



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0077962
 (43) 공개일자 2009년07월16일

- (51) Int. Cl.
 C07C 309/12 (2006.01) C07C 381/12 (2006.01)
 C08F 20/38 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7010637
 (22) 출원일자 2007년11월09일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2009년05월25일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/071849
 (87) 국제공개번호 WO 2008/056795
 국제공개일자 2008년05월15일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2006-305842 2006년11월10일 일본(JP)

- (71) 출원인
제이에스알 가부시끼가이샤
 일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
- (72) 발명자
나가이, 도모끼
 일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
에바따, 다쿠마
 일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이석재, 장수길, 김성완

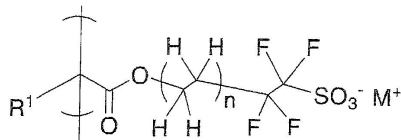
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 중합성 술폰산 오늄염 및 수지

(57) 요약

본 발명은, 감방사선성 산 발생제로서 우수한 기능을 갖고, 환경이나 인체에 대한 악영향이 낮은 수지이며, 하기 화학식 10으로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지를 제공한다.

<화학식 10>



(상기 화학식 10 중, R¹은 수소 원자 등을 나타내고, M⁺는 소정의 양이온을 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

(72) 발명자

시미즈, 마코토

일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메
6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

조드리, 조나단, 조아킴

일본 3501151 사이따마켄 가와고에시 이마후꾸나까
다이 2805 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미컬
리서치 센터 내

나리즈카, 사또루

일본 3501151 사이따마켄 가와고에시 이마후꾸나까
다이 2805 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미컬
리서치 센터 내

후지와라, 마사끼

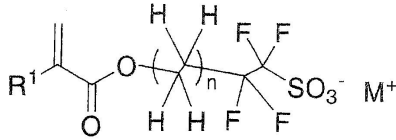
일본 3501151 사이따마켄 가와고에시 이마후꾸나까
다이 2805 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미컬
리서치 센터 내

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 중합성 술폰산 오늄염.

<화학식 1>



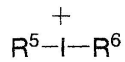
(상기 화학식 1에서, R¹은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기(또한, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환될 수도 있음)를 나타내고, M⁺는 하기 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

<화학식 2>



(상기 화학식 2에서, R², R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R², R³ 및 R⁴ 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<화학식 3>

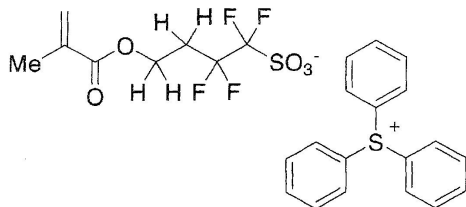


(상기 화학식 3에서, R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R⁵ 및 R⁶이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물인 중합성 술폰산 오늄염.

<화학식 1-1>



청구항 3

4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄-1-올을, 술폰화제를 사용하여 술폰화하여, 하기 화학식 4로 표시되는 술폰산 금속염을 얻는 제1 공정,

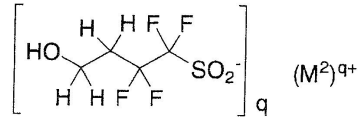
얻어진 상기 술폰산 금속염을, 산화제를 사용하여 산화하여, 하기 화학식 5로 표시되는 술폰산 금속염을 얻는

제2 공정,

얻어진 상기 술폰산 금속염을 하기 화학식 6으로 표시되는 1가의 오늄염과 반응시켜, 하기 화학식 7로 표시되는 술폰산 오늄염을 얻는 제3 공정, 및

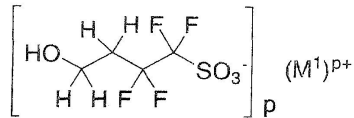
얻어진 상기 술폰산 오늄염을 하기 화학식 8로 표시되는 알킬아크릴산 할라이드, 또는 하기 화학식 9로 표시되는 알킬아크릴산 무수물과 반응시켜, 하기 화학식 1로 표시되는 중합성 술폰산 오늄염을 얻는 제4 공정을 구비하는 중합성 술폰산 오늄염의 제조 방법.

<화학식 4>



(상기 화학식 4에서, $(\text{M}^2)^{q+}$ 는 금속 이온인 반대 양이온을 나타내고, q는 임의의 정수를 나타냄)

<화학식 5>



(상기 화학식 5에서, $(\text{M}^1)^{p+}$ 는 금속 이온인 반대 양이온을 나타내고, p는 임의의 정수를 나타냄)

<화학식 6>



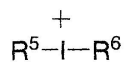
(상기 화학식 6에서, M^+ 는 하기 화학식 2로 표시되는 술폰늄 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, X^- 는 1가의 음이온을 나타냄)

<화학식 2>



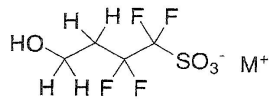
(상기 화학식 2에서, R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<화학식 3>



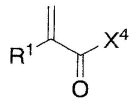
(상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6 는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^5 및 R^6 이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<화학식 7>



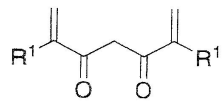
(상기 화학식 7에서, M^+ 는 상기 화학식 6에서의 M^+ 와 동일한 의미임)

<화학식 8>



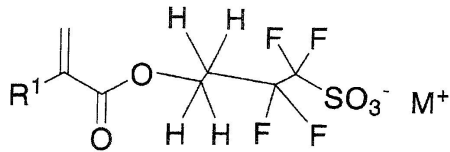
(상기 화학식 8에서, R^1 은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기(또한, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환될 수도 있음)를 나타내고, X^4 는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 나타냄)

<화학식 9>



(상기 화학식 9에서, R^1 은 상기 화학식 8에서의 R^1 과 동일한 의미임)

<화학식 1-a>

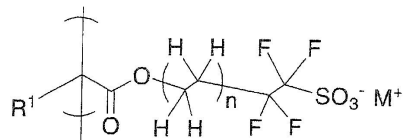


(상기 화학식 1-a에서, R^1 은 상기 화학식 8에서의 R^1 과 동일한 의미이고, M^+ 는 상기 화학식 6에서의 M^+ 와 동일한 의미임)

청구항 4

하기 화학식 10으로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지.

<화학식 10>



(상기 화학식 10에서, R^1 은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기(또한, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환될 수도 있음)를 나타내고, M^+ 는 하기 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, n 은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

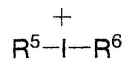
<화학식 2>



(상기 화학식 2에서, R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는

분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R², R³ 및 R⁴ 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<화학식 3>



(상기 화학식 3에서, R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R⁵ 및 R⁶이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은, (1) 산 발생제로서 기능하는 수지를 제조하기 위한 중합성 술포산 오염염, (2) 상기 중합성 술포산 오염염의 제조 방법 및 (3) 산 발생제로서 기능하는 수지에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 종래, 집적 회로 소자의 제조로 대표되는 분야에서는, 일반적으로 방사선으로서 i선 등의 근자외선을 사용한 리소그래피 공정이 행해졌지만, 이 근자외선으로는 서브 쿼터 마이크론 레벨에서의 미세 가공이 매우 곤란하다고 알려져 있다. 따라서, 근자외선을 사용하여 보다 높은 집적도를 얻는 것은 곤란하였다. 그 때문에, 보다 높은 집적도를 얻는 것을 목적으로서, 미세 가공(구체적으로는 0.20 μm 이하의 미세 가공)이 가능한 리소그래피 공정이 요구되고 있다.
- <3> 상기 미세 가공(구체적으로는 0.20 μm 이하의 미세 가공)을 가능하게 하는 수단 중 하나로서, 상기 근자외선보다 단파장의 방사선을 이용한 리소그래피 공정이 검토되고 있다. 이러한 단파장의 방사선으로서, 예를 들면 수은등의 휘선 스펙트럼 및 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, X선, 전자선 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 특히 KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm), F₂ 엑시머 레이저(파장 157 nm), EUV(파장 13 nm 등), 전자선 등이 주목받고 있다.
- <4> 또한, 방사선의 단파장화에 따라, 단파장의 방사선에 적합한 감방사선성 수지 조성물이 다수 제안되어 있다. 이 감방사선성 수지 조성물로서는, 예를 들면 산해리성 관능기를 갖는 성분과 방사선의 조사(이하, "노광"이라고 하는 경우가 있음)에 의해 산을 발생하는 감방사선성 산 발생제와의 사이의 화학 증폭 효과를 이용한 조성물(이하, "화학 증폭형 감방사선성 조성물"이라고 하는 경우가 있음) 등이 보고되어 있다.
- <5> 상기 화학 증폭형 감방사선성 조성물은, 구체적으로 카르복실산의 t-부틸에스테르기, 또는 페놀의 t-부틸카르보네이트기를 갖는 중합체와, 감방사선성 산 발생제를 함유하는 조성물이 제안되어 있다(하기 특허 문헌 1 참조). 이 조성물은, 노광에 의해 발생한 산의 작용에 의해 중합체 중에 존재하는 t-부틸에스테르기 또는 t-부틸카르보네이트기가 해리되어, 카르복실기 또는 페놀성 수산기를 포함하는 산성기를 형성하는 것이다. 따라서, 이 조성물에 의해 형성된 레지스트 피막은, 노광된 부분(노광 영역)이 알칼리 현상액에 이용성(易溶性)이 된다. 그 때문에, 알칼리 현상액으로 처리함으로써, 레지스트 피막 위에 원하는 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- <6> 그러나, 화학 증폭형 감방사선성 조성물에 함유되는 상기 감방사선성 산 발생제는 방사선에 대한 투명성이 우수하고, 산의 발생시에 높은 양자 수율을 갖고 있다는 특성이 요구된다. 또한, 상기 감방사선성 산 발생제가 발생하는 산은 충분히 강하고, 비점이 충분히 높고, 레지스트 피막 중의 확산 거리(이하, "확산 길이"라고 하는 경우가 있음)가 적절하다는 등의 특성이 요구된다.
- <7> 상기 특성 중, 산의 강도, 비점 및 확산 길이를 발휘하기 위해서는, 이온성의 감방사선성 산 발생제에서는 음이온 부분의 구조가 중요하다. 또한, 술포닐 구조나 술포산에스테르 구조를 갖는 비이온성의 감방사선성 산 발생제에서는 술포닐 부분의 구조가 중요하다.

- <8> 예를 들면, 트리플루오로메탄술포닐 구조를 갖는 감방사선성 산 발생제는, 발생하는 산이 충분히 강한 산이 되어, 포토레지스트로서의 해상 성능이 충분히 높아진다. 그러나, 산의 비점이 낮고, 산의 확산 길이가 길기(적절하지 않음) 때문에, 포토레지스트로서 마스크 의존성이 커진다는 결점이 있다. 또한, 예를 들면, 10-카프소술포닐 구조와 같은 큰 유기기에 결합한 술포닐 구조를 갖는 감방사선성 산 발생제는, 발생하는 산의 비점이 충분히 높고, 산의 확산 길이가 충분히 짧기(적절하기) 때문에, 마스크 의존성은 작아진다. 그러나, 산의 강도가 충분하지 않기 때문에, 포토레지스트로서의 해상 성능이 충분하지 않다는 결점이 있다.
- <9> 여기서, 퍼플루오로-n-옥탄술포산(PFOS) 등의 퍼플루오로알킬술포닐 구조를 갖는 감방사선성 산 발생제는, 발생하는 산이 충분히 강한 산이고, 산의 비점이 충분히 높고, 확산 길이도 대체적으로 적당하기 때문에 최근 특히 주목받고 있다.
- <10> 그러나, PFOS 등의 퍼플루오로알킬술포닐 구조를 갖는 감방사선성 산 발생제는, 일반적으로 연소성이 낮다는 것을 이유로 한 환경 문제의 관점에서, 또한 인체 축적성이 의심되고 있기 때문에, 미국의 환경 보호청(ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY)에 의한 보고(하기 비특허 문헌 1 참조)에서는 사용을 규제하는 제안이 이루어져 있다는 결점이 있다.
- <11> 한편, 보다 고정밀도의 선폭 제어를 행하는 경우(디바이스의 설계 치수가 서브 하프 마이크론 이하인 경우), 화학 증폭형 레지스트는 해상 성능이 우수할 뿐만 아니라 레지스트 패턴 형성 후의 막 표면의 평활성이 우수한 것도 중요하다. 막 표면의 평활성이 저하되는 화학 증폭형 레지스트는, 에칭 등의 처리에 의해 기판에 레지스트 패턴을 전사할 때, 막 표면의 요철 형상(이하, "나노 엣지 러프니스"라고 하는 경우가 있음)이 기판에 전사되고, 결과로서 패턴의 치수 정밀도가 저하된다. 그 때문에, 최종적으로 디바이스의 전기 특성이 손상될 우려가 있다는 것이 보고되어 있다(예를 들면, 하기 비특허 문헌 2 내지 5 참조).
- <12> 특허 문헌 1: 일본 특허 공고 (평)2-27660호 공보
- <13> 비특허 문헌 1: Perfluorooctyl Sulfonates; Proposed Significant New Use Rule
- <14> 비특허 문헌 2: J. Photopolym. Sci. Tech., p. 571(1998)
- <15> 비특허 문헌 3: Proc. SPIE, Vol. 3333, p. 313
- <16> 비특허 문헌 4: Proc. SPIE, Vol. 3333, p. 634
- <17> 비특허 문헌 5: J. Vac. Sci. Technol. B16(1), p. 69(1998)

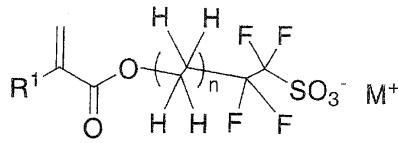
발명의 상세한 설명

- <18> <발명의 개시>
- <19> 이상의 점으로부터, 상기 PFOS 등의 퍼플루오로알킬술포닐 구조를 갖는 감방사선성 산 발생제와 같은 결점이 없고, 해상 성능이 우수하고, 나노 엣지 러프니스가 작은 화학 증폭형 레지스트가 형성 가능한 조성물에 함유될 수 있는 감방사선성 산 발생제의 개발이 급무가 되어 있다.
- <20> 본 발명은 이러한 종래 기술이 갖는 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 그 과제로 하는 것은, 노광에 의해 발생하는 산의 산성도가 충분히 높고(발생하는 산이 충분히 강하고), 양호한 연소성을 나타내고, 인체 축적성이 낮고, 중합성을 갖는 중합성 술포산 오염염을 제공하는 것에 있다.
- <21> 또한, 본 발명이 과제로 하는 것은, 간편하면서도 양호한 수율로 상기 중합성 술포산 오염염을 제조하기 위한 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- <22> 또한, 본 발명이 과제로 하는 것은, 활성 방사선(특히, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저 또는 EUV)으로 대표되는 원자외선이나 전자선 등에 대한 투명성이 우수하고, 상기 활성 방사선에 감응하는 감방사선성 산 발생제 또는 열산 발생제로서 양호하게 기능하고, 양호한 연소성을 나타내고, 인체 축적성이 작은 수지를 제공하는 것에 있다.
- <23> 본 발명자들은 상기 과제를 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 특정한 구조를 갖는 중합성 술포산 오염염, 이 중합성 술포산 오염염에서 유래하는 반복 단위를 함유하는 수지에 의해 상기 과제를 달성하는 것이 가능하다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <24> 즉, 본 발명에 따르면, 이하에 나타내는 중합성 술포산 오염염, 중합성 술포산 오염염의 제조 방법 및 수지가

제공된다.

