



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2008년12월11일  
 (11) 등록번호 10-0873251  
 (24) 등록일자 2008년12월03일

(51) Int. Cl.  
*C07C 45/68* (2006.01) *C07C 29/64* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2004-7000288  
 (22) 출원일자 2004년01월09일  
 심사청구일자 2007년01월08일  
 번역문제출일자 2004년01월09일  
 (65) 공개번호 10-2004-0017284  
 (43) 공개일자 2004년02월26일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2002/007112  
 국제출원일자 2002년07월12일  
 (87) 국제공개번호 WO 2003/006413  
 국제공개일자 2003년01월23일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2001-00212689 2001년07월12일 일본(JP)  
 (뒷면에 계속)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 J. Org. Chem., 45, 1379-1382(1980)\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**다이킨 고교 가부시키키가이사**  
 일본국 오사카시 기타구 나까자끼니시 2쵸메 4반  
 12고우메다센터빌딩  
 (72) 발명자  
**아라끼, 다카유키**  
 일본566-8585오사카후셋쓰시니시히또쓰야1방1고다  
 이킨고교가부시키키가이사요도가와세이사꾸쇼내  
**이시카와, 다꾸지**  
 일본566-8585오사카후셋쓰시니시히또쓰야1방1고다  
 이킨고교가부시키키가이사요도가와세이사꾸쇼내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**위혜숙, 주성민**

전체 청구항 수 : 총 39 항

심사관 : 김동석

**(54) 불소 함유 노르보르넨 유도체의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 투명성이 우수하고, 건식 에칭 내성이 개선되어 있으며, F<sub>2</sub> 레이저용인 화학 증폭형 포토레지스트용 재료로서, 노르보르넨 골격에 직접 불소 함유 케톤 부위 또는 불소 함유 3급 알코올 부위가 결합된 신규 노르보르넨 유도체, 그것을 공중합 단량체로 하여 얻어지는 불소 함유 중합체, 이 불소 함유 중합체와 광산발생제 및 용제를 포함하는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물을 제공한다.

(72) 발명자

**구메, 다쿠지**

일본566-8585오사카후셋쯔시니시히또쓰야1방1교다  
이킨교교가부시킴이샤요도가와세이사꾸쇼내

**야마모토, 아끼노리**

일본566-8585오사카후셋쯔시니시히또쓰야1방1교다  
이킨교교가부시킴이샤요도가와세이사꾸쇼내

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00280548 2001년09월14일 일본(JP)

JP-P-2002-00043920 2002년02월20일 일본(JP)

특허청구의 범위

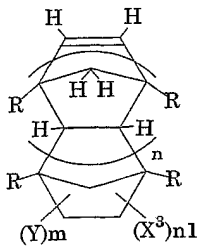
청구항 1

삭제

청구항 2

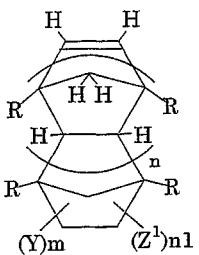
하기 화학식 3으로 표시되는 불소 함유 노르보르넨 유도체와, X<sup>4</sup>에 Rf<sup>2</sup>(여기서, Rf<sup>2</sup>는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)를 도입하는 플루오로알킬화제를 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 4로 표시되는 불소 함유 3급 알코올 구조를 갖는 불소 함유 노르보르넨 유도체의 제조 방법.

<화학식 3>



식 중, X<sup>3</sup>은 동일하거나 또는 상이하며, -X<sup>4</sup>[여기서, X<sup>4</sup>는 -COOR<sup>2</sup> 또는  $\begin{matrix} X^5 \\ | \\ -C=O \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} R^3 \\ | \\ -C=O \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} Rf^1 \\ | \\ -C=O \end{matrix}$  (여기서, R<sup>2</sup>는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, X<sup>5</sup>는 할로젠 원자이며, R<sup>3</sup>은 H 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Rf<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)임]이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단 m+n1=6이다.

<화학식 4>

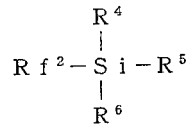


식 중, Z<sup>1</sup>은 동일하거나 또는 상이하며, -Z<sup>2</sup>[여기서, Z<sup>2</sup>는  $\begin{matrix} R^3 \\ | \\ -C-OH \\ | \\ Rf^2 \end{matrix}$ , 또는  $\begin{matrix} Rf^1 \\ | \\ -C-OH \\ | \\ Rf^2 \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} Rf^2 \\ | \\ -C-OH \\ | \\ Rf^2 \end{matrix}$  (여기서, Rf<sup>2</sup>, Rf<sup>1</sup> 및 R<sup>3</sup>은 상기와 동일함)임]이고, Y, R, n, m 및 n1은 상기와 동일하다.

청구항 3

삭제

청구항 4



제2항에 있어서, 플루오로알킬화제가 (식 중, Rf<sup>2</sup>는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>은 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기임)로 표시되는 플루오로실란 화합물인 제조 방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

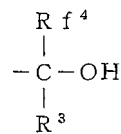
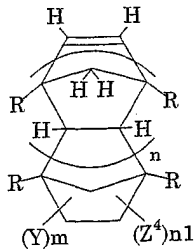
**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

하기 화학식 8로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

<화학식 8>

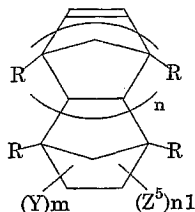


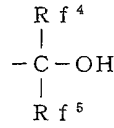
식 중, Z<sup>4</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 모두 (여기서, Rf<sup>4</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, R<sup>3</sup>은 H 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, Y 중 하나 이상이 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단 m+n1=6이다.

**청구항 9**

하기 화학식 9로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

<화학식 9>



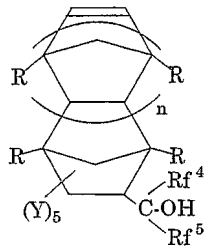


식 중,  $Z^5$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 모두 (여기서,  $\text{Rf}^4$ ,  $\text{Rf}^5$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단  $m+n1=6$ 이다.

**청구항 10**

하기 화학식 10으로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

<화학식 10>



식 중,  $\text{Rf}^4$ ,  $\text{Rf}^5$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이다.

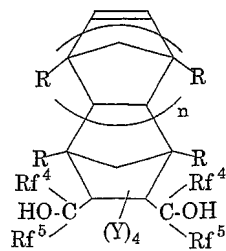
**청구항 11**

제9항 또는 제10항에 있어서, 화학식 9 또는 10에서 치환기 Y 중 하나 이상이 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기인, 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

**청구항 12**

하기 화학식 11로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

<화학식 11>

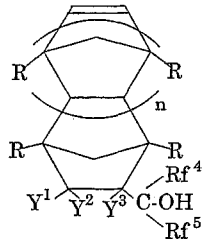


식 중,  $\text{Rf}^4$ ,  $\text{Rf}^5$ 는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이다.

**청구항 13**

하기 화학식 12로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

<화학식 12>



식 중, Rf<sup>4</sup>, Rf<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>은 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이되, 단 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup> 중 하나 이상은 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이다.

청구항 14

제13항에 있어서, 화학식 12에서 Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>가 H이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

청구항 15

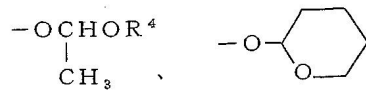
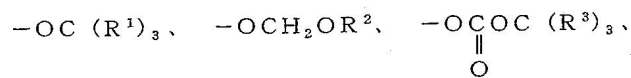
제13항에 있어서, 화학식 12에서 Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>가 F이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

청구항 16

제8항 내지 제10항 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, Rf<sup>4</sup> 및 Rf<sup>5</sup>가 CF<sub>3</sub>인 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

청구항 17

제8항 내지 제10항 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 노르보르넨 유도체의 수산기를 보호한 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>을 가지며,



상기 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>이 (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>

및 R<sup>4</sup>는 탄소수 1 내지 5의 알킬기임)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인

노르보르넨 유도체.

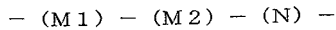
청구항 18

삭제

청구항 19

하기 화학식 13으로 표시되는 중합체 주쇄 중에 환 구조를 갖는 중합체로서, 구조 단위 M1을 1 내지 99 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 99 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 98 몰% 포함하는, 수평균 분자량이 500 내지 1000000인 불소 함유 중합체.

<화학식 13>



식 중, M1은 제8항 내지 제10항 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 불소 함유 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서, 불소 원자를 하나 이상 함유하는 불소 함유 단량체로부터 얻어지는 구조 단위이며, N은 구조 단위 M1, M2와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

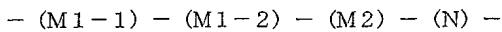
청구항 20

제19항에 있어서, 화학식 13에서 (M1)+(M2)=100 몰%라고 했을 때 M1/M2가 30/70 내지 70/30 몰%의 비인 불소 함유 중합체.

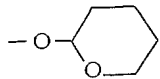
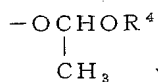
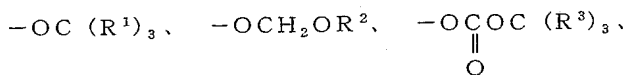
청구항 21

하기 화학식 13-1로 표시되는 중합체 주쇄 중에 환 구조를 갖는 중합체로서, (M1-1)+(M1-2)+M2=100 몰%라고 했을 때 {(M1-1)+(M1-2)}/M2는 30/70 내지 70/30 몰%의 비이고, 구조 단위 M1-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M1-2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는, 수평균 분자량이 500 내지 1000000인 불소 함유 중합체.

<화학식 13-1>



식 중, M1-1은 제8항 내지 제10항 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, M1-2는



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 탄소수 1 내지 5의 알킬기

임)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>을 갖는, 제8항 내지 제10항 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이며, M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서, 불소 원자를 하나 이상 함유하는 불소 함유 단량체로부터 얻어지는 구조 단위이며, N은 구조 단위 M1-1, M1-2, M2와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

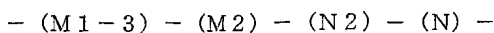
청구항 22

제21항에 있어서, (M1-1)+(M1-2)=100 몰%라고 했을 때 (M1-1)/(M1-2)가 90/10 내지 50/50 몰%의 비인 불소 함유 중합체.

청구항 23

하기 화학식 13-2로 표시되며, (M1-3)+M2+N2=100 몰%라고 했을 때 {(M1-3)+N2}/M2가 70/30 내지 30/70 몰%의 비이고, 구조 단위 M1-3을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 불소 함유 중합체.

<화학식 13-2>



식 중, 구조 단위 M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서, 불소 원자를 하나 이상 함유하는 불소 함유 단량체로부터 얻어지는 구조 단위이며, 구조 단위 M1-3은 제8항 내지 제10항 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N2는 구조 단위 M1-3, M2 및 N을 구성하는 단량체와 공중합 가능한 환상의 지방족 불포화 탄화수소를 포함하는 것으로서,

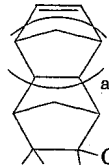
또한 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기를 갖는 환상의 지방족 불포화 탄화수소로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 N은 구조 단위 M1-3, M2 및 N2를 구성하는 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

**청구항 24**

제23항에 있어서, 화학식 13-2의 불소 함유 중합체에서 구조 단위 N2가 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기를 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위인 불소 함유 중합체.

**청구항 25**

제24항에 있어서, COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기를 갖는 노르보르넨 유



도체가 화학식  $A B (R)_b COOQ^1$  (식 중, A, B 및 C는 H, F, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기이고, R은 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 불소 함유 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 100의 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬렌기이며, a는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 또는 1이며, COOQ<sup>1</sup>은 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기이되, 단 b가 0이거나 또는 R이 불소 원자를 포함하지 않는 경우에는 A 내지 C 중 어느 하나는 불소 원자 또는 불소 함유 알킬기임)로 표시되는 것인 불소 함유 중합체.

**청구항 26**

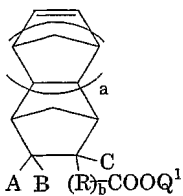
하기 화학식 13-3으로 표시되며, (M1-1)+(M2)+(N2-1)=100 몰%라고 했을 때 {(M1-1)+(N2-1)}/(M2)가 70/30 내지 30/70 몰%의 비이고, (M1-1)+(N2-1)=100 몰%라고 했을 때 (M1-1)/(N2-1)이 95/5 내지 50/50 몰%의 비이며, 구조 단위 M1-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N2-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 불소 함유 중합체.

<화학식 13-3>

$$- (M1-1) - (M2) - (N2-1) - (N) -$$

식 중, 구조 단위 M1-1, M2는 제21항에서 정의된 것과 동일하며, 구조 단위 N2-1은 하기 화학식 3-1로 표시되는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N은 구조 단위 M1-1, M2 및 N2-1을 구성하는 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<화학식 3-1>



식 중, COOQ<sup>1</sup>은 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기이며, A, B 및 C는 H, F, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기이고, R은 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 불소 함유 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 100의 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬렌기이며, a는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 또는 1이되, 단 b가 0이거나 또는 R이 불소 원자를 포함하지 않는 경우에는 A 내지 C 중 어느 하나는 불소 원자 또는 불소 함유 알킬기이다.

**청구항 27**

제19항에 있어서, 구조 단위 M2가 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴 및 불화비닐



로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체로부터 얻어진 구조 단위인 불소 함유 중합체.

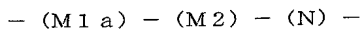
**청구항 28**

제27항에 있어서, 구조 단위 M2가 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌으로부터 얻어진 구조 단위인 불소 함유 중합체.

**청구항 29**

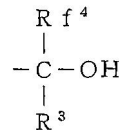
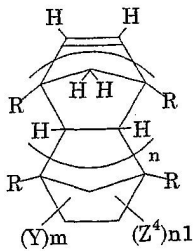
(A) OH기 및(또는) 수산기를 보호 산반응성 관능기  $-OQ^1$ 로 보호한 기를 갖는 불소 함유 중합체, (B) 광산발생제, (C) 용제를 포함하는 조성물로서, 산반응성기를 갖는 불소 함유 중합체 (A)는 하기 화학식 14로 표시되는 불소 함유 중합체인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

<화학식 14>



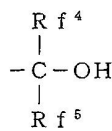
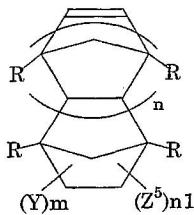
식 중, M1a는 하기 화학식 8, 9, 10, 11, 또는 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체 및(또는) 그의 수산기를 보호 산반응성 관능기  $-OQ^1$ 로 보호한 화합물로부터 유래하는 구조 단위이고, M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서 불소 원자를 하나 이상 함유하는 불소 함유 단량체로부터 얻어지는 구조 단위이며, N은 구조 단위 M1a, M2와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<화학식 8>



식 중,  $Z^4$ 는 동일하거나 또는 상이하하며, 모두 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고,  $R^3$ 은 H 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기(임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, Y 중 하나 이상이 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단  $m+n1=6$ 이다.

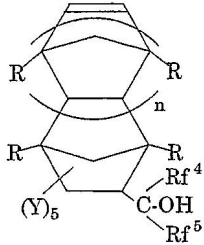
<화학식 9>



식 중,  $Z^5$ 는 동일하거나 또는 상이하하며, 모두 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고,  $R f^4$ ,  $R f^5$ 는 동일하거나 또는 상이하하며, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기(임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, Y 중 하나 이상이 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단  $m+n1=6$ 이다.

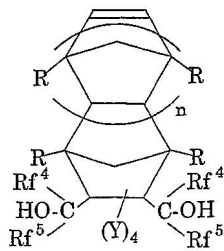
1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하 며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하 며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이며, m은 1 내지 5 의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단  $m+n1=6$ 이다.

<화학식 10>



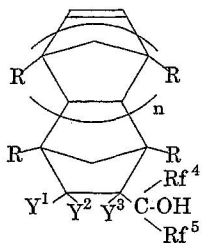
식 중,  $Rf^4$ ,  $Rf^5$ 는 동일하거나 또는 상이하 며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하 며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내 지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하 며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이다.

<화학식 11>



식 중,  $Rf^4$ ,  $Rf^5$ 는 동일하거나 또는 상이하 며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하 며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내 지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하 며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이다.

<화학식 12>



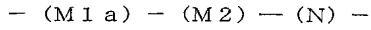
식 중,  $Rf^4$ ,  $Rf^5$ 는 동일하거나 또는 상이하 며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ 은 동일하거나 또는 상이하 며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄 소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하 며, H 또 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이되, 단  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  중 하나 이상은 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테 르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이다.

**청구항 30**

제29항에 있어서, (A) OH기 또는 산에 의해 해리되어 OH기로 변화될 수 있는 기를 갖는 불소 함유 중합체, (B)

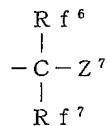
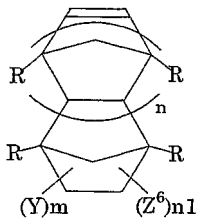
광산발생제 및 (C) 용제를 포함하는 조성물로서, 상기 불소 함유 중합체 (A)가 하기 화학식 14-1로 표시되며,  $M1a+M2=100$  몰%라고 했을 때  $M1a/M2$ 가 1/99 내지 70/30 몰%의 비이고, 구조 단위  $M1a$ 를 1 내지 99 몰%, 구조 단위  $M2$ 를 1 내지 99 몰%, 구조 단위  $N$ 을 0 내지 98 몰% 포함하는, 수평균 분자량이 500 내지 1000000인 불소 함유 중합체인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

<화학식 14-1>



식 중, 구조 단위  $M1a$ 는 하기 화학식 15로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위  $M2$ 는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서 1개 이상의 불소 원자를 갖는 단량체로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위  $N$ 은 구조 단위  $M1a$  및  $M2$ 와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<화학식 15>



식 중,  $Z^6$ 은 동일하거나 또는 상이하하며,  $Z^7$ 은 동일하거나 또는 상이하하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고,  $Z^7$ 은 OH기 또는 산을 작용시킴으로써 해리되어 OH기로 변화되는 기임)이고,  $Y$ 는 동일하거나 또는 상이하하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고,  $R$ 은 동일하거나 또는 상이하하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,  $n$ 은 0이며,  $m$ 은 1 내지 5의 정수이고,  $n1$ 은 1 내지 5의 정수이되, 단  $m+n1=6$ 이다.

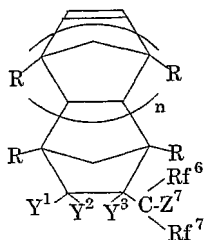
**청구항 31**

제30항에 있어서, 상기 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위  $M1a$ 에서, 화학식 15에 기재된 치환기  $Y$  중 하나 이상이 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

**청구항 32**

제30항에 있어서, 상기 불소 함유 중합체 (A)에서, 구조 단위  $M1a$ 가 하기 화학식 16으로 표시되는 불소 함유 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위인 것을 특징으로 하는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

<화학식 16>



식 중,  $Rf^6$ ,  $Rf^7$ 은 동일하거나 또는 상이하하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고,  $Z^7$ 은 OH기 또는 산을 작용시킴으로써 해리되어 OH기로 변화되는 기이고,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ 은 동

일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0이다.

**청구항 33**

제32항에 있어서, 상기 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M1a에서, 상기 화학식 16에 기재된 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 H이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

**청구항 34**

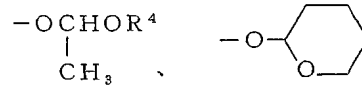
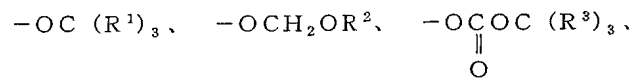
제32항에 있어서, 상기 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M1a에서, 상기 화학식 16에 기재된 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 F이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

**청구항 35**

제32항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M1a에서, 상기 화학식 16에 기재된 Rf<sup>6</sup>, Rf<sup>7</sup>이 CF<sub>3</sub>인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

**청구항 36**

제30항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M1a에서, 산을 작용시킴



으로써 해리되어 OH기로 변화되는 기 Z<sup>7</sup>이 (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 탄소수 1 내지 5의 알킬기임)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

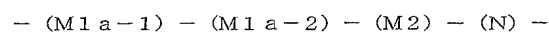
**청구항 37**

제30항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 불소 함유 중합체 (A)에서, 구조 단위 M2가 테트라플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 단량체로부터 얻어진 구조 단위인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

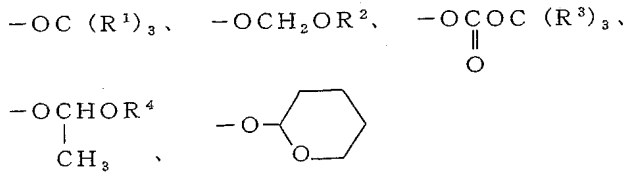
**청구항 38**

제29항에 있어서, 상기 불소 함유 중합체 (A)가 하기 화학식 14-2로 표시되는 중합체 주쇄 중에 환 구조를 갖는 중합체로서, (M1a-1)+(M1a-2)+M2=100 몰%라고 했을 때 {(M1a-1)+(M1a-2)}/M2는 30/70 내지 70/30 몰%의 비이고, 구조 단위 M1a-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M1a-2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는, 수평균 분자량이 500 내지 1000000인 불소 함유 중합체인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

<화학식 14-2>



식 중, M1a-1은 제8항 내지 제10항 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, M1a-2는



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 탄소수 1 내지 5의 알킬기

임)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>을 갖는, 제8항 내지 제10항 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이며, M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서 불소 원자를 하나 이상 함유하는 불소 함유 단량체로부터 얻어지는 구조 단위이며, N은 구조 단위 M1a-1, M1a-2, M2와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

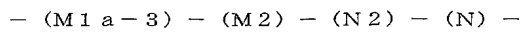
**청구항 39**

제38항에 있어서, (M1a-1)+(M1a-2)=100 몰%라고 했을 때 (M1a-1)/(M1a-2)가 90/10 내지 50/50 몰%의 비인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

**청구항 40**

제29항에 있어서, 불소 함유 중합체 (A)가 하기 화학식 14-3으로 표시되며, (M1a-3)+M2+N2=100 몰%라고 했을 때 {(M1a-3)+N2}/M2가 70/30 내지 30/70 몰%의 비이고, 구조 단위 M1a-3을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 것을 특징으로 하는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

<화학식 14-3>



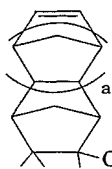
식 중, 구조 단위 M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서 불소 원자를 하나 이상 함유하는 불소 함유 단량체로부터 얻어지는 구조 단위이며, 구조 단위 M1a-3은 제8항 내지 제10항 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N2는 구조 단위 M1a-3, M2 및 N을 구성하는 단량체와 공중합 가능한 환상의 지방족 불포화 탄화수소를 포함하는 것으로서, 또한 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기를 갖는 환상의 지방족 불포화 탄화수소로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 N은 구조 단위 M1a-3, M2 및 N2를 구성하는 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

**청구항 41**

제40항에 있어서, 화학식 14-3의 불소 함유 중합체에서, 구조 단위 N2가 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기를 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

**청구항 42**

제41항에 있어서, COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기를 갖는 노르보르넨 유

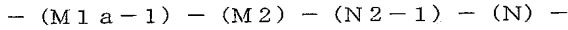


도체가 화학식  $A B (R)_b COOQ^1$  (식 중, A, B 및 C는 H, F, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기이고, R은 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 불소 함유 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 100의 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬렌기이며, a는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 또는 1이며, COOQ<sup>1</sup>은 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기이되, 단 b가 0이거나 R이 불소 원자를 포함하지 않는 경우에는 A 내지 C 중 어느 하나는 불소 원자 또는 불소 함유 알킬기임)로 표시되는 것인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

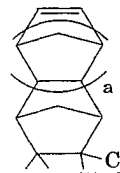
**청구항 43**

제29항에 있어서, 불소 함유 중합체 (A)가 하기 화학식 14-4로 표시되며,  $(M1a-1)+(M2)+(N2-1)=100$  몰%라고 했을 때  $\{(M1a-1)+(N2-1)\}/(M2)$ 가 70/30 내지 30/70 몰%의 비이고,  $(M1a-1)+(N2-1)=100$  몰%라고 했을 때  $(M1a-1)/(N2-1)$ 이 95/5 내지 50/50 몰%의 비이며, 구조 단위 M1a-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N2-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 불소 함유 중합체인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

<화학식 14-4>



식 중, 구조 단위 M1a-1은 제8항 내지 제10항 및 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서 불소 원자를 하나 이상 함유하는 불소 함유 단량체로부터 얻어지는 구조 단위이며, 구



조 단위 N2-1은 화학식  $A B (R)COOQ^1$  (식 중,  $COOQ^1$ 은 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기이며, A, B 및 C는 H, F, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기이고, R은 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 불소 함유 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 100의 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬렌기이며, a는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 또는 1이되, 단 b가 0이거나 R이 불소 원자를 포함하지 않는 경우에는 A 내지 C 중 어느 하나는 불소 원자 또는 불소 함유 알킬기)로 표시되는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N은 구조 단위 M1a-1, M2 및 N2-1을 구성하는 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

**청구항 44**

제29항에 있어서, 구조 단위 M2가 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴 및 불화비닐로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체로부터 얻어진 구조 단위인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

**청구항 45**

제44항에 있어서, 구조 단위 M2가 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌으로부터 얻어진 구조 단위인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 신규한 노르보르넨 유도체, 이 노르보르넨 유도체를 공중합하여 이루어지는 불소 함유 중합체, 나아가 투명성이 우수하고, 건식 에칭 내성이 개선되어 있는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 대규모 집적 회로(LSI)의 고집적화의 필요성이 높아짐에 따라 포토리소그래피 기술에 있어서 미세 가공 기술이 요구되고 있다. 이 요구에 대하여 종래의 g선(파장 436 nm)이나 i선(파장 365 nm)보다도 단파장인 원자외선, KrF 엑시머 레이저광(파장 248 nm), ArF 엑시머 레이저광(파장 193 nm)을 노광 광원으로 이용하는 방법이 시도되고 있으며 실용화되고 있다.

<3> 최근 지속적인 초미세 가공 기술로서 진공 자외 영역의 F<sub>2</sub> 레이저광(파장 157 nm)을 이용한 공정이 검토되고 있으며, 금후의 테크놀로지 노드 0.1 μm를 목표로 한 노광 기술로서 유망시되고 있다.

<4> 한편, 패턴 형성에 있어서는 각 파장의 에너지선에서의 투명성, 해상도, 감도, 건식 에칭 내성 등의 관점에서

유리한 화학 증폭형 레지스트가 검토되고 있다. 화학 증폭형 레지스트란 예를 들면 포지티브형인 경우, 알칼리 현상액에 가용인 수지에 산의 작용에 의해 탈보호되는 치환기를 도입하여 용해 억제 효과를 갖게 한 수지와 광, 전자선 등의 에너지선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(이하, "광산발생제"라고 함)을 함유하는 감에너지선 조성물을 말한다. 이 조성물에 광이나 전자선을 조사하면 광산발생제로부터 산이 발생하여 노광 후의 가열(post exposure bake, 이하, "PEB"라고도 함)에 의해 용해 억제 효과를 제공하던 치환기를 산이 탈보호한다. 그 결과, 노광 부분이 알칼리 가용성이 되며, 알칼리 현상액으로 처리함으로써 포지티브형의 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 이 때, 산은 촉매로서 작용하며 미량으로 효과를 발휘한다. 또한, PEB에 의해 산의 기능이 활발해져 연쇄 반응적으로 화학 반응이 촉진되고 감도가 향상된다.

<5> 이러한 화학 증폭형 레지스트에 사용되는 종래의 수지의 예로서는 페놀성 수지의 수산기 중 일부 또는 전부를 아세탈이나 케탈 등의 보호기로 보호한 것(KrF 레지스트), 메타크릴산계 수지의 카르복실기에 산해리성 에스테르기를 도입한 것(ArF 레지스트) 등을 들 수 있다.

<6> 그러나, 이들 종래의 레지스트용 중합체는 진공 자외선 영역에서는 강한 흡수를 갖고, 보다 초미세 패턴화 공정으로서 이용이 검토되고 있는 파장 157 nm의 F<sub>2</sub> 레이저광에 있어서 투명성이 낮다는(분자 흡광도 계수가 크다는) 근본적인 문제가 있었다. 따라서, F<sub>2</sub> 레이저로 노광하기 위해서는 레지스트의 막두께를 최대한 얇게 할 필요가 있어 실질상 단층의 F<sub>2</sub> 레지스트로서의 사용은 곤란하였다.

<7> 그런데, 쿤츠(R.R.Kunz), 블룸스테인(T.M.Bloomstein) 등은 문헌[Journal of Photopolymer Science and Technology(Vol.12, No.4(1999) 561-569]에서 157 nm에서의 각종 재료의 투명성을 비교하여 플루오로카본류가 투명성이 양호하다고 기재하고 있으며, F<sub>2</sub> 레지스트로서의 가능성을 시사하고 있다.

<8> 그러나, 이 문헌에는 기존의 플루오로카본계 중합체에 대하여 157 nm에서의 투명성이 높다는 것이 기재되어 있을 뿐으로, 불소 중합체의 바람직한 구체적인 구조는 기재되어 있지 않다. 또한, 예를 들어 포지티브형이나 네가티브형의 화학 증폭형 레지스트에 필요한 관능기를 도입한 불소 함유 중합체에 대해서는 투명성 평가는 커녕 합성조차 이루어져 있지 않다. 나아가, 화학 증폭형 레지스트로서 바람직한 불소 함유 기재 중합체 재료나 그것을 이용한 바람직한 레지스트 조성물에 대해서는 전혀 시사되어 있지 않으며, 불소 중합체를 이용한 F<sub>2</sub> 레지스트 패턴 형성의 가능성에 대해서는 그 기재를 찾아볼 수 없다.

<9> 그 후, 이 아이 듀폰[E.I. du Pont de Nemours and Company]의 페어링 [A.E. Feiring] 등은 특정한 불소 중합체가 F<sub>2</sub> 레지스트 용도로서 유용하다는 것을 PCT 특허 공개 공보 W000/17712(2000년 3월 30일 공개)에 개시하였다.

<10> 이 공개 특허에 있어서는, 플루오로올레핀의 구조 단위와 복환 구조를 갖는 구조 단위를 가진 불소 중합체를 이용하는 방법이 기재되어 있다.

<11> 또한, 포지티브형 레지스트에 필요한 산해리성(또는 산분해성) 관능기의 불소 중합체로의 도입은 종래의 아크릴계, 메타크릴계, 노르보르넨계, 비닐에스테르계의 단량체에 산해리성(또는 산분해성) 관능기를 도입한 단량체를 공중합함으로써 실시되고 있지만, -C(Rf)(Rf')OH로 변화되는 산해리기가 노르보르넨 골격에 직접 결합된 구조 단위를 갖는 중합체는 예시되어 있지 않다.

<12> 또한, 레지스트에 사용하는 불소 중합체를 구성하는 복환 구조의 예시 중 하나로서 노르보르넨 유도체가 기재되어 있고, 할로젠 치환 노르보르넨의 기재는 있지만, 구체적으로 불소 치환된 것, 하나의 분자에 불소 원자와 산 반응성기가 동시에 치환된 것, 또한 특정한 위치에 치환된 것 등의 예시 및 구체예에 대한 기재는 없다.

<13> 또한, 그 후, 이 아이 듀폰[E.I. du Pont de Nemours and Company]의 페어링 등은 -C(Rf)(Rf')OH 또는 -C(Rf)(Rf')O-Rb 함유의 불소 중합체가 F<sub>2</sub> 레지스트 용도로서 유용하다는 것을 PCT 특허 공개 공보 W000/67072(2000년 11월 9일 공개)에 개시하였다.

<14> 이 공개 특허에는 -C(Rf)(Rf')OH 또는 -C(Rf)(Rf')O-Rb가 -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-의 부위를 통해 결합된 노르보르넨의 구조 단위가 예시되어 있다. 그러나, -C(Rf)(Rf')OH가 노르보르넨 골격에 직접 결합된 것에 대한 예시는 없다.

<15> 또한, 레지스트에 사용하는 불소 중합체의 예시 중 하나로서 -C(Rf)(Rf')OH 또는 -C(Rf)(Rf')O-Rb를 포함하는 노르보르넨 유도체가 기재되어 있으며, 그 중에 할로젠 치환 노르보르넨의 기재는 있지만, 구체적으로 불소 치환된 것, 하나의 분자에 불소 원자와 산기 산반응성기가 동시에 치환된 것, 또한 특정한 위치에 치환된 것 등의

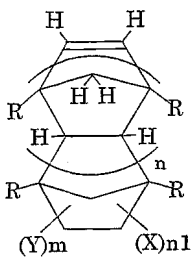
예시 및 구체예에 대한 기재는 없다.

- <16> 또한, 마쯔시마 덴끼 산교(주)의 가쓰야마 등은 할로겐 원자 등을 포함하는 레지스트 재료를 사용하여 1 nm 내지 180 nm대의 파장의 노광광에서의 패턴 형성 방법을 제안하고 있다(일본 특허 공개 2000-321774 공보, 2000년 11월 24일 공개). 그러나, 할로겐 원자를 포함하는 레지스트용 기재 수지로서  $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 기,  $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 기를 측쇄에 갖는 메타크릴산 에스테르의 구조 단위를 갖는 메타크릴 수지가 기재되어 있을 뿐이며, 주쇄에 불소 원자를 갖는 것은 기재되어 있지 않으며, 화학 증폭형 레지스트(포지티브 또는 네가티브)로서 작동할 수 있는 관능기와 불소 원자를 동시에 포함하는 불소 함유 단량체의 구조 단위를 갖는 중합체에 대해서는 구체적으로 기재되어 있지 않다. 또한, 주쇄에 환 구조를 갖는 중합체에 대한 기재도 없다.
- <17> 또한, 일반적으로 중합체에 노르보르넨 골격을 도입함으로써 건식 에칭 내성이 향상되는 것은 종래부터 알려져 있지만, 종래의 노르보르넨 유도체는 투명성, 특히 진공 자외 영역에서의 투명성에 있어서 충분하다고는 할 수 없었다. 이에 노르보르넨 유도체의 특정한 위치에 불소 원자 또는 불소 함유기를 도입함으로써 투명성, 특히 진공 자외 영역의 투명성이 향상되는 것을 발견하였다.
- <18> 또한, 종래부터 레지스트용 중합체로서 필요한 산반응성기를 다른 에틸렌성 단량체(아크릴계 단량체 등)의 중합 등에 의해 도입해 왔지만, 그들에 의해 투명성(특히 진공 자외 영역의 투명성) 및 건식 에칭 내성이 저하되어 버렸다. 이에 레지스트에 필요한 산반응성기를 노르보르넨 유도체에 불소 원자 또는 플루오로알킬기와 동시에 1 분자 중에 도입함으로써, 그것을 중합하여 얻어진 불소 함유 중합체에 양호한 투명성(특히 진공 자외 영역의 투명성)과 건식 에칭 내성의 특성을 양립할 수 있다는 것을 발견하였다.
- <19> 본 발명의 제1 목적은 신규한 불소 함유 노르보르넨 유도체 및 그의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- <20> 본 발명의 제2 목적은 상기 신규한 불소 함유 노르보르넨 유도체를 공중합하여 얻어지는 신규한 불소 함유 중합체를 제공하는 데 있다.
- <21> 본 발명의 제3 목적은 산반응성기를 갖는 불소 함유 노르보르넨계 불소 함유 중합체와 광산발생제를 포함하며,  $\text{F}_2$  레이저를 광원으로 한 패턴화 공정화에 사용 할 수 있는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물을 제공하는 데 있다.

**발명의 상세한 설명**

- <22> 본 발명자들은 이러한 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 행한 결과, 신규한 불소 함유 노르보르넨 유도체, 이 유도체를 공중합하여 얻어지는 불소 함유 중합체를 발견하고, 레지스트용 중합체로서도 유용하다는 것을 드디어 발견하였다.
- <23> 즉, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 노르보르넨 유도체와, 화학식 1 중의 X에  $\text{Rf}^1$ (여기서,  $\text{Rf}^1$ 은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)을 도입하는 플루오로알킬화제를 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 2로 표시되는 불소 함유 케톤 구조를 갖는 불소 함유 노르보르넨 유도체의 제조 방법에 관한 것이다.

**화학식 1**

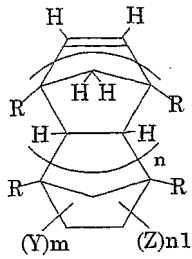


- <24>
- <25> 식 중, X는 동일하거나 또는 상이하하며, 모두  $-(\text{R}^1)_{n-2}-\text{X}^1$  [식 중,  $\text{X}^1$ 은  $-\text{COOR}^2$  또는  $-\overset{\text{X}^2}{\underset{|}{\text{C}}=\text{O}}$ (여기서,  $\text{R}^2$ 는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,  $\text{X}^2$ 는 할로겐 원자임)이고,  $\text{R}^1$ 은 2가 유기기이며,  $n_2$ 는 0 또는 1임]이고, Y는 동일하거나 또는 상이하하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함



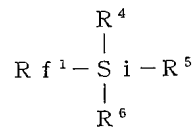
할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단 m+n1=6이다.

**화학식 2**



<26>

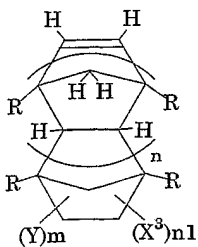
<27> 식 중, Z는 동일하거나 또는 상이하며, 모두  $\text{---(R}^1\text{)}_n\text{---C(=O)Rf}^1$  (여기서, Rf<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>, n2는 상기와 동일함)이고, Y, R, n, m, n1은 상기와 동일하다.



<28> 여기서 사용하는 플루오로알킬화제로서는 (식 중, Rf<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>은 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기임)로 표시되는 플루오로실란 화합물이 바람직하다.

<29> 또한, 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 불소 함유 노르보르넨 유도체와, X<sup>4</sup>에 Rf<sup>2</sup>(여기서, Rf<sup>2</sup>는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)를 도입하는 플루오로알킬화제를 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 4로 표시되는 불소 함유 3급 알코올 구조를 갖는 불소 함유 노르보르넨 유도체의 제조 방법에 관한 것이기도 하다.

