



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

(11) 공개번호 10-2010-0023748  
 (43) 공개일자 2010년03월04일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>G03F 7/039</i> (2006.01) <i>G03F 7/027</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-0076550</p> <p>(22) 출원일자 2009년08월19일<br/>             심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             JP-P-2008-214688 2008년08월22일 일본(JP)<br/>             (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인<br/>             도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤<br/>             일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라쿠 나카마루코 150반찌</p> <p>(72) 발명자<br/>             다자이 다카히로<br/>             일본 가나가와켄 가와사끼시 나카하라쿠 나카마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이<br/>             히라노 도모유키<br/>             일본 가나가와켄 가와사끼시 나카하라쿠 나카마루코 150반찌 도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤 나이<br/>             (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>             특허법인코리아나</p> |
|---|--|

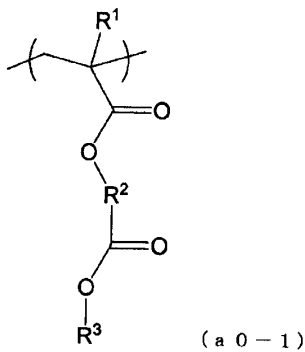
전체 청구항 수 : 총 14 항

**(54) 포지티브형 레지스트 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법, 고분자 화합물**

**(57) 요약**

산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 기재 성분 (A), 및 노광에 의해 산을 발생하는 산발생제 성분 (B) 를 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물로서, 상기 기재 성분 (A) 가 하기 일반식 (a0-1) [R<sup>2</sup>는 2 개의 연결기이고, R<sup>3</sup> 은 그 고리 골격 중에 -SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리형기이다.] 로 나타내는 구성 단위 (a0), 및 산해리성 용해 억제기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a1) 을 갖는 고분자 화합물 (A1) 을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

[화학식 1]



(72) 발명자

**시오노 다이주**

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루  
코 150반치 도오쿄오까고오쿄 가부시끼가이샤 나이

**마츠미야 다스쿠**

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루  
코 150반치 도오쿄오까고오쿄 가부시끼가이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2008-285755 2008년11월06일 일본(JP)

JP-P-2009-185958 2009년08월10일 일본(JP)

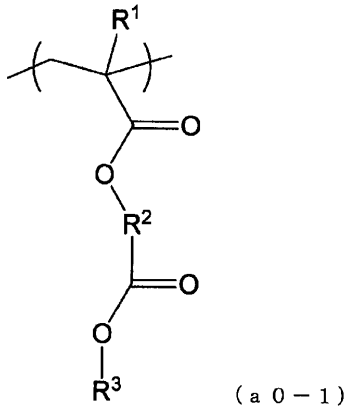
**특허청구의 범위**

**청구항 1**

산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 기재 성분 (A), 및 노광에 의해 산을 발생하는 산발생제 성분 (B) 를 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물로서,

상기 기재 성분 (A) 가 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 구성 단위 (a0), 및 산해리성 용해 억제기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a1) 을 갖는 고분자 화합물 (A1) 을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

[화학식 1]



[식 중, R<sup>1</sup> 은 수소 원자, 저급 알킬기 또는 할로젠화 저급 알킬기이고, R<sup>2</sup> 는 2 개의 연결기이고, R<sup>3</sup> 은 그 고리 골격 중에 -SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리형기이다.]

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

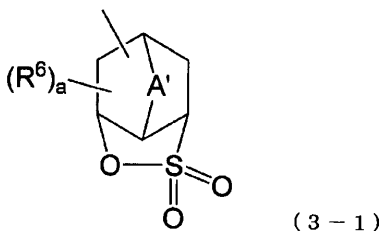
상기 R<sup>3</sup> 이 그 고리 골격 중에 -O-SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리형기인 포지티브형 레지스트 조성물.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

상기 R<sup>3</sup> 이 하기 일반식 (3-1) 로 나타내는 포지티브형 레지스트 조성물.

[화학식 2]



[식 중, A' 는 산소 원자 또는 황 원자를 함유하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고, a 는 0 ~ 2 의 정수이고, R<sup>6</sup> 은 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, 수산기, -COOR'', -OC(=O)R'', 히드록시알킬기 또는 시아노기이고, R'' 는 수소 원자 또는 알킬기이다.]

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

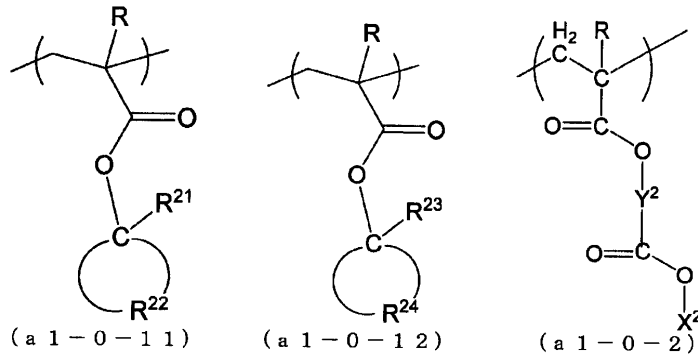
상기 고분자 화합물 (A1) 이 상기 구성 단위 (a1) 을 적어도 2 종 갖는 포지티브형 레지스트 조성물.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 화합물 (A1) 이, 상기 구성 단위 (a1) 로서, 하기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위, 하기 일반식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위 및 하기 일반식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 포지티브형 레지스트 조성물.

[화학식 3]



[식 중, R 은 수소 원자, 저급 알킬기 또는 할로젠화 저급 알킬기이고, R<sup>21</sup> 은 알킬기이고, R<sup>22</sup> 는 당해 R<sup>22</sup> 가 결합한 탄소 원자와 함께 지방족 단고리형기를 형성하는 기이고, R<sup>23</sup> 은 분기사슬형의 알킬기이고, R<sup>24</sup> 는 당해 R<sup>24</sup> 가 결합한 탄소 원자와 함께 지방족 다고리형기를 형성하는 기이고, Y<sup>2</sup> 는 2 개의 연결기이고, X<sup>2</sup> 는 산해리성 용해 억제기이다.]

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 화합물 (A1) 이, 추가로, 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a3) 을 갖는 포지티브형 레지스트 조성물.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

함질소 유기 화합물 (D) 를 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물.

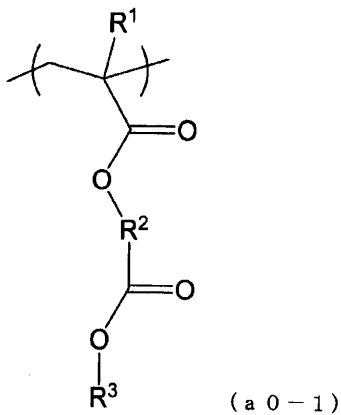
**청구항 8**

제 1 항에 기재된 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하여 지지체 상에 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 레지스트막을 알칼리 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법.

**청구항 9**

하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 구성 단위 (a0), 및 산해리성 용해 억제기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a1) 을 갖는 고분자 화합물.

[화학식 4]



[식 중, R<sup>1</sup> 은 수소 원자, 저급 알킬기 또는 할로젠화 저급 알킬기이고, R<sup>2</sup> 는 2 개의 연결기이고, R<sup>3</sup> 은 그 고리 골격 중에 -SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리형기이다.]

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

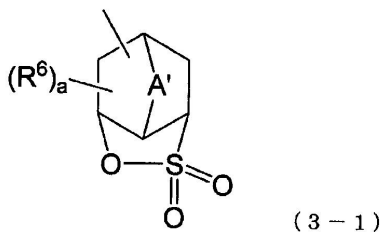
상기 R<sup>3</sup> 이 그 고리 골격 중에 -O-SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리형기인 고분자 화합물.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

상기 R<sup>3</sup> 이 하기 일반식 (3-1) 로 나타내는 고분자 화합물.

[화학식 5]



[식 중, A' 는 산소 원자 또는 황 원자를 함유하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고, a 는 0 ~ 2 의 정수이고, R<sup>6</sup> 은 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, 수산기, -COOR'', -OC(=O)R'', 히드록시알킬기 또는 시아노기이고, R'' 는 수소 원자 또는 알킬기이다.]

**청구항 12**

제 9 항에 있어서,

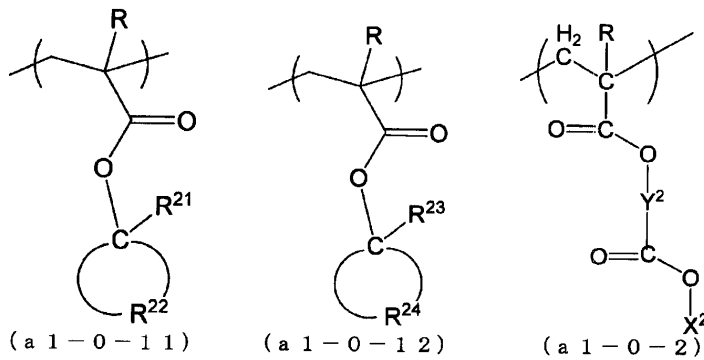
상기 구성 단위 (a1) 을 적어도 2 종 갖는 고분자 화합물.

**청구항 13**

제 9 항에 있어서,

상기 구성 단위 (a1) 로서, 하기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위, 하기 일반식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위 및 하기 일반식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 고분자 화합물.

[화학식 6]



[식 중, R 은 수소 원자, 저급 알킬기 또는 할로겐화 저급 알킬기이고, R<sup>21</sup> 은 알킬기이고, R<sup>22</sup> 는 당해 R<sup>22</sup> 가 결합한 탄소 원자와 함께 지방족 단고리형기를 형성하는 기이고, R<sup>23</sup> 은 분기사슬형의 알킬기이고, R<sup>24</sup> 는 당해 R<sup>24</sup> 가 결합한 탄소 원자와 함께 지방족 다고리형기를 형성하는 기이고, Y<sup>2</sup> 는 2 개의 연결기이고, X<sup>2</sup> 는 산해리성 용해 억제기이다.]

**청구항 14**

제 9 항에 있어서,

추가로, 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a3) 을 갖는 고분자 화합물.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 포지티브형 레지스트 조성물의 기재 성분으로서 이용할 수 있는 신규한 고분자 화합물, 그 고분자 화합물을 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물, 및 그 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하는 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2008년 8월 22일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2008-214688호, 및 2008년 11월 6일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2008-285755호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

**배경기술**

[0003] 리소그래피 기술에 있어서는, 예를 들어 기관 상에 레지스트 재료로 이루어지는 레지스트막을 형성하고, 그 레지스트막에 대하여 소정의 패턴이 형성된 마스크를 통해 광, 전자선 등의 방사선으로 선택적 노광을 실시하고, 현상 처리를 실시함으로써, 상기 레지스트막에 소정 형상의 레지스트 패턴을 형성하는 공정이 실시된다.

[0004] 노광된 부분이 현상액에 용해되는 특성으로 변화하는 레지스트 재료를 포지티브형, 노광된 부분이 현상액에 용해되지 않는 특성으로 변화하는 레지스트 재료를 네거티브형이라고 한다.

[0005] 최근, 반도체 소자나 액정 표시 소자의 제조에 있어서는, 리소그래피 기술의 진보에 따라 급속히 패턴의 미세화가 진행되고 있다.

[0006] 미세화 수법으로는, 일반적으로 노광 광원의 단파장화가 실시되고 있다. 구체적으로는, 종래에는 g 선, i 선으로 대표되는 자외선이 사용되고 있었는데, 현재는 KrF 엑시머 레이저나, ArF 엑시머 레이저를 사용한 반도체 소자의 양산이 개시되고 있다. 또, 이들 엑시머 레이저보다 단파장인 F<sub>2</sub> 엑시머 레이저, 전자선, EUV (극자외선) 나 X 선 등에 대해서도 검토가 이루어지고 있다.

[0007] 레지스트 재료에는, 이들 노광 광원에 대한 감도, 미세한 치수의 패턴을 재현할 수 있는 해상성 등의 리소그래

피 특성이 요구된다.

- [0008] 이러한 요구를 만족시키는 레지스트 재료로서, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 변화되는 기재 성분과, 노광에 의해 산을 발생시키는 산발생제를 함유하는 화학 증폭형 레지스트 조성물이 사용되고 있다.
- [0009] 예를 들어 포지티브형의 화학 증폭형 레지스트 조성물로는, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 수지 성분 (베이스 수지) 과, 산발생제 성분을 함유하는 것이 일반적으로 사용되고 있다. 이러한, 레지스트 조성물을 사용하여 형성되는 레지스트막은 레지스트 패턴 형성시에 선택적 노광을 실시하면, 노광부에 있어서 산발생체로부터 산이 발생하고, 그 산의 작용에 의해 수지 성분의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되어, 노광부가 알칼리 현상액에 대하여 가용 (可溶) 으로 된다.
- [0010] 현재, ArF 엑시머 레이저 리소그래피 등에 있어서 사용되는 레지스트의 베이스 수지로는, 193 nm 부근에서의 투명성이 우수하다는 점에서, (메트)아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위를 주사슬에 갖는 수지 (아크릴계 수지) 등이 일반적으로 사용되고 있다 (예를 들어 특허 문헌 1 ~ 2 참조). 여기서, 「(메트)아크릴산」이란,  $\alpha$  위치에 수소 원자가 결합된 아크릴산과,  $\alpha$  위치에 메틸기가 결합된 메타크릴산의 한쪽 혹은 양쪽을 의미한다. 「(메트)아크릴산에스테르」란,  $\alpha$  위치에 수소 원자가 결합된 아크릴산에스테르와,  $\alpha$  위치에 메틸기가 결합된 메타크릴산에스테르의 한쪽 혹은 양쪽을 의미한다. 「(메트)아크릴레이트」란,  $\alpha$  위치에 수소 원자가 결합된 아크릴레이트와,  $\alpha$  위치에 메틸기가 결합된 메타크릴레이트의 한쪽 혹은 양쪽을 의미한다.
- [0011] 또, 현재 화학 증폭형 레지스트용의 베이스 수지로서는, 리소그래피 특성 등의 향상을 위해 복수의 구성 단위를 함유하는 것이 사용되고 있다. 예를 들어 포지티브형의 경우에는, 통상, 산발생체로부터 발생한 산의 작용에 의해 해리되는 산해리성 용해 억제기를 갖는 구성 단위를 포함하고, 또한, 수산기 등의 극성기를 갖는 구성 단위, 락톤 구조를 갖는 구성 단위 등을 포함하는 것이 사용되고 있다. 이들 중, 락톤 구조를 갖는 구성 단위는 일반적으로 레지스트막의 기판에 대한 밀착성 향상, 알칼리 현상액과의 친화성 등을 향상시켜, 리소그래피 특성의 향상에 기여하는 것으로 생각되고 있다.
- [0012] 특허 문헌 1 : 일본 공개특허공보 2003-241385호
- [0013] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2006-016379호

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

- [0014] 향후 리소그래피 기술의 더 나은 진보, 응용 분야의 확대 등이 예상되는 가운데, 리소그래피 용도로 사용할 수 있는 신규 재료에 대한 요구가 있다. 예를 들어 패턴의 미세화가 진행됨에 따라서, 레지스트 재료에도 해상성 등의 여러 가지 리소그래피 특성의 향상이 요구된다.
- [0015] 그와 같은 리소그래피 특성의 하나로서 마스크 에러 팩터 (MEF) 가 있다. MEF 란, 같은 노광량으로, 피치를 고정시킨 상태에서 마스크 사이즈를 변화시켰을 때에, 사이즈가 상이한 마스크 패턴을 얼마만큼 충실히 재현할 수 있을까 (마스크 재현성) 를 나타내는 파라미터이다. 종래의 레지스트 조성물에 있어서는, 레지스트 패턴의 형성에 있어서 사용하는 마스크 사이즈 (홀 패턴에 있어서의 홀 직경이나, 라인 앤드 스페이스 패턴에 있어서의 라인 폭) 의 변화에 의해서 노광부에 닿는 광의 양이 증감하는 결과, 형성되는 레지스트 패턴의 사이즈가 마스크 사이즈와 어긋나거나, 좁은 피치로 미세한 패턴을 형성할 때 형상이 붕괴되거나 할 우려가 있다. 예를 들어 약 100 nm 이하의 홀 구경의 홀 패턴을 형성하였을 때, 홀의 진원성 (眞圓性) 이 낮아질 우려가 있다.
- [0016] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 포지티브형 레지스트 조성물의 기재 성분으로서 유용한 신규 고분자 화합물, 그 고분자 화합물의 모노머로서 유용한 화합물, 상기 고분자 화합물을 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물, 및 그 포지티브형 레지스트 조성물을 사용한 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

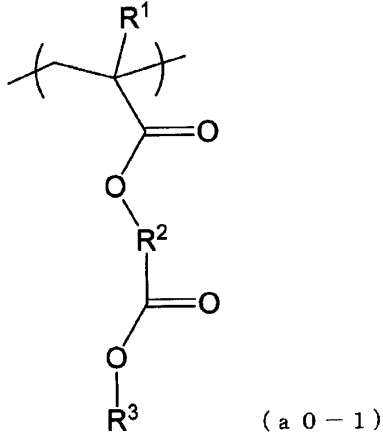
### 과제 해결수단

- [0017] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 이하의 구성을 채용하였다.
- [0018] 즉, 본 발명의 제 1 양태는 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 기재 성분 (A), 및 노광

에 의해 산을 발생하는 산발생제 성분 (B) 를 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물로서,

[0019] 상기 기재 성분 (A) 가 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 구성 단위 (a0), 및 산해리성 용해 억제기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a1) 을 갖는 고분자 화합물 (A1) 을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

[0020] [화학식 1]



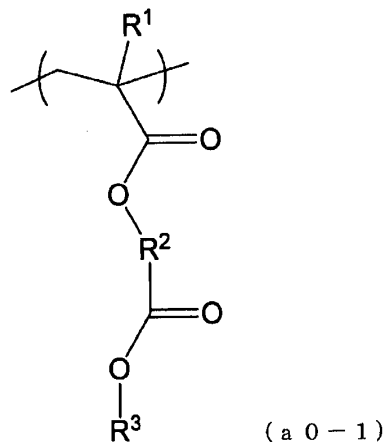
[0021]

[0022] [식 중, R<sup>1</sup> 은 수소 원자, 저급 알킬기 또는 할로젠화 저급 알킬기이고, R<sup>2</sup> 는 2 개의 연결기이고, R<sup>3</sup> 은 그 고리 골격 중에 -SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리형기이다.]

[0023] 본 발명의 제 2 양태는 지지체 상에 상기 제 1 양태의 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 레지스트막을 알칼리 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법이다.

[0024] 본 발명의 제 3 양태는 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 구성 단위 (a0), 및 산해리성 용해 억제기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a1) 을 갖는 고분자 화합물이다.

[0025] [화학식 2]



[0026]

[0027] [식 중, R<sup>1</sup> 은 수소 원자, 저급 알킬기 또는 할로젠화 저급 알킬기이고, R<sup>2</sup> 는 2 개의 연결기이고, R<sup>3</sup> 은 그 고리 골격 중에 -SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리형기이다.]

[0028] 본 명세서 및 본 특허 청구의 범위에 있어서, 「지방족」이란, 방향족에 대한 상대적인 개념으로서, 방향족성을 갖지 않는 기, 화합물 등을 의미하는 것으로 정의한다.

[0029] 「알킬기」는 특별히 언급하지 않는 한, 직사슬형, 분기사슬형 및 고리형의 1 개의 포화 탄화수소기를 포함하는 것으로 한다.



- [0030] 「알킬렌기」는 특별히 언급하지 않는 한, 직사슬형, 분기사슬형 및 고리형의 2 개의 포화 탄화수소기를 포함하는 것으로 한다. 알콕시기 중의 알킬기도 동일하다.
- [0031] 「할로겐화 알킬기」는 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자로 치환된 기이고, 그 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0032] 「불소화 알킬기」 또는 「불소화 알킬렌기」는 알킬기 또는 알킬렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 말한다.
- [0033] 「구성 단위」란, 고분자 화합물(수지, 중합체, 공중합체)을 구성하는 모노머 단위(단량체 단위)를 의미한다.
- [0034] 「아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위」란, 아크릴산에스테르의 에틸렌성 이중 결합이 개열하여 구성되는 구성 단위를 의미한다.
- [0035] 「아크릴산에스테르」는  $\alpha$  위치의 탄소 원자에 수소 원자가 결합하고 있는 아크릴산에스테르 외에,  $\alpha$  위치의 탄소 원자에 치환기(수소 원자 이외의 원자 또는 기)가 결합하고 있는 것도 포함하는 개념으로 한다. 그  $\alpha$  위치의 탄소 원자에 결합하는 치환기로서는, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5의 할로겐화 알킬기, 히드록시알킬기 등을 들 수 있다.
- [0036] 이하, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5의 할로겐화 알킬기를, 각각 저급 알킬기, 할로겐화 저급 알킬기라고 하는 경우가 있다. 또, 아크릴산에스테르의  $\alpha$  위치의 탄소 원자란 특별히 언급하지 않는 한, 카르보닐기가 결합되어 있는 탄소 원자를 말한다.
- [0037] 「노광」은 방사선의 조사 전반을 포함하는 개념으로 한다.

**효 과**

- [0038] 본 발명에 의하면, 포지티브형 레지스트 조성물의 기재 성분으로서 이용할 수 있는 신규 고분자 화합물, 그 고분자 화합물을 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물, 및 그 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하는 레지스트 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0039] <<포지티브형 레지스트 조성물>>
- [0040] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물(이하, 간단히 레지스트 조성물이라고 하는 경우가 있다)은 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 기재 성분(A)(이하, (A) 성분이라고 한다), 및 방사선의 조사에 의해 산을 발생시키는 산발생제 성분(B)(이하, (B) 성분이라고 한다)를 함유한다.
- [0041] 이러한 포지티브형 레지스트 조성물에 있어서는, 방사선이 조사(노광)되면, (B) 성분으로부터 산이 발생하고, 그 산의 작용에 의해 (A) 성분의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대된다. 그 때문에, 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 당해 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하여 얻어지는 레지스트막에 대하여 선택적 노광을 실시하면, 당해 레지스트막의, 노광부의 알칼리 현상액에 대한 가용성이 증대되는 한편, 미노광부의 알칼리 현상액에 대한 용해성은 변화되지 않기 때문에, 알칼리 현상을 실시함으로써 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0042] 여기서, 「기재 성분」이란, 막 형성능을 갖는 유기 화합물이다. 기재 성분으로서, 바람직하게는 분자량이 500 이상인 유기 화합물이 사용된다. 그 유기 화합물의 분자량이 500 이상임으로써, 막 형성능이 향상되고, 또한, 나노 레벨의 레지스트 패턴을 형성하기 쉽다.
- [0043] 상기 기재 성분으로서 사용되는 「분자량이 500 이상인 유기 화합물」은 비(非)중합체와 중합체로 크게 나뉜다.
- [0044] 비중합체로서는, 통상 분자량이 500 이상 4000 미만인 것이 사용된다. 이하, 분자량이 500 이상 4000 미만인 비중합체를 저분자 화합물이라고 한다.
- [0045] 중합체로서는, 통상 분자량이 2000 이상인 것이 사용된다. 이하, 분자량이 2000 이상인 중합체를 고분자 화합물이라고 한다. 고분자 화합물의 경우, 「분자량」으로는 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피)에 의한 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량을 사용하기로 한다. 이하, 고분자 화합물을 간단히 「수지」라고 하는

경우가 있다.

- [0046] <(A) 성분>
- [0047] [고분자 화합물 (A1)]
- [0048] 고분자 화합물 (A1) (이하, (A1) 성분이라고 한다.) 은 상기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 구성 단위 (a0), 및 산해리성 용해 억제기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a1) 을 함유한다.
- [0049] (A1) 성분은, 구성 단위 (a0) 및 (a1) 에 더하여, 추가로 락톤 함유 고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a2) 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0050] 또한, (A1) 성분은, 구성 단위 (a0) 및 (a1) 에 더하여, 또는 구성 단위 (a0), (a1) 및 (a2) 에 더하여, 추가로 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a3) 을 갖는 것이 바람직하다.
- [0051] (구성 단위 (a0))
- [0052] 식 (a0-1) 중,  $R^1$  은 수소 원자, 저급 알킬기 또는 할로젠화 저급 알킬기이다.
- [0053]  $R^1$  의 저급 알킬기는 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다.
- [0054]  $R^1$  의 할로젠화 저급 알킬기는 상기 저급 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자로 치환된 기이다. 그 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다.
- [0055]  $R^1$  로는, 수소 원자, 저급 알킬기 또는 불소화 저급 알킬기가 바람직하고, 공업상 입수가 용이하다는 점에서 수소 원자 또는 메틸기가 가장 바람직하다.
- [0056] 식 (a0-1) 중,  $R^2$  는 2 개의 연결기이다.
- [0057]  $R^2$  로는, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0058] 그 탄화수소기가 「치환기를 갖는다」란, 그 탄화수소기에 있어서의 수소 원자의 일부 또는 전부가 수소 원자 이외의 기 또는 원자로 치환되어 있는 것을 의미한다.
- [0059] 그 탄화수소기는 지방족 탄화수소기이어도 되고, 방향족 탄화수소기이어도 된다. 지방족 탄화수소기는 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다.
- [0060] 그 지방족 탄화수소기는 포화이어도 되고 불포화이어도 되며, 통상적으로는 포화인 것이 바람직하다.
- [0061] 상기 지방족 탄화수소기로서 보다 구체적으로는, 직사슬형 또는 분기사슬형 지방족 탄화수소기, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0062] 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기는 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 이 보다 바람직하고, 1 ~ 5 가 더욱 바람직하고, 1 ~ 2 가 가장 바람직하다.
- [0063] 직사슬형의 지방족 탄화수소기로서는, 직사슬형 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸렌기  $[-CH_2-]$ , 에틸렌기  $[-(CH_2)_2-]$ , 트리메틸렌기  $[-(CH_2)_3-]$ , 테트라메틸렌기  $[-(CH_2)_4-]$ , 펜타메틸렌기  $[-(CH_2)_5-]$  등을 들 수 있다.
- [0064] 분기사슬형의 지방족 탄화수소기로서는, 분기사슬형 알킬렌기가 바람직하고, 구체적으로는,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_2CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ ,  $-C(CH_2CH_3)_2-$  등의 알킬메틸렌기 ;  $-CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2CH_2-$ ,  $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ ,  $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$  등의 알킬에틸렌기 ;  $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$  등의 알킬트리메틸렌기 ;  $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$  등의 알킬테

트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등을 들 수 있다. 알킬알킬렌기에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬기가 바람직하다.

- [0065] 사슬형의 지방족 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 그 치환기로서는, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 저급 알킬기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.
- [0066] 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로서는, 고리형 지방족 탄화수소기 (지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기), 그 고리형 지방족 탄화수소기가 전술한 사슬형 지방족 탄화수소기의 말단에 결합되거나 또는 사슬형 지방족 탄화수소기의 도중에 개재(介在)하는 기 등을 들 수 있다.
- [0067] 고리형 지방족 탄화수소기는 탄소수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 3 ~ 12 인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 고리형 지방족 탄화수소기는 다고리형기이어도 되고, 단고리형기이어도 된다. 단고리형기로서는, 탄소수 3 ~ 6 의 모노시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 모노시클로알칸으로는 시클로헥탄, 시클로헥산 등을 예시할 수 있다.
- [0069] 다고리형기로서는, 탄소수 7 ~ 12 의 폴리시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로서 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.
- [0070] 고리형 지방족 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 치환기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 저급 알킬기, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 저급 알킬기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.
- [0071] 방향족 탄화수소기는 방향 고리를 갖는 탄화수소기이다. 그 방향족 탄화수소기의 탄소수는 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 5 ~ 30 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 6 ~ 15 가 특히 바람직하고, 6 ~ 12 가 가장 바람직하다. 단, 그 탄소수에는, 치환기에 있어서의 탄소수를 포함하지 않는 것으로 한다.
- [0072] 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 페닐기, 비페닐 (biphenyl) 기, 플루오레닐 (fluorenyl) 기, 나프틸기, 안트릴 (anthryl) 기, 페난트릴기 등의, 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 아릴기, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기 등을 들 수 있다. 상기 아릴알킬기 중의 알킬 사슬의 탄소수는 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.
- [0073] 그 방향족 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 예를 들어 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되고, 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리에 결합된 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다.
- [0074] 전자의 예로는, 상기 아릴기의 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자로 치환된 헤테로아릴기, 상기 아릴알킬기 중의 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 상기 헤테로 원자로 치환된 헤테로아릴알킬기 등을 들 수 있다.
- [0075] 후자의 예에 있어서의 방향족 탄화수소기의 치환기로서는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로젠화 알킬기, 수산기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.
- [0076] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 알킬기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 가장 바람직하다.
- [0077] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 알콕시기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.
- [0078] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0079] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 할로젠화 알킬기로서는, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0080] 「헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기」에 있어서의 헤테로 원자란, 탄소 원자 및 수소 원자 이외의 원자로, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 할로겐 원자 등을 들 수 있다.

- [0081] 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기로서 구체적으로는, -O-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, 카보네이트 결합 (-O-C(=O)-O-), -S-, -S(=O)<sub>2</sub>-, -S(=O)<sub>2</sub>-O-, -NH-, -NR<sup>04</sup> (R<sup>04</sup> 는 알킬기, 아실기 등의 치환기이다.), -NH-C(=O)-, =N- 등을 들 수 있다. 또, 이들 「헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기」와 2 개의 탄화수소기와의 조합 등을 들 수 있다. 2 개의 탄화수소기로서는, 상기 서술한 치환기를 가지고 있어도 되는 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있고, 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하다.
- [0082] R<sup>2</sup> 는 그 구조 중에 산해리성 부위를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 「산해리성 부위」란, 당해 유기기 내에서의, 노광에 의해 발생하는 산이 작용하여 해리되는 부위를 말한다. R<sup>2</sup> 가 산해리성 부위를 갖는 경우, 바람직하게는 제 3 급 탄소 원자를 갖는 산해리성 부위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0083] 본 발명에 있어서, R<sup>2</sup> 의 2 개의 연결기로서는, 알킬렌기, 2 개의 지방족 고리형기 또는 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기가 바람직하다. 이들 중에서도 알킬렌기가 특히 바람직하다.
- [0084] R<sup>2</sup> 가 알킬렌기인 경우, 그 알킬렌기는, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 인 것이 특히 바람직하며, 탄소수 1 ~ 3 인 것이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 상기에서 예시한 직사슬형 알킬렌기, 분기사슬형 알킬렌기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0085] R<sup>2</sup> 가 2 개의 지방족 고리형기인 경우, 그 지방족 고리형기로서는, 상기 「구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기」에서 예시한 고리형의 지방족 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0086] 그 지방족 고리형기로서는, 시클로펜탄, 시클로헥산, 노르보르난, 이소보르난, 아다만탄, 트리스클로데칸, 테트라시클로도데칸으로부터 수소 원자가 2 개 이상 제거된 기인 것이 특히 바람직하다.
- [0087] R<sup>2</sup> 가 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기인 경우, 그 연결기로서 바람직한 것으로는, -O-, -C(=O)-O-, -C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -NH- (H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다.), -S-, -S(=O)<sub>2</sub>-, -S(=O)<sub>2</sub>-O-, 식 -A-O-B- 로 나타내는 기, 식 -A-O-C(=O)-B- 로 나타내는 기, 식 -[A-C(=O)-O]<sub>m</sub>-B- 로 나타내는 기 등을 들 수 있다. 여기서, A 및 B 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이고, m 은 0 ~ 3 의 정수이다.
- [0088] R<sup>2</sup> 가 -NH- 인 경우, 그 H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기 (알킬기, 아실기 등) 는, 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 인 것이 더욱 바람직하고, 1 ~ 5 인 것이 특히 바람직하다.
- [0089] -A-O-B-, -A-O-C(=O)-B-, 또는 -[A-C(=O)-O]<sub>m</sub>-B- 에 있어서, A 및 B 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다.
- [0090] A 및 B 에 있어서의 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기로서는, 상기에서 R<sup>2</sup> 에 있어서의 「치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기」로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0091] A 로서는, 직사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬렌기가 더욱 바람직하며, 메틸렌기 또는 에틸렌기가 특히 바람직하다.
- [0092] B 로서는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 알킬메틸렌기가 보다 바람직하다. 그 알킬메틸렌기에 있어서의 알킬기는, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬형 알킬기가 바람직하며, 메틸기가 가장 바람직하다.
- [0093] 또한, 식 -[A-C(=O)-O]<sub>m</sub>-B- 로 나타내는 기에 있어서, m 은 0 ~ 3 의 정수이고, 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 이 보다 바람직하며, 1 이 가장 바람직하다.
- [0094] 식 (a0-1) 중, R<sup>3</sup> 은 그 고리 골격 중에 -SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리형기이다.
- [0095] R<sup>3</sup> 에 있어서의 고리형기란, 그 고리 골격 중에 -SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리를 함유하는 고리형기를 나타내고, 그 고리를 첫 번째 고리로서 세어서, 그 고리만인 경우에는 단고리형기, 추가로 다른 고리 구조를 갖는 경우에는, 그

구조에 상관없이 다고리형기로 칭한다.  $R^3$  에 있어서의 고리형기는 단고리형기이어도 되고, 다고리형기이어도 된다.

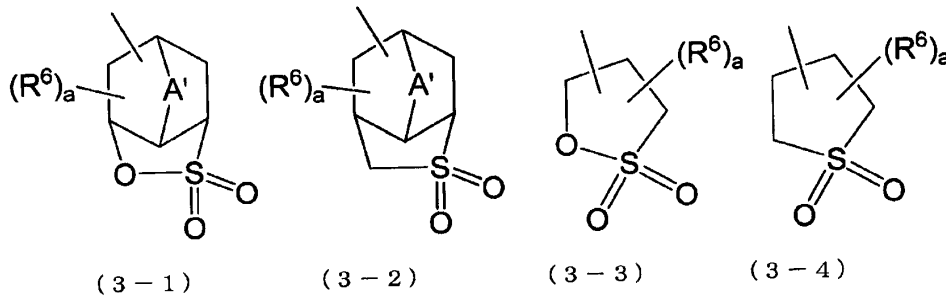
- [0096]  $R^3$  은 특히 그 고리 골격 중에  $-O-SO_2-$  를 포함하는 고리형기인 것이 바람직하다.
- [0097]  $R^3$  에 있어서의 고리형기는 탄소수가 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 4 ~ 20 인 것이 바람직하고, 4 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 4 ~ 12 인 것이 특히 바람직하다.
- [0098] 단, 그 탄소수는 고리 골격을 구성하는 탄소 원자의 수로, 치환기에 있어서의 탄소수를 포함하지 않은 것으로 한다.
- [0099]  $R^3$  에 있어서의 고리형기는 지방족 고리형기이어도 되고, 방향족 고리형기이어도 된다. 바람직하게는 지방족 고리형기이다.
- [0100]  $R^3$  에 있어서의 지방족 고리형기로서는, 상기에서 예시한 고리형 지방족 탄화수소기의 고리 골격을 구성하는 탄소 원자의 일부가  $-SO_2-$  또는  $-O-SO_2-$  로 치환된 것을 들 수 있다.
- [0101] 보다 구체적으로는, 예를 들어 상기 단고리형기로서는, 그 고리 골격을 구성하는  $-CH_2-$  가  $-SO_2-$  로 치환된 모노시클로알칸으로부터 수소 원자 1 개를 제거한 기, 그 고리를 구성하는  $-CH_2-CH_2-$  가  $-O-SO_2-$  로 치환된 모노시클로알칸으로부터 수소 원자 1 개를 제거한 기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 다고리형기로서는, 그 고리 골격을 구성하는  $-CH_2-$  가  $-SO_2-$  로 치환된 폴리시클로알칸 (비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등) 으로부터 수소 원자 1 개를 제거한 기, 그 고리를 구성하는  $-CH_2-CH_2-$  가  $-O-SO_2-$  로 치환된 폴리시클로알칸 으로부터 수소 원자 1 개를 제거한 기 등을 들 수 있다.
- [0102]  $R^3$  에 있어서의 고리형기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기로서는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화 알킬기, 수산기, 산소 원자 (=O),  $-COOR''$ ,  $-OC(=O)R''$ , 히드록시알킬기, 시아노기 등을 들 수 있다.
- [0103] 그 치환기로서의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기가 바람직하다. 그 알킬기는 직사슬형 또는 분기사슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0104] 그 치환기로서의 알콕시기로서는, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기가 바람직하다. 그 알콕시기는 직사슬형 또는 분기 사슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 치환기로서의 알킬기로서 예시한 알킬기에 산소 원자 (-O-) 가 결합한 기를 들 수 있다.
- [0105] 그 치환기로서의 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0106] 그 치환기의 할로겐화 알킬기로서는, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0107] 그 치환기로서의 할로겐화 알킬기로는, 상기 치환기로서의 알킬기로 예시한 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 할로겐화 알킬기로는 불소화 알킬기가 바람직하고, 특히 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.
- [0108] 상기  $-COOR''$ ,  $-OC(=O)R''$  에 있어서의  $R''$  는 모두 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 15 의 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기이다.
- [0109]  $R''$  가 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬기인 경우에는, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 인 것이 더욱 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기인 것이 특히 바람직하다.
- [0110]  $R''$  가 고리형 알킬기인 경우에는, 탄소수 3 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 12 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 5 ~ 10 이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클

로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.

[0111] 그 치환기로서의 히드록시알킬기로서는, 탄소수가 1 ~ 6 인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 상기 치환기로서의 알킬기로 예시한 알킬기의 수소 원자의 적어도 1 개가 수산기로 치환된 기를 들 수 있다.

[0112]  $R^3$  으로서 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (3-1) ~ (3-4) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0113] [화학식 3]



[0114]

[0115] [식 중, A' 는 산소 원자 또는 황 원자를 함유하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고, a 는 0 ~ 2 의 정수이고,  $R^6$  은 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기, 수산기,  $-COOR''$ ,  $-OC(=O)R''$ , 히드록시알킬기 또는 시아노기이고,  $R''$  는 수소 원자 또는 알킬기이다.]

[0116] 상기 일반식 (3-1) ~ (3-4) 중, A' 는 산소 원자 (-O-) 또는 황 원자 (-S-) 를 함유하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이다.

[0117] A' 에 있어서의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기로서는, 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기 등을 들 수 있다.

[0118] 그 알킬렌기가 산소 원자 또는 황 원자를 함유하는 경우, 그 구체적으로는, 상기 알킬렌기의 말단 또는 탄소 원자 사이에 -O- 또는 -S- 가 개재하는 기를 들 수 있고, 예를 들어  $-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-O-CH_2-$ ,  $-S-CH_2-$ ,  $-CH_2-S-CH_2-$  등을 들 수 있다.

[0119] A' 로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기 또는 -O- 가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기가 보다 바람직하며, 메틸렌기가 가장 바람직하다.

[0120] a 는 0 ~ 2 중 어느 것이어도 되고, 0 이 가장 바람직하다.

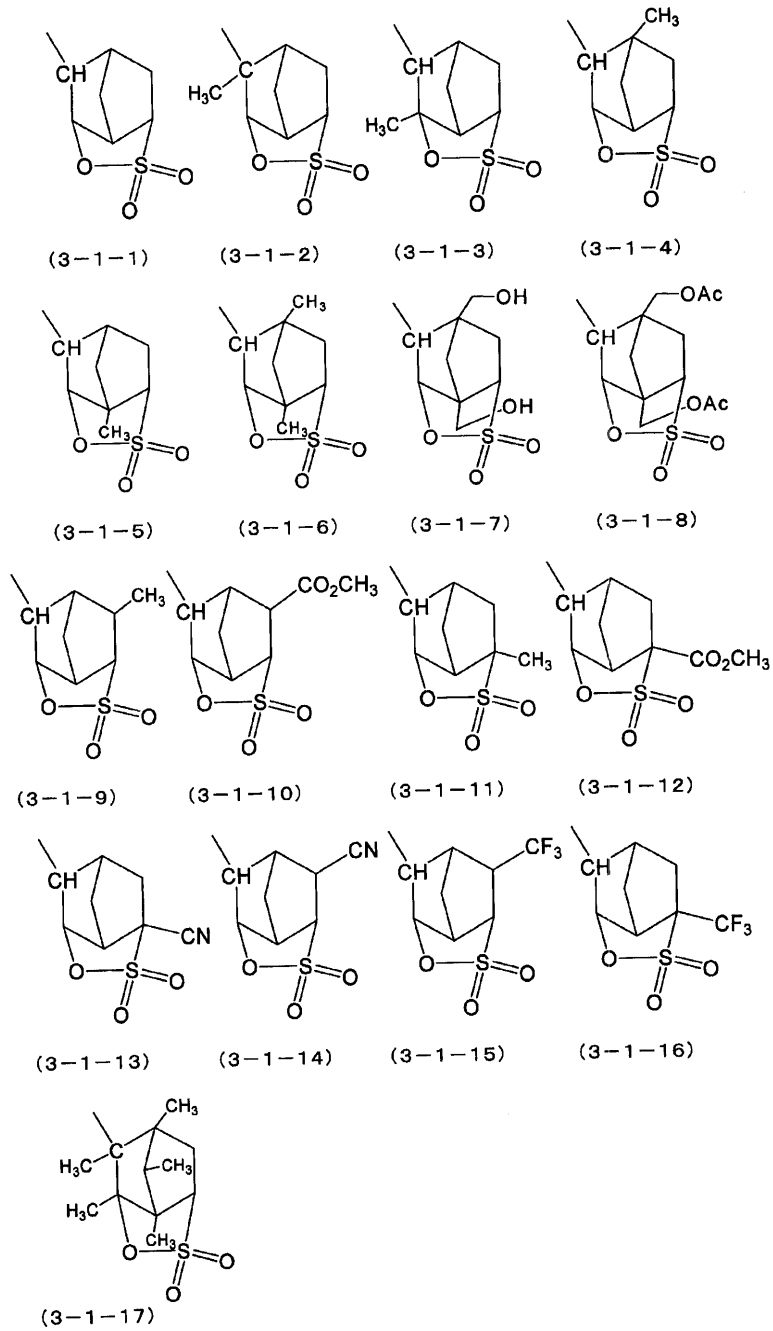
[0121] a 가 2 인 경우, 복수의  $R^6$  는 각각 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0122]  $R^6$  에 있어서의 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기,  $-COOR''$ ,  $-OC(=O)R''$ , 히드록시알킬기로서는, 각각 상기  $R^3$  에 있어서의 고리형기가 가지고 있어도 되는 치환기로서 예시한 알킬기, 알콕시기, 할로젠화 알킬기,  $-COOR''$ ,  $-OC(=O)R''$ , 히드록시알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0123] 이하에, 상기 일반식 (3-1) ~ (3-4) 로 나타내는 구체적인 고리형기를 예시한다. 또, 식 중의 「Ac」 는 아세틸기를 나타낸다.

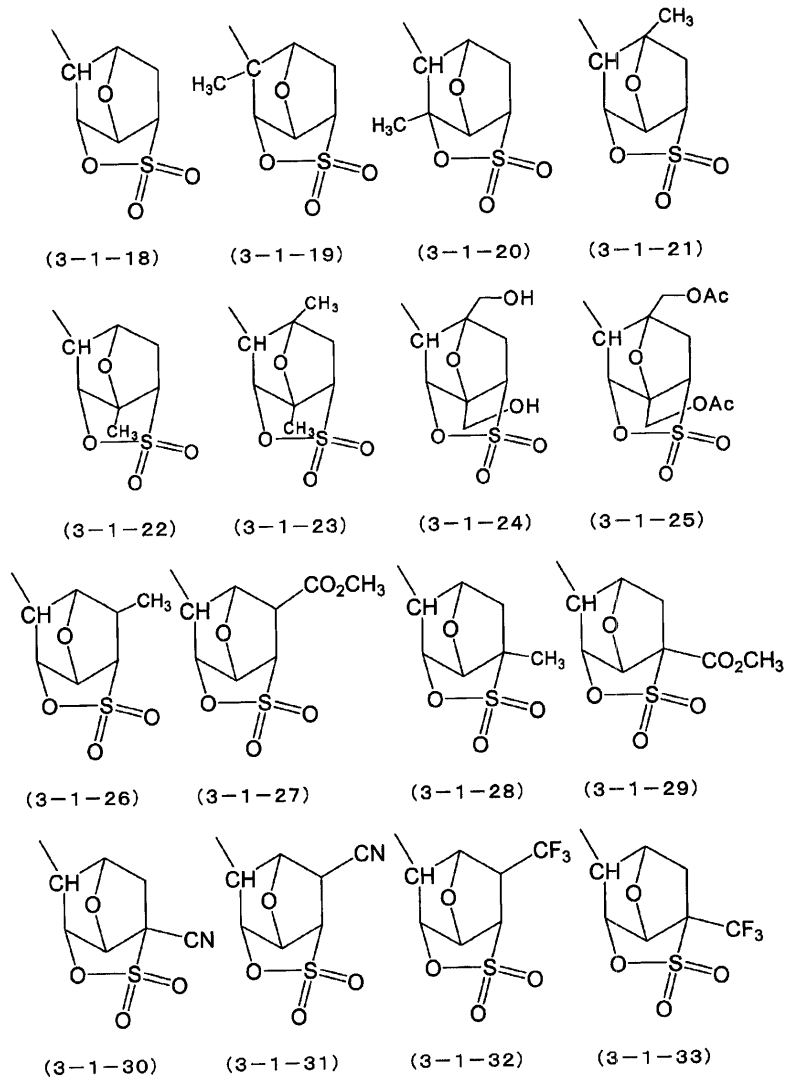
[0124]

[화학식 4]



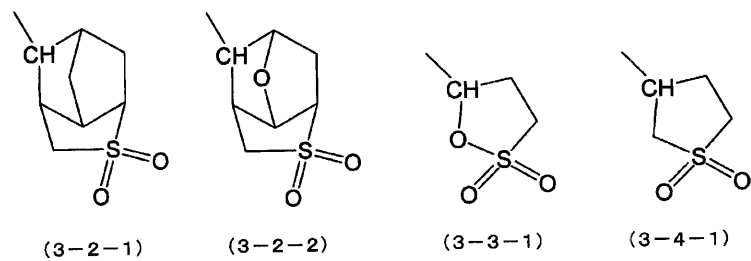
[0125]

[0126] [화학식 5]



[0127]

[0128] [화학식 6]



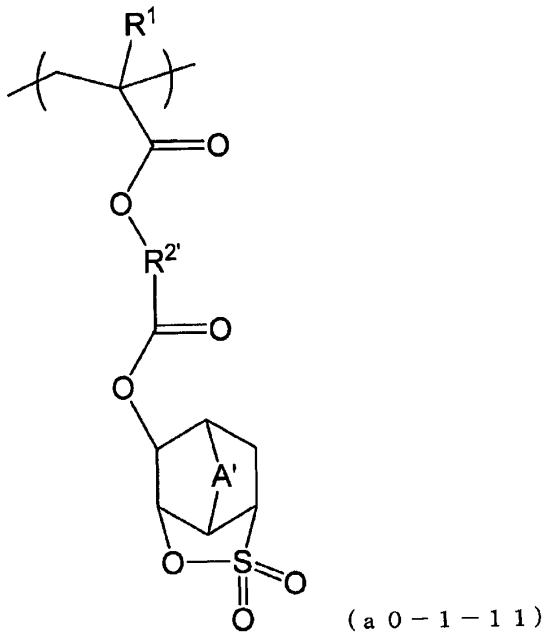
[0129]

[0130] R<sup>3</sup> 으로는, 상기 중에서도, 하기 일반식 (3-1) 로 나타내는 기가 바람직하고, 상기 화학식 (3-1-1), (3-1-18), (3-3-1) 및 (3-4-1) 중 어느 것으로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 화학식 (3-1-1) 또는 (3-1-18) 로 나타내는 기가 가장 바람직하다.

[0131] 본 발명에 있어서, 구성 단위 (a0) 으로서는, 하기 일반식 (a0-1-11) 로 나타내는 구성 단위가 특히 바람직하다.



[0132] [화학식 7]



[0133]

[0134] [식 중, R<sup>1</sup> 은 상기와 동일하고, R<sup>2'</sup> 는 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬렌기, 또는 식 -A-O-C(=O)-B- 로 나타내는 기 (식 중, A 및 B 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기이다.) 이고, A' 는 상기와 동일하다.]

[0135] R<sup>2'</sup> 에 있어서의 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬렌기는 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 이 보다 바람직하고, 1 ~ 5 가 더욱 바람직하고, 1 ~ 3 이 특히 바람직하며, 1 ~ 2 가 가장 바람직하다.

[0136] 식 -A-O-C(=O)-B- 중, A 및 B 는 각각 상기와 동일하다.

[0137] A' 는 메틸렌기, 산소 원자 (-O-) 또는 황 원자 (-S-) 인 것이 바람직하다.

[0138] 구성 단위 (a0) 은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0139] (A1) 성분 중의 구성 단위 (a0) 의 비율은 당해 (A1) 성분을 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트 패턴을 형성할 때의, MEF, 형성되는 레지스트 패턴의 형상, CDU (면내 균일성), LWR (라인 위드 러프니스) 등이 우수하다는 점에서, (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여 1 ~ 60 몰% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 50 몰% 가 보다 바람직하고, 10 ~ 40 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0140] (구성 단위 (a1))

[0141] 구성 단위 (a1) 은, 상기 구성 단위 (a0) 에 해당하지 않는, 산해리성 용해 억제기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위이다.

