(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0039326
(43) 공개일자 2025년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/039 (2006.01) *C07C 309/12* (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01) *C07D 333/76* (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01) *C08F 22/24* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0392 (2013.01)
C07C 309/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7042642
(22) 출원일자(국제) 2023년07월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/025597
(87) 국제공개번호 WO 2024/014462
국제공개일자 2024년01월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-114249 2022년07월15일 일본(JP)

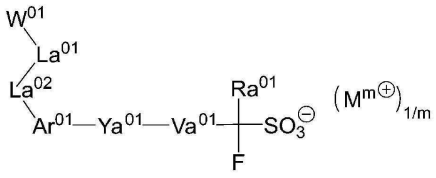
(71) 출원인
도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤
일본국 가나가와껭 가와사끼시 나까하라구 나까마루꼬 150반찌
(72) 발명자
이시이 슈이치
일본국 가나가와껭 가와사끼시 나까하라구 나까마루꼬 150반찌 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **레지스트 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법, 화합물, 및 고분자 화합물**

(57) 요 약

산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지 성분 (A1) 을 함유하는 레지스트 조성물. 수지 성분 (A1) 은, 식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 을 갖는다.



(a0-1)

W^{01} 은 중합성기 함유기 ; La^{01} 은, 방향족 탄화수소기 또는 지환식 탄화수소기 ; La^{02} 는 2 가의 연결기 ; Ar^{01} 은 방향족 탄화수소기 ; Ya^{01} 은 2 가의 연결기 또는 단결합 ; Va^{01} 은 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기 ; Ra^{01} 은 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기 ; M^{m+} 는 m 가의 카티온.

(52) CPC특허분류
C07C 381/12 (2013.01)
C07D 333/76 (2013.01)
C08F 12/08 (2013.01)
C08F 22/24 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0382 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)

명 세 서

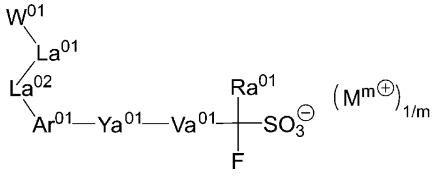
청구범위

청구항 1

노광에 의해 산을 발생시키고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서,

산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지 성분 (A1) 을 함유하고,

상기 수지 성분 (A1) 은, 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 을 갖는, 레지스트 조성물.



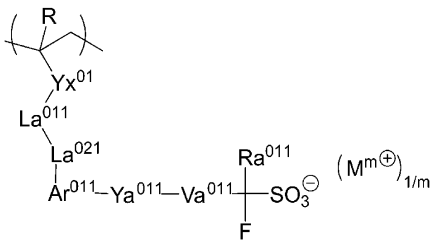
(a0-1)

[식 중, W^{01} 은, 중합성기 함유기를 나타낸다. La^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. La^{02} 는, 2 가의 연결기를 나타낸다. Ar^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ya^{01} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Va^{01} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. 단, Ya^{01} 및 Va^{01} 이 모두 단결합이 되지는 않는다. Ra^{01} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기를 나타낸다. m 은 1 이상의 정수이고, M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 구성 단위 (a0) 이, 하기 일반식 (a0-1-1) 로 나타내는 구성 단위인, 레지스트 조성물.



(a0-1-1)

[식 중, R 은, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기를 나타낸다. Yx^{01} 은, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. La^{011} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. La^{021} 은, 2 가의 연결기를 나타낸다. Ar^{011} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ya^{011} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Va^{011} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. 단, Ya^{011} 및 Va^{011} 이 모두 단결합이 되지는 않는다. Ra^{011} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기이다. m 은 1 이상의 정수이고, M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 수지 성분 (A1) 이, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 (a1) 을 추가로 갖는, 레지스트 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (a0-1) 중의 La^{01} 이, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기인, 레지스트 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

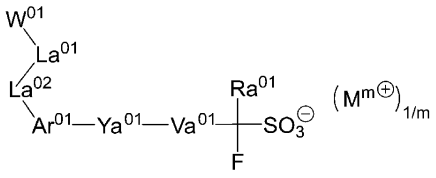
상기 일반식 (a0-1) 중의 Ar^{01} 이, 요오드 원자를 치환기로서 갖는 방향족 탄화수소기인, 레지스트 조성물.

청구항 6

지지체 상에, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 노광 후의 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 갖는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 7

하기 일반식 (m0-1) 로 나타내는 화합물.



(m0-1)

[식 중, W^{01} 은, 중합성기 함유기를 나타낸다. La^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. La^{02} 는, 2 가의 연결기를 나타낸다. Ar^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ya^{01} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Va^{01} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. 단, Ya^{01} 및 Va^{01} 이 모두 단결합이 되지는 않는다. Ra^{01} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기이다. m 은 1 이상의 정수이고, M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 일반식 (m0-1) 중의 La^{01} 이, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기인, 화합물.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 일반식 (m0-1) 중의 Ar^{01} 이, 요오드 원자를 치환기로서 갖는 방향족 탄화수소기인, 화합물.

청구항 10

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물로부터 유도되는 구성 단위를 갖는 고분자 화합물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 레지스트 조성물, 레지스트 패턴 형성 방법, 화합물, 및 고분자 화합물에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2022년 7월 15일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2022-114249호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배 경 기 술

[0003] 최근, 반도체 소자나 액정 표시 소자의 제조에 있어서는, 리소그래피 기술의 진보에 의해 급속하게 패턴의 미세화가 진행되고 있다. 미세화의 수법으로는, 일반적으로, 노광 광원의 단파장화 (고에너지화) 가 실시되고 있다.

[0004] 레지스트 재료에는, 이들 노광 광원에 대한 감도, 미세한 치수의 패턴을 재현할 수 있는 해상성 등의 리소그래피 특성이 요구된다.

[0005] 이와 같은 요구를 만족시키는 레지스트 재료로서, 종래, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분과, 노광에 의해 산을 발생시키는 산 발생제 성분을 함유하는 화학 증폭형 레지스트 조성물이 사용되고 있다.

[0006] 또, 산 발생제 성분으로서, 노광에 의해 산을 발생시키는 산 발생기를 포함하는 구성 단위를 도입한 수지가 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1). 이와 같은 수지는, 산 발생제로서의 기능과, 기재 성분으로서의 기능을 겸비한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2014-197168호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 리소그래피 기술의 추가적인 진보, 응용 분야의 확대 등이 진행되고, 급속하게 패턴의 미세화가 진행되고 있다.
이것에 수반하여, 반도체 소자 등을 제조할 때에는, 미세한 패턴을 양호한 형상으로 형성할 수 있는 기술이 요구된다. 그 때문에, 레지스트 조성물에는, 추가적인 고감도화와, 러프니스 등의 리소그래피 특성의 추가적인 향상이 요구된다.

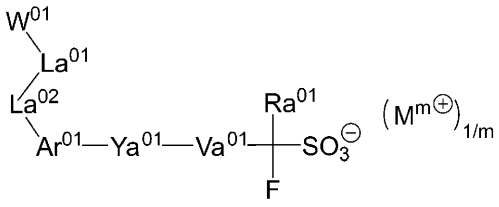
[0009] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 고감도화를 도모할 수 있고, 또한 리소그래피 특성이 양호한 레지스트 조성물, 당해 레지스트 조성물을 사용한 레지스트 패턴 형성 방법, 당해 레지스트 조성물의 제조에 이용 가능한 고분자 화합물, 및 상기 고분자의 합성에 이용 가능한 화합물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 이하의 구성을 채용하였다.

[0011] 즉, 본 발명의 제 1 양태는, 노광에 의해 산을 발생시키고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지 성분 (A1) 을 함유하고, 상기 수지 성분 (A1) 은, 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 을 갖는, 레지스트 조성물이다.

[0012] [화학식 1]



(a0-1)

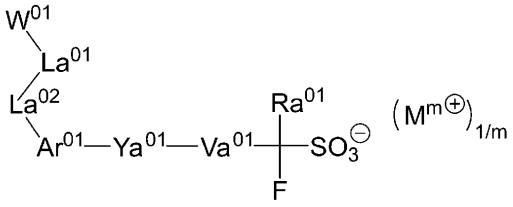
[0013]

[0014] [식 중, W^{01} 은, 중합성기 함유기를 나타낸다. La^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. La^{02} 는, 2 가의 연결기를 나타낸다. Ar^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ya^{01} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Va^{01} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. 단, Ya^{01} 및 Va^{01} 이 모두 단결합이 되지는 않는다. Ra^{01} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기를 나타낸다. m 은 1 이상의 정수이고, M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

[0015] 본 발명의 제 2 양태는, 지지체 상에, 상기 제 1 양태에 관련된 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 노광 후의 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 갖는 레지스트 패턴 형성 방법이다.

[0016] 본 발명의 제 3 양태는, 하기 일반식 (m0-1) 로 나타내는, 화합물이다.

[0017] [화학식 2]



(m0-1)

[0018]

[0019] [식 중, W^{01} 은, 중합성기 함유기를 나타낸다. La^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. La^{02} 는, 2 가의 연결기를 나타낸다. Ar^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ya^{01} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Va^{01} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. 단, Ya^{01} 및 Va^{01} 이 모두 단결합이 되지는 않는다. Ra^{01} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기이다. m 은 1 이상의 정수이고, M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

[0020] 본 발명의 제 4 양태는, 상기 제 3 양태에 관련된 화합물로부터 유도되는 구성 단위를 갖는 고분자 화합물이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의하면, 고감도화를 도모할 수 있고, 또한 리소그래피 특성이 양호한 레지스트 조성물, 당해 레지스트 조성물을 사용한 레지스트 패턴 형성 방법, 당해 레지스트 조성물의 제조에 이용 가능한 고분자 화합물, 및 상기 고분자의 합성에 이용 가능한 화합물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 명세서 및 본 특허 청구의 범위에 있어서,「지방족」이란, 방향족에 대한 상대적인 개념으로서, 방향족성을 갖지 않는 기, 화합물 등을 의미하는 것으로 정의한다.

[0023]「알킬기」는, 특별히 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기사슬형 및 고리형의 1 가의 포화 탄화수소기를 포함하는

것으로 한다. 알콕시기 중의 알킬기도 동일하다.

[0024] 「알킬렌기」는, 특별히 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기사슬형 및 고리형의 2 가의 포화 탄화수소기를 포함하는 것으로 한다.

[0025] 「할로겐 원자」는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0026] 「구성 단위」란, 고분자 화합물 (수지, 중합체, 공중합체) 을 구성하는 모노머 단위 (단량체 단위) 를 의미한다.

[0027] 「치환기를 가져도 된다」라고 기재하는 경우, 수소 원자 (-H) 를 1 가의 기로 치환시키는 경우와, 메틸렌기 (-CH_2-) 를 2 가의 기로 치환시키는 경우의 양방을 포함한다.

[0028] 「노광」은, 방사선의 조사 전반을 포함하는 개념으로 한다.

[0029] 「산 분해성기」는, 산의 작용에 의해, 당해 산 분해성기의 구조 중의 적어도 일부의 결합이 개열될 수 있는 산 분해성을 갖는 기이다.

[0030] 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기로는, 예를 들어, 산의 작용에 의해 분해되어 극성기를 생성시키는 기를 들 수 있다.

[0031] 극성기로는, 예를 들어 카르복시기, 수산기, 아미노기, 술포기 (-SO_3H) 등을 들 수 있다.

[0032] 산 분해성기로서 보다 구체적으로는, 상기 극성기가 산 해리성기로 보호된 기 (예를 들어 OH 함유 극성기의 수소 원자를, 산 해리성기로 보호한 기) 를 들 수 있다.

[0033] 「산 해리성기」란, (i) 산의 작용에 의해, 당해 산 해리성기와 그 산 해리성기에 인접하는 원자 사이의 결합이 개열될 수 있는 산 해리성을 갖는 기, 또는, (ii) 산의 작용에 의해 일부의 결합이 개열된 후, 추가로 탈탄산 반응이 발생함으로써, 당해 산 해리성기와 그 산 해리성기에 인접하는 원자 사이의 결합이 개열될 수 있는 기의 쌍방을 말한다.

[0034] 산 분해성기를 구성하는 산 해리성기는, 당해 산 해리성기의 해리에 의해 생성되는 극성기보다 극성이 낮은 기인 것이 필요하고, 이로써, 산의 작용에 의해 그 산 해리성기가 해리되었을 때에, 그 산 해리성기보다 극성이 높은 극성기가 생성되어 극성이 증대된다. 그 결과, (A1) 성분 전체의 극성이 증대된다. 극성이 증대됨으로써, 상대적으로, 현상액에 대한 용해성이 변화하며, 현상액이 알칼리 현상액인 경우에는 용해성이 증대되고, 현상액이 유기계 현상액인 경우에는 용해성이 감소한다.

[0035] 「기재 성분」이란, 막 형성능을 갖는 유기 화합물이다. 기재 성분으로서 사용되는 유기 화합물은, 비중합체와 중합체로 크게 구별된다. 비중합체로는, 통상적으로, 분자량이 500 이상 4000 미만인 것이 사용된다 (이하「저분자 화합물」이라고 한다). 이하「수지」,「고분자 화합물」또는「폴리머」라고 하는 경우에는, 분자량이 1000 이상인 중합체를 나타낸다. 중합체의 분자량으로는, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 사용하는 것으로 한다.

[0036] 「유도되는 구성 단위」란, 탄소 원자 간의 다중 결합, 예를 들어, 에틸렌성 이중 결합이 개열되어 구성되는 구성 단위를 의미한다.

[0037] 「아크릴산에스테르」는, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자를 치환시키는 치환기 ($R^{\alpha x}$) 는, 수소 원자 이외의 원자 또는 기이다.

또, 치환기 ($R^{\alpha x}$) 가 에스테르 결합을 포함하는 치환기로 치환된 이타콘산디에스테르나, 치환기 ($R^{\alpha x}$) 가 하이드록시알킬기나 그 수산기를 수식한 기로 치환된 α 하이드록시아크릴에스테르도 포함하는 것으로 한다. 또한, 아크릴산에스테르의 α 위치의 탄소 원자란, 특별히 언급이 없는 한, 아크릴산의 카르보닐기가 결합하고 있는 탄소 원자이다.

[0038] 이하, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환된 아크릴산에스테르를, α 치환 아크릴산에스테르라고 하는 경우가 있다.

[0039] 「유도체」란, 대상 화합물의 α 위치의 수소 원자가 알킬기, 할로겐화알킬기 등의 다른 치환기로 치환된 것, 그리고 그것들의 유도체를 포함하는 개념으로 한다. 그것들의 유도체로는, α 위치의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 대상 화합물의 수산기의 수소 원자를 유기기로 치환시킨 것 ; α 위치의 수소 원자가 치

환기로 치환되어 있어도 되는 대상 화합물에, 수산기 이외의 치환기가 결합한 것 등을 들 수 있다. 또한, α 위치란, 특별히 언급이 없는 한, 관능기와 인접한 1 번째의 탄소 원자를 말한다.

[0040] 하이드록시스티렌의 α 위치의 수소 원자를 치환시키는 치환기로는, $R^{\alpha x}$ 와 동일한 것을 들 수 있다.

[0041] 본 명세서 및 본 특허 청구의 범위에 있어서, 화학식으로 나타내는 구조에 따라서는, 부제 탄소가 존재하며, 에난티오 이성체 (enantiomer) 나 디아스테레오 이성체 (diastereomer) 가 존재할 수 있는 것이 있다. 그 경우에는 1 개의 화학식으로 그들 이성체를 대표하여 나타낸다. 그들 이성체는 단독으로 사용해도 되고, 혼합물로 하여 사용해도 된다.

[0042] (레지스트 조성물)

[0043] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 노광에 의해 산을 발생시키고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 것이다.

[0044] 이러한 레지스트 조성물은, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분 (A) (이하「(A) 성분」이라고도 한다) 를 함유한다. 본 실시형태의 레지스트 조성물에 있어서는, (A) 성분이 노광에 의해 산을 발생시킨다. 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 후술하는 (A1) 성분이, 노광에 의해 산을 발생시키고, 또한 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지인 것이 바람직하다.

[0045] 본 실시형태의 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하고, 그 레지스트막에 대하여 선택적 노광을 실시하면, 그 레지스트막의 노광부에서는, 예를 들어, (A) 성분으로부터 산이 발생하고, 그 산의 작용에 의해 (A) 성분의 현상액에 대한 용해성이 변화하는 한편으로, 그 레지스트막의 미노광부에서는 (A) 성분의 현상액에 대한 용해성이 변화하지 않기 때문에, 노광부와 미노광부의 사이에서 현상액에 대한 용해성의 차가 발생한다. 그 때문에, 그 레지스트막을 현상하면, 그 레지스트 조성물이 포지티브형인 경우에는 레지스트막 노광부가 용해 제거되어 포지티브형의 레지스트 패턴이 형성되고, 그 레지스트 조성물이 네거티브형인 경우에는 레지스트막 미노광부가 용해 제거되어 네거티브형의 레지스트 패턴이 형성된다.

[0046] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 포지티브형 레지스트 조성물이어도 되고, 네거티브형 레지스트 조성물이어도 된다. 또, 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 레지스트 패턴 형성시의 현상 처리에 알칼리 현상액을 사용하는 알칼리 현상 프로세스용이어도 되고, 그 현상 처리에 유기 용제를 포함하는 현상액 (유기계 현상액) 을 사용하는 용제 현상 프로세스용이어도 된다.

[0047] <(A) 성분>

[0048] 본 실시형태의 레지스트 조성물에 있어서, (A) 성분은, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지 성분 (A1) (이하「(A1) 성분」이라고도 한다) 을 포함한다.

[0049] (A1) 성분을 사용함으로써, 노광 전후로 기재 성분의 극성이 변화하기 때문에, 알칼리 현상 프로세스 뿐만 아니라, 용제 현상 프로세스에 있어서도, 양호한 현상 콘트라스트를 얻을 수 있다.

[0050] (A) 성분으로는, 그 (A1) 성분과 함께 다른 고분자 화합물 및/또는 저분자 화합물을 병용해도 된다.

[0051] 본 실시형태의 레지스트 조성물에 있어서, (A) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0052] · (A1) 성분에 대해

[0053] (A1) 성분은, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 수지 성분이다.

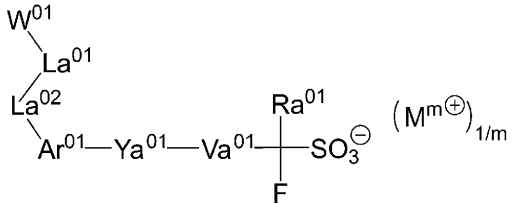
[0054] (A1) 성분은, 후술하는 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a0) 을 갖는다.

[0055] (A1) 성분은, 구성 단위 (a0) 에 추가하여, 필요에 따라 그 밖의 구성 단위를 갖는 것이어도 된다.

[0056] ≪구성 단위 (a0)≫

[0057] 구성 단위 (a0) 은, 하기 일반식 (a0-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위이다.

[0058] [화학식 3]



(a0-1)

[0059]

[0060] [식 중, W^{01} 은, 중합성기 함유기를 나타낸다. La^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. La^{02} 는, 2 가의 연결기를 나타낸다. Ar^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ya^{01} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Va^{01} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. 단, Ya^{01} 및 Va^{01} 이 모두 단결합이 되지는 않는다. Ra^{01} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기를 나타낸다. m 은 1 이상의 정수이고, M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

[0061] 상기 일반식 (a0-1) 중, W^{01} 은, 중합성기 함유기를 나타낸다. 「중합성기」란, 중합성기를 갖는 화합물이 라디칼 중합 등에 의해 중합되는 것을 가능하게 하는 기이며, 예를 들어 에틸렌성 이중 결합 등의 탄소 원자 간의 다중 결합을 포함하는 기를 말한다.

[0062] 중합성기로는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 플루오로비닐기, 디플루오로비닐기, 트리플루오로비닐기, 디플루오로트리플루오로메틸비닐기, 트리플루오로알릴기, 퍼플루오로알릴기, 트리플루오로메틸아크릴로일기, 노닐플루오로부틸아크릴로일기, 비닐에테르기, 함불소 비닐에테르기, 알릴에테르기, 함불소 알릴에테르기, 스티릴기, 비닐나프틸기, 함불소 스티릴기, 함불소 비닐나프틸기, 노르보르닐기, 함불소 노르보르닐기, 실릴기 등을 들 수 있다.

[0063] 중합성기 함유기는, 중합성기만으로 구성되는 기여도 되고, 중합성기와 그 중합성기 이외의 다른 기로 구성되는 기여도 된다. 중합성기 이외의 다른 기로는, 치환기를 가져도 되는 2 가의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기 등을 들 수 있다.

[0064] 중합성기 함유기로는, 예를 들어, 식 : $C(R^{X11})(R^{X12})=C(R^{X13})-Ya^{x0}-$ 로 나타내는 기를 바람직하게 들 수 있다. 상기 식 중, R^{X11}, R^{X12} 및 R^{X13} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기를 나타내고, Ya^{x0} 은, 단결합 또는 2 가의 연결기를 나타낸다. Ya^{x0} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 치환기를 가져도 되는 2 가의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기 등을 들 수 있다. Ya^{x0} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 에스테르 결합 (-C(=O)-O-), 옥시카르보닐기 (-O-C(=O)-), 에테르 결합 (-O-), 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬렌기, 또는 이것들의 조합을 들 수 있다. Ya^{x0} 은, 단결합, 에스테르 결합 (-C(=O)-O-), 옥시카르보닐기 (-O-C(=O)-) 가 바람직하다.

[0065] 일반식 (a0-1) 중, La^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다.

[0066] 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 적어도 1 개 갖는 탄화수소기이다. 이 방향 고리는, 4n + 2 개의 π 전자를 갖는 고리형 공액계이면 특별히 한정되지 않으며, 단고리형이어도 되고, 다고리형이어도 된다. 방향 고리의 탄소 원자수는 5 ~ 30 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 5 ~ 20 이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 6 ~ 15 가 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 6 ~ 12 가 특히 바람직하다. 단, 그 탄소 원자수에는, 치환기에 있어서의 탄소 원자수를 포함하지 않는 것으로 한다.

[0067] 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리를 들 수 있다.

[0068] 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기 (아릴렌기) ; 2 이상의 방향족 탄화수소 고리를 포함하는 방향족 화합물 (예를 들어 비페닐, 플루오렌 등) 로부터 수소 원자를

2 개 제거한 기 등을 들 수 있다. 상기 아릴기에 결합하는 알킬렌기의 탄소 원자수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 인 것이 특히 바람직하다.

[0069] 상기 방향족 탄화수소기는, 치환기를 가져도 되고, 치환기를 갖지 않아도 된다. 치환기는, 예를 들어, 방향족 탄화수소기가 갖는 수소 원자를 치환시키는 치환기이다. 예를 들어, 방향족 탄화수소기 중의 방향족 탄화수소 고리에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 수산기 등을 들 수 있다.

[0070] 상기 치환기로서의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0071] 상기 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 보다 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 더욱 바람직하다.

[0072] 상기 치환기로서의 할로겐 원자로는, 불소 원자, 또는 요오드 원자가 바람직하다.

[0073] 상기 치환기로서의 할로겐화알킬기로는, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0074] La^{01} 에 있어서의 지환식 탄화수소기는, 다고리형기여도 되고, 단고리형기여도 된다. 단고리형의 지환식 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는, 탄소 원자수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 다고리형의 지환식 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는, 탄소 원자수 7 ~ 12 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.

[0075] 지환식 탄화수소기는, 치환기를 가져도 되고, 치환기를 갖고 있지 않아도 된다. 그 치환기로는, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 수산기, 카르보닐기 등을 들 수 있다. 그 치환기로서의 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기로는, 상기 방향족 탄화수소기의 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0076] La^{01} 로는, 감도의 향상 및 러프니스 저감의 관점에서, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기가 바람직하다. 그 중에서도, La^{01} 로는, 치환기를 가져도 되는 벤젠 고리로부터 2 개의 탄소 원자를 제거한 기가 보다 바람직하다.

[0077] 상기 일반식 (a0-1) 중, La^{02} 는, 2 가의 연결기를 나타낸다. La^{02} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 치환기를 가져도 되는 2 가의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기를 들 수 있다. La^{02} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기가 바람직하다.

[0078] La^{02} 가 치환기를 가져도 되는 2 가의 탄화수소기인 경우, 그 2 가의 탄화수소기로는, 직사슬형 혹은 분기사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하다. 그 직사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소 원자수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 3 이 특히 바람직하다. 분기사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소 원자수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 3 ~ 6 이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 3 또는 4 가 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 3 이 특히 바람직하다. 직사슬형 혹은 분기사슬형의 탄화수소기는, 포화여도 되고, 불포화여도 되는데, 포화가 바람직하다.

[0079] La^{02} 가 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기인 경우, 그 연결기로서 바람직한 것으로는, -O-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -NH-, -NH-C(=NH)- (H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다), -S-, $-S(=O)_2-$, $-S(=O)_2-O-$, 일반식 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-$, $-Y^{21}-C(=O)-O-$, $-C(=O)-O-Y^{21}-$, $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 또는 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 로 나타내는 기 [식 중, Y^{21} 및 Y^{22} 는 각각 독립적으로 치환기를 가져도 되는 2 가의 탄화수소기이고, O 는 산소 원자이고, m" 는 0 ~ 3 의 정수이다.] 등을

들 수 있다.

[0080] 상기 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기가 -C(=O)-NH-, -C(=O)-NH-C(=O)-, -NH-, -NH-C(=NH)- 인 경우, 그 H 는 알킬기, 아실기 등의 치환기로 치환되어 있어도 된다. 그 치환기 (알킬기, 아실기 등) 는, 탄소 원자수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 8 인 것이 더욱 바람직하고, 1 ~ 5 인 것이 특히 바람직하다.

[0081] 일반식 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-$, $-Y^{21}-C(=O)-O-$, $-C(=O)-O-Y^{21}-$, $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m"}-Y^{22}-$, $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 또는 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 중, Y^{21} 및 Y^{22} 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 2 가의 탄화수소기이다. 그 2 가의 탄화수소기로는, 상기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0082] Y^{21} 로는, 직사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬형의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬렌기가 더욱 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기가 특히 바람직하다.

[0083] Y^{22} 로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 알킬메틸렌기가 보다 바람직하다. 그 알킬메틸렌기에 있어서의 알킬기는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬기가 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 3 의 직사슬형의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 가장 바람직하다.

[0084] 식 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m"}-Y^{22}-$ 로 나타내는 기에 있어서, m" 는 0 ~ 3 의 정수이고, 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 이 보다 바람직하고, 1 이 특히 바람직하다. 요컨대, 식 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m"}-Y^{22}-$ 로 나타내는 기로는, 식 $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}-$ 로 나타내는 기가 특히 바람직하다. 그 중에서도, 식 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}-$ 로 나타내는 기가 바람직하다. 그 식 중, a' 는, 1 ~ 10 의 정수이고, 1 ~ 8 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다. b' 는, 1 ~ 10 의 정수이고, 1 ~ 8 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하고, 1 이 가장 바람직하다.

[0085] La^{02} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 에스테르 결합 (-C(=O)-O-), 옥시카르보닐기 (-O-C(=O)-), 또는 에테르 결합 (-O-) 이 바람직하다.

[0086] 상기 일반식 (a0-1) 중, Ar^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ar^{01} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로는, 상기 La^{01} 에 있어서의 방향족 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다. Ar^{01} 로는, 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기가 바람직하다. 상기 방향족 탄화수소 고리로는, 상기 La^{01} 에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. Ar^{01} 로는, 치환기를 가져도 되는 벤젠 고리로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다.

[0087] Ar^{01} 에 있어서의 방향족 탄화수소기는, 치환기를 가져도 되고, 치환기를 갖지 않아도 된다. 그 치환기로는, 상기 La^{01} 에 있어서의 방향족 탄화수소기가 가져도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0088] Ar^{01} 에 있어서의 방향족 탄화수소기는, 감도의 향상 및 러프니스 저감의 관점에서, 치환기로서 요오드 원자를 갖는 것이 보다 바람직하다. 상기 요오드 원자는, 방향족 탄화수소 고리의 수소 원자를 치환시키는 치환기여도 된다. 치환기로서의 요오드 원자가 수로는, 예를 들어, 1 ~ 4 개, 1 ~ 3 개, 2 개 또는 1 개를 들 수 있다. 치환기로서의 요오드 원자의 수가 많아질수록, 고감도화를 도모하기 쉬워진다.

[0089] 일반식 (a0-1) 중, Ya^{01} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Ya^{01} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 상기 La^{02} 에 있어서의 2 가의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0090] Ya^{01} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기를 바람직하게 들 수 있다. 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기로는, 상기 La^{01} 에 있어서의 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다. Ya^{01} 에 있어서의 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기로는, 산소 원자 (에테르 결합 : -O-), 에스테르 결합 (-C(=O)-O-), 옥시카르보닐기 (-O-C(=O)-), 아미드 결합 (-C(=O)-NH-), 카르보닐기 (-

C(=O)-), 카보네이트 결합 (-O-C(=O)-O-), 2 급 아미노기 (-NH-), 및 술포닐기 ($-SO_2-$), 그리고 이것들과 알킬렌기의 조합 등을 들 수 있다.

[0091] 일반식 (a0-1) 중, Va^{01} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다.

[0092] Va^{01} 에 있어서의 알킬렌기는, 탄소 원자수 1 ~ 4 가 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 또는 2 가 더욱 바람직하다. Va^{01} 에 있어서의 알킬렌기는, 직사슬형이어도 되고, 분기사슬형이어도 되지만, 직사슬형이 바람직하다.

[0093] Va^{01} 에 있어서의 불소화알킬렌기로는, 상기 알킬렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 기를 들 수 있다. Va^{01} 에 있어서의 불소화알킬렌기의 구체예로는, -CFH-, $-CH_2-CFH-$, $-CH(CF_3)-$, $-CH_2-CH(CF_3)-$ 를 들 수 있다. 그 중에서도, 불소화알킬렌기는, -CFH-, 또는 $-CH_2-CFH-$ 가 바람직하다.

[0094] Va^{01} 은, 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬렌기 또는 탄소 원자수 1 ~ 4 의 불소화알킬렌기가 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 3 의 알킬렌기 또는 탄소 원자수 1 ~ 3 의 불소화알킬렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, -CHF- 가 더욱 바람직하다.

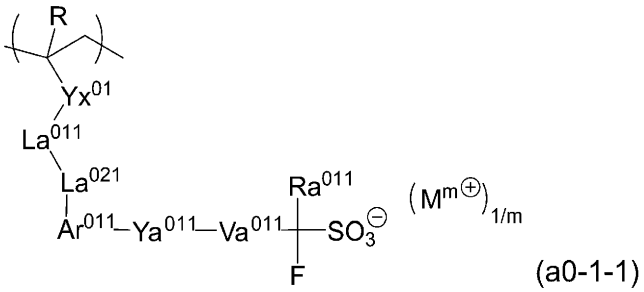
[0095] 상기 식 (a0-1) 중, Ya^{01} 및 Va^{01} 이 모두 단결합이 되지는 않는다. 즉, Ya^{01} 이 단결합인 경우, Va^{01} 은, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기이다. Va^{01} 이 단결합인 경우, Ya^{01} 은 2 가의 연결기이다.

[0096] 상기 식 (a0-1) 중, Ra^{01} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기이다. Ra^{01} 에 있어서의 불소화알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기사슬형이어도 되지만, 직사슬형이 바람직하다. Ra^{01} 에 있어서의 불소화알킬기는, 탄소 원자수 1 ~ 3 이 바람직하고, 탄소 원자수 1 또는 2 가 보다 바람직하다.
상기 불소화알킬기는, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0097] Ra^{01} 은, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 퍼플루오로알킬기가 바람직하고, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 3 의 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하고, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 더욱 바람직하고, 불소 원자가 특히 바람직하다.

[0098] 구성 단위 (a0) 은, 하기 일반식 (a0-1-1) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0099] [화학식 4]



(a0-1-1)

[0100]

[0101] [식 중, R 은, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기를 나타낸다. Yx^{01} 은, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. La^{011} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. La^{021} 은, 2 가의 연결기를 나타낸다. Ar^{011} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ya^{011} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Va^{011} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. 단, Ya^{011} 및 Va^{011} 이 모두 단결합이 되지는 않는다. Ra^{011} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기이다. m 은 1 이상의 정수이고, M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

[0102] 상기 일반식 (a0-1-1) 중, R 은, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기를 나타낸다.

[0103] R 에 있어서의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기가 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기는, 상기 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 기이다. 상기 할로겐 원자로는, 불소 원자가 바람직하다.

[0104] R 로는, 공업상의 입수 용이성에서, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0105] 일반식 (a0-1-1) 중, Yx^{01} 은, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기로는, 상기 La^{02} 에 있어서의 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다. Yx^{01} 에 있어서의 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기의 구체예로는, 에스테르 결합 (-C(=O)-O-), 옥시카르보닐기 (-O-C(=O)-), 에테르 결합 (-O-), 이것들과 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬렌기의 조합을 들 수 있다. Yx^{01} 은, 단결합, 에스테르 결합 (-C(=O)-O-), 옥시카르보닐기 (-O-C(=O)-) 가 바람직하다.

[0106] 일반식 (a0-1-1) 중, La^{011} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. La^{011} 로는, 상기 일반식 (a0-1) 중의 La^{01} 과 동일한 것을 들 수 있다. La^{011} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 치환기를 가져도 되는 벤젠 고리로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 보다 바람직하다.

[0107] 일반식 (a0-1-1) 중, La^{021} 은, 2 가의 연결기를 나타낸다. La^{021} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 상기 일반식 (a0-1) 중의 La^{02} 와 동일한 것을 들 수 있다. La^{021} 은, 에스테르 결합 (-C(=O)-O-), 옥시카르보닐기 (-O-C(=O)-), 또는 에테르 결합 (-O-) 이 바람직하다.

[0108] 일반식 (a0-1-1) 중, Ar^{011} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ar^{011} 로는, 상기 일반식 (a0-1) 중의 Ar^{01} 과 동일한 것을 들 수 있다. Ar^{011} 로는, 치환기를 가져도 되는 벤젠 고리로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. Ar^{011} 에 있어서의 방향족 탄화수소기는, 치환기로서 요오드 원자를 갖는 것이 바람직하다.

[0109] 일반식 (a0-1-1) 중, Ya^{011} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Ya^{011} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 상기 일반식 (a0-1) 중의 Ya^{01} 과 동일한 것을 들 수 있다. Ya^{011} 은, 산소 원자 (에테르 결합 : -O-), 에스테르 결합 (-C(=O)-O-), 또는 옥시카르보닐기 (-O-C(=O)-) 가 바람직하다.

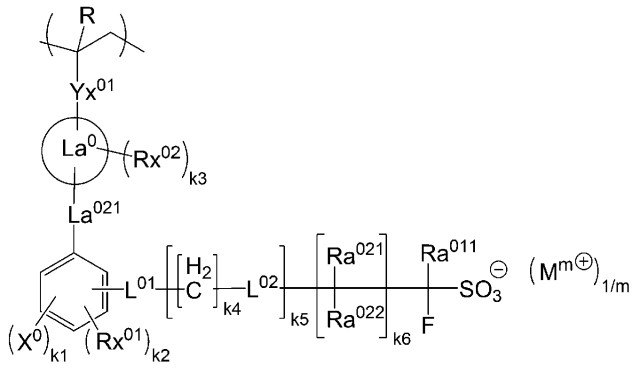
[0110] 일반식 (a0-1-1) 중, Va^{011} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. Va^{011} 에 있어서의 알킬렌기 및 불소화알킬렌기로는, 상기 일반식 (a0-1) 중의 Va^{01} 과 동일한 것을 들 수 있다. Va^{011} 은, 메틸렌기, 에틸렌기, -CHF- 가 바람직하다.

[0111] 상기 식 (a0-1-1) 중, Ya^{011} 및 Va^{011} 이 모두 단결합이 되지는 않는다. 즉, Ya^{011} 이 단결합인 경우, Va^{011} 은, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기이다. Va^{011} 이 단결합인 경우, Ya^{011} 은 2 가의 연결기이다.

[0112] 일반식 (a0-1-1) 중, Ra^{011} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기를 나타낸다. Ra^{011} 에 있어서의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기로는, 상기 일반식 (a0-1) 중의 Ra^{01} 과 동일한 것을 들 수 있다. Ra^{011} 은, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다.

[0113] 구성 단위 (a0) 은, 하기 일반식 (a0-1-1-1) 로 나타내는 구성 단위가 바람직하다.

[0114] [화학식 5]



(a0-1-1-1)

[0115]

[0116] [식 중, R, Yx^{01}, La^{021}, 및 Ra^{011} 은, 상기 일반식 (a0-1-1) 중의 R, Yx^{01}, La^{021}, 및 Ra^{011} 과 각각 동일하다. La^{0} 은, 방향족 탄화수소 고리 또는 지방족 탄화수소 고리를 나타낸다. L^{01} 및 L^{02} 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CO-, -OCO-, -COO-, -NH-, $-SO_2-$, $-N(R^a)-C(=O)-$, $-N(R^a)-$, $-C(R^a)(R^a)-N(R^a)-$, $-C(R^a)(N(R^a)(R^a))-$, 또는, $-C(=O)-N(R^a)-$ 를 나타낸다. R^a 는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. Ra^{021} 및 Ra^{022} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기를 나타낸다. X^{0} 은, 요오드 원자를 나타낸다. Rx^{01} 은, 요오드 원자 이외의 치환기를 나타낸다. Rx^{02} 는, 치환기를 나타낸다. k1 및 k2 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, $k1 + k2 \leq 4$ 이다. k3 은, 원자가가 허용하는 한, 0 이상의 정수이다. k4 는 1 ~ 5 의 정수를 나타내고, k5 는 0 또는 1 을 나타내고, k6 은 0 ~ 5 의 정수를 나타낸다. k6 이 2 이상일 때, 복수의 Ra^{021} 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. k6 이 2 이상일 때, 복수의 Ra^{022} 는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. L^{01} 이 단결합일 때, k5 및 k6 이 모두 0 이 되지는 않는다. m 은 1 이상의 정수이고, M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

[0117] 일반식 (a0-1-1-1) 중, R, Yx^{01}, La^{021}, 및 Ra^{011} 은, 상기 일반식 (a0-1-1) 중의 R, Yx^{01}, La^{021}, 및 Ra^{011} 과 각각 동일하다.

[0118] 일반식 (a0-1-1-1) 중, La^{0} 은, 방향족 탄화수소 고리 또는 지방족 탄화수소 고리를 나타낸다.

[0119] La^{0} 에 있어서의 방향족 탄화수소 고리는, 단고리여도 되고, 다고리여도 된다. La^{0} 에 있어서의 방향족 탄화수소 고리의 구체예로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리 등을 들 수 있다. La^{0} 에 있어서의 방향족 탄화수소 고리는, 벤젠 고리가 바람직하다.

[0120] La^{0} 에 있어서의 지방족 탄화수소 고리는, 단고리여도 되고, 다고리여도 된다. La^{0} 에 있어서의 지방족 탄화수소 고리로는, 시클로펜탄 고리, 시클로헥산 고리 등의 모노시클로알칸 고리 ; 아다만탄 고리, 노르보르난 고리, 이소보르난 고리, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸 고리, 테트라시클로도데칸 고리 등의 폴리시클로알칸 고리를 들 수 있다. La^{0} 에 있어서의 지방족 탄화수소 고리는, 아다만탄 고리가 바람직하다.

[0121] La^{0} 은, 방향족 탄화수소 고리가 바람직하고, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리가 보다 바람직하고, 벤젠 고리가 더욱 바람직하다.

