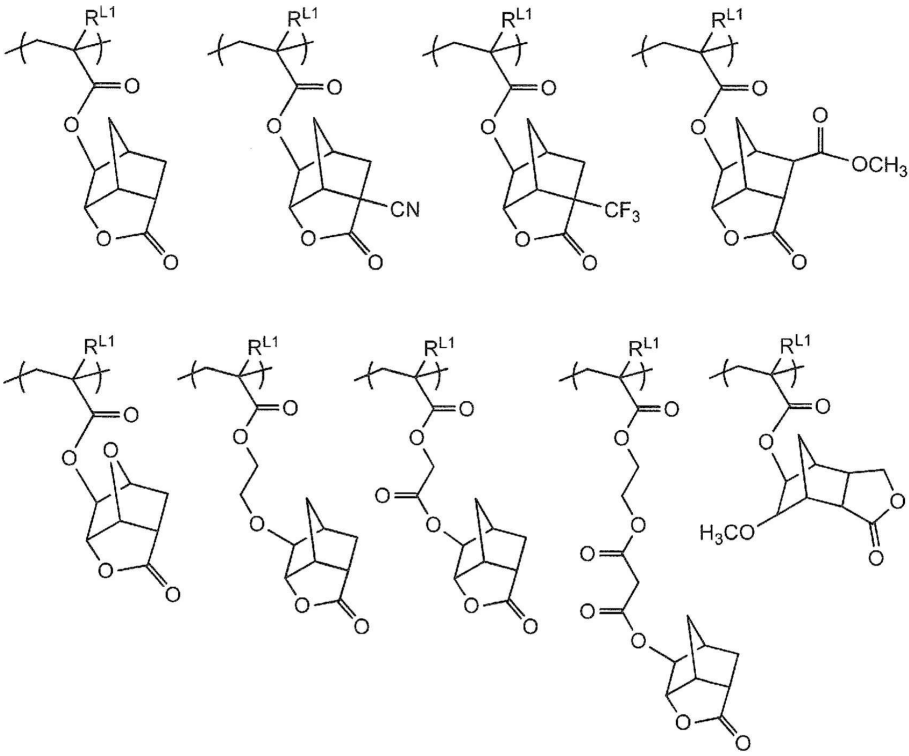
[0181] (구조 단위 (IV))

[0182] 구조 단위 (IV)는 락톤 구조, 환상 카르보네이트 구조, 술폰 구조 또는 이들의 조합을 포함하는 구조 단위이다. [A] 중합체가 구조 단위 (IV)를 더 갖는 것으로, 기판과의 밀착성을 향상할 수 있다.

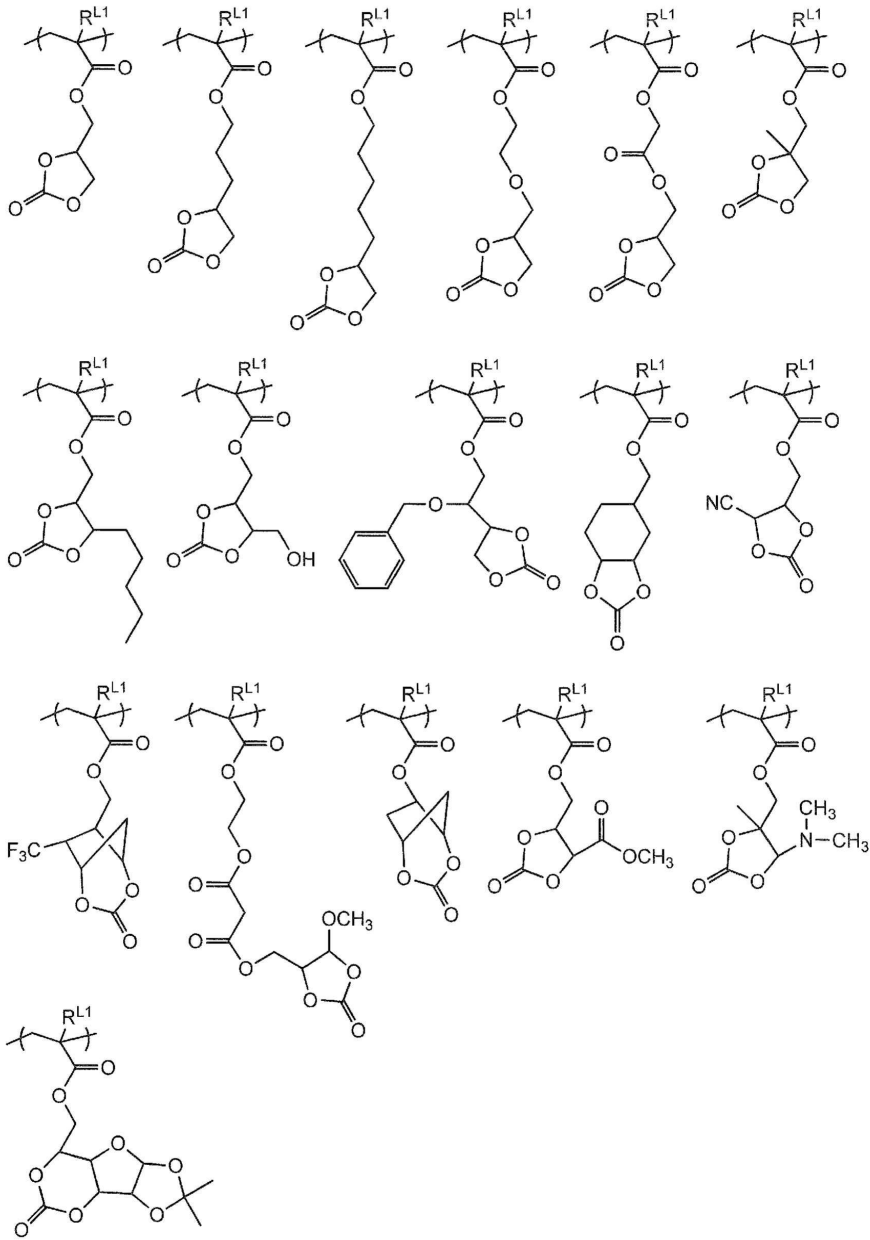
[0183] 구조 단위 (IV)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



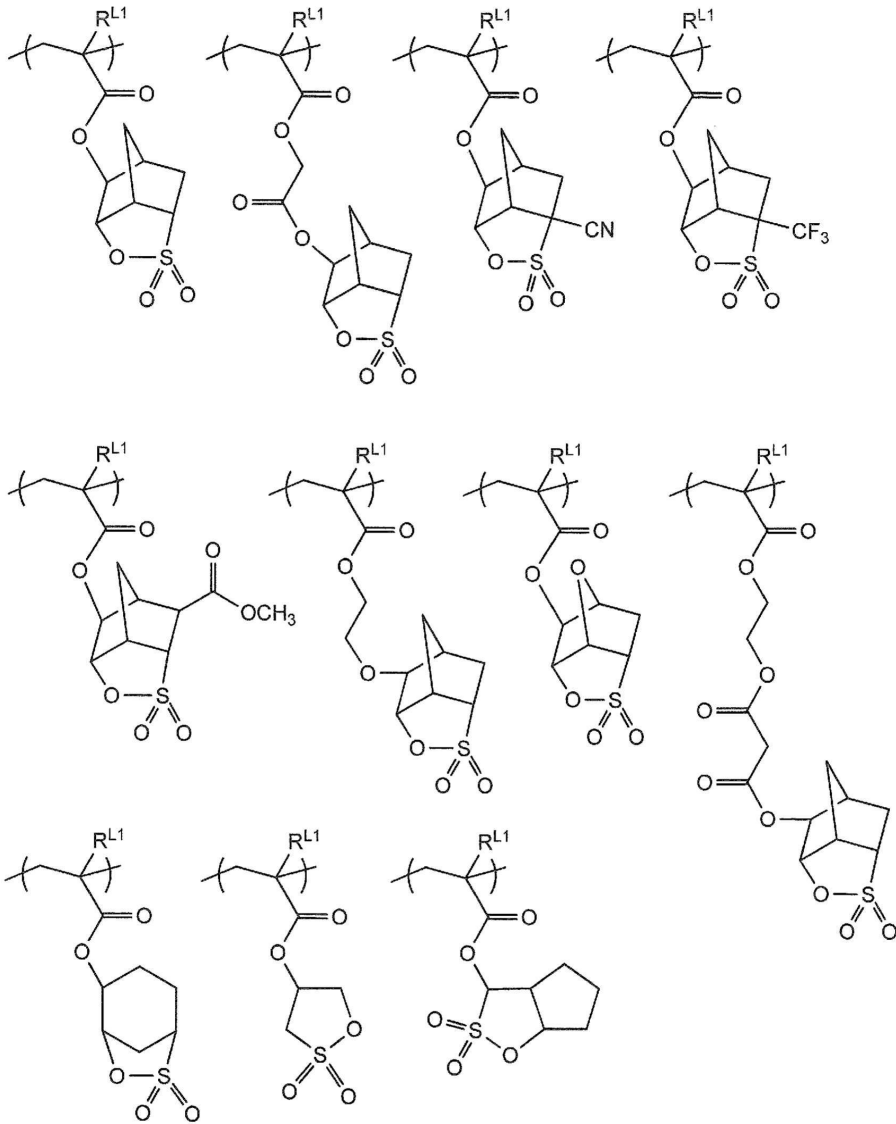
[0184]



[0185]



[0186]



[0187]

[0188] 상기 식 중, R<sup>L1</sup>은 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