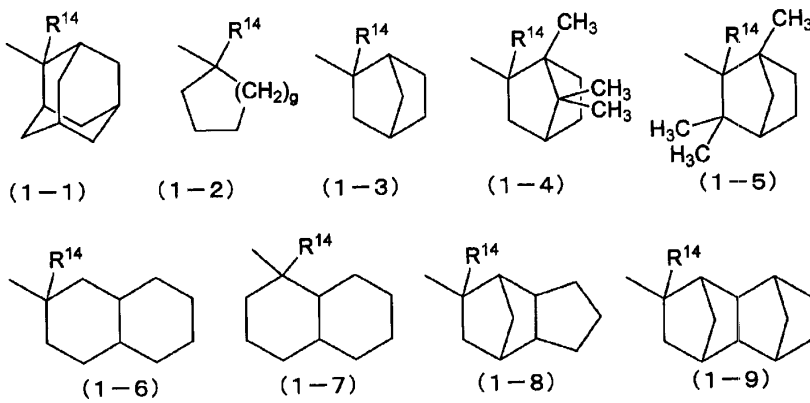
[0142] 구성 단위 (a1) 에 있어서의 산해리성 용해 억제기는, 해리 전에는 (A1) 성분 전체를 알칼리 현상액에 대하여 난용으로 하는 알칼리 용해 억제성을 가짐과 함께, 산에 의해 해리되어 이 (A1) 성분 전체의 알칼리 현상액에 대한 용해성을 증대시키는 것으로, 지금까지, 화학 증폭형 레지스트용 베이스 수지의 산해리성 용해 억제기로서 제안되어 있는 것을 사용할 수 있다. 일반적으로는, (메트)아크릴산 등에 있어서의 카르복시기와 고리형 또는 사슬형의 제 3 급 알킬에스테르를 형성하는 기 ; 알콕시알킬기 등의 아세탈형 산해리성 용해 억제기 등이 널리 알려져 있다. 또, 「(메트)아크릴산에스테르」란, α 위치에 수소 원자가 결합한 아크릴산에스테르와, α 위치에 메틸기가 결합한 메타크릴산에스테르의 한쪽 또는 양쪽을 의미한다.

[0143] 여기서, 「제 3 급 알킬에스테르」란, 카르복시기의 수소 원자가 사슬형 또는 고리형의 알킬기로 치환됨으로써 에스테르를 형성하고 있어, 그 카르보닐옥시기 (-C(O)-O-) 말단의 산소 원자에, 상기 사슬형 또는 고리형 알킬기의 제 3 급 탄소 원자가 결합하고 있는 구조를 나타낸다. 이 제 3 급 알킬에스테르에 있어서는, 산이 작

용하면, 산소 원자와 제 3 급 탄소 원자 사이에서 결합이 절단된다.

- [0144] 또, 상기 사슬형 또는 고리형의 알킬기는 치환기를 가지고 있어도 된다.
- [0145] 이하, 카르복시기와 제 3 급 알킬에스테르를 구성함으로써 산해리성으로 되어 있는 기를, 편의상 「제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기」라고 한다.
- [0146] 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기로서는, 지방족 분기사슬형 산해리성 용해 억제기, 지방족 고리형 기를 함유하는 산해리성 용해 억제기를 들 수 있다.
- [0147] 여기서, 「지방족 분기사슬형」이란, 방향족성을 갖지 않는 분기사슬형의 구조를 갖는 것을 나타낸다. 「지방족 분기사슬형 산해리성 용해 억제기」의 구조는 탄소 및 수소로 이루어지는 기 (탄화수소기) 인 것에 한정되지는 않지만, 탄화수소기인 것이 바람직하다. 또한, 「탄화수소기」는 포화 또는 불포화 중 어느 것이어도 되지만, 통상은 포화인 것이 바람직하다.
- [0148] 지방족 분기사슬형 산해리성 용해 억제기로서는, 예를 들어  $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$  으로 나타내는 기를 들 수 있다. 식 중,  $R^{71} \sim R^{73}$  은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬기이다.  $-C(R^{71})(R^{72})(R^{73})$  으로 나타내는 기는 탄소수가 4 ~ 8 인 것이 바람직하고, 구체적으로는 tert-부틸기, 2-메틸-2-부틸기, 2-메틸-2-펜틸기, 3-메틸-3-펜틸기 등을 들 수 있다. 특히 tert-부틸기가 바람직하다.
- [0149] 「지방족 고리형기」는 방향족성을 갖지 않는 단고리형기 또는 다고리형기인 것을 나타낸다.
- [0150] 구성 단위 (a1) 에 있어서의 「지방족 고리형기」는 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 치환기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 저급 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 저급 알콕시기, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 저급 알킬기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.
- [0151] 「지방족 고리형기」의 치환기를 제외한 기본적인 고리의 구조는 탄소 및 수소로 이루어지는 기 (탄화수소기) 인 것에 한정되지는 않지만, 탄화수소기인 것이 바람직하다. 또한, 「탄화수소기」는 포화 또는 불포화 중 어느 것이어도 되지만, 통상은 포화인 것이 바람직하다. 「지방족 고리형기」는 다고리형기인 것이 바람직하다.
- [0152] 지방족 고리형기로서는, 예를 들어 저급 알킬기, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 또는 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기의 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 에테르성 산소 원자 (-O-) 로 치환된 것이어도 된다.
- [0153] 지방족 고리형기를 함유하는 산해리성 용해 억제기로서는, 예를 들어 (i) 1 개의 지방족 고리형기의 고리 골격 상에 제 3 급 탄소 원자를 갖는 기 ; (ii) 1 개의 지방족 고리형기와, 이것에 결합하는 제 3 급 탄소 원자를 갖는 분기사슬형 알킬렌을 갖는 기 등을 들 수 있다.
- [0154] (i) 1 개의 지방족 고리형기의 고리 골격 상에 제 3 급 탄소 원자를 갖는 기의 구체예로서는, 예를 들어 하기 일반식 (1-1) ~ (1-9) 로 나타내는 기 등을 들 수 있다.
- [0155] (ii) 1 개의 지방족 고리형기와, 이것에 결합하는 제 3 급 탄소 원자를 갖는 분기사슬형 알킬렌기를 갖는 기의 구체예로서는, 예를 들어 하기 일반식 (2-1) ~ (2-6) 으로 나타내는 기 등을 들 수 있다.

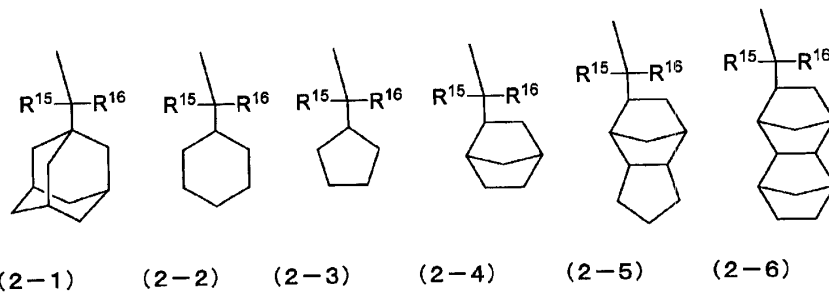
[0156] [화학식 8]



[0157]

[0158] [식 중,  $R^{14}$  는 알킬기이고,  $g$  는 0 ~ 8 의 정수이다.]

[0159] [화학식 9]



[0160]

[0161] [식 중,  $R^{15}$  및  $R^{16}$  은 각각 독립적으로 알킬기이다.]

[0162] 상기  $R^{14}$  의 알킬기로서는, 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬기가 바람직하다.

[0163] 그 직사슬형 알킬기는 탄소수가 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 1 ~ 4 가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기 또는 n-부틸기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하다.

[0164] 그 분기사슬형의 알킬기는 탄소수가 3 ~ 10 인 것이 바람직하고, 3 ~ 5 가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있고, 이소프로필기인 것이 가장 바람직하다.

[0165]  $g$  는 0 ~ 3 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 3 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하다.

[0166]  $R^{15}$  ~  $R^{16}$  의 알킬기로서는,  $R^{14}$  의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

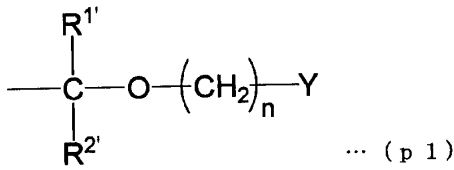
[0167] 상기 식 (1-1) ~ (1-9), (2-1) ~ (2-6) 중, 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 에테르성 산소 원자 (-O-) 로 치환되어 있어도 된다.

[0168] 또한, 식 (1-1) ~ (1-9), (2-1) ~ (2-6) 중, 고리를 구성하는 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로서는, 저급 알킬기, 불소 원자, 불소화 알킬기를 들 수 있다.

[0169] 「아세탈형 산해리성 용해 억제기」는 일반적으로 카르복시기, 수산기 등의 알칼리 가용성기 말단의 수소 원자와 치환되어 산소 원자와 결합하고 있다. 그리고, 노광에 의해 산이 발생하면 이 산이 작용하여, 아세탈형 산해리성 용해 억제기와, 당해 아세탈형 산해리성 용해 억제기가 결합한 산소 원자 사이에서 결합이 절단된다.

[0170] 아세탈형 산해리성 용해 억제기로서는, 예를 들어 하기 일반식 (p1) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0171] [화학식 10]



[0172]

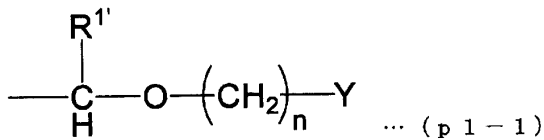
[0173] [식 중, R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 저급 알킬기를 나타내고, n 은 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, Y 는 저급 알킬기 또는 지방족 고리형기를 나타낸다.]

[0174] 상기 식 (p1) 중, n 은 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 이 보다 바람직하고, 0 이 가장 바람직하다.

[0175] R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> 의 저급 알킬기로서는, 상기 R 의 저급 알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다.

[0176] 본 발명에 있어서는, R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> 중 적어도 1 개가 수소 원자인 것이 바람직하다. 즉, 산해리성 용해 억제기 (p1) 가 하기 일반식 (p1-1) 로 나타내는 기인 것이 바람직하다.

[0177] [화학식 11]



[0178]

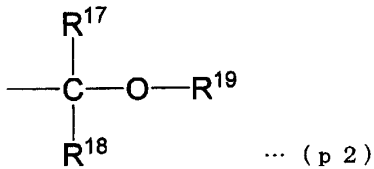
[0179] [식 중, R<sup>1'</sup>, n, Y 는 상기와 동일하다.]

[0180] Y 의 저급 알킬기로서는, 상기 R 의 저급 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0181] Y 의 지방족 고리형기로서는, 종래 ArF 레지스트 등에 있어서 다수 제안되어 있는 단고리 또는 다고리형의 지방족 고리형기 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있고, 예를 들어 상기 「지방족 고리형기」와 동일한 것을 예시할 수 있다.

[0182] 또한, 아세탈형 산해리성 용해 억제기로서는, 하기 일반식 (p2) 로 나타내는 기도 들 수 있다.

[0183] [화학식 12]



[0184]

[0185] [식 중, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> 은 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기 또는 수소 원자이고 ; R<sup>19</sup> 는 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기이다. 또는, R<sup>17</sup> 및 R<sup>19</sup> 가 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기로서, R<sup>17</sup> 의 말단과 R<sup>19</sup> 의 말단이 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.]

[0186] R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> 에 있어서, 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 15 이고, 직사슬형, 분기사슬형 중 어느 것이어도 되며, 에틸기, 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다. 특히, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup> 의 한쪽이 수소 원자이고, 다른쪽이 메틸기인 것이 바람직하다.

[0187]  $R^{19}$  는 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기이고, 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 15 이고, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형 중 어느 것이어도 된다.

[0188]  $R^{19}$  가 직사슬형, 분기사슬형인 경우에는 탄소수 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 에틸기, 메틸기가 더욱 바람직하고, 특히 에틸기가 가장 바람직하다.

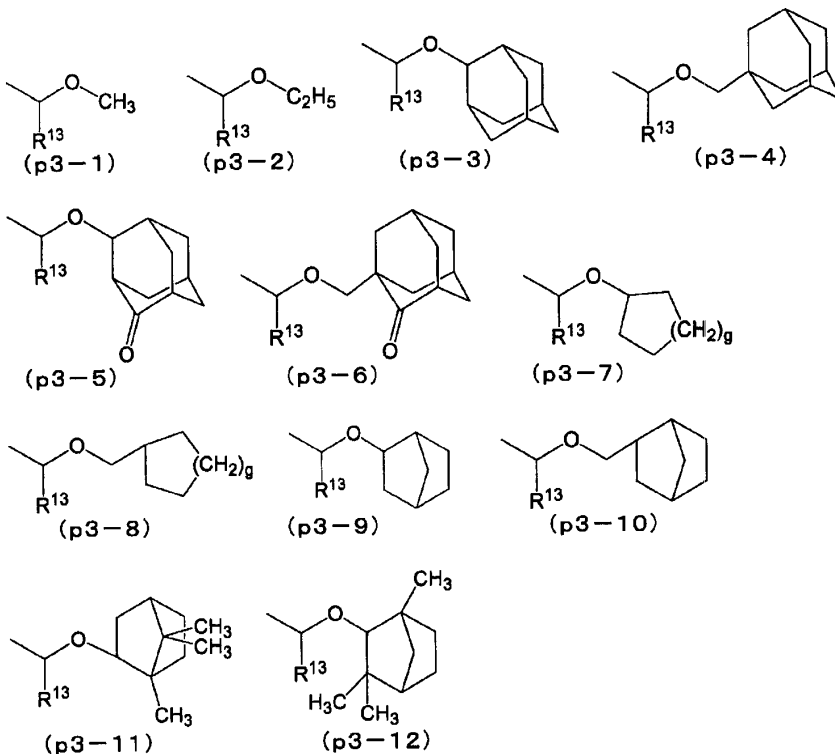
[0189]  $R^{19}$  가 고리형인 경우에는 탄소수 4 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 12 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 5 ~ 10 이 가장 바람직하다. 구체적으로는 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 아다만탄으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다.

[0190] 또한, 상기 식 (p2) 에 있어서는,  $R^{17}$  및  $R^{19}$  가 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기) 로,  $R^{19}$  의 말단과  $R^{17}$  의 말단이 결합하고 있어도 된다.

[0191] 이 경우,  $R^{17}$  과,  $R^{19}$  와,  $R^{19}$  가 결합한 산소 원자와, 그 산소 원자 및  $R^{17}$  이 결합한 탄소 원자에 의해 고리형기가 형성되어 있다. 그 고리형기로서는, 4 ~ 7 원자 고리가 바람직하고, 4 ~ 6 원자 고리가 보다 바람직하다. 그 고리형기의 구체예로서는, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기 등을 들 수 있다.

[0192] 아세탈형 산해리성 용해 억제기의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식 (p3-1) ~ (p3-12) 로 나타내는 기 등을 들 수 있다.

[0193] [화학식 13]

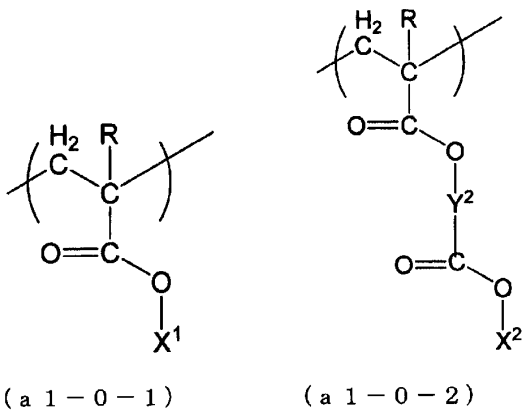


[0194]

[0195] [식 중,  $R^{13}$  은 수소 원자 또는 메틸기이고, g 는 상기와 동일하다.]

[0196] 구성 단위 (a1) 로서, 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (a1-0-1) 로 나타내는 구성 단위, 하기 일반식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위 등을 들 수 있다.

[0197] [화학식 14]



[0198]

[0199] [식 중, R 은 수소 원자, 저급 알킬기 또는 할로겐화 저급 알킬기이고 ; X<sup>1</sup> 은 산해리성 용해 억제기이고 ; Y<sup>2</sup> 는 2 개의 연결기이고 ; X<sup>2</sup> 는 산해리성 용해 억제기이다.]

[0200]

일반식 (a1-0-1) 중, R 은 상기 식 (a0-1) 중의 R<sup>1</sup> 과 동일하다.

[0201]

X<sup>1</sup> 은 산해리성 용해 억제기이면 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어 상기 서술한 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기, 아세탈형 산해리성 용해 억제기 등을 들 수 있고, 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기가 바람직하다.

[0202]

일반식 (a1-0-2) 에 있어서, R 은 상기와 동일하다.

[0203]

X<sup>2</sup> 는 식 (a1-0-1) 중의 X<sup>1</sup> 과 동일하다.

[0204]

Y<sup>2</sup> 의 2 개의 연결기로서는, 상기 식 (a0-1) 중의 R<sup>2</sup> 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0205]

Y<sup>2</sup> 로서는, 상기 알킬렌기, 2 개의 지방족 고리형기 또는 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기가 바람직하다. 이들 중에서도, 헤테로 원자를 함유하는 2 개의 연결기가 바람직하고, 특히 헤테로 원자로서 산소 원자를 갖는 직사슬형의 기, 예를 들어 에스테르 결합을 포함하는 기가 특히 바람직하다.

[0206]

그 중에서도, 상기 -A-O-B- 또는 -A-C(=O)-O-B- 로 나타내는 기가 바람직하고, 특히 -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- 로 나타내는 기가 바람직하다.

[0207]

a 는 1 ~ 5 의 정수이고, 1 또는 2 가 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다.

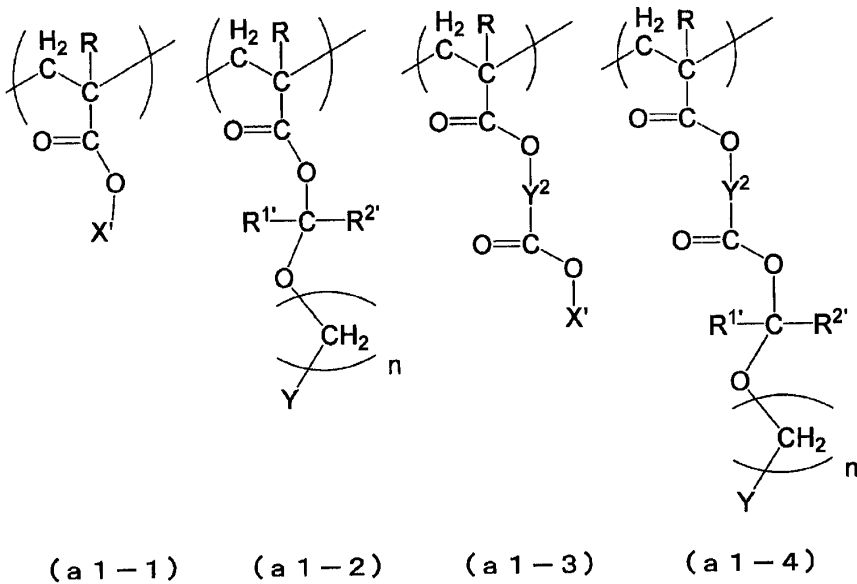
[0208]

b 는 1 ~ 5 의 정수이고, 1 또는 2 가 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다.

[0209]

구성 단위 (a1) 로서, 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (a1-1) ~ (a1-4) 로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다.

[0210] [화학식 15]



[0211]

[0212] [식 중, X' 는 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기를 나타내고, Y 는 탄소수 1 ~ 5 의 저급 알킬기, 또는 지방족 고리형기를 나타내고 ; n 은 0 ~ 3 의 정수를 나타내고 ; Y<sup>2</sup> 는 2 가의 연결기를 나타내고 ; R 은 상기와 동일하고, R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 저급 알킬기를 나타낸다.]

[0213] 상기 식 중, X' 는 상기 X<sup>1</sup> 에 있어서 예시한 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0214] R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>, n, Y 로서는, 각각 상기 서술한 「아세탈형 산해리성 용해 억제기」의 설명에 있어서 예시한 일반식 (p1) 에 있어서의 R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>, n, Y 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0215] Y<sup>2</sup> 로서는, 상기 서술한 일반식 (a1-0-2) 에 있어서의 Y<sup>2</sup> 와 동일한 것을 들 수 있다.

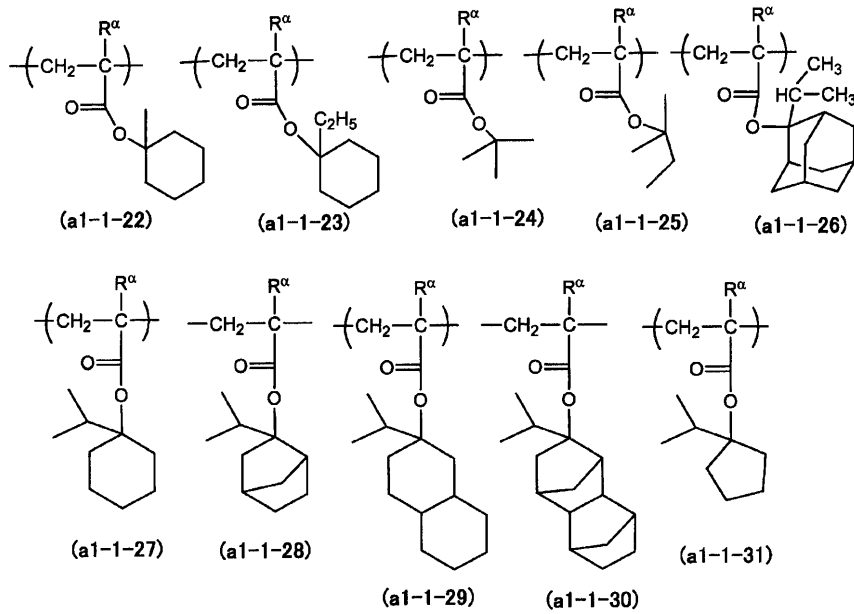
[0216] 이하에, 상기 일반식 (a1-1) ~ (a1-4) 로 나타내는 구성 단위의 구체예를 나타낸다.

[0217] 이하의 각 식 중, R<sup>a</sup> 은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.



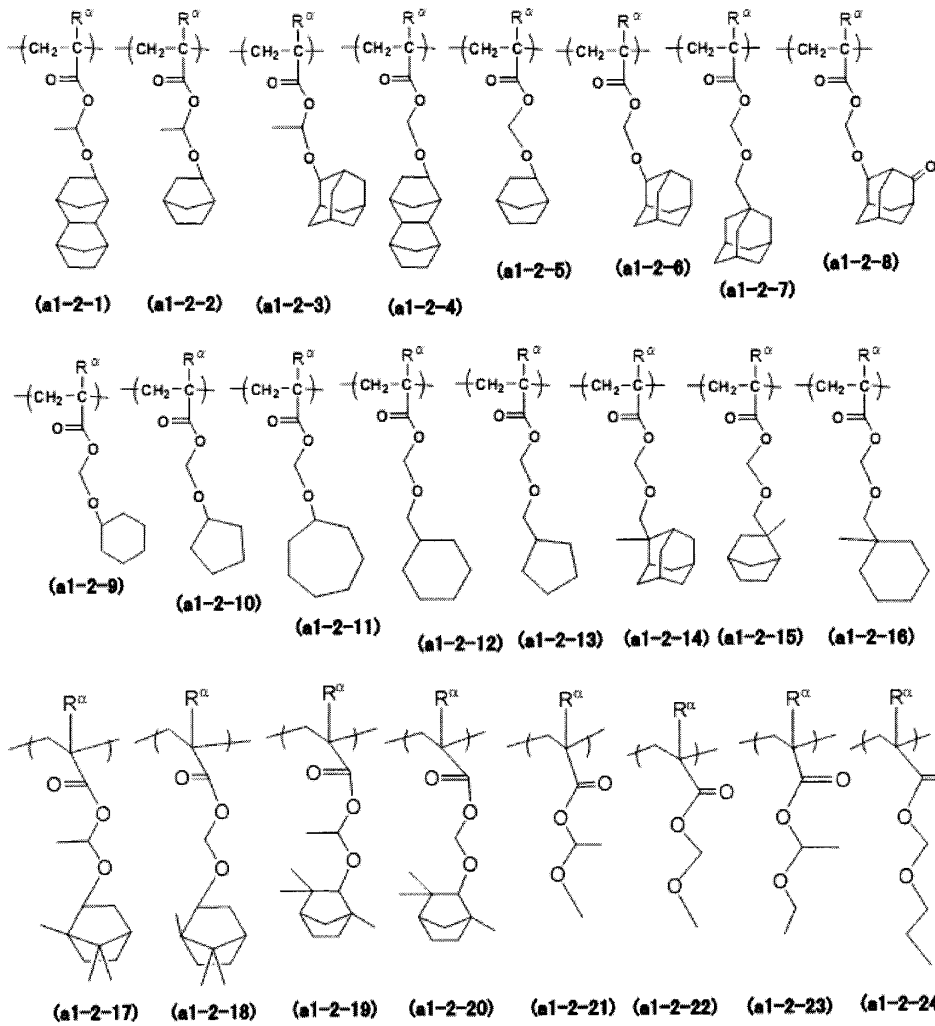


[0220] [화학식 17]



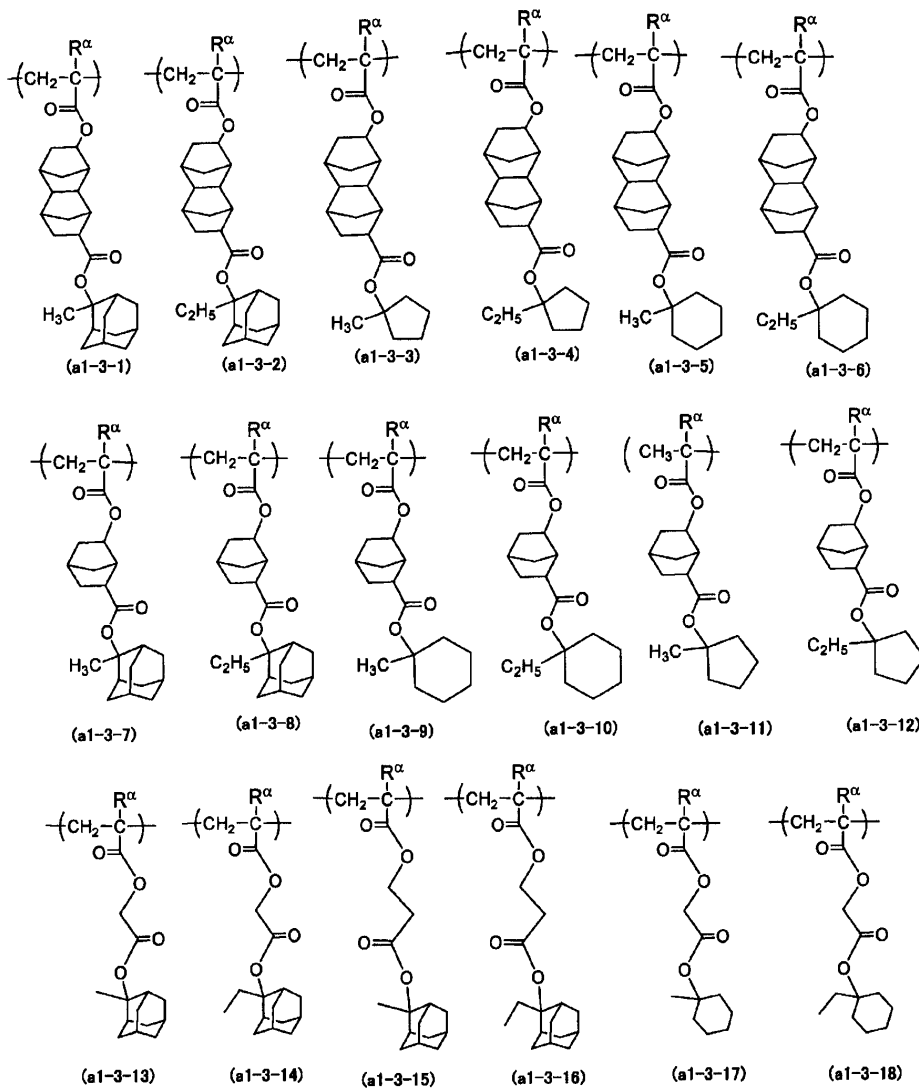
[0221]

[0222] [화학식 18]



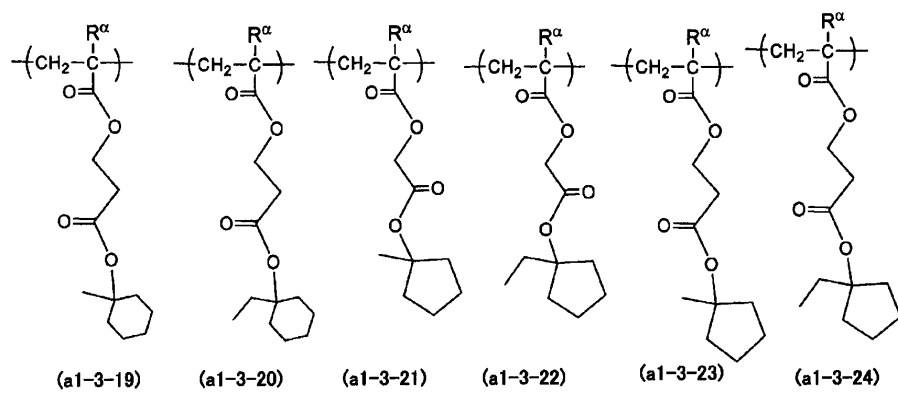
[0223]

[0224] [화학식 19]



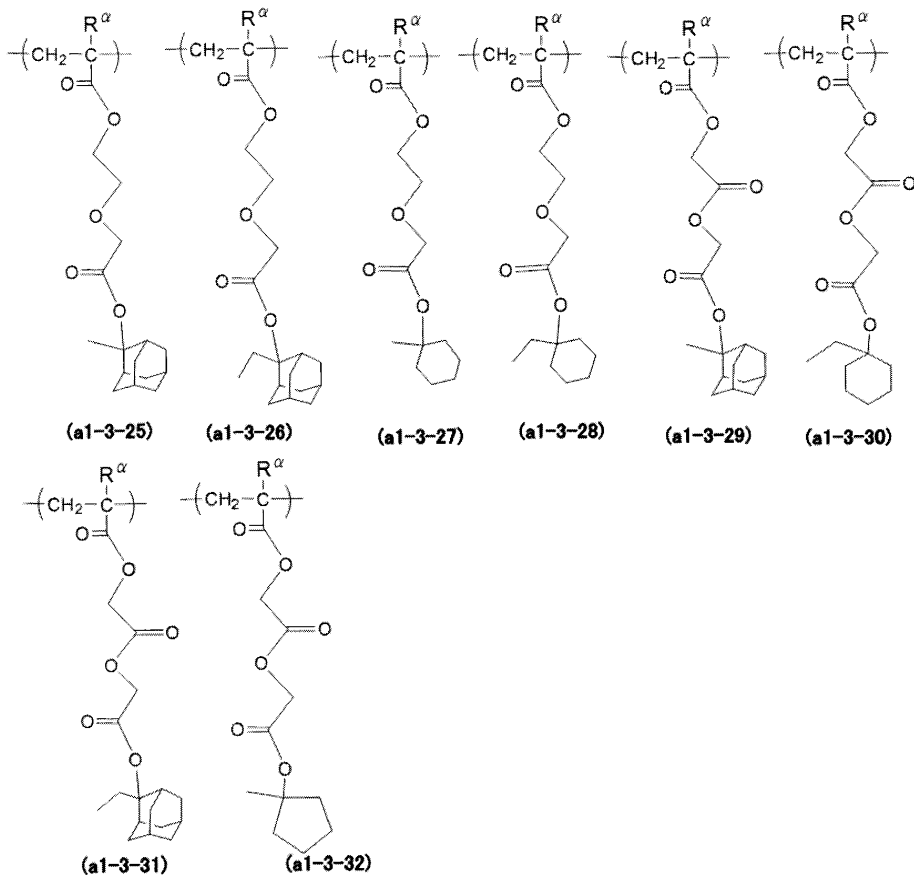
[0225]

[0226] [화학식 20]



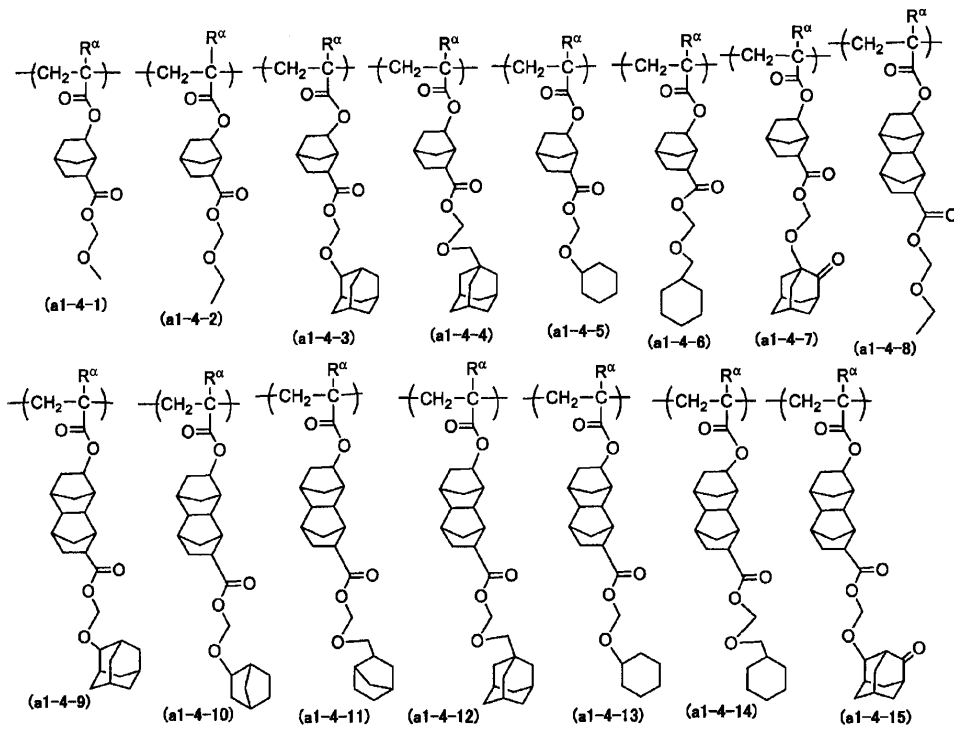
[0227]

[0228] [화학식 21]



[0229]

[0230] [화학식 22]

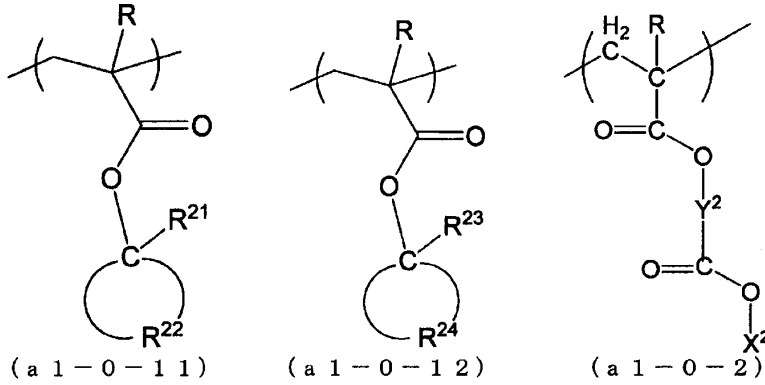


[0231]

[0232] 구성 단위 (a1) 로서는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0233] 본 발명에 있어서는, 특히 해상성, 레지스트 패턴 형상 등의 리소그래피 특성이 우수하다는 점에서, 구성 단위 (a1) 로서, 하기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위, 하기 일반식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위 및 하기 일반식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 것이 바람직하다.

[0234] [화학식 23]



[0235]

[0236] [식 중, R 은 수소 원자, 저급 알킬기 또는 할로젠화 저급 알킬기이고, R<sup>21</sup> 은 알킬기이고, R<sup>22</sup> 는 당해 R<sup>22</sup> 가 결합한 탄소 원자와 함께 지방족 단고리형기를 형성하는 기이고, R<sup>23</sup> 은 분기사슬형의 알킬기이고, R<sup>24</sup> 는 당해 R<sup>24</sup> 가 결합한 탄소 원자와 함께 지방족 다고리형기를 형성하는 기이고, Y<sup>2</sup> 는 2 개의 연결기이고, X<sup>2</sup> 는 산해리성 용해 억제기이다.]

[0237] 각 식 중, R, Y<sup>2</sup>, X<sup>2</sup> 에 관한 설명은 상기와 동일하다.

[0238] 식 (a1-0-11) 중, R<sup>21</sup> 의 알킬기로서는, 상기 식 (1-1) ~ (1-9) 중의 R<sup>14</sup> 의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 에틸기가 가장 바람직하다.

[0239] R<sup>2</sup> 가, 당해 R<sup>2</sup> 가 결합한 탄소 원자와 함께 형성하는 지방족 단고리형기로서는, 상기 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기에 있어서 예시한 지방족 고리형기 중, 단고리형기인 것과 동일한 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 그 모노시클로알칸은 3 ~ 11 원자 고리인 것이 바람직하고, 3 ~ 8 원자 고리인 것이 보다 바람직하고, 4 ~ 8 원자 고리가 더욱 바람직하고, 5 또는 6 원자 고리가 특히 바람직하다.

[0240] 그 모노시클로알칸은 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 에테르성 산소 원자 (-O-) 로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 된다.

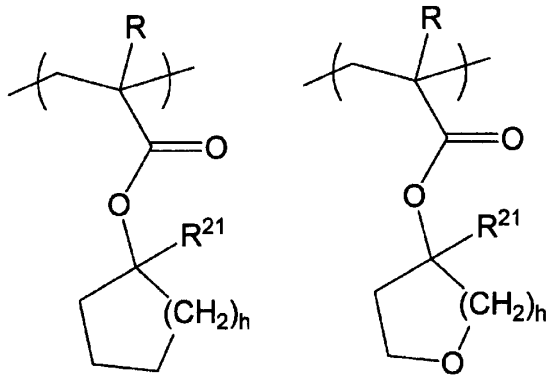
[0241] 또한, 그 모노시클로알칸은, 치환기로서, 저급 알킬기, 불소 원자 또는 불소화 알킬기를 가지고 있어도 된다.

[0242] 이러한 지방족 단고리형기를 구성하는 R<sup>22</sup> 로서는, 예를 들어 탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자 (-O-) 가 개재되어도 되는 직사슬형의 알킬렌기를 들 수 있다.

[0243] 식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위의 구체예로서는, 상기 식 (a1-1-16) ~ (a1-1-23) 으로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다. 이들 중에서도, 식 (a1-1-16) ~ (a1-1-17), (a1-1-20) ~ (a1-1-23) 으로 나타내는 구성 단위를 포괄하는 하기 (a1-1-02) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다. 또한, 하기 (a1-1-02') 로 나타내는 구성 단위도 바람직하다.

[0244] 각 식 중, h 는 1 ~ 7 이 바람직하고, 1 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 1 또는 2 가 특히 바람직하며, 2 가 가장 바람직하다.

[0245] [화학식 24]



( a 1 - 1 - 0 2 )      ( a 1 - 1 - 0 2 ' )

[0246]

[0247] (식 중, R, R<sup>21</sup> 은 각각 상기와 동일하고, h 는 1 ~ 7 의 정수이다.)

[0248] 식 (a1-0-12) 중, R<sup>23</sup> 의 분기사슬형 알킬기로서는, 상기 식 (1-1) ~ (1-9) 중의 R<sup>14</sup> 의 알킬기에서 예시한 분기사슬형 알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 이소프로필기가 가장 바람직하다.

[0249] R<sup>24</sup> 가, 당해 R<sup>24</sup> 가 결합한 탄소 원자와 함께 형성하는 지방족 다고리형기로서는, 상기 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기에 있어서 예시한 지방족 고리형기 중, 다고리형기인 것과 동일한 것을 들 수 있다.

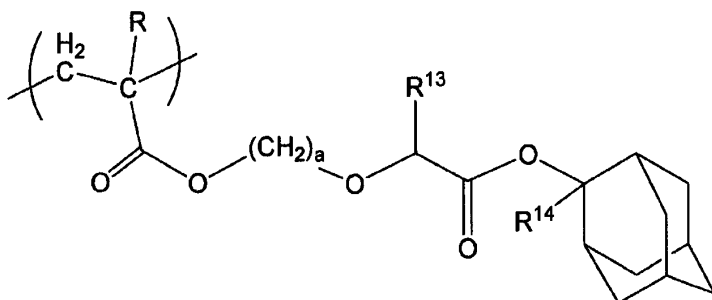
[0250] 식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위의 구체예로서는, 상기 식 (a1-1-26) ~ (a1-1-31) 로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다.

[0251] 식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로서는, 상기 식 (a1-3) 또는 (a1-4) 로 나타내는 구성 단위를 들 수 있고, 특히 식 (a1-3) 으로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0252] 식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로서는, 특히 식 중의 Y<sup>2</sup> 가 상기 -A-O-B- 또는 -A-C(=O)-O-B- 로 나타내는 기인 것이 바람직하다.

[0253] 이러한 구성 단위로서 바람직한 것으로는, 하기 일반식 (a1-3-01) 로 나타내는 구성 단위 ; 하기 일반식 (a1-3-02) 로 나타내는 구성 단위 ; 하기 일반식 (a1-3-03) 으로 나타내는 구성 단위 등을 들 수 있다.

[0254] [화학식 25]

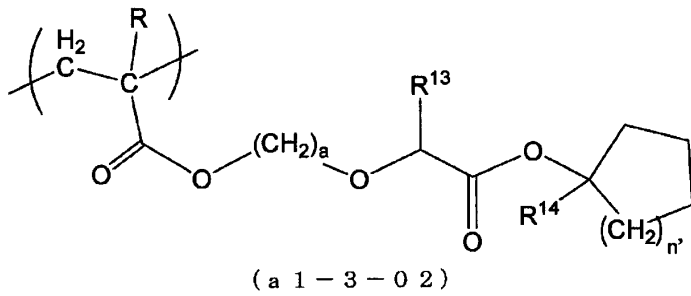


( a 1 - 3 - 0 1 )

[0255]

[0256] (식 중, R, R<sup>14</sup> 는 상기와 동일하고, R<sup>13</sup> 은 수소 원자 또는 메틸기이고, a 는 1 ~ 10 의 정수이다.)

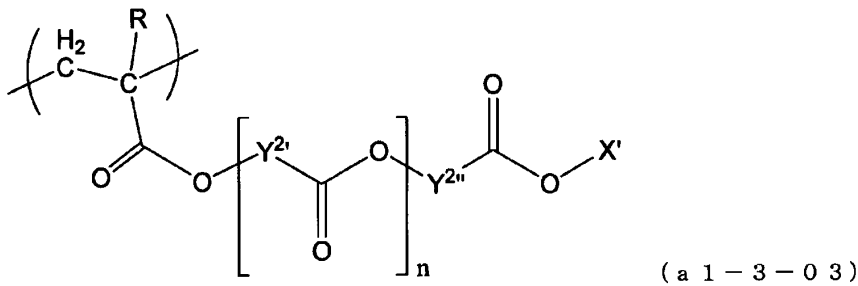
[0257] [화학식 26]



[0258]

[0259] (식 중, R, R<sup>14</sup> 는 상기와 동일하고, R<sup>13</sup> 은 수소 원자 또는 메틸기이고, a 는 1 ~ 10 의 정수이고, n' 는 0 ~ 3 의 정수이다.)

[0260] [화학식 27]



[0261]

[0262] [식 중, R 은 상기와 동일하고, Y<sup>2'</sup> 및 Y<sup>2''</sup> 는 각각 독립적으로 2 개의 연결기이고, X' 는 산해리성 용해 억제기이고, n 은 0 ~ 3 의 정수이다.]

[0263] 식 (a1-3-01) ~ (a1-3-02) 중, R<sup>13</sup> 은 수소 원자가 바람직하다.

[0264] a 는 1 ~ 8 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 가장 바람직하다.

[0265] n' 는 1 또는 2 가 바람직하고, 2 가 가장 바람직하다.

[0266] 식 (a1-3-01) 로 나타내는 구성 단위의 구체예로서는, 상기 식 (a1-3-25) ~ (a1-3-26) 으로 나타내는 구성 단위 등을 들 수 있다.

[0267] 식 (a1-3-02) 로 나타내는 구성 단위의 구체예로서는, 상기 식 (a1-3-27) ~ (a1-3-28) 로 나타내는 구성 단위 등을 들 수 있다.

[0268] 식 (a1-3-03) 중, Y<sup>2'</sup>, Y<sup>2''</sup> 에 있어서의 2 개의 연결기로서는, 상기 일반식 (a1-3) 에 있어서의 Y<sup>2</sup> 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0269] Y<sup>2'</sup> 로서는, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하고, 직사슬형 알킬렌기가 더욱 바람직하다. 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기가 가장 바람직하다.

[0270] Y<sup>2''</sup> 로서는, 치환기를 가지고 있어도 되는 2 개의 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하고, 직사슬형 알킬렌기가 더욱 바람직하다. 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기가 가장 바람직하다.

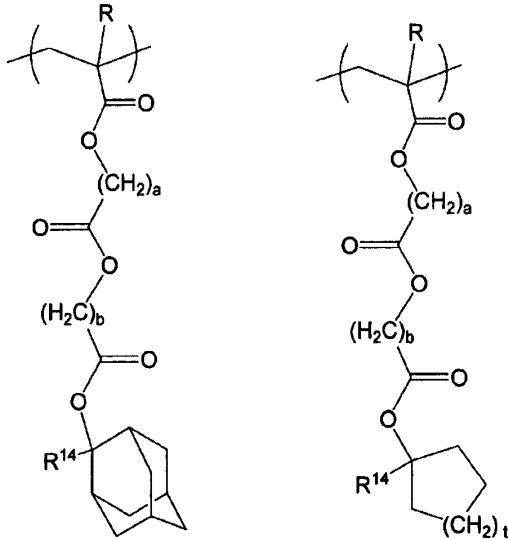
[0271] X' 에 있어서의 산해리성 용해 억제기는 상기와 동일한 것을 들 수 있고, 제 3 급 알킬에스테르형 산해리성 용해 억제기인 것이 바람직하고, 상기 서술한 (i) 1 개의 지방족 고리형기의 고리 골격 상에 제 3 급 탄소 원자를 갖는 기가 보다 바람직하고, 그 중에서도 상기 일반식 (1-1) 로 나타내는 기가 바람직하다.

[0272] n 은 0 ~ 3 의 정수이고, n 은 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 이 보다 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다.

[0273] 식 (a1-3-03) 으로 나타내는 구성 단위로서는, 하기 일반식 (a1-3-03-1) 또는 (a1-3-03-2) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다. 구체적으로는, 상기 식 (a1-3-29) ~ (a1-3-32) 로 나타내는 구성 단위 등을 들 수 있다.

이들 중에서도, 식 (a1-3-03-1) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하고, 상기 식 (a1-3-29) 또는 (a1-3-31) 로 나타내는 구성 단위가 특히 바람직하다.

[0274] [화학식 28]



(a1-3-03-1)

(a1-3-03-2)

[0275]

[식 중, R 및 R<sup>14</sup> 는 각각 상기와 동일하고, R<sup>20</sup> 은 수소 원자 또는 메틸기이고, a 는 1 ~ 10 의 정수이고, b 는 1 ~ 10 의 정수이고, t 는 0 ~ 3 의 정수이다.]

[0277] a 는 1 ~ 5 의 정수가 바람직하고, 1 또는 2 가 특히 바람직하다.

[0278] b 는 1 ~ 5 의 정수가 바람직하고, 1 또는 2 가 특히 바람직하다.

[0279] t 는 1 ~ 3 의 정수가 바람직하고, 1 또는 2 가 특히 바람직하다.

[0280] 본 발명에서는, 특히, 구성 단위 (a1) 을 적어도 2 종을 갖는 것이 바람직하다. 리소그래피 특성이 양호해지기 때문에, (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a1) 은 2 ~ 4 종인 것이 바람직하고, 2 또는 3 종이 보다 바람직하다.

[0281] 이 경우, 그 적어도 2 종 중 적어도 1 종이 상기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위, 상기 일반식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위 및 상기 일반식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.

