



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월28일
 (11) 등록번호 10-1238580
 (24) 등록일자 2013년02월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *C07C 35/29* (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7005581
 (22) 출원일자(국제) 2004년09월22일
 심사청구일자 2009년09월22일
 (85) 번역문제출일자 2006년03월21일
 (65) 공개번호 10-2006-0119985
 (43) 공개일자 2006년11월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2004/031242
 (87) 국제공개번호 WO 2005/031461
 국제공개일자 2005년04월07일
 (30) 우선권주장
 60/505,038 2003년09월22일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020030011581 A*
 KR1020010033296 A*
 WO2003075094 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
 마아캣트 스트리트 1007
 (72) 발명자
판햄, 윌리엄, 브라운
 미국 19707 데라웨어주 호케신 듀베리 드라이브
 123
프리드, 미카엘
 미국 19106 펜실베이니아주 필라델피아 싸우쓰 로렌
 스 코트 317
스카트, 프랑크, 레오나르드, 3세
 미국 19806 데라웨어주 월밍톤 데라웨어 애비뉴
 2407
 (74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 서상용

(54) 발명의 명칭 **저-다분산성 광형상화가능한 아크릴 중합체, 포토레지스트 및 마이크로리소그래피 방법**

(57) 요약

본 발명은 광형상화(photoimaging) 및 포토레지스트(photoresist) 조성물에 유용한 저 다분산성 아크릴 중합체, 및 이들 조성물을 사용하는 광형상화 방법에 관한 것이다. 본 발명의 저 다분산성 중합체는 조절된 라디칼 중합(CRP) 기술, 예컨대 RAFT (가역적 부가 분절 사슬 전달) 중합에 의해 제조된다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르의 군으로부터 선택되는 아크릴 단량체로부터 유도되는 반복 단위; 및
- b. 플루오로알콜 작용기를 포함하는, 1.05 내지 1.3 범위의 다분산성을 갖는 지방족 아크릴 중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 아크릴 단량체가 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 이고;

R' 는 H, F, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 5의 플루오로알킬기이며;

R'' 는 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 비고리 지방족기; 1개 이상의 히드록시 작용기를 임의로 함유한 시클릭 $\text{C}_5\text{-C}_{50}$ 또는 폴리시클릭 $\text{C}_7\text{-C}_{50}$ 알킬기; 또는 화학식 $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{OH}$ 의 작용기(m 은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5임)이며;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 에테르 산소로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 에테르 산소로 임의로 치환된 3- 내지 8-원 고리를 형성하되, 단 R^1 및 R^2 에 부착되는 탄소는 브리지헤드(bridgehead) 위치에 있지 않으며;

R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 에테르 산소로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이거나, 또는 R^3 및 R^4 는 함께 에테르 산소로 임의로 치환된 3- 내지 8-원 고리를 형성하고;

R^5 및 R^6 은 독립적으로 H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 에테르 산소로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이거나, 또는 R^5 및 R^6 은 함께 에테르 산소로 임의로 치환된 3- 내지 8-원 고리를 형성하거나; 또는

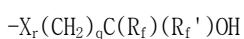
R^1 및 R^5 는 $-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m$ -과 함께 4- 내지 8-원 고리를 형성하되, 단 R^1 및 R^2 에 부착되는 탄소는 브리지헤드 위치에 있지 않은, 아크릴 중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 아크릴 단량체가 PinMAc (2-메틸-2-프로펜산, 2-히드록시-1,1,2-트리메틸프로필 에스테르); PinAc; 2-메틸-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트; 2-에틸-2-아다만틸-(메트)아크릴레이트; 2-프로필-2-아다만틸-(메트)아크릴레이트; 2-(1-아다만틸)-2-프로필-(메트)아크릴레이트; α -(γ -부티로락톤)-(메트)아크릴레이트; β -(γ -부티로락톤)-(메트)아크릴레이트; 3-히드록시-1-아다만틸-(메트)아크릴레이트; 8-메틸트리시클로[5.2.1]데칸-8-일-(메트)아크릴레이트; 8-에틸트리시클로[5.2.1]데칸-8-일-(메트)아크릴레이트; 2-(4-메톡시부틸)-2-아다만틸-(메트)아크릴레이트; 메발로닉 락톤-(메트)아크릴레이트; PinAc; PinMAc; 4-히드록시-1-메틸시클로헥실-(메트)아크릴레이트; 1-메틸시클로펜틸-(메트)아크릴레이트; 1-에틸시클로펜틸-(메트)아크릴레이트; 3-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엔도-2-(2-메틸프로페노일)-비시클로[2.2.1]-헵탄; 3-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엔도-2-(프로페노일)-비시클로[2.2.1]헵탄; 및 5-(메트)아크릴로일옥시-2,6-노르보르난카르보라톤으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 아크릴 중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 플루오로알콜 작용기가 하기 구조를 갖는 것인 아크릴 중합체.



상기 화학식에서, R_f 및 R_f' 는 동일하거나 다른 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이거나 함께 $(\text{CF}_2)_n$ 이며; n 은 2 내지 10의 정수이고; X 는 S, O, N 및 P로 구성된 군으로부터 선택되며; $q=0$ 이고 $r=0$ 이거나; $q=1$ 이고 $r=0$ 또는 1이다.

청구항 5

제1항에 따른 아크릴 중합체; 및
광활성 성분을 포함하는, 포토레지스트.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 아크릴 단량체가 $CH_2=CR^1CO_2R^2$ 이고;

R^1 는 H, F, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 5의 플루오로알킬기이고;

R^2 는 C_1-C_{20} 비고리 지방족기; 1개 이상의 히드록시 작용기를 임의로 함유하는 시클릭 C_5-C_{50} 또는 폴리시클릭 C_7-C_{50} 알킬기; 또는 화학식 $-C(R^3)(R^4)-[C(R^5)(R^6)]_m-OH$ 의 작용기(m은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5임)이며;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 C_1-C_6 알킬, 에테르 산소로 치환된 C_1-C_6 알킬이거나, 또는 R^1 및 R^2 는 함께 에테르 산소로 임의로 치환된 3- 내지 8-원 고리를 형성하되, 단 R^1 및 R^2 에 부착되는 탄소는 브리지헤드 위치에 있지 않으며;

R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, C_1-C_6 알킬, 에테르 산소로 치환된 C_1-C_6 알킬이거나, 또는 R^3 및 R^4 는 함께 에테르 산소로 임의로 치환된 3- 내지 8-원 고리를 형성하고;

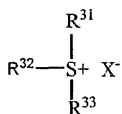
R^5 및 R^6 은 독립적으로 H, C_1-C_6 알킬, 에테르 산소로 치환된 C_1-C_6 알킬이거나, 또는 R^5 및 R^6 은 함께 에테르 산소로 임의로 치환된 3- 내지 8-원 고리를 형성하거나; 또는

R^1 및 R^5 는 $-[C(R^3)(R^4)]_m$ -과 함께 4- 내지 8-원 고리를 형성하되, 단 R^1 및 R^2 에 부착되는 탄소는 브리지헤드 위치에 있지 않은, 포토레지스트.

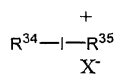
청구항 7

제 6 항에 있어서, 광활성 성분이 화학식 I의 술포늄 염, 화학식 II의 요도늄 염 및 화학식 III의 히드록삼산 에스테르의 군으로부터 선택되는 포토레지스트.

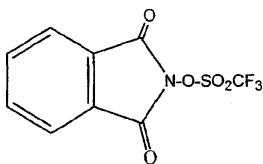
<화학식 I>



<화학식 II>



<화학식 III>



상기 화학식에서, $R^{31}-R^{35}$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴 또는 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 아르알킬이고;

X^- 는 SbF_6^- (헥사플루오로안티모네이트), $CF_3SO_3^-$ (트리플루오로메틸술포네이트=트리플레이트) 또는 $C_4F_9SO_3^-$ (퍼플

루오로부틸술포네이트)이다.

청구항 8

- a. 기관을
 - i. 제 1 항의 아크릴 중합체;
 - ii. 광활성 성분; 및
 - iii. 용매
 를 포함하는 혼합물로 코팅하고;
- b. 용매를 증발시키는 것을 포함하는, 코팅된 기관의 형성 방법.

청구항 9

제 8 항의 방법에 의해 제조된 코팅된 기관.

청구항 10

- a. 기관을
 - i. 제 1 항의 아크릴 중합체;
 - ii. 광활성 성분; 및
 - iii. 용매
 를 포함하는 혼합물로 코팅하고;
- b. 용매를 증발시켜서 기관 위에 포토레지스트 층을 형성하고;
- c. 포토레지스트 층을 화학 방사선에 상에 따라(imagewise) 노출시켜서 형상화(imaged) 및 비-형상화 영역을 형성하고;
- d. 형상화 및 비-형상화 영역을 갖는 노출된 포토레지스트 층을 현상하여 형상화된 기관을 형성하는 것을 포함하는, 기관에 포토레지스트 상을 형성하는 방법.

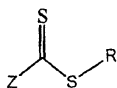
청구항 11

제 10 항의 방법에 의해 제조된 형상화된 기관.

청구항 12

지방족 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 아크릴 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 자유 라디칼 공급원 및 사슬 전달제 존재 하에 중합시켜서 아크릴 중합체를 생성하는 것을 포함하며, 상기 1종 이상의 단량체는 플루오로알킬기를 포함하고,

사슬 전달제는 0.1 내지 500 범위의 전달 상수를 가지며 하기 화학식의 구조를 갖는 것인, 1.05 내지 1.3 범위의 다분산성을 갖는 지방족 아크릴 중합체의 제조 방법.



상기 화학식에서:

R은 알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬, 치환된 알킬, 치환된 아릴, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 고리, 알킬티오, 알콕시, 또는 디알킬아미노이고;

Z는 H, 알킬, 아릴, 아르알킬, 치환된 알킬, 치환된 아릴, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 고리, 알킬티오, 아릴티오, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 카르복시, 아실옥시, 카르바모일, 시아노, 디알킬- 또는 디아릴-포스포네이트, 또는 디알킬- 또는 디아릴-포스피네이트이다.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 사슬 전달제가 트리티오카르보네이트인 방법.

청구항 14

중합체가 $M_w/M_n < 1.4$ 인, 제 12 항 또는 제 13 항의 방법에 의해 제조된 중합체.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 아크릴 중합체가 3-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엔도-2-(2-메틸프로페노일)-비시클로[2.2.1]헵탄을 포함하는 것인 지방족 아크릴 중합체.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 아크릴 중합체가 3-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엔도-2-(2-메틸프로페노일)-비시클로[2.2.1]헵탄을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광형상화(photoimaging) 및 포토레지스트(photoresist) 조성물에 유용한 저-다분산성 아크릴 중합체, 및 이들 조성물을 사용하는 광형상화 방법에 관한 것이다. 본 발명의 저-다분산성 중합체는 RAFT(가역적 부가 분절 사슬 전달) 중합과 같은 조절된 라디칼 중합 (CRP) 기술에 의해 제조된다.

배경기술

[0002] 중합체 제품은 형상화(imaging) 및 감광 시스템, 특히 광형상화 시스템의 성분으로 사용된다. 상기 시스템에 있어서, 자외선 (UV) 또는 기타 전자기파가 광활성 성분을 포함하는 물질에 입사하여 물질 내에서 물리적 또는 화학적 변화를 유도한다. 그에 의해 반도체 소자 제조에 유용한 상(image)으로 처리될 수 있는 유용한 또는 잠재적인 상이 생성된다.