[0122] 일반식 (a0-1-1-1) 중, L^{01} 및 L^{02} 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CO-, -OCO-, -COO-, -NH-, $-SO_2-$, $-N(R^a)-C(=O)-$, $-N(R^a)-$, $-C(R^a)(R^a)-N(R^a)-$, $-C(R^a)(N(R^a)(R^a))-$, 또는, $-C(=O)-N(R^a)-$ 를 나타낸다. 상기 식 중, R^a 는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. R^a 에 있어서의 알킬기는, 탄소 원자수 1 ~ 4 가 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 더욱 바람직하다.

[0123] L^{01} 및 L^{02} 는, -O-, -CO-, -OCO-, 또는 -COO- 가 바람직하다.

[0124] 일반식 (a0-1-1-1) 중, k4 는, 1 ~ 5 의 정수이다. k4 는, 1 ~ 3 의 정수가 바람직하고, 1 또는 2 가 특히 바람직하다.

[0125] 일반식 (a0-1-1-1) 중, k5 는, 0 또는 1 이다. k5 는, 0 이 바람직하다.

[0126] 일반식 (a0-1-1-1) 중, Ra^{021} 및 Ra^{022} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기를 나타낸다. Ra^{021} 및 Ra^{022} 에 있어서의 불소화알킬기는, 탄소 원자수 1 ~ 3 이 바람직하고, 탄소 원자수 1 또는 2 가 보다 바람직하다. Ra^{021} 및 Ra^{022} 는, 수소 원자, 불소 원자, 또는 트리플루오로메틸렌기가 바람직하다.

[0127] Ra^{021} 및 Ra^{022} 의 조합으로는, Ra^{021} 및 Ra^{022} 가 모두 수소 원자인 조합 ; Ra^{021} 이 수소 원자, Ra^{022} 가 불소 원자인 조합 ; Ra^{021} 및 Ra^{022} 가 모두 불소 원자인 조합 ; Ra^{021} 이 수소 원자, Ra^{022} 가 트리플루오로메틸렌기인 조합 ; Ra^{021} 이 불소 원자, Ra^{022} 가 트리플루오로메틸렌기인 조합 ; Ra^{021} 및 Ra^{022} 가 모두 트리플루오로메틸렌기인 조합 등을 들 수 있다.

[0128] 일반식 (a0-1-1-1) 중, k6 은, 0 ~ 5 의 정수이다. k6 은, 0 ~ 3 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 3 의 정수가 보다 바람직하고, 1 또는 2 가 더욱 바람직하다.

[0129] k6 이 2 이상일 때, 복수의 Ra^{021} 은, 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. k6 이 2 이상일 때, 복수의 Ra^{022} 는, 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0130] 일반식 (a0-1-1-1) 중, X^{0} 은, 요오드 원자를 나타낸다.

[0131] 일반식 (a0-1-1-1) 중, Rx^{01} 은, 요오드 원자 이외의 치환기를 나타낸다. Rx^{01} 로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 불소 원자, 염소 원자, 할로겐화알킬기, 수산기 등을 들 수 있다. 상기 할로겐화알킬기로는, 불소화알킬기가 바람직하다. Rx^{01} 에 있어서의 알킬기, 알콕시기, 및 할로겐화알킬기로는, 상기 일반식 (a0-1) 중의 La^{01} 에 있어서의 방향족 탄화수소기의 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

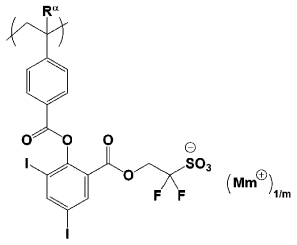
[0132] 일반식 (a0-1-1-1) 중, k1 및 k2 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, $k1 + k2 \leq 4$ 이다. k1 은 1 ~ 4 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 3 의 정수가 보다 바람직하고, 2 또는 3 이 더욱 바람직하다. k2 는, 0 ~ 3 의 정수가 바람직하고, 0 ~ 2 의 정수가 보다 바람직하고, 0 또는 1 이 더욱 바람직하다.

[0133] Rx^{02} 는, 치환기를 나타낸다. Rx^{02} 로는, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 수산기 등을 들 수 있다. Rx^{02} 에 있어서의 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기로는, 상기 일반식 (a0-1) 중의 La^{01} 에 있어서의 방향족 탄화수소기의 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

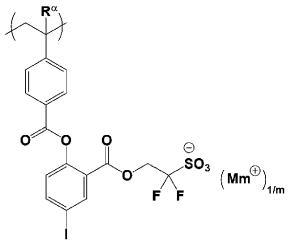
[0134] 일반식 (a0-1-1-1) 중, k3 은, 원자가가 허용하는 한, 0 이상의 정수이다. k3 은, 0 ~ 3 의 정수가 바람직하고, 0 ~ 2 의 정수가 보다 바람직하고, 0 또는 1 이 더욱 바람직하다.

[0135] 구성 단위 (a0) 의 구체예를 이하에 들지만, 이것들에 한정되지 않는다. 이하의 각 식 중, R^{α} 는, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. M^{m+} 는 m 가의 카티온이다. m 은 1 이상의 정수이다.

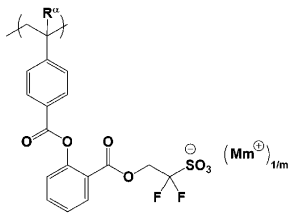
[0136] [화학식 6]



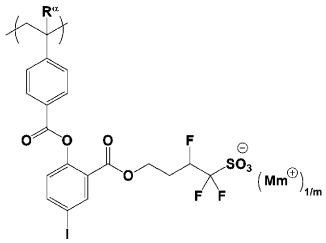
(a01-an-1)



(a01-an-2)



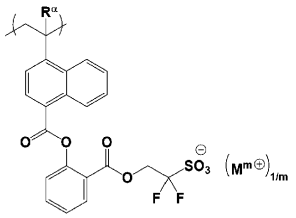
(a01-an-3)



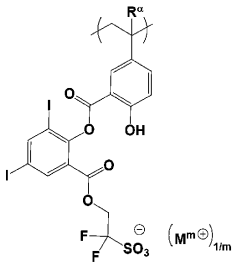
(a01-an-4)

[0137]

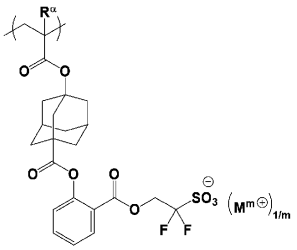
[0138] [화학식 7]



(a01-an-5)



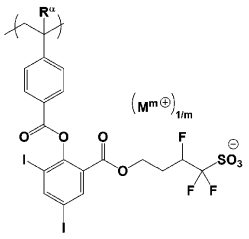
(a01-an-6)



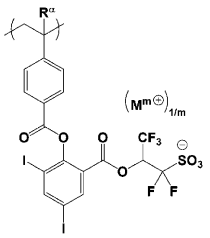
(a01-an-7)

[0139]

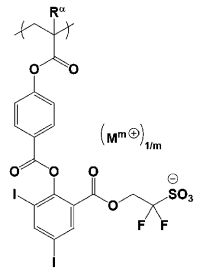
[0140] [화학식 8]



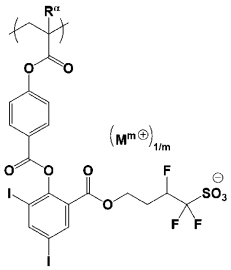
(a01-an-8)



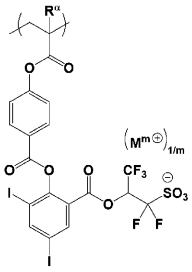
(a01-an-9)



(a01-an-10)



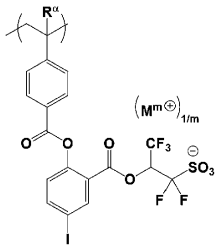
(a01-an-11)



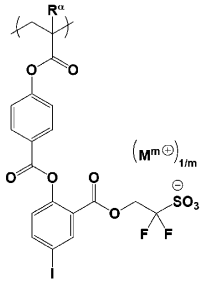
(a01-an-12)

[0141]

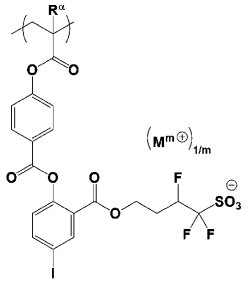
[0142] [화학식 9]



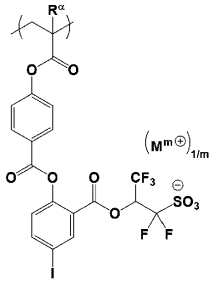
(a01-an-13)



(a01-an-14)



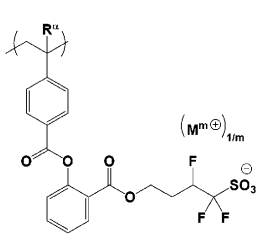
(a01-an-15)



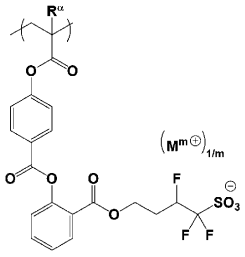
(a01-an-16)

[0143]

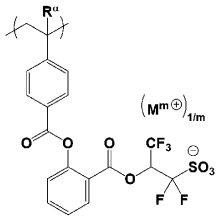
[0144] [화학식 10]



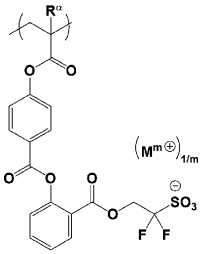
(a01-an-17)



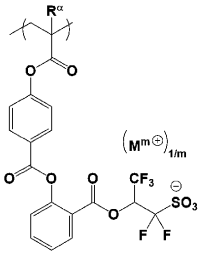
(a01-an-18)



(a01-an-19)



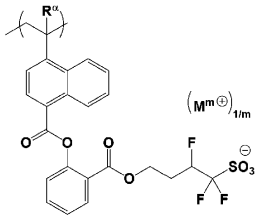
(a01-an-20)



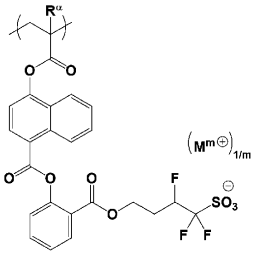
(a01-an-21)

[0145]

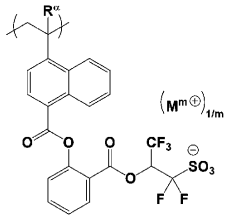
[0146] [화학식 11]



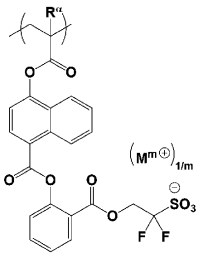
(a01-an-22)



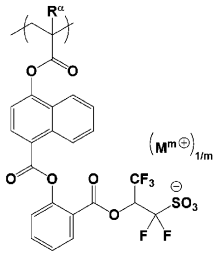
(a01-an-23)



(a01-an-24)



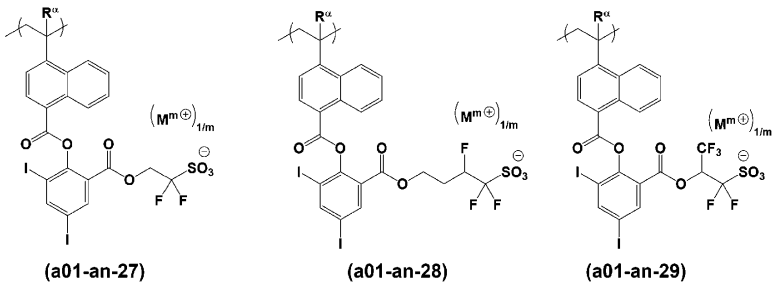
(a01-an-25)



(a01-an-26)

[0147]

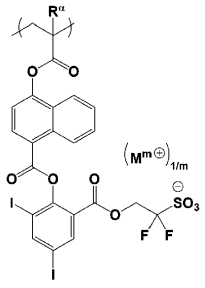
[0148] [화학식 12]



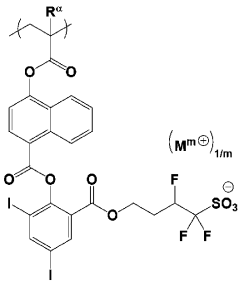
(a01-an-27)

(a01-an-28)

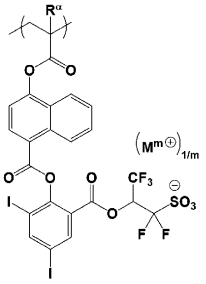
(a01-an-29)



(a01-an-30)



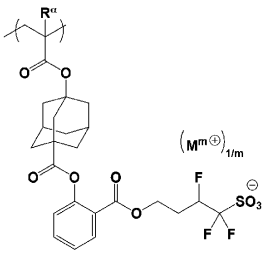
(a01-an-31)



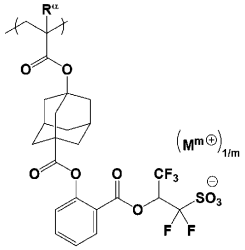
(a01-an-32)

[0149]

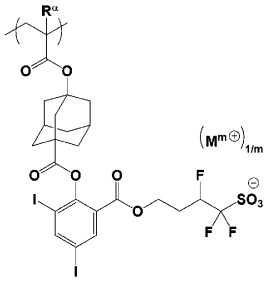
[0150] [화학식 13]



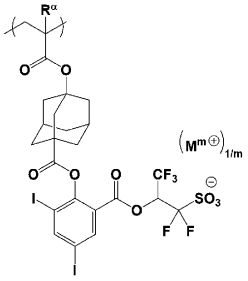
(a01-an-33)



(a01-an-34)



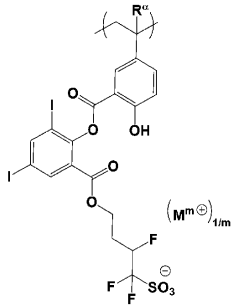
(a01-an-35)



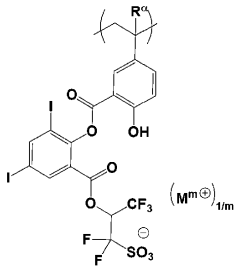
(a01-an-36)

[0151]

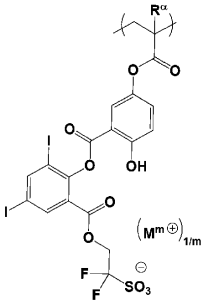
[0152] [화학식 14]



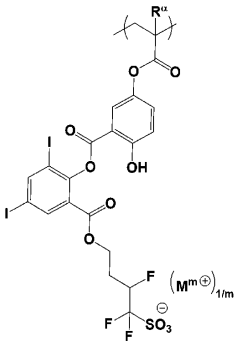
(a01-an-37)



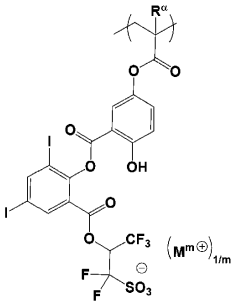
(a01-an-38)



(a01-an-39)



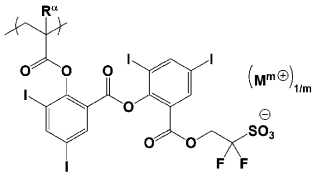
(a01-an-40)



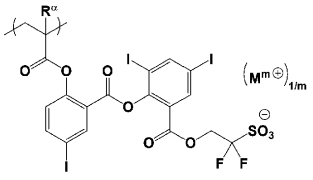
(a01-an-41)

[0153]

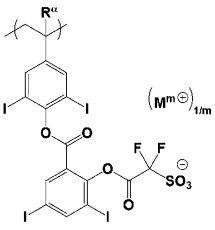
[0154] [화학식 15]



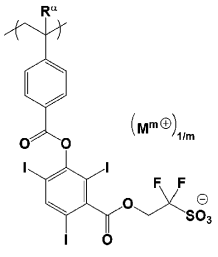
(a01-an-42)



(a01-an-43)



(a01-an-44)



(a01-an-45)

[0155]

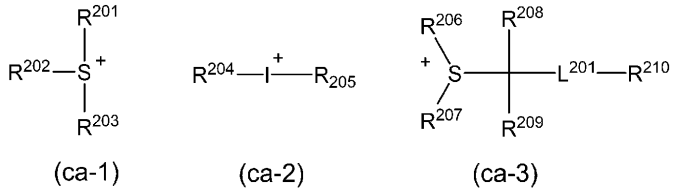
[0156] 구성 단위 (a0) 은, 상기 식 (a01-an-1) ~ (a01-an-46) 중 어느 것으로 나타내는 구성 단위가 바람직하고, 상기 식 (a01-an-1) ~ (a01-an-7), 및 (a01-an-42) ~ (a01-an-45) 중 어느 것으로 나타내는 구성 단위가 보다 바람직하다.

[0157] {카티온부}

[0158] 상기 서술한 식 중의 M^{m+} 는, m 가의 카티온을 나타낸다. 상기 카티온으로는, 술포늄 카티온, 또는 요오도늄 카티온이 바람직하다. m 은, 1 이상의 정수이다.

[0159] 바람직한 카티온부 ($(M^{m+})_{1/m}$) 로는, 하기의 일반식 (ca-1) ~ (ca-3) 으로 각각 나타내는 유기 카티온을 들 수 있다.

[0160] [화학식 16]



[0161]

[0162] [식 중, R^{201} ~ R^{207} 은, 각각 독립적으로 치환기를 가져도 되는 아릴기, 알킬기 또는 알케닐기를 나타낸다. R^{201} ~ R^{203}, R^{206} ~ R^{207} 은, 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다. R^{208} ~ R^{209} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다. R^{210} 은, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 알케닐기, 또는 치환기를 가져도 되는 $-SO_2-$ 함유 고리형기이다. L^{201} 은, -C(=O)- 또는 -C(=O)-O- 를 나타낸다.]

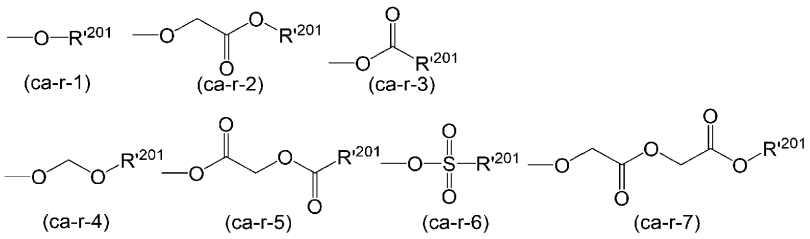
[0163] 상기 일반식 (ca-1) ~ (ca-3) 중, R^{201} ~ R^{207} 에 있어서의 아릴기로는, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 무치환의 아릴기를 들 수 있고, 페닐기, 나프틸기가 바람직하다.

[0164] R^{201} ~ R^{207} 에 있어서의 알킬기로는, 사슬형 또는 고리형의 알킬기로서, 탄소 원자수 1 ~ 30 의 것이 바람직하다.

[0165] R^{201} ~ R^{207} 에 있어서의 알케닐기로는, 탄소 원자수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하다.

[0166] R^{201} ~ R^{207}, 및 R^{210} 이 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 카르보닐기, 시아노기, 아미노기, 아릴기, 하기의 일반식 (ca-r-1) ~ (ca-r-7) 로 각각 나타내는 기 등을 들 수 있다.

[0167] [화학식 17]



[0168]

[0169] [식 중, R'^{201} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 고리형기, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기이다.]

[0170] 치환기를 가져도 되는 고리형기 :

[0171] 그 고리형기는, 고리형의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 그 고리형의 탄화수소기는, 방향족 탄화수소기여도 되고, 지방족 탄화수소기여도 된다. 지방족 탄화수소기는, 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다. 또, 지방족 탄화수소기는, 포화여도 되고, 불포화여도 되며, 통상적으로는 포화인 것이 바람직하다.

[0172] R'^{201} 에 있어서의 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 갖는 탄화수소기이다. 그 방향족 탄화수소기의 탄소 원자수는 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 5 ~ 30 이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 5 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 6 ~ 15 가 특히 바람직하고, 탄소 원자수 6 ~ 10 이 가장 바람직하다. 단, 그 탄소 원자수에는, 치환기에 있어서의 탄소 원자수를 포함하지 않는 것으로 한다.

[0173] R'^{201} 에 있어서의 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 비페닐, 또는 이들 방향 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향

족 복소 고리 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0174] R'^{201} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 (아릴기 : 예를 들어 페닐기, 나프틸기 등), 상기 방향 고리의 수소 원자의 1 개가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기 등) 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기 (아릴알킬기 중의 알킬 사슬) 의 탄소 원자수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 2 가 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 이 특히 바람직하다.

[0175] R'^{201} 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기는, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기를 들 수 있다.

[0176] 이 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로는, 지환식 탄화수소기 (지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기), 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합한 기, 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재되는 기 등을 들 수 있다.

[0177] 상기 지환식 탄화수소기는, 탄소 원자수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 3 ~ 12 인 것이 보다 바람직하다.

[0178] 상기 지환식 탄화수소기는, 다고리형기여도 되고, 단고리형기여도 된다. 단고리형의 지환식 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는, 탄소 원자수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다.
다고리형의 지환식 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는, 탄소 원자수 7 ~ 30 의 것이 바람직하다. 그 중에서도, 그 폴리시클로알칸으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸, 테트라시클로도데칸 등의 가교 고리계의 다고리형 골격을 갖는 폴리시클로알칸 ; 스테로이드 골격을 갖는 고리형기 등의 축합 고리계의 다고리형 골격을 갖는 폴리시클로알칸이 보다 바람직하다.

[0179] 그 중에서도, R'^{201} 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기로는, 모노시클로알칸 또는 폴리시클로알칸으로부터 수소 원자를 1 개 이상 제거한 기가 바람직하고, 폴리시클로알칸으로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기가 보다 바람직하고, 아다만틸기, 노르보르닐기가 특히 바람직하고, 아다만틸기가 가장 바람직하다.

[0180] 지환식 탄화수소기에 결합해도 되는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소 원자수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 3 이 특히 바람직하다.

[0181] 직사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형의 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.

[0182] 분기사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 분기사슬형의 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 알킬테트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등을 들 수 있다. 알킬알킬렌기에 있어서의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬기가 바람직하다.

[0183] 또, R'^{201} 에 있어서의 고리형의 탄화수소기는, 복소 고리 등과 같이 헤테로 원자를 포함해도 된다. 구체적으로는, 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기, 상기 일반식 (b5-r-1) ~ (b5-r-4) 로 각각 나타내는 $-SO_2-$ 함유 고리형기, 그 밖의 상기 화학식 (r-hr-1) ~ (r-hr-16) 으로 각각 나타내는 복소 고리형기를 들 수 있다.

[0184] R'^{201} 의 고리형기에 있어서의 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 수산기, 카르보닐기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0185] 치환기로서의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기가 가장 바람직하다.

[0186] 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 보다 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.

[0187] 치환기로서의 할로겐 원자로는, 불소 원자가 바람직하다.

[0188] 치환기로서의 할로겐화알킬기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기 등의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0189] 치환기로서의 카르보닐기는, 고리형의 탄화수소기를 구성하는 메틸렌기 (-CH_2-) 를 치환시키는 기이다.

[0190] 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기 :

[0191] R'^{201} 의 사슬형의 알킬기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형 중 어느 것이어도 된다.

[0192] 직사슬형의 알킬기로는, 탄소 원자수가 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 10 이 가장 바람직하다.

[0193] 분기사슬형의 알킬기로는, 탄소 원자수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 3 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 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.

[0194] 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기 :

[0195] R'^{201} 의 사슬형의 알케닐기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형 중 어느 것이어도 되고, 탄소 원자수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 2 ~ 5 가 보다 바람직하고, 탄소 원자수 2 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 3 이 특히 바람직하다. 직사슬형의 알케닐기로는, 예를 들어, 비닐기, 프로페닐기 (알릴기), 부티닐기 등을 들 수 있다. 분기사슬형의 알케닐기로는, 예를 들어, 1-메틸비닐기, 2-메틸비닐기, 1-메틸프로페닐기, 2-메틸프로페닐기 등을 들 수 있다.

[0196] 사슬형의 알케닐기로는, 상기 중에서도, 직사슬형의 알케닐기가 바람직하고, 비닐기, 프로페닐기가 보다 바람직하고, 비닐기가 특히 바람직하다.

[0197] R'^{201} 의 사슬형의 알킬기 또는 알케닐기에 있어서의 치환기로는, 예를 들어, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 수산기, 카르보닐기, 니트로기, 아미노기, 상기 R'^{201} 에 있어서의 고리형기 등을 들 수 있다.

[0198] R'^{201} 의 치환기를 가져도 되는 고리형기, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기는, 상기 서술한 것 외에, 치환기를 가져도 되는 고리형기 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기로서, 상기 서술한 식 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기와 동일한 것도 들 수 있다.

[0199] 그 중에서도, R'^{201} 은, 치환기를 가져도 되는 고리형기가 바람직하고, 치환기를 가져도 되는 고리형의 탄화수소기인 것이 보다 바람직하다. 보다 구체적으로는, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 ; 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기 ; 상기 일반식 (b5-r-1) ~ (b5-r-4) 로 각각 나타내는 -SO_2- 함유 고리형기 등이 바람직하다.

[0200] 상기 일반식 (ca-1) ~ (ca-3) 중, R^{201} ~ R^{203}, R^{206} ~ R^{207} 은, 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성하는 경우, 황 원자, 산소 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자나, 카르보닐기, -SO-, -SO_2-, -SO_3-, -COO-, -CONH- 또는 -N(R_N)- (그 R_N 은 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기이다) 등의 관능기를 개재하여 결합해도 된다. 형성되는 고리로는, 식 중의 황 원자를 그 고리 골격에 포함하는 1 개의 고리가, 황 원자를 포함하여, 3 ~ 10 원 고리인 것이 바람직하고, 5 ~ 7 원 고리인 것이 특히 바람직하다. 형성되는 고리의 구체예로는, 예를 들어 티오펜 고리, 티아졸 고리, 벤조티오펜 고리, 디벤조티오펜 고리, 9H-티오크산텐 고리, 티오크산톤 고리, 티안트렌 고리, 페녹크산틴 고리, 테트라하이드로티오페늄 고리, 테트라하이드로티오피라늄 고리 등을 들 수 있

다.

[0201] R^{208} ~ R^{209} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 3 의 알킬기가 바람직하고, 알킬기가 되는 경우, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0202] R^{210} 은, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가져도 되는 알케닐기, 또는 치환기를 가져도 되는 $-SO_2-$ 함유 고리형기이다.

[0203] R^{210} 에 있어서의 아릴기로는, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 무치환의 아릴기를 들 수 있고, 페닐기, 나프틸기가 바람직하다.

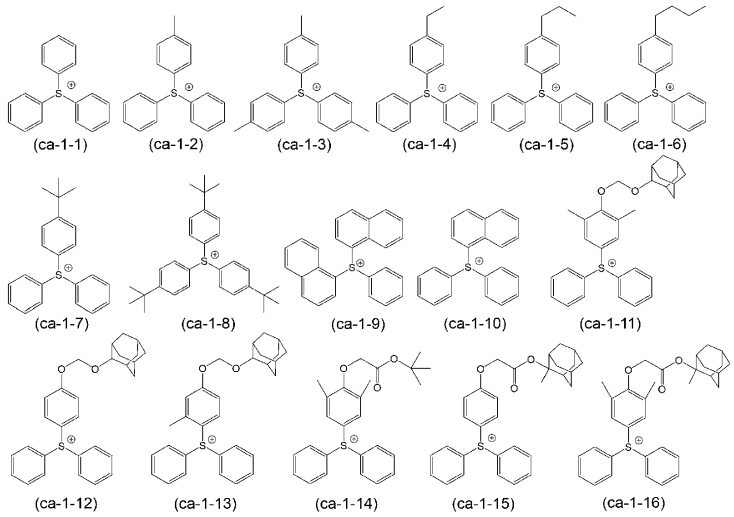
[0204] R^{210} 에 있어서의 알킬기로는, 사슬형 또는 고리형의 알킬기로서, 탄소 원자수 1 ~ 30 의 것이 바람직하다.

[0205] R^{210} 에 있어서의 알케닐기로는, 탄소 원자수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하다.

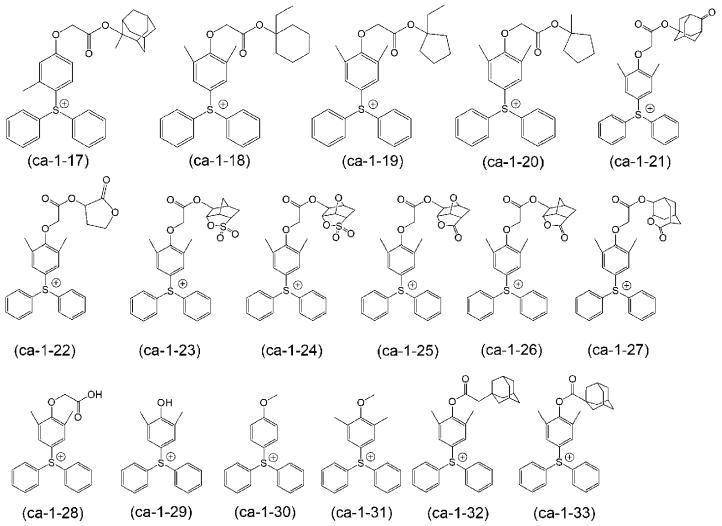
[0206] R^{210} 에 있어서의, 치환기를 가져도 되는 $-SO_2-$ 함유 고리형기로는,「$-SO_2-$ 함유 다고리형기」가 바람직하고, 상기 일반식 (b5-r-1) 로 나타내는 기가 보다 바람직하다.

[0207] 상기 식 (ca-1) 로 나타내는 바람직한 카티온으로서 구체적으로는, 하기의 화학식 (ca-1-1) ~ (ca-1-75) 로 각각 나타내는 카티온을 들 수 있다.

[0208] [화학식 18]

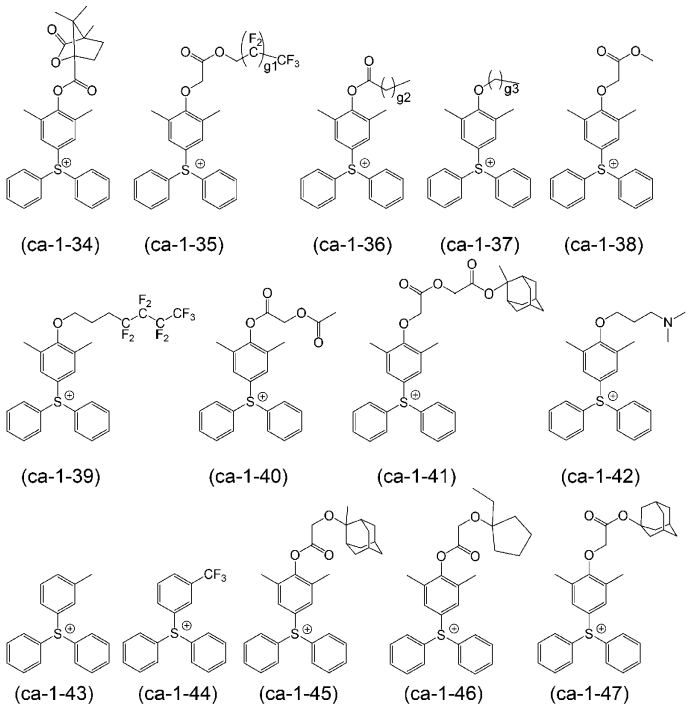
[0209] 

[0210] [화학식 19]



[0211]

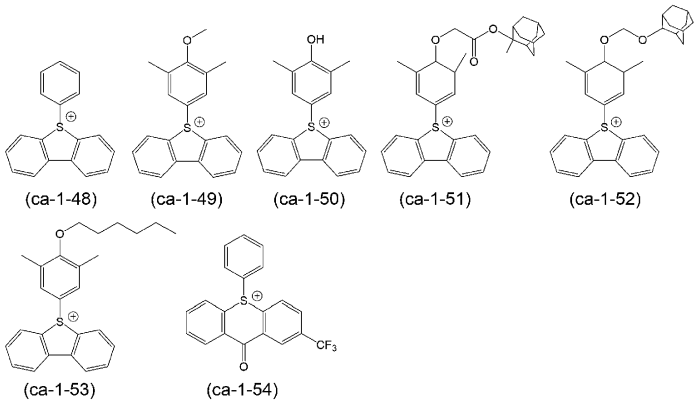
[0212] [화학식 20]



[0213]

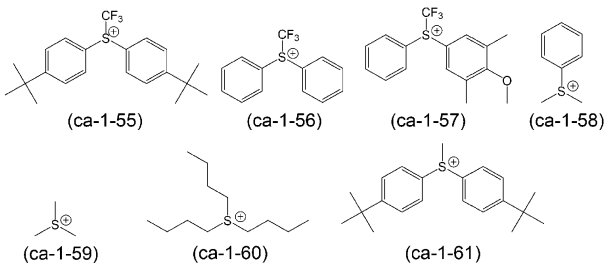
[0214] [식 중, g1, g2, g3 은 반복수를 나타내고, g1 은 1 ~ 5 의 정수이고, g2 는 0 ~ 20 의 정수이고, g3 은 0 ~ 20 의 정수이다.]

[0215] [화학식 21]



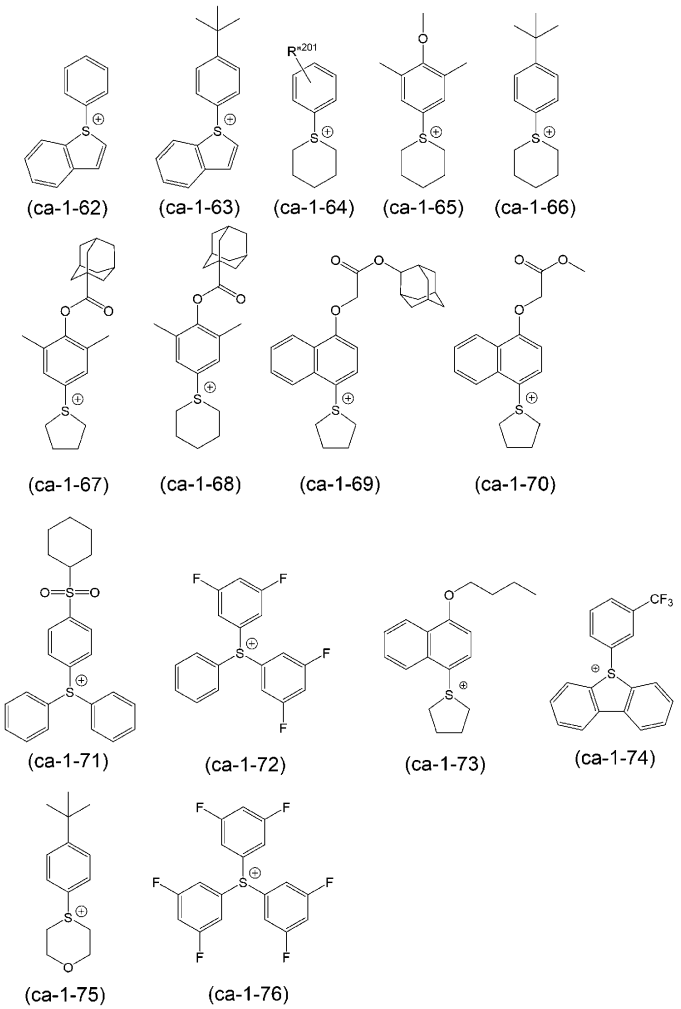
[0216]

[0217] [화학식 22]



[0218]

[0219] [화학식 23]



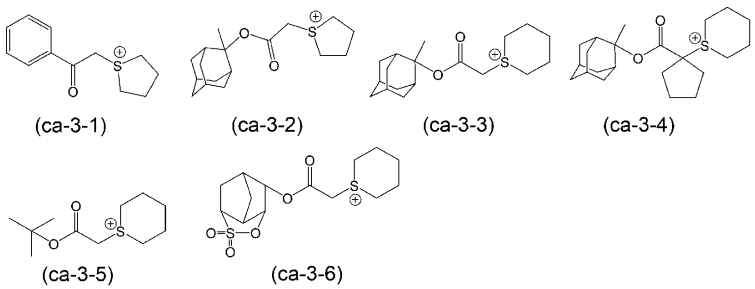
[0220]

[0221] [식 중, R''^{201} 은 수소 원자 또는 치환기로서, 그 치환기로는 상기 R^{201} ~ R^{207}, 및 R^{210} ~ R^{212} 가 갖고 있어도 되는 치환기로서 예시한 것과 동일하다.]

[0222] 상기 식 (ca-2) 로 나타내는 바람직한 카티온으로서 구체적으로는, 디페닐요오도늄 카티온, 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄 카티온 등을 들 수 있다.

[0223] 상기 식 (ca-3) 으로 나타내는 바람직한 카티온으로서 구체적으로는, 하기 식 (ca-3-1) ~ (ca-3-6) 으로 각각 나타내는 카티온을 들 수 있다.

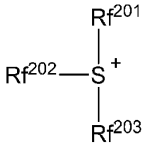
[0224] [화학식 24]



[0225]

[0226] M^{m+} 로는, 상기 식 (ca-1) 로 나타내는 카티온이 바람직하다. 또, M^{m+} 로는, 불소 원자를 갖는 m 가의 카티온이 바람직하다. M^{m+} 로는, 하기 식 (ca-1-1) 로 나타내는 카티온이 바람직하다.

[0227] [화학식 25]



(ca-1-1)

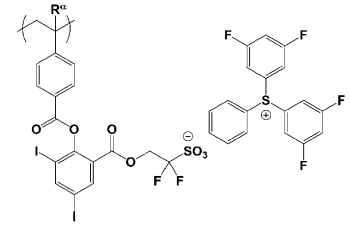
[0228]

[0229] [식 중, Rf^{201} ~ Rf^{203} 은, 각각 독립적으로 치환기를 가져도 되는 아릴기, 알킬기 또는 알케닐기를 나타낸다. Rf^{201} ~ Rf^{203} 은, 서로 결합하여 식 중의 황 원자와 함께 고리를 형성해도 된다. 단, Rf^{201} ~ Rf^{203} 중 적어도 1 개는, 적어도 1 개의 불소 원자를 포함한다.]

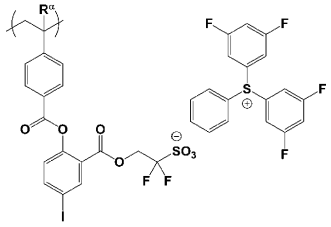
[0230] 상기 식 (ca-1-1) 중의 Rf^{201} ~ Rf^{203} 은, 상기 식 (ca-1) 중의 R^{201} ~ R^{203} 과 각각 동일하다. 단, Rf^{201} ~ Rf^{203} 중 적어도 1 개는, 적어도 1 개의 불소 원자를 포함한다. 식 (ca-1-1) 로 나타내는 카티온은, 3 개 이상의 불소 원자를 포함하는 것이 바람직하다. Rf^{201} ~ Rf^{203} 중 어느 1 개가 3 개 이상의 불소 원자를 가져도 되고, Rf^{201} ~ Rf^{203} 이 포함하는 불소 원자의 합계가 3 개 이상이어도 된다. M^{m+} 로는, 상기 식 (ca-1-35), (ca-1-39), (ca-1-44), (ca-1-54) ~ (ca-1-57), (ca-1-72), (ca-1-74), 또는 (ca-1-76) 으로 나타내는 카티온이 바람직하고, 상기 식 (ca-1-44), (ca-1-72), (ca-1-74), 또는 (ca-1-76) 으로 나타내는 카티온이 보다 바람직하고, (ca-1-72), 또는 (ca-1-76) 으로 나타내는 카티온이 더욱 바람직하다.