**화학식 3**

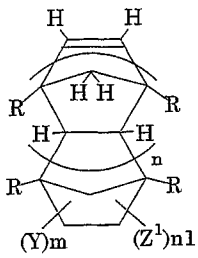


<30>

<31> 식 중, X<sup>3</sup>은 동일하거나 또는 상이하며,  $\text{---(R}^1\text{)}_n\text{---X}^4$  [여기서, X<sup>4</sup>는  $\text{---COOR}^2$  또는

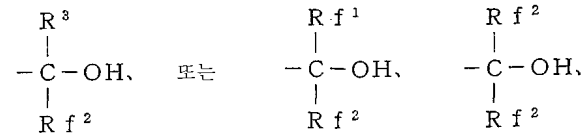
$\begin{array}{c} \text{X}^5 \\ | \\ \text{---C=O} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ \text{---C=O} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{Rf}^1 \\ | \\ \text{---C=O} \end{array}$  (여기서, R<sup>2</sup>는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, X<sup>5</sup>는 할로젠 원자이며, R<sup>3</sup>은 H 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, Rf<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)이고, R<sup>1</sup>은 2가 유기기이며, n2는 0 또는 1임]이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단 m+n1=6이다.

화학식 4

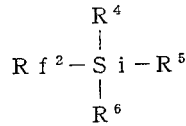


<32>

<33> 식 중,  $Z^1$ 은 동일하거나 또는 상이하하며,  $-(R^1)_{n2}-Z^2$  [여기서,  $Z^2$ 는



(여기서,  $Rf^2$ ,  $Rf^1$  및  $R^3$ 은 상기와 동일함)이고,  $R^1$ 은 2가 유기기이며,  $n2$ 는 0 또는 1임]이고, Y, R, n, m 및  $n1$ 은 상기와 동일하다.

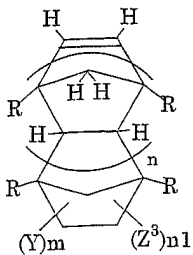


<34> 여기서, 사용하는 플루오로알킬화제로서는 (식 중,  $Rf^2$ 는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ 은 동일하거나 또는 상이하하며, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기임)로 표시되는 플루오로실란 화합물이 바람직하다.

<35> 본 발명은 이어서 나타내는 신규한 노르보르넨 유도체에 관한 것이기도 하다.

<36> 하기 화학식 5로 표시되는 불소 함유 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

화학식 5

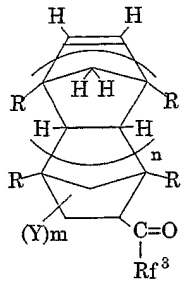


<37>

<38> [식 중,  $Z^3$ 은 동일하거나 또는 상이하하며, 모두  $-C(=O)Rf^3$  (여기서,  $Rf^3$ 은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고,  $n1$ 은 1 내지 5의 정수이되, 단  $m+n1=6$ 이다.]

<39> 하기 화학식 6 또는 하기 화학식 7로 표시되는 불소 함유 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

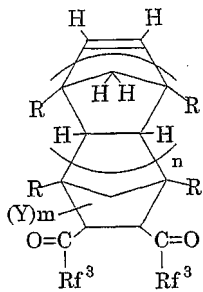
화학식 6



<40>

<41> (식 중, Rf<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 5이다.)

화학식 7



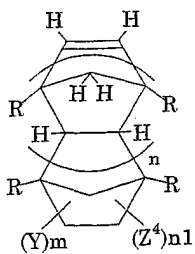
<42>

<43> (식 중, Rf<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 4이다.)

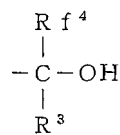
<44> 화학식 5, 6 및 7의 유도체에 있어서 Rf<sup>3</sup>은 CF<sub>3</sub>인 화합물이 바람직하다.

<45> 하기 화학식 8로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

화학식 8



<46>

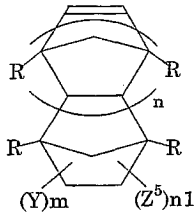


<47> [식 중, Z<sup>4</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 모두 (여기서, Rf<sup>4</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, R<sup>3</sup>은 H 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1

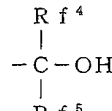
내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단 m+n1=6이다.]

<48> 하기 화학식 9로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

**화학식 9**



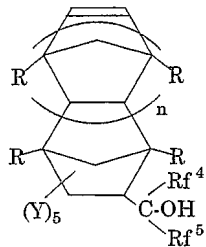
<49>



<50> [식 중, Z<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 모두 R f<sup>4</sup> (여기서, R f<sup>4</sup>, R f<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단 m+n1=6이다.]

<51> 하기 화학식 10으로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

**화학식 10**



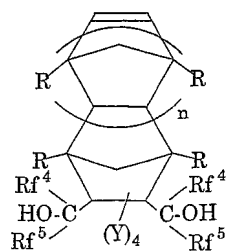
<52>

<53> (식 중, R f<sup>4</sup>, R f<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이다.)

<54> 화학식 9 또는 10으로 표시되는 유도체에 있어서, 치환기 Y 중 하나 이상이 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기인 화합물이 바람직하다.

<55> 하기 화학식 11로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

**화학식 11**

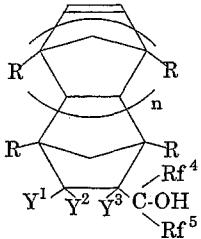


<56>

<57> (식 중, Rf<sup>4</sup>, Rf<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이다.)

<58> 하기 화학식 12로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체.

**화학식 12**



<59>

<60> (식 중, Rf<sup>4</sup>, Rf<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>은 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이되, 단 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup> 중 하나 이상은 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이다.)

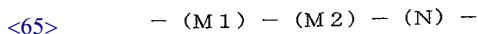
<61> 화학식 12로 표시되는 유도체에 있어서 Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>가 H이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 화합물, 또는 Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>가 F이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 화합물이 바람직하다.

<62> 또한, 화학식 8 내지 12로 표시되는 유도체에 있어서, Rf<sup>4</sup> 및 Rf<sup>5</sup>가 CF<sub>3</sub>인 화합물이 바람직하다.

<63> 본 발명은 또한 화학식 5 내지 12로 표시되는 신규 불소 함유 노르보르넨 유도체를 공중합하여 얻어지는 신규 불소 함유 중합체에 관한 것이다.

<64> 구체적으로는 하기 화학식 13으로 표시되는 중합체 주쇄 중에 환 구조를 갖는 중합체로서, 구조 단위 M1을 1 내지 99 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 99 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 98 몰% 포함하는, 수평균 분자량이 500 내지 1000000인 불소 함유 중합체에 관한 것이다. 그 중에서도 M1+M2=100 몰%라고 했을 때 M1/M2가 1/99 내지 70/30 몰%의 비, 나아가 30/70 내지 70/30 몰%의 비인 것이 바람직하다.

**화학식 13**



<66> 식 중, M1은 화학식 5 내지 12로 표시되는 신규 불소 함유 노르보르넨 유도체 및 화학식 5 내지 12로 표시되는 불소 함유 노르보르넨 유도체의 수산기를 보호한 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>을 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서 불소 원자를 하나 이상 함유하는 불소 함유 단량체로부터 얻어지는 구조 단위이며, N은 구조 단위 M1, M2와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<67> 이 불소 함유 중합체에 있어서, 구조 단위 M2는 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴 및 불화비닐로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 단량체로부터 얻어진 구조 단위, 특히 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌으로부터 얻어진 구조 단위인 것이 바람직하다.

<68> 또한, 본 발명은 (A) OH기 및(또는) 수산기를 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>로 보호한 기를 갖는 불소 함유 중합체, (B) 광산발생제, (C) 용제를 포함하는 조성물로서, 산반응성기를 갖는 불소 함유 중합체 (A)는 하기 화학식 14로 표시되는 불소 함유 중합체인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

**화학식 14**

<69> - (M1 a) - (M2) - (N) -

<70> 식 중, M1a는 상기 화학식 8 내지 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체 및(또는) 상기 화학식 8 내지 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 수산기를 보호 산반응성 관능기  $-OQ^1$ 로 보호한 화합물로부터 유래하는 구조 단위이고, M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서 불소 원자를 하나 이상 함유하는 불소 함유 단량체로부터 얻어지는 구조 단위이며, N은 구조 단위 M1a, M2와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<71> 이러한 포토레지스트 조성물에 있어서, 상기 불소 함유 중합체 (A)는 하기 화학식 14-2로 표시되는 중합체 주쇄 중에 환 구조를 갖는 중합체로서,  $(M1a-1)+(M1a-2)+M2=100$  몰%라고 했을 때  $\{(M1a-1)+(M1a-2)\}/M2$ 는 30/70 내지 70/30 몰%의 비이고, 구조 단위 M1a-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M1a-2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는, 수평균 분자량이 500 내지 1000000인 불소 함유 중합체가 바람직하고,  $(M1a-1)+(M1a-2)=100$  몰%라고 했을 때  $(M1a-1)/(M1a-2)$ 는 90/10 내지 50/50 몰%의 비인 불소 함유 중합체가 바람직하다.

**화학식 14-2**

<72> - (M1 a-1) - (M1 a-2) - (M2) - (N) -

<73> 식 중, M1a-1은 상기 화학식 8 내지 12 중 어느 하나에 기재된 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, M1a-2는 상기 보호 산반응성 관능기를 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이며, M2 및 N은 화학식 14와 동일하다.

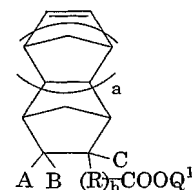
<74> 또한, 불소 함유 중합체 (A)가 하기 화학식 14-3으로 표시되며,  $(M1a-3)+M2+N2=100$  몰%라고 했을 때  $\{(M1a-3)+N2\}/M2$ 가 70/30 내지 30/70 몰%의 비이고, 구조 단위 M1-3을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 불소 함유 중합체일 수도 있다.

**화학식 14-3**

<75> - (M1 a-3) - (M2) - (N2) - (N) -

<76> 식 중, 구조 단위 M2는 화학식 14와 동일하며, 구조 단위 M1a-3은 화학식 8 내지 12의 노르보르넨 유도체 및 화학식 8 내지 12의 노르보르넨 유도체의 수산기를 보호 산반응성 관능기로 보호한 보호 산반응성 관능기 함유 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N2는 구조 단위 M1a-3, M2 및 N을 구성하는 단량체와 공중합 가능한 환상의 지방족 불포화 탄화수소를 포함하는 것으로서, 또한 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기를 갖는 환상의 지방족 불포화 탄화수소로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 N은 구조 단위 M1a-3, M2 및 N2를 구성하는 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<77> 화학식 14-3의 불소 함유 중합체에 있어서, 구조 단위 N2가 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기를 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위일 수도 있고, 이 COOH기 또는 산에 의

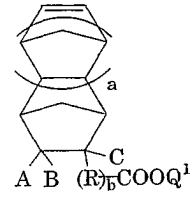


해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기를 갖는 노르보르넨 유도체가 화학식  $A B (R)_b COOQ^1$  (식 중, A, B 및 C는 H, F, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기이고, R은 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 불소 함유 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 100의 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬렌기이며, a는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 또는 1이며,  $COOQ^1$ 은 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기이되, 단 b가 0이거나 R이 불소 원자를 포함하지 않는 경우에는 A 내지 C 중 어느 하나는 불소 원자 또는 불소 함유 알킬기임)로 표시되는 것인 것이 바람직하다.

<78> 또한, 불소 함유 중합체 (A)가 하기 화학식 14-4로 표시되며,  $(M1a-1)+(M2)+(N2-1)=100$  몰%라고 했을 때  $\{(M1a-1)+(N2-1)\}/(M2)$ 가 70/30 내지 30/70 몰%의 비이고,  $(M1a-1)+(N2-1)=100$  몰%라고 했을 때  $(M1a-1)/(N2-1)$ 이 95/5 내지 50/50 몰%의 비이며, 구조 단위 M1-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N2-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 불소 함유 중합체일 수도 있다.

**화학식 14-4**

<79>  $-(M1a-1)-(M2)-(N2-1)-(N)-$



<80> 식 중, 구조 단위 M1a-1 및 M2는 화학식 14-2와 동일하며, 구조 단위 N2-1은 화학식 COOQ<sup>1</sup>은 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기이고, A, B, C, R, a 및 b는 상기와 동일함)로 표시되는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N은 구조 단위 M1a-1, M2 및 N2-1을 구성하는 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<81> 화학식 14-4의 불소 함유 중합체에 있어서, 구조 단위 M2가 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴 및 불화비닐로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체로부터 얻어진 구조 단위, 특히 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌으로부터 얻어진 구조 단위인 것이 바람직하다.

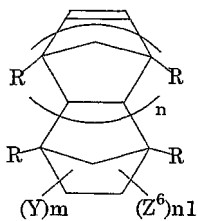
<82> 또한, 본 발명은 (A) OH기 또는 산에 의해 해리되어 OH기로 변화될 수 있는 기를 갖는 불소 함유 중합체, (B) 광산발생제 및 (C) 용제를 포함하는 조성물로서, 상기 불소 함유 중합체 (A)가 하기 화학식 14-1로 표시되며,  $M1a+M2=100$  몰%라고 했을 때  $M1a/M2$ 가 1/99 내지 70/30 몰%의 비이고, 구조 단위 M1a를 1 내지 99 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 99 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 98 몰% 포함하는, 수평균 분자량이 500 내지 1000000인 불소 함유 중합체인 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 관한 것이기도 하다.

**화학식 14-1**

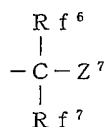
<83>  $-(M1a)-(M2)-(N)-$

<84> 식 중, 구조 단위 M1a는 하기 화학식 15로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서 1개 이상의 불소 원자를 갖는 단량체로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 N은 구조 단위 M1a 및 M2와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

**화학식 15**



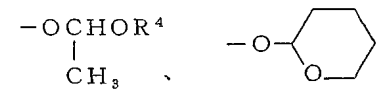
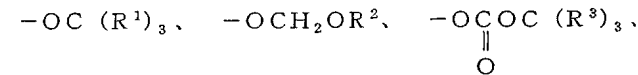
<85>



<86> 식 중, Z<sup>6</sup>은 동일하거나 또는 상이하하며, (여기서, Rf<sup>6</sup>, Rf<sup>7</sup>은 동일하거나 또는 상이하하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Z<sup>7</sup>은 OH기 또는 산을 작용시킴으로써 해리되어 OH기로 변화되는 기임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하

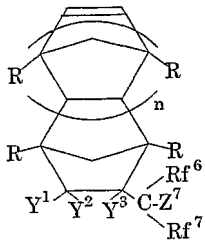
며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단 m+n1=6이다.

<87> 상기 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M1a에 있어서 화학식 15에 기재된 치환기 Y 중 하나 이상이 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기인 것이 바람직하고, 상기 불소 함유 중합체 (A)에 있어서 구조 단위 M1a가 하기 화학식 16으로 표시되는 불소 함유 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위인 것이 바람직하며, 상기 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M1a에 있어서 상기 화학식 16에 기재된 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 H이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이 바람직하고, 상기 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M1a에 있어서 상기 화학식 16에 기재된 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 F이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이 바람직하며, 상기 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M1a에 있어서 상기 화학식 16에 기재된 Rf<sup>6</sup>, Rf<sup>7</sup>이 CF<sub>3</sub>인 것이 바람직하고, 상기 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M1a에 있어서 산을 작용시킴으로써 해리되어 OH기로 변화되는 기 Z<sup>7</sup>이



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 모두 탄소수 1 내지 5의 알킬기임)로 표시되는 기인 것이 바람직하다.

**화학식 16**



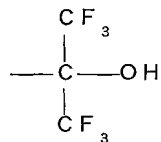
<88>

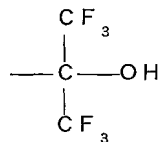
<89> 식 중, Rf<sup>6</sup>, Rf<sup>7</sup>은 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Z<sup>7</sup>은 OH기 또는 산을 작용시킴으로써 해리되어 OH기로 변화되는 기이고, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>은 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이다.

<90> 상기 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M2로서는 테트라플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 단량체로부터 얻어진 구조 단위인 것이 바람직하다.

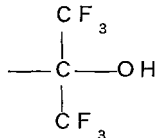
<91> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<92> 우선, 본 발명의 제조 방법에 대하여 설명한다.

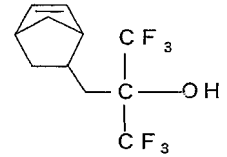
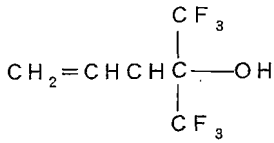


<93> 불소 함유 노르보르넨, 그 중에서도  기를 갖는 노르보르넨 유도체는 산성도가 높은 OH기를 갖기 때문에 알칼리성 수용액(레지스트 현상액)에 가용화가 가능하고, 또한 그 관능기는 자외 영역(특히 단파장 영역)에서의 투명성이 높고, 노르보르넨 골격 자체가 건식 에칭 내성이 우수하다는 특징을 갖기 때문에 레지스트용 중합체(특히, F<sub>2</sub> 레이저용 레지스트)의 구조 단위 중 일부에 사용하는 것이 요구되고 있다.

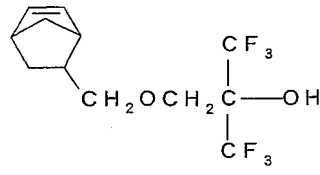
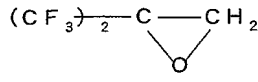
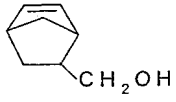




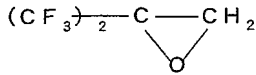
<94> 그러나, 종래 기를 갖는 노르보르넨 화합물을 얻는 공지된 방법으로서는,



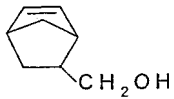
<95> ① 와 시클로펜타디엔의 디스-알더(Diels-Alder) 반응에 의해 합성하는 방법이 시도되고 있지만, 이들 알릴 화합물과 시클로펜타디엔의 조합 디스-알더 반응은 반응성이 낮고, 150 °C 이상의 고온하에서의 반응이 필요하며, 고온에서의 반응 때문에 시클로펜타디엔 자체의 다imer나 트리머, 목적하는 노르보르넨 화합물에 시클로펜타디엔이 1 내지 3 분자 환화 부가된 부생물이 다량으로 생성되어 수율을 악화시키기 때문에 공업적으로는 바람직한 방법이라고는 할 수 없다.



<96> ② 와 의 반응에 의해 를 합성하는 방법이 보고되어 있다(W000/66575 팜플렛).



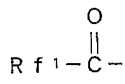
<97> 의 합성 자체는 다단계의 공정을 필요로 하고, 생산성도 양호하지 않다는 점에서, 또한



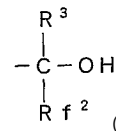
의 합성 공정도 생산성이 나쁘고 고가이기 때문에 바람직하지 않다.

<98> 본 발명자들은 노르보르넨 골격에  $\text{---C---(CF}_3\text{)}_2\text{OH}$  기를 도입하는 방법으로서 수율이 높고 저렴한 방법을 제공하는 것이다.

<99> 본 발명의 제조 방법은 하기 화학식 1로 표시되는 노르보르넨 유도체와, 화학식 1 중의 X에 Rf<sup>1</sup>(여기서, Rf<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)을 도입하는 플루오로알킬 화제를 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 2로 표시되는 카르복실산 에스테르 또는 산할라이드를 갖는 노르보르넨 유도체, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체와 불소 함유 알킬화제를 반응시킴으로써 Rf<sup>1</sup>Rf<sup>2</sup>C-OH기로 합성하는 것을 주목적으로 하며, 동시에 본 합성법으로 얻어지는



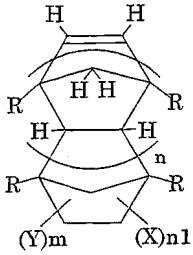
구조의 케톤 구조를 갖는 신규한 노르보르넨이나,



(여기서, R<sup>3</sup>은 H 또는

탄화수소기이고, Rf<sup>2</sup>는 상기와 동일함)를 갖는 신규한 노르보르넨의 제조 방법도 포함하는 것이다.

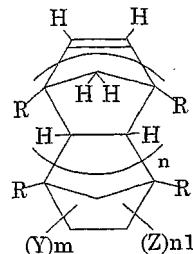
<100> <화학식 1>



<101>

<102> 식 중, X는 동일하거나 또는 상이하하며, 모두  $-(R^1)_2-C-X^1$  [식 중,  $X^1$ 은  $-COOR^2$  또는  $-C(=O)X^2$  (여기서,  $R^2$ 는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,  $X^2$ 는 할로젠 원자임)이고,  $R^1$ 은 2가 유기기이며,  $n_2$ 는 0 또는 1임]이고, Y는 동일하거나 또는 상이하하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고,  $n_1$ 은 1 내지 5의 정수이되, 단  $m+n_1=6$ 이다.

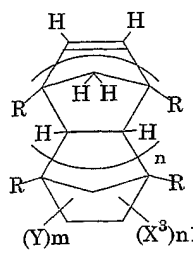
<103> <화학식 2>



<104>

<105> 식 중, Z는 동일하거나 또는 상이하하며, 모두  $-(R^1)_2-C(=O)Rf^1$  (여기서,  $Rf^1$ ,  $R^1$ ,  $n_2$ 는 상기와 동일함)이고, Y, R, n, m,  $n_1$ 은 상기와 동일하다.

<106> <화학식 3>

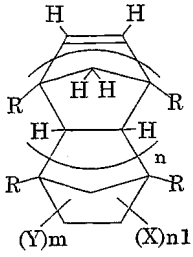


<107>

<108> 즉, 본 방법은 딜스-알더 반응에 의해 쉽게 고수율로 합성 가능한 C=O기 함유 노르보르넨을 사용하여 플루오로알킬화제를 반응시킴으로써 총수율에서 양호한 상기에 나타난 각종 불소 함유 노르보르넨의 제조 방법을 제공하는 것이다.

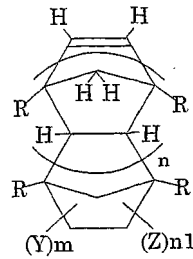
<109> 본 발명의 제조 방법의 제1은 하기 화학식 1로 표시되는 카르복실산 에스테르기 또는 산할라이드기를 갖는 노르보르넨 유도체와, 플루오로알킬화제를 반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 불소 함유 케톤 구조를 갖는 신규한 불소 함유 노르보르넨 유도체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<110> <화학식 1>



<111>

<112> <화학식 2>

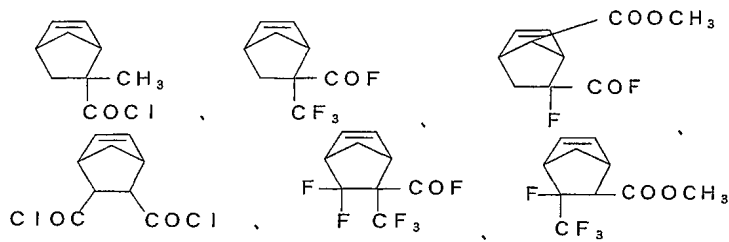


<113>

<114> 즉, 화학식 1의 카르복실산 에스테르기 또는 산할라이드기에 대하여 당량의 플루오로알킬(Rf<sup>1</sup>)화제를 반응시킴으

로써  $Rf^1-C(=O)-$  기를 도입할 수 있고, 신규한 노르보르넨 화합물을 얻을 수 있는 것이다.

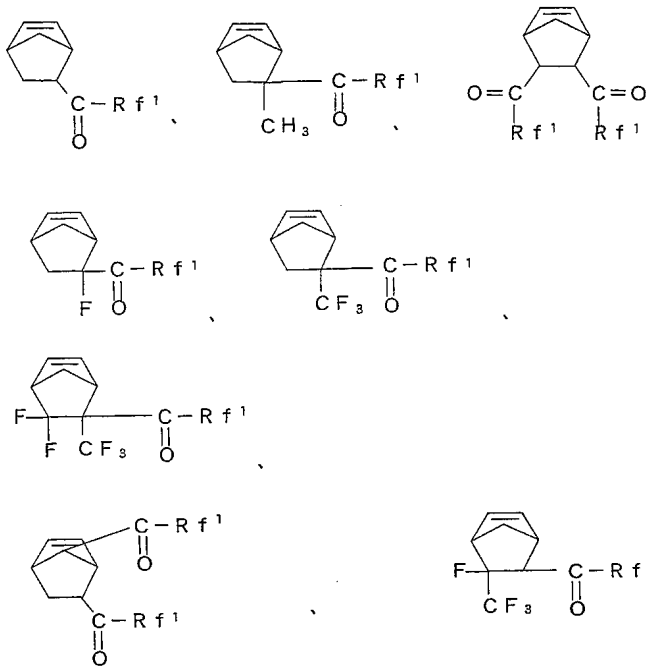
<115> 원료가 되는 화학식 1의 노르보르넨 유도체로서는



등을 바람직하게 들 수 있다.

<116> 본 발명의 제조 방법에 의해 사용하는 상술한 원료에 상당하는 노르보르넨 유도체에 대하여, 반응시키는 플루오

로알킬(Rf<sup>1</sup>)화제에 상당하는 케톤 구조  $Rf^1-C(=O)-$  를 도입할 수 있는 것이다. 구체적으로는



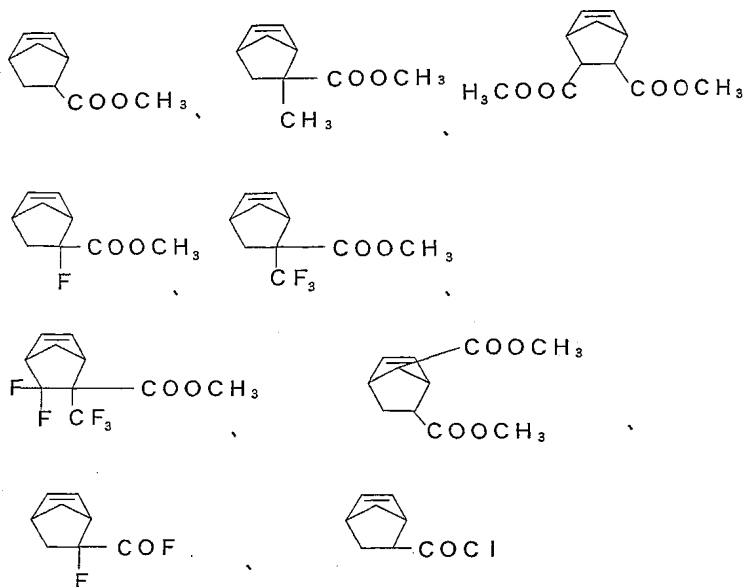
<117> 등을 얻을 수 있다.

<118> X는 알킬에스테르, 구체적으로는  $-\text{COOCH}_3$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  등에서 선택되며, 또한 산할라이드, 예를 들면  $-\text{COF}$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{COBr}$ 에서 선택되는 것이다.

<119> X는 노르보르넨 골격 중에 하나일 수도 있으며, 동일하거나 또는 상이한 것이 복수개 결합될 수도 있다.

<120> Y는 H 또는 F, Cl, 알킬기, 불소 함유 알킬기 등으로 치환될 수도 있으며, 특히 F, 불소 함유 알킬기로 치환된 것이 레지스트용으로 했을 때 투명성을 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

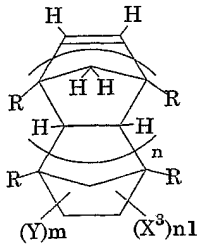
<121> 원료(화학식 1)로서 사용하는 노르보르넨 유도체의 바람직한 구체예로서는



<123> 를 들 수 있다.

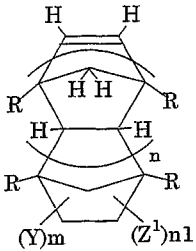
<124> 본 발명의 제조 방법의 제2는 하기 화학식 3으로 표시되는 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체와 플루오로알킬 ( $\text{Rf}^2$ )화제를 반응시켜 하기 화학식 4로 표시되는 불소 함유 3급 알코올 구조를 갖는 불소 함유 노르보르넨 유도체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<125> <화학식 3>



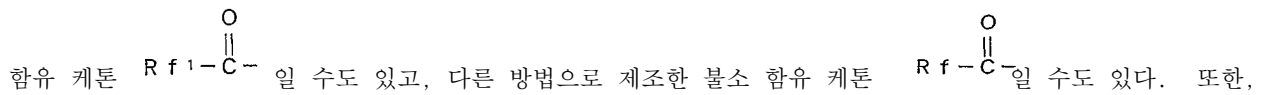
<126>

<127> <화학식 4>



<128>

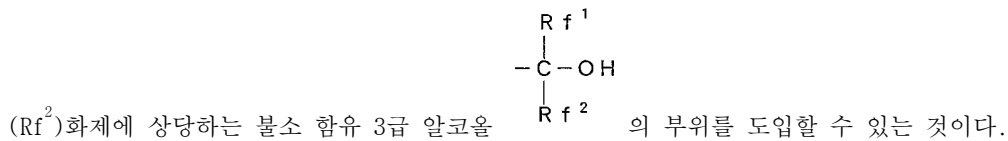
<129> 본 제조 방법에서 원료가 되는 화학식 3의 X<sup>3</sup>은 케톤 구조의 부위이지만, 상기 제1의 제조 방법으로 얻은 불소 함유 케톤 R f<sup>1</sup>-C(=O)- 일 수도 있고, 다른 방법으로 제조한 불소 함유 케톤 R f-C(=O)- 일 수도 있다. 또한,



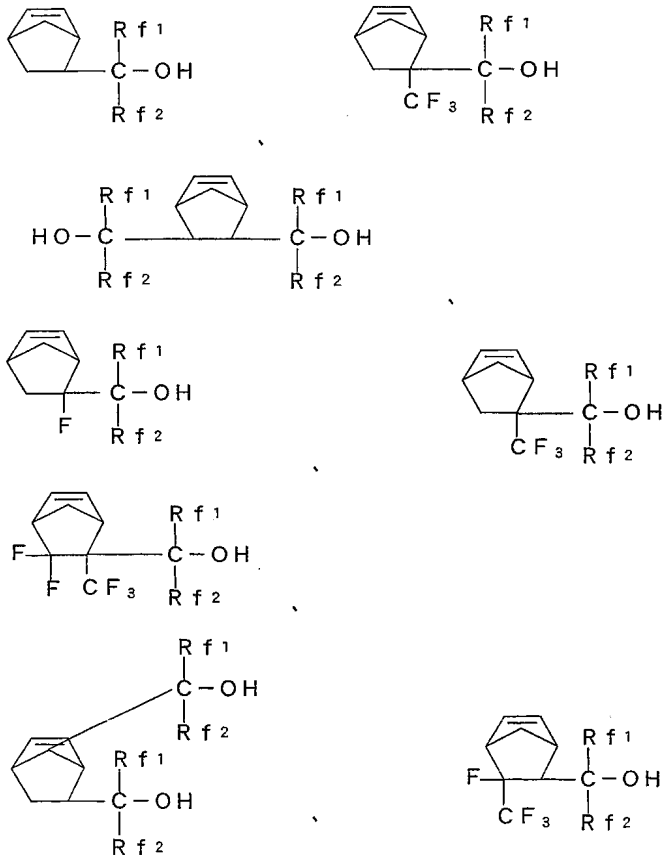
<130> Y는 H 또는 상술한 치환기 Y에서 선택되며, 상술한 Y의 바람직한 예시와 동일한 것을 바람직하게 들 수 있다.

<131> 원료(화학식 3)로서 사용하는 유도체로서 바람직한 구체예는, 불소 함유 케톤 구조 R f<sup>1</sup>-C(=O)-를 갖는 유도체로서는 상술한 제조 방법으로 얻어진 불소 함유 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체와 동일한 것이 바람직하게 선택된다.

<132> 본 발명의 제조 방법에 의해 사용하는 원료에 상당하는 노르보르넨 유도체에 대하여, 반응시키는 플루오로알킬

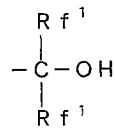


<133> 구체적으로는



<134>

등을 얻을 수 있다.

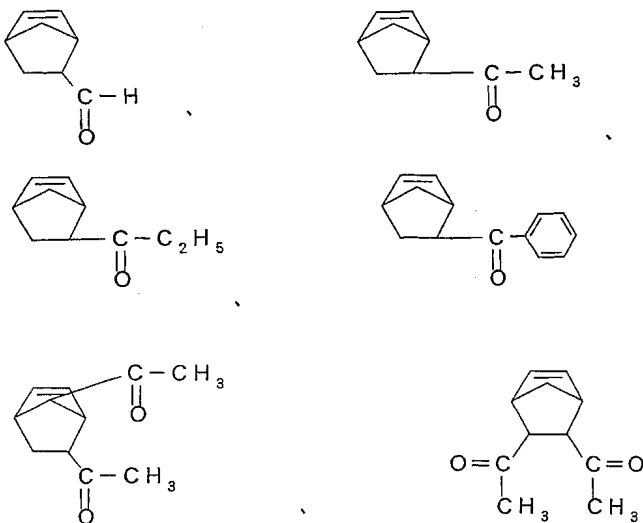


<135>

또한, 불소 함유 3급 알코올 구조의 부위를 갖는 노르보르넨 유도체를 얻기 위해 상술한 화학식 1에 표시한 카르복실산 에스테르기 또는 산할라이드를 갖는 노르보르넨에 각각의 관능기 X에 대하여 2 당량 이상의 플루오로알킬화제를 작용 반응시킬 수도 있는 것이다.

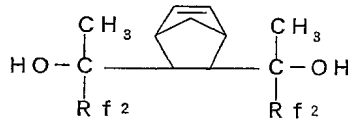
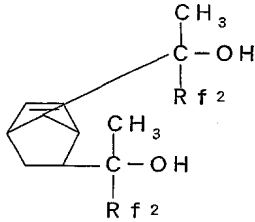
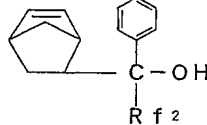
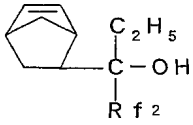
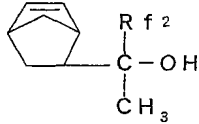
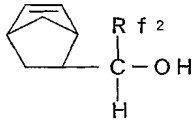
<136>

또한, 불소를 포함하지 않는 탄화수소계의 케톤 구조체를 원료로 하는 경우,  $\text{R}^3-\text{C}(=\text{O})-$  나 알데히드  $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-$  를 갖는 노르보르넨 유도체를 바람직한 구체예로서는



등을 들 수 있으며, 플루오로알킬화제의 작용에

의해



<137>

소 함유 노르보르넨을 얻을 수 있다.

등의 신규한 3급 알코올의 부위를 갖는 불

<138>

본 발명의 2종의 제조 방법에서 원료가 되는 노르보르넨 유도체에 반응시키는 플루오로알킬화제는 일반적으로 플루오로알킬기를 갖는 유기 금속 화합물에서 선택된다.

<139>

예를 들면,  $Rf^1M^1X$ (또는  $Rf^2M^1X$ ) 또는  $Rf^1M^2$ (또는  $Rf^2M^2$ )(식 중,  $M^1$ 은 알칼리 토금속이고,  $M^2$ 는 알칼리 금속이며,  $X$ 는 할로젠 원자이고,  $Rf^1$ 은 플루오로알킬기임), 구체적으로는  $Rf^1MgI$ ,  $Rf^1MgBr$ ,  $Rf^1ZnI$ ,  $Rf^1ZnBr$ ,  $Rf^2MgI$ ,  $Rf^2MgBr$ ,  $Rf^2ZnI$ ,  $Rf^2ZnBr$ ,  $Rf^1Li$ ,  $Rf^2Li$  등을 들 수 있으며, 보다 상세하게는  $C_2F_5MgBr$ ,  $C_2F_5MgI$ ,  $C_4F_9MgI$ ,  $C_4F_9MgBr$ ,  $C_2F_5Li$ ,  $C_4F_9Li$ ,  $CF_3ZnI$ ,  $C_2F_5ZnI$ ,  $C_4F_9ZnI$  등을 바람직하게 들 수 있다.

<140>

본 발명의 화학식 1의 카르복실산 에스테르 또는 산할라이드를 갖는 노르보르넨 유도체나, 화학식 3의 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체와 반응시키는 경우 사용하는 용매로서는, 일반적으로 비양성자성 극성 용매, 환식 또는 비환식 에테르계 용매를 반응 용매로서 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 테트라히드로푸란, 디옥산, 모노글라임, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 메틸-t-부틸에테르, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 술폴란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등을 바람직하게 들 수 있다.

<141>

반응 온도나 반응 시간은 원료가 되는 노르보르넨 화합물이나 플루오로알킬화제의 종류에 따라 상이하며 적절하게 선택되지만,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  내지  $+120\text{ }^\circ\text{C}$ 가 바람직하고, 그 중에서도  $+10\text{ }^\circ\text{C}$  이하, 특히  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  이하의 저온에서 반응시키는 것이 바람직하다.

<142>

반응 시간은 10 분 내지 100 시간이 바람직하고, 30 분 내지 10 시간이 보다 바람직하다.

<143>

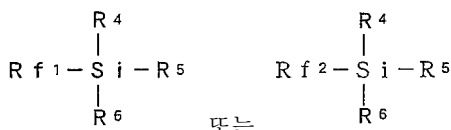
상기 반응 종료 후, 양성자산을 작용시킴으로써 목적하는 불소 함유 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체, 불소 함유 3급 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체를 얻을 수 있다. 작용시키는 양성자산으로는 염산, 황산, 질산 등이 바람직하고, 일반적으로 수용액 형태로 작용시키는 것이 바람직하며, 그 농도는 한정되지 않는다.

<144>

또한, 양성자산과의 반응시 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류를 용매로서 사용할 수도 있다.

<145>

또한, 플루오로알킬화제로서 바람직한 제2로서는

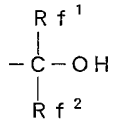


<146>

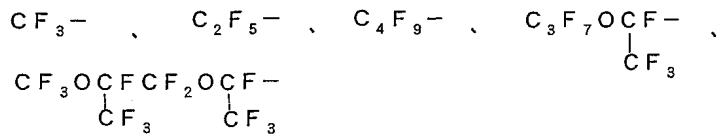
로 표시되는 트리메틸실릴 화합물을 들 수 있으며, 목적으로 하는 플루오로알킬기에 상응하는 트리메틸실릴 화합물을 사용할 수 있다.

<147> Rf<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기에서 선택된다.