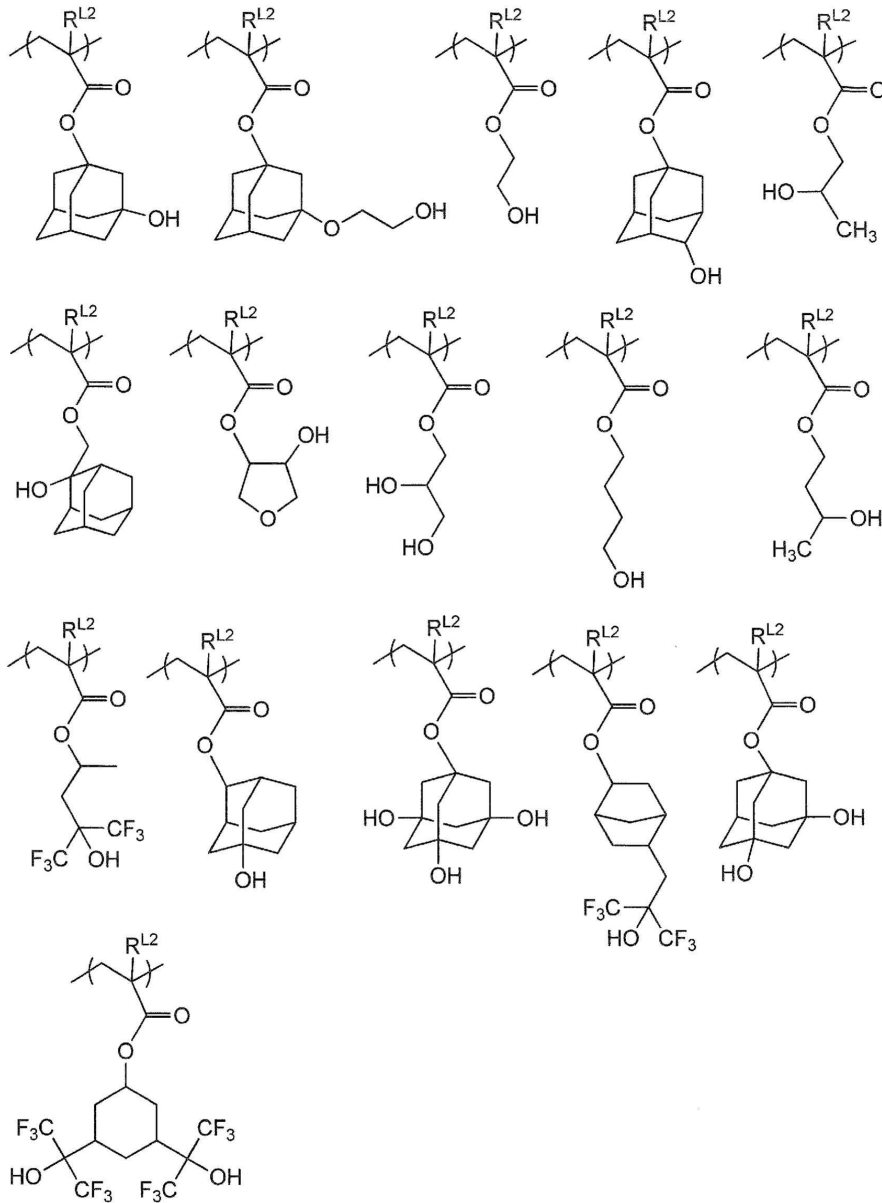
[0189] 구조 단위 (IV)로서는, 락톤 구조를 포함하는 구조 단위가 바람직하다.

[0190] [A] 중합체가 구조 단위 (IV)를 갖는 경우, 구조 단위 (IV)의 함유 비율의 하한으로서는 [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 5몰%가 바람직하고, 10몰%가 보다 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 35몰%가 바람직하고, 25몰%가 더욱 바람직하다.

[0191] (구조 단위 (V))

[0192] 구조 단위 (V)는 알코올성 수산기를 포함하는 구조 단위이다(단, 구조 단위 (IV)에 해당하는 것을 제외한다). [A] 중합체가 구조 단위 (V)를 더 갖는 것으로, 현상액으로의 용해성을 보다 적절하게 조정할 수 있다.

[0193] 구조 단위 (V)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0194]

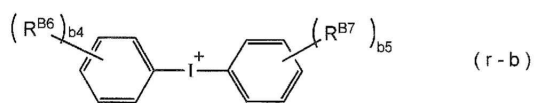
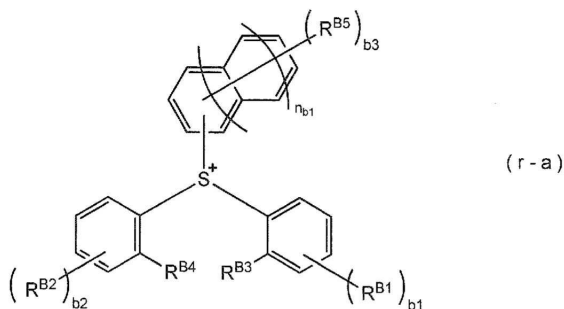
[0195] 상기 식 중,  $R^{L2}$ 는 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0196] [A] 중합체가 구조 단위 (V)를 갖는 경우, 구조 단위 (V)의 함유 비율의 하한으로서는 [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 5몰%가 바람직하고, 10몰%가 보다 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 35몰%가 바람직하고, 25몰%가 더욱 바람직하다.

[0197] <[B] 산 발생체>

[0198] [B] 산 발생체는, 노광에 의해 산을 발생하는 물질이고(단, [A] 중합체를 제외한다), 적합한 분자량은 2,500 이하, 특히 1,500 이하이다. 노광에 사용하는 방사선으로서, 예를 들어 후술하는 당해 레지스트 패턴 형성 방법의 노광 공정에 있어서의 방사선으로서 예시하는 것과 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다. 노광에 의해 발생한 산에 의해 [A] 중합체 등이 갖는 산 해리성기가 해리해서 카르복시기 또는 페놀성 수산기가 발생하고, 노광부와 비노광부 사이에서 레지스트막의 현상액으로의 용해성에 차이가 발생함으로써, 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 또한, [B] 산 발생체로서, [A] 중합체와는 다른 [P] 중합체를 사용할 수도 있다. 본 발명의 감방사선성 조성물은 [A] 중합체 중에 감방사선성 오늄 양이온 구조를 갖고 있지만, [P] 중합체는 상기 감방사선성 오늄 양이온 구조를 갖지 않는다.

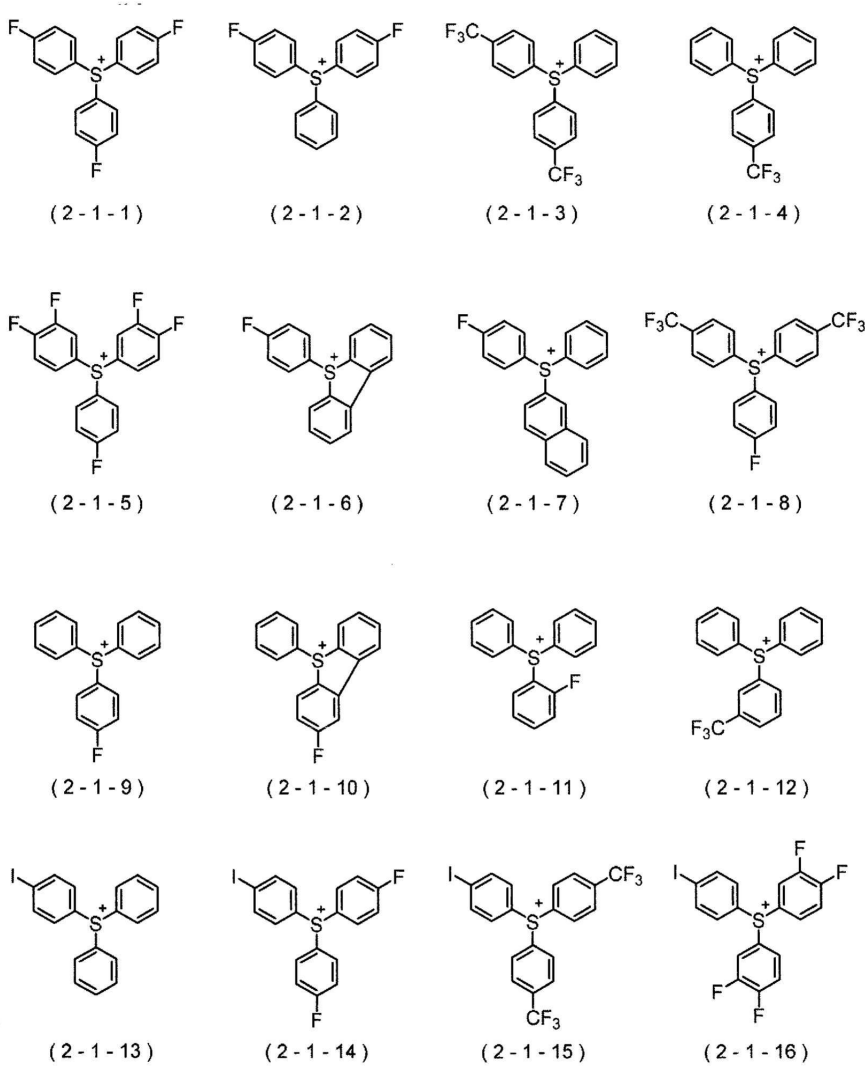
- [0199] [B] 산 발생제로 발생하는 산으로서는, 예를 들어 술폰산, 카르복실산, 이미드산 등을 들 수 있다.
- [0200] [B] 산 발생제로서는, 예를 들어 오늄염 화합물, N-술폰닐옥시이미드 화합물, 술폰이미드 화합물, 할로겐 함유 화합물, 디아조케톤 화합물 등을 들 수 있다.
- [0201] 오늄염 화합물로서는, 예를 들어 술포늄염, 테트라히드로티오페늄염, 요오도늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 피리디늄염 등을 들 수 있다.
- [0202] [B] 산 발생제의 구체예로서는, 예를 들어 일본 특허공개 2009-134088호 공보의 단락 [0080] 내지 [0113]에 기재되어 있는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0203] [B] 산 발생제로서는, 오늄염 화합물이 바람직하고, 감방사선성 오늄 양이온과 유기산 음이온을 포함하는 오늄염 화합물이 보다 바람직하다.
- [0204] 상기 감방사선성 오늄 양이온으로서는, 예를 들어 하기 식 (r-a) 내지 (r-b)로 표현되는 1가의 양이온(이하, 「양이온 (r-a) 내지 (r-b)」라고도 한다) 등을 들 수 있다.



