



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

(45) 공고일자 2011년01월21일  
 (11) 등록번호 10-1010405  
 (24) 등록일자 2011년01월17일

(51) Int. Cl.  
*G03F 7/004* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2005-7007575  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년10월10일  
 심사청구일자 2008년10월10일  
 (85) 번역문제출일자 2005년04월29일  
 (65) 공개번호 10-2005-0071645  
 (43) 공개일자 2005년07월07일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2003/033309  
 (87) 국제공개번호 WO 2004/042473  
 국제공개일자 2004년05월21일  
 (30) 우선권주장  
 10/286,330 2002년11월01일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020020031081 A\*  
 KR1020010062717 A  
 JP2002193925 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
 스 33427 쓰리엠 센터  
 (72) 발명자  
**라마나, 윌리엄, 엠.**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
 피스 박스 33427  
**클라크, 그레고리, 디.**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
 피스 박스 33427  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**장수길, 김영**

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 권도훈

**(54) 세그먼트화 탄화수소-탄화불소 술포네이트 음이온을 가진이온성 광산 발생제**

**(57) 요약**

본 발명에는 높은 광산 강도를 제공하고 용해도 및 극성이 조절될 수 있는, 광활성 양이온 잔기 및 세그먼트화, 고 불소화-탄화수소 음이온 잔기를 포함하는 광산 발생제 염이 개시되어 있다. 본 발명은 또한 마이크로리소그 래피 및 광중합용 포토레지스트와 같은 용도를 위한 공개시된 산-촉매화 방법에 사용되는 광산 발생제에 관한 것이다.

(72) 발명자

플린, 리차드, 엠.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

퀴우, 자이-밍

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

---

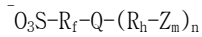
**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) (i) 전이 금속 함유 유기금속 양이온, (ii) 유기 오늄 양이온 또는 (iii) 그의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는 양이온, 및

(b) 하기 화학식의 음이온

을 포함하는 이온성 광산 발생제.



상기 식에서,

R<sub>f</sub>는 2개 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 고 불소화 2가 알킬렌 잔기이고;

R<sub>h</sub>는 탄화수소 잔기이고;

n은 1 내지 2이고;

m은 독립적으로 1 내지 3이고;

Q 기는 공유 결합,  $\text{---SO}_2\text{N}^{\text{---}}$ ,  $\text{---CON}^{\text{---}}$ ,  $\text{---C(O)O---}$ ,  $\text{---C(O)S---}$ ,  $\text{---SO}_2\text{O---}$ ,  $\text{---SO}_2\text{S---}$ ,  $\text{---S---}$ ,  $\text{---S(O)---}$  및  $\text{---SO}_2\text{---}$ 로 이루어진 군에서 선택되고,

Z는  $\text{---Cl}$ ,  $\text{---Br}$ ,  $\text{---I}$ ,  $\text{---NO}_2$ ,  $\text{---SO}_3^-$ ,  $\text{---H}$ ,  $\text{---CN}$ ,  $\text{---NCO}$ ,  $\text{---OCN}$ ,  $\text{---CO}_2^-$ ,  $\text{---OH}$ ,  $\text{---OR}_1'$ ,  $\text{---SR}_1'$ ,  $\text{---C(O)N(R}_1')_2$ ,  $\text{---N(R}_1')\text{C(O)R}_1'$ ,  $\text{---N(R}_1')\text{SO}_2\text{R}_1'$ ,  $\text{---SO}_2\text{N(R}_1')_2$ ,  $\text{---SO}_2\text{R}_1'$ ,  $\text{---SOR}_1'$ ,  $\text{---OC(O)R}_1'$ ,  $\text{---C(O)OR}_1'$ ,  $\text{---C(O)R}_1'$ ,  $\text{---Si(OR}_1')_3$ ,  $\text{---Si(R}_1')_3$  및 에폭시기로 이루어진 군에서 선택된 펜던트(pendant) 기이며, 중합성 기이고, 여기서 R<sub>1</sub>'은 독립적으로 H이거나, 비분지 또는 분지된 환식 또는 비환식의 포화 또는 불포화 알킬기이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, R<sub>h</sub>가 약 1개 내지 약 20개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 잔기인 이온성 광산 발생제.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서, Z 기가  $\text{---OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,  $\text{---OC(O)CH=CH}_2$ ,  $\text{---NHC(O)CH=CH}_2$  및  $\text{---NHC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 이온성 광산 발생제.

**청구항 5**

제1항에 있어서, R<sub>h</sub>가 알킬렌 잔기인 이온성 광산 발생제.

**청구항 6**

제1항에 있어서, R<sub>f</sub>가 2개 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로옥사알킬렌 잔기인 이온성 광산 발생제.

**청구항 7**

i) 제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항의 이온성 광산 발생제, 및

ii) 레지스트 중합체

를 포함하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 8**

- a) 기관을 레지스트 중합체와 제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항의 이온성 광산 발생제의 혼합물로 코팅하는 단계, 및
- b) 상기 코팅을 선택적으로 조사하여 상기 이온성 광산 발생제를 활성화하는 단계를 포함하는 포토레지스트 제조 방법.

**청구항 9**

- 1) 제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항의 이온성 광산 발생제; 및
- 2) 양이온 중합성 단량체, 에틸렌계 불포화 유리 라디칼 중합성 단량체, 또는 산 촉매된 단계-성장 중합에 의해 중합가능한 다관능성 또는 다반응성 단량체, 또는 이들 중합 기전의 임의의 조합에 의해 중합가능한 다관능성 또는 다반응성 단량체, 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는 1종 이상의 단량체를 포함하는 경화성 조성물.

**청구항 10**

- a) 양이온 중합성 단량체, 에틸렌계 불포화 유리 라디칼 중합성 단량체, 또는 산 촉매된 단계-성장 중합에 의해 중합가능한 다관능성 또는 다반응성 단량체, 또는 이들 중합 기전의 임의의 조합에 의해 중합가능한 다관능성 또는 다반응성 단량체, 및 이의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는 단량체 혼합물, 및 1종 이상의 제1항, 제2항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항의 이온성 광산 발생제를 포함하는, 단량체 혼합물에 대한 촉매 유효량의 경화제를 제공하여 중합성 조성물을 형성하는 단계; 및
- b) 혼합 조성물을 충분한량의 화학선(actinic radiation)으로 중합시키는 단계를 포함하는 중합체 제조 방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이온성 광산 발생제 (PAG)에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 이온성 광산 발생제를 함유하는 감광성 조성물 및 그의 감광성 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 오염 또는 유기금속 양이온 및 비-친핵성 반대 음이온을 포함하는 이온성 광산 발생제는 네가티브 레지스트 및 중합체 코팅 제제에서 양이온 부가 중합을 위한 광화학적 활성화 개시제로서 또는 화학적으로 증폭된 포지티브 포토레지스트에 사용되는 관능화 중합체의 단계-성장 (또는 축합) 중합, 탈중합 및 및 탈보호를 위한 유사하게 활성화가능한 잠재적인 산 촉매로서 유용성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 통상적인 시판되는 이온성 PAG는 음이온  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $C_4F_9SO_3^-$  및  $C_8F_{17}SO_3^-$ 의 디아릴요오도늄 및 트리아릴술포늄 염 및 (시클로펜타디에닐)(아렌)철<sup>+</sup> 염과 같은 오염 및 유기금속 염을 포함한다. 특별한 경우에, 이들 동일한 염들은 유리 라디칼 부가 중합을 광개시할 수 있으며, 양이온 민감성 및 유리 라디칼 중합성 단량체의 혼합물이 동시에 또는 순차적으로 중합되는 "이중 경화" 용도에 유용하다. 마찬가지로, 이들 염의 특정 종류는 양이온성, 단계-성장 및 유리-라디칼 중합을 위한 열 활성화가능한 경화제로 공지되어 있다.

[0003] 반도체를 더 작은 피쳐 크기로 제조하는 추세는 광학 리소그래피의 한계를 가중시키며 더욱 첨단 리소그래피 플랫폼의 요구를 충족시킬 수 있는 새로운 포토레지스트 재료에 대한 필요를 증가시키고 있다. 포토레지스트 제제의 중요한 성분은 광산 발생제 또는 PAG이다. PAG는 조사 시에 산을 발생시키는 포토레지스트 내의 광활성 성분이다. 포지티브 레지스트에서, 이러한 광산은 일반적으로 중합체 레지스트의 탈보호를 촉매 작용함으로써, 현상액 내의 레지스트의 용해도를 변화시킨다. 네가티브 레지스트에서, 광산은 일반적으로 단량체 균의 양이온성 중합 또는 경화를 개시하여 조사된 면에서 수지의 가교결합이 일어나게 한다. 두 경우 모두에서, 이러한 과정은, 단일 광자가 다중 화학적 과정을 촉매 작용하거나 개시하는데 관여하므로 화학적 증폭으로 칭해진다. 반도체 마이크로리소그래피에 통용되는 대부분의 PAG는 광활성 양이온 및 음하전된 반대이온을 포함하는 이온성이다.

[0004] 유기 오염 염, 특히 요오도늄 및 술포늄 양이온을 함유하는 것은 통상적으로 사용되는 노출 과정에서의 산 발생에 대한 그의 높은 양자 효율로 인해 화학적으로 증폭된 포토레지스트 용도에서 PAG로서 특히 유용하다. 반도체 마이크로리소그래피에 사용되는 포지티브 포토레지스트에서, 많은 다른 특징 및 기능적 특성이 PAG 성능에 중요한 것으로 확인되었다. 이들은 1) 반도체 기판 (예를 들면, 실리콘)의 전자부품 특성을 변화시킬 수 있는 금속 또는 반금속 원소 (즉, 도판트 원소)가 없는 조성물, 2) 높은 광산 강도, 3) 낮은 광산 휘발성, 4) 작은 광산 확산 길이, 5) 용해도 및 6) 열 안정성을 포함한다.

[0005] 더욱 최근에는, PAG 조성물의 독성, 환경적 내구성 및 생체축적 특성은 그의 상업성을 결정하는데 중요한 고려 사항이 되어 있다. 이온성 PAG의 경우, 이러한 모든 특징 및 특성은 PAG 음이온의 화학적 구조에 의해 결정되거나 영향받는다. 음이온의 구조는 PAG의 조사시에 생성되는 광산의 정체를 결정한다. 음이온,  $X^-$ 의 크기, 형태 및 화학적 구성의 차이는 짝 광산, HX의 산도, 촉매적 활성화, 휘발성, 확산성, 용해도 및 안정성의 현저한 차이를 유도할 수 있다. 이들은 다시 탈블록킹 (또는 경화) 효능, 광속도, 노광후 베이킹 (PEB) 감도, 노광후 지연 안정성, 해상도, 정상파, 화상 프로파일 및 산 손실 (노출 및 가공 장치의 오염/부식 및 T-토폭 (topping)의 원인이 됨)과 같은 포토레지스트 성능에 관련된 각종 파라미터에 직접 영향을 미칠 수 있다. 현재 반도체 포토레지스트에 사용하기 위한 적합한 EHS+R (환경, 건강, 안전 및 조절) 프로파일 및 특성들의 필수 발란스 둘다를 제공하는 PAG 음이온은 극히 소수이다. 따라서, 반도체 포토레지스트 용도를 위한 이온성 PAG의 선택은 음이온 제한적이었으며, 안전 및 환경 지속성과 함께 바람직한 포토레지스트 성능을 제공하는 반도체 적합성 PAG 음이온을 더 폭넓게 선택하기 위한 산업계의 절박한 필요가 존재한다.

