

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
G03F 7/039

(11) 공개번호 특2001-0051365
(43) 공개일자 2001년06월25일

(21) 출원번호	10-2000-0064514
(22) 출원일자	2000년11월01일
(30) 우선권주장	99-312329 1999년11월02일 일본(JP)
(71) 출원인	가부시끼가이샤 도시바 니시무로 타이쇼 일본국 가나가와켄 가와사끼시 사이와이쿠 호리가와쵸 72반지다이셀 가가쿠 고교 가부시끼가이샤 고지마 아끼로, 오가와 다이스케
(72) 발명자	일본 590 오사까후 사카이시 뎃쵸쵸 1 반지 우시로고우찌, 도루 일본241-0814가나가와켄요코하마시야사히쿠나카자와1-9-9 오끼노, 다께시 일본115-0056도쿄도기타쿠니시가오까1-23-15-201 아사까와, 고지 일본216-0033가나가와켄가와사끼시미야마에쿠미야자끼1-9-12-517 시다, 나오미 일본106-0047도쿄도미나토쿠미나미아자부2-1-15-501 푸나끼, 요시노리 일본671-1234효고켄히메지시아보시쿠신자이께1367-5 쯔쯔미, 기요하루 일본671-1234효고켄히메지시아보시쿠신자이께940 다까라기, 아끼라 일본671-1234효고켄히메지시아보시쿠신자이께940 이노우에, 게이조 일본671-1254효고켄히메지시아보시쿠요코하마1903-3-332
(74) 대리인	장수길, 주성민

심사청구 : 없음

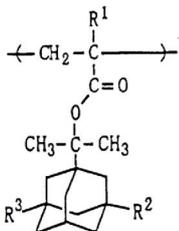
(54) 포토레지스트용 고분자 화합물 및 포토레지스트용 수지조성물

요약

본 발명은 우수한 투명성, 알칼리 가용성 및 밀착성을 구비할 뿐만 아니라, 높은 에칭 내성도 구비한 고분자 화합물을 얻는 것이다.

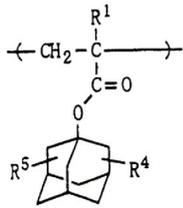
고분자 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 단량체 단위를 포함함을 특징으로 한다. 이 고분자 화합물은 상기 단량체 단위와 하기 화학식 2a 및 2b로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위를 포함함을 특징으로 할 수 있다.

<화학식 1>

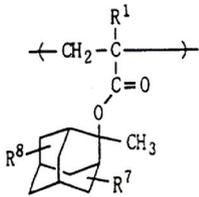


식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R² 및 R³은 동일하거나 또는 상이하며, 수소 원자 또는 히드록실기를 나타낸다.

〈화학식 2a〉



〈화학식 2b〉



식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R⁴ 및 R⁵는 수소 원자, 히드록실기, 옥소기, 카르복실기 등을 나타낸다. 단, R⁴ 및 R⁵는 동시에 수소 원자일 수 없다. R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 또는 상이하며, 수소 원자, 히드록실기 또는 옥소기를 나타낸다.

색인어

포토레지스트, (메트)아크릴레이트, 아다만탄, 고분자 화합물, 리소그래피, 에칭 내성, 노광, 현상

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체의 미세 가공 등을 행할 때에 사용하는 포토레지스트용 수지로서 유용한 고분자 화합물, 및 이 고분자 화합물을 함유하는 포토레지스트용 수지 조성물에 관한 것이다.

반도체 제조 공정에서 사용되는 포지티브형 포토레지스트는 광조사에 의해 조사부가 알칼리 가용성으로 변화하는 성질, 실리콘 웨이퍼로의 밀착성, 플라즈마 에칭 내성, 사용하는 광에 대한 투명성 등의 특성을 겸비하고 있어야 한다. 상기 포지티브형 포토레지스트는 일반적으로 주제인 중합체, 광산발생제 및 상기 특성을 조정하기 위한 여러 종류의 첨가제를 포함하는 용액을 사용하지만 용도에 따른 레지스트를 조제하기 위해서는 주제인 중합체가 상기 각 특성을 균형있게 구비하고 있는 것이 매우 중요하다.

반도체의 제조에 사용되는 리소그래피의 노광 광원은 해마다 단파장이 되고 있으며, 차세대의 노광 광원으로서 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저가 유망시되고 있다. 이 ArF 엑시머 레이저 노광기에 사용되는 레지스트용 중합체의 단량체 단위로서 상기 파장에 대하여 투명도가 높고, 또한 에칭 내성이 있는 지환식 탄화수소 골격을 포함하는 단위를 사용하는 것이 제안되고 있다(일본 특허 제2776273호 등). 또한, 지환식 탄화수소 골격 중에서도 특히 에칭 내성이 우수한 아다만탄 골격을 갖는 중합체를 레지스트용 중합체로서 사용하는 것도 알려져 있다. 그러나, 지환식 탄화수소 골격은 상기한 바와 같이 에칭 내성에 우수하지만 소수성이 높기 때문에 기판에 대한 밀착성이 낮다는 결점이 있다. 그 때문에 상기 문헌에서는 이를 개선하는 목적으로 카르복실기나 락톤환 등을 갖는 친수성이 높은 단량체 단위(밀착성 부여 단량체 단위)를 조입한 공중합체를 제안하고 있다. 그러나 이들의 단량체 단위는 에칭 내성이 없기 때문에 밀착성을 만족시키는 양으로 중합체 내에 조입하면 중합체 전체의 에칭 내성이 불충분해진다는 문제가 있었다.

한편, 일본 특개평 11-109632호 공보에는 아다만탄 골격에 히드록실기를 도입하여 친수성을 부여하는 시도가 이루어지고 있다. 그러나 광조사에 의해 발생한 산에 의해 알칼리 가용성이 되는 단량체 단위(알칼리 가용성 단량체 단위)로서 (메트)아크릴산 t-부틸에스테르를 사용하고 있기 때문에 역시 중합체 전체의 에칭 내성에 취약하다.

또한, 아다만탄 골격을 갖는 단량체 단위 그 자체를 알칼리 가용성 단량체 단위로 하는 시도도 이루어지고 있다(일본 특개평 9-73173호 공보, 일본 특개평 9-90637호 공보, 일본 특개평 10-274852호 공보, 일본 특개평 10-319595호 공보, 일본 특개평 11-12326호공보, 일본 특개평 11-119434호 공보 등). 그러나, 이들 경우도 밀착성 부여 단량체 단위로서 에칭 내성이 없는 단량체를 사용하고 있으며 중합체 전체의 에칭 내성이 충분하다고는 할 수 없다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

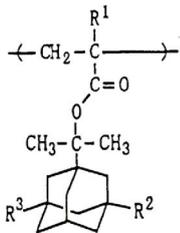
따라서, 본 발명의 목적은 우수한 투명성, 알칼리 가용성 및 밀착성을 구비할 뿐만 아니라, 높은 에칭 내성도 구비한 고분자 화합물, 및 이 고분자 화합물을 포함함을 특징으로 하는 포토레지스트용 수지 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토한 결과, 특정 구조의 아다만탄 골격을 갖는 단량체 단위를 포함함을 특징으로 하는 중합체를 포토레지스트용 수지로서 사용하면, 투명성, 알칼리 가용성, 밀착성 뿐만 아니라, 에칭 내성도 충족된다는 것을 드디어 발견하여 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 단량체 단위를 포함함을 특징으로 하는 고분자 화합물을 제공한다.

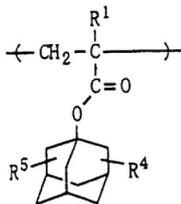
화학식 1



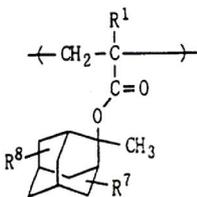
식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R² 및 R³은 동일하거나 또는 상이하며, 수소 원자 또는 히드록실기를 나타낸다.

상기 고분자 화합물은 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 단량체 단위와 하기화학식 2a 및 2b로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위를 포함할 수 있다.

화학식 2a



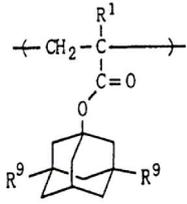
화학식 2b



식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁴ 및 R⁵는 동일하거나 또는 상이하며, 수소 원자, 히드록실기, 옥소기, 카르복실기 또는 -COOR⁶기를 나타내고, R⁶은 t-부틸기, 2-테트라히드로푸라닐기, 2-테트라히드로피라닐기 또는 2-옥세파닐기를 나타낸다. 단, R⁴ 및 R⁵는 동시에 수소 원자일 수 없다. R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 또는 상이하며, 수소 원자, 히드록실기 또는 옥소기를 나타낸다.

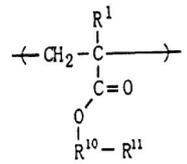
또한, 하기 화학식 3으로 표시되는 단량체 단위, 하기 화학식 4로 표시되는 단량체 단위, 하기 화학식 5a 및 5b로 표시되는 단량체 단위, 하기 화학식 6로 표시되는 단량체 단위 및 하기 화학식 7로 표시되는 단량체 단위로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위를 포함함을 특징으로 할 수 있다.

화학식 3



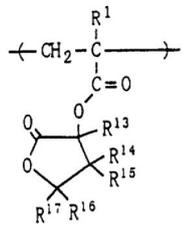
식 중, R¹ 및 R⁹는 동일하거나 또는 상이하며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

화학식 4

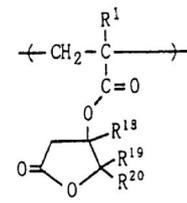


식 중, R¹⁰은 트리시클로 [5.2.1.0^{2,6}] 데실기, 테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}. 1^{7,10}] 도데실기, 노르보르닐기, 이소보르닐기 또는 2-노르보르닐메틸기를 나타내고, R¹¹는 R¹⁰의 치환기로서, 수소 원자, 히드록실기, 히드록시메틸기, 카르복실기 또는 -COOR¹²기를 나타내고, R¹²는 t-부틸기, 2-테트라히드로푸라닐기, 2-테트라히드로피라닐기 또는 2-옥세파닐기를 나타낸다. R¹은 상기와 동일하다.

화학식 5a

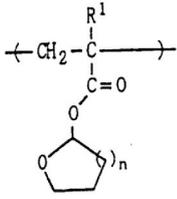


화학식 5b



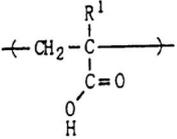
식 중, R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ 및 R²⁰은 동일하거나 또는 상이하며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R¹은 상기와 동일하다.

화학식 6



식 중, n은 1 내지 3의 정수를 나타낸다. R¹은 상기와 동일하다.

화학식 7



식 중, R¹은 상기와 동일하다.

상기 고분자 화합물에 있어서, 아다만탄 골격을 갖는 단량체 단위의 총합유량은 중합체를 구성하는 총단량체 단위의 예를 들면 50 내지 100 중량%, 바람직하게는 70 내지 100 중량%이다.

상기 고분자 화합물은 포토레지스트용 수지로서 사용할 수 있다.

본 발명은 또한, 상기 고분자 화합물과 광산발생제를 포함하는 포토레지스트용 수지 조성물을 제공하는 것이다.

또한, 본 명세서에서는 「아크릴」과 「메타크릴」을 「(메트)아크릴」이라 총칭할 경우가 있다.

<발명의 실시양태>

본 발명의 고분자 화합물은 중합체 분자를 구성하는 구조 단위로서 상기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 단량체 단위 (이하, 「단량체 단위 1」라 칭할 때가 있다)를 포함함을 특징으로 하고 있다.