[0231] 구성 단위 (a0) 의 구체예를 이하에 들지만, 이것들에 한정되지 않는다. 이하의 각 식 중, R^{α} 는, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

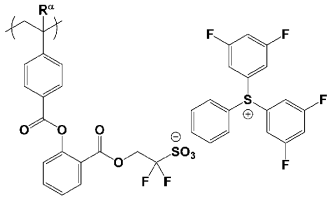
[0232] [화학식 26]



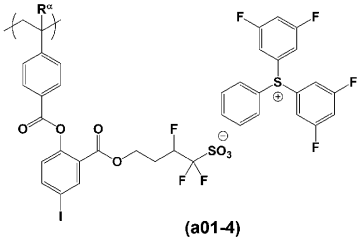
(a01-1)



(a01-2)



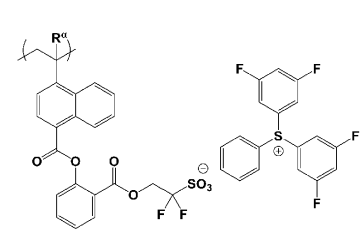
(a01-3)



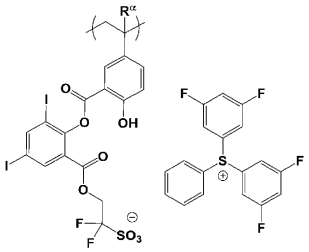
(a01-4)

[0233]

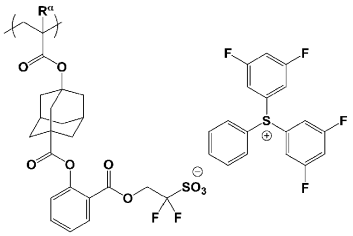
[0234] [화학식 27]



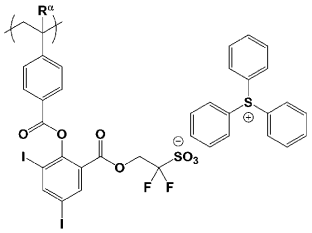
(a01-5)



(a01-6)



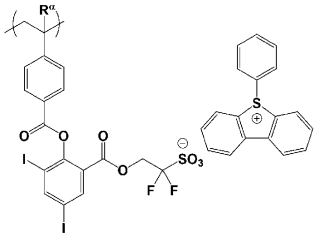
(a01-7)



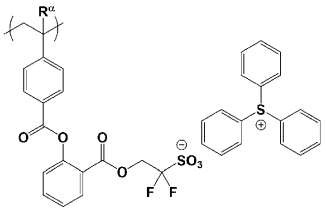
(a01-8)

[0235]

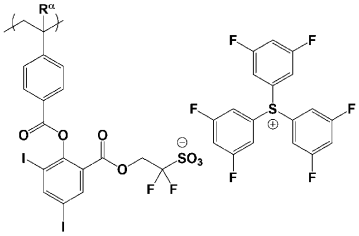
[0236] [화학식 28]



(a01-9)



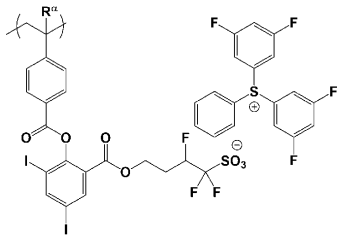
(a01-10)



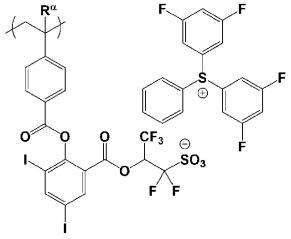
(a01-11)

[0237]

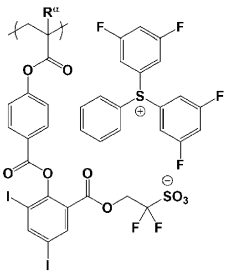
[0238] [화학식 29]



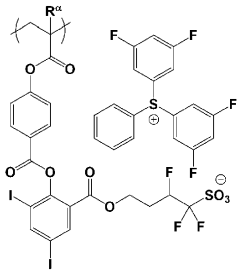
(a01-12)



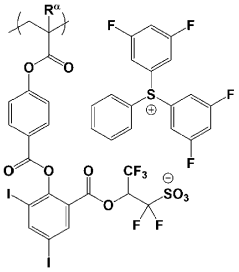
(a01-13)



(a01-14)



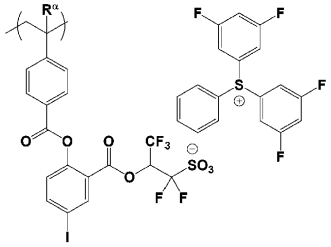
(a01-15)



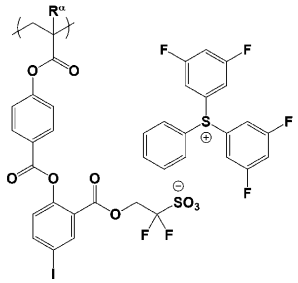
(a01-16)

[0239]

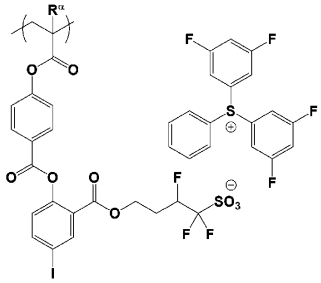
[0240] [화학식 30]



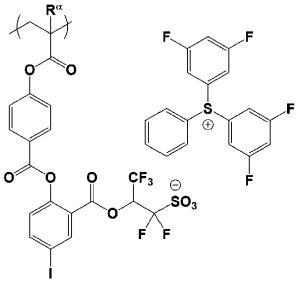
(a01-17)



(a01-18)



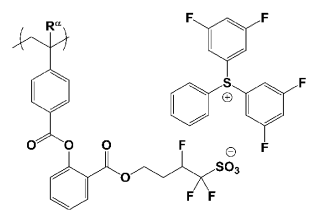
(a01-19)



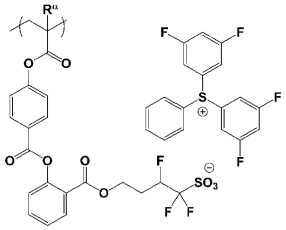
(a01-20)

[0241]

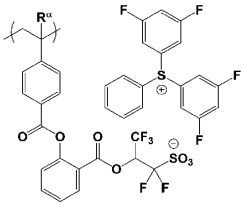
[0242] [화학식 31]



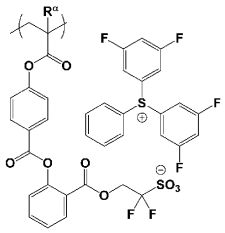
(a01-21)



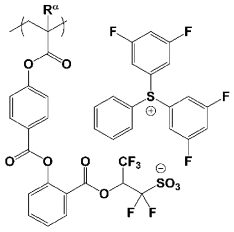
(a01-22)



(a01-23)



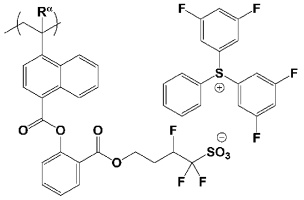
(a01-24)



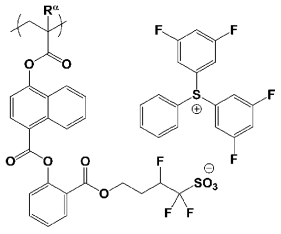
(a01-25)

[0243]

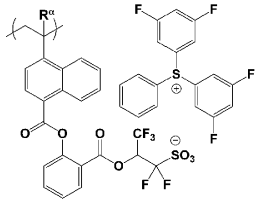
[0244] [화학식 32]



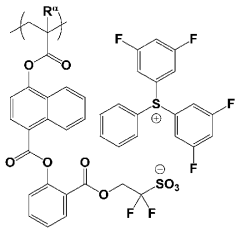
(a01-26)



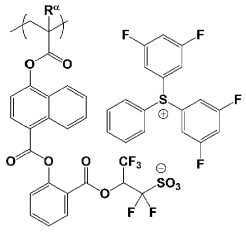
(a01-27)



(a01-28)



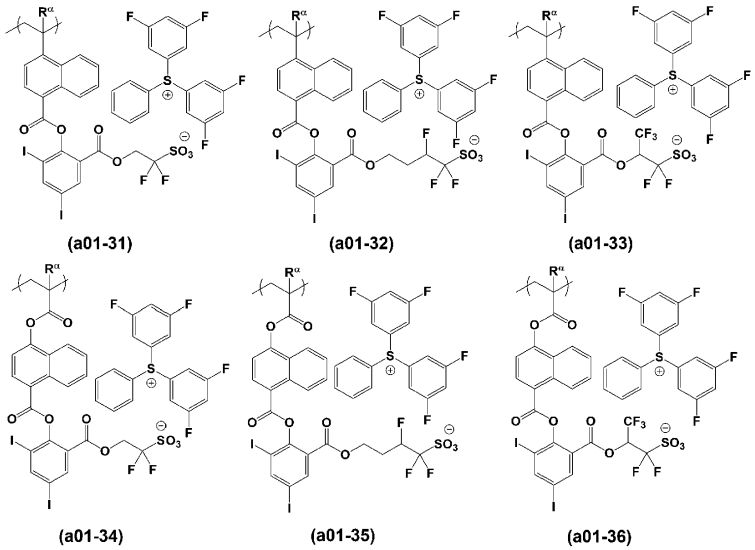
(a01-29)



(a01-30)

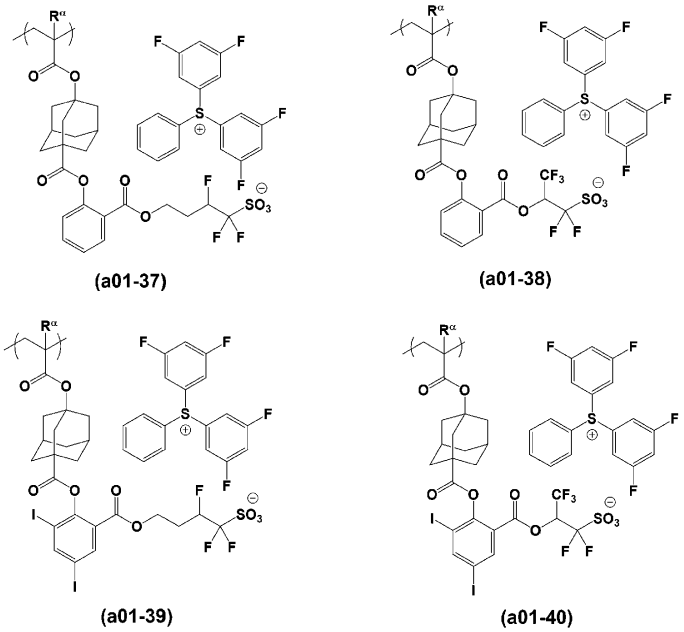
[0245]

[0246] [화학식 33]



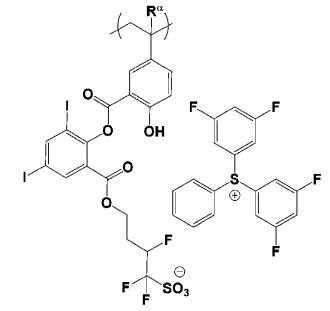
[0247]

[0248] [화학식 34]

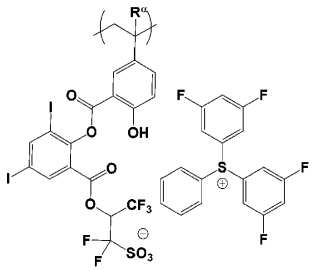


[0249]

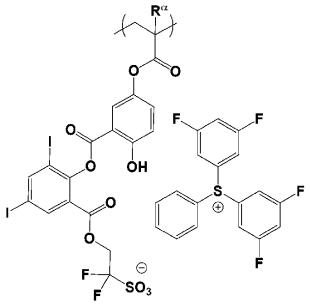
[0250] [화학식 35]



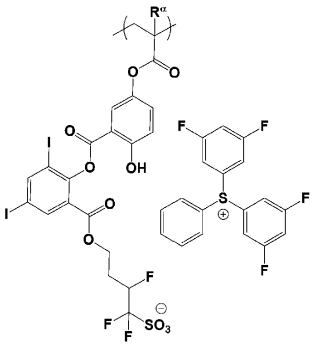
(a01-41)



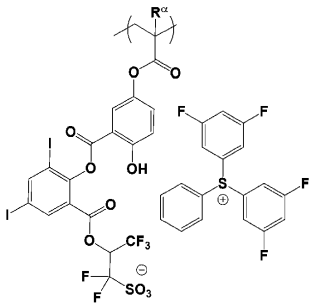
(a01-42)



(a01-43)



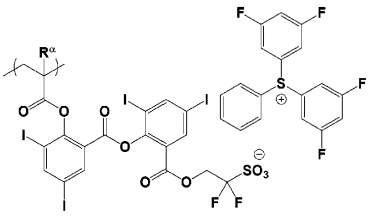
(a01-44)



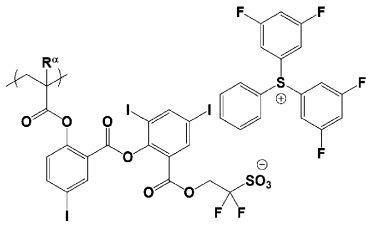
(a01-45)

[0251]

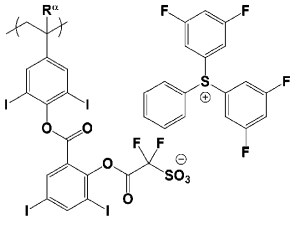
[0252] [화학식 36]



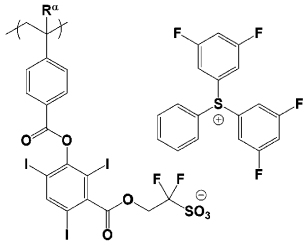
(a01-46)



(a01-47)



(a01-48)



(a01-49)

[0253]

[0254] 구성 단위 (a01) 은, 상기 식 (a01-1) ~ (a01-49) 중 어느 것으로 나타내는 구성 단위가 바람직하고, 상기 식 (a01-1) ~ (a01-11), 및 (a01-46) ~ (a01-49) 중 어느 것으로 나타내는 구성 단위가 보다 바람직하다.

[0255] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a0) 은, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0256] (A1) 성분 중의 구성 단위 (a0) 의 비율은, (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%) 에 대하여, 1 ~ 50 몰% 가 바람직하고, 2 ~ 35 몰% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 30 몰% 가 더욱 바람직하고, 10 ~ 25 몰% 가 특히 바람직하다.

[0257] 구성 단위 (a0) 의 비율이, 상기 바람직한 범위의 하한값 이상이면, 감도가 보다 향상된다. 구성 단위 (a0) 의 비율이, 상기 바람직한 범위의 상한값 이하이면, 러프니스가 보다 저감된다.

[0258] ≪그 밖의 구성 단위≫

[0259] (A1) 성분은, 상기 서술한 구성 단위 (a0) 에 추가하여, 다른 구성 단위를 가져도 된다.

[0260] 다른 구성 단위로는, 예를 들어, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위 (a1) ; 후술하는 일반식 (a10-1) 로 나타내는 구성 단위 (a10) ; 락톤 함유 고리형기를 포함하는 구성 단위 (a2) ; 후술하는 일반식 (a8-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위 (a8) 등을 들 수 있다.

[0261] 구성 단위 (a1) :

[0262] 구성 단위 (a1) 은, 산의 작용에 의해 극성이 증대되는 산 분해성기를 포함하는 구성 단위이다.

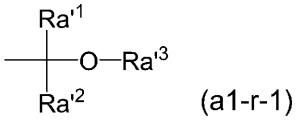
[0263] 산 해리성기로는, 지금까지, 화학 증폭형 레지스트 조성물용의 베이스 수지의 산 해리성기로서 제안되어 있는 것을 들 수 있다.

[0264] 화학 증폭형 레지스트 조성물용의 베이스 수지의 산 해리성기로서 제안되어 있는 것으로서 구체적으로는, 이하에 설명하는「아세탈형 산 해리성기」,「제 3 급 알킬에스테르형 산 해리성기」,「제 3 급 알킬옥시카르보닐 산 해리성기」,「제 2 급 알킬옥시카르보닐 산 해리성기」를 들 수 있다.

[0265] 아세탈형 산 해리성기 :

[0266] 상기 극성기 중 카르복시기 또는 수산기를 보호하는 산 해리성기로는, 예를 들어, 하기 일반식 (a1-r-1) 로 나타내는 산 해리성기 (이하「아세탈형 산 해리성기」라고 하는 경우가 있다) 를 들 수 있다.

[0267] [화학식 37]

[0268] 

(a1-r-1)

[0269] [식 중, Ra'^{1}, Ra'^{2} 는 수소 원자 또는 알킬기이다. Ra'^{3} 은 탄화수소기로서, Ra'^{3} 은, Ra'^{1}, Ra'^{2} 중 어느 것과 결합하여 고리를 형성해도 된다.]

[0270] 식 (a1-r-1) 중, Ra'^{1} 및 Ra'^{2} 중, 적어도 일방이 수소 원자인 것이 바람직하고, 양방이 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0271] Ra'^{1} 또는 Ra'^{2} 가 알킬기인 경우, 그 알킬기로는, 상기 α 치환 아크릴산에스테르에 대한 설명에서, α 위치의 탄소 원자에 결합해도 되는 치환기로서 예시한 알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하다. 구체적으로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기를 바람직하게 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0272] 식 (a1-r-1) 중, Ra'^{3} 의 탄화수소기로는, 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬기, 또는 고리형의 탄화수소기를 들 수 있다.

[0273] 그 직사슬형의 알킬기는, 탄소 원자수가 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수가 1 ~ 4 가 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 또는 2 가 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부

틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 메틸기, 에틸기 또는 n-부틸기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하다.

[0274] 그 분기사슬형의 알킬기는, 탄소 원자수가 3 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 3 ~ 5 가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 1,1-디에틸프로필기, 2,2-디메틸부틸기 등을 들 수 있고, 이소프로필기인 것이 바람직하다.

[0275] Ra'^{3} 이 고리형의 탄화수소기가 되는 경우, 그 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기여도 되고 방향족 탄화수소기여도 되며, 또, 다고리형기여도 되고 단고리형기여도 된다.

[0276] 단고리형기인 지방족 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는, 탄소 원자수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0277] 다고리형기인 지방족 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는, 탄소 원자수 7 ~ 12 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.

[0278] Ra'^{3} 의 고리형의 탄화수소기가 방향족 탄화수소기가 되는 경우, 그 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 적어도 1 개 갖는 탄화수소기이다.

[0279] 이 방향 고리는, 4n + 2 개의 π 전자를 갖는 고리형 공액계이면 특별히 한정되지 않으며, 단고리형이어도 되고 다고리형이어도 된다. 방향 고리의 탄소 원자수는 5 ~ 30 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 5 ~ 20 이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 6 ~ 15 가 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 6 ~ 12 가 특히 바람직하다.

[0280] 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리 ; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리로서 구체적으로는, 피리딘 고리, 티오펜 고리 등을 들 수 있다.

[0281] Ra'^{3} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 (아릴기 또는 헤테로아릴기) ; 2 이상의 방향 고리를 포함하는 방향족 화합물 (예를 들어 비페닐, 플루오렌 등) 로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 ; 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리의 수소 원자의 1 개가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기 등) 등을 들 수 있다. 상기 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리에 결합하는 알킬렌기의 탄소 원자수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 인 것이 특히 바람직하다.

[0282] Ra'^{3} 에 있어서의 고리형의 탄화수소기는, 치환기를 가져도 된다. 이 치환기로는, 예를 들어, 상기 서술한 Ra^{x5} 등을 들 수 있다.

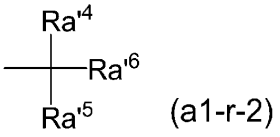
[0283] Ra'^{3} 이, Ra'^{1}, Ra'^{2} 중 어느 것과 결합하여 고리를 형성하는 경우, 그 고리형기로는, 4 ~ 7 원 고리가 바람직하고, 4 ~ 6 원 고리가 보다 바람직하다. 그 고리형기의 구체예로는, 테트라하이드로피라닐기, 테트라하이드로푸라닐기 등을 들 수 있다.

[0284] 제 3 급 알킬에스테르형 산 해리성기 :

[0285] 상기 극성기 중, 카르복시기를 보호하는 산 해리성기로는, 예를 들어, 하기 일반식 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기를 들 수 있다.

[0286] 또한, 하기 식 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기 중, 알킬기에 의해 구성되는 것을, 이하, 편의상「제 3 급 알킬에스테르형 산 해리성기」라고 하는 경우가 있다.

[0287] [화학식 38]



(a1-r-2)

[0288]

[0289] [식 중, Ra'^{4} ~ Ra'^{6} 은 각각 탄화수소기로서, Ra'^{5}, Ra'^{6} 은 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.]

[0290] Ra'^{4} 의 탄화수소기로는, 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬기, 사슬형 혹은 고리형의 알케닐기, 또는, 고리형의 탄화수소기를 들 수 있다.

[0291] Ra'^{4} 에 있어서의 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬기, 고리형의 탄화수소기 (단고리형기인 지방족 탄화수소기, 다고리형기인 지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기) 는, 상기 Ra'^{3} 과 동일한 것을 들 수 있다.

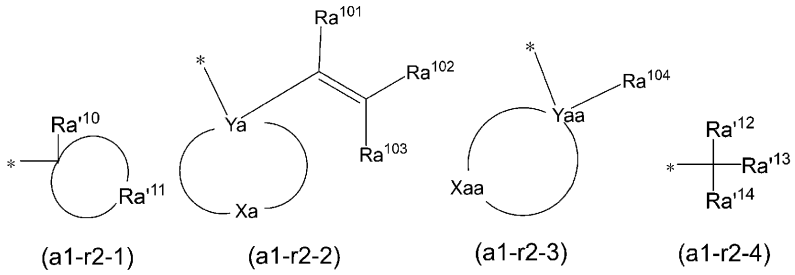
[0292] Ra'^{4} 에 있어서의 사슬형 혹은 고리형의 알케닐기는, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기가 바람직하다.

[0293] Ra'^{5}, Ra'^{6} 의 탄화수소기로는, 상기 Ra'^{3} 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0294] Ra'^{5} 와 Ra'^{6} 이 서로 결합하여 고리를 형성하는 경우, 하기 일반식 (a1-r2-1) 로 나타내는 기, 하기 일반식 (a1-r2-2) 로 나타내는 기, 하기 일반식 (a1-r2-3) 으로 나타내는 기를 바람직하게 들 수 있다.

[0295] 한편, Ra'^{4} ~ Ra'^{6} 이 서로 결합하지 않고, 독립된 탄화수소기인 경우, 하기 일반식 (a1-r2-4) 로 나타내는 기를 바람직하게 들 수 있다.

[0296] [화학식 39]



(a1-r2-1) (a1-r2-2) (a1-r2-3) (a1-r2-4)

[0297]

[0298] [식 (a1-r2-1) 중, Ra'^{10} 은, 일부가 할로겐 원자 또는 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되는 직사슬형 또는 분기사슬형의 탄소 원자수 1 ~ 12 의 알킬기를 나타낸다. Ra'^{11} 은 Ra'^{10} 이 결합한 탄소 원자와 함께 지방족 고리형기를 형성하는 기를 나타낸다. 식 (a1-r2-2) 중, Ya 는 탄소 원자이다. Xa 는, Ya 와 함께 고리형의 탄화수소기를 형성하는 기이다. 이 고리형의 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다. Ra^{101} ~ Ra^{103} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 1 가의 사슬형 포화 탄화수소기 또는 탄소 원자수 3 ~ 20 의 1 가의 지방족 고리형 포화 탄화수소기이다. 이 사슬형 포화 탄화수소기 및 지방족 고리형 포화 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다. Ra^{101} ~ Ra^{103} 중 2 개 이상이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성하고 있어도 된다. 식 (a1-r2-3) 중, Yaa 는 탄소 원자이다. Xaa 는, Yaa 와 함께 지방족 고리형기를 형성하는 기이다. Ra^{104} 는, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기이다. 식 (a1-r2-4) 중, Ra'^{12} 및 Ra'^{13} 은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 1 가의 사슬형 포화 탄화수소기이다. 이 사슬형 포화 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다. Ra'^{14} 는, 치환기를 가져도 되는 탄화수소기이다. * 는 결합손을 나타낸다 (이하, 동일).]

[0299] 상기 식 (a1-r2-1) 중, Ra'^{10} 은, 일부가 할로겐 원자 혹은 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 되는 직사슬

형 혹은 분기사슬형의 탄소 원자수 1 ~ 12 의 알킬기이다.

[0300] Ra'^{10} 에 있어서의, 직사슬형의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 ~ 12 이고, 탄소 원자수 1 ~ 10 이 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 5 가 특히 바람직하다.

[0301] Ra'^{10} 에 있어서의, 분기사슬형의 알킬기로는, 상기 Ra'^{3} 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0302] Ra'^{10} 에 있어서의 알킬기는, 일부가 할로겐 원자 혹은 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다. 예를 들어, 알킬기를 구성하는 수소 원자의 일부가, 할로겐 원자 또는 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다.
또, 알킬기를 구성하는 탄소 원자 (메틸렌기 등) 의 일부가, 헤테로 원자 함유기로 치환되어 있어도 된다.

[0303] 여기서 말하는 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자를 들 수 있다. 헤테로 원자 함유기로는, (-O-), -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -NH-, -S-, $-S(=O)_2-$, $-S(=O)_2-O-$ 등을 들 수 있다.

[0304] 식 (a1-r2-1) 중, Ra'^{11} (Ra'^{10} 이 결합한 탄소 원자와 함께 형성하는 지방족 고리형기) 은, 식 (a1-r-1) 에 있어서의 Ra'^{3} 의 단고리형기 또는 다고리형기인 지방족 탄화수소기 (지환식 탄화수소기) 로서 예시한 기가 바람직하다. 그 중에서도, 단고리형의 지환식 탄화수소기가 바람직하고, 구체적으로는, 시클로펜틸기, 시클로헥실기가 보다 바람직하다.

[0305] 식 (a1-r2-2) 중, Xa 가 Ya 와 함께 형성하는 고리형의 탄화수소기로는, 상기 식 (a1-r-1) 중의 Ra'^{3} 에 있어서의 고리형의 1 가의 탄화수소기 (지방족 탄화수소기) 로부터 수소 원자 1 개 이상을 추가로 제거한 기를 들 수 있다.

[0306] Xa 가 Ya 와 함께 형성하는 고리형의 탄화수소기는, 치환기를 가져도 된다. 이 치환기로는, 상기 Ra'^{3} 에 있어서의 고리형의 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0307] 식 (a1-r2-2) 중, Ra^{101} ~ Ra^{103} 에 있어서의, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 1 가의 사슬형 포화 탄화수소기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다.

[0308] Ra^{101} ~ Ra^{103} 에 있어서의, 탄소 원자수 3 ~ 20 의 1 가의 지방족 고리형 포화 탄화수소기로는, 예를 들어, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로데실기, 시클로도데실기 등의 단고리형 지방족 포화 탄화수소기 ; 비시클로[2.2.2]옥타닐기, 트리시클로$[5.2.1.0^{2,6}]$데카닐기, 트리시클로$[3.3.1.1^{3,7}]$데카닐기, 테트라시클로$[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]$도데카닐기, 아다만틸기 등의 다고리형 지방족 포화 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0309] Ra^{101} ~ Ra^{103} 은, 그 중에서도, 합성 용이성의 관점에서, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 1 가의 사슬형 포화 탄화수소기가 바람직하고, 그 중에서도, 수소 원자, 메틸기, 에틸기가 보다 바람직하고, 수소 원자가 특히 바람직하다.

[0310] 상기 Ra^{101} ~ Ra^{103} 으로 나타내는 사슬형 포화 탄화수소기, 또는 지방족 고리형 포화 탄화수소기가 갖는 치환기로는, 예를 들어, 상기 서술한 Ra^{x5} 와 동일한 기를 들 수 있다.

[0311] Ra^{101} ~ Ra^{103} 중 2 개 이상이 서로 결합하여 고리형 구조를 형성함으로써 생성되는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 기로는, 예를 들어, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 메틸시클로펜테닐기, 메틸시클로헥세닐기, 시클로펜틸리덴에테닐기, 시클로헥실리덴에테닐기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 합성 용이성의 관점에서, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로펜틸리덴에테닐기가 바람직하다.

[0312] 식 (a1-r2-3) 중, Xaa 가 Yaa 와 함께 형성하는 지방족 고리형기는, 식 (a1-r-1) 에 있어서의 Ra'^{3} 의 단고리형기 또는 다고리형기인 지방족 탄화수소기로서 예시한 기가 바람직하다.

[0313] 식 (a1-r2-3) 중, Ra^{104} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로는, 탄소 원자수 5 ~ 30 의 방향족 탄화수소 고리로부

터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기를 들 수 있다. 그 중에서도, Ra^{104} 는, 탄소 원자수 6 ~ 15 의 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 바람직하고, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 또는 페난트렌으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 보다 바람직하고, 벤젠, 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 더욱 바람직하고, 벤젠 또는 나프탈렌으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 특히 바람직하고, 벤젠으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 가장 바람직하다.

[0314] 식 (a1-r2-3) 중의 Ra^{104} 가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 하이드록시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 알콕시기 (메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등), 알킬옥시카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0315] 식 (a1-r2-4) 중, Ra'^{12} 및 Ra'^{13} 은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 1 가의 사슬형 포화 탄화수소기이다. Ra'^{12} 및 Ra'^{13} 에 있어서의, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 1 가의 사슬형 포화 탄화수소기로는, 상기 Ra^{101} ~ Ra^{103} 에 있어서의, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 1 가의 사슬형 포화 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다. 이 사슬형 포화 탄화수소기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다.

[0316] Ra'^{12} 및 Ra'^{13} 은, 그 중에서도, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 더욱 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0317] 상기 Ra'^{12} 및 Ra'^{13} 으로 나타내는 사슬형 포화 탄화수소기가 치환되어 있는 경우, 그 치환기로는, 예를 들어, 상기 서술한 Ra^{x5} 와 동일한 기를 들 수 있다.

[0318] 식 (a1-r2-4) 중, Ra'^{14} 는, 치환기를 가져도 되는 탄화수소기이다. Ra'^{14} 에 있어서의 탄화수소기로는, 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬기, 또는 고리형의 탄화수소기를 들 수 있다.

[0319] Ra'^{14} 에 있어서의 직사슬형의 알킬기는, 탄소 원자수가 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. 이것들 중에서도, 메틸기, 에틸기 또는 n-부틸기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하다.

[0320] Ra'^{14} 에 있어서의 분기사슬형의 알킬기는, 탄소 원자수가 3 ~ 10 인 것이 바람직하고, 3 ~ 5 가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 1,1-디에틸프로필기, 2,2-디메틸부틸기 등을 들 수 있고, 이소프로필기인 것이 바람직하다.

[0321] Ra'^{14} 가 고리형의 탄화수소기가 되는 경우, 그 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기여도 되고 방향족 탄화수소기여도 되며, 또, 다고리형기여도 되고 단고리형기여도 된다.

[0322] 단고리형기인 지방족 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는, 탄소 원자수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0323] 다고리형기인 지방족 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는, 탄소 원자수 7 ~ 12 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.

[0324] Ra'^{14} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로는, Ra^{104} 에 있어서의 방향족 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, Ra'^{14} 는, 탄소 원자수 6 ~ 15 의 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 바람직하고, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 또는 페난트렌으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 보다 바람직하고, 벤젠, 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 더욱 바람직하고, 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 특히 바람직하고, 나프탈렌으로부터 수소 원자 1 개 이상을 제거한 기가 가장 바람직하다.

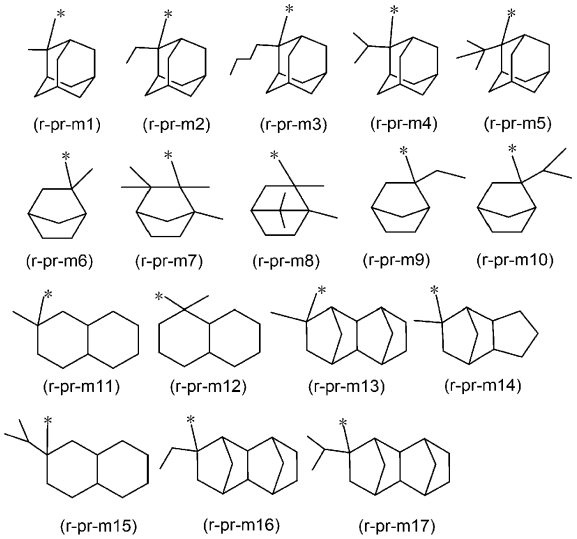
[0325] Ra'^{14} 가 갖고 있어도 되는 치환기로는, Ra^{104} 가 갖고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0326] 식 (a1-r2-4) 중의 Ra'^{14} 가 나프틸기인 경우, 상기 식 (a1-r2-4) 에 있어서의 제 3 급 탄소 원자와 결합하는 위치는, 나프틸기의 1 위치 또는 2 위치 중 어느 쪽이어도 된다.

[0327] 식 (a1-r2-4) 중의 Ra'^{14} 가 안트릴기인 경우, 상기 식 (a1-r2-4) 에 있어서의 제 3 급 탄소 원자와 결합하는 위치는, 안트릴기의 1 위치, 2 위치 또는 9 위치 중 어느 쪽이어도 된다.

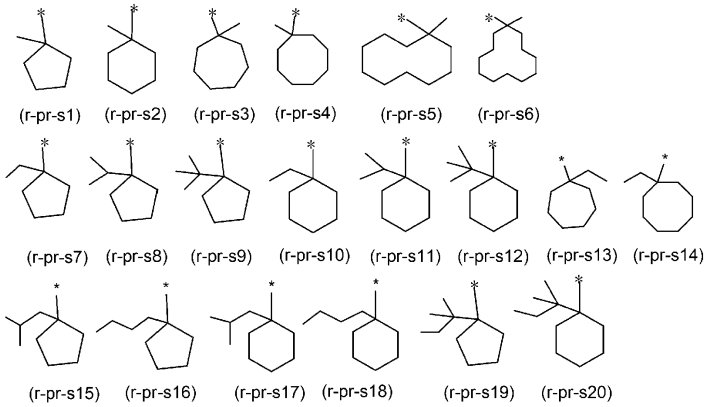
[0328] 상기 식 (a1-r2-1) 로 나타내는 기의 구체예를 이하에 든다.

[0329] [화학식 40]



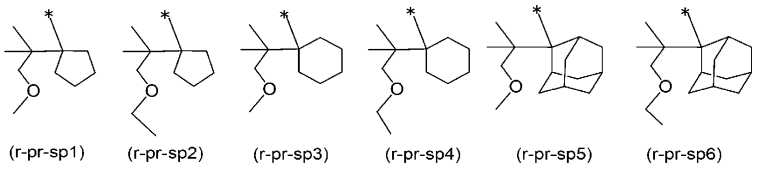
[0330]

[0331] [화학식 41]



[0332]

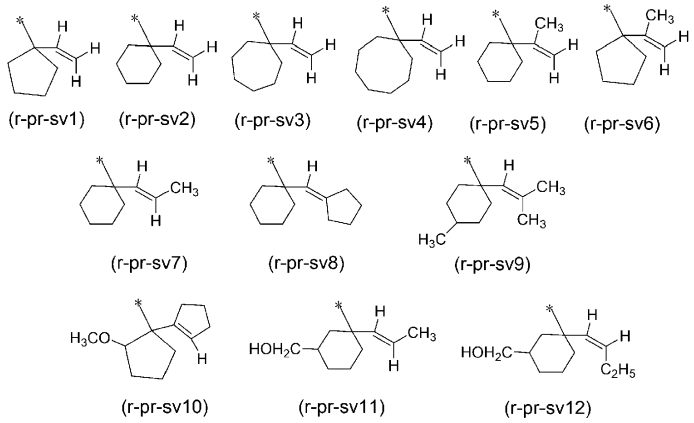
[0333] [화학식 42]



[0334]

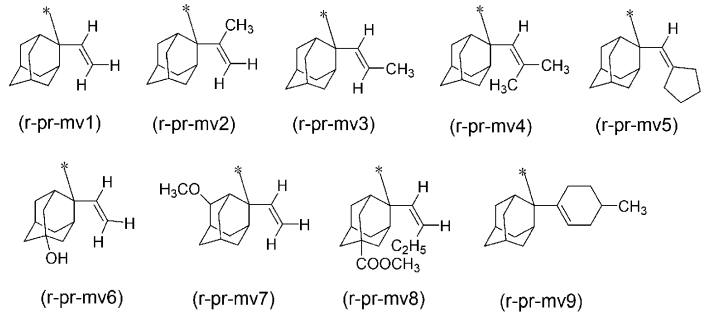
[0335] 상기 식 (a1-r2-2) 로 나타내는 기의 구체예를 이하에 든다.

[0336] [화학식 43]



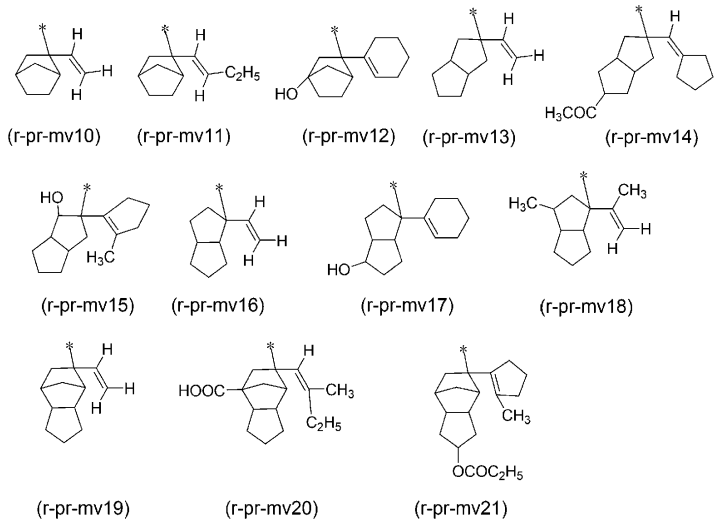
[0337]

[0338] [화학식 44]



[0339]

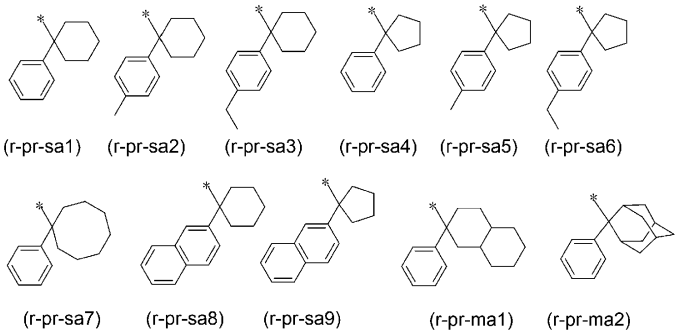
[0340] [화학식 45]



[0341]

[0342] 상기 식 (a1-r2-3) 으로 나타내는 기의 구체예를 이하에 든다.

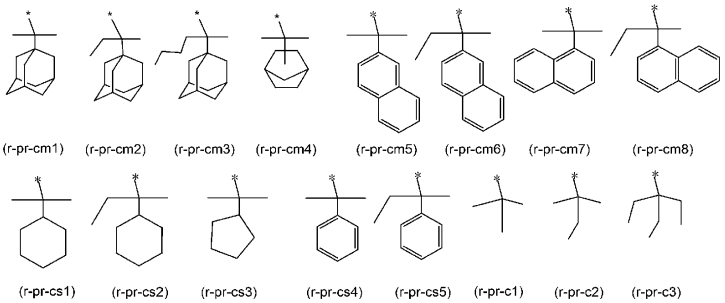
[0343] [화학식 46]



[0344]

[0345] 상기 식 (a1-r2-4) 로 나타내는 기의 구체예를 이하에 든다.