[0003] 반도체 소자 중에서 서브마이크로미터 수준으로 특징부를 형상화하기 위해서 원자외선 또는 극자외선 범위의 전자기파가 필요하다. 248 nm 노출에서 포토리소그래피(photolithography)가 현재 상용화되며 193 nm 노출은 현재 0.13 μm 이하의 디자인 룰(design rule)을 사용하는 마이크로 전자제품 제조에 도입되고 있다. 0.07 μm 이하의 디자인 룰의 경우 157 nm 노출을 사용하는 포토리소그래피가 필요할 것이다.

[0004] 특별하게 원하는 구조 및 분자량을 갖는 중합체를 제조하도록 조절이 예측가능한 중합 방법 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러한 결과를 달성하기 위한 방법 중 하나는 "리빙(living) 중합" 방법을 통한 것이다. 상기 방법은 종래의 중합 방법에 의해 제조된 중합체에 비해 예측되고 잘 한정된 구조 및 좁은 분산성의 분자량을 갖는 중합체의 합성 동안 조절이 더 용이하도록 한다.

[0005] RAFT (가역적 부가 분절 사슬 전달) 중합 방법이 아크릴, 스티렌 및 선택된 다른 비닐 단량체로부터 저-다분산성 중합체를 제조하기 위한 방법으로 개시되었다 (WO 98/01478, WO 99/31144 및 EP 0 901 587). 이들 RAFT-유도 중합체의 적용 분야는 형상화 및 전자공학 (예를 들면, 포토레지스트) 분야를 포함한다.

[0006] 티.-와이 리(T.-Y Lee) 등의 문헌 [Advances in Resist Technology and Processing XX, Theodore H. Fedynyshyn, Editor, Proceedings of SPIE, Vol. 5039 (2003), pp. 548-557]은 RAFT 방법을 이용하는 아크릴레이트 삼원공중합체의 제조를 개시했다.

[0007] 더 작은 특징부 크기를 갖는 전자 부품의 제조를 가능하게 하도록 157-248 nm에서의 고 투과도 및 양호한 해상도를 갖는 포토레지스트가 여전히 요구되고 있다.

[0008] 발명의 요약

- [0009] 본 발명은:
- [0010] a. 아크릴레이트 에스테르 및 메타크릴레이트 에스테르의 군으로부터 선택되는 아크릴 단량체로부터 유도되는 반복 단위;
- [0011] b. 플루오로알콜, 보호된 플루오로알콜 및 보호된 산기(보호된 산기의 보호기는 5개 이상의 탄소 원자를 포함함)의 군으로부터 선택된 작용기를 포함하는, 저 다분산성 아크릴 중합체를 제공한다.
- [0012] 제 2 국면에 있어서, 본 발명은 또한
- [0013] a. 광활성 성분; 및
- [0014] b. 아크릴레이트 에스테르 및 메타크릴레이트 에스테르의 군으로부터 선택되는 아크릴 단량체로부터 유도되는 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 저 다분산성 중합체를 포함하는, 포토레지스트를 제공한다.
- [0015] 제 3 국면에 있어서, 본 발명은:
- [0016] 1. 기관을
- [0017] a. 아크릴레이트 에스테르 및 메타크릴레이트 에스테르의 군으로부터 선택되는 아크릴 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 저-다분산성 중합체;
- [0018] b. 광활성 성분; 및
- [0019] c. 용매를 포함하는 혼합물로 코팅하고;
- [0020] 2. 용매를 증발시키는 것을 포함하는, 코팅된 기관의 형성 방법을 제공한다.
- [0021] 제 4 국면에 있어서, 본 발명은
- [0022] a. 기관 상에 본 발명의 저-다분산성 중합체 및 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트 층을 형성하고;
- [0023] b. 포토레지스트 층을 화학 방사선에 상에 따라(imagewise) 노출시켜서 형상화(imaged) 및 비-형상화 영역을 형성하고;
- [0024] c. 형상화 및 비-형상화 영역을 갖는 노출된 포토레지스트 층을 현상하여 기관 상에 포토레지스트 상을 형성하는 것을 포함하는, 기관 상에 포토레지스트 상을 형성하는 방법을 제공한다.
- [0025] 본 발명은 또한 본 발명의 코팅 및 형상화 방법에 의해 제조된 코팅된 및(또는) 형상화된 기관을 제공한다.
- [0026] 본 발명은 또한 플루오로알콜, 보호된 플루오로알콜 및 보호된 산기의 군으로부터 선택되고, 보호된 산기의 보호기가 탄소수 5 이상인, 작용기를 포함하는 제 1 아크릴 단량체 및 1종 이상의 기타 아크릴 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을, 자유 라디칼 공급원 및 사슬 전달제 존재 하에 중합시켜서 아크릴 공중합체를 생성하는 것을 포함하며, 여기에서 사슬 전달제는 0.1 내지 500 범위의 전달 상수를 가지며 사슬 전달제는 하기 화학식의 구조를 갖는, 저 다분산성 중합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0027] 상기 화학식에서,
- [0028] R은 알킬, 알케닐, 아릴, 아르알킬, 치환 알킬, 치환 아릴, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 고리, 알킬티오, 알콕시, 또는 디알킬아미노이고;
- [0029] Z는 H, 알킬, 아릴, 아르알킬, 치환 알킬, 치환 아릴, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 고리, 알킬티오, 아릴티오, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 카르복시, 아실옥시, 카르바모일, 시아노, 디알킬- 또는 디아릴-포스포네이트, 또는 디알킬- 또는 디아릴-포스포네이트이다.
- [0030] 본 발명은 또한 본 발명의 중합 방법에 의해 제조된 중합체에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0031] 본 발명에 있어서, 저 다분산성 중합체는 종래의 자유 라디칼 중합에 의해 제조되는 것들에 비해 상당히 낮은 다분산성을 갖는 것들이다. 종래의 자유 라디칼 중합 방법에 있어서, 형성된 중합체의 다분산성은 전형적으로 저 단량체 전환율(즉, 0.1 % 내지 10 % 전환율)에서 1.5-2.0의 범위이고 이보다 높은 전환율(즉, 10 %-100 %)에서는 훨씬 더 크다(2-10의 범위). 10 % 초과 전환율에서 1.05 내지 2.0 범위의 다분산성을 갖는 중합체

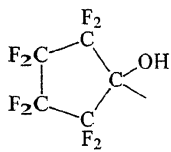
가 바람직하며 고 전환율에서 1.05 내지 1.3 범위의 다분산성이 더 바람직하다.

- [0032] 본 발명 중합 계의 장점들 중 한 가지는 반응 화학양론 및 단량체의 중합체로의 전환 정도를 조절함으로써 이 방법이 광범위한 단량체 및 반응 조건에 걸쳐서 소정의 분자량 및 좁은 분자량 분포의 중합체를 제조한다는 점이다.
- [0033] 아크릴 단량체
- [0034] 저-다분산성 중합체는 아크릴 단량체, $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 또는 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}''$ 로부터 유도된 반복 단위를 포함한다.
- [0035] 아크릴 단량체가 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}''$ 라면, R'' 는 1개 이상의 히드록시, 할로젠, 에테르 산소, 에스테르 또는 케톤 카르보닐기로 임의로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬기이다. 바람직하게는 R'' 은 탄소수 1 내지 20을 갖는다. 바람직한 알킬기 R'' 은 산-불안정성인 것이다. 산-불안정성 알킬기의 예는 탄소수 5 이상의 3차 알킬기, 예컨대 2-메틸-2-아다만틸을 포함하는데, 이것으로 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 아크릴 단량체가 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 일 때, R' 는 H, F, 탄소수 1 내지 5의 알킬, 또는 탄소수 1 내지 5의 플루오로알킬기이다. R'' 는 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 비고리 지방족기 또는 1개 이상의 히드록시 작용기를 임의로 함유하는 시클릭 $\text{C}_5\text{-C}_{50}$ 또는 폴리시클릭 $\text{C}_7\text{-C}_{50}$ 알킬기 또는 화학식 $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{OH}$ 의 작용기이다. 바람직하게는 R' 는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다. 적절한 단량체의 특정 예가 하기에 제공된다.
- [0037] 아크릴 단량체가 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 일 때, 바람직한 실시태양은 R'' 가 탄소수 5 내지 50, 바람직하게는 탄소수 5 내지 30의, 임의로는 1개 이상의 히드록실 치환기를 갖는 폴리시클릭 기인 경우이다. R'' 는 또한 1개 이상의 할로젠, 에테르 산소, 에스테르 또는 케톤 카르보닐기로 치환될 수 있다. 바람직한 폴리시클릭 아크릴 단량체는 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}''$, 여기서 R'' 는 3-히드록시-1-아다만틸임), 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 2,3-NBFOHMA 및 5-메타크릴로일옥시-2,6-노르보르넨카르보라톤을 포함한다. R'' 는 산 불안정성기일 수 있다. 바람직한 시클릭 아크릴 단량체는 γ -부티로라톤 메타크릴레이트, α - 및 β -이성질체 둘 다를 포함한다. R'' 는 1개 이상의 불소 치환기를 가질 수 있다.
- [0038] 또는, R'' 는 하기 화학식의 작용기일 수 있다:
- [0039] $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{OH}$
- [0040] 상기 화학식에서,
- [0041] $m=0, 1, 2, 3, 4$ 또는 5이며;
- [0042] R^1 및 R^2 는 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬; 또는 에테르 산소로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이거나; R^1 및 R^2 는 함께 에테르 산소로 임의로 치환된 3- 내지 8-원 고리를 형성하되, 단 R^1 및 R^2 에 부착되는 탄소는 브리지헤드(birdgehead) 위치에 있지 않으며;
- [0043] R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬; 또는 에테르 산소로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이거나; R^3 및 R^4 는 함께 에테르 산소로 임의로 치환된 3- 내지 8-원 고리를 형성하고;
- [0044] R^5 및 R^6 은 독립적으로 H; $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬; 또는 에테르 산소로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이거나; R^5 및 R^6 은 함께 에테르 산소로 임의로 치환된 3- 내지 8-원 고리를 형성하거나; 또는
- [0045] R^1 및 R^5 는 $-\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m$ -과 함께 4- 내지 8-원 고리를 형성하되, 단 R^1 및 R^2 에 부착되는 탄소는 브리지헤드 위치에 있지 않다.
- [0046] PinMac (2-메틸-2-프로펜산, 2-히드록시-1,1,2-트리메틸프로필 에스테르) 및 아크릴레이트 유사체, PinAc가 바람직한 비고리 아크릴 단량체이다.
- [0047] 본 발명에 적절한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체는 다음을 포함하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니

다: 2-메틸-2-아다만틸 (메트)아크릴레이트; 2-에틸-2-아다만틸-(메트)아크릴레이트; 2-프로필-2-아다만틸-(메트)아크릴레이트; 2-(1-아다만틸)-2-프로필-(메트)아크릴레이트; α -(γ -부티로락톤)-(메트)아크릴레이트; β -(γ -부티로락톤)-(메트)아크릴레이트; 3-히드록시-1-아다만틸-(메트)아크릴레이트; 8-메틸트리시클로[5.2.1]데칸-8-일-(메트)아크릴레이트; 8-에틸트리시클로[5.2.1]데칸-8-일-(메트)아크릴레이트; 2-(4-메톡시부틸)-2-아다만틸-(메트)아크릴레이트; 메발로닉 락톤-(메트)아크릴레이트; PinAc; PinMAc; 4-히드록시-1-메틸시클로헥실-(메트)아크릴레이트; 1-메틸시클로펜틸-(메트)아크릴레이트; 1-에틸시클로펜틸-(메트)아크릴레이트; 3-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엔도-2-(2-메틸프로페닐)-비시클로[2.2.1]헵탄; 3-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엔도-2-(프로페노일)-비시클로[2.2.1]헵탄; 및 5-(메트)아크릴로일옥시-2,6-노르보르난카르보락톤.