화학식 1로 표시되는 단량체 단위는 산에 따라서 아다만탄 골격을 포함하는 부위가 주쇄에 결합된 카르복실산부에서 탈리하여 유리 카르복실기를 생성시킨다. 그 때문에 단량체 단위 1은 알칼리 현상시에 가용화하는 알칼리 가용성 단위로서 기능한다. 또한, 상기 단량체 단위는 아다만탄 골격을 갖기 때문에 투명성이 우수하고, 또한 에칭 내성이 매우 높다는 특색을 갖는다. 또한, R² 및 R³ 중 하나 이상 (바람직하게는 2개)이 히드록실기인 화학식 1의 단량체 단위는 친수성이 높고 밀착성 기능을 갖는다. 따라서, 이러한 단량체 단위나 다른 친수성의 단량체 단위를 적절하게 조입함으로써 우수한 밀착성 기능도 발현시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 고분자 화합물은 포토레지스트용 수지로서 적합하게 사용할 수 있다.

본 발명의 바람직한 형태로서는, 상기 단량체 단위 1과 상기 화학식 2a 및 2b로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위 (이하, 「단량체 단위 2」라 칭할 때가 있다)를 포함함을 특징으로 하고 있다.

화학식 2a에서, R⁴ 및 R⁵는 아다만탄환을 구성하는 탄소 원자에 결합된 기로서, 이것이 히드록실기, 카르복실기 또는 -COOR⁶기인 경우에는 통상 아다만탄환의 교두위에 결합된다. 화학식 2b에서, R⁷ 및 R⁸은 아다만탄환을 구성하는 탄소 원자에 결합된 기로서, 이것이 히드록실기인 경우에는 통상 아다만탄환의 교두위에 결합된다.

단량체 단위 2는 아다만탄 골격에 의해, 높은 에칭 내성을 구비한다. 또한, 단량체 단위 2 중, 아다만탄 골격에 친수성이 높은 기 (히드록실기, 카르복실기, 옥소기)가 결합되어 있는 것은 기판으로의 밀착성을 높이는 밀착성 부여 단위로서 기능한다. 또한, 화학식 2a의 단량체 단위 중 R⁴ 및 R⁵의 적어도 한쪽이 -COOR⁶기인 단량체 단위, 및 화학식 2b의 단량체 단위는 산에 의해 유리 카르복실기를 생성시키기 때문에 알칼리 가용성 기능도 갖는다. R⁴가 수소 원자이고 R⁵가 -COOR⁶기인 화학식 2a의 단량체 단위 또는 R⁷ 및 R⁸이 모두 수소 원자인 화학식 2b의 단량체 단위는 밀착성 기능을 갖지 않으나 상기한 바와 같이 알칼리 가용성 기능을 갖지 않기 때문에 R² 및 R³ 중 하나 이상 (바람직하게는 2개)이 히드록실기인 화학식 1의 단량체 단위와 조합함으로써 알칼리 가용성 기능과 밀착성 기능을 균형있게 구비시킬 수 있다.

단량체 단위 1과 단량체 단위 2를 함께 갖는 고분자 화합물은, 상기 2개의 단위가 모두 아다만탄 골격을 갖고 있기 때문에, 높은 에칭 내성이 얻어짐과 동시에 알칼리 가용성, 기판에 대한 밀착성, 플라즈마 에칭 내성 및 투명성의 각 특성을 매우 균형있게 구비한다. 이러한 고분자 화합물에 있어서 단량체 단위

1과 단량체 단위 2의 비율은 예를 들면 전자/후자 (몰비)=1/99 내지 99/1, 바람직하게는 5/95 내지 80/20, 더욱 바람직하게는 15/85 내지 65/35 정도이다.

본 발명의 고분자 화합물은 또한 상기 화학식 3으로 표시되는 아다만탄 골격을 갖는 단량체 단위 (밀착성 기능 및 알칼리 가용성 기능을 갖지 않는다), 화학식 4로 표시되는 아다만탄 이외의 유교(侏橋) 지환식 탄화수소 골격을 갖는 단량체 단위, 화학식 5a 및 5b로 표시되는 락톤 골격을 갖는 단량체 단위, 화학식 6으로 표시되는 아세탈계 단량체 단위, 및 화학식 7로 표시되는 카르복실기를 갖는 단량체 단위로 부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위 (이하, 「단량체 단위 3」이라 칭할 경우가 있다)를 포함함을 특징으로 할 수 있다.

아다만탄 골격을 갖는 구조 단위만으로 이루어지는 중합체는 일반적으로 분자의 얽힘이 작고, 비교적 취약한 성질을 갖기 쉽지만 상기 화학식 4 내지 7의 단량체 단위를 중합체 중에 조입함으로써 그와 같은 취약함이 개선된다. 또한, 화학식 3 및 4의 단량체 단위는 예칭 내성이 높고, 화학식 5a 및 5b의 단량체 단위는 밀착성 부여 기능을 가지며 화학식 5b 및 6의 단량체 단위는 알칼리 가용성 기능을 갖기 때문에, 상기 각 단량체 단위로 레지스트용 수지로서 필요한 여러가지 특성의 균형을 용도에 따라 미조정할 수 있다.

이러한 단량체 단위 3을 포함하는 고분자 화합물에 있어서, 단량체 단위 3의 총함유량은 중합체를 구성하는 총단량체 단위의 예를 들면 1 내지 50 몰% 정도, 바람직하게는 5 내지 40 몰% 정도이다.

본 발명의 고분자 화합물에 있어서, 상기 각 단량체 단위의 조합 중에서도 특히 바람직한 조합으로서 이하의 것을 들 수 있다.

- (1) R^2 및 R^3 이 수소 원자인 화학식 1의 단량체 단위와 R^2 및 R^3 중 하나 이상이 히드록실기인 화학식 1의 단량체 단위의 조합
- (2) 화학식 1의 단량체 단위와 화학식 2a의 단량체 단위의 조합
- (3) R^2 및 R^3 중 하나 이상이 히드록실기인 화학식 1의 단량체 단위와 R^4 또는 R^5 가 $-COOR^6$ 기인 화학식 2a의 단량체 단위의 조합
- (4) 화학식 1의 단량체 단위와 R^7 및 R^8 의 적어도 한쪽이 히드록실기인 화학식 2b의 단량체 단위 (특히 $R^7=R^8=OH$ 인 단량체 단위)의 조합
- (5) R^2 및 R^3 중 하나 이상이 히드록실기인 화학식 1의 단량체 단위와 화학식 2b의 단량체 단위의 조합
- (6) 화학식 1의 단량체 단위와 화학식 5a의 단량체 단위 (예를 들면, R^{13} 내지 R^{17} 중 하나 이상이 메틸기인 단량체 단위)의 조합
- (7) 화학식 1의 단량체 단위와 화학식 5b의 단량체 단위 (예를 들면, R^{18} 내지 R^{20} 중 하나 이상이 메틸기인 단량체 단위, 특히 R^{19} 및 R^{20} 이 메틸기인 단량체 단위)의 조합
- (8) 화학식 1의 단량체 단위와 화학식 6의 단량체 단위의 조합
- (9) 화학식 1의 단량체 단위, 화학식 2a의 단량체 단위 및 화학식 5a의 단량체 단위의 조합
- (10) 화학식 1의 단량체 단위, 화학식 2a의 단량체 단위 및 화학식 5b의 단량체 단위의 조합
- (11) 화학식 1의 단량체 단위, 화학식 2a의 단량체 단위 및 화학식 6의 단량체 단위의 조합

본 발명의 고분자 화합물에서는 아다만탄 골격을 갖는 단량체 단위 (화학식 1, 2a, 2b 및 3, 특히 화학식 1, 2a 및 2b)의 총함유량은 중합체를 구성하는 총단량체 단위의 예를 들면 50 내지 100 중량%, 바람직하게는 70 내지 100중량% 정도이다. 이러한 고분자 화합물은 특히 우수한 예칭 내성을 나타낸다.

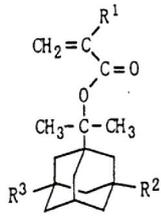
본 발명에서 고분자 화합물의 중량 평균 분자량 (M_w)은 예를 들면 5000 내지 50000 정도, 바람직하게는 7000 내지 20000 정도이고, 분자량 분포 (M_w/M_n)는 예를 들면 1.8 내지 3.0 정도이다. 또한, 상기 M_n 은 수평균 분자량 (폴리스티렌 환산)을 나타낸다.

상기 화학식 1 내지 7로 표시되는 각 단량체 단위는 각각 대응하는 (메트)아크릴산 에스테르를 (공)단량체로서 중합시킴으로써 형성할 수 있다. 중합은 용액 중합, 용융 중합 등 아크릴계 중합체를 제조할 때에 사용하는 관용의 방법에 의해 행할 수 있다.

[화학식 1의 단량체 단위]

상기 화학식 1의 단량체 단위에 대응하는 단량체는 하기 화학식 1a로 표시된다.

화학식 1a



식 중, R¹, R², R³은 상기와 동일하다.

상기 화학식 1a의 단량체의 대표적인 예로서 하기의 화합물을 들 수 있다.

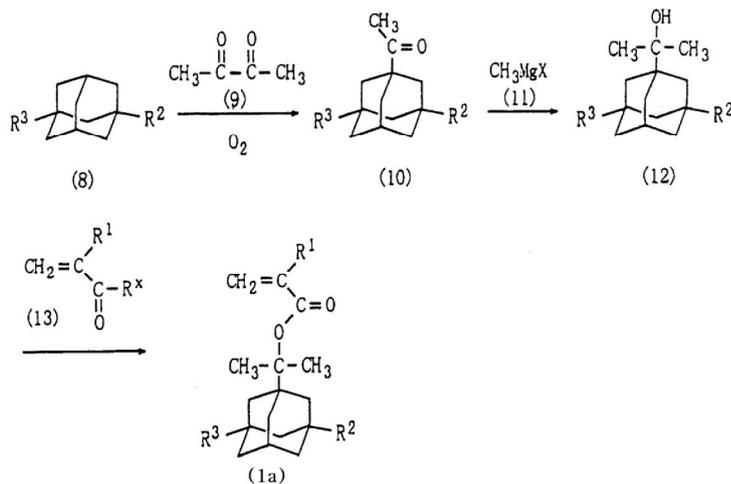
[1a-1] 1-(1-(메트)아크릴로일옥시-1-메틸에틸)아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R²=R³=H)

[1a-2] 1-히드록시-3-(1-(메트)아크릴로일옥시-1-메틸에틸)아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R²=OH, R³=H)

[1a-3] 1,3-디히드록시-5-(1-(메트)아크릴로일옥시-1-메틸에틸)아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R²=R³=OH)

상기 화학식 1a로 표시되는 화합물은 예를 들면 하기 반응식 1에 따라 얻을 수 있다.

반응식 1



식 중, X는 할로겐 원자를 나타내고, R^x는 할로겐 원자, 히드록실기, 알콕시기 또는 알케닐옥시기를 나타낸다. R¹, R² 및 R³은 상기와 동일하다.

상기 반응식 1에 있어서, 원료로서 사용하는 아다만탄 유도체 (8) 중 R² 및 R³ 중 적어도 한쪽이 히드록실기인 화합물은 아다만탄환에 히드록실기를 도입함으로써 얻을 수 있다. 예를 들면, 아다만탄을 N-히드록시프탈이미드 등의 N-히드록시이미드계 촉매와 필요에 따라서 코발트 화합물 (예를 들면, 아세트산 코발트, 코발트아세틸아세토네이트 등) 등의 금속계 조촉매의 존재하에서 산소와 접촉시킴으로써 아다만탄환에 히드록실기를 도입할 수 있다. 이 방법에 있어서, N-히드록시이미드계 촉매의 사용량은 아다만탄 1 몰에 대하여 예를 들면 0.0001 내지 1 몰, 바람직하게는 0.001 내지 0.5 몰 정도이다. 또한, 금속계 조촉매의 사용량은 아다만탄 1 몰에 대하여 예를 들면 0.0001 내지 0.7 몰, 바람직하게는 0.001 내지 0.5 몰 정도이다. 산소는 아다만탄에 대하여 과잉량 사용하는 경우가 많다. 반응은 예를 들면 아세트산 등의 유기산, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 디클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소 등의 용매 중에서 상압 또는 가압하에 0 내지 200℃ 정도, 바람직하게는 30 내지 150℃ 정도의 온도에서 행한다. 반응 조건을 선택함으로써 아다만탄환에 복수의 히드록실기를 도입할 수 있다.