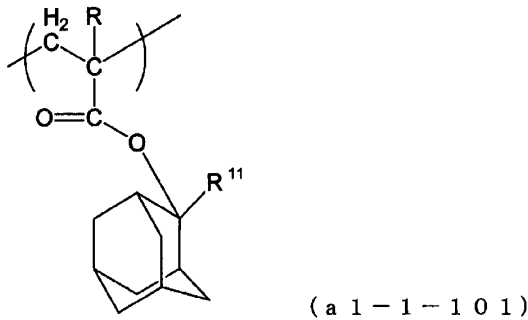
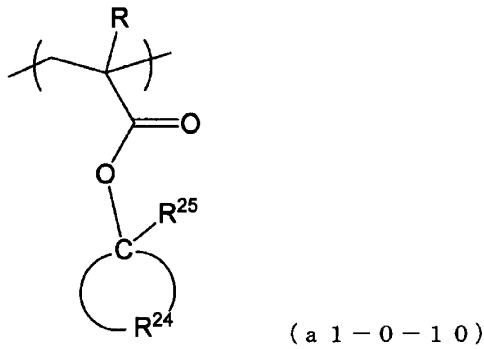
[0282] 이 경우, 그 적어도 2 종의 구성 단위 (a1) 은 상기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위, 상기 일반식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위 및 상기 일반식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 것만으로 구성되어도 되고, 이들 구성 단위의 적어도 1 종과, 이들에 해당하지 않는 구성 단위 (a1) 의 조합이어도 된다.

[0283] 상기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위, 상기 일반식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위 및 상기 일반식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과 조합하여 사용할 수 있는, 이들에 해당하지 않는 구성 단위 (a1) 로서는, 상기 일반식 (a1-1) 의 구체예로서 예시한 식 (a1-1-1) ~ (a1-1-2), (a1-1-7) ~ (a1-1-15) 를 포함하는 하기 일반식 (a1-1-10) 으로 나타내는 구성 단위, 상기 일반식 (a1-2) 로 나타내는 구성 단위, 상기 일반식 (a1-4) 로 나타내는 구성 단위 등을 들 수 있다.

[0284] 상기 일반식 (a1-1-10) 으로 나타내는 구성 단위로서는, 특히 상기 식 (a1-1-1) ~ 식 (a1-1-2) 를 포괄하는 하

기 일반식 (a1-1-101) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0285] [화학식 29]



[0286]

[0287] [식 중, R 은 상기와 동일하고, R<sup>25</sup> 및 R<sup>11</sup> 은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 알킬기이고, R<sup>24</sup> 는 상기와 동일하다.]

[0288] (A1) 성분 중, 구성 단위 (a1) 의 비율은, (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여, 10 ~ 80 몰% 가 바람직하고, 20 ~ 70 몰% 가 보다 바람직하고, 25 ~ 50 몰% 가 더욱 바람직하다. 하한치 이상으로 함으로써 레지스트 조성물로 하였을 때에 용이하게 패턴을 얻을 수 있고, 상한치 이하로 함으로써 다른 구성 단위와의 균형을 잡을 수 있다.

[0289] (구성 단위 (a2))

[0290] 구성 단위 (a2) 는 락톤 함유 고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위이다.

[0291] 여기서, 락톤 함유 고리형기란, -O-C(O)- 구조를 포함하는 1 개의 고리 (락톤 고리) 를 함유하는 고리형기를 나타낸다. 락톤 고리를 첫 번째 고리로서 세어서, 락톤 고리만인 경우에는 단고리형기, 추가로 다른 고리 구조를 갖는 경우에는 그 구조에 상관없이 다고리형기로 칭한다.

[0292] 구성 단위 (a2) 의 락톤 고리형기는 (A1) 성분을 레지스트막의 형성에 사용한 경우에, 레지스트막의 기판에 대한 밀착성을 높이거나, 물을 함유하는 현상액과의 친화성을 높이거나 함에 있어서 유효한 것이다.

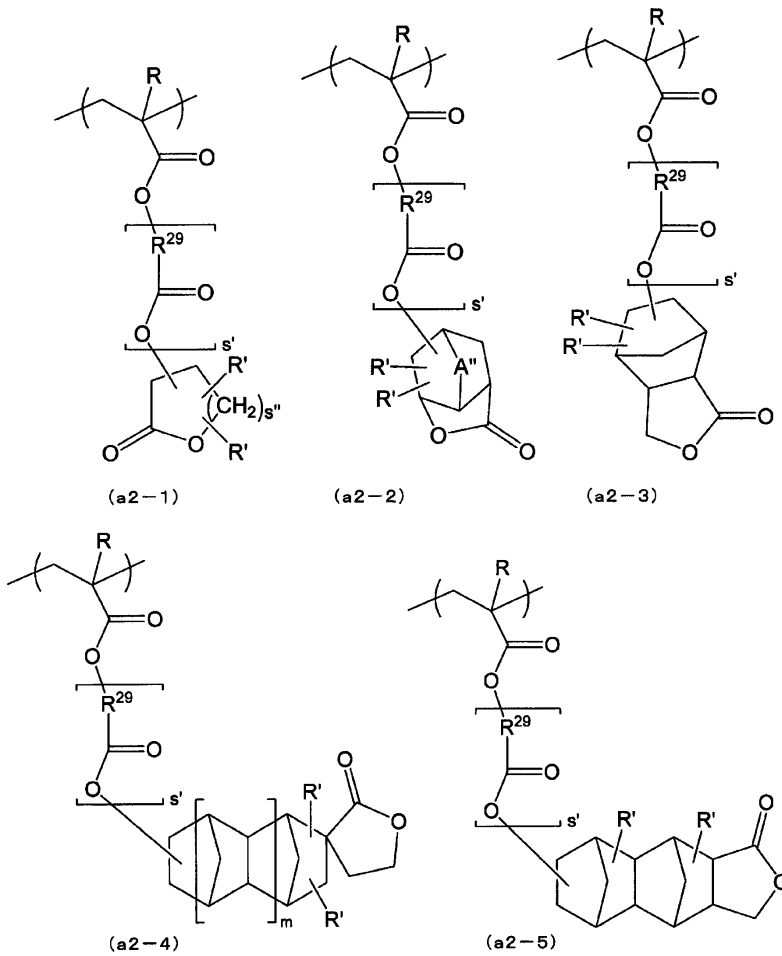
[0293] 구성 단위 (a2) 로서는 특별히 한정되지 않고 임의의 것을 사용 가능하다.

[0294] 구체적으로는, 락톤 함유 단고리형기로서는,  $\gamma$ -부티로락톤으로부터 수소 원자 1 개를 제거한 기, 메발로니락톤으로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 등을 들 수 있다. 또한, 락톤 함유 다고리형기로서는, 락톤 고리를 갖는 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸으로부터 수소 원자 1 개를 제거한 기를 들 수 있다.

[0295] 구성 단위 (a2) 의 예로서 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (a2-1) ~ (a2-5) 로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다.



[0296] [화학식 30]



[0297]

[0298] [식 중, R 은 수소 원자, 저급 알킬기 또는 할로젠화 저급 알킬기이고, R' 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 또는 -COOR'' 이고, R'' 는 수소 원자 또는 알킬기이고, R''' 는 2 개의 연결기이고, s' 는 0 또는 1 이고, s'' 는 0 또는 1 이고, A'' 는 산소 원자 또는 황 원자를 함유하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고, m 은 0 또는 1 의 정수이다.]

[0299]

일반식 (a2-1) ~ (a2-5) 에 있어서의 R 은 상기 구성 단위 (a1) 에 있어서의 R 과 동일하다.

[0300]

R' 로서는, 상기 일반식 (3-1) 중의 R<sup>6</sup> 과 동일한 것을 들 수 있다. R' 는 공업상 입수가 용이한 점 등을 고려하면 수소 원자가 바람직하다.

[0301]

A'' 로서는, 상기 일반식 (3-1) 중의 A' 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0302]

R''' 로서는, 상기 일반식 (a0-1) 중의 R<sup>2</sup> 와 동일한 것을 들 수 있다. R''' 로서는, 알킬렌기가 바람직하고, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 상기 R<sup>2</sup> 에서 예시한 직사슬형 알킬렌기, 분기사슬형 알킬렌기와 동일한 것을 들 수 있고, 메틸렌기가 가장 바람직하다.

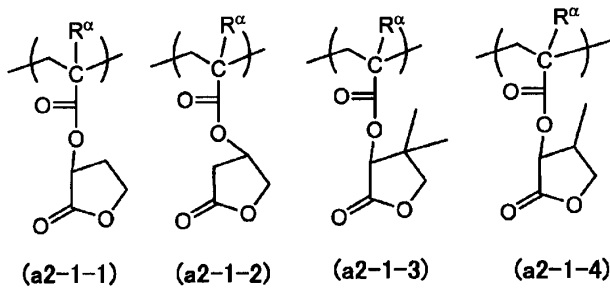
[0303]

각 식 중, s' 는 0 이어도 되고, 1 이어도 된다.

[0304]

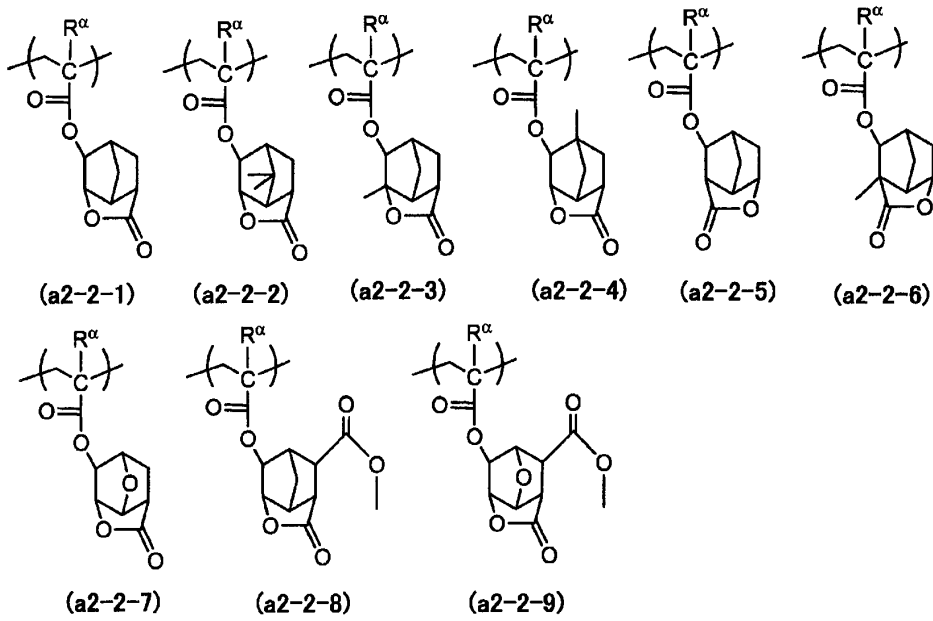
이하에, s' 가 0 인 경우의 상기 일반식 (a2-1) ~ (a2-5) 로 나타내는 구성 단위의 구체예를 예시한다. 이하의 각 식 중 R<sup>4</sup> 는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

[0305] [화학식 31]



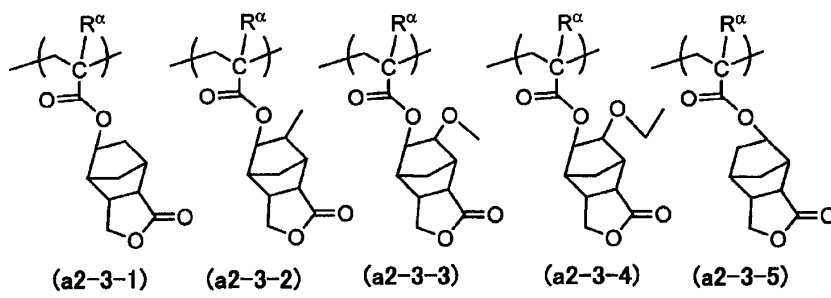
[0306]

[0307] [화학식 32]



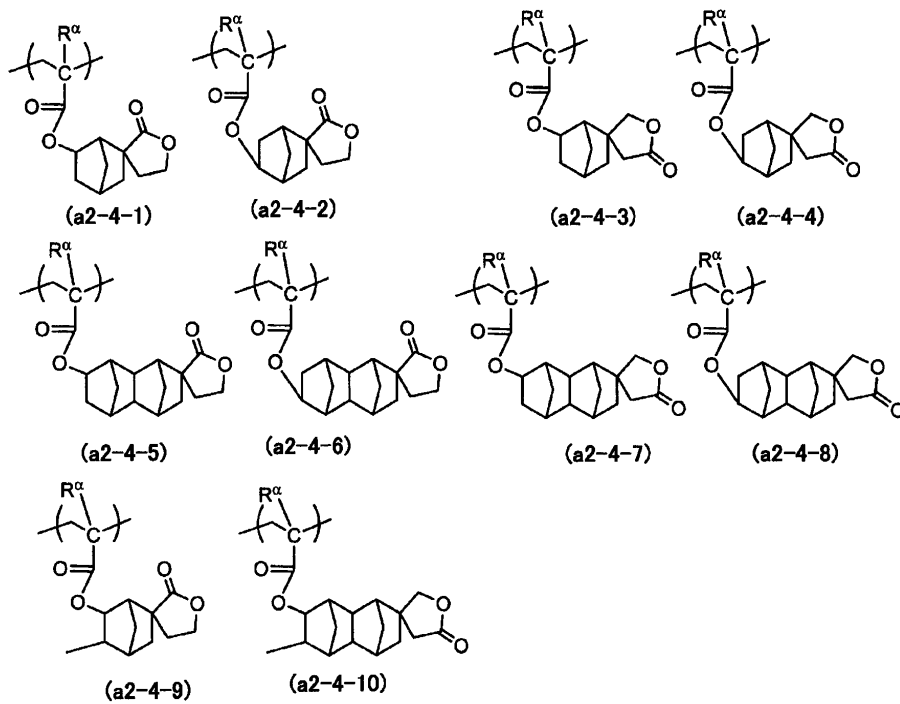
[0308]

[0309] [화학식 33]



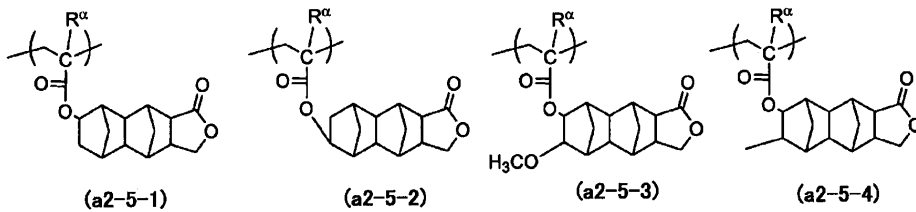
[0310]

[0311] [화학식 34]



[0312]

[0313] [화학식 35]



[0314]

[0315] 또한, s'이 1 인 경우의 상기 일반식 (a2-1) ~ (a2-5) 로 나타내는 구성 단위의 바람직한 구체예로서는, 상기 각 식 중, α 위치의 탄소 원자에 결합한 카르보닐옥시기에 있어서의 산소 원자 (-O-) 와, 그 산소 원자에 결합한 락톤 함유 고리형기 사이에, -CH<sub>2</sub>-C(=O)-O-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(=O)-O- 가 개재하는 것을 들 수 있다.

[0316] (A1) 성분 에 있어서, 구성 단위 (a2) 로서는, 1 종 을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0317] 본 발명 에 있어서, (A1) 성분 은, 특히 구성 단위 (a2) 로서, 상기 일반식 (a2-1) 로 나타내는 구성 단위 및 상기 일반식 (a2-2) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 것이 바람직하다.

[0318] (A1) 성분 중의 구성 단위 (a2) 의 비율은, 당해 (A1) 성분 을 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하여 형성되는 레지스트막의 기판 등의 지지체에 대한 밀착성, 현상액과의 친화성 등이 우수하다는 점에서, (A1) 성분 을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여, 1 ~ 50 몰% 이상인 것이 바람직하고, 5 ~ 50 몰% 가 보다 바람직하고, 10 ~ 45 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0319] 또한, (A1) 성분 에 있어서는, 여러 가지의 리소그래피 특성이 우수하다는 점에서, 상기 구성 단위 (a0) 및 구성 단위 (a2) 의 합계 비율 (구성 단위 (a2) 를 갖지 않은 경우에는 구성 단위 (a0) 만의 비율) 이, (A1) 성분 을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여, 5 ~ 70 몰% 인 것이 바람직하고, 1 ~ 70 몰% 인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 65 몰% 인 것이 더욱 바람직하고, 20 ~ 65 몰% 가 가장 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, MEF, CDU, 패턴 형상이 더욱 양호해진다.

[0320] (A1) 성분 이 구성 단위 (a0) 및 구성 단위 (a2) 의 양쪽을 함유하는 경우, 당해 (A1) 성분 중의 구성 단위 (a0)

및 구성 단위 (a2) 의 비율은, 구성 단위 (a0) 이 1 ~ 40 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 35 몰% 가 더욱 바람직하고, 15 ~ 30 몰% 가 가장 바람직하고, 구성 단위 (a2) 는 1 ~ 45 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 45 몰% 가 더욱 바람직하고, 20 ~ 45 몰% 가 가장 바람직하다.

[0321] (구성 단위 (a3))

[0322] 구성 단위 (a3) 은 극성기 함유 지방족 탄화수소기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위이다.

[0323] (A1) 성분이 구성 단위 (a3) 을 가짐으로써, (A) 성분의 친수성이 높아지고, 현상액과의 친화성이 높아져, 노광 부에서의 알칼리 용해성이 향상되고, 해상성의 향상에 기여한다.

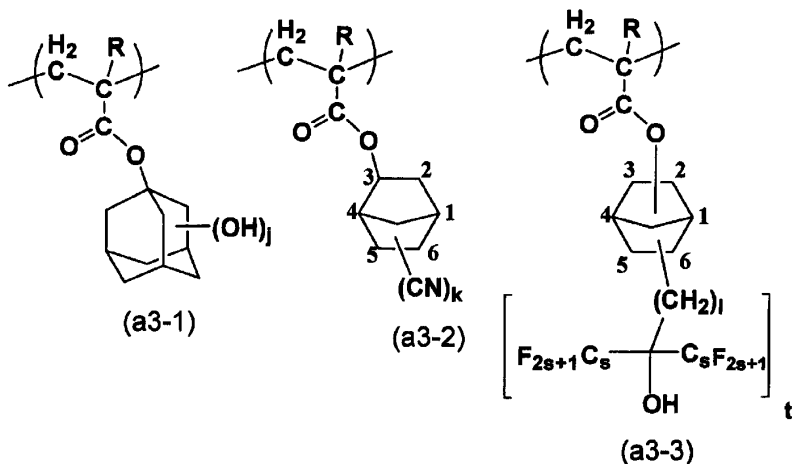
[0324] 극성기로서는, 수산기, 시아노기, 카르복시기, 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 히드록시알킬기 등을 들 수 있고, 특히 수산기가 바람직하다.

[0325] 지방족 탄화수소기로서는, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 또는 분기사슬형 탄화수소기 (바람직하게는 알킬렌기) 나, 다고리형의 지방족 탄화수소기 (다고리형기) 를 들 수 있다. 그 다고리형기로서는, 예를 들어 ArF 엑시머 레이저용 레지스트 조성물용의 수지에 있어서 다수 제안되어 있는 것 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 그 다고리형기의 탄소수는 7 ~ 30 인 것이 바람직하다.

[0326] 그 중에서도, 수산기, 시아노기, 카르복시기, 또는 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 히드록시알킬기를 함유하는 지방족 다고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 보다 바람직하다. 그 다고리형기로서는, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 이들 다고리형기 중에서도, 아다만탄으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 노르보르난으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 테트라시클로도데칸으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 공업상 바람직하다.

[0327] 구성 단위 (a3) 으로서는, 극성기 함유 지방족 탄화수소기에 있어서의 탄화수소기가 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 또는 분기사슬형 탄화수소기일 때에는, 아크릴산의 히드록시에틸에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하고, 그 탄화수소기가 다고리형기일 때에는, 하기 식 (a3-1) 로 나타내는 구성 단위, (a3-2) 로 나타내는 구성 단위, (a3-3) 으로 나타내는 구성 단위를 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0328] [화학식 36]

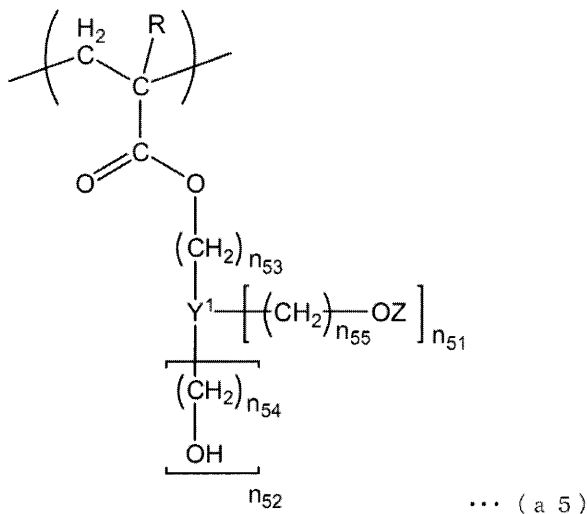


[0329]

[0330] (식 중, R 은 상기와 동일하고, j 는 1 ~ 3 의 정수이고, k 는 1 ~ 3 의 정수이고, t' 는 1 ~ 3 의 정수이고, l 은 1 ~ 5 의 정수이고, s 는 1 ~ 3 의 정수이다.)

[0331] 식 (a3-1) 중, j 는 1 또는 2 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 더욱 바람직하다. j 가 2 인 경우에는, 수산기가 아다만틸기의 3 위치와 5 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다. j 가 1 인 경우에는, 수산기가 아다만틸기의 3 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

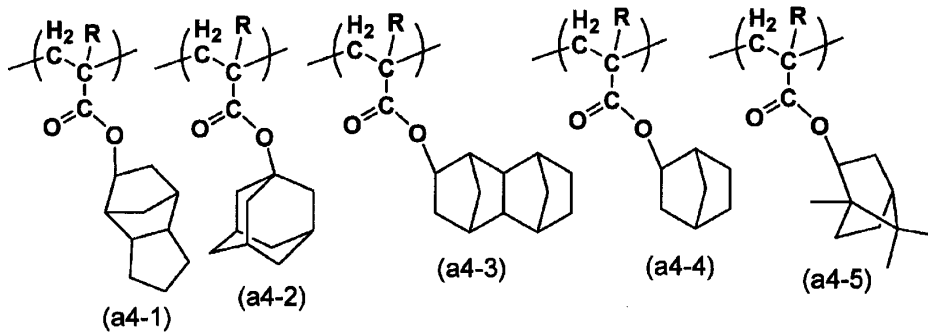
- [0332] j 는 1 인 것이 바람직하고, 특히 수산기가 아다만틸기의 3 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.
- [0333] 식 (a3-2) 중, k 는 1 인 것이 바람직하다. 시아노기는 노르보르닐기의 5 위치 또는 6 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.
- [0334] 식 (a3-3) 중, t' 는 1 인 것이 바람직하다. 1 은 1 인 것이 바람직하다. s 는 1 인 것이 바람직하다. 이들은 아크릴산의 카르복시기의 말단에 2-노르보르닐기 또는 3-노르보르닐기가 결합하고 있는 것이 바람직하다. 불소화 알킬알코올은 노르보르닐기의 5 또는 6 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.
- [0335] 구성 단위 (a3) 으로서는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0336] (A1) 성분 중의 구성 단위 (a3) 의 비율은, 당해 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위에 대하여, 5 ~ 50 몰% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 40 몰% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 25 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0337] (그 밖의 구성 단위)
- [0338] 공중합체 (A1) 은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 상기 구성 단위 (a1) ~ (a3) 이외의 기타 구성 단위를 포함하고 있어도 된다.
- [0339] 그 기타 구성 단위는 상기 서술한 구성 단위 (a1) ~ (a3) 으로 분류되지 않는 다른 구성 단위이면 특별히 한정 되지 않고, ArF 엑시머 레이저용, KrF 엑시머 레이저용 (바람직하게는 ArF 엑시머 레이저용) 등의 레지스트용 수지에 사용되는 것으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것이 사용 가능하다.
- [0340] 그 기타 구성 단위로서는, 예를 들어 산 비(非)해리성의 지방족 다고리형기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (이하, 구성 단위 (a4) 라고 한다.), 하기 일반식 (a5) 로 나타내는 구성 단위 (이하, 구성 단위 (a5) 라고 한다.) 등이 바람직하다.
- [0341] [화학식 37]



- [0342]
- [0343] [식 중, R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 할로젠화 알킬기이고 ; Y<sup>1</sup> 은 지방족 고리형기이고, Z 는 제 3 급 알킬기 함유기 또는 알콕시알킬기이고 ; n<sub>51</sub> 은 1 ~ 3 의 정수이고, n<sub>52</sub> 는 0 ~ 2 의 정수이고, 또한 n<sub>51</sub>+n<sub>52</sub> = 1 ~ 3 이고 ; n<sub>53</sub> ~ n<sub>55</sub> 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이다.]
- [0344] 구성 단위 (a4) 에 있어서의 다고리형기는, 예를 들어 상기한 구성 단위 (a1) 의 경우에 예시한 것과 동일한 것을 예시할 수 있고, ArF 엑시머 레이저용, KrF 엑시머 레이저용 (바람직하게는 ArF 엑시머 레이저용) 등의 레지스트 조성물의 수지 성분에 사용되는 것으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것이 사용 가능하다.
- [0345] 특히 트리시클로데카닐기, 아다만틸기, 테트라시클로도데카닐기, 이소보르닐기, 노르보르닐기에서 선택되는 적어도 1 종이면, 공업상 입수하기 쉽거나 한 점에서 바람직하다. 이들 다고리형기는 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬기를 치환기로서 갖고 있어도 된다.

[0346] 구성 단위 (a4) 로서 구체적으로는, 하기 일반식 (a4-1) ~ (a4-5) 의 구조의 것을 예시할 수 있다.

[0347] [화학식 38]



[0348]

[0349] [식 중, R 은 상기와 동일하다]

[0350] 이러한 구성 단위 (a4) 를 (A1) 성분 에 함유시키는 경우, 구성 단위 (a4) 의 비율은, (A1) 성분 을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 에 대하여, 1 ~ 30 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 20 몰% 가 보다 바람직하다.

[0351] 구성 단위 (a5) 는 상기 일반식 (a5) 로 나타내는 구성 단위이다.

[0352] 식 (a5) 중, R 은 상기 구성 단위 (a1) 의 설명 중의 R 과 동일하다. R 로서는, 수소 원자 또는 메틸기 가 바람직하다.

[0353] Y<sup>1</sup> 은 지방족 고리형기이다. 「지방족 고리형기」는 방향족성을 갖지 않는 단고리형기 또는 다고리형기인 것을 나타낸다.

[0354] 구성 단위 (a5) 에 있어서의 「지방족 고리형기」는 치환기를 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 치환기로는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 알킬기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.

[0355] 「지방족 고리형기」의 치환기를 제외한 기본적인 고리 (지방족 고리) 의 구조는 탄소 및 수소로 이루어지는 고리 (탄화수소 고리) 인 것에 한정되지는 않고, 그 고리 (지방족 고리) 의 구조 중에 산소 원자를 함유하고 있어도 된다. 또한, 「탄화수소 고리」는 포화, 불포화 중 어느 것이어도 되지만, 통상은 포화인 것이 바람직하다.

[0356] 지방족 고리형기는 다고리형기, 단고리형기 중 어느 것이어도 된다. 지방족 고리형기로서는, 예를 들어 저급 알킬기, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸 ; 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.

[0357] 또한, 당해 지방족 고리형기로서는, 예를 들어, 저급 알킬기, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 되는 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등도 들 수 있다.

[0358] 구성 단위 (a5) 에 있어서의 지방족 고리형기는 다고리형기인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 아다만탄으로부터 2 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다.

[0359] 상기 일반식 (a5) 중, Z 는 제 3 급 알킬기 함유기 또는 알콕시알킬기이다.

[0360] (제 3 급 알킬기 함유기)

[0361] 「제 3 급 알킬기」는 제 3 급 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타낸다. 「알킬기」는 전술한 바와 같이 1 가의 포화 탄화수소를 나타내고, 사슬형 (직사슬형, 분기사슬형) 알킬기 및 고리형 구조를 갖는 알킬기를 포함한다.

[0362] 「제 3 급 알킬기 함유기」는 그 구조 중에 제 3 급 알킬기를 함유하는 기를 나타낸다. 제 3 급 알킬기 함유기는 제 3 급 알킬기만으로 구성되어 있어도 되고, 제 3 급 알킬기와, 제 3 급 알킬기 이외의 다른 원자 또는 기로 구성되어 있어도 된다.

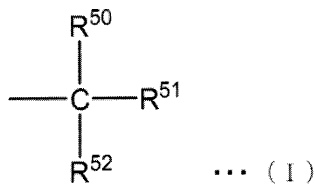
[0363] 제 3 급 알킬기와 함께 제 3 급 알킬기 함유기를 구성하는 상기 「제 3 급 알킬기 이외의 다른 원자 또는 기」로서는, 카르보닐옥시기, 카르보닐기, 알킬렌기, 산소 원자 (-O-) 등을 들 수 있다.

[0364] Z 에 있어서의 제 3 급 알킬기 함유기로서는, 고리형 구조를 갖지 않는 제 3 급 알킬기 함유기, 고리형 구조를 갖는 제 3 급 알킬기 함유기 등을 들 수 있다.

[0365] 고리형 구조를 갖지 않는 제 3 급 알킬기 함유기는 제 3 급 알킬기로서 분기사슬형의 제 3 급 알킬기를 함유하고, 또한 그 구조 내에 고리형 구조를 갖지 않는 기이다.

[0366] 분기사슬형의 제 3 급 알킬기로서는, 예를 들어 하기 일반식 (I) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0367] [화학식 39]



[0368]

[0369] 식 (I) 중,  $R^{50} \sim R^{52}$  는 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬기이다. 그 알킬기의 탄소수는 1 ~ 5 가 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하다.

[0370] 또한, 일반식 (I) 로 나타내는 기의 전체 탄소수는 4 ~ 7 인 것이 바람직하고, 4 ~ 6 인 것이 보다 바람직하고, 4 ~ 5 인 것이 가장 바람직하다.

[0371] 일반식 (I) 로 나타내는 기로서는, tert-부틸기, tert-펜틸기 등을 바람직하게 들 수 있고, tert-부틸기가 보다 바람직하다.

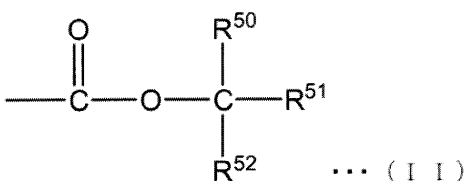
[0372] 고리형 구조를 갖지 않는 제 3 급 알킬기 함유기로서는, 상기 서술한 분기사슬형의 제 3 급 알킬기 ; 상기 서술한 분기사슬형의 제 3 급 알킬기가 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬렌기에 결합하여 이루어지는 제 3 급 알킬기 함유 사슬형 알킬기 ; 제 3 급 알킬기로서 상기 서술한 분기사슬형의 제 3 급 알킬기를 갖는 제 3 급 알킬옥시카르보닐기 ; 제 3 급 알킬기로서 상기 서술한 분기사슬형의 제 3 급 알킬기를 갖는 제 3 급 알킬옥시카르보닐알킬기 등을 들 수 있다.

[0373] 제 3 급 알킬기 함유 사슬형 알킬기에 있어서의 알킬렌기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 2 의 알킬렌기가 더욱 바람직하다.

[0374] 사슬형의 제 3 급 알킬옥시카르보닐기로서는, 예를 들어 하기 일반식 (II) 로 나타내는 기를 들 수 있다. 그 식 (II) 중의  $R^{50} \sim R^{52}$  는 상기 식 (I) 중의  $R^{50} \sim R^{52}$  와 동일하다.

[0375] 사슬형의 제 3 급 알킬옥시카르보닐기로서는, tert-부틸옥시카르보닐기 (t-boc), tert-펜틸옥시카르보닐기가 바람직하다.

[0376] [화학식 40]



[0377]

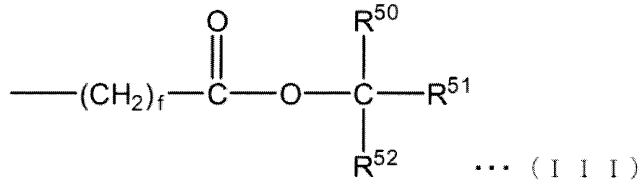
[0378] 사슬형의 제 3 급 알킬옥시카르보닐알킬기로서는, 예를 들어 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 기를 들 수 있다. 그 식 (III) 중의  $R^{50} \sim R^{52}$  는 상기 식 (I) 중의  $R^{50} \sim R^{52}$  와 동일하다. f 는 1 ~ 3 의 정수

이고, 1 또는 2 가 바람직하다.

[0379] 사슬형의 제 3 급 알킬옥시카르보닐알킬기로서는, tert-부틸옥시카르보닐메틸기, tert-부틸옥시카르보닐에틸기가 바람직하다.

[0380] 이들 중에서, 고리형 구조를 갖지 않는 제 3 급 알킬기 함유기로서는, 제 3 급 알킬옥시카르보닐기 또는 제 3 급 알킬옥시카르보닐알킬기가 바람직하고, 제 3 급 알킬옥시카르보닐기가 보다 바람직하고, tert-부틸옥시카르보닐기 (t-boc) 가 가장 바람직하다.

[0381] [화학식 41]



[0382]

[0383] 고리형 구조를 갖는 제 3 급 알킬기 함유기는 그 구조 내에 제 3 급 탄소 원자와 고리형 구조를 갖는 기이다.

[0384] 고리형 구조를 갖는 제 3 급 알킬기 함유기에 있어서, 고리형 구조는 고리를 구성하는 탄소수가 4 ~ 12 인 것이 바람직하고, 5 ~ 10 인 것이 보다 바람직하고, 6 ~ 10 인 것이 가장 바람직하다. 고리형 구조로서는, 예를 들어 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.

[0385] 고리형 구조를 갖는 제 3 급 알킬기 함유기로서는, 예를 들어, 제 3 급 알킬기로서 하기 [1] 또는 [2] 의 기를 갖는 기 등을 들 수 있다.

[0386] [1] 고리형의 알킬기 (시클로알킬기) 의 고리를 구성하는 탄소 원자에 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기가 결합하여, 그 탄소 원자가 제 3 급 탄소 원자로 되어 있는 기.

[0387] [2] 시클로알킬기의 고리를 구성하는 탄소 원자에, 제 3 급 탄소 원자를 갖는 알킬렌기 (분기사슬형 알킬렌기) 가 결합되어 있는 기.

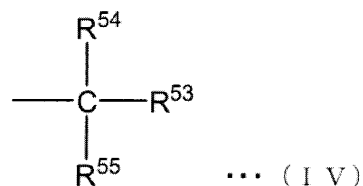
[0388] 상기 [1] 의 기에 있어서의 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬기의 탄소수는 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 1 ~ 4 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 3 인 것이 가장 바람직하다.

[0389] [1] 의 기로서는, 2-메틸-2-아다만틸기, 2-에틸-2-아다만틸기, 1-메틸-1-시클로알킬기, 1-에틸-1-시클로알킬기 등을 들 수 있다.

[0390] 상기 [2] 의 기에 있어서, 분기사슬형 알킬렌기가 결합되어 있는 시클로알킬기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기로서는, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 저급 알킬기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.

[0391] [2] 의 기로서는, 예를 들어 하기 화학식 (IV) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0392] [화학식 42]



[0393]

[0394] 식 (IV) 중, R<sup>53</sup> 은 치환기를 가지고 있어도 되고 가지고 있지 않아도 되는 시클로알킬기이다. 그 시클로알킬기가 가지고 있어도 되는 치환기로서는, 불소 원자, 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 5 의 불소화 저급 알킬



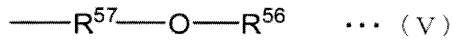
기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.

[0395]  $R^{54}$  및  $R^{55}$  는 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기이다. 그 알킬기로서는, 상기 식 (I) 중의  $R^{50} \sim R^{52}$  의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0396] (알콕시알킬기)

[0397] Z 에 있어서의 알콕시알킬기로서는, 예를 들어 하기 일반식 (V) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0398] [화학식 43]



[0399]

[0400] 식 중,  $R^{56}$  은 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기이다.

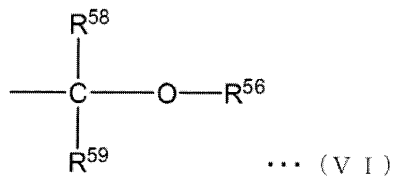
[0401]  $R^{56}$  이 직사슬형, 분기사슬형인 경우에는, 탄소수 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 에틸기, 메틸기가 더욱 바람직하며, 특히 에틸기가 가장 바람직하다.

[0402]  $R^{56}$  이 고리형인 경우에는 탄소수 4 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 12 인 것이 더욱 바람직하며, 탄소수 5 ~ 10 이 가장 바람직하다. 예를 들어, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로헥탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸이나, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 아다만탄으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다.

[0403]  $R^{57}$  은 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기이다. 그 알킬렌기는 탄소수 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 2 인 것이 더욱 바람직하다.

[0404] Z 의 알콕시알킬기로서는, 특히 하기 일반식 (VI) 으로 나타내는 기가 바람직하다.

[0405] [화학식 44]



[0406]

[0407] 식 (VI) 중,  $R^{56}$  은 상기와 동일하고,  $R^{58}$  및  $R^{59}$  는 각각 독립적으로 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기, 또는 수소 원자이다.

[0408]  $R^{58}$  및  $R^{59}$  에 있어서, 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 ~ 15 이고, 직사슬형, 분기사슬형 중 어느 것이어도 되며, 에틸기, 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다. 특히,  $R^{58}$  및  $R^{59}$  의 한쪽이 수소 원자이고, 다른쪽이 메틸기인 것이 바람직하다.

[0409] 상기 중에서도, Z 로서는, 제 3 급 알킬기 함유기가 바람직하고, 상기 일반식 (II) 로 나타내는 기가 보다 바람직하며, tert-부틸옥시카르보닐기 (t-boc) 가 가장 바람직하다.

[0410] 상기 일반식 (a5) 중,  $n_{51}$  은 1 ~ 3 의 정수이고,  $n_{52}$  는 0 ~ 2 의 정수이고, 또한,  $n_{51} + n_{52} = 1 \sim 3$  이다.

[0411]  $n_{51}$  은 1 인 것이 바람직하다.

[0412]  $n_{52}$  는 0 인 것이 바람직하다.

[0413]  $n_{51} + n_{52}$  는 1 인 것이 바람직하다.

[0414]  $n_{53}$  은 0 ~ 3 의 정수이고, 0 또는 1 인 것이 바람직하고, 0 인 것이 보다 바람직하다.

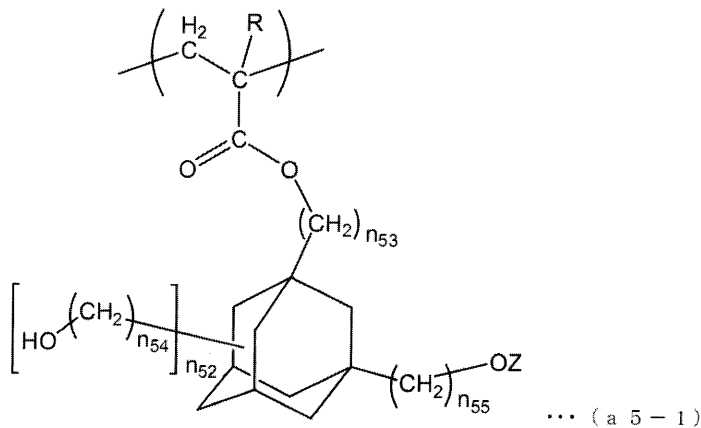
[0415]  $n_{54}$  는 0 ~ 3 의 정수이고, 0 또는 1 인 것이 바람직하고, 0 인 것이 보다 바람직하다.

[0416]  $n_{55}$  는 0 ~ 3 의 정수이고, 0 또는 1 인 것이 바람직하고, 0 인 것이 보다 바람직하다.

[0417] 또,  $n_{52}$  이 1 이상인 경우, 구성 단위 (a5) 는 상기 구성 단위 (a3) 의 정의에도 포함되지만, 식 (a5) 로 나타내는 구성 단위는 구성 단위 (a5) 에 해당하고, 구성 단위 (a3) 에는 해당하지 않는 것으로 한다. 또한, Z 가 산해리성을 갖는 경우, 구성 단위 (a5) 는 상기 구성 단위 (a1) 의 정의에도 포함되지만, 식 (a5) 로 나타내는 구성 단위는 구성 단위 (a5) 에 해당하고, 구성 단위 (a1) 에는 해당하지 않는 것으로 한다.

[0418] 구성 단위 (a5) 로는, 특히, 하기 일반식 (a5-1) 또는 (a5-2) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하고, 식 (a5-1) 로 나타내는 구성 단위가 보다 바람직하다.

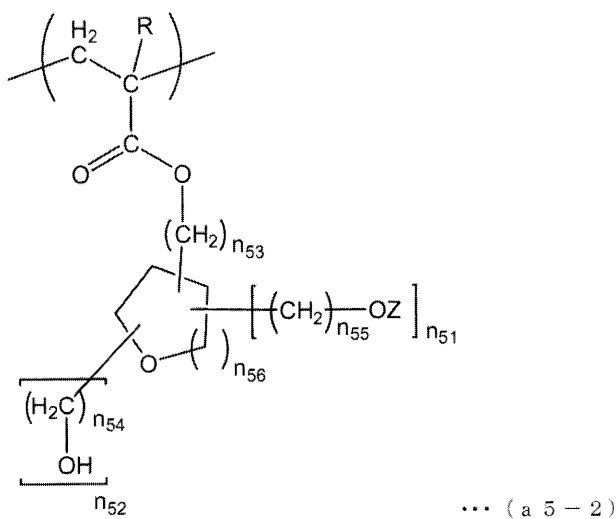
[0419] [화학식 45]



[0420]

[0421] [식 중, R, Z,  $n_{52} \sim n_{55}$  는 각각 상기와 동일하다.]

[0422] [화학식 46]



[0423]

[0424] [식 중, R, Z,  $n_{51} \sim n_{55}$  는 각각 상기와 동일하고,  $n_{56}$  은 1 ~ 3 의 정수이다.]

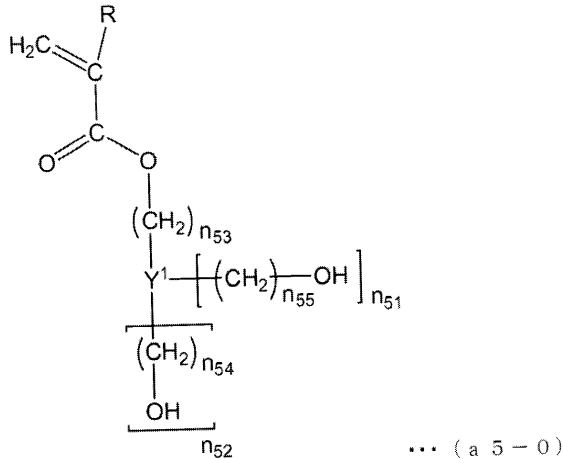
[0425] 상기 식 (a5-2) 중,  $n_{56}$  은 1 ~ 3 의 정수이고, 1 또는 2 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 보다 바람직하다.

[0426] 상기 식 (a5-2) 에 있어서의  $n_{53}$  이 0 인 경우, 아크릴산에스테르의 카르보닐옥시기 (-C(=O)-O-) 말단의 산소

원자는 고리형기 중의 산소 원자에 결합하는 탄소 원자에는 결합하고 있지 않은 것이 바람직하다.  $n_{53}$  이 0 인 경우, 특히, 당해 말단의 산소 원자와 당해 고리형기 중의 산소 원자 사이에는 탄소 원자가 2 개 이상 존재 하는 (이 탄소 원자의 수가 1 인 (즉 아세탈 결합이 되는) 경우를 제외한다) 것이 바람직하다.

[0427] 구성 단위 (a5) 를 유도하는 모노머는 예를 들어 하기 일반식 (a5-0) 으로 나타내는 화합물 (1 ~ 3 개의 알코 올성 수산기를 갖는 지방족 고리형기를 함유하는 아크릴산에스테르) 의 수산기의 일부 또는 전부를, 공지된 수 법을 사용하여 제 3 급 알킬기 함유기 또는 알콕시알킬기로 보호함으로써 합성할 수 있다.

[0428] [화학식 47]



[0429]

[0430] [식 중, R, Y<sup>1</sup>, n<sub>51</sub> ~ n<sub>55</sub> 는 각각 상기와 동일하다.]

[0431] (A1) 성분 중의 구성 단위 (a5) 의 비율은 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계에 대하여 1 ~ 50 몰% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 40 몰% 인 것이 보다 바람직하다. 하한치 이상으로 함으로써 유기 용제에 대한 용해성이 향상되고, 상한치 이하이면 다른 구성 단위와의 균형이 양호하다.

[0432] (A1) 성분은 구성 단위 (a0) 및 (a1) 을 갖는 공중합체인 것이 바람직하다. 이러한 공중합체로서는, 예를 들어 상기 구성 단위 (a0) 및 (a1) 로 이루어지는 공중합체, 구성 단위 (a0), (a1) 및 (a3) 으로 이루어지는 공중합 체, 구성 단위 (a0), (a1) 및 (a2) 로 이루어지는 공중합체, 구성 단위 (a0), (a1), (a2) 및 (a3) 으로 이루어 지는 공중합체, 구성 단위 (a0), (a1), (a3) 및 (a5) 로 이루어지는 공중합체 등을 예시할 수 있다.

[0433] 본 발명에서는, 특히 이들 공중합체가, 구성 단위 (a1) 로서, 상기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위, 일반식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위 및 일반식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택 되는 적어도 1 종을 갖는 것이 바람직하다.

[0434] 또한, 상기 공중합체는 전술한 바와 같이 구성 단위 (a1) 을 적어도 2 종 갖는 것이 바람직하고, 그 적어도 2 종 중 적어도 1 종이 상기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위, 일반식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위 및 일반식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 구성 단위인 것이 바람직하다.

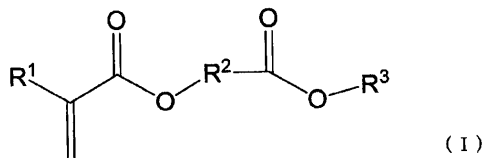
[0435] (A1) 성분의 질량 평균 분자량 (Mw) (겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 기준) 은 특별히 한정되지는 않지만, 2000 ~ 50000 이 바람직하고, 3000 ~ 30000 이 보다 바람직하고, 5000 ~ 20000 이 가장 바람직하다. 이 범위의 상한보다 작으면, 레지스트로서 사용하기에 충분한 레지스트 용제에 대한 용해성이 있고, 이 범위의 하한보다 크면, 내드라이 에칭성이나 레지스트 패턴 단면 형상이 양호하다.

[0436] 또한 분산도 (Mw/Mn) 는 1.0 ~ 5.0 이 바람직하고, 1.0 ~ 3.0 이 보다 바람직하고, 1.2 ~ 2.5 가 가장 바람 직하다. 또, Mn 은 수평균 분자량을 나타낸다.

[0437] (A) 성분에 있어서, (A1) 성분으로서는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

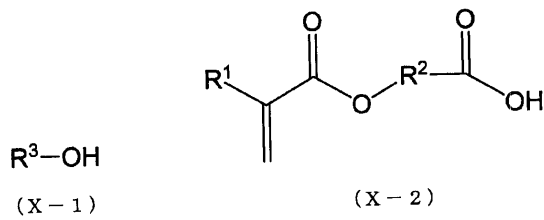
[0438] 2 종 이상을 병용하는 경우, 폴리머 합성이 용이해지고, 양호한 리소그래피 특성도 얻어진다. 이 경우, 2 종 이상의 (A1) 성분은 각각 상이한 구성 단위 (a1) 을 갖는 것이 바람직하다.