<148> 플루오로알킬기는 알킬기, 에테르 결합을 포함하는 알킬기의 수소 원자 중 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것인데, 일부 Cl, Br 등 다른 할로겐 원자를 포함할 수도 있다. 그 중에서도 퍼플루오로알킬기, 에테르 결합을 갖는 퍼플루오로알킬기가 노르보르넨이나 그것을 이용한 중합체에 투명성을 보다 부여할 수 있고,



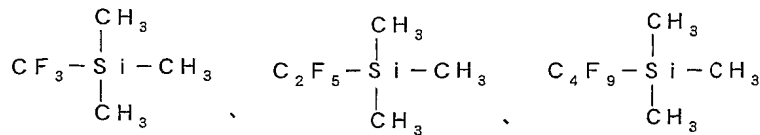
구조에서의 OH기의 산성도를 높일 수 있다는 점에서 바람직하다.



<149> 구체적으로는 등을 바람직하게 들 수 있으며, 그 중에서도 CF<sub>3</sub>이 반응성이 양호하다는 점에서 바람직하다.

<150> R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>은 일반적으로 탄소수 1 내지 10의 탄화수소에서 선택되는데, 통상 CH<sub>3</sub>이 반응성이 양호하다는 점에서 바람직하다.

<151> 즉, 플루오로알킬화제로서 사용하는 트리메틸실릴 화합물의 바람직한 예로서



등을 들 수 있으며, 그 중에서도

CF<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>이 바람직한 예시이다.

<152> 본 발명의 화학식 1 또는 화학식 3의 노르보르넨 화합물과 상기 트리메틸실릴 화합물의 반응은, 원료 노르보르

넨과 거기에 포함되는 관능기  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ 에 대하여 촉매량(0.01 당량) 내지 2 배량의 F<sup>-</sup>를 계내에서 발생시키는 화합물을 트리메틸실릴 화합물에 추가로 첨가하는 것이 반응을 신속하게 진행시킨다는 점에서 바람직하다.

<153> 따라서, F<sup>-</sup>를 발생시키는 화합물이라면 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 KF, CsF 등의 알칼리 금속의 불화물, 트리부틸암모늄플루오라이드 등의 4급 암모늄염(F<sup>-</sup>을 음이온으로서 갖는 것), 크라운에테르와 금속 불화물을 조합한 것 등이 바람직하게 사용된다.

<154> 이들 F<sup>-</sup>이온은 원료 노르보르넨이  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-F \end{array}$ 기를 갖는 것을 사용하는 경우, 또는 4급 암모늄염(F<sup>⊖</sup>염)을 사용하는

경우를 제외하고 관능기  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ 에 대하여 당량 이상 과잉량 첨가하는 것이 바람직하다.

<155> 본 발명의 트리메틸실릴 화합물(추가로 F<sup>⊖</sup> 이온)을 사용하는 제조 방법에 있어서, 사용하는 용매로서는 일반적으로 비양성자성 극성 용매, 환식 또는 비환식 에테르계 용매, 탄화수소계 용매, 불소계 용매 등을 반응 용매로서 사용하는 것이 바람직하다.

<156> 구체적으로는 테트라히드로푸란, 디옥산, 모노글라임, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 메틸-t-부틸에테르, 헥산, HCFC141b, HFC-225, N,N-디메틸포름아미드 등을 바람직하게 들 수 있다.

<157> 반응 온도나 반응 시간은 원료가 되는 노르보르넨 화합물이나 플루오로알킬화제의 종류에 따라 상이하고 적절하게 선택되지만, -80 ℃ 내지 +120 ℃가 바람직하고, 특히 -10 ℃ 내지 실온의 저온에서(그 중에서도 +10 ℃ 이하) 반응시키는 것이 바람직하다.

<158> 반응 시간은 10 분 내지 100 시간이 바람직하고, 30 분 내지 10 시간이 보다 바람직하다.



<159> 상기 반응 종료 후, 양성자산을 작용시킴으로써 목적하는 불소 함유 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체, 불소 함유 3급 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체를 얻을 수 있다.

<160> 작용시키는 양성자산으로서는 염산, 황산, 질산 등이 바람직하고, 일반적으로 수용액 형태로 작용시키는 것이 바람직하며 그 농도는 한정되지 않는다.

<161> 또한, 양성자산과의 반응시 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등 알코올류를 용제로서 사용할 수도 있다.

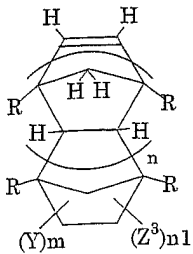
<162> 이들 제조 방법에 사용하거나, 또는 제조 방법으로 얻어지는 불소 함유 노르보르넨 유도체 중에서 상기 화학식 5 내지 12로 표시되는 화합물은 신규한 화합물이다.

<163> 이하, 각 식의 노르보르넨 유도체에 대하여 설명한다.

<164> 본 발명의 노르보르넨 유도체의 제1은  $Rf^3-C(=O)-$ 의 불소 함유 케톤 구조의 부위를 노르보르넨 골격에 직접 결합한 것으로서, 특허 문헌, 각종 기술 문헌에 미기재된 신규 화합물이다.

<165> 이러한 신규 노르보르넨 유도체는 하기 화학식 5로 표시되는 불소 함유 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체이다.

<166> <화학식 5>



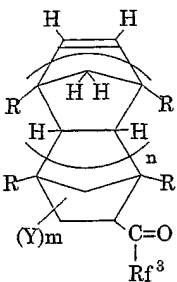
<167>

<168> 식 중,  $Z^3$ 은 동일하거나 또는 상이하며, 모두  $-C(=O)Rf^3$  (여기서,  $Rf^3$ 은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단  $m+n1=6$ 이다.

<169>  $Rf^3-C(=O)-$ 의 불소 함유 케톤 부위는 하나 또는 복수개 가질 수도 있다.

<170> 그 중에서도 하기 화학식 6, 또는 하기 화학식 7로 표시되는 불소 함유 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체가 바람직하다.

<171> <화학식 6>

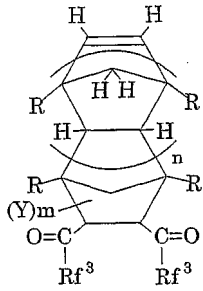


<172>

<173> 식 중,  $Rf^3$ 은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할

수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 5이다.

<174> <화학식 7>



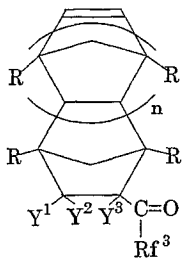
<175>

<176> 식 중, Rf<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 4이다.

<177> Y는 H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 불소 함유 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함하는 불소 함유 알킬기이며, 특히 F, 불소 함유 알킬기, 에테르 결합을 포함하는 불소 함유 알킬기인 것이 레지스트 용으로 했을 때 투명성이 향상된다는 점에서 바람직하다.

<178> 예를 들면, 하기 화학식 17로 표시되는 노르보르넨 유도체가 바람직하다.

**화학식 17**

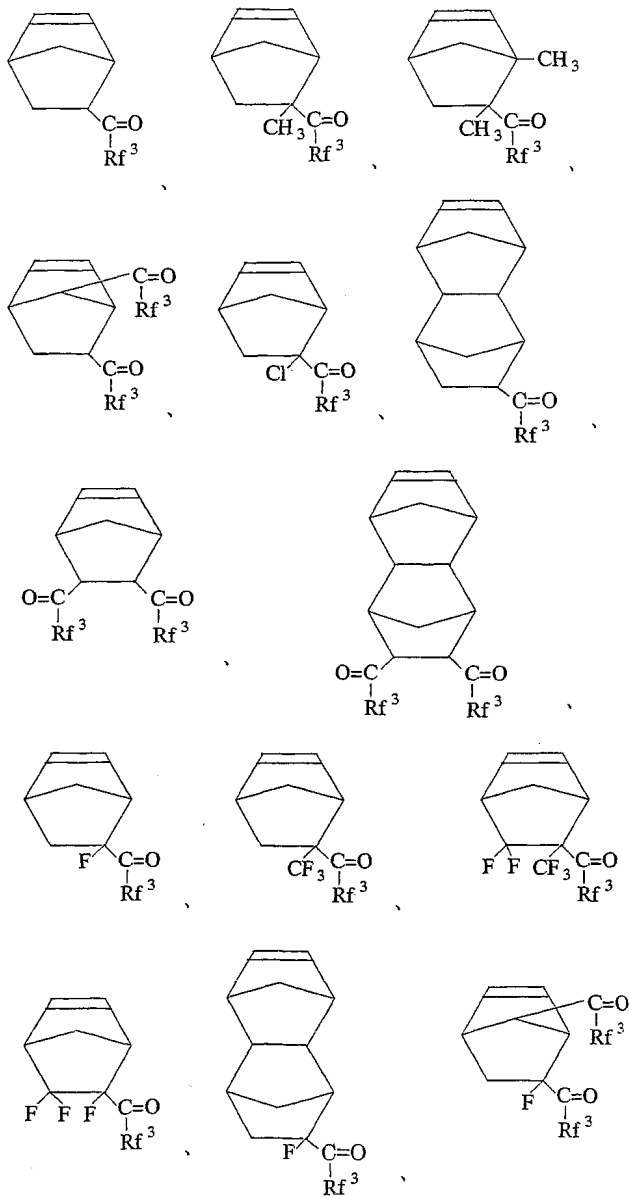


<179>

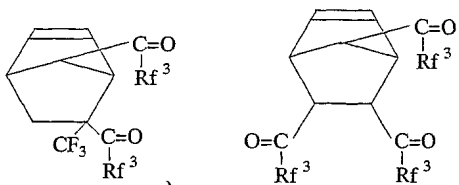
<180> 식 중, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>은 동일하거나 또는 상이하며 모두 H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, Rf<sup>3</sup>, R, n은 상기와 동일하다.

<181> 화학식 17은 그 중에서도 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 H이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이나, 또는 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 F이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이 바람직하다.

<182> 본 발명의 불소 함유 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 구체예로서는



<183>



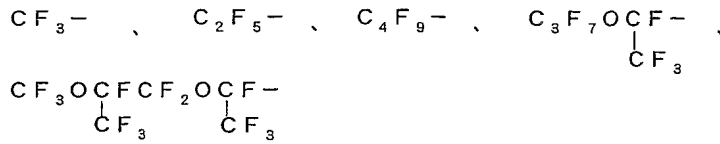
<184>

등을 바람직하게 들 수 있다.

<185> 화학식 5, 6, 7, 17 및 상기에 예시한 노르보르넨 유도체에 있어서, Rf<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기에서 선택된다.

<186> Rf<sup>3</sup>은 알킬기, 에테르 결합을 포함하는 알킬기의 수소 원자 중 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 것인데, 일부 Cl, Br 등의 F 이외의 할로젠 원자를 포함할 수도 있다.

<187> 그 중에서도 퍼플루오로알킬기, 에테르 결합을 갖는 퍼플루오로알킬기인 것이 투명성을 부여할 수 있다는 점에 서 바람직하다. 예를 들면,



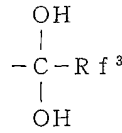
<188>

CF<sub>3</sub>이 투명성을 특히 향상시킨다는 점에서 바람직하다.

등을 바람직하게 들 수 있으며, 그 중에서도

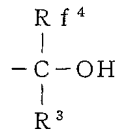
<189>

이들 예시된 불소 함유 케톤 구조를 갖는 신규한 노르보르넨 유도체는 불소 함유 중합체의 공단량체로서 사용하여 구조 단위로 함으로써, 투명성을 유지하면서 중합체의 예칭 내성을 향상시킬 수 있다는 점에서 레지스트용 중합체의 원료 단량체로서 유용하다.



<190>

또한, 케톤 구조는 산성 조건에서 수화하여 헤미아세탈 을 비교적 안정하게 생성할 수 있어 레지스트 용 알칼리 현상액에 가용화시키는 것이 가능해진다는 점에서 바람직하다.

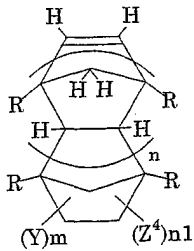


<191>

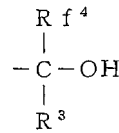
본 발명의 노르보르넨 유도체의 제2는 R<sup>3</sup> 의 불소 함유 알코올 구조의 부위를 노르보르넨 골격에 직접 결합한 것으로서, 하기 화학식 8로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체이다.

<192>

<화학식 8>



<193>

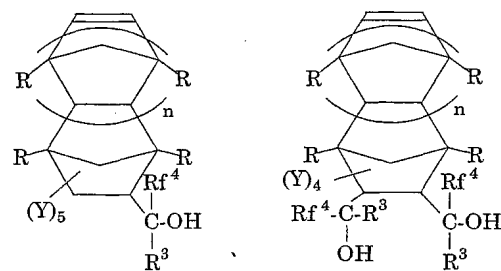


<194>

식 중, Z<sup>4</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 모두 Rf<sup>4</sup> (여기서, Rf<sup>4</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, R<sup>3</sup>은 H 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단 m+n1=6이다.

<195>

불소 함유 알코올의 부위 Z<sup>4</sup>는 1개 또는 복수개 가질 수도 있지만, 일반적으로 1개 또는 2개 결합된 것이 바람직하다. 구체적으로는



<196>

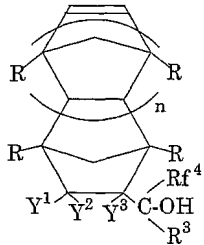
(식 중, Y, Rf<sup>4</sup>, R<sup>3</sup>, R 및 n은 상기 화학식 8과 동일함)을 들 수

있다.

<197> 이들 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체에 있어서, Y는 상술한 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되며, 특히 F, 불소 함유 알킬기, 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기인 것이 바람직하고, 레지스트용으로 했을 때 투명성을 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

<198> 예를 들면 하기 화학식 18로 표시되는 노르보르넨 유도체가 바람직하다.

**화학식 18**

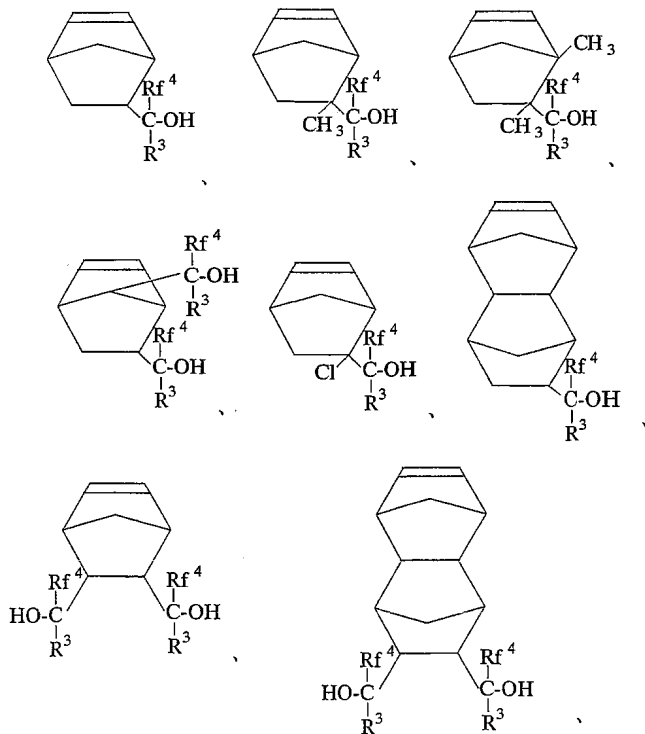


<199>

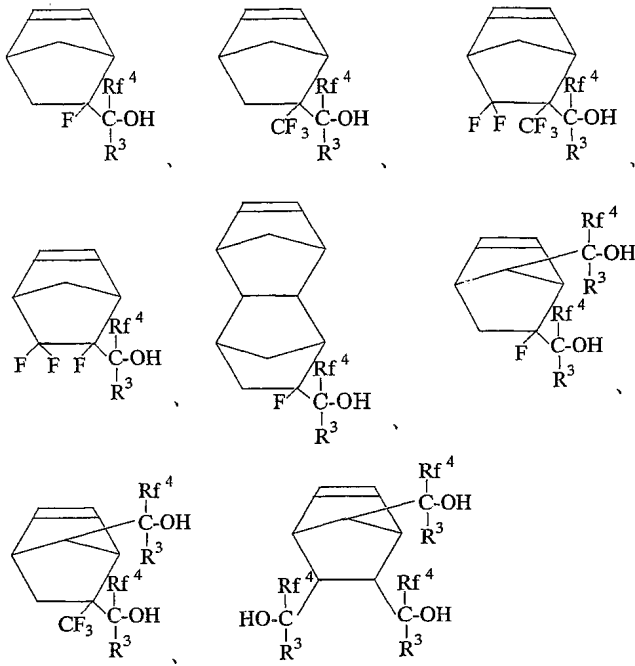
<200> 식 중, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>은 동일하거나 또는 상이하하며, 모두 H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 가질 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R<sup>f4</sup>, R<sup>3</sup>, R 및 n은 상기와 동일하다.

<201> 화학식 18은 그 중에서도 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 H이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이나, 또는 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 F이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이 바람직하다.

<202> 본 발명의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 구체예로서는, 예를 들면



<203>



<204>

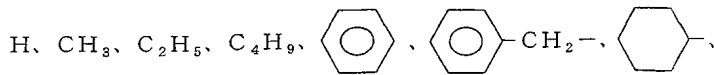
등을 바람직하게 들 수 있다.

<205>

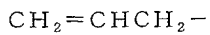
이들 불소 함유 알코올 부위를 갖는 노르보르넨 유도체에서의 Rf<sup>4</sup>는 상술한 불소 함유 케톤 구조를 갖는 노르보르넨 유도체에 나타낸 Rf<sup>3</sup>과 동일한 것에서 선택되며, 바람직한 구체예에 대해서도 Rf<sup>3</sup>과 동일한 것이 바람직하다.

<206>

R<sup>3</sup>은 H 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, 예를 들면 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 알킬기 중에서 선택되며, 구체예로서는

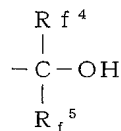



<207>



등이 바람직하다.

<208>



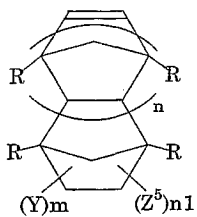
본 발명의 노르보르넨 유도체의 제3은  의 불소 함유 3급 알코올 구조의 부위를 노르보르넨 골격에 직접 결합한 것으로서, 특허 문헌, 각종 기술 문헌에 미기재된 신규 화합물이다.

<209>

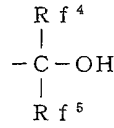
이러한 신규 노르보르넨 유도체는 하기 화학식 9로 표시되는 불소 함유 3급 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체이다.

<210>

<화학식 9>



<211>

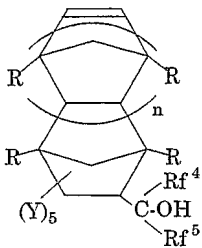


<212> 식 중, Z<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 모두 (여기서, Rf<sup>4</sup>, Rf<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단 m+n1=6이다.

<213> 불소 함유 3급 알코올의 부위 Z<sup>5</sup>는 1개 또는 복수개 가질 수도 있으며, 그 중에서도 1개 또는 2개 결합된 것이 바람직하다.

<214> 구체적으로는 하기 화학식 10으로 표시되는 불소 함유 3급 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체, 또는 하기 화학식 11로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체를 바람직하게 들 수 있다.

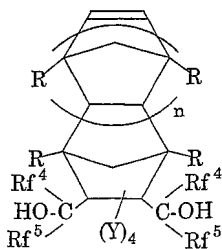
<215> <화학식 10>



<216>

<217> 식 중, Rf<sup>4</sup>, Rf<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이다.

<218> <화학식 11>



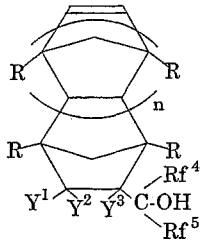
<219>

<220> 식 중, Rf<sup>4</sup>, Rf<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y는 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이다.

<221> 이들 불소 함유 3급 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체에서의 관능기 Y는 H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 불소 함유 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함하는 불소 함유 알킬기이고, 특히 F, 불소 함유 알킬기, 에테르 결합을 포함하는 불소 함유 알킬기인 것이 레지스트용으로 했을 때 투명성이 향상된다는 점에서 바람직하다. 특히 바람직하게는 Y 중 하나 이상이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이다.

<222> 구체예로서는, 예를 들면 하기 화학식 12로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체를 바람직하게 들 수 있다.

<223> <화학식 12>

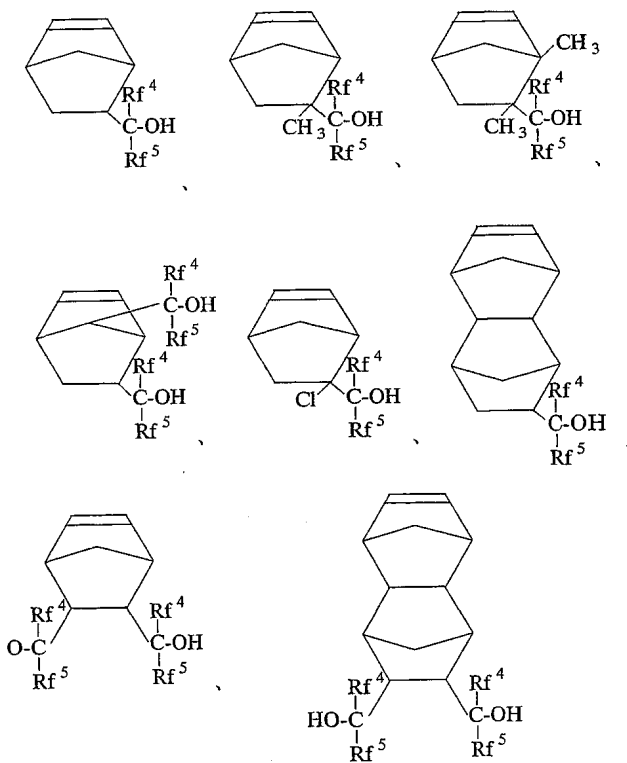


<224>

<225> 식 중, Rf<sup>4</sup>, Rf<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>은 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이되, 단 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup> 중 하나 이상은 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이다.

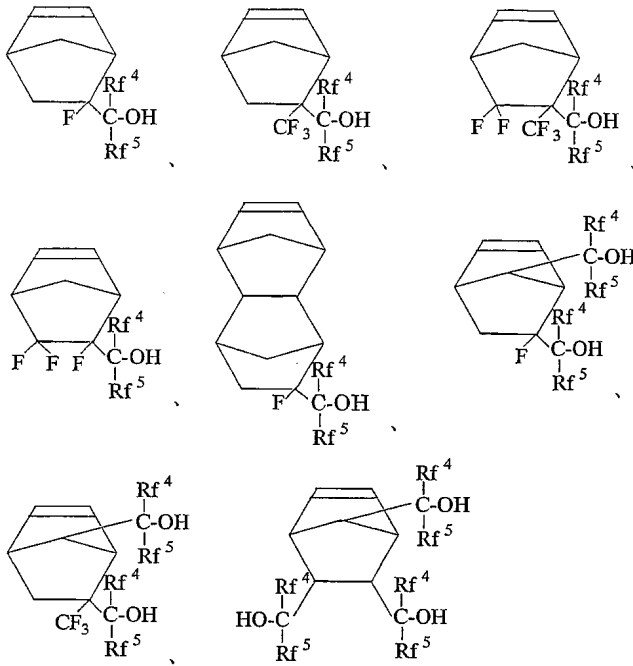
<226> 화학식 12는 그 중에서도 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 H이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이나, 또는 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 F이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이 투명성을 한층 더 개선할 수 있다는 점에서 바람직하다.

<227> 본 발명의 불소 함유 3급 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 구체예로서는



<228>





<229>

등을 바람직하게 들 수 있다.

<230>

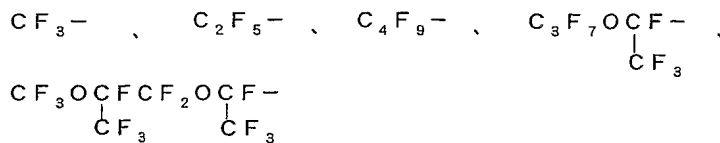
상기 예시된 노르보르넨 유도체에 있어서 Rf<sup>4</sup>, Rf<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기에서 선택된다.

<231>

Rf<sup>4</sup>, Rf<sup>5</sup>는 알킬기, 에테르 결합을 포함하는 알킬기의 수소 원자 중 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 것인데, 일부 Cl, Br 등의 F 이외의 할로젠 원자를 포함할 수도 있다.

<232>

그 중에서도 퍼플루오로알킬기, 에테르 결합을 갖는 퍼플루오로알킬기인 것이 OH기의 산성도를 높일 수 있고, 투명성을 부여할 수 있다는 점에서 바람직하다. 예를 들면,



등을 바람직하게 들 수 있으며, 그 중에서도

CF<sub>3</sub>이 투명성을 특히 향상시킨다는 점에서 바람직하다.

<233>

이들 예시된 불소 함유 3급 알코올 구조를 갖는 신규한 노르보르넨 유도체, 특히 노르보르넨 골격에 F를 포함하는 것은 투명성이 높은 중합체를 제공하고, Rf<sup>4</sup>, Rf<sup>5</sup>의 효과에 의해 OH기의 산성도가 높으며, 알칼리 수용액(레지스트용 현상액 등)으로의 용해성을 중합체에 부여할 수 있고, 노르보르넨 골격의 효과로부터 중합체의 건식예칭 내성을 높일 수 있다는 점에서 레지스트용(특히 F<sub>2</sub> 레지스트) 중합체의 원료 단량체로서 유용하다.

<234>

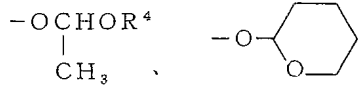
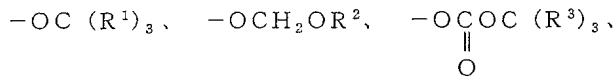
레지스트용 중합체의 원료로서 사용하는 경우, 특히 포지티브형 레지스트로서 사용하는 경우, 상술한 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 히드록실기에 산과 반응하여 히드록실기로 변화되는 보호 산반응성 관능기를 갖는 노르보르넨 유도체를 사용하는 것이 바람직하다.

<235>

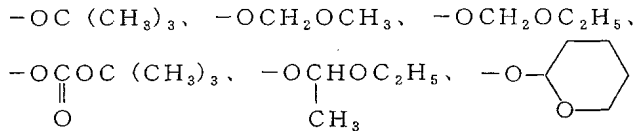
구체적으로는 상술한 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 OH기를 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>로 치환한 구조로서, 상술한 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 바람직한 구체예와 동일한 것이 있어서, OH기를 -OQ<sup>1</sup>기로 치환한 것이 바람직한 구체예이다. 이들 보호 산반응성 관능기를 갖는 노르보르넨 유도체도 문헌에 미기재된 신규한 화합물이다.

<236>

이들 보호 산반응성 관능기를 갖는 노르보르넨 유도체에 있어서, 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>(보호기: Q<sup>1</sup>)로서, 구체적으로는



<237> 를 바람직하게 들 수 있으며, 보다 상세하게는

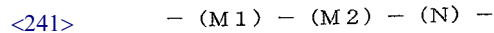


등을 들 수 있다.

<238> 보다 바람직하게는  $-O-C(CH_3)_3$ ,  $-OCH_2OCH_3$ ,  $-OCH_2OC_2H_5$ 를 들 수 있다.

<239> 이어서, 하기 화학식 13으로 표시되는 중합체 주쇄 중에 환 구조를 갖는 중합체로서, 구조 단위 M1을 1 내지 99 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 99 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 98 몰% 포함하는, 수평균 분자량이 500 내지 1000000인 불소 함유 중합체에 대하여 설명한다.

<240> <화학식 13>



<242> 식 중, M1은 화학식 5 내지 12로 표시되는 불소 함유 노르보르넨 유도체 및 화학식 5 내지 12로 표시되는 불소 함유 노르보르넨 유도체의 수산기를 보호한 보호 산반응성 관능기  $-OQ^1$ 을 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서 1개 이상의 불소 원자를 주쇄에 부여할 수 있는 불소 함유 단량체로부터 얻어지는 구조 단위이며, N은 구조 단위 M1, M2와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<243> 구조 단위 M1은 상술한 신규 불소 함유 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<244> 구조 단위 M2의 불소 함유 에틸렌성 단량체는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서, 불소 원자를 하나 이상 함유하는 단량체가 공중합성 면에서 바람직하다.

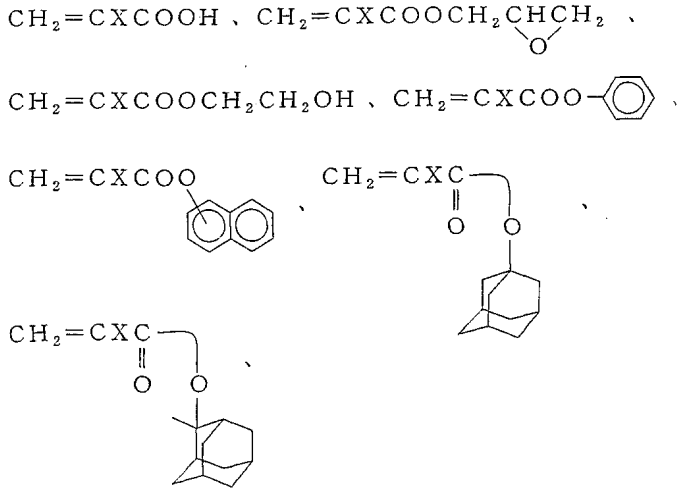
<245> 구체예로서는 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴, 헥사플루오로프로필렌, 불화비닐 등을 들 수 있으며, 특히 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌이 바람직하다.

<246> 그 중에서도 M1+M2=100 몰%라고 했을 때 M1/M2가 1/99 내지 70/30 몰%의 비인 것이 바람직하고, 30/70 내지 70/30 몰%의 비인 것이 보다 바람직하다.

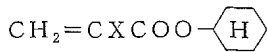
<247> 구조 단위 N은 임의 성분이며, 구조 단위 M1, M2와 공중합할 수 있는 단량체로부터 유래하는 구조 단위라면 특별히 한정되지 않고, 목적으로 하는 불소 함유 중합체의 요구 특성에 따라 적절하게 선택할 수 있다.

<248> 구체적으로는

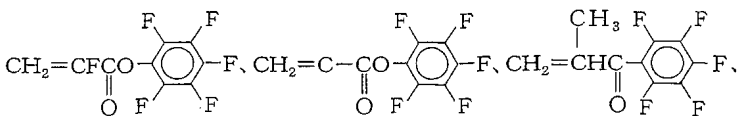
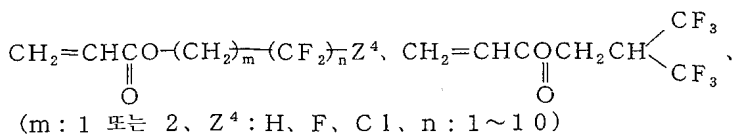
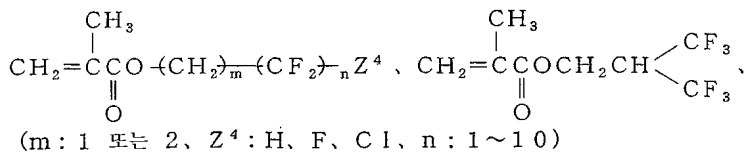
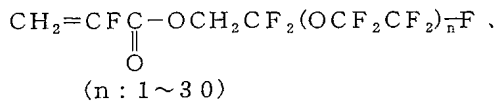
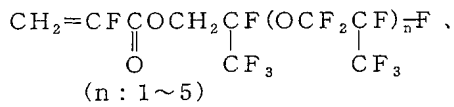
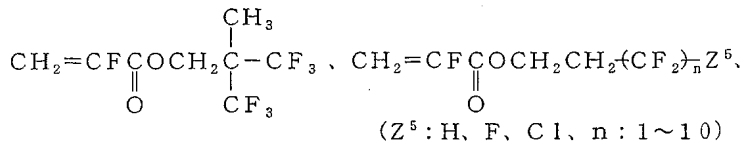
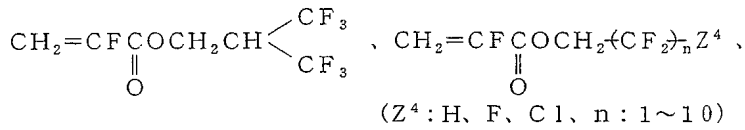
<249> 아크릴계 단량체:



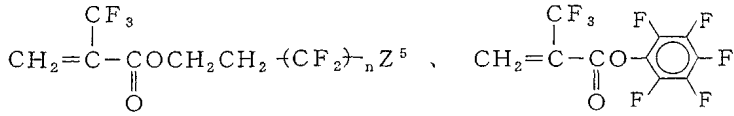
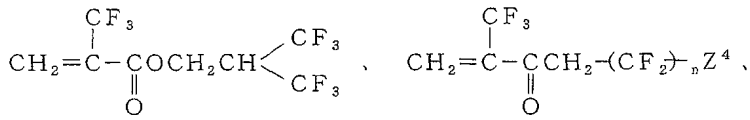
<250>



(X: H, CH<sub>3</sub>, F, CF<sub>3</sub> 에서 선택된 것)



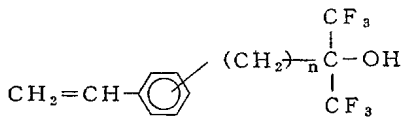
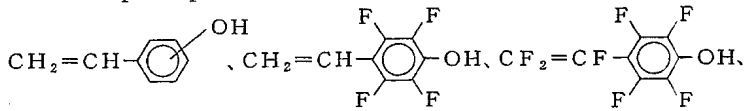
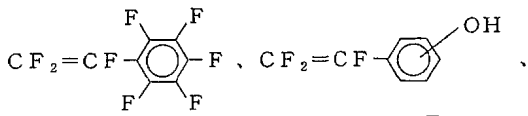
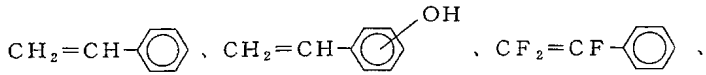
<251>



(Z<sup>4</sup>, Z<sup>5</sup>: H, F, Cl, n: 1~10)

<252> 등

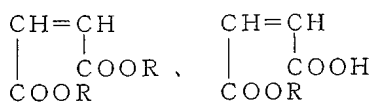
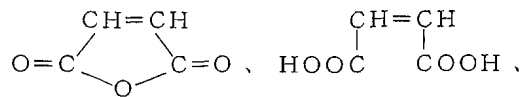
<253> 스티렌계 단량체:



(n: 0 내지 2의 정수)

<254> CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCl 등

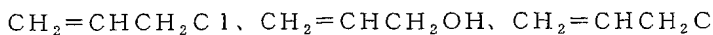
<255> 말레산계 단량체:



(R은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기)

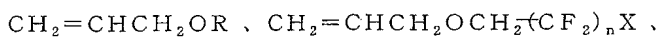
<256>

<257> 알릴계 단량체:

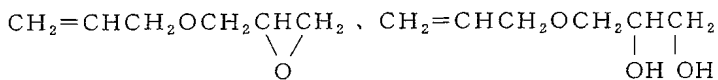
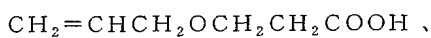


<258> OOH, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Br 등

<259> 알릴에테르계 단량체:



(R: 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기) (n: 1~10, X: H, Cl, F)

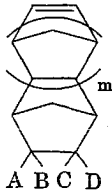


<260>

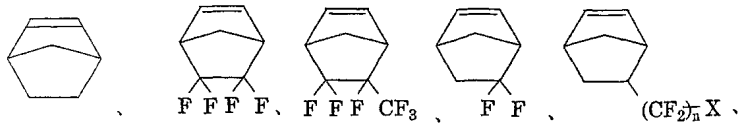
<261> 이들 예시된 에틸렌성 단량체로부터 유래하는 구조 단위를 바람직하게 들 수 있다.

<262> 불소 함유 지환식 단량체:

<263> 그 중에서도 상술한 구조 단위 (M1) 이외의 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위가 바람직하며, 구체적

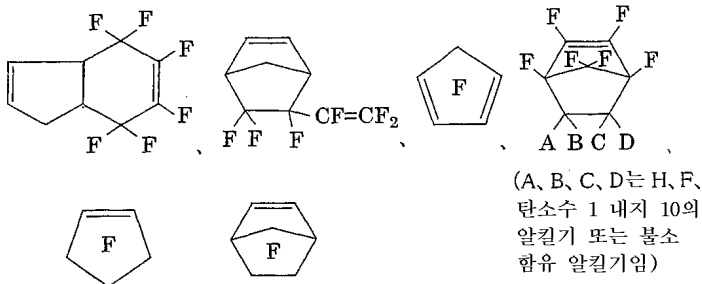


으로는 화학식 (식 중, A, B, C 및 D는 H, F, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기이고, m은 0 내지 3의 정수이되, 단 A 내지 D 중 어느 하나는 불소 원자를 포함함), 보다



구체적으로는 등을 들 수 있다.

The three structures shown are: 1) -F, -F, -(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X, 2) -F, -(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X (n: 1~10, X: H, F, Cl), 3) -COOH.



<264> 그 밖에 등의 지환식 단량체로부터 유래하는 구조 단위를 들 수 있다.

<265> 화학식 13의 불소 함유 중합체의 분자량은 용도, 목적, 사용 형태에 따라 수평균 분자량으로 500 내지 1000000의 범위에서 선택할 수 있는데, 바람직하게는 1000 내지 700000이고, 더욱 바람직하게는 2000 내지 500000 정도이며, 지나치게 낮은 분자량은 얻어지는 중합체 피막의 내열성이나 기계 특성이 불충분해지기 쉽고, 지나치게 높은 분자량은 가공성 면에서 불리해지기 쉽다. 특히 코팅용 재료의 형태로서 박층 피막의 형성을 목적으로 하는 경우, 지나치게 높은 분자량은 막제조성에서 불리하므로 200000 이하가 바람직하고, 100000 이하가 특히 바람직하다.