아다만탄 유도체 (8)와 1,2-디카르보닐 화합물 (비아세틸) (9) 및 산소와의 반응은 코발트 화합물 (예를 들면, 아세트산코발트, 코발트아세틸아세토네이트 등) 등의 금속 화합물 및(또는) N-히드록시프탈이미드 등의 N-히드록시이미드계 촉매의 존재하에서 행할 수 있다. 1,2-디카르보닐 화합물 (9)의 사용량은 아다만탄 유도체 (8) 1 몰에 대하여 1 몰 이상 (예를 들면, 1 내지 50 몰), 바람직하게는 1.5 내지 20 몰, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 몰 정도이다. 상기 금속 화합물의 사용량은 아다만탄 유도체 (8) 1 몰에 대하여 예를 들면 0.0001 내지 0.1 몰 정도이다. N-히드록시이미드계 촉매의 사용량은 아다만탄 유도체

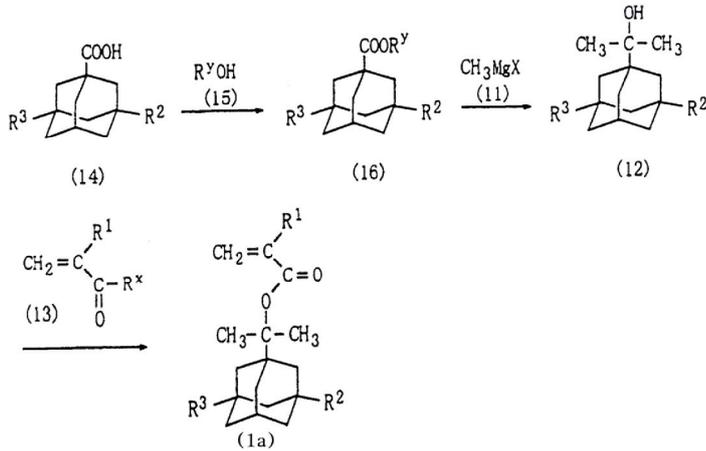
(8) 1 몰에 대하여 예를 들면 0.001 내지 0.7 몰 정도이다. 산소는 아다만탄 유도체 (8)에 대하여 과잉량 사용하는 경우가 많다. 반응은 통상 유기 용매 중에서 행해진다. 유기 용매로서는 예를 들면 아세트산 등의 유기산, 벤조니트릴 등의 니트릴류, 트리플루오로메틸벤젠 등의 할로겐화 탄화수소 등을 들 수 있다. 반응은 상압 또는 가압하에서 예를 들면 30 내지 250℃, 바람직하게는 40 내지 200℃ 정도의 온도에서 행해진다.

이렇게 얻어지는 아실아다만탄 유도체 (10)와 그리나드 시약 (11)과의 반응은 통상의 그리나드 반응에 준하여 행할 수 있다. 그리나드 시약 (11)의 사용량은 아실아다만탄 유도체 (10) 1 몰에 대하여 예를 들면 0.7 내지 3 몰, 바람직하게는 0.9 내지 1.5 몰 정도이다. 아실아다만탄 유도체 (10)가 아다만탄환에 히드록실기를 가질 때에는 그 수에 따라서 상기 그리나드 시약의 양을 증가시킨다. 반응은 예를 들면 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류 등 중에서 행해진다. 반응 온도는 예를 들면 0 내지 150℃, 바람직하게는 20 내지 100℃ 정도이다.

상기 반응으로 생성한 아다만탄메탄올 유도체 (12)와 (메트)아크릴산 또는 그의 유도체 (13)의 반응 (에스테르화 반응)은 산촉매 또는 에스테르 교환 촉매를 사용한 관용의 방법에 의해 행할 수 있다. 또한, 아다만탄메탄올 유도체 (12)와 (메트)아크릴산비닐, (메트)아크릴산 2-프로페닐 등의 (메트)아크릴산알케닐을 주기율표의 제3족 원소 화합물 촉매 (예를 들면, 아세트산사마륨, 트리플루오로메탄술폰산사마륨, 사마륨 착화물 등의 사마륨 화합물 등)의 존재하에서 반응 (에스테르 교환 반응)시키면 온화한 조건하에서 효율적으로 화학식 1a로 표시되는 화합물을 얻을 수 있다. 이 경우, (메트)아크릴산알케닐의 사용량은 아다만탄메탄올 유도체 (12) 1 몰에 대하여 예를 들면 0.8 내지 5 몰, 바람직하게는 1 내지 1.5 몰 정도이다. 주기율표의 제3족 원소 화합물 촉매의 사용량은 아다만탄메탄올 유도체 (12) 1 몰에 대하여 예를 들면 0.001 내지 1 몰, 바람직하게는 0.01 내지 0.25 몰 정도이다. 이 반응은 반응에 불활성인 용매 중에서, 예를 들면 0 내지 150℃, 바람직하게는 25 내지 120℃ 정도의 온도에서 행해진다.

또한, 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물은 예를 들면 하기 반응식 2에 따라 얻을 수도 있다.

반응식 2



식 중, R^y는 탄화수소기를 나타낸다. X, R¹, R², R³ 및 R^x는 상기와 동일하다.

상기 R^y의 탄화수소기로서는 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필기 등의 C₁₋₆ 지방족 탄화수소기, 페닐기 등을 들 수 있다.

상기 반응식 2에 있어서, 원료로서 사용하는 아다만탄카르복실산 유도체 (14)는 아다만탄 화합물의 아다만탄환에 카르복실기를 도입함으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 아다만탄 화합물을 N-히드록시프탈이미드 등의 N-히드록시이미드계 촉매와 필요에 따라서 코발트 화합물 (예를 들면, 아세트산코발트, 코발트아세틸아세토네이트 등) 등의 금속계 조촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 산소와 접촉시킴으로써 아다만탄 화합물의 아다만탄환에 카르복실기를 도입할 수 있다. 이 카르복실화 반응에 있어서, N-히드록시이미드계 촉매의 사용량은 아다만탄 화합물 1 몰에 대하여 예를 들면 0.0001 내지 1 몰, 바람직하게는 0.001 내지 0.5 몰 정도이다. 또한, 금속계 조촉매의 사용량은 아다만탄 화합물 1 몰에 대하여 예를 들면 0.0001 내지 0.7 몰, 바람직하게는 0.001 내지 0.5 몰 정도이다. 일산화탄소 및 산소의 사용량은 예를 들면 아다만탄 화합물 1 몰에 대하여 각각 1 몰 이상 및 0.5 몰 이상이다. 일산화탄소와 산소의 비율은 예를 들면 전자/후자 (몰비)=1/99 내지 99/1 정도, 바람직하게는 50/50 내지 95/5 정도이다. 카르복실화 반응은 예를 들면 아세트산 등의 유기산, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 디클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소 등의 용매 중에서 상압 또는 가압하하 0 내지 200℃ 정도, 바람직하게는 10 내지 150℃ 정도의 온도에서 행해진다. 또한, 반응 조건을 선택함으로써 아다만탄환에 복수의 카르복실기를 도입할 수 있다.

아다만탄카르복실산 유도체 (14)와 히드록시 화합물 (15)의 반응은 예를 들면 산촉매 등을 사용한 관용의 에스테르화법에 따라 행할 수 있다.

화학식 16으로 표시되는 아다만탄카르복실산 에스테르와 그리나드 시약 (11)의 반응은 통상 반응에 불활

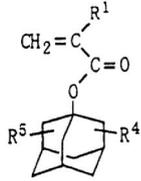
성인 용매, 예를 들면 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류 등 중에서 행해진다. 반응 온도는 예를 들면 0 내지 100℃ 정도, 바람직하게는 10 내지 40℃ 정도이다. 그리나드 시약 (11)의 사용량은 아다만탄카르복실산 에스테르 (16)에 대하여 예를 들면 2 내지 4 당량 정도이다.

아다만탄메탄올 유도체 (12)와 (메트)아크릴산 또는 그의 유도체 (13)의 반응 (에스테르화 반응)은 상기와 마찬가지로이다.

[화학식 2a의 단량체 단위]

상기 화학식 2a의 단량체 단위에 대응하는 단량체는 하기 화학식 2aa로 표시된다.

화학식 2aa



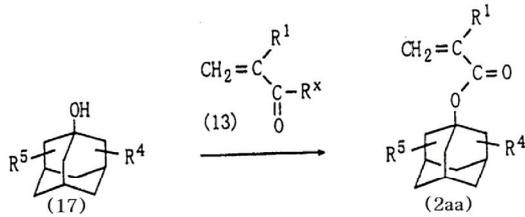
식 중, R¹, R⁴ 및 R⁵는 상기와 동일하다.

상기 화학식 2aa의 단량체의 대표적인 예로서 하기 화합물을 들 수 있다.

- [2a-1] 1-히드록시-3-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=OH, R⁵=H)
- [2a-2] 1,3-디히드록시-5-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=R⁵=OH)
- [2a-3] 1-카르복시-3-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=COOH, R⁵=H)
- [2a-4] 1,3-디카르복시-5-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=R⁵=COOH)
- [2a-5] 1-카르복시-3-히드록시-5-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=COOH, R⁵=OH)
- [2a-6] 1-(메트)아크릴로일옥시-4-옥소아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=4-옥소기, R⁵=H)
- [2a-7] 3-히드록시-1-(메트)아크릴로일옥시-4-옥소아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=4-옥소기, R⁵=3-OH)
- [2a-8] 7-히드록시-1-(메트)아크릴로일옥시-4-옥소아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=4-옥소기, R⁵=7-OH)
- [2a-9] 1-t-부톡시카르보닐-3-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=t-부톡시카르보닐기, R⁵=H)
- [2a-10] 1,3-비스(t-부톡시카르보닐)-5-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=R⁵=t-부톡시카르보닐기)
- [2a-11] 1-t-부톡시카르보닐-3-히드록시-5-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=t-부톡시카르보닐기, R⁵=OH)
- [2a-12] 1-(2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐)-3-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐기, R⁵=H)
- [2a-13] 1,3-비스(2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐)-5-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=R⁵=2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐기)
- [2a-14] 1-히드록시-3-(2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐)-5-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁴=2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐기, R⁵=OH)

상기 화학식 2aa로 표시되는 화합물은 예를 들면 하기 반응식 3에 따라 얻을 수 있다.

반응식 3



식 중, R¹, R⁴, R⁵ 및 R^x 는 상기와 동일하다.

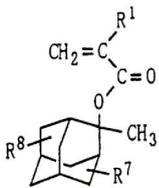
상기 반응식 3에 있어서, 원료로서 사용하는 화학식 17로 표시되는 화합물은 아다만탄 화합물의 아다만탄환에 히드록실기 또는 카르복실기를 도입함으로써 얻을 수 있다. 아다만탄환으로의 히드록실기, 카르복실기의 도입 방법으로는 상기 방법을 들 수 있다. 또한, 화학식 17로 표시되는 화합물 중 R⁴ 또는 R⁵ 가 -COOR⁶기인 화합물은 대응하는 카르복실산과 알코올 R⁶OH를 관용의 에스테르화 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

화합물 (17)과 (메트)아크릴산 또는 그 유도체 (13)의 반응 (에스테르화 반응)은 상기 화학식 12로 표시되는 화합물과 (메트)아크릴산 또는 그의 유도체 (13)의 반응에 준하여 행할 수 있다.

[화학식 2b의 단량체 단위]

상기 화학식 2b의 단량체 단위에 대응하는 단량체는 하기 화학식 2ba로 표시된다.

화학식 2ba



식 중, R¹, R⁷ 및 R⁸은 상기와 동일하다.

상기 화학식 2ba의 단량체의 대표적인 예로서 하기의 화합물을 들 수 있다.