[0006] 이온성 PAG는 양이온 중합성 단량체 및 소중합체로부터 유래된 중합체 코팅, 실런트, 피막제 등의 제조에 또다른 유용성을 갖는다. 많은 상업적 용도의 경우, 중합성 단량체는 다관능성이며 (즉, 분자 당 1개를 넘는 중합성 기를 포함하며), 예를 들면 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 (DGEBA)와 같은 에폭시드 및 1,4-시클로헥산디메탄올 비닐 에테르 (CHVE)와 같은 비닐 에테르이다. 폴리이소시아네이트 및 폴리알코올 (폴리올) 또는 폴리에폭시드 및 폴리알코올과 같은 다관능성 단량체의 혼합물은 단계-성장 기전을 통한 산 촉매된 중축합을 일으킬

수 있다. 다반응성 단량체 - 아크릴레이트 및 이소시아네이트 관능기 둘다를 갖는 단량체와 같은 2종 이상의 반응성 기를 포함하는 것이 이러한 설명에 또한 포함된다.

[0007] 하전된 이온을 포함하는 화합물 및 재료 (즉, 염)는 많은 유기 용매 내의 용해도가 아주 낮은 경향이 있다. 유용한 많은 유형의 조성물은 유기 시스템, 즉 유기 중합체 시스템 또는 유기 단량체 시스템을 기초로 하므로, 유기 시스템 내의 감소된 용해도는 많은 이온성 재료의 이용 분야를 제한한다. 유기 시스템에서 증가된 용해도를 갖는 것이 유리한 이온성 재료는 특히 이온성 PAG (특히, 요오도늄, 술포늄, 디아조늄, 포스포늄 및 유기금속 착체 양이온을 기초로 한 것)이다.

[0008] 양이온성 개시제의 양이온 부분의 합성 변형은 유기 시스템 내의 그의 용해도를 개선시키도록 이루어졌다. 그러나, 가용성 치환기를 도입하는 어려움 및 비용은 이들 재료의 상업적 용도를 제한하였다. 다르게는, 반응성 희석제 또는 고체 분산체의 사용이 또한 개시되어 있다.

[0009] 착체 염 중의 반대 음이온의 특성은 양이온 부가 중합의 속도 및 정도에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 문헌 [J.V. Crivello and R. Narayan, Chem. Mater., 4, 692, (1992)]에는 통상적으로 사용되는 비친핵성 음이온의 반응성 순서가  $SbF_6^- > AsF_6^- > PF_6^- > BF_4^-$ 인 것으로 보고되어 있다. 반응성에 대한 음이온의 영향은 다음 3가지 주요 요인에 기인되었다: (1) 발생된 양성자 또는 루이스산의 산도, (2) 전파 양이온 사슬에서의 이온쌍 분리도 및 (3) 불화물 추출 및 그 결과인 사슬 종결에 대한 음이온의 감응성.

[0010] 미국 특허 제4,920,182호 및 4,957,946호는 예를 들면, 플루오로알킬술포산 (플루오로알킬술포네이트)의 아렌-철 염을 포함하는 에너지 중합성 조성물을 개시한다. 미국 특허 제5,089,536호는 개시제로서 유기금속 염을 포함하는 에너지 중합성 조성물을 기재한다. 많은 음이온이 그 안에 개시된 유기금속 양이온에 대한 적합한 반대 이온으로서 개시되어 있다.

[0011] 특허 DD 295,421호 및 미국 특허 제6,358,665호는 유기 기의 다양한 불소화도를 가진 I- 및 S-중심의 오늄 양이온 및 유기 술포네이트 음이온을 포함하는 이온성 광산 발생제를 개시한다.

[0012] 미국 특허 제5,554,664호는 메티드 및 이미드피플루오르화 음이온을 포함하는 에너지 활성화가능한 염을 개시한다.

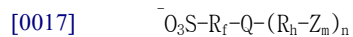
[0013] 미국 특허 제4,423,197호는 열 활성화된 환식 디술포산 무수물로부터 유래된 피플루오르화 술포아미드 음이온을 포함하는 잠재적 촉매 염을 청구한다.

[0014] 촉매 및 광개시제 산업에서 인정되는 광범위한 종류의 양이온성 광활성 기가 본 발명에 사용될 수도 있다. 광활성 양이온 핵, 광활성 양이온 잔기 및 광활성 양이온 유기 화합물은 미국 특허 제4,250,311호, 3,708,296호, 4,069,055호, 4,216,288호, 5,084,586호, 5,124,417호, 4,985,340호 및 5,089,536호에 예시된 바와 같은 업계에 인정된 재료이다.

[0015] **발명의 요약**

[0016] 본 발명의 한 면에서, (1) (i) 전이 금속 함유 유기금속 양이온, (ii) 유기 오늄 양이온, 예를 들면 요오도늄 또는 술포늄 양이온 또는 (iii) 그의 혼합물 중의 하나 이상을 포함하는 광활성 양이온, 및 (2) 하기 화학식 I의 세그먼트화 탄화수소-탄화불소-술포네이트 음이온을 포함하는 이온성 광산 발생제가 제공된다:

**화학식 I**



[0018] 상기 식에서,

[0019]  $R_f$ 는 바람직하게는 1개 내지 12개의 연쇄(catenary) 탄소 원자, 가장 바람직하게는 2개 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 고 불소화 2가 알킬렌 잔기이고,

[0020] Q는 공유 결합, 2가 연결기 또는 3가 연결기이고,

[0021]  $R_h$ 는 일반적으로 1개 내지 약 20개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 잔기이고,

[0022] n은 1 내지 2이고,

- [0023] 각 m은 독립적으로 1 내지 3이고,
- [0024] Z는 -Cl, -Br, -I, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -H, -CN, -NCO, -OCN, -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -OH, -OR<sub>1</sub>' , -SR<sub>1</sub>' , -C(O)N(R<sub>1</sub>')<sub>2</sub>, -N(R<sub>1</sub>')C(O)R<sub>1</sub>' , -N(R<sub>1</sub>')SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>' , -SO<sub>2</sub>N(R<sub>1</sub>')<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>' , -SOR<sub>1</sub>' , -OC(O)R<sub>1</sub>' , -C(O)OR<sub>1</sub>' , -C(O)R<sub>1</sub>' , -Si(OR<sub>1</sub>')<sub>3</sub>, -Si(R<sub>1</sub>')<sub>3</sub> 및 에폭시기로 이루어진 군에서 선택된 펜던트(pendant) 기이고, 여기서 R<sub>1</sub>'은 독립적으로 H이거나, 비분지 또는 분지된 환식 또는 비환식의 포화 또는 불포화 알킬기이고,
- [0025] R<sub>1</sub>'는 고 불소화 알킬렌 잔기이다.
- [0026] 다른 면에서, 본 발명은 화학선(actinic radiation)에 대한 선택적인 노출에 의해 화상 형성될 수 있는 화학적으로 증폭된 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 포토레지스트 조성물은 적당한 레지스트 중합체 매트릭스 중에 분산 또는 용해된, 본 발명의 1종 이상의 이온성 광산 발생제를 포함한다. 포토레지스트 조성물은 전형적으로 실리콘 웨이퍼와 같은 적절한 기판 상에 박막 형태로 이용되며, 예를 들면 집적 회로의 제조에 이용되는 실리콘 칩의 패터닝에 유용하다. 산 촉매된 연쇄 반응 (예를 들면, 중합, 탈중합, 측쇄 절단 등)을 기초로 한 화학 증폭된 레지스트 시스템은 산 촉매된 또는 개시된 화학 증폭 이전에 의해 제공되는 높은 스펙트럼 감도, 및 유리 라디칼 공정의 일반적인 억제제인 산소에 대한 그러한 시스템의 비민감성으로 인해 마이크로- 또는 나노리소그래피에 대한 바람직한 종류의 레지스트 시스템으로 인정된다.
- [0027] 광활성 양이온 잔기 및 세그먼트화, 고 불소화 탄화수소 음이온 잔기를 포함하는 이온성 광산 발생제는 유기 매질 내의 개선된 용해도를 나타내며, 높은 산 강도 및(또는) 아주 강한 촉매 활성을 가진 산을 제공한다. 이들 음이온은 안정하고, 비친핵성이지만, 그들은 비소 및 안티몬과 같은 높은 독성 원소, 및 B 및 P와 같은 반도체 부적합성 원소를 함유하지 않는다.
- [0028] 특정 이온성 광산 발생제의 개시, 경화 및(또는) 촉매 활성 및 유기 화합물 (특히, 에너지 경화성 단량체와 같은 저극성 화합물) 내의 그의 용해도는 그의 양이온 기와 관련된 특정 종류의 반대 음이온을 사용하여 열- 또는 광활성 촉매 발생 물질을 형성함으로써 개선될 수 있다. 제한되는 것은 아니지만, 광활성화, 전자 빔 활성화 및 활성 중을 자극, 활성화 또는 방출하는 다른 전자기 방사선 활성화를 포함한 많은 다른 형태의 에너지 활성화를 이용하여 활성화될 수 있는 본 발명의 화합물은 광산 발생제로서 칭해질 것이다. 본 발명의 촉매 발생 물질은 유기 매질, 특히 저극성 매질, 예를 들면 에너지 경화성 단량체 및 비극성 유기 중합체 또는 케톤 (예를 들면, 메틸 에틸 케톤), 에테르, 에스테르, 염화 메틸렌 등에 개선된 용해도를 나타낼 수 있다.
- [0029] 화학 증폭된 포토레지스트로 칭해지는 방사선 민감성 조성물은 촉매적 화상형성법이 고감광도를 제공할 수 있다는 점에서 유리하다. 그의 고감광도 및 고해상도에 의해, 화학 증폭된 포토레지스트는 대부분의 최신 또는 차세대 마이크로리소그래피 시스템에 이용되고 있다. 화학 증폭된 포토레지스트는 광발생된 산의 잠재적인 공급 원으로서 작용하는 방사선 민감성 광산 발생제 (PAG)를 포함한다. 화학선에 대한 노출시에, 광산 발생제는 이후에 PAG가 용해되는 주위 매질, 일반적으로 산 민감성 중합체에서의 화학 반응을 촉매작용하는 산을 방출한다. 포토레지스트의 용해도가 방사선에 대한 노출 중에 증가된다면, 그것은 포지티브 레지스트로 칭해지며, 용해도가 감소된다면, 그것은 네가티브 레지스트로 칭해진다. 현재의 대부분의 통상의 포지티브 레지스트는 일반적으로 중합체 사슬에 부착된 산 민감성 보호 (또는 블록킹) 기의 산 촉매된 절단에 의해 가능하며, 그러한 기들은 일단 제거되면 중합체를 현상액에 가용성으로 만든다. 네가티브 레지스트는 일반적으로 펜던트 단량체 군의 중합을 통해 조성물을 불용성으로 만드는 산 촉매된 또는 개시된 가교결합 반응에 관련된다.
- [0030] 더욱 특별하게는, 포지티브 작용성 화학 증폭된 포토레지스트는 일반적으로 (i) 수지 상의 수용성 기의 적어도 일부를 산 절단가능한 보호기로 차폐함으로써 알칼리성 용액에 불용성으로 된 중합체 수지 및 (ii) 광산 발생제를 포함하는 두 성분을 함유한다. 염기 및 용해 억제제와 같은 다른 재료가 리소그래피 성능을 개선시키기 위해 임의로 첨가될 수 있다. 화학선에 대한 노출시에, 광산 발생제는 보호기 및 수지 사이의 결합을 촉매적으로 절단할 수 있는 강산을 생산하여, 알칼리 용해성 수지를 형성하게 된다. 단일 광발생된 산 분자는 수지로부터 다수의 보호기를 절단할 수 있으며, 따라서 화학 증폭된 포지티브 포토레지스트의 고감도에 기여한다.
- [0031] 네가티브 작용성 포토레지스트는 일반적으로 가교결합체 또는 가용성 중합체 또는 소중합체에 연결된 중합성 기를 함유한다. 광산 발생제의 노출로부터 발생된 산은 노출된 면을 가교결합하게 하여 현상액에 불용성으로 만든다.
- [0032] 본 발명은 또한