<25> [1] 하기 화학식 1로 표시되는 중합성 술폰산 오염염.

화학식 1



<26>

<27> (상기 화학식 1에서, R¹은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기(또한, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환될 수도 있음)를 나타내고, M⁺는 하기 화학식 2로 표시되는 술폰늄 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

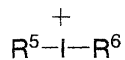
화학식 2



<28>

<29> (상기 화학식 2에서, R², R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R², R³ 및 R⁴ 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

화학식 3

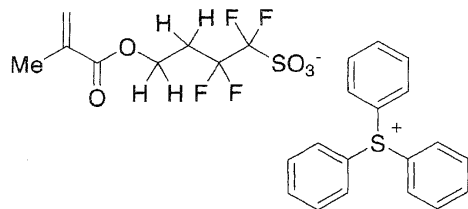


<30>

<31> (상기 화학식 3에서, R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R⁵ 및 R⁶이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<32> [2] 상기 [1]에 있어서, 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물인 중합성 술폰산 오염염.

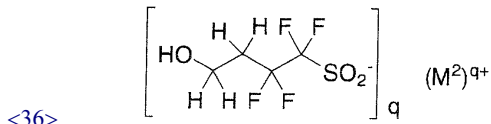
<33> [화학식 1-1]



<34>

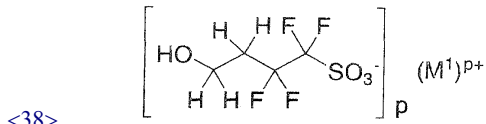
<35> [3] 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄-1-올을, 술폰화제를 사용하여 술폰화하여, 하기 화학식 4로 표시되는 술폰산 금속염을 얻는 제1 공정, 얻어진 상기 술폰산 금속염을, 산화제를 사용하여 산화하여, 하기 화학식 5로 표시되는 술폰산 금속염을 얻는 제2 공정, 얻어진 상기 술폰산 금속염을 하기 화학식 6으로 표시되는 1가의 오염염과 반응시켜, 하기 화학식 7로 표시되는 술폰산 오염염을 얻는 제3 공정, 및 얻어진 상기 술폰산 오염염을 하기 화학식 8로 표시되는 알킬아크릴산 할라이드, 또는 하기 화학식 9로 표시되는 알킬아크릴산 무수물과 반응시켜, 하기 화학식 1로 표시되는 중합성 술폰산 오염염을 얻는 제4 공정을 구비하는 중합성 술폰산 오염염의 제조 방법.

화학식 4



<37> (상기 화학식 4에서, $(M^2)^{q+}$ 는 금속 이온인 반대 양이온을 나타내고, q는 임의의 정수를 나타냄)

화학식 5



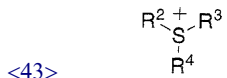
<39> (상기 화학식 5에서, $(M^1)^{p+}$ 는 금속 이온인 반대 양이온을 나타내고, p는 임의의 정수를 나타냄)

화학식 6



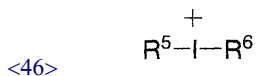
<41> (상기 화학식 6에서, M^+ 는 하기 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, X^- 는 1가의 음이온을 나타냄)

<42> <화학식 2>



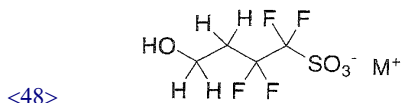
<44> (상기 화학식 2에서, R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<45> <화학식 3>



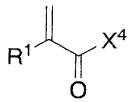
<47> (상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6 는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^5 및 R^6 이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

화학식 7



<49> (상기 화학식 7에서, M^+ 는 상기 화학식 6에서의 M^+ 와 동일한 의미임)

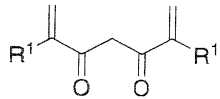
화학식 8



<50>

<51> (상기 화학식 8에서, R¹은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기(또한, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환될 수도 있음)를 나타내고, X⁴는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 나타냄)

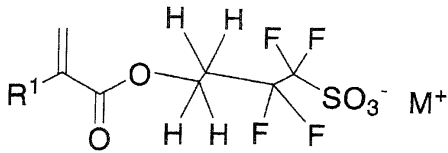
화학식 9



<52>

<53> (상기 화학식 9에서, R¹은 상기 화학식 8에서의 R¹과 동일한 의미임)

<54> [화학식 1-a]

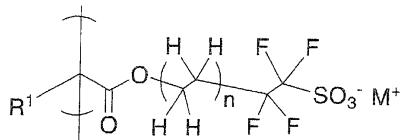


<55>

<56> (상기 화학식 1-a에서, R¹은 상기 화학식 8에서의 R¹과 동일한 의미이고, M⁺는 상기 화학식 6에서의 M⁺와 동일한 의미임)

<57> [4] 하기 화학식 10으로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지.

화학식 10



<58>

<59> (상기 화학식 10에서, R¹은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기(또한, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환될 수도 있음)를 나타내고, M⁺는 하기 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

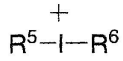
<60> <화학식 2>



<61>

<62> (상기 화학식 2에서, R², R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R², R³ 및 R⁴ 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<63> <화학식 3>



<64>

<65> (상기 화학식 3에서, R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R⁵ 및 R⁶이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<66> 본 발명의 중합성 술폰산 오염염은, 노광에 의해 발생하는 산의 산성도가 충분히 높고(발생하는 산이 충분히 강하고), 양호한 연소성을 나타내고, 인체 축적성이 낮고, 중합성을 갖는다는 효과를 발휘하는 것이다.

<67> 본 발명의 중합성 술폰산 오염염의 제조 방법은, 간편하면서도 양호한 수율로 중합성 술폰산 오염염을 제조할 수 있다는 효과를 발휘하는 것이다.

<68> 본 발명의 수지는, 활성 방사선(특히, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저 또는 EUV)으로 대표되는 원자외선이나 전자선 등에 대한 투명성이 우수하고, 상기 활성 방사선에 감응하는 감방사선성 산 발생제 또는 열산 발생제로서 양호하게 기능하고, 양호한 연소성을 나타내고, 인체 축적성이 작다는 효과를 발휘하는 것이다.

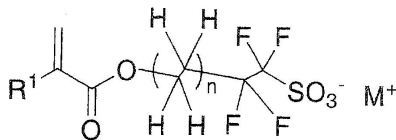
<69> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<70> 이하, 본 발명의 최선의 실시 형태에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시 형태로 한정되지 않으며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 당업자의 통상적인 지식에 기초하여 이하의 실시 형태에 대하여 적절하게 변경, 개량 등이 가해진 것도 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 이해해야 한다.

<71> [1] 중합성 술폰산 오염염:

<72> 본 발명의 중합성 술폰산 오염염은, 하기 화학식 1로 표시되는 것이다. 이와 같이 "중합성 부위를 갖는" 구조이기 때문에, 이 화학식 1로 표시되는 화합물을 중합시킴으로써 술폰산 오염염 구조를 갖는 수지, 즉 후술하는 화학식 10으로 표시되는 반복 단위를 갖는 수지를 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 얻어지는 수지는 술폰산 오염염 구조를 갖기 때문에, 노광에 의해 산을 발생하는 산 발생제로서 기능할 수 있는 것이다.

<73> <화학식 1>



<74>

<75> (상기 화학식 1에서, R¹은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기(또한, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환될 수도 있음)를 나타내고, M⁺는 하기 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

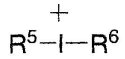
<76> <화학식 2>



<77>

<78> (상기 화학식 2에서, R², R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R², R³ 및 R⁴ 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<79> <화학식 3>



<80>

<81> (상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^5 및 R^6 이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<82> 상기 화학식 2에서, R^2 , R^3 및 R^4 의 비치환된 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 1-메틸프로필기, 2-메틸프로필기, t-부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, 1,1-디메틸프로필기, 1-메틸부틸기, 1,1-디메틸부틸기, n-헥실기, n-헵틸기, i-헥실기, n-옥틸기, i-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 4-t-부틸시클로헥실기 등을 들 수 있다.

<83> 치환된 탄소수 1 내지 30의 직쇄상의 치환기로서는, 예를 들면 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알케닐기나 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자, 규소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 원자수 1 내지 30의 기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 치환기는 추가로 임의의 치환기, 예를 들면 상기한 치환기를 1종 이상 가질 수도 있다.

<84> 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들면 시클로헥세닐기, 노르보르넨 골격을 갖는 기, 노르보르넨 골격을 갖는 기, 이소보르닐 골격을 갖는 기, 트리시클로데칸 골격을 갖는 기, 테트라시클로도데칸 골격을 갖는 기, 아다만탄 골격을 갖는 기 등을 들 수 있다.

<85> 치환된 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가 탄화수소기의 치환기로서는, 상기 치환된 탄소수 1 내지 30의 직쇄상의 치환기와 동일한 것을 예시할 수 있다.

<86> 치환된 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가 탄화수소기로서는, 예를 들면 벤질기, 메톡시메틸기, 메틸티오메틸기, 에톡시메틸기, 에틸티오메틸기, 페녹시메틸기, 메톡시카르보닐메틸기, 에톡시카르보닐메틸기, 아세틸메틸기, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 클로로메틸기, 트리클로로메틸기, 2-플루오로프로필기, (트리플루오로아세틸)메틸기, (트리클로로아세틸)메틸기, (펜타플루오로벤조일)메틸기, 아미노메틸기, (시클로헥실아미노)메틸기, (디페닐포스포)메틸기, (트리메틸실릴)메틸기, 2-페닐에틸기, 3-페닐프로필기, 2-아미노에틸기 등을 들 수 있다.

<87> 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기로서는, 예를 들면 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 1-페난트릴기 등을 들 수 있다.

<88> 상기 아릴기의 치환기로서는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기나, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자, 규소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 원자수 1 내지 30의 기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 치환기는 추가로 임의의 치환기, 예를 들면 상기한 치환기를 1종 이상 가질 수도 있다.

<89> 상기 치환기로 치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기로서는, 예를 들면 o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-히드록시페닐기, p-메톡시페닐기, 메시틸기, o-쿠메닐기, 2,3-크실릴기, 2,4-크실릴기, 2,5-크실릴기, 2,6-크실릴기, 3,4-크실릴기, 3,5-크실릴기, p-플루오로페닐기, p-트리플루오로메틸페닐기, p-클로로페닐기, p-브로모페닐기, p-요오도페닐기 등을 들 수 있다.

<90> 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기로서는, 예를 들면 푸릴기, 티에닐기, 피라닐기, 피롤릴기, 티안트레닐기, 피라졸릴기, 이소티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기, 테트라히드로티오피라닐기, 테트라히드로티오푸라닐기, 3-테트라히드로티오펜-1,1-디옥시드기 등을 들 수 있다.

<91> R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기로서는, 예를 들면 후술하는 화학식 (2-47) 내지 (2-63)으로 표시되는 술포늄 양이온을 들 수 있다.

<92> 상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6 의 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치

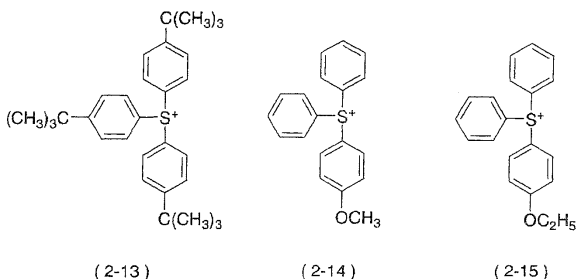
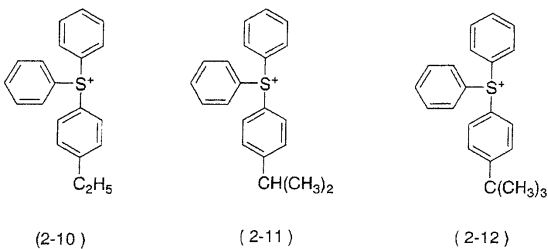
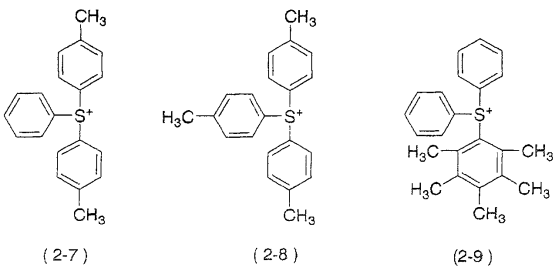
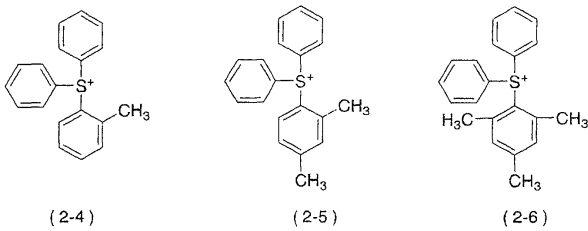
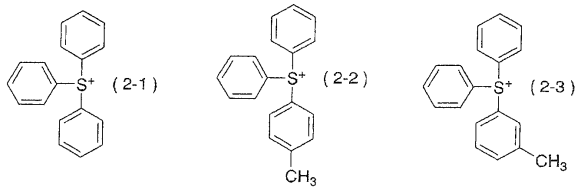
환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기로서는, 상술한 기와 동일한 것을 예시할 수 있다.