[0346] [화학식 47]

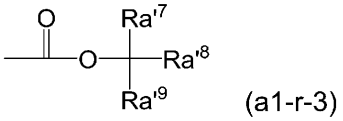


[0347]

[0348] 제 3 급 알킬옥시카르보닐 산 해리성기 :

[0349] 상기 극성기 중 수산기를 보호하는 산 해리성기로는, 예를 들어, 하기 일반식 (a1-r-3) 으로 나타내는 산 해리성기 (이하 편의상「제 3 급 알킬옥시카르보닐 산 해리성기」라고 하는 경우가 있다) 를 들 수 있다.

[0350] [화학식 48]



(a1-r-3)

[0351]

[0352] [식 중, Ra'^{7} ~ Ra'^{9} 는 각각 알킬기이다.]

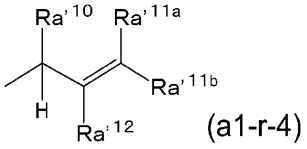
[0353] 식 (a1-r-3) 중, Ra'^{7} ~ Ra'^{9} 는, 각각 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 3 의 알킬기가 보다 바람직하다.

[0354] 또, 각 알킬기의 합계의 탄소 원자수는, 3 ~ 7 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 3 ~ 5 인 것이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 3 ~ 4 인 것이 가장 바람직하다.

[0355] 제 2 급 알킬에스테르형 산 해리성기 :

[0356] 상기 극성기 중, 카르복시기를 보호하는 산 해리성기로는, 예를 들어, 하기 일반식 (a1-r-4) 로 나타내는 산 해리성기를 들 수 있다.

[0357] [화학식 49]



(a1-r-4)

[0358]

[0359] [식 중, Ra'^{10} 은, 탄화수소기이다. Ra'^{11a} 및 Ra'^{11b} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 알킬기이다. Ra'^{12} 는, 수소 원자 또는 탄화수소기이다. Ra'^{10} 과 Ra'^{11a} 또는 Ra'^{11b} 는, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. Ra'^{11a} 또는 Ra'^{11b} 와 Ra'^{12} 는, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.]

[0360] 식 중, Ra'^{10} 및 Ra'^{12} 에 있어서의 탄화수소기로는, 상기 Ra'^{3} 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0361] 식 중, Ra'^{11a} 및 Ra'^{11b} 에 있어서의 알킬기로는, 상기 Ra'^{1} 에 있어서의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0362] 식 중, Ra'^{10} 및 Ra'^{12} 에 있어서의 탄화수소기, 그리고, Ra'^{11a} 및 Ra'^{11b} 에 있어서의 알킬기는 치환기를 가져도 된다. 이 치환기로는, 예를 들어, 상기 서술한 Ra^{x5} 등을 들 수 있다.

[0363] Ra'^{10} 과 Ra'^{11a} 또는 Ra'^{11b} 는, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. 그 고리는, 다고리여도 되고, 단고리여도 되며, 지환이어도 되고, 방향 고리여도 된다.

[0364] 그 지환 및 방향 고리는, 헤테로 원자를 포함하는 것이어도 된다.

[0365] Ra'^{10} 과 Ra'^{11a} 또는 Ra'^{11b} 가 서로 결합하여 형성하는 고리로는, 상기 중에서도, 모노시클로알켄, 모노시클로알켄의 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자 (산소 원자, 황 원자 등) 로 치환된 고리, 모노시클로알카디엔이 바람직하고, 탄소 원자수 3 ~ 6 의 시클로알켄이 바람직하고, 시클로펜텐 또는 시클로헥센이 바람직하다.

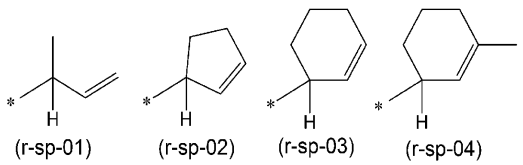
[0366] Ra'^{10} 과 Ra'^{11a} 또는 Ra'^{11b} 가 서로 결합하여 형성하는 고리는, 축합 고리여도 된다. 그 축합 고리로서, 구체적으로는, 인단 등을 들 수 있다.

[0367] Ra'^{10} 과 Ra'^{11a} 또는 Ra'^{11b} 가 서로 결합하여 형성하는 고리는, 치환기를 가져도 된다. 이 치환기로는, 예를 들어, 상기 서술한 Ra^{x5} 등을 들 수 있다.

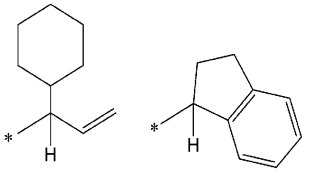
[0368] Ra'^{11a} 또는 Ra'^{11b} 와 Ra'^{12} 는, 서로 결합하여 고리를 형성해도 되고, 그 고리로는, Ra'^{10} 과 Ra'^{11a} 또는 Ra'^{11b} 가 서로 결합하여 형성하는 고리와 동일한 것을 들 수 있다.

[0369] 상기 식 (a1-r-4) 로 나타내는 기의 구체예를 이하에 든다.

[0370] [화학식 50]



(r-sp-01) (r-sp-02) (r-sp-03) (r-sp-04)



(r-sp-05) (r-sp-06)

[0371]

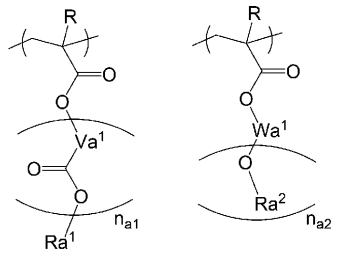
[0372] 구성 단위 (a1) 로는, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위, 아크릴아미드로부터 유도되는 구성 단위, 하이드록시스티렌 혹은 하이드록시스

티렌 유도체로부터 유도되는 구성 단위의 수산기에 있어서의 수소 원자의 적어도 일부가 상기 산 분해성기를 포함하는 치환기에 의해 보호된 구성 단위, 비닐벤조산 혹은 비닐벤조산 유도체로부터 유도되는 구성 단위의 -C(=O)-OH 에 있어서의 수소 원자의 적어도 일부가 상기 산 분해성기를 포함하는 치환기에 의해 보호된 구성 단위 등을 들 수 있다.

[0373] 구성 단위 (a1) 로는, 상기 중에서도, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하다.

[0374] 이러한 구성 단위 (a1) 의 바람직한 구체예로는, 하기 일반식 (a1-1) 또는 (a1-2) 로 나타내는 구성 단위를 들 수 있다.

[0375] [화학식 51]



(a1-1) (a1-2)

[0376]

[0377] [식 중, R 은, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기이다. Va^1 은, 에테르 결합을 갖고 있어도 되는 2 가의 탄화수소기이다. n_{a1} 은, 0 ~ 2 의 정수이다. Ra^1 은, 상기 일반식 (a1-r-1) 또는 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기이다. Wa^1 은 n_{a2} + 1 가의 탄화수소기이고, n_{a2} 는 1 ~ 3 의 정수이고, Ra^2 는 상기 일반식 (a1-r-1) 또는 (a1-r-3) 으로 나타내는 산 해리성기이다.]

[0378] 상기 식 (a1-1) 중, R 은 상기와 동일하다. R 로는, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기가 바람직하고, 공업상의 입수 용이성에서, 수소 원자 또는 메틸기가 특히 바람직하다.

[0379] 상기 식 (a1-1) 중, Va^1 에 있어서의 2 가의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향족 탄화수소기여도 된다.

[0380] Va^1 에 있어서의 2 가의 탄화수소기로서의 지방족 탄화수소기는, 포화여도 되고, 불포화여도 되며, 통상적으로는 포화인 것이 바람직하다.

[0381] 그 지방족 탄화수소기로서, 보다 구체적으로는, 직사슬형 혹은 분기사슬형의 지방족 탄화수소기, 또는, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0382] 상기 직사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소 원자수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 3 이 가장 바람직하다.

[0383] 직사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형의 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.

[0384] 상기 분기사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소 원자수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 3 ~ 6 이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 3 또는 4 가 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 3 이 가장 바람직하다.

[0385] 분기사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 분기사슬형의 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 알킬테트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등을 들 수 있다. 알킬알킬렌기에 있어서의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬기가 바람직하다.

[0386] 상기 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로는, 지환식 탄화수소기 (지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기), 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합한 기, 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재되는 기 등을 들 수 있다. 상기 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 상기 직사슬형의 지방족 탄화수소기 또는 상기 분기사슬형의 지방족 탄화수소기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0387] 상기 지환식 탄화수소기는, 탄소 원자수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 3 ~ 12 인 것이 보다 바람직하다.

[0388] 상기 지환식 탄화수소기는, 다고리형이어도 되고, 단고리형이어도 된다. 단고리형의 지환식 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는 탄소 원자수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 다고리형의 지환식 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는 탄소 원자수 7 ~ 12 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸, 테트라시클로도데칸 등을 들 수 있다.

[0389] Va^1 에 있어서의 2 가의 탄화수소기로서의 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 갖는 탄화수소기이다.

[0390] 이러한 방향족 탄화수소기는, 탄소 원자수가 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 탄소 원자수에는, 치환기에 있어서의 탄소 원자수를 포함하지 않는 것으로 한다.

[0391] 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 비페닐, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리 ; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0392] 그 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거한 기 (아릴렌기) ; 상기 방향족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 (아릴기) 의 수소 원자의 1 개가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기에 있어서의 아릴기로부터 수소 원자를 추가로 1 개 제거한 기) 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기 (아릴알킬기 중의 알킬 사슬) 의 탄소 원자수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.

[0393] 상기 식 (a1-1) 중, Ra^1 은, 상기 식 (a1-r-1) 또는 (a1-r-2) 로 나타내는 산 해리성기이다.

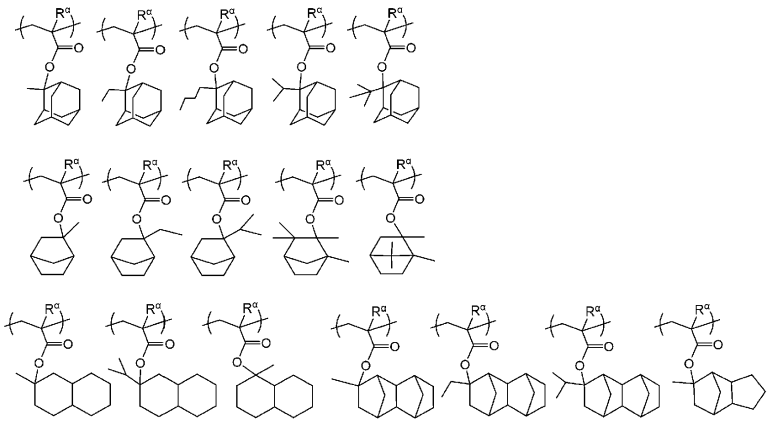
[0394] 상기 식 (a1-2) 중, Wa^1 에 있어서의 n_{a2} + 1 가의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향족 탄화수소기여도 된다. 그 지방족 탄화수소기는, 방향족 성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미하며, 포화여도 되고, 불포화여도 되며, 통상적으로는 포화인 것이 바람직하다. 상기 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기, 혹은 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기와 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기를 조합한 기를 들 수 있다.

[0395] 상기 n_{a2} + 1 가는, 2 ~ 4 가가 바람직하고, 2 또는 3 가가 보다 바람직하다.

[0396] 상기 식 (a1-2) 중, Ra^2 는, 상기 일반식 (a1-r-1) 또는 (a1-r-3) 으로 나타내는 산 해리성기이다.

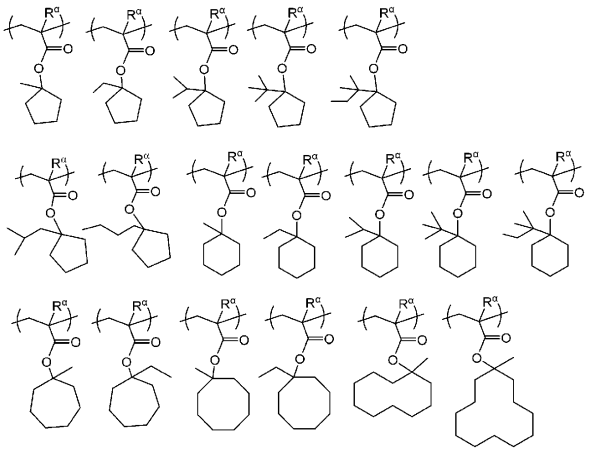
[0397] 이하에 구성 단위 (a1) 의 구체예를 나타낸다. 이하의 각 식 중, R^α 는, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

[0398] [화학식 52]



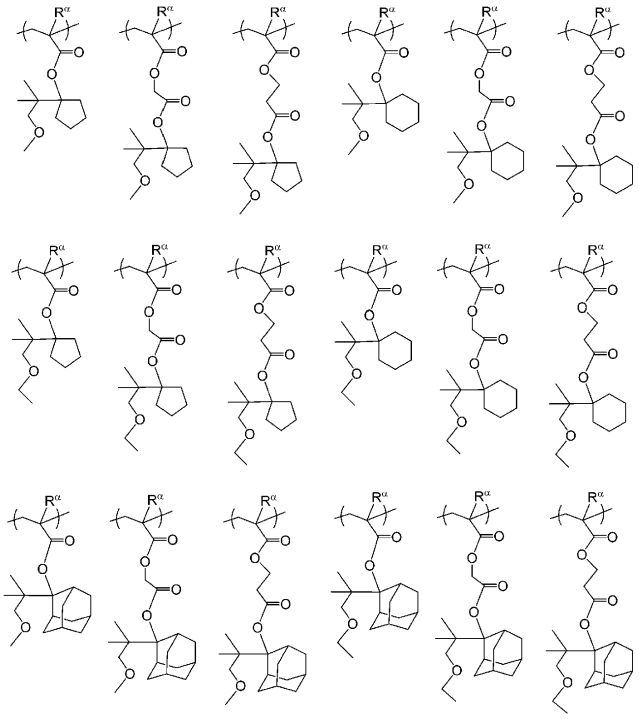
[0399]

[0400] [화학식 53]



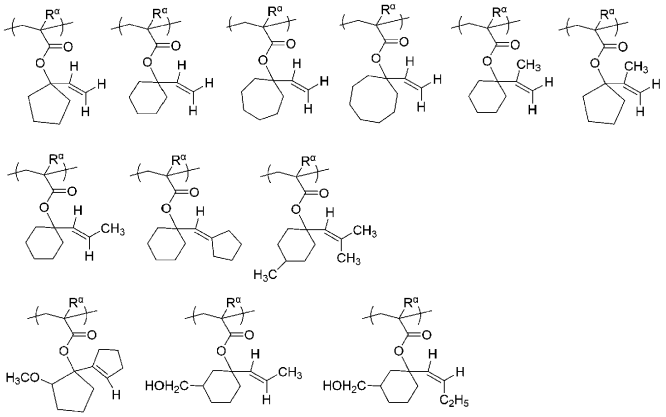
[0401]

[0402] [화학식 54]



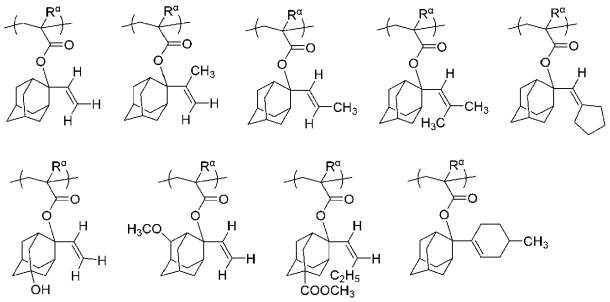
[0403]

[0404] [화학식 55]



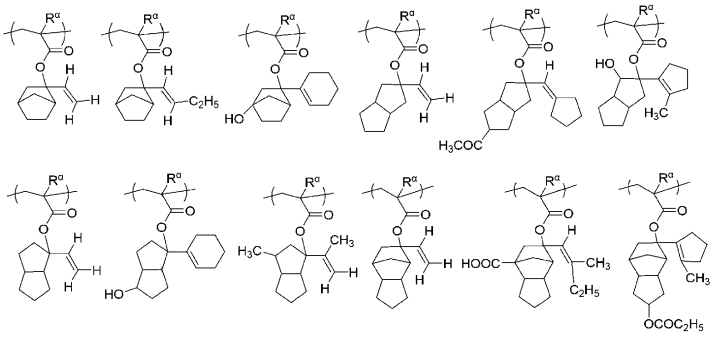
[0405]

[0406] [화학식 56]



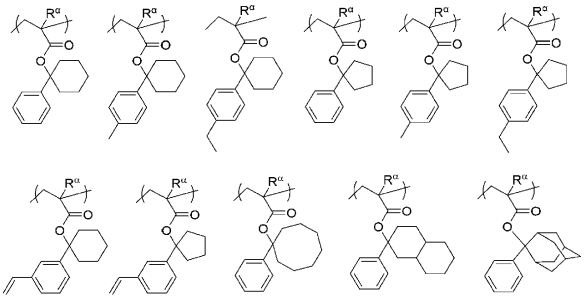
[0407]

[0408] [화학식 57]



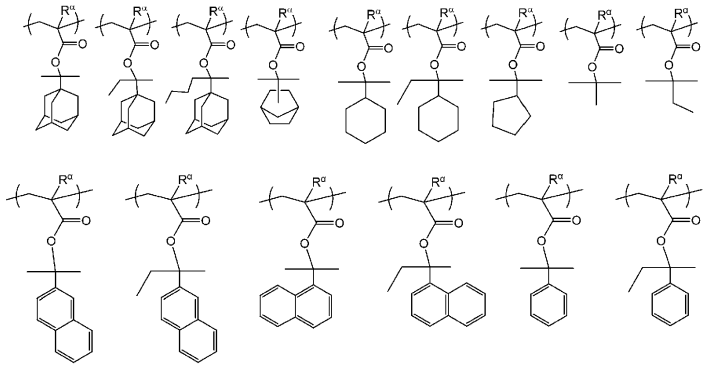
[0409]

[0410] [화학식 58]



[0411]

[0412] [화학식 59]



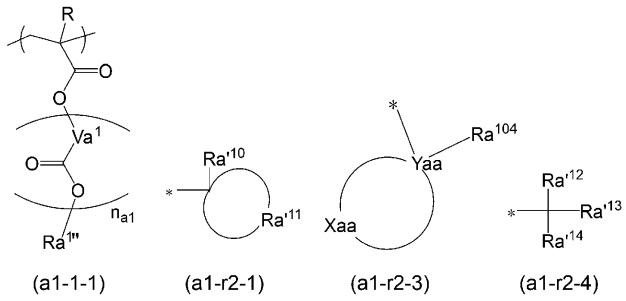
[0413]

[0414] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a1) 은, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0415] 구성 단위 (a1) 로는, 전자선이나 EUV 에 의한 리소그래피에서의 특성 (감도, 형상 등) 이 보다 높아지기 쉬운 점에서, 상기 식 (a1-1) 로 나타내는 구성 단위가 보다 바람직하다.

[0416] 이 중에서도, 구성 단위 (a1) 로는, 하기 일반식 (a1-1-1) 로 나타내는 구성 단위를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0417] [화학식 60]



[0418]

[0419] [식 중, Ra^{1}" 는, 일반식 (a1-r2-1), (a1-r2-3) 또는 (a1-r2-4) 로 나타내는 산 해리성기이다. * 는 결합손을 나타낸다.]

[0420] 상기 식 (a1-1-1) 중, R, Va^{1} 및 n_{a1} 은, 상기 식 (a1-1) 중의 R, Va^{1} 및 n_{a1} 과 동일하다.

[0421] 일반식 (a1-r2-1), (a1-r2-3) 또는 (a1-r2-4) 로 나타내는 산 해리성기에 대한 설명은, 상기 서술한 바와 같다.
그 중에서도, EB 용 또는 EUV 용에 있어서 반응성을 높일 수 있어 바람직한 점에서, 산 해리성기가 고리형기인 것을 선택하는 것이 바람직하고, 일반식 (a1-r2-1) 로 나타내는 산 해리성기가 보다 바람직하다.

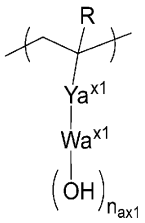
[0422] (A1) 성분 중의 구성 단위 (a1) 의 비율은, 그 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%) 에 대하여, 5 ~ 95 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 90 몰% 가 보다 바람직하고, 30 ~ 70 몰% 가 더욱 바람직하고, 40 ~ 60 몰% 가 특히 바람직하다.

[0423] 구성 단위 (a1) 의 비율을, 상기 바람직한 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 감도, 해상성, 러프니스 개선 등의 리소그래피 특성이 향상된다. 한편, 상기 바람직한 범위의 상한값 이하이면, 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡을 수 있고, 다양한 리소그래피 특성이 양호해진다.

[0424] 구성 단위 (a10) :

[0425] 구성 단위 (a10) 은, 하기 일반식 (a10-1) 로 나타내는 구성 단위이다.

[0426] [화학식 61]



···(a10-1)

[0427]

[0428] [식 중, R 은, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기이다. Ya^{x1} 은, 단결합 또는 2 가의 연결기이다. Wa^{x1} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기이다. n_{ax1} 은, 1 이상의 정수이다.]

[0429] 상기 식 (a10-1) 중, R 은 상기와 동일하다. R 로는, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기가 바람직하고, 공업상의 입수 용이성에서, 수소 원자 또는 메틸기가 특히 바람직하다.

[0430] 상기 식 (a10-1) 중, Ya^{x1} 은, 단결합 또는 2 가의 연결기이다.

[0431] 상기 화학식 중, Ya^{x1} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가져도 되는 2 가의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0432] Ya^{x1} 로는, 단결합, 에스테르 결합 [-C(=O)-O-, -O-C(=O)-], 에테르 결합 (-O-), 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬렌기, 또는 이것들의 조합이 바람직하고, 단결합, 에스테르 결합 [-C(=O)-O-, -O-C(=O)-] 이 보다 바람직하다.

[0433] 상기 식 (a10-1) 중, Wa^{x1} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기이다.

[0434] Wa^{x1} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로는, 치환기를 가져도 되는 방향 고리로부터 (n_{ax1} + 1) 개의 수소 원자를 제거한 기를 들 수 있다. 여기서의 방향 고리는, 4n + 2 개의 π 전자를 갖는 고리형 공액계이면 특별히 한정되지 않는다. 방향 고리의 탄소 원자수는 5 ~ 30 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 5 ~ 20 이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 6 ~ 15 가 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 6 ~ 12 가 특히 바람직하다. 그 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소 고리 ; 상기 방향족 탄화수소 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리로서 구체적으로는, 피리딘 고리, 티오펜 고리 등을 들 수 있다.

[0435] 또, Wa^{x1} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로는, 2 이상의 치환기를 가져도 되는 방향 고리를 포함하는 방향족 화합물 (예를 들어 비페닐, 플루오렌 등) 로부터 (n_{ax1} + 1) 개의 수소 원자를 제거한 기도 들 수 있다.

[0436] 상기 중에서도, Wa^{x1} 로는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 또는 비페닐로부터 (n_{ax1} + 1) 개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 벤젠 또는 나프탈렌으로부터 (n_{ax1} + 1) 개의 수소 원자를 제거한 기가 보다 바람직하고, 벤젠으로부터 (n_{ax1} + 1) 개의 수소 원자를 제거한 기가 더욱 바람직하다.

[0437] Wa^{x1} 에 있어서의 방향족 탄화수소기는, 치환기를 가져도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 상기 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기 등을 들 수 있다. 상기 치환기로서의 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기로는, Ya^{x1} 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기의 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 상기 치환기는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬기가 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 3 의 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬기가 보다 바람직하고, 에틸기 또는 메틸기가 더욱 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다. Wa^{x1} 에 있어서의 방향족 탄화수소기는, 치환기를 갖

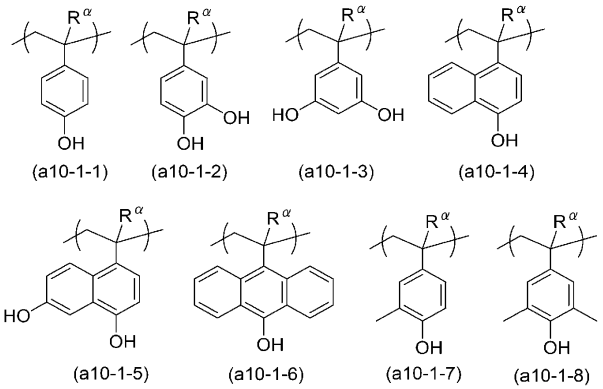
고 있지 않는 것이 바람직하다.

[0438] 상기 식 (a10-1) 중, n_{ax1} 은, 1 이상의 정수이고, 1 ~ 10 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1, 2 또는 3 이 더욱 바람직하고, 1 또는 2 가 특히 바람직하다.

[0439] 이하에, 상기 식 (a10-1) 로 나타내는 구성 단위 (a10) 의 구체예를 나타낸다.

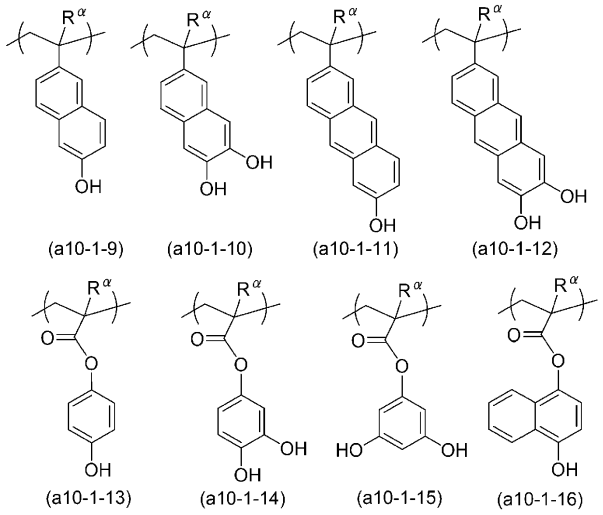
[0440] 이하의 각 식 중, R^{α} 는, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

[0441] [화학식 62]



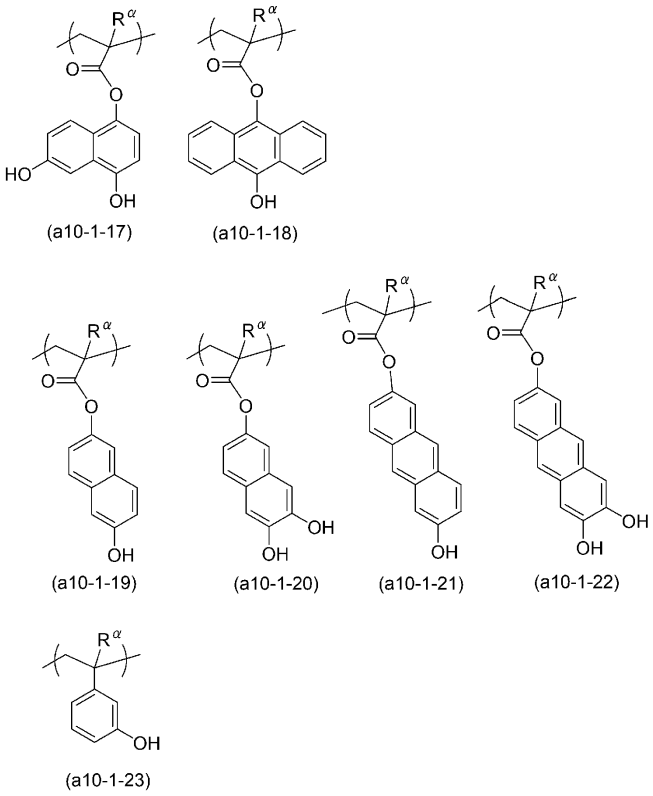
[0442]

[0443] [화학식 63]



[0444]

[0445] [화학식 64]



[0446]

[0447] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a10) 은, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0448] (A1) 성분이 구성 단위 (a10) 을 갖는 경우, (A1) 성분 중의 구성 단위 (a10) 의 비율은, (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%) 에 대하여, 20 ~ 80 몰% 가 바람직하고, 25 ~ 70 몰% 가 보다 바람직하고, 25 ~ 60 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0449] 구성 단위 (a10) 의 비율을 하한값 이상으로 함으로써, 감도가 보다 높아지기 쉽다. 한편, 상한값 이하로 함으로써, 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡기 쉬워진다.

[0450] 구성 단위 (a2) :

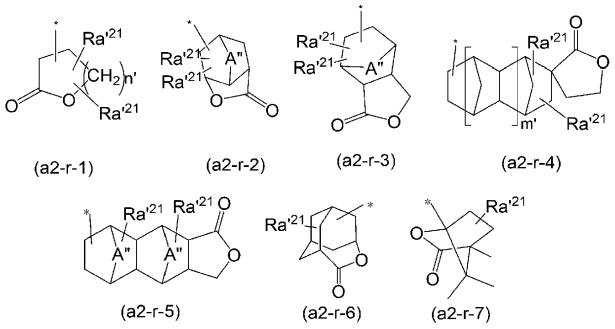
[0451] (A1) 성분은, 락톤 함유 고리형기를 포함하는 구성 단위 (a2) (단, 구성 단위 (a1) 에 해당하는 것을 제외한다) 를 가져도 된다.

[0452] 구성 단위 (a2) 의 락톤 함유 고리형기는, (A1) 성분을 레지스트막의 형성에 사용한 경우, 레지스트막의 기판에 대한 밀착성을 높이는 데에 있어서 유효하다. 또, 구성 단위 (a2) 를 가짐으로써, 예를 들어 산 확산 길이를 적절히 조정하거나, 레지스트막의 기판에 대한 밀착성을 높이거나, 현상시의 용해성을 적절히 조정하거나 하는 효과에 의해, 리소그래피 특성 등이 양호해진다.

[0453] 「락톤 함유 고리형기」란, 그 고리 골격 중에 -O-C(=O)- 를 포함하는 고리 (락톤 고리) 를 함유하는 고리형기를 나타낸다. 락톤 고리를 1 개째의 고리로서 세어, 락톤 고리만인 경우에는 단고리형기, 추가로 다른 고리 구조를 갖는 경우에는, 그 구조에 상관없이 다고리형기라고 칭한다. 락톤 함유 고리형기는, 단고리형기여도 되고, 다고리형기여도 된다.

[0454] 구성 단위 (a2) 에 있어서의 락톤 함유 고리형기로는, 특별히 한정되지 않고 임의의 것이 사용 가능하다. 구체적으로는, 하기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 기를 들 수 있다.

[0455] [화학식 65]



[0456]

[0457] [식 중, Ra'^{21} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 수산기, -COOR", -OC(=O)R", 하이드록시알킬기 또는 시아노기이고 ; R" 는 수소 원자, 알킬기, 또는, 락톤 함유 고리형기이고 ; A" 는 산소 원자 (-O-) 혹은 황 원자 (-S-) 를 포함하고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고, n' 는 0 ~ 2 의 정수이고, m' 는 0 또는 1 이다. * 는 결합손을 나타낸다 (이하, 동일).]

[0458] 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 중, Ra'^{21} 에 있어서의 알킬기로는, 탄소 원자수 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. 이것들 중에서도, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0459] Ra'^{21} 에 있어서의 알콕시기로는, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알콕시기가 바람직하다. 그 알콕시기는, 직사슬형 또는 분기사슬형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 Ra'^{21} 에 있어서의 알킬기로서 예시한 알킬기와 산소 원자 (-O-) 가 연결된 기를 들 수 있다.

[0460] Ra'^{21} 에 있어서의 할로겐 원자로는, 불소 원자가 바람직하다.

[0461] Ra'^{21} 에 있어서의 할로겐화알킬기로는, 상기 Ra'^{21} 에 있어서의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 할로겐화알킬기로는, 불소화알킬기가 바람직하고, 특히 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0462] Ra'^{21} 에 있어서의 -COOR", -OC(=O)R" 에 있어서, R" 는 모두 수소 원자, 알킬기, 또는, 락톤 함유 고리형기이다.

[0463] R" 에 있어서의 알킬기로는, 직사슬형, 분기사슬형, 고리형 중 어느 것이어도 되고, 탄소 원자수는 1 ~ 15 가 바람직하다.

[0464] R" 가 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬기인 경우에는, 탄소 원자수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 5 인 것이 더욱 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0465] R" 가 고리형의 알킬기인 경우에는, 탄소 원자수 3 ~ 15 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 4 ~ 12 인 것이 더욱 바람직하고, 탄소 원자수 5 ~ 10 이 가장 바람직하다. 구체적으로는, 불소 원자 또는 불소화알킬기로 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 되는 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 ; 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 ; 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 등을 들 수 있다.

[0466] R" 에 있어서의 락톤 함유 고리형기로는, 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0467] Ra'^{21} 에 있어서의 하이드록시알킬기로는, 탄소 원자수가 1 ~ 6 인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 상기 Ra'^{21}

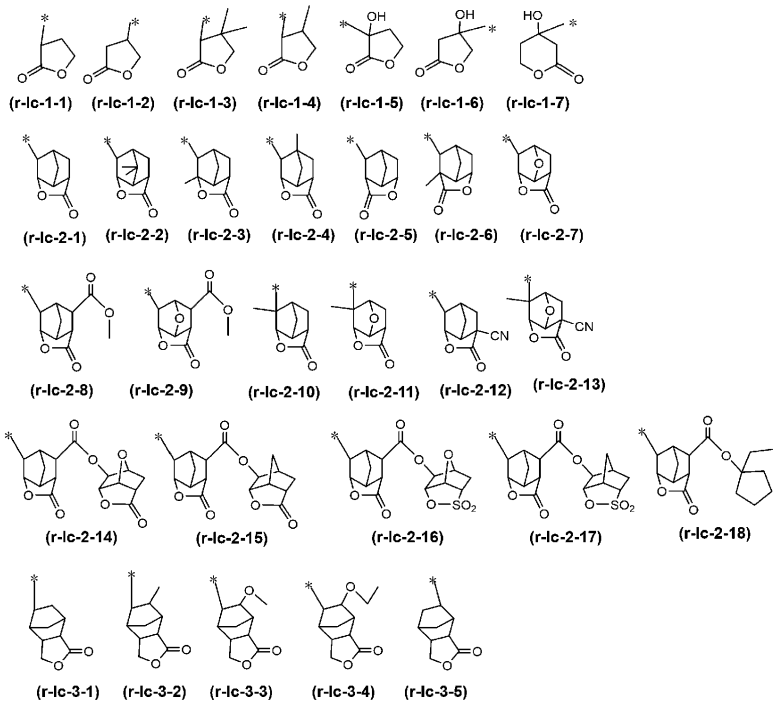
에 있어서의 알킬기의 수소 원자의 적어도 1 개가 수산기로 치환된 기를 들 수 있다.

[0468] Ra'^{21} 로는, 상기 중에서도, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 시아노기인 것이 바람직하다.

[0469] 상기 일반식 (a2-r-2), (a2-r-3), (a2-r-5) 중, A" 에 있어서의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬렌기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기 등을 들 수 있다. 그 알킬렌기가 산소 원자 또는 황 원자를 포함하는 경우, 그 구체예로는, 상기 알킬렌기의 말단 또는 탄소 원자 간에 -O- 또는 -S- 가 개재되는 기를 들 수 있으며, 예를 들어, $-O-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2-$, $-S-CH_2-$, $-CH_2-S-CH_2-$ 등을 들 수 있다. A" 로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬렌기 또는 -O- 가 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기가 가장 바람직하다.

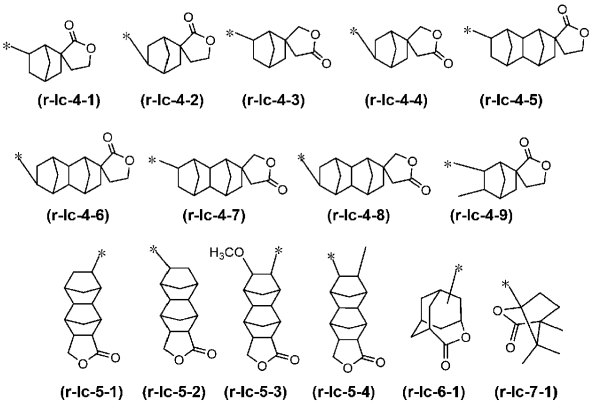
[0470] 하기에 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 기의 구체예를 든다.

[0471] [화학식 66]



[0472]

[0473] [화학식 67]

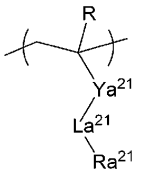


[0474]

[0475] 구성 단위 (a2) 로는, 그 중에서도, α 위치의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 치환기로 치환되어 있어도 되는 아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하다.

[0476] 이러한 구성 단위 (a2) 는, 하기 일반식 (a2-1) 로 나타내는 구성 단위인 것이 바람직하다.

[0477] [화학식 68]



(a2-1)

[0478]

[0479] [식 중, R 은 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기이다. Ya^{21} 은 단결합 또는 2 가의 연결기이다. La^{21} 은 -O-, -COO-, -CON(R')-, -OCO-, -CONHCO- 또는 -CONHCS- 이고, R' 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 단 La^{21} 이 -O- 인 경우, Ya^{21} 은 -CO- 는 되지 않는다. Ra^{21} 은 락톤 함유 고리형기이다.]

[0480] 상기 식 (a2-1) 중, R 은 상기와 동일하다. R 로는, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기가 바람직하고, 공업상의 입수 용이성에서, 수소 원자 또는 메틸기가 특히 바람직하다.

[0481] 상기 식 (a2-1) 중, Ya^{21} 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가져도 되는 2 가의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0482] Ya^{21} 로는, 단결합, 에스테르 결합 [-C(=O)-O-], 에테르 결합 (-O-), 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬렌기, 또는 이것들의 조합인 것이 바람직하다.

[0483] 상기 식 (a2-1) 중, Ya^{21} 은, 단결합이고, La^{21} 은, -COO-, 또는, -OCO- 인 것이 바람직하다.

[0484] 상기 식 (a2-1) 중, Ra^{21} 은 락톤 함유 고리형기이다.

[0485] Ra^{21} 에 있어서의 락톤 함유 고리형기로는 각각, 전술한 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 기를 바람직하게 들 수 있다.

[0486] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a2) 는, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

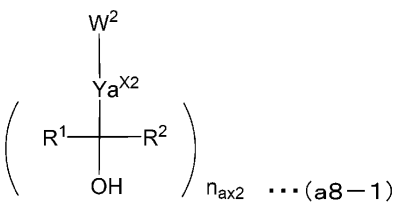
[0487] (A1) 성분이 구성 단위 (a2) 를 갖는 경우, 구성 단위 (a2) 의 비율은, 당해 (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%) 에 대하여, 1 ~ 20 몰% 인 것이 바람직하고, 1 ~ 15 몰% 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 10 몰% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0488] 구성 단위 (a2) 의 비율을 바람직한 하한값 이상으로 하면, 전술한 효과에 의해, 구성 단위 (a2) 를 함유시키는 것에 의한 효과가 충분히 얻어지고, 상한값 이하이면, 다른 구성 단위와의 밸런스를 잡을 수 있고, 다양한 리소그래피 특성이 양호해진다.

[0489] 구성 단위 (a8) :

[0490] 구성 단위 (a8) 은, 하기 일반식 (a8-1) 로 나타내는 화합물로부터 유도되는 구성 단위이다.

[0491] [화학식 69]



[0492]

[0493] [식 중, W^2 는, 중합성기 함유기이다. Ya^{x2} 는, 단결합 또는 (n_{ax2} + 1) 가의 연결기이다. Ya^{x2} 와 W^2 는 축합 고리를 형성하고 있어도 된다. R^1 은 탄소 원자수 1 ~ 12 의 불소화알킬기이다. R^2 는 불소 원자

를 가져도 되는 탄소 원자수 1 ~ 12 의 유기기 또는 수소 원자이다. R^2 및 Ya^{x2} 는, 서로 결합하여 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. n_{ax2} 는, 1 ~ 3 의 정수이다.]