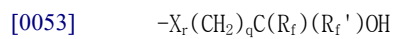
[0048] 작용기

[0049] 본 발명의 중합체는 플루오로알콜 작용기로부터 유도된 작용기를 포함하는 아크릴 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함할 수 있다. 이 작용기는 완전히 또는 부분적으로 플루오르화된 알킬기일 수 있는, R_f 및 R_f' 로 지정된 플루오로알킬기를 포함한다. R_f 및 R_f' 는 탄소수 1 내지 10의 동일하거나 다른 플루오로알킬기이거나 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n 은 2 내지 10임)일 수 있다. 구절 "함께 ~이다"는 R_f 및 R_f' 가 분리된, 개별적인 플루오르화 알킬기가 아니라, 5원 고리의 경우 하기 예시되는 바와 같은 고리 구조를 함께 형성한다는 것을 나타낸다:



[0050] R_f 및 R_f' 는 충분히 플루오르화되어서 해당 플루오로알콜 작용기의 히드록실 (-OH)에 산성을 부여해서, 히드록실 양성자가 염기성 매질 (예를 들면, 수성 수산화나트륨 또는 테트라알킬암모늄 히드록사이드 용액) 중에서 실질적으로 제거될 수 있도록 해야만 한다. 바람직하게는, 히드록실기가 5-11의 pKa를 갖도록 플루오로알킬 작용기 중에 충분한 불소가 존재한다. 바람직하게는, R_f 및 R_f' 는 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기, 가장 바람직하게는 트리플루오로메틸 (CF_3)이다. 수성 알칼리성 현상제 중에서의 양호한 현상에 필요한 양을 최적화함으로써 주어진 조성물에 대해 플루오로알콜기의 수가 결정된다.

[0052] 더 구체적으로는, 저 다분산성 공중합체는 하기 화학식의 구조를 갖는 플루오로알콜 작용기를 포함하는 아크릴 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있다:



[0054] 상기 화학식에서, R_f 및 R_f' 는 탄소수 1 내지 10의 동일하거나 다른 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서, n 은 2 내지 10의 정수임)이고; X는 S, O, N 및 P로 구성된 군으로부터 선택되며; $q=0$ 이고 $r=0$ 이거나; 또는 $q=1$ 이고 $r=0$ 또는 1이다. 바람직하게는, $r=0$ 이다. $r=1$ 일 때, 바람직하게는 X는 O (산소)이다.

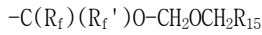
[0055] PAC 촉매 작용에 의해 제거되는 보호기

[0056] 플루오로알콜기에 더해서 또는 그 대신에, 본 발명의 레지스트 조성물의 중합체는 보호된 산성 플루오르화 알콜기 (예를 들면, $-C(R_f)(R_f')OR_a$, 여기에서 R_a 는 H가 아니다) 또는 광활성 화합물 (PAC)로부터 광분해 발생된 산 또는 염기와의 반응에 의해 친수성기를 생산할 수 있는 기타 산기를 갖는 1종 이상의 성분을 포함할 수 있다. 주어진 보호된 플루오르화 알콜기는 이러한 보호된 형태를 유지하면서 플루오르화 알콜기 또는 기타 산기가 그의 산성을 나타내지 않도록 하는 보호기를 포함한다. 주어진 보호 산기 (R_a)는 통상적으로 그의 산 불안정성을 기초로 하여, 상 형태로 노출 시 산이 생산될 때, 이것이 보호된 산성 플루오르화 알킬기의 탈보호 및 수성 조건에서의 현상에 필수적인 친수성 산기의 생산을 촉매 작용할 수 있도록 선택된다.

[0057] 알파-알콕시알킬 에테르기 (즉, $R_a=CH_2OR_b$, 여기에서 $R_b=C_1-C_{11}$ 알킬)가 포토레지스트 조성물에 있어서 높은 정도의 투과성을 유지하기 위한 플루오로알콜기에 대한 바람직한 보호기이다. 보호기로서 효과적인 알파-알콕시알킬 에테르기의 비제한적인 예는 메톡시 메틸 에테르 (MOM)이다. 이러한 특정 보호기를 갖는 보호된 플루오로알콜은 클로로메틸메틸 에테르와 플루오로알콜의 반응에 의해 얻을 수 있다. 특히 바람직한 보호된 플루오로알콜

기는 다음과 같은 구조를 갖는다:

[0058]



[0059]

상기 화학식에서, R_f 및 R_f' 는 동일하거나 다른 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이거나 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n 은 2 내지 10임)이고; R_{15} 는 H, 탄소수 1 내지 10의 선형 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 10의 분지쇄 알킬기이다.

[0060]

플루오르화 알콜 및 3차 지방족 알콜로부터 형성된 카르보네이트도 보호 산성 플루오르화 알콜기로서 사용될 수 있다.

[0061]

본 발명의 중합체들은 또한 산으로의 노출 시 산성기를 생산하는 다른 유형의 보호된 산기를 포함할 수 있다. 그러한 유형의 보호된 산성의 예는: A) 탄소수 5 이상의 3차 양이온을 형성, 또는 재배열할 수 있는 알킬 에스테르 또는 치환된 알킬 에스테르; B) 락톤의 에스테르; C) 아세탈 에스테르; D) β -시클릭 케톤 에스테르; E) α -시클릭 에테르 에스테르; 및 F) 안키메릭 어시스턴스(anchimeric assistance) 때문에 용이하게 가수분해될 수 있는 에스테르, 예컨대 MEEMA (메톡시 에톡시 에틸 메타크릴레이트)를 포함하는데, 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[0062]

범주 A)의 특정 예는 2-메틸-2-아다만틸 에스테르, 및 이소보르닐 에스테르이다.

[0063]

본 발명에 있어서, 작용기 (예를 들면, 플루오로알콜, 보호 플루오로알콜 또는 보호 산기)는 일반적으로 중합되어 본 발명의 주어진 중합체 염기 수지를 형성하는 1종 이상의 단량체 중에 존재한다. 또는, 중합체 염기 수지는 산 포함 단량체의 중합 및 그 다음에 이어서 형성된 산 포함 중합체 중 산 작용기를 적절한 방법에 의해 보호된 산기를 갖는 유도체로 부분적으로 또는 완전하게 전환시키는 것에 의해 형성될 수 있다.

[0064]

RAFT 중합 방법

[0065]

본 발명자들은 신규 자유 라디칼 중합 방법 및 그로부터 제조된 신규 중합체를 발견하게 되었다. 이 방법은 자유 라디칼 공급원 및 리빙 특성을 제공하도록 선택된, 1종 이상의 특정 황-기재 사슬 전달제 (CTA)의 존재하에서, 단량체 혼합물을 중합시키는 것에 관한 것이다. 이들 CTA를 이용해서, 조절된 분자량 및 저 다분산성을 갖는 아크릴 중합체를 얻을 수 있다.

[0066]

본 발명에 사용하기 적합한 황-기재 CTA는 0.1 내지 5000의 범위, 바람직하게는 1 내지 2000의 범위, 더 바람직하게는 10 내지 500 범위의 사슬 전달 상수를 갖는다. CTA 사슬 전달 상수가 범위의 상한을 초과하면, 실질적으로 중합이 수행되지 않고; 하한 미만이면, 저 다분산성을 갖는 중합체를 제조할 수 없다.

[0067]

"사슬 전달 상수"는 단량체 및 CTA의 0 전환율에서의 전과 속도 상수에 대한 사슬 전달 속도 상수의 비율을 의미한다. 사슬 전달이 부가-분절에 의해 수행된다면, 사슬 전달 속도 상수 (k_{tr})은 다음과 같이 정의된다:

[0068]

$$k_{tr} = k_{add} \times \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

[0069]

여기서, k_{add} 는 CTA로의 첨가 속도 상수이고 k_{-add} 및 k_{β} 는 각각 역방향 및 정방향 분절 속도 상수이다.

[0070]

적절한 사슬 전달제는 하기 화학식을 갖는다:

[0071]

상기 화학식에서:

[0072]

R은 알킬, 알케닐, 아릴, 치환된 알킬, 치환된 아릴, 아르알킬, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 고리, 알킬티오, 알콕시, 또는 디알킬아미노이고;

[0073]

Z는 H, 알킬, 아릴, 아르알킬, 치환된 알킬, 치환된 아릴, 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭 고리, 알킬티오, 치환된 알킬티오, 아릴티오, 치환된 아릴티오, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 카르복시, 아실옥시, 카르바모일, 시아노, 디알킬- 또는 디아릴-포스포네이트, 또는 디알킬- 또는 디아릴-포스포네이트이다.

[0074]

적절한 CTA의 제조는 US 6,512,081, WO 98/01478, WO 99/31144, EP 0 825 247 및 EP 0 910 587에 개시되어 있으며, 참고문헌으로 인용된다. 적절한 CTA는 디티오에스테르, 티오카르보닐티오 화합물, 벤질 (1,2-벤젠-디카르복시이미도) 카르보디티오에이트, 2-시아노프로프-2-일 1-피롤카르보디티오에이트, 2-시아노부트-2-일 1-피롤카르보디티오에이트, 벤질 1-이미다졸카르보디티오에이트, 크산테이트 유도체, 예컨대 O-에틸 S (1-페닐에틸)크

산테이트, 0-에틸 S-(2-에톡시카르보닐프로프-2-일)크산테이트, 및 0-에틸 S-(2-시아노이소프로필) 크산테이트를 포함한다. 바람직한 CTA는 디티오에스테르 및 트리티오카르보네이트, 특히 S-시아노메틸-S-도데실트리티오카르보네이트 및 4-시아노-4-(도데실술폰닐티오카르보닐)술폰닐 펜탄산을 포함한다. 일반적으로, R은 성장하는 중합체 라디칼에 비교해 안정성이 유사한 라디칼을 생산할 수 있어야 한다. 그러므로 아크릴레이트 및 스티렌에 있어서 R은, CN, CO₂H, CO₂R 또는 페닐기로 치환될 수 있다면, 1차 또는 바람직하게는 2차 알킬기일 수 있다. 메타크릴레이트에 있어서, 3차 이탈기를 갖는 CTA가 바람직하다. 이들 CTA는 1개 이상의 4차 탄소-황 결합을 포함하는데, 예를 들면 R이 -C(CH₃)(CN)CH₂CH₂CO₂H인 CTA이다.

[0075] 본 발명에 사용하기 적합한 자유 라디칼의 공급원은 단량체들에 부가되어 전과 라디칼을 생성하는 자유 라디칼 제공 화합물을 포함한다. 전과 라디칼들은 1종 이상의 부가된 단량체 단위를 가지며 추가 단량체 단위를 부가할 수 있는 라디칼 종이다.