<93> R⁵ 및 R⁶이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기로서는, 예를 들면 후술하는 화학식 (3-38), 화학식 (3-39)로 표시되는 요오도늄 양이온 등을 들 수 있다.

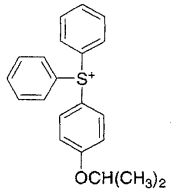
<94> [1-1] 화학식 1의 M⁺:

<95> 이상 화학식 1에서 M⁺로 표시되는 1가의 오늄 양이온 부위는, 예를 들면 문헌 [Advances in Polymer Science, Vol. 62, p. 1-48(1984)]에 기재되어 있는 일반적인 방법에 준하여 제조할 수 있다.

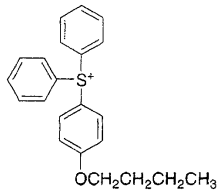
<96> 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온으로서는, 구체적으로 하기 화학식 (2-1) 내지 (2-64)로 표시되는 술포늄 양이온 등을 바람직하게 사용할 수 있다.



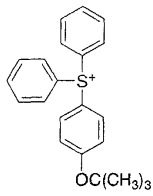
<101>



(2-16)

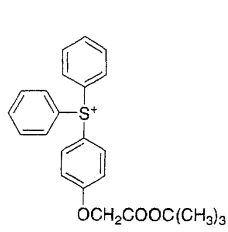


(2-17)

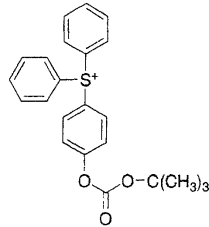


(2-18)

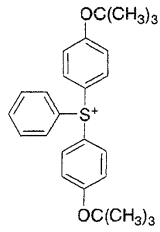
<102>



(2-19)

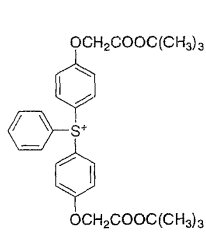


(2-20)

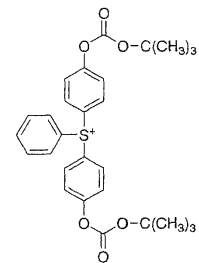


(2-21)

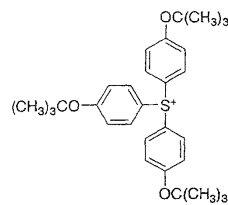
<103>



(2-22)

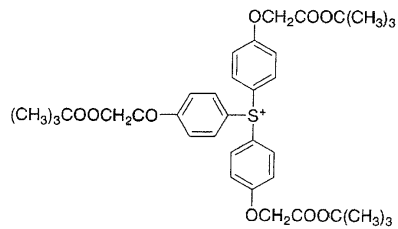


(2-23)



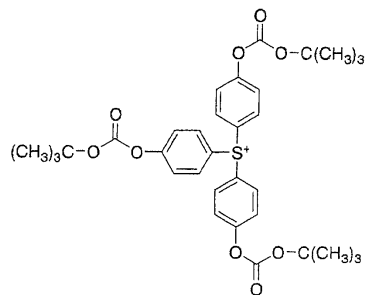
(2-24)

<104>



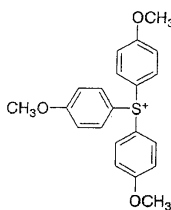
(2-25)

<105>

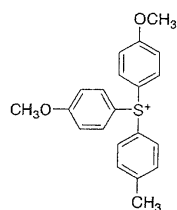


(2-26)

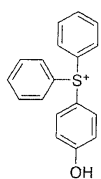
<106>



(2-27)

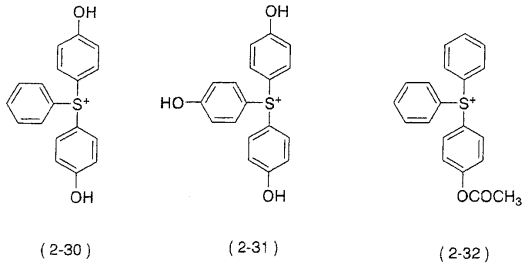


(2-28)

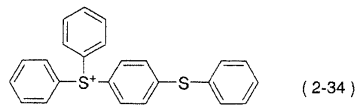
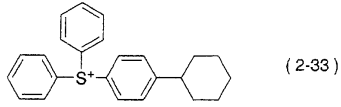


(2-29)

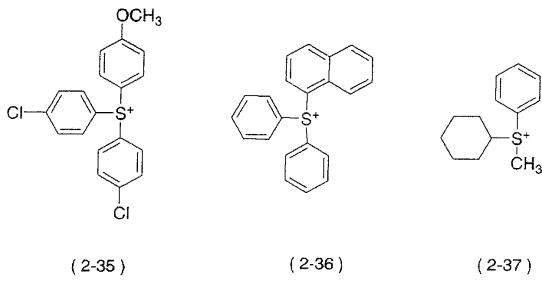
<107>



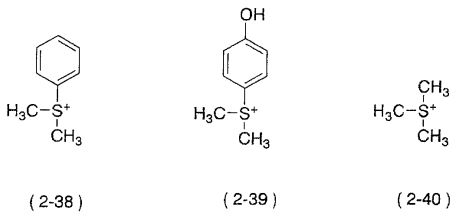
<108>



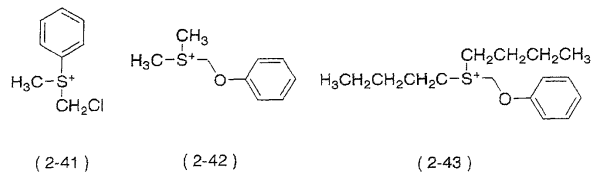
<109>



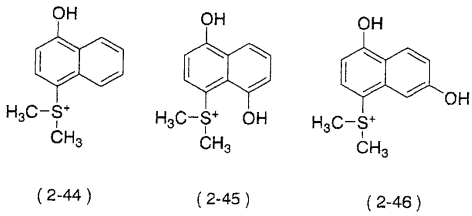
<110>



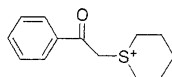
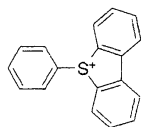
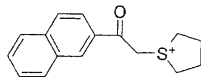
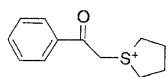
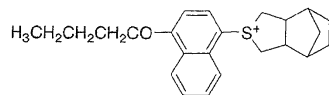
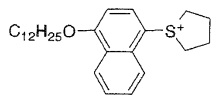
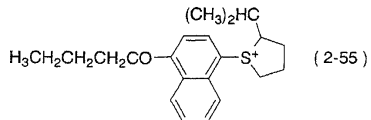
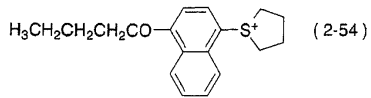
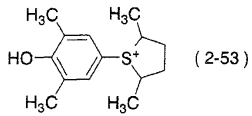
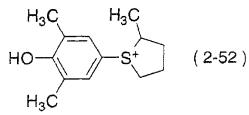
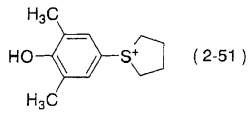
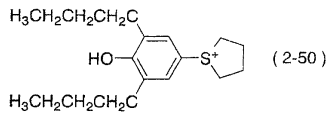
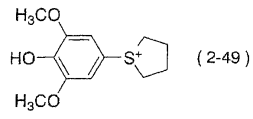
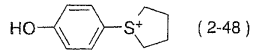
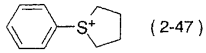
<111>



<112>



<113>



<114>

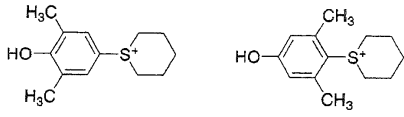
<115>

<116>

<117>

<118>

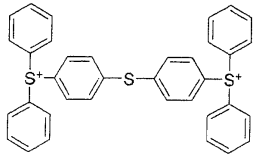
<119>



(2-62)

(2-63)

<120>

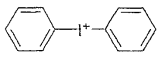


(2-64)

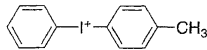
<121>

<122>

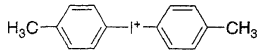
화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온으로서, 구체적으로 하기 화학식 (3-1) 내지 (3-39)로 표시되는 요오도늄 양이온 등을 바람직하게 사용할 수 있다.



(3-1)

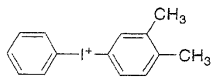


(3-2)

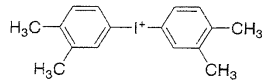


(3-3)

<123>

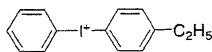


(3-4)

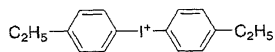


(3-5)

<124>

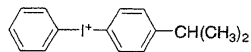


(3-6)

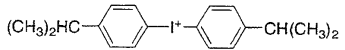


(3-7)

<125>

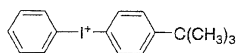


(3-8)

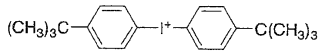


(3-9)

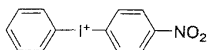
<126>



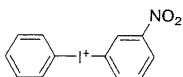
(3-10)



(3-11)

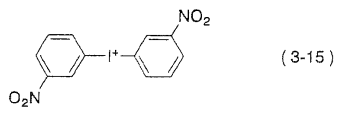
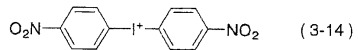


(3-12)

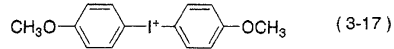
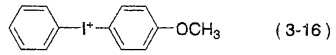


(3-13)

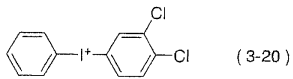
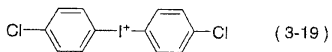
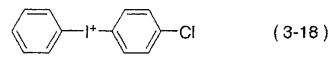
<127>



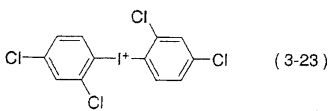
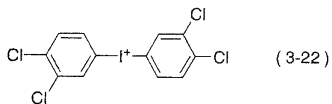
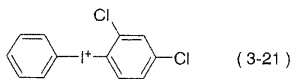
<128>



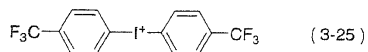
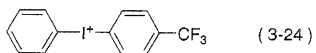
<129>



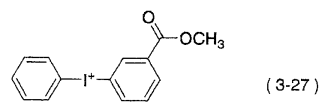
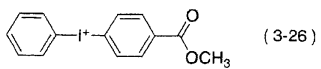
<130>



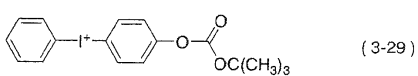
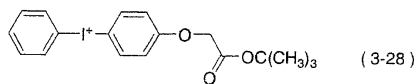
<131>



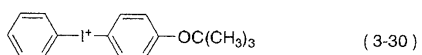
<132>

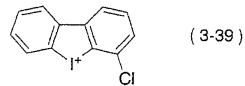
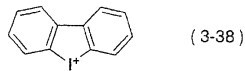
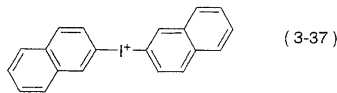
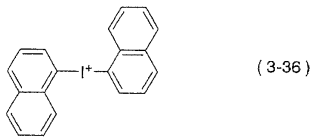
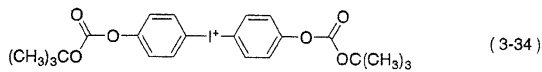
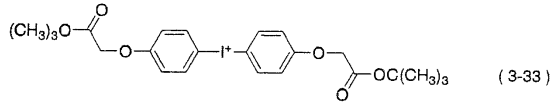
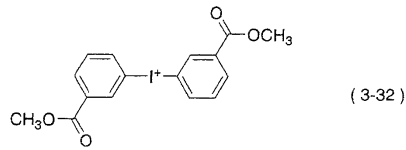
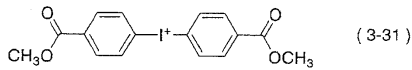


<133>



<134>



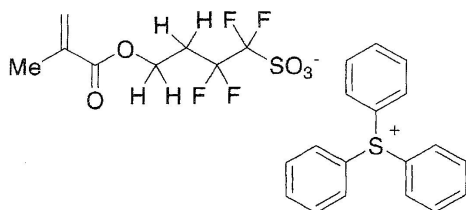


<139> 이들 1가의 오늄 양이온(화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온 및 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온) 중에서도, 상기 화학식 (2-1), 화학식 (2-2), 화학식 (2-6), 화학식 (2-8), 화학식 (2-13), 화학식 (2-19), 화학식 (2-25), 화학식 (2-27), 화학식 (2-29), 화학식 (2-51) 및 화학식 (2-54)로 표시되는 술포늄 양이온; 상기 화학식 (3-1) 및 화학식 (3-11)로 표시되는 요오도늄 양이온이 바람직하고, 상기 화학식 (2-1)로 표시되는 술포늄 양이온, 즉 트리페닐술포늄 양이온이 특히 바람직하다.

<140> 상기 화학식 1에서의 n은 1 내지 5의 정수이고, 1 내지 3의 정수인 것이 바람직하고, 1 내지 2의 정수인 것이 더욱 바람직하다.