- [0205]
- [0206] 상기 식 (r-a) 중, b1은 0 내지 4의 정수이다. b1이 1인 경우, R<sup>B1</sup>은 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다. b1이 2 이상의 경우, 복수의 R<sup>B1</sup>은 서로 동일하거나 또는 상이하고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 혹은 할로겐 원자이거나, 또는 이들의 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 구성되는 환원수 4 내지 20의 환 구조의 일부이다. b2는 0 내지 4의 정수이다. b2가 1인 경우, R<sup>B2</sup>는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다. b2가 2 이상의 경우, 복수의 R<sup>B2</sup>는 서로 동일하거나 또는 상이하고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 혹은 할로겐 원자이거나, 또는 이들의 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 구성되는 환원수 4 내지 20의 환 구조의 일부이다. R<sup>B3</sup> 및 R<sup>B4</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 혹은 할로겐 원자이거나, 또는 이들이 서로 합쳐져서 단결합을 나타낸다. b3은 0 내지 11의 정수이다. b3이 1인 경우, R<sup>B5</sup>는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다. b3이 2 이상의 경우, 복수의 R<sup>B5</sup>는 서로 동일하거나 또는 상이하고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 혹은 할로겐 원자이거나, 또는 이들의 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 구성되는 환원수 4 내지 20의 환 구조의 일부이다. n<sub>b1</sub>은 0 내지 3의 정수이다.
- [0207] 상기 식 (r-b) 중, b4는 0 내지 5의 정수이다. b4가 1인 경우, R<sup>B6</sup>은 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다. b4가 2 이상의 경우, 복수의 R<sup>B6</sup>은 서로 동일하거나 또는 상이하고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 혹은 할로겐 원자이거나, 또는 이들의 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 구성되는 환원수 4 내지 20의 환 구조의 일부이다. b5는 0 내지 5의 정수이다. b5가 1인 경우, R<sup>B7</sup>은 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 또는 할로겐 원자이다.

b5가 2 이상의 경우, 복수의  $R^{B7}$ 은 서로 동일하거나 또는 상이하고, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기, 히드록시기, 니트로기 혹은 할로젠 원자이거나, 또는 이들의 기가 서로 합쳐져서 이들이 결합하는 탄소쇄와 함께 구성되는 환원수 4 내지 20의 환 구조의 일부이다.

- [0208] 「유기기」란, 적어도 1개의 탄소 원자를 포함하는 기를 말한다.
- [0209]  $R^{B1}$ ,  $R^{B2}$ ,  $R^{B3}$ ,  $R^{B4}$ ,  $R^{B5}$  및  $R^{B6}$ 으로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 탄소-탄소간에 2가의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 기 ( $\alpha$ ), 상기 탄화수소기 또는 상기 기 ( $\alpha$ )가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 1가의 헤테로 원자 함유기로 치환한 기 ( $\beta$ ), 상기 탄화수소기, 상기 기 ( $\alpha$ ) 또는 상기 기 ( $\beta$ )와 2가의 헤테로 원자 함유기를 조합한 기 ( $\gamma$ ) 등을 들 수 있다.
- [0210] 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 상술한 식 (b-2) 내지 (b-3)에 있어서의  $R^B$ ,  $R^C$ ,  $R^U$ ,  $R^W$  또는  $R^V$ 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서 예시한 기와 마찬가지로인 기 등을 들 수 있다.
- [0211] 1가 또는 2가의 헤테로 원자 함유기를 구성하는 헤테로 원자로서는, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자, 규소 원자, 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0212] 2가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 -O-, -CO-, -S-, -CS-, -NR'-, 이들 중의 2개 이상을 조합한 기(예를 들어, -COO-, -CONR'- 등) 등을 들 수 있다. R'는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이다.
- [0213]  $R^{B1}$ ,  $R^{B2}$ ,  $R^{B5}$ ,  $R^{B6}$  및  $R^{B7}$ 로서는, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 1가의 할로젠 원자로 치환한 기가 바람직하다. 이 경우의 할로젠 원자로서는 불소 원자, 요오드 원자가 바람직하다. 이 경우, 당해 감방사선성 조성물의 감도 및 CDU가 양호한 밸런스를 도모할 수 있다.
- [0214]  $R^{B3}$  및  $R^{B4}$ 로서는, 수소 원자 또는 이들이 서로 합쳐진 단결합인 것이 바람직하다.
- [0215] b1, b2 및 b3으로서는, 0 내지 3이 바람직하다.  $n_{b1}$ 로서는, 0 또는 1이 바람직하다.
- [0216] b4 및 b5로서는, 0 또는 1이 바람직하다.
- [0217] 상기 양이온 (r-a) 내지 (r-b) 중에서도, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자, 불소 원자 함유기 및 요오드 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기로 치환된 방향환 구조를 포함하는 1가의 감방사선성 오늄 양이온(이하, 「양이온 (P)」이라고도 한다)이 바람직하다. 양이온 (P)에 해당하는 양이온 (r-a)로서는, b1이 1 내지 3의 정수이고, 또한 적어도 1개의  $R^{B1}$ 이 불소 원자, 불소 원자 함유기 및 요오드 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기인 양이온을 들 수 있다. 그 중에서도 b1 및 b2가 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, 또한 적어도 1개의  $R^{B1}$ 이 불소 원자 또는 요오드 원자이고, 또한 적어도 1개의  $R^{B2}$ 가 불소 원자 또는 요오드 원자인 양이온이 바람직하다. 또한, 양이온 (P)에 해당하는 양이온 (r-b)로서는, b4가 1 내지 5의 정수이고, 또한 적어도 1개의  $R^{B6}$ 이 불소 원자 또는 요오드 원자인 양이온을 들 수 있다. 그 중에서도 b4 및 b5가 서로 독립적으로 1 내지 5의 정수이고, 또한 적어도 1개의  $R^{B6}$ 이 불소 원자 또는 요오드 원자이고, 또한 적어도 1개의  $R^{B7}$ 이 불소 원자 또는 요오드 원자인 양이온이 바람직하다.
- [0218] 상기 유기산 음이온으로서, 예를 들어 술폰산 음이온, 카르복실산 음이온, 이미드산 음이온 등을 들 수 있다.
- [0219] 그 중에서도, [B] 산 발생체로서는, 상기 양이온 (P) 및 1가의 유기산 음이온(이하, 「음이온 (Q)」라고도 한다)을 갖는 오늄염 화합물(이하, 「[Z] 화합물」이라고도 한다)이 바람직하다.
- [0220] 양이온 (P)로서는, 예를 들어 하기 식 (2-1-1) 내지 (2-1-12)로 표시되는 양이온(이하, 「양이온 (P-1-1) 내지 (P-1-12)」라고도 한다) 등을 들 수 있다. 양이온 (P)에 해당하지 않는 감방사선성 오늄 양이온으로서, 트리페닐술포늄 양이온, 디페닐요오도늄 양이온을 들 수 있다.



[0221]

[0222]

[음이온 (Q)]

[0223]

음이온 (Q)은, 1가의 유기산 음이온이다. 음이온 (Q)은, 1가의 음이온기를 포함한다. 1가의 음이온기로서는, 술폰산 음이온기, 카르복실산 음이온기, 이미드산 음이온기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 술폰산 음이온기 또는 카르복실산 음이온기가 바람직하다.

[0224]

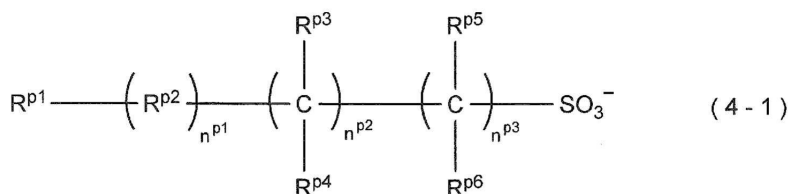
이하, 음이온 (Q) 중, 1가의 음이온기로서 술폰산 음이온기를 갖는 음이온(이하, 「음이온 (Q-1)」이라고도 한다)에 대해서 설명한다.

[0225]

(음이온 (Q-1))

[0226]

음이온부 (Q-1)로서는, 오늄염형의 감방사선성 산 발생제에 있어서의 음이온으로서 사용되는 술폰산 음이온이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 하기 식 (4-1)로 표시되는 술폰산 음이온을 들 수 있다.



[0227]

[0228]

상기 식 (4-1) 중,  $R^{p1}$ 은 환원수 5 이상의 환 구조를 포함하는 1가의 기이다.  $R^{p2}$ 는 2가의 연결기이다.  $R^{p3}$  및  $R^{p4}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의

1가의 불소화 탄화수소기이다.  $R^{p5}$  및  $R^{p6}$ 은, 각각 독립적으로 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기이다.  $n^{p1}$ 은 0 내지 10의 정수이다.  $n^{p2}$ 는 0 내지 10의 정수이다.  $n^{p3}$ 은 0 내지 10의 정수이다. 단,  $n^{p1} + n^{p2} + n^{p3}$ 은 1 이상 30 이하이다.  $n^{p1}$ 이 2 이상인 경우, 복수의  $R^{p2}$ 는 서로 동일하거나 또는 상이하다.  $n^{p2}$ 가 2 이상인 경우, 복수의  $R^{p3}$ 은 서로 동일하거나 또는 상이하고, 복수의  $R^{p4}$ 는 서로 동일하거나 또는 상이하다.  $n^{p3}$ 이 2 이상의 경우, 복수의  $R^{p5}$ 는 서로 동일하거나 또는 상이하고, 복수의  $R^{p6}$ 은 서로 동일하거나 또는 상이하다.