[0076] 사용되는 자유 라디칼 개시제들의 양은 자유 라디칼 농도를 낮게 유지하도록 선택되어야 한다. RAFT 사슬 전달체에 대한 자유 라디칼의 몰비는 약 0.05-10, 바람직하게는 0.1-2, 가장 바람직하게는 0.2-1이어야 한다.

[0077] 중합체의 분자량은 단량체에 대한 RAFT 사슬전달제의 몰비에 의해 결정된다는 것을 주목해야 한다. 원칙적으로, 각각의 중합체 사슬은 RAFT 말단기를 가지므로, RAFT 분자의 수가 공중합체 사슬의 수를 결정하며 따라서 분자량을 결정하게 될 것이다.

[0078] 개시 라디칼의 공급원은 단량체로 부가되어 전과 라디칼을 생성하는 자유 라디칼을 제공하는 임의의 적합한 자유 라디칼 발생 방법일 수 있다. 이것은 적합한 화합물(들) (예컨대 퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 히드로퍼옥사이드, 퍼술페이트, 퍼보레이트, 또는 아조 화합물)의 열 유도 균일 절단, 단량체로부터의 자발적 발생, 산화환원 개시제, 광화학적 개시제 또는 고 에너지 방사선, 예컨대 전자 빔, X- 또는 γ-방사선을 포함한다. 개시제는 반응 조건 하에서 개시제 또는 개시 라디칼과 전달체의 부정적인 상호반응이 실질적으로 없도록 실험 조건 하에서 선택된다. 개시제는 또한 반응 매질 또는 단량체 혼합물 중에서 필요한 용해도를 가져야 한다.

[0079] 본 방법을 위한 자유 라디칼의 적합한 공급원의 예는 아조 화합물 및 과산화물, 예컨대: 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시아노-2-부탄), 디메틸 2,2'-아조비스(메틸 이소부티레이트), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산), 4,4'-아조비스(4-시아노-펜탄-1-올), 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴), 2-(t-부틸아조)-2-시아노프로판, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(1,1)-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아מיד, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-히드록시에틸]프로피온아מיד, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스-(N,N'-디메틸렌이소부티르아민), 2,2'-아조비스(2-메틸-N-[1,1-비스-(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아מיד), 2,2'-아조비스(2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)에틸]프로피온아מיד), 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아מיד], 2,2'-아조비스(이소부티르아미드)디히드레이트, 2,2'-아조비스(2,2,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), t-부틸퍼옥시아세테이트, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 퍼옥시옥토에이트, t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시 이소부티레이트, t-아밀 퍼옥시피발레이트, t-부틸 퍼옥시피발레이트, 디-이소프로필 퍼옥시디카르보네이트, 디시클로헥실 퍼옥시디카르보네이트, 디쿠밀 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 칼륨 퍼옥시디술페이트, 암모늄 퍼옥시디술페이트, 디-t-부틸 히포니트라이트, 디-t-부틸-퍼옥사이드 또는 디쿠밀 히포니트라이트를 포함한다.

[0080] 광화학적 개시제 계는 반응 매질 또는 단량체 혼합물 중에서 필요한 용해도를 가지며 중합 조건 하에서 라디칼 생성에 적절한 양자 수율을 갖도록 선택된다. 예는 벤조인 유도체, 벤조페논, 아실 포스핀 옥사이드 및 광-산화환원 계를 포함한다.

[0081] 산화환원 개시제 계는 반응 매질 또는 단량체 혼합물 중에서 필요한 용해도를 가지며 중합 조건 하에서 적절한 라디칼 생성 속도를 갖도록 선택된다. 이들 개시제 계는 산화제 (예를 들면, 칼륨 퍼옥시디술페이트, 과산화수소, t-부틸 히드로-퍼옥사이드) 및 환원제 (예를 들면, 철 (II), 티타늄 (III), 칼륨 티오술폰아이드, 칼륨 비술폰아이드)의 조합물을 포함할 수 있다. 다른 적절한 개시제 계는 최근 교재에 기술되어 있다. 예를 들면 모드 (Moad) 및 솔로몬(Solomon)의 교재 ["The Chemistry of Free Radical Polymerization", Pergamon Press, London, 1995, pp 53-95]을 참고한다.

[0082] 단량체 혼합물의 단량체 또는 공단량체는 일반적으로 1종 이상의 아크릴레이트 및(또는) 메타크릴레이트 에스테르를 포함한다.

- [0083] 목적하는 경우, 본 발명의 중합 공정 과정에서 CTA의 조절된 첨가에 의해 넓지만, 조절된 다분산성 또는 멀티모달 분자량 분포를 갖는 중합체를 제조하는 것도 가능하다는 점이 이해되어야 한다.
- [0084] 본 발명을 사용하지 않으면 넓거나 매우 넓은 다분산성의 중합체를 생성하는 중합에서 본 발명은 형성된 중합체의 다분산성을 낮추는데 사용될 수 있다. 이러한 상황에 있어서 바람직한 다분산성은 CTA 부재하에 형성되는 것 미만이다.
- [0085] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 중합체의 분자량 및 다분산성은 다음 중 하나 이상에 의해 조절된다:
- [0086] 중합 조건들은 개시제 유도 라디칼들로부터 형성되는 사슬의 수를, 허용 가능한 중합 속도를 얻을 수 있는 정도로 최소화하도록 선택된다. 라디칼-라디칼 반응에 의한 중합 종결은 활성기를 포함하지 않아서 재활성화될 수 없는 사슬을 유도할 것이다. 라디칼-라디칼 종결의 속도는 라디칼 농도의 제곱에 비례한다. 게다가, 블록, 스타 또는 분지형 중합체 합성에 있어서, 개시제 유도 라디칼들로부터 형성되는 사슬은 최종 생성물 중 구조적으로 다른 중합체 불순물을 구성할 것이다. 그러므로 이들 반응 조건들은 개시제 농도, 그리고 적절하다면, 개시제 공급 속도의 주의깊은 선택을 필요로 한다.
- [0087] 전과 라디칼에 대해 낮은 전달 상수를 갖도록 중합 매질의 다른 성분들 (예를 들면, 용매, 계면활성제, 첨가제, 및 개시제)을 선택하는 것이 또한 바람직하다. 이들 종으로의 사슬 전달은 활성기를 포함하지 않은 사슬의 형성을 유도할 것이다.
- [0088] 좁은 다분산성 중합체 중합을 위한 조건을 선택하는데 있어서의 일반적인 지침으로서, 개시제(들)의 농도 및 기타 반응 조건들 [존재할 경우 용매(들), 반응 온도, 반응 압력, 존재할 경우 계면활성제, 기타 첨가제]을 CTA 부재 하에 형성되는 중합체의 분자량이 그의 존재하에 형성된 것의 적어도 두 배가 되도록 선택하여야 한다. 라디칼 종결이 오로지 불균화 반응에 의한 중합의 경우에, 이것은 중합 도중에 형성된 개시 라디칼의 총 몰수가 CTA 총 몰수의 10^{-6} 배 내지 1.0 배의 범위이도록 개시제 농도를 선택하는 것과 동일하다.
- [0089] 그러므로, 중합 매질에 첨가되는 자유 라디칼 개시제의 총 몰수에 대한 CTA의 총 몰수 비율을 변화시켜, 생성되는 중합체의 다분산성이 조절된다. 그러므로, 상기 비율을 감소시켜 더 낮은 다분산성의 중합체가 생성되고, 이 비율을 증가시켜 더 높은 다분산성의 중합체가 생성된다.
- [0090] 이러한 조건들과 함께, 본 발명에 따른 중합 방법은 종래의 전형적인 자유 라디칼 중합 조건 하에서 수행된다. 본 발명의 CTA를 사용하는 중합은 적절하게는 30 °C 내지 120 °C의 범위, 바람직하게는 60 °C 내지 100 °C의 범위의 반응 온도에서 적절하게 수행된다.
- [0091] 본 발명의 방법은 유탁액, 용액 또는 현탁액 중에서 배치식, 반-배치식, 연속식 또는 공급식으로 수행될 수 있다. 기타-통상적인 중합 방법들에 CTA를 사용해서 본 발명의 방법으로 좁은 다분산성 중합체를 제조할 수 있다. 최저 다분산성 중합체를 위해서는, CTA를 중합 개시 이전에 첨가한다. 예를 들면, 용액 중 배치 방식으로 수행될 때, 반응기에 전형적으로 CTA와 단량체 또는 매질과 단량체가 충전된다. 이 혼합물에 목적하는 양의 개시제를 첨가하고 혼합물을 목적하는 전환율 및 분자량을 위해 필요한 시간 동안 가열한다.
- [0092] 유화 또는 현탁 중합의 경우에, 중합 매질은 종종 주로 물이고, 통상적인 안정제, 분산제 및 기타 첨가제들도 또한 존재할 수 있다.
- [0093] 용액 중합의 경우 중합 매질은 사용되는 단량체(들)에 대해 적합하도록 광범위한 매질로부터 선택될 수 있다. 적절한 중합 매질은: 방향족 탄화수소, 예컨대 석유 나프타 또는 크실렌; 플루오로카본, 예컨대 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄; 케톤, 예컨대 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤 및 아세톤; 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 헥실 아세테이트; 및 글리콜 에테르 에스테르, 예컨대 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트를 포함한다.
- [0094] 이미 언급한 바와 같이, 공급 중합 조건을 사용하면 더 낮은 전달 상수를 갖는 CTA 사용이 가능하고 배치 중합 방법을 사용해서 쉽게 얻을 수 없는 중합체 합성도 가능하게 된다. 중합이 공급 계로서 수행된다면, 반응은 다음과 같이 수행될 수 있다. 반응기에 선택된 중합 매질, CTA 및 임의로 일부분의 단량체 혼합물을 충전한다. 다른 하나의 별개의 반응기 내 중합 매질 중에 용해 또는 현탁된다. 예를 들면 시린지 펌프(syringe pump) 또는 기타 펌핑 장치에 의해, 단량체 혼합물 + 매질 및 개시제 + 매질을 도입하면서 반응기 내 매질을 가열 및 교반한다. 공급 속도 및 시간은 주로 용액 양, 목적하는 단량체/CTA/개시제 비율 및 중합 속도에 의해 결정된다. 공급이 완결되면, 추가 시간 동안 가열을 계속할 수 있다. 상이한 단량체의 순차적 첨가는 블록 또는 구배 공

중합체를 형성할 것이다.

[0095] 바람직한 CTA는 디티오에스테르 및 트리티오카르보네이트, 예컨대 S-시아노메틸-S-도데실트리티오카르보네이트 및 4-시아노-4-(도데실술폰닐티오카르보닐)술폰닐 펜탄산이다. 중합 압력은 0 내지 약 10,000 psig, 바람직하게는 약 0 내지 약 1,000 psig의 범위일 수 있다.

[0096] 본 발명의 한 장점은 상이한 단량체를 반응 혼합물에 연속적으로 첨가하여, 저 다분산성 및 목적하는 분자량을 갖는 블록 중합체를 제조할 수 있다는 것이다.

[0097] 중합 완결 후에, 매질 및 미반응 단량체(들)의 스트리핑(striping) 또는 비-용매에 의한 침전에 의해 중합체를 단리할 수 있다. 또는, 적절하다면 중합체 용액/유탁액을 그의 적용 분야에 그 자체로 사용할 수 있다.