<141> 본 발명의 중합성 술포산 오늄염은, 하기 화학식 1-1로 표시되는 것이 바람직하다. 즉, 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트인 것이 바람직하다.

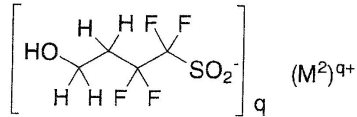
<142> <화학식 1-1>



<143> <144> [2] 중합성 술포산 오늄염의 제조 방법:

<145> 본 발명의 중합성 술폰산 오염염의 제조 방법은, 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄-1-올을, 술폰화제를 사용하여 술폰화하여, 하기 화학식 4로 표시되는 술폰산 금속염을 얻는 제1 공정, 얻어진 상기 술폰산 금속염을, 산화제를 사용하여 산화하여, 하기 화학식 5로 표시되는 술폰산 금속염을 얻는 제2 공정, 얻어진 상기 술폰산 금속염을 하기 화학식 6으로 표시되는 1가의 오염염과 반응시켜, 하기 화학식 7로 표시되는 술폰산 오염염을 얻는 제3 공정 및 얻어진 상기 술폰산 오염염을 하기 화학식 8로 표시되는 알킬아크릴산 할라이드, 또는 하기 화학식 9로 표시되는 알킬아크릴산 무수물과 반응시켜, 하기 화학식 1로 표시되는 중합성 술폰산 오염염을 얻는 제4 공정을 구비하는 것이다.

<146> <화학식 4>

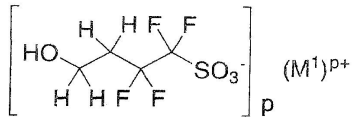


<147>

<148> (상기 화학식 4에서, $(\text{M}^2)^{q+}$ 는 금속 이온인 반대 양이온을 나타내고, q는 임의의 정수를 나타냄)

<149> $(\text{M}^2)^{q+}$ 의 금속 이온인 반대 양이온으로서, 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 등을 들 수 있다. 또한, q는 1 내지 2의 정수인 것이 바람직하다.

<150> <화학식 5>



<151>

<152> (상기 화학식 5에서, $(\text{M}^1)^{p+}$ 는 금속 이온인 반대 양이온을 나타내고, p는 임의의 정수를 나타냄)

<153> $(\text{M}^1)^{p+}$ 의 금속 이온인 반대 양이온으로서, 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 등을 들 수 있다. 또한, p는 1 내지 2의 정수인 것이 바람직하다.

<154> <화학식 6>

<155> $\text{M}^+ \text{X}^-$

<156> (상기 화학식 6에서, M^+ 는 하기 화학식 2로 표시되는 술폰염 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도염 양이온을 나타내고, X^- 는 1가의 음이온을 나타냄)

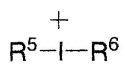
<157> <화학식 2>



<158>

<159> (상기 화학식 2에서, R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R^2 , R^3 및 R^4 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<160> <화학식 3>

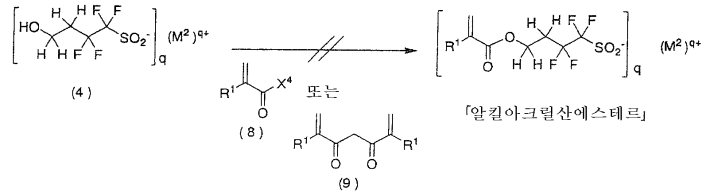


<161>

<162> (상기 화학식 3에서, R^5 및 R^6 은 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있

수물과의 사이의 "알킬아크릴산에스테르로의 변환 반응(본 발명의 제조 방법에서의 제4 공정에 대응함)"은, 통상적으로 클로로포름, 디클로로메탄, 톨루엔과 같은 비극성 용매 중에서 행해진다. 그러나, 제1 공정에서 얻어지는 화학식 4로 표시되는 술폰산 금속염은 톨루엔 등의 상기 비극성 용매에 불용이기 때문에, 에스테르로의 변환 반응을 진행시키는 것은 곤란하다. 또한, 톨루엔과 같은 비극성 용매 대신에 아세트니트릴 등의 극성 용매를 사용한 경우에도 반응은 진행되지 않는다. 하기 반응식 b는, 화학식 4로 표시되는 술폰산 금속염을 화학식 8로 표시되는 알킬아크릴산 할라이드 또는 화학식 9로 표시되는 알킬아크릴산 무수물에 의해 알킬아크릴산에스테르로의 변환 반응을 진행시키지 않는다는 것을 나타내고 있다.

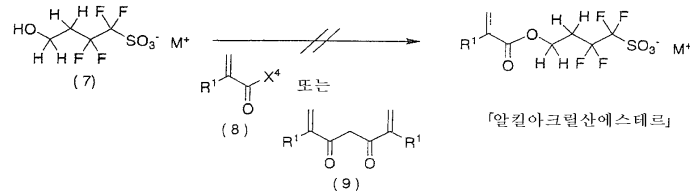
<178> [반응식 b]



<179>

<180> 또한, 본 발명의 제조 방법에서의 제3 공정에서 얻어지는 화학식 7로 표시되는 술폰산 오늄염은, 비극성 용매에 불용이며, "에스테르로의 변환 반응"을 진행시키는 것이 곤란하다. 또한, 톨루엔과 같은 비극성 용매 대신에 아세트니트릴 등의 극성 용매를 사용한 경우에도 반응은 진행되지 않는다. 하기 반응식 c는, 화학식 7로 표시되는 술폰산 오늄염을 화학식 8로 표시되는 알킬아크릴산 할라이드 또는 화학식 9로 표시되는 알킬아크릴산 무수물에 의해 에스테르로의 변환 반응을 진행시키지 않는다는 것을 나타내고 있다.

<181> [반응식 c]

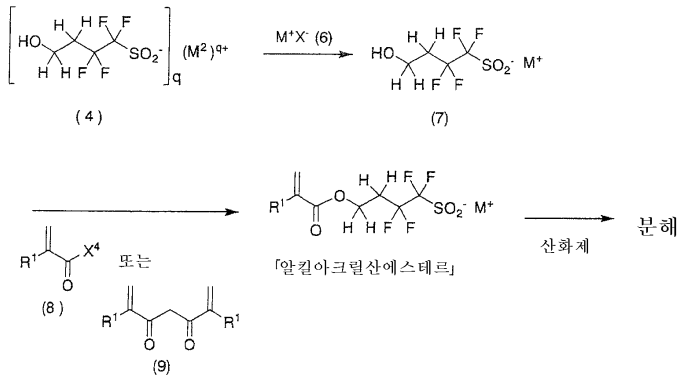


<182>

<183> 또한, 예를 들면, 제1 공정을 행한 후, 제2 공정을 행하지 않고 "오늄염으로의 이온 교환 반응(본 발명의 제조 방법에서의 제3 공정에 대응함)"을 행하면, "술폰산 오늄염"을 얻을 수 있다. 이 "술폰산 오늄염"은 비극성 용매에 가용이기 때문에, 이어서 "알킬아크릴산에스테르로의 변환 반응(본 발명의 제조 방법에서의 제4 공정에 대응함)"을 행할 수 있다. 이와 같이 하여 "알킬아크릴산에스테르"를 얻을 수 있다. 그러나, "알킬아크릴산에스테르"로부터 중합성 술폰산 오늄염을 얻는 것을 목적으로서, "알킬아크릴산에스테르(중합성 술폰산 오늄염)"를 "산화제"와 공존시키면(본 발명의 제조 방법에서의 제2 공정에 대응함), 광범위한 분해 반응이 발생한다. 따라서, 제1 공정을 행한 후 제2 공정을 행하지 않으면, 중합성 술폰산 오늄염을 얻는 것은 곤란하다.

<184> 하기 반응식 d는, 화학식 4로 표시되는 술폰산 금속염을 화학식 6으로 표시되는 1가의 오늄염과 반응시켜, 화학식 7로 표시되는 술폰산 오늄염을 얻고, 얻어진 화학식 7로 표시되는 술폰산 오늄염을 화학식 8로 표시되는 알킬아크릴산 할라이드 또는 화학식 9로 표시되는 알킬아크릴산 무수물에 의해 알킬아크릴산에스테르를 얻고, 얻어진 알킬아크릴산에스테르를 산화제와 공존시키면 알킬아크릴산에스테르가 분해된다는 것을 나타내고 있다.

<185> [반응식 d]



<186>

<187> 한편, 본 발명의 중합성 술폰산 오늄염의 제조 방법은, 상기 제1 공정, 제2 공정, 제3 공정 및 제4 공정의 순서에 따라 반응을 행하기 때문에, 상기 반응식으로 표시된 바와 같은 분해 반응을 억제할 수 있다. 그 때문에, 상기 화학식 1-a로 표시되는 중합성 술폰산 오늄염을 양호한 수율로 얻을 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 중합성 술폰산 오늄염의 제조 방법은, 상기 제1 공정, 제2 공정, 제3 공정 및 제4 공정의 순서에 따라 행하는 것이 매우 중요하다.

<188> 상기 제1 공정 내지 제4 공정의 각 공정에 대하여, 이하 상세히 설명한다.

<189> [2-1] 제1 공정:

<190> 우선, 제1 공정에 대하여 설명한다. 본 공정은 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄-1-올을, 술폰화제를 사용하여 술폰화하여, 상기 화학식 4로 표시되는 술폰산 금속염을 얻는 공정이다.

<191> 본 공정에서 사용되는 술폰화제로서는, 예를 들면 아이티온산리튬, 아이티온산나트륨, 아이티온산칼륨, 아이티온산암모늄, 히드록시메탄술폰산나트륨, 히드록시메탄술폰산아연, 아황산나트륨, 아황산칼륨, 아황산수소 나트륨, 아황산수소 칼륨 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 아이티온산나트륨, 아이티온산칼륨이 바람직하고, 아이티온산나트륨이 특히 바람직하다. 또한, 상기 화학식 1-a로 표시되는 중합성 술폰산 오늄염의 금속 이온인 반대 양이온은, 이 술폰화제에서 유래하는 것이다.

<192> 예를 들면, 상기 아이티온산나트륨의 몰비는, 본 공정(제1 공정)에서 사용하는 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄-1-올에 대하여 0.5 내지 10인 것이 바람직하고, 0.9 내지 5.0인 것이 더욱 바람직하고, 1.0 내지 2.0인 것이 특히 바람직하다.

<193> 또한, 본 공정은, 무기염기를 첨가함으로써 촉진시킬 수 있다. 첨가되는 무기염기로서는, 예를 들면 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소리튬, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 등인 것이 바람직하다. 무기염기의 몰비는, 상기 아이티온산나트륨에 대하여 0.1 내지 10.0인 것이 바람직하고, 1.0 내지 3.0인 것이 더욱 바람직하다.

<194> 본 공정은, 유기 용매와 물의 혼합 용매 중에서 행해지는 것이 바람직하다. 상기 유기 용매로서는, 예를 들면 저급 알코올류, 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 아세트니트릴, 디메틸술폰폭시드 등이 물과의 상용성의 관점에서 바람직하고, N,N-디메틸아세트아미드, 아세트니트릴, 디메틸술폰폭시드 등인 것이 더욱 바람직하고, 아세트니트릴인 것이 특히 바람직하다.

<195> 유기 용매의 사용 비율은, 유기 용매와 물의 합계 100 질량부에 대하여 5 질량부 이상인 것이 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20 내지 90 질량부인 것이 특히 바람직하다.

<196> 반응 온도는 40 내지 200 ℃인 것이 바람직하고, 60 내지 100 ℃인 것이 더욱 바람직하다. 반응 시간은 0.5 내지 72 시간인 것이 바람직하고, 2 내지 24 시간인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 반응 온도가 상기 유기 용매 또는 물의 비점보다 높은 경우, 오토클레이브 등의 내압 용기를 사용하는 것이 바람직하다.

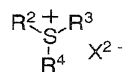
<197> [2-2] 제2 공정:

<198> 이어서, 제2 공정에 대하여 설명한다. 본 공정은 상기 제1 공정에서 얻어진 술폰산 금속염을, 산화제를 사용하여 산화하여, 상기 화학식 5로 표시되는 술폰산 금속염을 얻는 공정이다. 상기 술폰산 금속염의 산화 반응에 사용하는 산화제로서는, 예를 들면 과산화수소, m-클로로퍼벤조산, t-부틸히드رو퍼옥시드, 퍼옥시황산칼륨, 파

망간산칼륨, 과붕소산나트륨, m-요오드산나트륨, 크롬산, 이크롬산나트륨, 할로젠, 요오도벤젠디클로라이드, 요오도벤젠디아세테이트, 산화오스뮴(VIII), 산화루테튬(VIII), 차아염소산나트륨, 아염소산나트륨, 산소 가스, 오존 가스 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 과산화수소, m-클로로퍼벤조산, t-부틸히드로퍼옥시드 중인 것이 바람직하다.