- [0033] a) 이온성 PAG (상기함),
- [0034] b) 레지스트 중합체, 및
- [0035] c) 임의로 코팅 용매
- [0036] 를 포함하는 포토레지스트 코팅 조성물을 포함한다.
- [0037] 본 발명은 또한 기판을 레지스트 중합체와 본 발명의 광산 발생제의 혼합물로 코팅하는 단계, 및 상기 코팅을 선택적으로 조사하여 상기 광산 발생제를 활성화하는 단계를 포함하는 화상 형성된 포토레지스트 코팅의 제조 방법을 제공한다. 그 방법은 또한 상기 조사된 코팅을 승온에서 가열하여 상기 조사된 영역의 차별적 용해도를 얻는 단계 및 상기 조사된 코팅을 현상하여 조사된 코팅의 가용성 부분을 선택적으로 용해시키는 단계를 더 포함한다.
- [0038] 본 발명은 또한 (1) 양이온 부가 중합성 단량체, 에틸렌계 불포화 유리 라디칼 중합성 단량체, 산 촉매된 단계-성장 중합에 의해 중합가능한 다관능성 또는 다반응성 단량체, 이들 중합 이전의 임의의 조합에 의해 중합가능한 다관능성 또는 다반응성 단량체, 또는 이들의 조합 중 하나 이상 및 (2) 본 발명의 광산 발생제를 포함하는 중합성 조성물을 제공한다.
- [0039] 유리하게는, 광활성 양이온 잔기 및 세그먼트화 탄화수소-탄화불소-술포네이트 음이온 잔기를 포함하는 본 발명의 이온성 광산 발생제는 PAG 음이온의 짝산인 광발생된 산을 생산하며, 술포산 잔기에 바로 인접한 고 불소화 유기 기를 갖는 그의 세그먼트화 구조에 의해 높은 산 강도 및 아주 강한 촉매 활성을 제공한다. 이러한 특징으로 인해 광산 발생제가 포지티브 레지스트 제제에 이용될 때 신속한 광속도를 나타내며 중합성 조성물 및 네가티브 레지스트에 이용될 때 신속한 경화 속도를 나타내게 된다. 또한, 세그먼트화 PAG 음이온은 레지스트 가공에 통상적으로 이용되는 승온에 대해 안정하며, 그들은 비소 및 안티몬과 같은 높은 독성 원소, 또는 인 및 붕소와 같은 반도체 부적합성 (즉, 도판트) 원소를 함유하지 않는다.
- [0040] 또다른 잇점은 고 불소화  $R_f$  세그먼트의 사슬 길이를 최소화하면서 세그먼트화 음이온의 전체 크기, 형태 및 극성, 및 그에 따른 광산의 확산성, 용해도 및 휘발성을 조정하기 용이하다는 것이다. 일반적으로, 큰 또는 고분자량 PAG 음이온은 그의 짝산이 레지스트 중합체 매트릭스에 느리게 확산되며 고해상도 및 우수한 화질을 얻는데 중요한 특성인 저휘발성을 가지므로 현재의 첨단 포지티브 포토레지스트 조성물에 바람직하다. 그러나, 최근에는 포지티브 레지스트에서 우수한 성능을 제공하는  $C_8F_{17}SO_3^-$ (PFOS)와 같은 큰 퍼플루오르화 PAG 음이온이 환경적 내구성이 있으며 생물체의 조직내에 생체축적되는 경향이 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 개선된 환경적, 건강 및 안전 프로파일을 제공하면서 PFOS에 상당하는 포지티브 레지스트에서의 성능을 제공할 큰 PAG 음이온을 필요로 한다. PFOS 및 다른 큰 퍼플루오르화 음이온에 비해, 상당하는 크기의 본 발명의 특징의 바람직한 세그먼트화 PAG 음이온은 동등하게 우수한 리소그래피 성능을 제공하지만, 그의 더 낮은 플루오로케미칼 함량 및 퍼플루오로알킬렌 세그먼트  $R_f$ 의 비교적 작은 크기로 인해 덜 생체축적될 것으로 예측된다. 또한, 환경적 내구성이 있는 퍼플루오로알칸술포네이트 음이온과 다르게, 본 발명의 세그먼트화 음이온은 C-H 결합, 에테르결합, 아미드 또는 에스테르기, 및 화학적 공격이나 물리적 분해에 대해 감응성이 있는 것과 같은 반응성 관능기를 함유한다. 그러므로, 세그먼트화 플루오로유기 음이온은 예를 들면, 탄화수소 기  $R_n$ , 또는 연결 기 Q 상의 광화학, 가수분해, 화학 또는 생물학적 공격의 조합에 의해 환경에서 더욱 쉽게 분해되어 생체축적되지 않는 비교적 작은 불소화 단편을 생산하는 것으로 예측된다. 결과적으로, 본 발명의 음이온은 비교적 짧은 환경적 수명을 가지며, 환경 및 생물체에 대해 비교적 바람직한 영향을 미칠 수 있는 것으로 예측된다.
- [0041] 종결점까지의 수치 범위는 그 범위 내의 모든 수치 및 분수를 포함함 (예를 들면, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함)을 이해하여야 한다.
- [0042] 모든 수치 및 그의 분수는 용어 "약"으로 변형되는 것으로 추정됨을 이해하여야 한다.
- [0043] 본원에 사용된 관사 "a"는 단수 및 복수 둘다를 포함함을 이해하여야 한다.
- [0044] 본원에 사용된 일반적인 정의는 본 발명의 영역 내의 다음 의미를 갖는다.
- [0045] 용어 "알킬"은 직쇄 또는 분지쇄, 환식 또는 비환식 탄화수소 라디칼, 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸, 이소프로필, tert-부틸, sec-펜틸 등을 의미한다. 알킬기는 예를 들면, 1개 내지 12개의 탄소 원자, 1개 내지 8개의 탄소 원자 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다.

- [0046] 용어 "알케닐"은 1개 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄, 불포화 탄화수소 라디칼, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔 등을 의미한다. 알케닐 기는 예를 들면, 2개 내지 12개의 탄소 원자 또는 2개 내지 9개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0047] 용어 "알킬렌"은 2가 직쇄 또는 분지쇄, 포화 탄화수소 라디칼, 예를 들면  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  등을 의미한다. 알킬렌 기는 예를 들면, 1개 내지 20개, 1개 내지 12개 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0048] 용어 "옥사알킬렌"은 1개 이상의 비-인접  $-\text{CH}_2-$  기가 연쇄 산소 원자로 치환된 상기한 바와 같은 알킬렌 기, 예를 들면  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 를 의미한다.
- [0049] 용어 "아릴"은 페닐과 같은 단일 고리, 또는 나프틸 또는 안트라닐과 같은 다중 축합 고리를 갖는 1가 불포화 방향족 탄소환식 라디칼을 의미한다.
- [0050] 용어 "알콕시"는 상기한 바와 같은 알킬을 가진  $-O-$ 알킬을 의미한다. 알콕시 기는 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 이소프로톡시 등을 포함한다.
- [0051] 용어 "퍼플루오로알킬렌"은 완전 불소화 2가 직쇄 또는 분지쇄, 환식 또는 비환식, 포화 탄화수소 라디칼, 예를 들면  $-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$  등을 의미한다. 퍼플루오로알킬렌 기는 예를 들면, 1개 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 내지 7개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0052] 용어 "퍼플루오로옥사알킬렌"은 1개 이상의 비-인접  $-\text{CF}_2-$  기가 연쇄 산소 원자로 치환된 상기 정의한 바와 같은 퍼플루오로알킬렌기, 예를 들면  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$  등을 의미한다. 퍼플루오로옥사알킬렌 기는 예를 들면, 1개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하며, 바람직하게는 탄소 원자수 2 내지 3의 퍼플루오로알킬렌 단위를 포함한다.
- [0053] 용어 "중량 백분율"은 전체 시스템 내의 개개의 성분의 질량 기준 백분율을 의미한다. 예를 들면, 중합체 내의 개개의 단량체의 중량 백분율은 개개의 단량체의 질량을 총 중합체의 질량으로 나누어 100을 곱한 것이다.
- [0054] 본원에 사용된 용어 "다관능성"은 단량체 내의 1개를 넘는 동일한 관능성 반응성 기의 존재를 의미한다.
- [0055] "다반응성"은 2개 이상의 다른 관능성 반응성 기의 존재를 의미한다.
- [0056] "산 촉매" 또는 "산 촉매된"은 브뢴스테드- 또는 루이스-산 종에 의한 촉매작용을 의미한다.
- [0057] "분자량"은 달리 명시하지 않으면 수평균 분자량 ( $M_n$ )을 의미한다.
- [0058] <바람직한 실시양태의 상세한 설명>
- [0059] 본 발명은 광화학적 반응성 양이온 부분 및 세그먼트화 탄화수소-탄화불소-술포네이트 음이온을 포함하는 이온성 광산 발생제를 제공한다. 세그먼트화된 것으로 정의된 음이온이 고 불소화 알킬렌 잔기 및 탄화수소 잔기를 포함하는 이온성 광산 발생제는 유기 시스템에서 개선된 용해도를 나타내고(내거나) 에너지 활성화 시에 고반응성 개시제, 경화제 또는 촉매를 발생시킨다. 본 발명의 염은 비소 및 안티몬과 같은 독성 원소, 또는 B 및 P와 같은 반도체 부적합성 원소의 염의 사용을 피하며, 제조 비용이 비교적 저렴하다.
- [0060] 본 발명의 이온성 PAG 염의 음이온 부분으로서 유용한 음이온은 일반적으로 화학식 I로 표시될 수 있으며, 이후에 세그먼트화 음이온으로 칭해진다.
- [0061] 간단하게는, 본 발명의 한 면에서, (1) (i) 전이 금속 함유 유기금속 양이온, (ii) 유기 오늄 양이온 또는 (iii) 그의 혼합물 중의 하나 이상을 포함하는 양이온, 및 (2) 하기 화학식 I의 음이온을 포함하는 이온성 광산 발생제가 제공된다:
- [0062] <화학식 I>
- [0063] 
$$\text{O}_3\text{S}^--\text{R}_f-\text{Q}-(\text{R}_h-\text{Z}_m)_n$$
- [0064] 상기 식에서,
- [0065]  $\text{R}_f$ 는 바람직하게는 1개 내지 12개의 연쇄 탄소 원자, 가장 바람직하게는 2개 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 고