- [0229] 환원수 5 이상의 환 구조로서는, 예를 들어 환원수 5 이상의 지방족 탄화수소환 구조, 환원수 5 이상의 지방족 복소환 구조, 환원수 6 이상의 방향족 탄화수소환 구조, 환원수 5 이상의 방향족 복소환 구조 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0230] 환원수 5 이상의 지방족 탄화수소환 구조로서는, 예를 들어 시클로펜탄 구조, 시클로헥산 구조, 시클로헵탄 구조, 시클로옥탄 구조, 시클로노난 구조, 시클로데칸 구조, 시클로도데칸 구조 등의 단환의 포화 지환 구조; 시클로펜텐 구조, 시클로헥센 구조, 시클로헵텐 구조, 시클로옥텐 구조, 시클로데센 구조 등의 단환의 불포화 지환 구조; 노르보르난 구조, 아다만탄 구조, 트리시클로데칸 구조, 테트라시클로도데칸 구조, 스테로이드 구조 등의 다환의 포화 지환 구조; 노르보르넨 구조, 트리시클로데센 구조 등의 다환의 불포화 지환 구조 등을 들 수 있다. 「스테로이드 구조」란, 3개의 6원환과 1개의 5원환이 축합한 골격(스테란 골격)을 기본 골격으로 하는 구조를 말한다. 그 중에서도 스테로이드 구조가 바람직하다.
- [0231] 환원수 5 이상의 지방족 복소환 구조로서는, 예를 들어 헥사노락톤 구조, 노르보르난락톤 구조 등의 락톤 구조; 헥사노술통 구조, 노르보르난술통 구조 등의 술통 구조, 디옥솔란 구조, 옥사시클로헵탄 구조, 옥사노르보르난 구조 등의 산소 원자 함유 복소환 구조; 아자시클로헥산 구조, 디아자비시클로옥탄 구조 등의 질소 원자 함유 복소환 구조; 티아시클로헥산 구조, 티아노르보르난 구조 등의 황 원자 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0232] 환원수 6 이상의 방향족 탄화수소환 구조로서는, 예를 들어 벤젠 구조; 나프탈렌 구조, 안트라센 구조, 플루오렌 구조, 비페닐렌 구조, 페난트렌 구조, 피렌 구조 등의 축합 다환형 방향족 탄화수소환 구조; 비페닐 구조, 테르페닐 구조, 비나프탈렌 구조, 페닐나프탈렌 구조 등의 환 집합형 방향족 탄화수소환 구조; 9,10-에타노안트라센 구조; 트립티센 구조 등을 들 수 있다. 그 중에서도 벤젠 구조, 9,10-에타노안트라센 구조가 바람직하다.
- [0233] 환원수 5 이상의 방향족 복소환 구조로서는, 예를 들어 푸란 구조, 피란 구조, 벤조푸란 구조, 벤조피란 구조 등의 산소 원자 함유 복소환 구조; 피리딘 구조, 피리미딘 구조, 인돌 구조 등의 질소 원자 함유 복소환 구조, 티오펜 구조 등의 황 원자 함유 복소환 구조 등을 들 수 있다.
- [0234] 상기 환 구조는, 환 구조를 구성하는 원자에 결합하는 일부 또는 전부의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 알킬기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알콕시 카르보닐옥시기, 아실기, 아실옥시기, 옥소기(=O) 등을 들 수 있다.
- [0235] 상기 환 구조의 환원수의 하한으로서는 6이 바람직하고, 8이 보다 바람직하고, 9가 더욱 바람직하고, 10이 특히 바람직하다. 상기 환원수의 상한으로서는 25가 바람직하다.
- [0236]  $R^{p1}$ 로서는, 환원수 5 이상의 지방족 탄화수소환 구조를 포함하는 1가의 기, 환원수 5 이상의 지방족 복소환 구조를 포함하는 1가의 기 또는 환원수 6 이상의 방향족 탄화수소환 구조를 포함하는 1가의 기가 바람직하다. 그 중에서도, 치환기로서 1 내지 4개의 요오드 원자를 갖는 환원수 6 이상의 방향족 탄화수소환 구조를 포함하는 1가의 기가 바람직하다.
- [0237]  $R^{p2}$ 로 표현되는 2가의 연결기로서는, 예를 들어 카르보닐기, 에테르기, 카르보닐옥시기, 술피드기, 티오카르보닐기, 술폰닐기, 2가의 탄화수소기 또는 이들을 조합한 기 등을 들 수 있다. 상기 2가의 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자는 카르보닐기 또는 에테르기로 치환되어 있어도 된다.
- [0238]  $R^{p3}$  및  $R^{p4}$ 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 알킬기 등을 들 수 있다.  $R^{p3}$  및  $R^{p4}$ 로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 등을 들 수 있다.  $R^{p3}$  및  $R^{p4}$ 로서는, 수소 원자, 불소 원자 또는 불소화 알킬기가 바

람직하고, 수소 원자, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하다.

[0239]  $R^{p5}$  및  $R^{p6}$  으로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 불소화 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 등을 들 수 있다.  $R^{p5}$  및  $R^{p6}$  으로서는, 불소 원자 또는 불소화 알킬기가 바람직하고, 불소 원자 또는 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하고, 불소 원자가 특히 바람직하다.

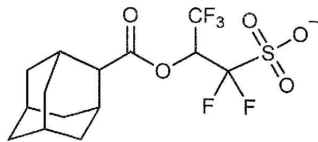
[0240]  $n^{p1}$  로서는 0 내지 5가 바람직하고, 0 내지 2가 보다 바람직하고, 0 또는 1이 더욱 바람직하다.

[0241]  $n^{p2}$  로서는 0 내지 5가 바람직하고, 0 내지 2가 보다 바람직하고, 0 또는 1이 더욱 바람직하다.

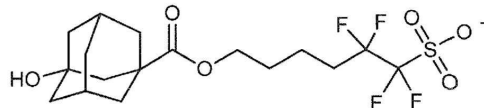
[0242]  $n^{p3}$  의 하한으로서는 1이 바람직하고, 2가 보다 바람직하다.  $n^{p3}$  을 1 이상으로 함으로써 산의 강도를 높일 수 있다.  $n^{p3}$  의 상한으로서는 4가 바람직하고, 3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하다.

[0243]  $n^{p1} + n^{p2} + n^{p3}$  의 하한으로서는 2가 바람직하고, 4가 보다 바람직하다.  $n^{p1} + n^{p2} + n^{p3}$  의 상한으로서는 20이 바람직하고, 10이 보다 바람직하다.

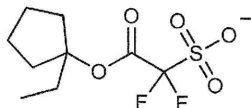
[0244] 음이온 (Q-1)로서는, 하기 식 (4-1-1) 내지 (4-1-16)으로 표시되는 술포산 음이온이 바람직하다.



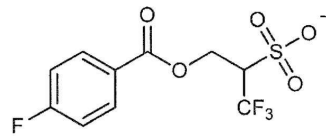
(4-1-1)



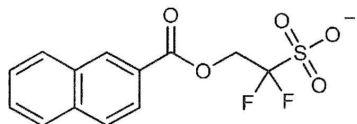
(4-1-2)



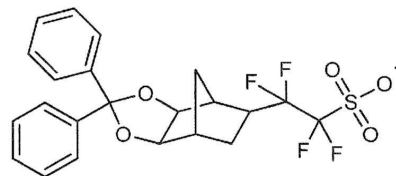
(4-1-3)



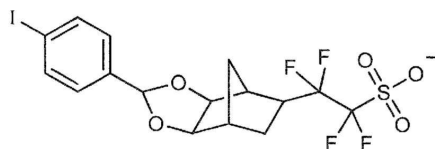
(4-1-4)



(4-1-5)

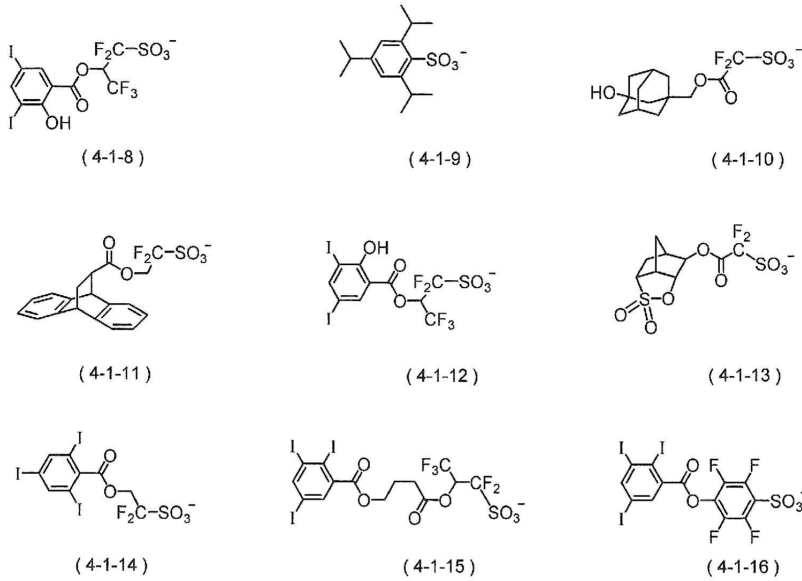


(4-1-6)



(4-1-7)

[0245]



[0246]

[0247] 음이온 (Q) 중, 1가의 음이온기로서 카르복실산 음이온기를 갖는 음이온은, 상기 식 (4-1)에 있어서의 술포산 음이온을 카르복실산 음이온에 치환한 음이온 구조를 적용할 수 있다.

[0248] 당해 감방사선성 조성물에 있어서의 [B] 산 발생제의 함유량 하한으로서는 [A] 중합체 100질량부에 대하여, 1질량부가 바람직하고, 5질량부가 보다 바람직하고, 10질량부가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 50질량부가 바람직하고, 40질량부가 보다 바람직하고, 30질량부가 더욱 바람직하다.

[0249] <[C] 산 확산 제어제>

[0250] [C] 산 확산 제어제는, 노광에 의해 [A] 중합체나 [B] 산 발생제 등에서 발생하는 산의 레지스트막 중에 있어서의 확산 현상을 제어하고, 비노광 영역에 있어서의 바람직하지 않은 화학 반응을 제어하는 작용을 갖는다. [C] 산 확산 제어제로서는, 1가의 감방사선성 오늄 양이온과 1가의 유기산 음이온을 갖는 화합물(이하, 「광봉괴성 염기」라고도 한다)을 들 수 있다(단, [A] 중합체를 제외한다). 광봉괴성 염기는 노광에 의해 산을 발생하기 위해서 광의로는 산 발생제라고도 할 수 있지만, 노광에 의해 [A] 중합체나 [B] 산 발생제로 발생하는 산이 [A] 중합체 중의 산 해리성기를 해리시키는 조건에 있어서, 광봉괴성 염기는 노광에 의해 상기 산 해리성기를 해리시키지 않는다. 광봉괴성 염기의 분자량은 2,500 이하가 바람직하고, 1,500 이하가 보다 바람직하다. 또한 [C] 산 확산 제어제로서는, 상기 작용을 갖는 반복 단위를 갖는 중합체를 사용할 수도 있다.

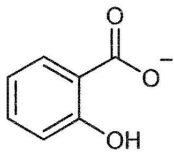
[0251] 광봉괴성 염기에 있어서의 1가의 감방사선성 오늄 양이온으로서는, 예를 들어 [B] 산 발생제의 양이온으로서 예시한 것과 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자, 불소 원자 함유기 및 요오드 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기로 치환된 방향환 구조를 포함하는 1가의 감방사선성 오늄 양이온(양이온 (P))이 바람직하다.