[2a-15] 1,3-디히드록시-2-(메트)아크릴로일옥시-2-메틸아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁷=1-OH, R⁸=3-OH)

[2a-16] 1,5-디히드록시-2-(메트)아크릴로일옥시-2-메틸아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁷=1-OH, R⁸=5-OH)

[2a-17] 1,3-디히드록시-6-(메트)아크릴로일옥시-6-메틸아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁷=1-OH, R⁸=3-OH)

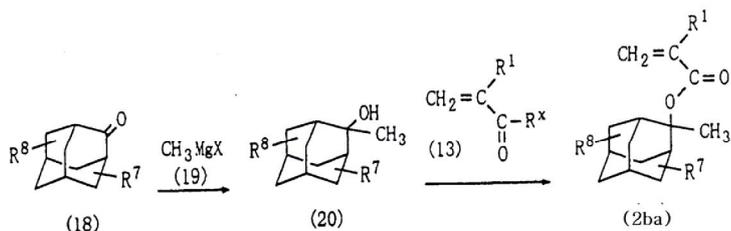
[2a-18] 1-히드록시-2-(메트)아크릴로일옥시-2-메틸아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁷=1-OH, R⁸=H)

[2a-19] 5-히드록시-2-(메트)아크릴로일옥시-2-메틸아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁷=5-OH, R⁸=H)

[2a-20] 2-(메트)아크릴로일옥시-2-메틸아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁷=R⁸=H)

상기 화학식 2ba로 표시되는 화합물은 예를 들면 하기 반응식 4에 따라 얻을 수 있다.

반응식 4



식 중, X, R¹, R⁷, R⁸ 및 R^x는 상기와 동일하다.

상기 반응식 4에 있어서, 아다만탄은 유도체 (18)와 그리나드 시약 (19)의 반응은 관용의 그리나드 반응에 준하여 행할 수 있다. 그리나드 시약 (19)의 사용량은 아다만탄은 유도체 (18) 1 몰에 대하여 예를 들면 0.7 내지 3 몰, 바람직하게는 0.9 내지 1.5 몰 정도이다. 아다만탄은 유도체 (18)가 아다만탄환에 히드록실기를 가질 때는 그 수에 따라 상기 그리나드 시약의 양을 증가시킨다. 반응은 반응에 불활성인 용매, 예를 들면 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류 등 중에서 행해진다. 반응 온도는 예를 들면 0 내지 150℃, 바람직하게는 20 내지 100℃ 정도이다.

이렇게 얻어지는 2-아다만탄올 유도체 (20)를 (메트)아크릴산 또는 그의 유도체 (13)와 반응시킴으로써 (에스테르화 반응), 상기 화학식 2ba로 표시되는 화합물을 얻을 수 있다. 에스테르화 반응은 상기 화학식 12의 화합물과 (메트)아크릴산 또는 그의 유도체 (13)와의 반응에 준하여 행할 수 있다.

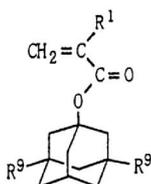
또한, 상기 방법에 있어서, 원료로서 사용하는 아다만탄은 유도체 (18) 중 아다만탄환에 히드록실기를 갖는 화합물은 2-아다만탄올류를 N-히드록시프탈이미드 등의 N-히드록시이미드계 촉매와 필요에 따라서 코발트 화합물, 망간 화합물, 바나듐 화합물 등의 금속계 조촉매의 존재하에서 산소와 접촉시켜 아다만탄환에 히드록실기를 도입함으로써 제조할 수 있다. 이 방법에 있어서, N-히드록시이미드계 촉매의 사용량은 2-아다만탄올류 1 몰에 대하여 예를 들면 0.0001 내지 1 몰, 바람직하게는 0.001 내지 0.5 몰 정도이다. 또한, 금속계 조촉매의 사용량은 2-아다만탄올류 1 몰에 대하여 예를 들면 0.0001 내지 0.7 몰, 바람직하게는 0.001 내지 0.5 몰 정도이다. 산소는 2-아다만탄올류에 대하여 과잉량 사용하는 경우가 많다. 반응은 예를 들면 아세트산 등의 유기산, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 디클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소 등의 용매 중에서 상압 또는 가압하에 0 내지 200℃ 정도, 바람직하게는 30 내지 150℃ 정도의 온도에서 행해진다.

또한, 아다만탄은 유도체 (18) 중 아다만탄환에 히드록실기를 갖는 화합물은 아다만탄류와 산소를 상기 N-히드록시이미드계 촉매와 강산 (예를 들면, 할로겐화수소, 황산 등)과 필요에 따라서 상기 금속계 조촉매의 존재하에서 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 상기 강산의 사용량은 아다만탄류 1 몰에 대하여 예를 들면 0.00001 내지 1 몰, 바람직하게는 0.0005 내지 0.7 몰 정도이다. 다른 반응 조건은 상기 히드록실기 도입 반응과 마찬가지로이다.

[화학식 3의 단량체 단위]

상기 화학식 3의 단량체 단위에 대응하는 단량체는 하기 화학식 3a로 표시된다.

화학식 3a



식 중, R¹ 및 R⁹는 상기와 동일하다.

상기 화학식 3a의 단량체의 구체적인 예로서 하기 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물은 공지 내지 관용의 방법으로 제조할 수 있다.

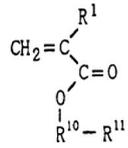
[3a-1] 1-(메트)아크릴로일옥시아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁹=H)

[3a-2] 1-(메트)아크릴로일옥시-3,5-디메틸아다만탄 (R¹=H 또는 CH₃, R⁹=CH₃)

[화학식 4의 단량체 단위]

상기 화학식 4의 단량체 단위를 형성하는 단량체는 하기 화학식 4a로 표시된다.

화학식 4a



식 중, R¹, R¹⁰ 및 R¹¹은 상기와 동일하다.

상기 화학식 4a의 단량체의 대표적인 예로는 하기의 화합물이 포함된다. 이들 화합물은 공지 내지 관용의 방법에 의해 얻을 수 있다.

[4a-1] 8-히드록시메틸-4-(메트)아크릴로일옥시메틸트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸

[4a-2] 4-히드록시메틸-8-(메트)아크릴로일옥시메틸트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸

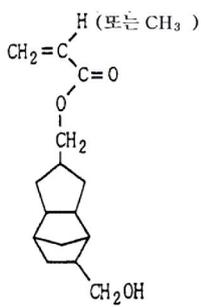
[4a-3] 4-(메트)아크릴로일옥시메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데칸

[4a-4] 2-(메트)아크릴로일옥시노르보르난

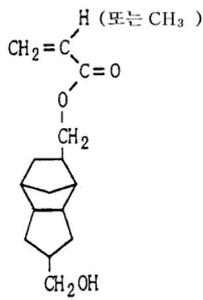
[4a-5] 2-(메트)아크릴로일옥시이소보르난

[4a-6] 2-(메트)아크릴로일옥시메틸노르보르난

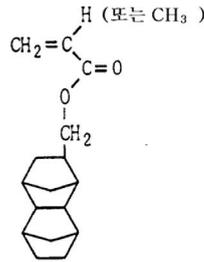
화학식 4aa



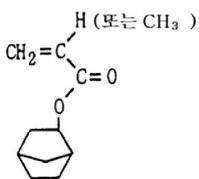
[4a-1]



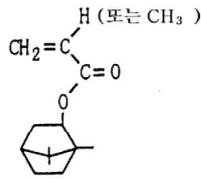
[4a-2]



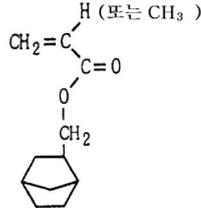
[4a-3]



[4a-4]



[4a-5]

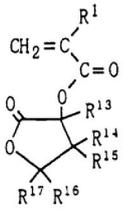


[4a-6]

[화학식 5a의 단량체 단위]

상기 화학식 5a의 단량체 단위를 형성하는 단량체는, 하기 화학식 5aa로 표시된다.

화학식 5aa



식 중, R¹, R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ 및 R¹⁷은 상기와 동일하다.

상기 화학식 5aa의 단량체의 대표적인 예로는 하기 화합물이 포함된다.

[5a-1] 2-(메트)아크릴로일옥시-γ-부틸로락톤 (R¹=H 또는 CH₃, R¹³=R¹⁴=R¹⁵=R¹⁶=R¹⁷=H)

[5a-2] 2-(메트)아크릴로일옥시-2-메틸-γ-부틸로락톤 (R¹=H 또는 CH₃, R¹³=CH₃, R¹⁴=R¹⁵=R¹⁶=R¹⁷=H)

[5a-3] 2-(메트)아크릴로일옥시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤 (R¹=H 또는 CH₃, R¹³=R¹⁴=R¹⁵=H, R¹⁶=R¹⁷=CH₃)

[5a-4] 2-(메트)아크릴로일옥시-2,4,4-트리메틸-γ-부틸로락톤 (R¹=H 또는 CH₃, R¹³=R¹⁶=R¹⁷=CH₃, R¹⁴=R¹⁵=H)

[5a-5] 2-(메트)아크릴로일옥시-3,4,4-트리메틸-γ-부틸로락톤 (R¹=H 또는 CH₃, R¹³=R¹⁵=H, R¹⁴=R¹⁶=R¹⁷=CH₃)

[5a-6] 2-(메트)아크릴로일옥시-2,3,4,4-테트라메틸-γ-부틸로락톤 (R¹=H 또는 CH₃, R¹³=R¹⁴=R¹⁶=R¹⁷=CH₃, R¹⁵=H)

[5a-7] 2-(메트)아크릴로일옥시-3,3,4-트리메틸-γ-부틸로락톤 (R¹=H 또는 CH₃, R¹³=R¹⁷=H, R¹⁴=R¹⁵=R¹⁶=CH₃)

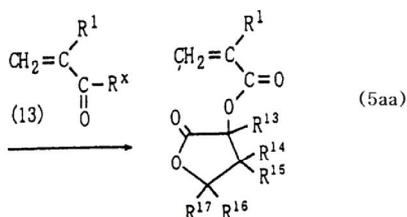
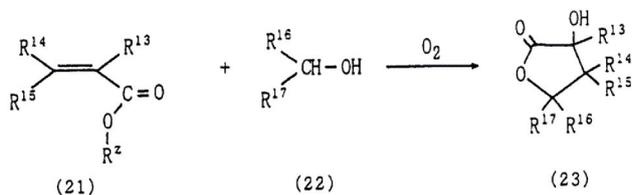
[5a-8] 2-(메트)아크릴로일옥시-2,3,3,4-테트라메틸-γ-부틸로락톤 (R¹=H 또는 CH₃, R¹³=R¹⁴=R¹⁵=R¹⁶=CH₃, R¹⁷=H)

[5a-9] 2-(메트)아크릴로일옥시-3,3,4,4-테트라메틸-γ-부틸로락톤 (R¹=H 또는 CH₃, R¹³=H, R¹⁴=R¹⁵=R¹⁶=R¹⁷=CH₃)

[5a-10] 2-(메트)아크릴로일옥시-2,3,3,4,4-펜타메틸-γ-부틸로락톤 (R¹=H 또는 CH₃, R¹³=R¹⁴=R¹⁵=R¹⁶=R¹⁷=CH₃)

상기 화학식 5aa로 표시되는 화합물은 예를 들면 하기 반응식 5에 따라 얻을 수 있다.

반응식 5



식 중, R^z 는 탄화수소기를 나타낸다. $R^1, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}$ 및 R^x 는 상기와 동일하다.

상기 반응식 5 중, R^z 의 탄화수소기로는 메틸, 에틸, 프로필, s-부틸, t-부틸, 비닐, 알릴기 등의 탄소 수 1 내지 6 정도의 지방족 탄화수소기 (알킬기, 알케닐기 또는 알킬닐기), 페닐기, 나프틸기 등의 방향족 탄화수소기, 시클로알킬기 등의 지환식 탄화수소기 등을 들 수 있다.