[0494] W^2 의 중합성기 함유기에 있어서의「중합성기」란, 중합성기를 갖는 화합물이 라디칼 중합 등에 의해 중합되는 것을 가능하게 하는 기이며, 예를 들어 에틸렌성 이중 결합 등의 탄소 원자 간의 다중 결합을 포함하는 기를 말한다.

[0495] 중합성기 함유기로는, 중합성기만으로 구성되는 기여도 되고, 중합성기와 그 중합성기 이외의 다른 기로 구성되는 기여도 된다. 그 중합성기 이외의 다른 기로는, 치환기를 가져도 되는 2 가의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기 등을 들 수 있다.

[0496] 중합성기 함유기로는, 예를 들어, 화학식 : $C(R^{X11})(R^{X12})=C(R^{X13})-Ya^{x0}-$ 로 나타내는 기를 바람직하게 들 수 있다.

[0497] 이 화학식 중, R^{X11}, R^{X12} 및 R^{X13} 은, 각각 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기이고, Ya^{x0} 은, 단결합 또는 2 가의 연결기이다.

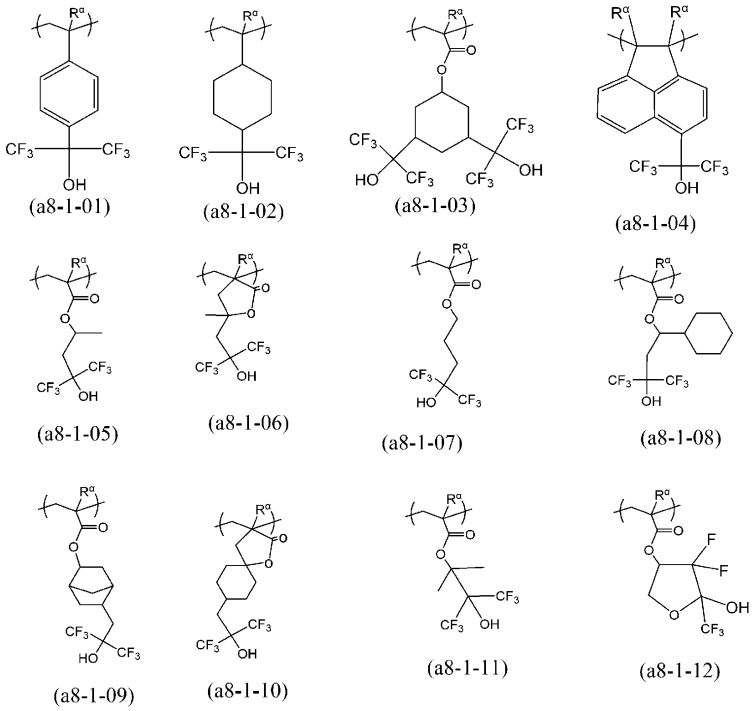
[0498] Ya^{x2} 와 W^2 가 형성하는 축합 고리로는, W^2 부위의 중합성기와 Ya^{x2} 가 형성하는 축합 고리, W^2 부위의 중합성기 이외의 다른 기와 Ya^{x2} 가 형성하는 축합 고리를 들 수 있다.

[0499] Ya^{x2} 와 W^2 가 형성하는 축합 고리는, 치환기를 가져도 된다.

[0500] 이하에, 구성 단위 (a8) 의 구체예를 나타낸다.

[0501] 하기의 식 중, R^{α} 는, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

[0502] [화학식 70]



[0503]

[0504] 상기 예시 중에서도, 구성 단위 (a8) 은, 화학식 (a8-1-01) ~ (a8-1-04), (a8-1-06), (a8-1-08), (a8-1-09), 및 (a8-1-10) 으로 각각 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하고, 화학식 (a8-1-01) ~ (a8-1-04), (a8-1-09) 로 각각 나타내는 구성 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하다.

[0505] (A1) 성분이 갖는 구성 단위 (a8) 은, 1 종이어도 되고 2 종 이상이어도 된다.

[0506] (A1) 성분에 있어서의 구성 단위 (a8) 의 비율은, (A1) 성분을 구성하는 전체 구성 단위의 합계 (100 몰%) 에 대하여, 0 ~ 50 몰% 인 것이 바람직하고, 0 ~ 30 몰% 인 것이 보다 바람직하다.

[0507] 레지스트 조성물이 함유하는 (A1) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0508] (A1) 성분으로는, 예를 들어, 구성 단위 (a0) 과 구성 단위 (a1) 의 반복 구조를 포함하는 고분자 화합물 ; 및 구성 단위 (a0) 과 구성 단위 (a1) 과 구성 단위 (a10) 의 반복 구조를 포함하는 고분자 화합물을 들 수 있다.

[0509] 이러한 (A1) 성분은, 각 구성 단위를 유도하는 모노머를 중합 용매에 용해시키고, 여기에, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 아조비스이소부티르산디메틸 (예를 들어 V-601 등) 등의 라디칼 중합 개시제를 첨가하여 중합시킴으로써 제조할 수 있다.

[0510] 혹은, 이러한 (A1) 성분은, 구성 단위 (a0) 을 유도하는 모노머, 구성 단위 (a1) 및 구성 단위 (a10) 을 유도하는 모노머를 중합 용매에 용해시키고, 여기에, 상기와 같은 라디칼 중합 개시제를 첨가하여 중합시키고, 그 후, 탈보호 반응을 실시함으로써 제조할 수 있다.

[0511] 또한, 중합시에, 예를 들어, $HS-CH_2-CH_2-CH_2-C(CF_3)_2-OH$ 와 같은 연쇄 이동제를 병용하여 사용함으로써, 말단에 $-C(CF_3)_2-OH$ 기를 도입해도 된다. 이와 같이, 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 하이드록시알킬기가 도입된 공중합체는, 현상 결함의 저감이나 LER (라인 에지 러프니스 : 라인 측벽의 불균일한 요철) 의 저감에 유효하다.

[0512] (A1) 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) (겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의한 폴리스티렌 환산 기준) 은, 특별히 한정되는 것은 아니며, 1000 ~ 50000 이 바람직하고, 5000 ~ 40000 이 보다 바람직하고, 10000 ~ 30000 이 더욱 바람직하다.

[0513] (A1) 성분의 Mw 가 이 범위의 바람직한 상한값 이하이면, 레지스트로서 사용하기에 충분한 레지스트 용제에 대한 용해성이 있고, 이 범위의 바람직한 하한값 이상이면, 내드라이 에칭성이나 레지스트 패턴 단면 형상이 양호하다.

[0514] (A1) 성분의 분산도 (Mw/Mn) 는, 특별히 한정되지 않고, 1.0 ~ 4.0 이 바람직하고, 1.0 ~ 3.0 이 보다 바람직하고, 1.0 ~ 2.0 이 특히 바람직하다. 또한, Mn 은 수평균 분자량을 나타낸다.

[0515] · (A2) 성분에 대해

[0516] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, (A) 성분으로서, 상기 (A1) 성분에 해당 하지 않는, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재 성분 (이하「(A2) 성분」이라고 한다) 을 병용해도 된다.

[0517] (A2) 성분으로는, 특별히 한정되지 않고, 화학 증폭형 레지스트 조성물용의 기재 성분으로서 종래부터 알려져 있는 다수의 것에서 임의로 선택하여 사용하면 된다.

[0518] (A2) 성분은, 고분자 화합물 또는 저분자 화합물의 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0519] (A) 성분 중의 (A1) 성분의 비율은, (A) 성분의 총 질량에 대하여, 25 질량% 이상이 바람직하고, 50 질량% 이상이 보다 바람직하고, 75 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 100 질량% 여도 된다. 그 비율이 25 질량% 이상이면, 고감도화나 해상성, 러프니스 개선 등의 다양한 리소그래피 특성이 우수한 레지스트 패턴이 형성되기 쉬워진다.

[0520] 본 실시형태의 레지스트 조성물 중, (A) 성분의 함유량은, 형성하고자 하는 레지스트막 두께 등에 따라 조정하면 된다.

[0521] <그 밖의 성분>

[0522] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 상기 서술한 (A) 성분에 추가하여, 그 밖의 성분을 추가로 함유해도 된다.
그 밖의 성분으로는, 예를 들어 이하에 나타내는 (B) 성분, (D) 성분, (E) 성분, (F) 성분, (S) 성분 등을 들 수 있다.

[0523] ≪산 발생제 성분 (B)≫

[0524] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 추가로, 노광에 의해 산을 발생시키는 산 발생제 성분 (B) 를 함유해도

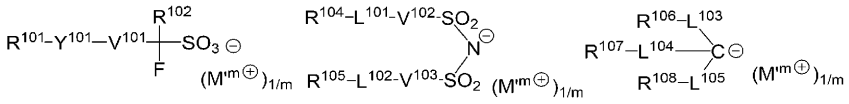
된다.

[0525] (B) 성분으로는, 특별히 한정되지 않고, 지금까지 화학 증폭형 레지스트 조성물용의 산 발생제로서 제안되어 있는 것을 사용할 수 있다.

[0526] 이와 같은 산 발생제로는, 요오도늄염이나 술포늄염 등의 오늄염계 산 발생제, 옥심술포네이트계 산 발생제 ; 비스알킬 또는 비스아릴술포닐디아조메탄류, 폴리(비스술포닐)디아조메탄류 등의 디아조메탄계 산 발생제 ; 니트로벤질술포네이트계 산 발생제, 이미노술포네이트계 산 발생제, 디술폰계 산 발생제 등 다종의 것을 들 수 있다.

[0527] 오늄염계 산 발생제로는, 예를 들어, 하기의 일반식 (b-1) 로 나타내는 화합물 (이하「(b-1) 성분」이라고도 한다), 일반식 (b-2) 로 나타내는 화합물 (이하「(b-2) 성분」이라고도 한다) 또는 일반식 (b-3) 으로 나타내는 화합물 (이하「(b-3) 성분」이라고도 한다) 을 들 수 있다.

[0528] [화학식 71]



(b-1) (b-2) (b-3)

[0529]

[0530] [식 중, R^{101} 및 R^{104} ~ R^{108} 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 고리형기, 치환기를 갖고 있어도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 사슬형의 알케닐기이다. R^{104} 와 R^{105} 는 서로 결합하여 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{102} 는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기 또는 불소 원자이다. Y^{101} 은, 산소 원자를 포함하는 2 가의 연결기 또는 단결합이다. V^{101} ~ V^{103} 은, 각각 독립적으로, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기이다. L^{101} ~ L^{102} 는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 산소 원자이다. L^{103} ~ L^{105} 는, 각각 독립적으로, 단결합, -CO- 또는 $-SO_2-$ 이다. m 은 1 이상의 정수로서, M'^{m+} 는 m 가의 오늄 카티온이다.]

[0531] {아니온부}

[0532] · (b-1) 성분에 있어서의 아니온

[0533] 식 (b-1) 중, R^{101} 은, 치환기를 가져도 되는 고리형기, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기이다.

[0534] 치환기를 가져도 되는 고리형기 :

[0535] 그 고리형기는, 고리형의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 그 고리형의 탄화수소기는, 방향족 탄화수소기여도 되고, 지방족 탄화수소기여도 된다. 지방족 탄화수소기는, 방향족성을 갖지 않는 탄화수소기를 의미한다. 또, 지방족 탄화수소기는, 포화인 것이 바람직하다.

[0536] R^{101} 에 있어서의 방향족 탄화수소기는, 방향 고리를 갖는 탄화수소기이다. 그 방향족 탄화수소기의 탄소 원자수는 3 ~ 30 인 것이 바람직하고, 5 ~ 30 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20 이 더욱 바람직하고, 6 ~ 15 가 특히 바람직하고, 6 ~ 10 이 가장 바람직하다. 단, 그 탄소 원자수에는, 치환기에 있어서의 탄소 원자수를 포함하지 않는 것으로 한다.

[0537] R^{101} 에 있어서의 방향족 탄화수소기가 갖는 방향 고리로서 구체적으로는, 벤젠, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 비페닐, 또는 이들 방향 고리를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자로 치환된 방향족 복소 고리 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리에 있어서의 헤테로 원자로는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0538] R^{101} 에 있어서의 방향족 탄화수소기로서 구체적으로는, 상기 방향 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 (아릴기 : 예를 들어, 페닐기, 나프틸기 등), 상기 방향 고리의 수소 원자의 1 개가 알킬렌기로 치환된 기 (예를

들어, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기 등) 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기 (아릴알킬기 중의 알킬사슬) 의 탄소 원자수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 2 인 것이 보다 바람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.

[0539] R^{101} 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기는, 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기를 들 수 있다.

[0540] 이 구조 중에 고리를 포함하는 지방족 탄화수소기로는, 지환식 탄화수소기 (지방족 탄화수소 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기), 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기의 말단에 결합한 기, 지환식 탄화수소기가 직사슬형 또는 분기사슬형의 지방족 탄화수소기의 도중에 개재되는 기 등을 들 수 있다.

[0541] 상기 지환식 탄화수소기는, 탄소 원자수가 3 ~ 20 인 것이 바람직하고, 3 ~ 12 인 것이 보다 바람직하다.

[0542] 상기 지환식 탄화수소기는, 다고리형기여도 되고, 단고리형기여도 된다. 단고리형의 지환식 탄화수소기로는, 모노시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다. 그 모노시클로알칸으로는, 탄소 원자수 3 ~ 6 의 것이 바람직하고, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다.
다고리형의 지환식 탄화수소기로는, 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하고, 그 폴리시클로알칸으로는, 탄소 원자수 7 ~ 30 의 것이 바람직하다. 그 중에서도, 그 폴리시클로알칸으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸, 테트라시클로도데칸 등의 가교 고리계의 다고리형 골격을 갖는 폴리시클로알칸 ; 스테로이드 골격을 갖는 고리형기 등의 축합 고리계의 다고리형 골격을 갖는 폴리시클로알칸이 보다 바람직하다.

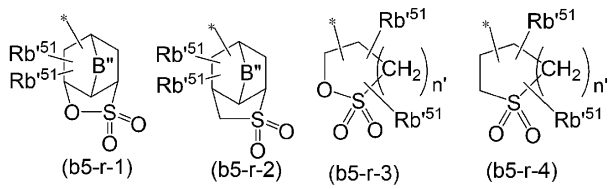
[0543] 그 중에서도, R^{101} 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기로는, 모노시클로알칸 또는 폴리시클로알칸으로부터 수소 원자를 1 개 이상 제거한 기가 바람직하고, 폴리시클로알칸으로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기가 보다 바람직하고, 아다만틸기, 노르보르닐기가 더욱 바람직하고, 아다만틸기가 특히 바람직하다.

[0544] 지환식 탄화수소기에 결합해도 되는, 직사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소 원자수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 1 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 1 ~ 3 이 가장 바람직하다. 직사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 직사슬형의 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.

[0545] 지환식 탄화수소기에 결합해도 되는, 분기사슬형의 지방족 탄화수소기는, 탄소 원자수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하고, 3 ~ 6 이 보다 바람직하고, 3 또는 4 가 더욱 바람직하고, 3 이 가장 바람직하다. 분기사슬형의 지방족 탄화수소기로는, 분기사슬형의 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 알킬테트라메틸렌기 등의 알킬알킬렌기 등을 들 수 있다. 알킬알킬렌기에 있어서의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 직사슬형의 알킬기가 바람직하다.

[0546] 또, R^{101} 에 있어서의 고리형의 탄화수소기는, 복소 고리 등과 같이 헤테로 원자를 포함해도 된다. 구체적으로는, 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기, 하기 일반식 (b5-r-1) ~ (b5-r-4) 로 각각 나타내는 $-SO_2-$ 함유 고리형기, 그 밖의 하기 화학식 (r-hr-1) ~ (r-hr-16) 으로 각각 나타내는 복소 고리형기를 들 수 있다. 식 중 * 는, 식 (b-1) 중의 Y^{101} 에 결합하는 결합손을 나타낸다.

[0547] [화학식 72]



[0548]

[0549] [식 중, Rb'^{51} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 수산기, -COOR", -OC(=O)R", 하이드록시알킬기 또는 시아노기이고 ; R" 는 수소 원자, 알킬기, 락톤 함유 고리형기, 또는, $-SO_2-$ 함유 고리형기이고 ; B" 는 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이고, n' 는 0 ~ 2 의 정수이다. * 는 결합손을 나타낸다.]

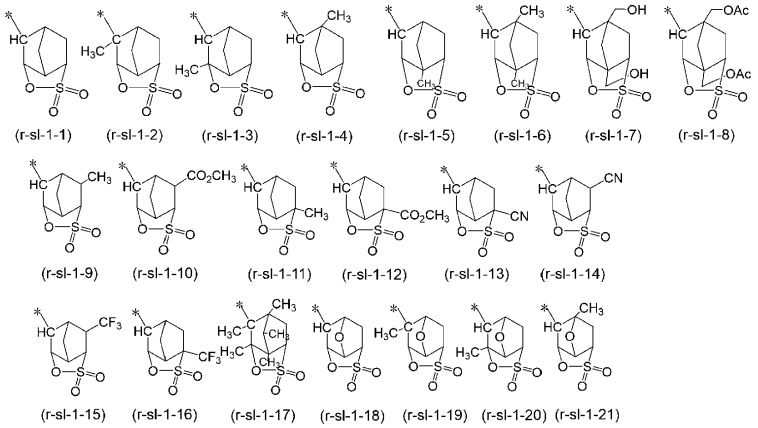
[0550] 상기 일반식 (b5-r-1) ~ (b5-r-2) 중, B" 는, 산소 원자 혹은 황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬렌기, 산소 원자 또는 황 원자이다.

[0551] B" 로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬렌기 또는 -O- 가 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기가 더욱 바람직하다.

[0552] 상기 일반식 (b5-r-1) ~ (b5-r-4) 중, Rb'^{51} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 수산기, -COOR", -OC(=O)R", 하이드록시알킬기 또는 시아노기이고, 그 중에서도, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 시아노기인 것이 바람직하다.

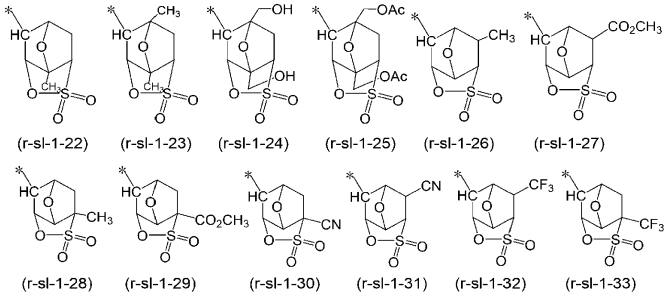
[0553] 하기에 일반식 (b5-r-1) ~ (b5-r-4) 로 각각 나타내는 기의 구체예를 든다. 식 중의「Ac」는, 아세틸기를 나타낸다.

[0554] [화학식 73]



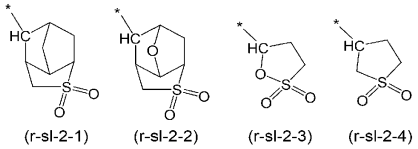
[0555]

[0556] [화학식 74]



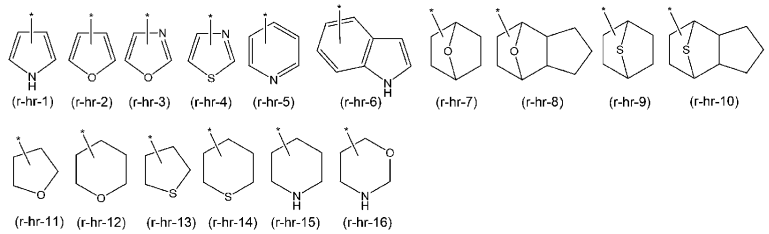
[0557]

[0558] [화학식 75]



[0559]

[0560] [화학식 76]



[0561]

[0562] R^{101} 의 고리형기에 있어서의 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 수산기, 카르보닐기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0563] 치환기로서의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하다.

[0564] 치환기로서의 알콕시기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기가 보다 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 가장 바람직하다.

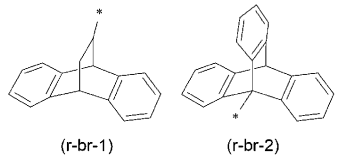
[0565] 치환기로서의 할로겐 원자로는, 불소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자가 바람직하다.

[0566] 치환기로서의 할로겐화알킬기로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, tert-부틸기 등의 수소 원자의 일부 또는 전부가 상기 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다.

[0567] 치환기로서의 카르보닐기는, 고리형의 탄화수소기를 구성하는 메틸렌기 ($-CH_2-$) 를 치환시키는 기이다.

[0568] R^{101} 에 있어서의 고리형의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소 고리와 방향 고리가 축합된 축합 고리를 포함하는 축합 고리형기여도 된다. 상기 축합 고리로는, 예를 들어, 가교 고리계의 다고리형 골격을 갖는 폴리시클로알칸에, 1 개 이상의 방향 고리가 축합된 것 등을 들 수 있다. 상기 가교 고리계 폴리시클로알칸의 구체예로는, 비시클로[2.2.1]헵탄 (노르보르난), 비시클로[2.2.2]옥탄 등의 비시클로알칸을 들 수 있다. 상기 축합 고리형기로는, 비시클로알칸에 2 개 또는 3 개의 방향 고리가 축합된 축합 고리를 포함하는 기가 바람직하고, 비시클로[2.2.2]옥탄에 2 개 또는 3 개의 방향 고리가 축합된 축합 고리를 포함하는 기가 보다 바람직하다. R^{101} 에 있어서의 축합 고리형기의 구체예로는, 하기 식 (r-br-1) ~ (r-br-2) 로 나타내는 것을 들 수 있다. 식 중 * 는, 식 (b-1) 중의 Y^{101} 에 결합하는 결합손을 나타낸다.

[0569] [화학식 77]



[0570]

[0571] R^{101} 에 있어서의 축합 고리형기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 수산기, 카르보닐기, 니트로기, 방향족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0572] 상기 축합 고리형기의 치환기로서의 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기는, 상기 R^{101} 에 있어서의 고리형기의 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0573] 상기 축합 고리형기의 치환기로서의 방향족 탄화수소기로는, 방향 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기 (아릴기 : 예를 들어, 페닐기, 나프틸기 등), 상기 방향 고리의 수소 원자의 1 개가 알킬렌기로 치환된 기 (예를 들어, 벤질기, 페네틸기, 1-나프틸메틸기, 2-나프틸메틸기, 1-나프틸에틸기, 2-나프틸에틸기 등의 아릴알킬기 등), 상기 식 (r-hr-1) ~ (r-hr-6) 으로 각각 나타내는 복소 고리형기 등을 들 수 있다.

[0574] 상기 축합 고리형기의 치환기로서의 지환식 탄화수소기로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 모노시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기 ; 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸, 테트라

시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자를 제거한 기 ; 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기 ; 상기 일반식 (b5-r-1) ~ (b5-r-4) 로 각각 나타내는 $-SO_2-$ 함유 고리형기 ; 상기 식 (r-hr-7) ~ (r-hr-16) 으로 각각 나타내는 복소 고리형기 등을 들 수 있다.

[0575] 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기 :

[0576] R^{101} 의 사슬형의 알킬기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형 중 어느 것이어도 된다.

[0577] 직사슬형의 알킬기로는, 탄소 원자수가 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 1 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 10 이 가장 바람직하다.

[0578] 분기사슬형의 알킬기로는, 탄소 원자수가 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.

[0579] 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기 :

[0580] R^{101} 의 사슬형의 알케닐기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형 중 어느 것이어도 되며, 탄소 원자수가 2 ~ 10 인 것이 바람직하고, 2 ~ 5 가 보다 바람직하고, 2 ~ 4 가 더욱 바람직하고, 3 이 특히 바람직하다. 직사슬형의 알케닐기로는, 예를 들어, 비닐기, 프로페닐기 (알릴기), 부티닐기 등을 들 수 있다. 분기사슬형의 알케닐기로는, 예를 들어, 1-메틸비닐기, 2-메틸비닐기, 1-메틸프로페닐기, 2-메틸프로페닐기 등을 들 수 있다.

[0581] 사슬형의 알케닐기로는, 상기 중에서도, 직사슬형의 알케닐기가 바람직하고, 비닐기, 프로페닐기가 보다 바람직하고, 비닐기가 특히 바람직하다.

[0582] R^{101} 의 사슬형의 알킬기 또는 알케닐기에 있어서의 치환기로는, 예를 들어, 알콕시기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 수산기, 카르보닐기, 니트로기, 아미노기, 상기 R^{101} 에 있어서의 고리형기 등을 들 수 있다.

[0583] 상기 중에서도, R^{101} 은, 치환기를 가져도 되는 고리형기가 바람직하고, 치환기를 가져도 되는 고리형의 탄화수소기인 것이 보다 바람직하다.

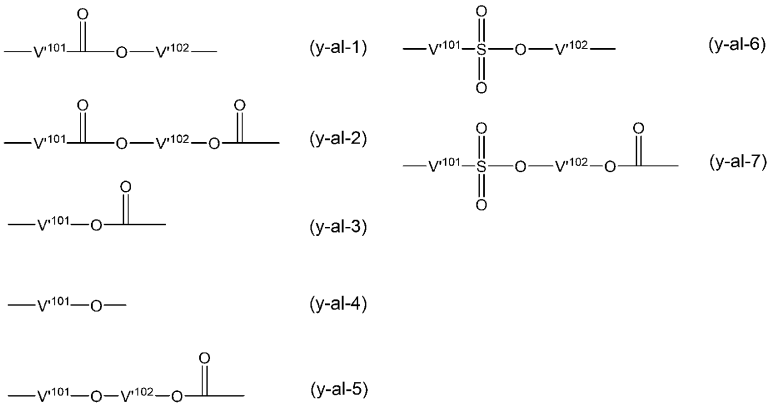
[0584] 고리형의 탄화수소기로서, 보다 구체적으로는, 페닐기, 나프틸기, 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 ; 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기 ; 상기 일반식 (b5-r-1) ~ (b5-r-4) 로 각각 나타내는 $-SO_2-$ 함유 고리형기가 바람직하고, 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기가 보다 바람직하고, 아다만틸기가 더욱 바람직하다.

[0585] 식 (b-1) 중, Y^{101} 은, 단결합 또는 산소 원자를 포함하는 2 가의 연결기이다.

[0586] Y^{101} 이 산소 원자를 포함하는 2 가의 연결기인 경우, 그 Y^{101} 은, 산소 원자 이외의 원자를 함유해도 된다. 산소 원자 이외의 원자로는, 예를 들어 탄소 원자, 수소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0587] 산소 원자를 포함하는 2 가의 연결기로는, 예를 들어 하기 일반식 (y-al-1) ~ (y-al-7) 로 각각 나타내는 연결기를 들 수 있다. 또한, 하기 일반식 (y-al-1) ~ (y-al-7) 에 있어서, 상기 식 (b-1) 중의 R^{101} 과 결합하는 것이, 하기 일반식 (y-al-1) ~ (y-al-7) 중의 V'^{101} 이다.

[0588] [화학식 78]



[0589]

[0590] [식 중, V'^{101} 은 단결합 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬렌기이고, V'^{102} 는 탄소 원자수 1 ~ 30 의 2 가의 포화 탄화수소기이다.]

[0591] V'^{102} 에 있어서의 2 가의 포화 탄화수소기는, 탄소 원자수 1 ~ 30 의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬렌기인 것이 더욱 바람직하다.

[0592] V'^{101} 및 V'^{102} 에 있어서의 알킬렌기로는, 직사슬형의 알킬렌기여도 되고 분기사슬형의 알킬렌기여도 되며, 직사슬형의 알킬렌기가 바람직하다.

[0593] V'^{101} 및 V'^{102} 에 있어서의 알킬렌기로서, 구체적으로는, 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 [$-CH_2CH_2-$] ; $-CH(CH_3)CH_2-$, $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 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.

[0594] 또, V'^{101} 또는 V'^{102} 에 있어서의 상기 알킬렌기에 있어서의 일부의 메틸렌기가, 탄소 원자수 5 ~ 10 의 2 가의 지방족 고리형기로 치환되어 있어도 된다. 당해 지방족 고리형기는, 상기 식 (a1-r-1) 중의 Ra'^{3} 의 고리형의 지방족 탄화수소기 (단고리형의 지방족 탄화수소기, 다고리형의 지방족 탄화수소기) 로부터 수소 원자를 추가로 1 개 제거한 2 가의 기가 바람직하고, 시클로헥실렌기, 1,5-아다만틸렌기 또는 2,6-아다만틸렌기가 보다 바람직하다.

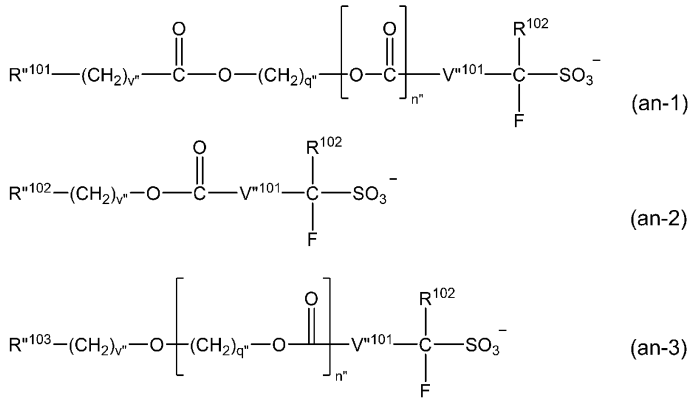
[0595] Y^{101} 로는, 에스테르 결합을 포함하는 2 가의 연결기, 또는 에테르 결합을 포함하는 2 가의 연결기가 바람직하고, 상기 식 (y-al-1) ~ (y-al-5) 로 각각 나타내는 연결기가 보다 바람직하다.

[0596] 식 (b-1) 중, V^{101} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기이다. V^{101} 에 있어서의 알킬렌기, 불소화알킬렌기는, 탄소 원자수 1 ~ 4 인 것이 바람직하다. 그 중에서도, V^{101} 은, 단결합, 또는 탄소 원자수 1 ~ 4 의 직사슬형의 불소화알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0597] 식 (b-1) 중, R^{102} 는, 불소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기이다. R^{102} 는, 불소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하고, 불소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0598] 상기 식 (b-1) 로 나타내는 아니온부의 구체예로는, 예를 들어, Y^{101} 이 단결합이 되는 경우, 트리플루오로메탄술포네이트 아니온이나 퍼플루오로부탄술포네이트 아니온 등의 불소화알킬술포네이트 아니온을 들 수 있고 ; Y^{101} 이 산소 원자를 포함하는 2 가의 연결기인 경우, 하기 식 (an-1) ~ (an-3) 중 어느 것으로 나타내는 아니온을 들 수 있다.

[0599] [화학식 79]



(an-1)

(an-2)

(an-3)

[0600]

[0601] [식 중, R''^{101} 은, 치환기를 가져도 되는 지방족 고리형기, 상기 화학식 (r-hr-1) ~ (r-hr-6) 으로 각각 나타내는 1 가의 복소 고리형기, 상기 식 (r-br-1) 혹은 (r-br-2) 로 나타내는 축합 고리형기, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 방향족 고리형기이다. R''^{102} 는, 치환기를 가져도 되는 지방족 고리형기, 상기 식 (r-br-1) 또는 (r-br-2) 로 나타내는 축합 고리형기, 상기 일반식 (a2-r-1), (a2-r-3) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기, 또는 상기 일반식 (b5-r-1) ~ (b5-r-4) 로 각각 나타내는 $-SO_2-$ 함유 고리형기이다. R''^{103} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 고리형기, 치환기를 가져도 되는 지방족 고리형기, 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기이다. V''^{101} 은, 단결합, 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소 원자수 1 ~ 4 의 불소화알킬렌기이다. R^{102} 는, 불소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기이다. v" 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, q" 는 각각 독립적으로 0 ~ 20 의 정수이고, n" 는 0 또는 1 이다.]

[0602] R''^{101}, R''^{102} 및 R''^{103} 의 치환기를 가져도 되는 지방족 고리형기는, 상기 식 (b-1) 중의 R^{101} 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기로서 예시한 기인 것이 바람직하다. 상기 치환기로는, 상기 식 (b-1) 중의 R^{101} 에 있어서의 고리형의 지방족 탄화수소기를 치환시켜도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0603] R''^{101} 및 R''^{103} 에 있어서의 치환기를 가져도 되는 방향족 고리형기는, 상기 식 (b-1) 중의 R^{101} 에 있어서의 고리형의 탄화수소기에 있어서의 방향족 탄화수소기로서 예시한 기인 것이 바람직하다. 상기 치환기로는, 상기 식 (b-1) 중의 R^{101} 에 있어서의 그 방향족 탄화수소기를 치환시켜도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0604] R''^{101} 에 있어서의 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기는, 상기 식 (b-1) 중의 R^{101} 에 있어서의 사슬형의 알킬기로서 예시한 기인 것이 바람직하다.

[0605] R''^{103} 에 있어서의 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기는, 상기 식 (b-1) 중의 R^{101} 에 있어서의 사슬형의 알케닐기로서 예시한 기인 것이 바람직하다.

[0606] V''^{101} 에 있어서의 알킬렌기 및 불소화알킬렌기는, 탄소 원자수 1 ~ 3 이 바람직하고, 탄소 원자수 1 또는 2 가 보다 바람직하다. V''^{101} 의 구체예로는, 예를 들어, $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, -CFH-, $-CH_2CFH-$, $-CH(CF_3)-$ 등을 들 수 있다.

[0607] 상기 식 (b-1) 로 나타내는 아니온부로는, 상기 식 (an-1) 로 나타내는 아니온부가 바람직하다. 그 중에서도, 상기 (an-1) 중의 R''^{101} 이, 치환기를 가져도 되는 방향족 고리형기인 것이 바람직하고, 치환기를 가져도 되는 페닐기인 것이 보다 바람직하다. 상기 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 알킬기, 또는 할로겐 원자를 들 수 있다. 상기 할로겐 원자로는, 브롬 원자, 또는 요오드 원자가 바람직하고, 요오드 원자가 보다 바람직하다.

[0608] · (b-2) 성분에 있어서의 아니온

[0609] 식 (b-2) 중, R^{104}, R^{105} 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 고리형기, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기이고, 각각 식 (b-1) 중의 R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있다. 단, R^{104}, R^{105} 는, 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0610] R^{104}, R^{105} 는, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 직사슬형 혹은 분기사슬형의 알킬기, 또는 직사슬형 혹은 분기사슬형의 불소화알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0611] 그 사슬형의 알킬기의 탄소 원자수는, 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1 ~ 7, 더욱 바람직하게는 탄소 원자수 1 ~ 3 이다. R^{104}, R^{105} 의 사슬형의 알킬기의 탄소 원자수는, 상기 탄소 원자수의 범위 내에 있어서, 레지스트용 용제에 대한 용해성도 양호하거나 하는 이유에 의해, 작을수록 바람직하다.

또, R^{104}, R^{105} 의 사슬형의 알킬기에 있어서는, 불소 원자로 치환되어 있는 수소 원자의 수가 많을수록, 산의 강도가 강해지고, 또, 250 ㎚ 이하의 고에너지광이나 전자선에 대한 투명성이 향상되기 때문에 바람직하다. 상기 사슬형의 알킬기 중의 불소 원자의 비율, 즉 불소화율은, 바람직하게는 70 ~ 100 %, 더욱 바람직하게는 90 ~ 100 % 이고, 가장 바람직하게는, 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬기이다.

[0612] 식 (b-2) 중, V^{102}, V^{103} 은, 각각 독립적으로, 단결합, 알킬렌기, 또는 불소화알킬렌기이고, 각각 식 (b-1) 중의 V^{101} 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0613] 식 (b-2) 중, L^{101}, L^{102} 는, 각각 독립적으로 단결합 또는 산소 원자이다.

[0614] · (b-3) 성분에 있어서의 아니온

[0615] 식 (b-3) 중, R^{106} ~ R^{108} 은, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 고리형기, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기이고, 각각 식 (b-1) 중의 R^{101} 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0616] 식 (b-3) 중, L^{103} ~ L^{105} 는, 각각 독립적으로, 단결합, -CO- 또는 $-SO_2-$ 이다.

[0617] 상기 중에서도, (B) 성분의 아니온부로는, (b-1) 성분에 있어서의 아니온이 바람직하다.

[0618] {카티온부}

[0619] 상기 식 (b-1), 식 (b-2), 식 (b-3) 중, M'^{m+} 는, m 가의 오늄 카티온을 나타낸다. 이 중에서도, 술포늄 카티온, 요오도늄 카티온이 바람직하다.

[0620] m 은, 1 이상의 정수이다.

[0621] 바람직한 카티온부 ($(M'^{m+})_{1/m}$) 로는, 상기 일반식 (ca-1) ~ (ca-3) 으로 각각 나타내는 유기 카티온을 들 수 있다. 카티온부로는, 상기 일반식 (ca-1) 로 나타내는 카티온이 보다 바람직하고, 상기 식 (ca-1-1) ~ (ca-1-75) 로 각각 나타내는 카티온이 더욱 바람직하다.

[0622] 본 실시형태의 레지스트 조성물에 있어서, (B) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 상기 (A1) 성분이 구성 단위 (a0) 을 갖기 때문에, (B) 성분을 함유하지 않아도 되다.

[0623] 레지스트 조성물에 있어서의 (B) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0 ~ 30 질량부가 바람직하고, 0 ~ 20 질량부가 보다 바람직하고, 0 ~ 10 질량부가 더욱 바람직하고, 0 ~ 5 질량부가 특히 바람직하다.

[0624] (B) 성분의 함유량을, 상기 바람직한 범위로 함으로써, 레지스트 조성물의 각 성분을 유기 용제에 용해시켰을 때, 균일한 용액이 얻어지기 쉽고, 레지스트 조성물로서의 보존 안정성이 양호해지기 때문에 바람직하다.

[0625] ≪염기 성분 (D)≫

[0626] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, (A) 성분에 더하여, 추가로, 노광에 의해 발생하는 산을 트랩 (즉, 산의 확산을 제어) 하는 염기 성분 (이하「(D) 성분」이라고도 한다) 을 함유하는 것이 바람직하다. (D) 성분은, 레지스트 조성물에 있어서 노광에 의해 발생하는 산을 트랩하는 퀜처 (산 확산 제어제) 로서 작용하는 것이다.

[0627] (D) 성분으로는, 예를 들어, 노광에 의해 분해되어 산 확산 제어성을 소실하는 광 붕괴성 염기 (D1) (이하「(D1) 성분」이라고 한다), 그 (D1) 성분에 해당하지 않는 함질소 유기 화합물 (D2) (이하「(D2) 성분」이라고 한다) 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 러프니스 저감성이 높아지기 쉬운 점에서, 광 붕괴성 염기 ((D1) 성분) 가 바람직하다. 또, (D1) 성분을 함유시킴으로써, 고감도화, 도포 결함의 발생 억제의 특성을 모두 높이기 쉬워진다.

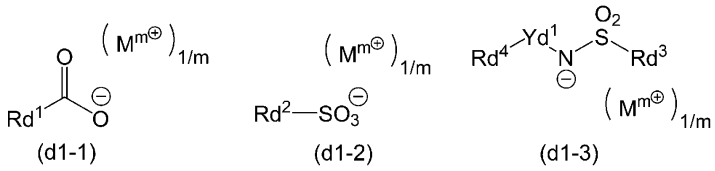
[0628] · (D1) 성분에 대해

[0629] (D1) 성분을 함유하는 레지스트 조성물로 함으로써, 레지스트 패턴을 형성할 때에, 레지스트막의 노광부와 미노광부의 콘트라스트를 보다 향상시킬 수 있다.