- <199> 상기 산화제의 몰비는, 술폰산 금속염에 대하여 0.9 내지 10.0인 것이 바람직하고, 1.0 내지 2.0인 것이 더욱 바람직하다.
- <200> 또한, 상기 산화제와 함께 전이 금속 촉매를 사용할 수도 있다. 전이 금속 촉매로서는, 예를 들면 텅스텐산이나트륨, 염화철(III), 염화루테튬(III), 산화셀레늄(IV) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 텅스텐산이나트륨인 것이 바람직하다. 전이 금속 촉매의 몰비는 술폰산 금속염에 대하여 0.0001 내지 1.0인 것이 바람직하고, 0.001 내지 0.5인 것이 더욱 바람직하고, 0.001 내지 0.1인 것이 특히 바람직하다.
- <201> 또한, 상기 산화제 및 상기 전이 금속 촉매 뿐만 아니라, 반응액의 pH 조정의 목적으로 완충제를 사용할 수도 있다. 완충제로서는, 예를 들면 인산수소이나트륨, 인산이수소나트륨, 인산수소이칼륨, 인산이수소칼륨 등을 들 수 있다. 완충제의 몰비는 술폰산 금속염에 대하여 0.01 내지 2.0인 것이 바람직하고, 0.03 내지 1.0인 것이 더욱 바람직하고, 0.05 내지 0.5인 것이 특히 바람직하다.
- <202> 본 공정은, 통상적으로 반응 용매 중에서 행해진다. 이 반응 용매로서는, 예를 들면 물, 저급 알코올류, 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 아세트니트릴, 디메틸술폰, 아세트산, 트리플루오로아세트산 등의 유기 용매인 것이 바람직하다. 이들 중에서도 물, 메탄올, N,N-디메틸아세트아미드, 아세트니트릴, 디메틸술폰 등인 것이 바람직하고, 물, 메탄올인 것이 특히 바람직하다.
- <203> 반응 용매의 사용량은, 술폰산 금속염 100 질량부에 대하여 5 내지 100 질량부인 것이 바람직하고, 10 내지 100 질량부인 것이 더욱 바람직하고, 20 내지 50 질량부인 것이 특히 바람직하다.
- <204> 또한, 필요에 따라 상술한 유기 용매와 물을 사용할 수도 있다. 유기 용매를 사용하는 경우, 유기 용매의 사용 비율은 유기 용매와 물의 합계 100 질량부에 대하여 5 질량부 이상인 것이 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20 내지 90 질량부인 것이 특히 바람직하다.
- <205> 본 공정의 반응 온도는 0 내지 100 ℃인 것이 바람직하고, 5 내지 60 ℃인 것이 더욱 바람직하고, 5 내지 40 ℃인 것이 특히 바람직하다. 반응 시간은 0.1 내지 72 시간인 것이 바람직하고, 0.5 내지 24 시간인 것이 더욱 바람직하고, 0.5 내지 12 시간인 것이 특히 바람직하다.
- <206> [2-3] 제3 공정:
- <207> 이어서, 제3 공정에 대하여 설명한다. 본 공정은 상기 제2 공정에서 얻어진 상기 화학식 5로 표시되는 술폰산 금속염을 상기 화학식 6으로 표시되는 1가의 오늄염(반대 이온 교환 전구체)과 이온 교환 반응을 행함으로써, 상기 화학식 7로 표시되는 술폰산 오늄염을 얻는 공정이다. 술폰산 금속염 (5)의 이온 교환 반응은, 예를 들면 문헌 [Advances in Polymer Science, Vol. 62, p. 1-48(1984)]에 기재되어 있는 일반적인 방법에 준하여, 이온 교환 크로마토그래피 등의 방법에 의해 행할 수 있다. 또는, 예를 들면 후술하는 실시예 1에 기재한 방법에 준하여 행할 수 있다.
- <208> 상기 화학식 6으로 표시되는 1가의 오늄염(반대 이온 교환 전구체)으로서, 예를 들면 하기 화학식 11로 표시되는 술폰늄염, 또는 하기 화학식 12로 표시되는 요오도늄염 등을 들 수 있다.

화학식 11



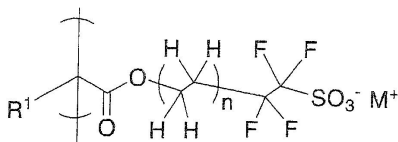
- <209>
- <210> (상기 화학식 11에서, X²⁻는 1가의 음이온을 나타내고, R², R³, R⁴는 상기 화학식 2 중의 R², R³, R⁴와 동일한 의미임)

화학식 12



- <211>
- <212> (상기 화학식 12에서, X^{2-} 는 상기 화학식 11 중의 X^{2-} 와 동일한 의미이고, R^5 , R^6 은 상기 화학식 3 중의 R^5 , R^6 과 동일한 의미임)
- <213> 화학식 11 및 화학식 12에서, 오늄 양이온은 상술한 것을 예시할 수 있다. 화학식 11 및 화학식 12의 X^{2-} 로서는, 예를 들면 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , 지방족 술폰산 음이온, 방향족 술폰산 음이온, 트리플루오로메탄술폰산 음이온, 플루오로술폰산 음이온, 지방족 카르복실산 음이온, 방향족 카르복실산 음이온, 플루오로카르복실산 음이온, 트리플루오로아세트산 음이온 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 Cl^- , Br^- , HSO_4^- , BF_4^- , 지방족 술폰산 이온 등이 바람직하고, Cl^- , Br^- , HSO_4^- 인 것이 더욱 바람직하다.
- <214> 반대 이온 교환 전구체의 물비는 술폰산 금속염 1 몰에 대하여 0.5 내지 10.0인 것이 바람직하고, 0.8 내지 2.0인 것이 더욱 바람직하고, 0.9 내지 1.2인 것이 특히 바람직하다.
- <215> 본 공정은, 통상적으로 반응 용매 중에서 행해진다. 이 반응 용매는, 상술한 것을 동일하게 사용할 수 있다. 반응 용매의 사용량은 반대 이온 교환 전구체 100 질량부에 대하여 5 내지 100인 것이 바람직하고, 10 내지 100 질량부인 것이 더욱 바람직하고, 20 내지 50 질량부인 것이 특히 바람직하다. 또한, 필요에 따라 상술한 유기 용매와 물을 사용할 수 있다. 본 공정의 반응 온도는 0 내지 80 °C인 것이 바람직하고, 5 내지 30 °C인 것이 더욱 바람직하다. 반응 시간은 10분 내지 16 시간인 것이 바람직하고, 30분 내지 6 시간인 것이 더욱 바람직하다.
- <216> 이와 같이 하여 얻어진 상기 화학식 7로 표시되는 술폰산 오늄염은, 필요에 따라 유기 용제로 추출하여 정제할 수도 있다. 이 유기 용제로서는, 예를 들면 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸 등의 에스테르류; 디에틸에테르 등의 에테르류; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로겐화 알킬류 등의 물과 혼합되지 않는 유기 용제가 바람직하다.
- <217> [2-4] 제4 공정:
- <218> 이어서, 제4 공정에 대하여 설명한다. 본 공정은, 상기 제3 공정에서 얻어진 화학식 7로 표시되는 술폰산 오늄염을 상기 화학식 8로 표시되는 알킬아크릴산 할라이드 또는 상기 화학식 9로 표시되는 알킬아크릴산 무수물을 사용하여 알킬아크릴산에스테르로 변환하여, 상기 화학식 1-a로 표시되는 중합성 술폰산 오늄염을 얻는 공정이다.
- <219> 사용되는 상기 알킬아크릴산 할라이드, 또는 상기 알킬아크릴산 무수물로서는, 구체적으로 아크릴산플루오라이드, 아크릴산클로라이드, 아크릴산브로마이드, 아크릴산요오다이드, 아크릴산 무수물, 메타크릴산플루오라이드, 메타크릴산클로라이드, 메타크릴산브로마이드, 메타크릴산요오다이드, 메타크릴산 무수물, 트리플루오로메타크릴산플루오라이드, 트리플루오로메타크릴산클로라이드, 트리플루오로메타크릴산브로마이드, 트리플루오로메타크릴산요오다이드, 트리플루오로메타크릴산 무수물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 아크릴산클로라이드, 아크릴산 무수물, 메타크릴산클로라이드, 메타크릴산 무수물, 트리플루오로메타크릴산클로라이드, 트리플루오로메타크릴산 무수물이 바람직하고, 메타크릴산클로라이드, 메타크릴산 무수물이 특히 바람직하다.
- <220> 상기 알킬아크릴산 할라이드 또는 알킬아크릴산 무수물의 사용량은, 술폰산 오늄염 1 몰에 대하여 0.5 내지 3.0 몰인 것이 바람직하고, 0.7 내지 2.0 몰이 더욱 바람직하고, 1.0 내지 1.6 몰이 특히 바람직하다. 알킬아크릴산 할라이드 또는 알킬아크릴산 무수물의 사용량이 0.5 몰 미만이면, 반응의 선택률, 목적물의 수율이 모두 저하될 우려가 있다. 한편, 3.0 몰을 초과하면, 반응에 관여하지 않는 알킬아크릴산 할라이드 또는 알킬아크릴산 무수물이 증가함으로써, 경제적인 부가가 증대되고, 폐기물의 증가에 의한 환경으로의 부하가 증대되기 때문에 바람직하지 않다.
- <221> 또한, 본 공정을 촉진시키기 위해 첨가제를 첨가할 수 있다. 첨가제를 첨가함으로써, 반응 온도를 낮출 수 있다. 반응 온도를 낮추면, 부생성물을 억제하는 것이 가능해진다는 점에서 유효하다. 상기 첨가제로서는 메탄술폰산, 에탄술폰산, p-톨루엔술폰산, 벤젠술폰산, 트리플루오로메탄술폰산 등 유기 술폰산류, 삼불화붕소, 사염화티탄, 사염화주석 등의 루이스산류의 균으로부터 선택되는 1종 이상의 산을 바람직하게 사용할 수 있다.

- <222> 상기 첨가제의 사용량은, 기질인 치환 술폰산 오늄염 1 몰에 대하여 0.001 내지 5.0 몰인 것이 바람직하고, 0.01 내지 2.0 몰인 것이 더욱 바람직하고, 0.1 내지 1.0 몰인 것이 특히 바람직하다. 본 공정의 반응 온도는 0 내지 200 ℃인 것이 바람직하고, 20 내지 100 ℃인 것이 더욱 바람직하고, 30 내지 80 ℃인 것이 특히 바람직하다. 반응 온도가 0 ℃ 미만이면, 반응 속도가 매우 느려지기 때문에 실용적인 제조법이 될 수 없게 될 우려가 있다. 한편, 200 ℃를 초과하면, 원료인 알킬아크릴산 할라이드 또는 알킬아크릴산 무수물, 또는 생성물인 중합성 술폰산 오늄염이 중합될 우려가 있다.
- <223> 본 공정은 무용매하에서도 행할 수 있지만, 통상적으로 반응 용매 중에서 행해진다. 상기 반응 용매로서는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족 화합물, 디에틸에테르, 메틸-t-부틸에테르, 디이소프로필에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매, 염화메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로젠계 용매가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 염화메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로젠계 용매이고, 특히 바람직하게는 클로로포름이다.
- <224> 상기 용매를 사용하는 경우, 용매의 사용량은 술폰산 오늄염 1 g에 대하여 0.2 내지 50 g인 것이 바람직하고, 0.5 내지 20 g인 것이 더욱 바람직하고, 1.0 내지 10 g인 것이 특히 바람직하다. 용매의 사용량이 0.2 g 미만이면, 이 술폰산 오늄염이 충분히 용해되지 않게 될 우려가 있다. 한편, 50 g을 초과하면 생산성이 악화되고, 비용이 들게 될 우려가 있다.
- <225> 본 공정에서는, 원료인 알킬아크릴산 할라이드 또는 알킬아크릴산 무수물, 또는 생성물인 중합성 술폰산 오늄염이 중합되는 것을 방지하기 위해, 중합 금지제를 공존시킬 수도 있다. 중합 금지제로서는, 예를 들면 2,5-디-t-부틸히드로퀴논, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 2,5-비스테트라메틸부틸히드로퀴논, 류코퀴나자린, N,N'-디-2-나프틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디나프틸-p-페닐렌디아민, 4,4'-비스(α, α'-디메틸벤질)디페닐아민, 4,4'-디쿠밀-디페닐아민, 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 페노티아진, 2-메톡시페노티아진, 테트라에틸티우람-디술포드, 1,1-디페닐-2-피코릴히드라질, 1,1-디페닐-2-피코릴히드라진, N-니트로소페닐히드록실아민, N-니트로소페닐히드록실아민알루미늄염 등을 들 수 있다.
- <226> 또한, 시판품으로서 (모두 상품명임) 예를 들면 논플렉스 F(N,N'-디-2-나프틸-p-페닐렌디아민), 논플렉스 H(N,N'-디나프틸-p-페닐렌디아민), 논플렉스 DCD(4,4'-비스(α, α'-디메틸벤질)디페닐아민/4,4'-디쿠밀-디페닐아민), 논플렉스 MBP(2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 오조논 35(N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민)(이상, 세이코 가가꾸사 제조), Q-1300(N-니트로소페닐히드록실아민), Q-1301(N-니트로소페닐히드록실아민알루미늄염)(이상, 와코 준야꾸 고교사 제조) 등을 들 수 있다.
- <227> 상기 중합 금지제의 시판품은, 용이하게 입수 가능하다. 본 발명의 제조 방법에 사용하는 중합 금지제의 사용량은, 원료인 술폰산 오늄염 1 몰에 대하여 0.000005 내지 0.1 몰인 것이 바람직하고, 0.00001 내지 0.05 몰인 것이 더욱 바람직하고, 0.0001 내지 0.03 몰인 것이 특히 바람직하다. 중합 금지제의 사용량이 0.000005 몰 미만이면 충분한 중합 금지 효과가 얻어지지 않고, 원료인 알킬아크릴산 할라이드 또는 알킬아크릴산 무수물, 또는 생성물인 중합성 술폰산 오늄염이 중합될 우려가 있다. 한편, 0.1 몰을 초과하면, 중합을 방지하는 능력에 큰 차이는 없기 때문에 비용이 높아질 우려가 있다.
- <228> 이와 같이 하여 얻어진 중합성 술폰산 오늄염은, 필요에 따라 유기 용제로 추출하여 정제할 수도 있다. 유기 용제로서는, 예를 들면 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸 등의 에스테르류; 디에틸에테르 등의 에테르류; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로젠화 알킬류 등의 물과 혼합되지 않는 유기 용제가 바람직하다.
- <229> [3] 수치:
- <230> 본 발명의 수치는, 하기 화학식 10으로 표시되는 반복 단위를 갖는 것이다. 본 발명의 수치는, 함유하는 하기 화학식 10으로 표시되는 반복 단위의 오늄염 부분이 산 발생제로서 기능하기 때문에, 노광 또는 가열을 계기로 산, 구체적으로는 술폰산을 발생한다. 이러한 수치는, 특히 후술하는 감방사선성 수치 조성물에서의 감방사선성 산 발생제로서 매우 바람직하게 사용할 수 있다.
- <231> <화학식 10>



<232>

<233> (상기 화학식 10에서, R¹은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기(또한, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환될 수도 있음)를 나타내고, M⁺는 하기 화학식 2로 표시되는 술포늄 양이온, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 요오도늄 양이온을 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

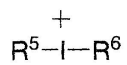
<234> <화학식 2>



<235>

<236> (상기 화학식 2에서, R², R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R², R³ 및 R⁴ 중 2개 이상이 상기 화학식 2 중의 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<237> <화학식 3>

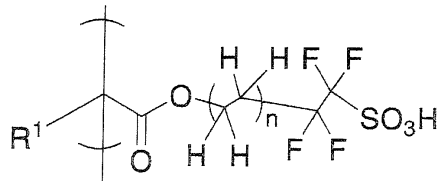


<238>

<239> (상기 화학식 3에서, R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 30의 환상의 1가의 탄화수소기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 비치환된 원자수 4 내지 30의 1가의 헤테로 환상 유기기, 또는 R⁵ 및 R⁶이 상기 화학식 3 중의 요오드 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성한 기를 나타냄)

<240> 본 발명의 수지는, 상기 화학식 10으로 표시되는 반복 단위, 다른 산 불안정기 함유의 반복 단위 등과 함께 감방사선성 수지를 형성한다. 또한, 노광 또는 가열을 계기로서 하기 화학식 10a로 표시되는 술포산을 발생하는 성분이다.