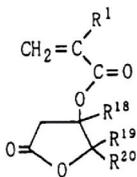
α, β -불포화카르복실산 에스테르 (21)와 알코올 (22)과 산소와의 반응은 N-히드록시프탈이미드 등의 N-히드록시이미드계 촉매와 필요에 따라서 코발트 화합물 (예를 들면, 아세트산코발트, 코발트아세틸아세토네이트 등)등의 금속계 조촉매의 존재하에서 행해진다. α, β -불포화카르복실산 에스테르 (21)와 알코올 (22)의 비율은 양 화합물의 종류 (가격, 반응성 등)에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들면, 알코올 (22)을 α, β -불포화카르복실산 에스테르 (21)에 대하여 과잉 (예를 들면 2 내지 50 몰배 정도)으로 사용할 수 있고, 반대로 α, β -불포화카르복실산 에스테르 (21)를 알코올 (22)에 대하여 과잉으로 사용할 수도 있다. N-히드록시이미드계 촉매의 사용량은 α, β -불포화카르복실산 에스테르 (21)와 알코올 (22) 중 소량 사용하는 쪽의 화합물 1 몰에 대하여 예를 들면 0.0001 내지 1 몰, 바람직하게는 0.001 내지 0.5 몰 정도이다. 또한, 금속계 조촉매의 사용량은 α, β -불포화카르복실산 에스테르 (21)와 알코올 (22) 중 소량 사용하는 쪽의 화합물 1 몰에 대하여 예를 들면 0.0001 내지 0.7 몰, 바람직하게는 0.001 내지 0.5 몰 정도이다. 산소는 α, β -불포화카르복실산 에스테르 (21)와 알코올 (22) 중 소량 사용하는 쪽의 화합물에 대하여 과잉량 사용하는 경우가 많다. 반응은 예를 들면 아세트산 등의 유기산, 아세트오닐트릴 등의 니트릴류, 트리플루오로메틸벤젠 등의 할로겐화 탄화수소, 아세트산에틸 등의 에스테르류 등의 용매 중에서 상압 또는 가압하에 0 내지 150°C 정도, 바람직하게는 30 내지 100°C 정도의 온도로 행해진다.

이렇게 얻어진 α -히드록시- γ -부틸로락톤 유도체 (23)와 (메트)아크릴산 또는 그의 유도체 (13)와의 반응은 상기 1-아다만타놀 유도체 (12)와 (메트)아크릴산 또는 그의 유도체 (13)와의 반응에 준하여 행할 수 있다.

[화학식 5b의 단량체 단위]

상기 화학식 5b의 단량체 단위를 형성하는 단량체는 하기 화학식 5ba로 표시된다.

화학식 5ba



식 중, R^1, R^{18}, R^{19} 및 R^{20} 은 상기와 동일하다.

상기 화학식 5ba의 단량체의 대표적인 예로서 하기의 화합물을 들 수 있다.

[5a-11] 3-(메트)아크릴로일옥시- γ -부틸로락톤 ($R^1=H$ 또는 $CH_3, R^{18}=R^{19}=R^{20}=H$)

[5a-12] 3-(메트)아크릴로일옥시-3-메틸- γ -부틸로락톤 ($R^1=H$ 또는 $CH_3, R^{18}=CH_3, R^{19}=R^{20}=H$)

[5a-13] 3-(메트)아크릴로일옥시-4-메틸- γ -부틸로락톤 ($R^1=H$ 또는 $CH_3, R^{18}=R^{20}=H, R^{19}=CH_3$)

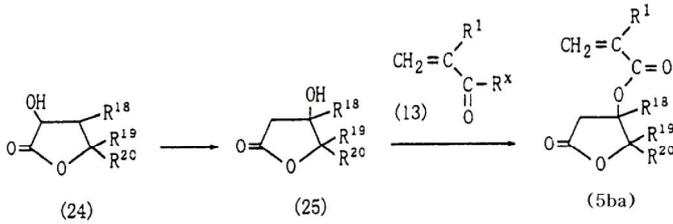
[5a-14] 3-(메트)아크릴로일옥시-3,4-디메틸- γ -부틸로락톤 ($R^1=H$ 또는 $CH_3, R^{18}=R^{19}=CH_3, R^{20}=H$)

[5a-15] 3-(메트)아크릴로일옥시-4,4-디메틸- γ -부틸로락톤 ($R^1=H$ 또는 $CH_3, R^{18}=H, R^{19}=R^{20}=CH_3$)

[5a-16] 3-(메트)아크릴로일옥시-3,4,4-트리메틸- γ -부틸로락톤 ($R^1=H$ 또는 $CH_3, R^{18}=R^{19}=R^{20}=CH_3$)

상기 화학식 5ba로 표시되는 화합물은 예를 들면 하기 반응식 6에 따라서 얻을 수 있다.

반응식 6



식 중, R¹, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ 및 R^x는 상기와 동일하다.

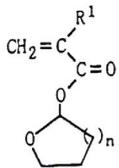
상기 반응식 6에 있어서, 화학식 24로 표시되는 α-히드록시-γ-부틸로락톤류의 화학식 25로 표시되는 β-히드록시-γ-부틸로락톤류로의 변환 (이성화)은 화학식 24의 화합물을 필요에 따라서 물이나 황산, 염산 등의 산을 소량 첨가한 용매중에 용해시킴으로써 행할 수 있다. 용매는 특별히 한정되지는 않고, 예를 들면 아세토니트릴, 아세트산, 아세트산에틸 등을 사용할 수 있다. 반응 온도는 예를 들면 0 내지 150℃, 바람직하게는 20 내지 100℃ 정도이다. 원료로서 사용하는 α-히드록시-γ-부틸로락톤류 (24)는 상기 화학식 23으로 표시되는 화합물과 동일하게 제조할 수 있다. 또한, 화학식 25의 화합물은 화학식 24의 화합물을 오산화인과 반응시켜 (탈수 반응), 대응하는 α, β-불포화-γ-부틸로락톤으로 하고 이것을 과산화수소나 m-클로로과벤조산 등의 과산과 반응시켜 이중 결합을 에폭시화하고 이어서 Pd-C 등의 촉매의 존재하, 수소 첨가함으로써 얻을 수도 있다. 또한, 화학식 25의 화합물은 β-히드록시-γ-부틸로락톤류를 얻는 공지의 방법에 의해 제조할 수도 있다.

β-히드록시-γ-부틸로락톤류 (25)와 화학식 13으로 표시되는 (메트)아크릴산또는 그의 유도체의 반응은 상기 화학식 12의 화합물과 (메트)아크릴산 또는 그의 유도체 (13)의 반응에 준하여 행할 수 있다.

[화학식 6의 단량체 단위]

상기 화학식 6의 단량체 단위를 형성하는 단량체는 하기 화학식 6a로 표시된다.

화학식 6a



식 중, R¹ 및 n은 상기와 동일하다.

상기 화학식 6a의 단량체의 대표적인 예로는 하기의 화합물이 포함된다.

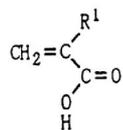
[6a-1] 2-테트라히드로피라닐(메트)아크릴레이트 (R¹=H 또는 CH₃, n=2)

[6a-2] 2-테트라히드로푸라닐(메트)아크릴레이트 (R¹=H 또는 CH₃, n=1)

[화학식 7의 단량체 단위]

상기 화학식 7의 단량체 단위를 형성하는 단량체는 하기 화학식 7a로 표시된다.

화학식 7a



식 중, R¹은 상기와 동일하다.

상기 화학식 7a의 단량체의 구체적인 예는 하기의 화합물이다.

[7a-1] (메트)아크릴산 ($R^1=H$ 또는 CH_3)

본 발명의 고분자 화합물은 상기한 바와 같이 투명성, 알칼리 가용성, 밀착성 및 에칭 내성 모두를 구비하고 있기 때문에, 포토레지스트용 수지로서 적합하게 사용할 수 있다.

본 발명의 포토레지스트용 수지 조성물은 상기 본 발명의 고분자 화합물과 광산발생제를 포함함을 특징으로 한다.

광산발생제로서는 노광에 의해 효율적으로 산을 생성하는 관용 내지 공지의 화합물, 예를 들면 디아조늄염, 요오드늄염 (예를 들면, 디페닐요오드헥사플루오로포스페이트 등), 술포늄염 (예를 들면 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄메탄술포네이트 등), 술포산에스테르 (예를 들면 1-페닐-1-(4-메틸페닐)술포닐옥시-1-벤조일메탄, 1,2,3-트리술포닐옥시메틸벤젠, 1,3-디니트로-2-(4-페닐술포닐옥시메틸)벤젠, 1-페닐-1-(4-메틸페닐술포닐옥시메틸)-1-히드록시-1-벤조일메탄 등), 옥사티아졸 유도체, s-트리아진 유도체, 디술포 유도체 (디페닐디술포 등), 이미드 화합물, 옥심술포네이트, 디아조나프토퀸, 벤조인토실레이트 등을 사용할 수 있다. 이들 광산발생제는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

광산발생제의 사용량은 광조사에 의해 생성되는 산의 강도나 상기 고분자 화합물에 있어서의 각 단량체 단위의 비율 등에 따라서 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 상기 고분자 화합물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 25 중량부, 더욱 바람직하게는 2 내지 20 중량부 정도의 범위에서 선택할 수 있다.

포토레지스트용 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지 (예를 들면, 노볼락 수지, 페놀 수지, 이미드 수지, 카르복실기 함유 수지 등) 등의 알칼리 가용 성분, 착색제 (예를 들면, 염료 등), 유기 용매 (예를 들면, 탄화수소류, 할로겐화 탄화수소류, 알코올류, 에스테르류, 아미드류, 케톤류, 에테르류, 셀로솔브류, 카르비톨류, 글리콜에테르에스테르류, 이들의 혼합 용매 등) 등을 포함하고 있어도 좋다.

이 포토레지스트용 수지 조성물을 기재 또는 기판상에 도포하여 건조한 후, 소정의 마스크를 통해 도포막 (레지스트막)에 광선을 노광하여 (또는, 노광 후 추가로 베이킹하여) 잠상 패턴을 형성하고, 계속해서 현상함으로써 미세한 패턴을 높은 정밀도로 형성할 수 있다.

기재 또는 기판으로는 실리콘 웨이퍼, 금속, 플라스틱, 유리, 세라믹 등을 들 수 있다. 포토레지스트용 수지 조성물의 도포는 스핀코터, 딥코터, 롤러코터 등의 관용의 도포 수단을 이용하여 행할 수 있다. 도포막의 두께는 예를 들면 0.1 내지 20 μm , 바람직하게는 0.3 내지 2 μm 정도이다.

노광에는 여러가지의 파장의 광선, 예를 들면 자외선, X선 등을 이용할 수 있고, 반도체 레지스트용으로는 통상 g선, i선, 엑시머 레이저 (예를 들면 XeCl, KrF, KrCl, ArF, ArCl 등) 등이 사용된다. 노광 에너지는 예를 들면 1 내지 1000 mJ/cm^2 , 바람직하게는 10 내지 500 mJ/cm^2 정도이다.

광조사에 의해 광산발생제로부터 산이 생성되고 이 산에 의해 상기 고분자 화합물 중 카르복실기의 보호기 (탈리성기)가 빠르게 이탈하여 가용화에 기여하는 카르복실기가 생성된다. 그 때문에 물 또는 알칼리 현상액에 의한 현상에 의해, 소정의 패턴을 높은 정밀도로 형성할 수 있다.

<실시에>

이하, 실시예에서 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명은 이 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 화합물 번호 (단량체 번호)의 뒤에 「아크릴레이트」라 되어 있는 것은 본원에 기재된 화합물 번호에 상당하는 2 개의 화합물 중 아크릴로일옥시기를 갖는 화합물을 나타내며, 「메타크릴레이트」라 되어 있는 것은 상기 2개의 화합물 중 메타크릴로일옥시기를 갖는 화합물을 나타낸다. 구조식 중의 괄호의 우측 하단의 숫자는 상기 단량체 단위의 몰%를 나타낸다.