불소화 2가 잔기이고,

[0066]

Q는 공유 결합, 2가 연결기 또는 3가 연결기이고,

[0067]

R<sub>n</sub>는 일반적으로 1개 내지 약 20개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 잔기이고,

[0068]

n은 1 내지 2이고,

[0069]

각 m은 독립적으로 1 내지 3이고,

[0070]

Z는 -Cl, -Br, -I, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -H, -CN, -NCO, -OCN, -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -OH, -OR<sub>1</sub>' , -SR<sub>1</sub>' , -C(O)N(R<sub>1</sub>')<sub>2</sub>, -N(R<sub>1</sub>')C(O)R<sub>1</sub>' , -N(R<sub>1</sub>')SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>' , -SO<sub>2</sub>N(R<sub>1</sub>')<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>' , SOR<sub>1</sub>' , -OC(O)R<sub>1</sub>' , -C(O)OR<sub>1</sub>' , -C(O)R<sub>1</sub>' , -Si(OR<sub>1</sub>')<sub>3</sub>, -Si(R<sub>1</sub>')<sub>3</sub> 및 에폭시기로 이루어진 군에서 선택된 펜던트 기이고, 여기서 R<sub>1</sub>'은 독립적으로 H이거나, 비분지 또는 분지된 환식 또는 비환식의 포화 또는 불포화 알킬기이고,

[0071]

R<sub>f</sub>는 고 불소화 2가 알킬렌 잔기이고, 1개 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 내지 7개의 탄소 원자를 갖는다. R<sub>f</sub> 고 불소화 알킬렌 사슬은 비분지 또는 분지되고, 비환식 또는 환식이며, 포화 또는 불포화될 수 있고, 바람직하게는 비환식이고 포화된다. 당업계에 인정한 바와 같이 헤테로원자 또는 라디칼, 예를 들면 2가 산소, 3가 질소 또는 6가 황은 골격 사슬을 차단할 수 있다. R<sub>f</sub>는 환식 구조이거나 환식 구조를 포함하며, 그러한 구조는 바람직하게는 5 또는 6개의 고리 원소를 가지며, 그 중 1 또는 2개는 헤테로원자일 수 있다.

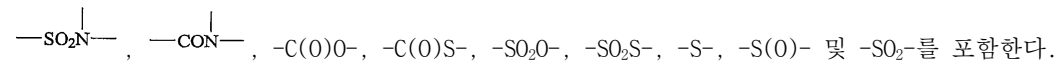
[0072]

"고 불소화"란 사슬 상의 불소화도가 퍼플루오르화 사슬의 특성과 유사한 특성을 갖는 사슬을 제공하기에 충분한 것을 의미한다. 더욱 특별하게는, 고 불소화 2가 기는 2를 넘는, 바람직하게는 4를 넘는 불소 대 수소 비율 가질 것이다. 수소 원자가 사슬 상에 남아있을 수 있지만, 모든 수소 원자가 불소로 치환되어 퍼플루오로알킬렌 (또는 퍼플루오로옥사알킬렌) 기를 형성하는 것이 가장 바람직하다.

[0073]

연결 기 Q는 공유 결합일 수 있다. 다른 적합한 이가 Q 연결기의 대표적인 예는 다음 화학식을 포함한다:

[0074]



[0075]

R<sub>n</sub>는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 환식 또는 비환식의 분지 또는 비분지된 포화 또는 불포화 유기 탄화수소 라디칼로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, R<sub>n</sub>는 1개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다. 임의로, R<sub>n</sub> 또는 R<sub>1</sub>은 올레핀 잔기와 같은 중합성 기를 포함할 수 있다.

[0076]

Z는 -Cl, -Br, -I, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -H, -CN, -NCO, -OCN, -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -OH, -OR<sub>1</sub>' , -SR<sub>1</sub>' , -C(O)N(R<sub>1</sub>')<sub>2</sub>, -N(R<sub>1</sub>')C(O)R<sub>1</sub>' , -N(R<sub>1</sub>')SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>' , -SO<sub>2</sub>N(R<sub>1</sub>')<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>' , SOR<sub>1</sub>' , -OC(O)R<sub>1</sub>' , -C(O)OR<sub>1</sub>' , -C(O)R<sub>1</sub>' , -Si(OR<sub>1</sub>')<sub>3</sub>, -Si(R<sub>1</sub>')<sub>3</sub> 및 에폭시기로 이루어진 군에서 선택된 펜던트 기이고, 여기서 R<sub>1</sub>'은 독립적으로 H이거나, 비분지 또는 분지된 환식 또는 비환식의 포화 또는 불포화 저급 알킬기이다. Z는 -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, -OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, -NHC(O)CH=CH<sub>2</sub> 및 -NHC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>와 같은 중합성 기를 포함할 수 있다.

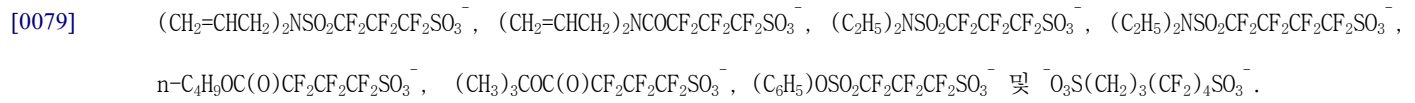
[0077]

화학적으로 증폭된 포지티브 포토레지스트에 사용되는 이전의 공지된 많은 이온성 광산 발생제는 퍼플루오로옥틸 잔기, 예를 들면 퍼플루오로옥탄술포네이트 음이온 (PFOS)을 함유한다. 특정 퍼플루오로옥틸 함유 화합물은 생물체에서 생체 축적되는 경향이 있으며, 이러한 경향은 일부 플루오로케미칼 화합물과 관련 가능성이 있는 것으로 보고되었다. 예를 들면, 미국 특허 제5,688,884호 (Baker 등) 참조. 결과적으로, 목적하는 포토레지스트 성능을 제공하는데 효과적이며 몸에서 더욱 효율적으로 제거되는 (조성물 및(또는) 그의 분해 생성물의 경향을 포함하는) 불소 함유 이온성 PAG 조성물을 필요로 한다.

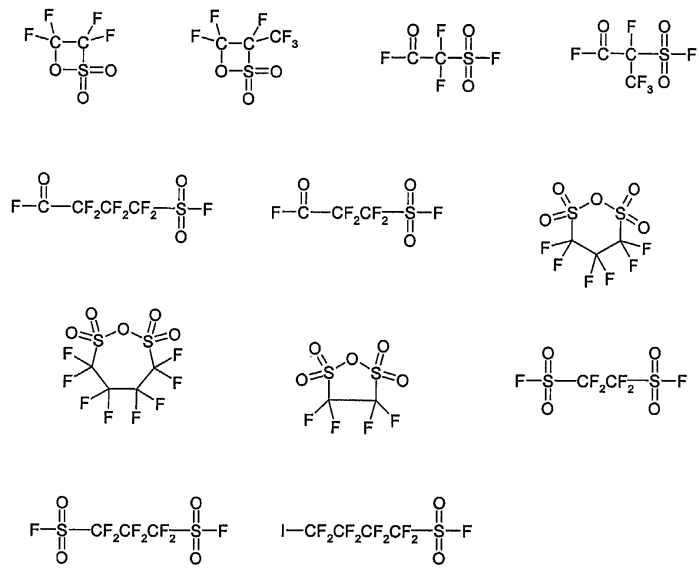
[0078]

비교적 짧은 플루오로알킬렌 세그먼트 (<8 불소화 탄소 원자), 및 반응성 탄화수소 세그먼트를 가진 음이온을 포함하는 본 발명의 바람직한 이온성 광산 발생제는, 환경에서 발견되는 생물학적, 열적, 산화적, 가수분해적 및 광분해적 조건에 노출될 때, 생체 축적되지 않을 기능적, 단쇄 탄화불소 분해 생성물로 분해될 것으로 예측된다. 마찬가지로, 그의 칼륨염 형태로 시험된, 4개의 연속 퍼플루오르화 탄소 원자를 가진 퍼플루오로부틸술포네이트가 퍼플루오로헥실술포네이트보다 더 효율적으로 또한 퍼플루오로옥틸술포네이트보다 훨씬 더 효율적으

로 체내에서 제거되는 것으로 놀랍게도 밝혀졌다. 이러한 이유로, 다음의 화학식 I의 R<sub>f</sub> 기의 바람직한 실시태 양은 총 7개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는, 퍼플루오로알킬렌 기, -C<sub>m</sub>F<sub>2m</sub>- 및 퍼플루오로옥사알킬렌 기, -(C<sub>m</sub>F<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>-C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>-를 포함한다:

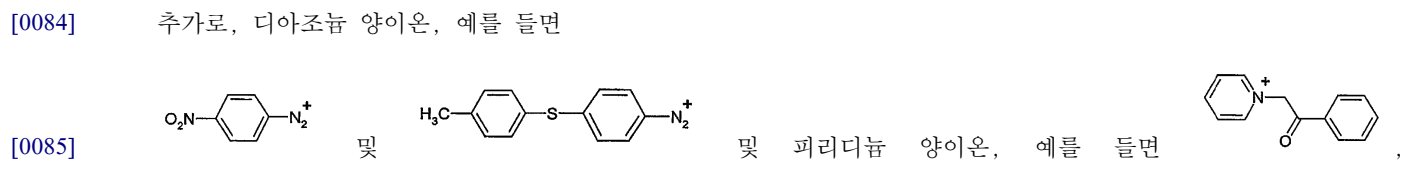


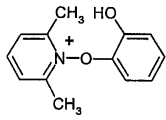
[0080] 당업계에서 일반적으로 공지된 방법을 이용하여 본 발명의 세그먼트화 음이온을 제조하는데 유용한 이관능성 또는 환식 플루오로케미칼 중간체는 다음을 포함한다:



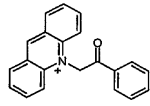
[0081] 본 발명의 촉매 및 개시제의 양이온 부분으로서 유용한 양이온은 다음을 포함한다:  
 [0082] (1) 유기 오늄 양이온, 예를 들면 미국 특허 제4,250,311호, 3,708,296호, 4,069,055호, 4,216,288호, 5,084,586호 및 5,124,417호에 기재된 것, 예를 들면 지방족 또는 방향족 IVA-VIIA족 (CAS 형태) 중심의 오늄 염, 바람직하게는 I-, S-, P-, Se-, N- 및 C-중심의 오늄 염, 예를 들면 술폭소늄, 요오도늄, 술포늄, 셀레노늄, 피리디늄, 카르보늄 및 포스포늄에서 선택된 것, 및 가장 바람직하게는 I- 및 S-중심의 오늄 염, 예를 들면 술폭소늄, 디아릴요오도늄, 트리아릴술포늄, 디아릴알킬술포늄, 디알킬아릴술포늄 및 트리아릴술포늄에서 선택된 것 (여기서, "아릴" 및 "알킬"은 각각 4개 이하의 독립적으로 선택된 치환기를 가진, 비치환 또는 치환된 방향족 또는 지방족 잔기를 의미함). 아릴 또는 알킬 잔기 상의 치환기는 바람직하게는 30개 미만의 탄소 원자 및 N, S, 비-퍼옥시 O, P, As, Si, Sn, B, Ge, Te, Se로부터 선택된 10개 이하의 헤테로원자를 가질 것이다. 그 예로는 히드록아르빌 기, 예를 들면 메틸, 에틸, 부틸, 도데실, 테트라코사닐, 벤질, 알릴, 벤질리덴, 에테닐 및 에티닐; 히드록아르빌옥시 기, 예를 들면 메톡시, 부톡시 및 페녹시; 히드록아르빌메르캅토 기, 예를 들면 메틸메르캅토 및 페닐메르캅토; 히드록아르빌옥시카르보닐 기, 예를 들면 메톡시카르보닐 및 페녹시카르보닐; 히드록아르빌카르보닐 기, 예를 들면 포르밀, 아세틸 및 벤조일; 히드록아르빌카르보닐옥시 기, 예를 들면 아세톡시 및 시클로헥산카르보닐옥시; 히드록아르빌카르보닐아미도 기, 예를 들면 아세트아미도 및 벤즈아미도; 아조; 보릴; 할로 기, 예를 들면 클로로, 브로모, 요오도 및 플루오로; 히드록시; 옥소; 디페닐아르시노; 디페닐스티비노; 트리메틸게르마노; 트리메틸실록시; 및 방향족 기, 예를 들면 시클로펜타디에닐, 페닐, 톨릴, 나프틸 및 인데닐이 있다. 술포늄 염의 경우, 치환기가 디알킬- 또는 디아릴술포늄 양이온으로 더 치환될 수 있으며; 그 예로는 1,4-페닐렌 비스(디페닐술포늄)이 있다.