- [0439] 또한, 그 2 중 이상의 (A1) 성분 중 적어도 1 종이 상기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위, 상기 일반식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위 및 상기 일반식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.
- [0440] 이 경우, 그 2 중 이상의 (A1) 성분이 각각 갖는 구성 단위 (a1) 은 상기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위, 상기 일반식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위 및 상기 일반식 (a1-0-2) 로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 것만으로 구성되어도 되고, 이들 구성 단위의 적어도 1 종과, 이들에 해당하지 않는 구성 단위 (a1) 의 조합이어도 된다.
- [0441] 그 중에서도, 단고리형기와 다고리형기의 조합이 바람직하고, 예를 들어 상기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위와, 상기 일반식 (a1-0-12) 로 나타내는 구성 단위의 조합, 또는 상기 일반식 (a1-0-11) 로 나타내는 구성 단위와, (a1-1-1) ~ (a1-1-2), (a1-1-7) ~ (a1-1-15) 를 포함하는 상기 일반식 (a1-1-10) 으로 나타내는 구성 단위의 조합이 보다 바람직하다.
- [0442] (A) 성분 중의 (A1) 성분의 비율은, (A) 성분의 총 질량에 대하여 25 질량% 이상이 바람직하고, 50 질량% 가 보다 바람직하고, 75 질량% 가 더욱 바람직하고, 100 질량% 이어도 된다. 그 비율이 25 질량% 이상이면, 리소그래피 특성 등의 효과가 향상된다.
- [0443] (A1) 성분은 각 구성 단위를 유도하는 모노머를, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 과 같은 라디칼 중합 개시제를 사용한 공지된 라디칼 중합 등에 의해 중합시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0444] 또한, (A1) 성분에는, 상기 중합시에, 예를 들어 HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH 와 같은 연쇄 이동제를 병용하여 사용함으로써, 말단에 -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH 기를 도입해도 된다. 이와 같이, 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 히드록시알킬기가 도입된 공중합체는 현상 결함의 저감이나 LER (라인 에지 러프니스 : 라인 측벽의 불균일한 요철) 의 저감에 유효하다.
- [0445] 각 구성 단위를 유도하는 모노머는 시판되는 것을 사용해도 되고, 공지된 방법을 이용하여 합성해도 된다.
- [0446] 예를 들어 구성 단위 (a0) 을 유도하는 모노머로서는, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 화합물 (이하, 화합물 (I) 이라고 한다.) 를 들 수 있다.
- [0447] [화학식 48]



- [0448]
- [0449] [식 (I) 중, R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> 은 각각 상기와 동일하다.]
- [0450] 이러한 화합물 (I) 의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0451] 예를 들어, 염기의 존재하, 하기 일반식 (X-1) 로 나타내는 화합물 (X-1) 이 반응 용매에 용해된 용액에 하기 일반식 (X-2) 로 나타내는 화합물 (X-2) 를 첨가하고, 반응시킴으로써 상기 화합물 (I) 이 얻어진다.
- [0452] 염기로서는, 예를 들어 수소화나트륨, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등의 무기 염기 ; 트리에틸아민, 4-디메틸아미노피리딘 (DMAP), 피리딘 등의 유기 염기 등을 들 수 있다. 축합제로서는, 예를 들어 에틸디이소프로필아미노카르보디이미드 (EDCI) 염산염, 디시클로헥실카르복시이미드 (DCC), 디이소프로필카르보디이미드, 카르보디이미다졸 등의 카르보디이미드 시약이나 테트라에틸피로포스페이트, 벤조트리아졸-N-히드록시트리스디메틸아미노스포늄헥사플루오로인화물염 (Bop 시약) 등을 들 수 있다.
- [0453] 또한, 필요에 따라 산을 사용해도 된다. 산으로는 탈수 축합 등에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는 염산, 황산, 인산 등의 무기 산류나, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산 등의 유기 산류를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0454] [화학식 49]



[0455]

[0456] 본 발명의 레지스트 조성물은, (A) 성분으로서, 상기 (A1) 성분에 해당하지 않는, 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 기재 성분 (이하, (A2) 성분이라고 한다.) 을 함유해도 된다.

[0457] (A2) 성분으로서는 특별히 한정되지 않고, 화학 증폭형 포지티브형 레지스트 조성물용의 기재 성분으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것 (예를 들어 ArF 엑시머 레이저용, KrF 엑시머 레이저용 (바람직하게는 ArF 엑시머 레이저용) 등의 베이스 수지) 에서 임의로 선택하여 사용하면 된다. 예를 들어 ArF 엑시머 레이저용의 베이스 수지로서는, 상기 구성 단위 (a1) 을 필수적인 구성 단위로서 갖고, 임의로 상기 구성 단위 (a2) ~ (a4) 를 추가로 갖는 수지를 들 수 있다.

[0458] (A2) 성분은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

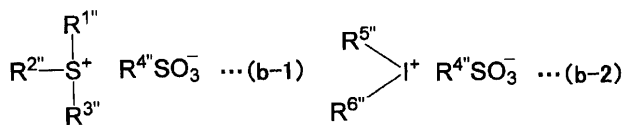
[0459] 본 발명의 레지스트 조성물 중, (A) 성분의 함유량은 형성하고자 하는 레지스트막 두께 등에 따라서 조정하면 된다.

[0460] <(B) 성분>

[0461] (B) 성분으로서는 특별히 한정되지 않고, 지금까지 화학 증폭형 레지스트용 산발생제로서 제안되어 있는 것을 사용할 수 있다. 이러한 산발생제로서는 지금까지, 요오드늄염이나 술포늄염 등의 오늄염계 산발생제, 옥심술포네이트계 산발생제, 비스알킬 또는 비스아릴술포닐디아조메탄류, 폴리(비스술포닐)디아조메탄류 등의 디아조메탄계 산발생제, 니트로벤질술포네이트계 산발생제, 이미노술포네이트계 산발생제, 디술포계 산발생제 등 다종의 것이 알려져 있다.

[0462] 오늄염계 산발생제로서, 예를 들어 하기 일반식 (b-1) 또는 (b-2) 로 나타내는 화합물을 사용할 수 있다.

[0463] [화학식 50]



[0464]

[0465] [식 중,  $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$ ,  $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$  는 각각 독립적으로 아릴기 또는 알킬기를 나타내고 ; 식 (b-1) 에 있어서의  $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  중 어느 2 개가 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성해도 되고 ;  $\text{R}^{4''}$  는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기, 또는 알케닐기를 나타내고 ;  $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  중 적어도 1 개는 아릴기를 나타내고,  $\text{R}^{5''} \sim \text{R}^{6''}$  중 적어도 1 개는 아릴기를 나타낸다.]

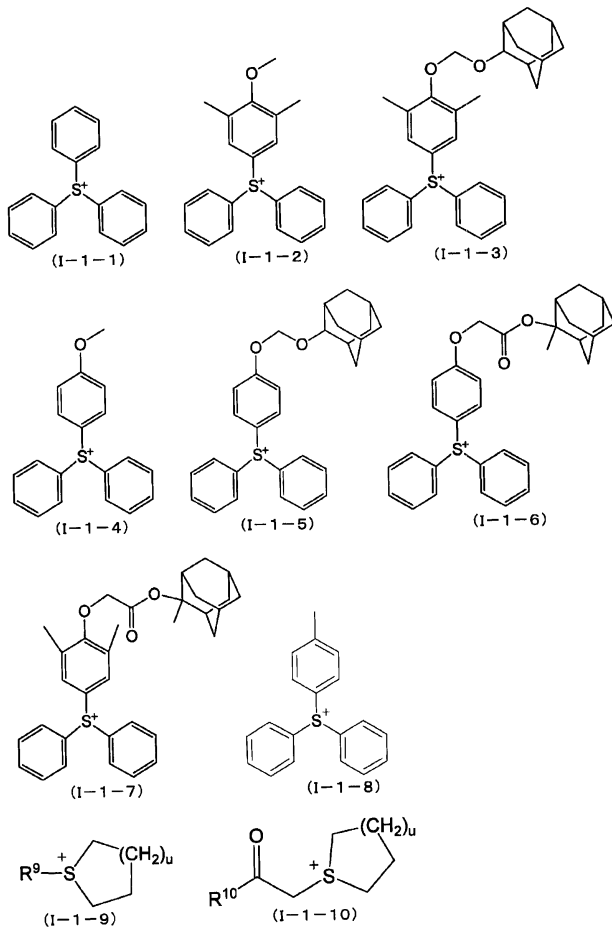
[0466] 식 (b-1) 중,  $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  는 각각 독립적으로 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. 또, 식 (b-1) 에 있어서의  $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  중 어느 2 개가 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다.

[0467] 또한,  $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  중 적어도 1 개는 아릴기를 나타낸다.  $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  중 2 이상이 아릴기인 것이 바람직하고,  $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  이 모두 아릴기인 것이 가장 바람직하다.

[0468]  $\text{R}^{1''} \sim \text{R}^{3''}$  의 아릴기로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기이고, 그 아릴기는 그 수소 원자의 일부 또는 전부가 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 수산기 등으로 치환되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 된다.

- [0469] 아릴기로서는, 저렴하게 합성 가능하다는 점에서 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기가 바람직하다. 구체적으로는 예를 들어 페닐기, 나프틸기를 들 수 있다.
- [0470] 상기 아릴기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 알킬기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 가장 바람직하다.
- [0471] 상기 아릴기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 알콕시기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.
- [0472] 상기 아릴기의 수소 원자가 치환되어 있어도 되는 할로젠 원자로서는 불소 원자가 바람직하다.
- [0473]  $R^{1''}$  ~  $R^{3''}$  의 알킬기로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기 등을 들 수 있다. 해상성이 우수하다는 점에서, 탄소수 1 ~ 5 인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 노닐기, 데카닐기 등을 들 수 있고, 해상성이 우수하고, 또한 저렴하게 합성 가능하다는 점에서 바람직한 것으로서 메틸기를 들 수 있다.
- [0474] 식 (b-1) 에 있어서의  $R^{1''}$  ~  $R^{3''}$  중 어느 2 개가 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하는 경우, 황 원자를 포함하여 3 ~ 10 원자 고리를 형성하고 있는 것이 바람직하고, 5 ~ 7 원자 고리를 형성하고 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0475] 식 (b-1) 에 있어서의  $R^{1''}$  ~  $R^{3''}$  중 어느 2 개가 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하는 경우, 나머지의 1 개는 아릴기인 것이 바람직하다. 상기 아릴기는 상기  $R^{1''}$  ~  $R^{3''}$  의 아릴기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0476] 식 (b-1) 로 나타내는 화합물의 카티온부로서 바람직한 것으로는, 하기 식 (I-1-1) ~ (I-1-10) 으로 나타내는 카티온부를 들 수 있다. 이들 중에서도, 식 (I-1-1) ~ (I-1-8) 로 나타내는 카티온부 등의, 트리페닐메탄 골격을 갖는 것이 바람직하다.
- [0477] 하기 식 (I-1-9) ~ (I-1-10) 중,  $R^9$ ,  $R^{10}$  은 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 나프틸기 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 알콕시기, 수산기이다.
- [0478] u 는 1 ~ 3 의 정수이고, 1 또는 2 가 가장 바람직하다.

[0479] [화학식 51]



[0480]

[0481]  $R^{4*}$  는 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기, 또는 알케닐기를 나타낸다.

[0482]  $R^{4*}$  에 있어서의 알킬기는 직사슬형, 분기사슬형, 고리형 중 어떤 것이라도 좋다.

[0483] 상기 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬기로서는, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 8 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 인 것이 가장 바람직하다.

[0484] 상기 고리형 알킬기로서는, 탄소수 4 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 10 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소수 6 ~ 10 인 것이 가장 바람직하다.

[0485]  $R^{4*}$  에 있어서의 할로젠화 알킬기로서는, 상기 직사슬형, 분기사슬형 혹은 고리형 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.

[0486] 할로젠화 알킬기에 있어서는, 당해 할로젠화 알킬기에 함유되는 할로젠 원자 및 수소 원자의 합계 수에 대한 할로젠 원자의 수의 비율(할로젠화율(%))이 10 ~ 100 % 인 것이 바람직하고, 50 ~ 100 % 인 것이 바람직하고, 100 % 가 가장 바람직하다. 그 할로젠화율이 높을수록 산의 강도가 강해지기 때문에 바람직하다.

[0487] 상기  $R^{4*}$  에 있어서의 아릴기는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기인 것이 바람직하다.

[0488] 상기  $R^{4*}$  에 있어서의 알케닐기는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기인 것이 바람직하다.

[0489] 상기  $R^{4*}$  에 있어서, 「치환기를 가지고 있어도 되는」이란, 상기 직사슬형, 분기사슬형 혹은 고리형 알킬기, 할로젠화 알킬기, 아릴기 또는 알케닐기에 있어서의 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환기(수소 원자 이외의 다

른 원자 또는 기) 로 치환되어 있어도 됨을 의미한다.

- [0490]  $R^{4n}$  에 있어서의 치환기의 수는 1 개이어도 되고, 2 개 이상이어도 된다.
- [0491] 상기 치환기로서는, 예를 들어 할로겐 원자, 헤테로 원자, 알킬기, 식 :  $X-Q^1-$  [식 중,  $Q^1$  은 산소 원자를 함유하는 2 개의 연결기이고,  $X$  는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 탄화수소기이다.] 로 나타내는 기 등을 들 수 있다.
- [0492] 상기 할로겐 원자, 알킬기로서는,  $R^{4n}$  에 있어서, 할로겐화 알킬기에서의 할로겐 원자, 알킬기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0493] 상기 헤테로 원자로서는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등을 들 수 있다.
- [0494]  $X-Q^1-$  로 나타내는 기에 있어서,  $Q^1$  은 산소 원자를 함유하는 2 개의 연결기이다.
- [0495]  $Q^1$  은 산소 원자 이외의 원자를 함유해도 된다. 산소 원자 이외의 원자로서는, 예를 들어 탄소 원자, 수소 원자, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.
- [0496] 산소 원자를 함유하는 2 개의 연결기로서는, 예를 들어 산소 원자 (에테르 결합 ;  $-O-$ ), 에스테르 결합 ( $-C(=O)-O-$ ), 아마이드 결합 ( $-C(=O)-NH-$ ), 카르보닐기 ( $-C(=O)-$ ), 카보네이트 결합 ( $-O-C(=O)-O-$ ) 등의 비탄화수소계의 산소 원자 함유 연결기 ; 그 비탄화수소계의 산소 원자 함유 연결기와 알킬렌기의 조합 등을 들 수 있다.
- [0497] 그 조합으로서는, 예를 들어  $-R^{91}-O-$ ,  $-R^{92}-O-C(=O)-$ ,  $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$  (식 중,  $R^{91} \sim R^{93}$  은 각각 독립적으로 알킬렌기이다.) 등을 들 수 있다.
- [0498]  $R^{91} \sim R^{93}$  에 있어서의 알킬렌기로서는, 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬렌기가 바람직하고, 그 알킬렌기의 탄소수는 1 ~ 12 가 바람직하고, 1 ~ 5 가 보다 바람직하고, 1 ~ 3 이 특히 바람직하다.
- [0499] 그 알킬렌기로서 구체적으로는, 예를 들어 메틸렌기 [ $-CH_2-$ ] ;  $-CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_2CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ ,  $-C(CH_2CH_3)_2-$  등의 알킬메틸렌기 ; 에틸렌기 [ $-CH_2CH_2-$ ] ;  $-CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2CH_2-$ ,  $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ ,  $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$  등의 알킬에틸렌기 ; 트리메틸렌기 (n-프로필렌기) [ $-CH_2CH_2CH_2-$ ] ;  $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$  등의 알킬트리메틸렌기 ; 테트라메틸렌기 [ $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ] ;  $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$  등의 알킬테트라메틸렌기 ; 펜타메틸렌기 [ $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ] 등을 들 수 있다.
- [0500]  $Q^1$  로서는, 에스테르 결합 또는 에테르 결합을 포함하는 2 개의 연결기가 바람직하고, 그 중에서도  $-R^{91}-O-$ ,  $-R^{92}-O-C(=O)-$  또는  $-C(=O)-O-R^{93}-O-C(=O)-$  이 바람직하다.
- [0501]  $X-Q^1-$  로 나타내는 기에 있어서,  $X$  의 탄화수소기는 방향족 탄화수소기이어도 되고, 지방족 탄화수소기이어도 된다.
- [0502] 방향족 탄화수소기는 방향 고리를 갖는 탄화수소기이다. 그 방향족 탄화수소기의 탄소수는 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 5 ~ 30 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 6 ~ 15 가 특히 바람직하며, 6 ~ 12 가 가장 바람직하다. 단, 그 탄소수에는, 치환기에 있어서의 탄소수를 포함하지 않는 것으로 한다.
- [0503] 방향족 탄화수소기로서, 구체적으로는, 페닐기, 비페닐 (biphenyl) 기, 플루오레닐 (fluorenyl) 기, 나프틸기, 안트릴 (anthryl) 기, 페난트릴기 등의, 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 아릴기, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기 등을 들 수 있다. 상기 아릴알킬기 중의 알킬 사슬의 탄소수는 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.
- [0504] 그 방향족 탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 예를 들어 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되고, 당해 방향족 탄화수소기가 갖는 방향



고리에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다.

- [0505] 전자의 예로서는, 상기 아틸기의 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자로 치환된 헤테로아틸기, 상기 아틸알킬기 중의 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 상기 헤테로 원자로 치환된 헤테로아틸알킬기 등을 들 수 있다.
- [0506] 후자의 예에 있어서의 방향족 탄화수소기의 치환기로서는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화 알킬기, 수산기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.
- [0507] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 알킬기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 가장 바람직하다.
- [0508] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 알콕시기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.
- [0509] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0510] 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서의 할로겐화 알킬기로서는, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0511] X 에서의 지방족 탄화수소기는 포화 지방족 탄화수소기이어도 되고, 불포화 지방족 탄화수소기이어도 된다. 또, 지방족 탄화수소기는 직사슬형, 분기사슬형, 고리형 중 어떤 것이라도 좋다.
- [0512] X 에 있어서, 지방족 탄화수소기는 당해 지방족 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자를 함유하는 치환기로 치환되어 있어도 되고, 당해 지방족 탄화수소기를 구성하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 헤테로 원자를 함유하는 치환기로 치환되어 있어도 된다.
- [0513] X 에 있어서의 「헤테로 원자」로는, 탄소 원자 및 수소 원자 이외의 원자이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 할로겐 원자, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다. 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다.
- [0514] 헤테로 원자를 함유하는 치환기는 상기 헤테로 원자만으로 이루어지는 것이어도 되고, 상기 헤테로 원자 이외의 기 또는 원자를 함유하는 기이어도 된다.
- [0515] 탄소 원자의 일부를 치환하는 치환기로서, 구체적으로는, 예를 들어 -O-, -C(=O)-O-, -C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -NH- (H 가 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다), -S-, -S(=O)<sub>2</sub>-, -S(=O)<sub>2</sub>-O- 등을 들 수 있다. 지방족 탄화수소기가 고리형인 경우, 이들 치환기를 고리 구조 중에 함유하고 있어도 된다.
- [0516] 수소 원자의 일부 또는 전부를 치환하는 치환기로서 구체적으로는, 예를 들어 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화 알킬기, 수산기, 산소 원자 (=O), 시아노기 등을 들 수 있다.
- [0517] 상기 알콕시기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.
- [0518] 상기 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다.
- [0519] 상기 할로겐화 알킬기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기 등의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0520] 지방족 탄화수소기로서는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 포화 탄화수소기, 직사슬형 또는 분기사슬형의 1 개의 불포화 탄화수소기, 또는 고리형의 지방족 탄화수소기 (지방족 고리형기) 가 바람직하다.
- [0521] 직사슬형의 포화 탄화수소기 (알킬기) 로서는, 탄소수가 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 1 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 10 이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데카닐기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 이소트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 이소헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 헨이코실기, 도코실기 등을 들 수 있다.

[0522] 분기사슬형의 포화 탄화수소기 (알킬기) 로서는, 탄소수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 3 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 3 ~ 10 이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 1-메틸에틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기 등을 들 수 있다.

[0523] 불포화 탄화수소기로서는, 탄소수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하고, 2 ~ 5 가 바람직하고, 2 ~ 4 가 바람직하고, 3 이 특히 바람직하다. 직사슬형의 1 개의 불포화 탄화수소기로서는, 예를 들어 비닐기, 프로페닐기 (알릴기), 부티닐기 등을 들 수 있다. 분기사슬형의 1 개의 불포화 탄화수소기로서는, 예를 들어 1-메틸프로페닐기, 2-메틸프로페닐기 등을 들 수 있다.

[0524] 불포화 탄화수소기로서는, 상기 중에서도 특히 프로페닐기가 바람직하다.

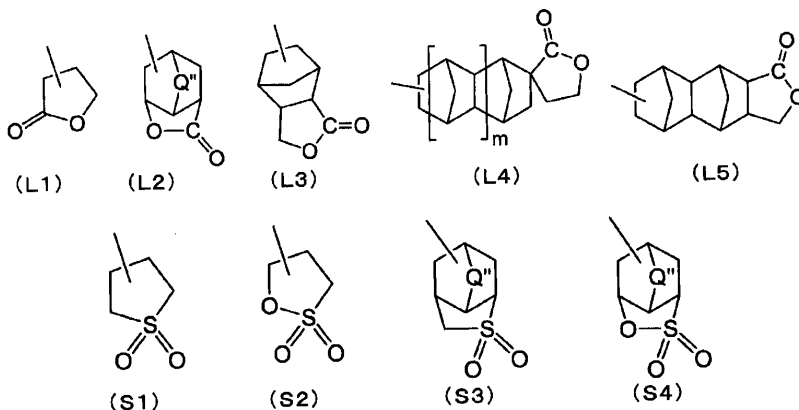
[0525] 지방족 고리형기로서는, 단고리형기이어도 되고, 다고리형기이어도 된다. 그 탄소수는 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 5 ~ 30 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 6 ~ 15 가 특히 바람직하며, 6 ~ 12 가 가장 바람직하다.

[0526] 구체적으로는, 예를 들어 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 ; 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 ; 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.

[0527] 지방족 고리형기가 그 고리 구조 중에 헤테로 원자를 함유하는 치환기를 함유하지 않은 경우에는, 지방족 고리형기로서는 다고리형기가 바람직하고, 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 아다만탄으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 가장 바람직하다.

[0528] 지방족 고리형기가 그 고리 구조 중에 헤테로 원자를 함유하는 치환기를 함유하는 것인 경우, 그 헤테로 원자를 함유하는 치환기로서는, -O-, -C(=O)-O-, -S-, -S(=O)<sub>2</sub>-, -S(=O)<sub>2</sub>-O- 가 바람직하다. 이러한 지방족 고리형기의 구체예로서는, 예를 들어 하기 식 (L1) ~ (L5), (S1) ~ (S4) 등을 들 수 있다.

[0529] [화학식 52]



[0530]

[0531] [식 중, Q'' 는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기, -O-, -S-, -O-R<sup>94</sup> - 또는 -S-R<sup>95</sup> - 이고, R<sup>94</sup> 및 R<sup>95</sup> 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기이고, m 은 0 또는 1 의 정수이다.]

[0532] 식 중, Q'', R<sup>94</sup> 및 R<sup>95</sup> 에 있어서의 알킬렌기로서는, 각각, 상기 R<sup>91</sup> ~ R<sup>93</sup> 에 있어서의 알킬렌기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0533] 이들 지방족 고리형기는 그 고리 구조를 구성하는 탄소 원자에 결합한 수소 원자의 일부가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로서는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화 알킬기, 수산기, 산소 원자 (=O) 등을 들 수 있다.

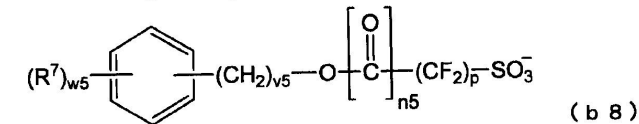
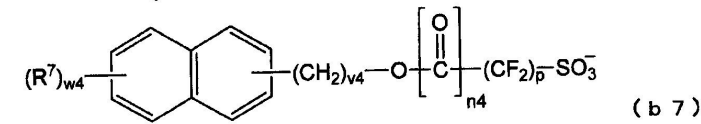
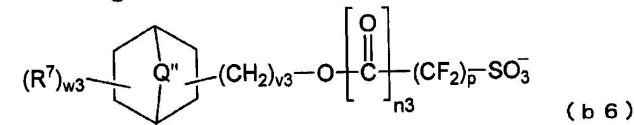
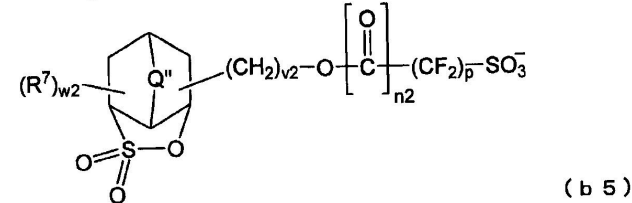
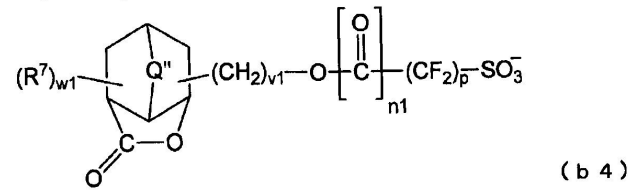
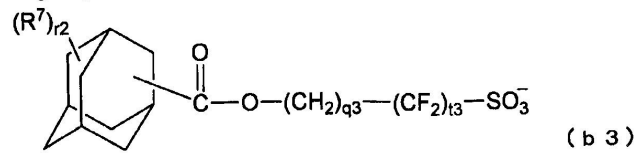
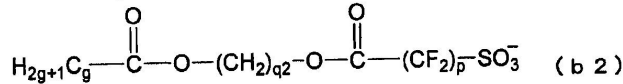
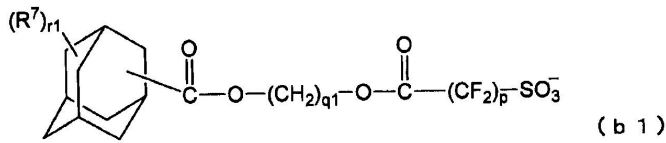
[0534] 상기 알킬기로서는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기

인 것이 특히 바람직하다.

- [0535] 상기 알콕시기, 할로젠 원자는 각각 상기 수소 원자의 일부 또는 전부를 치환하는 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0536] 본 발명에 있어서, X 는 치환기를 가지고 있어도 되는 고리형기인 것이 바람직하다. 그 고리형기는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기이어서 되고, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기이어서 되고, 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기인 것이 바람직하다.
- [0537] 상기 방향족 탄화수소기로서는, 치환기를 가지고 있어도 되는 나프틸기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기가 바람직하다.
- [0538] 치환기를 가지고 있어도 되는 지방족 고리형기로서는, 치환기를 가지고 있어도 되는 다고리형 지방족 고리형기가 바람직하다. 그 다고리형 지방족 고리형기로서는, 상기 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기, 상기 (L2) ~ (L5), (S3) ~ (S4) 등이 바람직하다.
- [0539] 본 발명에 있어서, R<sup>4''</sup> 는 치환기로서 X-Q<sup>1</sup>- 을 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, R<sup>4''</sup> 로서는, X-Q<sup>1</sup>-Y<sup>1</sup>- [식 중, Q<sup>1</sup> 및 X 는 상기와 동일하고, Y<sup>1</sup> 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 불소화 알킬렌기이다.] 로 나타내는 기가 바람직하다.
- [0540] X-Q<sup>1</sup>-Y<sup>1</sup>- 로 나타내는 기에 있어서, Y<sup>1</sup> 의 알킬렌기로서는, 상기 Q<sup>1</sup> 에서 예시한 알킬렌기 중 탄소수 1 ~ 4 의 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0541] 불소화 알킬렌기로서는, 그 알킬렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다.
- [0542] Y<sup>1</sup> 로서 구체적으로는, -CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-, -CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-, -CF(CF<sub>3</sub>)CF(CF<sub>3</sub>)-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-, -CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-, -C(CF<sub>3</sub>)(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)- ; -CHF-, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)(CF<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH(CF<sub>3</sub>)CH(CF<sub>3</sub>)-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ; -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- 등을 들 수 있다.
- [0543] Y<sup>1</sup> 로서는 불소화 알킬렌기가 바람직하고, 특히, 인접하는 황 원자에 결합하는 탄소 원자가 불소화되어 있는 불소화 알킬렌기가 바람직하다. 이러한 불소화 알킬렌기로서는, -CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-, -CF(CF<sub>3</sub>)CF(CF<sub>3</sub>)-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>- ; -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- ; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- 등을 들 수 있다.
- [0544] 이들 중에서도, -CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, 또는 CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- 가 바람직하고, -CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- 또는 -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- 가 보다 바람직하고, -CF<sub>2</sub>- 가 특히 바람직하다.
- [0545] 상기 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기가 「치환기를 갖는다」란, 당해 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기에 있어서의 수소 원자 또는 불소 원자의 일부 또는 전부가, 수소 원자 및 불소 원자 이외의 원자 또는 기로 치환되어 있는 것을 의미한다.
- [0546] 알킬렌기 또는 불소화 알킬렌기가 가지고 있어도 되는 치환기로서는, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기, 수산기 등을 들 수 있다.
- [0547] 식 (b-2) 중, R<sup>5''</sup> ~ R<sup>6''</sup> 는 각각 독립적으로 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. R<sup>5''</sup> ~ R<sup>6''</sup> 중 적어도 1 개는 아릴기를 나타낸다. R<sup>5''</sup> ~ R<sup>6''</sup> 가 모두 아릴기인 것이 바람직하다.
- [0548] R<sup>5''</sup> ~ R<sup>6''</sup> 의 아릴기로서는, R<sup>1''</sup> ~ R<sup>3''</sup> 의 아릴기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0549] R<sup>5''</sup> ~ R<sup>6''</sup> 의 알킬기로서는, R<sup>1''</sup> ~ R<sup>3''</sup> 의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

- [0550] 이들 중에서,  $R^{5''} \sim R^{6''}$  는 모두 페닐기인 것이 가장 바람직하다.
- [0551] 식 (b-2) 중의  $R^{4''}$  로서는 상기 식 (b-1) 의  $R^{4'}$  와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0552] 식 (b-1), (b-2) 로 나타내는 오염염계 산발생체의 구체예로서는, 디페닐요오드늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트, 트리페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 트리(4-메틸페닐)술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 디메틸(4-히드록시나프틸)술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 모노페닐디메틸술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 디페닐모노메틸술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, (4-메틸페닐)디페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, (4-메톡시페닐)디페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 트리(4-tert-부틸)페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 디페닐(1-(4-메톡시)나프틸)술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트, 디(1-나프틸)페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-페닐테트라히드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-메틸페닐)테트라히드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-메톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-에톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-페닐테트라히드로티오피라늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-히드록시페닐)테트라히드로티오피라늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오피라늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 ; 1-(4-메틸페닐)테트라히드로티오피라늄의 트리플루오로메탄술포네이트, 그 헵타플루오로프로판술포네이트 또는 그 노나플루오로부탄술포네이트 등을 들 수 있다.
- [0553] 또한, 이들 오염염의 아니온부를 메탄술포네이트, n-프로판술포네이트, n-부탄술포네이트, n-옥탄술포네이트 등의 알킬술포네이트로 치환한 오염염도 사용할 수 있다.
- [0554] 또한, 이들 오염염의 아니온부를 하기 식 (b1) ~ (b8) 중 어느 것으로 나타내는 아니온부로 치환한 오염염도 사용할 수 있다.

[0555] [화학식 53]



[0556]

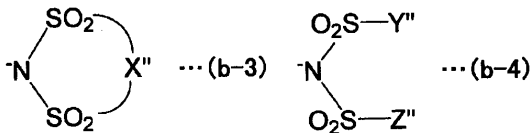
[0557] [식 중, p 는 1 ~ 3 의 정수이고, q1 ~ q2 는 각각 독립적으로 1 ~ 5 의 정수이고, q3 은 1 ~ 12 의 정수이고, t3 은 1 ~ 3 의 정수이고, r1 ~ r2 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, g 는 1 ~ 20 의 정수이고, R<sup>7</sup> 은 치환기이고, n1 ~ n5 는 각각 독립적으로 0 또는 1 이고, v1 ~ v5 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, w1 ~ w5 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이며, Q" 는 상기와 동일하다.]

[0558] R<sup>7</sup> 의 치환기로서는, 상기 X 에 있어서, 지방족 탄화수소기가 가지고 있어도 되는 치환기, 방향족 탄화수소기가 가지고 있어도 되는 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0559] R<sup>7</sup> 에 부여된 부호 (r1, w1 ~ w5) 가 2 이상의 정수인 경우, 당해 화합물 중의 복수의 R<sup>7</sup> 은 각각 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0560] 또한, 오염염계 산발생제로서는, 상기 일반식 (b-1) 또는 (b-2) 에 있어서, 아니온부를 하기 일반식 (b-3) 또는 (b-4) 로 나타내는 아니온부로 치환한 오염염계 산발생제도 사용할 수 있다 (카티온부는 (b-1) 또는 (b-2) 과 동일).

[0561] [화학식 54]



[0562]

[0563] [식 중, X'' 는 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 2 ~ 6 의 알킬렌기를 나타내고 ; Y'', Z'' 는 각각 독립적으로 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기를 나타낸다.]

[0564] X'' 는 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 직사슬형 또는 분기사슬형 알킬렌기이고, 그 알킬렌기의 탄소수는 2 ~ 6 이고, 바람직하게는 탄소수 3 ~ 5, 가장 바람직하게는 탄소수 3 이다.

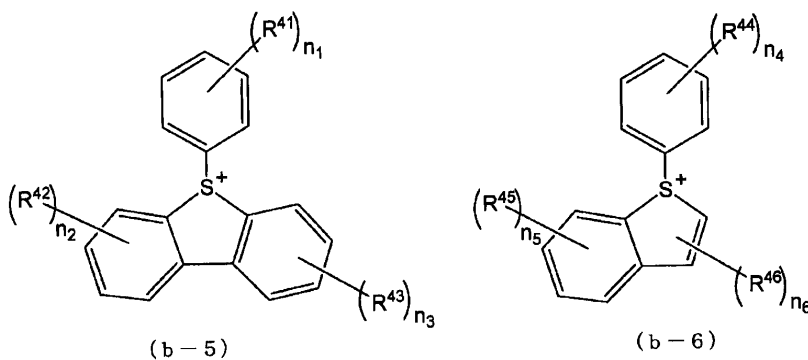
[0565] Y'', Z'' 는 각각 독립적으로 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기이고, 그 알킬기의 탄소수는 1 ~ 10 이고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 7, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이다.

[0566] X'' 의 알킬렌기의 탄소수 또는 Y'', Z'' 의 알킬기의 탄소수는, 상기 탄소수의 범위 내에서, 레지스트 용매에 대한 용해성도 양호하다는 등의 이유에서 작을수록 바람직하다.

[0567] 또한, X'' 의 알킬렌기 또는 Y'', Z'' 의 알킬기에 있어서, 불소 원자로 치환되어 있는 수소 원자의 수가 많을수록 산의 강도가 강해지고, 또한 200 nm 이하의 고에너지광이나 전자선에 대한 투명성이 향상되기 때문에 바람직하다. 그 알킬렌기 또는 알킬기 중의 불소 원자의 비율 즉 불소화율은 바람직하게는 70 ~ 100 %, 더욱 바람직하게는 90 ~ 100 % 이고, 가장 바람직하게는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬렌기 또는 퍼플루오로알킬기이다.

[0568] 또한, 하기 일반식 (b-5) 또는 (b-6) 으로 나타내는 카티온부를 갖는 술포늄염을 오염염계 산발생체로서 사용할 수도 있다.

[0569] [화학식 55]



[0570]

[0571] [식 중, R<sup>41</sup> ~ R<sup>46</sup> 는 각각 독립적으로 알킬기, 아세틸기, 알콕시기, 카르복시기, 수산기 또는 히드록시알킬기이고 ; n<sub>1</sub> ~ n<sub>5</sub> 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, n<sub>6</sub> 은 0 ~ 2 의 정수이다.]

[0572] R<sup>41</sup> ~ R<sup>46</sup> 에 있어서, 알킬기는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 그 중에서도 직사슬 또는 분기사슬형 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 또는 tert-부틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0573] 알콕시기는 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 그 중에서도 직사슬 또는 분기사슬형의 알콕시기가 보다 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 특히 바람직하다.

[0574] 히드록시알킬기는 상기 알킬기 중의 한 개 또는 복수 개의 수소 원자가 히드록시기로 치환된 기가 바람직하고, 히드록시메틸기, 히드록시에틸기, 히드록시프로필기 등을 들 수 있다.

[0575] R<sup>41</sup> ~ R<sup>46</sup> 에 부여된 부호 n<sub>1</sub> ~ n<sub>6</sub> 이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R<sup>41</sup> ~ R<sup>46</sup> 는 각각 동일해도 되고, 달라도

된다.

[0576]  $n_1$  은 바람직하게는 0 ~ 2 이고, 보다 바람직하게는 0 또는 1 이고, 더욱 바람직하게는 0 이다.

[0577]  $n_2$  및  $n_3$  은 바람직하게는 각각 독립적으로 0 또는 1 이고, 보다 바람직하게는 0 이다.

[0578]  $n_4$  는 바람직하게는 0 ~ 2 이고, 보다 바람직하게는 0 또는 1 이다.

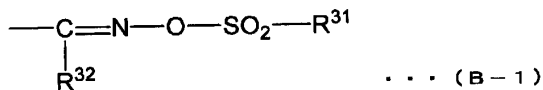
[0579]  $n_5$  는 바람직하게는 0 또는 1 이고, 보다 바람직하게는 0 이다.

[0580]  $n_6$  은 바람직하게는 0 또는 1 이고, 보다 바람직하게는 1 이다.

[0581] 식 (b-5) 또는 (b-6) 으로 나타내는 카티온부를 갖는 술포늄염의 아니온부는 특별히 한정되지 않고, 지금까지 제안되어 있는 오염염계 산발생체의 아니온부와 동일한 것이어도 된다. 이러한 아니온부로서는, 예를 들어 상기 일반식 (b-1) 또는 (b-2) 로 나타내는 오염염계 산발생체의 아니온부 ( $R^4 SO_3^-$ ) 등의 불소화 알킬술포산 이온 ; 상기 일반식 (b-3) 또는 (b-4) 로 나타내는 아니온부 등을 들 수 있다.

[0582] 본 명세서에 있어서, 옥심술포네이트계 산발생제란, 하기 일반식 (B-1) 로 나타내는 기를 적어도 1 개 갖는 화합물로서, 방사선의 조사에 의해 산을 발생시키는 특성을 갖는 것이다. 이러한 옥심술포네이트계 산발생제는 화학 증폭형 레지스트 조성물용으로서 다용되고 있기 때문에, 임의로 선택하여 사용할 수 있다.

[0583] [화학식 56]



[0584] (식 (B-1) 중,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$  는 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.)

[0585]  $R^{31}$ ,  $R^{32}$  의 유기기는 탄소 원자를 함유하는 기이고, 탄소 원자 이외의 원자 (예를 들어 수소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 할로젠 원자 (불소 원자, 염소 원자 등) 등) 를 가지고 있어도 된다.

[0586]  $R^{31}$  의 유기기로서는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형 알킬기 또는 아릴기가 바람직하다. 이들 알킬기, 아릴기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 불소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형 알킬기 등을 들 수 있다. 여기서, 「치환기를 갖는다」란, 알킬기 또는 아릴기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환기로 치환되어 있는 것을 의미한다.

[0587] 알킬기로서는, 탄소수 1 ~ 20 이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 10 이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 8 이 더욱 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 이 특히 바람직하며, 탄소수 1 ~ 4 가 가장 바람직하다. 알킬기로서는, 특히, 부분적 또는 완전히 할로겐화된 알킬기 (이하, 할로겐화 알킬기라고 하는 경우가 있다) 가 바람직하다. 또, 부분적으로 할로겐화된 알킬기란, 수소 원자의 일부가 할로젠 원자로 치환된 알킬기를 의미하고, 완전히 할로겐화된 알킬기란, 수소 원자의 전부가 할로젠 원자로 치환된 알킬기를 의미한다. 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 특히 불소 원자가 바람직하다. 즉, 할로겐화 알킬기는 불소화 알킬기인 것이 바람직하다.

[0588] 아릴기는 탄소수 4 ~ 20 이 바람직하고, 탄소수 4 ~ 10 이 보다 바람직하고, 탄소수 6 ~ 10 이 가장 바람직하다. 아릴기로서는, 특히 부분적 또는 완전히 할로겐화된 아릴기가 바람직하다. 또, 부분적으로 할로겐화된 아릴기란, 수소 원자의 일부가 할로젠 원자로 치환된 아릴기를 의미하고, 완전히 할로겐화된 아릴기란, 수소 원자의 전부가 할로젠 원자로 치환된 아릴기를 의미한다.

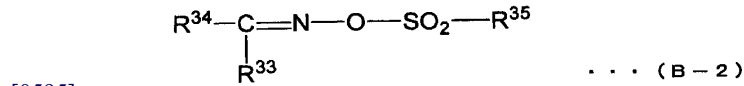
[0589]  $R^{31}$  로서는, 특히 치환기를 갖지 않은 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 불소화 알킬기가 바람직하다.

[0590]  $R^{32}$  의 유기기로서는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형 알킬기, 아릴기 또는 시아노기가 바람직하다.  $R^{32}$  의 알킬기, 아릴기로서는, 상기  $R^{31}$  에서 예시한 알킬기, 아릴기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0592] R<sup>32</sup> 로서는, 특히 시아노기, 치환기를 갖지 않은 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 8 의 불소화 알킬기가 바람직하다.

[0593] 옥심솔포네이트계 산발생제로서 더욱 바람직한 것으로는, 하기 일반식 (B-2) 또는 (B-3) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

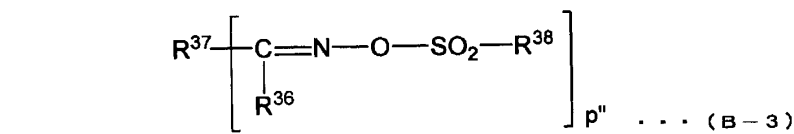
[0594] [화학식 57]



[0595]

[0596] [식 (B-2) 중, R<sup>33</sup> 은 시아노기, 치환기를 갖지 않은 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이다. R<sup>34</sup> 는 아릴기이다. R<sup>35</sup> 는 치환기를 갖지 않은 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이다.]

[0597] [화학식 58]



[0598]

[0599] [식 (B-3) 중, R<sup>36</sup> 은 시아노기, 치환기를 갖지 않은 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이다. R<sup>37</sup> 은 2 또는 3 개의 방향족 탄화수소기이다. R<sup>38</sup> 은 치환기를 갖지 않은 알킬기 또는 할로젠화 알킬기이다. p'' 는 2 또는 3 이다.]

[0600] 상기 일반식 (B-2) 에 있어서, R<sup>33</sup> 의 치환기를 갖지 않은 알킬기 또는 할로젠화 알킬기는 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 8 이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 이 가장 바람직하다.

[0601] R<sup>33</sup> 으로서는, 할로젠화 알킬기가 바람직하고, 불소화 알킬기가 보다 바람직하다.

[0602] R<sup>33</sup> 에 있어서의 불소화 알킬기는 알킬기의 수소 원자가 50 % 이상 불소화되어 있는 것이 바람직하고, 70 % 이상 불소화되어 있는 것이 보다 바람직하고, 90 % 이상 불소화되어 있는 것이 특히 바람직하다.

[0603] R<sup>34</sup> 의 아릴기로서는, 페닐기, 비페닐 (biphenyl) 기, 플루오레닐 (fluorenyl) 기, 나프틸기, 안트릴 (anthryl) 기, 페난트릴기 등의, 방향족 탄화수소의 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기, 및 이들 기의 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자로 치환된 헤테로아릴기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 플루오레닐기가 바람직하다.

[0604] R<sup>34</sup> 의 아릴기는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기에 있어서의 알킬기 또는 할로젠화 알킬기는 탄소수가 1 ~ 8 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 4 가 더욱 바람직하다. 또, 그 할로젠화 알킬기는 불소화 알킬기인 것이 바람직하다.

[0605] R<sup>35</sup> 의 치환기를 갖지 않은 알킬기 또는 할로젠화 알킬기는 탄소수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 8 이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 이 가장 바람직하다.

[0606] R<sup>35</sup> 로서는, 할로젠화 알킬기가 바람직하고, 불소화 알킬기가 보다 바람직하다.

[0607] R<sup>35</sup> 에 있어서의 불소화 알킬기는 알킬기의 수소 원자가 50 % 이상 불소화되어 있는 것이 바람직하고, 70 % 이상 불소화되어 있는 것이 보다 바람직하고, 90 % 이상 불소화되어 있는 것이, 발생하는 산의 강도가 높아지기 때문에 특히 바람직하다. 가장 바람직하게는, 수소 원자가 100 % 불소 치환된 완전 불소화 알킬기이다.

[0608] 상기 일반식 (B-3) 에 있어서, R<sup>36</sup> 의 치환기를 갖지 않은 알킬기 또는 할로젠화 알킬기로서는, 상기 R<sup>33</sup> 의 치



환기를 갖지 않은 알킬기 또는 할로젠화 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0609]  $R^{37}$  의 2 또는 3 개의 방향족 탄화수소기로서는, 상기  $R^{34}$  의 아릴기로부터 추가로 1 또는 2 개의 수소 원자를 제거한 기를 들 수 있다.

[0610]  $R^{38}$  의 치환기를 갖지 않은 알킬기 또는 할로젠화 알킬기로서는, 상기  $R^{35}$  의 치환기를 갖지 않은 알킬기 또는 할로젠화 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

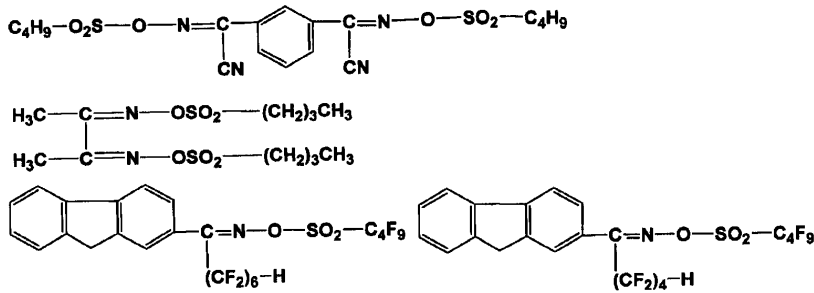
[0611] p" 는 바람직하게는 2 이다.

[0612] 옥심술포네이트계 산발생제의 구체예로서는,  $\alpha$ -(p-톨루엔술포닐옥시이미노)-벤질시아나이드,  $\alpha$ -(p-클로로벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아나이드,  $\alpha$ -(4-니트로벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아나이드,  $\alpha$ -(4-니트로-2-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아나이드,  $\alpha$ -(벤젠술포닐옥시이미노)-4-클로로벤질시아나이드,  $\alpha$ -(벤젠술포닐옥시이미노)-2,4-디클로로벤질시아나이드,  $\alpha$ -(벤젠술포닐옥시이미노)-2,6-디클로로벤질시아나이드,  $\alpha$ -(벤젠술포닐옥시이미노)-4-메톡시벤질시아나이드,  $\alpha$ -(2-클로로벤젠술포닐옥시이미노)-4-메톡시벤질시아나이드,  $\alpha$ -(벤젠술포닐옥시이미노)-티엔-2-일아세토니트릴,  $\alpha$ -(4-도데실벤젠술포닐옥시이미노)-벤질시아나이드,  $\alpha$ -[(p-톨루엔술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐]아세토니트릴,  $\alpha$ -[(도데실벤젠술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐]아세토니트릴,  $\alpha$ -(토실옥시이미노)-4-티엔닐시아나이드,  $\alpha$ -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헵테닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로옥테닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-시클로헥실아세토니트릴,  $\alpha$ -(에틸술포닐옥시이미노)-에틸아세토니트릴,  $\alpha$ -(프로필술포닐옥시이미노)-프로필아세토니트릴,  $\alpha$ -(시클로헥실술포닐옥시이미노)-시클로펜테닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(시클로헥실술포닐옥시이미노)-시클로헥실아세토니트릴,  $\alpha$ -(시클로헥실술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(에틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(이소프로필술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(n-부틸술포닐옥시이미노)-1-시클로펜테닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(에틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(이소프로필술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(n-부틸술포닐옥시이미노)-1-시클로헥세닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(메틸술포닐옥시이미노)-페닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(메틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-페닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(트리플루오로메틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(에틸술포닐옥시이미노)-p-메톡시페닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(프로필술포닐옥시이미노)-p-메틸페닐아세토니트릴,  $\alpha$ -(메틸술포닐옥시이미노)-p-브로모페닐아세토니트릴 등을 들 수 있다.

[0613] 또한, 일본 공개특허공보 평9-208554호 (단락 [0012] ~ [0014] 의 [화학식 18] ~ [화학식 19]) 에 개시되어 있는 옥심술포네이트계 산발생제, W02004/074242A2 (65 ~ 85 페이지의 Example 1 ~ 40) 에 개시되어 있는 옥심술포네이트계 산발생제도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0614] 또한, 바람직한 것으로서 이하의 것을 예시할 수 있다.