<제조예 1>

(1-(1-아크릴로일옥시-1-메틸에틸)아다만탄[1a-1(아크릴레이트)])의 제조

플라스크에 미리 브롬화메틸과 금속 마그네슘으로부터 조제한 12 중량% 메틸마그네슘브로마이드-테트라히드로푸란 용액 59.63 g (0.063 몰)을 충전하였다. 이 용액에, 내부 온도를 35°C 이하로 유지하면서 1-아다만탄카르복실산 n-부틸에스테르 4.73 g (0.02 몰)을 테트라히드로푸란 7.21 g에 녹인 용액을 적하하였다. 적하 후, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다.

10 중량% 황산 수용액 32.37 g 중에, 상기에서 얻어진 반응 혼합액을 내부 온도를 35°C 이하로 유지하면서 적하한 후, 5 중량% 수산화나트륨 수용액으로 중화하여 분액시켰다. 수층을 벤젠 20 g으로 2회 추출하였다. 유기층을 합치고 포화 식염수 20 g으로 세정하고, 이어서 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 건조 후, 여과하여 여액을 감압하에서 농축하여 α, α -디메틸-1-아다만탄메탄올을 얻었다. 1-아다만탄 카르복실산 n-부틸에스테르 기준의 수율은 88.7 %이었다.

상기 방법에 의해 얻은 α, α -디메틸-1-아다만탄메탄올 10 밀리몰, 트리에틸아민 20 밀리몰 및 테트라히드로푸란 40 ml의 혼합액에 아크릴산클로라이드 15 밀리몰을 약 30 분에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 6 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합액에 물을 첨가한 후, 농축하여 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 표기 화합물을 수율 76 %로 얻었다.

[스펙트럼 데이터]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.49 (s, 6H), 1.60-1.75 (m, 12H), 2.02 (m, 3H), 5.71 (dd, 1H), 6.05 (dd, 1H), 6.28 (dd, 1H)

<제조예 2>

(1-(1-메타크릴로일옥시-1-메틸에틸)아다만탄[1a-1(메타크릴레이트)]의 제조)

아크릴산클로라이드 대신에 메타크릴산클로라이드를 사용한 것 이외는 제조예 1과 동일하게 조작하여 표기의 화합물을 얻었다.

[스펙트럼 데이터]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.49 (s, 6H), 1.56-1.80 (m, 12H), 1.92 (brs, 3H), 2.02 (m, 3H), 5.46 (brs, 1H), 6.02 (brs, 1H)

<제조예 3>

(1-(1-아크릴로일옥시-1-메틸에틸)-3-히드록시아다만탄[1a-2(아크릴레이트)]의 제조)

1-아다만타놀 0.3 몰, 비아세틸 1.8 몰, 아세트산코발트 (II) 1.5 밀리몰 및 아세트산 300 ml의 혼합물을 산소 분위기하에(1 atm) 60°C에서 4 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 약 20 중량%가 될 때까지 농축한 후, 아세트산에틸로 추출하고 건조한 후, 헥산으로 세정함으로써 1-아세틸-3-아다만타놀을 수율 20%로 얻었다. 또한, 1-아다만타놀의 전환율은 82 %이었다.

[1-아세틸-3-아다만타놀의 스펙트럼 데이터]

IR (cm⁻¹) : 3401, 2897, 2854, 1683, 1430, 1019, 605

¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 24.3, 29.9, 34.8, 36.8, 43.9, 45.4, 49.6, 67.9, 212.4

플라스크에 금속 마그네슘 1.1 몰을 넣고, 질소 치환한 후 브롬화메틸 1.0 몰을 에틸에테르 500 ml에 용해한 용액을 상기 금속 마그네슘이 침지될 정도로 충전하였다. 이어서, 소량의 요오드를 첨가하여 반응을 개시시켜 남은 브롬화메틸의 에틸에테르 용액을 용매가 온화히 환류할 정도의 속도로 적하하고, 적하 종료 후 추가의 2 시간 동안 환류시켰다.

얻어진 반응 혼합액에 상기 방법에 의해 얻어진 1-아세틸-3-아다만타놀 1.0 몰을 1000 ml의 에틸에테르에 용해한 용액을 용매가 온화히 환류할 정도의 속도로 적하하고, 적하 종료 후 추가의 2 시간 동안 환류시켰다. 얻어진 반응 혼합액을 빙냉한 10 % 염산 (HCl : 1 몰 상당량) 중에 교반하면서 천천히 적하하여 0°C 내지 실온에서 추가로 2 시간 동안 교반하였다.

반응 혼합액에 10 % 수산화나트륨을 첨가하여 액성을 중성으로 조정한 후, 유기층과 수층으로 분액하고, 수층을 에틸에테르 1000 ml로 2 회 추출하고, 유기층을 합쳐서 농축하고 농축액을 냉각하여 결정함으로써 3-히드록시- α , α -디메틸-1-아다만탄메탄올을 수율 67 %로 얻었다.

[3-히드록시- α , α -디메틸-1-아다만탄메탄올의 스펙트럼 데이터]

MS(Cl) m/e: 197, 179, 135

상기 방법에 의해 얻은 3-히드록시- α , α -디메틸-1-아다만탄메탄올 10 밀리몰, 트리에틸아민 10 밀리몰 및 테트라히드로푸란 40 ml의 혼합액에 아크릴산클로라이드 10 밀리몰을 약 30 분에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 6 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합액에 물을 첨가한 후, 농축하여 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 표기 화합물을 수율 23 %로 얻었다.

[스펙트럼 데이터]

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.52 (s, 6H), 1.54-1.70 (m, 13H), 2.27 (m, 2H), 5.73 (dd, 1H), 6.04 (dd, 1H), 6.28 (dd, 1H)

<제조예 4>

(1-히드록시-3-(1-메타크릴로일옥시-1-메틸에틸)아다만탄[1a-2(메타크릴레이트)]의 제조)

아크릴산클로라이드 대신에 메타크릴산클로라이드를 사용한 것 이외는 제조예 3과 동일하게 조작하여 표기의 화합물을 얻었다.

[스펙트럼 데이터]

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.52 (s, 6H), 1.54-1.70 (m, 13H), 1.92 (brs, 3H), 2.27 (m, 2H), 5.46 (brs, 1H), 6.02 (brs, 1H)

<제조예 5>

(1,3-디히드록시-5-(1-메타크릴로일옥시-1-메틸에틸)아다만탄[1a-3(메타크릴레이트)]의 제조)

1-아다만탄카르복실산 1 몰, N-히드록시프탈이미드 0.1 몰, 코발트아세틸아세토네이트 (II) 1 밀리몰, 및 아세트산 2.5 L의 혼합물을 산소 분위기하에(1 atm) 75°C에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합액을 농축 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 3,5-디히드록시-1-아다만탄카르복실산을 얻었다.

상기 방법에 의해 얻어진 3,5-디히드록시-1-아다만탄카르복실산 300 밀리몰, n-부탄올 450 밀리몰, 황산 15 밀리몰, 및 톨루엔 900 ml의 혼합물을 톨루엔 환류하에서 5 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 농축한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 3,5-디히드록시-1-아다만탄카르복실산n-부틸을 얻었다.

상기 방법에 의해 얻어진 3,5-디히드록시-1-아다만탄카르복실산 n-부틸 200 밀리몰, 2-메톡시에톡시메틸 클로라이드 440 밀리몰, 트리에틸아민 440 밀리몰 및 테트라히드로푸란 (THF) 400 ml의 혼합액을 3 시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합액을 농축한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 3,5-비스(2-메톡시에톡시메톡시)-1-아다만탄카르복실산 n-부틸을 얻었다.

플라스크에 금속 마그네슘 0.55 몰을 넣고 질소 치환한 후, 브로모메탄 0.5 몰을 THF 250 ml에 용해한 용액을 상기 금속 마그네슘이 침지될 정도로 충전하였다. 이어서, 소량의 요오드를 첨가하여 반응을 개시시켜 남은 브로모메탄의 THF 용액을 용매가 온화히 환류할 정도의 속도로 적하하고, 적하 종료 후, 추가의 2 시간 동안 환류시켜 메틸마그네슘브로마이드 용액을 얻었다.

상기 방법에 의해 얻어진 3,5-비스(2-메톡시에톡시메톡시)-1-아다만탄카르복실산 n-부틸 100 밀리몰을 150 ml의 THF에 용해한 용액을 상기 메틸마그네슘브로마이드 용액에 용매가 온화히 환류할 정도의 속도로 적하하고, 적하 종료 후, 추가의 2 시간 동안 환류시켰다. 얻어진 반응 혼합액을 빙냉한 10 중량% 염산 중에 교반하면서 적하하고, 추가로 0°C 내지 실온에서 2 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합액에 10 중량% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 액성을 중성으로 조정한 후, 유기층과 수층으로 분액하고 수층을 톨루엔으로 추출하고, 유기층을 농축하고 농축액을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 α, α -디메틸-3,5-비스(2-메톡시에톡시메톡시)-1-아다만탄메탄올을 얻었다.

상기 방법에 의해 얻어진 α, α -디메틸-3,5-비스(2-메톡시에톡시메톡시)-1-아다만탄메탄올 20 밀리몰, 트리에틸아민 40 밀리몰 및 THF 80 ml의 혼합액에 메타크릴산클로라이드 30 밀리몰을 약 30 분에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 6 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합액에 물을 첨가한 후, 아세트산에틸로 추출하고 유기층을 농축하고 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 1-(1-메타크릴로일옥시-1-메틸에틸)-3,5-비스(2-메톡시에톡시메톡시)아다만탄을 얻었다.

상기 방법에 의해 얻어진 1-(1-메타크릴로일옥시-1-메틸에틸)-3,5-비스(2-메톡시에톡시메톡시)아다만탄 10 밀리몰, 6N-HCl 1 밀리몰 (HCl로서), 및 아세트산 40 ml의 혼합액을 실온에서 5 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합액에 염화암모늄 수용액을 첨가하고, 아세트산에틸로 추출하고 유기층을 농축하고, 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 표기 화합물을 얻었다.

[스펙트럼 데이터]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.33-1.97 (m, 21H), 2.22 (m, 1H), 4.68 (brs, 2H), 5.74 (brs, 1H), 5.91 (brs, 1H)

<제조예 6>

(1-아크릴로일옥시-3-히드록시아다만탄[2a-1(아크릴레이트)]의 제조)

1,3-아다만탄디올 10 밀리몰, 트리에틸아민 15 밀리몰 및 테트라히드로푸란 100 ml의 혼합액에 아크릴산 클로라이드 13 밀리몰을 약 30 분에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 50°C에서 1.5 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합액에 물을 첨가한 후, 아세트산에틸로 추출하고 유기층을 농축하고, 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 표기 화합물을 수율 63%로 얻었다.

[스펙트럼 데이터]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.47-1.61 (m, 2H), 1.62-1.80 (m, 5H), 2.00-2.17 (m, 6H), 2.34 (m, 2H), 5.75 (dd, 1H), 6.03 (dd, 1H), 6.30 (dd, 1H)

<제조예 7>

(1-히드록시-3-메타크릴로일옥시아다만탄[2a-1(메타크릴레이트)]의 제조)

아크릴산클로라이드 대신에 메타크릴산클로라이드를 사용한 것 이외는 제조예 6과 동일한 방법으로 표기 화합물을 얻었다.

[스펙트럼 데이터]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.48-1.61 (m, 6H), 1.89 (s, 3H), 2.00-2.16 (m, 7H), 2.34 (m, 2H), 5.49 (brs, 1H), 6.01(brs, 1H)

<제조예 8>

(1-아크릴로일옥시-3,5-디히드록시아다만탄[2a-2(아크릴레이트)]의 제조)

1,3-아다만탄디올 대신에 1,3,5-아다만탄트리올을 사용한 것 이외는 제조예 6의 방법에 준하여 표기 화합물을 얻었다.