[0083] 추가로, 디아조늄 양이온, 예를 들면





및



, 및 그의 본질적으로 동등한 구조가 포함된다.

[0086] (2) 미국 특허 제4,985,340호에 기재된 것에서 선택된 금속 수소화물 또는 금속 알킬 관능기가 거의 없는, 하기 화학식 1을 갖는 유기금속 착체 양이온

**화학식 1**

[0087]  $[(L^1)(L^2)M]^{+q}$

[0088] 상기 식에서,

[0089] M은 Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt 및 Ni, 바람직하게는 Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Pd 및 Ni, 가장 바람직하게는 Mn 및 Fe로 이루어진 군에서 선택된 금속을 나타내고;

[0090]  $L^1$ 은 치환 및 비치환된 시클로펜타디에닐, 시클로헥사디에닐 및 시클로헵타트리에닐, 시클로헵타트리엔, 시클로옥타테트라엔, 치환 또는 비치환된 아렌 화합물 및 2 내지 4개의 융합 고리 및 중합체의 단위, 예를 들면 폴리스티렌, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-메틸 메타크릴레이트), 폴리( $\alpha$ -메틸스티렌) 등의 페닐기; 폴리(비닐시클로펜타디엔)의 시클로펜타디엔기; 폴리(비닐피리딘)의 피리딘기 등을 갖는 화합물에서 선택된 복소환식 화합물 및 방향족 화합물로 이루어진 군에서 선택된 동일하거나 상이한 리간드일 수 있는 1 또는 2개의 환식 다중불포화 리간드 (각각은 M의 원자가 껍질에 3개 내지 8개의 전자를 제공할 수 있음)를 나타내고;

[0091]  $L^2$ 는 존재하지 않거나, 또는 일산화 탄소, 케톤, 올레핀, 에테르, 니트로소늄, 포스핀, 포스파이트, 및 비소 및 안티몬의 관련 유도체, 오르가노니트릴, 아민, 알킨, 이소니트릴, 디니트로젠으로 이루어진 군에서 선택된 동일하거나 상이한 리간드일 수 있는, 짝수의 전자를 제공하는 1 내지 3개의 비음이온성 리간드를 나타내며, 단 M에 제공되는 총 전자 전하는 착체에 대한 q의 최종적인 나머지 양전하가 되며;

[0092] q는 착체 양이온의 나머지 전하인 1 또는 2의 정수이다.

[0093] 유기금속 염은 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들어 EPO 제094,914호 및 미국 특허 제5,089,536호, 4,868,288호 및 5,073,476호에 기재된 바와 같이 제조될 수 있다. 본 발명의 유기금속 개시제는 일반적으로 정상 수준의 대기 산소 및 물을 포함할 수 있는 주위 조건하에서 안정하고 활성이 있다.

[0094] 본 발명의 PAG 조성물에 사용하기 위한 바람직한 양이온의 예는 오늄 양이온: 디페닐요오도늄, 디톨릴요오도늄, 디도데실페닐요오도늄, (4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄, 및 비스(메톡시페닐)요오도늄; 트리페닐술포늄, 디페닐-4-티오펜옥시페닐술포늄, 1,4-페닐렌-비스(디페닐술포늄); 비스-(4-t-부틸페닐)-요오도늄, (4-t-부틸-페닐)-디페닐-술포늄, 트리스-(t-부틸-페닐)-술포늄, (4-부톡시-페닐)-디페닐술포늄, 1-(2-나프탈렌-2-일-2-옥소-에틸)-테트라히드로-티오펜, 디메틸-(2-옥소-시클로헥실)-술포늄, 바이시클로[2.2.1]헵트-2-일-메틸-(2-옥소-시클로헥실)-술포늄, 시클로헥실-메틸-(2-옥소-시클로헥실)-술포늄, 디메틸-(2-옥소-2-페닐-에틸)-술포늄, (4-히드록시-3,5-디메틸-페닐)-디메틸-술포늄, 및 (4-이소프로필-페닐)-p-톨릴-요오도늄; 및 유기금속 양이온: 비스( $\eta^5$ -시클로펜타디에닐)철 (1+), 비스( $\eta^5$ -메틸시클로펜타디에닐)철 (1+), ( $\eta^5$ -시클로펜타디에닐)( $\eta^5$ -메틸시클로펜타디에닐)철 (1+), 비스( $\eta^5$ -트리메틸실릴시클로펜타디에닐)철 (1+); 비스( $\eta^6$ -크실렌)철 (2+), 비스( $\eta^6$ -메시틸렌)철 (2+), 비스( $\eta^6$ -두렌)철 (2+), 비스( $\eta^6$ -펜타메틸벤젠)철 (2+), 및 비스( $\eta^6$ -도데실벤젠)철 (2+); ( $\eta^5$ -시클로펜타디에닐)( $\eta^6$ -크실렌)철 (1+), ( $\eta^5$ -시클로펜타디에닐)( $\eta^6$ -톨루엔)철 (1+), ( $\eta^5$ -시클로펜타디에닐)( $\eta^6$ -메시틸렌)철 (1+), ( $\eta^5$ -시클로펜타디에닐)( $\eta^6$ -피렌)철 (1+), ( $\eta^5$ -시클로펜타디에닐)( $\eta^6$ -나프탈렌)철 (1+), ( $\eta^5$ -시클로펜타디에닐)( $\eta^6$ -도데실페닐)철 (1+) 및 그의 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0095] 일반적으로, 본 발명의 이온성 PAG는 통상의 반대 음이온, 예를 들면 클로라이드, 브로마이드, 아세테이트, 트리플레이트,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$  또는  $BF_4^-$ 를 포함하는 오늄 또는 유기금속 염과, 본 발명의 세그먼트화 음이온의 단순 알칼리 또는 알칼리 토금속 염 또는 암모늄 염을 적합한 용매에서 결합시켜 이온 교환 또는 복분해(metathesis)

반응에 의해 제조할 수 있다.

- [0096] 일반적으로, 복분해 반응은 본 발명의 PAG 염 또는 복분해 부산물(들)이 선택적으로 침전되어 본 발명의 염이 용액 또는 순수한 고체 형태로 단리되도록 하는 조건하에서, 약 -80 내지 약 100 °C의 온도, 바람직하게는 주위 온도에서 수행될 수 있다. 다르게는, 이온 교환은 용매 중의 하나가 물이고 다른 용매는 비-혼화성 유기 용매인 혼합 용매계에서 수행될 수 있으며, 이온성 PAG 생성물은 분리 상으로의 선택적인 분배에 의해 이온 교환의 부산물로부터 분리된다. 통상적으로, 본 발명의 이온성 PAG는 유기상으로 분배되고 부산물 염은 수상상으로 분배된다. 분리는 분액 깔대기 또는 유사한 장치를 사용하여 이루어질 수 있다. 추가의 정제는 이온성 PAG 생성물의 유기 용액을 순수한 물로 세척하여 잔류 염 오염물을 제거함으로써 이루어질 수 있다. 이온성 PAG는 그후에 유기 용매의 스트립핑 또는 비용매에 의한 침전 또는 재결정화에 의해 단리될 수 있다.
- [0097] 적합한 복분해 용매는 일반적으로 복분해 반응에 필요한 시약의 1종 이상, 바람직하게는 모두를 그러한 시약과의 반응없이 용해시킬 수 있다. 일반적으로 목적하는 염 또는 복분해 부산물이 선택적으로 침전되어 목적하는 염이 비교적 순수한 형태로 단리되도록 하는 용매가 선택된다. 물과 유기 용매의 혼합물이 사용되는 경우, 유기 용매는 전형적으로 출발 물질 및 부산물 염을 수용액 중에 남기면서 목적하는 이온성 PAG 생성물을 선택적으로 추출하는 능력을 기준으로 선택된다. 일반적으로, 특정 시스템에 대한 바람직한 용매는 실험적으로 결정된다. 적합한 용매의 비제한적 예는 물; 클로로카본, 예를 들면 염화 메틸렌, 및 클로로포름; 에테르; 방향족 탄화수소, 예를 들면 톨루엔, 및 클로로벤젠; 니트릴, 예를 들면 아세토니트릴; 알코올, 예를 들면 메탄올 및 에탄올; 니트로벤젠; 니트로메탄; 케톤, 예를 들면 아세톤 및 메틸 에틸 케톤; 및 다른 유사한 종류의 유기 용매를 포함한다. 용매의 혼합물이 종종 시약 및 생성물 염의 용해도를 조절하는데 바람직하다. 본 발명의 반대 이온을 이용하는 양이온성 유기금속 촉매는 사용되는 특정의 공지된 유기금속 촉매와 대조적으로 예를 들어 양성자성 용매에서 산소 존재하에 제조될 수 있다.
- [0098] 본 발명의 PAG 염은 상기한 개개의 PAG 전구체가 중합성 또는 레지스트 조성물에 직접 첨가되고, 단량체를 포함한 적합한 용매 또는 희석제가 사용된다면 본 발명의 PAG 염이 동일계에서 형성될 것이다. 그러나, 순수한 촉매 또는 개시제를 중합성 또는 레지스트 조성물에 첨가하여 광화학 과정을 수행하기 전에 상기 촉매 또는 개시제를 별개의 단계로 고체로서 또는 적합한 용매에서 형성하는 것이 바람직하다.
- [0099] 상기한 음이온 및 양이온의 PAG 염은 방사선에 의해 활성화되거나 방사선에 이어서 열을 이용하는 2단계 활성화를 필요로 할 수 있다. 본 발명의 중합성 또는 레지스트 조성물에 사용하기 위한 광활성화가능한 양이온 및 세그먼트화 음이온을 갖는 적당한 염은 충분한 에너지를 가할 때, 가속 입자 (전자 빔, 이온 빔), 또는 x-선, 극-UV, 원-UV, 중간-UV, 근-UV 및 가시선을 이용하는 전자기 방사선원이 목적하는 중합, 탈중합 또는 탈블록킹 화학을 개시하거나 촉매화할 수 있는 산 화학종을 발생시키는 염이다. 광촉매 또는 개시제 활성화, 및 화학선의 바람직한 파장은 물론 이온성 PAG에서의 양이온 및 세그먼트화 음이온의 선택 및 선택된 단량체 또는 레지스트 시스템에 좌우될 것이다.
- [0100] 본 발명은 화학선에 대한 선택적 노출에 의해 화상 형성될 수 있는 신규의 화학적으로 증폭된 포토레지스트 조성물을 제공한다. 포토레지스트 조성물은 적당한 레지스트 중합체 매트릭스 중에 분산 또는 용해된, 상기한 세그먼트화 플루오로유기 음이온의 광화학적 활성 염을 포함한다. 임의로, 코팅 용매가 존재할 수도 있다. 포토레지스트 조성물은 전형적으로 실리콘 웨이퍼, 회로 보드의 제조에 사용되는 각종 금속 클래드 기판 또는 금속 인쇄판과 같은 적절한 기판 상에 박막 코팅 형태로 이용된다. 포토레지스트 필름은 일반적으로 스핀 코팅과 같은 용액-코팅 기술을 이용하여 이온성 PAG, 레지스트 중합체 및 코팅 용매를 포함하는 포토레지스트 용액으로부터 코팅된다. 본 발명의 박막 포토레지스트 조성물을 제조하는데 사용될 수 있는 코팅 용매는 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 락테이트, 에틸 아세테이트, 시클로헥산 및 초임계 이산화 탄소를 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 포토레지스트 조성물을 기판 상에 코팅한 후에, 일반적으로 노광전 베이킹 단계를 이용하여 필름을 어닐링하고 잔류 코팅 용매를 제거한다.
- [0101] 포토레지스트 코팅의 선택적인 조사는 일반적으로 마스크를 통한 노광에 의해 이루어지지만, 레이저 쓰기(laser writing)와 같은 다른 선택적인 조사 기술이 또한 이용될 수 있다. 조사 시에, 광활성 염은 광화학적 분해되어 강산 및 유리 라디칼을 포함한 고반응성 생성물의 혼합물을 생산한다.
- [0102] 포토레지스트 매트릭스 재료 (또는 결합제)로서 유용한 적합한 중합체는 광화학적으로 생성된 산 또는 유리 라디칼에 대해 반응성인 관능기를 함유한다. 중합체 관능기는 조사된 영역에서 최종적으로 중합체의 용해도 또는 휘발성을 변화시키는 화학 증폭 과정인, 상기 고반응성 화학종과의 2차, 비-광화학적 사슬 반응을 일으킨다. 화학선에 대한 노출시에 용해도 (또는 휘발성)를 증가시키는 포토레지스트 조성물은 포지티브 포토레지스트로