<266> 본 발명의 화학식 13의 불소 함유 중합체는 본 발명의 신규한 불소 함유 노르보르넨 유도체 M1, 불소 함유 에틸렌성 단량체 M2, 필요에 따라 임의 성분 N에 상당하는 단량체를 공지된 방법으로 공중합함으로써 얻을 수 있다. 중합 방법은 라디칼 중합법, 음이온 중합법, 양이온 중합법 등을 이용할 수 있으며, 그 중에서도 본 발명의 중합체를 얻기 위한 하기 단량체는 라디칼 중합성이 양호하고, 조성이나 분자량 등의 품질 조절이 쉬우며, 공업화가 용이하다는 점에서 라디칼 중합법이 바람직하게 이용된다. 즉, 중합을 개시하는 데에는 라디칼적으로 진행되는 것이면 수단은 전혀 한정되지 않지만, 예를 들어 유기 또는 무기 라디칼 중합 개시제, 열, 광 또는 전리 방사선 등에 의해 개시된다. 중합의 종류도 용액 중합, 벌크 중합, 현탁 중합, 유화 중합 등을 이용할 수 있다. 또한 분자량은 중합에 사용하는 단량체의 농도, 중합 개시제의 농도, 연쇄 이동제의 농도, 중합 온도 등에 의해 제어된다. 생성되는 공중합체의 조성은 투입 단량체에 의해 제어가 가능하다.

<267> 화학식 13의 불소 함유 중합체의 바람직한 예로서는, 하기의 것을 들 수 있다.

<268> (I) -(M1)-(M2)-의 공중합체로서, 구조 단위 M2가 TFE 또는 CTFE로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 M1이 상기 화학식 15의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 M2가 30 내지 70 몰%, 바람직하게는 40 내지 65 몰%, 구조 단위 M1이 30 내지 70 몰%, 바람직하게는 35 내지 60 몰%인 불소 함유 공중합체.

- <269> 상기 불소 함유 공중합체는 투명성이 높고, 건식 에칭 내성이 우수하다는 점에서 바람직하다.
- <270> 그 중에서도 바람직한 구체예는 하기 화학식 13-1로 표시되는 중합체로서,  $(M1-1)+(M1-2)+M2=100$  몰%라고 했을 때  $\{(M1-1)+(M1-2)\}/M2$ 가 30/70 내지 70/30 몰%의 비이고, 구조 단위 M1-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M1-2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 불소 함유 중합체이며, 구조 단위 M1-1 중의 OH기에 의해 실리콘 웨이퍼 등의 기관 밀착성이나 현상액에 대한 습윤성이 향상되기 때문에 바람직하다.

**화학식 13-1**

- <271>  $-(M1-1)-(M1-2)-(M2)-(N)-$

<272> 식 중, 구조 단위 M2는 화학식 13과 동일하고, 구조 단위 M1-1은 상술한 화학식 8 내지 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 M1-2는 상기 화학식 8 내지 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 수산기를 보호한 보호 산반응성 관능기  $-OQ^1$ 을 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N은 구조 단위 M1-1, M1-2, M2와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<273> 화학식 13-1 중에서도  $(M1-1)+(M1-2)=100$  몰%라고 했을 때,  $(M1-1)/(M1-2)$ 의 비율이 90/10 내지 40/60 몰%인 것에서 적절하게 선택되는데, 90/10 내지 50/50 몰%인 것이 바람직하고, 85/15 내지 60/40 몰%인 것이 보다 바람직하다. (M1-1)의 비율이 지나치게 크면 미노광 부분도 가용화되어 레지스트 패턴을 형성할 수 없게 된다. 미노광 부분이 가용화까지 이르지 않더라도 막감소가 지나치게 커져 레지스트 패턴의 형상이 등글게 되거나 해상도가 저하된다. (M1-1)의 비율이 지나치게 작으면 바탕과의 밀착성이 불충분해져 현상시 박리되어 버리거나, 현상시 현상액이 크레이터링되기 쉬워 균일한 현상을 얻을 수 없다는 문제가 생긴다.

<274> 구조 단위 M2는 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌으로부터 유래하는 구조 단위인 것이 바람직하다.

<275> (II)  $-(M1)-(M2)-(N3)-$ 의 공중합체로서, 구조 단위 M2는 화학식 13과 동일하며, 구조 단위 M1이 상기 화학식 8 내지 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N3이 화학 증폭형 포토레지스트 조성물의 설명 부분에서 후술하는 구조 단위 N3의 환상의 불포화 지방족 탄화수소 화합물에서 선택되는 단량체로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 M2가 40 내지 60 몰%, 구조 단위 M1이 10 내지 45 몰%, 구조 단위 N3이 1 내지 50 몰%인 불소 함유 공중합체.

<276> 상기 불소 함유 공중합체는 건식 에칭 내성을 저하시키지 않고 구조 단위 M1에 포함되어 있는 관능기의 양을 조정할 수 있다는 점에서 바람직하다. 특히 구조 단위 N3은 상기에 예시된 노르보르넨 유도체에서 선택되는 것이 바람직하다.

<277> 그 중에서도 구조 단위 M2는 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌으로부터 유래하는 구조 단위인 것이 바람직하다.

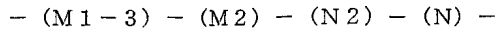
<278> (III)  $-(M1)-(M2)-(N1)-$ 의 공중합체로서, 구조 단위 M2는 화학식 13과 동일하며, 구조 단위 M1이 상기 화학식 8 내지 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N1은 COOH기 또는 산의 작용에 의해 카르복실기로 변화되는 산해리성 관능기  $COOQ^1$ 을 갖는 에틸렌성 단량체에서 선택되는 단량체로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 M2가 10 내지 60 몰%, 구조 단위 M1이 1 내지 50 몰%, 구조 단위 N1이 5 내지 70 몰%인 불소 함유 공중합체.

<279> 상기 불소 함유 공중합체는 불소 함유 중합체의 현상액으로의 용해성을 향상시킬 수 있고, 고감도화, 고해상도가 가능하다는 점에서 바람직하다. 특히 구조 단위 N1은 불소 원자를 포함하는 것이 바람직하며, 보다 구체적으로는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물의 설명 부분에서 후술하는 화합물 중 관능기  $COOQ^1$ 을 갖는 불소 함유 아크릴계 단량체, 불소 함유 알릴계 단량체, 불소 함유 스티렌계 단량체, 측쇄에 플루오로알킬기를 갖는 후술하는 N1-1 또는 N1-2 등의 단량체로부터 유래하는 구조 단위가 투명성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

<280> (IV) 하기 화학식 13-2로 표시되며,  $(M1-3)+M2+N2=100$  몰%라고 했을 때  $\{(M1-3)+N2\}/M2$ 가 70/30 내지 30/70 몰%의 비이고, 구조 단위 M1-3을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N2를 1 내지 98

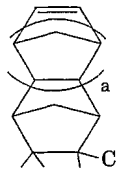
몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 불소 함유 중합체.

**화학식 13-2**



식 중, 구조 단위 M2는 화학식 13과 동일하며, 구조 단위 M1-3은 화학식 5 내지 12 중 어느 하나에 기재된 노르보르넨 유도체 및 화학식 5 내지 12로 표시되는 불소 함유 노르보르넨 유도체의 수산기를 보호한 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>을 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N2는 구조 단위 M1-3, M2 및 N을 구성하는 단량체와 공중합 가능한 환상의 지방족 불포화 탄화수소를 포함하는 것으로서, 또한 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기 -COOQ<sup>1</sup>을 갖는 환상의 지방족 불포화 탄화수소로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 N은 구조 단위 M1-3, M2 및 N2를 구성하는 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

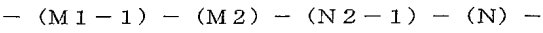
상기 불소 함유 공중합체는 불소 함유 중합체의 현상액으로의 용해성을 향상시킬 수 있고, 고감도화, 고해상화가 가능하며, 건식 에칭 내성을 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다. 특히 구조 단위 N2는 COOH기 또는 산의 작용에 의해 카르복실기로 변화되는 산해리성기 -COOQ<sup>1</sup>을 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위가 바람직하고, 불소 원자, 불소 함유 알킬기를 함유하는 노르보르넨 유도체가 더욱 바람직하며, 예를 들면 구



체적으로 화학식  $(A)_b(B)_b(C)_b(R)_bCOOQ^1$  (식 중, A, B 및 C는 H, F, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기이고, R은 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 불소 함유 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 100의 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬렌기이며, a는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 또는 1이며, -COOQ<sup>1</sup>은 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기이되, 단 b가 0이거나 또는 R이 불소 원자를 포함하지 않는 경우에는 A 내지 C 중 어느 하나를 불소 원자 또는 불소 함유 알킬기(임)로 표시되는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위가 투명성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

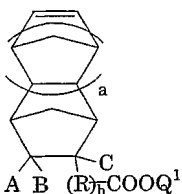
그 중에서도 바람직한 구체예로서 불소 함유 중합체가 하기 화학식 13-3으로 표시되며, (M1-1)+(M2)+(N2-1)=100 몰%라고 했을 때 {(M1-1)+(N2-1)}/(M2)가 70/30 내지 30/70 몰%의 비이고, (M1-1)+(N2-1)=100 몰%라고 했을 때 (M1-1)/(N2-1)이 95/5 내지 60/40 몰%의 비이며, 구조 단위 M1-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N2-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 불소 함유 중합체를 들 수 있다.

**화학식 13-3**



식 중, 구조 단위 M1-1, M2는 화학식 13-1과 동일하며, 구조 단위 N2-1은 하기 화학식 3-1로 표시되는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N은 구조 단위 M1-1, M2 및 N2-1을 구성하는 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

**화학식 3-1**



(A)<sub>b</sub>(B)<sub>b</sub>(C)<sub>b</sub>(R)<sub>b</sub>COOQ<sup>1</sup>



- <288> 식 중,  $-COOQ^1$ 은 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기이고, A, B, C, R, a 및 b는 상기와 동일하다.
- <289> 이들은 고감도를 유지하면서 F2 리소그래피에 있어서 고해상도의 미세 레지스트 패턴을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.
- <290> 화학식 13-3의 불소 함유 중합체에 있어서 (M1-1)/(N2-1)의 비율은 95/5 내지 40/60 몰%인 것에서 적절하게 선택되는데, (M1-1)/(N2-1)=90/10 내지 50/50 몰%인 것이 바람직하고, 85/15 내지 60/40 몰%인 것이 보다 바람직하다. (M1-1)의 비율이 지나치게 크면 미노광 부분도 가용화되어 레지스트 패턴을 형성할 수 없게 된다. 미노광 부분이 가용화까지 이르지 않더라도 막감소가 커져 레지스트 패턴의 형상이 둥글게 되거나 해상도가 저하된다. (M1-1)의 비율이 지나치게 작으면 바탕과의 밀착성이 불충분해져 현상시 박리되어 버리거나, 현상시 현상액이 크레이터링되기 쉬워 균일한 현상을 얻을 수 없다는 문제가 생긴다. 또한, (N2-1)의 비율이 지나치게 작으면 미노광 부분의 팽윤이 발생하기 쉬워 패턴 형상이 팽창되거나, 노광 부분에서 레지스트 중합체의 잔사 차이(녹아 남은 것)가 생기기 쉬워지므로 바람직하지 않다.
- <291> 구조 단위 M2는 그 중에서도 테트라플루오로에틸렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌으로부터 유래하는 구조 단위인 것이 바람직하다.
- <292> 구조 단위 N2, N2-1의 바람직한 구체예로서는, 후술하는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물의 설명 부분에서 예시한 것을 마찬가지로 바람직하게 예시할 수 있다.
- <293> 본 발명의 화학식 13의 중합체의 구체적인 M1, M2, 필요하다면 N의 조합은 상기한 예시로부터 목적으로 하는 용도, 물성(특히, 유리 전이점, 융점 등), 기능(투명성, 굴절률 등)에 의해 여러가지로 선택할 수 있는데, 통상 M1측에서 후술하는 관능기의 기능을 갖게 하고, 그 이외의 상기 기능은 M2의 종류, 존재 비율, N의 종류나 존재 비율 등을 선택하여 조정하는 것이다.
- <294> 이렇게 해서 얻어진 화학식 13의 불소 함유 중합체는 내열성이 양호하고, 비정질에서 진공 자외 영역도 포함하며, 넓은 파장 범위에서 투명성이 높고, 굴절률이 낮기 때문에 플라스틱 광섬유 등의 광학 용도, 레지스트나 층간 절연막 등의 반도체 관련 용도 등에도 이용할 수 있다.
- <295> 또한, 본 발명은 산반응성 관능기를 갖는 특정한 불소 함유 노르보르넨 유도체 단위를 가진 불소 함유 중합체를 결합제로서 함유하는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <296> 화학 증폭형 포토레지스트는 수지(중합체) 성분과 광산발생제를 함유하며, 에너지선 조사부에서 산발생제로부터 산을 발생시키고, 그 촉매 작용을 이용하는 것이다. 화학 증폭형 포지티브형 포토레지스트는 에너지선 조사부에서 발생한 산이 그 후의 열처리(post exposure bake: 이하 "PEB"라고 함)에 의해 확산되어 수지 등의 산해리성 또는 산분해성 관능기를 탈리시킴과 동시에 산을 재발생시킴으로써 그 에너지선 조사부를 알칼리 가용화한다. 또한, 화학 증폭형 네가티브형 포토레지스트는 일반적으로 수지 성분이 산에 의해 축합 반응할 수 있는 관능기를 가지며, 또한 알칼리 가용성이고, 이 수지 성분 및 산발생제에 추가하여 가교제를 함유하는 것이다.
- <297> 본 발명의 화학 증폭형 포토레지스트 조성물은 이들 상기한 포지티브형, 네가티브형에 대응할 수 있는 것으로서, (A) OH기 및(또는) 수산기를 보호 산반응성 관능기  $-OQ^1$ 로 보호한 기를 갖는 불소 함유 중합체, (B) 광산발생제, (C) 용제를 포함한다.
- <298> 본 발명자들은 OH기 및(또는) 산반응성기와 불소 원자 또는 플루오로알킬기를 1 분자 중에 함유하는 특정한 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위를 갖는 불소 중합체 (A)가 진공 자외 영역의 광에 대하여 투명성이 특히 높고, 에칭 내성, 산과의 반응성, 현상액 용해성 등의 레지스트 특성이 우수하다는 것을 발견하였다.
- <299> 본 발명의 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 사용되는 산반응성기를 갖는 불소 함유 중합체 (A)는 하기 화학식 14로 표시되는 불소 함유 중합체이다.
- <300> <화학식 14>
- <301>  $-(M1a) - (M2) - (N) -$
- <302> 식 중, M1a는 상기 화학식 8 내지 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체 및(또는) 상기 화학식



8 내지 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 수산기를 보호 산반응성 관능기  $-OQ^1$ 로 보호한 화합물로부터 유래하는 구조 단위이고, M2 및 N은 상기와 동일하다.

<303> 본 발명의 포토레지스트 조성물에서의 불소 함유 중합체 (A)는 상기 구조 단위 M1a, M2를 필수 성분으로서 포함하는 것이다. 산반응성 관능기로서는 산 또는 양이온의 작용에 의해 해리 또는 분해 반응을 일으키는 관능기  $-OQ^1$ ,  $COOQ^1$ , 또는 산 또는 양이온의 작용에 의해 축합 반응을 일으키는 관능기  $Q^2$ 를 들 수 있으며, 이러한 관능기는 구조 단위 M1a 중에 도입하거나, 또는 임의 성분 N 중에 도입할 수 있는데, 적어도 한쪽에 포함하는 것이다.

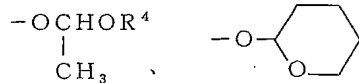
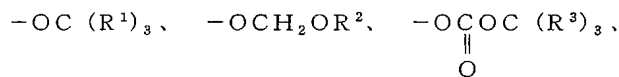
<304> 이들 반응은 저온에서 개시하는 것일 수도 있고, 고온에서 가열함으로써 비로서 개시하는 것일 수도 있다.

<305> 이어서, 포지티브형의 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 사용하는 불소 함유 중합체에 대하여 설명한다.

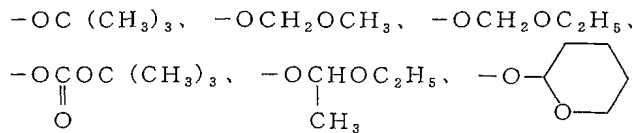
<306> 포지티브형 레지스트에 사용하는 경우, 관능기  $-OQ^1$ ,  $-COOQ^1$ 은 산의 작용에 의해 친수성 기로 변화될 수 있는 관능기인 것이 바람직하다. 또한, 불소 함유 중합체를 알칼리 수용액에 가용화시키는 능력을 갖는 기로 변화시킬 수 있는 관능기인 것이 바람직하다.

<307> 산해리성 또는 산분해성 관능기를 구조 단위 M1a 중에 도입하는 경우, 구조 단위 M1a는, 상술한 화학식 8 내지 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 수산기를 보호 산반응성 관능기  $-OQ^1$ 로 보호한 화합물에서 선택되는 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다. 구조 단위 M1a 중의 보호 산반응성 관능기  $-OQ^1$ 은 산의 작용에 의해  $-OH$ 기로 변화될 수 있는 것이다.

<308> 구조 단위 M1a에 포함되는 보호 산반응성 관능기  $-OQ^1$ 은 구체적으로



<309> 이며, 보다 구체적으로는



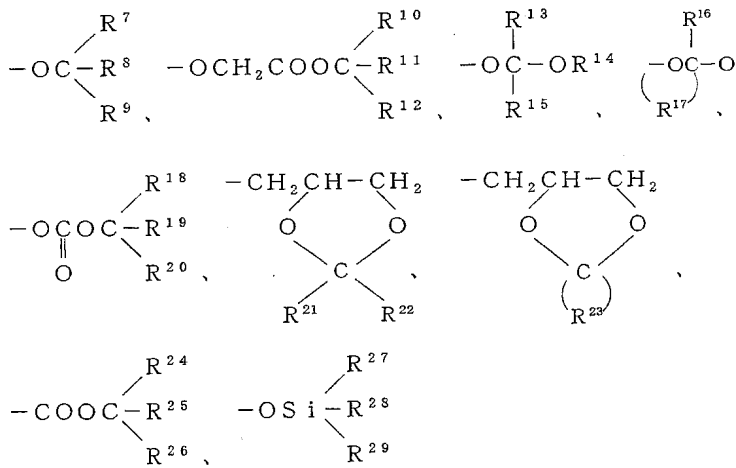
<310> 이다. 또한, 투명성이 양호하다는 점에서  $-O-C(CH_3)_3$ ,  $-OCH_2OCH_3$ ,  $-OCH_2OC_2H_5$ 가 바람직하다.

<311> 따라서, 이 경우 구조 단위 M1a의 바람직한 구체예로서는, 상기 화학식 8 내지 12에 나타낸 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 바람직한 구체예의 각각의 OH기를 상기 예시된  $-OQ^1$ 로 대체한 것을 마찬가지로 바람직하게 사용할 수 있다.

<312> 구조 단위 M1a 중에 도입한 경우에도 산과의 해리 또는 분해 반응 후의 OH기는 산성도가 높으며, 중합체에 알칼리 수용액(레지스트 현상액)에 대한 가용성을 제공할 수 있는 것이다.

<313> 산해리성 또는 산분해성 관능기를 구조 단위 N에 도입하는 경우, 산해리성 또는 산분해성 관능기로서는 산의 작용에 의해  $-OH$ 기,  $-COOH$ 기,  $-SO_3H$ 기 등으로 변환 가능한 관능기가 바람직하다.

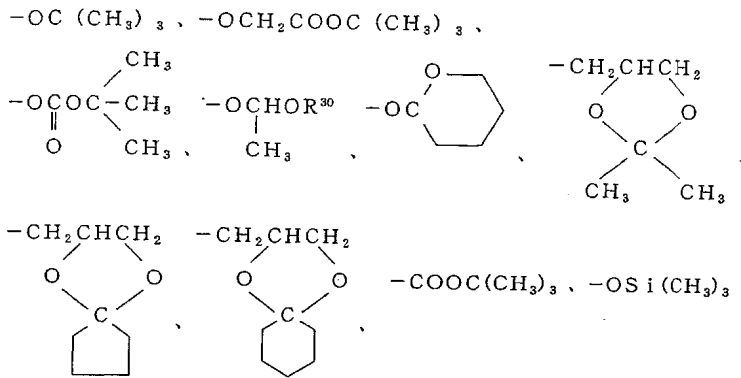
<314> 산해리성 또는 산분해성 관능기의 구체예로서는



<315>

<316> (식 중, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup>는 동일하거나 또는 상이하며 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>은 H 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, R<sup>17</sup>, R<sup>23</sup>은 탄소수 2 내지 10의 2가 탄화수소기임) 등을 들 수 있다.

<317> 더욱 구체적으로는



(R<sup>30</sup>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기)

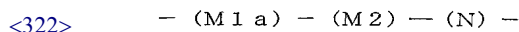
등이 바람직하게 예시된다.

<318>

<319> 그 중에서도 산과 반응하여 -OH기, -COOH기로 변화되는 것이 바람직하며, 현상액으로의 용해성이 양호하다는 점에서 -COOH기로 변화되는 것이 바람직하다.

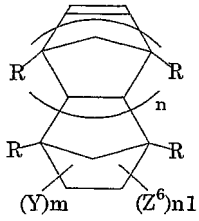
<320> 본 발명의 화학 증폭형 포토레지스트 조성물의 바람직한 형태로서는 (A) OH기 또는 산에 의해 해리되어 OH기로 변화시킬 수 있는 기를 갖는 불소 함유 중합체, (B) 광산발생제 및 (C) 용제를 포함하는 조성물로서, 상기 불소 함유 중합체 (A)가 하기 화학식 14-1로 표시되며, M1a+M2=100 몰%라고 했을 때 M1a/M2가 1/99 내지 70/30 몰%의 비이고, 구조 단위 M1a를 1 내지 99 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 99 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 98 몰% 포함하는, 수평균 분자량이 500 내지 1000000인 불소 함유 중합체인 것을 특징으로 하는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물을 들 수 있다.

<321> <화학식 14-1>

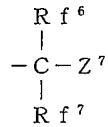


<323> 식 중, 구조 단위 M1a는 하기 화학식 15로 표시되는 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 M2는 탄소수 2 또는 3의 에틸렌성 단량체로서 1개 이상의 불소 원자를 갖는 단량체로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 N은 구조 단위 M1a 및 M2와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<324> <화학식 15>



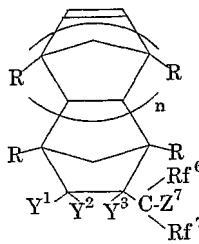
<325>



<326> 식 중, Z<sup>6</sup>은 동일하거나 또는 상이하하며, (여기서, Rf<sup>6</sup>, Rf<sup>7</sup>은 동일하거나 또는 상이하하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Z<sup>7</sup>은 OH기 또는 산을 작용시킴으로써 해리되어 OH기로 변화되는 기임)이고, Y는 동일하거나 또는 상이하하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 또는 1 내지 5의 정수이며, m은 1 내지 5의 정수이고, n1은 1 내지 5의 정수이되, 단 m+n1=6이다.

<327> 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에서의 화학식 14-1의 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M1a에 있어서, 화학식 15에 기재된 치환기 Y 중 하나 이상이 F 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기인 것이 투명성 면에서 바람직하며, 보다 구체적으로 구조 단위 M1a는 하기 화학식 16으로 표시되는 불소 함유 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위인 것이 바람직하다.

<328> <화학식 16>



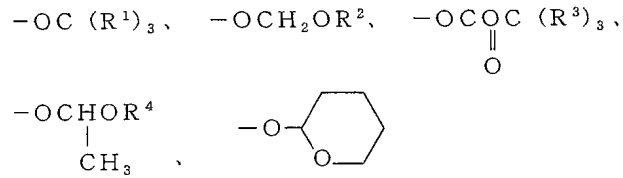
<329>

<330> 식 중, Rf<sup>6</sup>, Rf<sup>7</sup>은 동일하거나 또는 상이하하며, 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬기이고, Z<sup>7</sup>은 OH기 또는 산을 작용시킴으로써 해리되어 OH기로 변화되는 기이고, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>은 동일하거나 또는 상이하하며, H, F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 에테르 결합을 포함할 수도 있는 불소 함유 알킬기이고, R은 동일하거나 또는 상이하하며, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 5의 정수이다.

<331> 화학식 16에서의 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup> 중 1종 이상은 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이 투명성, 건식 에칭 내성 면에서 바람직하며, 그 중에서도 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 H이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이나, 또는 Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>가 F이고, Y<sup>3</sup>이 F 또는 CF<sub>3</sub>인 것이 투명성, 건식 에칭 내성 면에서 특히 바람직하다.

<332> 화학식 15, 16에서 Rf<sup>6</sup>, Rf<sup>7</sup>은 퍼플루오로알킬기 또는 에테르 결합을 갖는 퍼플루오로알킬기인 것이 투명성 면에서 바람직하며, 그 중에서도 CF<sub>3</sub>기인 것이 투명성, 건식 에칭 내성의 양쪽면에서 특히 바람직하다.

<333> 화학식 15, 16에서 Z<sup>7</sup>은 OH기 또는 산을 작용시킴으로써 해리되어 OH기로 변화되는 기이며, 산을 작용시킴으로써 해리되어 OH기로 변화되는 기로서는 상술한 산해리성 또는 산분해성 관능기의 구체예와 동일한 것을 바람직



하게 사용할 수 있지만, 특히 바람직하게는

- <334> (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 탄소수 1 내지 5의 알킬기임)를 예시할 수 있다.
- <335> 화학식 14, 14-1의 불소 함유 중합체 (A)에서 구조 단위 M2는 상술한 신규 불소 함유 중합체의 구조 단위 M2의 바람직한 구체예를 마찬가지로 바람직하게 들 수 있으며, 그 중에서도 테트라플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌에서 선택된 1종 이상의 단량체로부터 얻어진 구조 단위가 투명성, 견식 에칭 내성의 양쪽면에서 특히 바람직하다.
- <336> 본 발명의 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 있어서, 화학식 14, 14-1로 표시된 불소 함유 중합체 (A)의 구조 단위 M1a에서 도입된 OH기, 수산기를 보호한 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>(OH기 또는 산에 의해 해리되어 OH기로 변화시킬 수 있는 기)에 추가하여, 상기와 동일한 관능기량을 늘릴 목적으로, 또는 별도의 종류의 관능기를 도입할 목적으로 임의 성분의 구조 단위 N 중에 OH기, COOH기, 산해리성 또는 산분해성 관능기를 갖는 구조 단위를 사용할 수도 있다.
- <337> 특히, 구조 단위 N 중에 COOH 또는 산의 작용에 의해 카르복실기로 변화되는 산해리성 관능기 -COOQ<sup>1</sup>을 도입하는 것이 포토레지스트로서의 해상도를 향상시키거나, 현상액 용해성을 향상 또는 조정할 수 있다는 점에서 바람직하며, 그 결과 현상 후의 패턴 형상을 양호하게 하거나 찌꺼기를 감소시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.
- <338> 산해리성 또는 산분해성 관능기를 갖는 구조 단위로서는, 이하에 나타내는 구조 단위 N1, N2를 바람직하게 들 수 있다.
- <339> 구조 단위 N1은 COOH 또는 산의 작용에 의해 카르복실기로 변화되는 산해리성 관능기 -COOQ<sup>1</sup>을 갖는 에틸렌성 단량체를 포함하는 것으로서, 불소 원자를 포함하거나 또는 포함하지 않을 수 있다. 구체예로서는 화학식 - (CX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>-CX<sup>3</sup>) -  

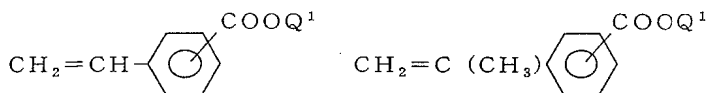
$$(CX^4X^5)_a (C=O)_b (O)_c - (Rf)_d - COOQ^1$$
(식 중, COOQ<sup>1</sup>은 COOH기 또는 산의 작용에 의해 카르복실기로 변환되는 산해리성 관능기이고, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>는 동일하거나 또는 상이하며 H 또는 F이고, X<sup>3</sup>은 H, F, Cl, CH<sub>3</sub> 또는 CF<sub>3</sub>이고, X<sup>4</sup> 및 X<sup>5</sup>는 동일하거나 또는 상이하며 H, F 또는 CF<sub>3</sub>이고, Rf는 탄소수 1 내지 40의 불소 함유 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 100의 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬렌기이며, a는 0 내지 3의 정수이고, b, c 및 d는 동일하거나 또는 상이하며 0 또는 1임)로 표시되는 구조 단위 N1을 들 수 있다.
- <340> 이 중 불소 원자를 포함하지 않는 것(d=0)으로서는, 구체적으로
- <341> 아크릴계 단량체  

$$CH_2=CHCOOQ^1, CH_2=C(CH_3)COOQ^1,$$

$$CH_2=CClCOOQ^1$$
- <342>
- <343> 말레산계 단량체  

$$\begin{array}{c}
 CH=CH \\
 | \quad | \\
 HOOC \quad COOQ^1, \quad Y^1OOC \quad COOQ^1 \\
 | \quad | \\
 CH=CH
 \end{array}$$
- <344>
- <345> 알릴계 단량체  

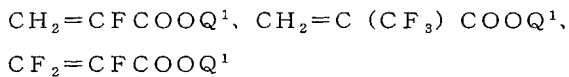
$$CH_2=CHCH_2COOQ^1, CH_2=CHCH_2OCH_2CH_2COOQ^1$$
- <346>
- <347> 스티렌계 단량체



<348>      ,      등을 들 수 있고,

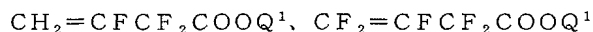
<349> 또한, 주쇄에 불소 원자를 포함하는 것(d=0)으로서

<350> 불소아크릴계 단량체



<351>

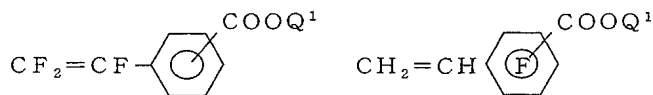
<352> 불소 함유 알릴계 단량체



<353>



<354> 불소 함유 스티렌계 단량체



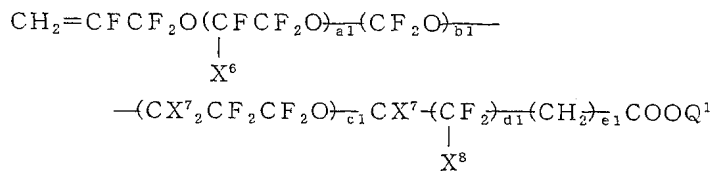
<355>      ,      등을 들 수 있으며,

<356> 측쇄에 플루오로알킬기(d=1)를 갖는 것으로서

<357> 바람직하게는 N1-1

<358>  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O-Rf-COOQ}^1$  (식 중,  $\text{Q}^1$ , Rf는 상술한 N1과 동일함),

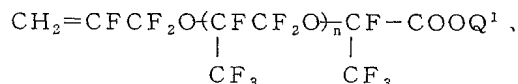
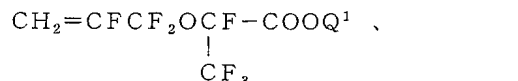
<359> 구체적으로는



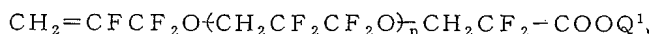
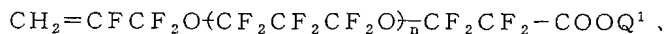
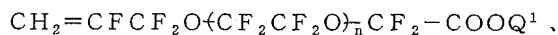
(a1+b1+c1:0~30, d1:0 또는 1, e1:0~5,  $\text{X}^6$ :F 또는  $\text{CF}_3$ ,  $\text{X}^7$ :H 또는 F,  $\text{X}^8$ :H, F 또는  $\text{CF}_3$ ),

<360>

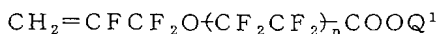
<361> 더욱 구체적으로는



(n : 1 내지 30의 정수)



(n : 1 내지 30의 정수)



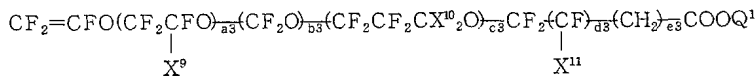
(n : 1 내지 30의 정수)

<362>      ,      등을 들 수 있다.

<363> 더욱 바람직하게는 N1-2

<364>  $CF_2=CFO-Rf-COOQ^1$  (식 중,  $Q^1$ , Rf는 상술한 N1과 동일함)

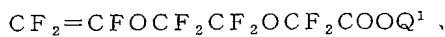
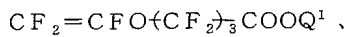
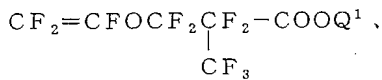
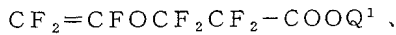
<365> 구체적으로는



(a 3+b 3+c 3:0~30, d 3:0~2, e 3:0~5,  $X^9, X^{11}:F$  또는  $CF_3, X^{10}:H$  또는 F),

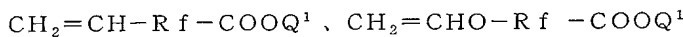
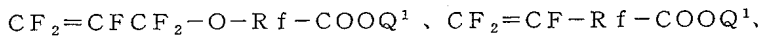
<366>

<367> 더욱 구체적으로는



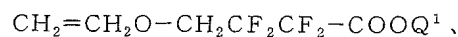
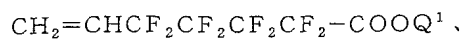
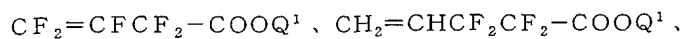
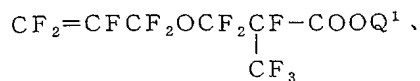
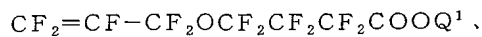
<368>  $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2-COOQ^1$  등을 들 수 있다.

<369> 그 밖에 N1을 구성하는 단량체로서는



(Rf는 상기와 동일함)

등을 들 수 있으며, 보다 구체적으로는

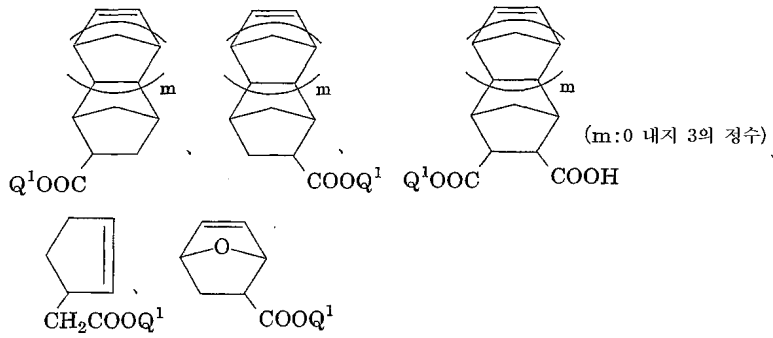


<371> 등을 들 수 있다.

<372> 구조 단위 N2는 M2를 구성하는 불소 함유 에틸렌성 단량체와 공중합 가능한 환상의 지방족 불포화 탄화수소를 포함하는 것으로서, COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기  $-COOQ^1$ 을 갖는 것이다. 이들 N2를 도입함으로써 한층 더 알칼리 수용액(현상액) 가용성의 기능을 향상시킬 수 있고, 중합체 전체의 건식 예칭 내성을 보다 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

<373> 구조 단위 N2를 구성하는 단량체로서는 구체적으로

<374> 지환식 단량체:



<375>

을 들 수 있다.

<376>

또한, 구조 단위 N2의 수소 원자 중 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 것일 수도 있으며, 중합체에 한층 더 투명성을 부여할 수 있다는 점에서 바람직하다.

<377>

구체적으로는

<378>

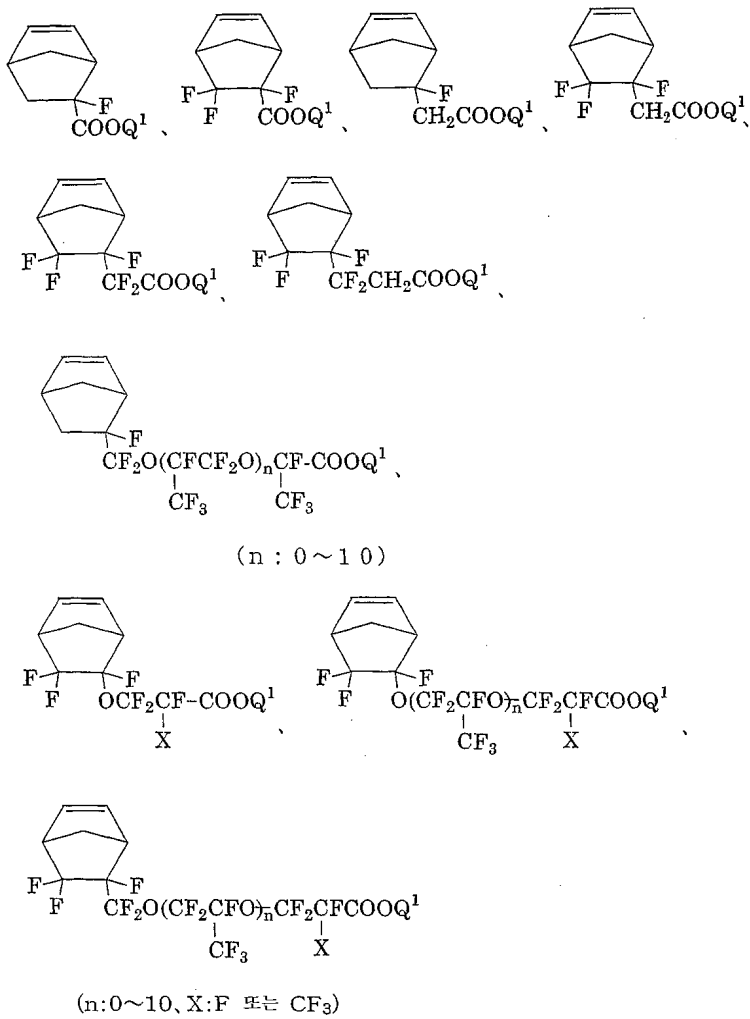
(식 중, A, B 및 C는 H, F, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기이고, R은 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 불소 함유 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 100의 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬렌기이며, a는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 또는 1이며, COOQ<sup>1</sup>은 COOH기 또는 산해리성 관능기이되, 단 b가 0이거나 또는 R이 불소 원자를 포함하지 않는 경우에는 A 내지 C 중 어느 하나는 불소 원자 또는 불소 함유 알킬기임)로 표시되는 불소 함유 단량체를 들 수 있다.