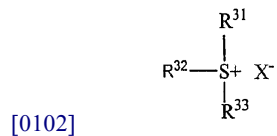
[0098] 다양한 반응 조건에서 본 발명의 방법으로 저 다분산성을 갖는 중합체를 제조할 수 있다. 단량체 첨가 속도를 변화시키거나 단량체가 중합 매질로 첨가되는 순서를 변화시켜서, 본 발명의 방법을 사용해서 랜덤하지만 조성이 균질한 중합체로부터 블록 및 다-블록 및 구배 중합체까지 범위의 구조적으로 다양한 중합체를 제조할 수 있다. 필요한 작용기 선택에 의해, 특정 말단 작용기들을 갖는 말단 관능성 중합체를 용이하게 제조할 수 있다.

[0099] 광활성 성분 (PAC)

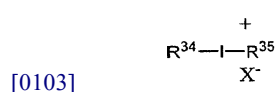
[0100] 본 발명의 중합체는 중합체와 화학 방사선에 노출 시 산 또는 염기를 제공하는 화합물인 1종 이상의 광활성 성분을 혼합하여 포토레지스트를 제조하는데 사용될 수 있다. 화학 방사선에 노출 시 산이 발생된다면, PAC는 광산 발생제 (PAG)로 지칭된다. 화학 방사선에 노출 시 염기가 생성된다면, PAC는 광염기 발생제 (PBG)로 지칭된다. 여러 가지 적합한 광산 발생제가 WO 00/66575에 개시되어 있다.

[0101] 본 발명의 적합한 광산 발생제는 1) 술포늄 염 (화학식 I), 2) 요도늄 염 (화학식 II) 및 3) 히드록삼산 에스테르, 예컨대 화학식 III을 포함하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다.

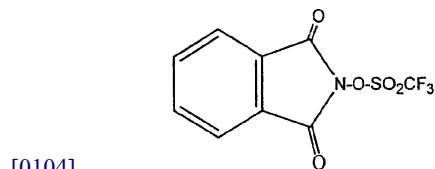
화학식 I



화학식 II



화학식 III



[0105] 화학식 I-II에 있어서, R³¹-R³⁵는 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴 또는 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 알킬아릴 (아르알킬)이다. 대표적인 아릴기는 페닐 및 나프틸을 포함하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다. 적절한 치환기는 히드록실 (-OH) 및 C₁-C₂₀ 알킬옥시 (예를 들면, -OC₁₀H₂₁)를 포함하지만 이것으로 제한되는 것은 아니다. 화학식 I-II 중의 음이온, X⁻는 SbF₆⁻ (헥사플루오로안티모네이트), CF₃SO₃⁻ (트리플루오로메틸술포네이트=트리플레이트) 및 C₄F₉SO₃⁻ (퍼플루오로부틸 술포네이트)일 수 있지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[0106] 용해 저해제 및 첨가제

[0107] 다양한 용해 저해제를 본 발명의 중합체로부터 유도된 포토레지스트에 첨가할 수 있다. 이상적으로는, 원자의 선 및 극자외선 레지스트 (예를 들면, 193 nm 레지스트)에 대한 용해 저해제 (DI)는 용해 저해, 플라즈마 에칭

내성, 및 주어진 DI 첨가제를 포함하는 레지스트 조성물의 접착 성질을 포함하는 다양한 재료 요건을 만족시키도록 설계/선택되어야 한다. 일부 용해 저해 화합물은 또한 레지스트 조성물에서 가소제로서 작용한다. 몇가지 적절한 용해 저해제는 WO 00/66575에 개시되어 있다.

[0108] 포지티브(positive)-작용 및 네가티브(negative)-작용 포토레지스트

[0109] 본 발명의 포토레지스트는 중합체 중 성분들의 선택, 임의적 용해 저해제 및 가교결합제의 존재 또는 부재, 및 현상제 (현상에 사용되는 용매)의 선택에 따라서, 포지티브-작용 포토레지스트 또는 네가티브-작용 포토레지스트일 수 있다. 포지티브-작용 포토레지스트에 있어서, 레지스트 중합체는 형상화되거나 조사된 영역에서 현상에 사용되는 용매 중 가용성 및(또는) 분산성이 더 커지는 반면에, 네가티브-작용 포토레지스트에 있어서, 레지스트 중합체는 형상화되거나 조사된 영역에서 가용성 및(또는) 분산성이 더 작다. 본 발명의 한 바람직한 실시태양에 있어서, 조사는 상기 광활성 성분에 의한 산 또는 염기의 발생을 유발한다. 산 또는 염기는 보호된 플루오로알콜 및 임의로 중합체 중에 존재하는 기타 보호된 산성기로부터 보호기 제거를 촉매 작용한다:

[0110] 테트라메틸암모늄 히드록사이드와 같은 수성 염기 중에서의 현상은 포지티브 상을 형성하는 반면에 유기 용매 또는 임계 유체 (중 내지 저 극성을 가짐) 중에서의 현상은 노출된 영역은 유지되고 비노출 영역은 제거되는 네가티브 작용 계를 형성할 것이다. 포지티브-작용 포토레지스트가 바람직하다. 다양한 여러 가지 가교결합제를 본 발명의 네가티브-작용 방식에 있어서 광활성 성분으로 필요에 따라 임의적으로 사용할 수 있다. (가교결합으로 인해 현상제 용액 중에서의 불용화가 관련된 실시태양에 있어서 가교결합제가 필요하지만, 유기 용매 및 중/저 극성을 갖는 임계 유체 중에서 불용성인 노출 영역에서 극성기가 형성되는 것으로 인한 현상제 용액 중에서의 불용성화가 관련된 바람직한 실시태양에 있어서는 임의적이다). 적합한 가교결합제는 다양한 비스-아지드, 예컨대 4,4'-디아지도디페닐 술폰드 및 3,3'-디아지도디페닐술폰을 포함하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 가교결합제(들)을 포함하는 네가티브-작용 레지스트 조성물은 또한, UV에 노출 시 발생된 반응성 종 (예를 들면, 니트렌)과 반응하여 현상제 용액 중에 가용성이지 않고, 분산되지 않으며, 또는 실질적으로 팽창되지 않는 가교결합 중합체를 형성해서, 결론적으로 조성물에 네가티브-작용 특성들을 부여하는, 적절한 작용기 (예를 들면, 불포화 C=C 결합)를 포함한다.

[0111] 기타 성분들

[0112] 본 발명의 포토레지스트는 추가적인 임의적 성분들을 포함할 수 있다. 임의 성분들의 예는, 해상도 증진제, 접착 촉진제, 잔기 환원제, 코팅 보조제, 가소제 및 Tg (유리 전이 온도) 개질제를 포함하는데, 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[0113] 형상화 방법

[0114] 상에 따라 노출

[0115] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 전자기 스펙트럼의 자외선 영역, 특히 ≤ 365 nm 파장에서 민감하다. 본 발명의 레지스트 조성물의 상에 따라 노출은 365 nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm 이하 파장을 포함하지만, 이것으로 제한되는 것은 많은 여러 UV 파장에서 수행될 수 있다. 상에 따라 노출은 바람직하게는 248 nm, 193 nm, 157nm 이하 파장, 가장 바람직하게는 193 nm, 157 nm 또는 그 이하의 파장에서 수행된다. 상에 따라 노출은 레이저 또는 동등한 장치에 의해 디지털식으로 또는 포토마스크(photomask) 사용에 의해 비-디지털식으로 수행될 수 있다. 레이저 광은 또한 포토마스크와 함께 사용될 수 있다. 레이저에 의한 디지털 형상화가 바람직하다. 본 발명의 조성물의 디지털 형상화에 적절한 레이저 장치는 193 nm UV 출력의 아르곤-불소 엑시머 레이저, 248 nm UV 출력의 크립톤-불소 엑시머 레이저, 및 157 nm 출력의 불소 (F2) 레이저를 포함하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다. 상에 따라 노출에 더 낮은 파장의 UV 광을 사용하는 것은 더 높은 해상도 (더 낮은 해상도 한계)에 상응하기 때문에, 더 낮은 파장 (예를 들면, 193 nm 또는 157 nm 이하)의 사용이 일반적으로 더 높은 파장 (예를 들면, 248 nm 이상)을 사용하는 것에 비해 바람직하다.

[0116] 현상

[0117] 본 발명의 레지스트 조성물 중 중합체는 UV 광에 상에 따라 노출 후의 현상을 위해 충분한 작용기를 포함해야 한다. 바람직하게, 작용기는 수성 현상이 염기성 현상제, 예컨대 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액, 알킬암모늄 히드록사이드 또는 수산화암모늄 용액을 사용하여 가능하도록 산 또는 보호된 산이다.

[0118] 수성 가공성 포토레지스트가 기관에 코팅 또는 도포되고 UV 광에 상에 따라 노출된다면, 포토레지스트 조성물의 현상은 결합제 물질이 충분한 산기 (예를 들면, 플루오로알킬기) 및(또는) 노출 시 적어도 부분적으로 탈보호되

는 보호된 산기를 포함해서 포토레지스트 (또는 기타 광 형상화 코팅 조성물)가 수성 알칼리성 현상제 중에서 가공성하도록 만들 것을 필요로 할 수 있다. 포지티브-작용 포토레지스트의 경우에 있어서, 포토레지스트 층은 현상 도중에 UV 방사선에 노출된 부분이 제거될 것이지만 비노출 부분은 실질적으로 영향을 받지 않을 것이다. 포지티브-작용 레지스트의 현상은 전형적으로는 0.262 N의 테트라메틸암모늄 히드록사이드를 포함하는 수용액과 같은 수성 알칼리성 계로, 25 °C에서, 2 분 이하로 처리하는 것으로 구성된다. 네가티브-작용 포토레지스트의 경우에 있어서, 포토레지스트 층은 현상 도중에 UV 방사선에 노출되지 않은 부분이 제거될 것이지만, 노출 부분 들은 실질적으로 영향을 받지 않을 것이다. 네가티브-작용 레지스트의 현상은 전형적으로는 임계 유체 또는 유기 용매로의 처리로 구성된다.

[0119] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 임계 유체는 그의 임계 온도 부근 또는 그 이상으로 가열되고 그의 임계 압력 부근 또는 그 이상으로 압축되는 물질이다. 본 발명에서 임계 유체는 유체의 임계 온도보다 15 °C 이상 낮은 온도이고 유체의 임계 압력보다 5 대기압 이상 낮은 압력이다. 이산화탄소를 또한 본 발명에서 임계 유체로 사용할 수 있다. 다양한 유기 용매도 또한 본 발명에서 현상제로 사용될 수 있다. 이들은 할로겐화 용매 및 비할로겐화 용매를 포함하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다. 할로겐화 용매가 바람직하며 플루오르화 용매가 더 바람직하다. 임계 유체는 1종 이상의 화학적 화합물을 포함할 수 있다.

[0120] 기관

[0121] 본 발명에서 사용되는 기관의 예를 들자면, 규소, 산화규소, 산질화규소, 질화규소, 또는 반도체 제조에 사용되는 다양한 기타 재료들일 수 있다.