칭해지는 반면, 용해도를 감소시키는 것은 네가티브 포토레지스트로 칭해진다. 용해도의 변화는 예를 들면, 네가티브 포토레지스트에서와 같이 중합체의 라디칼- 또는 산-유도된 가교결합으로부터, 또는 포지티브 포토레지스트에서와 같이 중합체 관능기의 산-촉매된 분해 및 중합체의 더욱 가용성 또는 휘발성 형태로의 전환으로부터 야기될 수 있다. 이들 2차 반응은 주위 조건하에서 또는 승온에서 수행되는 베이킹후 단계에서 일어날 수 있다. 적당한 조건하에서 수행될 때, 중합체의 조사 및 비조사된 부분에 형성된 차별적 용해도는, 현상액을 사용하여 노광된 포토레지스트 층의 더욱 가용성 부분 만을 선택적으로 용해되도록 하는데 충분하므로 양각 상을 형성하게 된다. 현상액은 유기계 또는 수성 혼합물 또는 용액일 수 있지만, 일반적으로 수성 염기의 희석 용액을 포함한다. 다르게는, 중합체 사슬의 주요 골격 내의 관능기의 산 촉매된 절단은 적절한 조건하에서 조사된 영역으로부터 유리된 저분자량 휘발성 생성물 만을 생산하며, 따라서 용매에 의한 노광후 현상을 필요로 하지 않게 된다.

[0103] 반도체 포토레지스트 분야의 경우, 유기 오염 양이온을 포함하는 이온성 광산 발생제가 유기금속 착체 양이온을 포함하는 이온성 광산 발생제에 비해 바람직한데, 그 이유는 금속 함유 유기금속 착체 양이온이 반도체 칩 제조 공정에 불필요한 금속 오염물을 도입할 수 있기 때문이다.

[0104] 산 촉매된 연쇄 반응 (예를 들면, 중합, 탈중합, 측쇄 절단 등)을 기초로 한 화학 증폭된 레지스트 시스템은 산 촉매된 또는 개시된 화학 증폭 기전에 의해 제공되는 높은 스펙트럼 감도, 및 유리 라디칼 공정의 일반적인 억제제인 산소에 대한 그러한 시스템의 비민감성으로 인해 마이크로- 또는 나노리소그래피에 대한 바람직한 종류의 레지스트 시스템으로 인정된다. 포지티브 작용성 포토레지스트는 네가티브 작용성 포토레지스트보다 더 우수한 화상 해상도를 제공할 수 있으므로, 그것이 반도체 소자의 제조에서와 같이 아주 미세 선 화상 해상도가 요구되는 분야에서 바람직하다는 것이 또한 인정된다.

[0105] 본 발명의 포토레지스트용 매트릭스 재료로서 유용한 중합체는 산 또는 유리 라디칼과 반응성인 관능기를 갖는 임의의 각종 중합체 구조부터 선택될 수 있다. 관능기는 중합체 사슬 말단기에 부착된 펜던트 기로서 존재할 수 있거나, 또는 중합체 골격 자체내에 포함될 수 있다. 노광시에 가교되는 네가티브 포토레지스트를 제조하는데 유용한 통상적인 유리 라디칼- 또는 산-중합성 관능기는 에폭시기, 알코올기, 아크릴레이트기, 아크릴아미드기, 비닐 에테르기, 올레핀기, 비닐 아민기, 환식 에테르기, 환식 에스테르기, 환식 카보네이트기, 환식 아세탈기, 옥사졸린기, 알콕시실란기, 시클로실록산기 및 그의 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 포지티브 포토레지스트의 제조에 유용한 산 불안정성 관능기는 에스테르기 (특히, t-부틸 에스테르, t-아다만틸 에스테르, 2차 알릴 에스테르, 2차 베타-케토에스테르, 알파-테트라히드로피란 에스테르 및 알파-테트라히드로푸란 에스테르), 카보네이트기 (특히, t-부틸 카보네이트), 실릴 에테르기, 아세탈 및 케탈기, 및 에테르기 (특히, t-부틸 에테르)를 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 포지티브 포토레지스트는 t-부틸콜레이트와 같은 저분자량의 산 불안정성 용해 억제제를 수지 매트릭스에 혼입시킴으로써 얻을 수도 있다.

[0106] 본 발명의 포토레지스트 조성물에 유용한 중합체 골격은 광범위한 구조적 유형으로 확대되며 일반적으로 목적하는 용도에 필요한 광학적, 화학적 및 물리적 특성의 특정 발란스를 기초로 선택된다. 적합한 중합체 골격을 선택하는데 고려해야할 중요한 사항은 광학적 선명도, 조사 주파수에서의 투과율, 굴절율, 기관에 대한 집착성, 플라즈마 내부식성 및 용해도 및 필름 형성 특성을 포함한다. 포토레지스트 분야에 통상적으로 이용되며 본 발명에 사용하기에 적합한 중합체 골격은 폴리프탈데히드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리시클로올레핀 (노르보르넨 및 관련 다환식 올레핀의 라디칼, ROMP 및 전기 금속-촉매된 부가 중합에서 유래된 중합체를 포함), 폴리시클로올레핀-말레산 무수물 공중합체, 플루오로올레핀과 시클로올레핀의 공중합체, 및 페놀-포름알데히드 축합 중합체를 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 단독중합체의 각종 공중합체가 이용될 수도 있다.

[0107] 본 발명의 레지스트 조성물은 실리콘 웨이퍼, 강철, 알루미늄, 구리, 카드뮴, 아연, 세라믹, 유리, 종이, 목재 또는 각종 플라스틱 필름, 예를 들면 폴리(에틸렌테레프탈레이트), 가소화 폴리(비닐클로라이드), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리이미드 등과 같은 기관에, 바람직하게는 액체로서 도포되고, 조사되고(되거나) 가열될 수 있다. 마스크를 통한 조사에 이어서 노광후 베이킹 단계에 의해 코팅 일부의 용해도를 화학적으로 변화시킴으로써, 불용성 부분은 그 자리에 남겨두면서 가용성 부분이 용매 (또는 현상액)에 의해 세척될 수 있다. 따라서, 본 발명의 이온성 PAG 함유 레지스트 조성물은 그래픽 아트, 레코딩 및 전자 산업, 예를 들면 집적 회로 칩, 인쇄 판, 데이터 저장 매체, 인쇄 회로 및 광화상형성 전자부품 포장에 유용한 제품 생산에 이용될 수 있다.

[0108] 레지스트 성능을 개선시키기 위해 증감제, 용해 억제제, 계면활성제, 평활제, 염기 또는 산 스캐빈저 및 안정제

를 포함한, 각종 첨가제 및 보조제를 본 발명의 포지티브 및 네가티브 레지스트 조성물에 첨가할 수 있다. 중성 또는 이온성인 기술 공지된 PAG는 본 발명의 포토레지스트 조성물의 리소그래피 성능을 최적화하기 위해 본 발명의 이온성 PAG와 함께 이용될 수 있다.