[0252] 광봉괴성 염기에 있어서의 1가의 유기산 음이온은, 1가의 음이온기를 포함한다. 1가의 음이온기로서는, 카르복실산 음이온기, 이미드산 음이온기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 카르복실산 음이온기가 바람직하다.

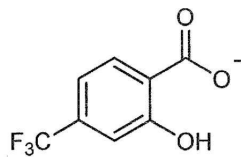
[0253] 이하, 음이온 (Q) 중, 1가의 음이온기로서 카르복실산 음이온기를 갖는 음이온(이하, 「음이온 (Q-2)」라고도 한다)에 대해서 설명한다.

[0254] 음이온 (Q-2)로서는, 노광에 의해 감광하고 약산을 발생하는 광봉괴성 염기에 있어서의 음이온으로서 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 그 중에서도, 1 내지 3개의 수소 원자가 요오드기로 치환된 방향환 구조를 포함하는 카르복실산 음이온이 바람직하고, 2 내지 3개의 수소 원자가 요오드기로 치환된 방향환 구조를 포함하는 카르복실산 음이온이 보다 바람직하다.

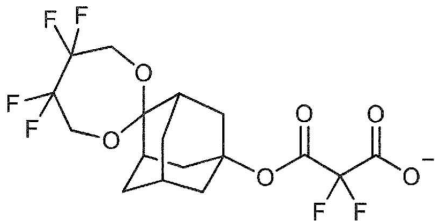
[0255] 음이온부 (Q-2)로서는, 하기 식 (4-2-1) 내지 (4-2-12)로 표시되는 카르복실산 음이온이 바람직하다.



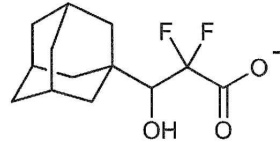
(4-2-1)



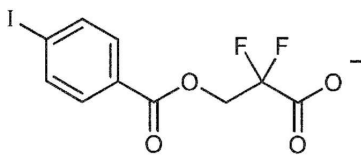
(4-2-2)



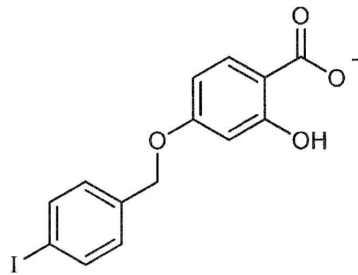
(4-2-3)



(4-2-4)

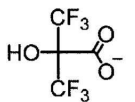


(4-2-5)

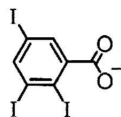


(4-2-6)

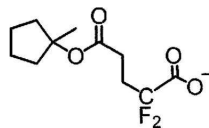
[0256]



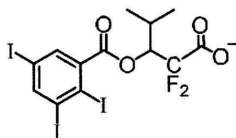
(4-2-7)



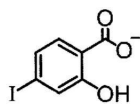
(4-2-8)



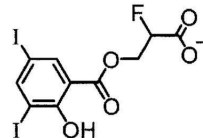
(4-2-9)



(4-2-10)



(4-2-11)



(4-2-12)

[0257]

[0258] 광붕괴성 염기로서는, 예를 들어 1가의 감방사선성 오늄 양이온과, 상기 음이온부 (Q-2)를 적절히 조합한 화합물을 사용할 수 있다.

[0259]

[C] 산 확산 제어제로서는, 광붕괴성 염기 이외의 화합물로서 질소 원자 함유 화합물도 적용할 수 있다. 질소 원자 함유 화합물로서는, 예를 들어 트리헨틸아민, 트리오틸아민 등의 아민 화합물; 포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드기 함유 화합물; 요소, 1,1-디메틸우레아 등의 우레아 화합물; 피리딘, N-(운데실카르보닐옥시에틸)모르폴린, N-t-펜틸옥시카르보닐-4-히드록시피페리딘 등의 질소 함유 복소환 화합물 등을 들 수 있다.

- [0260] 당해 감방사선성 조성물이 [C] 산 확산 제어제를 함유하는 경우, 당해 감방사선성 조성물에 있어서의 [C] 산 확산 제어제의 함유량의 하한으로서는 당해 감방사선성 조성물에 포함된다 [A] 중합체 100질량부에 대하여, 1질량부가 바람직하고, 3질량부가 보다 바람직하고, 5질량부가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 30질량부가 바람직하고, 20질량부가 보다 바람직하고, 15질량부가 더욱 바람직하다.
- [0261] 당해 감방사선성 조성물에 있어서의 [C] 산 확산 제어제의 함유량의 하한으로서는 [B] 산 발생제 100몰%에 대하여, 1몰%가 바람직하고, 5몰%가 보다 바람직하고, 10몰%가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 100몰%가 바람직하고, 50몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하다.
- [0262] 또한 당해 감방사선성 조성물에 있어서의 [C] 산 확산 제어제의 함유량의 하한으로서는 [A] 중합체 및 [B] 산 발생제의 합계100질량부에 대하여, 1질량부가 바람직하고, 2질량부가 보다 바람직하고, 5질량부가 더욱 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 50질량부가 바람직하고, 40질량부가 보다 바람직하고, 30질량부가 더욱 바람직하다.
- [0263] <[D] 유기 용매>
- [0264] 당해 감방사선성 조성물은, 통상 [D] 유기 용매를 함유한다. [D] 유기 용매는, 적어도 [A] 중합체, 그리고 [B] 산 발생제, [C] 산 확산 제어제, [F] 중합체 및 필요에 따라 함유되는 기타 임의 성분을 용해 또는 분산 가능한 용매이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0265] [D] 유기 용매로서는, 예를 들어 알코올계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 아미드계 용매, 에스테르계 용매, 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다. 당해 감방사선성 조성물은, 1종 또는 2종 이상의 [D] 유기 용매를 함유할 수 있다.
- [0266] 알코올계 용매로서는, 예를 들어 4-메틸-2-펜탄올, n-헥산올, 디아세톤알코올 등의 탄소수 1 내지 18의 지방족 모노알코올계 용매; 시클로헥산올 등의 탄소수 3 내지 18의 지환식 모노알코올계 용매; 1,2-프로필렌글리콜 등의 탄소수 2 내지 18의 다가 알코올계 용매; 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 탄소수 3 내지 19의 다가 알코올 부분 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0267] 에테르계 용매로서는, 예를 들어 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 디헥실에테르, 디헵틸에테르 등의 디알킬에테르계 용매; 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 환상 에테르계 용매; 디페닐에테르, 아니솔 등의 방향환 함유 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0268] 케톤계 용매로서는, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-iso-부틸케톤, 2-헵타논, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, di-iso-부틸케톤, 트리메틸노논 등의 쇄상 케톤계 용매; 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 메틸시클로헥사논 등의 환상 케톤계 용매; 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 아세토펜 등 들 수 있다.
- [0269] 아미드계 용매로서는, 예를 들어 N,N'-디메틸이미다졸리디논, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아미드계 용매; N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드 등의 쇄상 아미드계 용매 등을 들 수 있다.
- [0270] 에스테르계 용매로서는, 예를 들어 아세트산n-부틸, 락트산에틸 등의 모노카르복실산에스테르계 용매;  $\gamma$ -부티로락톤, 발레로락톤 등의 락톤계 용매; 아세트산 프로필렌글리콜 등의 다가 알코올 카르복실레이트계 용매; 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트 등의 다가 알코올 부분 에테르 카르복실레이트계 용매; 옥살산 디에틸 등의 다가 카르복실산 디에스테르계 용매; 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등의 카르보네이트계 용매 등을 들 수 있다.
- [0271] 탄화수소계 용매로서는, 예를 들어 n-펜탄, n-헥산 등의 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소계 용매; 톨루엔, 크실렌 등의 탄소수 6 내지 16의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.
- [0272] [D] 유기 용매로서는, 알코올계 용매, 에스테르계 용매 또는 이들의 조합이 바람직하고, 탄소수 3 내지 19의 다가 알코올 부분 에테르계 용매, 다가 알코올 부분 에테르 카르복실레이트계 용매 또는 이들의 조합이 보다 바람직하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 또는 이들의 조합이 더욱 바람직하다.
- [0273] 당해 감방사선성 조성물이 [D] 유기 용매를 함유하는 경우, [D] 유기 용매의 함유 비율의 하한으로서는 당해 감방사선성 조성물에 함유되는 전체 성분 에 대하여, 50질량%가 바람직하고, 60질량%가 보다 바람직하고, 70질량%

가 더욱 바람직하고, 80질량%가 특히 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 99.9질량%가 바람직하고, 99.5질량%가 바람직하고, 99.0질량%가 더욱 바람직하다.

[0274] <[F] 중합체>

[0275] [F] 중합체는 [A] 중합체와는 다른 중합체이며, [A] 중합체보다 불소 원자 함유율이 큰 중합체이다. 통상, 베이스 중합체가 되는 중합체보다 소수성이 높은 중합체는 레지스트막 표층에 편재화하는 경향이 있다. [F] 중합체는 [A] 중합체보다 불소 원자 함유율이 크기 때문에, 이 소수성에 기인한 특성에 의해, 레지스트막 표층에 편재화하는 경향이 있다. 그 결과, 당해 감방사선성 조성물이 [F] 중합체를 함유하는 경우, 형성되는 레지스트 패턴의 단면 형상이 양호해질 것이 기대된다. 또한, 당해 감방사선성 조성물이 [F] 중합체를 함유하는 경우, 레지스트 패턴의 단면 형상을 보다 향상시킬 수 있다.

[0276] [F] 중합체에 있어서의 불소 원자의 함유 형태는 특별히 한정되지 않고, [F] 중합체의 주쇄 및 측쇄의 어느 것에 결합하고 있어도 된다. [F] 중합체에 있어서의 불소 원자의 함유 형태로서는, [F] 중합체가 불소 원자를 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (F)」라고도 한다)를 갖는 것이 바람직하다. [F] 중합체는 상기 구조 단위 (F) 이외의 구조 단위를 더욱 갖고 있어도 된다. [F] 중합체는 1종 또는 2종 이상의 각 구조 단위를 가질 수 있다.