<379>

이들 중에서도 A, B, C 중 어느 하나가 불소 원자인 것이 바람직하며, 또는 A 내지 C에 불소 원자가 포함되지 않는 경우에는 R의 불소 함유율이 60 % 이상인 것이 바람직하고, 또한 퍼플루오로알킬기인 것이 중합체에 투명성을 부여할 수 있다는 점에서 바람직하다.

<380>

구체적으로는



<381>

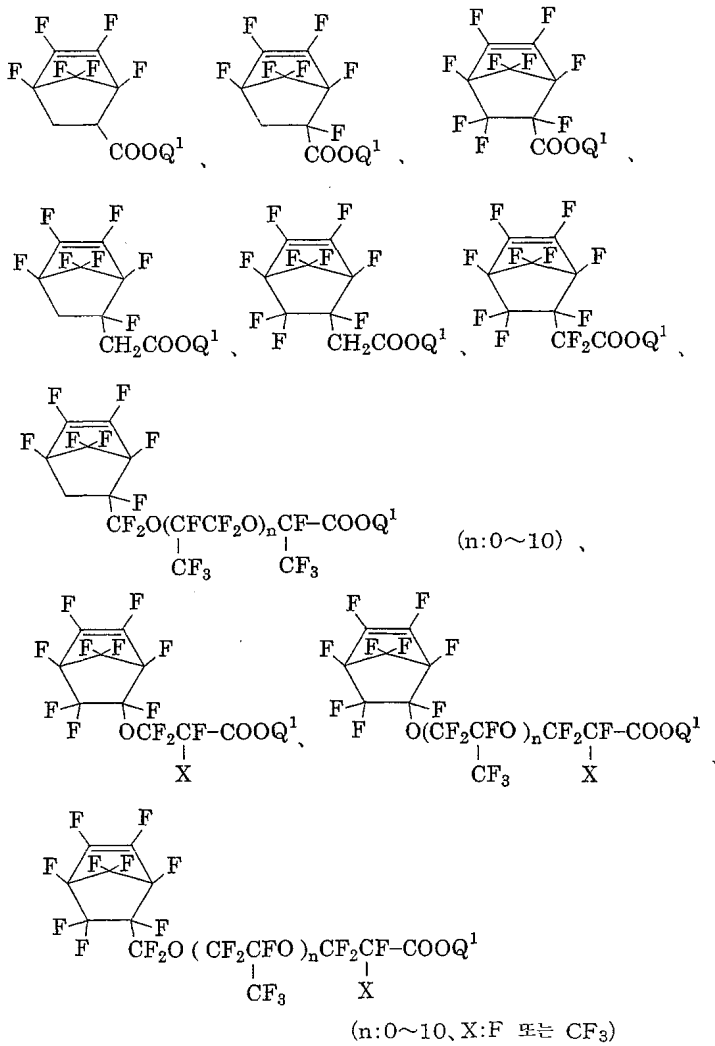
등등을 들 수 있다.

<382>

또는  
 (식 중, A, B 및 C는 H, F, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기이고, R은 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 불소 함유 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 100의 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬렌기이며, a는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 또는 1 이며, -COOQ<sup>1</sup>은 COOH기 또는 산해리성 관능기임)로 표시되는 불소 함유 단량체를 들 수 있다.



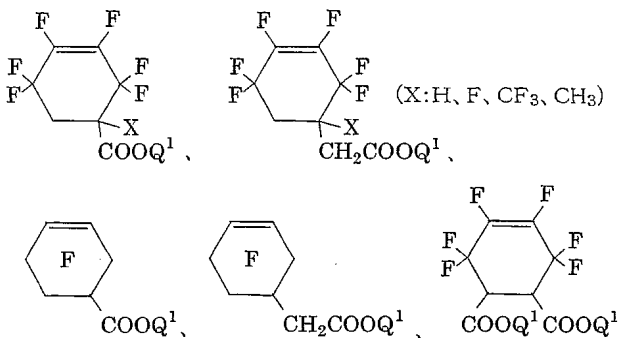
<383> 구체적으로는



<384>

<385> 등의 노르보르넨 골격을 갖는 것을 바람직하게 들 수 있다.

<386> 그 밖에



<387>

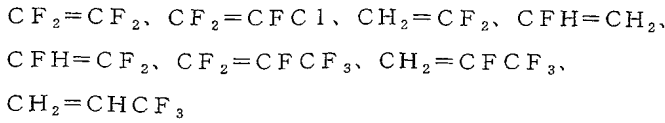
<388> 등도 들 수 있다.

<389> 구조 단위 N1, N2에 있어서, 산해리성 관능기  $-\text{COOQ}^1$ 에서의  $\text{Q}^1$ 은 3급 탄소를 갖는 탄화수소기에서 선택되는 것으로서, 그 3급 탄소가 직접 카르복실기에 결합된 구조를 취할 수 있는 것이면 바람직하다. 예를 들면 t-부틸기, 1,1-디메틸프로필기, 아다만틸기, 에틸아다만틸기 등을 들 수 있지만, 산해리 반응성이 특히 양호하다는 점에서 t-부틸기:  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 이 바람직하다.

<390> 화학식 13의 불소 함유 중합체에 있어서, 구조 단위 M2는 불소 함유 에틸렌성 단량체를 포함하는 것으로서 공중

합체에 양호한 투명성, 특히 단파장의 자외선(예를 들면 157 nm)에 대한 투명성을 향상시키는 효과를 제공할 수 있다는 점에서 바람직하다.

<391> 구조 단위 M2를 구성하는 단량체로서 구체적으로는,



등을 들 수 있다.

<392> 그 중에서도 공중합성이 양호하고, 투명성을 부여하는 효과가 높다는 점에서 테트라플루오로에틸렌( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ), 클로로트리플루오로에틸렌( $\text{CF}_2=\text{CFC1}$ )이 바람직하다.

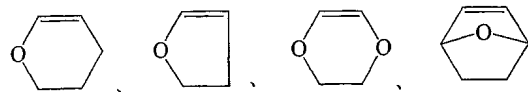
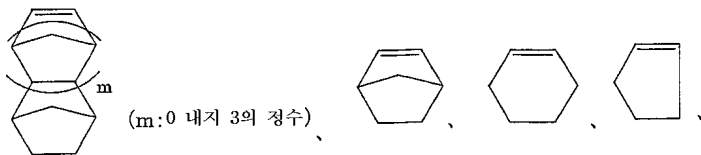
<394> 산해리성 또는 산분해성 관능기  $-\text{OQ}^1$ ,  $-\text{COOQ}^1$ 를 갖지 않는 임의 성분 N으로서, 하기의 N3 또는 N4를 예시할 수 있다.

<395> 구조 단위 N3의 예로서는 환상의 지방족 불포화 탄화수소를 포함하는 것으로서, 상기 M2를 구성하는 불소 함유 에틸렌성 단량체와 공중합 가능한 것이 선택된다. 이들 N3을 도입함으로써 투명성에 추가하여 건식 에칭 내성을 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

<396> 또한, 건식 에칭 내성을 저하시키지 않고 M1의 함유 비율을 조정할 수 있다는 점에서 바람직하다.

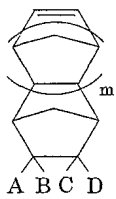
<397> 또한, 구조 단위 N3의 수소 원자 중 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 것일 수도 있으며, 중합체에 한층 더 투명성을 부여할 수 있다는 점에서 바람직하다.

<398> 구조 단위 N3을 구성하는 단량체로서 구체적으로는



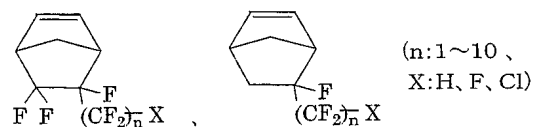
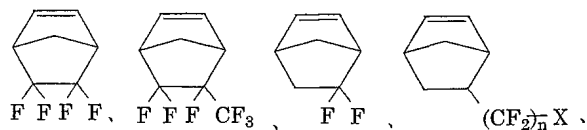
<399>

<400> 불소 함유 치환식 단량체:



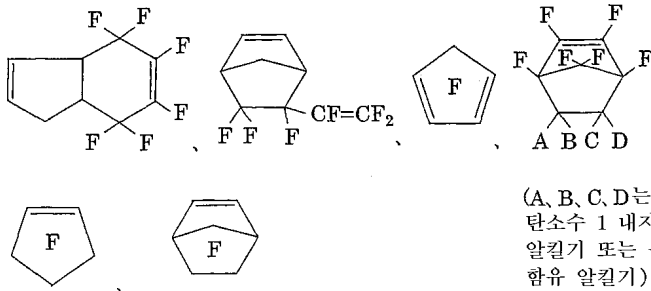
<401> 화학식 (식 중, A, B, C 및 D는 H, F, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기이고, m은 0 내지 3의 정수이되, 단 A 내지 D 중 어느 하나는 불소 원자를 포함함),

<402> 구체적으로는



<403> 등을 들 수 있다.

<404> 그 밖에



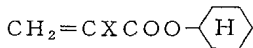
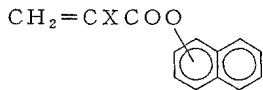
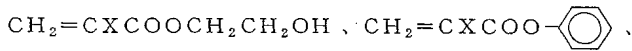
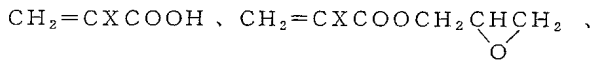
<405> 등도 들 수 있다.

<406> 그 중에서도 노르보르넨 유도체가 바람직하다.

<407> 구조 단위 N4는 다른 구조 단위를 구성하기 위한 단량체와 공중합할 수 있는 것에서 선택된다.

<408> 예를 들면

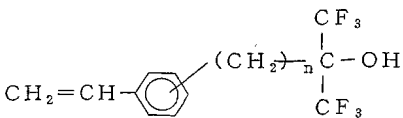
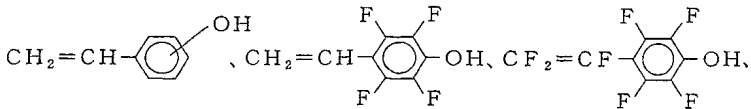
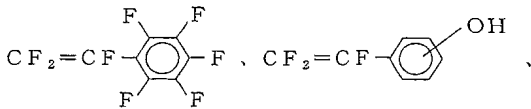
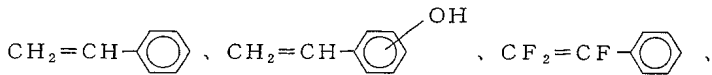
<409> 아크릴계 단량체(단, M2, N1, N2를 제공하는 단량체는 제외함):



(X: H, CH<sub>3</sub>, F, CF<sub>3</sub>에서 선택되는 것)

<410>

<411> 스티렌계 단량체:



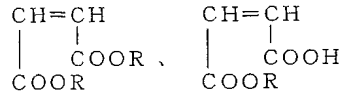
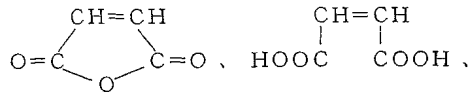
(n : 0 내지 2의 정수)

<412>

<413> 에틸렌계 단량체:

<414> CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCl 등

<415> 말레산계 단량체:



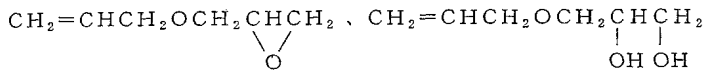
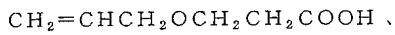
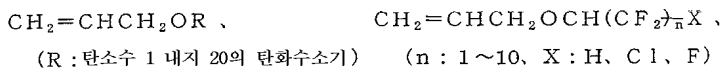
(R은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기)

<416>

<417> 알릴계 단량체:

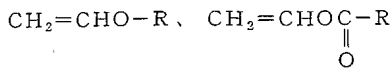
<418>  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  등

<419> 알릴에테르계 단량체:



<420>

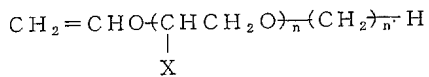
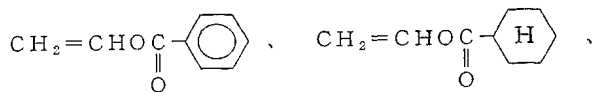
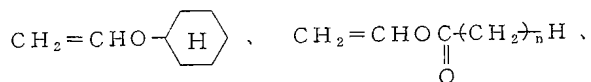
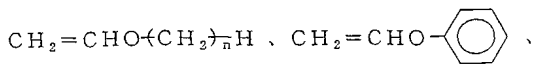
<421> 그 밖의 단량체:



(R은 불소로 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 알킬기)

<422>

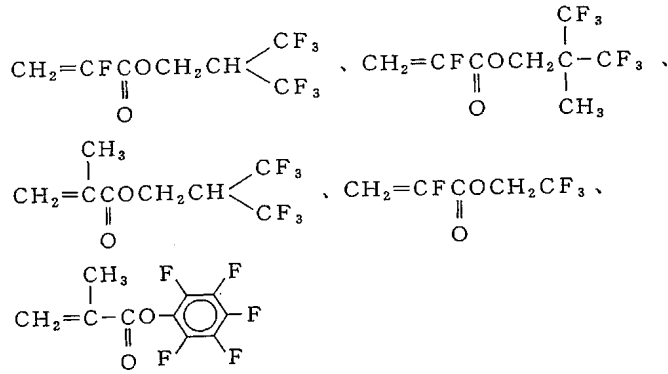
<423> 보다 구체적으로는



(n : 1~10, n' : 1~10, X : H 또는 CH<sub>3</sub>)

<424> 등을 들 수 있다.

<425> 또한, 임의 구조 단위 N에 대해서는, 예를 들면 내열성, 기계 특성 향상을 겨냥하여 Tg 및 용점이 높은 중합체를 목적으로 하는 경우, N의 단량체는 부피밀도가 높은 축쇄 중에서 선택되는 것이 바람직하며, 예를 들면



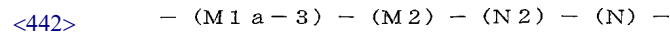
- <426>
- <427> 등을 바람직하게 선택할 수 있다.
- <428> 본 발명의 불소 함유 중합체의 바람직한 형태로서는 하기의 것을 들 수 있지만, 이것들만으로 한정되지 않는다.
- <429> (I) -(M1a)-(M2)-의 공중합체로서, 구조 단위 M2가 TFE 또는 CTFE로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 M1a가 상기 화학식 15의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 M2가 30 내지 70 몰%, 바람직하게는 40 내지 65 몰%이고, 구조 단위 M1이 30 내지 70 몰%, 바람직하게는 35 내지 60 몰%인 불소 함유 공중합체.
- <430> 상기 불소 함유 공중합체는 투명성이 높고, 건식 에칭 내성이 우수하다는 점에서 바람직하다.
- <431> 그 중에서도 바람직한 구체예는 하기 화학식 14-2로 표시되는 중합체로서, (M1a-1)+(M1a-2)+M2=100 몰%라고 했을 때 {(M1a-1)+(M1a-2)}/M2가 30/70 내지 70/30 몰%의 비이고, 구조 단위 M1a-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M1a-2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 불소 함유 중합체이며, 구조 단위 M1a-1 중의 OH기에 의해 실리콘 웨이퍼 등의 기판 밀착성이나 현상액에 대한 습윤성이 향상되기 때문에 바람직하다.
- <432> <화학식 14-2>
- <433> - (M1a-1) - (M1a-2) - (M2) - (N) -
- <434> 식 중, 구조 단위 M2는 TFE 또는 CTFE로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 M1a-1은 상술한 화학식 8 내지 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 M1a-2는 상기 화학식 8 내지 12의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체의 수산기를 보호한 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>을 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N은 구조 단위 M1a-1, M1a-2, M2와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.
- <435> 화학식 14-2 중에서도 (M1a-1)+(M1a-2)=100 몰%라고 했을 때, (M1a-1)/(M1a-2)의 비율은 90/10 내지 40/60 몰%인 것에서 적절하게 선택되는데, 90/10 내지 50/50 몰%인 것이 바람직하고, 85/15 내지 60/40 몰%인 것이 보다 바람직하다. (M1a-1)의 비율이 지나치게 크면 미노광 부분도 가용화되어 레지스트 패턴을 형성할 수 없게 된다. 미노광 부분이 가용화까지 이르지 않더라도 막감소가 지나치게 커져 레지스트 패턴의 형상이 둥글게 되거나 해상도가 저하된다. (M1a-1)의 비율이 지나치게 작으면 바탕과의 밀착성이 불충분해져 현상시 박리되어 버리거나, 현상시 현상액이 크레이터링되기 쉬워 균일한 현상을 얻을 수 없다는 문제가 생긴다.
- <436> (II) -(M1a)-(M2)-(N3)-의 공중합체로서, 구조 단위 M2가 TFE 또는 CTFE로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 M1이 상기 화학식 15의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 N3이 상기 구조 단위 N3의 환상의 불포화 지방족 탄화수소 화합물에서 선택되는 단량체로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 M2가 40 내지 60 몰%, 구조 단위 M1이 10 내지 45몰%, 구조 단위 N3이 1 내지 50 몰%인 불소 함유 공중합체.
- <437> 상기 불소 함유 공중합체는 건식 에칭 내성을 저하시키지 않고 구조 단위 M1에 포함되어 있는 관능기량을 조정할 수 있다는 점에서 바람직하다. 특히 구조 단위 N3으로서는 상기에 예시한 노르보르넨 유도체에서 선택되는 것이 바람직하다.

<438> (III) -(M1a)-(M2)-(N1)-의 공중합체로서, 구조 단위 M2가 TFE 또는 CTFE로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 M1a가 상기 화학식 15의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 N1은 COOH기 또는 산의 작용에 의해 카르복실기로 변화되는 산해리성 관능기 COOQ<sup>1</sup>을 갖는 에틸렌성 단량체에서 선택되는 단량체로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 M2가 10 내지 60 몰%, 구조 단위 M1a가 1 내지 50 몰%, 구조 단위 N1이 5 내지 70 몰%인 불소 함유 공중합체.

<439> 상기 불소 함유 공중합체는 불소 함유 중합체의 현상액으로의 용해성을 향상시킬 수 있고, 고감도화, 고해상화가 가능하다는 점에서 바람직하다. 특히 구조 단위 N1은 불소 원자를 포함하는 것이 바람직하며, 보다 구체적으로는 상기에 예시한 화합물 중 관능기 COOQ<sup>1</sup>을 갖는 불소 함유 아크릴계 단량체, 불소 함유 알릴계 단량체, 불소 함유 스티렌계 단량체, 측쇄에 플루오로알킬기를 갖는 상기 N1-1 또는 N1-2 등의 단량체로부터 유래하는 구조 단위가 투명성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

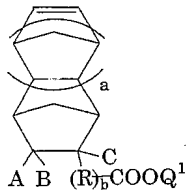
<440> (IV) 하기 화학식 14-3으로 표시되며, (M1a-3)+M2+N2=100 몰%라고 했을 때 {(M1a-3)+N2}/M2가 70/30 내지 30/70 몰%의 비이고, 구조 단위 M1-3을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 불소 함유 중합체.

<441> <화학식 14-3>



<443> 식 중, 구조 단위 M2는 화학식 13과 동일하며, 구조 단위 M1a-3은 화학식 5 내지 12 중 어느 하나에 기재된 노르보르넨 유도체 및 화학식 5 내지 12로 표시되는 불소 함유 노르보르넨 유도체의 수산기를 보호한 보호 산반응성 관능기 -OQ<sup>1</sup>을 갖는 노르보르넨 유도체에서 선택되는 1종 이상으로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N2는 구조 단위 M1a-3, M2 및 N을 구성하는 단량체와 공중합 가능한 환상의 지방족 불포화 탄화수소를 포함하는 것으로서, 또한 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기 -COOQ<sup>1</sup>을 갖는 환상의 지방족 불포화 탄화수소로부터 유래하는 구조 단위이며, 구조 단위 N은 구조 단위 M1a-3, M2 및 N2를 구성하는 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

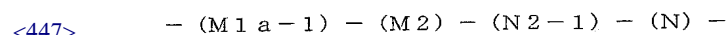
<444> 상기 불소 함유 공중합체는 불소 함유 중합체의 현상액으로의 용해성을 향상시킬 수 있고, 고감도화, 고해상화가 가능하며, 건식 에칭 내성을 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다. 특히, 구조 단위 N2는 COOH기 또는 산의 작용에 의해 카르복실기로 변화되는 산해리성기 -COOQ<sup>1</sup>을 갖는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위가 바람직하며, 또한 불소 원자, 불소 함유 알킬기를 함유하는 노르보르넨 유도체가 바람직하고, 예를 들면 구



체적으로는 화학식 A B (R)<sub>b</sub>COOQ<sup>1</sup> (식 중, A, B 및 C는 H, F, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 불소 함유 알킬기이고, R은 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 불소 함유 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 100의 에테르 결합을 갖는 불소 함유 알킬렌기이며, a는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, b는 0 또는 1이며, -COOQ<sup>1</sup>은 COOH기 또는 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기이되, 단 b가 0이거나 또는 R이 불소 원자를 포함하지 않는 경우에는 A 내지 C 중 어느 하나를 불소 원자 또는 불소 함유 알킬기임)로 표시되는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위가 투명성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

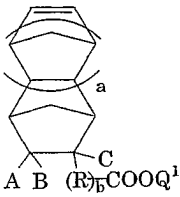
<445> 그 중에서도 바람직한 구체예로서 불소 함유 중합체가 하기 14-4로 표시되며, (M1a-1)+(M2)+(N2-1)=100 몰%라고 했을 때 {(M1a-1)+(N2-1)}/(M2)가 70/30 내지 30/70 몰%의 비이고, 구조 단위 M1a-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 M2를 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N2-1을 1 내지 98 몰%, 구조 단위 N을 0 내지 97 몰% 포함하는 불소 함유 중합체이다.

<446> <화학식 14-4>



<448> 식 중, 구조 단위 M1a-1, M2는 화학식 14-2와 동일하며, 구조 단위 N2-1은 하기 화학식 3-1로 표시되는 노르보르넨 유도체로부터 유래하는 구조 단위이고, 구조 단위 N은 구조 단위 M1a-1, M2 및 N2-1을 구성하는 단량체와 공중합 가능한 단량체로부터 유래하는 구조 단위이다.

<449> <화학식 3-1>



<450> 식 중, COOQ¹은 산에 의해 카르복실기로 변환될 수 있는 산해리성 관능기이고, A, B, C, R, a 및 b는 상기와 동일하다.

<451> 이들은 고감도를 유지하면서 F2 리소그래피에서 고해상도의 미세 레지스트 패턴을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

<452> 화학식 14-4의 불소 함유 중합체에 있어서 (M1a-1)/(N2-1)의 비율은 95/5 내지 40/60 몰%인 것에서 적절하게 선택되는데, 95/5 내지 50/50 몰%인 것이 바람직하고, 90/10 내지 50/50 몰%인 것이 보다 바람직하며, 85/15 내지 60/40 몰%인 것이 더욱 바람직하다.

<453> (M1a-1)의 비율이 지나치게 크면 미노광 부분도 가용화되어 레지스트 패턴을 형성할 수 없게 된다. 미노광 부분이 가용화까지 이르지 않더라도 막감소가 커져 레지스트 패턴의 형상이 둥글게 되거나 해상도가 저하된다. (M1a-1)의 비율이 지나치게 작으면 바탕과의 밀착성이 불충분해져 현상시 박리되어 버리거나, 현상시 현상액이 크레이터링되기 쉬워 균일한 현상을 얻을 수 없다는 문제가 생긴다. 또한, (N2-1)의 비율이 지나치게 작으면 미노광 부분의 팽윤이 발생하기 쉬워 패턴 형상이 팽창되거나, 노광 부분에서 레지스트 중합체의 잔사 차이(녹아 남은 것)가 생기기 쉬워지므로 바람직하지 않다.

<454> 본 발명의 화학식 14, 14-1 내지 14-4의 불소 함유 공중합체는 산에 의한 해리 반응 후에 얻어지는 OH기 함유 공중합체, 또는 OH기와 COOH기가 공존하는 불소 함유 공중합체가 현상액에 대하여 충분한 용해성을 가질 필요가 있다. 따라서, 필요한 산해리성 관능기(상기 불소 함유 중합체 III 또는 IV와 같이 산에 의해 OH기로 변화되는 것에 추가하여 COOH기가 공존하는 경우에는 이들의 합계)의 함유율은 중합체의 구성 성분(단량체의 종류)이나 분자량 등에 의해 좌우되며 상이하지만, 불소 함유 공중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 20 몰% 이상인 것이 바람직하고, 나아가 30 몰% 이상, 보다 바람직하게는 40 몰% 이상 함유된다.

<455> 본 발명자들은 산해리성 관능기를 갖는 불소 함유 중합체를 사용한 레지스트 조성물의 검토, 그것을 이용한 레지스트 패턴 형성의 검토에 있어서 불소 함유 중합체가 실리콘 웨이퍼 기재에 대한 밀착성이 떨어져 현상시 박리, 미세 레지스트 패턴의 균열 발생 등의 문제점이 있다는 것을 발견하였다.

<456> 또한, 레지스트 도막 표면의 발수성이 높고, 패들 현상시 현상액이 크레이터링되며, 현상액이 스며들지 않아 균질한 현상을 얻을 수 없다는 문제도 함께 발견하였다.

<457> 본 발명자들은 이들의 문제점을 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 본 발명의 불소 함유 중합체에서의 산해리성 관능기의 일부를 해리시켜 OH기로 함(산에 의해 OH기로 변화되는 것에 추가하여 COOH기가 공존하는 경우에는 OH기 또는 COOH기 중 적어도 하나로 함)으로써 상기 두가지 문제점을 해결할 수 있다는 것을 발견하였다. 즉, 불소 함유 공중합체로서 극히 일부에서도 부분 해리(또는 "부분 탈보호"라고도 함)된 것을 사용함으로써 기재와의 밀착성이 개선되고, 현상액의 크레이터링도 개선되어 균일한 현상이 가능해지는 것을 발견하였다.

<458> 본 발명의 불소 함유 공중합체에서 산해리성 관능기를 해리(탈보호)시켜 OH기(공존하는 경우에는 OH기 및 COOH기)를 존재시키는 비율은 공중합체의 종류, 조성 등에 따라 다르지만, 해리 후의 OH기(공존하는 경우에는 OH기와 COOH기의 합계)를 불소 함유 공중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여 1.0 몰% 이상, 15 몰% 미만의 범위에서 존재시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1 내지 10 몰%, 더욱 바람직하게는 2 내지 5 몰%이다. 해리율(탈보호율)이 지나치게 높아 OH기(공존하는 경우에는 OH기와 COOH기의 합계)의 함유율이 지나치게 높아지면 현상시 미노광 부분도 가용화되어 레지스트 패턴을 형성할 수 없게 된다.

<459> 해리율(탈보호율)이 지나치게 낮아 OH기(공존하는 경우에는 OH기와 COOH기의 합계)의 함유량이 지나치게 적으면

<460>



기계 밀착성, 현상의 균일성에 대한 효과가 불충분해진다.

- <461> 화학식 14, 14-1 내지 14-4의 불소 함유 중합체의 분자량은 용도, 목적, 사용 형태에 따라 수평균 분자량으로 1000 내지 1000000의 범위에서 선택할 수 있는데, 바람직하게는 3000 내지 700000이고, 더욱 바람직하게는 5000 내지 500000 정도이며, 지나치게 낮은 분자량은 얻어지는 중합체 피막의 내열성이나 기계 특성이 불충분해지기 쉽고, 너무 높은 분자량은 가공성 면에서 불리해지기 쉽다. 특히 코팅용 재료의 형태로서 박층 피막의 형성을 목적으로 하는 경우, 지나치게 높은 분자량은 막제조성에서 불리하여 300000 이하가 바람직하고, 200000 이하가 특히 바람직하다.
- <462> 본 발명의 화학식 14, 14-1 내지 14-4의 산반응성기 함유 불소 함유 중합체는 모두 산반응성 관능기(-OH, -COOH, -OQ<sup>1</sup>, -COOQ<sup>1</sup>)를 갖는 데 특징이 있다. 불소 함유 중합체에 이들 관능기를 도입하는 방법으로서 모든 방법을 이용할 수 있지만, 일반적으로는 ① 상기 관능기를 갖는 단량체를 미리 합성하여 중합해서 얻는 방법, ② 일단, 다른 관능기를 갖는 중합체를 합성하고, 그 중합체에 고분자 반응에 의해 관능기를 변환시켜 상기 관능기를 도입하는 방법 등을 이용할 수 있다.
- <463> ①의 방법에서는 각각 구성 단위에 상당하는 관능기(-OH, -COOH, -OQ<sup>1</sup>, -COOQ<sup>1</sup>)를 갖는 불소 함유 노르보르넨 단량체(M1a 등), 불소 함유 에틸렌성 단량체 (M2), 필요에 따라 임의 성분 (N)에 상당하는 단량체를 공지된 여러가지 방법으로 공중합함으로써 얻을 수 있다. 중합 방법은 라디칼 중합법, 음이온 중합법, 양이온 중합법 등을 이용할 수 있으며, 그 중에서도 본 발명의 중합체를 얻기 위한 각 단량체는 라디칼 중합성이 양호하고, 조성이나 분자량 등의 품질 조절이 용이하며, 공업화하기 쉽다는 점에서 라디칼 중합법이 바람직하게 이용된다. 즉, 중합을 개시하는 데에는 라디칼적으로 진행되는 것이면 수단은 전혀 제한되지 않지만, 예를 들면 유기 또는 무기 라디칼 중합 개시제, 열, 광 또는 전리 방사선 등에 의해 개시된다. 중합의 종류도 용액 중합, 벌크 중합, 현탁 중합, 유화 중합 등을 이용할 수 있다. 또한 분자량은 중합에 사용하는 단량체의 농도, 중합 개시제의 농도, 연쇄 이동제의 농도, 온도에 의해 제어된다. 생성되는 공중합체의 조성은 투입 단량체의 조성에 의해 제어가 가능하다.
- <464> ②의 방법으로 산해리성 또는 산분해성 관능기를 도입하는 예로서는, ①의 방법과 동일하게 하여 화학식 14, 14-1 내지 14-4로 표시되는 관능기 -OQ<sup>1</sup>, -COOQ<sup>1</sup>을 갖지 않는 중합체를 제조한 후, 그 구조 단위 M1a의 OH기 또는 구조 단위 N의 카르복실기를 툴루엔술폰산류 등의 산의 존재하에서 에틸비닐에테르, 디히드로피란 등의 비닐 에테르류를 반응시켜 산분해성 관능기(케탈류)를 도입하는 방법; 1,2-디올을 갖는 불소 함유 중합체에 케톤류를 반응시켜 산분해성 관능기(환상의 아세탈 화합물)를 얻는 방법 등을 이용할 수 있다.
- <465> 산축합 반응성 관능기 Q<sup>2</sup>는 구체적으로는 산 또는 양이온의 작용에 의한 자기 축합, 중축합 또는 가교제의 존재하에서 산의 작용에 의한 가교제와의 축합 반응 또는 중축합 반응을 일으키는 관능기, 또는 산이나 양이온에 의한 전위 반응(예를 들면 피나콜 전위, 카르비놀 전위) 등으로 극성 변화를 일으키는 관능기로서, -OH, -COOH, -CN, -SO<sub>3</sub>H, 에폭시기 등에서 선택되는 것이 바람직한 구체예이다.
- <466> 이들 산축합 반응성 관능기 Q<sup>2</sup>를 갖는 불소 함유 중합체는 네가티브형 포토레지스트에 사용된다. 산에 의한 축합 반응성 관능기는 광산발생제 (B)로부터 에너지선 조사에 의해 발생된 산에 의해 축합·중축합 반응 또는 전위 반응을 일으키는 것으로서, 그에 따라 자기 가교 반응, 분자내 전위 반응, 가교제를 포함하는 조성물에 의해 가교제와의 가교 반응 등이 발생하여 반응 전의 불소 함유 중합체 (A) 자체가 현상액(알칼리 또는 용제)에 가용이었던 것이 불용 또는 난용화되는 기능을 갖는 것이다.
- <467> 또한, 본 발명의 축합 반응성 관능기는 산과의 반응 전에 그 자체가 알칼리나 용제 등의 현상액에 대하여 가용화되는 기능을 부여할 수 있는 것(예를 들면 -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -OH 등)이 그 중에서도 바람직하지만, 산에 의해 축합 반응(가교 반응)되어 현상액에 불용화되는 기능만(-CN, 에폭시기 등)을 갖는 것일 수도 있다. 이 경우 현상액에 대하여 가용화되는 기능을 갖는 다른 관능기와 조합하여 사용하거나, 불소 함유 중합체의 골격 자체를 현상액에 가용화될 수 있는 구조로 함으로써 네가티브형 포토레지스트로서 사용할 수 있다.
- <468> 본 발명의 화학 증폭형 레지스트 조성물에 사용하는 불소 함유 중합체 (A)에 있어서, 구조 단위 M1a로서 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 유도체를 사용함으로써 가교제와의 조합으로 상기의 네가티브형 포토레지스트에 사용할 수 있다.
- <469> 이 경우의 바람직한 노르보르넨 유도체는 상술한 화학식 8 내지 12로 표시된 바람직한 구체예를 마찬가지로 들



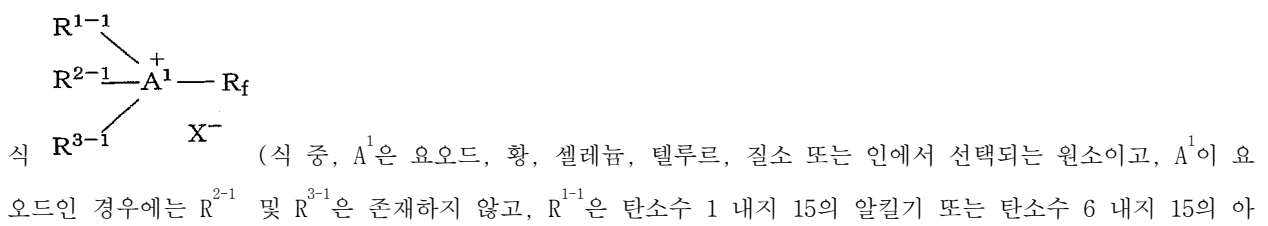
수 있다.

- <470> 본 발명의 불소 함유 알코올 구조를 갖는 노르보르넨 골격을 갖는 불소 함유 중합체는 그 자체가 알칼리 수용액 (레지스트 현상액)에 대하여 용해성이 높기 때문에 네가티브형 포토레지스트로서 유용하다.
- <471> 또한, 상기 산축합 반응성 관능기 Q<sup>2</sup>를 구조 단위 N에 도입함으로써 네가티브형 포토레지스트로서 사용할 수 있다.
- <472> 본 발명의 화학 증폭형 레지스트 조성물에 있어서, 광산발생제 (B)는 그 물질 자체에, 또는 그 물질을 포함하는 레지스트 조성물에 방사선을 조사함으로써 산 또는 양이온을 발생하는 화합물이다. 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수도 있다.
- <473> 광산발생제 (B)로서는, 예를 들면 유기 할로젠 화합물, 술폰산 에스테르, 오늄염, 디아조늄염, 디술폰 화합물 등의 공지된 화합물 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- <474> 구체적으로는 예를 들면 트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 트리스(트리브로모메틸)-s-트리아진, 트리스(디브로모메틸)-s-트리아진, 2,4-비스(트리브로모메틸)-6-p-메톡시페닐-s-트리아진 등의 할로알킬기 함유 s-트리아진 유도체, 1,2,3,4-테트라브로모부탄, 1,1,2,2-테트라브로모에탄, 사브롬화탄소, 요오도포름 등의 할로젠 치환 파라핀계 탄화수소류, 헥사브로모시클로hex산, 헥사클로로시클로hex산, 헥사브로모시클로도데칸 등의 할로젠 치환 시클로파라핀계 탄화수소류, 비스(트리클로로메틸)벤젠, 비스(트리브로모메틸)벤젠 등의 할로알킬기 함유 벤젠 유도체, 트리브로모메틸페닐술폰, 트리클로로메틸페닐술폰 등의 할로알킬기 함유 술폰 화합물류, 2,3-디브로모술폰 등의 할로젠 함유 술폰 화합물류, 트리스(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트 등의 할로알킬기 함유 이소시아누레이트류, 트리페닐술폰염 클로라이드, 트리페닐술폰염 메탄술폰네이트, 트리페닐술폰염 트리플루오로메탄술폰네이트, 트리페닐술폰염 p-톨루엔술폰네이트, 트리페닐술폰염 테트라플루오로보레이트, 트리페닐술폰염 헥사플루오로아르세네이트, 트리페닐술폰염 헥사플루오로포스포네이트 등의 술폰염, 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄술폰네이트, 디페닐요오도늄 p-톨루엔술폰네이트, 디페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트, 디페닐요오도늄 헥사플루오로아르세네이트, 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스포네이트 등의 요오도늄염, p-톨루엔술폰산 메틸, p-톨루엔술폰산 에틸, p-톨루엔술폰산 부틸, p-톨루엔술폰산 페닐, 1,2,3-트리스(p-톨루엔술폰닐옥시)벤젠, p-톨루엔술폰산 벤조인에스테르, 메탄술폰산 메틸, 메탄술폰산 에틸, 메탄술폰산 부틸, 1,2,3-트리스(메탄술폰닐옥시)벤젠, 메탄술폰산 페닐, 메탄술폰산 벤조인에스테르, 트리플루오로메탄술폰산 메틸, 트리플루오로메탄술폰산 에틸, 트리플루오로메탄술폰산 부틸, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄술폰닐옥시)벤젠, 트리플루오로메탄술폰산 페닐, 트리플루오로메탄술폰산 벤조인에스테르 등의 술폰산 에스테르류, 디페닐디술폰 등의 디술폰류, 비스(페닐술폰닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 비스(시클로hex실술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2-메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(3-메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(4-메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2-메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(3-메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(4-메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2-플루오로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(3-플루오로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(4-플루오로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2-플루오로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(3-플루오로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(4-플루오로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2-클로로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(3-클로로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(4-클로로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2-클로로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(3-클로로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(4-클로로페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(3-트리플루오로메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(4-트리플루오로메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2-트리플루오로메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(3-트리플루오로메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(4-트리플루오로메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2-트리플루오로메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(3-트리플루오로메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(4-트리플루오로메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2-트리플루오로메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(3-트리플루오로메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(4-트리플루오로메톡시페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2,4,6-트리메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2,3,4-트리메틸페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2,4,6-트리에틸페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2,3,4-트리에틸페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-(2,4,6-트리에틸페닐술폰닐)디아조메탄, 시클로hex실술폰닐-

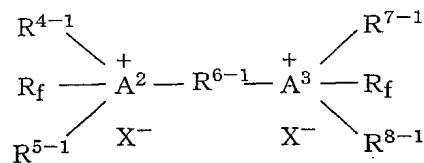
술포닐-(2,3,4-트리에틸페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(3-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(4-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(2-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(3-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(4-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2,4,6-트리에틸페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2,3,4-트리메틸페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2,4,6-트리에틸페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2,3,4-트리에틸페닐술포닐)디아조메탄, 2,4-디메틸페닐술포닐-(2,4,6-트리메틸페닐술포닐)디아조메탄, 2,4-디메틸페닐술포닐-(2,3,4-트리메틸페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2-플루오로페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(3-플루오로페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(4-플루오로페닐술포닐)디아조메탄 등의 술포니아지드류, o-니트로벤질-p-톨루엔술포네이트 등의 o-니트로벤질에스테르류, N,N'-디(페닐술포닐)히드라지드 등의 술포히드라지드류를 들 수 있다.