[스펙트럼 데이터]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.54-1.87 (m, 6H), 1.90-2.80 (m, 9H), 5.78 (dd, 1H), 6.04 (dd, 1H), 6.31 (dd, 1H)

<제조예 9>

(1,3-디히드록시-5-메타크릴로일옥시아다만탄[2a-2(메타크릴레이트)]의 제조)

1,3-아다만탄디올 대신에 1,3,5-아다만탄트리올을 사용하고, 아크릴산클로라이드 대신에 메타크릴산클로

라이드를 사용한 것 이외는 제조예 6의 방법에 준하여 표기 화합물을 얻었다.

[스펙트럼 데이터]

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 1.35-1.95 (m, 13H), 2.23 (m, 1H), 4.73 (s, 2H), 5.59 (brs, 1H), 5.92 (brs, 1H)

<제조예 10>

(2-메타크릴로일옥시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤[5a-3(메타크릴레이트)]의 제조)

아크릴산에틸 3 밀리몰, 2-프로파놀 3 ml, N-히드록시프탈이미드 0.6 밀리몰, 아세트산코발트 (II) 0.003 밀리몰, 코발트아세틸아세토네이트 (III) 0.015 밀리몰, 및 아세토니트릴 1 ml의 혼합물을 산소 분위기하 (1 기압), 60℃에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합액을 농축하고 농축액을 실리카 겔 크로마토그래피하여 2-히드록시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤을 수율 75 %로 얻었다.

[2-히드록시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤의 스펙트럼 데이터]

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.42 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 2.06 (dd, 1H), 2.52 (dd, 1H), 3.03 (brs, 1H), 4.63 (t, 1H)

상기 방법에 의해 얻은 2-히드록시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤 100 밀리몰, 메타크릴산클로라이드 150 밀리몰, 트리에틸아민 150 밀리몰 및 톨루엔 300 ml의 혼합물을 25℃에서 4 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합액에 물을 첨가한 후, 유기층을 농축하고 농축액을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 2-메타크릴로일옥시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤을 수율 85 %로 얻었다.

[2-메타크릴로일옥시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤의 스펙트럼 데이터]

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.47 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 2.10 (dd, 1H), 2.63 (dd, 1H), 5.63 (brs, 1H), 5.94 (m, 1H), 6.18 (brs, 1H)

<제조예 11>

(2-아크릴로일옥시-2,4,4-트리메틸-γ-부틸로락톤[5a-4(아크릴레이트)]의 제조)

아크릴산에틸 대신에 메타크릴산에틸을 사용하고, 메타크릴산클로라이드 대신에 아크릴산클로라이드를 사용한 것 이외는 제조예 10과 동일하게 조작하여 표기 화합물을 얻었다.

[스펙트럼 데이터]

¹H-NMR(CDCl₃) δ : 1.47 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 2.20 (dd, 1H), 2.63 (dd, 1H), 5.90 (dd, 1H), 6.13 (dd, 1H), 6.46 (dd, 1H)

<제조예 12>

(3-메타크릴로일옥시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤[5a-15(메타크릴레이트)]의 제조)

제조예 10의 방법에 의해 얻어진 2-히드록시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤을 디옥산 중에서 실온하에 당량의 P₂O₅와 반응시킴으로써 (탈수 반응), 대응하는 α, β-불포화-γ-부틸로락톤을 얻었다 (수율 30 %).

이어서, 이것을 염화메틸렌 중에 실온에서 m-클로로과벤조산 (MCPBA)과 반응시켜 2,3-에폭시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤을 얻었다 (수율 85 %). 얻어진 2,3-에폭시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤 10 밀리몰, 5 중량% Pd-C 1 g 및 테트라히드로푸란 20 ml의 혼합액에 실온하에서 수소를 11 시간 버블링시켰다. 반응 혼합액을 여과 및 농축하고 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 3-히드록시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤을 수율 63 %로 얻었다.

얻어진 3-히드록시-4,4-디메틸-γ-부틸로락톤을 제조예 10과 동일하게 하여 메타크릴산클로라이드와 반응시킴으로써 표기 화합물을 얻었다 (수율 87 %).

[스펙트럼 데이터]

MS m/e: 199 (M⁺)

IR(cm⁻¹): 3045, 1772, 1190

<제조예 13>

(3-아크릴로일옥시-3,4,4-트리메틸-γ-부틸로락톤[5a-16(아크릴레이트)]의 제조)

아크릴산에틸 대신에 크로톤산에틸을 사용한 것 이외는 제조예 10과 동일하게 하여 2-히드록시-3,4,4-트리메틸-γ-부틸로락톤을 수율 15 %로 얻었다. 얻어진 2-히드록시-3,4,4-트리메틸-γ-부틸로락톤을 디옥산 중에서 실온하에 당량의 P₂O₅와 반응시킴으로써 (탈수 반응), 대응하는 α, β-불포화-γ-부틸로락톤을 얻었다 (수율 34 %). 이어서, 이것을 염화메틸렌 중 실온에서 m-클로로과벤조산 (MCPBA)과 반응시켜 2,3-에폭시-3,4,4-트리메틸-γ-부틸로락톤을 얻었다 (수율 75 %). 얻어진 2,3-에폭시-3,4,4-트리메틸-γ-부틸로락톤 10 밀리몰, 5 중량% Pd-C 1 g 및 테트라히드로푸란 20 ml의 혼합액에 실온하에 수소를 11 시간 동안 버블링시켰다. 반응 혼합액을 여과 및 농축하고 농축물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여 3-히드록시-3,4,4-트리메틸-γ-부틸로락톤을 수율 82 %로 얻었다.

얻어진 3-히드록시-3,4,4-트리메틸-γ-부틸로락톤과 아크릴산클로라이드를 제조예 10의 방법에 준하여

반응시킴으로써 표기 화합물을 얻었다 (수율 85 %).

[스펙트럼 데이터]

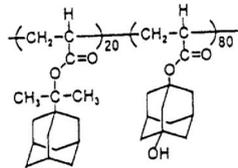
MS m/e: 199 (M⁺)

IR(cm⁻¹): 3020, 1768, 1210

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.43 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 2.92 (d, 1H), 3.30 (d, 1H), 5.92 (dd, 1H), 6.14 (dd, 1H), 6.44 (dd, 1H)

<실시예 1>

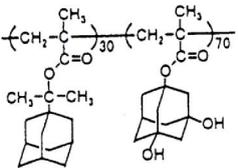
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-1](아크릴레이트) 2.00 g (8.1 mmole), 단량체 [2a-1](아크릴레이트) 7.17 g (32.3 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주)제품 V-65) 0.92 g을 넣고 THF (테트라히드로푸란) 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 여기에 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분 걸쳐 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하여 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 6.82 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w가 8500이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.06이었다. ¹H-NMR (DMSO-d₆ 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.6, 1.9, 2.1, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 2>

하기 구조 수지의 합성

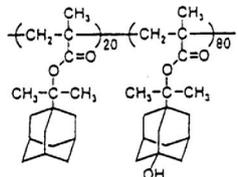


삼각 플라스크에 단량체 [1a-1](메타크릴레이트) 2.00 g (7.6 mmole), 단량체 [2a-2](메타크릴레이트) 7.17 g (30.4 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 0.92 g을 넣고 THF 25g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 여기에 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에 90 분에 걸쳐 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 6.82 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w가 8200이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.26이었다.

¹H-NMR (DMSO-d₆ 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.9 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 3>

하기 구조 수지의 합성

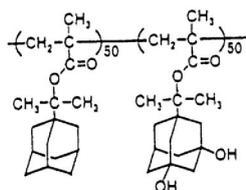


삼각 플라스크에 단량체 [1a-1](메타크릴레이트) 2.00 g (7.6 mmole), 단량체 [1a-2](메타크릴레이트) 8.51 g (30.4 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 1.05 g을 넣고 THF 25g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에 90 분에 걸쳐 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 6.52 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w가 8100이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.37이었다. ¹NMR (DMSO-

d₆ 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.6, 1.9, 2.1, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 4>

하기 구조 수지의 합성

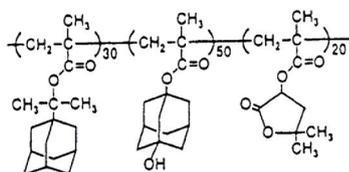


삼각 플라스크에 단량체 [1a-1](메타크릴레이트) 4.5 g (17.2 mmole), 단량체 [1a-3](메타크릴레이트) 4.82 g (17.2 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 0.98 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 여기에 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 7.52 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w가 8300이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.21이었다.

¹H-NMR (DMSO-d₆ 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 5>

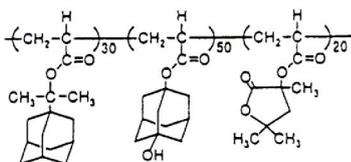
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-1](메타크릴레이트) 3.66 g (14.0 mmole), 단량체 [2a-1](메타크릴레이트) 5.50 g (23.3 mmole), 단량체 [5a-3](메타크릴레이트) 1.84 g (9.3 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 1.10 g을 넣고 THF 25g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 여기에 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에 90 분에 걸쳐 반응계로 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 떨어뜨려, 생긴 침전을 여별하였다. 또한, 다시 한번 재침정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 8.76 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w가 7200이었고 분산도 (M_w/M_n)가 1.99이었다. ¹H-NMR (DMSO-d₆ 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 4.6, 5.3 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 6>

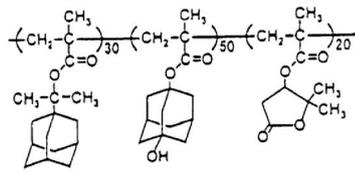
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-1](아크릴레이트) 3.33 g (13.4 mmole), 단량체 [2a-1](아크릴레이트) 4.95 g (22.3 mmole), 단량체 [5a-4](아크릴레이트) 1.65 g (8.3 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 0.96 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF를 15 g 넣고, 여기에 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 7.42 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w가 7200이었고 분산도 (M_w/M_n)가 1.99이었다. ¹H-NMR (DMSO-d₆ 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 7>

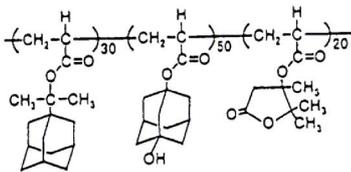
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-1](메타크릴레이트) 2.20 g (8.4 mmole), 단량체 [2a-1](메타크릴레이트) 7.88 g (33.3 mmole), 단량체 [5a-15](메타크릴레이트) 1.11 g (4.2 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 1.11 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 여기에 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60℃로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 8.62 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 9400이었고 분산도(M_w/M_n)가 2.38이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.9 (brs), 1.6, 1.9, 2.1, 4.3, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 8>

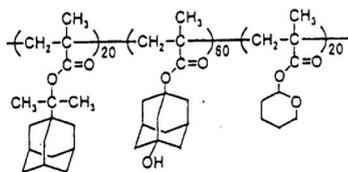
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-1](아크릴레이트) 3.45 g (13.9 mmole), 단량체 [2a-1](아크릴레이트) 5.18 g (23.2 mmole), 단량체 [5a-16](아크릴레이트) 1.85 g (9.3 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 1.08 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 단량체 용액을 반응계에 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60℃로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 8.23 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8800이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.15이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 4.3, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 9>

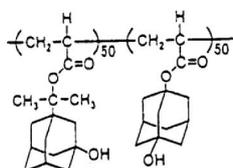
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-1](메타크릴레이트) 2.23 g (8.5 mmole), 단량체 [2a-1](메타크릴레이트) 6.05 g (24.6 mmole), 단량체 [6a-1](메타크릴레이트) 1.57 g (8.6 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 0.98 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 반응계로 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60℃로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 7.68 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8400이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.38이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 3.6, 3.9, 4.6, 5.9 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 10>

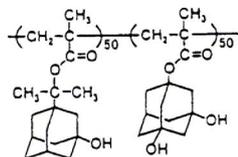
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](아크릴레이트) 5.10 g (19.3 mmole), 단량체 [2a-1](아크릴레이트) 4.33 g (19.3 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 0.94 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 반응계로 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 7.91 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8900, 분산도 (M_w/M_n)가 2.28이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.4(brs), 1.6, 1.9, 2.1, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 11>