[0277] 당해 감방사선성 조성물이 [F] 중합체를 함유하는 경우, [F] 중합체의 함유량 하한으로서는 [A] 중합체 100질량부에 대하여, 0.1질량부가 바람직하고, 0.5질량부가 보다 바람직하다. 상기 함유량의 상한으로서는 10질량부가 바람직하고, 5질량부가 보다 바람직하다.

[0278] <기타 임의 성분>

[0279] 기타 임의 성분으로서, 예를 들어 계면 활성제 등을 들 수 있다. 당해 감방사선성 조성물은, 1종 또는 2종 이상의 기타 임의 성분을 함유할 수 있다.

[0280] <레지스트 패턴 형성 방법>

[0281] 당해 레지스트 패턴 형성 방법은, 기판에 직접 또는 간접으로 감방사선성 조성물을 도공하는 공정(이하, 「도공 공정」이라고도 한다)과, 상기 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 노광하는 공정(이하, 「노광 공정」이라고도 한다)과, 상기 노광된 레지스트막을 현상하는 공정(이하, 「현상 공정」이라고도 한다)을 구비한다.

[0282] 상기 도공 공정에서는, 감방사선성 조성물로서 상술한 당해 감방사선성 조성물을 사용한다. 따라서, 당해 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 감도가 좋고, CDU가 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0283] 이하, 당해 레지스트 패턴 형성 방법이 구비하는 각 공정에 대해서 설명한다.

[0284] [도공 공정]

[0285] 본 공정에서는, 기판에 직접 또는 간접으로 감방사선성 조성물을 도공한다. 이에 의해 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트막이 형성된다.

[0286] 본 공정에서는, 감방사선성 조성물로서 상술한 당해 감방사선성 조성물을 사용한다.

[0287] 기판으로서, 예를 들어 실리콘 웨이퍼, 이산화실리콘, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등의 종래 공지된 것 등을 들 수 있다. 또한, 기판에 간접으로 당해 감방사선성 조성물을 도공하는 경우로서는, 예를 들어 기판 상에 형성된 반사 방지막 상에 당해 감방사선성 조성물을 도공하는 경우 등을 들 수 있다. 이러한 반사 방지막으로서, 예를 들어 일본 특허공고 평6-12452호 공보나 일본 특허공개 소59-93448호 공보 등에 개시되어 있는 유기계 또는 무기계의 반사 방지막 등을 들 수 있다.

[0288] 도공 방법으로서, 예를 들어 회전 도공(스핀 코팅), 유연 도공, 롤 도공 등을 들 수 있다. 도공한 후에, 필요에 따라, 도막 중의 용매를 휘발시키기 위해서 프리베이크(이하, 「PB」라고도 한다.)를 행해도 된다. PB의 온도의 하한으로서는 60℃가 바람직하고, 80℃가 보다 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서는 150℃가 바람직하고, 140℃가 보다 바람직하다. PB의 시간의 하한으로서는 5초가 바람직하고, 10초가 보다 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서는 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하다. 형성되는 레지스트막의 평균 두께의 하한으로서는 10nm가 바람직하고, 20nm가 보다 바람직하다. 상기 평균 두께의 상한으로서는 1,000nm가 바람직하고, 500nm가 보다 바람직하다.

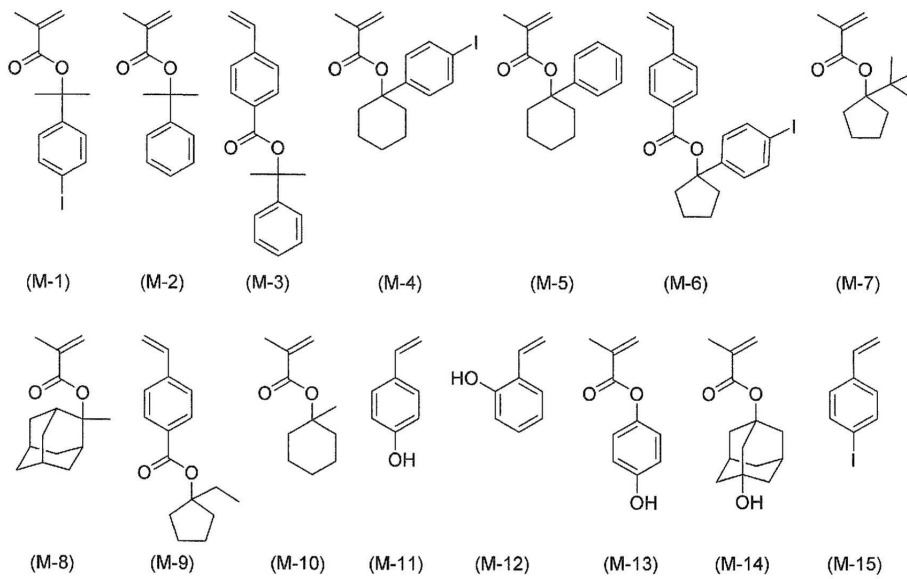
[0289] [노광 공정]

- [0290] 본 공정에서는, 상기 도공 공정에 의해 형성된 레지스트막을 노광한다. 이 노광은 포토마스크를 개재해서(경우에 따라서는, 물 등의 액침 매체를 개재하여) 방사선을 조사함으로써 행한다. 방사선으로서는, 목적으로 하는 패턴의 선폭 등에 따라, 예를 들어 가시광선, 자외선, 원자외선, 극단 자외선(EUV), X선,  $\gamma$ 선 등의 전자파; 전자선,  $\alpha$ 선 등의 하전 입자선 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 원자외선, EUV 또는 전자선이 바람직하고, ArF 엑시머 레이저 광(파장 193nm), KrF 엑시머 레이저 광(파장 248nm), EUV(파장 13.5nm) 또는 전자선이 보다 바람직하고, KrF 엑시머 레이저 광, EUV 또는 전자선이 더욱 바람직하고, EUV 또는 전자선이 특히 바람직하다.
- [0291] 상기 노광 후, 노광 후 베이킹(이하, 「PEB」라고도 한다)을 행하여, 레지스트막의 노광된 부분에 있어서, 노광에 의해 [A] 중합체 등으로부터 발생한 산의 작용에 의한 구조 단위 (I)로부터의 산 해리성기의 해리를 촉진시키는 것이 바람직하다. 이 PEB에 의해, 노광부와 비노광부에서 현상액에 대한 용해성의 차이를 증대시킬 수 있다. PEB의 온도의 하한으로서는 50℃가 바람직하고, 80℃가 보다 바람직하다. 상기 온도의 상한으로서는 180℃가 바람직하고, 130℃가 보다 바람직하다. PEB의 시간의 하한으로서는 5초가 바람직하고, 10초가 보다 바람직하고, 30초가 더욱 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서는 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하고, 100초가 더욱 바람직하다.
- [0292] [현상 공정]
- [0293] 본 공정에서는, 상기 노광된 레지스트막을 현상한다. 이에 의해, 소정의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 현상 후에는 물 또는 알코올 등의 린스액으로 세정하고, 건조시키는 것이 일반적이다. 현상 공정에서의 현상 방법은, 알칼리 현상이어도, 유기 용매 현상이어도 된다.
- [0294] 알칼리 현상의 경우, 현상에 사용하는 현상액으로서는, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드(이하, 「TMAH」라고도 한다), 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노넨 등의 알칼리성 화합물 중 적어도 1종을 용해한 알칼리 수용액 등을 들 수 있다. 이들 중에서 TMAH 수용액이 바람직하고, 2.38질량% TMAH 수용액이 보다 바람직하다.
- [0295] 유기 용매 현상의 경우, 현상액으로서는, 탄화수소계 용매, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 등의 유기 용매, 상기 유기 용매를 함유하는 용액 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매로서는, 예를 들어 상술한 감방사선성 조성물의 [D] 유기 용매로서 예시한 용매 등을 들 수 있다.
- [0296] 현상 방법으로서, 예를 들어 현상액이 채워진 조 안에 기판을 일정 시간 침지하는 방법(침지법), 기판 표면에 현상액을 표면 장력에 의해 부풀어 오르게 해서 일정 시간 정지함으로써 현상하는 방법(퍼들법), 기판 표면에 현상액을 분무하는 방법(스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 기판 상에 일정 속도로 현상액 토출 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속해서 토출하는 방법(다이내믹 디스펜스법) 등을 들 수 있다.
- [0297] 당해 레지스트 패턴 형성 방법에 의해 형성되는 레지스트 패턴으로서, 예를 들어 라인 앤 스페이스 패턴, 콘택트 홀 패턴 등을 들 수 있다.
- [0298] <중합체>
- [0299] 본 발명의 중합체는 산 해리성기를 포함하는 측쇄, 그리고 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 측쇄를 갖는다. 상기 산 해리성기를 포함하는 측쇄는, 카르복시기 또는 페놀성 수산기의 수소 원자가 산 해리성기로 치환된 부분 구조를 포함하는 제1 구조 단위에 포함되는 것이 바람직하다. 상기 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 측쇄는, 2개 이상의 요오드기 및 1개 이상의 감방사선성 오늄 양이온 구조를 포함하는 제2 구조 단위(단 제1 구조 단위에 해당하는 것을 제외한다.)에 포함되는 것이 바람직하다. 당해 중합체의 구성은 상기 감방사선성 조성물이 함유하는 [A] 중합체와 마찬가지로, 그 설명을 인용한다.
- [0300] 실시예
- [0301] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 각 물성값의 측정 방법을 이하에 나타낸다.
- [0302] [중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn) 및 다분산도(Mw/Mn)]
- [0303] 중합체의 Mw 및 Mn은, 상기 [Mw 및 Mn의 측정 방법]의 항에 기재된 조건에 따라 측정했다. 중합체의 다분산도

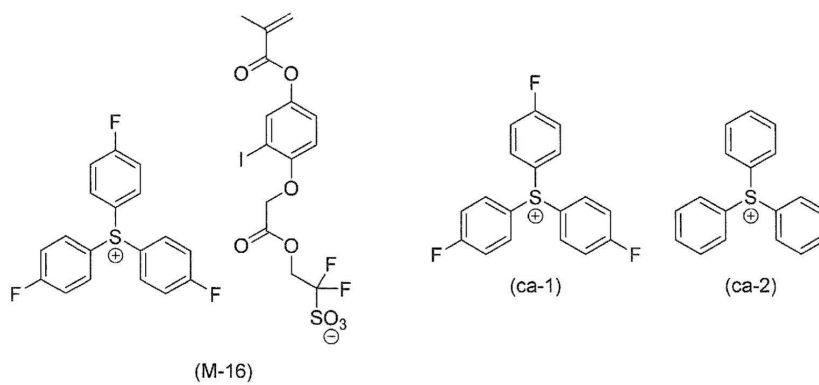
(Mw/Mn)는 Mw 및 Mn의 측정 결과로부터 산출했다.