- [0109] 본 발명의 방사선 민감성 레지스트 조성물에서, 이온성 광산 발생제는 중합 (네가티브 포토레지스트) 또는 탈중합 또는 탈블록킹 (포지티브 포토레지스트)을 개시하기 위한 촉매 유효량으로 존재할 수 있으며, 일반적으로 총 중합체 수지 조성물 (즉, 총 조성물은 존재할 수 있는 임의의 용매를 제외함)의 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 1 내지 5 중량%이다.
- [0110] 본 발명은 또한 (1) 양이온 중합성 단량체, 에틸렌계 불포화 유리 라디칼 중합성 단량체, 산 촉매된 단계-성장 중합에 의해 중합가능한 다관능성 또는 다반응성 단량체, 이들 중합 기전의 임의의 조합에 의해 중합가능한 다관능성 또는 다반응성 단량체, 또는 이의 혼합물 중 하나 이상 및 (2) 본 발명의 이온성 PAG를 포함하는 중합성 코팅 조성물을 제공한다.
- [0111] 본 발명은 또한
- [0112] a) 양이온 중합성 단량체, 에틸렌계 불포화 유리 라디칼 중합성 단량체, 또는 산 촉매된 단계-성장 중합에 의해 중합가능한 다관능성 또는 다반응성 단량체, 또는 이들 중합 기전의 임의의 조합에 의해 중합가능한 다관능성 또는 다반응성 단량체, 및 이의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는 단량체 혼합물, 및 본 발명의 1종 이상의 이온성 PAG를 포함하는, 단량체 혼합물에 대한 촉매 유효량의 경화제를 제공하여 (모든 순서의 순열로 상기 성분들을 혼합), 중합성 조성물을 형성하는 단계, 및
- [0113] b) 혼합물 조성물을 충분한량의 화학선으로 중합시키는 단계
- [0114] 를 포함하는 중합 방법을 제공한다.
- [0115] 본 발명은 또한 (a) 기관을 제공하는 단계,
- [0116] (b) 상기한 바와 같은 본 발명의 에너지 중합성 조성물을, 코팅 용매를 사용하거나 사용하지 않고 당업계에 공지된 방법, 예를 들면 바아, 나이프, 역 롤, 마디 롤, 커튼 또는 스핀 코팅에 의해, 또는 침지, 분무, 브러싱 등에 의해 기관의 하나 이상의 표면 상에 코팅하는 단계, 및
- [0117] (c) 코팅, 필요하다면 제품에 에너지를 가하여 (필요시에, 용매 증발 후에) 코팅의 중합을 일으키는 단계
- [0118] 를 포함하는, 본 발명의 경화 조성물을 함유하는 코팅 제품의 제조 방법을 제공한다.
- [0119] 성분들을 용해시키고 가공을 돕기 위해 용매를 첨가하는 것이 바람직할 수도 있다. 용매, 바람직하게는 유기 용매는 총 조성물의 99 중량% 이하, 바람직하게는 0 내지 90 중량%, 가장 바람직하게는 0 내지 75 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0120] 구조/반-구조용 에폭시 접착제를 제조하기 위해, 경화성 조성물은 추가의 보조제, 예를 들면 실리카 충전제, 유리 기포 및 강성제를 함유할 수 있다. 이들 보조제는 경화된 조성물에 인성을 부가하여 그의 밀도를 감소시킨다. 일반적으로 경화된 에폭시의 사슬 연장을 통해 인성을 제공하기 위해 더 단체인 폴리올을 사용할 것이다. 너무 장체인 디올은 일반적으로 구조/반-구조 용도에 필요한 강도를 갖지 않는 너무 연한 경화 조성물을 생산할 것이다. 높은 히드록시 관능가 (예를 들면, 3을 초과함)를 갖는 폴리올을 사용하면 무른 접착제가 되는 과다-가교결합된 재료를 생산할 수 있다.
- [0121] 본 발명의 재료를 사용하여 자기 매체를 제조하기 위해서는, 자기 입자가 경화성 조성물에 첨가되어야 한다. 자기 매체는 적합한 기관, 일반적으로 폴리에스테르와 같은 중합체 기관 상에 코팅될 필요가 있다. 일반적으로, 코팅은 너무 얇으므로 적당하게 얇은 고른 코팅을 생산하도록 충분한 캐리어 용매가 첨가되어야 한다. 코팅은 신속하게 경화되어야 하므로 신속한 개시제 시스템 및 경화성 재료가 선택되어야 한다. 경화된 조성물은 적당하게 높은 탄성율을 가져야 하므로 경화성 재료가 적절하게 선택되어야 한다.
- [0122] 보호 코팅을 제조하기 위해, 재료는 특정 용도의 필요에 따라 선택된다. 내마모성 코팅은 일반적으로 단단하며, 제제의 상당 부분이 일반적으로 단쇄 길이이고 높은 관능성을 갖는 단단한 수지인 것을 필요로 한다. 약간 굴곡되는 코팅은 경화 제제의 가교결합 밀도를 저하시켜 얻을 수 있는 인성을 필요로 한다. 투명한 코팅은 경화된 수지가 거의 내지 전혀 상 분리되지 않는 것을 필요로 한다. 이는 수지의 상용성을 조절하거나 경화 속도에 의해 상 분리를 조절함으로써 얻어진다. 보조제는 그의 의도된 용도에 대한 유효량으로 이들 코팅 제제에 첨가될 수 있다.

- [0123] 본 발명의 중합성 조성물에서, 이온성 광산 발생제는 중합을 개시하기 위한 촉매 유효량으로 존재할 수 있으며, 일반적으로 총 중합체 수지 조성물 (즉, 총 조성물은 존재할 수 있는 임의의 용매를 제외함)의 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%이다.
- [0124] 각종 단량체는 본 발명의 광산 발생제를 사용하여 에너지 중합될 수 있다. 양이온 중합성 단량체, 유리 라디칼 중합성 단량체 및 산 촉매된 단계-성장 중합성 단량체로 이루어진 군에서 선택된 단량체가 포함된다. 바람직한 단량체는 산 촉매된 단계-성장 중합성 단량체 및 양이온 중합성 단량체이며, 더욱 바람직한 단량체는 양이온 중합성 단량체이다.
- [0125] 적합한 양이온 중합성 단량체 및(또는) 소중합체는 전형적으로 하나 이상의 양이온 중합성 기, 예를 들면 에폭시드, 환식 에테르, 비닐 에테르, 비닐아민, 측쇄 불포화 방향족 탄화수소, 락톤 및 다른 환식 에스테르, 락탐, 옥사졸린, 환식 카보네이트, 환식 아세탈, 알데히드, 환식 아민, 환식 술피드, 시클로실록산, 시클로트리프로스파젠, 특정 올레핀 및 시클로올레핀, 및 그의 혼합물, 바람직하게는 에폭시드 및 비닐 에테르를 함유한다. 문헌 [G. Odian, "Principles of Polymerization" Third Edition, John Wiley & Sons Inc., 1991, NY. and "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering," Second Edition, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz, Eds., Vol. 2, John Wiley & Sons, 1985, N.Y., pp. 729-814]에 기재된 다른 양이온 중합성 기 또는 단량체가 본 발명에 유용할 수도 있다.
- [0126] 특히 유용한 예로는 미국 특허 제4,985,340호에 기재된 에폭시드 단량체를 포함한 환식 에테르 단량체가 있다. 시판되는 각종 에폭시 수지가 이용가능하며 문헌 ["Handbook of Epoxy Resins "by Lee and Neville, McGraw Hill, New York (1967) and "Epoxy Resin Technology" by P.F. Bruins, John Wiley & Sons, New York (1968)]에 기록되어 있다. 바람직하게는, 도전성 접착제에 사용될 때, 에폭시 수지는 "전자공학 등급"이며, 즉 이온성 오염물이 적다.
- [0127] 유용한 에폭시 수지는 프로필렌 옥시드, 에피클로로히드린, 스티렌 옥시드 및 비스페놀 A계 에폭시, 예를 들면 EPON-828-LS™ 전자공학 등급 에폭시 수지 (Shell Chemicals에서 입수가가능함), 또는 노볼락 에폭시, 예를 들면 EPON-164™ (역시 Shell Chemicals에서 입수가가능함) 또는 다른 제조업자로부터 입수가가능한 그의 동등한 재료를 포함할 수 있다. 추가의 유용한 에폭시 수지는 디시클로펜타디엔 디옥시드, 에폭시화 폴리부타디엔, 예를 들면 폴리 BD™ 수지 (Elf Atochem에서 입수가가능함), 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르 및 레조르시놀 디글리시딜 에테르를 포함한다. 지환족 에폭시, 예를 들면 시클로헥센 옥시드 및 ERL™ 시리즈 수지 (Union Carbide에서 입수가가능함), 예를 들면 비닐시클로헥산 디옥시드 (ERL-4206™), 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트 (ERL-4221™), 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트 (ERL-4299™), 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르 (예를 들면, Shell Chemical에서 입수가가능한 Heloxy 67™), 페놀-포름알데히드 노볼락의 폴리글리시딜 에테르 (예를 들면, Dow Chemical Co.에서 입수가가능한 DER-431™ 및 DER-438™), 폴리글리콜 디에폭시드 (예를 들면, Dow Chemical Co.에서 입수가가능한 DER 736™) 및 그의 혼합물, 및 역시 공지되어 있는 경화제 (co-curing agent 또는 hardener)와 그와의 혼합물이 또한 유용하다. 사용될 수 있는 이러한 공지된 대표적인 경화제는 산 무수물, 예를 들면 말레산 무수물, 시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 피로멜리트산 무수물, 시스-1,2-시클로헥산카르복실산 무수물 및 그의 혼합물이다.
- [0128] 도전성 접착제에 사용하기에 바람직한 에폭시 수지는, 특히 안정화제가 존재하는 제제의 글리시딜 에테르형 수지이다.
- [0129] 에폭시 단량체를 함유하는 조성물을 제조할 때, 히드록시 관능성 재료가 첨가될 수 있다. 히드록시 관능성 성분은 재료의 혼합물 또는 블렌드로서 존재할 수 있으며, 모노- 및 폴리-히드록실 함유 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 히드록실 관능성 재료는 적어도 디올이다. 사용될 때, 히드록실 관능성 재료는 사슬 연장을 돕고 경화 중의 에폭시의 과도한 가교결합의 방지, 예를 들면 경화된 조성물의 인성 증가를 도울 수 있다.
- [0130] 존재한다면, 유용한 히드록실 관능성 재료는 약 2개 내지 약 18개의 탄소 원자 및 2개 내지 5개, 바람직하게는 2개 내지 4개의 히드록실기를 갖는 지방족, 지환족 또는 알칸올-치환된 아렌 모노- 또는 폴리-알코올, 또는 그의 혼합물을 포함한다. 유용한 모노-알코올은 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 2-메틸-2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 네오펜틸 알코올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 2-페녹시에탄올,

시클로펜탄올, 시클로hex산올, 시클로hex실메탄올, 3-시클로hex실-1-프로판올, 2-노르보르난메탄올 및 테트라히드로푸르푸릴 알코올을 포함할 수 있다.

[0131] 본 발명에서 유용한 폴리올은 약 2개 내지 약 18개의 탄소 원자 및 2개 내지 5개, 바람직하게는 2개 내지 4개의 히드록실기를 갖는 지방족, 지환족 또는 알칸올-치환된 아렌 폴리올, 또는 그의 혼합물을 포함한다.

[0132] 유용한 폴리올의 예는 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸-1,6-hex산디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-hex산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,6-hex산트리올, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 키니톨, 만니톨, 소르비톨, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 글리세린, 2-에틸-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-펜탄디올, 1,4-시클로hex산디메탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 및 폴리알콕실화 비스페놀 A 유도체를 포함한다. 유용한 폴리올의 다른 예는 미국 특허 제4,503,211호에 개시되어 있다.

[0133] 고분자량 폴리올은 유니온 카바이드 (Union Carbide)에서 입수가 가능한 카르보왁스 (Carbowax)<sup>TM</sup> 폴리에틸렌옥시드 재료와 같은 분자량 ( $M_n$ )이 200 내지 20,000인 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 옥시드 중합체, 유니온 카바이드에서 입수가 가능한 톤 (Tone)<sup>TM</sup> 폴리올 재료와 같은 분자량이 200 내지 5,000인 카프로락톤 폴리올, 듀폰 (DuPont)에서 입수가 가능한 테라탄 (Terathane)<sup>TM</sup> 재료와 같은 분자량이 200 내지 4,000인 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 유니온 카바이드에서 입수가 가능한 PEG 200과 같은 폴리에틸렌 글리콜, 엘프 아토켄 (Elf Atochem)에서 입수가 가능한 Poly BD<sup>TM</sup> 재료와 같은 히드록실 종결된 폴리부타디엔 수지, 페녹시 어소시에이츠 (Phenoxy Associates, Rock Hill, SC)에서 시판되는 것과 같은 페녹시 수지, 또는 다른 제조업자에 의해 공급되는 동등한 재료를 포함한다.