<475> 광산발생제로서는 발생하는 산이 술포산, 술펜산, 술포산 중 어느 하나인 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 트리페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 디페닐요오드늄 p-톨루엔술포네이트 등의 오늄의 술포산염, p-톨루엔술포산 페닐, 1,2,3-트리스(p-톨루엔술포닐옥시)벤젠 등의 술포산 에스테르류, 디페닐디술포 등의 디술포류, 비스(페닐술포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸페닐술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(2-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(3-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(4-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(2-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(3-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(4-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(2-플루오로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(3-플루오로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(4-플루오로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(2-플루오로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(3-플루오로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(4-플루오로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(2-클로로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(3-클로로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(4-클로로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(2-클로로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(3-클로로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(4-클로로페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(3-트리플루오로메틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(4-트리플루오로메틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(3-트리플루오로메틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(4-트리플루오로메틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(2-트리플루오로메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(3-트리플루오로메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(4-트리플루오로메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(2-트리플루오로메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(3-트리플루오로메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(4-트리플루오로메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(2,4,6-트리메틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(2,3,4-트리메틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로헥실술포닐-(2,4,6-트리에틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(2,4,6-트리메틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(2,3,4-트리메틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(2,4,6-트리에틸페닐술포닐)디아조메탄, 시클로펜틸술포닐-(2,3,4-트리에틸페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(3-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(4-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(2-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(3-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(4-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2,4,6-트리메틸페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2,3,4-트리메틸페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2,4,6-트리에틸페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2,3,4-트리에틸페닐술포닐)디아조메탄, 2,4-디메틸페닐술포닐-(2,4,6-트리메틸페닐술포닐)디아조메탄, 2,4-디메틸페닐술포닐-(2,3,4-트리메틸페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(2-플루오로페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(3-플루오로페닐술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐-(4-플루오로페닐술포닐)디아조메탄 등의 술포니아지드류, o-니트로벤질-p-톨루엔술포네이트 등의 o-니트로벤질에스테르류 등을 들 수 있지만, 특히 술포아지드류가 바람직하다.

<476> 또한, 상기 예시에 추가하여 불소 원자를 함유하는 오늄염형의 광산발생제도 사용할 수 있으며, 예를 들면 화학



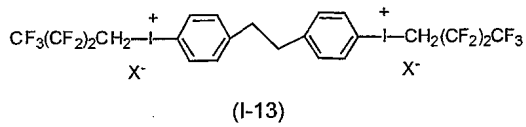
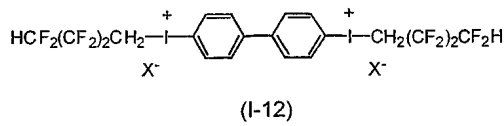
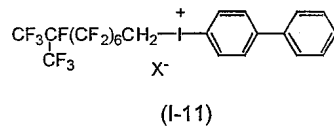
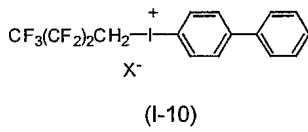
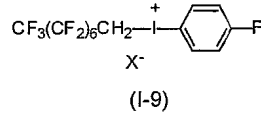
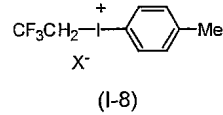
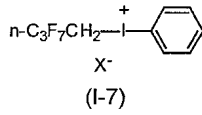
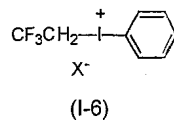
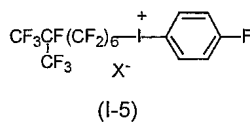
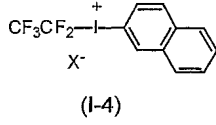
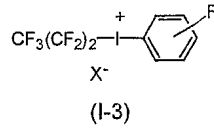
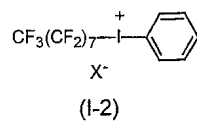
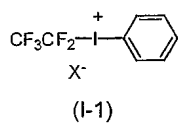
릴기이며, A<sup>1</sup>이 황, 셀레늄 또는 텔루르인 경우에는 R<sup>3-1</sup>은 존재하지 않고, R<sup>1-1</sup> 및 R<sup>2-1</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 디알킬아미노기, 탄소수 7 내지 35의 알킬아릴아미노기 또는 탄소수 12 내지 40의 디아릴아미노기이며, R<sup>1-1</sup>과 R<sup>2-1</sup>은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있고, A<sup>1</sup>이 질소 또는 인인 경우에는 R<sup>1-1</sup>, R<sup>2-1</sup> 및 R<sup>3-1</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 디알킬아미노기, 탄소수 7 내지 35의 알킬아릴아미노기 또는 탄소수 12 내지 40의 디아릴아미노기이고, R<sup>1-1</sup>과 R<sup>2-1</sup> 및 R<sup>3-1</sup>은 각각 서로 결합하여 1개 이상의 환을 형성할 수도 있으며, 또는 R<sup>3-1</sup>은 존재하지 않고, R<sup>1-1</sup>과 R<sup>2-1</sup>이 결합하여 A<sup>1</sup>을 포함하는 방향족환을 형성할 수도 있되, 단 상기 알킬기, 디알킬아미노기의 알킬기 및 알킬아릴아미노기의 알킬기는 아릴기, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 또는 규소 원자로 치환되거나, 분지되거나, 환을 형성할 수도 있으며, 상기 아릴기, 알킬아릴아미노기의 아릴기 및 디아릴아미노기의 아릴기는 알킬기, 할로알킬기, 할로젠 원자, 알콕실기, 아릴옥시기, 니트로기, 아미드기, 시아노기, 알카노일기, 알로일기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기 또는 아실옥시기로 치환될 수도 있고, R<sub>f</sub>는 분지되거나 환을 형성할 수도 있는 탄소수 1 내지 15의 퍼플루오로알킬기 또는 이 퍼플루오로알킬기의 불소 중 일부가 수소로 치환된 것이며, X<sup>-</sup>는 브론스테드산의 공액 염기(임)로 표시되는 플루오로



알킬오늄염 또는 화학식 (식 중, A<sup>2</sup> 및 A<sup>3</sup>은 동일하거나 또는 상이하며 모두 요오드, 황, 셀레늄, 텔루르, 질소 또는 인에서 선택되는 원소이고, A<sup>2</sup> 또는 A<sup>3</sup>이 요오드인 경우에는 R<sup>4-1</sup>, R<sup>5-1</sup>, R<sup>7-1</sup> 및 R<sup>8-1</sup>은 존재하지 않으며, A<sup>2</sup> 또는 A<sup>3</sup>이 황, 셀레늄 또는 텔루르인 경우에는 R<sup>5-1</sup> 및 R<sup>8-1</sup>은 존재하지 않고, R<sup>4-1</sup> 및 R<sup>7-1</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 디알킬아미노기, 탄소수 7 내지 35의 알킬아릴아미노기 또는 탄소수 12 내지 40의 디아릴아미노기이며, A<sup>2</sup> 또는 A<sup>3</sup>이 질소 또는 인인 경우에는 R<sup>4-1</sup>, R<sup>5-1</sup>, R<sup>7-1</sup> 및 R<sup>8-1</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 디알킬아미노기, 탄소수 7 내지 35의 알킬아릴아미노기 또는 탄소수 12 내지 40의 디아릴아미노기이고, R<sup>4-1</sup>과 R<sup>5-1</sup>, 또는 R<sup>7-1</sup>과 R<sup>8-1</sup>은 각각 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있되, 단 상기 알킬기, 디알킬아미노기의 알킬기 및 알킬아릴아미노기의 알킬기는 아릴기, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 또는 규소 원자로 치환되거나, 분지되거나, 환을 형성할 수도 있으며, 상기 아릴기, 알킬아릴아미노기의 아릴기 및 디아릴아미노기의 아릴기는 알킬기, 할로알킬기, 할로젠 원자, 알콕실기, 아릴옥시기, 니트로기, 아미드기, 시아노기, 알카노일기, 알로일기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기 또는 아실옥시기로 치환될 수도 있고, R<sup>6-1</sup>은 아릴기, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 또는 규소 원자로 치환되거나, 분지되거나, 환을 형성할 수도 있는 탄소수 1 내지 15의 알킬렌기이며, R<sub>f</sub>는 분지되거나 환을 형성할 수도 있는 탄소수 1 내지 15의 퍼플루오로알킬기 또는 이 퍼플루오로알킬기의 불소 중 일부가 수소로 치환된 것이고, X<sup>-</sup>는 브론스테드산의 공액 염기(임)로 표시되는 플루오로알킬오늄염형 등을 바람직하게 들 수 있다.

<477>

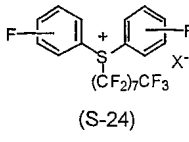
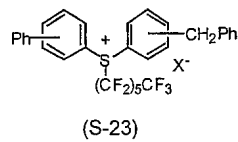
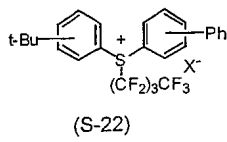
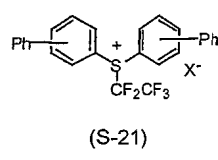
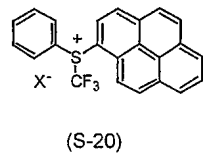
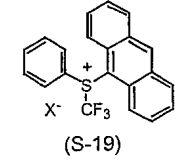
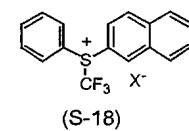
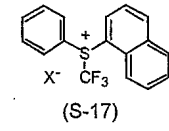
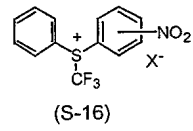
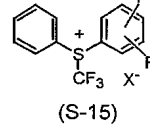
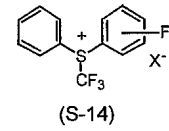
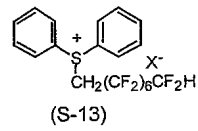
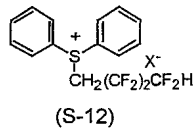
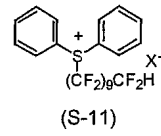
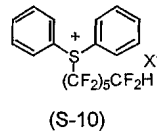
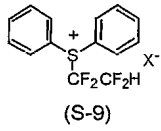
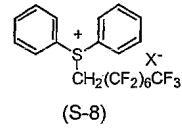
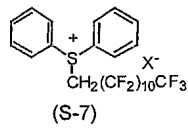
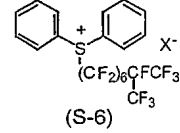
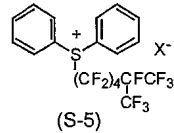
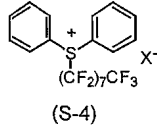
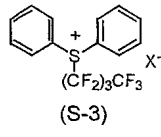
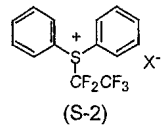
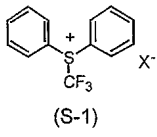
구체 예로서는 중심 원소가 요오드인 플루오로알킬오늄염:



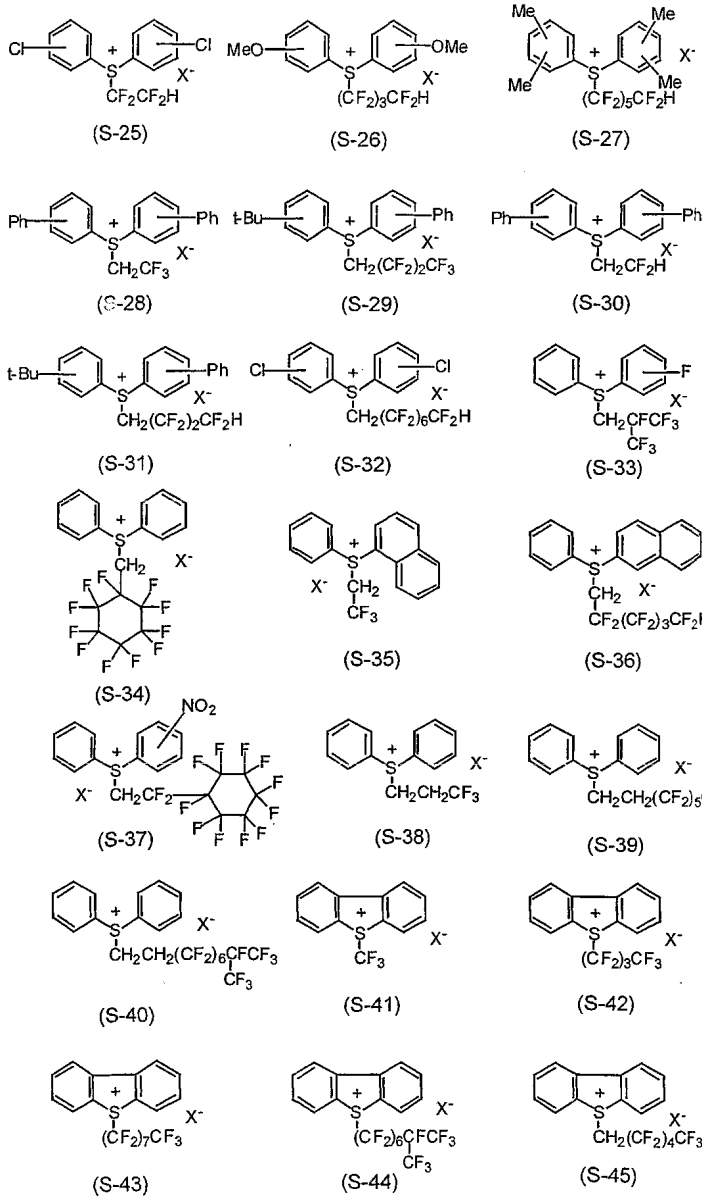
<478>

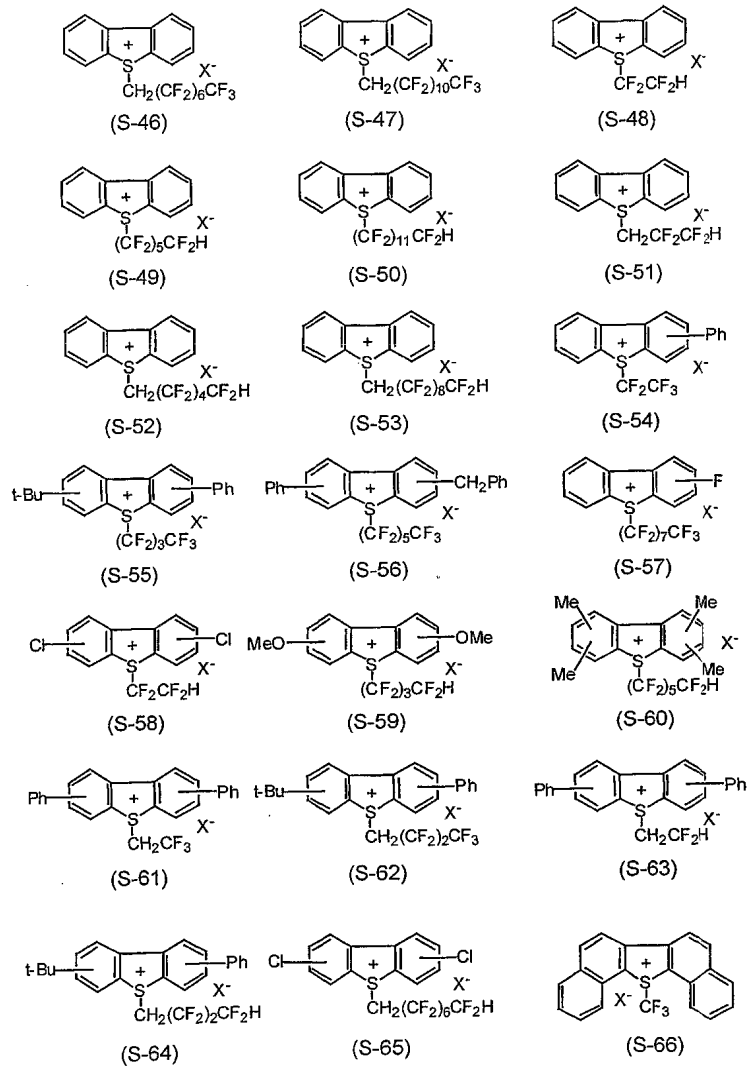
<479>

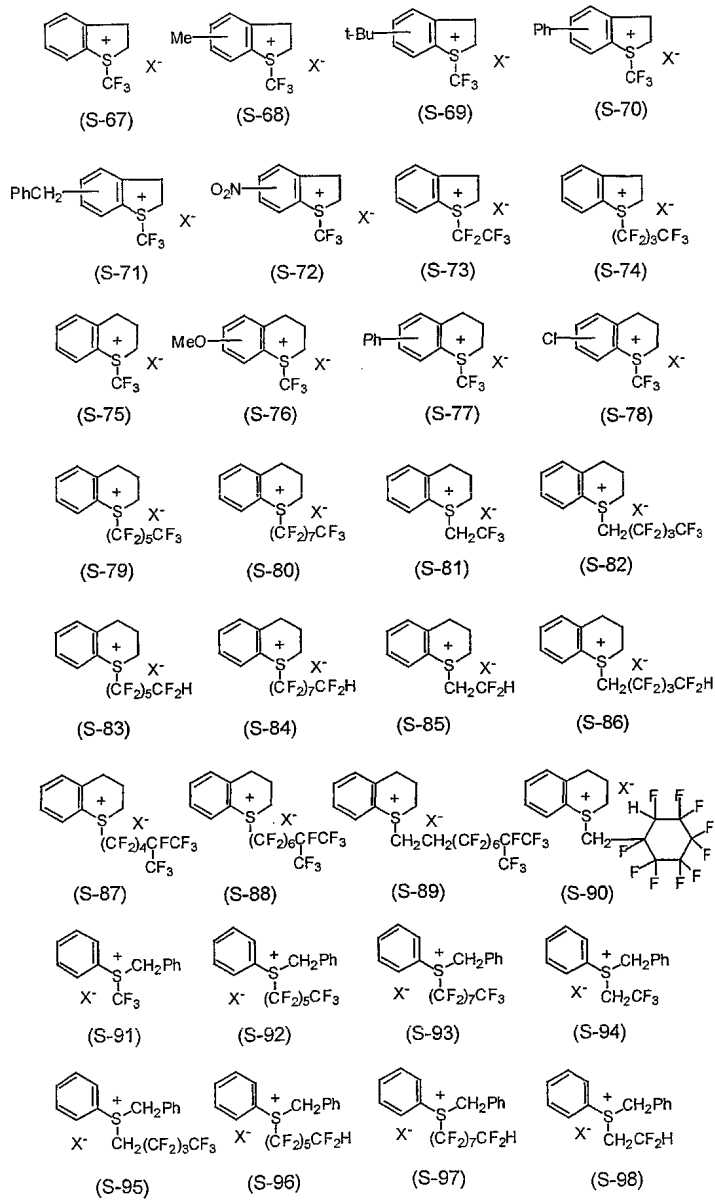
중심 원소가 황인 플루오로알킬오늄염:



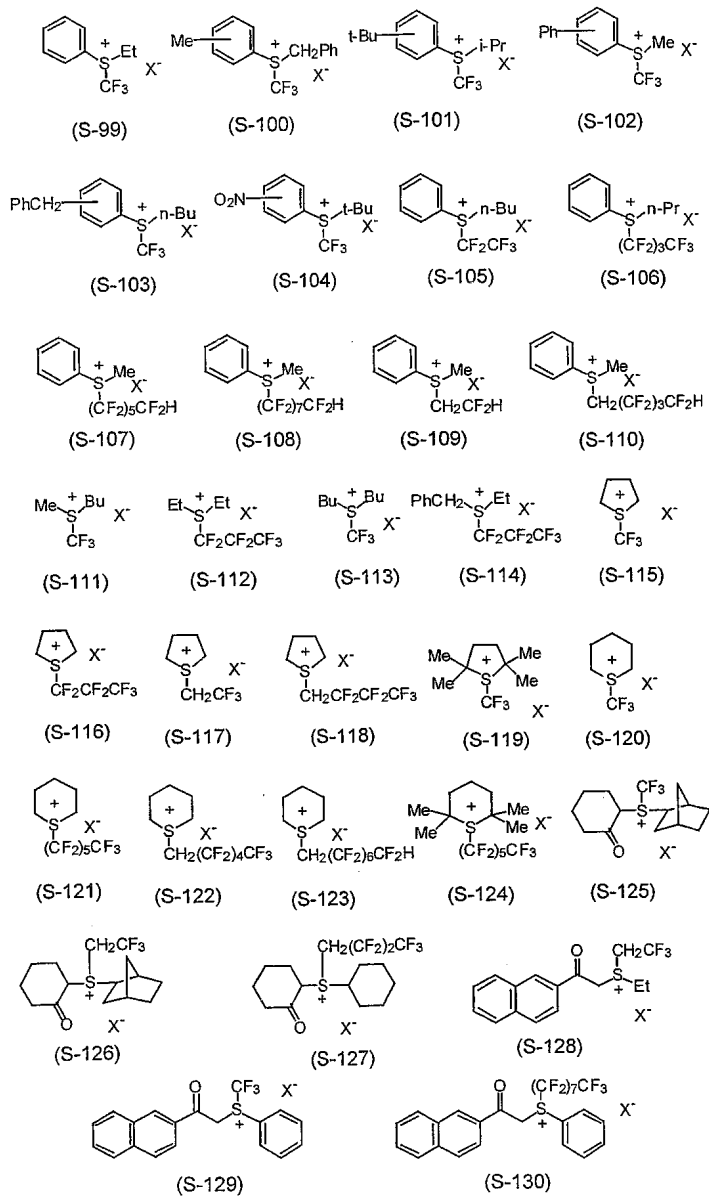
<480>

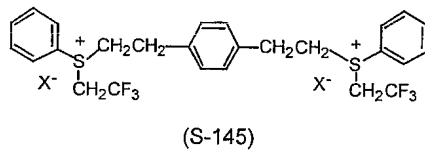
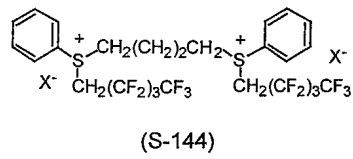
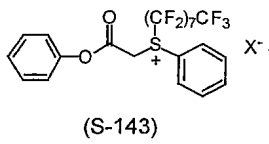
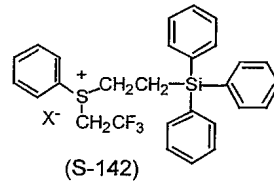
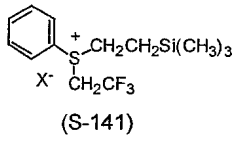
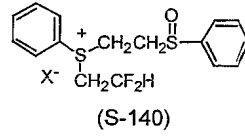
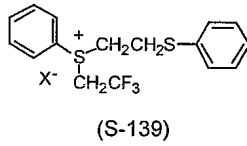
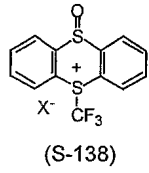
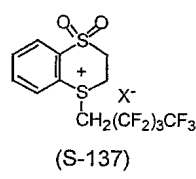
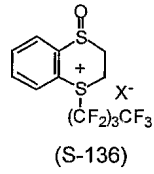
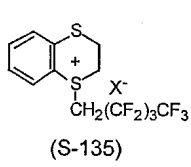
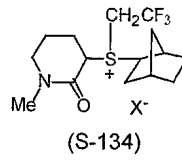
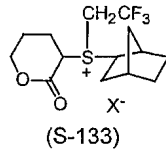
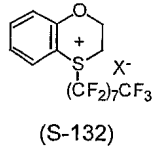
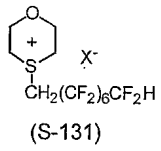






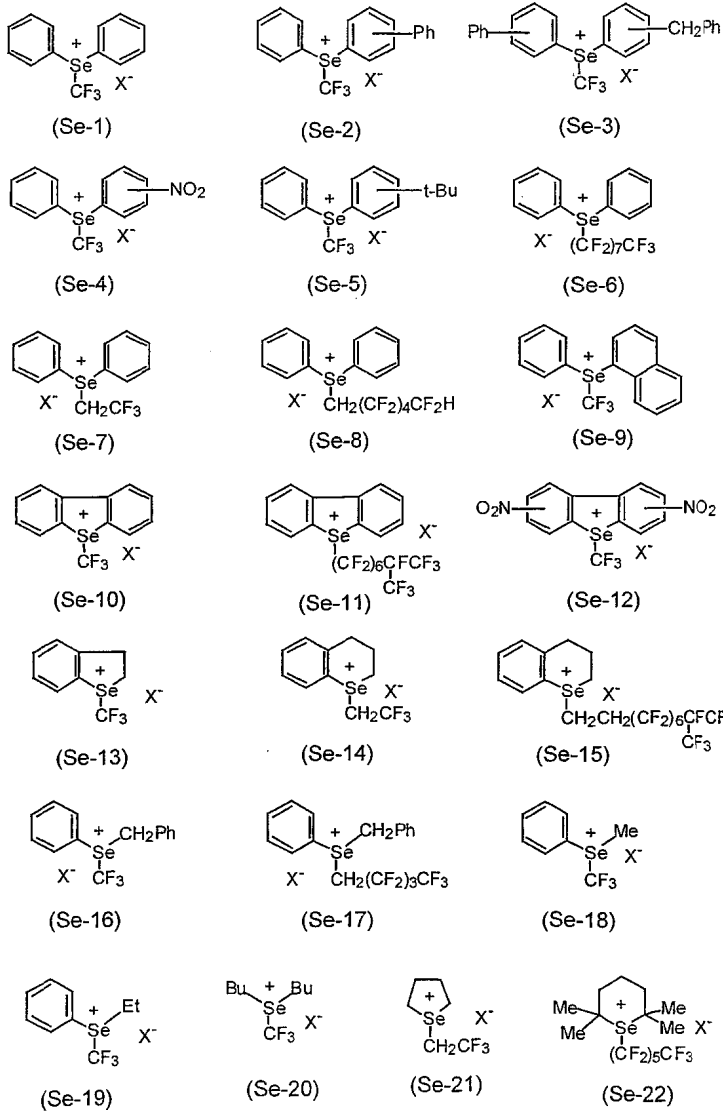






<486>

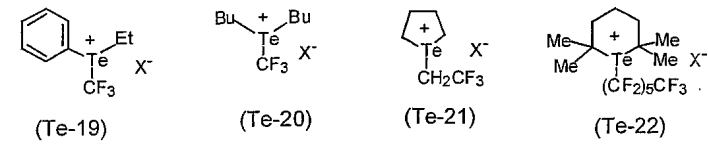
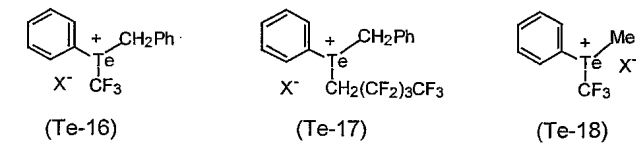
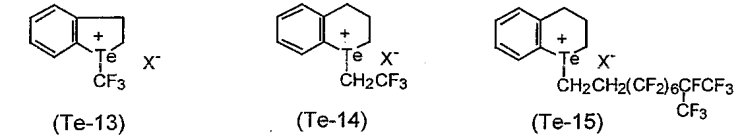
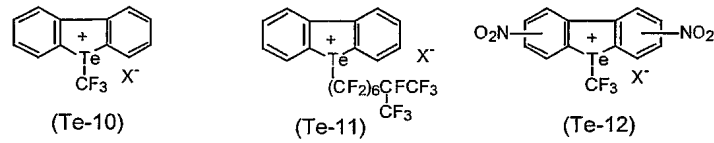
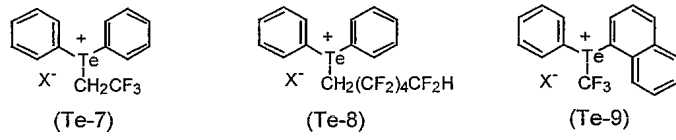
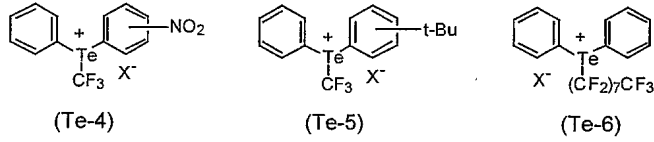
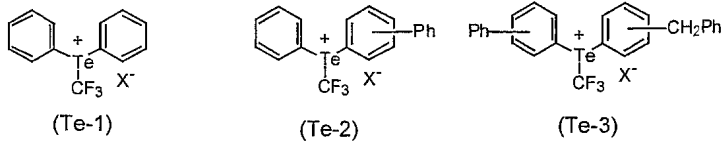
중심 원소가 셀레늄인 플루오로알킬오늄염:



<487>

<488>

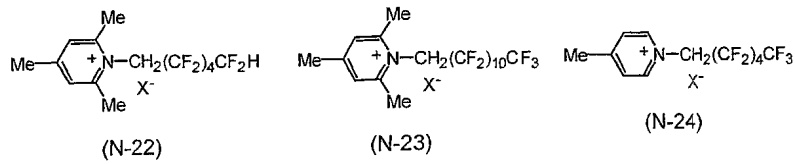
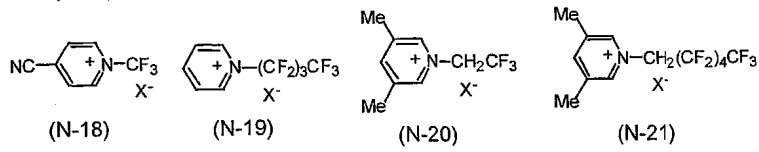
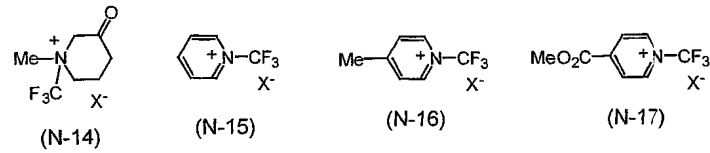
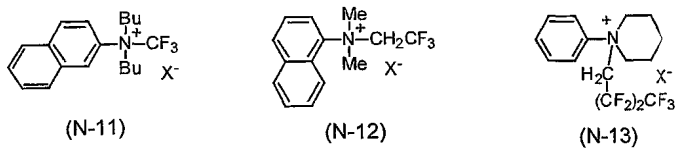
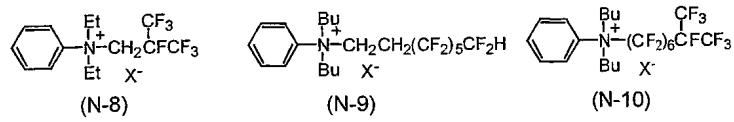
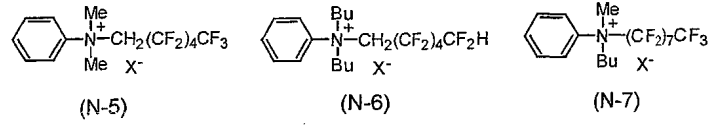
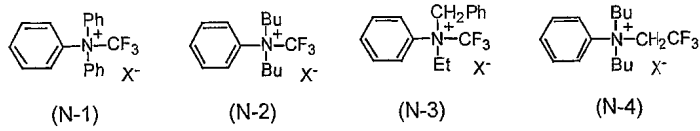
중심 원소가 텔루르인 플루오로알킬오늄염:



<489>

<490>

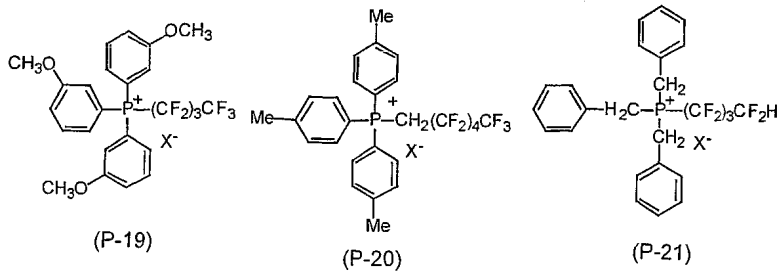
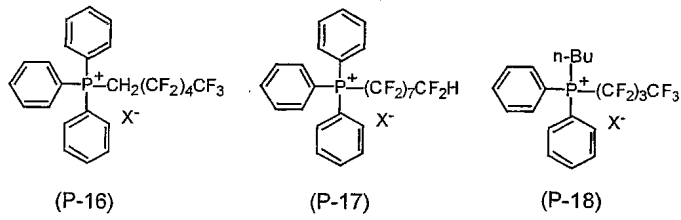
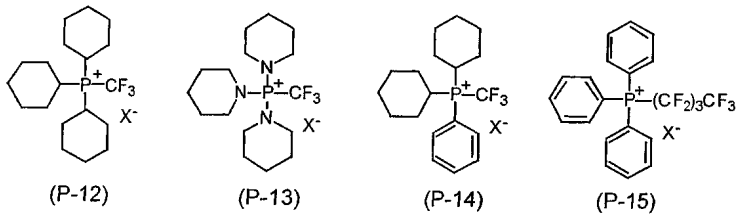
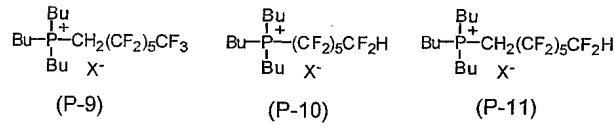
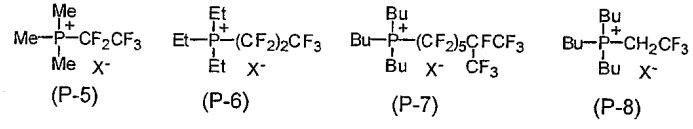
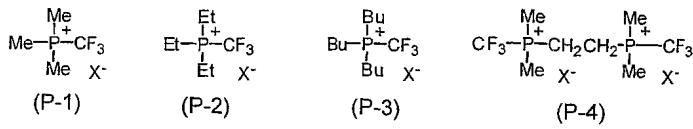
중심 원소가 질소인 플루오로알킬오늄염:



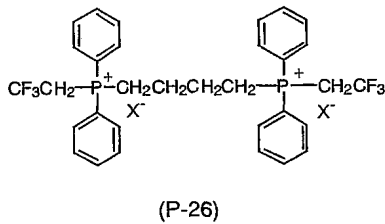
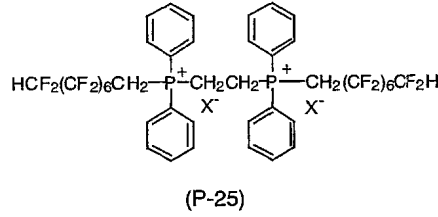
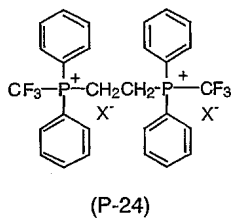
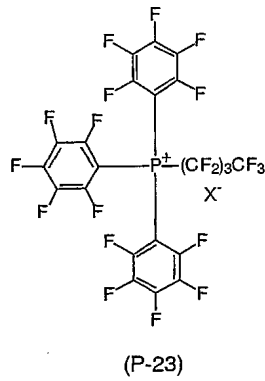
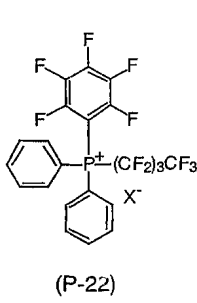
<491>

<492>

중심 원소가 인인 플루오로알킬요염:



<493>



<494>

<495>

이들 예시된 플루오로알킬요늄염에서의 X<sup>-</sup>는 브뢴스테드산의 공액 염기이다. 브뢴스테드산으로서는 트리플루오로메탄술폰산, 테트라플루오로에탄술폰산, 퍼플루오로부탄술폰산, 퍼플루오로펜탄술폰산, 퍼플루오로헥산술폰산, 퍼플루오로옥탄술폰산, 디플루오로메탄술폰산 등의 플루오로알킬술폰산 외에 메탄술폰산, 트리클로로메탄술폰산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 황산, 플루오로술폰산, 클로로술폰산, HBF<sub>4</sub>, HSbF<sub>6</sub>, HPF<sub>6</sub>, HSBCl<sub>5</sub>F, HSBCl<sub>6</sub>, HAsF<sub>6</sub>, HBCl<sub>3</sub>F, HAICl<sub>4</sub> 등을 들 수 있지만, 이것들로 한정되는 것은 아니다. 특히, 강산이고 불화수소나 염화수소를 발생하지 않는다는 점에서 플루오로알킬술폰산이 바람직하다.

<496>

이들 불소 함유 알킬기를 갖는 요늄염은 그 자체가 진공 자외 영역에서의 투명성이 높다는 점에서 바람직하며, 또한 한편으로는 본 발명의 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에서의 산반응성을 갖는 불소 함유 중합체 (A)와의 상용성이 양호하다는 점에서 바람직하다.

<497>

본 발명의 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에서의 광산발생제의 함유량은 산반응성을 갖는 불소 함유 중합체 (A) 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부가 바람직하고, 0.2 내지 20 중량부가 더욱 바람직하며, 0.5 내지 10 중량부가 가장 바람직하다.