[0630] (D1) 성분으로는, 노광에 의해 분해되어 산 확산 제어성을 소실하는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 하기 일반식 (d1-1) 로 나타내는 화합물 (이하「(d1-1) 성분」이라고 한다), 하기 일반식 (d1-2) 로 나타내는 화합물 (이하「(d1-2) 성분」이라고 한다) 및 하기 일반식 (d1-3) 으로 나타내는 화합물 (이하「(d1-3) 성분」이라고 한다) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물이 바람직하다.

[0631] (d1-1) ~ (d1-3) 성분은, 레지스트막의 노광부에 있어서는 분해되어 산 확산 제어성 (염기성) 을 소실하기 때문에 퀜처로서 작용하지 않고, 레지스트막의 미노광부에 있어서 퀜처로서 작용한다.

[0632] [화학식 80]



[0633]

[0634] [식 중, Rd^1 ~ Rd^4 는 치환기를 가져도 되는 고리형기, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기이다. 단, 식 (d1-2) 중의 Rd^2 에 있어서의, S 원자에 인접하는 탄소 원자에는 불소 원자는 결합하고 있지 않은 것으로 한다. Yd^1 은 단결합 또는 2 가의 연결기이다. m 은 1 이상의 정수로서, M^{m+} 는 각각 독립적으로 m 가의 유기 카티온이다.]

[0635] {(d1-1) 성분}

[0636] · · 아니온부

[0637] 식 (d1-1) 중, Rd^1 은, 치환기를 가져도 되는 고리형기, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기이고, 각각 상기 R'^{201} 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0638] 이것들 중에서도, Rd^1 로는, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 치환기를 가져도 되는 지방족 고리형기, 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기가 바람직하다. 이들 기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 수산기, 옥소기, 알킬기, 아릴기, 불소 원자, 불소화알킬기, 상기 일반식 (a2-r-1) ~ (a2-r-7) 로 각각 나타내는 락톤 함유 고리형기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 또는 이것들의 조합을 들 수 있다. 에테르 결합이나 에스테르 결합을 치환기로서 포함하는 경우, 알킬렌기를 개재하고 있어도 되고, 이 경우의 치환기로는, 상기 식 (y-al-1) ~ (y-al-5) 로 각각 나타내는 연결기가 바람직하다. 또한, Rd^1 에 있어서의 방향족 탄화수소기, 지방족 고리형기, 또는 사슬형의 알킬기가, 치환기로서, 상기 일반식 (y-al-1) ~ (y-al-7) 로 각각 나타내는 연결기를 갖는 경우, 상기 일반식 (y-al-1) ~ (y-al-7) 에 있어서, 식 (d3-1) 중의 Rd^1 에 있어서의 방향족 탄화수소기, 지방족 고리형기, 또는 사슬형의 알킬기를 구성하는 탄소 원자에 결합하는 것이, 상기 일반식 (y-al-1) ~ (y-al-7) 중의 V'^{101} 이다.

[0639] 상기 방향족 탄화수소기로는, 페닐기, 나프틸기, 비시클로옥탄 골격을 포함하는 다고리 구조 (비시클로옥탄 골격과 이것 이외의 고리 구조로 이루어지는 다고리 구조) 를 바람직하게 들 수 있다.

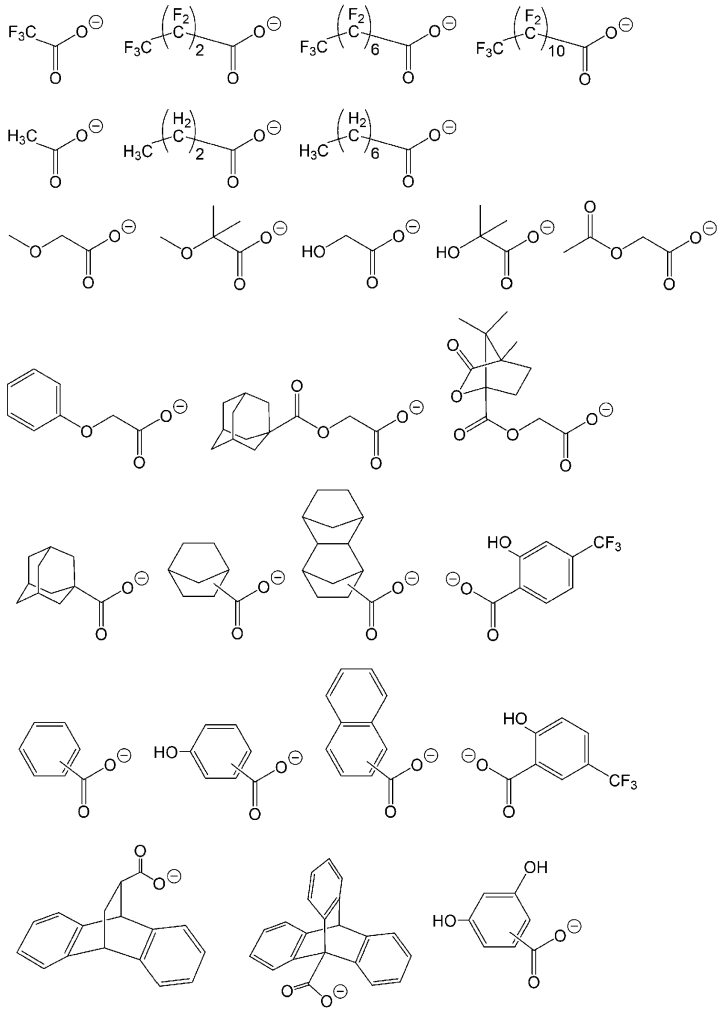
[0640] 상기 지방족 고리형기로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기인 것이 보다 바람직하다.

[0641] 상기 사슬형의 알킬기로는, 탄소 원자수가 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 직사슬형의 알킬기 ; 1-메틸에틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기 등의 분기사슬형의 알킬기를 들 수 있다.

[0642] 상기 사슬형의 알킬기가 치환기로서 불소 원자 또는 불소화알킬기를 갖는 불소화알킬기인 경우, 불소화알킬기의 탄소 원자수는, 1 ~ 11 이 바람직하고, 1 ~ 8 이 보다 바람직하고, 1 ~ 4 가 더욱 바람직하다. 그 불소화알킬기는, 불소 원자 이외의 원자를 함유해도 된다. 불소 원자 이외의 원자로는, 예를 들어 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 들 수 있다.

[0643] 이하에 (d1-1) 성분의 아니온부의 바람직한 구체예를 나타낸다.

[0644] [화학식 81]



[0645]

[0646] · · 카티온부

[0647] 식 (d1-1) 중, M^{m+} 는, m 가의 유기 카티온이다.

[0648] M^{m+} 의 유기 카티온으로는, 상기 일반식 (ca-1) ~ (ca-3) 으로 각각 나타내는 카티온과 동일한 것을 바람직하게 들 수 있고, 상기 일반식 (ca-1) 로 나타내는 카티온이 보다 바람직하고, 상기 식 (ca-1-1) ~ (ca-1-75) 로

각각 나타내는 카티온이 더욱 바람직하다.

[0649] (d1-1) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0650] {(d1-2) 성분}

[0651] ・・ 아니온부

[0652] 식 (d1-2) 중, Rd^2 는, 치환기를 가져도 되는 고리형기, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기이고, 상기 R'^{201} 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0653] 단, Rd^2 에 있어서의, S 원자에 인접하는 탄소 원자에는 불소 원자는 결합하고 있지 않은 (불소 치환되어 있지 않은) 것으로 한다. 이로써, (d1-2) 성분의 아니온이 적당한 약산 아니온이 되어, (D) 성분으로서의 퀜칭능이 향상된다.

[0654] Rd^2 로는, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 지방족 고리형기인 것이 바람직하고, 치환기를 가져도 되는 지방족 고리형기인 것이 보다 바람직하다.

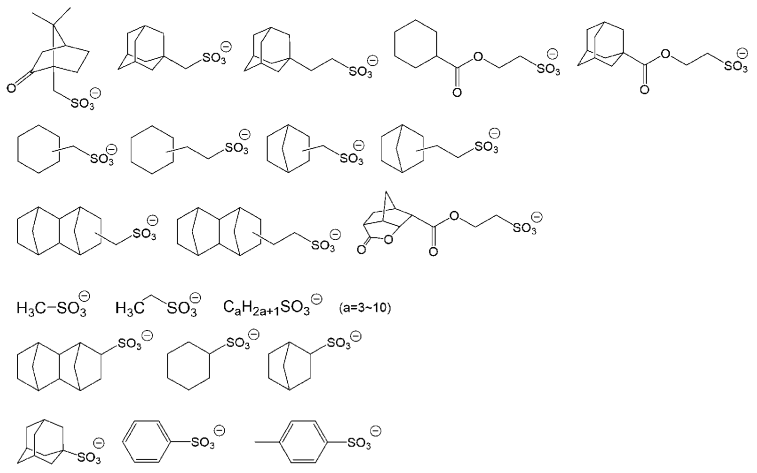
[0655] 그 사슬형의 알킬기로는, 탄소 원자수 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 3 ~ 10 인 것이 보다 바람직하다.

[0656] 그 지방족 고리형기로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸, 테트라시클로도데칸 등으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기 (치환기를 가져도 된다) ; 캠퍼로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 기인 것이 보다 바람직하다.

[0657] Rd^2 의 탄화수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 그 치환기로는, 상기 식 (d1-1) 의 Rd^1 에 있어서의 탄화수소기 (방향족 탄화수소기, 지방족 고리형기, 사슬형의 알킬기) 가 갖고 있어도 되는 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0658] 이하에 (d1-2) 성분의 아니온부의 바람직한 구체예를 나타낸다.

[0659] [화학식 82]

[0660] 

[0661] ・・ 카티온부

[0662] 식 (d1-2) 중, M^{m+} 는, m 가의 유기 카티온이고, 상기 식 (d1-1) 중의 M^{m+} 와 동일하다.

[0663] (d1-2) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0664] {(d1-3) 성분}

[0665] ・・ 아니온부

[0666] 식 (d1-3) 중, Rd^3 은 치환기를 가져도 되는 고리형기, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를

가져도 되는 사슬형의 알케닐기이고, 상기 R'^{201} 과 동일한 것을 들 수 있고, 불소 원자를 포함하는 고리형기, 사슬형의 알킬기, 또는 사슬형의 알케닐기인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 불소화알킬기가 바람직하고, 상기 Rd^1 의 불소화알킬기와 동일한 것이 보다 바람직하다.

[0667] 식 (d1-3) 중, Rd^4 는, 치환기를 가져도 되는 고리형기, 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 되는 사슬형의 알케닐기이고, 상기 R'^{201} 과 동일한 것을 들 수 있다.

[0668] 그 중에서도, 치환기를 가져도 되는 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 고리형기인 것이 바람직하다.

[0669] Rd^4 에 있어서의 알킬기는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. Rd^4 의 알킬기의 수소 원자의 일부가 수산기, 시아노기 등으로 치환되어 있어도 된다.

[0670] Rd^4 에 있어서의 알콕시기는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알콕시기로서 구체적으로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, tert-부톡시기를 들 수 있다. 그 중에서도, 메톡시기, 에톡시기가 바람직하다.

[0671] Rd^4 에 있어서의 알케닐기는, 상기 R'^{201} 에 있어서의 알케닐기와 동일한 것을 들 수 있고, 비닐기, 프로페닐기 (알릴기), 1-메틸프로페닐기, 2-메틸프로페닐기가 바람직하다. 이들 기는 추가로 치환기로서, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기를 갖고 있어도 된다.

[0672] Rd^4 에 있어서의 고리형기는, 상기 R'^{201} 에 있어서의 고리형기와 동일한 것을 들 수 있고, 시클로펜탄, 시클로헥산, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸, 테트라시클로도데칸 등의 시클로알칸으로부터 1 개 이상의 수소 원자를 제거한 지환식기, 또는, 페닐기, 나프틸기 등의 방향족기가 바람직하다. Rd^4 가 지환식기인 경우, 레지스트 조성물이 유기 용제에 양호하게 용해됨으로써, 리소그래피 특성이 양호해진다.

또, Rd^4 가 방향족기인 경우, EUV 등을 노광 광원으로 하는 리소그래피에 있어서, 그 레지스트 조성물이 광흡수 효율이 우수하고, 감도나 리소그래피 특성이 양호해진다.

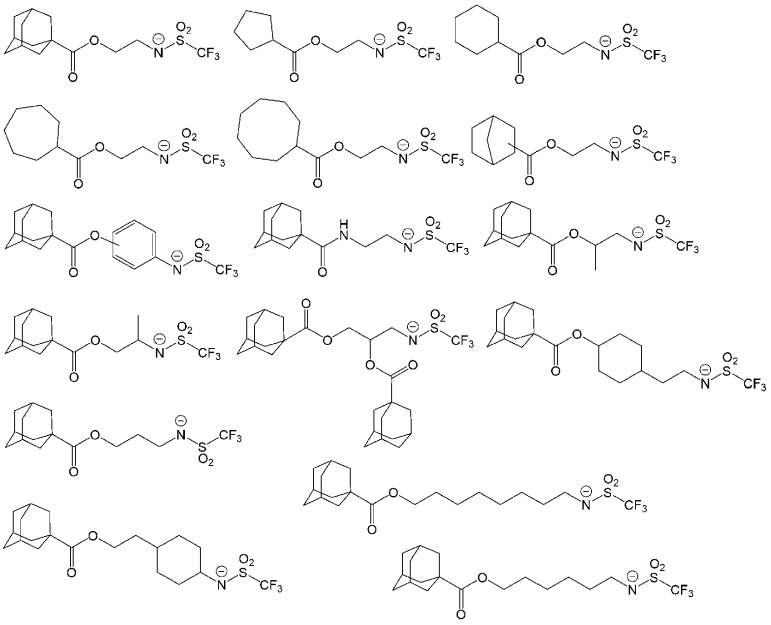
[0673] 식 (d1-3) 중, Yd^1 은, 단결합 또는 2 가의 연결기이다.

[0674] Yd^1 에 있어서의 2 가의 연결기로는, 특별히 한정되지 않지만, 치환기를 가져도 되는 2 가의 탄화수소기 (지방족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기), 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기 등을 들 수 있다. 이것들은 각각 상기 식 (a2-1) 중의 Ya^{21} 에 있어서의 2 가의 연결기에 대한 설명 중에서 예시한, 치환기를 가져도 되는 2 가의 탄화수소기, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0675] Yd^1 로는, 카르보닐기, 에스테르 결합, 아미드 결합, 알킬렌기 또는 이것들의 조합인 것이 바람직하다. 알킬렌기로는, 직사슬형 또는 분기사슬형의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하고, 메틸렌기 또는 에틸렌기인 것이 더욱 바람직하다.

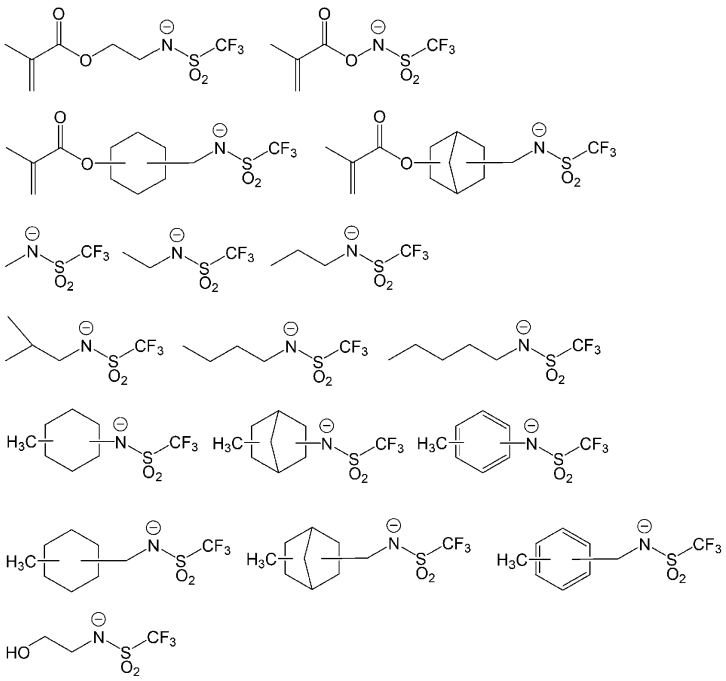
[0676] 이하에 (d1-3) 성분의 아니온부의 바람직한 구체예를 나타낸다.

[0677] [화학식 83]



[0678]

[0679] [화학식 84]



[0680]

[0681] · · 카티온부

[0682] 식 (d1-3) 중, M^{m+} 는, m 가의 유기 카티온이고, 상기 식 (d1-1) 중의 M^{m+} 와 동일하다.

[0683] (d1-3) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0684] (D1) 성분은, 상기 (d1-1) ~ (d1-3) 성분 중 어느 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0685] 레지스트 조성물이 (D1) 성분을 함유하는 경우, 레지스트 조성물 중의 (D1) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.5 ~ 15 질량부가 바람직하고, 1 ~ 10 질량부가 보다 바람직하고, 2 ~ 8 질량부가 더욱 바람직하다.

[0686] (D1) 성분의 함유량이 바람직한 하한값 이상이면, 특히 양호한 리소그래피 특성 및 레지스트 패턴 형상이 얻어지기 쉽다. 한편, 상한값 이하이면, 감도를 양호하게 유지할 수 있고, 스루풋도 우수하다.

[0687] 본 실시형태의 레지스트 조성물에 있어서, (D1) 성분은, 상기 (d1-1) 성분을 포함하는 것이 바람직하다.

[0688] 본 실시형태의 레지스트 조성물이 함유하는 (D) 성분 전체 중, (d1-1) 성분의 함유량은, 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, (D) 성분은 화합물 (d1-1) 성분만으로 이루어지는 것이어도 된다.

[0689] (D1) 성분의 제조 방법 :

[0690] 상기 (d1-1) 성분, (d1-2) 성분의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0691] 또, (d1-3) 성분의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, US2012-0149916호 공보에 기재된 방법과 동일하게 하여 제조된다.

[0692] · (D2) 성분에 대해

[0693] (D) 성분으로는, 상기 (D1) 성분에 해당하지 않는 함질소 유기 화합물 성분 (이하「(D2) 성분」이라고 한다) 을 함유해도 된다.

[0694] (D2) 성분으로는, 산 확산 제어제로서 작용하는 것이고, 또한 (D1) 성분에 해당하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 공지된 것으로부터 임의로 사용하면 된다. 그 중에서도, 지방족 아민이 바람직하고, 이 중에서도 특히 제 2 급 지방족 아민이나 제 3 급 지방족 아민이 보다 바람직하다.

[0695] 지방족 아민이란, 1 개 이상의 지방족기를 갖는 아민이고, 그 지방족기는 탄소 원자수가 1 ~ 12 인 것이 바람직하다.

[0696] 지방족 아민으로는, 암모니아 NH_3 의 수소 원자의 적어도 1 개를, 탄소 원자수 12 이하의 알킬기 혹은 하이드록시알킬기로 치환시킨 아민 (알킬아민 혹은 알킬알코올아민) 또는 고리형 아민을 들 수 있다.

[0697] 알킬아민 및 알킬알코올아민의 구체예로는, 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-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-노닐아민, 트리-n-데실아민, 트리-n-도데실아민 등의 트리알킬아민 ; 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디이소프로판올아민, 트리이소프로판올아민, 디-n-옥탄올아민, 트리-n-옥탄올아민 등의 알킬알코올아민을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 탄소 원자수 5 ~ 10 의 트리알킬아민이 더욱 바람직하고, 트리-n-펜틸아민 또는 트리-n-옥틸아민이 특히 바람직하다.

[0698] 고리형 아민으로는, 예를 들어, 헤테로 원자로서 질소 원자를 포함하는 복소 고리 화합물을 들 수 있다. 그 복소 고리 화합물로는, 단고리형의 것 (지방족 단고리형 아민) 이어도 되고 다고리형의 것 (지방족 다고리형 아민) 이어도 된다.

[0699] 지방족 단고리형 아민으로서, 구체적으로는, 피페리딘, 피페라진 등을 들 수 있다.

[0700] 지방족 다고리형 아민으로는, 탄소 원자수가 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.

[0701] 그 밖의 지방족 아민으로는, 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-하이드록시에톡시)에톡시}에틸]아민, 트리에탄올아민트리아세테이트 등을 들 수 있고, 트리에탄올아민트리아세테이트가 바람직하다.

[0702] 또, (D2) 성분으로는, 방향족 아민을 사용해도 된다.

[0703] 방향족 아민으로는, 4-디메틸아미노피리딘, 피롤, 인돌, 피라졸, 이미다졸 또는 이것들의 유도체, 트리벤질아민, 2,6-디이소프로필아닐린, N-tert-부톡시카르보닐피롤리딘, 2,6-디-tert-부틸피리딘 등을 들 수 있다.

[0704] 상기 중에서도, (D2) 성분은, 알킬아민인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 5 ~ 10 의 트리알킬아민이 보다 바람

직하다.

[0705] (D2) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0706] 레지스트 조성물이 (D2) 성분을 함유하는 경우, 레지스트 조성물 중, (D2) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.01 ~ 5 질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 5 질량부가 보다 바람직하고, 0.5 ~ 5 질량부가 더욱 바람직하다.

[0707] (D2) 성분의 함유량이 바람직한 하한값 이상이면, 특히 양호한 리소그래피 특성 및 레지스트 패턴 형상이 얻어지기 쉽다. 한편, 상한값 이하이면, 감도를 양호하게 유지할 수 있고, 스루풋도 우수하다.

[0708] ≪유기 카르복실산, 그리고 인의 옥소산 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 (E)≫

[0709] 본 실시형태의 레지스트 조성물에는, 감도 열화의 방지나, 레지스트 패턴 형상, 노광 후 시간 경과적 안정성 등의 향상의 목적으로, 임의의 성분으로서, 유기 카르복실산, 그리고 인의 옥소산 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 (E) (이하「(E) 성분」이라고 한다) 를 함유시킬 수 있다.

[0710] 유기 카르복실산으로서, 구체적으로는, 아세트산, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 살리실산이 바람직하다.

[0711] 인의 옥소산으로는, 인산, 포스폰산, 포스핀산 등을 들 수 있고, 이것들 중에서도 특히 포스폰산이 바람직하다.

[0712] 본 실시형태의 레지스트 조성물에 있어서, (E) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0713] 레지스트 조성물이 (E) 성분을 함유하는 경우, (E) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.01 ~ 5 질량부가 바람직하고, 0.05 ~ 3 질량부가 보다 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 리소그래피 특성이 보다 향상된다.

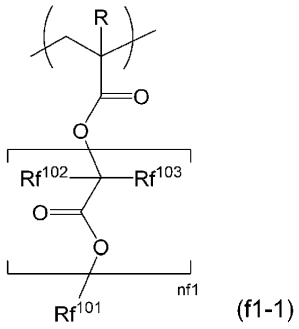
[0714] ≪불소 첨가제 성분 (F)≫

[0715] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 소수성 수지로서 불소 첨가제 성분 (이하「(F) 성분」이라고 한다) 을 함유해도 된다. (F) 성분은, 레지스트막에 발수성을 부여하기 위해 사용되며, (A) 성분과는 다른 수지로서 사용됨으로써 리소그래피 특성을 향상시킬 수 있다.

[0716] (F) 성분으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2010-002870호, 일본 공개특허공보 2010-032994호, 일본 공개특허공보 2010-277043호, 일본 공개특허공보 2011-13569호, 일본 공개특허공보 2011-128226호에 기재된 함불소 고분자 화합물을 사용할 수 있다.

[0717] (F) 성분으로서 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (f1-1) 로 나타내는 구성 단위 (f1) 을 갖는 중합체를 들 수 있다. 이 중합체로는, 하기 식 (f1-1) 로 나타내는 구성 단위 (f1) 만으로 이루어지는 중합체 (호모폴리머) ; 그 구성 단위 (f1) 과 상기 구성 단위 (a1) 의 공중합체 ; 그 구성 단위 (f1) 과 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 유도되는 구성 단위와 상기 구성 단위 (a1) 의 공중합체인 것이 바람직하고, 그 구성 단위 (f1) 과 상기 구성 단위 (a1) 의 공중합체인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 그 구성 단위 (f1) 과 공중합되는 상기 구성 단위 (a1) 로는, 1-에틸-1-시클로옥틸(메트)아크릴레이트로부터 유도되는 구성 단위, 1-메틸-1-아다만틸(메트)아크릴레이트로부터 유도되는 구성 단위가 바람직하고, 1-에틸-1-시클로옥틸(메트)아크릴레이트로부터 유도되는 구성 단위가 보다 바람직하다.

[0718] [화학식 85]



(f1-1)

[0719]

[0720] [식 중, R 은 상기와 동일하고, Rf^{102} 및 Rf^{103} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기를 나타내고, Rf^{102} 및 Rf^{103} 은 동일해도 되고 상이해도 된다. nf^{1} 은 0 ~ 5 의 정수이고, Rf^{101} 은 불소 원자를 포함하는 유기기이다.]

[0721] 식 (f1-1) 중, α 위치의 탄소 원자에 결합한 R 은, 상기와 동일하다. R 로는, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0722] 식 (f1-1) 중, Rf^{102} 및 Rf^{103} 의 할로겐 원자로는, 불소 원자가 바람직하다. Rf^{102} 및 Rf^{103} 의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 상기 R 의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기와 동일한 것을 들 수 있고, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하다. Rf^{102} 및 Rf^{103} 의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기로서, 구체적으로는, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 기를 들 수 있다. 그 할로겐 원자로는, 불소 원자가 바람직하다. 그 중에서도 Rf^{102} 및 Rf^{103} 으로는, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 또는 에틸기가 보다 바람직하고, 수소 원자가 더욱 바람직하다.

[0723] 식 (f1-1) 중, nf^{1} 은 0 ~ 5 의 정수이고, 0 ~ 3 의 정수가 바람직하고, 1 또는 2 인 것이 보다 바람직하다.

[0724] 식 (f1-1) 중, Rf^{101} 은, 불소 원자를 포함하는 유기기이고, 불소 원자를 포함하는 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0725] 불소 원자를 포함하는 탄화수소기로는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형 중 어느 것이어도 되며, 탄소 원자수는 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 15 인 것이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 ~ 10 이 특히 바람직하다.

[0726] 또, 불소 원자를 포함하는 탄화수소기는, 당해 탄화수소기에 있어서의 수소 원자의 25 % 이상이 불소화되어 있는 것이 바람직하고, 50 % 이상이 불소화되어 있는 것이 보다 바람직하고, 60 % 이상이 불소화되어 있는 것이, 침지 노광시의 레지스트막의 소수성이 높아지는 점에서 특히 바람직하다.

[0727] 그 중에서도, Rf^{101} 로는, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 불소화탄화수소기가 보다 바람직하고, 트리플루오로메틸기, $-CH_2-CF_3$, $-CH_2-CF_2-CF_3$, $-CH(CF_3)_2$, $-CH_2-CH_2-CF_3$, $-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$ 이 특히 바람직하다.

[0728] (F) 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) (겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 기준) 은, 1000 ~ 50000 이 바람직하고, 5000 ~ 40000 이 보다 바람직하고, 10000 ~ 30000 이 가장 바람직하다. 이 범위의 상한값 이하이면, 레지스트로서 사용하기에 레지스트용 용제에 대한 충분한 용해성이 있고, 이 범위의 하한값 이상이면, 레지스트막의 발수성이 양호하다.

[0729] (F) 성분의 분산도 (Mw/Mn) 는, 1.0 ~ 5.0 이 바람직하고, 1.0 ~ 3.0 이 보다 바람직하고, 1.0 ~ 2.5 가 가장 바람직하다.

[0730] 본 실시형태의 레지스트 조성물에 있어서, (F) 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0731] 레지스트 조성물이 (F) 성분을 함유하는 경우, (F) 성분의 함유량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여, 0.5 ~ 10 질량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 10 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0732] ≪유기 용제 성분 (S)≫

[0733] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 레지스트 재료를 유기 용제 성분 (이하「(S) 성분」이라고 한다) 에 용해시켜 제조할 수 있다.

[0734] 본 실시형태의 레지스트 조성물에 있어서, (S) 성분은, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 혼합 용제로 하여 사용해도 된다. 그 중에서도, PGMEA, PGME, γ-부티로락톤, EL, 시클로헥사논이 바람직하다.

[0735] 또, (S) 성분으로는, PGMEA 와 극성 용제를 혼합한 혼합 용제도 바람직하다. 그 배합비 (질량비) 는, PGMEA 와 극성 용제의 상용성 등을 고려하여 적절히 결정하면 된다.

[0736] (S) 성분으로는, PGMEA 및 EL 중에서 선택되는 적어도 1 종과 γ-부티로락톤의 혼합 용제도 바람직하다. 이 경우, 혼합 비율로는, 전자와 후자의 질량비가, 바람직하게는 70 : 30 ~ 95 : 5 가 된다.

[0737] (S) 성분의 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 기판 등에 도포 가능한 농도로, 도포 막두께에 따라 적절히 설정된다. 일반적으로는 레지스트 조성물의 고형분 농도가 0.1 ~ 20 질량%, 바람직하게는 0.2 ~ 15 질량% 의 범위 내가 되도록 (S) 성분은 사용된다.

[0738] 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 상기 레지스트 재료를 (S) 성분에 용해시킨 후, 폴리이미드 다공질막, 폴리아미드이미드 다공질막 등을 사용하여, 불순물 등의 제거를 실시해도 된다. 예를 들어, 폴리이미드 다공질막으로 이루어지는 필터, 폴리아미드이미드 다공질막으로 이루어지는 필터, 폴리이미드 다공질막 및 폴리아미드이미드 다공질막으로 이루어지는 필터 등을 사용하여, 레지스트 조성물의 여과를 실시해도 된다. 상기 폴리이미드 다공질막 및 상기 폴리아미드이미드 다공질막으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2016-155121호에 기재된 것 등이 예시된다.

[0739] 이상 설명한 본 실시형태의 레지스트 조성물은, 구성 단위 (a0) 을 갖는 수지 성분 (A1) 을 함유한다. 이로써, 고감도화를 도모할 수 있고, 또한 러프니스의 저감을 도모할 수 있다.

[0740] 상기와 같은 효과를 발휘하는 이유로는, 이하와 같이 추측된다.

[0741] 구성 단위 (a0) 은, 노광에 의해 산을 발생시키는 산 발생기를 포함하고, 산 발생기인 아니온부가 수지 성분 (A1) 에 편입되어 있다. 이로써, 노광에 의해 발생하는 산의 과잉 확산이 억제된다. 또한, 구성 단위 (a0) 의 아니온부는, 2 가의 연결기로 연결된 2 개의 고리형기를 포함하고, 적당한 강직성을 갖는다. 이와 같은 구조적 특징도 또한, 산의 과잉 확산의 억제에 기여하는 것으로 생각된다. 이와 같이, 산의 과잉 확산이 억제됨으로써, 러프니스가 저감되는 것으로 추측된다.

[0742] 또한, 구성 단위 (a0) 의 아니온부는, 적당한 크기를 갖고, 수지 성분 (A1) 에 포함되는 산 분해성기에 적당히 근접할 수 있다. 그 때문에, 산 분해성기가 탈보호되기 쉬워진다. 그 때문에, 감도가 높아지는 것으로 추측된다.

[0743] (레지스트 패턴 형성 방법)

[0744] 본 발명의 제 2 양태에 관련된 레지스트 패턴 형성 방법은, 지지체 상에, 상기 서술한 본 발명의 제 1 양태에 관련된 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광하는 공정, 및 상기 노광 후의 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 갖는 방법이다.

[0745] 이러한 레지스트 패턴 형성 방법의 일 실시형태로는, 예를 들어 이하와 같이 하여 실시하는 레지스트 패턴 형성 방법을 들 수 있다.

[0746] 먼저, 상기 서술한 실시형태의 레지스트 조성물을, 지지체 상에 스피너 등으로 도포하고, 베이크 (포스트 어플라이 베이크 (PAB)) 처리를, 예를 들어 80 ~ 150 ℃ 의 온도 조건에서 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시하여 레지스트막을 형성한다.

[0747] 다음으로, 그 레지스트막에 대하여, 예를 들어 전자선 묘화 장치, ArF 노광 장치 등의 노광 장치를 사용하여, 소정의 패턴이 형성된 마스크 (마스크 패턴) 를 개재한 노광 또는 마스크 패턴을 개재하지 않는 전자선의 직접 조사에 의한 묘화 등에 의한 선택적 노광을 실시한 후, 베이크 (포스트 익스포저 베이크 (PEB)) 처리를, 예를 들어 80 ~ 150 ℃ 의 온도 조건에서 40 ~ 120 초간, 바람직하게는 60 ~ 90 초간 실시한다.

[0748] 다음으로, 상기 레지스트막을 현상 처리한다. 현상 처리는, 알칼리 현상 프로세스의 경우에는, 알칼리 현상액을 사용하고, 용제 현상 프로세스의 경우에는, 유기 용제를 함유하는 현상액 (유기계 현상액) 을 사용하여 실시한다.

[0749] 현상 처리 후, 바람직하게는 린스 처리를 실시한다. 린스 처리는, 알칼리 현상 프로세스의 경우에는, 순수를 사용한 물 린스가 바람직하고, 용제 현상 프로세스의 경우에는, 유기 용제를 함유하는 린스액을 사용하는 것이 바람직하다.

[0750] 용제 현상 프로세스의 경우, 상기 현상 처리 또는 린스 처리 후, 패턴 상에 부착되어 있는 현상액 또는 린스액을, 초임계 유체에 의해 제거하는 처리를 실시해도 된다.

[0751] 현상 처리 후 또는 린스 처리 후, 건조를 실시한다. 또, 경우에 따라서는, 상기 현상 처리 후에 베이크 처리 (포스트 베이크) 를 실시해도 된다.

[0752] 지지체로는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 전자 부품용의 기판이나, 이것에 소정의 배선 패턴이 형성된 것 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 실리콘 웨이퍼, 구리, 크롬, 철, 알루미늄 등의 금속제의 기판이나, 유리 기판 등을 들 수 있다. 배선 패턴의 재료로는, 예를 들어 구리, 알루미늄, 니켈, 금 등이 사용 가능하다.

[0753] 노광에 사용하는 파장은, 특별히 한정되지 않고, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저, F_2 엑시머 레이저, EUV (극단 자외선), VUV (진공 자외선), EB (전자선), X 선, 연 X 선 등의 방사선을 사용하여 실시할 수 있다.

[0754] 레지스트막의 노광 방법은, 공기나 질소 등의 불활성 가스 중에서 실시하는 통상적인 노광 (드라이 노광) 이어도 되고, 액침 노광 (Liquid Immersion Lithography) 이어도 된다.

[0755] 액침 노광은, 미리 레지스트막과 노광 장치의 최하 위치의 렌즈 간을, 공기의 굴절률보다 큰 굴절률을 갖는 용매 (액침 매체) 로 채우고, 그 상태에서 노광 (침지 노광) 을 실시하는 노광 방법이다.

[0756] 액침 매체로는, 공기의 굴절률보다 크고, 또한 노광되는 레지스트막의 굴절률보다 작은 굴절률을 갖는 용매가 바람직하며, 예를 들어, 물, 불소계 불활성 액체, 실리콘계 용제, 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.

[0757] 액침 매체로는, 물이 바람직하게 사용된다.

[0758] 알칼리 현상 프로세스에서 현상 처리에 사용하는 알칼리 현상액으로는, 예를 들어 0.1 ~ 10 질량% 테트라메틸암모늄하이드록시드 (TMAH) 수용액을 들 수 있다.

[0759] 용제 현상 프로세스에서 현상 처리에 사용하는 유기계 현상액이 함유하는 유기 용제로는, (A) 성분 (노광 전의 (A) 성분) 을 용해시킬 수 있는 것이면 되며, 공지된 유기 용제 중에서 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로는, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 니트릴계 용제, 아미드계 용제, 에테르계 용제 등의 극성 용제, 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다.

[0760] 에스테르계 용제로는, 예를 들어, 아세트산메틸, 아세트산부틸, 아세트산에틸, 아세트산이소프로필, 아세트산펜틸, 아세트산이소펜틸, 아세트산아밀, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산부틸, 포름산프로필, 락트산에틸, 락트산부틸, 락트산프로필, 부탄산부틸, 2-하이드록시이소부티르산메틸, 아세트산이소아밀, 이소부티르산이소부틸, 및 프로피온산부틸을 들 수 있다.

[0761] 니트릴계 용제로는, 예를 들어, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 발레로니트릴, 부티로니트릴 등을 들 수 있다.

[0762] 유기계 현상액에는, 필요에 따라 공지된 첨가제를 배합할 수 있다. 그 첨가제로는, 예를 들어 계면 활성제를 들 수 있다. 계면 활성제로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이온성이나 비이온성의 불소계 및/또는 실리콘계 계면 활성제 등을 사용할 수 있다.

[0763] 현상 처리는, 공지된 현상 방법에 의해 실시하는 것이 가능하며, 예를 들어 현상액 중에 지지체를 일정 시간 침지시키는 방법 (딥법), 지지체 표면에 현상액을 표면 장력에 의해 쌓아올려 일정 시간 정지 (靜止) 하는 방법 (퍼들법), 지지체 표면에 현상액을 분무하는 방법 (스프레이법), 일정 속도로 회전하고 있는 지지체 상에 일정 속도로 현상액 도출 (塗出) 노즐을 스캔하면서 현상액을 계속해서 도출하는 방법 (다이나믹 디스펜스법) 등을 들 수 있다.

[0764] 용제 현상 프로세스에서 현상 처리 후의 린스 처리에 사용하는 린스액이 함유하는 유기 용제로는, 예를 들어 상기 유기계 현상액에 사용하는 유기 용제로서 예시한 유기 용제 중, 레지스트 패턴을 용해시키기 어려운 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 통상적으로, 탄화수소계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 아미드계 용제 및 에테르계 용제에서 선택되는 적어도 1 종류의 용제를 사용한다.

[0765] 이들 유기 용제는, 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또, 상기 이외의 유기 용제나 물과 혼합하여 사용해도 된다.

[0766] 린스액을 사용한 린스 처리 (세정 처리) 는, 공지된 린스 방법에 의해 실시할 수 있다. 그 린스 처리의 방법으로는, 예를 들어 일정 속도로 회전하고 있는 지지체 상에 린스액을 계속해서 도출하는 방법 (회전 도포법), 린스액 중에 지지체를 일정 시간 침지시키는 방법 (딥법), 지지체 표면에 린스액을 분무하는 방법 (스프레이법) 등을 들 수 있다.

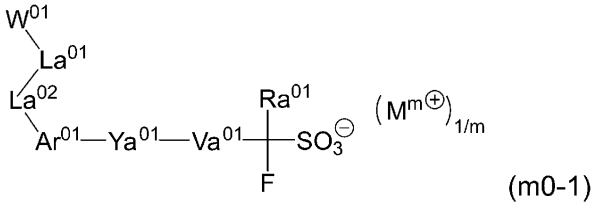
[0767] 이상 설명한 본 실시형태의 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 상기 서술한 레지스트 조성물이 사용되고 있기 때문에, 고감도화를 도모할 수 있고, 러프니스의 저감성이 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0768] 상기 서술한 실시형태의 레지스트 조성물, 및 상기 서술한 실시형태의 패턴 형성 방법에 있어서 사용되는 각종 재료 (예를 들어, 레지스트 용제, 현상액, 린스액, 반사 방지막 형성용 조성물, 탑코트 형성용 조성물 등) 는, 금속, 할로겐을 포함하는 금속염, 산, 알칼리, 황 원자 또는 인 원자를 포함하는 성분 등의 불순물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 여기서, 금속 원자를 포함하는 불순물로는, Na, K, Ca, Fe, Cu, Mn, Mg, Al, Cr, Ni, Zn, Ag, Sn, Pb, Li, 또는 이것들의 염 등을 들 수 있다. 이들 재료에 포함되는 불순물의 함유량으로는, 200 ppb 이하가 바람직하고, 1 ppb 이하가 보다 바람직하고, 100 ppt (parts per trillion) 이하가 더욱 바람직하고, 10 ppt 이하가 특히 바람직하고, 실질적으로 포함하지 않는 것 (측정 장치의 검출 한계 이하인 것) 이 가장 바람직하다.