[0304] <[A] 중합체의 합성>

[0305] 공지된 방법에 의해, [A] 중합체로서의 중합체 (A-1) 내지 (A-40) 및 (CA-1) 내지 (CA-3)을 합성했다. [A] 중합체의 합성에는, 하기 식 (M-1) 내지 (M-16)으로 표시되는 화합물, 그리고 표 1에 기재된 단량체 (pm-101) 내지 (pm-110), (pm-201) 내지 (pm-217), (pm-301) 및 (pm-401)을 사용했다. 이하의 합성예에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한, 「질량부」는 사용한 단량체의 합계 질량을 100질량부로 한 경우의 값을 의미하고, 「몰%」는 사용한 단량체의 합계 몰수를 100몰%로 한 경우의 값을 의미한다. 또한, pm-213은 식 (II-2-13)으로 표시되는 화합물에 있어서, 2개의 M<sup>++</sup>가 모두 ca-1로 표현되는 양이온이다. pm-216은 식 (II-2-16)으로 표시되는 화합물에 있어서, 2개의 M<sup>++</sup>가 모두 ca-1로 표현되는 양이온이다. pm-213 및 pm-216 이외의 단량체는, 1mol의 양이온과 1mol의 음이온을 포함하는 단량체이다.



[0306]



[0307]

표 1

구조 단위 (II)를 부여하는 단량체	음이온	양이온	구조 단위 (II)를 부여하는 단량체	음이온	양이온
pm-101	II-1-1	ca-1	pm-201	II-2-1	ca-1
pm-102	II-1-2	ca-1	pm-202	II-2-2	ca-1
pm-103	II-1-3	ca-1	pm-203	II-2-3	ca-1
pm-104	II-1-4	ca-1	pm-204	II-2-4	ca-1
pm-105	II-1-5	ca-1	pm-205	II-2-5	ca-1
pm-106	II-1-6	ca-1	pm-206	II-2-6	ca-1
pm-107	II-1-7	ca-1	pm-207	II-2-7	ca-1
pm-108	II-1-8	ca-1	pm-208	II-2-8	ca-1
pm-109	II-1-9	ca-1	pm-209	II-2-9	ca-1
pm-110	II-1-10	ca-1	pm-210	II-2-10	ca-1
			pm-211	II-2-11	ca-1
			pm-212	II-2-12	ca-1
			pm-213	II-2-13 (1mol)	ca-1 (2mol)
			pm-214	II-2-14	ca-1
			pm-215	II-2-15	ca-1
			pm-216	II-2-16 (1mol)	ca-1 (2mol)
			pm-217	II-2-17	ca-1
pm-301	II-1-1	ca-2	pm-401	II-2-1	ca-2

[0308]

[0309]

합성예 1 내지 43에서 얻어진 [A] 중합체의 각 구조 단위를 부여하는 단량체의 종류 및 사용 비율, 그리고 Mw 및 Mw/Mn을 하기 표 2에 나타낸다. 또한, 하기 표 2 중, 「-」은 해당하는 단량체를 사용하지 않은 것을 나타낸다.

표 2

	[A]중합체	구조 단위 (I)을 부여하는 단량체		구조 단위 (II)를 부여하는 단량체		구조 단위 (III)을 부여하는 단량체		구조 단위 (I) 내지 (III) 이외의 구조 단위를 부여하는 단량체		Mw	Mw/Mn
		종류	사용량 (몰%)	종류	사용량 (몰%)	종류	사용량 (몰%)	종류	사용량 (몰%)		
합성예1	A-1	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-101	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7400	1.7
합성예2	A-2	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-102	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7400	1.7
합성예3	A-3	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-103	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7300	1.7
합성예4	A-4	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-104	10	M-11/M-12	10/30	-	-	8000	1.7
합성예5	A-5	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-105	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7800	1.7
합성예6	A-6	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-106	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7100	1.8
합성예7	A-7	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-107	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7400	1.7
합성예8	A-8	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-108	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7200	1.7
합성예9	A-9	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-109	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7000	1.7
합성예10	A-10	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-110	10	M-11/M-12	10/30	-	-	8300	1.6
합성예11	A-11	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-201	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7900	1.7
합성예12	A-12	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-202	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7800	1.7
합성예13	A-13	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-203	10	M-11/M-12	10/30	-	-	8400	1.7
합성예14	A-14	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-204	10	M-11/M-12	10/30	-	-	8500	1.7
합성예15	A-15	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-205	10	M-11/M-12	10/30	-	-	8400	1.7
합성예16	A-16	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-206	10	M-11/M-12	10/30	-	-	8200	1.7
합성예17	A-17	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-207	10	M-11/M-12	10/30	-	-	8000	1.7
합성예18	A-18	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-208	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7500	1.8
합성예19	A-19	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-209	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7800	1.7
합성예20	A-20	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-210	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7900	1.7
합성예21	A-21	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-211	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7600	1.7
합성예22	A-22	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-212	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7400	1.8
합성예23	A-23	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-213	5	M-11/M-12	10/30	M-14	5	7000	1.8
합성예24	A-24	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-214	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7600	1.7
합성예25	A-25	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-215	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7600	1.7
합성예26	A-26	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-216	5	M-11/M-12	10/30	M-14	5	7000	1.7
합성예27	A-27	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-217	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7200	1.6
합성예28	A-28	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-301	10	M-11	40	-	-	7600	1.7
합성예29	A-29	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-401	10	M-12	40	-	-	8100	1.7
합성예30	A-30	M-1/M-4/M-7	20/20/10	pm-101	10	M-13	40	-	-	7800	1.7
합성예31	A-31	M-2/M-4/M-7	10/30/10	pm-104	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7400	1.7
합성예32	A-32	M-1/M-5/M-7	10/15/25	pm-110	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7500	1.7
합성예33	A-33	M-2/M-5/M-8	5/10/35	pm-201	10	M-11/M-12	10/30	-	-	7900	1.7
합성예34	A-34	M-4/M-5	15/15	pm-204	10	M-11/M-12	10/30	M-14	20	8600	1.7
합성예35	A-35	M-1/M-2	25/15	pm-207	10	M-11/M-12	10/30	M-14	10	8200	1.7
합성예36	A-36	M-7/M-9	10/50	pm-210	10	M-11/M-12	10/20	-	-	8000	1.7
합성예37	A-37	M-3	45	pm-211	15	M-11/M-12	10/30	-	-	7800	1.6
합성예38	A-38	M-6/M-10	30/15	pm-217	15	M-11/M-12	10/30	-	-	7300	1.7
합성예39	A-39	M-10	50	pm-101	5	M-11/M-12	10/30	-	-	8100	1.6
합성예40	A-40	M-4/M-9	25/25	pm-201	5	M-11/M-13	5/25	M-14/M-15	5/10	7800	1.7
합성예41	CA-1	M-1/M-4/M-7	20/20/10	-	-	M-11/M-12	10/30	M-16	10	7700	1.7
합성예42	CA-2	M-1/M-4/M-7	20/20/10	-	-	M-11/M-12	10/25	M-15/M-16	5/10	7500	1.8
합성예43	CA-3	M-1/M-4/M-7	20/20/10	-	-	M-11/M-12	10/25	M-15	15	8300	1.7

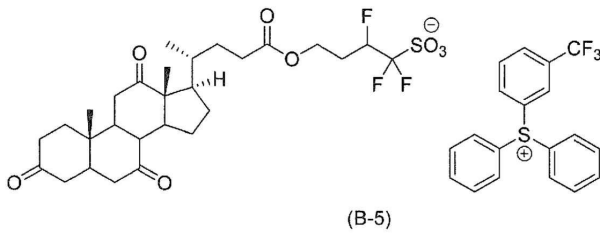
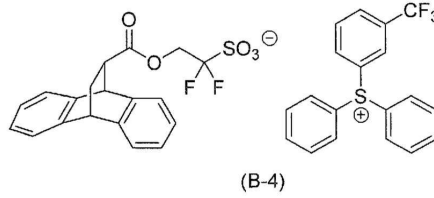
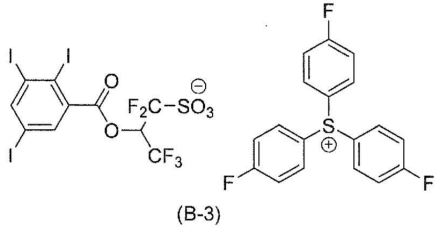
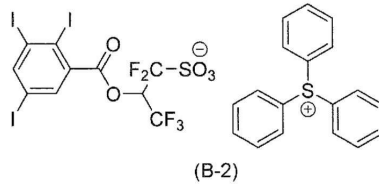
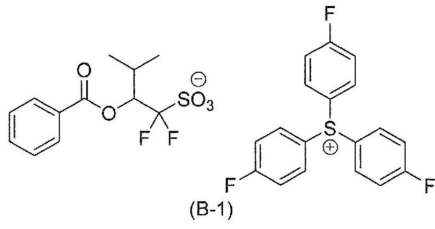
[0310]

[0311] <감방사선성 조성물의 조제>

[0312] 감방사선성 조성물의 조제에 사용한 [B] 산 발생제, [C] 산 확산 제어제, [D] 유기 용매 및 [F] 중합체를 이하에 나타낸다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서는 특별히 언급하지 않는 한, 「질량부」는 사용한 [A] 중합체의 질량을 100질량부로 한 경우의 값을 의미하고, 「몰%」는 사용한 [B] 산 발생제의 몰수를 100몰%로 한 경우의 값을 의미한다.