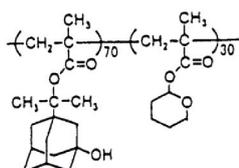
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](메타크릴레이트) 5.05 g (18.2 mmole), 단량체 [2a-2](메타크릴레이트) 4.58 g (18.2 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주)제품 V-65) 0.96 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 반응계로 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하고, 또한 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 8.04 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8300, 분산도 (M_w/M_n)가 2.18이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.6, 1.9, 2.1, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 12>

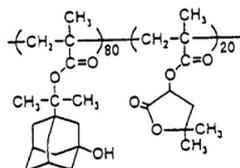
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](메타크릴레이트) 8.03 g (28.9 mmole), 단량체 [6a-1](메타크릴레이트) 2.28 g (12.4 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주)제품 V-65) 1.03 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF를 15 g을 넣고, 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 반응계로 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 8.11 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8700이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.31이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 13>

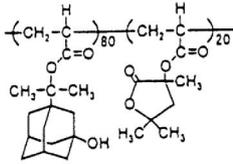
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](메타크릴레이트) 8.01 g (28.8 mmole), 단량체 [5a-3](메타크릴레이트) 1.43 g (7.20 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주)제품 V-65) 0.94 g을 넣고 THF 25g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 반응계로 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 7.68 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8500이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.21이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 4.6, 5.3 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 14>

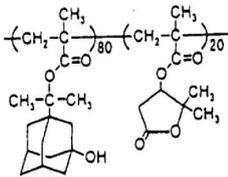
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](아크릴레이트) 8.50 g (32.2 mmole), 단량체 [5a-4](아크릴레이트) 1.51 g (8.1 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 1.00 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 반응계로 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 8.24 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8700, 분산도 (M_w/M_n)가 2.38이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 15>

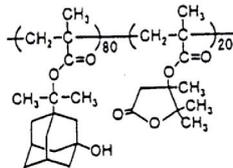
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](메타크릴레이트) 8.50 g (30.8 mmole), 단량체 [5a-15](메타크릴레이트) 1.50 g (7.6 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주)제품 V-65) 1.00 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 반응계로 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 8.24 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8700이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.38이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 4.3, 4.6, 5.3 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 16>

하기 구조 수지의 합성

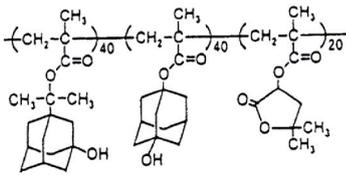


삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](메타크릴레이트) 8.40 g (30.2 mmole), 단량체 [5a-16](메타크릴레이트) 1.60 g (7.6 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 1.00 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 반응계로 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 8.64 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8200이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.29이었다.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.6, 1.9, 2.1, 4.3, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 17>

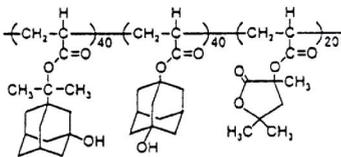
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](메타크릴레이트) 4.55 g (16.4 mmole), 단량체 [2a-1](메타크릴레이트) 3.86 g (16.4 mmole), 단량체 [5a-3](메타크릴레이트) 1.62 g (8.2 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 1.01g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 반응계로 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 8.18 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8100이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.07이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 4.6, 5.3 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 18>

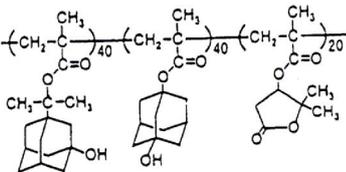
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](아크릴레이트) 4.54 g (17.2 mmole), 단량체 [2a-1](아크릴레이트) 3.83 g (17.2 mmole), 단량체 [5a-4](아크릴레이트) 1.62 g (8.6 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 1.00 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 여기에 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 7.99 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8100 이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.07이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.6, 1.9, 2.1, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 19>

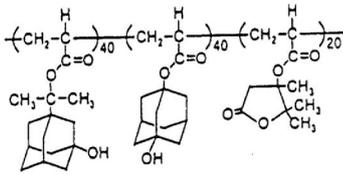
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](메타크릴레이트) 4.54 g (16.4 mmole), 단량체 [2a-1](메타크릴레이트) 3.83 g (16.2 mmole), 단량체 [5a-15](메타크릴레이트) 1.81 g (8.2 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제조 V-65) 1.02 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 여기에 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 8.29 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8700이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.02이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 4.3, 5.3 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 20>

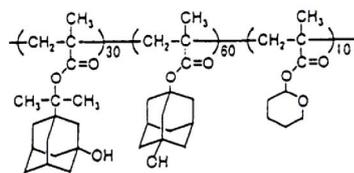
하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](아크릴레이트) 4.76 g (18.0 mmole), 단량체 [2a-1](아크릴레이트) 4.04 g (18.0 mmole), 단량체 [5a-16](아크릴레이트) 1.81 g (9.0 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 1.06 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF를 15 g을 넣고, 여기에 먼저 조제한 단량체 용액을 송액 펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 7.99 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8100이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.07이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.6, 1.9, 2.1, 4.6 ppm에서 신호가 관측되었다.

<실시예 21>

하기 구조 수지의 합성



삼각 플라스크에 단량체 [1a-2](메타크릴레이트) 3.54 g (12.7 mmole), 단량체 [2a-1](메타크릴레이트) 6.01 g (25.5 mmole), 단량체 [6a-1](메타크릴레이트) 0.78 g (8.2 mmole) 및 개시제 (와코 준야꾸 고교(주) 제품 V-65) 1.03 g을 넣고 THF 25 g에 용해시켜 단량체 용액을 만들었다. 한편, 환류관 및 3방 코크를 구비한 100 ml 플라스크에 THF 15 g을 넣고, 여기에 먼저 조제한 단량체 용액을 송액펌프를 사용하여 질소 분위기하에서 90 분에 걸쳐 도입하였다. 송액 종료 후, 온도를 60°C로 유지하고 10 시간 동안 교반한 후, 반응액을 500 ml의 헥산에 부어, 생긴 침전물을 여과하여 분리하였다. 또한, 다시 한번 재침전 정제 조작을 행함으로써 목적으로 하는 수지 7.63 g을 얻었다. 회수한 중합체를 GPC 분석하였더니 M_w 가 8400이었고 분산도 (M_w/M_n)가 2.28이었다. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 중) 스펙트럼에서는 0.8-2.5 (brs), 1.5, 1.9, 2.1, 3.6, 3.9, 4.6, 5.9 ppm에서 신호가 관측되었다.

<시험예>

실시예에서 얻어진 중합체 100 중량부와 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트 10 중량부를 용매인 젯산 에틸과 혼합하고 중합체 농도 17 중량%의 포토레지스트용 수지 조성물을 조제하였다. 이 포토레지스트용 수지 조성물을 실리콘 웨이퍼에 스�핀 코팅법에 의해 도포하고, 두께 1.0 μm 의 강광층을 형성하였다. 핫 플레이트상에서 온도 100°C로 150 초간 프리 베이킹한 후, 파장 247 nm의 KrF 엑시머 레이저를 사용하여 마스크를 통해 조사량 30 mJ/cm^2 로 노광한 후, 100°C의 온도로 60 초간 포스트 베이킹하였다. 이어서, 0.3 M의 테트라메틸암모늄하이드록시드 수용액으로 60 초간 현상하고 순수한 물로 세정하였더니 모든 경우에서 0.25 μm 의 라인·앤드·스페이스 패턴(line·and·space pattern)이 얻어졌다.

발명의 효과

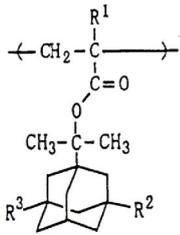
본 발명에 의하면, 중합체가 특정 구조의 아다만탄 골격을 갖는 단량체 단위를 포함하고 있기 때문에 우수한 투명성, 알칼리 가용성 및 밀착성을 유지하면서 높은 에칭 내성을 구비시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 단량체 단위를 포함함을 특징으로 하는 고분자 화합물.

<화학식 1>

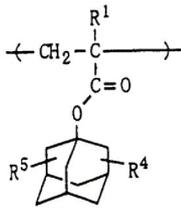


식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R² 및 R³은 동일하거나 또는 상이하며, 수소 원자 또는 히드록실기를 나타낸다.

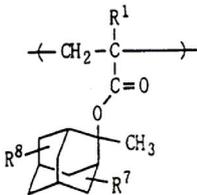
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 단량체 단위와 하기 화학식 2a 및 2b에서 선택된 1종 이상의 단량체 단위를 포함함을 특징으로 하는 고분자 화합물.

<화학식 2a>



<화학식 2b>

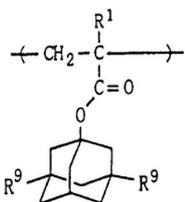


식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁴ 및 R⁵는 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 히드록실기, 옥소기, 카르복실기 또는 -COOR⁶기를 나타내고, R⁶은 t-부틸기, 2-테트라히드로푸라닐기, 2-테트라히드로피라닐기 또는 2-옥세파닐기를 나타낸다. 단, R⁴ 및 R⁵는 동시에 수소 원자일 수 없다. R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 또는 상이하며 수소 원자, 히드록실기 또는 옥소기를 나타낸다.

청구항 3

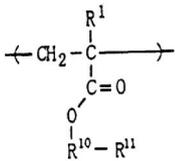
제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 화학식 3으로 표시되는 단량체 단위, 하기 화학식 4로 표시되는 단량체 단위, 하기 화학식 5a 및 5b로 표시되는 단량체 단위, 하기 화학식 6으로 표시되는 단량체 단위 및 하기 화학식 7로 표시되는 단량체 단위로부터 선택된 1종 이상의 단량체 단위를 포함함을 특징으로 하는 고분자 화합물.

<화학식 3>



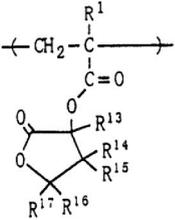
식 중, R¹ 및 R⁹은 동일하거나 또는 상이하며, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

<화학식4>

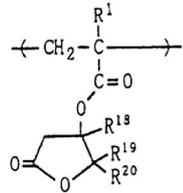


식 중, R¹⁰은 트리시클로 [5.2.1.0^{2,6}] 데실메틸기, 테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}. 1^{7,10}] 도데실메틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기, 또는 2-노르보르닐메틸기를 나타내고, R¹¹은 R¹⁰의 치환기이고, 수소 원자, 히드록실기, 히드록시메틸기, 카르복실기 또는 -COOR¹²기를 나타내고, R¹²는 t-부틸기, 2-테트라히드로피라닐기, 2-테트라히드로피라닐기 또는 2-옥세파닐기를 나타낸다. R¹은 상기와 동일하다.

<화학식 5a>

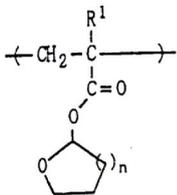


<화학식 5b>



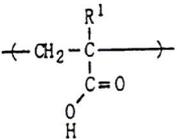
식 중, R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ 및 R²⁰은 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R¹은 상기와 동일하다.

<화학식 6>



식 중, n은 1 내지 3의 정수를 나타낸다. R¹은 상기와 동일하다.

<화학식 7>



식 중, R¹은 상기와 동일하다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 아다만탄 골격을 갖는 단량체 단위의 총함유량이 중합체를 구성하는 총단량체 단위의 50 내지 100 중량%인 고분자 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 아다만탄 골격을 갖는 단량체 단위의 총함유량이 중합체를 구성하는 총단량체 단위의 70 내지 100 중량%인 고분자 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 포토레지스트용 수지로서 사용되는 고분자 화합물.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물과 광산발생제를 포함함을 특징으로 하는 포토레지스트용 수지 조성물.