[0615] [화학식 59]



- [0616]
- [0617] 디아조메탄계 산발생제 중, 비스알킬 또는 비스아릴술폰디아조메탄류의 구체예로는, 비스(이소프로필술폰)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술폰)디아조메탄, 비스(1,1-디메틸에틸술폰)디아조메탄, 비스(시클로헥실술폰)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸페닐술폰)디아조메탄 등을 들 수 있다.
- [0618] 또한, 일본 공개특허공보 평11-035551호, 일본 공개특허공보 평11-035552호, 일본 공개특허공보 평11-035573호에 개시되어 있는 디아조메탄계 산발생제도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0619] 또한, 폴리(비스술폰)디아조메탄류로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평11-322707호에 개시되어 있는, 1,3-비스(페닐술폰디아조메틸술폰)프로판, 1,4-비스(페닐술폰디아조메틸술폰)부탄, 1,6-비스(페닐술폰디아조메틸술폰)헥산, 1,10-비스(페닐술폰디아조메틸술폰)데칸, 1,2-비스(시클로헥실술폰디아조메틸술폰)에탄, 1,3-비스(시클로헥실술폰디아조메틸술폰)프로판, 1,6-비스(시클로헥실술폰디아조메틸술폰)헥산, 1,10-비스(시클로헥실술폰디아조메틸술폰)데칸 등을 들 수 있다.
- [0620] (B) 성분으로는, 이들 산발생제를 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0621] 본 발명에 있어서는, (B) 성분으로서, 불소화 알킬술폰산 이온을 아니온으로 하는 오늄염계 산발생제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0622] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 있어서의 (B) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.5 ~ 50 질량부가 바람직하고, 1 ~ 40 질량부가 보다 바람직하다. 상기 범위로 함으로써 패턴 형성이 충분히 이루어진다. 또한, 균일한 용액이 얻어지고, 보존 안정성이 양호해지기 때문에 바람직하다.
- [0623] <임의 성분>
- [0624] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 임의의 성분으로서 추가로 함질소 유기 화합물 (D) (이하, (D) 성분이라고 한다) 를 함유해도 된다.
- [0625] (D) 성분으로서는 산화산 제어제, 즉 노광에 의해 상기 (B) 성분으로부터 발생하는 산을 트랩하는 켄처(quencher)로서 작용하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 이미 다종 다양한 것이 제안되어 있기 때문에, 공지된 것에서 임의로 사용하면 되고, 그 중에서도 지방족 아민, 특히 제 2 급 지방족 아민이나 제 3 급 지방족 아민이 바람직하다. 여기서 지방족 아민이란, 1 개 이상의 지방족기를 갖는 아민으로, 그 지방족기는 탄소수가 1 ~ 20 인 것이 바람직하다.
- [0626] 지방족 아민으로는, 예를 들어 암모니아 NH<sub>3</sub> 의 수소 원자의 적어도 1 개를, 탄소수 20 이하의 알킬기 또는 히드록시알킬기로 치환한 아민(알킬아민 또는 알킬알코올아민) 또는 고리형 아민을 들 수 있다.
- [0627] 알킬아민 및 알킬알코올아민의 구체예로서는, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민 등의 모노알킬아민 ; 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디-n-헵틸아민, 디-n-옥틸아민, 디시클로헥실아민 등의 디알킬아민 ; 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-노닐아민, 트리-n-데카닐아민, 트리-n-도데실아민 등의 트리알킬아민 ; 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리에탄올아민, 디-n-옥탄올아민, 트리-n-옥탄올아민, 스테아릴디에탄올아민, 라우릴디에탄올아민 등의 알킬알코올아민을 들 수 있다. 이들 중에서도, 트리알킬아민 및/또는 알킬알코올아민이 바람직하다.
- [0628] 고리형 아민으로서는, 예를 들어 헤테로 원자로서 질소 원자를 함유하는 복소고리 화합물을 들 수 있다. 그 복소고리 화합물로서는, 단고리형인 것(지방족 단고리형 아민) 이어도 되고 다고리형인 것(지방족 다고리형

아민) 이어도 된다.

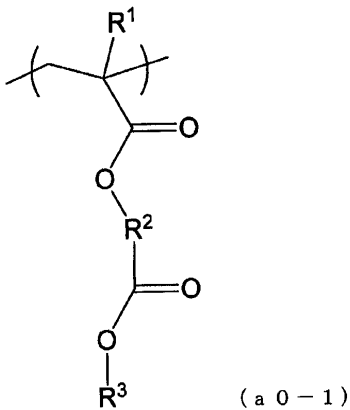
- [0629] 지방족 단고리형 아민으로서 구체적으로는, 피페리딘, 피페라진 등을 들 수 있다.
- [0630] 지방족 다고리형 아민으로서, 탄소수가 6 ~ 10 인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 1,5-디아자비시클로 [4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센, 헥사메틸렌테트라민, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 등을 들 수 있다.
- [0631] 방향족 아민으로서, 아닐린, 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 피롤, 인돌, 피라졸, 이미다졸 또는 이들의 유도체, 디페닐아민, 트리페닐아민, 트리벤질아민 등을 들 수 있다.
- [0632] 그 밖의 지방족 아민으로서, 트리스(2-메톡시메톡시에틸)아민, 트리스{2-(2-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(2-메톡시에톡시메톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-메톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-에톡시에톡시)에틸}아민, 트리스{2-(1-에톡시프로폭시)에틸}아민, 트리스[2-{2-(2-히드록시에톡시)에톡시}에틸]아민 등을 들 수 있다.
- [0633] 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0634] (D) 성분은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 통상 0.01 ~ 5.0 질량부의 범위로 사용된다. 상기 범위로 함으로써, 레지스트 패턴 형상, 노광 후 시간 경과적 안정성 등이 향상된다.
- [0635] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에는, 감도 열화의 방지나, 레지스트 패턴 형상, 노광 후 시간 경과적 안정성 등의 향상 목적에서, 임의의 성분으로서 유기 카르복실산, 그리고 인의 옥소산 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 (E) (이하, (E) 성분이라고 한다) 를 함유시킬 수 있다.
- [0636] 유기 카르복실산으로서, 예를 들어 아세트산, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등이 바람직하다.
- [0637] 인의 옥소산 및 그 유도체로서, 인산, 포스폰산, 포스핀산 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 특히 포스폰산이 바람직하다.
- [0638] 인의 옥소산의 유도체로서, 예를 들어 상기 옥소산의 수소 원자를 탄화수소기로 치환한 에스테르 등을 들 수 있고, 상기 탄화수소기로서, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 15 의 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0639] 인산의 유도체로서, 인산디-n-부틸에스테르, 인산디페닐에스테르 등의 인산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0640] 포스폰산의 유도체로서, 포스폰산디메틸에스테르, 포스폰산-디-n-부틸에스테르, 페닐포스폰산, 포스폰산디페닐에스테르, 포스폰산디벤질에스테르 등의 포스폰산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0641] 포스핀산의 유도체로서, 페닐포스핀산 등의 포스핀산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0642] (E) 성분은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0643] (E) 성분은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 통상 0.01 ~ 5.0 질량부의 범위로 사용된다.
- [0644] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에는, 추가로 원한다면 혼화성이 있는 첨가제, 예를 들어 레지스트막의 성능을 개량하기 위한 부가적 수지, 도포성을 향상시키기 위한 계면 활성제, 용해 억제제, 가소제, 안정제, 착색제, 열레이션 방지제, 염료 등을 적절히 첨가 함유시킬 수 있다.
- [0645] 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 재료를 유기 용제 (이하, (S) 성분이라고 하는 경우가 있다) 에 용해시켜 제조할 수 있다.
- [0646] (S) 성분으로서, 사용하는 각 성분을 용해시켜 균일한 용액으로 할 수 있는 것이면 되고, 종래 화학 증폭형 레지스트의 용제로서 공지된 것 중에서 임의의 것을 1 종 또는 2 종 이상 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0647] 예를 들어,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤류 ;
- [0648] 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸-n-펜틸케톤, 메틸이소펜틸케톤, 2-헵타논 등의 케톤류 ;
- [0649] 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 다가 알코올류 ;
- [0650] 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 또는 디프로필렌글리콜모노아세테이트 등의 에스테르 결합을 갖는 화합물, 상기 다가 알코올류 또는 상기 에스테르 결합을 갖는 화합물의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 등의 모노알킬에테르 또는 모노페닐에테르 등의 에테르 결합을 갖는 화합물 등의 다가 알코올류의 유도체 [이들 중에서는, 프로필렌글리콜모노

메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME) 가 바람직하다] ;

- [0651] 디옥산과 같은 고리형 에테르류나, 락트산메틸, 락트산에틸 (EL), 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸 등의 에스테르류 ;
- [0652] 아니솔, 에틸벤질에테르, 크레실메틸에테르, 디페닐에테르, 디벤질에테르, 페넨톨, 부틸페닐에테르, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 펜틸벤젠, 이소프로필벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시멘, 메시틸렌 등의 방향족계 유기 용제 등을 들 수 있다.
- [0653] 이들 유기 용제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 혼합 용제로서 사용해도 된다.
- [0654] 그 중에서도, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME), EL 이 바람직하다.
- [0655] 또한, PGMEA 와 극성 용제를 혼합한 혼합 용매도 바람직하다. 그 배합비 (질량비) 는 PGMEA 와 극성 용제와의 상용성 등을 고려하여 적절히 결정하면 되는데, 바람직하게는 1 : 9 ~ 9 : 1, 보다 바람직하게는 2 : 8 ~ 8 : 2 의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0656] 보다 구체적으로는, 극성 용제로서 EL 을 배합하는 경우에는, PGMEA : EL 의 질량비는, 바람직하게는 1 : 9 ~ 9 : 1, 보다 바람직하게는 2 : 8 ~ 8 : 2 이다. 또한, 극성 용제로서 PGME 을 배합하는 경우에는, PGMEA : PGME 의 질량비는, 바람직하게는 1 : 9 ~ 9 : 1, 보다 바람직하게는 2 : 8 ~ 8 : 2, 더욱 바람직하게는 3 : 7 ~ 7 : 3 이다.
- [0657] 또한, (S) 성분으로서, 그 밖에는 PGMEA 및 EL 중에서 선택되는 적어도 1 종과  $\gamma$ -부티로락톤의 혼합 용제도 바람직하다. 이 경우, 혼합 비율로는, 전자와 후자의 질량비가 바람직하게는 70 : 30 ~ 95 : 5 가 된다.
- [0658] (S) 성분의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 기관 등에 도포 가능한 농도로, 도포 막두께에 따라 적절히 설정되는 것인데, 일반적으로는 레지스트 조성물의 고형분 농도가 1 ~ 20 질량%, 바람직하게는 2 ~ 15 질량% 의 범위 내가 되도록 사용된다.
- [0659] 상기 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물, 및 그 포지티브형 레지스트 조성물 중에 배합되어 있는 (A1) 성분은 종래 알려져 있지 않은 신규한 것이다.
- [0660] 또한, 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에 의하면, 기관 등의 지지체 상에 양호한 밀착성으로 레지스트막을 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 감도, 초점 심도폭 (DOF), 노광량 마진 (EL) 등의 리소그래피 특성이 양호하다. 또한, 우수한 마스크 재현성 (예를 들어 마스크 에러 팩터(MEF))로, 레지스트 패턴을 형성할 수 있고, 형성되는 레지스트 패턴 형상 (예를 들어 홀 패턴을 형성하였을 때의 그 홀의 진원성 등), CDU (패턴 치수의 면내 균일성), LWR (라인 위드 러프니스) 등도 양호하다. EL 은 노광량을 변화시켜 노광하였을 때에 타겟 치수에 대한 어긋남이 소정의 범위 내가 되는 치수로 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 노광량의 범위, 즉 마스크 패턴에 충실한 레지스트 패턴이 얻어지는 노광량의 범위를 말하고, EL 마진은 그 값이 클수록 노광량의 변동에 따른 패턴 사이즈의 변화량이 작고, 프로세스의 여유도가 향상되기 때문에 바람직하다. DOF 는, 동일 노광량에 있어서, 초점을 상하로 어긋나게 하여 노광하였을 때에 타겟 치수에 대한 어긋남이 소정의 범위 내가 되는 치수로 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 초점 심도의 범위, 즉 마스크 패턴에 충실한 레지스트 패턴이 얻어지는 범위를 말하고, 그 값이 클수록 바람직하다. LWR 은 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트 패턴을 형성하였을 때에 라인 패턴의 선폭이 불균일해지는 현상으로, 패턴이 미세화될수록 그 개선이 중요해지기 때문에, 그 향상이 요구되고 있다.
- [0661] 상기 효과가 얻어지는 이유는 분명치 않지만, 그 요인의 하나로서, 구성 단위 (a0) 에 있어서, 비교적 긴 측사슬의 말단에 극성기인  $-SO_2-$  를 함유하는 고리형기를 가짐으로써 (B) 성분의 분포가 균일해지는 것에 의해서, 리소그래피 특성이 향상되어 있는 것으로 생각된다.
- [0662] <<레지스트 패턴 형성 방법>>
- [0663] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 지지체 상에, 상기 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함한다.
- [0664] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 예를 들어 다음과 같이 하여 실시할 수 있다.

- [0665] 즉, 먼저 지지체 상에, 상기 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물을 스피너 등으로 도포하고, 80 ~ 150 °C 의 온도 조건하에서 프레베이크 (포스트 어플라이 베이크 (PAB)) 를 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시하여 레지스트막을 형성한다. 이것에 예를 들어 ArF 노광 장치, 전자선 묘화 장치, EUV 노광 장치 등의 노광 장치를 사용하여, 마스크 패턴을 개재시킨 노광, 또는 마스크 패턴을 개재하지 않은 전자선의 직접 조사에 의한 묘화 등에 의해 선택적으로 노광한 후, 80 ~ 150 °C 의 온도 조건하, PEB (노광후 가열) 를 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시한다. 이어서 이것을 알칼리 현상액, 예를 들어 0.1 ~ 10 질량 % 테트라메틸암모늄히드록시드 (TMAH) 수용액을 사용하여 현상 처리하고, 바람직하게는 순수를 사용하여 물 린스를 실시하고, 건조시킨다. 또한, 경우에 따라서는, 상기 현상 처리 후에 베이크 처리 (포스트 베이크) 를 실시해도 된다. 이렇게 해서, 마스크 패턴에 충실한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다.
- [0666] 지지체로서는 특별히 한정되지 않으며 종래 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 전자 부품용의 기판이나, 이것에 소정의 배선 패턴이 형성된 것 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는, 실리콘 웨이퍼, 구리, 크롬, 철, 알루미늄 등의 금속계 기판이나, 유리 기판 등을 들 수 있다. 배선 패턴의 재료로서는, 예를 들어 구리, 알루미늄, 니켈, 금 등이 사용 가능하다.
- [0667] 또한, 지지체로서는, 전술한 바와 같은 기판 상, 무기계 및/또는 유기계의 막이 형성된 것이어도 된다. 무기계 막으로서, 무기 반사 방지막 (무기 BARC) 을 들 수 있다. 유기계 막으로서, 유기 반사 방지막 (유기 BARC) 을 들 수 있다.
- [0668] 노광에 사용하는 파장은 특별히 한정되지 않고, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저, F<sub>2</sub> 엑시머 레이저, EUV (극자외선), VUV (진공 자외선), EB (전자선), X 선, 연 X 선 등의 방사선을 사용하여 실시할 수 있다. 상기 레지스트 조성물은, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, EB 또는 EUV, 특히 ArF 엑시머 레이저에 대하여 유효하다.
- [0669] 레지스트막의 노광 방법은 공기나 질소 등의 불활성 가스 중에서 실시하는 통상적인 노광 (드라이 노광) 이어도 되고, 액침 노광 (Liquid Immersion Lithography) 이어도 된다.
- [0670] 액침 노광은 미리 레지스트막과 노광 장치의 가장 아래 위치의 렌즈 사이를 공기의 굴절률보다 큰 굴절률을 갖는 용매 (액침 매체) 로 채우고, 그 상태로 노광 (침지 노광) 을 실시하는 노광 방법이다.
- [0671] 액침 매체로서는, 공기의 굴절률보다도 크고, 또한 노광되는 레지스트막이 갖는 굴절률보다 작은 굴절률을 갖는 용매가 바람직하다. 이러한 용매의 굴절률로서는, 상기 범위 내이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0672] 공기의 굴절률보다 크고, 또한 상기 레지스트막의 굴절률보다 작은 굴절률을 갖는 용매로서는, 예를 들어 물, 불소계 불활성 액체, 규소계 용제, 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.
- [0673] 불소계 불활성 액체의 구체예로는, C<sub>3</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 등의 불소계 화합물을 주성분으로 하는 액체 등을 들 수 있고, 비점이 70 ~ 180 °C 인 것이 바람직하고, 80 ~ 160 °C 인 것이 보다 바람직하다. 불소계 불활성 액체가 상기 범위의 비점을 갖는 것이면, 노광 종료 후에, 액침에 사용한 매체의 제거를 간편한 방법으로 실시할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0674] 불소계 불활성 액체로서는, 특히 알킬기의 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬 화합물이 바람직하다. 퍼플루오로알킬 화합물로는, 구체적으로는, 퍼플루오로알킬에테르 화합물이나 퍼플루오로알킬아민 화합물을 들 수 있다.
- [0675] 또한 구체적으로는, 상기 퍼플루오로알킬에테르 화합물로는, 퍼플루오로(2-부틸-테트라히드로푸란) (비점 102 °C) 을 들 수 있고, 상기 퍼플루오로알킬아민 화합물로는, 퍼플루오로트리부틸아민 (비점 174 °C) 을 들 수 있다.
- [0676] 액침 매체로서는, 비용, 안전성, 환경 문제, 범용성 등의 관점에서 물이 바람직하게 사용된다.
- [0677] <<고분자 화합물>>
- [0678] 본 발명의 고분자 화합물은 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 구성 단위 (a0), 및 산해리성 용해 억제기를 포함하는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a1) 을 갖는 고분자 화합물이다.
- [0679] 그 본 발명의 고분자 화합물에 관한 설명은 상기 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물의 (A1) 성분 에 관한 설명과 동일하다.

[0680] [화학식 60]



[0681]

[0682] [식 중, R<sup>1</sup> 은 수소 원자, 저급 알킬기 또는 할로젠화 저급 알킬기이고, R<sup>2</sup> 는 2 개의 연결기이고, R<sup>3</sup> 은 그 고리 골격 중에 -SO<sub>2</sub>- 를 포함하는 고리형기이다.]

[0683] 실시예

[0684] 다음으로, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0685] 본 실시예에서는, 화학식 (1) 로 나타내는 단위를 「화합물 (1)」 로 기재하고, 다른 식으로 나타내는 화합물에 관해서도 동일하게 기재한다.

[0686] [모노머 합성예 1 (화합물 (1) 의 합성)]

[0687] 후술하는 폴리머 합성예에서 사용한 화합물 (1) 은 이하의 순서로 합성하였다.

[0688] 500 ml 의 3 구 (口) 플라스크에, 질소 분위기하, 알코올 (1) 20 g (105.14 mmol), 에틸디이소프로필아미노카르보디이미드 (EDCI) 염산염 30.23 g (157.71 mmol) 및 디메틸아미노피리딘 (DMAP) 0.6 g (5 mmol) 의 THF 용액 300 ml 를 넣고, 거기에, 빙랭하 (0 ℃) 에 전구체 (1) 16.67 g (115.66 mmol) 을 첨가한 후, 실온에서 12 시간 교반하였다.

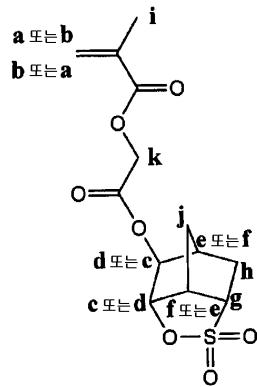
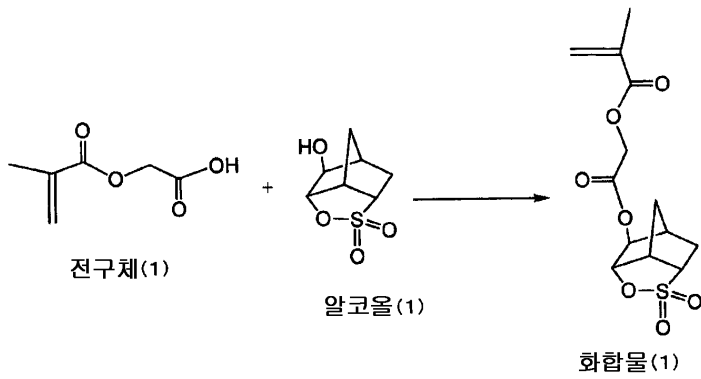
[0689] 박층 크로마토그래피 (TLC) 로 원료의 소실을 확인한 후, 50 ml 의 물을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 반응 용매를 감압 농축하고, 아세트산에틸로 3 회 추출하여 얻어진 유기층을 물, 포화 탄산수소나트륨, 1N-HClaq 의 순으로 세정하였다. 감압하, 용매를 증류 제거하여 얻어진 생성물을 건조시켜, 화합물 (1) 을 얻었다.

[0690] 얻어진 화합물 (1) 의 기기 분석 결과는 이하와 같았다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) : δ (ppm) = 6.22 (s, 1 H, H<sup>a</sup>), 5.70 (s, 1 H, H<sup>b</sup>), 4.71-4.85 (m, 2 H, H<sup>c, d</sup>), 4.67 (s, 2 H, H<sup>k</sup>), 3.40-3.60 (m, 2 H, H<sup>e, f</sup>), 2.58-2.70 (m, 1 H, H<sup>g</sup>), 2.11-2.21 (m, 2 H, H<sup>h</sup>), 2.00 (s, 3 H, H<sup>i</sup>), 1.76-2.09 (m, 2 H, H<sup>j</sup>).

[0691]

[0692] [화학식 61]



[0693]

[0694] [모노머 합성예 2 (화합물 (2) 의 합성)]

[0695] 후술하는 폴리머 합성예에서 사용한 화합물 (2) 은 이하의 순서로 합성하였다.

[0696] 온도계, 냉각관 및 교반 장치를 구비한 2 ℓ 의 3 구 플라스크에, 글리콜산 37.6 g (494 mmol), DMF 700 ml, 탄산칼륨 86.5 g (626 mmol), 요오드화칼륨 28.3 g (170 mmol) 을 넣고, 실온에서 30 분간 교반하였다. 그 후, 클로로아세트산 2-메틸-2-아다만틸 100 g (412 mmol) 의 디메틸포름아미드 300 ml 용액을 천천히 첨가하였다.

40 ℃ 로 승온하여, 4 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 디에틸에테르 2000 ml 를 첨가하고 여과하여, 얻어진 용액을 증류수 500 ml 로 3 회 세정하였다. 톨루엔 (300 ml) · 헵탄 (200 ml) 의 혼합 용액을 사용해서 정석 (晶析) 을 실시하여, 목적물 (2-(2-(2-메틸-2-아다만틸옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소에탄올) 을 무색 고체로서 78 g (수율 67 %, GC 순도 99 %) 얻었다.

[0697] 얻어진 화합물의 기기 분석 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$  : 1. 59 (d, 2H,  $J=12.5\text{ Hz}$ ), 1. 64 (s, 3H), 1. 71~1. 99 (m, 10H), 2. 29 (m, 2H), 2. 63 (t, 1H,  $J=5.2\text{ Hz}$ ), 4. 29 (d, 2H,  $J=5.2\text{ Hz}$ ), 4. 67 (s, 2H) .

$^{13}\text{C-NMR}$  : 22. 35, 26. 56, 27. 26, 32. 97, 34. 54, 36. 29, 38. 05, 60. 54, 61. 50, 89. 87, 165. 97, 172. 81 .

GC-MS : 282 (M+, 0. 02%), 165 (0. 09%), 149 (40%), 148 (100%), 133 (22%), 117 (2. 57%), 89 (0. 40%) .

[0698]

[0699] 상기 결과로부터, 얻어진 화합물이 2-(2-(2-메틸-2-아다만틸옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소에탄올인 것이 확인되었다.

[0700] 다음으로, 온도계, 냉각관 및 교반 장치를 구비한 2 ℓ 의 3 구 플라스크에, 2-(2-(2-메틸-2-아다만틸옥시)-

2-옥소에톡시)-2-옥소에탄올 165 g (584 mmol), THF 2000 ml, 트리에틸아민 105 ml (754 mmol), p-메톡시페놀 0.165 g (1000 ppm) 을 넣고 용해시켰다.

[0701] 용해 후, 빙욕하에 염화메타크릴로일 62.7 ml (648 mmol) 을 천천히 첨가하고, 실온으로 승온하여, 3 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 디에틸에테르 1000 ml 를 첨가하고, 증류수 200 ml 로 5 회 세정하였다. 추출액을 농축시켜, 목적물 (화합물 (2)) 을 무색 액체로서 198 g (수율 97 %, GC 순도 99 %) 얻었다.

[0702] 얻어진 화합물 (2) 의 기기 분석 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$  : 1. 58 (d,  $J=12.5\text{ Hz}$ , 2H), 1. 63 (s, 3H), 1. 71~1. 89 (m, 8H), 1. 98 (s, 3H), 2. 00 (m, 2H), 2. 30 (m, 2H), 4. 62 (s, 2H), 4. 80 (s, 2H), 5. 66 (m, 1H), 6. 23 (m, 1H)。  
 $^{13}\text{C-NMR}$  : 18. 04, 22. 15, 26. 42, 27. 14, 32. 82, 34. 38, 36. 11, 37. 92, 60. 44, 61. 28, 89. 42, 126. 79, 135. 18, 165. 61, 166. 30, 167. 20。  
 GC-MS : 350 (M+, 1. 4%), 206 (0. 13%), 149 (47%), 148 (100%), 133 (20%), 69 (37%)。

[0703]

[0704] [모노머 합성예 3 (화합물 (3) 의 합성)]

[0705] 후술하는 폴리머 합성예에서 사용한 화합물 (3) 은 국제 공개 제2007/94473호 팜플렛의 단락 [0070] 에 기재된 방법에 의해 합성하였다.

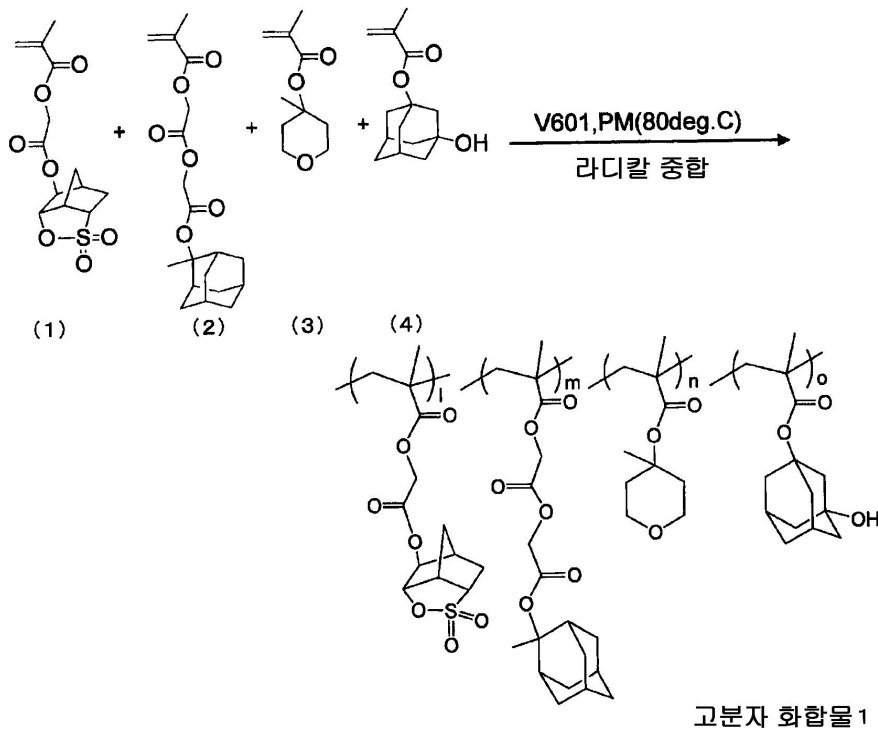
[0706] [폴리머 합성예 1]

[0707] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 21.47 g (67.94 mmol) 의 화합물 (1), 12.36 g (35.33 mmol) 의 화합물 (2), 20.00 g (108.70 mmol) 의 화합물 (3), 11.54 g (48.92 mmol) 의 화합물 (4) 를, 98.06 g 의 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 (PM) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 26.1 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 6 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 PM 54.47 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 1 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 메탄올/물 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체 (粉體) 를 여과 분리하고, 메탄올/물 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 1 을 40 g 얻었다.

[0708] 이 고분자 화합물 1 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 10,100 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.45 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$ ) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 28.1 / 14.1 / 36.1 / 20.2 였다.



[0709] [화학식 62]



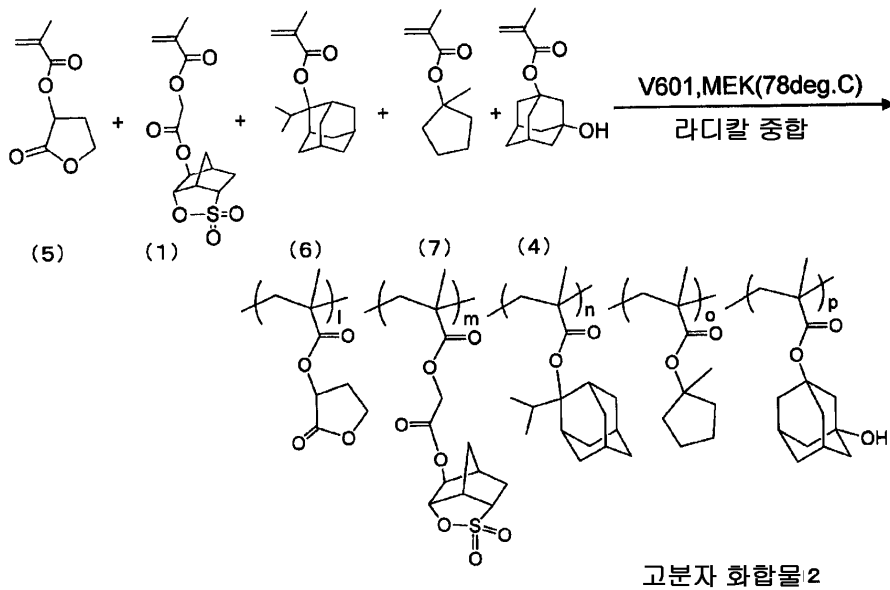
[0710]

[0711] [폴리머 합성에 2]

[0712] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 11.77 g (69.23 mmol) 의 화합물 (5), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 16.58 g (63.29 mmol) 의 화합물 (6), 4.65 g (27.69 mmol) 의 화합물 (7), 3.27 g (13.85 mmol) 의 화합물 (4) 를, 76.91 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 22.1 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 42.72 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 노르말(n-)헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 2 을 41 g 얻었다.

[0713] 이 고분자 화합물 2 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,900 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.78 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o / p = 35.0 / 26.5 / 17.9 / 13.2 / 7.4 였다.

[0714] [화학식 63]



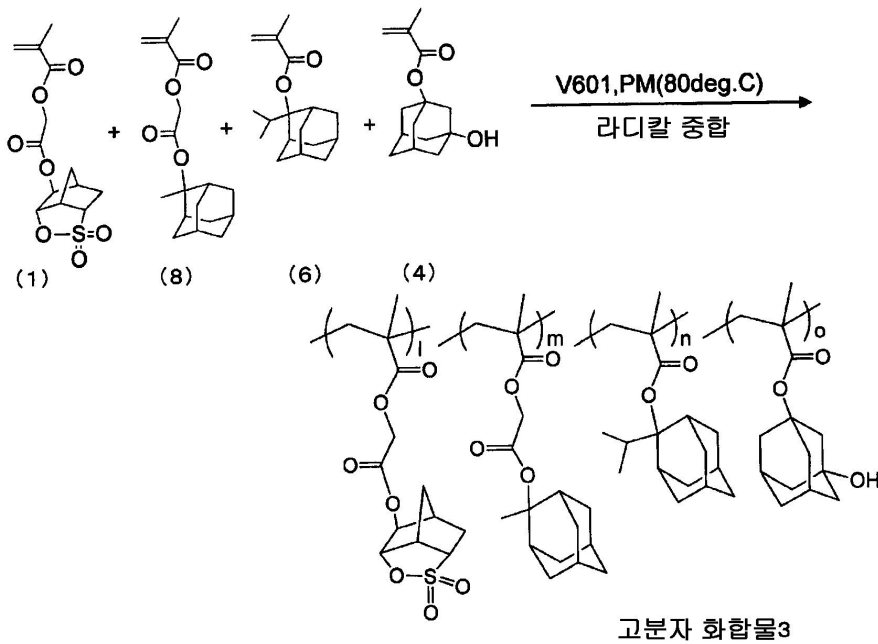
[0715]

[0716] [폴리머 합성예 3]

[0717] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 13.80 g (43.62 mmol) 의 화합물 (1), 5.10 g (17.45 mmol) 의 화합물 (8), 80.00 g (305.34 mmol) 의 화합물 (6), 4.12 g (17.45 mmol) 의 화합물 (4) 를, 154.53 g 의 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 (PM) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 15.4 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 PM 85.85 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헥산에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, 메탄올/n-헥산 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 3 을 25 g 얻었다.

[0718] 이 고분자 화합물 3 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 6,700 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.30 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz, <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 28.2 / 9.3 / 47.7 / 14.8 이었다.

[0719] [화학식 64]



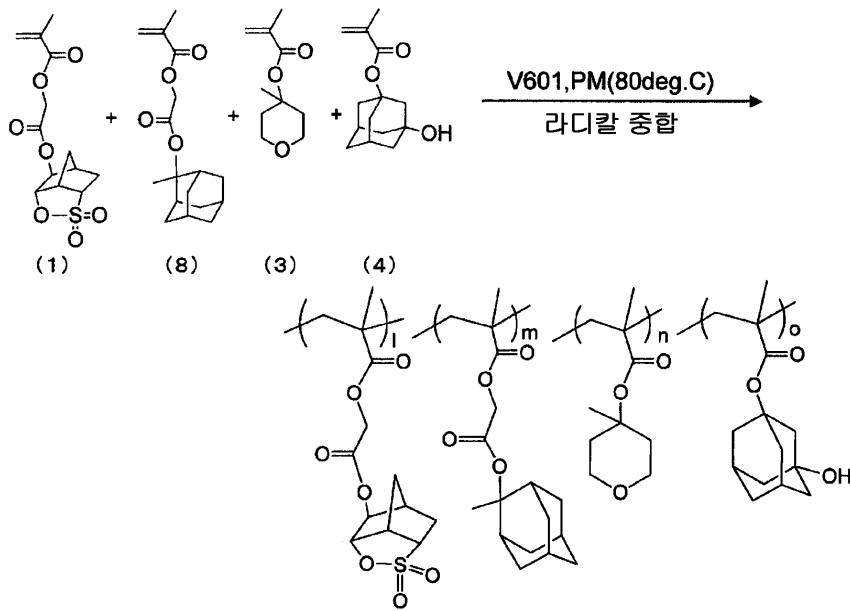
[0720]

[0721] [폴리머 합성예 4]

[0722] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 10.90 g (34.46 mmol) 의 화합물 (1), 4.53 g (15.51 mmol) 의 화합물 (8), 20.00 g (108.54 mmol) 의 화합물 (3), 3.66 g (15.51 mmol) 의 화합물 (4) 를, 58.64 g 의 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 (PM) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 17.4 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 6 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 PM 32.57 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 1 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, 2-프로판올/n-헵탄 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 4 를 30 g 얻었다.

[0723] 이 고분자 화합물 4 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 9,400 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.68 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 22.6 / 9.0 / 56.9 / 11.5 였다.

[0724] [화학식 65]



고분자 화합물 4

[0725]

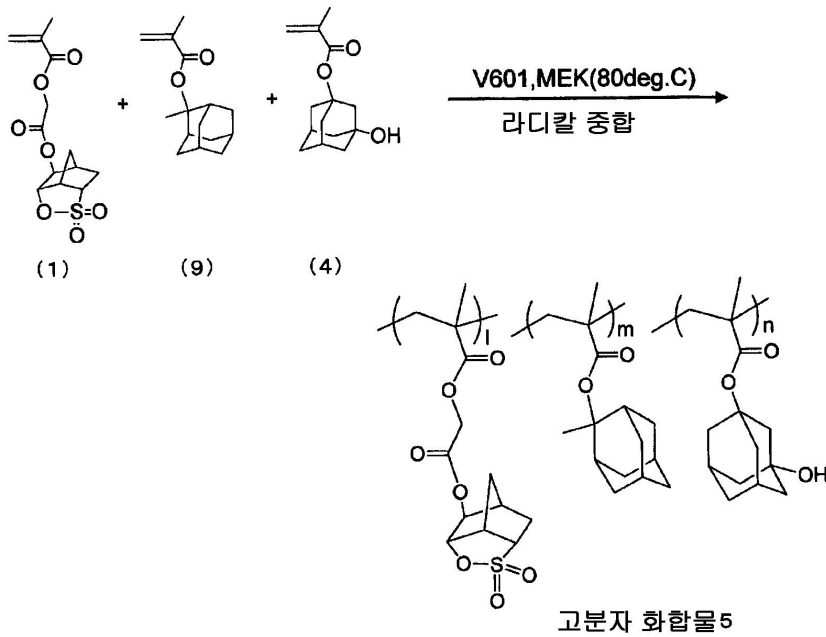
[0726] [폴리머 합성예 5]

[0727] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 10.00 g (31.65 mmol) 의 화합물 (1), 9.10 g (38.88 mmol) 의 화합물 (9), 4.05 g (17.18 mmol) 의 화합물 (4) 를, 34.73 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 5.8 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 6 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 19.29 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 1 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 메탄올/물 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, 메탄올/물 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 5 를 15 g 얻었다.

[0728] 이 고분자 화합물 5 에 관해서 GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 9,200 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.52 였다.

[0729] 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n = 39.5 / 41.4 / 19.1 이었다.

[0730] [화학식 66]



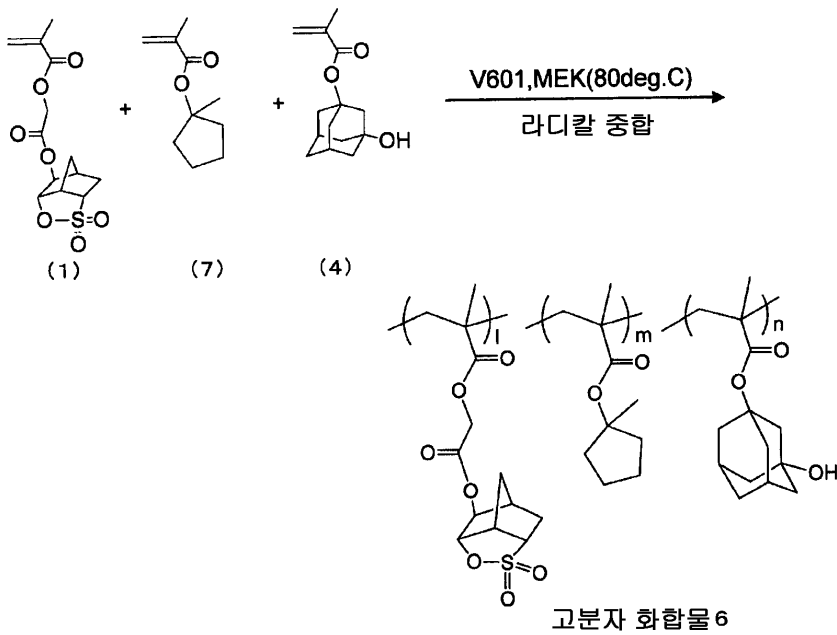
[0731]

[0732] [폴리머 합성예 6]

[0733] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 10.00 g (31.65 mmol) 의 화합물 (1), 6.53 g (38.88 mmol) 의 화합물 (7), 4.05 g (17.18 mmol) 의 화합물 (4) 를, 30.87 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 7.0 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 6 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 17.15 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 1 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 메탄올/물 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, 메탄올/물 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 6 을 15 g 얻었다.

[0734] 이 고분자 화합물 6 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 9,300 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.51 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n = 39.3 / 41.1 / 19.6이었다.

[0735] [화학식 67]



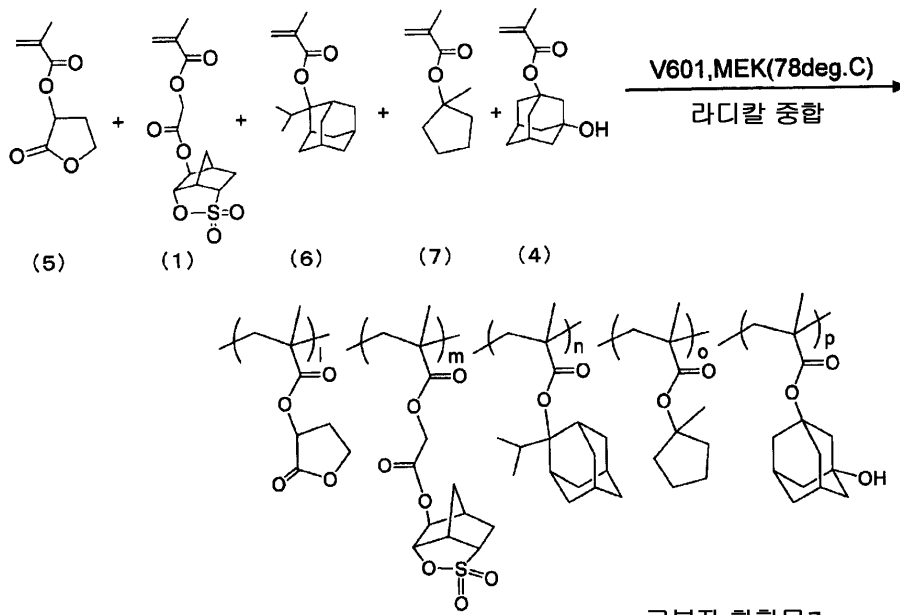
[0736]

[0737] [폴리머 합성에 7]

[0738] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 7.93 g (46.64 mmol) 의 화합물 (5), 8.00 g (25.32 mmol) 의 화합물 (1), 11.17 g (42.64 mmol) 의 화합물 (6), 3.13 g (18.66 mmol) 의 화합물 (7), 3.46 g (14.66 mmol) 의 화합물 (4) 를, 50.54 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산 디메틸 (V-601) 을 13.3 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 28.07 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 7 을 20 g 얻었다.

[0739] 이 고분자 화합물 7 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 9,400 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.47 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 l / m / n / o / p = 36.0 / 21.0 / 18.1 / 13.2 / 11.7 이었다.

[0740] [화학식 68]



고분자 화합물 7

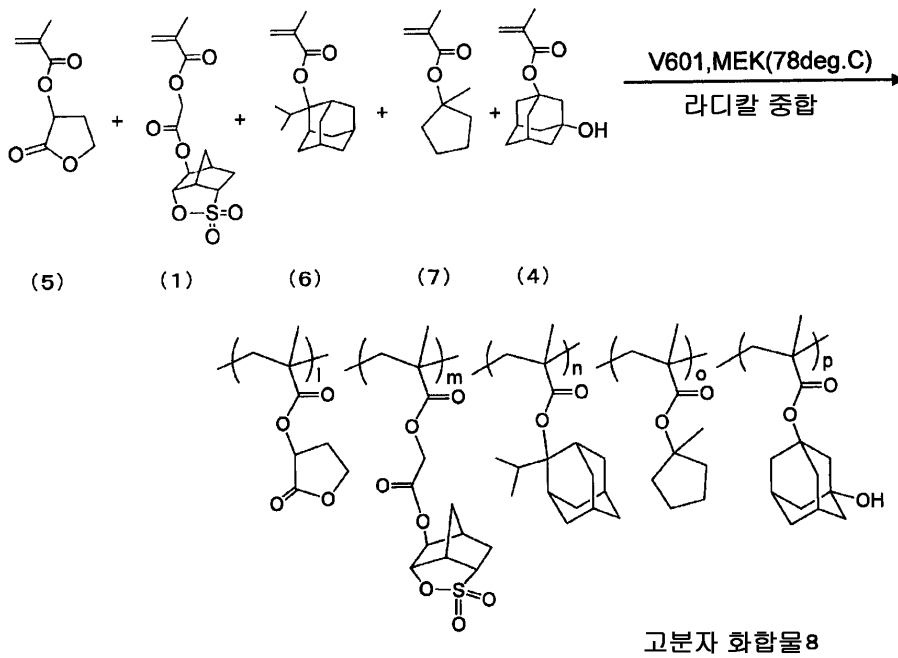
[0741]

[0742] [폴리머 합성예 8]

[0743] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 7.93 g (46.64 mmol) 의 화합물 (5), 8.00 g (25.32 mmol) 의 화합물 (1), 11.17 g (42.64 mmol) 의 화합물 (6), 4.25 g (25.32 mmol) 의 화합물 (7), 2.20 g (9.33 mmol) 의 화합물 (4) 를 50.33 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산 디메틸 (V-601) 을 13.4 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 27.95 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 8 을 20 g 얻었다.

[0744] 이 고분자 화합물 8 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 8,200 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.44 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 l / m / n / o / p = 36.7 / 21.2 / 17.0 / 18.1 / 7.0 이었다.

[0745] [화학식 69]



[0746]

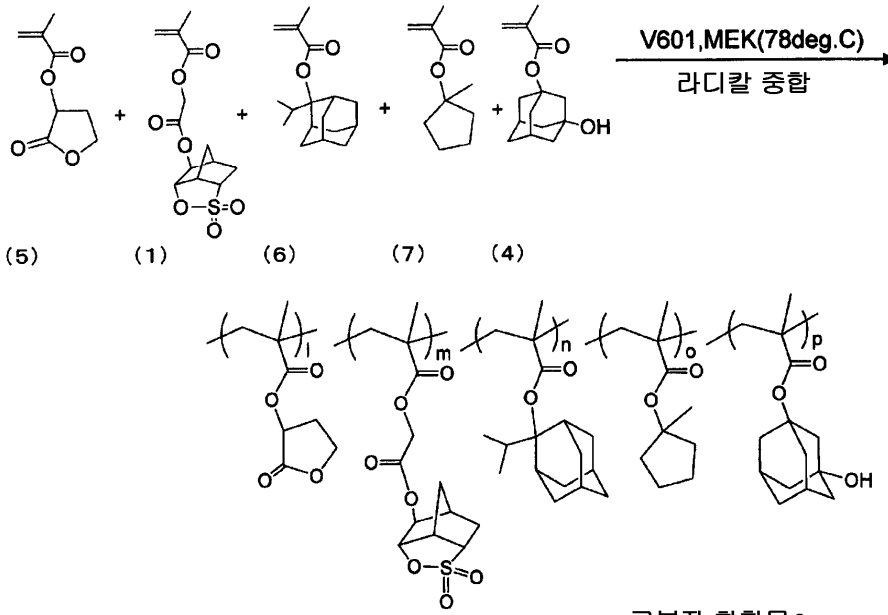
[0747] [폴리머 합성예 9]

[0748] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 9.91 g (58.30 mmol) 의 화합물 (5), 10.00 g (31.65 mmol) 의 화합물 (1), 17.89 g (68.30 mmol) 의 화합물 (6), 3.92 g (23.32 mmol) 의 화합물 (7), 2.75 g (11.66 mmol) 의 화합물 (4) 를 66.71 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시체로서 아조비스이소부티르 산디메틸 (V-601) 을 17.4 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 37.95 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 9 를 25 g 얻었다.

[0749] 이 고분자 화합물 9 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,700 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.42 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 l / m / n / o / p = 39.4 / 21.2 / 19.5 / 12.6 / 7.3 이었다.



[0750] [화학식 70]



고분자 화합물 9

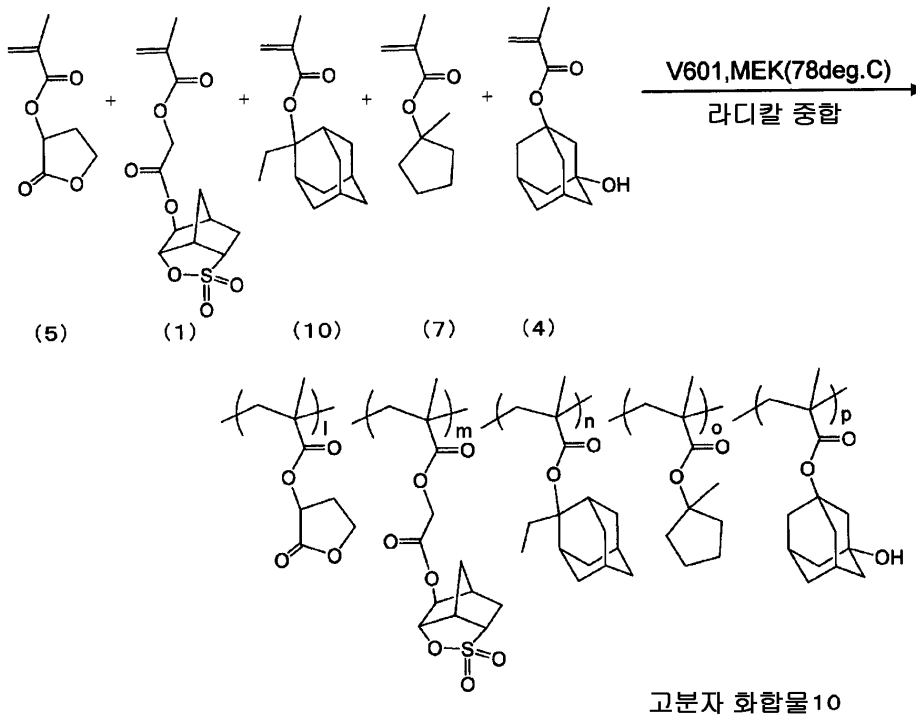
[0751]

[0752] [폴리머 합성에 10]

[0753] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 7.85 g (46.16 mmol) 의 화합물 (5), 10.00 g (31.65 mmol) 의 화합물 (1), 8.50 g (34.29 mmol) 의 화합물 (10), 3.10 g (18.46 mmol) 의 화합물 (7), 2.18 g (9.23 mmol) 의 화합물 (4) 를, 47.45 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 14.0 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 26.35 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헥탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헥탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 10 을 21 g 얻었다.

[0754] 이 고분자 화합물 10 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,600 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.54 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o / p = 34.9 / 26.0 / 19.0 / 12.6 / 7.5 였다.