[0769] (화합물)

[0770] 본 발명의 제 3 양태에 관련된 화합물은, 하기 일반식 (m0-1) 로 나타내는 화합물 (이하,「화합물 (M0)」이라고도 한다) 이다.

[0771] [화학식 86]



(m0-1)

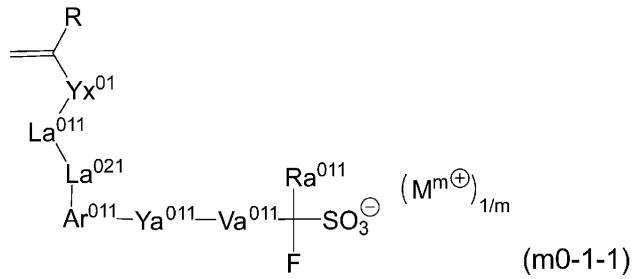
[0772]

[0773] [식 중, W^{01} 은, 중합성기 함유기를 나타낸다. La^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. La^{02} 는, 2 가의 연결기를 나타낸다. Ar^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ya^{01} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Va^{01} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. 단, Ya^{01} 및 Va^{01} 이 모두 단결합이 되지는 않는다. Ra^{01} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기를 나타낸다. M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

[0774] 상기 일반식 (m0-1) 중, W^{01}, La^{01}, La^{02}, Ar^{01}, Ya^{01}, Va^{01}, Ra^{01}, 및 M^{m+} 는, 상기 식 (a0-1) 중의 W^{01}, La^{01}, La^{02}, Ar^{01}, Ya^{01}, Va^{01}, Ra^{01}, 및 M^{m+} 와 각각 동일하다.

[0775] 화합물 (M0) 은, 하기 일반식 (m0-1-1) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0776] [화학식 87]



(m0-1-1)

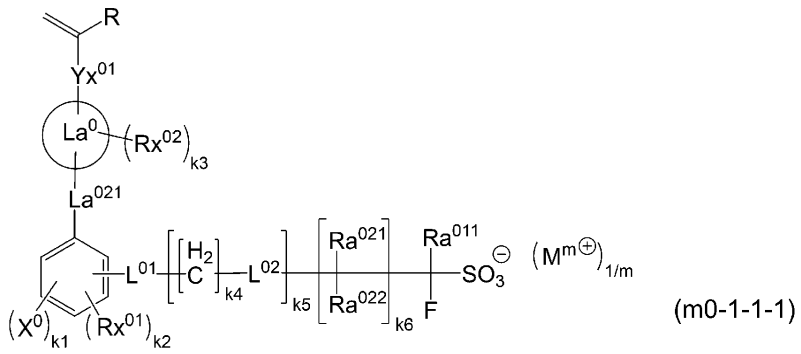
[0777]

[0778] [식 중, R 은, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 할로겐화알킬기를 나타낸다. Yx^{01} 은, 헤테로 원자를 포함하는 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. La^{011} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. La^{021} 은, 2 가의 연결기를 나타낸다. Ar^{011} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ya^{011} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Va^{011} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. 단, Ya^{011} 및 Va^{011} 이 모두 단결합이 되지는 않는다. Ra^{011} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기이다. M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

[0779] 상기 식 (m0-1-1) 중의 R, Yx^{01}, La^{011}, La^{021}, Ar^{011}, Ya^{011}, Va^{011}, Ra^{011}, 및 M^{m+} 는, 상기 식 (a0-1-1) 중의 R, Yx^{01}, La^{011}, La^{021}, Ar^{011}, Ya^{011}, Va^{011}, Ra^{011}, 및 M^{m+} 와 각각 동일하다.

[0780] 화합물 (M0) 은, 하기 일반식 (m0-1-1-1) 로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.

[0781] [화학식 88]



(m0-1-1-1)

[0782]

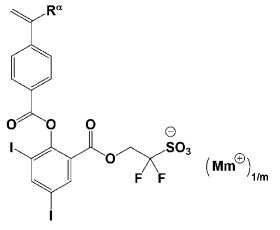
[0783] [식 중, R, Yx^{01}, La^{021}, 및 Ra^{011} 은, 상기 일반식 (a0-1-1) 중의 R, Yx^{01}, La^{021}, 및 Ra^{011} 과 각각 동일하다. La^{0} 은, 방향족 탄화수소 고리 또는 지방족 탄화수소 고리를 나타낸다. L^{01} 및 L^{02} 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CO-, -OCO-, -COO-, -NH-, $-SO_2-$, $-N(R^a)-C(=O)-$, $-N(R^a)-$, $-C(R^a)(R^a)-N(R^a)-$, $-C(R^a)(N(R^a)(R^a))-$, 또는, $-C(=O)-N(R^a)-$ 를 나타낸다. R^a 는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. Ra^{021} 및 Ra^{022} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기를 나타낸다. X^{0} 은, 요오드 원자를 나타낸다. Rx^{01} 은, 요오드 원자 이외의 치환기를 나타낸다. Rx^{02} 는, 치환기를 나타낸다. k1 및 k2 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, $k1 + k2 \leq 4$ 이다. k3 은, 원자가가 허용하는 한, 0 이상의 정수이다. k4 는 1 ~ 5 의 정수를 나타내고, k5 는 0 또는 1 을 나타내고, k6 은 0 ~ 5 의 정수를 나타낸다. k6 이 2 이상일 때, 복수의 Ra^{021} 은 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. k6 이 2 이상일 때, 복수의 Ra^{022} 는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. L^{01} 이 단결합일 때, k5 및 k6 이 모두 0

이 되지는 않는다. M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

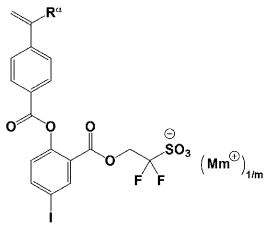
[0784] 상기 식 (m0-1-1-1) 중의 R, Yx^{01}, La^{021}, Ra^{011}, L^{01}, L^{02}, Ra^{021}, Ra^{022}, Rx^{01}, Rx^{02}, k1 ~ k6, 및 M^{m+} 는, 상기 식 (a0-1-1) 중의 R, Yx^{01}, La^{021}, Ra^{011}, L^{01}, L^{02}, Ra^{021}, Ra^{022}, Rx^{01}, Rx^{02}, k1 ~ k6, 및 M^{m+} 와 각각 동일하다.

[0785] 화합물 (M0) 의 구체예를 이하에 들지만, 이것들에 한정되지 않는다. 이하의 각 식 중, R^{α} 는, 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. M^{m+} 는 m 가의 카티온이다. m 은 1 이상의 정수이다.

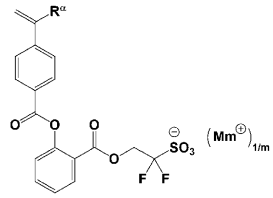
[0786] [화학식 89]



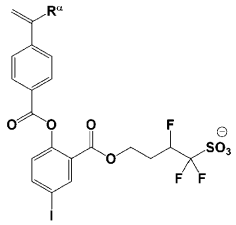
(M01-an-1)



(M01-an-2)



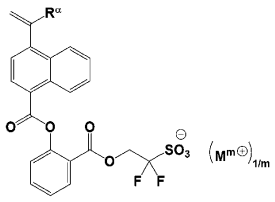
(M01-an-3)



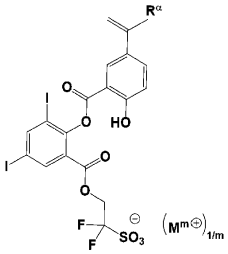
(M01-an-4)

[0787]

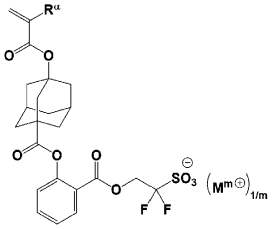
[0788] [화학식 90]



(M01-an-5)



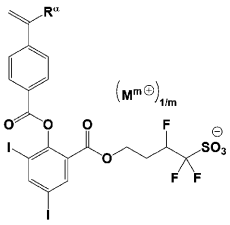
(M01-an-6)



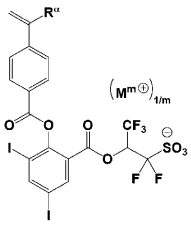
(M01-an-7)

[0789]

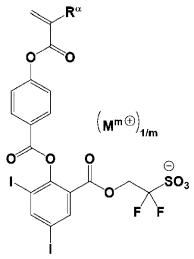
[0790] [화학식 91]



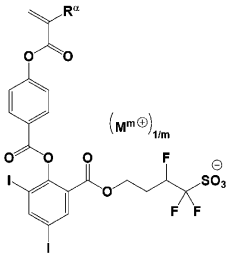
(M01-an-8)



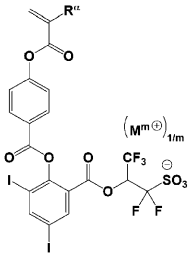
(M01-an-9)



(M01-an-10)



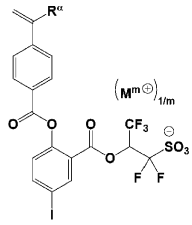
(M01-an-11)



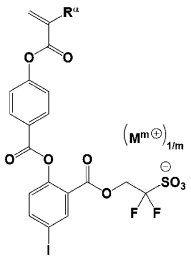
(M01-an-12)

[0791]

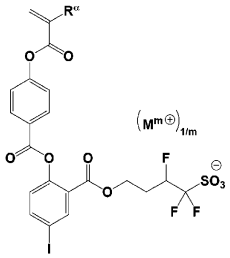
[0792] [화학식 92]



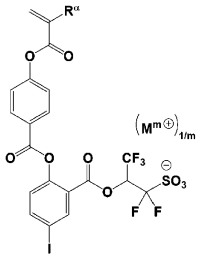
(M01-an-13)



(M01-an-14)



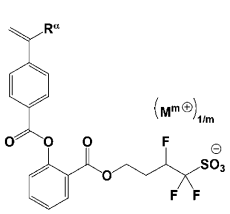
(M01-an-15)



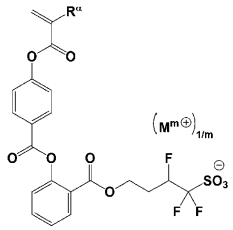
(M01-an-16)

[0793]

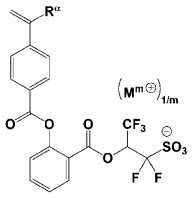
[0794] [화학식 93]



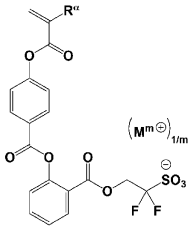
(M01-an-17)



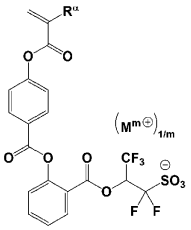
(M01-an-18)



(M01-an-19)



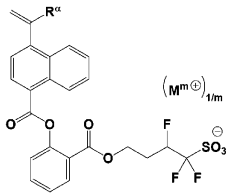
(M01-an-20)



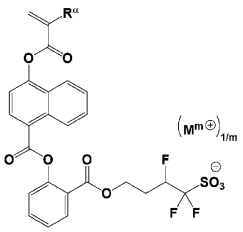
(M01-an-21)

[0795]

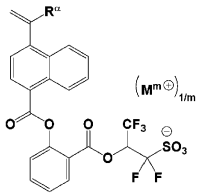
[0796] [화학식 94]



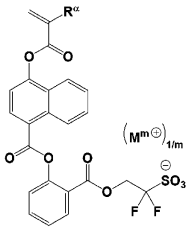
(M01-an-22)



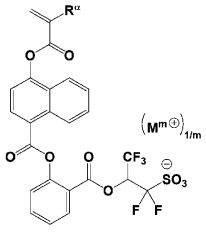
(M01-an-23)



(M01-an-24)



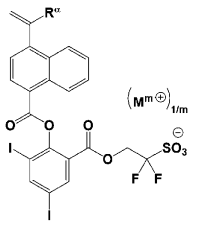
(M01-an-25)



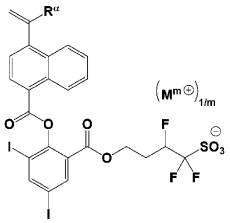
(M01-an-26)

[0797]

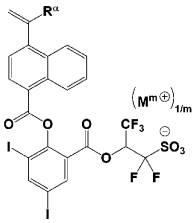
[0798] [화학식 95]



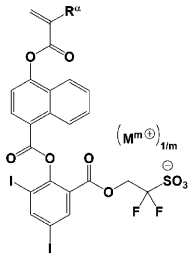
(M01-an-27)



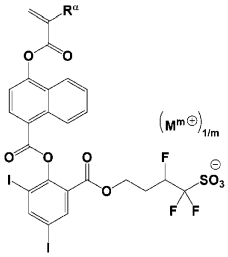
(M01-an-28)



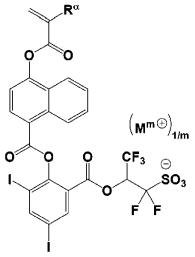
(M01-an-29)



(M01-an-30)



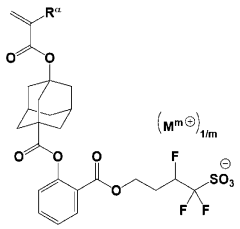
(M01-an-31)



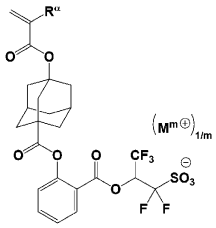
(M01-an-32)

[0799]

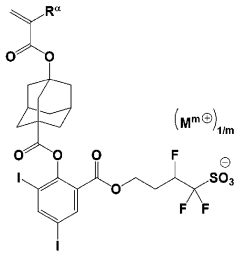
[0800] [화학식 96]



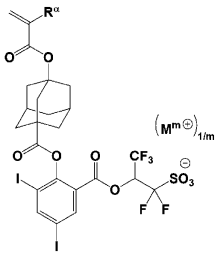
(M01-an-33)



(M01-an-34)



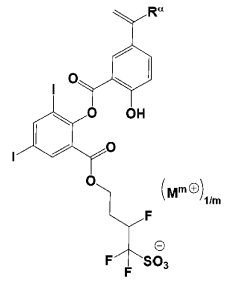
(M01-an-35)



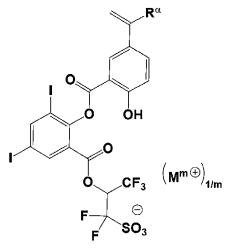
(M01-an-36)

[0801]

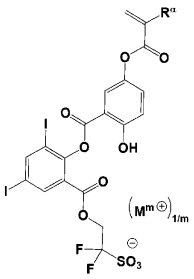
[0802] [화학식 97]



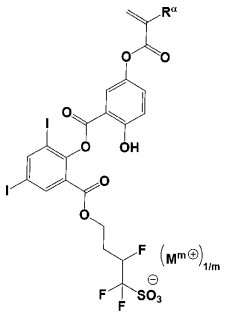
(M01-an-37)



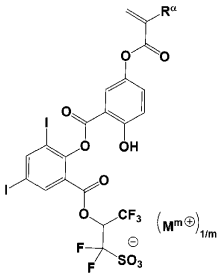
(M01-an-38)



(M01-an-39)



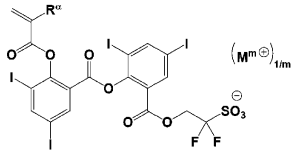
(M01-an-40)



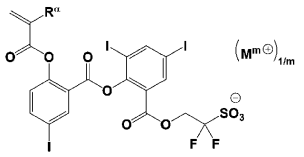
(M01-an-41)

[0803]

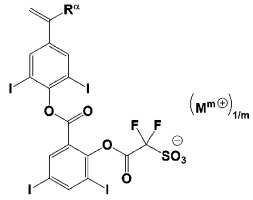
[0804] [화학식 98]



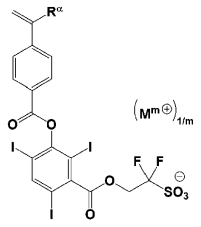
(M01-an-42)



(M01-an-43)



(M01-an-44)



(M01-an-45)

[0805]

[0806] 화합물 (M0) 은, 상기 식 (M01-an-1) ~ (M01-an-45) 중 어느 것으로 나타내는 화합물이 바람직하고, 상기 식 (M01-an-1) ~ (M01-an-7), 및 (M01-an-42) ~ (M01-an-45) 중 어느 것으로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.

[0807] (화합물 (M0) 의 제조 방법)

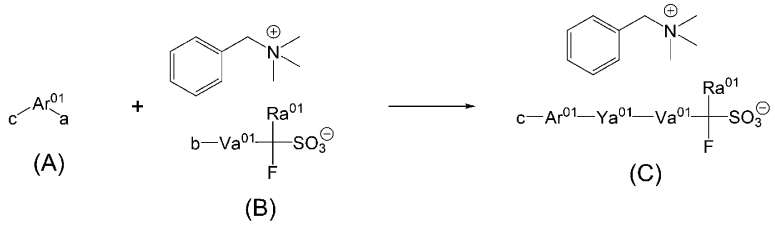
[0808] 본 실시형태의 화합물 (M0) 은, 공지된 방법을 조합하여 제조할 수 있다.

[0809] 화합물 (M0) 은, 예를 들어, 후술하는 반응 (I) ~ (III) 에 의해 얻을 수 있다.

[0810] <반응 (I)>

[0811] 반응 (I) 에서는, 예를 들어, 하기 일반식 (A) 로 나타내는 화합물과, 하기 일반식 (B) 로 나타내는 화합물의 반응에 의해, 하기 일반식 (C) 로 나타내는 화합물을 얻는다.

[0812] [화학식 99]



[0813]

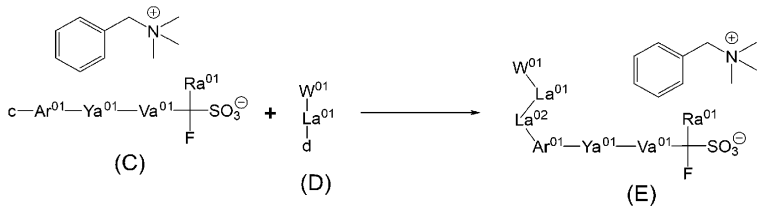
[0814] [반응식 중, Ar^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Va^{01} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. Ra^{01} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기를 나타낸다. Ya^{01} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. a 및 b 는, 양자의 축합 반응에 의해, 2 가의 연결기 또는 단결합을 형성할 수 있는 기이다. c 는, 후술하는 d 와의 축합 반응에 의해, 2 가의 연결기 또는 단결합을 형성할 수 있는 기이다.]

[0815] 상기 반응식 중의 Ar^{01}, Va^{01}, Ra^{01}, 및 Ya^{01} 는, 상기 일반식 (a0-1) 중의 Ar^{01}, Va^{01}, Ra^{01}, 및 Ya^{01} 과 각각 동일하다. a 및 b 는, 양자의 축합 반응에 의해, 2 가의 연결기 또는 단결합을 형성할 수 있는 기이다. 예를 들어, a 및 b 중 어느 일방이 하이드록시기이고, 타방이 카르복시기인 것이 바람직하다. c 는, 예를 들어, 하이드록시기 또는 카르복시기이다.

[0816] <반응 (II)>

[0817] 반응 (II) 에서는, 일반식 (C) 로 나타내는 화합물과, 하기 일반식 (D) 로 나타내는 화합물의 반응에 의해, 하기 일반식 (E) 로 나타내는 화합물을 얻는다.

[0818] [화학식 100]



[0819]

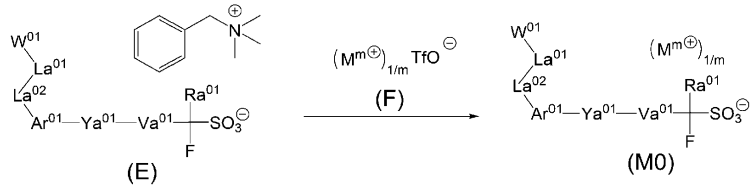
[0820] [반응식 중, W^{01} 은, 중합성기 함유기를 나타낸다. La^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. Ar^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ya^{01} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Va^{01} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. Ra^{01} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기를 나타낸다. La^{02} 는, 2 가의 연결기를 나타낸다. c 및 d 는, 양자의 축합 반응에 의해, 2 가의 연결기를 형성할 수 있는 기이다.]

[0821] 상기 반응식 중의 W^{01}, La^{01}, La^{02}, Ar^{01}, Ya^{01}, Va^{01}, 및 Ra^{01} 은, 상기 일반식 (a0-1) 중의 W^{01}, La^{01}, La^{02}, Ar^{01}, Ya^{01}, Va^{01}, 및 Ra^{01} 과 각각 동일하다. c 및 d 는, 양자의 축합 반응에 의해, 2 가의 연결기를 형성할 수 있는 기이다. 예를 들어, c 및 d 중 어느 일방이 하이드록시기이고, 타방이 카르복시기인 것이 바람직하다.

[0822] <반응 (III)>

[0823] 반응 (III) 에서는, 일반식 (E) 로 나타내는 화합물과 하기 일반식 (F) 로 나타내는 화합물의 염 교환 반응을 실시함으로써, 화합물 (M0) 을 얻는다. 상기 서술한 각 화합물은, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 합성해도 된다.

[0824] [화학식 101]



[0825]

[0826] [식 중, W^{01} 은, 중합성기 함유기를 나타낸다. La^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 지환식 탄화수소기를 나타낸다. La^{02} 는, 2 가의 연결기를 나타낸다. Ar^{01} 은, 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. Ya^{01} 은, 2 가의 연결기 또는 단결합을 나타낸다. Va^{01} 은, 단결합, 알킬렌기 또는 불소화알킬렌기를 나타낸다. Ra^{01} 은, 수소 원자, 불소 원자, 또는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 불소화알킬기를 나타낸다. M^{m+} 는 m 가의 카티온이다.]

[0827] 상기 반응식 중의 W^{01}, La^{01}, La^{02}, Ar^{01}, Ya^{01}, Va^{01}, Ra^{01}, 및 M^{m+} 는, 상기 일반식 (a0-1) 중의 W^{01}, La^{01}, La^{02}, Ar^{01}, Ya^{01}, Va^{01}, Ra^{01}, 및 M^{m+} 와 동일하다. TfO^{-} 는, 트리플레이트 아니온을 나타낸다.

[0828] 반응 (I) 및 반응 (II) 의 온도 조건은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 -10 ~ 120 ℃ 정도이고, 0 ~ 100 ℃ 가 바람직하고, 10 ~ 70 ℃ 가 보다 바람직하다.

[0829] 반응 (I) 의 반응 시간은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 1 ~ 72 시간 정도이고, 1 ~ 24 시간이 바람직하다.

[0830] 상기 반응 (I) 및 반응 (II) 에서 사용하는 반응 용매로는, 예를 들어, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름, 테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, N,N'-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드 등을 들 수 있다.

[0831] 반응 (I) 및 반응 (II) 에 있어서의 축합 반응은, 축합제의 존재하에서 실시해도 된다.

[0832] 축합제로서, 구체적으로는, N,N'-디시클로헥실카르보디이미드, N,N'-디이소프로필카르보디이미드 (DIC), 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드염산염, 카르보닐디이미다졸 (CDI) 등을 들 수 있다.

[0833] 반응 (I) 및 반응 (II) 에는, 염기성 촉매를 사용해도 된다.

[0834] 염기성 촉매로는, 구체적으로는, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등의 3 급 아민류, 피리딘, 디메틸아미노피리딘 (DMAP), 피롤리디노피리딘 등의 방향족 아민류, 디아자비시클로노넨 (DBN), 디아자비시클로운데센 (DBU) 등을 들 수 있다.

[0835] 반응 (III) 의 온도 조건은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 0 ~ 50 ℃ 정도이다.

[0836] 반응 (III) 의 반응 시간은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 1 분 ~ 24 시간 정도이다.

[0837] 반응 (III) 의 반응 용매로는, 예를 들어, 유기 용매와 물의 혼합 용매인 것이 바람직하다. 그 유기 용매로는, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤 등의 케톤계 용매 ; 디에틸에테르, t-부틸메틸에테르, 디이소프로필에테르 등의 에테르계 용매 ; 테트라하이드로푸란, 1,3-디옥솔란, 디클로로메탄 (메틸렌클로라이드), 1,2-디클로로에탄 등의 할로겐계 용매 ; 아세트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르계 용매, 프로피오니트릴 또는 이것들의 혼합 용제 등을 들 수 있다.

[0838] 반응 (III) 의 종료 후, 반응액 중의 화합물 (M0) 을 단리, 정제해도 된다.

[0839] 단리, 정제에는, 종래 공지된 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들어 농축, 용매 추출, 증류, 결정화, 재결정, 크로마토그래피 등을 어느 것 단독으로, 또는 이것들의 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0840] 상기와 같이 하여 얻어진 화합물의 구조는, ^{1}H-핵 자기 공명 (NMR) 스펙트럼법, ^{13}C-NMR 스펙트럼법, ^{19}F-NMR 스펙트럼법, 적외선 흡수 (IR) 스펙트럼법, 질량 분석 (MS) 법, 원소 분석법, X 선 결정 회절법 등의 일반적인 유기 분석법에 의해 확인할 수 있다.

[0841] 본 실시형태의 화합물은, 후술하는 제 4 양태에 관련된 고분자 화합물의 제조에 사용할 수 있다.

[0842] (고분자 화합물)

[0843] 본 발명의 제 4 양태는, 상기 제 3 양태에 관련된 화합물 (M0) 으로부터 유도되는 구성 단위를 갖는 고분자 화합물이다.

[0844] 제 3 양태에 관련된 화합물 (M0) 으로부터 유도되는 구성 단위는, 상기 구성 단위 (a0) 과 동일하다.

[0845] 제 4 양태에 관련된 고분자 화합물은, 상기 (A1) 성분과 동일한 것이다.

[0846] 제 4 양태에 관련된 고분자 화합물은, 제 1 양태에 관련된 레지스트 조성물의 제조에 사용할 수 있다.

[0847] 실시예

[0848] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0849] ＜화합물의 합성예＞

[0850] [합성예 1 : 화합물 (M0-1)]

[0851] 3,5-디요오도살리실산 (40.0 g), 및 테트라하이드로푸란 (THF) (160.0 g) 을 주입하고, 교반하여 용해시켰다. 여기에, 1,1'-카르보닐디이미다졸 (CDI) (20.0 g) 을 첨가한 후, 워터 배스에서 60 ℃ 까지 승온시켜 1 시간 교반하였다. 여기에, 화합물 (1a) (38.3 g) 를 첨가하고, 1 시간 숙성시켰다. 그 후, 초순수 (160.0 g), 및 메틸렌클로라이드 (160.0 g) 를 주입하여 교반하였다. 교반 정지 후, 수층을 제거하고, 추가로 초순수 (160 g) 로 세정하였다. 유기층을 감압 농축시키고, 농축 잔사물을 아세토니트릴/tert-부틸메틸에테르로 정석시켜, 백색의 중간체 (Pre-1a) 를 43.2 g 얻었다.

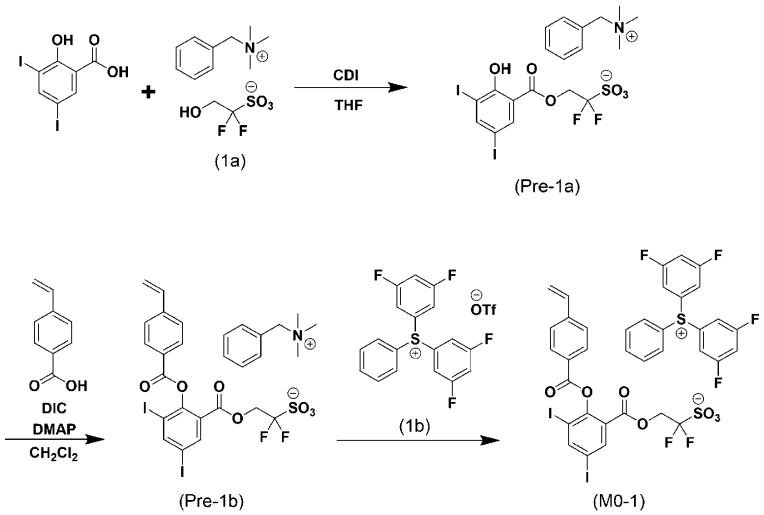
[0852] 4-비닐벤조산 (9.6 g), 중간체 (Pre-1a) (40.0 g), 4-디메틸아미노피리딘 (DMAP) (0.7 g), 및 디클로로메탄 (400.0 g) 을 0 ℃ 에서 교반하였다. 여기에, 1,3-디이소프로필카르보디이미드 (DIC) (8.9 g) 를 첨가하였다. 실온에서 3 시간 교반 후, 감압 농축시켰다. 농축 잔사물을 아세토니트릴/tert-부틸메틸에테르로 정석시켜, 백색의 중간체 (Pre-1b) 를 31.5 g 얻었다.

[0853] 중간체 (Pre-1b) (30.0 g), 화합물 (B) (25.0 g), 디클로로메탄 (150.0 g), 및 초순수 (60.0 g) 를 실온에서 교반하여 분액하였다. 유기층을 초순수 (60.0 g) 로 5 회 세정한 후, 감압 농축시켜 화합물 (M0-1) 을 33.1 g 얻었다.

[0854] 얻어진 화합물 (M0-1) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

[0855] １Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）ｄ（ｐｐｍ）＝８．５８（ｄ，１Ｈ），８．３１（ｄ，１Ｈ），８．１３（ｄ，２Ｈ），８．００－７．７２（ｍ，１３Ｈ），６．９２－６．８５（ｍ，１Ｈ），６．０７（ｄ，１Ｈ），５．４９（ｄ，１Ｈ），４．６７（ｔ，２Ｈ）

[0856] [화학식 102]



[0857]

[0858] [합성예 2 : 화합물 (M0-2)]

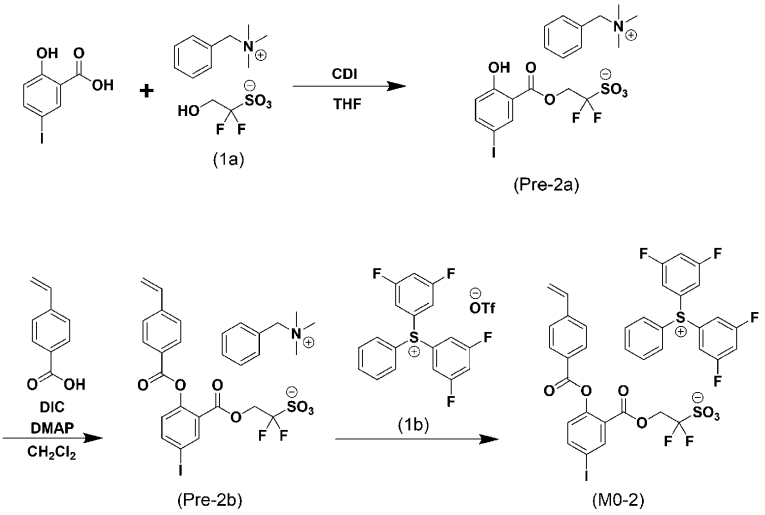
[0859] 3,5-디요오도살리실산 대신에, 5-요오도살리실산을 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 1 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-2) 를 합성하였다.

[0860] 얻어진 화합물 (M0-2) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

1H NMR (DMSO-d6, 400MHz) d (ppm) =8.58 (d, 1H), 8.42 (s, 1H) 8.31 (d, 1H), 8.13 (d, 2H), 8.00-7.72 (m, 13H), 6.92-6.85 (m, 1H), 6.07 (d, 1H), 5.49 (d, 1H), 4.67 (t, 2H)

[0861]

[0862] [화학식 103]



[0863]

[0864] [합성예 3 : 화합물 (M0-3)]

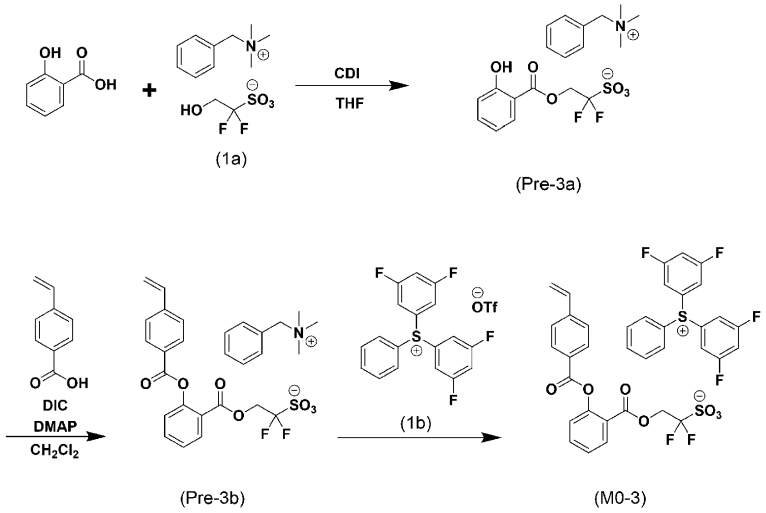
[0865] 3,5-디요오도살리실산 대신에, 살리실산을 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 1 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-3) 을 합성하였다.

[0866] 얻어진 화합물 (MO-3) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）ｄ（ｐｐｍ）＝８．０９－８．０４（ｍ，３Ｈ），７．９７－７．５４（ｍ，１６Ｈ），６．９２－６．８５（ｍ，１Ｈ），６．０７（ｄ，１Ｈ），５．４９（ｄ，１Ｈ），４．６７（ｔ，２Ｈ）

[0867]

[0868] [화학식 104]



[0869]

[0870] [합성예 4 : 화합물 (MO-4)]

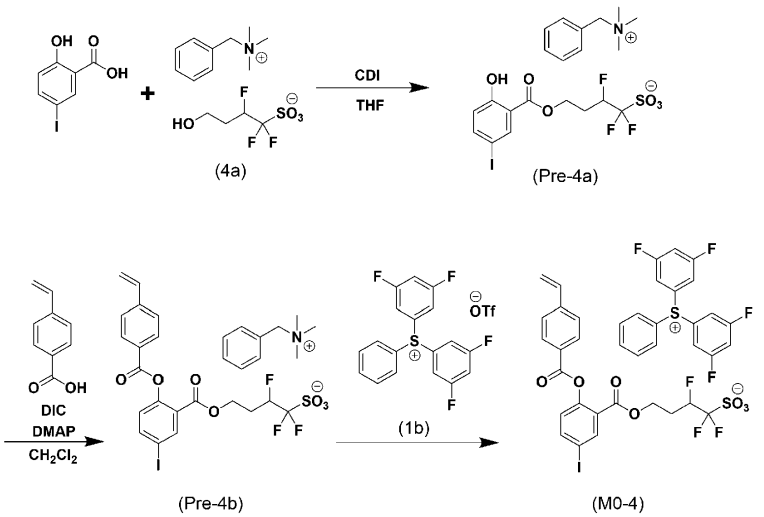
[0871] 화합물 (1a) 대신에, 화합물 (4a) 를 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 2 와 동일한 방법으로, 화합물 (MO-4) 를 합성하였다.

[0872] 얻어진 화합물 (MO-4) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）ｄ（ｐｐｍ）＝８．５８（ｄ，１Ｈ），８．４２（ｓ，１Ｈ）８．３１（ｄ，１Ｈ），８．１３（ｄ，２Ｈ），８．００－７．７２（ｍ，１３Ｈ），６．９２－６．８５（ｍ，１Ｈ），６．０７（ｄ，１Ｈ），５．４９（ｄ，１Ｈ），５．１７－４．８５（ｍ，１Ｈ）４．２９－４．０５（ｍ，２Ｈ）
２．４８－２．３１（ｍ，２Ｈ）

[0873]

[0874] [화학식 105]



[0875]

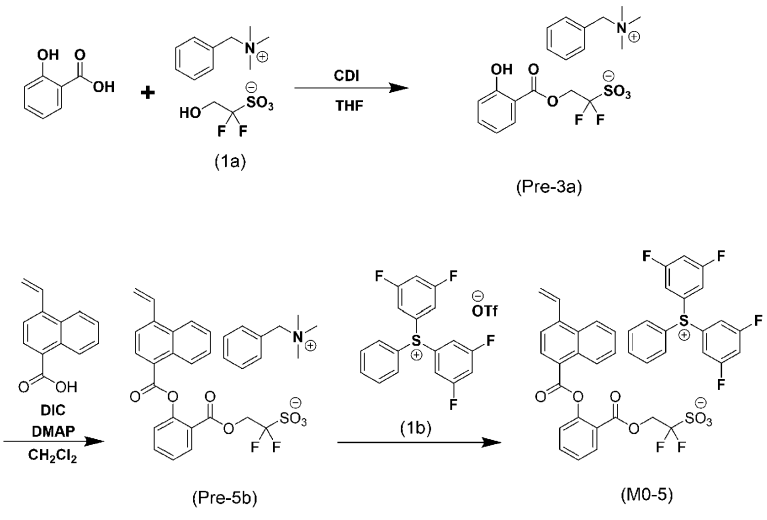
[0876] [합성예 5 : 화합물 (M0-5)]

[0877] 4-비닐벤조산 대신에, 4-에테닐나프탈렌카르복실산을 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 3 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-5) 를 합성하였다.

[0878] 얻어진 화합물 (M0-5) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

[0879] 1H NMR (DMSO-d6, 400MHz) d (ppm) =8.93 (d, 1H), 8.42 (s, 1H) 8.12 (d, 1H), 8.00-7.72 (m, 18H), 6.92-6.85 (m, 1H), 6.07 (d, 1H), 5.49 (d, 1H), 4.67 (t, 2H)

[0880] [화학식 106]



[0881]

[0882] [합성예 6 : 화합물 (M0-6)]

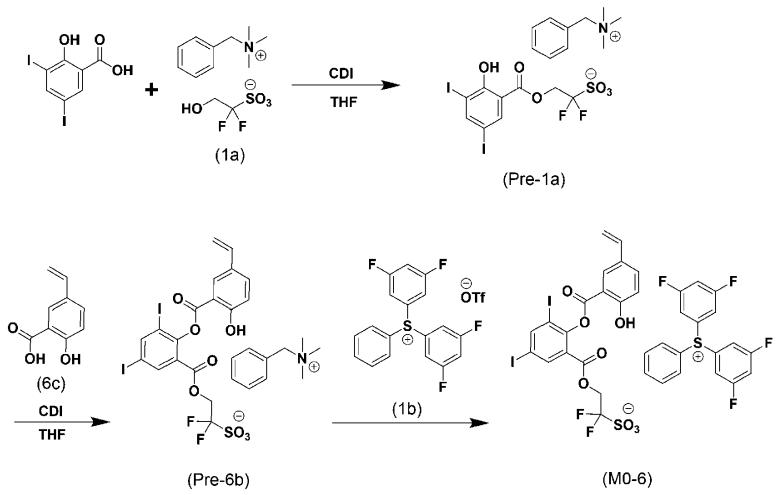
[0883] 4-비닐벤조산 대신에, 화합물 (6c) 를 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 1 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-6) 을 합성하였다.