<498>

광산발생제의 함유량이 0.1 중량부보다 적어지면 감도가 낮아지고, 30 중량부보다 많이 사용하면 광산발생제의 광을 흡수하는 양이 많아져 광이 기관까지 충분히 도달하지 않게 되어 해상도가 저하되기 쉬워진다.

<499>

또한, 본 발명의 포토레지스트 조성물에는 상기한 광산발생제로부터 발생한 산에 대하여 염기로서 작용할 수 있는 유기 염기를 첨가할 수도 있다.

<500>

유기 염기의 첨가 목적은 노광에서부터 PEB까지의 사이에 광산발생제로부터 발생한 산이 이동하여 레지스트 패턴이 치수 변동을 일으키는 것을 방지하기 위해서이다. 따라서, 상기한 바와 같이 광산발생제로부터 발생한 산을 중화할 수 있는 화합물이라면 특별히 한정되지 않지만, 염기로서 무기 화합물을 사용하면 패턴 형성 후 레지스트를 제거한 후에 미량의 잔사가 생겨 악영향을 미치기 때문에 유기 염기가 바람직하다. 유기 염기란 질소 함유 화합물에서 선택되는 유기 아민 화합물이며, 구체적으로는 피리미딘, 2-아미노피리미딘,

4-아미노피리미딘, 5-아미노피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 2,5-디아미노피리미딘, 4,5-디아미노피리미딘, 4,6-디아미노피리미딘, 2,4,5-트리아미노피리미딘, 2,4,6-트리아미노피리미딘, 4,5,6-트리아미노피리미딘, 2,4,5,6-테트라아미노피리미딘, 2-히드록시피리미딘, 4-히드록시피리미딘, 5-히드록시피리미딘, 2,4-디히드록시피리미딘, 2,5-디히드록시피리미딘, 4,5-디히드록시피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 2,4,5-트리히드록시피리미딘, 2,4,6-트리히드록시피리미딘, 4,5,6-트리히드록시피리미딘, 2,4,5,6-테트라히드록시피리미딘, 2-아미노-4-히드록시피리미딘, 2-아미노-5-히드록시피리미딘, 2-아미노-4,5-디히드록시피리미딘, 2-아미노-4,6-디히드록시피리미딘, 4-아미노-2,5-디히드록시피리미딘, 4-아미노-2,6-디히드록시피리미딘, 2-아미노-4-메틸피리미딘, 2-아미노-5-메틸피리미딘, 2-아미노-4,5-디메틸피리미딘, 2-아미노-4,6-디메틸피리미딘, 4-아미노-2,5-디메틸피리미딘, 4-아미노-2,6-디메틸피리미딘, 2-아미노-4-메톡시피리미딘, 2-아미노-5-메톡시피리미딘, 2-아미노-4,5-디메톡시피리미딘, 2-아미노-4,6-디메톡시피리미딘, 4-아미노-2,5-디메톡시피리미딘, 4-아미노-2,6-디메톡시피리미딘, 2-히드록시-4-메틸피리미딘, 2-히드록시-5-메틸피리미딘, 2-히드록시-4,5-디메틸피리미딘, 2-히드록시-4,6-디메틸피리미딘, 4-히드록시-2,5-디메틸피리미딘, 4-히드록시-2,6-디메틸피리미딘, 2-히드록시-4-메톡시피리미딘, 2-히드록시-4-메톡시피리미딘, 2-히드록시-5-메톡시피리미딘, 2-히드록시-4,5-디메톡시피리미딘, 2-히드록시-4,6-디메톡시피리미딘, 4-히드록시-2,5-디메톡시피리미딘, 4-히드록시-2,6-디메톡시피리미딘 등의 피리미딘 화합물류, 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2,6-디메틸피리딘 등의 피리딘 화합물류, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민, 트리스(히드록시메틸)아미노메탄, 비스(2-히드록시에틸)이미노트리스(히드록시메틸)메탄 등의 탄소수 1 이상 4 이하의 히드록시알킬기로 치환된 아민류, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀 등의 아미노페놀류 등을 들 수 있다. 유기 염기로서는 피리미딘류, 피리딘류 또는 히드록시기를 갖는 아민류가 바람직하며, 특히 히드록시기를 갖는 아민류가 바람직하다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합 사용할 수도 있다. 본 발명의 포토레지스트 조성물에서의 유기 염기의 함유량은 광산발생제의 함유량에 대하여 0.1 내지 100 몰%가 바람직하고, 1 내지 50 몰%가 더욱 바람직하다. 0.1 몰%보다 적은 경우에는 해상성이 낮고, 100 몰%보다 많은 경우에는 저감도가 되는 경향이 있다.

<501> 또한, 본 발명의 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 있어서, 산촉합성 관능기를 갖는 불소 함유 중합체 (A)를 사용하여 네가티브형 레지스트 조성물로 하는 경우, 상기와 같이 필요에 따라 가교제를 사용할 수도 있다.

<502> 사용하는 가교제로서는 특별히 제한되지 않으며, 종래 네가티브형 레지스트의 가교제로서 관용되고 있는 것 중에서 임의적으로 선택하여 사용할 수 있다.

<503> 예를 들면 N-메틸올화 멜라민, N-알콕시메틸올화 멜라민 화합물, 요소 화합물, 에폭시 화합물, 이소시아네이트 화합물 등이 바람직한 구체예이다.

<504> 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 그 중에서도 상기 멜라민 수지와 요소 수지를 조합하여 사용하는 것이 유리하다.

<505> 본 발명의 포토레지스트(특히 네가티브형) 조성물에서의 가교제의 함유 비율은 산반응성을 갖는 불소 함유 중합체 (A) 100 중량부에 대하여 3 내지 70 중량부, 바람직하게는 5 내지 50 중량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 40 중량부의 범위에서 선택된다. 3 중량부 미만에서는 레지스트 패턴이 형성되기 어렵고, 70 중량부를 초과하면 광투과성이 저하되어 해상도가 저하되기 쉬워지거나 현상성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<506> 본 발명의 포토레지스트 조성물은 필요에 따라 용해 억제제, 증감제, 염료, 접착성 개량제, 보수제 등 이 분야에서 관용되고 있는 각종 첨가제를 더 함유할 수도 있다. 화학 증폭형 레지스트로 산을 발생시키기 위해서는 물의 존재가 필수적인데, 폴리프로필렌글리콜 등의 보수제를 소량 존재시킴으로써 산을 효과적으로 발생시킬 수 있다.

<507> 이들 첨가제를 사용하는 경우, 이들의 양은 합계로 조성물 중의 전체 고형분 중량에 대하여 20 중량% 정도까지이다.

<508> 본 발명의 화학 증가형 포토레지스트 조성물에 있어서, 용제 (C)는 산반응성 관능기를 갖는 불소 함유 중합체 (A), 광산발생제 (B) 및 상기 예시된 각종 첨가제를 용해할 수 있는 것이며, 양호한 도장성(표면 평활성, 막두께의 균일성 등)을 얻을 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있다.

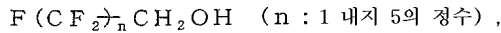
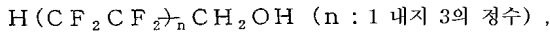
<509> 바람직한 용제 (C)로서는, 예를 들면 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 셀로솔브계 용매, 디에틸옥살레이트, 피루브산 에틸, 에틸-2-히드록시부틸레이트, 에틸아세토아세테이트, 아세트산 부틸, 아세트산 아밀, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 2-히드록시이소부티르산 메틸, 2-히드록시이소부티르산 에틸 등의 에



스테르계 용매, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜 디메틸에테르 등의 프로필렌글리콜계 용매, 2-헥사논, 시클로헥사논, 메틸아미노케톤, 2-헵타논 등의 케톤계 용매, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 클로로톨루엔 등의 방향족 탄화수소류 또는 이들의 2종 이상의 혼합 용매 등을 들 수 있다.

<510> 또한, 불소 함유 중합체 (A)의 용해성을 향상시키기 위해 필요에 따라 불소계 용제를 사용할 수도 있다.

<511> 예를 들면  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-141b),  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2/\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$  혼합물(HCFC-225), 퍼플루오로헥산, 퍼플루오로(2-부틸테트라히드로푸란), 메톡시-노나플루오로부탄, 1,3-비스트리플루오로메틸벤젠 등 외에



<512>  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$  등의 불소계 알코올류, 벤조트리플루오라이드, 퍼플루오로벤젠, 퍼플루오로(트리부틸아민),  $\text{ClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CFCl}_2$  등을 들 수 있다.

<513> 이들 불소계 용제도 단독으로, 또는 불소계 용제들끼리, 또는 비불소계와 불소계의 2종 이상을 혼합 용매로서 사용할 수도 있다.

<514> 이들 용제 (C)의 양은 용해시키는 고형분의 종류나 도포하는 기재, 목표로 하는 막두께 등에 따라 선택되지만, 도포의 용이성이라는 관점에서 레지스트 조성물의 전체 고형분 농도가 0.5 내지 70 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 특히 5내지 30 중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다.

<515> 본 발명의 화학 증폭형 레지스트 조성물의 사용 방법으로서의 종래의 포토레지스트 기술의 레지스트 패턴 형성 방법이 이용되지만, 바람직하게 행하기 위해서는 우선 실리콘 웨이퍼와 같은 지지체 상에 상기 레지스트 조성물의 용액을 스핀너 등으로 도포하고 건조하여 감광층을 형성시키고, 여기에 축소 투영 노광 장치 등에 의해 자외선, deep-UV, 엑시머 레이저광, X선을 원하는 마스크 패턴을 통해 조사하거나, 또는 전자선에 의해 모화하여 가열한다. 이어서, 이것을 현상액, 예를 들면 1 내지 10 중량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액과 같은 알칼리성 수용액 등을 이용하여 현상 처리한다. 이 형성 방법으로 마스크 패턴에 충실한 화상을 얻을 수 있다.

<516> 그 중에서도 본 발명의 화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용함으로써 진공 자외 영역에서도 투명성이 높은 레지스트 피막(감광층)을 형성할 수 있다는 것을 발견하였다. 그에 따라 특히 금후 0.1  $\mu\text{m}$ 의 테크놀로지 노드를 목표로 하여 개발 중인  $\text{F}_2$  레이저(157 nm 파장)를 이용한 포토리소그래피 공정에 바람직하게 이용할 수 있는 것이다.

### 실시예

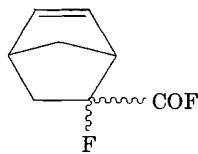
<517> 이어서 합성에, 실시예 등에 기초하여 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

<518> <합성에 1>

<519> (-COF기를 갖는 노르보르넨의 합성)

<520> 환류 냉각기, 온도계, 교반기, 적하 깔때기를 구비한 유리제 500 ml의 사구 플라스크에 시클로펜타디엔 136 g과 히드로퀴논 1.0 g을 넣고 0 내지 5  $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각하였다. 질소 기류하에  $\alpha$ -플루오로아크릴산 플루오라이드 ( $\text{CH}_2=\text{CFCOF}$ ) 233 g을 3 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 3 시간 교반하였다.

<521> 반응 혼합물로부터 감압 증류에 의해 -COF기를 갖는 노르보르넨 화합물인 5-노르보르넨-2-카르복실산 플루오라이드



이드 (용점 73 내지 75  $^{\circ}\text{C}$ /45 mmHg) 360 g을 얻었다(수율 90 %).

<522> 이 화합물에 대하여 GC-Mass,  $^{19}\text{F}$ -NMR 및  $^1\text{H}$ -NMR로 분석하여 상기 구조를 동정하였다.

<523> <실시예 1>

<524> ((5-노르보르넨-2-일)트리플루오로메틸케톤의 합성)

<525> 온도계, 3 방향 코크를 부착한 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 100 ml의 삼구 플라스크에 5-노르보르넨-2-카르복실산 메틸에스테르(엔도와 엑소의 혼합물) 17 g(112 mmol) 및 불화세슘 0.45 g(3 mmol)을 넣고, 질소 가스 분위기하에 빙욕 중에서 냉각하였다. 플라스크 내의 온도를 3 내지 10 °C로 유지하면서 교반하에 CF<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> 22 g(156 mmol)을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 실온으로 되돌려 3 시간 교반한 후, 테트라부틸암모늄플로라이드 2 g(8 mmol)을 첨가하여 1 시간 교반하였다. 반응 용액을 빙수 중에 부어 디에틸에테르로 추출하였다. 유기상을 염화칼슘으로 건조한 후, 감압 증류에 의해 정제하여 (5-노르보르넨-2-일)트리플루오로메틸케톤 12 g(수율 56 %, 5-노르보르넨-2-카르복실산 메틸에스테르 기준)을 얻었다.

<526> 이것은 하기의 물성을 갖고 있었다.

<527> <sup>19</sup>F-NMR(용매: CDCl<sub>3</sub>): -78.0(s, CF<sub>3</sub>, 엑소체), -78.3(s, CF<sub>3</sub>, 엔도체)

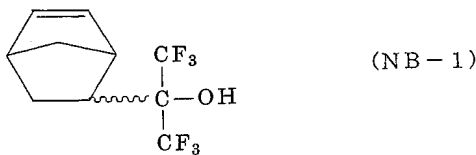
<528> MS: 190(M<sup>+</sup>), 121(M<sup>+</sup>-CF<sub>3</sub>), 66(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)

<529> IR: 1753 cm<sup>-1</sup>(C=O), 1574 cm<sup>-1</sup>(C=C)

<530> <실시예 2>

<531> ((5-노르보르넨-2-일)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(NB-1)의 합성)

<532> 온도계, 3 방향 코크를 부착한 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 100 ml의 삼구 플라스크에 (5-노르보르넨-2-일)트리플루오로메틸케톤(엔도와 엑소의 혼합물) 12 g(64 mmol), CF<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> 11 g(79 mmol) 및 THF 20 ml를 넣고 질소 가스 분위기하에 드라이아이스 아세톤 배스 중에서 냉각하였다. 플라스크 내의 온도를 -70 °C 이하로 유지하면서 교반하에 1 M 테트라부틸암모늄플로라이드의 THF 용액 3 ml(3 mmol)를 천천히 적하하였다. 플라스크를 실온으로 되돌려 3 시간 교반한 후, 5 % 염산을 20 ml 첨가하여 3 시간 더 교반하였다. 디에틸에테르로 추출하고 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세정한 후, 유기상을 염화칼슘으로 건조하였다. 용매를 증류 제거한 후, 감압 증류에 의해 정제하여 (5-노르보르넨-2-일)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(NB-1) 11 g(수율 65 %, (5-노르보르넨-2-일)트리플루오로메틸케톤 기준)을 얻었다.



<533>

<534> NB-1은 하기의 물성을 갖고 있었다.

<535> <sup>19</sup>F-NMR(용매: CDCl<sub>3</sub>): -74.0(q, CF<sub>3</sub>, 엔도체), -74.9(q, CF<sub>3</sub>, 엑소체), -75.3 (q, CF<sub>3</sub>, 엔도체), -76.8(q, CF<sub>3</sub>, 엑소체)

<536> MS: 260(M<sup>+</sup>), 191(M<sup>+</sup>-CF<sub>3</sub>), 125, 97, 66(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)

<537> IR: 3510 cm<sup>-1</sup>(O-H), 1579 cm<sup>-1</sup>(C=C)

<538> <실시예 3>

<539> ((5-노르보르넨-2-일)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(NB-1)의 원 포트 합성)

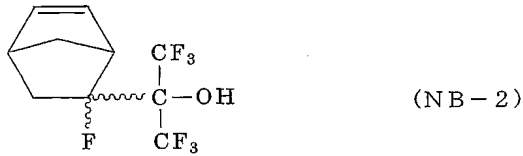
<540> 온도계, 3 방향 코크를 부착한 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 100 ml의 삼구 플라스크에 5-노르보르넨-2-카르복실산 메틸에스테르(엔도와 엑소의 혼합물) 1.3 g(8.5 mmol), CF<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> 6.1 g(43 mmol) 및 헥산 15 ml를 넣고 질소 가스 분위기하에 빙욕 중에서 냉각하였다. 플라스크의 온도를 3 내지 10 °C로 유지하면서 교반하에 1 M 테트라부틸암모늄플로라이드의 THF 용액 2 ml(2 mmol)를 4 시간 이상에 걸쳐 천천히 적하하였다. 플라스크를

실온으로 되돌려 24 시간 교반한 후, 반응 용액을 분석했더니 5-노르보르넨-2-카르복실산 메틸에스테르가 28 %, (5-노르보르넨-2-일)트리플루오로메틸케톤이 52 %, (5-노르보르넨-2-일)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(NB-1)이 20 %였다.

<541> <실시예 4>

<542> ((2-플루오로-5-노르보르넨-2-일)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(NB-2)의 원 포트 합성)

<543> 온도계, 3 방향 코크를 부착한 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 100 ml의 삼구 플라스크에 합성에 1에서 합성한 5-노르보르넨-2-카르복실산 플루오라이드(엔도와 엑소의 혼합물) 27.7 g(168 mmol) 및 불화칼륨 28 g(482 mmol)을 넣고, 질소 가스 분위기하에 빙욕 중에서 냉각하였다. 플라스크 내의 온도를 3 내지 10 °C로 유지하면서 교반하에 CF<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> 62 g(436 mmol)을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 실온으로 되돌려 하룻밤 교반하였다. 반응 용액을 빙수 중에 부어 디에틸에테르로 추출하였다. 유기상을 물, 희석 염산, 이어서 포화 중조수로 세정한 후, 유기상을 염화칼슘으로 건조하였다. 감압 증류에 의해 정제하여 (2-플루오로-5-노르보르넨-2-일)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(NB-2) 50 g(수율 80 %)을 얻었다.



<544>

<545> NB-2는 하기의 물성을 갖고 있었다.

<546> <sup>19</sup>F-NMR(용매: CDCl<sub>3</sub>):

<547> 엔도체: -156.7(m, F), -72.3(m, CF<sub>3</sub>), -72.0(m, CF<sub>3</sub>)

<548> 엑소체: -152.2(m, F), -73.8(m, CF<sub>3</sub>), -72.5(m, CF<sub>3</sub>)

<549> <sup>1</sup>H-NMR(용매: CDCl<sub>3</sub>): 6.60-6.23(1H, m, sp<sup>2</sup>CH), 6.10-5.86(1H, m, sp<sup>2</sup>CH), 4.34-3.80(1H, s broad, OH), 3.80-3.47(m, 1H), 3.37-2.98(1H, s), 2.98-2.54 (1H, s), 2.5-2.15(1H, t), 2.10-1.61(2H, m)

<550> MS: 241(M<sup>+</sup>-FH<sub>2</sub>O), 221, 201, 66(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)

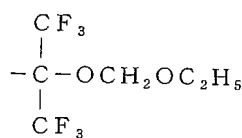
<551> IR: 3500 cm<sup>-1</sup>(O-H), 1590 cm<sup>-1</sup>(C=C)

<552> <실시예 5>

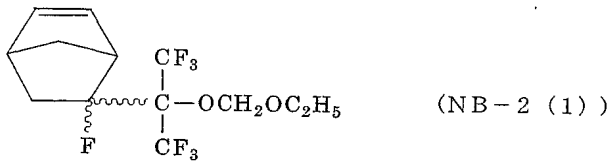
<553> (보호기의 도입)

<554> 환류 냉각기, 온도계, 교반기, 적하 깔때기를 구비한 100 ml의 사구 플라스크에 나트륨히드라이드(60 % 순도) 3.5 g, 테트라히드로푸란 10 ml를 넣어 내온을 5 내지 10 °C로 유지하면서 실시예 4에서 제조한 -(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH기를 갖는 노르보르넨 (NB-2) 2.1 g을 1 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 1.5 시간 교반하였다. 이어서, 클로로메틸에틸에테르(C1CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 9.6 g을 1 시간에 걸쳐 적하하고 적하 종료 후, 5 시간 실온에서 교반하였다.

<555> 반응 종료 후, 물을 첨가하여 에테르에 의해 유기물을 추출하고, 에테르층을 포화 NaHCO<sub>3</sub>수로 수세한 후, 황산 마그네슘 무수물로 건조하였다.



<556> 건조 후, 에테르를 증류 제거하고 감압 증류로서 기를 갖는 노르보르넨 화합물(NB-2(1))



<557> (융점 58 내지 60 °C/1.5 mmHg) 20.5 g을 얻었다(수율 77 %).

<558> 이 화합물에 대하여 GC-Mass, <sup>19</sup>F-NMR 및 <sup>1</sup>H-NMR로 분석하여 상기 구조를 동정하였다.

<559> <합성예 2>

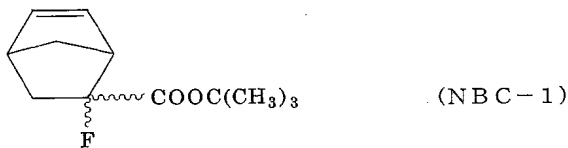
<560> (-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기를 갖는 노르보르넨(NBC-1)의 합성)

<561> 환류 냉각기, 온도계, 교반기, 적하 깔때기를 구비한 300 ml의 사구 플라스크에 시클로펜타디엔 61 g, t-부틸- $\alpha$ -플루오로아크릴레이트 26 g, 테트라히드로푸란 50 ml 및 히드로퀴논 0.1 g을 넣고 내온을 25 °C로 유지하였다.

<562> 질소 기류하에 교반하면서 붕소트리플루오라이드·디에틸에테르 착체 4.0 g을 적하하고, 적하 종료 후 실온에서 48 시간 교반하여 반응시켰다.

<563> 반응 종료 후, 증류에 의해 테트라히드로푸란을 증류 제거하고, 잔류물을 꺼내 물을 첨가하고 염화메틸렌에 의해 유기물을 추출하고, 염화메틸렌층을 5 % NaHCO<sub>3</sub>수로 수세한 후 황산마그네슘 무수물로 건조하였다.

<564> 건조 후, 유기층을 분리하고 염화메틸렌을 증류 제거한 후, 감압 증류로 산반응성기인 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기를 갖는 노르보르넨(NBC-1)



<565> (융점 70 내지 72 °C/2 mmHg) 14 g을 얻었다.

<566> 이 화합물에 대하여 GC-Mass, <sup>19</sup>F-NMR 및 <sup>1</sup>H-NMR로 분석하여 상기 구조를 동정하였다.

<567> <실시예 6>

<568> (TFE와 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨(NB-2)의 공중합체의 합성)

<569> 밸브, 압력 게이지 및 온도계를 구비한 300 ml의 오토클레이브에 실시예 4에서 제조한 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨(NB-2) 20.7 g, HCFC-141b 140 ml, 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트(TCP) 1.5 g을 넣고, 드라이아이스/메탄올 액체로 냉각하면서 계내를 질소 가스로 충분히 치환하였다. 이어서, 밸브에 의해 TFE 30.0 g을 넣고, 40 °C에서 12 시간 진탕하여 반응시켰다. 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.96 MPaG(9.7 kgf/cm<sup>2</sup>G)에서부터 0.91 MPaG(9.2 kgf/cm<sup>2</sup>G)까지 저하되었다.

<570> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 농축한 후, 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 4.1 g을 얻었다.

<571> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/상기 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)가 50/50 몰%인 공중합체였다.

<572> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 3500이었다.

<573> <실시예 7>

<574> (TFE와 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨(NB-1)의 공중합체의 합성)

<575> 실시예 6에 있어서, 실시예 4에서 제조한 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체 대신에 실시예 2에서 제조한 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨(NB-1) 19.3 g을 사용한 것 외에는, 실시예 6과 동일하게 반응시켰더니 반응의 진행과 함께 게이지압이 반응 전의 0.95 MPaG에서부터 0.92 MPaG까지 저하되었다.

- <576> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 농축한 후, 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 3.7 g을 얻었다.
- <577> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/상기 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-1)이 50/50 몰%인 공중합체였다.
- <578> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 3400이었다.
- <579> <실시예 8>
- <580> (TFE와 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))의 공중합체의 합성)
- <581> 실시예 6에 있어서, 실시예 4에서 제조한 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체 대신에 실시예 5에서 합성한 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1)) 26.2 g을 사용한 것 외에는, 실시예 6과 동일하게 반응시켰더니 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.94 MPaG(9.5 kgf/cm<sup>2</sup>G)에서부터 0.91 MPaG(9.2 kgf/cm<sup>2</sup>G)까지 저하되었다. 이어서, 실시예 6과 동일하게 분리 정제하여 공중합체 3.9 g을 얻었다.
- <582> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/상기-OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))이 50/50 몰%인 공중합체였다.
- <583> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 2600이었다.
- <584> <실시예 9>
- <585> (TFE와 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1)) 및 2-노르보르넨의 공중합체의 합성)
- <586> 실시예 6에 있어서, 실시예 4에서 제조한 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 대신에 실시예 5에서 제조한 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1)) 18.5 g 및 2-노르보르넨 2.1 g을 사용한 것 외에는 실시예 6과 동일하게 반응시키고, 이어서 실시예 6과 동일하게 분리 정제하여 공중합체 4.3 g을 얻었다.
- <587> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/상기 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))/2-노르보르넨이 56/31/13 몰%인 공중합체였다.
- <588> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 3200이었다.
- <589> <실시예 10>
- <590> (TFE와 -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 및 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1)의 공중합체의 합성)
- <591> 벨브, 압력 게이지, 교반기 및 온도계를 구비한 500 ml의 오토클레이브에 실시예 4에서 제조한 -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 3.1 g과 합성에 2에서 합성한 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1) 21.0 g, HCFC-141b 250 ml, 비스(4-t-부틸시클로헥실)피옥시디카르보네이트(TCP) 6.6 g을 넣고, 계내를 질소 가스로 충분히 치환하였다. 이어서, 벨브에 의해 TFE 44 g을 넣고, 40 °C에서 12 시간 진탕하여 반응시켰다.
- <592> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 농축한 후, 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 6.9 g을 얻었다.
- <593> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1)이 54/9.2/36.8 몰%인 공중합체였다.
- <594> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 2800이었다.
- <595> <실시예 11>
- <596> (TFE와 -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 및 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체

(NBC-1)의 공중합체의 합성)

- <597> 실시예 10에 있어서, 실시예 4에서 제조한 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 9.2 g과 합성예 2에서 합성한  $-COOC(CH_3)_3$ 기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1) 16.3 g을 사용한 것 외에는 실시예 10과 동일하게 반응시키고, 이어서 실시예 10과 동일하게 분리 정제하여 공중합체 7.2 g을 얻었다.
- <598> 이 공중합체의 조성비는  $^1H$ -NMR 및  $^{19}F$ -NMR의 분석 결과로부터 TFE/ $-OH$ 기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/ $-COOC(CH_3)_3$ 기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1)이 52/29/19 몰%인 공중합체였다.
- <599> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 3300이었다.
- <600> <실시예 12>
- <601> (157 nm 파장에서의 투명성의 측정)
- <602> (1) 도포용 조성물의 제조
- <603> 실시예 6 내지 11에서 제조한 각종 불소 함유 중합체를 아세트산 부틸에 3 %의 농도가 되도록 용해하여 도포용 조성물을 제조하였다.
- <604> (2) 코팅
- <605> ① 투명성 측정용 기재( $MgF_2$ )로의 도포
- <606>  $MgF_2$ 의 기관 상에 각 도포용 조성물을 스핀 코팅기를 이용하여 실온에서 1000 회전의 조건으로 코팅하였다. 도포 후 100 °C에서 15 분간 소성하여 투명한 피막을 제조하였다.
- <607> ② 막두께의 측정
- <608>  $MgF_2$  기관 대신에 실리콘 웨이퍼를 사용한 것 외에는, 상기와 동일한 조건으로 각각의 도포용 조성물을 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 피막을 형성하였다.
- <609> AFM 장치(세이코 텐시(주) SPI3800)로 피막의 두께를 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- <610> (3) 진공 자외 영역의 투명성 측정
- <611> ① 측정 장치
- <612> · 세야-나미오까형 분광 장치(고에너지 연구 기구: BL-7B)
- <613> · 슬릿 7/8-7/8
- <614> · 검출기 PMT
- <615> · 회절 격자(GII: 브레이즈 파장 160 nm, 1200 개/mm)
- <616> 광학계는 남바(H.Namba) 등의 문헌[Rev. Sic. Instrum.,60(7), 1917(1989)]을 참조.
- <617> ② 투과 스펙트럼의 측정
- <618> 각 도포용 조성물로부터 (2) ①의 방법으로 얻은  $MgF_2$  기관 상에 형성한 피막의 200 내지 100 nm의 투과 스펙트럼을 상기의 장치를 이용하여 측정하였다.
- <619> 157 nm에서의 투과율과 피막의 막두께로부터 분자 흡광도 계수를 산출하여 표 1에 나타내었다.
- <620> <실시예 13>
- <621> (에칭 내성의 평가)
- <622> 실시예 6 내지 11에서 제조한 불소 함유 중합체의 10 % 아세트산 부틸 용액을 제조하고, Si 기관 상에 스핀 코팅기로 막두께가 200 nm가 되도록 도포하였다. 120 °C에서 2 분간 예비소성한 후, 간섭 막후계로 막두께를 측정하였다. 그 후, ICP(유도 결합 플라즈마) 에칭 장치의 챔버 내에 넣어 에칭을 행하였다. 에칭 가스( $Ar/N_2/C_4F_8$  혼합 가스)의 압력은 10 m 토르이고, 플라즈마는 상부 전극 13.56 MHz, 900 W, 하부 전극 400 kHz,



100 W의 조건으로 행하였다. 에칭 시간은 60 초간 행하였다.

<623> 에칭 후의 막두께를 간섭 막후계로 측정하여 에칭률을 산출하였다. 참조로서 ArF 레이저용 리소그래피에 사용되는 레지스트(도쿄 오키(주) 제조, TArF-6a-63)를 사용하여 동일하게 에칭률을 구하고, 그것과의 에칭률을 비교하여 나타내었다. 즉, 각 수치는 참조 중합체(상기 ArF 레이저용 레지스트)의 에칭률을 1로 하여 비율로 나타내었다. 결과를 표 1에 나타내었다.

<624> <실시에 14>

<625> (현상액에 대한 용해성의 평가)

<626> (1) 보호기의 탈리 반응

<627> 실시예 6 내지 11의 불소 함유 중합체를 사용하고, 디클로로메탄 용매를 사용하여 트리플루오로아세트산과 반응 시킴으로써 불소 함유 중합체에 포함되는 각종 보호기를 탈리시켰다.

<628> 85 % 이상 탈보호하여 OH기 또는 COOH기로 변환된 것을 <sup>1</sup>H-NMR 및 IR 분석에 의해 확인하였다.

<629> (2) 코팅

<630> 실시예 6 내지 11에서 얻은 불소 함유 중합체와 상기에서 얻은 탈보호 후의 불소 함유 중합체의 10 % 아세트산 부틸 용액을 제조하고, Si 기판 상에 막두께가 200 nm가 되도록 스핀 코팅기로 도포하여 건조시켰다.

<631> (3) 용해성의 확인

<632> 건조 후의 Si 기판을 2.38 % 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 60 초간 침지하였다. 그 후, 기판 별로 꺼내 실온에서 건조한 후, 잔막의 유무를 육안으로 확인하였다.

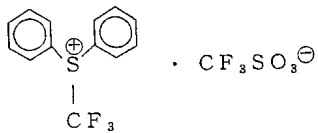
<633> 막이 남지 않은 것을 용해성 ○로서 표시하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

<634> <실시에 15>

<635> (1) 도포용 조성물의 제조

<636> 실시예 8 내지 11에서 제조한 불소 함유 중합체 (A)와 중합체 (A)에 대하여 5 중량%인 광산발생제 (B)를 아세트산 부틸(용제 (C))에 용해시켜 중합체 농도 5 중량%로 희석하였다.

<637> 또한, 광산발생제로서 S-(트리플루오로메틸)-디벤조티오페늄 트리플루오로메탄술포네이트



를 사용하였다.

<638> (2) 코팅

<639> Si 기판 상에 막두께가 200 nm가 되도록 스핀 코팅기로 도포하여 건조시켰다.

<640> (3) 진공 자외 영역의 투명성 측정

<641> 실시예 12와 동일하게 하여 행하였다. 157 nm에서의 분자 흡광도 계수를 표 1에 나타내었다.

표 1

불소 함유 중합체	실시에 12	실시에 13	실시에 14		실시에 15
	157nm에서의 흡광도 계수 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	에칭률 (ArF 레지스트에 대한)	반사면에 대한 용해성	탈보호 전	탈보호 후
실시에 6	1.4	0.92	○	○	1.6
실시에 7	1.8	0.96	○	○	2.0
실시에 8	1.9	0.82	×	○	2.2
실시에 9	2.0	0.86	×	○	2.3
실시에 10	2.8	0.93	×	○	3.0
실시에 11	2.3	0.90	○	○	2.5

<642>

<643>

<실시에 16>

<644>

(TFE와 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨(NB-2)의 공중합체의 합성)

<645>

밸브, 압력 게이지, 교반기 및 온도계를 구비한 500 ml의 오토클레이브에 실시에 4에서 얻은 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨(NB-2) 35.0 g, HCFC-141b 250 ml, 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트(TCP) 6.5 g을 넣고, 드라이아이스/메탄올 액체로 냉각하면서 계내를 질소 가스로 충분히 치환하였다. 이어서, 밸브에 의해 TFE 52.0 g을 넣어 40 °C에서 12 시간 교반하여 반응시켰다. 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.96 MPaG(9.7 kgf/cm<sup>2</sup>)에서부터 0.91 MPaG(9.2 kgf/cm<sup>2</sup>)까지 저하되었다.

<646>

미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 농축한 후 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 6.0 g을 얻었다.

<647>

이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/상기 OH 기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)가 50/50 몰%인 공중합체였다.

<648>

GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 5500이었다.

<649>

<실시에 17(TFE와 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))의 공중합체의 합성)

<650>

실시에 16에 있어서, 실시에 4에서 얻은 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 대신에 실시에 5에서 얻은 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1)) 40.0 g을 사용한 것 외에는, 실시에 16과 동일하게 반응시켰더니 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.94 MPaG(9.5 kgf/cm<sup>2</sup>)에서부터 0.91 MPaG(9.2



kgf/cm<sup>2</sup>G)까지 저하되었다. 이어서, 합성에 1과 동일하게 분리 정제하여 공중합체 7.5 g을 얻었다.

- <651> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/상기 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))이 50/50 몰%인 공중합체였다.
- <652> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 4600이었다.
- <653> <실시예 18>
- <654> (TFE와 -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 및 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))의 공중합체의 합성)
- <655> 밸브, 압력 게이지, 교반기 및 온도계를 구비한 500 ml의 오토클레이브에 실시예 4에서 얻은 -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 18.3 g와 실시예 5에서 얻은 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1)) 14.8 g, HCFc-141b 250 ml, 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트(TCP) 6.6 g을 넣고, 계내를 질소 가스로 충분히 치환하였다. 이어서, 밸브에 의해 TFE 52.0 g을 넣고, 40 °C에서 12 시간 교반하여 반응시켰다.
- <656> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 농축한 후 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 6.9 g을 얻었다.
- <657> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/-OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))이 50/19/31 몰%인 공중합체였다.
- <658> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 3000이었다.
- <659> <실시예 19>
- <660> (TFE와 -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 및 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))의 공중합체의 합성)
- <661> 실시예 18에 있어서, -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 24.5 g과 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1)) 7.4 g, TFE 52.5 g, TCP 6.5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 중합 반응, 중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 7.2 g을 얻었다.
- <662> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/-OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))이 50/40/10 몰%인 공중합체였다.
- <663> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 3200이었다.
- <664> <실시예 20>
- <665> (TFE와 -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 및 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))의 공중합체의 합성)
- <666> 실시예 18에 있어서, -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 27.5 g과 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1)) 3.7 g, TFE 52.0 g, TCP 6.5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 18와 동일하게 중합 반응, 중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 7.6 g을 얻었다.
- <667> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/-OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))이 50/46/4 몰%인 공중합체였다.
- <668> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 3500이었다.
- <669> <실시예 21>
- <670> (TFE와 -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 및 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체

(NBC-1)의 공중합체의 합성)

- <671> 벨브, 압력 게이지, 교반기 및 온도계를 구비한 500 ml의 오토클레이브에 실시예 4에서 얻은 -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 24.5 g과 합성에 2에서 얻은 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1) 4.7 g, HCFC-141b 250 ml, 비스(4-t-부틸시클로헥실)페옥시디카르보네이트(TCP) 6.5 g을 넣고, 계내를 질소 가스로 충분히 치환하였다. 이어서, 벨브에 의해 TFE 52.0 g을 넣고, 40 °C에서 12 시간 교반하여 반응시켰다.
- <672> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 농축한 후 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 6.9 g을 얻었다.
- <673> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1)이 50/40/10 몰%인 공중합체였다.
- <674> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 3800이었다.
- <675> <실시예 22>
- <676> (TFE와 -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 및 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1)의 공중합체의 합성)
- <677> 실시예 21에 있어서, -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 27.5 g과 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1) 2.3 g, TFE 52.0 g, TCP 6.5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 21과 동일하게 중합 반응, 중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 7.3 g을 얻었다.
- <678> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1)이 50/47/3 몰%인 공중합체였다.
- <679> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 4000이었다.
- <680> <실시예 23>
- <681> (TFE와 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨(NB-1)의 공중합체의 합성)
- <682> 실시예 16에 있어서, OH기 함유 불소 함유 노르보르넨(NB-2) 대신에 실시예 2에서 얻은 OH기 함유 노르보르넨(NB-1) 32.5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 16과 동일하게 중합 반응, 중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 4.5 g을 얻었다.
- <683> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 노르보르넨(NB-1)이 50/50 몰%인 공중합체였다.
- <684> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 3800이었다.
- <685> <실시예 24>
- <686> (157 nm 파장에서의 투명성의 측정)
- <687> 실시예 16 내지 23에서 각각 얻은 불소 함유 중합체를 사용하고, 실시예 12와 동일하게 하여 (1) 도포용 조성물의 제조, (2) 코팅, (3) 진공 자외 영역의 투명성 측정을 행하였다. 157 nm에서의 분자 흡광도 계수를 하기 표 2에 나타내었다.
- <688> <실시예 25>
- <689> (에칭 내성의 평가)
- <690> 실시예 16 내지 23에서 각각 얻은 불소 함유 중합체를 사용하고, 실시예 13과 동일하게 하여 에칭 내성을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.
- <691> <실시예 26>
- <692> (현상액에 대한 용해성 평가)

<693> 실시예 16 내지 23에서 각각 얻은 불소 함유 중합체를 사용하고, 실시예 14와 동일하게 하여 (1) 보호기의 탈리 반응, (2) 코팅 및 (3) 용해성의 확인을 행하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

<694> <실시예 27>

<695> 실시예 16 내지 23의 불소 함유 중합체 (A)를 사용하고, 실시예 15와 동일하게 하여 (1) 레지스트용 조성물의 제조, (2) 코팅 및 (3) 진공 자외 영역의 투명성측정을 행하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

불소 함유 중합체	실시예 24		실시예 25		실시예 26		실시예 27
	157nm에서의 흡광도 계수 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )		예정물 (ArF 레지스트에 대한)		실시예에 대한 용해성		
실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23
	1.1	1.2	1.1	0.8	1.0	1.9	1.6
	1.19	1.15	1.15	1.18	1.13	1.07	1.02
	○	×	×	×	×	×	△*
	○	○	○	○	○	○	○
	1.3	1.4	1.4	1.1	1.3	2.2	1.8
	○	○	○	○	○	○	○
	1.6	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

\*) △는 일부 용해

<696>

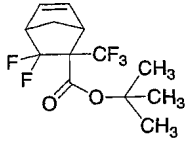
<697> <합성예 3>

<698> (-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-3)의 합성)

<699> 자기 교반자, 적하 깔때기, 3 방향 코크, 온도계를 부착한 2 l의 사구 플라스크를 질소 치환한 후, HN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 117 ml(0.55 mol), TFE 200 ml를 첨가하였다. 드라이아이스·아세톤 배스에서 냉각하고, 1.6 N의 n-BuLi hexan 용액 328 ml(0.525 mol)를 액체 온도가 -50 ℃를 초과하지 않도록 45 분에 걸쳐 적하하였다. 또한, 30 분간 교반한 후, 통상법에 의해 합성한 벤조산(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필) 136 g(0.5 mol)을 THF 200 ml에 용해한 용액을 액체 온도가 50 ℃를 초과하지 않도록 45 분에 걸쳐 적하하고, 30 분간 더 교반하였다. 3 l의 비이커에 얼음 300 g과 농염산 150 ml를 첨가하고, 교반된 슬러리에 반응액을 천천히 넣었다. 분액 깔때기로 유기층을 분리하고, 수층을 300 ml의 n-헥산으로 2회 추출하였다. 2회 추출분을 모은 유기층을 포화 식염수로 세정하였다. MgSO<sub>4</sub>로 건조한 후, 증발기로 농축하고, 감압 증류로 정제하여 107.3 g의 벤조산(1,1,1,3,3-펜타플루오로-2-프로페닐)을 합성하였다(비점 71 내지 73 ℃/24 mmHg).