실시예

[0122] 화학물질/단량체

- [0123] 2,3-NBFOHMA 3-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-
- [0124] 엔도-2-(2-메틸프로페노일)-비시클로
- [0125] [2.2.1]헵탄
- [0126] HADMA 히드록시 아다만틸 메타크릴레이트
- [0127] 이데미쓰 케미칼 USA
- [0128] (Idemitsu Chemical USA, 미국 미시건주 사우쓰필드)
- [0129] PGMEA 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트
- [0130] 알드리치 케미칼 Co.
- [0131] (Aldrich Chemical Co., 미국 위스콘신주 밀워키)
- [0132] PinMAc 2-프로펜산, 2-히드록시-1,1,2-트리메틸프로필
- [0133] 에스테르 [CAS 등록 번호 97325-36-5]
- [0134] THF 테트라히드로푸란
- [0135] 알드리치 케미칼 Co.
- [0136] (미국 위스콘신주 밀워키)
- [0137] 바조(Vazo)(등록상표) 88 1,1'-아조비스(시클로hex산카르보니트릴)
- [0138] [CAS 등록 번호 2094-98-6]
- [0139] 이. 아이. 듀폰 디 네무아 앤드 캄파니,
- [0140] (미국 델라웨어주 윌밍톤)
- [0141] V60 1 2,2'-아조비스(메틸 이소부티레이트)
- [0142] 와코 케미칼즈 USA

[0143] (Waco Chemicals USA, 미국 버지니아주 리치몬드)

[0144] 실시예 1

[0145] 엑소-2-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엔도-3-히드록시-비시클로[2.2.1]헵탄 및 엑소-2-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엑소-3-히드록시-비시클로[2.2.1]헵탄의 제조. 순차 첨가 방법, 디올의 부분입체이성질체 혼합물 형성.

[0146] 써모웰(thermowell), 오버헤드 교반기, 충격 및 N₂ 주입구가 장착된 3목 플라스크에, 노르캄포르 (22.0 g, 200 mmol) 및 t-부틸 메틸 에테르 (50 mL)를 충전했다. 용액을 -15 °C로 냉각하고, 헥사플루오로부텐 에폭시드 (41 g, 228 mmol)로 캐놀라(canula)에 의해 처리한 다음에, 2/1 t-부틸 메틸 에테르/헵탄 중 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드 (36.8 g, 220 mmol)의 용액으로 온도를 -15 °C로 조절하기 위한 속도로 적가하여 처리했다. 혼합물을 -15 °C에서 15분간 교반한 다음에, 0 °C로 데우고 40분간 교반했다. 혼합물을 실온으로 더 데운 다음에, 발열 반응이 일어날 때 28.5 °C로 되었다. 반응이 실온으로 회복된 후에 혼합물을 추가 1.75 시간 동안 교반했다. 형성된 헤미케탈의 리튬염을 다음과 같은 리튬 보로히드라이드로의 처리에 의해 직접 환원시켰다.

[0147] 상기 반응 혼합물을 대략 0 °C로 냉각하고 THF (10 mL) 중 리튬 보로히드라이드 (1.45 g, 66.7 mmol)의 용액을 적가하여 처리했다. 혼합물을 0 °C에서 30시간 동안 교반한 다음에 실온으로 천천히 데우고 주위 온도에서 16 시간 동안 교반했다. 혼합물을 0 °C로 냉각하고, 물 (5 mL)을 적가하여 처리한 다음에, 100 mL의 2 N HCl을 적가하여 처리했다. 혼합물을 실온으로 데우고, HCl을 더 첨가하여 pH를 약 5로 조정했다. 유기 층을 분리하고, 건조시키고 (Na₂SO₄, MgSO₄), 스트리핑하여 69 g의 조 기름을 얻었다.

[0148] 쿠겔로르(Kugelrohr) 증류에 의해 80 °C 내지 105 °C 사이 (0.05 mm)에서 수집된 49.1 g의 생성물을 얻었다. ¹⁹F NMR 분석은 디올의 이성질체 혼합물 (이성질체 비율=75/25) 및 약 95 % 순도를 나타내었다; ¹H NMR 분석은 3.8 (m, a=0.7), 3.28 내지 3.2 (m, a=5.3)의 신호를 특징으로 했다. 증류 물질을 뜨거운 헥산 (약 75 ml)으로부터 간헐적으로 교반하면서 -10 °C로의 점진적인 냉각에 의해 결정화시켜서 제 1 생성물, 41.5 g을 얻었다. ¹⁹F NMR (C₆D₆): 두 세트의 q, -74.83 및 -79.10 (J=9.8; a=32.3), 및 -76.79 및 -78.73 (J=9.8; a=100). ¹H NMR: 7.02 (s, a=0.24), 5.35 (s, a=0.76), 3.22 (m) 및 3.17 (d, J=6.6Hz, 통합 a=1.00; 이들 신호들의 비율은 75/25이다), 2.1 내지 0.52 (일련의 m, 통합 a=12.6); 3.22 및 3.17에서의 신호들은 CHOH로 지정되었고, 하향 s는 플루오로알콜 OH기로 지정되었다.

[0149] 실시예 2

[0150] 엑소-3-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엔도-2-(2-메틸프로페노일)-비시클로[2.2.1]헵탄 및 엑소-3-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엑소-2-(2-메틸프로페노일)-비시클로[2.2.1]헵탄의 제조

[0151] t-부틸 메틸 에테르 (40 mL) 중 엑소-2-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-3-히드록시-비시클로[2.2.1]헵탄(11.68 g, 40.0 mmol)의 용액을 -15 °C로 냉각하고 테트라히드로푸란 (50 mL) 중 칼륨 t-부톡시드 (9.42 g, 80 mmol)의 용액으로, 온도를 -10 °C 미만으로 유지하면서, 적가하여 처리했다. 혼합물을 -15 °C에서 10분간 교반한 다음에 메타크릴 무수물 (6.78 g, 44 mmol)로 시린지에 의해 적가하여 처리했다. 혼합물을 -15 °C에서 1 시간 동안 교반한 다음에 3 시간 동안 0 °C로 데웠다. 20 mL의 2 N HCl을 적가하는 것에 의해 반응물을 급냉시켰다. 바닥 층의 pH를 약 6-7로 조정하고 층들을 분리했다. 유기 층을 t-부틸 메틸 에테르로 회석하고, 중탄산 나트륨으로 2회 세척해서 메타크릴산을 제거한 다음에, 증류수로 세척했다. 유기 층을 건조시키고 메톡시페놀 (30 mg) 및 페노티아진 (50 mg)을 첨가했다. 용매를 스트리핑해서 15 g의 조 생성물을 얻고 이것을 80/20 헥산/t-부틸 메틸 에테르를 사용하는 중성 알루미늄 (4"x3/4")의 컬럼을 통해 통과시켰다. 첫번째 250 ml 용출제의 증발은 11.1 g의 무색 액체를 제공했다. 페노티아진 (50 mg)을 안정제로서 첨가했다. 쿠겔로르 증류는 9.54 g, 비점 73-78 °C/0.03 mm를 제공했다. GC는 ¹⁹F NMR과 잘 일치하는, 두 성분, 8.18 및 8.26 분을, 면적 비율=30/70로 나타내었다. ¹⁹F NMR 분석 (C₆D₆): 2 이성질체, 동일 강도 메이저 q -75.26 및 -78.80 (70 %), -76.86 및 -78.66 (30 %)의 마이너 q. 순도>98 %.

[0152] ¹H NMR (C₆D₆)은 5.98 및 5.15 (m)의 마이너 비닐 신호, 5.93 및 5.08 (m)의 메이저 비닐 신호, 5.25의 메이저 OH, 4.80의 마이너 OH, 4.45의 마이너 CHO (비분리 m's, J=7.3), 3.85의 메이저 CHO (슈도-t), 약 2.25 내지

0.70의 기타 m의 2 이성질체 (30/70)와 일치하는 스펙트럼을 나타내었다.

[0153] 실시예 3

[0154] 비시클로[2.2.1]헵탄-2-온 에놀레이트의 헥사플루오로부텐 에폭시드로의 동일계(in situ) 알킬화: 시클릭 헤미 케탈의 형성.

[0155] 썬모웰(thermowell), 오버헤드 교반기, 충격 및 질소 대기 주입구가 장착된 3목 플라스크에, 노르캄포르 (14.9 g, 135 mmol) 및 t-부틸 메틸 에테르 (35 mL)를 충전했다. 용액을 -15 °C로 냉각하고, HFIBO (28 g, 154 mmol)를 캐놀라에 통해 첨가했다. 2/1 t-부틸 메틸 에테르/헵탄 중 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드 (24.8 g, 148.5 mmol)의 용액을 온도를 -15 °C로 조절하기 위한 속도로 적가 처리했다. 혼합물을 -15 °C에서 15분간 교 반한 다음에, 0 °C로 데우고, 40분간 교반했다. 혼합물을 실온으로 데운 다음에, 2시간 동안 교반했다. 반응 혼합물을 냉각하고 물 (5 mL) 다음에 75 mL의 2 N HCl을 첨가하여 급냉시켰다. HCl을 더 첨가하여 pH를 약 3.5로 조정했다. 층들을 분리하고, 유기 상을 건조시키고 (Na₂SO₄, MgSO₄), 여과하고, 스트리핑했다. 적은 부 피의 헥산을 첨가하고 진공 증발시켜서 34.31 g (87.5 %)의 백색 고체를 얻었다. ¹⁹F NMR 분석은 -75.62, -75.82 (약 90 %)의 A₃B₃ 패턴 및 -76.6, -79.0 (약 10 %)의 또 하나의 A₃X₃ 세트를 나타내었다. 신호의 마이너 세트는 개환된 또는 케톤 형태로 인한 것으로 생각되었다. 헥산 (60 mL; 종자 형성, 그 다음의 냉각)으로부터의 재결정화에 의해 27.3 g (70 %)의 백색 고체를 얻었다, mp=75-82 °C. 단일 결정 X-선 구조 분석은 신규 탄소-탄소 결합이 비시클릭 구조의 엑소 상으로 형성되었다는 것을 보여주었다.

[0156] 실시예 4

[0157] 엑소-2-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엔도-3-히드록시-비시클로[2.2.1]헵탄의 제조

[0158] 노르캄포르 HFIBO 부가물-양성자화 형태의 나트륨 비스(2-메톡시에톡시)알루미늄 히드라이드 환원

[0159] 상기 실시예 3에 기술된 바와 같이 비시클로[2.2.1]헵탄-2-온 및 헥사플루오로부텐 에폭시드로부터 제조된 시클릭 헤미케탈을 본 실시예에 사용했다. t-부틸 메틸 에테르 (150 mL) 중 시클릭 헤미케탈 (21.8 g, 75.3 mmol)의 용액을 0 °C로 냉각하고 톨루엔 중 나트륨 비스(2-메톡시에톡시)알루미늄 히드라이드의 용액 (65 % 용액의 24.6 g)으로 40분간 적가 처리했다. 기체 방출이 용이하게 수행되었다. 형성된 혼합물을 0 °C에서 0.5 시간 동안 교반한 다음에, 실온으로 데우고, 2시간 동안 교반했다. 냉각된 반응 혼합물을 물 (7.5 mL) 및 120 mL의 3 N HCl을 첨가해서 급냉시켰다. 층들을 분리하고 수성 상을 t-부틸 메틸 에테르 (80 mL)로 1회 추출했다. 합한 유기 층을 포화 염화나트륨으로 세척하고, 건조시키고, 스트리핑해서, 23.4 g의 고체를 얻었다. 쿠겔로르 증류에 의해 21.56 g (98 %)의 백색 고체 (bp 74-89 °C/0.06 mm)를 얻었다.