[0884] 얻어진 화합물 (M0-6) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）ｄ（ｐｐｍ）＝１０．６３（ｓ，１Ｈ），８．２５（ｄ，１Ｈ），８．０４（ｄ，１Ｈ），８．００－７．６４（ｍ，１３Ｈ），７．２３（ｓ，１Ｈ），６．８１－６．７６３（ｍ，１Ｈ），５．９７（ｄ，１Ｈ），５．３５（ｄ，１Ｈ），４．８３（ｔ，２Ｈ）

[0885]

[0886] [화학식 107]



[0887]

[0888] [합성예 7 : 화합물 (M0-7)]

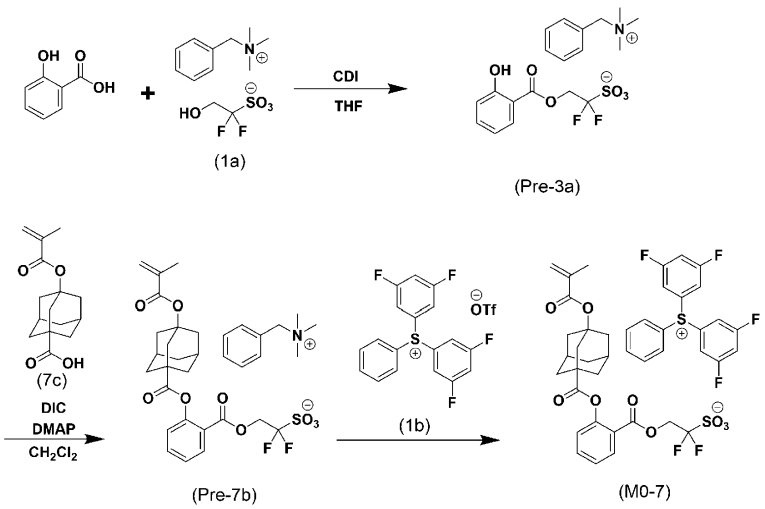
[0889] 4-비닐벤조산 대신에, 화합물 (7c) 를 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 3 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-7) 을 합성하였다.

[0890] 얻어진 화합물 (M0-7) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）ｄ（ｐｐｍ）＝８．０９－８．０４（ｍ，３Ｈ），８．０１－７．５４（ｍ，１２Ｈ），５．９５（ｓ，１Ｈ），５．５９（ｓ，１Ｈ），４．６７（ｔ，２Ｈ）２．２９－１．５８（ｍ，１７Ｈ）

[0891]

[0892] [화학식 108]



[0893]

[0894] [합성예 8 : 화합물 (M0-8)]

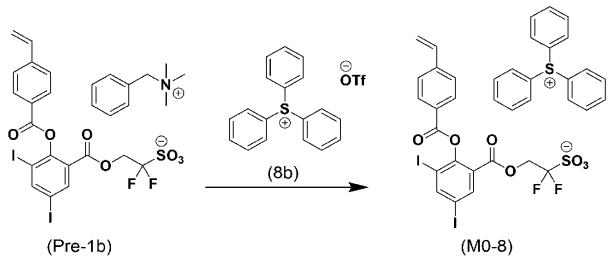
[0895] 화합물 (1b) 대신에, 화합물 (8b) 를 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 1 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-8) 을 합성하였다.

[0896] 얻어진 화합물 (M0-8) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

1H NMR (DMSO-d6, 400MHz) d (ppm) =8.58 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 8.13 (d, 2H), 8.00-7.72 (m, 17H), 6.92-6.85 (m, 1H), 6.07 (d, 1H), 5.49 (d, 1H), 4.67 (t, 2H)

[0897]

[0898] [화학식 109]



[0899]

[0900] [합성예 9 : 화합물 (M0-9)]

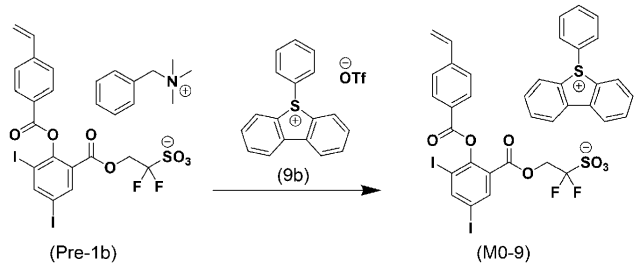
[0901] 화합물 (1b) 대신에, 화합물 (9b) 를 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 1 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-9) 를 합성하였다.

[0902] 얻어진 화합물 (M0-9) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

1H NMR (DMSO-d6, 400MHz) d (ppm) =8.58 (m, 3H), 8.31 (m, 3H), 8.13 (d, 2H), 8.00-7.72 (m, 11H), 6.92-6.85 (m, 1H), 6.07 (d, 1H), 5.49 (d, 1H), 4.67 (t, 2H)

[0903]

[0904] [화학식 110]



[0905]

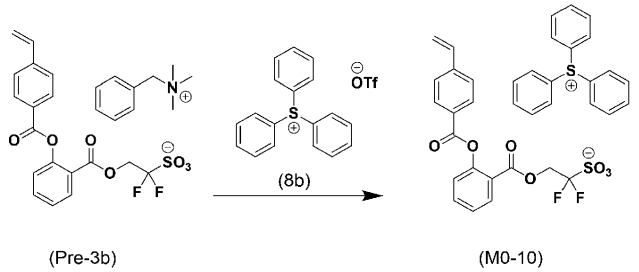
[0906] [합성예 10 : 화합물 (M0-10)]

[0907] 화합물 (1b) 대신에, 화합물 (8b) 를 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 3 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-10) 을 합성하였다.

[0908] 얻어진 화합물 (M0-10) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

[0909] 1H NMR (DMSO-d6, 400MHz) d (ppm) =8.09-8.04 (m, 3H), 8.01-7.54 (m, 20H), 6.92-6.85 (m, 1H), 6.07 (d, 1H), 5.49 (d, 1H), 4.67 (t, 2H)

[0910] [화학식 111]



[0911]

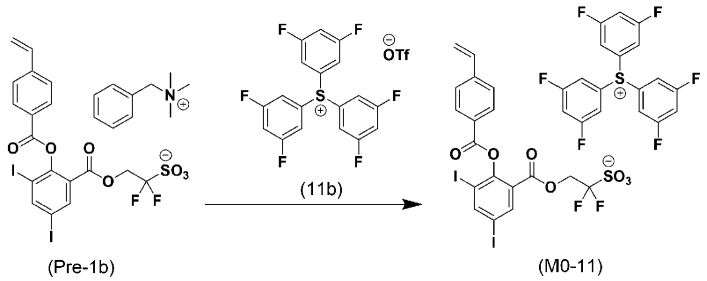
[0912] [합성예 11 : 화합물 (M0-11)]

[0913] 화합물 (1b) 대신에, 화합물 (11b) 를 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 1 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-11) 을 합성하였다.

[0914] 얻어진 화합물 (M0-11) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

[0915] 1H NMR (DMSO-d6, 400MHz) d (ppm) =8.58 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 8.13 (d, 2H), 8.00-7.72 (m, 11H), 6.92-6.85 (m, 1H), 6.07 (d, 1H), 5.49 (d, 1H), 4.67 (t, 2H)

[0916] [화학식 112]



[0917]

[0918] [합성예 12 : 화합물 (M0-12)]

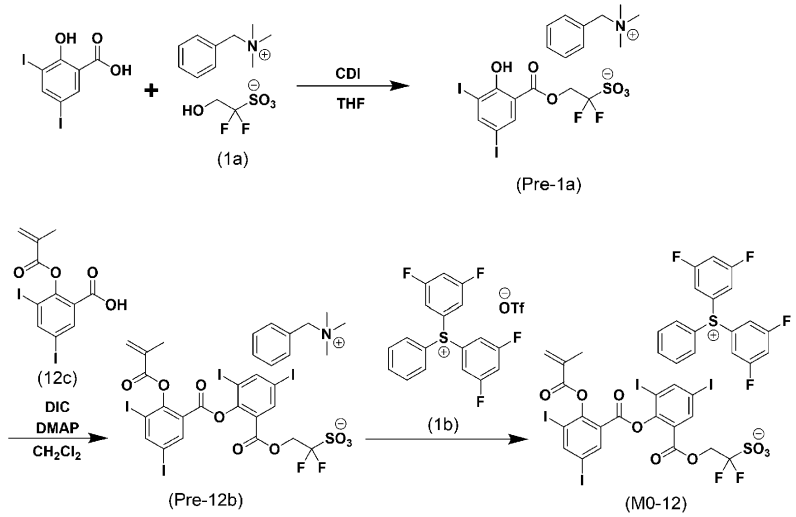
[0919] 4-비닐벤조산 대신에, 화합물 (12c) 를 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 1 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-12) 를 합성하였다.

[0920] 얻어진 화합물 (M0-12) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

1H NMR (DMSO-d6, 400MHz) d (ppm) = 8.45 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.13 (d, 1H), 8.00-7.72 (m, 12H), 6.30 (s, 1H), 5.94 (d, 1H), 2.03 (s, 3H)

[0921]

[0922] [화학식 113]



[0923]

[0924] [합성예 13 : 화합물 (M0-13)]

[0925] 5-요오도살리실산 (40.0 g), DMAP (1.5 g), 및 디클로로메탄 (200.0 g) 을 0 ℃ 에서 교반하고, 여기에 트리에틸아민 (18.40 g), 및 메타크릴로일클로라이드 (17.4 g) 를 이 순서로 첨가하였다. 실온에서 5 시간 교반 후, 5 % 탄산수소나트륨 수용액 (150 g) 을 넣어 교반하고, 수층을 제거하였다. 이어서, 유기층에 1 % HCl 수용액 (150 g) 을 넣어 교반하고, 수층을 제거하였다. 그 후, 유기층에 초순수 (150 g) 를 넣어 교반하고, 수층을 제거하였다. 얻어진 유기층을 감압 농축시켜, 중간체 (Pre-13b) 를 36 g 얻었다.

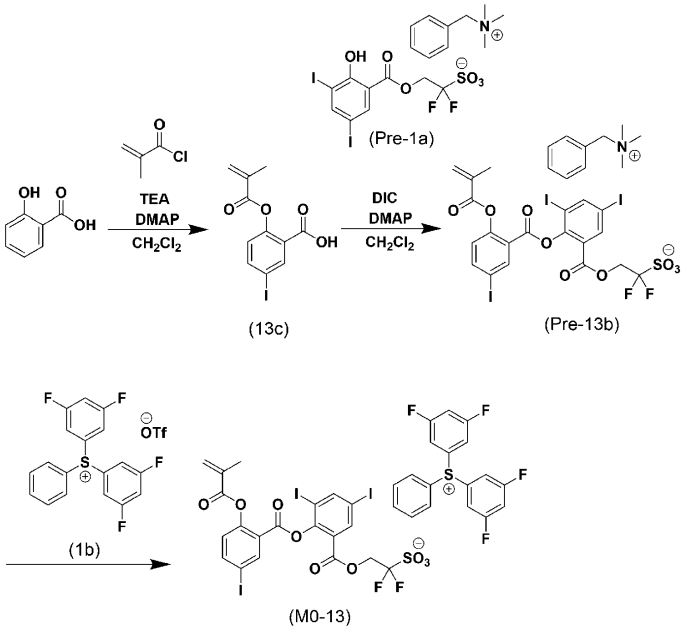
[0926] 4-비닐벤조산 대신에, 중간체 (Pre-13b) 를 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 1 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-13) 을 합성하였다.

[0927] 얻어진 화합물 (M0-13) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）ｄ（ｐｐｍ）＝８．１８（ｄ，１Ｈ），８．１０（ｄ，１Ｈ），８．１３（ｄ，１Ｈ），８．００－７．７２（ｍ，１３Ｈ），６．３０（ｓ，１Ｈ），５．９４（ｄ，１Ｈ），２．０３（ｓ，３Ｈ）

[0928]

[0929] [화학식 114]



[0930]

[0931] [합성예 14 : 화합물 (M0-14)]

[0932] 3,5-디요오도살리실산 (40 g), 및 테트라하이드로푸란 (200 g) 을 주입하고, 교반하여 용해시켰다. 여기에, 1,1'-카르보닐디이미다졸 (18.3 g) 을 첨가한 후, 워터 배스에서 60 ℃ 까지 승온시켜 1 시간 교반하였다. 여기에, 2,6-디요오도-비닐페놀 (45.8 g) 을 첨가하고, 1 시간 숙성시켰다. 그 후, 초순수 (160.0 g), 및 메틸렌클로라이드 (160.0 g) 를 주입하고, 교반하였다. 교반 정지 후, 수층을 제거하고, 추가로 유기층을 초순수 (160 g) 로 세정하였다. 유기층을 감압 농축시키고, 농축 잔사물을 아세토니트릴/메탄올/tert-부틸메틸에테르로 정석시켜, 백색의 화합물 (중간체 (Pre-13d)) 을 49 g 얻었다.

[0933] 중간체 (Pre-13d) (30.0 g), 화합물 (13a) (7.8 g), 4-디메틸아미노피리딘 (0.49 g), 및 디클로로메탄 (300.0 g) 을 0 ℃ 에서 교반하고, 여기에 1,3-디이소프로필카르보디이미드 (6.1 g) 를 첨가하였다. 실온에서 3 시간 교반 후, 감압 농축시켰다. 농축 잔사물을 아세토니트릴/tert-부틸메틸에테르로 정석시켜, 백색의 화합물 (중간체 (Pre-14b)) 을 31.5 g 얻었다.

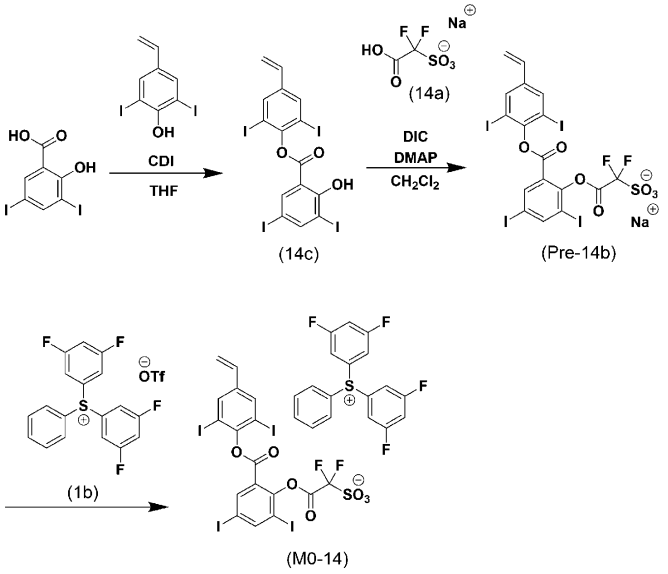
[0934] 중간체 (pre-1b) 대신에, 중간체 (Pre-14b) 를 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 1 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-14) 를 합성하였다.

[0935] 얻어진 화합물 (M0-14) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

１Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）ｄ（ｐｐｍ）＝８．５４（ｄ，１Ｈ），８．２９（ｄ，１Ｈ），８．１０（ｄ，２Ｈ），７．９８－７．７２（ｍ，１１Ｈ），６．９８－６．８３（ｍ，１Ｈ），６．０５（ｄ，１Ｈ），５．４７（ｄ，１Ｈ）

[0936]

[0937] [화학식 115]



[0938]

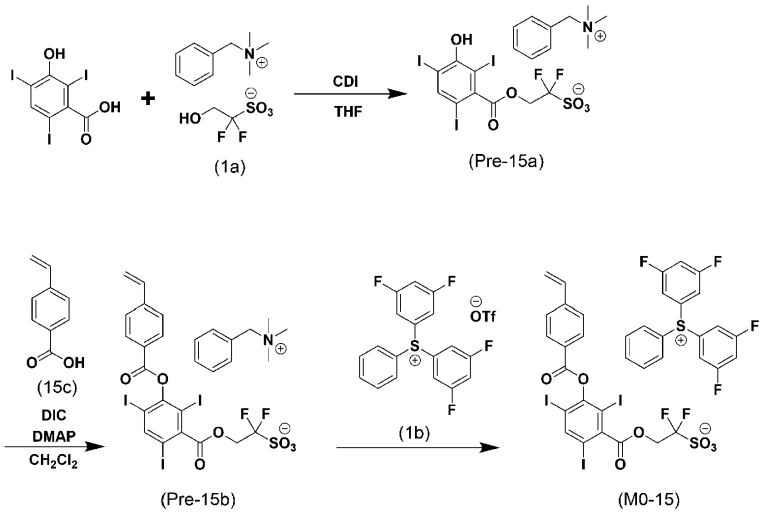
[0939] [합성예 15 : 화합물 (M0-15)]

[0940] 3,5-디요오도살리실산 대신에, 2,4,6-트리요오도-3-하이드록시벤조산을 사용한 것 이외에는, 상기 합성예 1 과 동일한 방법으로, 화합물 (M0-15) 를 합성하였다.

[0941] 얻어진 화합물 (M0-15) 에 대해, NMR 측정을 실시하고, 이하의 결과로부터 그 구조를 동정하였다.

[0942] １Ｈ　ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－ｄ６，４００ＭＨｚ）ｄ（ｐｐｍ）＝８．６２（ｄ，１Ｈ），８．１１（ｄ，２Ｈ），８．００－７．７２（ｍ，１３Ｈ），６．９１－６．８４（ｍ，１Ｈ），６．０５（ｄ，１Ｈ），５．５３（ｄ，１Ｈ），４．５６（ｔ，２Ｈ）

[0943] [화학식 116]



[0944]

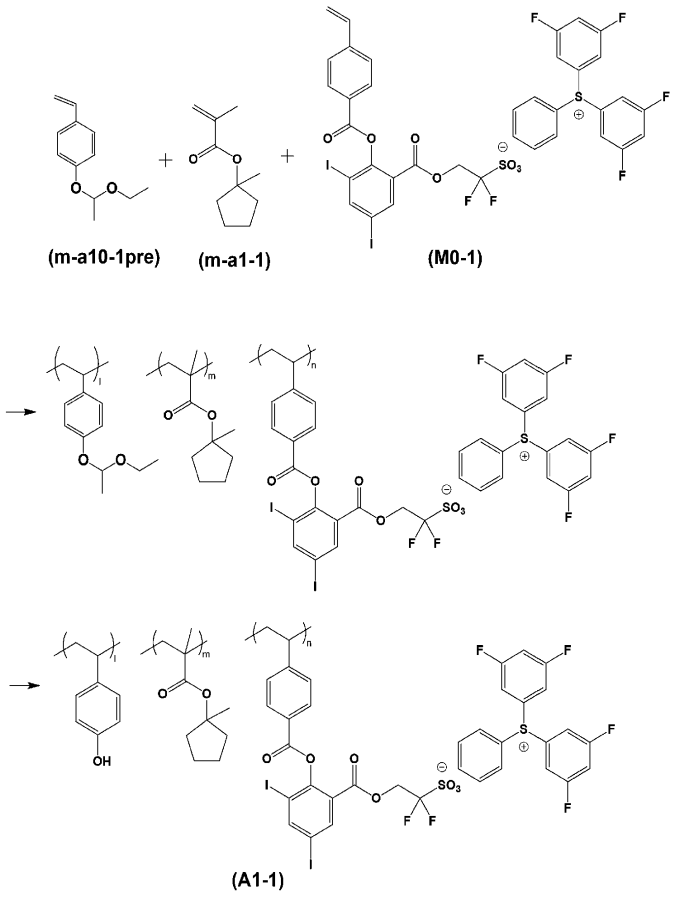
[0945] <고분자 화합물의 합성예>

[0946] [고분자 화합물 (A1-1) 의 합성예]

[0947] 화합물 (M0-1) 24.0 g, 화합물 (m-a10-1pre) 8.4 g, 화합물 (m-a1-1) 19.4 g, 중합 개시제로서 아조비스(이소부티르산)디메틸 (V-601) 3.9 g 을, MEK (메틸에틸케톤) 31.0 g 에 용해시킨 적하 용액을 조제하였다. 온도

계, 환류관 및 질소 도입관을 연결한 3 구 플라스크에 27.4 g 의 MEK 를 첨가하고, 질소 분위기하에서 85 ℃ 로 가열하고, 상기 적하 용액을 4 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 85 ℃ 에서 반응액을 1 시간 교반하였다. 그 후, 반응액을 실온까지 냉각시켰다. 반응 종료 후, 얻어진 반응액을 헵탄 100 g 으로 침전시켜, 침전을 세정하였다. 얻어진 백색 고형물을 여과하고, 하룻밤 감압 건조시켜, 고분자 화합물 (A1-1) 을 얻었다.

[0948] [화학식 117]



[0949]

[0950] <고분자 화합물 (A1-2) ~ (A1-18) 의 합성예>

[0951] 사용하는 모노머 및 그 사용량을 변경한 것 이외에는, 상기 고분자 화합물 (A1-1) 의 합성예와 동일한 방법으로, 고분자 화합물 (A1-2) ~ (A1-18) 을 합성하였다. 구성 단위 (a0) 을 유도하는 모노머로서, 상기 화합물 (M0-1) ~ (M0-14) 를 사용하였다.

[0952] 고분자 화합물 (A1-1) ~ (A1-18) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 분자량 분산도 (Mw/Mn) 를, GPC 측정 (표준 폴리스티렌 환산) 에 의해 구하였다. 고분자 화합물 (A1-1) ~ (A1-18) 의 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 를, 카본 13 핵 자기 공명 스펙트럼 (600 MHz_^{13}C-NMR) 에 의해 구하였다.

[0953] 고분자 화합물 (A1-1) : 중량 평균 분자량 (Mw) 10000, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.48, l/m/n = 35/50/15.

[0954] 고분자 화합물 (A1-2) : 중량 평균 분자량 (Mw) 9500, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.61, l/m/n = 35/50/15.

[0955] 고분자 화합물 (A1-3) : 중량 평균 분자량 (Mw) 11000, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.54, l/m/n = 35/50/15.

[0956] 고분자 화합물 (A1-4) : 중량 평균 분자량 (Mw) 9800, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.56, l/m/n = 35/50/15.

[0957] 고분자 화합물 (A1-5) : 중량 평균 분자량 (Mw) 12300, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.64, l/m/n = 35/50/15.

[0958] 고분자 화합물 (A1-6) : 중량 평균 분자량 (Mw) 10000, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.51, l/m/n = 35/50/15.

[0959] 고분자 화합물 (A1-7) : 중량 평균 분자량 (Mw) 13500, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.69, l/m/n = 35/50/15.

[0960] 고분자 화합물 (A1-8) : 중량 평균 분자량 (Mw) 12300, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.53, l/m/n = 35/50/15.

[0961] 고분자 화합물 (A1-9) : 중량 평균 분자량 (Mw) 12340, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.56, l/m/n = 35/50/15.

[0962] 고분자 화합물 (A1-10) : 중량 평균 분자량 (Mw) 9450, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.59, l/m/n = 35/50/15.

[0963] 고분자 화합물 (A1-11) : 중량 평균 분자량 (Mw) 10000, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.61, l/m/n = 35/50/15.

[0964] 고분자 화합물 (A1-12) : 중량 평균 분자량 (Mw) 19900, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.69, l/m/n = 35/50/15.

[0965] 고분자 화합물 (A1-13) : 중량 평균 분자량 (Mw) 10000, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.54, l/m/n = 35/50/15.

[0966] 고분자 화합물 (A1-14) : 중량 평균 분자량 (Mw) 13500, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.53, l/m/n = 35/50/15.

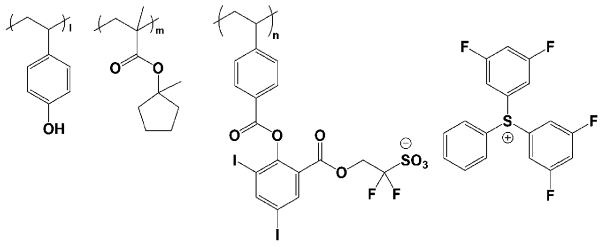
[0967] 고분자 화합물 (A1-15) : 중량 평균 분자량 (Mw) 9800, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.58, l/m/n = 35/50/15.

[0968] 고분자 화합물 (A1-16) : 중량 평균 분자량 (Mw) 9500, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.56, l/m/n = 35/50/15.

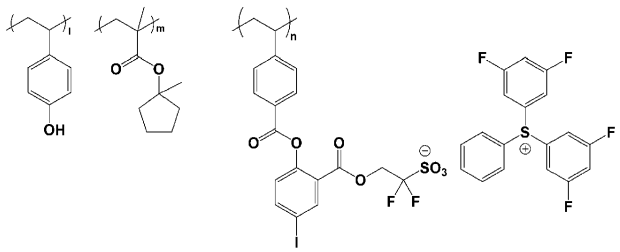
[0969] 고분자 화합물 (A1-17) : 중량 평균 분자량 (Mw) 9700, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.56, l/m/n = 35/50/15.

[0970] 고분자 화합물 (A1-18) : 중량 평균 분자량 (Mw) 9900, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.53, l/m/n = 35/50/15.

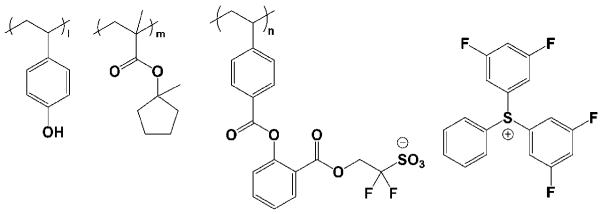
[0971] [화학식 118]



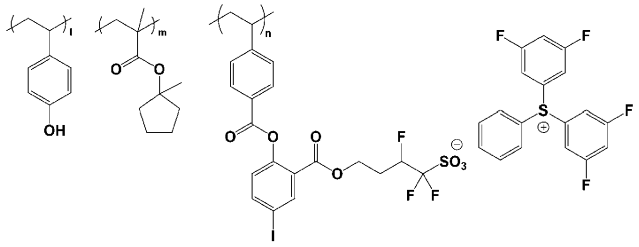
(A1-1)



(A1-2)



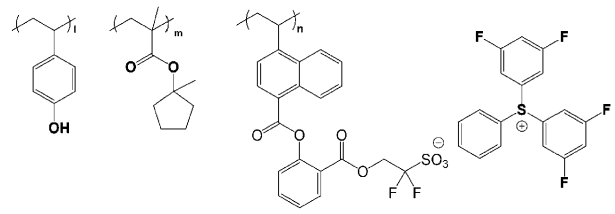
(A1-3)



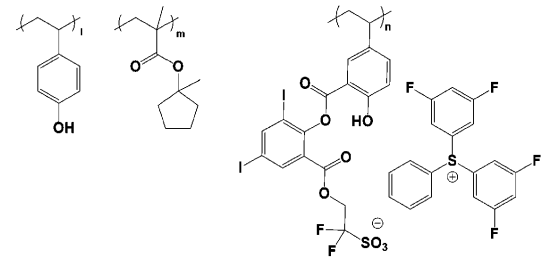
(A1-4)

[0972]

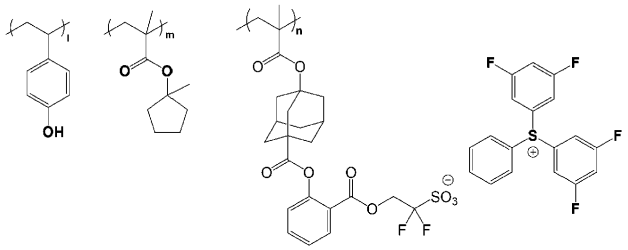
[0973] [화학식 119]



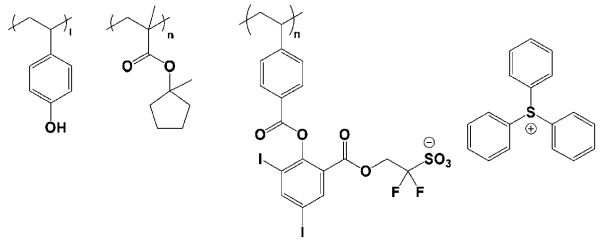
(A1-5)



(A1-6)



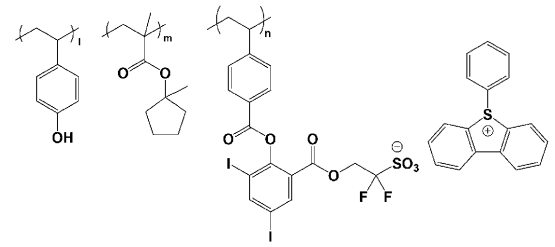
(A1-7)



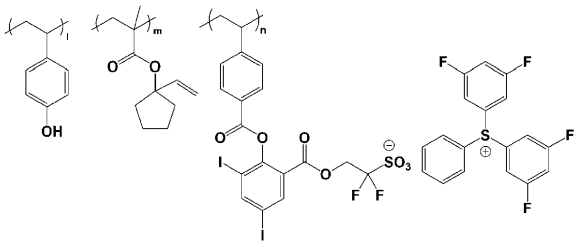
(A1-8)

[0974]

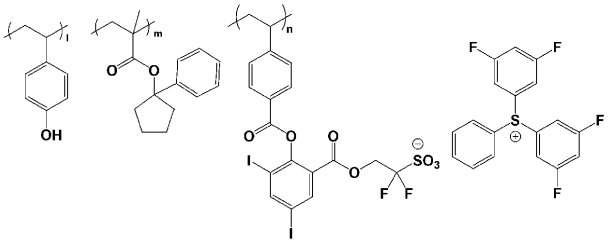
[0975] [화학식 120]



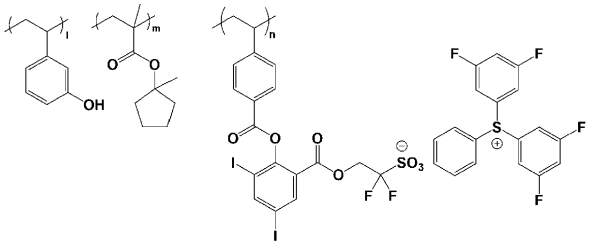
(A1-9)



(A1-10)



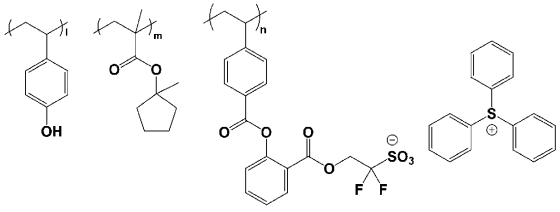
(A1-11)



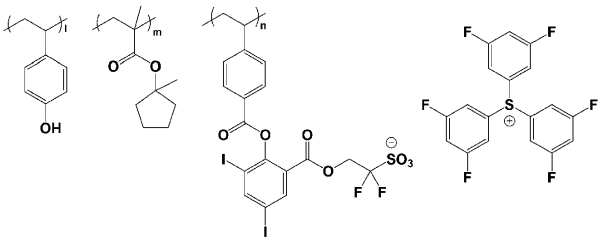
(A1-12)

[0976]

[0977] [화학식 121]



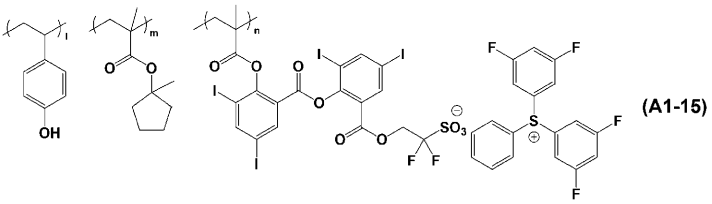
(A1-13)



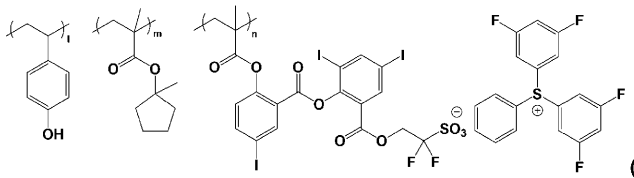
(A1-14)

[0978]

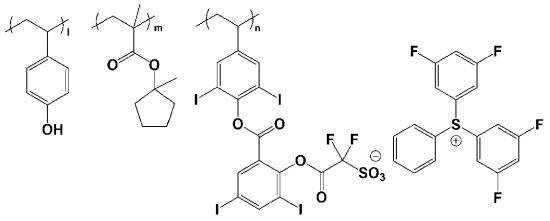
[0979] [화학식 122]



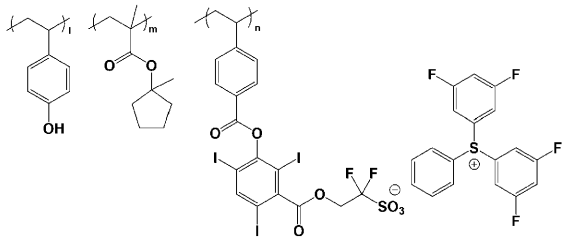
(A1-15)



(A1-16)



(A1-17)



(A1-18)

[0980]

[0981] <레지스트 조성물의 조제>

[0982] (실시예 1 ~ 18, 비교예 1 ~ 2)

[0983] 표 1 에 나타내는 각 성분을 혼합하고 용해시켜, 각 예의 레지스트 조성물을 각각 조제하였다.

표 1

[0984]

	(A)성분	(D)성분	(S)성분
실시예 1	(A1)-1 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 2	(A1)-2 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 3	(A1)-3 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 4	(A1)-4 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 5	(A1)-5 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 6	(A1)-6 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 7	(A1)-7 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 8	(A1)-8 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 9	(A1)-9 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 10	(A1)-10 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 11	(A1)-11 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 12	(A1)-12 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 13	(A1)-13 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 14	(A1)-14 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 15	(A1)-15 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 16	(A1)-16 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 17	(A1)-17 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
실시예 18	(A1)-18 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
비교예 1	(A2)-1 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]
비교예 2	(A2)-2 [100]	(D)-1 [4.2]	(S)-1 [8000]

[0985] 표 1 중, 각 약호는 각각 이하의 의미를 갖는다. [ ] 내의 수치는 배합량 (질량부) 이다.

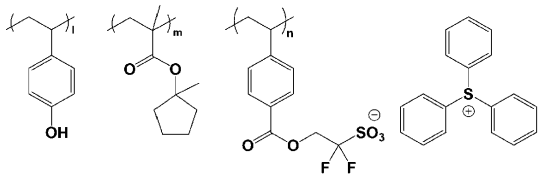
[0986] (A1)-1 ~ (A1)-18 : 상기 고분자 화합물 (A1-1) ~ (A1-18).

[0987] (A2)-1 : 하기 고분자 화합물 (A2-1). 중량 평균 분자량 (Mw) 10000, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.53, l/m/n = 35/50/15.

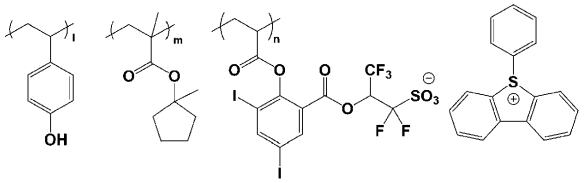
[0988] (A2)-2 : 하기 고분자 화합물 (A2-2). 중량 평균 분자량 (Mw) 11000, 분자량 분산도 (Mw/Mn) 1.59, l/m/n = 35/50/15.

[0989] 중량 평균 분자량 (Mw) 은, GPC 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다. 공중합 조성비 (구조식 중의 각 구성 단위의 비율 (몰비)) 는, ^{13}C-NMR 에 의해 구하였다.

[0990] [화학식 123]



(A2-1)

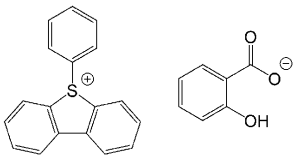


(A2-2)

[0991]

[0992] (D)-1 : 하기의 화합물 (D-1) 로 이루어지는 산 확산 제어제.

[0993] [화학식 124]



(D-1)

[0994]

[0995] (S)-1 : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트/프로필렌글리콜모노메틸에테르 = 60/40 (질량비) 의 혼합 용제.

[0996] <레지스트 패턴의 형성>

[0997] 공정 (i) : 헥사메틸디실라잔 (HMDS) 처리를 실시한 8 인치 실리콘 기판 상에, 각 예의 레지스트 조성물을 각각 스피너를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서, 110 ℃ 에서 60 초간의 프리베이크 (PAB) 처리를 실시하고, 건조시킴으로써, 막두께 50 ㎚ 의 레지스트막을 형성하였다.

[0998] 공정 (ii) : 다음으로, 상기 레지스트막에 대하여, 전자선 묘화 장치 JEOL JBX-9300FS (일본 전자 주식회사 제조) 를 사용하여, 가속 전압 100 kV 로, 타깃 사이즈를 라인폭 50 ㎚ 의 1 : 1 라인 앤드 스페이스 패턴 (이하 「LS 패턴」) 으로 하는 묘화 (노광) 를 실시하였다. 그 후, 100 ℃ 에서 60 초간의 노광 후 가열 (PEB) 처리를 실시하였다.

[0999] 공정 (iii) : 다음으로, 23 ℃ 에서, 2.38 질량% 테트라메틸암모늄하이드록시드 (TMAH) 수용액「NMD-3」(상품명, 도쿄 오카 공업 주식회사 제조) 을 사용하여, 60 초간의 알칼리 현상을 실시하였다.

[1000] 그 후, 순수를 사용하여 15 초간 물 린스를 실시하였다. 그 결과, 라인폭 50 ㎚ 의 1 : 1 의 LS 패턴이 형성되었다.

[1001] [최적 노광량 (Eop) 의 평가]

[1002] 상기 <레지스트 패턴의 형성> 에 의해 타깃 사이즈의 패턴이 형성되는 최적 노광량 Eop (μC/㎠) 를 구하였다. 이것을「Eop (μC/㎠)」로서 표 2 에 나타냈다.

[1003] [LWR (라인 위드스 러프니스) 의 평가]

[1004] 상기 <레지스트 패턴의 형성> 에서 형성한 LS 패턴에 대해, LWR 을 나타내는 척도인 3σ 를 구하였다. 「3σ」는, 주사형 전자 현미경 (가속 전압 800 V, 상품명 : S-9380, 히타치 하이테크놀로지즈사 제조) 에 의해, 라인의 길이 방향으로 라인 포지션을 400 개 지점 측정하고, 그 측정 결과로부터 구한 표준 편차 (σ) 의 3 배값 (3σ) (단위 : ㎚) 을 나타낸다. 그 3σ 의 값이 작을수록, 라인 측벽의 러프니스가 작고, 보다 균일한 폭의 LS 패턴이 얻어진 것을 의미한다. 이것을「LWR」로서 표 2 에 나타냈다.

표 2

	Eop ($\mu C/cm^2$)	LWR (nm)
실시예 1	75	2.8
실시예 2	78	2.9
실시예 3	83	2.9
실시예 4	78	3.0
실시예 5	82	3.2
실시예 6	77	2.9
실시예 7	82	3.3
실시예 8	80	2.9
실시예 9	80	2.9
실시예 10	77	3.1
실시예 11	76	3.2
실시예 12	76	2.9
실시예 13	84	3.2
실시예 14	74	2.8
실시예 15	72	3.1
실시예 16	73	2.9
실시예 17	72	3.1
실시예 18	74	3.0
비교예 1	89	3.9
비교예 2	85	3.6

[1005]

[1006] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 18 의 레지스트 조성물은, 비교예 1 ~ 2 의 레지스트 조성물과 비교하여, 감도, 및 LWR 모두 양호하였다.

[1007] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지는 않는다. 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 구성의 부가, 생략, 치환, 및 그 밖의 변경이 가능하다. 본 발명은 전술한 설명에 의해 한정되지는 않으며, 첨부된 클레임의 범위에 의해서만 한정된다.