<700> 500 ml의 SUS제 오토클레이브에 벤조산(1,1,1,3,3-펜타플루오로-2-프로페닐) 65 g(0.257 mol), 디시클로펜타디

엔 22 g(0.167 mol) 및 p-히드로퀴논 0.73 g(6.6 mmol)을 넣고, 오토클레이브를 드라이아이스·아세톤 베스에서 냉각하여 질소 치환하였다. 히터로 액체 온도를 170 °C로 가열하였다. 5 시간 가열 교반한 후, 실온으로 되돌리고 나서 조 생성물을 3ℓ의 비이커로 옮겨 메탄올 0.6 ml에 용해하였다. 빙욕에서 식히면서 자기 교반자로 교반하여 0.2 ℓ의 4 N-NaOH를 천천히 첨가하였다. 실온에서 30 분간 교반한 후, 여기에 물 0.6 ℓ를 첨가하고 알칼리성 수층을 n-헥산 300 ml로 세정하였다. 알칼리성 수층에 pH1이 될 때까지 농염산을 첨가하고, 분리된 유기층을 분액하여 MgSO<sub>4</sub>로 건조하였다. 얻어진 유기층을 감압 증류로 정제하여 48.4 g의 목적하는 노르보르넨 유도체(NBC-3)을 얻었다(비점 55 내지 59 °C/3 mmHg).



(NBC-3)

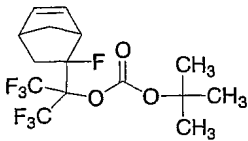
<701>

<702> <sup>19</sup>F-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR 분석에 의해 상기 단량체를 동정하고 확인하였다.

<703> <실시예 28>

<704> (노르보르넨 유도체(NB-2(2))의 합성)

<705> 500 ml의 비이커에 염화메틸렌 180 ml, 50 g(0.18 mol)의 OH기 함유 노르보르넨 유도체(NB-2), 51.1 g(0.23 mol)의 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OCOO)<sub>2</sub>를 넣고 실온에서 교반하였다. 여기에 디메틸아미노피리딘 1.1 g(5 mol)을 첨가하였다. 첨가하기 시작했더니 기체가 천천히 발생하기 시작했으며, 그 기체가 발생하지 않을 때까지 그 후 약 1 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 유기층을 순수한 물, 포화 식염수의 순서로 각각 1회 세정하였다. 얻어진 유기층은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 하룻밤 건조한 후 농축하였다. 이것을 증류함으로써 노르보르넨 유도체(NB-2(2))를 얻었다(수량 55 g, 비점 76 °C/0.05 mmHg).



(NB-2(2))

<706>

<707> <sup>19</sup>F-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR 분석에 의해 상기 단량체를 동정하고 확인하였다.

<708> <실시예 29>

<709> (노르보르넨 유도체(NB-3)의 합성)

<710> 1 ℓ의 플라스크를 탈기하여 질소 치환한 후, 스틸에 아연 분말 115 g(1.76 mol), 탈수 DMF 400 ml를 넣었다. 적하 깔때기에 208 g(0.8 mol)의 CF<sub>3</sub>CFBr<sub>2</sub>, 100 ml의 탈수 DMF를 넣고 질소 분위기하에 가열 교반한 후, 80 내지 90 °C를 유지하면서 2 시간에 걸쳐 적하하고, 이어서 90 내지 95 °C에서 4.5 시간 가열 교반하였다.

<711> 덤로드를 드라이아이스 아세톤 컨덴서로 바꾸어 스틸을 냉각하면서 실온에서 CF<sub>3</sub>COCF<sub>3</sub>를 가스로 도입하였다. 또한, CF<sub>3</sub>COCF<sub>3</sub>의 도입은 환류가 멈추지 않고 반응이 진행되지 않게 되었다고 여겨지는 시점에서 종료하였다. 도입량은 92 g(0.55 mol)이었다. 그 후, 가열 탈기에 의해 미반응의 CF<sub>3</sub>COCF<sub>3</sub>를 제거한 후, 디에틸에테르를 첨가하여 유기층을 1 N-염산으로 세정하고 CaCl<sub>2</sub>로 건조하였다.

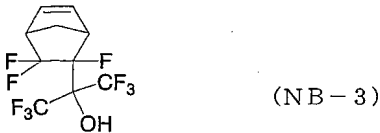
<712> 충전제가 들어간 정류탑을 이용하여 정류에 의한 정제를 행한 결과, GC의 면적비로 1,1-비스트리플루오로메틸-2,3,3-트리플루오로-2-프로펜-1-올[CF<sub>2</sub>=CFC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH]이 48.6 %이고, 디에틸에테르가 47.0 %인 혼합 용액 56.6 g을 얻었다.

<713> <sup>19</sup>F-NMR(용매: CDCl<sub>3</sub>): -77.0(6F, q), -91.6(1F, dd), -106.8(1F, m), -184.1 (1F, m)

<714> MS: 248(M<sup>+</sup>), 209, 181, 179, 159, 109, 69(CF<sub>3</sub>), 31(CF)

<715> 압력계, 안전 밸브, 교반기를 구비한 100 ml의 오토클레이브에 상기 조성의 1,1-비스트리플루오로메틸-2,3,3-트리플루오로-2-프로펜-1-올의 디에틸에테르 용액 45 g(150 mmol) 및 시클로펜타디엔 다이머 9.9 g(75 mmol), 히드로퀴논 0.5 g을 넣고, 170 °C에서 24 시간 가열 교반하였다.

<716> 조 생성물을 1 l의 비이커로 옮겨 빙욕에서 식히면서 자기 교반자로 교반하여 2 N-NaOH 수용액 0.1 l를 천천히 첨가하였다. 실온에서 30 분간 교반한 후, 여기에 물 0.6 l를 첨가하고 알칼리성 수층을 n-헥산 100 ml로 수차례 세정하였다. 또한, 이 수층을 감압하에서 처리함으로써 계 중의 에테르분을 제거하였다. 얻어진 수층에 pH1이 될 때까지 농염산을 첨가하고, 분리된 유기층을 분액하고 얻어진 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조한 후, 감압 증류로 정제하여 5.9 g의 목적하는 노르보르넨 유도체 NB-3을 얻었다(비점 55 내지 60 °C/4 mmHg).



<717>

<718> <sup>19</sup>F-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR 분석에 의해 상기 단량체를 동정하고 확인하였다.

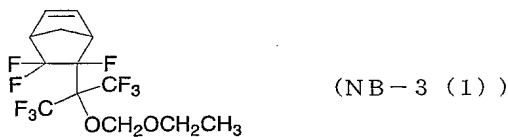
<719> <sup>19</sup>F-NMR(용매: CDCl<sub>3</sub>): -72.5(6F, d), -73.0(6F, d), -101.1(1F, s), -102.0 (1F, s), -103.9(1F, d), -104.7(1F, d), -158.4(1F, d), -161.1(1F, d)

<720> MS: 314(M<sup>+</sup>), 295(M<sup>+</sup>-F), 277, 257, 227, 207, 177, 127, 69(CF<sub>3</sub>), 66(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 51(CHF<sub>2</sub>)

<721> <실시에 30>

<722> (노르보르넨 유도체(NB-3(1))의 합성)

<723> 자기 교반자, 적하 깔때기, 3 방향 코크, 온도계를 부착한 500 ml의 사구 플라스크에 NaH 10.6 g(0.26 mol)을 넣어 질소 치환한 후, THF 110 ml를 첨가하였다. 빙욕하에서 69.1 g(0.22 mol)의 노르보르넨 유도체 NB-3의 THF 용액 60 ml를 천천히 적하하였다. 1 시간에 걸쳐 적하한 후 실온으로 되돌려 2시간 더 교반하였다. 그 후, 다시 빙욕에서 식힌 후 에톡시메틸클로라이드 26.0 g(0.28 mol)을 적하 깔때기를 이용하여 천천히 첨가하였다. 30 분에 걸쳐 적하하고, 그 후 실온에서 하룻밤 교반하였다. 조 생성물을 빙수 약 500 g에 첨가하고, 교반하면서 디에틸에테르로 추출하였다. 분액 깔때기로 유기층을 분리하고, 수층을 100 ml의 디에틸에테르로 2회 추출하였다. 합친 유기층을 중층수, 포화 식염수로 세정하고, 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조한 후 농축하였다. 감압 증류로 정제하여 55.3 g의 노르보르넨 유도체 (NB-3(1))을 얻었다(비점 62 내지 67 °C/1.5 mmHg).

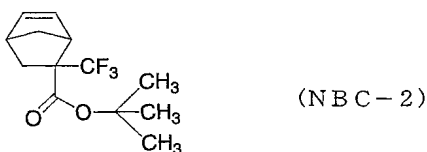


<724>

<725> <sup>19</sup>F-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR 분석에 의해 상기 단량체를 동정하고 확인하였다.

<726> <실시에 31(테트라플루오로에틸렌/(NB-2)/(NBC-2)의 공중합체의 합성)

<727> 교반 장치가 부착된 500 ml의 오토클레이브를 충분히 질소 치환한 후 감압함으로써, 24.5 g의 실시에 4에서 얻은 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)와 5.8 g의 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체 (NBC-2)



<728> 의 HCFC-141b 용액 250 ml를 오토클레이브에 도입하였다. 이어서, 여기에 테트라플루오로에틸렌 52 g을 도입한 후 가열 교반하였다. 액체 온도가 40 °C에 도달한 것을 확인하고 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트(TCP) 6.5 g의 HCFC-141b 용액을 압입하였다. 그 후, 40 °C에서 6

시간 반응시켰다. 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.89 MPaG(9.0 kgf/cm<sup>2</sup>G)에서부터 0.87 MPaG(8.8 kgf/cm<sup>2</sup>G)까지 저하되었다.

- <729> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 7.8 g을 얻었다.
- <730> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 테트라플루오로에틸렌/OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-2)가 50/44/6 몰%인 공중합체였다.
- <731> GPC 분석에 의해 측정된 수평균 분자량은 3800이었다.
- <732> <실시에 32>
- <733> (테트라플루오로에틸렌/(NB-2)/(NBC-2)의 공중합체의 합성)
- <734> 교반 장치가 부착된 500 ml의 오토클레이브를 충분히 질소 치환한 후 감압함으로써, 18.3 g의 실시예 4에서 얻은 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)와 12.1 g의 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-2)의 HCFC-141b 용액 250 ml를 오토클레이브에 도입하였다. 이어서, 여기에 테트라플루오로에틸렌 52 g을 도입한 후 가열 교반하였다. 액체 온도가 40 °C에 도달한 것을 확인하고 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트(TCP) 6.5 g의 HCFC-141b 용액을 압입하였다. 그 후 40 °C에서 6 시간 반응시켰다. 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.89 MPaG(9.0 kgf/cm<sup>2</sup>G)에서부터 0.87 MPaG(8.8 kgf/cm<sup>2</sup>G)까지 저하되었다.
- <735> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 8.0 g을 얻었다.
- <736> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 테트라플루오로에틸렌/OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-2)가 50/38/12 몰%인 공중합체였다.
- <737> GPC 분석에 의해 측정된 수평균 분자량은 3200이었다.
- <738> <실시에 33>
- <739> (테트라플루오로에틸렌/(NB-2)/(NBC-3)의 공중합체의 합성)
- <740> 교반 장치가 부착된 500 ml의 오토클레이브를 충분히 질소 치환한 후 감압함으로써, 25 g의 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)와 5.2 g의 합성에 3에서 얻은 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-3)의 HCFC-141b 용액 250 ml를 오토클레이브에 도입하였다. 이어서, 여기에 테트라플루오로에틸렌 52 g을 도입한 후 가열 교반하였다. 액체 온도가 40 °C에 도달한 것을 확인하고 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트(TCP) 6.5 g의 HCFC-141b 용액을 압입하였다. 그 후, 40 °C에서 6 시간 반응시켰다. 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.89 MPaG(9.0 kgf/cm<sup>2</sup>G)에서부터 0.87 MPaG(8.8 kgf/cm<sup>2</sup>G)까지 저하되었다.
- <741> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 8.1 g을 얻었다.
- <742> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 테트라플루오로에틸렌/OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-3)이 50/46/4 몰%인 공중합체였다.
- <743> GPC 분석에 의해 측정된 수평균 분자량은 2600이었다.
- <744> <실시에 34>
- <745> (테트라플루오로에틸렌/(NB-2)/(NBC-3)의 공중합체의 합성)
- <746> 교반 장치가 부착된 500 ml의 오토클레이브를 충분히 질소 치환한 후 감압함으로써, 15.3 g의 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)와 17.3 g의 합성에 3에서 얻은 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-3)의 HCFC-141b 용액 250 ml를 오토클레이브에 도입하였다. 이어서, 여기에 테트라플루오로에틸렌 52 g을



도입한 후 가열 교반하였다. 액체 온도가 40 °C에 도달한 것을 확인하고 비스(4-tert-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트(TCP) 6.5 g의 HCFC-141b 용액을 압입하였다. 그 후, 40 °C에서 6 시간 반응시켰다. 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.89 MPaG(9.0 kgf/cm<sup>2</sup>G)에서부터 0.87 MPaG(8.8 kgf/cm<sup>2</sup>G)까지 저하되었다.

- <747> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 8.3 g을 얻었다.
- <748> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 테트라플루오로에틸렌/OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3)이 50/36/14 몰%인 공중합체였다.
- <749> GPC 분석에 의해 측정된 수평균 분자량은 2600이었다.
- <750> <실시에 35>
- <751> (테트라플루오로에틸렌/(NB-2)/(NB-2(2))의 공중합체의 합성)
- <752> 교반 장치가 부착된 500 ml의 오토클레이브를 충분히 질소 치환한 후 감압함으로써, 27.5 g의 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)와 4.2 g의 실시예 28에서 얻은 보호된 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(2))의 HCFC-141b 용액 250 ml를 오토클레이브에 도입하였다. 이어서, 여기에 테트라플루오로에틸렌 52 g을 도입한 후 가열 교반하였다. 액체 온도가 40 °C에 도달한 것을 확인하고 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트(TCP) 6.5 g의 HCFC-141b 용액을 압입하였다. 그 후, 40 °C에서 6 시간 반응시켰다. 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.89 MPaG(9.0 kgf/cm<sup>2</sup>G)에서부터 0.87 MPaG(8.8 kgf/cm<sup>2</sup>G)까지 저하되었다.
- <753> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 8.8 g을 얻었다.
- <754> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 테트라플루오로에틸렌/OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/보호된 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(2))가 50/46/4 몰%인 공중합체였다.
- <755> GPC 분석에 의해 측정된 수평균 분자량은 2700이었다.
- <756> <실시에 36>
- <757> (테트라플루오로에틸렌/(NB-2)/(NB-2(2))의 공중합체의 합성)
- <758> 교반 장치가 부착된 500 ml의 오토클레이브를 충분히 질소 치환한 후 감압함으로써, 21.5 g의 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)와 12.4 g의 보호된 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(2))의 HCFC-141b 용액 250 ml를 오토클레이브에 도입하였다. 이어서, 여기에 테트라플루오로에틸렌 52 g을 도입한 후 가열 교반하였다. 액체 온도가 40 °C에 도달한 것을 확인하고 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트(TCP) 6.5 g의 HCFC-141b 용액을 압입하였다. 그 후, 40 °C에서 6 시간 반응시켰다. 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.89 MPaG (9.0 kgf/cm<sup>2</sup>G)에서부터 0.87 MPaG(8.8 kgf/cm<sup>2</sup>G)까지 저하되었다.
- <759> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 9.2 g을 얻었다.
- <760> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 테트라플루오로에틸렌/OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2)/보호된 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(2))가 50/39/11 몰%인 공중합체였다.
- <761> GPC 분석에 의해 측정된 수평균 분자량은 2900이었다.
- <762> <실시에 37>
- <763> (테트라플루오로에틸렌/(NB-3)/(NB-3(1))의 공중합체의 합성)
- <764> 교반 장치가 부착된 500 ml의 오토클레이브를 충분히 질소 치환한 후 감압함으로써, 31.1 g의 실시예 29에서 얻은 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체 (NB-3)과 4.1 g의 실시예 30에서 얻은 보호된 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3(1))의 HCFC-141b 용액 250 ml를 오토클레이브에 도입하였다. 이어서, 여기에 테트라플루오로에틸렌 52 g을 도입한 후 가열 교반하였다. 액체 온도가 40 °C에 도달한 것을 확인하고 비스(4-t-부틸시클로헥실)

퍼옥시디카르보네이트(TCP) 6.5 g의 HCFC-141b 용액을 압입하였다. 그 후, 40 °C에서 6 시간 반응시켰다. 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.89 MPaG(9.0 kgf/cm<sup>2</sup>G)에서부터 0.87 MPaG(8.8 kgf/cm<sup>2</sup>G)까지 저하되었다.

- <765> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 8.8 g을 얻었다.
- <766> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 테트라플루오로에틸렌/OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3)/보호된 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3(1))이 50/46/4 몰%인 공중합체였다.
- <767> GPC 분석에 의해 측정된 수평균 분자량은 2700이었다.
- <768> <실시예 38>
- <769> (테트라플루오로에틸렌/(NB-3)/(NB-3(1))의 공중합체의 합성)
- <770> 교반 장치가 부착된 500 ml의 오토클레이브를 충분히 질소 치환한 후 감압함으로써, 20.7 g의 실시예 29에서 얻은 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체 (NB-3)과 16.4 g의 실시예 30에서 얻은 보호된 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3(1))의 HCFC-141b 용액 250 ml를 오토클레이브에 도입하였다. 이어서, 여기에 테트라플루오로에틸렌 52 g을 도입한 후 가열 교반하였다. 액체 온도가 40 °C에 도달한 것을 확인하고 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트(TCP) 6.5 g의 HCFC-141b 용액을 압입하였다. 그 후, 40 °C에서 6 시간 반응시켰다. 반응의 진행과 함께 게이지압은 반응 전의 0.89 MPaG(9.0 kgf/cm<sup>2</sup>G)에서부터 0.87 MPaG(8.8 kgf/cm<sup>2</sup>G)까지 저하되었다.
- <771> 미반응 단량체를 방출한 후, 중합 용액을 꺼내 헥산으로 재침전시켜 공중합체를 분리하였다. 일정량이 될 때까지 진공 건조하여 공중합체 8.6 g을 얻었다.
- <772> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 테트라플루오로에틸렌/OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3)/보호된 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3(1))이 50/32/18 몰%인 공중합체였다.
- <773> GPC 분석에 의해 측정된 수평균 분자량은 2900이었다.
- <774> <실시예 39>
- <775> (테트라플루오로에틸렌/(NB-3)의 공중합체의 합성)
- <776> 실시예 16에 있어서, 실시예 4에서 얻은 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 (NB-2) 대신에 실시예 29에서 얻은 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨(NB-3) 40.0 g을 사용한 것 외에는 실시예 16과 동일하게 반응시키고, 동일하게 중합체를 분리 정제하여 공중합체 5.5 g을 얻었다.
- <777> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/OH기 함유 불소 함유 노르보르넨(NB-3)이 50/50 몰%인 공중합체였다.
- <778> GPC에 의한 수평균 분자량은 3500이었다.
- <779> <실시예 40>
- <780> (각종 OH기 함유 노르보르넨 유도체의 pKa 측정)
- <781> 우선, OH기 함유 노르보르넨 유도체(NB-1)의 pKa의 측정 방법을 예시한다.
- <782> 물/아세톤=10/15 ml 용액에 실시예 2에서 얻은 OH기 함유 노르보르넨 유도체 (NB-1) 0.5864 g을 넣고 실온하에서 교반하였다. 균일 용액인 것을 확인한 후, 약 0.2 mol/l의 NaOH 용액으로 적정하였다. 적정 곡선은 0.15 ml씩 NaOH 용액을 적하하고, 그 때의 pH를 기록하여 얻었다. 적정 곡선의 변곡점(적정 곡선의 미분치= dpH/dml의 최대치)으로부터 등량점을 결정하였다. 이 경우, 등량점은 8.45 ml였다. 그의 반값인 4.23 ml에서의 pH를 적정 곡선으로부터 판독했더니 11.48이었다. 미리 공시험으로서 측정된, 물/아세톤 용액과 수용액의 적정 곡선으로부터 4.23 ml 적하시의 액간 전위차로부터 유래하는 pH 차이는 1.46이었다. 따라서, 11.48-1.46=10.02이기 때문에, 이 노르보르넨 유도체(NB-1)의 pKa는 10.0이 되었다.
- <783> 동일한 조작으로 0.7235 g의 노르보르넨(NB-1)을 적정했을 경우, 등량점은 11.2 ml, 1/2 등량점은 5.6 ml이고,

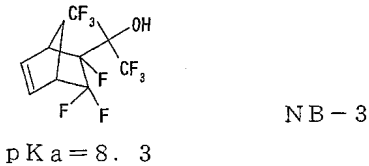
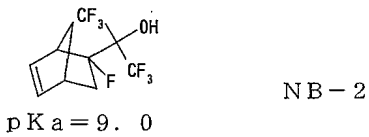
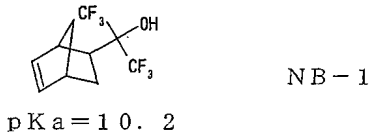


1/2 등량점에서의 pH=11.76이 되었다. 5.6 ml에서의 두 용액간의 pH 차이는 1.38이고, 11.76-1.38=10.38이기 때문에 노르보르넨 유도체(NB-1)의 pKa는 10.4가 되었다.

<784> 동일한 조작으로 1.1251 g의 노르보르넨 유도체(NB-1)을 적정했을 경우, 등량점은 16.8 ml, 1/2 등량점은 8.4 ml가 되고, 1/2 등량점에서의 pH=11.37이 되었다. 8.4 ml에서의 두 용액간의 pH 차이는 1.21이고, 11.37-1.21=10.16이기 때문에 노르보르넨 유도체(NB-1)의 pKa는 10.2가 되었다.

<785> 이 3회의 시행으로부터 이 노르보르넨 유도체(NB-1)의 pKa를 10.2라고 결정하였다.

<786> 동일한 방법을 이용하여 실시예 4에서 얻은 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨유도체(NB-2), 실시예 29에서 얻은 OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3)에 대하여 각각 pKa를 측정하여 결정하였다.



<787>

<788> <실시예 41>

<789> (157 nm 파장에서 투명성의 측정)

<790> 실시예 31 내지 39에서 각각 얻은 불소 함유 중합체를 사용하고, 실시예 12와 동일하게 하여 (1) 도포용 조성물의 제조, (2) 코팅 및 (3) 진공 자외 영역의 투명성을 측정하였다. 157 nm에서의 분자 흡광도 계수를 하기 표 3에 나타내었다.

<791> <실시예 42>

<792> (현상액에 대한 용해성 평가)

<793> 실시예 31 내지 39에서 각각 얻은 불소 함유 중합체를 사용하고, 실시예 14와 동일하게 하여 (1) 보호기의 탈리 반응, (2) 코팅 및 (3) 용해성 확인을 행하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

<794> <실시예 43>

<795> 실시예 31 내지 39의 불소 함유 중합체 (A)를 사용하고, 실시예 15와 동일하게 하여 (1) 레지스트용 조성물의 제조, (2) 코팅 및 (3) 진공 자외 영역의 투명성측정을 행하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

불소 함유 중합체	실시예 4 1		실시예 4 2		실시예 4 3
	1 5 7 n m에서의 흡광도 계수 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )		원상액에 대한 용해성	탈보존 후	
실시예 3 1	1.8	$\Delta^*$	$\Delta^*$	○	2.0
실시예 3 2	2.3	×	×	○	2.6
실시예 3 3	1.4	×	$\Delta^*$	○	1.6
실시예 3 4	1.7	×	×	○	2.0
실시예 3 5	1.8	×	×	○	2.0
실시예 3 6	2.2	×	×	○	2.5
실시예 3 7	0.6	○	○	○	0.8
실시예 3 8	0.7	×	○	○	0.9
실시예 3 9	0.5	○	○	○	0.7

\*)  $\Delta$ 는 일부 용해

<796>

<797>

<798>

<799>

<800>

<801>

<802>

<803>

<804>

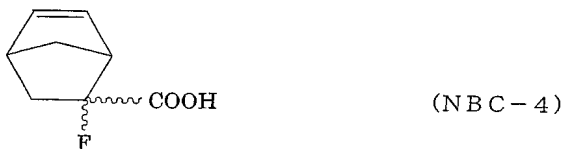
<805>

<합성예 4>

(-COOH기를 갖는 노르보르넨 유도체(NBC-4)의 합성)

온도계, 교반기, 적하 깔때기를 구비한 2 l의 사구 플라스크에 1.0 N-NaOH 수용액 1.2 l를 첨가하여 빙욕에서 10 °C 이하로 유지하였다. 여기에 합성예 1에서 얻은 -COF기를 갖는 노르보르넨 화합물 158 g을 천천히 적하하였다. 1 시간 교반한 후, 10 % 염산수를 첨가하여 혼합물의 pH를 2 이하로 하였다. 클로로포름에 의해 유기물을 추출하고, 클로로포름층을 수세한 후 황산마그네슘 무수물로 건조하였다.

건조 후, 유기층을 분리하여 염화메틸렌을 증류 제거한 후, 감압 증류에 의해 산반응성기인 -COOH기를 갖는 노르보르넨 유도체(NBC-4)



(용점 80 내지 81 °C/0.55 mmHg) 125 g을 얻었다.

이 화합물에 대하여 GC-Mass, <sup>19</sup>F-NMR 및 <sup>1</sup>H-NMR로 분석하여 상기 구조를 동정하였다.

<실시예 44>

(TFE와 -COOH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-4) 및 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체

(NB-2(1))의 공중합체의 합성)

- <806> 실시예 18에 있어서, -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2) 대신에 합성예 4에서 얻은 -COOH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-4) 1.8 g, -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1)) 33.3 g, TFE 52.5 g, TCP 6.5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 중합 반응, 중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 4.0 g을 얻었다.
- <807> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-COOH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-4)/-OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))이 50/8/42 몰%인 공중합체였다.
- <808> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 2800이었다.
- <809> <실시예 45>
- <810> (TFE와 -COOH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-4) 및 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))의 공중합체의 합성)
- <811> 실시예 44에 있어서, -COOH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-4) 3.5 g, -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1)) 29.6 g, TFE 52.5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 44와 동일하게 중합 반응, 중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 5.0 g을 얻었다.
- <812> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-COOH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-4)/-OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-2(1))이 50/13/37 몰%인 공중합체였다.
- <813> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 3000이었다.
- <814> <실시예 46>
- <815> (테트라플루오로에틸렌/(NB-3)/(NBC-1)의 공중합체의 합성)
- <816> 실시예 37에 있어서, -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3(1)) 대신에 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1) 2.3 g, -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3) 31.1 g, TFE 52.5 g, TCP 6.5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 37과 동일하게 중합 반응, 중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 4.2 g을 얻었다.
- <817> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3)/-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1)이 50/40/10 몰%인 공중합체였다.
- <818> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 2800이었다.
- <819> <실시예 47>
- <820> (테트라플루오로에틸렌/(NB-3)/(NBC-1)의 공중합체의 합성)
- <821> 실시예 46에 있어서, -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1) 2.3 g, -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3) 31.1 g, TFE 52.5 g, TCP 6.5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 46과 동일하게 중합 반응, 중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 5.0 g을 얻었다.
- <822> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3)/-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1)이 50/39/11 몰%인 공중합체였다.
- <823> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 2500이었다.
- <824> <실시예 48>
- <825> (테트라플루오로에틸렌/(NB-3)/(NBC-1)의 공중합체의 합성)
- <826> 실시예 47에 있어서, -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3) 24.2 g, -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1) 7.0 g, TFE 52.0 g, TCP 6.6 g을 사용한 것 외에는, 실시예 47과 동일하게 중합 반응,

중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 4.8 g을 얻었다.

- <827> 이 공중합체의 조성비는  $^1\text{H-NMR}$  및  $^{19}\text{F-NMR}$ 의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3)/-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-1)이 50/25/25 몰%인 공중합체였다.
- <828> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 3200이었다.
- <829> <실시예 49>
- <830> (테트라플루오로에틸렌/(NB-3)/(NBC-3)의 공중합체의 합성)
- <831> 실시예 46에 있어서, NBC-1 대신에 -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-3) 9.8 g, -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3) 24.2 g, TFE 52.5 g, TCP 6.5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 46과 동일하게 중합 반응, 중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 4.7 g을 얻었다.
- <832> 이 공중합체의 조성비는  $^1\text{H-NMR}$  및  $^{19}\text{F-NMR}$ 의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3)/-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NBC-3)이 50/37/13 몰%인 공중합체였다.
- <833> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 2500이었다.
- <834> <실시예 50>
- <835> (157 nm 파장에서의 투명성의 측정)
- <836> 실시예 44 내지 49에서 각각 얻은 불소 함유 중합체를 사용하고, 실시예 12와 동일하게 하여 (1) 도포용 조성물의 제조, (2) 코팅 및 (3) 진공 자외 영역의 투명성 측정을 행하였다. 157 nm에서의 분자 흡광도 계수를 하기 표 4에 나타내었다.
- <837> <실시예 51>
- <838> (현상액에 대한 용해성 평가)
- <839> 실시예 44 내지 49에서 각각 얻은 불소 함유 중합체를 사용하고, 실시예 14와 동일하게 하여 (1) 보호기의 탈리 반응, (2) 코팅 및 (3) 용해성 확인을 행하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.
- <840> <실시예 52>
- <841> 실시예 44 내지 49의 불소 함유 중합체 (A)를 사용하고, 실시예 15와 동일하게 하여 (1) 레지스트용 조성물의 제조, (2) 코팅 및 (3) 진공 자외 영역의 투명성 측정을 행하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

분수 함유 중합체	실시에 50 157nm에서의 흡광도 계수 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	실시에 51		실시에 52 157nm에서의 흡광도 계수 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
		염색액에 대한 용해성 탈모호 전	탈모호 후	
실시에 44	2	X	○	2.2
실시에 45	2.3	△(*)	○	2.6
실시에 46	1.2	X	○	1.6
실시에 47	0.8	X	○	2
실시에 48	2.5	X	○	2.8
실시에 49	0.6	X	○	0.8

\*)△는 일부 용해

<842>

<843>

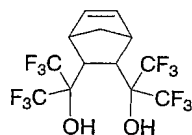
<844>

<실시에 53>

온도계, 교반기, 적하 깔때기를 구비한 2 l의 사구 플라스크를 건조한 후, 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물과 메탄올로부터 유도된 디메틸에스테르체 210 g(THF 100 ml 용액)과 잘 건조한 테트라히드로푸란(THF) 900 ml를 사구 플라스크에 첨가하여 수욕에 침지하였다. 여기에 트리메틸트리플루오로메틸실란 420 g을 1 시간에 걸쳐 적하하였다. 실온에서 3 시간 교반한 후, 다시 반응계를 빙욕에서 식혀 테트라부틸암모늄플루오라이드의 1.0 M 테트라히드로푸란(THF) 용액의 50 ml를 천천히 첨가하였다. 1 시간 교반한 후, 과잉량의 10 % 염산수를 첨가하였다. 염화메틸렌에 의해 유기물을 추출하고, 염화메틸렌층을 수세한 후 황산마그네슘 무수물로 건조하였다. 건조 후, 유기층을 분리하여 염화메틸렌을 증류 제거한 후, 감압 증류에 의해 반응 중간체(비점 60 내지 65 °C/2.7 mmHg) 150 g을 얻었다.

<845>

이어서, 상기 반응 중간체 143 g과 THF 400 ml를 온도계, 교반기, 적하 깔때기를 구비한 건조된 1 l의 사구 플라스크에 첨가하여 실온의 수욕에 침지하였다. 여기에 트리메틸트리플루오로메틸실란 152 g을 1 시간에 걸쳐 적하하였다. 실온에서 3 시간 교반한 후, 다시 반응계를 빙욕에서 식혀 테트라부틸암모늄플루오라이드의 1.0 M 테트라히드로푸란(THF) 용액의 25 ml를 천천히 첨가하였다. 1 시간 교반한 후, 과잉량의 10 % 염산수를 첨가하였다. 염화메틸렌에 의해 유기물을 추출하고, 염화메틸렌층을 수세한 후 황산마그네슘 무수물로 건조하였다. 건조 후, 유기층을 분리하여 염화메틸렌을 증류 제거한 후, 감압 증류에 의해 분류하여 산반응성기인  $-(\text{CF}_3)_2\text{OH}$



기를 갖는 노르보르넨 유도체(NB-4)

(비점 70 내지 71 °C/1.70 mmHg) 85 g을 얻었다.

<846> 이 화합물에 대하여 GC-Mass, <sup>19</sup>F-NMR 및 <sup>1</sup>H-NMR로 분석하여 상기 구조를 동정하였다.

<847> <실시예 54>

<848> 온도계, 교반기, 적하 깔때기를 구비한 500 ml의 사구 플라스크에 수소화나트륨 1.3 g을 넣고 건조하였다. 여기에 잘 건조한 테트라히드로푸란(THF) 150 ml를 넣어 병욕에서 식혔다. 여기에 실시예 53에서 얻은 이관능성 노르보르넨 유도체(NB-4) 22 g과 THF 150 ml의 용액을 천천히 1 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 3 시간 교반한 후 다시 반응계를 병욕에서 식혀 에톡시메틸클로라이드를 천천히 첨가하였다. 1 시간 교반하고, 실온에서 하룻밤 더 교반한 후 과잉량의 10 % 염산수를 첨가하였다. 염화메틸렌에 의해 유기물을 추출하고, 염화메틸렌층을 수세한 후 황산마그네슘 무수물로 건조하였다. 건조 후, 유기층을 분리하여 염화메틸렌을 증류 제거한 후, 감압 증류에 의해 산반응성기인 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 5기를 갖는 노르보르넨 유도체(NB-5)



(비점 79 내지 81 °C/0.50 mmHg) 15 g을 얻었다.

<849> 이 화합물에 대하여 GC-Mass, <sup>19</sup>F-NMR 및 <sup>1</sup>H-NMR로 분석하여 상기 구조를 동정하였다.

<850> <실시예 55>

<851> (테트라플루오로에틸렌/(NB-4)의 공중합체의 합성)

<852> 실시예 46에 있어서, -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3) 대신에 실시예 53에서 얻은 -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-4) 46.9 g, TFE 52.5 g, TCP 6.5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 46과 동일하게 중합 반응, 중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 5.3 g을 얻었다.

<853> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-4)가 50/50 몰%인 공중합체였다.

<854> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 2400이었다.

<855> <실시예 56>

<856> (테트라플루오로에틸렌/(NB-5)의 공중합체의 합성)

<857> 실시예 46에 있어서, -OH기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-3) 대신에 실시예 54에서 얻은 -OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-5) 59.6 g, TFE 52.5 g, TCP 6.5 g을 사용한 것 외에는, 실시예 46과 동일하게 중합 반응, 중합체의 단리, 정제를 행하여 공중합체 5.0 g을 얻었다.

<858> 이 공중합체의 조성비는 <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR의 분석 결과로부터 TFE/-OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>기 함유 불소 함유 노르보르넨 유도체(NB-5)가 50/50 몰%인 공중합체였다.

<859> GPC 분석에 의해 수평균 분자량은 2200이었다.

**산업상 이용 가능성**

<860> 본 발명의 신규한 노르보르넨 유도체를 공중합 성분으로 하여 중합해서 얻어지는 불소 함유 중합체는 투명성이 우수하고, 건식 에칭 내성이 개선되어 있어 F<sub>2</sub> 레이저용의 화학 증폭형 포토레지스트용 재료로서 유용하다.