화학식 10a



<241>

<242> (상기 화학식 10a에서, R¹은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기(또한, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환될 수도 있음)를 나타내고, n은 1 내지 5의 정수를 나타냄)

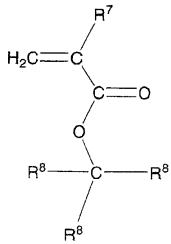
<243> 본 발명의 수지는 그 구조 중의 술포닐기의 α-위치에 강한 불소 함유계 전자 흡인기를 갖기 때문에, 노광 등을 계기로서 발생하는 상기 화학식 10a로 표시되는 술포산의 산성도는 높다. 또한, 본 발명의 수지는, 감방사선성 수지 조성물 내에 고정되기 때문에 비점이 높고, 포토리소그래피 공정 중에서 휘발되기 어렵고, 레지스트 피막 중에서의 산의 확산 길이가 짧다는, 즉 산의 확산 길이가 적당하다는 특성을 갖는다. 또한, 상기 화학식 10a로 표시되는 술포산 중의 불소 원자의 함유량은, 고급 퍼플루오로알칸술포산에 비해 적기 때문에, 양호한 연소성을 나타낼 뿐만 아니라 인체 축적성도 낮다는 효과를 발휘하는 것이다.

<244> 상기 화학식 10에서, R¹은 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기(또한, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소로 치환될 수도 있음)이다. 이들 중에서도 수소 원자, 불소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다. R¹의 탄소수 1 내지 3의 알킬기는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 1-프로필기, 2-프로필기, 모노플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다.

<245> [3-1] 기타 반복 단위:

<246> 본 발명의 수지는, 상기 화학식 10으로 표시되는 반복 단위 이외에 기타 반복 단위로서, 예를 들면 하기 화학식 13으로 표시되는 단량체에서 유래하는 것(이하, "기타 반복 단위 (13)"이라고 하는 경우가 있음)을 함유할 수도 있다.

화학식 13



<247> (상기 화학식 13에서, R⁷은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R⁸은 서로 독립적으로 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체, 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타내되, 단, 3개의 R⁸ 중 1개 이상은 상기 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 나타내거나, 또는 어느 2개의 R⁸이 서로 결합하여, 각각이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 4 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 형성하고, 나머지 1개의 R⁸이 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 나타냄)

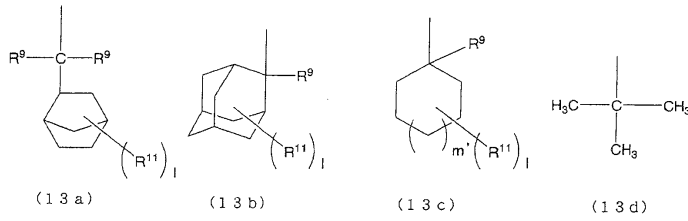
<249> R⁸의 탄소수 4 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들면 노르보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸, 아다만탄이나, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등의 시클로알칸류 등에서 유래하는 지환족환을 포함하는 기를 들 수 있다. 또한, R⁸은 상기 지환족환을 포함하는 기를, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 직쇄상, 분지상 또는 환상 알킬기 중 1종 이상 또는 1개 이상 치환한 기를 들 수 있다. 이들 지환식 탄화수소기 중, 노르보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸, 아다만탄, 시클로펜탄 또는 시클로헥산에서 유래하는 지환족환을 포함하는 기나, 이들 지환족환을 포함하는 기를 상기 알킬기로 치환한 기 등이 바람직하다.

<250> 또한, 상기 지환식 탄화수소기의 유도체로서는, 예를 들면 히드록실기; 카르복실기; 옥소기(즉, =O기); 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 1-히드록시프로필기, 2-히드록시프로필기, 3-히드록시프로필기, 1-히드록시부틸기, 2-히드록시부틸기, 3-히드록시부틸기, 4-히드록시부틸기 등의 탄소수 1 내지 4의 히드록시알킬기; 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, 2-메틸프로폭시기, 1-메틸프로폭시기, t-부톡시기 등의 탄소수 1 내지 4의 알콕시기; 시아노기; 시아노메틸기, 2-시아노에틸기, 3-시아노프로필기, 4-시아노부틸기 등의 탄소수 2 내지 5의 시아노알킬기 등의 치환기를 1종 이상 또는 1개 이상 갖는 상기 지환족환을 포함하는 기를 들 수 있다. 또한, 상기 치환기 중 히드록실기, 카르복실기, 히드록시메틸기, 시아노기, 시아노메틸기 등이 바람직하다.

<251> R⁸의 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기 중 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

<252> 어느 2개의 R⁸이 서로 결합하여, 각각이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 형성하고 있는 탄소수 4 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들면 노르보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸, 아다만탄이나, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등의 시클로알칸류 등에서 유래하는 지환족환을 포함하는 기 등이 바람직하다.

<253> 상기 화학식 13에서의 -COOC(R⁸)₃ 부분은, 이 부분의 일부가 산의 작용에 의해 해리되어 카르복실기를 형성하는 부분이다. -COOC(R⁸)₃ 부분에서의 -C(R⁸)₃ 부분으로서, 예를 들면 하기 화학식 (13a), 화학식 (13b), 화학식 (13c) 또는 화학식 (13d)로 표시되는 기를 들 수 있다.



<254>

<255>

(상기 화학식 (13a), 화학식 (13b) 및 화학식 (13c)에서, R⁹는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타내고, R¹¹은 치환될 수도 있는 1 내지 4의 알킬기, 알콕시기, 시아노기를 나타내고, 복수 개 존재하는 R¹¹은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 2개의 R¹¹이 서로 결합하여, 각각이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 8의 환상 구조를 형성할 수도 있고, l은 0 내지 4의 정수이고, m'는 0 또는 1임)

<256>

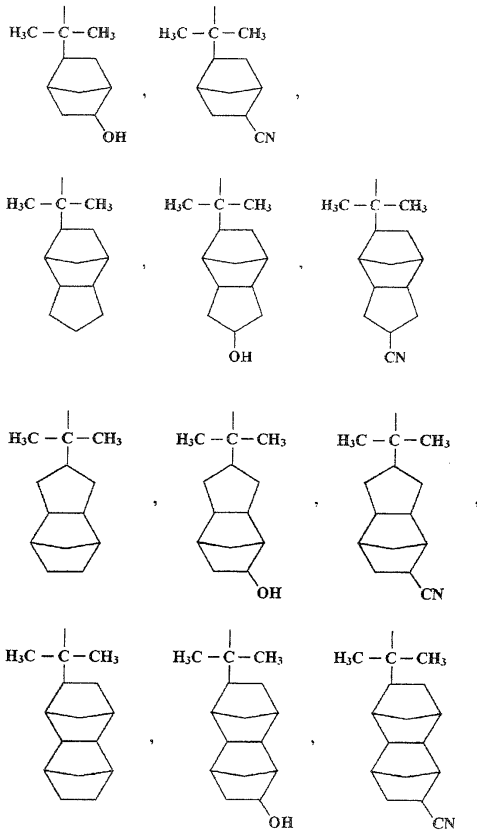
R⁹의 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기 중 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

<257>

화학식 (13a)로 표시되는 기로서는, 특히 2개의 R⁹가 모두 메틸기인 기가 바람직하다. 또한, 화학식 (13b)로 표시되는 기로서는, 특히 R⁹가 메틸기 또는 에틸기인 기가 바람직하다. 또한, 화학식 (13c)로 표시되는 기로서는, 특히 m'가 0, R⁹가 메틸기인 기, m'가 0, R⁹가 에틸기인 기, m'가 1, R⁹가 메틸기인 기, 또는 m'가 1, R⁹가 에틸기인 기가 바람직하다.

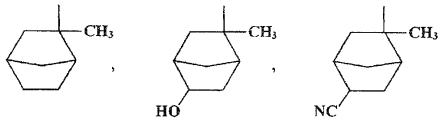
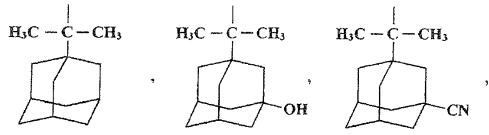
<258>

화학식 (13a)로 표시되는 기, 화학식 (13b)로 표시되는 기 및 화학식 (13c)로 표시되는 기는, 구체예로서 이하에 나타내는 기를 들 수 있다.

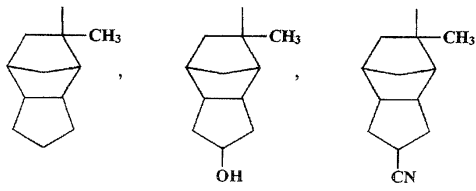
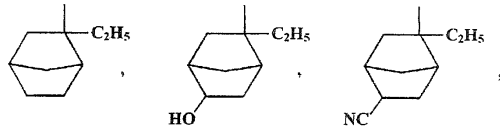


<259>

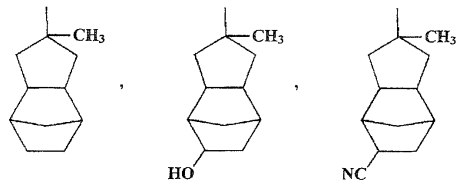
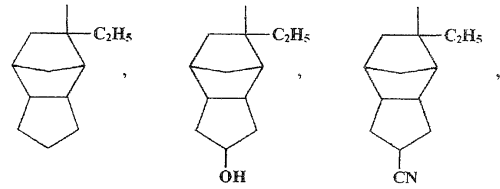
<260>



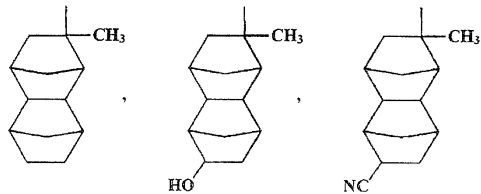
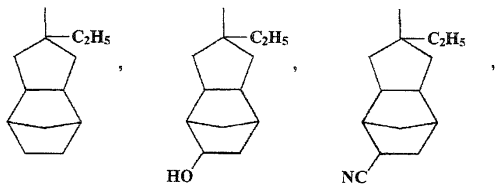
<261>



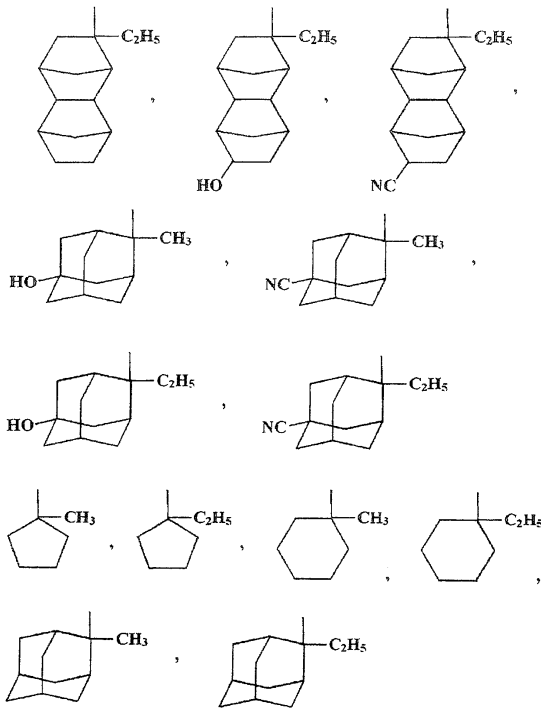
<262>



<263>

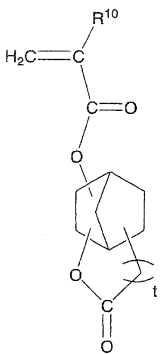


<264>



<267> 기타 반복 단위로서는, 하기 화학식 14로 표시되는 단량체에서 유래하는 반복 단위(이하, "기타 반복 단위 (14)"라고 하는 경우가 있음)도 바람직하다.