[0160] ¹⁹F NMR (C₆D₆)은 -76.78 및 -78.72에서의 생성물 q를 나타내었으며; 소량의 출발 물질 (-75.6 및 -75.8) 또한 존재했다. 입체선택성은 99 %인 것으로 추측되었다.

[0161] 실시예 5

[0162] 2,3-NBFOHMA/PinMAC의 공중합체

[0163] 환류 응축기 및 개시 이전의 반응 혼합물의 탈기를 위한 진공 어댑터가 있는 질소 기체 주입구, 썬모웰, 및 교 반 바아가 장착되어 있는 3-목 플라스크에, 분지 트리티오카르보네이트 RAFT제, C₁₂H₂₅SC(S)SC(CH₃)(CN)CH₂CH₂CO₂H (FW=403.66; 464 mg, =1.15mmol), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (20 mL), (상기) 실시예 2에 기술된 바와 같이 제조된 부분입체이성질체 단량체 혼합물, PinMac (FW=186; 중량 1.64 g, 8.82 mmol), 및 바조 (등록상표) 88 (38 mg, 0.15 mmol)을 충전했다. 반응 혼합물을 얼음 중에서 냉각하고 수회의 진공/질소 충전 사이클을 계에 적용했다. 온도를 90 °C로 0.5 시간 간격으로 직선 상승시켰다. 온도를 90 °C에서 23 시간 유지했다.

[0164] 반응 용액을 실온으로 냉각하고 헥산 (350 mL)으로 빠르게 교반하면서 적가했다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집했다. 생성물을 공기-건조시킨 다음에, 진공 오븐 (60 °C, N₂ 퍼지, 18 시간) 중에서 건조시켜서 9.91 g (88.6 %)을 얻었다.

[0165] ¹H NMR (THF-d₈): 6.9 내지 6.1 (bd s, 최대 6.7 및 6.4; 통합 a=1.00; 대략 30/70 비율), 4.7 내지 4.15 (bd m, a=1.02), 2.7 내지 0.85 (bd m, 용매 피크에 의해 불분명한 인테그랄); 제미날(geminal) CH₃기 신호 1.55 및

1.25. ¹⁹F NMR (THF-d8): 동등한 강도 bd s -78.40 및 -80.21.

[0166] 최종 생성물의 크기 배제 크로마토그래피 (THF, RI 검출기, 폴리스티렌 표준) 분석은 M_n=6520, M_w=7690 및 M_w/M_n=1.18을 나타내었다.

[0167] TGA (N₂, 80 °C에서의 샘플 재 건조 후): 201 °C에서의 10 % 손실.

[0168] 실시예 6

[0169] 하기 용액을 제조하고 하룻밤 동안 자기교반했다.

[0170] 성분 중량 (g)

[0171] 실시예 5의 2,3-NBFOHMA/PinMAC 중합체 2.352

[0172] 2-헵타논 16.064

[0173] 다음과 같이 제조된 2-헵타논 중 테트라부틸암모늄 락테이트의 용액:

[0174] 2.5 g의 수성 테트라부틸암모늄 히드록사이드 (40 %, 알드리치)를 97.5 g의 에틸 락테이트 (알드리치)에 용해시켰다. 8.5 g의 이 용액을 나중에 8.5 g의 2-헵타논에 용해시켰다. 0.88

[0175] 0.45 μm의 PTFE 시린지 필터를 통해 여과된 2-헵타논 중에 용해된 트리페닐술포늄 노나플레이트의 6.82 % (중량)의 용액 0.704

[0176] YES-3 증기 프라이머 오븐을 사용해서 HMDS (헥사메틸디실라잔) 프라이머 층을 도포해서 실리콘 웨이퍼를 제조했다. 아크 케미칼 Co.(Arch Chemical Co.)의 100 % HMDS 부착 촉진제를 사용했다. 오븐을 160 초간 150-300 °C의 프라이머 주어진도록 프로그램을 만들었다.

[0177] 샘플을 브루어 사이언스 Inc. (Brewer Science Inc.)의 모델-100 CB 조합 스핀 코팅기/핫플레이트를 사용해서 4 in. 직경 유형 "P" <100> 오리엔테이션, 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅했다. 코팅을 제조하기 위해, 2 ml의 상기 용액을, 0.45 μm PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후에, 침착시키고, 2500 rpm에서 60 초간 스핀하고, 150 °C에서 60초간 소성했다.

[0178] 코팅된 웨이퍼를 오리엘(ORIEL) 모델-82421 솔라 시뮬레이터(Solar Simulator) (1000 와트)로부터의 브로드밴드 UV 광을, 248 nm에서 에너지의 약 30 %를 통과시키는 248 nm 간섭 필터를 통해 통과시켜서 얻은 빛에 노출시키는 것에 의해 248 nm에서의 형상화를 수행했다. 노출 시간은 30 초였으며, 45 mJ/cm²의 약해지지 않는 투여량을 제공했다. 중성 광학 밀도가 다양한 18 위치의 마스크를 사용하는 것에 의해, 매우 다양한 노출 투여량을 발생시켰다. 노출 후에 노출 웨이퍼를 150 °C에서 60초간 소성했다.

[0179] 현상을 리토 테크 재팬 Co.(Litho Tech Japan Co.)의 레지스트 디벨롭먼트 어날라이저(Resist Development Analyzer) (모델-790) 상에서 수행했다. 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 히드록사이드 (TMAH) 용액 (쉬플리 (Shipley) LDD-026W, 2.38 % TMAH 용액) 중에서 60초간 현상했다.

[0180] 이 시험은 대략 9.7mJ/cm²의 투명 투여량에 의해 포지티브 상을 형성했다.

[0181] 실시예 7

[0182] 노르캄포르/HFIBO 부가물의 제조

[0183] 씨모웰, 오버헤드 교반기, 중격 및 N₂ 주입구가 장착된 3목 플라스크에, 노르캄포르 (74.5 g, 0.675 mol), t-부틸 메틸 에테르 (175 mL), 헥사플루오로-2-부텐 에폭시드 (140 g, 0.77 mol)를 캐놀라를 통해 충전하고, -15 °C로 냉각했다. 이 혼합물을 t-부틸 메틸 에테르 (350 mL) 중 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드 (124 g, 0.743 mol)의 용액으로 온도를 -15 °C로 조절하기 위한 속도로 적가 처리했다. 혼합물을 -15 °C에서 30분간, 0 °C에서 40분간, 그리고 실온에서 추가 1 시간 동안 교반했다. 반응 혼합물을 0 °C로 냉각하고 물 (5 mL) 및 4 N HCl (200 mL)을 첨가하여 급냉시켰다. HCl을 더 첨가하여 수성 층의 pH를 약 3.5로 조정했다. 층들을 분리하고, 유기 상을 염수 용액으로 세척하고, 건조시키고 (Na₂SO₄, MgSO₄), 여과하고, 스트리핑하여 176.5 g (90 %)의 백색 고체를 얻었다.

- [0184] ^{19}F NMR 분석은 -75.62, -75.82 (약 90 %)의 A_3B_3 패턴 및 -76.6, -79.0 (약 10 %)의 또 하나의 A_3X_3 세트를 나타내었다. 신호의 마이너 세트는 개환, 또는 케톤 형태로 인한 것으로 생각된다.
- [0185] 뜨거운 헥산 (300 mL; 종자 형성, 0 °C)으로부터의 재결정화에 의해 152.1 g (78 %)의 백색 고체를 얻었다. 여액을 더 가공하여 제 2 생성물, 11.9 g을 약간 더 낮은 순도로 얻었다.
- [0186] 실시예 8
- [0187] 엑소-2-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시메틸)-엔도-3-히드록시-비시클로[2.2.1]헵탄의 제조
- [0188] t-부틸 메틸 에테르 (1000 mL) 중 노르캄포르/HFIBO 부가물 (146.3 g, 0.505 mol)의 용액을 -5 °C로 냉각하고 톨루엔 중 나트륨 비스(2-메톡시에톡시)알루미늄 히드라이드 (112.2 g, 0.56 mol)의 용액으로, 온도를 -5 내지 0 °C로 조절하면서 적가하여 처리했다. 혼합물을 0 °C에서 2시간 동안 교반하고, 실온으로 데우고, 2 시간 동안 교반했다. 혼합물을 냉각하고 물 (25 mL; H_2 방출) 및 700 mL의 3N HCl을 천천히 첨가해서 급냉시켰다. 층들을 분리하고, 수성 상을 t-부틸 메틸 에테르 (500 mL)로 1회 추출했다. 합한 유기 층들을 포화 염화나트륨 용액으로 세척하고, 건조시키고, 스트리핑해서 백색 고체, 145.3 g을 얻었다 (추출 수율 95 %).
- [0189] 헥산 (약 300 mL)을 첨가하고 생성물을 승온에서 용해시켰다. 결정화 (실온)에 의해 생성물 1, 129.3 g을 얻었다, mp=77-80. ^{19}F NMR (C_6D_6)은 99.8 %로 추측되는 높은 이성질체 순도를, -75 및 -79에서의 잔류 신호를 기준으로 하여, 나타내었다.
- [0190] 실시예 9
- [0191] 에스테르 교환에 의한 엑소-3-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엔도-2-(2-메틸프로페노일)-비시클로[2.2.1]헵탄의 제조
- [0192] 엑소-2-(2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸)-엔도-3-히드록시-비시클로[2.2.1]헵탄 (14.6 g, 50 mmol) 및 메틸 메타크릴레이트 (50 mL, 0.50 mol)의 용액을 페노티아진 (15 mg) 및 티타늄 2-에틸-히드록사이드 (0.85 g, 1.5 mmol)로 처리했다. 반응기에 증류 헤드를 장착해서 메탄올/메틸 메타크릴레이트 공비물이 제거될 수 있도록 했다. 혼합물을 기름 욕 중에서 100-110 °C에서 가열했다. 5 시간 및 저 비점 분획 (7 g)의 제거 후에, ^{19}F NMR 분석은 출발 디올의 > 95% 전환율 및 신호 강도의 약 95 %를 포함하는 단일 주 생성물의 생성을 나타내었다.
- [0193] 헥산을 첨가해서 소량의 중합체를 침전시켰다. 액체 상을 여과 후에 수집하고, 고체를 추가 헥산으로 세척했다. 합한 여액을 증발시켜서 17.41 g의 결정화된 잔류물을 얻었다. 고체를 차가운 (-20 °C) 헥산으로 2회 세척한 다음 헥산으로부터 재결정화시켜서 비정상적으로 유난히 양호한 깎은 면을 갖는 결정을 제공했다, 10.48 g (생성물 1), 융점 46-47 °C. 생성물 1로부터 따라낸 액체를 더 낮은 온도 (약 -50 °C)로 냉각시켜서 생성물 2를 얻었는데, 2.50 g이고 순도는 95 %로 추측되었다. ^{19}F NMR 분석 (생성물 1, C_6D_6): -75.39 및 -78.82에서 동등한 강도 (순도>99.5 %). ^1H NMR (생성물 1, C_6D_6): 5.93 (비분해 m, a=0.99, 비닐), 5.23 (s a=0.99, OH), 5.07 (q의 d, a=1.00, 비닐), 3.84 (m, a=1.00), 2.22 (AB 패턴의 하향 부분, J_{AB} =15.6 Hz, a=1.00), 2.01 (m, a=0.99), 1.92 (dd, J =15.6, 6.08, a=1.00), 1.85 (m, a=1.00), 1.72 내지 1.63 (m) 및 1.58 (s, a=5.04), 1.36 내지 1.25 (m, a=1.01), 1.17 내지 1.02 (m, a=2.01), 0.86 및 0.82 (추가 커플링이 있는 AB 패턴, a=2.08).
- [0194] 실시예 10
- [0195] 2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac의 삼원공중합체
- [0196] 환류 응축기 및 개시 이전의 반응 혼합물의 탈기를 위한 진공 어댑터가 있는 질소 기체 주입구, 썬모델, 및 교반 바아가 장착되어 있는 3-목 플라스크에, 트리티오카르보네이트 RAFT제, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SC}(\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (0.259 g, 0.619 mmol); 2,3-NBFOHMA (2.10 g, 5.83 mmol), 메틸아다만틸 메타크릴레이트 (MAMA, 2.47 g, 10.5 mmol) 및 PinMac (0.10 g, 0.54 mmol)로 구성된 단량체 충전물; 메틸 에틸 케톤 (10 mL); 및 바조 (등록상표) 88 (45 mg, 0.19 mmol)을 충전했다. 반응기에 질소를 충전하고, 배출/충전 사이클을 2회 더 수행했다. 온도를 83.4 °C로 1.0 시간 간격으로 직선 상승시켰다. 그 다음에 메틸 에틸 케톤 (15 ml) 중 2,3-NBFOHMA (8.38 g,

23.3 mmol) 및 PinMac (0.38 g, 2.04 mmol)을 사용해서 3시간 간격으로 단량체 용액 공급을 시작했다. 반응물 온도를 83.4-81.6 °C에서 19 시간 동안 유지했다.