[0755] [화학식 71]



[0756]

[0757] [폴리머 합성에 11]

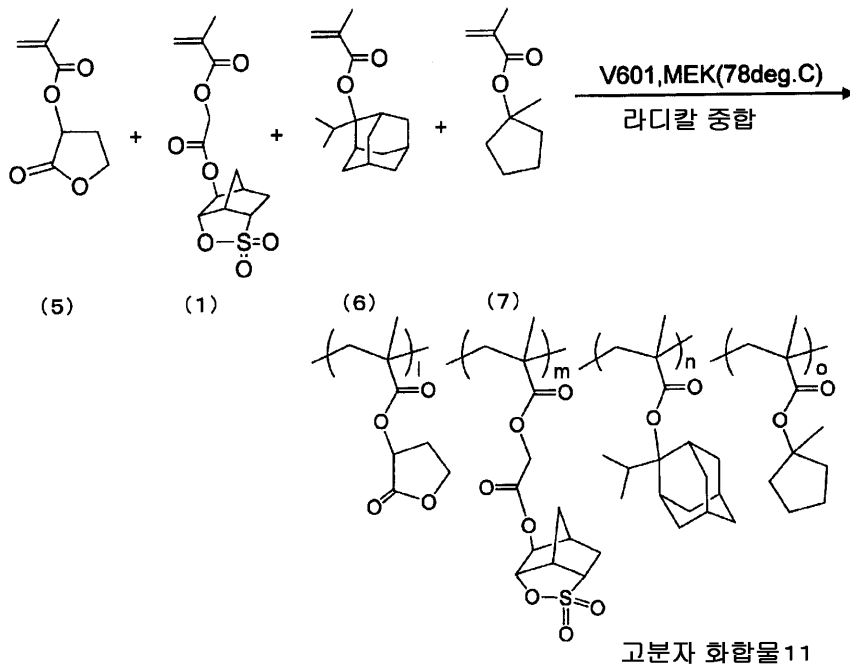
[0758] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 12.52 g (73.67 mmol) 의 화합물 (5), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 17.91 g (68.36 mmol) 의 화합물 (6), 4.78 g (28.48 mmol) 의 화합물 (7) 을, 75.32 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 21.8 mmol 첨가하여 용해시켰다.

[0759] 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 41.84 g 에 적하하였다.

[0760] 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 11 을 40 g 얻었다.

[0761] 이 고분자 화합물 11 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,800 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.71 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 38.0 / 28.1 / 21.1 / 12.8 이었다.

[0762] [화학식 72]



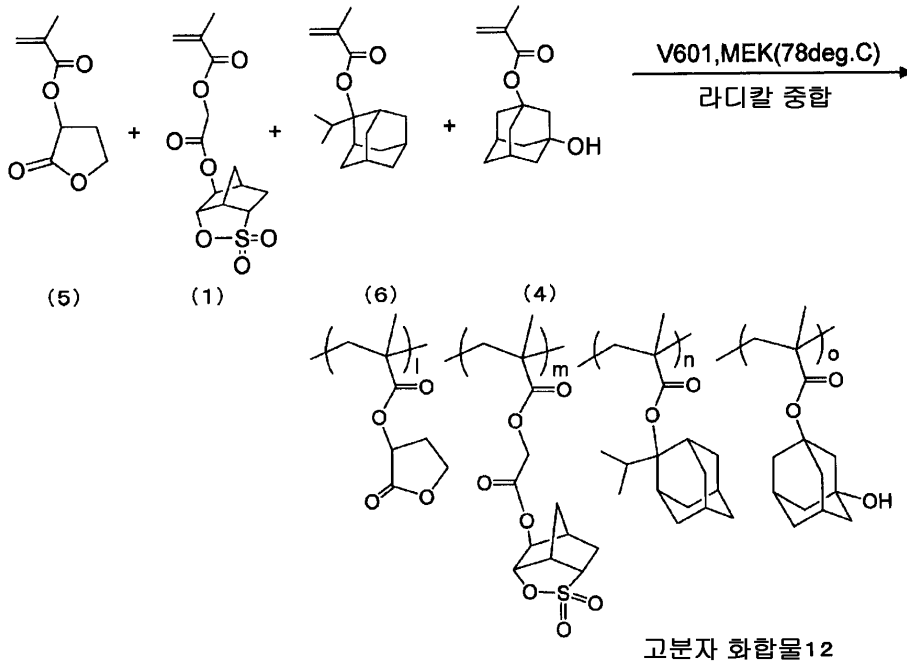
[0763]

[0764] [폴리머 합성에 12]

[0765] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 11.00 g (64.73 mmol) 의 화합물 (5), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 31.31 g (142.41 mmol) 의 화합물 (6), 5.09 g (21.58 mmol) 의 화합물 (4) 를, 102.60 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 27.6 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 57.00 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헥탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헥탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 12 를 50 g 얻었다.

[0766] 이 고분자 화합물 12 에 관해서 GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,700 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.69 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 l / m / n / o = 33.2 / 25.1 / 31.6 / 10.1 이었다.

[0767] [화학식 73]



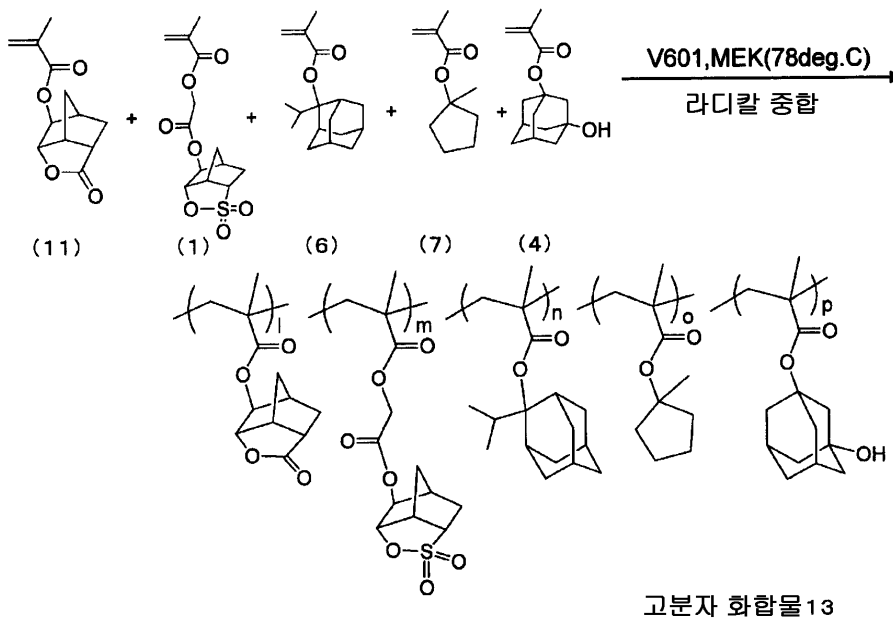
[0768]

[0769] [폴리머 합성에 13]

[0770] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 15.37 g (69.23 mmol) 의 화합물 (11), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 16.58 g (63.29 mmol) 의 화합물 (6), 4.65 g (27.69 mmol) 의 화합물 (7), 3.27 g (13.85 mmol) 의 화합물 (4) 를, 82.31 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 22.2 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 45.72 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온 까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 13 을 40 g 얻었다.

[0771] 이 고분자 화합물 13 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,600 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.70 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 l / m / n / o / p = 35.2 / 26.6 / 18.1 / 13.5 / 6.6 이었다.

[0772] [화학식 74]



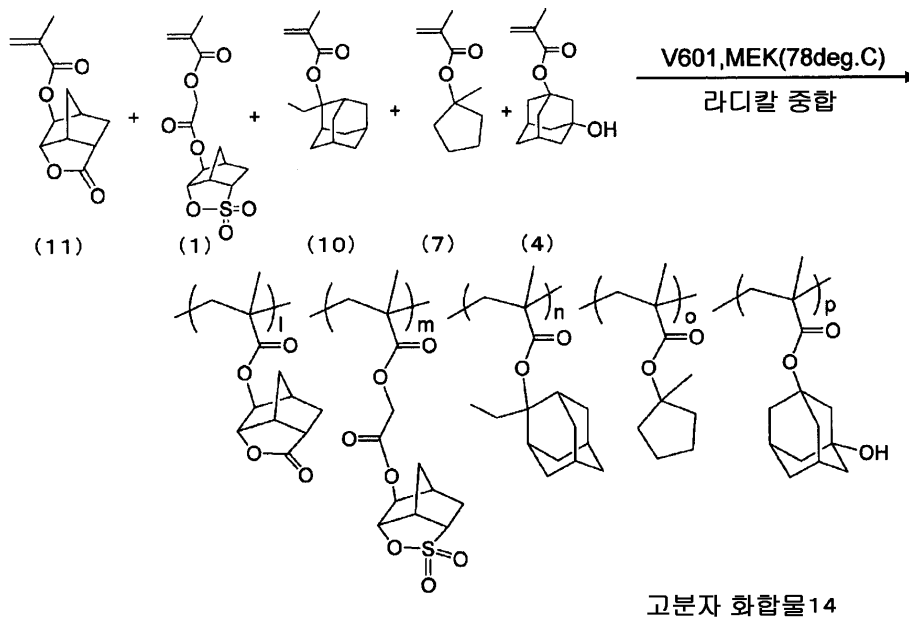
[0773]

[0774] [폴리머 합성에 14]

[0775] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 15.37 g (69.23 mmol) 의 화합물 (11), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 12.75 g (51.43 mmol) 의 화합물 (10), 4.65 g (27.69 mmol) 의 화합물 (7), 3.27 g (13.85 mmol) 의 화합물 (4) 를, 76.56 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 20.9 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 42.53 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온 까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 14 를 40 g 얻었다.

[0776] 이 고분자 화합물 14 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,700 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.59 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o / p = 35.0 / 25.9 / 19.2 / 12.5 / 7.4 였다.

[0777] [화학식 75]



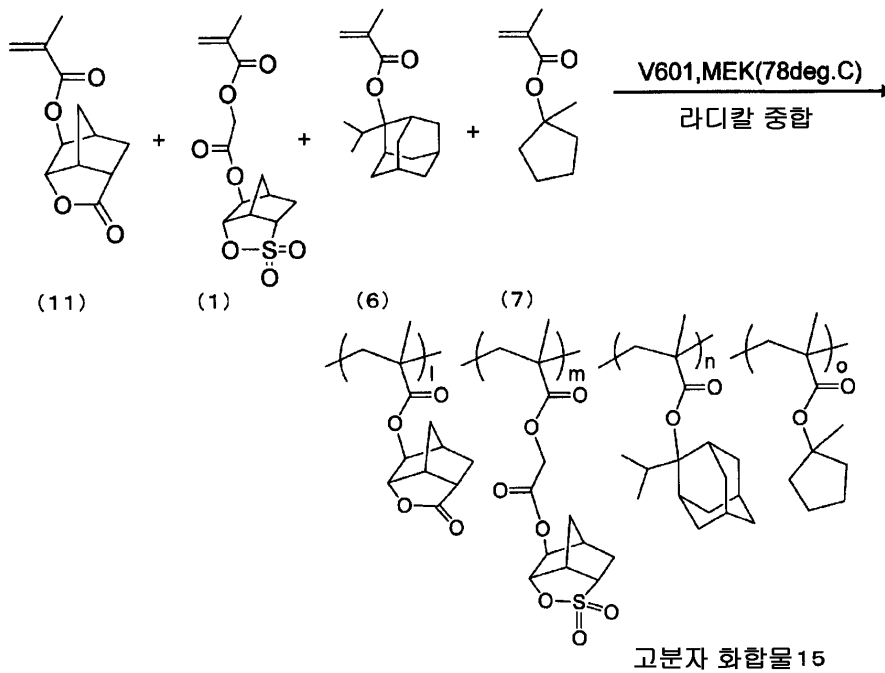
[0778]

[0779] [폴리머 합성예 15]

[0780] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 16.02 g (72.15 mmol) 의 화합물 (11), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 17.91 g (68.36 mmol) 의 화합물 (6), 4.78 g (28.48 mmol) 의 화합물 (7) 을, 80.57 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 21.7 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 44.75 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 15 을 40 g 얻었다.

[0781] 이 고분자 화합물 15 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,700 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.69 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 l / m / n / o = 37.8 / 28.0 / 21.2 / 13.0 이었다.

[0782] [화학식 76]



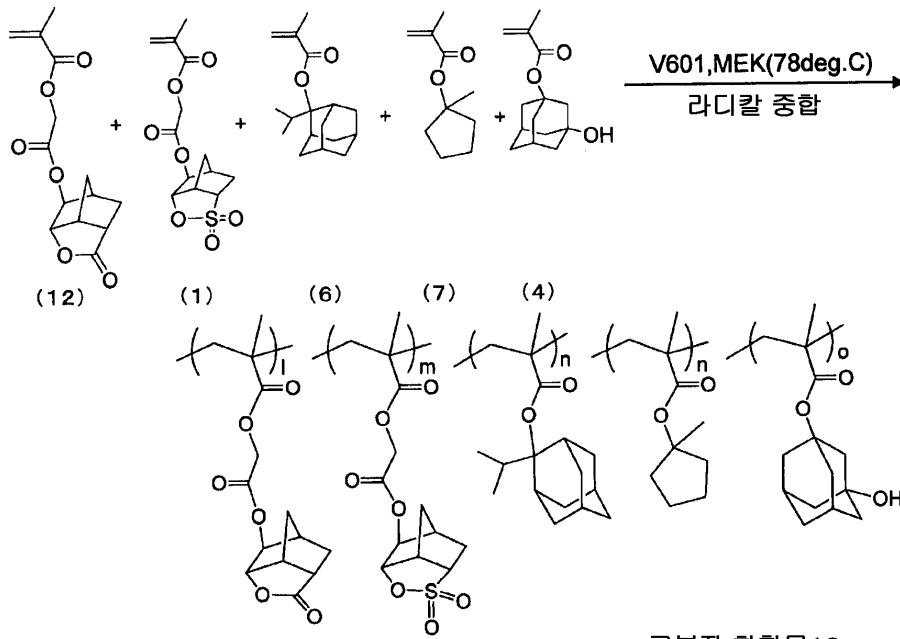
[0783]

[0784] [폴리머 합성예 16]

[0785] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 17.72 g (63.29 mmol) 의 화합물 (12), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 16.58 g (63.29 mmol) 의 화합물 (6), 4.65 g (27.69 mmol) 의 화합물 (7), 3.27 g (13.85 mmol) 의 화합물 (4) 를, 85.83 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 25.9 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 47.68 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온 까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 16 을 45 g 얻었다.

[0786] 이 고분자 화합물 16 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,600 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.66 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 l / m / n / o / p = 35.2 / 26.5 / 18.1 / 13.6 / 6.6 이었다.

[0787] [화학식 77]



고분자 화합물 16

[0788]

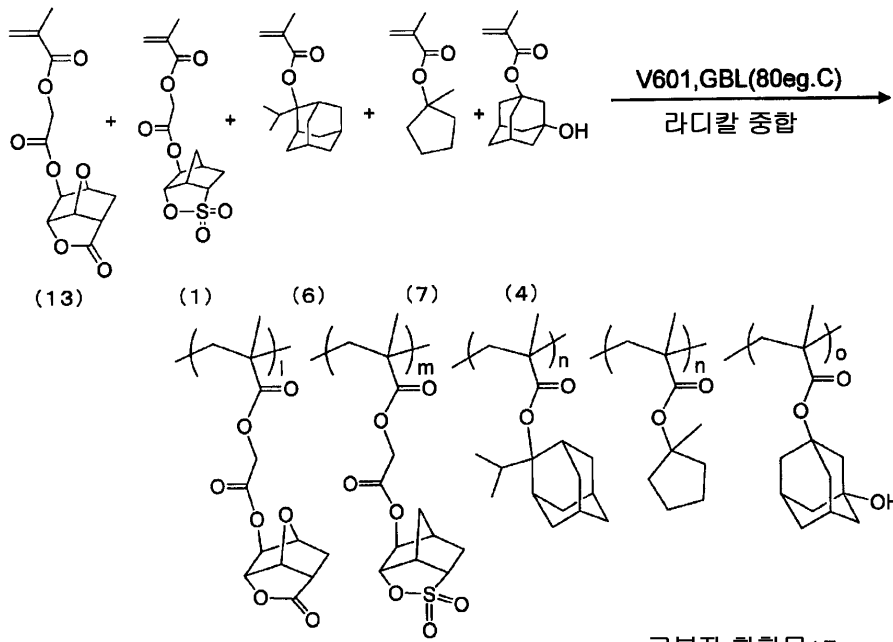
[0789] [폴리머 합성에 17]

[0790] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 17.85 g (63.29 mmol) 의 화합물 (13), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 16.58 g (63.29 mmol) 의 화합물 (6), 4.65 g (27.69 mmol) 의 화합물 (7), 3.27 g (13.85 mmol) 의 화합물 (4) 를, 86.03 g 의  $\gamma$ -부티로락톤 (GBL) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 25.9 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 GBL 47.79 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온 까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 메탄올/물 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 17 을 45 g 얻었다.

[0791] 이 고분자 화합물 17 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,800 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.69 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o / p = 35.5 / 26.4 / 18.0 / 13.7 / 6.4 였다.



[0792] [화학식 78]



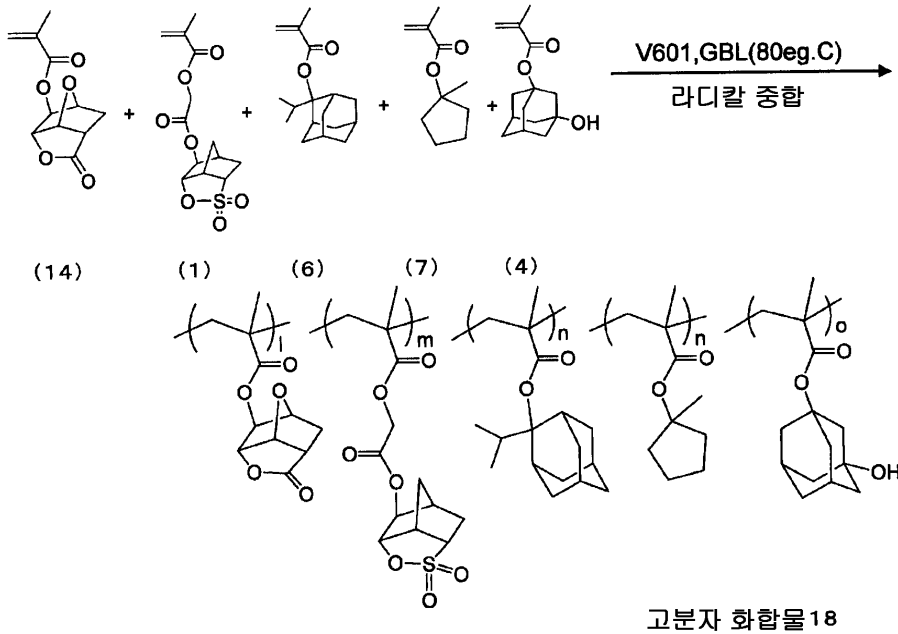
[0793]

[0794] [폴리머 합성예 18]

[0795] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 14.62 g (65.27 mmol) 의 화합물 (14), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 16.58 g (63.29 mmol) 의 화합물 (6), 4.65 g (27.69 mmol) 의 화합물 (7), 3.27 g (13.85 mmol) 의 화합물 (4) 를, 81.18 g 의  $\gamma$ -부티로락톤 (GBL) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 26.1 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 GBL 45.10 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온 까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 메탄올/물 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 18 을 40 g 얻었다.

[0796] 이 고분자 화합물 18 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,800 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.69 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o / p = 35.5 / 26.4 / 18.0 / 13.7 / 6.4 였다.

[0797] [화학식 79]



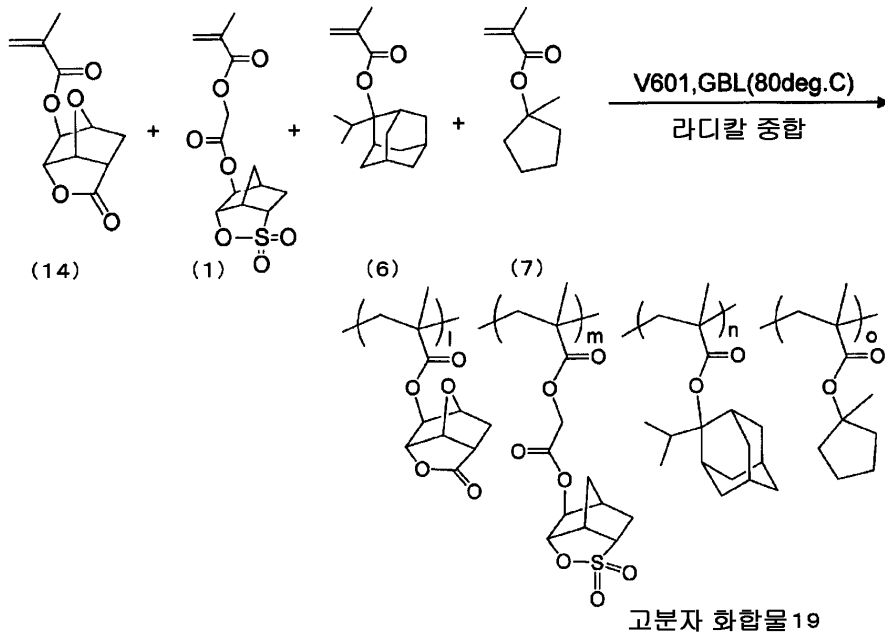
[0798]

[0799] [폴리머 합성예 19]

[0800] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 15.31 g (68.36 mmol) 의 화합물 (14), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 17.91 g (68.36 mmol) 의 화합물 (6), 4.78 g (28.48 mmol) 의 화합물 (7) 을, 79.50 g 의 감마부티로 락톤 (GBL) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 25.5 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 GBL 44.17 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 메탄올/물 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 19 를 40 g 얻었다.

[0801] 이 고분자 화합물 19 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,800 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.66 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 37.9 / 28.3 / 21.0 / 12.8 이었다.

[0802] [화학식 80]



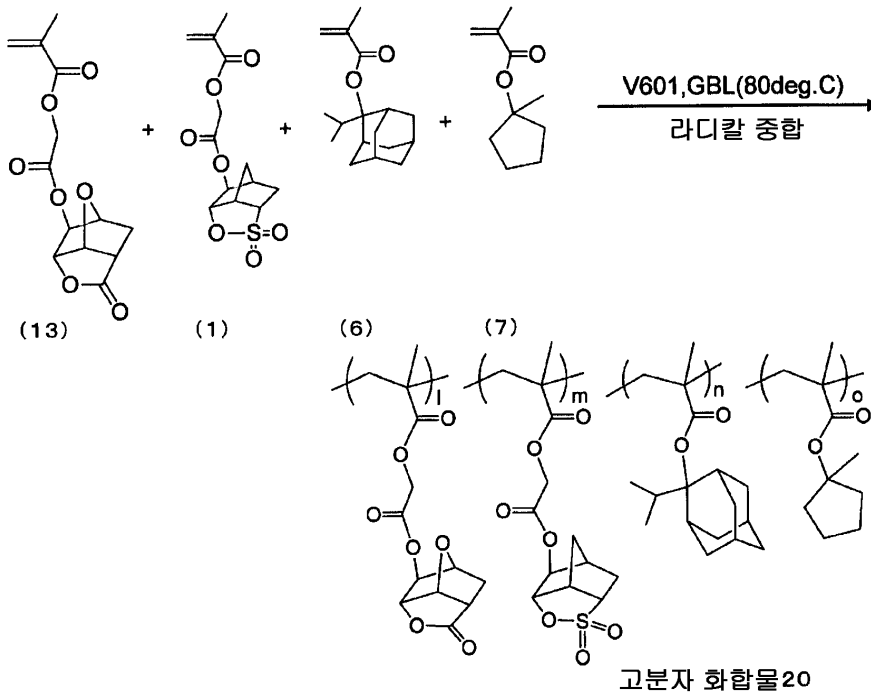
[0803]

[0804] [폴리머 합성에 20]

[0805] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 18.74 g (66.46 mmol) 의 화합물 (13), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 17.91 g (68.36 mmol) 의 화합물 (6), 4.78 g (28.48 mmol) 의 화합물 (7) 을, 86.65 g 의 감마부티로 락톤 (GBL) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 21.7 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 GBL 45.02 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 20 을 40 g 얻었다.

[0806] 이 고분자 화합물 20 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,500 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.68 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 38.1 / 27.9 / 20.9 / 13.1 이었다.

[0807] [화학식 81]



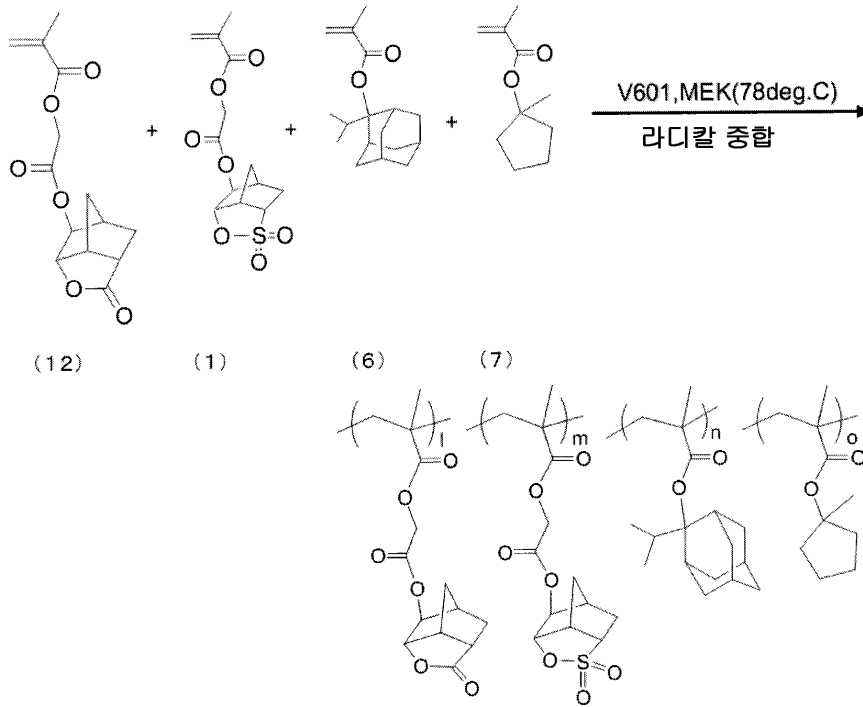
[0808]

[0809] [폴리머 합성에 21]

[0810] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 18.61 g (66.46 mmol) 의 화합물 (12), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 17.91 g (68.36 mmol) 의 화합물 (6), 4.78 g (28.48 mmol) 의 화합물 (7) 을, 84.45 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 21.7 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 46.92 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헥산에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헥산/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 21 을 40 g 얻었다.

[0811] 이 고분자 화합물 21 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,400 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.67 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz<sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 38.0 / 28.0 / 20.3 / 13.7 이었다.

[0812] [화학식 82]



고분자 화합물 21

[0813]

[0814] [폴리머 합성에 22]

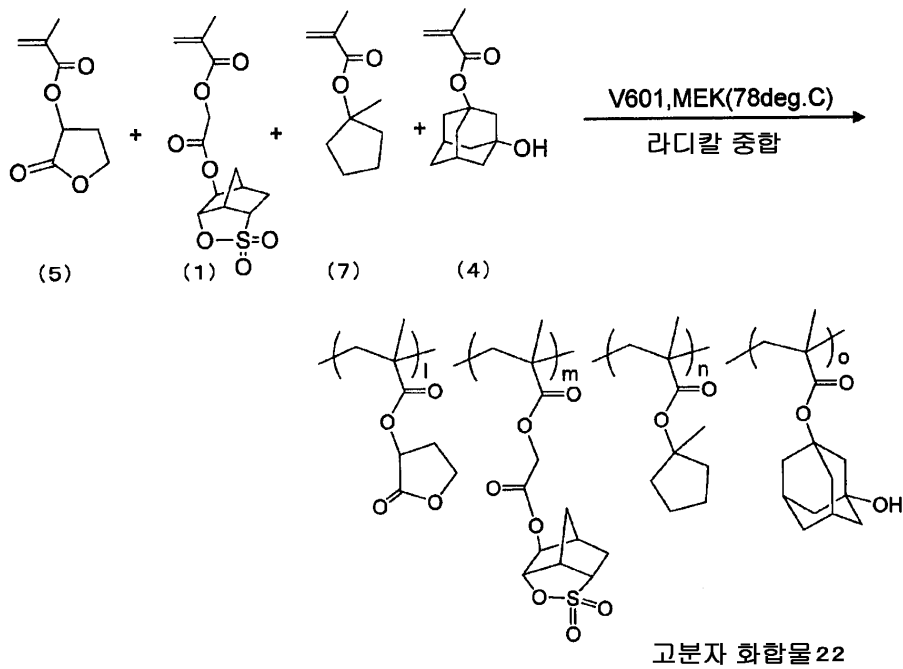
[0815] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 11.00 g (64.73 mmol) 의 화합물 (5), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 12.69 g (75.52 mmol) 의 화합물 (7), 5.09 g (21.58 mmol) 의 화합물 (4) 를, 65.67 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 20.9 mmol 첨가하여 용해시켰다.

[0816] 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 36.48 g 에 적하하였다.

[0817] 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 22 를 35 g 얻었다.

[0818] 이 고분자 화합물 22 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,800 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.65 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 33.0 / 25.3 / 32.1 / 9.6 이었다.

[0819] [화학식 83]



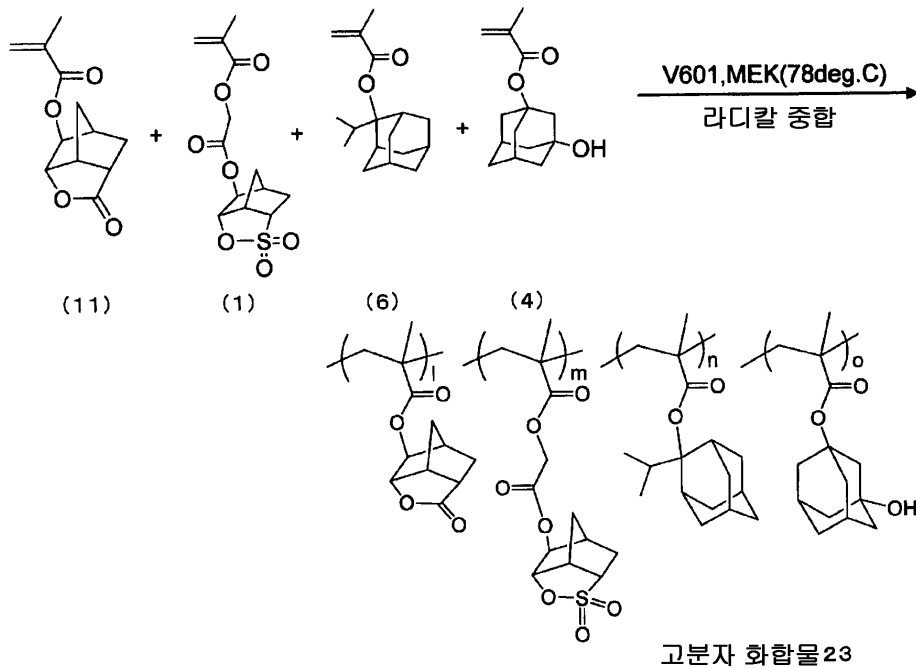
[0820]

[0821] [폴리머 합성예 23]

[0822] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 14.37 g (64.73 mmol) 의 화합물 (11), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 37.31 g (142.41 mmol) 의 화합물 (6), 5.09 g (21.58 mmol) 의 화합물 (4) 를, 107.66 g 의 메틸에틸 케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 27.6 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 59.80 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 23 을 50 g 얻었다.

[0823] 이 고분자 화합물 23 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,400 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.67 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 33.0 / 25.2 / 31.7 / 10.1 이었다.

[0824] [화학식 84]



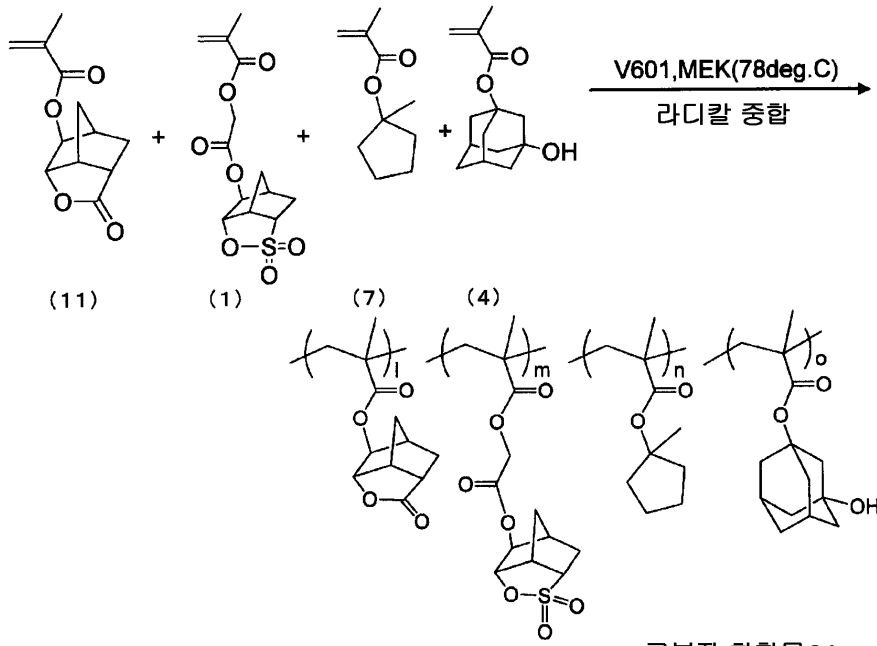
[0825]

[0826] [폴리머 합성에 24]

[0827] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 14.37 g (64.73 mmol) 의 화합물 (11), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 12.69 g (75.52 mmol) 의 화합물 (7), 5.09 g (21.58 mmol) 의 화합물 (4) 를, 70.73 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 20.9 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 39.29 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헥산에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헥산/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 24 를 35 g 얻었다.

[0828] 이 고분자 화합물 24 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,700 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.68 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 33.3 / 25.0 / 32.3 / 9.4 이었다.

[0829] [화학식 85]



[0830]

[0831] [폴리머 합성에 25]

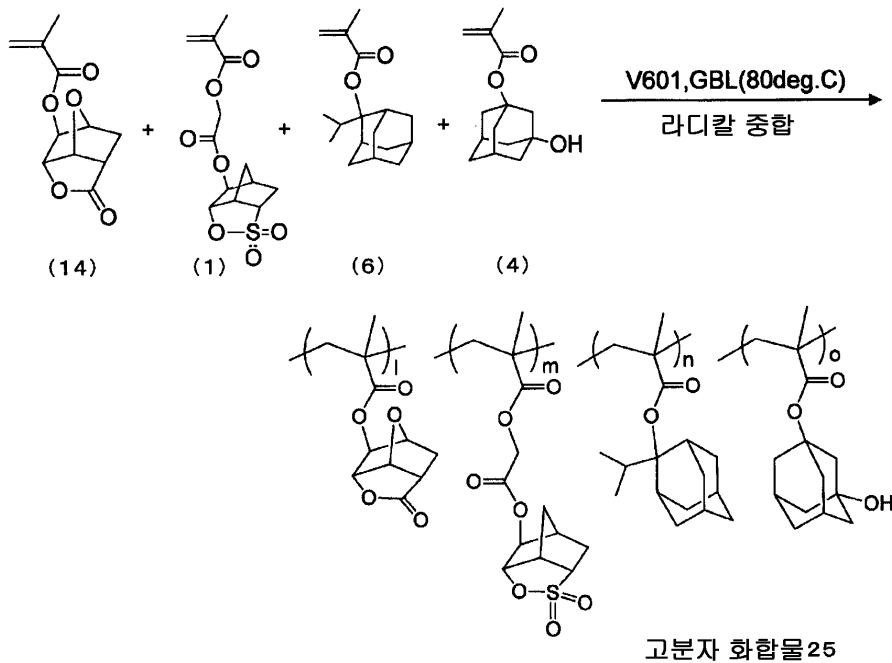
[0832] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 14.50 g (64.73 mmol) 의 화합물 (14), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 37.31 g (142.41 mmol) 의 화합물 (6), 5.09 g (21.58 mmol) 의 화합물 (4) 를, 107.85 g 의 감마부티로락톤 (GBL) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 27.6 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 GBL 59.92 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다.

[0833] 얻어진 반응 중합액을 대량의 메탄올/물 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 25 를 50 g 얻었다.

[0834] 이 고분자 화합물 25 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,500 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.64 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 l / m / n / o = 33.2 / 25.3 / 31.4 / 10.1 이었다.



[0835] [화학식 86]



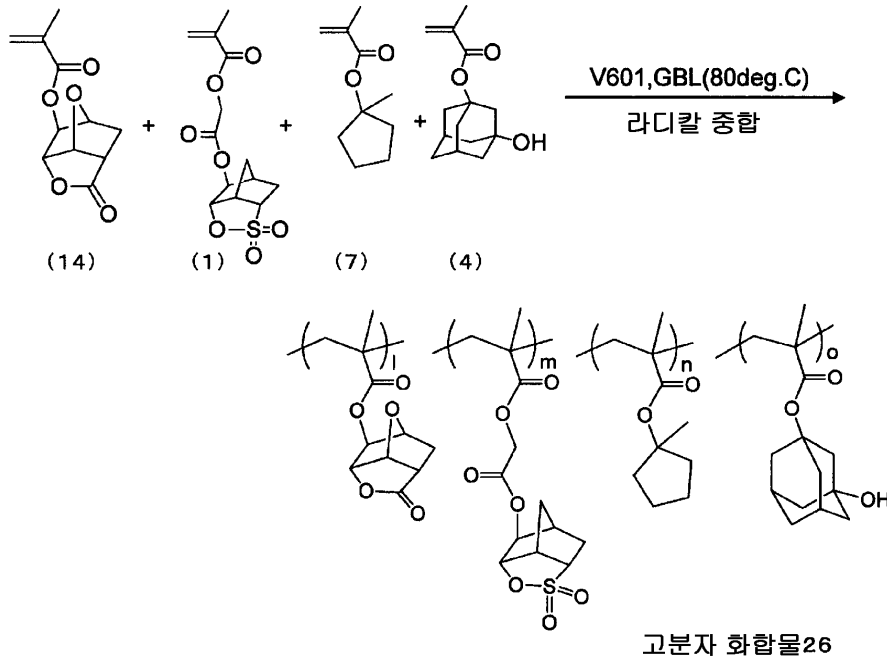
[0836]

[0837] [폴리머 합성예 26]

[0838] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 14.50 g (64.73 mmol) 의 화합물 (14), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 12.69 g (75.52 mmol) 의 화합물 (7), 5.09 g (21.58 mmol) 의 화합물 (4) 를, 70.92 g 의 감마부티로 락톤 (GBL) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 25.1 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 GBL 39.40 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 26 을 35 g 얻었다.

[0839] 이 고분자 화합물 26 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,700 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.65 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz-<sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 33.2 / 24.9 / 32.5 / 9.4 이었다.

[0840] [화학식 87]



[0841]

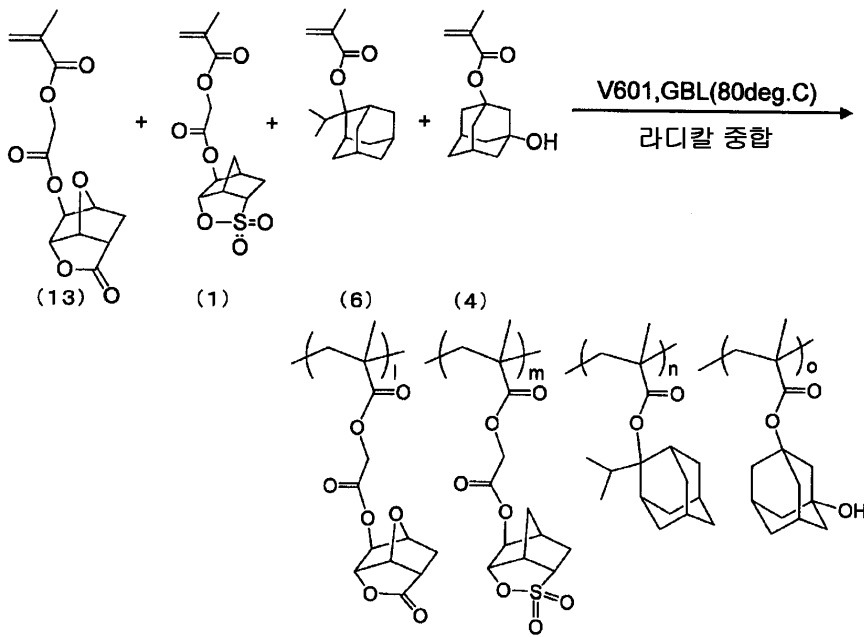
[0842] [폴리머 합성에 27]

[0843] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 18.25 g (64.73 mmol) 의 화합물 (13), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 37.31 g (142.41 mmol) 의 화합물 (6), 5.09 g (21.58 mmol) 의 화합물 (4) 를, 113.48 g 의 감마부티로락톤 (GBL) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 33.1 m mol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 GBL 63.04 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다.

[0844] 얻어진 반응 중합액을 대량의 메탄올/물 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 27 을 55 g 얻었다.

[0845] 이 고분자 화합물 27 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,800 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.66 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 33.4 / 25.2 / 31.1 / 10.3 이었다.

[0846] [화학식 88]



고분자 화합물 27

[0847]

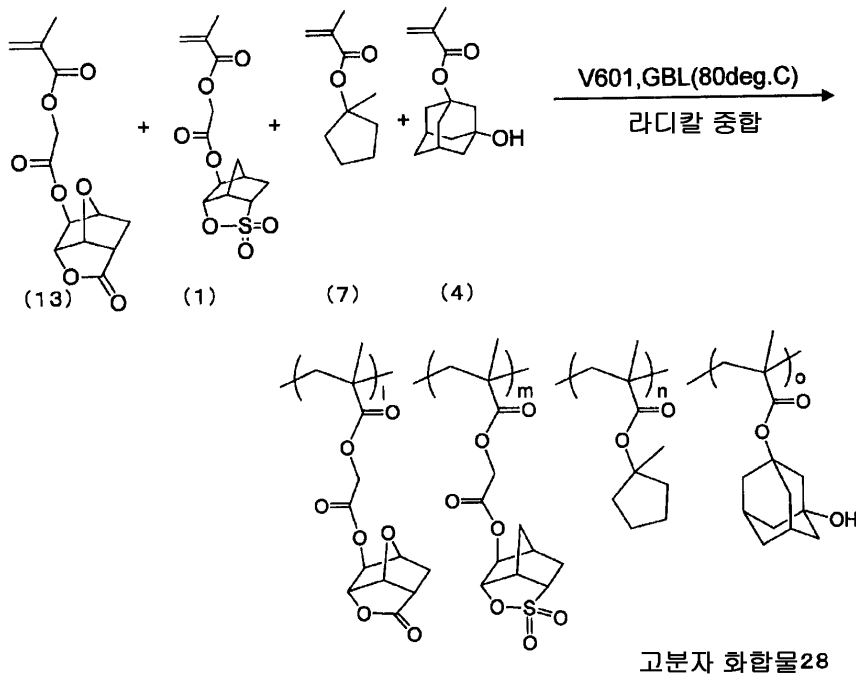
[0848] [폴리머 합성예 28]

[0849] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 18.25 g (64.73 mmol) 의 화합물 (13), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 12.69 g (75.52 mmol) 의 화합물 (7), 5.09 g (21.58 mmol) 의 화합물 (4) 를, 76.55 g 의 감마부티로 락톤 (GBL) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 25.1 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 GBL 42.52 g 에 적하하였다.

적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 메탄올/물 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 28 을 35 g 얻었다.

[0850] 이 고분자 화합물 28 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,400 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.62 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 33.4 / 24.8 / 33.0 / 8.8 이었다.

[0851] [화학식 89]



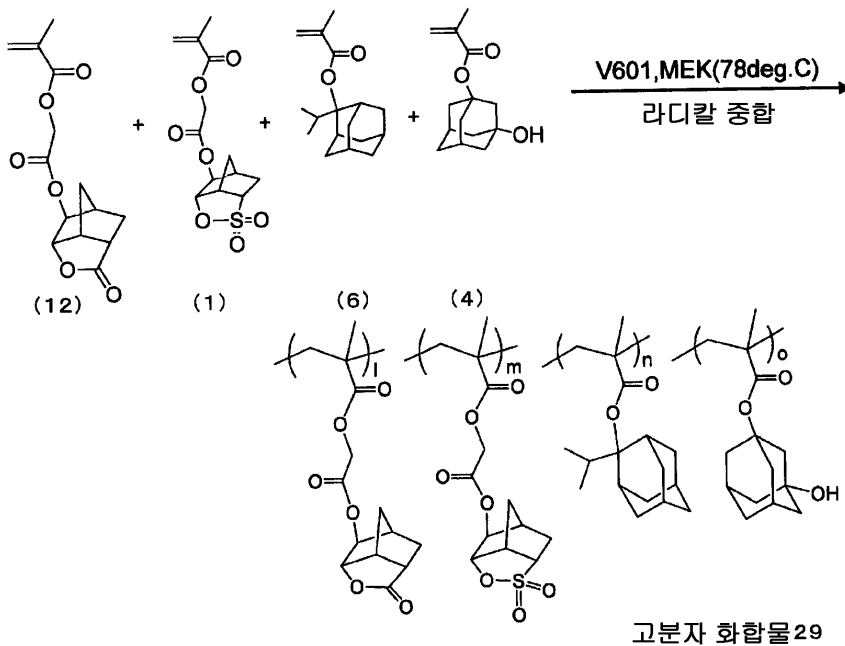
[0852]

[0853] [폴리머 합성예 29]

[0854] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 18.12 g (64.73 mmol) 의 화합물 (12), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 37.31 g (142.41 mmol) 의 화합물 (6), 5.09 g (21.58 mmol) 의 화합물 (4) 를, 113.28 g 의 메틸에틸 케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 33.1 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 MEK 62.93 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 29 를 55 g 얻었다.

[0855] 이 고분자 화합물 29 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,800 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.66 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 33.4 / 25.2 / 31.1 / 10.3 이었다.

[0856] [화학식 90]



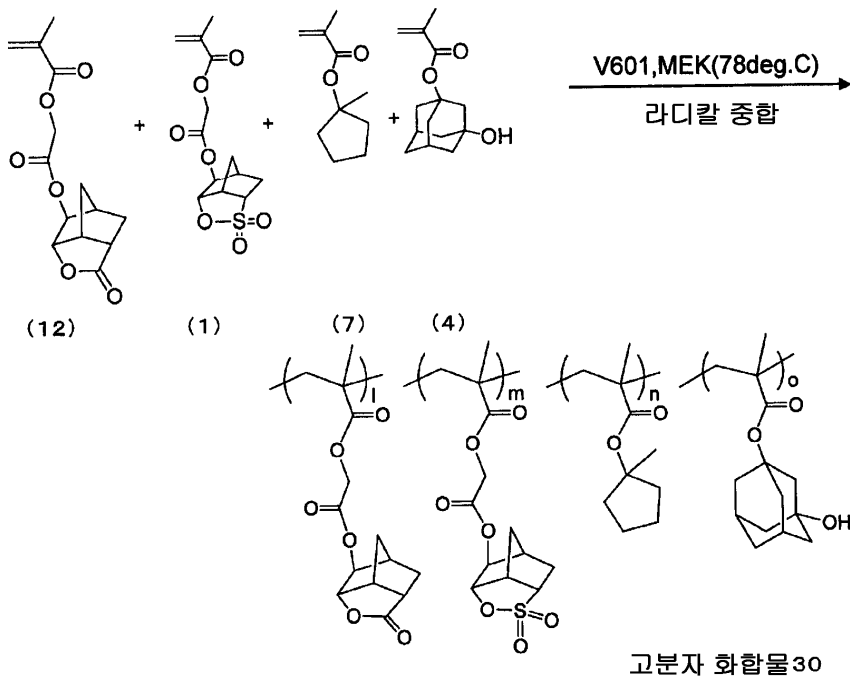
[0857]

[0858] [폴리머 합성예 30]

[0859] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 18.12 g (64.73 mmol) 의 화합물 (12), 15.00 g (47.47 mmol) 의 화합물 (1), 12.69 g (75.52 mmol) 의 화합물 (7), 5.09 g (21.58 mmol) 의 화합물 (4) 를, 76.35 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 25.1 mmol 첨가하여 용해시켰다. 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 80 °C 로 가열한 MEK 42.42 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 얻어진 반응 중합액을 대량의 메탄올/물 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/이소프로필알코올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 30 을 35 g 얻었다.

[0860] 이 고분자 화합물 30 에 관해서, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,700 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.66 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 33.0 / 24.9 / 32.8 / 9.3 이었다.