화학식 14



<268> (상기 화학식 14에서, R¹⁰은 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, t는 0 또는 1을 나타냄)

<269> 또한, 기타 반복 단위로서는 기타 반복 단위 (13) 및 기타 반복 단위 (14) 이외에, 예를 들면 이하의 단량체에서 유래하는 반복 단위를 들 수 있다. 예를 들면, (메트)아크릴산노르보르닐, (메트)아크릴산이소노르보르닐, (메트)아크릴산트리시클로데카닐, (메트)아크릴산테트라시클로데카닐, (메트)아크릴산디시클로펜테닐, (메트)아크릴산아다만틸, (메트)아크릴산아다만틸메틸 등의 유교식 탄화수소 골격을 갖는 (메트)아크릴산에스테르류; (메트)아크릴산카르복시노르보르닐, (메트)아크릴산카르복시트리시클로데카닐, (메트)아크릴산카르복시테트라시클로데카닐 등의 불포화 카르복실산의 유교식 탄화수소 골격을 갖는 카르복실기 함유 에스테르류;

<270> (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산 n-프로필, (메트)아크릴산 n-부틸, (메트)아크릴산 2-메틸프로필, (메트)아크릴산 1-메틸프로필, (메트)아크릴산 t-부틸, (메트)아크릴산 2-히드록시에틸, (메트)아크릴산 2-히드록시프로필, (메트)아크릴산 3-히드록시프로필, (메트)아크릴산시클로프로필, (메트)아크릴산시클로펜틸, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산 4-메톡시시클로헥실, (메트)아크릴산 2-시클로펜틸옥시카르보닐에틸, (메트)아크릴산 2-시클로헥실옥시카르보닐에틸, (메트)아크릴산 2-(4-메톡시시클로헥실)옥시카르보닐에틸 등의 유교식 탄화수소 골격을 갖지 않는 (메트)아크릴산에스테르류;

<271> α-히드록시메틸아크릴산에스테르류; 불포화 니트릴 화합물; 불포화 아미드 화합물; 질소 함유 비닐 화합물; (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 이타콘산 무수물, 시트라콘산, 시트라

콘산 무수물, 메사콘산 등의 불포화 카르복실산(무수물)류; (메트)아크릴산 2-카르복시에틸, (메트)아크릴산 2-카르복시프로필, (메트)아크릴산 3-카르복시프로필, (메트)아크릴산 4-카르복시부틸, (메트)아크릴산 4-카르복시시클로헥실 등의 불포화 카르복실산의 유교식 탄화수소 골격을 갖지 않는 카르복실기 함유 에스테르류; 산해리성기를 갖는 (메트)아크릴로일옥시락톤 화합물; 산해리성기를 갖지 않는 (메트)아크릴로일옥시락톤 화합물 등의 단관능성 화합물이나,

<273> 1,2-아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,3-아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-아다만탄디올디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데카닐디메틸올디(메트)아크릴레이트 등의 유교식 탄화수소 골격을 갖는 다관능성 화합물; 유교식 탄화수소 골격을 갖지 않는 다관능성 화합물을 들 수 있다. 또한, 상기 단량체 중, 유교식 탄화수소 골격을 갖는 (메트)아크릴산에스테르류가 바람직하다.

<274> 본 발명의 수지가 상기 화학식 10으로 표시되는 반복 단위, 상기 기타 반복 단위 (13) 및 상기 기타 반복 단위 (14)를 함유하는 경우, 상기 화학식 10으로 표시되는 반복 단위의 함유 비율은, 수지 중의 모든 반복 단위에 대하여 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 1 내지 30 몰%인 것이 더욱 바람직하고, 1 내지 15 몰%인 것이 특히 바람직하다. 화학식 10으로 표시되는 반복 단위의 함유 비율이 30 몰%를 초과하면, 방사선에 대한 투명성이 저하되어 직사각형의 레지스트 패턴을 얻기 어려워질 우려가 있다. 또한, 1 몰% 미만이면, 감도 및 현상성이 저하될 우려가 있다.

<275> 또한, 상기 기타 반복 단위 (13)의 함유 비율은, 수지의 모든 반복 단위에 대하여 10 내지 80 몰%인 것이 바람직하고, 15 내지 75 몰%인 것이 더욱 바람직하고, 20 내지 70 몰%인 것이 특히 바람직하다. 기타 반복 단위 (13)의 함유 비율이 10 몰% 미만이면, 감방사선성 수지 조성물로서 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되어 현상 결함의 원인 중 하나가 되거나, 해상도가 저하될 우려가 있다. 한편, 80 몰%를 초과하면, 해상도가 저하될 우려가 있다.

<276> 또한, 상기 기타 반복 단위 (14)의 함유 비율은, 수지의 모든 반복 단위에 대하여 10 내지 90 몰%인 것이 바람직하고, 20 내지 80 몰%인 것이 더욱 바람직하고, 30 내지 70 몰%인 것이 특히 바람직하다. 상기 기타 반복 단위 (14)의 함유 비율이 10 몰% 미만이면, 기관과의 밀착성이 부족해질 우려가 있다. 한편, 90 몰%를 초과하면, 해상도가 저하될 우려가 있다. 단, 화학식 10으로 표시되는 반복 단위, 기타 반복 단위 (13) 및 기타 반복 단위 (14)의 함유 비율의 합계는 100 몰%이다.

<277> 본 발명의 수지는, 예를 들면 상기 화학식 10으로 표시되는 반복 단위를 구성하기 위한 단량체, 즉 본 발명의 중합성 술폰산 노염염, 필요에 따라 기타 반복 단위를 구성하기 위한 단량체(예를 들면, 화학식 13으로 표시되는 단량체, 화학식 14로 표시되는 단량체)를 히드로퍼옥시드류, 디알킬퍼옥시드류, 디알실퍼옥시드류, 아조 화합물 등의 라디칼 중합 개시제를 사용하여, 필요에 따라 연쇄 이동제의 존재하에 적당한 용매 중에서 중합함으로써 제조할 수 있다.

<278> 상기 중합에 사용되는 용매로서는, 예를 들면 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 알칸류; 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린, 노르보르난 등의 시클로알칸류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소류; 클로로부탄류, 브로모헥산류, 디클로로에탄류, 헥사메틸렌디브로마이드, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류; 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 프로피온산메틸 등의 포화 카르복실산에스테르류; 2-부타논, 4-메틸-2-펜타논, 2-헵타논 등의 케톤류; 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄류, 디에톡시에탄류 등의 에테르류 등을 들 수 있다. 또한, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 중합에서의 반응 온도는 40 내지 120 °C인 것이 바람직하고, 50 내지 90 °C인 것이 더욱 바람직하다. 반응 시간은 1 내지 48 시간인 것이 바람직하고, 1 내지 24 시간인 것이 더욱 바람직하다.

<279> 본 발명의 수지는, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량(이하, "Mw"라고 함)이 1,000 내지 100,000인 것이 바람직하고, 1,500 내지 80,000인 것이 더욱 바람직하고, 2,000 내지 50,000인 것이 특히 바람직하다. 상기 수지의 Mw가 1,000 미만이면, 레지스트를 형성했을 때의 내열성이 저하될 우려가 있다. 한편, 100,000을 초과하면, 레지스트를 형성했을 때의 현상성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 수지의 Mw와 수 평균 분자량(이하, "Mn"이라고 함)의 비(Mw/Mn)는 1 내지 5인 것이 바람직하고, 1 내지 3인 것이 더욱 바람직하다.

<280> 또한, 상기 중합에 의해 얻어지는 중합 반응액은 할로젠, 금속 등의 불순물이 적을수록 바람직하고, 불순물이 적으면 레지스트를 형성했을 때의 감도, 해상도, 공정 안정성, 패턴 형상 등을 더욱 개선할 수 있다. 수지의

정제법으로서는, 예를 들면 수세, 액액 추출 등의 화학적 정제법이나, 이들 화학적 정제법과 한외 여과, 원심 분리 등의 물리적 정제법의 조합 등을 들 수 있다. 본 발명에서, 상기 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

실시예

- <281> 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되지 않는다. 또한, 실시예, 비교예 및 참고예 중의 "부" 및 "%"는, 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.
- <282> (실시예 1)
- <283> [중합성 술포산 오늄염의 합성]:
- <284> 우선, 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨의 제조 방법(제1 공정)을 이하에 설명한다.
- <285> 2 L의 반응기에 질소 기류하에 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부탄-1-올 151 g(0.67 몰), 아세트니트릴 600 mL, 물 600 mL, 탄산수소나트륨 112 g(1.33 몰/2.0 당량), 아이티온산나트륨 235 g(1.35 몰/2.0 당량)을 첨가하고, 실온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응액을 아세트니트릴 500 mL로 4회 추출하고, 얻어진 유기층을 용매 증류 제거함으로써, 목적으로 하는 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨을 120 g 얻었다. 이 때의 순도는 80 %, 수율은 77 %였다.
- <286> 얻어진 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨의 ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR 분석의 결과를 이하에 나타낸다.
¹H-NMR(DMSO-d₆): 4.69(t, J=5.6Hz, 1H;OH), 3.60(q, J=6.7Hz, 2H;CH₂), 2.36(m, 2H;CH₂)
¹⁹F-NMR(DMSO-d₆): -110.18(m, 2F,CF₂), -130.54(m, 2F;CF₂)
- <287>
- <288> 이어서, 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨의 제조 방법(제2 공정)을 이하에 설명한다.
- <289> 1 L의 반응기에 상기 제1 공정에서 얻어진 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨 120 g(0.52 몰), 물 650 mL, 30 % 과산화수소수 74 g(0.65 몰/1.26 당량), 텅스텐산이나트륨 0.171 g(0.00058 몰/0.0011 당량)을 첨가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응액을 감압하에 가온하여 휘발 성분을 증류 제거하고 건고시켜, 목적으로 하는 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨을 113 g 얻었다. 이 때의 순도는 78 %, 수율은 88 %였다.
- <290> 얻어진 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨의 ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR 분석의 결과를 이하에 나타낸다.
¹H-NMR(DMSO-d₆): 4.69(t, J=5.6Hz, 1H;OH), 3.60(q, J=6.7Hz, 2H;CH₂), 2.36(m, 2H;CH₂)
¹⁹F-NMR(DMSO-d₆): -110.93(m, 2F,CF₂), -117.93(m, 2F;CF₂)
- <291>
- <292> 이어서, 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포네이트의 제조 방법(제3 공정)을 이하에 설명한다.
- <293> 2 L의 반응기에서, 상기 제2 공정에서 얻어진 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨 121 g(순도 78 %, 0.38 몰)을 디클로로메탄 560 g을 사용하여 현탁시키고, 트리페닐술포늄클로라이드의 수용액(트리페닐술포늄클로라이드 115 g(0.385 몰/1.01 당량) 및 물 450 g)을 실온에서 적하하였다. 이 2층으로 분리된 반응액을 실온에서 격하게 90분간 교반한 후, 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 물 250 mL로 4회 세정하였다. 유기층으로부터 휘발 성분을 증류 제거하고 건고시켜, 목적으로 하는 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포네이트를 167 g 얻었다. 이 때의 순도는 97 %, 수율은 93 %였다.
- <294> 얻어진 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포네이트의 ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR 분석의 결과를 이하에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 7.9-7.7 (15H; Ph_3S^-), 4.71 (t, $J=5.6\text{Hz}$, 1H; OH), 3.62 (q, $J=6.7\text{Hz}$, 2H; CH_2), 2.40 (m, 2H; CH_2)

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO- d_6): -110.93 (m, 2F; CF_2), -117.93 (m, 2F; CF_2)

<295>

<296>

이어서, 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트의 제조 방법(제 4 공정)을 이하에 설명한다.

<297>

2 L의 반응기에 상기 제3 공정에서 얻어진 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포네이트 451 g(0.92 몰), 클로로포름 1.92 kg, 메타크릴산 무수물 177 g(1.15 몰/1.24 당량), 메탄술포산 53.7 g(0.00056 몰/0.00061 당량), 논플렉스 MBP(세이코 가가꾸사 제조)(2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 0.65 g을 첨가하고, 45 °C에서 6 시간 동안 가열 교반하였다. 반응액을 냉각한 후, 물 1.5 kg로 7회 세정하고, 유기층으로부터 휘발 성분을 감압하에 가열하여 증류 제거하고, 얻어진 액체를 디이소프로필에테르 250 g으로 3회 세정한 후 건조하여, 목적으로 하는 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트(화학식 1-1로 표시되는 화합물)를 478 g 얻었다. 이 때의 순도는 97 %, 수율은 93 %였다.

<298>

얻어진 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트의 $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ 분석의 결과를 이하에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.8-7.6 (15H; Ph_3S^+), 6.04 (s, 1H; $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.49 (m, 1H; $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.35 (t, $J=6.7\text{Hz}$, 2H; $\text{O}-\text{CH}_2$), 2.72 (m, 2H; CH_2)

, 1.85 (s, 3H; CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): -112.88 (m, 2F; CF_2), -118.71 (m, 2F; CF_2)

<299>

<300>

이와 같이 하여 얻어진 상기 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술포네이트를 화합물 (1)로 한다.

<301>

(비교예 1)

<302>

100 mL의 반응기에, 실시예 1과 동일하게 제1 공정을 행하여 얻어진 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨 5 g(0.0215 몰), 클로로포름 25 g, 메타크릴산 무수물 4.1 g(0.0266 몰/1.24 당량), 메탄술포산 15 mg(0.00016 몰/0.0074 당량) 및 논플렉스 MBP(세이코 가가꾸사 제조)(2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 10 mg을 첨가하였다.

<303>

그 결과, 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨은 용해되지 않았다. 또한, 상기 각 성분을 첨가한 후 50 °C에서 12 시간 동안 가열 교반하였지만, 반응은 진행되지 않았다.

<304>

(비교예 2)

<305>

100 mL의 반응기에, 실시예 1과 동일하게 제1 공정을 행하여 얻어진 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨 5 g(0.0215 몰), 아세트니트릴 25 g, 메타크릴산 무수물 4.1 g(0.0266 몰/1.24 당량), 메탄술포산 15 mg(0.00016 몰/0.0074 당량) 및 논플렉스 MBP(세이코 가가꾸사 제조)(2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 10 mg을 첨가하였다.

<306>

그 결과, 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨은 용해되었지만, 그 후 50 °C에서 6 시간 동안 가열 교반하여도 반응은 진행되지 않았다.