[0197] 냉각된 반응 혼합물을 헵탄 (400 mL)에 첨가해서 10.70 g의 고체 중합체를 얻었다. THF/헵탄을 사용하는 제 2 침전은 오븐 건조 후에 9.58 g을 형성했다. SEC 분석은 $M_w=14,600$, $M_n=11,900$, $M_w/M_n=1.23$ 을 나타내었다. ^{13}C NMR은: 2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac=75.4/18.4/6.2를 나타내었다. MDSC는 161.5 °C의 Tg를 나타내었다.

[0198] 실시예 11

[0199] 2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA의 삼원공중합체

[0200] 환류 응축기 및 개시 이전의 반응 혼합물의 탈기를 위한 진공 어댑터가 있는 질소 기체 주입구, 써모웰, 및 교반 바아가 장착되어 있는 3-목 플라스크에, 트리티오카르보네이트 RAFT제, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SC}(\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (0.920 g, 2.20 mmol), 2,3-NBFOHMA (2.16 g, 6.0 mmol), MAMA (8.25 g, 35.2 mmol), HADMA (1.42 g, 6.0 mmol), 메틸 에틸 케톤 (10 mL), 및 V601 (등록상표) (164 mg, 0.7 mmol)로 구성된 단량체 충전물을 충전했다. 반응기를 질소로 플러싱하고, 배출/충전 사이클을 2회 더 수행했다. 온도를 67 °C로 1.0 시간 간격으로 직선 상승시켰다. 2,3-NBFOHMA (8.64 g), MAMA (2.06 g), HADMA (5.67 g) 및 메틸 에틸 케톤 (22 mL)으로 구성된 단량체 용액을 3시간 간격으로 공급했다. 반응물 온도를 67 °C에서 22.3 시간 동안 유지했다. 분취 샘플을 간격을 두고 얻어서 잔류 단량체 함량과 중합체 조성 및 분포를 측정했다.

[0201]

샘플 #	경과 시간	잔류 단량체 비율 N/M/H	단량체 전환율 N/M/H (%)	계산된 중합체 조성 (누적)	누적 단량체 공급물 N/M/H
11-0	t=0	12.7/74.6/12.7			
11-1	1.0 시간	NA	NA	NA	14/38.1/14
11-2	2.0 시간	26.5/44.9/28.6	9.0/17.2/1.7	21.0/74.9/4.0	22/41/22
11-3	3.5 시간	29.9/39.6/30.4	13.1/21.6/11.7	23.2/56.2/20.6	30/44/30
11-4	5.0 시간	29.9/41.4/28.7	37.0/40.7/39.7	27.1/43.8/29.1	30/44/30
11-5	22.3 시간	24.8/60.2/14.9	97.5/95.9/98.5	29.0/41.8/29.3	30/44/30

NA=측정 불가

[0202] 혼합물을 냉각하고, 18 mL 메틸 에틸 케톤으로 희석하고, 헵탄 (1000 mL)에 첨가했다. 형성된 고체를 THF (40 mL)에 용해시키고 헵탄 (1000 mL) 중에서 침전시켰다. 48 시간의 여과, 건조, 및 진공 오븐 건조 (56 °C, N_2 공급물)에 의해 24.85 g의 고체 (85 %)를 얻었다.

[0203] 통합 ^{13}C NMR 및 ^1H NMR 분석은 2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA/MAA=30 %/36 %/30 %/4 %의 평균 조성을 나타내었다. SEC 분석은 $M_w=11,800$, $M_n=8,770$, $M_w/M_n=1.35$ 를 나타내었다.

[0204] UV 분석 (THF, 1.00 g/리터)은 $A_{311.5}=0.752$ 를 나타내었다.

[0205] MDSC: 약한 Tg 168 °C.

[0206] TGA: 중량 손실 개시 약 170 °C.

[0207] 실시예 12

[0208] 2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA의 삼원공중합체

[0209] 환류 응축기 및 개시 이전의 반응 혼합물의 탈기를 위한 진공 어댑터가 있는 질소 기체 주입구, 써모웰, 및 교반 바아가 장착되어 있는 3-목 플라스크에, 트리티오카르보네이트 RAFT제, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SC}(\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (0.920 g, 2.20 mmol); 2,3-NBFOHMA (10.80 g, 30 mmol), MAMA (9.84 g, 42 mmol) 및 HADMA (7.09 g, 30 mmol)로 구성된 단량체 혼합물; 메틸 에틸 케톤 (32 mL); V601 (등록상표) (164 mg, 0.7 mmol); 및 NaHCO_3 (0.145 g)를 충전했다. 반응기에 질소를 충전하고, 배출/충전 사이클을 2회 더 수행했다. 온도를 67 °C로 1.0 시간 간격으로 상승시켰다 (단계적, 거의 직선 경사). 반응물 온도를 67 °C에서 20 시간 동안 유지했다. 분취

샘플을 간격을 두고 얻었다.

[0210]

샘플 #	경과 시간	잔류 단량체 비율 N/M/H	단량체 전환율 N/M/H	계산된 중합체 조성 (누적)
12-1	2.0 시간	29.7/43.7/26.6	45.1/42.4/50.7	29.0/38.3/32.7
12-2	3.0 시간	29.8/45.5/24.7	64.5/61.3/70.6	29.2/38.9/31.9
12-3	5.0 시간	28.8/51.8/19.5	85.7/81.6/90.3	29.5/39.4/31.1
12-4	20.0 시간	22.8/64.7/12.4	96.3/92.5/98.0	29.7/40.0/30.2

[0211]

반응 혼합물을 50 mL MEK로 희석하고, 5 마이크론 막을 통해 N₂ 압력 하에서 여과했다. 헵탄 (1000 mL) 중 침전에 의해 고체를 얻었는데 여과하고 공기-건조시켜서 23.9 g의 고체를 얻었다. 진공 건조에 의해 23.2 g을 얻었다. ¹H NMR 분석은 검출 가능한 단량체 및 메타크릴산 작용기를 나타내지 않았다.

[0212]

MDSC: T_g 약 178 °C.

[0213]

SEC 분석			
샘플	M _w	M _n	다분산성
12-1	6,540	5,320	1.23
12-2	8,260	6,910	1.20
12-3	9,990	8,260	1.21
12-4	11,000	9,200	1.20
침전물	11,000	9,230	1.19

[0214]

UV 분석: THF, 1.00g/리터; A_{311.5}=0.724

[0215]

¹³C NMR 분석은 2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA=28.8/39.5/31.6을 나타내었다.

[0216]

실시예 13

[0217]

2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac/HADMA의 사원공중합체

[0218]

환류 응축기 및 개시 이전의 반응 혼합물의 탈기를 위한 진공 어댑터가 있는 질소 기체 주입구, 써모웰, 및 교반 바아가 장착되어 있는 3-목 플라스크에, 트리티오카르보네이트 RAFT제, C₁₂H₂₅SC(S)SC(CH₃)(CN)CH₂CH₂CO₂CH₃ (0.748 g, 1.79 mmol); 2,3-NBFOHMA (10.24 g, 28.46 mmol), MAMA (2.86 g, 12.2 mmol), PinMac (2.27 g, 12.2 mmol), 및 HADMA (6.72 g, 28.46 mmol)로 구성된 단량체 혼합물; 메틸 에틸 케톤 (26 mL); V601 (등록상표) (133 mg, 0.57 mmol); 및 NaHCO₃ (0.118 g)을 충전했다. 반응기에 질소를 충전하고, 배출/충전 사이클을 2회 더 수행했다. 온도를 67 °C로 1.0 시간 간격으로 상승시켰다. 반응물 온도를 67 °C에서 21.4 시간 동안 유지했다. 분취 샘플을 간격을 두고 얻었으며 잔류 단량체 함량 및 중합체 조성을 분석했다.

[0219]

샘플 #	경과 시간	잔류 단량체 비율 N/M/P/H	단량체 전환율 N/M/P/H	계산된 중합체 조성 (누적)
13-1	1.0 시간	35.2/15.0/14.5/35.3	5.1/5.7/8.2/4.8	32.3/15.5/22.1/30.1
13-2	2.0 시간	36.4/16.0/15.1/32.4	38.8/37.2/40.7/45.5	32.9/13.6/14.9/38.6
13-3	3.0 시간	38.6/17.4/15.9/28.2	75.3/74.1/76.3/81.9	33.9/14.3/14.8/37.0
13-4	4.0 시간	40.3/21.2/16.7/21.8	93.1/91.6/93.4/96.3	34.6/14.6/14.9/35.8
13-5	21.4 시간	27.6/43.9/18.3/10.1	99.4/97.8/99.1/99.8	35.1/14.7/15.0/35.2

[0220]

혼합물을 45 mL MEK로 희석하고, 유리 섬유 종이를 통해 여과하고, 헵탄 (1400 mL) 중 침전에 의해 균일한 고체를 얻었는데 이것을 여과하고 공기-건조시켜서 22.67 g의 고체를 얻었다. 생성물을 2 일 동안 오븐 건조시켜서

(56 °C/N₂ 퍼지에 의한 진공) 20.98 g (이론치의 91.9 %)을 얻었다. ¹H NMR 분석은 검출 가능한 단량체 및 메
타크릴산 작용기를 나타내지 않았다.

[0221] MDSC: T_g 약 175 °C.

[0222]

SEC 분석			
샘플	M _w	M _n	다분산성
13-1	3,250	2,480	1.31
13-2	6,320	5,060	1.25
13-3	9,250	7,830	1.18
13-4	10,800	9,250	1.17
13-5	11,500	9,830	1.17
침전물	11,600	9,840	1.18

[0223] UV 분석: THF, 1.00g/리터; A_{311.0}=0.656

[0224] ¹³C NMR 분석은 2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac/HADMA=37.3/13.6/12.4/36.7과 일치했다.