[0861] [화학식 91]



[0862]

[0863] [폴리머 합성예 31]

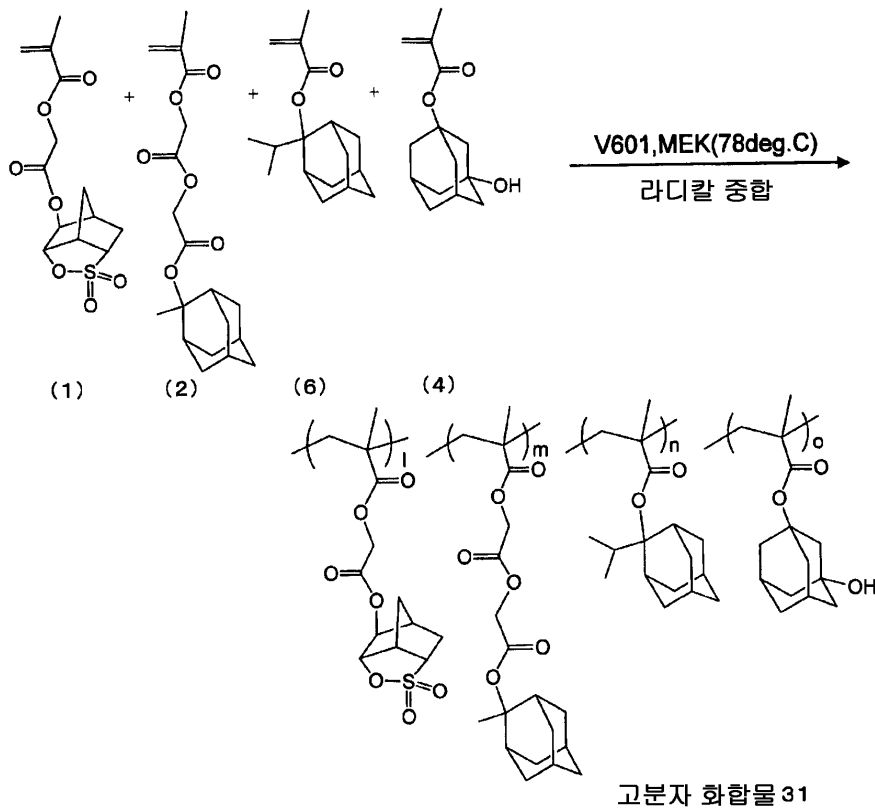
[0864] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 17.42 g (55.13 mmol) 의 화합물 (1), 8.91 g (25.47 mmol) 의 화합물 (2), 90.00 g (343.51 mmol) 의 화합물 (6), 6.01 g (25.47 mmol) 의 화합물 (4) 를, 183.51 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 31.5 mmol 첨가하여 용해시켰다.

[0865] 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 101.95 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다.

[0866] 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, n-헵탄/2-프로판올 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 31 을 25 g 얻었다.

[0867] 이 고분자 화합물에 관해서 GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 5,100 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.27 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 l / m / n / o = 32.5 / 11.0 / 45.1 / 11.4 이었다.

[0868] [화학식 92]



[0869]

[0870] [폴리머 합성에 32]

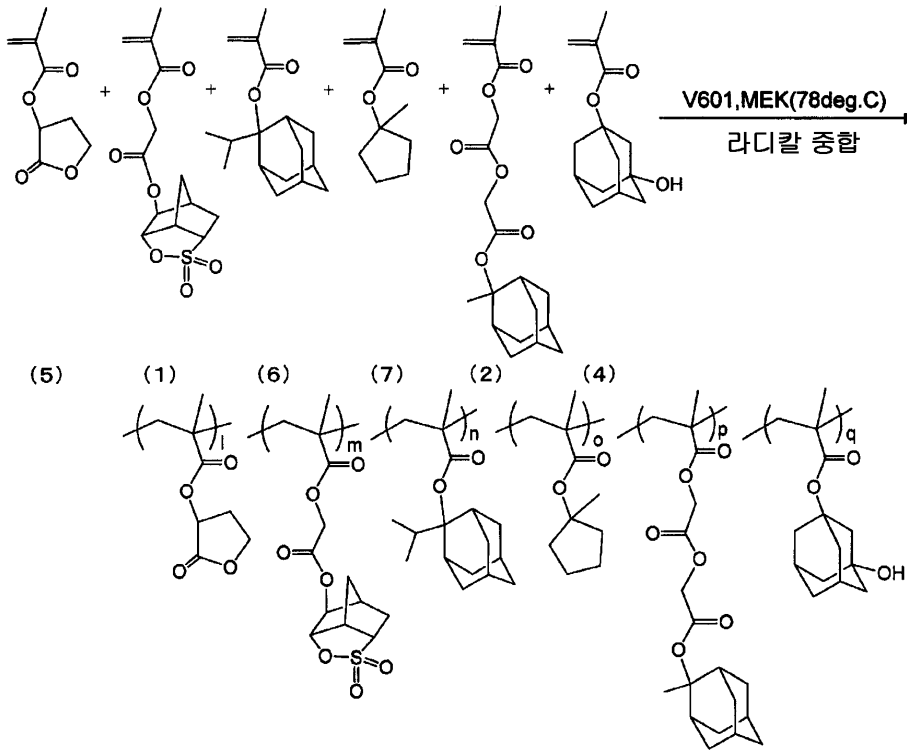
[0871] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 9.52 g (55.98 mmol) 의 화합물 (5), 12.93 g (40.91 mmol) 의 화합물 (1), 22.00 g (83.97 mmol) 의 화합물 (6), 7.23 g (43.06 mmol) 의 화합물 (7), 3.77 g (10.77 mmol) 의 화합물 (2), 4.06 g (17.22 mmol) 의 화합물 (4) 를, 89.27 g 의 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 25.2 mmol 첨가하여 용해시켰다.

[0872] 이것을 질소 분위기하, 3 시간에 걸쳐 78 °C 로 가열한 MEK 49.59 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 4 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다.

[0873] 얻어진 반응 중합액을 대량의 노르말헵탄에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, 노르말헵탄/IPA 혼합 용매로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 32 를 35 g 얻었다.

[0874] 이 고분자 화합물에 관해서 GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 7,000 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.47 이었다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz, <sup>13</sup>C-NMR) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 l / m / n / o / p / q = 28.4 / 21.9 / 18.9 / 18.0 / 4.3 / 8.5 였다.

[0875] [화학식 93]



고분자 화합물 32

[0876]

[0877] [폴리머 합성예 33 ~ 43]

[0878] 모노머로서, 표 1 에 나타내는 화합물을 소정의 몰비로 사용한 것 외에는 상기 폴리머 합성예 32 와 동일하게 하여, 고분자 화합물 33 ~ 43 을 합성하였다.

[0879] 표 1 중, 화합물 (5), 화합물 (1), 화합물 (6), 화합물 (7), 화합물 (10) 및 화합물 (4) 는 각각 상기에 나타낸 바와 같다.

[0880] 얻어진 고분자 화합물에 관해서 상기와 동일하게 공중합 조성비, 분자량 및 분산도를 측정하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

고분자 화합물	모노머						분자량	분산도
	화합물 (5)	화합물 (1)	화합물 (6)	화합물 (7)	화합물 (10)	화합물 (4)		
33	36.7	22.6		13.6	19.6	8.1	7,400	1.64
34	34.4	20.1		13.6	21.8	10.1	8,800	1.52
35	35.3	25.4		13.3	19.1	7.0	8,400	1.80
36	27.7	19.4		14.3	20.0	18.6	7,800	1.67
37	34.8	25.1		14.4	18.4	7.3	10,600	1.95
38	28.3	19.7	20.0	13.3		8.7	5,800	1.40
39	36.0	21.0	18.1	13.2		11.7	9,400	1.47
40	33.3	25.4	17.7	13.3		10.3	7,300	1.64
41	33.5	21.4			28.5	16.6	8,200	1.52
42	30.9	19.7		34.3		15.1	8,200	1.52
43	42.6	20.2			21.5	15.7	8,400	1.52

[0881]

[0882] [모노머 합성예 4 (화합물 (15) 의 합성)]

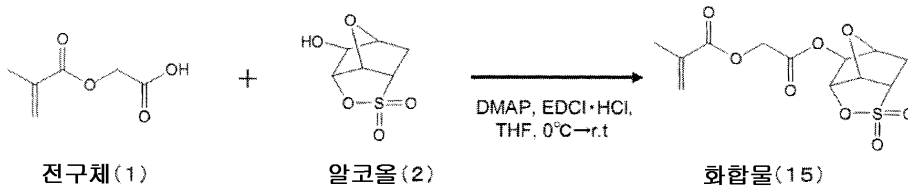


[0883] 후술하는 폴리머 합성예에서 사용한 화합물 (15) 은 이하의 순서로 합성하였다.

[0884] 질소 분위기하 0℃ 에서, 알코올 (2) 20.0 g (104 mmol), 에틸디이소프로필아미노카르보디이미드 (EDCI) 염산염 28.7 g (150 mmol), 디메틸아미노피리딘 (DMAP) 1.0 g 의 테트라히드로푸란 (THF) 용액 400 ml 에 전구체 (1) 18.0 g (125 mmol) 을 첨가하고, 실온까지 되돌려 3 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 물 100 ml 를 첨가하고, 그 후 감압 농축에 의해 THF 를 제거하여, 물·아세트산에틸 추출을 실시하였다. 또 1 질량% NH<sub>3</sub> 수용액 200 ml 로 3 회 세정을 실시하고, 그 후 200 ml 의 물로 3 회 세정을 실시하고, 감압 농축에 의해 아세트산에틸을 제거하여, 고체로서 화합물 (15) 를 22.1 g (수율 67%) 얻었다.

[0885] 상기 알코올 (2) 는 일본 공개특허공보 2007-31355호에 기재된 합성예 2 의 순서에 따라서 얻었다.

[0886] [화학식 94]



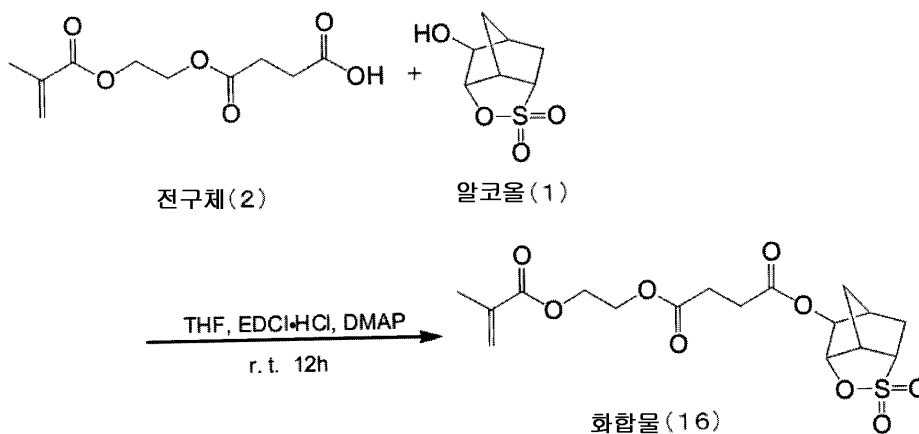
[0887]

[0888] [모노머 합성예 5 (화합물 (16) 의 합성)]

[0889] 후술하는 폴리머 합성예에서 사용한 화합물 (16) 은 이하의 순서로 합성하였다.

[0890] 3 구 플라스크에, 질소 분위기하, 50 g 의 전구체 (2) 와, 37.18 g 의 알코올 (1) 을, 500 ml 의 테트라히드로푸란 (THF) 에 용해하였다. 이어서, 56.07 g 의 에틸디이소프로필아미노카르보디이미드염산염 (EDCI·HCl) 을 첨가하고, 0℃ 로 식힌 다음 디메틸아미노피리딘 (DMAP) 을 첨가하여, 그대로 10 분간 반응시켰다. 그 후, 실온에서 12 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 100 ml 의 물을 첨가하고, 감압 농축하였다. 그 후, 아세트산에틸로 추출하고 얻어진 유기층을 물로 세정하였다. 이어서, 아세트산에틸로 추출하고 얻어진 유기층을 탄산수소나트륨 수용액으로 세정하는 조작을 3 회 되풀이하였다. 이어서, 아세트산에틸로 추출하고 얻어진 유기층을 물로 세정하였다. 다음으로, 아세트산에틸로 추출하고 얻어진 유기층을 염산 수용액으로 세정하는 조작을 2 회 되풀이하였다. 다음으로, 아세트산에틸로 추출하고 얻어진 유기층을 물로 세정하는 조작을 3 회 되풀이하였다. 그 후, 감압 농축하여, 헵탄으로 2 회 세정한 후, 건조시켜, 목적 화합물 (16) 을 58.10 g 얻었다.

[0891] [화학식 95]



[0892]

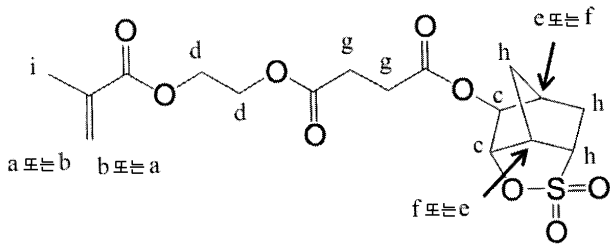
[0893] 얻어진 화합물 (16) 의 기기 분석 결과는 아래와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz) :  $\delta$  (ppm) = 6.12 (1H, s,  $\text{H}^a$ ), 5.60 (1H, s,  $\text{H}^b$ ), 4.73-4.71 (2H, m,  $\text{H}^c$ ), 4.34 (4H, s,  $\text{H}^d$ ), 3.55 (1H, m,  $\text{H}^e$ ), 3.48 (1H, m,  $\text{H}^f$ ), 2.68-2.57 (4H, m,  $\text{H}^g$ ), 2.16-1.76 (5H, m,  $\text{H}^h$ ), 1.93 (3H, s,  $\text{H}^i$ )

[0894]

[0895] 상기의 결과로부터, 화합물 (16) 이 하기에 나타내는 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0896] [화학식 96]



[0897]

[0898] [폴리머 합성예 44]

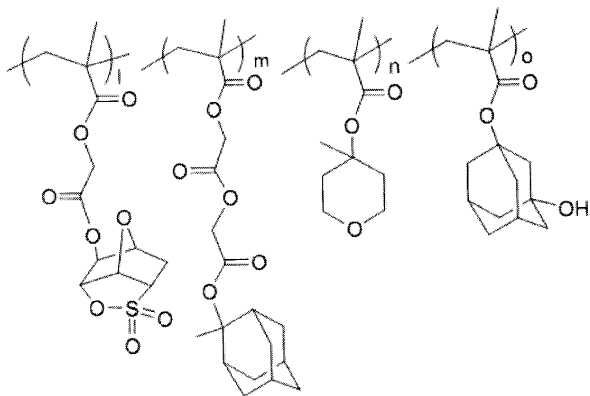
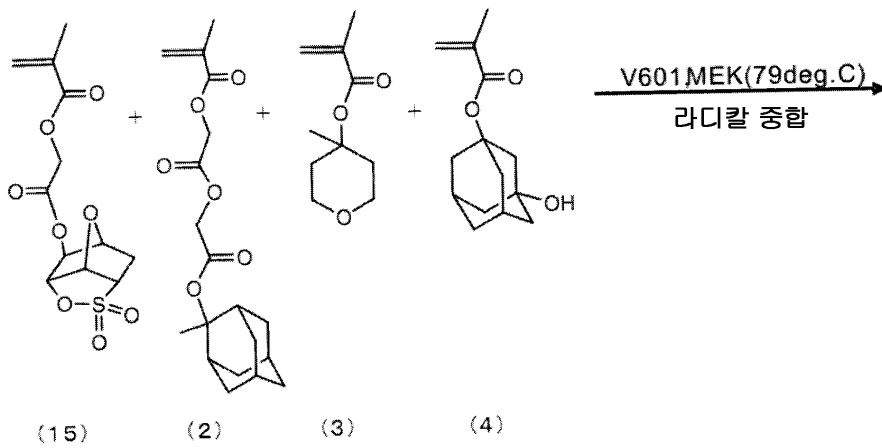
[0899] 온도계, 환류관을 연결한 3 구 플라스크에, 21.47 g (67.94 mmol) 의 화합물 (15), 12.36 g (35.33 mmol) 의 화합물 (2), 20.00 g (108.70 mmol) 의 화합물 (3), 11.54 g (48.92 mmol) 의 화합물 (4) 를, 98.06 g 의 메틸에틸 케톤 (MEK) 에 용해시켰다. 이 용액에, 중합 개시제로서 아조비스이소부티르산디메틸 (V-601) 을 28.3 mmol 첨가하여 용해시켰다.

[0900] 이것을 질소 분위기하, 6 시간에 걸쳐 79 °C 로 가열한 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 54.47 g 에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응액을 1 시간 가열 교반하고, 그 후, 반응액을 실온까지 냉각하였다.

[0901] 얻어진 반응 중합액을 대량의 n-헵탄/2-프로판올 혼합 용매에 적하하고, 중합체를 석출시키는 조작을 실시하여, 침전된 백색 분체를 여과 분리하고, 메탄올로 세정, 건조시켜, 목적물인 고분자 화합물 44 를 40 g 얻었다.

[0902] 이 고분자 화합물에 관해서 GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 질량 평균 분자량 (Mw) 은 9,700 이고, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 는 1.55 였다. 또한, 카본 13 핵자기 공명 스펙트럼 (600 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$ ) 에 의해 구한 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는 1 / m / n / o = 27.1 / 14.5 / 36.6 / 20.8 이었다.

[0903] [화학식 97]



고분자 화합물44

[0904]

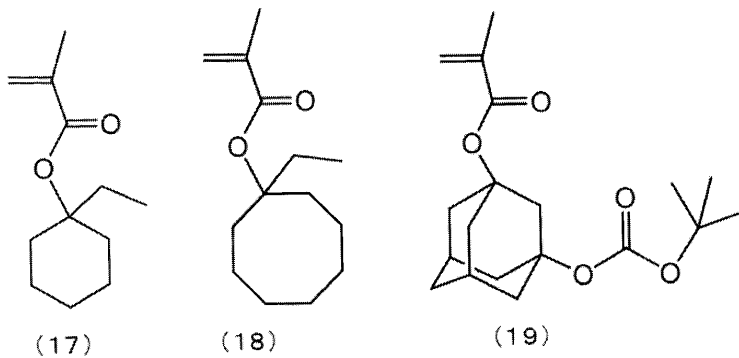
[0905] [폴리머 합성예 45 ~ 111]

[0906] 모노머로서, 표 2 ~ 8 에 나타내는 화합물을 소정의 몰비로 사용한 것 외에는 상기 폴리머 합성예 44 와 동일하게 하여, 고분자 화합물 45 ~ 111 을 합성하였다.

[0907] 얻어진 고분자 화합물에 관해서 상기와 같이 공중합 조성비, 분자량 (Mw) 및 분자량 분산도 (Mw/Mn) 를 측정하였다. 그 결과를 표 2 ~ 8 에 나타낸다.

[0908] 표 2 ~ 8 중, 화합물 (1) ~ (2), (4) ~ (16) 은 각각 상기에 나타낸 바와 같고, 화합물 (17) ~ (19) 는 각각 이하의 것이다.

[0909] [화학식 98]



[0910]

표 2

		고분자 화합물											
		45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	
비저항	(15)	27.1	26.1	36.1	21.6	38.5	39.5	20.8	23.7	22.1	26.0	27.1	
	(5)		35.8					34.3	32.8	36.8	35.9	36.8	
	(9)					41.4							
	(6)		17.7	41.4				16.7	22.0	13.8		21.1	
	(7)		14.3					41.0	14.9	15.8	14.8	13.6	15.0
	(8)			11.7	10.0								
	(2)	14.5											
	(10)										18.0		
	(3)	36.6			56.9								
	(4)	20.8	6.1	10.8	11.5	20.1	19.5	13.3	5.7	12.4	6.5		
Mw	9700	7000	8700	7400	7200	7300	8300	7200	8900	7600	7100		
Mw/Mn	1.55	1.65	1.63	1.66	1.75	1.71	1.56	1.60	1.63	1.54	1.61		

[0911]

표 3

		고분자 화합물										
		56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
비저항	(15)	23.1	26.1	26.0	27.1	23.7	20.8	26.1	28.0	27.9	23.1	25.1
	(5)	31.2									31.2	
	(11)		35.8	35.9	36.8							32.9
	(12)					32.8						
	(14)							35.8	38.0			
	(13)						34.3			38.1		
	(6)	33.6	17.7		21.1	22.0	16.7	17.7	20.3	20.9		31.6
	(7)		14.3	13.6	15.0	15.8	14.9	14.3	13.7	13.1	33.6	
	(10)			18.0								
	(4)	12.1	6.1	6.5		5.7	13.3	6.1			12.1	10.2
Mw	7300	7100	7600	7000	7200	7800	7400	7700	7500	7800	7500	
Mw/Mn	1.66	1.64	1.54	1.61	1.66	1.66	1.67	1.63	1.68	1.62	1.67	

[0912]

표 4

		고분자 화합물										
		67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
비저항	(15)	24.0	25.8	25.0	25.0	24.5	25.5	24.0	33.0	21.4	21.6	21.1
	(5)									27.9	37.7	35.4
	(11)	34.3										
	(12)						33.1	33.9				
	(14)		32.7	33.1								
	(13)				33.4	33.4						
	(6)		31.0		31.3		31.0		45.1	18.9		
	(7)	33.3		32.0		33.0		32.5		18.0	14.6	14.6
	(2)								11.0	5.3		
	(10)										18.6	20.8
(4)	10.4	10.5	9.9	10.3	10.1	10.4	9.6	9.9	8.5	8.1	10.1	
Mw	7200	7000	7800	7800	7200	7700	7400	8100	7100	7600	7800	
Mw/Mn	1.68	1.64	1.65	1.66	1.65	1.66	1.69	1.67	1.67	1.64	1.62	

[0913]

표 5

		고분자 화합물								
		78	79	80	81	82	83	84	85	86
비구조	(15)	24.4	20.4	25.0	22.8	20.5	25.5	22.0	20.0	20.5
	(5)	35.3	26.7	34.9	33.0	36.5	33.2	32.9	30.6	42.3
	(11)									
	(12)									
	(14)									
	(13)									
	(6)				19.0	18.0	16.7			
	(7)	13.3	13.3	13.4	14.5	13.3	13.3		34.4	
	(8)									
	(2)									
	(10)	19.1	20.0	18.4				29.0		21.5
	(4)	8.0	18.6	8.3	10.6	11.7	11.3	16.1	15.0	15.7
	Mw	7400	7800	7600	7500	7400	7300	7200	7200	7400
Mw/Mn	1.70	1.67	1.65	1.63	1.67	1.64	1.62	1.66	1.62	

[0914]

표 6

		고분자 화합물								
		87	88	89	90	91	92	93	94	95
비구조	(15)		17.5		45.0		38.9			21.0
	(1)	17.8		44.9		37.4		19.8	21.0	
	(6)			39.0	38.0	38.7	36.2			
	(17)	59.7	61.4	5.8	6.4					
	(10)					14.1	15.4	60.2	59.0	59.0
	(4)	22.5	21.1	10.3	10.6	9.8	9.5	20.0	9.0	9.0
	(19)								11.0	11.0
	Mw	10000	10000	9900	10000	7800	8200	6000	7000	7200
Mw/Mn	1.55	1.67	1.79	1.74	1.50	1.63	1.48	1.65	1.61	

[0915]

표 7

		고분자 화합물								
		96	97	98	99	100	101	102	103	104
비구조	(15)		35.4		20.0		49.2			
	(1)	36.4		19.8		47.0		47.2	54.9	36.5
	(16)	10.2	10.6							
	(6)					53.0	50.8	42.8	35.5	52.5
	(17)			29.2	31.8					
	(10)	43.3	43.8	30.0	28.7					
	(4)	10.1	10.2	9.5	10.3			10.0	9.6	11.0
	(19)			9.5	9.2					
Mw	5000	5200	9500	9700	6300	6400	8200	8000	5900	
Mw/Mn	1.50	1.49	1.69	1.70	1.60	1.68	1.85	1.94	1.49	

[0916]

표 8

		고분자 화합물						
		105	106	107	108	109	110	111
고분자	(15)	49.0	55.0	38.2		32.1		14.8
	(1)				31.0		14.0	
	(6)	41.9	36.6	50.0				
	(17)				69.0	67.9		
	(18)						61.5	60.8
	(4)	9.1	8.4	11.8			24.5	24.4
Mw		8000	7000	6400	7200	7000	15000	14800
Mw/Mn		1.80	1.81	1.60	1.69	1.70	1.62	1.58

[0917]

[실시에 1 ~ 10, 비교예 1]

[0918]

[0919]

표 9 에 나타내는 각 성분을 혼합, 용해하여 포지티브형 레지스트 조성물을 조제하였다.

표 9

	(A) 성분	(B) 성분	(D) 성분	(S) 성분	
실시에1	(A)-1 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.4]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
실시에2	(A)-2 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.4]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
실시에3	(A)-3 [100]	(B)-2 [10]	(D)-2 [0.23]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
실시에4	(A)-4 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.4]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
실시에5	(A)-5 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.4]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
실시에6	(A)-6 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.4]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
실시에7	(A)-7 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.4]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
실시에8	(A)-8 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.4]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
실시에9	(A)-9 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.4]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
실시에10	(A)-10 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.4]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]
비교예1	(A)-1' [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.4]	(S)-1 [2500]	(S)-2 [10]

[0920]

표 9 중, [ ] 안의 수치는 배합량 (질량부) 을 나타낸다. 또한, 표 9 중의 기호는 각각 이하의 것을 나타낸다.

[0921]

(A)-1 : 상기 고분자 화합물 1.

[0922]

(A)-2 : 상기 고분자 화합물 2.

[0923]

(A)-3 : 상기 고분자 화합물 3.

[0924]

(A)-4 : 상기 고분자 화합물 4.

[0925]

(A)-5 : 상기 고분자 화합물 5.

[0926]

(A)-6 : 상기 고분자 화합물 6.

[0927]

(A)-7 : 상기 고분자 화합물 7.

[0928]

(A)-8 : 상기 고분자 화합물 8.

[0929]

[0930] (A)-9 : 상기 고분자 화합물 9.

[0931] (A)-10 : 상기 고분자 화합물 10.

[0932] (A)-1' : 하기 화학식 (A)-1' (식 중,  $1 / m / n = 45 / 35 / 20$  (몰비)) 로 나타내는 Mw 7000, Mw/Mn 1.8 의 공중합체.

[0933] (B)-1 : 하기 화학식 (B)-1 로 나타내는 화합물.

[0934] (B)-2 : 하기 화학식 (B)-2 로 나타내는 화합물.

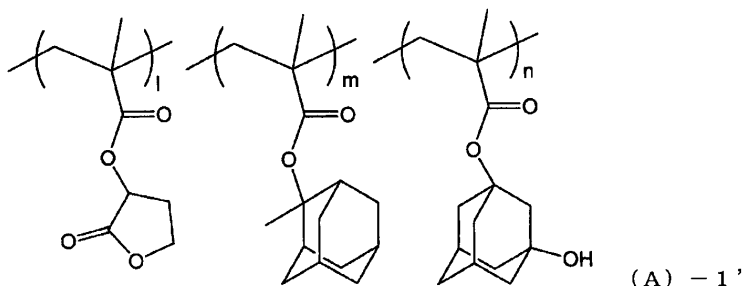
[0935] (D)-1 : 트리-n-펜틸아민.

[0936] (D)-2 : 디에탄올아민.

[0937] (S)-1 : PGMEA/PGME = 6/4 (질량비) 의 혼합 용제.

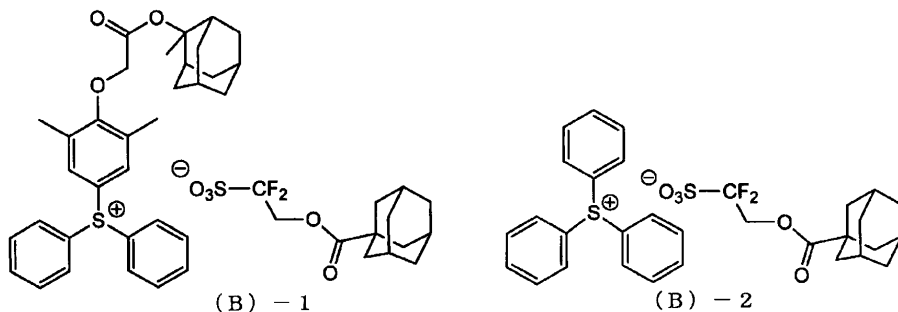
[0938] (S)-2 :  $\gamma$ -부티로락톤.

[0939] [화학식 99]



[0940]

[0941] [화학식 100]



[0942]

[0943] 얻어진 레지스트 조성물을 사용하여 이하의 평가를 실시하였다.

[0944] [레지스트 패턴의 형성]

[0945] 12 인치의 실리콘 웨이퍼 상에, 유기계 반사 방지막 조성물 「ARC95」 (상품명, 브루워 사이언스사 제조) 를 스피너를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서 205 °C, 60 초간 소성하여 건조시킴으로써, 막두께 89 nm 의 유기계 반사 방지막을 형성하였다. 그리고, 그 반사 방지막 상에, 상기에서 제조한 레지스트 조성물을 각각 스피너를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서, 표 10 에 나타내는 PAB 온도에서 60 초간의 조건으로 프레베이크 (PAB) 처리를 실시하여, 건조시킴으로써, 막두께 100 nm 의 레지스트막을 형성하였다.

[0946] 다음으로, 상기 레지스트막 상에, 보호막 형성용 도포액 「TILC-057」 (상품명, 도쿄 오카 공업 주식회사 제조) 을 스피너를 사용하여 도포하고, 90 °C 에서 60 초간 가열함으로써, 막두께 35 nm 의 톱 코트를 형성하였다.

[0947] 다음으로, ArF 액침 노광 장치 NSR-S609B (니콘사 제조 ; NA(개구수) = 1.07, 2/3 윤대 조명, 축소 배율 1/4 배, 액침 매체 : 물) 에 의해, ArF 엑시머 레이저 (193 nm) 를, 홀 직경 90 nm/피치 140 nm 의 컨택트 홀 패턴 (이하, Dense 패턴이라고 한다.) 을 타겟으로 하는 마스크 패턴, 또는 홀 직경 90 nm/피치 540 nm 의 컨택트 홀 패턴 (이하, Iso 패턴이라고 한다.) 을 타겟으로 하는 마스크 패턴을 개재하여 선택적으로 조사하였다.

- [0948] 그 후, 표 10 에 나타내는 PEB 온도에서 60 초간 PEB 처리를 실시하고, 추가로 23 ℃ 에서 2.38 질량% 의 TMAH 수용액 NMD-3 (토쿄 오카 공업 주식회사 제조) 으로 60 초간 현상하고, 그 후 30 초간 순수를 사용하여 물 린스 하고, 물기를 털어서 건조시켰다.
- [0949] 그 결과, 어떠한 예에서도, Dense 패턴 및 Iso 패턴이 형성되었다.
- [0950] 또한, 상기 Dense 패턴 및 Iso 패턴이 각각 형성될 때의 최적 노광량 EOP (mJ/cm<sup>2</sup>) 을 구하였다. 그 결과를 표 10 에 나타낸다.
- [0951] [마스크 에러 팩터 (MEF)]
- [0952] 마스크 패턴으로서, 홀 직경의 타겟 사이즈가 각각 95 nm, 90 nm, 85 nm, 83 nm 의 마스크 패턴 (피치는 모두 280 nm) 을 사용하여, 상기에서 구한 Dense 패턴 형성시의 Eop 로 노광을 실시한 것 외에는 상기 [레지스트 패턴의 형성] 과 동일하게 하여 컨택트 홀 패턴을 형성하였다. 이 때, 타겟 사이즈 (nm) 를 가로축에, 각 마스크 패턴을 사용하여 레지스트막에 형성된 홀의 구경 (nm) 을 세로축에 플롯하였을 때의 직선의 기울기를 MEF (280 nm pitch) 로서 산출하였다.
- [0953] 또한, 마스크 패턴으로서, 홀 직경의 타겟 사이즈가 각각 95 nm, 90 nm, 85 nm, 83 nm 인 마스크 패턴 (피치는 모두 1080 nm) 을 사용하여, 상기 [레지스트 패턴의 형성] 에서 구한 Iso 패턴 형성시의 Eop 로 노광을 실시한 것 외에는 상기 [레지스트 패턴의 형성] 과 동일하게 하여 컨택트 홀 패턴을 형성하였다. 이 때, 타겟 사이즈 (nm) 를 가로축에, 각 마스크 패턴을 사용하여 레지스트막에 형성된 홀의 구경(nm) 을 세로축에 플롯하였을 때의 직선의 기울기를 MEF (1080 nm pitch) 로서 산출하였다.
- [0954] 얻어진 결과를 표 10 에 나타낸다. MEF 는 그 값이 1 에 가까울수록 마스크 재현성이 양호한 것을 의미한다.
- [0955] [형상 평가]
- [0956] 상기 [레지스트 패턴의 형성] 에서 형성된 각 Dense 패턴을 주사형 전자 현미경 (SEM) 을 사용하여 상공에서 관찰하고, 각 홀 패턴의 진원성을 하기 기준으로 평가하였다. 그 결과를 표 10 에 병기하였다.
- [0957] ◎ : 상공에서 관찰한 홀 패턴의 원주부의 요철이 적어, 홀 패턴이 전체적으로 진원성이 높고, 양호한 형상이었다.
- [0958] ○ : 홀 패턴의 원주부의 일부에 요철이 관찰되었다.

**표 10**

	PAB온도/ PEB온도 [℃]	EOP (Dense) [mJ/cm <sup>2</sup> ]	EOP (Iso) [mJ/cm <sup>2</sup> ]	MEF (280nm pitch)	MEF (1080nm pitch)	진원성
실시예1	110/110	21.50	21.90	4.70	3.52	○
실시예2	90/85	31.50	31.50	4.33	3.32	◎
실시예3	90/80	15.50	15.70	4.39	2.30	◎
실시예4	110/100	16.70	17.00	4.50	3.55	○
실시예5	110/100	38.50	39.20	4.20	3.15	○
실시예6	110/100	34.20	34.70	4.60	3.51	○
실시예7	90/85	45.20	44.60	4.56	3.32	○
실시예8	90/85	35.00	34.50	4.11	3.01	○
실시예9	90/85	32.60	32.30	4.12	2.68	○
실시예10	90/85	65.50	67.60	6.10	3.36	○
비교예1	110/105	46.00	48.60	6.17	3.56	○

- [0959]
- [0960] 표 10 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 10 의 레지스트 조성물은 어느 것이나, Dense 패턴, Iso 패턴 모두 MEF 가 양호하고, 마스크 재현성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 형성된 레지스트 패턴의 형상도 양호하였다.
- [0961] [참고예 1, 실시예 11 ~ 14]
- [0962] <레지스트 조성물의 조제>
- [0963] 표 11 에 나타내는 각 성분을 혼합하고 용해하여, 포지티브형 레지스트 조성물을 조제하였다.



표 11

	(A) 성분	(B) 성분	(D) 성분	(S) 성분	
참고예 2	(A)-112 [100]	(B)-3 [8.0]	(D)-1 [0.4]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예 11	(A)-31 [100]	(B)-3 [8.0]	(D)-1 [0.4]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예 11-1	(A)-44 [100]	(B)-3 [8.0]	(D)-1 [0.4]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예 12	(A)-31 [100]	(B)-3 [6.4]	(D)-1 [0.4]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예 13	(A)-31 [100]	(B)-1 [11.1]	(D)-1 [0.4]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예 14	(A)-31 [100]	(B)-4 [11.5]	(D)-1 [0.4]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]

[0964]

[0965]

표 11 중, [ ] 안의 수치는 배합량 (질량부) 이다. 또한, 표 11 중에 나타내는 각 약호 중, (B)-1, (D)-1, (S)-1 및 (S)-2 는 각각 상기와 동일하고, 그 밖에는 각각 이하와 같다.

[0966]

(A)-112 : 하기 화학식 (A)-112 로 나타내는 공중합체 (분자량 5000, 분산도 1.3).

[0967]

(A)-31 : 상기 고분자 화합물 31.

[0968]

(A)-44 : 상기 고분자 화합물 44.

[0969]

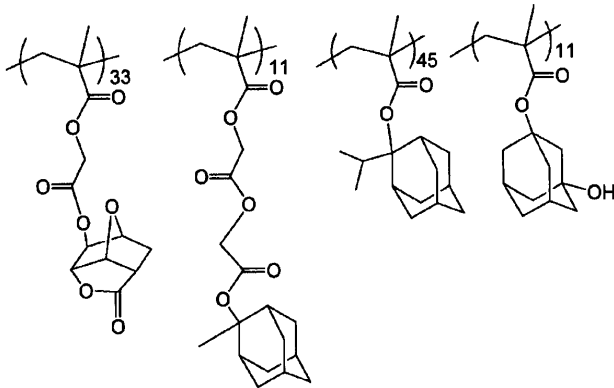
(B)-3 : 하기 화학식 (B)-3 으로 나타내는 화합물.

[0970]

(B)-4 : 하기 화학식 (B)-4 로 나타내는 화합물.

[0971]

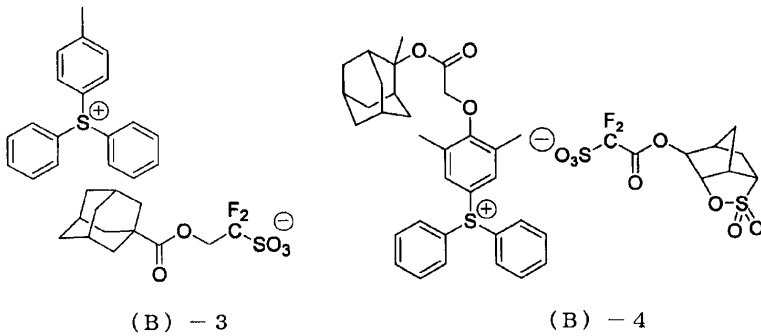
[화학식 101]



(A) - 1 1 2

[0972]

[0973] [화학식 102]



[0974]

[0975] <리소그래피 특성의 평가>

[0976] 얻어진 레지스트 조성물을 사용하여 이하의 순서로 레지스트 패턴을 형성하고, 리소그래피 특성을 평가하였다.

[0977] [레지스트 패턴 형성-1 : 컨택트 홀 패턴]

[0978] 12 인치의 실리콘 웨이퍼 상에, 유기계 반사 방지막 조성물 「ARC29」 (상품명, 브루워 사이언스사 제조) 를 스피너를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서 205 °C, 60 초간 소성하여 건조시킴으로써, 막두께 89 nm 의 유기계 반사 방지막을 형성하였다. 그 반사 방지막 상에, 상기에서 제조한 레지스트 조성물을 각각 스피너를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서 90 °C 에서, 60 초간의 조건으로 프레베이크 (PAB) 처리를 실시하여 건조시킴으로써, 막두께 100 nm 의 레지스트막을 형성하였다.

[0979] 다음으로, 상기 레지스트막 상에, 보호막 형성용 도포액 「TILC-035」 (상품명, 도쿄 오카 공업 주식회사 제조) 를 스피너를 사용하여 도포하고, 90 °C 에서 60 초간 가열함으로써, 막두께 35 nm 의 톱 코트를 형성하였다.

[0980] 다음으로, ArF 액침 노광 장치 NSR-S609B (니콘사 제조 ; NA(개구수) = 1.07, σ 0.97) 에 의해, 홀 패턴의 마스크를 개재하여, 톱 코트가 형성된 상기 레지스트막에 대해 ArF 엑시머 레이저 (193 nm) 를 선택적으로 조사하였다.

[0981] 그 후, 80 °C 60 초간의 PEB 처리를 실시하고, 추가로 23 °C 에서 2.38 질량% 의 TMAH 수용액 NMD-W (상품명, 도쿄 오카 공업 주식회사 제조) 에 의해 30 초간의 조건으로 알칼리 현상하고, 그 후 25 초간, 순수를 사용하여 물 린스하고, 물기를 털어서 건조시켰다.

[0982] 그 결과, 모든 예에 있어서, 상기 레지스트막에 홀 직경 90 nm 의 홀이 등간격 (피치 140 nm) 으로 배치된 컨택트 홀 패턴 (이하, 조밀 CH 패턴이라고 한다.) 을 형성할 수 있었다.

[0983] 다음으로, 상기 조밀 CH 패턴이 형성되는 최적 노광량 Eop (mJ/cm<sup>2</sup>) 으로, 마스크를 변경한 것 외에는 상기 조밀 CH 패턴의 형성과 동일하게 하여, 홀 직경 90 nm 의 홀이 등간격 (피치 660 nm) 으로 배치된 컨택트 홀 패턴 (이하, 성긴 CH 패턴이라고 한다.) 을 형성하였다.

[0984] [노광량 마진 (EL) 평가]

[0985] 직경 90 nm 의 각 조밀 CH 패턴 및 성긴 CH 패턴이 타겟 치수 (홀 직경 90 nm) 의 ±5 % (85.5 nm, 94.5 nm) 로 형성될 때의 노광량을 구하고, 다음 식에 의해 EL (단위 : %) 를 구하였다. 그 결과를 「5 % EL」 로 하여 표 12 에 나타낸다.

[0986] 
$$EL (\%) = (|E1 - E2| / Eop) \times 100$$

[0987] [식 중, E1 는 홀 직경 85.5 nm 의 CH 패턴이 형성되었을 때의 노광량 (mJ/cm<sup>2</sup>) 을 나타내고, E2 는 홀 직경 94.5 nm 의 CH 패턴이 형성되었을 때의 노광량 (mJ/cm<sup>2</sup>) 을 나타낸다.]

[0988] [MEF 평가]

[0989] 상기 Eop 로, 홀 직경의 타겟 사이즈를 95 nm, 90 nm, 85 nm, 83 nm 로 하는 마스크 패턴 (피치는 이하의 값으로 고정 : 조밀 CH 패턴 = 140 nm, 성긴 CH 패턴 = 660 nm) 을 각각 사용하여 CH 패턴을 형성하였다. 이 때, 타겟 사이즈 (nm) 를 가로축에, 각 마스크 패턴을 사용하여 레지스트막에 형성된 홀 패턴의 구경 (nm) 을 세로축에 플롯하였을 때의 직선의 기울기를 MEF 로서 산출하였다. MEF (직선의 기울기) 는 그 값이 1 에 가

까울수록 마스크 재현성이 양호한 것을 의미한다. 결과를 표 12 에 나타낸다.

[0990] [진원성 평가]

[0991] 각 CH 패턴 중의 홀 형상에 관해서, 측정 SEM (히타치 제작소사 제조, 제품명 : S-9220) 에 의해 관측하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 결과를 표 12 에 나타낸다.

[0992] ◎ : 전체적으로, 진원성이 매우 높다 (상공에서 관찰한 홀 패턴의 원주부에 요철이 관찰되지 않고, 매우 양호한 형상이다).

[0993] ○ : 진원성이 높다 (상공에서 관찰한 홀 패턴의 원주부에 약간 요철이 관찰되나, 전체적으로는 진원성이 높은 형상이다).

[0994] △ : 진원성이 낮다 (상공에서 관찰한 홀 패턴의 원주부에 약간 요철이 관찰되는 것이 전체적으로 많다).

표 12

	E <sub>op</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	5%EL 조밀 CH	5%EL 성긴 CH	MEF 조밀 CH	MEF 성긴 CH	진원성 조밀 CH	진원성 성긴 CH
참고예2	23.4	18	9	7.4	3.8	○	○
실시예 11	19.7	18	10	7.3	3.6	◎	○
실시예 11-1	22.0	19	10	7.0	3.5	◎	◎
실시예 12	23.4	21	10	7.4	2.9	○	◎
실시예 13	33.5	18	8	7.6	3.5	○	○
실시예 14	45.4	22	13	6.6	2.54	◎	◎

[0995]

[0996] 상기 결과로부터, 본 발명에 관련된 실시예 11 ~ 14 의 레지스트 조성물은 리소그래피 특성이 양호하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 사용한 (A) 성분 이외의 조성이 동일한 실시예 11 과 참고예 2 를 비교하면, 실시예 11 의 레지스트 조성물의 리소그래피 특성은, 참고예 2 에 대하여 동등 이상이었다.

[0997] [실시예 15-1 ~ 15-2]

[0998] <레지스트 조성물의 조제>

[0999] 표 13 에 나타내는 각 성분을 혼합하고 용해하여, 포지티브형 레지스트 조성물을 조제하였다.

표 13

	(A)성분	(B)성분	(D)성분	(S)성분	
실시예 15-1	(A)-32 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.2]	(S)-2 [10]	(S)-1 [2400]
실시예 15-2	(A)-40 [100]	(B)-1 [10.0]	(D)-1 [0.2]	(S)-2 [10]	(S)-1 [2400]

[1000]

[1001] 표 13 중, [ ] 안의 수치는 배합량 (질량부) 이다. 또한, 표 13 중에 나타내는 각 약호 중, (B)-1, (D)-1, (S)-1 및 (S)-2 는 각각 상기와 동일하고, (A)-32 는 상기 고분자 화합물 32, (A)-40 은 상기 고분자 화합물 (40) 이다.

[1002] <리소그래피 특성의 평가>

[1003] 얻어진 레지스트 조성물을 사용하여 이하의 순서로 레지스트 패턴을 형성하고, 리소그래피 특성을 평가하였다.

[1004] [레지스트 패턴 형성-2 : 컨택트 홀 패턴]

[1005] 실시예 15-1 ~ 15-2 의 레지스트 조성물을 사용하여, 마스크, PAB 조건, 레지스트 막두께, PEB 조건 및 현상 시간을 각각 표 14 에 나타내는 것으로 한 것 외에는 상기 [레지스트 패턴 형성-1] 과 동일하게 하여, 홀 직경 80 nm 및 70 nm (피치는 모두 122.5 nm) 의 조밀 CH 패턴을 얻었다.

표 14

	마스크	PAB	레지스트 막두께	PEB	현상시간
레지스트 패턴 형성 - 2	CH 패턴	100°C60 초	120nm	95°C60 초	30 초

[1006]

[1007]

[진원성 평가]

[1008]

얻어진 조밀 CH 패턴에 관해서, 진원성을 상기 실시예 11 ~ 14 의 [진원성 평가] 와 동일하게 평가하였다.

[1009]

상기 조밀 CH 패턴이 형성되는 최적 노광량 Eop 및 진원성의 평가 결과를 표 15 에 나타낸다.

표 15

	Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )		진원성	
홀 직경	70nm	80nm	70nm	80nm
실시예15-1	28.4	24.1	◎	◎
실시예15-2	28.7	24.7	○	○

[1010]

[1011]

[실시예 16-1 ~ 16-2, 참고예 3]

[1012]

<레지스트 조성물의 조제>

[1013]

표 16 에 나타내는 각 성분을 혼합하고 용해하여, 포지티브형 레지스트 조성물을 조제하였다.

표 16

	(A)성분	(B)성분	(D)성분	(E)성분	(S)성분	
실시예 16-1	(A)-32 [100]	(B)-3 [7.0]	(D)-1 [0.35]	(E)-1 [0.64]	(S)-2 [25]	(S)-1 [2400]
실시예 16-2	(A)-7 [100]	(B)-3 [7.0]	(D)-1 [0.35]	(E)-1 [0.64]	(S)-2 [25]	(S)-1 [2400]
참고예3	(A)-113 [100]	(B)-3 [7.0]	(D)-1 [0.35]	(E)-1 [0.64]	(S)-2 [25]	(S)-1 [2400]

[1014]

[1015]

표 16 중, [ ] 안의 수치는 배합량 (질량부) 이다. 또한, 표 16 중에 나타내는 각 약호 중, (B)-3, (D)-1, (S)-1 및 (S)-2 는 각각 상기와 동일하고, 그 밖에는 각각 이하와 같다.

[1016]

(A)-32 : 상기 고분자 화합물 32.

[1017]

(A)-7 : 상기 고분자 화합물 7.

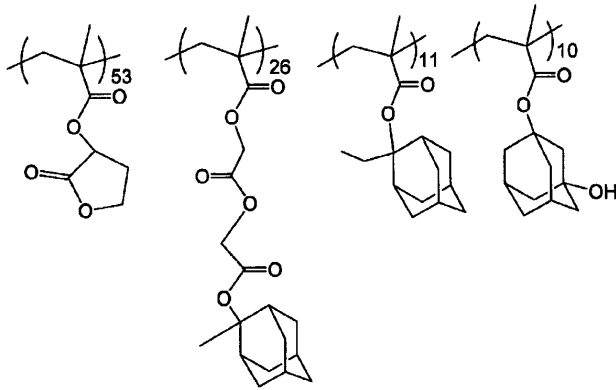
[1018]

(A)-113 : 하기 식 (A)-113 으로 나타내는 고분자 화합물. 분자량 9200, 분산도 2.1.

[1019]

(E)-1 : 살리실산.

[1020] [화학식 103]



[1021]

[1022] <리소그래피 특성의 평가>

[1023] 얻어진 레지스트 조성물을 사용하여 이하의 순서로 레지스트 패턴을 형성하고, 리소그래피 특성을 평가하였다.

[1024] [레지스트 패턴 형성-3 : 라인 앤드 스페이스 패턴]

[1025] 실시예 16-1, 실시예 16-2, 및 참고예 3 의 레지스트 조성물을 각각 사용하고, 마스크, PAB 조건, 레지스트 막 두께, PEB 조건 및 현상 시간을 각각 표 17 에 나타내는 것으로 한 것 외에는 상기 [레지스트 패턴 형성-2] 와 동일하게 하여, 라인 폭 45 nm 피치 90 nm 의 라인 앤드 스페이스 (L/S) 패턴을 얻었다.