[0313] [[B] 산 발생제]

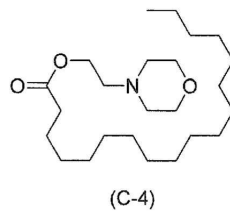
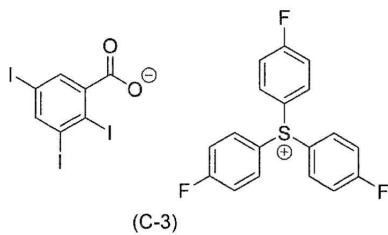
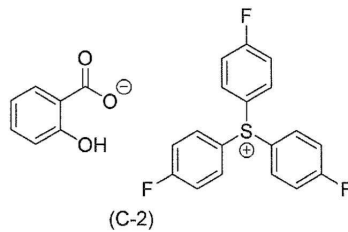
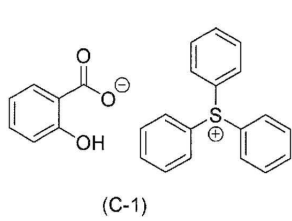
[0314] [B] 산 발생제로서, 하기 식 (B-1) 내지 (B-5)로 표시되는 화합물(이하, 「산 발생제 (B-1) 내지 (B-5)」라고도 한다)을 사용했다.



[0315]

[0316] [[C] 산 확산 제어제]

[0317] [C] 산 확산 제어제로서, 하기 식 (C-1) 내지 (C-4)로 표시되는 화합물(이하, 「산 확산 제어제 (C-1) 내지 (C-4)」라고도 한다)을 사용했다.



[0318]

[0319] [[D] 유기 용매]

[0320] [D] 유기 용매로서, 하기의 유기 용매를 사용했다.

[0321] (D-1): 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0322] (D-2): 프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0323] (D-3): 시클로헥사논

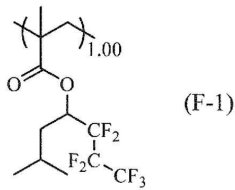
[0324] (D-4):  $\gamma$ -부티로락톤

[0325] (D-5): 락트산에틸

[0326] (D-6): 디아세톤알코올

[0327] [[F] 중합체]

[0328] [F] 중합체로서, 하기 식 (F-1)로 표시되는 중합체를 사용했다. Mw는 8,900, Mw/Mn은 2.0이다.



[0329]

[0330] [실시예 1] 감방사선성 조성물 (R-1)의 조제

[0331] [A] 중합체로서의 (A-1) 100질량부, [C] 산 확산 제어제로서의 (C-1)을 5질량부, 그리고 [D] 유기 용매로서의 (D-1) 5,000질량부 및 (D-2) 2,000질량부를 혼합했다. 얻어진 혼합액을 구멍 직경 0.20 $\mu$ m의 멤브레인 필터로 여과하고, 감방사선성 조성물 (R-1)을 조제했다.

[0332] [실시예 2 내지 50 및 비교예 1 내지 3] 감방사선성 조성물 (R-2) 내지 (R-50) 및 (CR-1) 내지 (CR-3)의 조제

[0333] 하기 표 3에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 감방사선성 조성물 (R-2) 내지 (R-50) 및 (CR-1) 내지 (CR-3)을 조제했다.

[0334] <레지스트 패턴의 형성>

[0335] 평균 두께 20nm의 하층막(Brewer Science사의 「AL412」)이 형성된 12인치의 실리콘 웨이퍼 표면에, 스핀 코터 (도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)를 사용하여, 상기 조제한 각 감방사선성 조성물을 도공했다. 130 $^{\circ}$ C에서 60초간 프리베이킹(PB)을 행한 후, 23 $^{\circ}$ C에서 30초간 냉각하고, 평균 두께 50nm의 레지스트막을 형성했다. 이어서, 이 레지스트막에, EUV 노광기(ASML사의 「NXE3400」, NA=0.33,  $\sigma$ 0.9/0.6, 쿼드로 폴 조명 조건)를 사용해서 EUV 광을 조사했다. 조사 후, 상기 레지스트막에 130 $^{\circ}$ C에서 60초간 노광 후 베이킹(PEB)을 행하였다. 이어서, 2.38질량%의 TMAH 수용액을 사용하여, 23 $^{\circ}$ C에서 30초간 현상해서 포지티브형의 콘택트 홀 패턴(직경 25nm, 50nm 피치)을 형성했다.

[0336] <평가>

[0337] 상기 형성한 각 레지스트 패턴에 대해서, 하기의 방법에 따라, 감도 및 CDU를 평가했다. 레지스트 패턴의 측장에는, 주사형 전자 현미경((주)히타치 하이테크의 「CG-4100」)을 사용했다. 평가 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0338] [감도]

[0339] 상기 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 직경 25nm 콘택트 홀 패턴을 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량을 Eop(mJ/cm $^2$ )로 하였다. 감도는, 그 값이 작을수록 고감도이며, 양호한 것을 나타낸다. 비교예 1의 감도를 기준으로 하여, 6% 초과 고감도화한 경우를 「A」, 2% 초과 6% 이하 고감도화한 경우를 「B」, 0% 초과 2% 이하 고감도화한 경우를 「C」, 고감도화하지 않은 경우를 「D」로서 표 3에 나타낸다. 비교예 1의 감도는 「-」으로 나타냈다.

[0340] [CDU]

[0341] 상기 주사형 전자 현미경을 사용해서 레지스트 패턴을 상부로부터 관찰하고, 콘택트 홀 패턴의 직경을 임의의 개소로 계 800개 측정하고, 그 측정값의 분포로부터 3시그마값을 구하고, 이것을 CDU(단위: nm)로 하였다. CDU는, 그 값이 작을수록, 장주기로의 홀 직경의 변동이 작아 양호한 것을 나타낸다. 비교예 1의 CDU를 기준으로 하여, 6% 초과 개선한 경우를 「A」, 2% 초과 6% 이하 개선한 경우를 「B」, 0% 초과 2% 이하 개선한 경우를 「C」, 개선하지 않은 경우를 「D」로서 표 3에 나타낸다. 비교예 1의 CDU는 「-」으로 나타냈다.

표 3

	감방사선성 수지 조성물	[A] 중합제 (100 질량부)	[B] 산 발생 제 (질량부)	[C] 산 확산 제어제 (질량부)	[D] 유기 용매 (질량부)	[F] 중합 제 (질량부)	감도	CDU
실시예 1	R-1	A-1	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 2	R-2	A-2	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 3	R-3	A-3	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 4	R-4	A-4	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 5	R-5	A-5	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 6	R-6	A-6	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 7	R-7	A-7	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	B
실시예 8	R-8	A-8	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 9	R-9	A-9	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	B
실시예 10	R-10	A-10	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 11	R-11	A-11	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 12	R-12	A-12	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	A
실시예 13	R-13	A-13	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 14	R-14	A-14	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 15	R-15	A-15	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	A
실시예 16	R-16	A-16	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 17	R-17	A-17	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	A
실시예 18	R-18	A-18	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	A
실시예 19	R-19	A-19	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	A
실시예 20	R-20	A-20	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 21	R-21	A-21	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 22	R-22	A-22	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	A
실시예 23	R-23	A-23	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	A
실시예 24	R-24	A-24	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 25	R-25	A-25	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 26	R-26	A-26	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 27	R-27	A-27	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	A
실시예 28	R-28	A-28	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 29	R-29	A-29	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	C	A
실시예 30	R-30	A-30	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 31	R-31	A-31	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 32	R-32	A-32	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 33	R-33	A-33	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 34	R-34	A-34	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 35	R-35	A-35	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	A
실시예 36	R-36	A-36	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 37	R-37	A-37	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 38	R-38	A-38	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	A
실시예 39	R-39	A-39	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	B
실시예 40	R-40	A-40	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 41	R-41	A-28	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	F-1 (5)	B	B
실시예 42	R-42	A-28	B-1 (5)	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	B
실시예 43	R-43	A-28	B-2 (5)	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 44	R-44	A-28	B-3 (5)	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	A
실시예 45	R-45	A-28	-	C-2 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	A	B
실시예 46	R-46	A-28	-	C-3 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	B	A
실시예 47	R-47	A-29	B-4 (5)	C-1 (5)	D-1/D-3=5000/2000	-	C	A
실시예 48	R-48	A-29	B-5 (5)	C-1 (5)	D-1/D-4=6000/1000	-	C	A
실시예 49	R-49	A-29	-	C-1/C-4=4/1 (5)	D-1/D-5=6000/1000	-	C	A
실시예 50	R-50	A-29	B-3 (5)	C-3 (5)	D-1/D-6=6000/1000	-	B	A
비교예 1	CR-1	CA-1	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	-	-
비교예 2	CR-2	CA-2	-	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	D	D
비교예 3	CR-3	CA-3	B-1 (5)	C-1 (5)	D-1/D-2=5000/2000	-	D	D

[0342]

[0343]

실시예의 감방사선성 조성물은 모두, 감도 및 CDU가 비교예의 감방사선성 조성물보다 우수했다. [B] 산 발생제로서 감방사선성 오염 양이온과 유기산 음이온을 포함하는 오염염 화합물을 포함하고, 또한 감방사선성 오염 양이온이 불소 원자로 치환된 방향환을 포함하는 산 발생제 (B-1)이나 (B-3)을 사용한 경우(실시예 42나 실시예 44)의 감도는, 산 발생제 (B-1)이나 (B-3)을 사용하지 않은 경우(실시예 28)보다 더욱 우수하였다. [B] 산 발생제로서 감방사선성 오염 양이온과 유기산 음이온을 포함하는 오염염 화합물을 포함하고, 또한 유기산 음이온이 치환기로서 1 내지 4개의 요오드 원자를 갖는 환원수 6 이상의 방향족 탄화수소환 구조를 포함하는 산 발생제 (B-2)를 사용한 경우(실시예 43)의 CDU는, 산 발생제 (B-2)를 사용하지 않은 경우(실시예 28)보다 더욱 우수하였다.

[0344]

또한, [C] 산 확산 제어제로서 1개의 감방사선성 오염 양이온과 1개의 유기산 음이온을 갖는 화합물이며, 또한 유기산 음이온으로서 1 내지 3개의 수소 원자가 요오드기로 치환된 방향환 구조를 포함하는 카르복실산 음이온

을 포함하는 산 확산 제어제 (C-3)을 사용한 경우(실시예 46)의 CDU는, 산 확산 제어제 (C-3)을 사용하지 않은 경우(실시예 28)보다 더욱 우수하였다.