<307>

(비교예 3)

<308>

100 mL의 반응기에, 실시예 1과 동일하게 제1 공정 및 제2 공정을 행하여 얻어진 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨 5 g(0.02 몰), 클로로포름 25 g, 메타크릴산 무수물 4 g(0.0259 몰/1.30 당량), 메탄술포산 15 mg(0.00016 몰/0.008 당량) 및 논플렉스 MBP(세이코 가가꾸사 제조)(2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 10 mg을 첨가하였다.

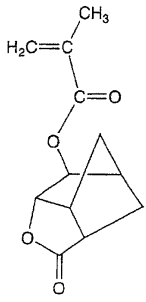
<309>

그 결과, 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술포산나트륨은 용해되지 않았다. 또한, 상기 각 성분을 첨가한 후 50 °C에서 12 시간 동안 가열 교반하였지만, 반응은 진행되지 않는다.

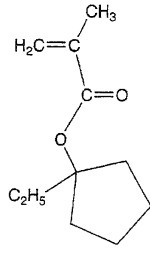
<310>

(비교예 4)

- <311> 100 mL의 반응기에, 실시예 1과 동일하게 제1 공정 및 제2 공정을 행하여 얻어진 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술폰산나트륨 5 g(0.02 몰), 아세토니트릴 25 g, 메타크릴산 무수물 4 g(0.0259 몰/1.30 당량), 메탄술폰산 15 mg(0.00016 몰/0.008 당량) 및 논플렉스 MBP(세이코 가가꾸사 제조)(2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 10 mg을 첨가하였다.
- <312> 그 결과, 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술폰산나트륨은 용해되지 않았다. 또한, 상기 각 성분을 첨가한 후 50 °C에서 8 시간 동안 가열 교반하였지만, 반응은 진행되지 않았다.
- <313> (비교예 5)
- <314> 본 비교예는, 제1 공정, 제3 공정, 제4 공정 및 제2 공정의 순으로 반응을 행하였다. 구체적으로는 이하에 나타내는 절차로 행하였다. 실시예 1과 동일하게 제1 공정을 행하여 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술폰산나트륨을 얻었다. 이어서, 제3 공정으로서, 100 mL의 반응기에서, 얻어진 상기 1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술폰산나트륨 6 g(순도 80 %, 0.0207 몰)을 디클로로메탄 30 g을 사용하여 현탁시키고, 트리페닐술포늄클로라이드의 수용액(트리페닐술포늄클로라이드 6.3 g(0.0211 몰/1.02 당량) 및 물) 25 g)을 실온에서 적하하였다. 이 2층으로 분리된 반응액을 실온에서 격하게 1 시간 동안 교반한 후, 유기층을 분리하고, 얻어진 유기층을 물 20 mL로 4회 세정하였다. 유기층으로부터 휘발 성분을 증류 제거하고 건조시켜, 목적으로 하는 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술폰네이트를 10 g 얻었다. 이 때의 순도는 80 %, 수율은 82 %였다.
- <315> 이어서, 제4 공정으로서 100 mL의 반응기에, 상기 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-히드록시-부탄-1-술폰네이트 10 g(순도 80 %, 0.017 몰), 클로로포름 50 g, 메타크릴산 무수물 3.25 g(0.021 몰/1.24 당량), 메탄술폰산 15 mg(0.00016 몰/0.0094 당량) 및 논플렉스 MBP(세이코 가가꾸사 제조)(2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) 10 mg을 첨가하고, 50 °C에서 12 시간 동안 가열 교반하였다. 그 후, 반응액을 냉각하여 물 50 g으로 5회 세정하고, 유기층으로부터 휘발 성분을 감압하에 가열하여 증류 제거하였다. 이와 같이 하여 얻어진 액체를 디소프로필에테르 40 g으로 3회 세정한 후 건조시켜 목적으로 하는 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술폰네이트를 7.2 g 얻었다. 이 때의 순도는 95 %, 수율은 78 %였다.
- <316> 이어서, 제2 공정으로서 100 mL의 반응기에 상기 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술폰네이트 5 g(0.00925 몰), 물 27 mL, 30 % 과산화수소수 1.36 g(0.012 몰/1.26 당량) 및 텅스텐산이나트륨 3 mg(0.00001 몰/0.0011 당량)을 첨가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다.
- <317> 그 결과, 목적물인 트리페닐술포늄-1,1,2,2-테트라플루오로-4-(2-메틸-아크릴로일옥시)-부탄-1-술폰네이트는 전혀 얻어지지 않았다.
- <318> 이하에 나타내는 각 실시예 및 각 비교예에서의 분자량(Mw, Mn) 및 Mw/Mn의 측정 방법은, 하기의 요령으로 행하였다.
- <319> [분자량(Mw, Mn) 측정 방법]:
- <320> 수지의 분자량(Mw, Mn) 측정에는, MALLS를 검출기로서 사용하였다. 도소사 제조 GPC 칼럼(TSKgel α-2500, TSKgel α-M)을 사용하고, 유량 1.0 mL/분, 용출 용매로서 LiBr 30 mmol/L 와 H₃PO₄ 10 mmol/L 를 용해시킨 디메틸포름아미드를 사용하고, 칼럼 온도 40 °C의 분석 조건으로 MALLS(Wyatt사 제조, DAWN DSP, 셀 타입 K5, 레이저 파장 632.8 nm)를 검출기로서 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다.
- <321> (실시예 2)
- <322> [수지의 합성]:
- <323> 하기 화합물 (M-1) 10.98 g(52 몰%), 하기 화합물 (M-2) 7.96 g(46 몰%), 실시예 1에서 얻어진 화합물 (1) 1.06 g(2 몰%)을 2-부타논 60 g에 용해하였다. 한편, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.78 g을 투입한 단량체 용액을 준비하고, 20 g의 2-부타논을 투입한 100 mL의 3구 플라스크를 30분간 질소 퍼지하였다. 질소 퍼지 후, 반응술을 교반하면서 80 °C로 가열하고, 사전에 준비한 상기 단량체 용액을 반응술에 적하 깔때기를 사용하여 3 시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 개시를 중합 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6 시간 동안 실시하였다. 중합 종료 후, 중합 용액은 수냉에 의해 30 °C 이하로 냉각하고, 냉각 후 100 g의 2-프로판올에 투입하고, 석출된 백색 분말을 여과 분별하였다.



(M-1)



(M-2)

<324>

<325>

여과 분별된 백색 분말을 500 g의 2-프로판올로 슬러리상으로 2회 세정하였다. 그 후, 여과 분별하여 50 °C에서 17 시간 동안 건조하여, 백색 분말의 중합체를 얻었다(10 g, 수율 68 %). 이 중합체는 Mw가 11900, Mw/Mn=1.27(MALLS의 결과)이고, ¹³C-NMR 분석의 결과, 화합물 (M-1)에서 유래하는 반복 단위:화합물 (M-2)에서 유래하는 반복 단위:화합물 (1)에서 유래하는 반복 단위의 함유 비율이 64.3:33.5:2.2(몰%)인 공중합체였다. 이 공중합체를 수지 (A-1)로 한다.

<326>

(실시예 3)

<327>

하기 표 1에 나타낸 바와 같이 단량체 및 개시제 투입을 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 수지 (A-2)를 얻었다. 수지 (A-2) 중의 각 반복 단위의 함유 비율, 수지 (A-2)의 Mw 및 Mw/Mn(MALLS의 결과)은, 각각 화합물 (M-1)에서 유래하는 반복 단위/화합물 (M-2)에서 유래하는 반복 단위/화합물 (1)에서 유래하는 반복 단위=60.9/35.0/4.1, Mw=12800, Mw/Mn=1.19였다.

표 1

	단량체					
	종류	배합량 (몰 %)	종류	배합량 (몰 %)	종류	배합량 (몰 %)
실시예 2	M-1	52	M-2	46	화합물 (1)	2
실시예 3	M-1	50	M-2	46	화합물 (1)	4
비교예 6	M-1	50	M-2	50	-	-

<328>

<329>

(비교예 6)

<330>

표 1에 나타낸 바와 같이 단량체 및 개시제 투입을 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 수지 (R-1)을 얻었다. 수지 (R-1) 중의 각 반복 단위의 함유 비율, 수지 (R-1)의 Mw 및 Mw/Mn(MALLS의 결과)은, 각각 화합물 (M-1)에서 유래하는 반복 단위/화합물 (M-2)에서 유래하는 반복 단위/화합물 (1)에서 유래하는 반복 단위=60.5/39.5/0, Mw=11600, Mw/Mn=1.21이었다.

<331>

(참고예 1)

<332>

[감방사선성 수지 조성물 용액의 제조]:

<333>

상기 수지 (A-1) 50부, 상기 수지 (A-2) 50부, 산 확산 제어제로서 N-t-부톡시카르보닐-4-히드록시피페리딘(표 중 (D-1)로 나타냄) 1.10부, 용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(표 중 (C-1)로 나타냄) 1400부 및 용제로서 시클로헥사논(표 중 (C-2)로 나타냄) 600부를 혼합하여 균일한 용액으로 한 후, 공경200 nm의 막필터로 여과하여, 감방사선성 수지 조성물 용액을 제조하였다. 이 감방사선성 수지 조성물 용액을 사용하여 이하에 나타내는 각 평가를 행하였다.

<334>

[감도]:

<335>

참고예 및 비교 참고예에 대하여, 웨이퍼 표면에 77 nm의 ARC29A(닛산 가가꾸사 제조)막을 형성한 기판을 사용하여, 상기 제조한 감방사선성 수지 조성물 용액을 기판 위에 스핀 코팅에 의해 도포하였다. 그 후, 핫 플레이트 위에서 100 °C에서 90초간 PB를 행하여 막 두께 200 nm의 레지스트 피막을 형성하였다. 니콘사 제조의 풀필드 축소 투영 노광 장치 "S306C"(개구수 0.75)를 사용하여, 마스크 패턴을 통해 상기 레지스트 피막을 노광하였

다. 그 후, 110 °C에서 90초간 PEB를 행한 후, 2.38 질량%의 TMAH 수용액에 의해 25 °C에서 60초간 현상하고, 수세, 건조하여 포지티브형 레지스트 패턴을 형성한 레지스트 피막을 얻었다. 이 때, 치수 100 nm의 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴의 마스크를 통해 형성한 선폭이, 선폭 100 nm의 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴에 형성되는 노광량(J/m²)을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량(J/m²)을 "감도"로 하였다.

<336> [해상도]:

<337> 상기 [감도]의 평가에서의 최적 노광량으로 해상되는 최소의 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴의 치수(μm)를 해상도로 하였다.

<338> [LER]:

<339> 상기 [감도]의 평가에서의 최적 노광량으로 해상한 100 nm의 1:1 라인 앤드 스페이스 패턴을 히타치사 제조의 "측장 SEM:S9220"을 사용하여 임의의 지점의 선폭을 패턴 상부로부터 관측하고, 선폭의 변동을 3 시그마로 평가하였다. LER의 값(nm)이 낮을수록, 러프니스가 우수하다는 것을 나타낸다.

<340> [DOF]:

<341> 상기 [감도]의 평가에서의 최적 노광량에서, 초점 심도를 -1.0 μm로부터 +1.0 μm까지 0.05 μm마다 오프셋한 조건으로 각각 노광하였다. 선폭이 90 nm(-10 %)로부터 110 nm(+10 %)가 되는 범위(μm)를 DOF로 하였다. DOF의 값이 클수록, 초점 심도 여유가 우수하다는 것을 나타낸다.

<342> 본 참고예의 상기 각 평가의 결과는 감도가 440 J/m²이고, 해상도가 0.09 μm이고, DOF가 0.8이고, LEF가 3.8이었다.

<343> (참고예 2, 비교 참고예 1)

<344> 하기 표 2에 나타난 배합으로 한 것 이외에는, 참고예 1과 동일하게 하여 감방사선성 수지 조성물 용액을 제조한 후, 상기 각 평가를 행하였다. 평가 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

표 2

	수지		다른 산 필생제		산 확산 계이제		용제		
	종류	배합량 (부)	종류	배합량 (부)	종류	배합량 (부)	종류	배합량 (부)	배합량 (부)
참고예 1	A-1	50	A-2	50	D-1	1.10	C-1	1400	800
참고예 2	A-1	50	A-2	50	B-1	1.0	C-1	1400	600
비교 참고예 1	R-1	100	-	-	D-1	0.80	C-1	1400	800

<345>

표 3

	감도 (J/m ²)	해상도 (μm)	DOF (μm)	LER (nm)
참고예 1	440	0.09	0.8	3.8
참고예 2	450	0.09	0.7	3.7
비교 참고예 1	460	0.10	0.6	6.5

<346>

<347>

또한, 표 2 중, "B-1"은 트리페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트를 나타내고, "B-2"는 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트를 나타내고, "D-2"는 3-피페리디노(피페리디노)-1,2-프로판디올을 나타낸다.

<348>

표 3으로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 수지(실시예 2, 3의 수지)를 함유하는 참고예 1, 2의 감방사선성 수지 조성물은, 비교예 6의 수지를 함유하는 비교 참고예 1의 감방사선성 수지 조성물에 비해 양호한 평가 결과를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

<349>

즉, 본 발명의 수지를 함유하는 감방사선성 수지 조성물에 의해, 활성 광선, 예를 들면 KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm) 또는 ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm)로 대표되는 원자외선에 감응하는 화학 증폭형 레지스트를 양호하게 형성할 수 있다. 또한, 형성된 상기 화학 증폭형 레지스트는 고해상도이며, 특히 DOF가 넓고, LER이 우수하기 때문에, 향후 더욱 미세화가 진행될 것으로 예상되는 집적 회로 소자의 제조에 매우 바람직하게 사용할 수 있다.

산업상 이용 가능성

<350>

본 발명의 수지는, 특히 화학 증폭형 레지스트로서 유용한 포지티브형 감방사선성 수지 조성물 및 네가티브형 감방사선성 수지 조성물에서의 감방사선성 산 발생제로서 매우 바람직하게 사용할 수 있다.