**표 17**

	마스크	PAB	레지스트 막두께	PEB	현상시간
레지스트 패턴 형성 - 3	L/S패턴	120°C60 초	120nm	90°C60 초	10 초

[1026]

[1027] [타겟 치수의 균일성]

[1028] 얻어진 L/S 패턴에 관해서, 측정 SEM (히타치 제작소사 제조, 제품명 : S-9220) 에 의해 상공에서 관측하였다.

그 결과, 실시예 16-1 및 실시예 16-2 중 어떠한 레지스트 조성물을 사용한 경우에도, 타겟 치수의 균일성이 높은 양호한 패턴이 형성되어 있었다.

[1029] [초점 심도폭 (DOF) 의 평가]

[1030] 상기 L/S 패턴이 형성되는 최적 노광량 Eop 에 있어서, 초점을 적절히 상하로 어긋나게 하여, 상기 [레지스트 패턴 형성-3] 과 동일하게 해서 레지스트 패턴을 형성하고, L/S 패턴을 타겟 치수±5 % (즉 42.8 ~ 47.3 nm) 의 치수 변화율 범위 내에서 형성할 수 있는 초점 심도폭 (DOF, 단위 : nm) 을 구하였다.

[1031] 또, 「DOF」란, 동일 노광량에 있어서, 초점을 상하로 어긋나게 하여 노광하였을 때에, 타겟 치수에 대한 어긋남이 소정의 범위 내가 되는 치수로 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 초점 심도의 범위, 즉 마스크 패턴에 충실한 레지스트 패턴이 얻어지는 범위를 말하고, 그 값이 클수록 바람직하다.

[1032] 결과를 「5 % DOF」로 하여 표 18 에 나타낸다. 그 결과로부터, 실시예 16-1 및 실시예 16-2 의 어느 쪽 레지스트 조성물이, 참고예 3 의 경우보다도 DOF 가 양호한 것을 확인할 수 있었다.

**표 18**

	Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	5%DOF (nm)
실시예16-1	15.7	210
실시예16-2	13.1	210
참고예3	17.6	180

[1033]

[1034] [실시에 17]

[1035] <레지스트 조성물의 조제>

[1036] 표 19 에 나타내는 각 성분을 혼합하고 용해하여, 포지티브형 레지스트 조성물을 조제하였다.

**표 19**

	(A)성분	(B)성분	(D)성분	(S)성분	
실시에17	(A)-39 [100]	(B)-1 [9.8]	(D)-1 [0.3]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]

[1037]

[1038] 표 19 중, [ ] 안의 수치는 배합량 (질량부) 이다. 또한, 표 19 중에 나타내는 각 약호 중, (B)-1, (D)-1, (S)-1 및 (S)-2 는 각각 상기와 동일하고, (A)-39 는 상기 고분자 화합물 39 이다.

[1039] <리소그래피 특성의 평가>

[1040] 얻어진 레지스트 조성물을 사용하여 이하의 순서로 레지스트 패턴을 형성하고, 리소그래피 특성을 평가하였다.

[1041] [레지스트 패턴 형성-4 : 컨택트 홀 패턴]

[1042] 실시예 17 및 상기 비교예 1 의 레지스트 조성물을 사용하고, 마스크, PAB 조건, 레지스트 막두께, PEB 조건 및 현상 시간을 각각 표 20 에 나타내는 것으로 한 것 외에는 상기 [레지스트 패턴 형성-1] 과 동일하게 하여, 홀 직경 80 nm (피치는 122.5 nm) 의 조밀 CH 패턴을 얻었다.

**표 20**

	마스크	PAB	레지스트 막두께	PEB	현상시간
레지스트 패턴 형성 - 4	CH패턴	100°C60초	120nm	95°C60초	30초

[1043]

[1044] 얻어진 조밀 CH 패턴에 관해서, 상기 실시예 11 ~ 14 와 동일하게 평가하였다. 결과를 표 21 에 나타낸다.

[1045] 5 % EL(%) 에 관해서는, 홀 직경 90 nm 로 하였을 때의 값도 구하였다.

[1046] 또한, 진원성의 평가 기준은 상기 실시예 11 ~ 14 의 경우와 동일하다.

[1047] MEF 평가용으로 형성한 패턴에 관해서는 이하에 나타낸다.

[1048] [MEF 평가용 패턴 형성]

[1049] 상기 조밀 CH 패턴이 형성되는 최적 노광량 Eop 로, 홀 직경의 타겟 사이즈를 78 nm ~ 85 nm (1 nm 간격, 합계 8 점) 로 하는 마스크 패턴 (피치는 122.5 nm 로 고정) 을 각각 사용하여, CH 패턴을 형성하였다.

**표 21**

	Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	5%EL(%) 직경80nm	5%EL(%) 직경90nm	MEF	진원성
실시에17	30.0	11	21	6.6	◎
비교예1	45.0	8	9	8.5	△

[1050]

[1051] [실시에 18 ~ 31, 비교예 2]

[1052] <레지스트 조성물의 조제>

[1053] 표 22 에 나타내는 각 성분을 혼합하고 용해하여, 포지티브형 레지스트 조성물을 조제하였다.

표 22

	(A)성분	(B)성분		(D)성분	(E)성분	(S)성분	
실시예18	(A)-39 [100]	(B)-5 [8.3]	(B)-6 [2.0]	(D)-1 [0.81]	(E)-1 [1.01]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예19	(A)-33 [100]	(B)-7 [6.7]	(B)-6 [2.6]	(D)-1 [0.53]	(E)-1 [0.63]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예20	(A)-34 [100]	(B)-5 [8.4]	(B)-6 [2.6]	(D)-1 [0.25]	(E)-1 [0.30]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예21	(A)-34 [100]	(B)-5 [6.4]	(B)-6 [2.6]	(D)-1 [0.40]	(E)-1 [0.48]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예22	(A)-35 [100]	(B)-7 [6.7]	(B)-6 [2.6]	(D)-1 [0.53]	(E)-1 [0.85]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예23	(A)-36 [100]	(B)-7 [6.7]	(B)-6 [2.6]	(D)-1 [0.27]	(E)-1 [0.43]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예24	(A)-37 [100]	(B)-7 [6.7]	(B)-6 [2.6]	(D)-1 [0.47]	(E)-1 [0.75]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예25	(A)-35 [100]	(B)-5 [6.4]	(B)-6 [2.6]	(D)-1 [0.30]	(E)-1 [0.48]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예26	(A)-37 [100]	(B)-5 [6.4]	(B)-6 [2.6]	(D)-1 [0.24]	(E)-1 [0.38]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예27	(A)-35 [100]	(B)-5 [8.3]	(B)-6 [2.0]	(D)-1 [0.66]	(E)-1 [1.05]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예28	(A)-36 [100]	(B)-5 [8.3]	(B)-6 [2.0]	(D)-1 [0.37]	(E)-1 [0.59]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예29	(A)-37 [100]	(B)-5 [8.3]	(B)-6 [2.0]	(D)-1 [0.66]	(E)-1 [1.05]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예30	(A)-35 [100]	(B)-8 [7.5]	(B)-6 [2.6]	(D)-1 [0.42]	(E)-1 [0.67]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예31	(A)-39 [100]	(B)-3 [6.1]	(B)-6 [2.0]	(D)-1 [0.81]	(E)-1 [1.01]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
비교예2	(A)-114 [100]	(B)-3 [6.1]	(B)-6 [2.6]	(D)-1 [0.47]	(E)-1 [0.75]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]

[1054]

[1055] 표 22 중, [ ] 안의 수치는 배합량 (질량부) 이다. 또한, 표 22 중에 나타내는 각 약호 중, (B)-3, (D)-1, (E)-1, (S)-1 및 (S)-2 는 각각 상기와 동일하고, 그 밖에는 각각 이하와 같다.

[1056] (A)-39 : 상기 고분자 화합물 39.

[1057] (A)-33 : 상기 고분자 화합물 33.

[1058] (A)-34 : 상기 고분자 화합물 34.

[1059] (A)-35 : 상기 고분자 화합물 35.

[1060] (A)-36 : 상기 고분자 화합물 36.

[1061] (A)-37 : 상기 고분자 화합물 37.

[1062] (A)-114 : 하기 식 (A)-114 로 나타내는 고분자 화합물. (분자량 : 7200, 분산도 : 1.75).

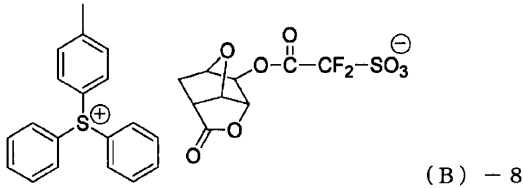
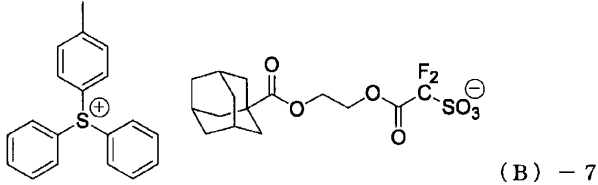
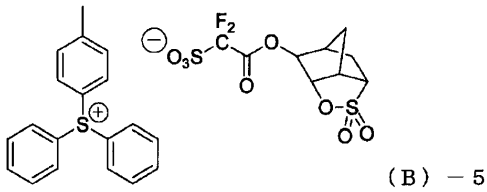
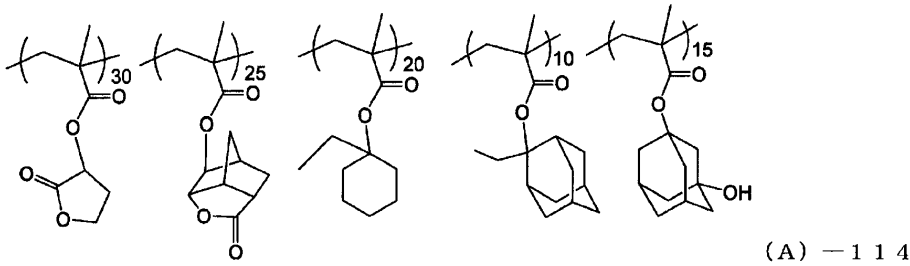
[1063] (B)-5 : 하기 화학식 (B)-5 로 나타내는 화합물.

[1064] (B)-6 : 트리페닐술폰늄염페닐포네이트.

[1065] (B)-7 : 하기 화학식 (B)-7 로 나타내는 화합물.

[1066] (B)-8 : 하기 화학식 (B)-8 로 나타내는 화합물.

[1067] [화학식 104]



[1068]

[1069] <리소그래피 특성의 평가>

[1070] 얻어진 레지스트 조성물을 사용하여 이하의 순서로 레지스트 패턴을 형성하고, 리소그래피 특성을 평가하였다.

[1071] [레지스트 패턴 형성-5 : 라인 앤드 스페이스 패턴]

[1072] 실시예 18 ~ 31, 및 비교예 2 의 레지스트 조성물을 사용하여, 마스크, PAB 조건, 레지스트 막두께, PEB 조건 및 현상 시간을 각각 표 23 에 나타내는 것으로 한 것 외에는 상기 [레지스트 패턴 형성-3] 과 동일하게 하여, 라인 폭 50 nm 피치 100 nm 의 라인 앤드 스페이스 (L/S) 패턴을 얻었다.

**표 23**

	마스크	PAB	레지스트 막두께	PEB	현상시간
레지스트 패턴 형성 - 5	L/S패턴	105°C60 초	90nm	95°C60 초	10 초

[1073]

[1074] [타겟 치수의 균일성]

[1075] 얻어진 L/S 패턴에 관해서, 측정 SEM (히타치 제작소사 제조, 제품명 : S-9220) 에 의해 상공에서 관측하였다. 각 L/S 패턴의 라인마다의 치수 편차에 관해서 16 개의 라인 패턴 치수를 측정하고, 그 결과로부터 산출한 표준편차 (s) 의 3 배값 (3s) 을 구하여, 평가하였다. 3s 가 3.0 미만인 것을 ◎, 3s 가 3.0 이상 3.8 미만인 것을 ○, 3s 가 3.8 이상인 것을 △ 로서 하기 표 24 에 기재하였다.

[1076] 상기 L/S 패턴이 형성되는 최적 노광량 Eop 및 타겟 치수의 균일성의 평가 결과를 표 24 에 나타낸다. 표 24 에 나타내는 바와 같이, 비교예 2 와 비교하여 실시예 18 ~ 31 의 어떠한 레지스트 조성물을 사용한 경우에



도, 타겟 치수의 균일성이 높은 양호한 패턴이 형성되어 있었다.

표 24

	Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	타겟 치수의 균일성
실시예18	35.9	○
실시예19	35.1	◎
실시예20	35.7	◎
실시예21	36.5	○
실시예22	27.0	○
실시예23	30.5	○
실시예24	27.9	◎
실시예25	29.2	◎
실시예26	29.6	○
실시예27	26.4	◎
실시예28	30.2	◎
실시예29	28.1	◎
실시예30	27.1	◎
실시예31	35.9	○
비교예2	31.4	△

[1077]

[1078]

[실시예 32 ~ 33]

[1079]

표 25 에 나타내는 각 성분을 혼합하고 용해하여, 포지티브형 레지스트 조성물을 조제하였다.

표 25

	(A)성분	(B)성분		(S)성분	
실시예32	(A)-9 [100]	(B)-7 [6. 7]	(B)-6 [2. 6]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예33	(A)-40 [100]	(B)-5 [6. 35]	(B)-6 [2. 6]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]

[1080]

[1081]

표 25 중, [ ] 안의 수치는 배합량 (질량부) 이다. 또한, 표 25 중에 나타내는 각 약호 중, (B)-5 ~ (B)-7, (S)-1 및 (S)-2 는 각각 상기와 동일하고, 그 밖에는 각각 이하와 같다.

[1082]

(A)-9 : 상기 고분자 화합물 9.

[1083]

(A)-40 : 상기 고분자 화합물 40.

[1084]

<리소그래피 특성의 평가>

[1085]

얻어진 레지스트 조성물을 사용하여 이하의 순서로 레지스트 패턴을 형성하고, 리소그래피 특성을 평가하였다.

[1086]

[레지스트 패턴 형성-6 : 스페이스 앤드 라인 패턴 (트렌치)]

[1087]

실시예 32 ~ 33 및 비교예 2 의 레지스트 조성물을 사용하고, 마스크, PAB 조건, 레지스트 막두께, PEB 조건 및 현상 시간을 각각 표 26 에 나타내는 것으로 한 것 외에는 상기 [레지스트 패턴 형성-3] 과 동일하게 하여, 스페이스 폭 55 nm 피치 110 nm 의 스페이스 앤드 라인 (S/L) 패턴을 얻었다.

표 26

	마스크	PAB	레지스트 막두께	PEB	현상시간
레지스트 패턴 형성 - 6	S/L패턴 (트렌치)	105°C60 초	100nm	90°C60 초	40 초

[1088]

[1089]

얻어진 S/L 패턴에 관해서, 이하에 나타내는 순서로, DOF, MEF 및 LWR 을 평가하였다. 결과를 표 27 에 나타낸다. MEF 및 LWR 의 결과로부터, 비교예 2 에 관해서는 DOF 의 평가를 실시하지 않았다.

- [1090] DOF 는 타겟 치수를 스페이스 폭 55 nm 로 하여, 실시예 16-1 ~ 16-2 와 동일하게 평가하였다.
- [1091] [MEF 평가용의 패턴 형성]
- [1092] 상기 S/L 패턴이 형성되는 최적 노광량 Eop 로, 스페이스의 타겟 사이즈를 53 nm ~ 60 nm (1 nm 간격, 합계 8 점) 로 하는 마스크 패턴 (피치는 110 nm 로 고정) 을 각각 사용하여, S/L 패턴을 형성하였다.
- [1093] [LWR (라인 위드 러프니스) 평가]
- [1094] 얻어진 S/L 패턴에 있어서, 측정 SEM (주사형 전자 현미경, 가속 전압 800 V, 상품명 : S-9220, 히타치 제작소 사 제조) 에 의해, 라인 폭을 라인의 길이 방향으로 5 군데 측정하고, 그 결과로부터 표준편차 (s) 의 3 배값 (3s) 을 LWR 을 나타내는 척도로서 산출하였다. 이 3s 의 값이 작을수록 선폭의 러프니스가 작아, 보다 균 일한 폭의 S/L 패턴이 얻어진 것을 의미한다.

**표 27**

	Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	5%DOF (nm)	MEF	LWR (nm)
실시예32	28.1	480	2.1	4.8
실시예33	32.0	540	2.0	4.8
비교예2	32.0	-	3.3	5.8

- [1095]
- [1096] [실시예 34 ~ 37]
- [1097] 표 28 에 나타내는 각 성분을 혼합하고 용해하여, 포지티브형 레지스트 조성물을 조제하였다.

**표 28**

	(A) 성분		(B) 성분	(D) 성분	(S) 성분	
실시예34	(A)-41 [100]	-	(B)-1 [10. 8]	(D)-1 [0. 1]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예35	(A)-41 [100]	-	(B)-4 [12. 6]	(D)-1 [0. 1]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예36	(A)-41 [50]	(A)-43 [50]	(B)-1 [11. 3]	(D)-1 [0. 1]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]
실시예37	(A)-41 [66]	(A)-42 [34]	(B)-1 [10. 8]	(D)-1 [0. 1]	(S)-2 [10]	(S)-1 [3200]

- [1098]
- [1099] 표 28 중, [ ] 안의 수치는 배합량 (질량부) 이다. 또한, 표 28 중에 나타내는 각 약호 중, (B)-1, (B)-4, (D)-1, (S)-1 및 (S)-2 는 각각 상기와 동일하고, 그 밖에는 각각 이하와 같다.
- [1100] (A)-41 : 상기 고분자 화합물 41.
- [1101] (A)-42 : 상기 고분자 화합물 42.
- [1102] (A)-43 : 상기 고분자 화합물 43.
- [1103] <리소그래피 특성의 평가>
- [1104] 얻어진 레지스트 조성물을 사용하여 이하의 순서로 레지스트 패턴을 형성하고, 리소그래피 특성을 평가하였다.
- [1105] [레지스트 패턴 형성-7 : 컨택트 홀 패턴]
- [1106] 실시예 34 ~ 37, 실시예 15-2, 실시예 17 및 비교예 1 의 레지스트 조성물을 사용하고, 마스크, PAB 조건, 레지스트 막두께, PEB 조건 및 현상 시간을 각각 표 29 에 나타내는 것으로 한 것 외에는 상기 [레지스트 패턴 형성-3] 과 동일하게 하여, 홀 직경 70 nm (피치 122.5 nm) 의 조밀 CH 패턴을 얻었다.

표 29

	마스크	PAB	레지스트 막두께	PEB	현상시간
레지스트 패턴 형성 - 7	CH패턴	100°C60 초	120nm	90°C60 초	30 초

[1107]

[1108]

[1109]

[1110]

[1111]

[1112]

[1113]

얻어진 패턴에 관해서, 이하의 리소 평가를 실시하였다. 결과를 표 30 에 나타낸다.

진원성의 평가 기준은 상기 실시예 11 ~ 14 의 경우와 동일하다.

DOF 는 타겟 치수를 홀 직경 70 nm 로 하여, 실시예 16-1 ~ 16-2 와 동일하게 평가하였다.

MEF 는 상기 실시예 11 ~ 14 와 동일하게 평가하였다. MEF 평가용으로 형성한 패턴에 관해서는 이하에 나타낸다.

[MEF 평가용의 패턴 형성]

상기 조밀 CH 패턴이 형성되는 최적 노광량 Eop 로, 홀 직경의 타겟 사이즈를 68 nm ~ 75 nm (1 nm 간격, 합계 8 점) 로 하는 마스크 패턴 (피치는 122.5 nm 로 고정) 을 각각 사용하여, CH 패턴을 형성하였다.

표 30

	Eop (mJ/cm <sup>2</sup> )	MEF	5%DOF (nm)	진원성
실시예34	23.9	6.0	250	○
실시예35	25.2	7.2	240	○
실시예36	25.9	8.9	220	◎
실시예37	31.0	9.2	130	◎
실시예 15-2	23.6	6.3	160	○
실시예 17	24.0	7.0	150	◎
비교예1	35.0	11	60	△

[1114]

[1115]

[1116]

[1117]

[1118]

[1119]

[1120]

<(B) 성분의 합성예>

[(B)-4 의 합성]

(i) 20 °C 이하에서 제어한 메탄술폰산 (60.75 g) 에 산화인 (8.53 g) 과 2,6-디메틸페놀 (8.81 g) 과 디페닐술폰사이드 (12.2 g) 를 소량씩 첨가하였다. 온도를 15 ~ 20 °C 로 제어하면서 30 분 숙성시킨 후, 40 °C 까지 승온하여 2 시간 숙성시켰다. 그 후, 15 °C 이하로 냉각한 순수 (109.35 g) 에 반응액을 적하하였다.

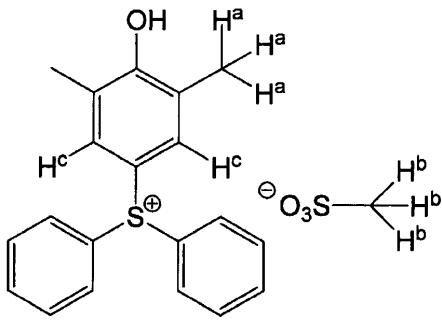
적하 종료 후, 디클로로메탄 (54.68 g) 을 첨가하고, 교반 후, 디클로로메탄층을 회수하였다. 별도 용기에 20 ~ 25 °C 의 헥산 (386.86 g) 을 투입하고, 디클로로메탄층을 적하하였다. 적하 종료 후, 20 ~ 25 °C 에서 30 분간 숙성시킨 후, 여과함으로써 목적하는 중간체 화합물 (f-01) 을 얻었다 (수율 70.9 %).

얻어진 중간체 화합물 (f-01) 에 관해서, <sup>1</sup>H-NMR 에 의한 분석을 실시하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 600MHz) : δ (ppm) = 7.61 - 7.72 (m, 10H, phenyl), 7.14 (s, 2H, H<sup>c</sup>), 3.12 (s, 3H, H<sup>b</sup>), 2.22 (s, 6H, H<sup>a</sup>).

상기 분석의 결과로부터, 얻어진 중간체 화합물 (f-01) 이 하기에 나타내는 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[1121] [화학식 105]



[1122]

[1123] (ii) 상기한 중간체 화합물 (f-01) (4 g) 을 디클로로메탄 (79.8 g) 에 용해시켰다. 용해 확인 후, 탄산칼륨 (6.87 g) 을 첨가하고, 브로모아세트산2-메틸-2-아다만탄 (3.42 g) 을 첨가하였다. 환류하, 24 시간 반응 후, 여과, 물 세정을 실시하고, 헥산으로 정석 (晶析) 하였다. 얻어진 분체를 감압 건조시킴으로써 목적 화합물 3.98 g 을 얻었다 (수율 66 %).

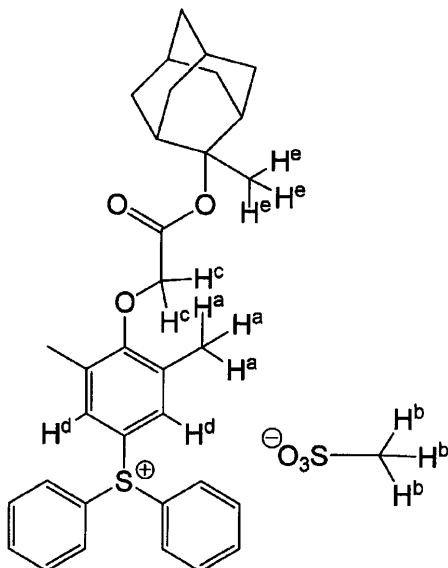
[1124] 그 목적 화합물에 관해서,  $^1\text{H-NMR}$  에 의한 분석을 실시하였다. 그 결과를 이하에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7. 83-7. 86 (m, 4H, phenyl), 7. 69-7. 78 (m, 6H, phenyl), 7. 51 (s, 2H, Hd), 4. 46 (s, 2H, Hc), 2. 39 (s, 6H, Ha), 2. 33 (s, 2H, Adamantane), 2. 17 (s, 2H, Adamantane), 1. 71-1. 976 (m, 11H, Adamantane), 1. 68 (s, 3H, Hb), 1. 57-1. 61 (m, 2H, Adamantane) .

[1125]

[1126] 상기 분석의 결과로부터, 그 목적 화합물에는, 하기에 나타내는 구조를 갖는 화합물 (f-1) 이 포함되는 것이 확인되었다.

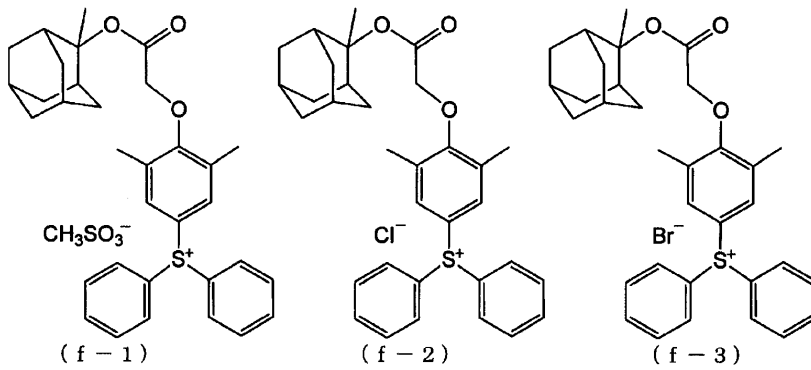
[1127] [화학식 106]



[1128]

[1129] 또, 그 목적 화합물에는, 화합물 (f-1) 과 함께 카티온부의 NMR 데이터가 상기와 동일한 화합물 (f-2) 및 화합물 (f-3) 도 포함되는 것이 이온 크로마토그래피의 측정 결과로부터 확인되었다. 이들 화합물의 비율은 화합물 (f-1) 21.4 mol%, 화합물 (f-2) 11.4 mol%, 화합물 (f-3) 67.2 mol% 이었다.

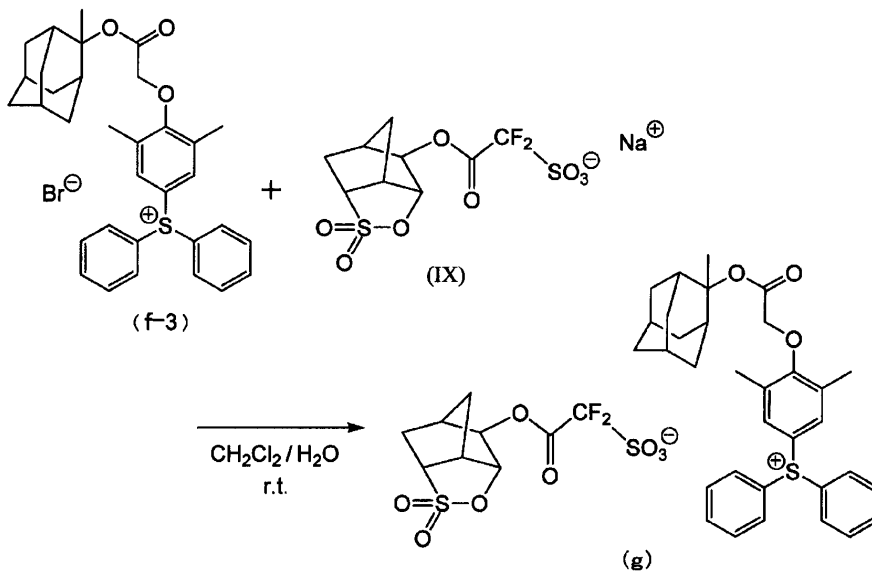
[1130] [화학식 107]



[1131]

[1132] (iii) 하기 화합물 (IX) 5.00 g 을 순수 50.0 g 에 용해시키고, 상기한 화합물 (f-3) 6.19 g 을 첨가한 후, 염화메틸렌 50.0 g 을 첨가하여, 실온에서 10 시간 교반하였다. 그 후, 분액에 의해 유기층을 추출하였다. 그 유기층을 1 % HCl 수용액으로 3 회 세정, 다시 1 % 암모니아 수용액으로 1 회 세정한 후, 순수로 4 회 세정하고, 유기층을 농축시킴으로써, 백색 고체로서 목적 화합물 (화합물 (B)-4) 을 8.58 g (수율 : 90.4 %) 얻었다.

[1133] [화학식 108]



[1134]

[1135] 얻어진 화합물 (B)-4 에 관해서, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR 에 의한 분석을 실시하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400MHz) : δ (ppm) = 1.47-1.95 (m, 15H, Ad, 3H, anion), 2.13-2.16 (m, 2H, Ad, 1H, anion), 2.30 (s, 6H, PhCH<sub>3</sub>), 2.49 (m, 1H, anion), 3.48 (m, 1H, anion), 3.88 (t, 1H, anion), 4.58 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.66 (t, 1H, anion), 4.78 (m, 1H, anion), 7.57 (m, 2H, Ph), 7.72-7.84 (m, 10H, Ph).

<sup>19</sup>F-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400MHz) : δ (ppm) -107.8 (m, 2F, CF<sub>2</sub>), (단, 헥사플루오로벤젠의 피크를 -160 ppm으로 하였다.)

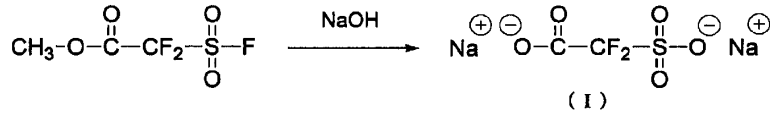
[1136]

[1137] 상기 결과로부터, 화합물 (B)-4 가 상기 식 (g) 에 나타내는 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[1138] [(B)-8 의 합성에]

[1139] (i) 플루오로술포닐(디플루오로)아세트산메틸 150 g, 순수 375 g 에, 빙욕 중에서 10 °C 이하로 유지하면서, 30 % 수산화나트륨 수용액 343.6 g 을 적하하였다. 적하 후, 100 °C 에서 3 시간 환류하고, 냉각 후, 농염산으로 중화하였다. 얻어진 용액을 아세톤 888 g 에 적하하고, 석출물을 여과, 건조시킴으로써, 백색 고체로서 화합물 (I) 184.5 g (순도 : 88.9 %, 수율 : 95.5 %) 을 얻었다.

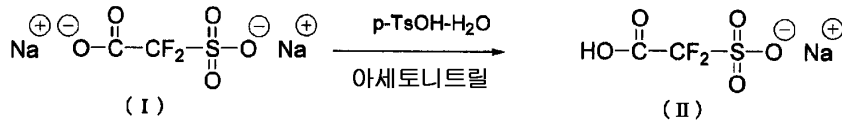
[1140] [화학식 109]



[1141]

[1142] (ii) 화합물 (I) 56.2 g, 아세토니트릴 562.2 g 을 투입하고, p-톨루엔술포산 1수화물 77.4 g 을 첨가하여, 110 °C 에서 3 시간 환류하였다. 그 후, 여과하여, 여과액을 농축하고, 건조시켰다. 얻어진 고체에 t-부틸메틸에테르 900 g 을 첨가 교반하였다. 그 후, 여과하고, 여과물을 건조시킴으로써, 백색 고체로서 화합물 (II) 22.2 g (순도 : 91.0 %, 수율 : 44.9 %) 을 얻었다.

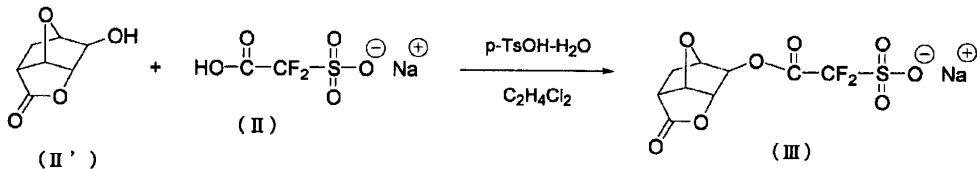
[1143] [화학식 110]



[1144]

[1145] (iii) 상기 (ii) 에서 얻은 화합물 (II) 17.7 g (순도 : 91.0 %), 하기 식 (II') 로 나타내는 화합물 (II') 13 g, 톨루엔 88.3 g 을 투입하고, p-톨루엔술포산 1수화물 5.85 g 을 첨가하여, 130 °C 에서 26 시간 환류하였다. 그 후, 여과하고, 잔류물에 메틸에틸케톤 279.9 g 을 첨가 교반하였다. 그 후, 여과하고, 메탄올 84.0 g 을 첨가 교반하였다. 재차 여과를 실시하고, 여과물을 건조시킴으로써, 백색 고체로서 화합물 (III) 20.2 g (순도 : 99.9 %, 수율 : 72.1 %) 을 얻었다.

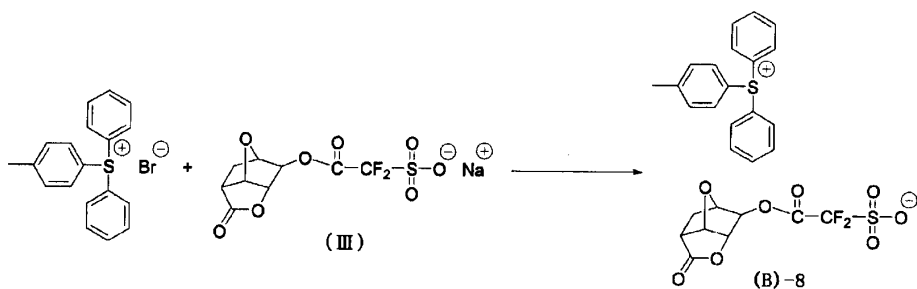
[1146] [화학식 111]



[1147]

[1148] (iv) 상기 (iii) 에서 얻은 화합물 (III) 15.0 g (순도 : 99.9 %) 을 순수 66.4 g 에 용해시켰다. 이 용액에 4-메틸트리페닐술포늄브로마이드 13.3 g 을 디클로로메탄 132.8 g 에 용해시켜 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반한 후, 유기상을 분액하여 취출하였다. 또 유기상을 순수 66.4 g 으로 물 세정하고, 유기상을 농축, 건조시킴으로써, 무색 점성 액체로서 목적 화합물 ((B)-8) 20.2 g (수율 : 88.1 %) 을 얻었다.

[1149] [화학식 112]



[1150]

[1151] 그 화합물 (B)-8 에 관해서, NMR 에 의한 분석을 실시하였다. 그 결과를 이하에 나타낸다.

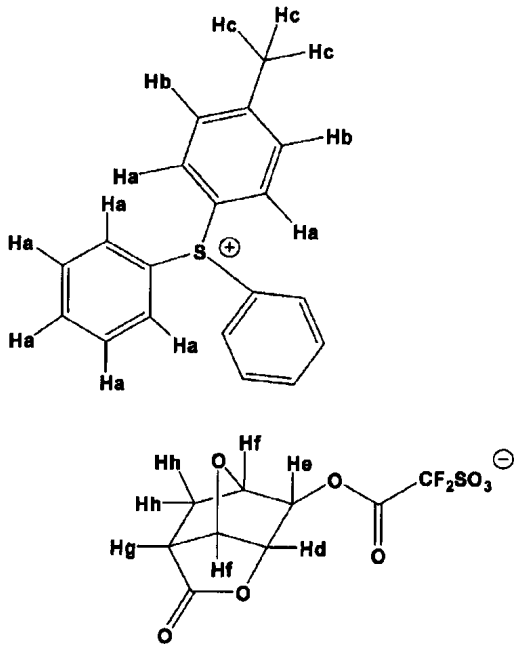
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 400MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7.86~7.58 (m, 14H, Ha+Hb), 5.48 (m, 1H, Hd), 4.98 (s, 1H, He), 4.73~4.58 (d, 2H, Hf), 2.71 (m, 1H, Hg), 2.43 (m, 3H, Hc), 2.12 (m, 2H, Hh)。

$^{19}\text{F-NMR}$  (DMSO, 376MHz) :  $\delta$  (ppm) = -106.9。

[1152]

[1153] 상기 결과로부터, 화합물 (B)-8 이 하기에 나타내는 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[1154] [화학식 113]

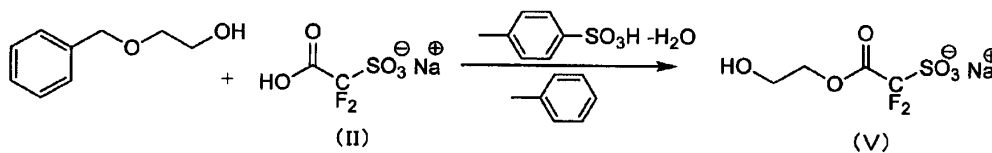


[1155]

[1156] [(B)-7 의 합성예]

[1157] 상기 화합물 (II) 4.34 g (순도 : 94.1%), 2-벤질옥시에탄올 3.14 g, 톨루엔 43.4 g 을 투입하고, p-톨루엔술폰산 1수화물 0.47 g 을 첨가하여, 105 °C 에서 20 시간 환류하였다. 반응액을 여과하고, 여과물에 핵산 20 g 을 첨가하여, 교반하였다. 재차 여과하고, 여과물을 건조시킴으로써 화합물 (V) 를 1.41 g (수율 : 43.1%) 얻었다.

[1158] [화학식 114]



[1159]

[1160] 그 화합물 (V) 에 관해서, NMR 에 의한 분석을 실시하였다. 그 결과를 이하에 나타낸다.

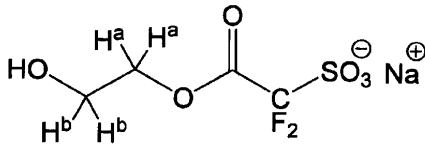
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d6, 400MHz) :  $\delta$  (ppm) = 4.74-4.83 (t, 1H, OH), 4.18-4.22 (t, 2H, H<sup>a</sup>), 3.59-3.64 (q, 2H, H<sup>b</sup>)。

$^{19}\text{F-NMR}$  (DMSO-d6, 376MHz) :  $\delta$  (ppm) = -106.6。

[1161]

[1162] 상기 결과로부터, 화합물 (V) 가 하기에 나타내는 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[1163] [화학식 115]

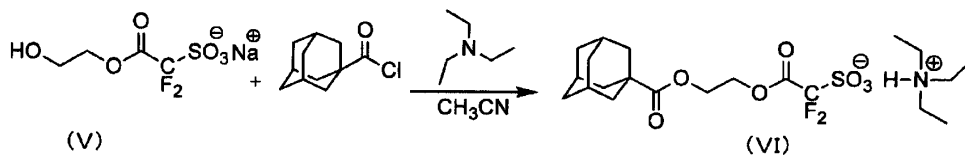


[1164]

[1165] 화합물 (V) 1.00 g 및 아세토니트릴 3.00 g 에 대하여, 1-아다만탄카르보닐클로라이드 0.82 g 및 트리에틸아민 0.397 g 을 병행하 적하하였다.

[1166] 적하 종료 후, 실온에서 20 시간 교반하고, 여과하였다. 여과액을 농축 건조 고화시키고, 디클로로메탄 30 g 에 용해시켜 물 세정을 3 회 실시하였다. 유기층을 농축 건조시킴으로써 화합물 (VI) 을 0.82 g (수율 : 41 %) 얻었다.

[1167] [화학식 116]



[1168]

[1169] 얻어진 화합물 (VI) 에 관해서, NMR 에 의한 분석을 실시하였다.

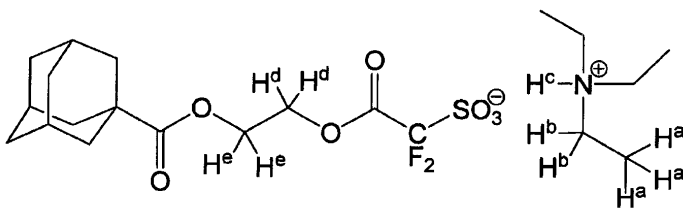
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d 6, 400MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8.81 (s, 1H, H<sup>c</sup>), 4.37-4.44 (t, 2H, H<sup>d</sup>), 4.17-4.26 (t, 2H, H<sup>e</sup>), 3.03-3.15 (q, 6H, H<sup>b</sup>), 1.61-1.98 (m, 15H, Adamantane), 1.10-1.24 (t, 9H, H<sup>a</sup>).

$^{19}\text{F-NMR}$  (DMSO-d 6, 376MHz) :  $\delta$  (ppm) = -106.61.

[1170]

[1171] 상기 결과로부터, 화합물 (VI) 이 하기에 나타내는 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

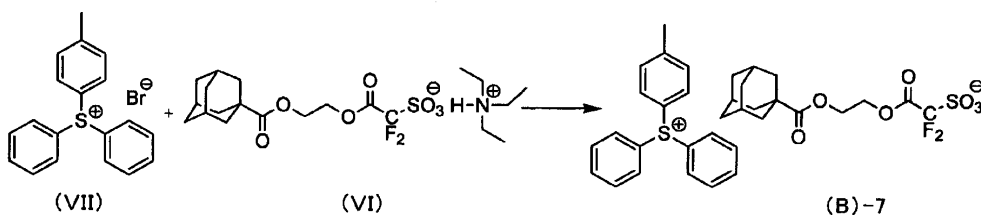
[1172] [화학식 117]



[1173]

[1174] 화합물 (VII) 0.384 g 을 디클로로메탄 3.84 g 과 물 3.84 g 에 용해시키고, 화합물 (VI) 0.40 g 을 첨가하였다. 1 시간 교반 후, 분액 처리로 유기층을 회수하고, 물 3.84 g 으로 물 세정을 3 회 실시하였다. 얻어진 유기층을 농축 건조 고화시킴으로써 목적 화합물 ((B)-7) 을 0.44 g (수율 81.5 %) 얻었다.

[1175] [화학식 118]



[1176]



[1177] 얻어진 화합물 (B)-7 에 관해서, NMR 에 의한 분석을 실시하였다.

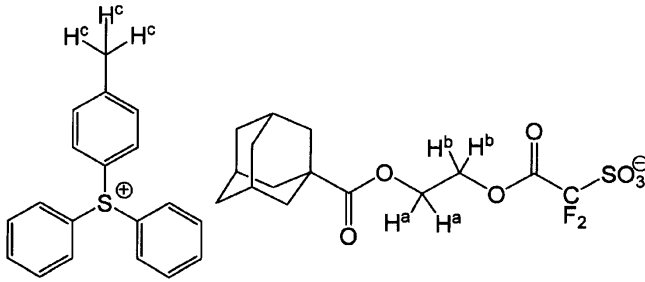
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d 6, 400MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7. 57 - 7. 87 (m, 14H, Phenyl), 4. 40-4. 42 (t, 2H, H<sup>b</sup>), 4. 15-4. 22 (t, 2H, H<sup>a</sup>), 2. 43 (s, 3H, H<sup>c</sup>), 1. 60 - 1. 93 (m, 15H, Adamantane) .

$^{19}\text{F-NMR}$  (DMSO-d 6, 376MHz) :  $\delta$  (ppm) = -106. 7.

[1178]

[1179] 상기 결과로부터, 화합물 (B)-7 이 하기에 나타내는 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[1180] [화학식 119]

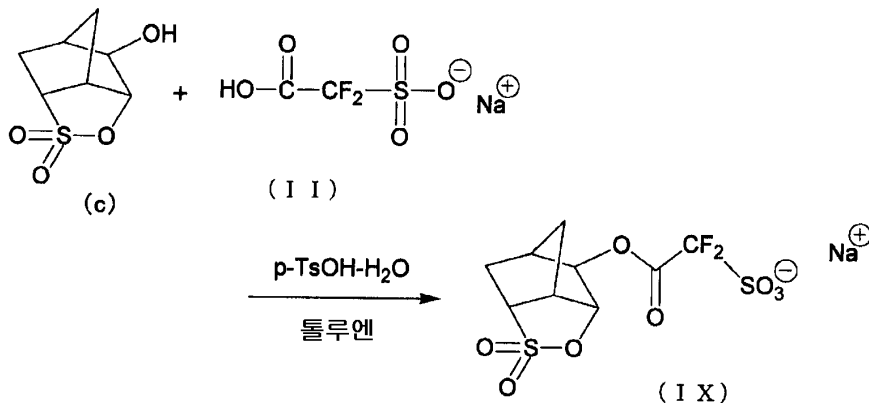


[1181]

[1182] [(B)-5 의 합성에]

[1183] 상기한 화합물 (II) 5.00 g, 술폰-OH(c) 5.68 g, 톨루엔 100 g 을 투입하고, p-톨루엔술폰산 1수화물 0.43 g 을 첨가하여, 톨루엔이 환류될 때까지 가열하고, 그 상태에서 65 시간 반응을 실시하였다. 그 후, 여과하고, 잔류물에 톨루엔 100 g 을 첨가하여, 실온에서 10 분간 교반하고, 여과하는 공정을 2 회 되풀이하여 흑색 분말을 얻었다. 당해 분말을 하룻밤 감압 건조시킨 후, 아세톤 100 g 에 의한 추출을 합계 2 회 실시하고, 얻어진 여과액으로부터 아세톤을 증류 제거한 후, 재차 30 g 의 아세톤에 용해시켰다. 얻어진 용액을 TBME 300g 과 염화메틸렌 300 g 에 천천히 적하하고, 석출된 고체를 여과에 의해 회수·건조시킴으로써, 백색 분체로서 화합물 (IX) 6.88 g (수율 : 78.4 %) 을 얻었다.

[1184] [화학식 120]



[1185]

[1186] 얻어진 화합물 (IX) 에 관해서,  $^1\text{H-NMR}$  및  $^{19}\text{F-NMR}$  에 의한 분석을 실시하였다.

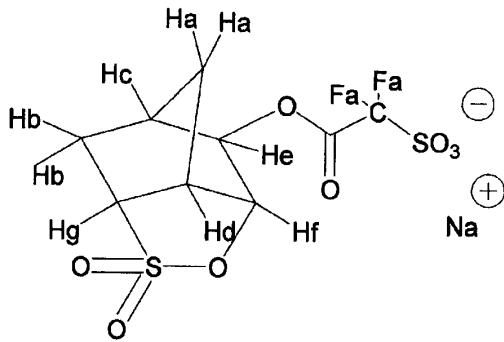
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d 6, 400MHz) :  $\delta$  (ppm) 1. 73-2. 49 (m, 4H, Ha, Hb), 2. 49 (m, 1H, Hc), 3. 48 (m, 1H, Hd), 3. 88 (t, 1H, He), 4. 66 (t, 1H, Hf), 4. 78 (m, 1H, Hg) .

$^{19}\text{F-NMR}$  (DMSO-d 6, 400MHz) :  $\delta$  (ppm) -107. 7 (m, 2F, Fa), (단, 핵사플루오로벤젠의 피크를 -160 ppm으로 하였다.)

[1187]

[1188] 상기 결과로부터, 화합물 (d) 가 하기에 나타내는 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

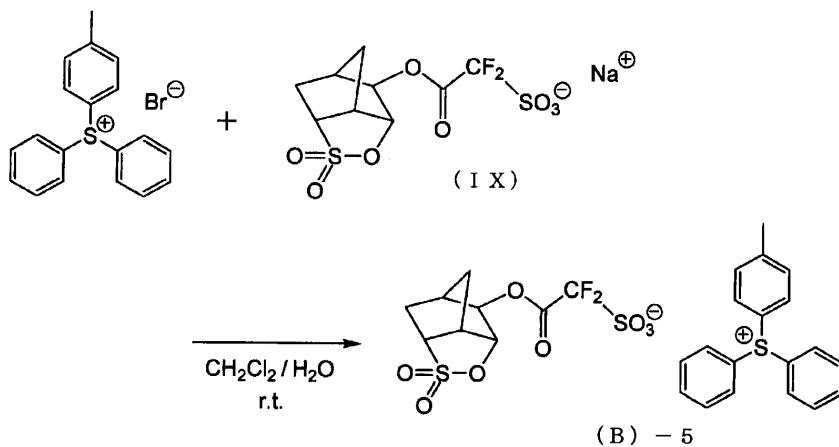
[1189] [화학식 121]



[1190]

[1191] (ii) 이어서, 화합물 (IX) 3.21 g 을 순수 32.1 g 에 용해시키고, 4-메틸페닐디페닐술포늄브로마이드 3.72 g 을 첨가한 후, 연화메틸렌 32.1 g 을 첨가하고, 실온에서 1 시간 교반을 실시하였다. 그 후, 분액에 의해 유기층을 취출하였다. 그 유기층을 1 % HCl 수용액으로 3 회 세정하고, 그 후, 순수로 4 회 세정하고, 유기층을 농축시킴으로써, 백색 고체로서 목적 화합물 ((B)-5) 을 4.94 g (수율 : 86.8 %) 얻었다.

[1192] [화학식 122]



[1193]

[1194] 얻어진 화합물 (B)-5 에 관해서,  $^1\text{H-NMR}$  및  $^{19}\text{F-NMR}$  에 의한 분석을 실시하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400MHz) :  $\delta$  (ppm) 1.74-2.21 (m, 4H, anion), 2.41 (t, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.58 (m, 1H, anion), 3.48 (m, 1H, anion), 3.87 (t, 1H, anion), 4.66 (t, 1H, anion), 4.78 (m, 1H, anion), 7.58 (m, 2H, ph), 7.64-7.84 (m, 12H, ph).

$^{19}\text{F-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400MHz) :  $\delta$  (ppm) -107.6 (m, 2F, Fa), (단, 헥사플루오로벤젠의 피크를 -160 ppm으로 하였다.)

[1195]

[1196] 상기 결과로부터, 화합물 (B)-5 가 상기 식에 나타내는 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.