[0134] 양이온 중합성 비닐 및 비닐 에테르 단량체가 또한 본 발명에 특히 유용하며 그것은 미국 특허 제4,264,703호에 기재되어 있다.

[0135] 하나 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 적합한 유리 라디칼 중합성 화합물은 단량체 및(또는) 소중합체일 수 있으며, 그 예로는 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드 및 유리 라디칼 중합을 일으킬 수 있는 다른 비닐 화합물이 있다. 그러한 단량체 및 특정 예는 미국 특허 제4,985,340호에 더욱 상세히 기재되어 있다.

[0136] 그러한 단량체는 모노-, 디- 또는 폴리아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예를 들면 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 아크릴산, n-hexil 아크릴레이트, 2-에틸hexil 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 1,6-hex산디올 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,4-시클로hex산디올 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, -테트라아크릴레이트 및 -테트라메타크릴레이트, 분자량 200-500의 폴리에틸렌 글리콜의 비스-아크릴레이트 및 비스-메타크릴레이트; 다반응성 단량체, 예를 들면 에폭시 (메트)아크릴레이트, 이소시아나토알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 히드록시에틸- 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 아크릴화 에폭시, 예를 들면 에톡실화 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트; 불포화 아미드, 예를 들면 아크릴아미드, 메틸렌 비스-아크릴아미드 및  $\beta$ -메타크릴아미노에틸 메타크릴레이트; 및 비닐 화합물, 예를 들면 스티렌, 디비닐벤젠, 디비닐 아디페이트 및 미국 특허 제 4,304,705호에 개시된 바와 같은 각종 비닐 아즐락톤을 포함한다. 필요시에 1종 이상의 단량체의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0137] 산 촉매된 단계 성장 중합은 폴리우레탄을 형성하기 위한 다관능성 이소시아네이트 (폴리아이소시아네이트)와 다관능성 알코올 (폴리올)의 반응, 다관능성 에폭시와 다관능성 알코올의 반응, 및 다관능성 시아네이트 에스테르의 가교된 폴리트리아진 수지로서의 고리생성 삼합체화를 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0138] 본 발명의 촉매를 이용하여 산 촉매된 단계-성장 중합에 의해 경화될 수 있는 특히 유용한 다관능성 알코올, 이소시아네이트 및 에폭시드 성분은 미국 특허 제4,985,340호, 4,503,211호 및 4,340,716호에 기재되어 있다.

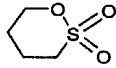
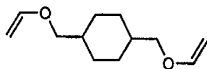
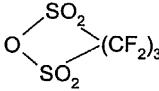
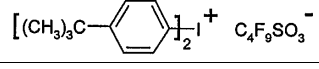
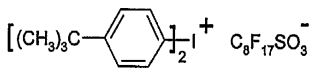
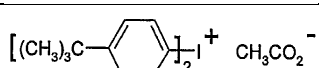
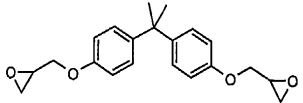
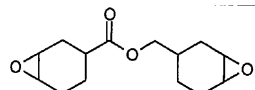
[0139] 본 발명의 촉매를 이용하여 촉매된 고리생성 삼합체화에 의해 경화될 수 있는 적합한 다관능성 시아네이트 에스테르는 미국 특허 제5,143,785호 및 5,215,860호에 기재되어 있다.

- [0140] 본 발명의 촉매에 의해 경화될 수 있는 적합한 다반응성 단량체는 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 히드록시(알킬)(메트)아크릴레이트, 예를 들면 히드록시에틸 아크릴레이트, 이소시아나토에틸 메타크릴레이트 등을 포함한다.
- [0141] 1종 이상의 중합성 단량체의 혼합물이 사용될 때, 중합성 성분은 임의의 비율로 존재할 수 있으며, 바람직하게는 미량 성분은 1.0 중량% 이상으로 포함된다.
- [0142] 상기 종류의 단량체와 첨가제, 예를 들면 점착부여제, 경화제 (hardener, co-curable 또는 curing agent), 안정제, 증감제 등과의 혼합물이 본 발명의 중합성 조성물에 사용될 수도 있다. 또한, 보조제, 예를 들면 안료, 연마 과립, 안정제, 광안정제, 항산화제, 유동제, 증점제, 소광제, 착색제, 불활성 충전제, 결합제, 발포제, 살진균제, 살세균제, 계면활성제, 가스제 및 당업계의 숙련자에게 공지된 기타 첨가제가 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다. 이들은 본 발명의 조성물의 중합을 저해하지 않는 한 의도된 목적을 위한 유효량으로 첨가될 수 있다. 추가로, 방사선 민감성 촉매 또는 개시제를 함유하는 조성물에서, 보조제는 촉매 또는 개시제가 반응하는 방사선을 흡수하지 않는 것이 바람직하다.
- [0143] 조성물에 유용한 안정화 첨가제는 미국 특허 제5,554,664호 (Lamanna 등)에 상세히 기재되어 있다.
- [0144] 용매, 바람직하게는 유기 용매는 상기한 중합성 단량체에 경화제를 용해시키는 것을 돕기 위해 또한 가공 조제로서 이용될 수 있다. 대표적인 용매는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로펜타논, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 메틸렌 클로라이드, 니트로메탄, 메틸 포르메이트, 아세토니트릴, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시에탄 (글라임), 3-메틸 술폴란 및 프로필렌 카보네이트를 포함한다. 일부 용도에서는, 미국 특허 제4,677,137호에 기재된 바와 같이, 경화제를 실리카, 알루미늄, 점토 등과 같은 불활성 지지체 상에 흡수시키는 것이 유리할 수 있다.
- [0145] 일반적으로, 빛 또는 방사선 민감성 잠재적 촉매 또는 개시제 (즉, PAG)를 포함하는, 본 발명의 중합성 조성물의 에너지 유도된 중합은 대부분의 에너지 경화성 조성물의 경우 실온에서 수행될 수 있지만, 중합의 발열을 억제하거나 중합을 촉진시키기 위해, 각각 저온 (예를 들면, -10 °C) 또는 승온 (예를 들면, 30 내지 400 °C, 바람직하게는 50 내지 300 °C)이 이용될 수 있다. 중합의 온도 및 촉매의 양은 사용된 특별한 경화성 조성물 및 중합 또는 경화 생성물의 원하는 용도에 따라 변화될 것이다. 본 발명에 사용될 경화제 (이온성 PAG)의 양은 소정의 사용 조건하에서 단량체의 중합을 실시하기에 충분해야 한다 (즉, 촉매 유효량). 그러한 양은 일반적으로 경화성 조성물의 중량 기준으로 약 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%일 것이다. 이러한 계산의 목적으로, "경화성 조성물"은 모든 단량체, 활성화제/개시제, 첨가제, 보조제, 증감제 및 중합 혼합물의 다른 비-용매 성분을 포함한 조성물을 의미한다.
- [0146] 본 발명의 방사선 민감성 조성물을 활성화하기 위해, 가속 입자 (예를 들면, 전자 빔 또는 이온 빔 방사선), x-선, 극-UV, 원-UV, 중간-UV, 근-UV 및 가시선을 포함한 임의의 방사선원이 이용될 수 있다. 적합한 방사선원은 형광 램프, 수은 증기 방전 램프, 탄소 아크, 텅스텐 램프, 크세논 램프, 각종 레이저 및 레이저원, e-빔 원, 이온 빔 원, 일광 등을 포함한다. PAG를 활성화하고 화학 증폭 과정을 유도하는데 필요한 노광량은 이온성 PAG의 유형 및 농도, 존재하는 특정 단량체 또는 기능성 중합체, 노광 재료의 온도 및 두께, 기관 유형, 방사선원의 세기 및 방사선과 관련된 열의 양에 좌우된다.
- [0147] 본 발명의 광산 발생제는 다른 통상적으로 공지된 촉매 및 광촉매 시스템에 비해, 활성화시에 특별히 강한 촉매 활성을 제공할 수 있음이 주목된다. 이는 특히 양이온성 부가 중합 또는 산 촉매된 단계-성장 중합에 의해 중합가능한 단량체가 사용되는 경우와 강산 광촉매를 필요로 하는 고효율 에너지 포토레지스트에서 특히 해당한다.
- [0148] 본 발명의 목적, 특징 및 잇점은 다음 실시예에 의해 더 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그의 양, 및 다른 조건 및 상세한 내용은 본 발명을 과도하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 모든 재료들은 달리 명시하지 않으면 시판되거나 당업계의 숙련자에게 공지되어 있다.

**실시예**

[0149]

용어 표		
명칭	재료 설명/화학식/구조	입수처
아도젠	ADOGEN™ 464; 메틸 트리알킬암모늄 클로라이드	시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)

1,4-부탄 술통		시그마-알드리치
CHVE	 시클로헥산디메탄올 디비닐 에테르	시그마-알드리치
디아릴 아민	HN(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	시그마-알드리치
디에틸 설페이트	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	시그마-알드리치
디글라임	(CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O; 무수 (99.5%)	시그마-알드리치
디메틸 설페이트	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	시그마-알드리치
1,3-헥사플루오로프로필렌 디술포산 무수물		미국 특허 4,329,478호(실시예 1)에 따라서 제조됨
DTBPI-ONf	 [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> I <sup>+</sup> C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	데이캠 (Daychem, Dayton, OH)
DTBPI-PFOS	 [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> I <sup>+</sup> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	데이캠
DTBPI-OAc	 [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> I <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 고순도 시료	데이캠
EPON™ 828	 비스페놀 A 디글리시딜 에테르	셸 케미칼 (Shell Chemical)
ERL-4221		유니온 카바이드 (Union Carbide, Danbury, CT)

[0150]

명칭	재료 설명/화학식/구조	입수처
FSO <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COF	4-(플루오로술포닐)헥사플루오로부티릴 플루오라이드	미국 특허 2,732,398호에 기재된 바와 같이 제조될 수 있음
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> S <sup>+</sup> Br	브롬화 트리페닐술포늄; 고순도 시료	데이캠
ITX	이소프로필 티오크산톤	시그마-알드리치
KF	불소화 칼륨; 분무 건조됨 (99%)	시그마-알드리치
PGMEA	DOWANOL™ PMA; 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트; CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	다우 케미칼 (Dow Chemical, Midland, MI)
트리부틸 아민	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N	시그마-알드리치
VEX 5015	비닐 에테르	알라이드 시그نال (Allied Signal)

[0151]

분석 방법

[0152] NMR

[0153]  $^1\text{H}$  및  $^{19}\text{F}$  NMR 스펙트럼은  $^1\text{H}$ 의 경우 400 MHz에서 또한  $^{19}\text{F}$ 의 경우 376 MHz에서 작동하는 배리안 (Varian) UNITY + 400 FT-NMR 분광광도계를 이용하여 획득하였다. p-비스(트리플루오로메틸)벤젠 또는 2,2,2-트리플루오로에탄올을 PAG 시료의 정량적 NMR 분석에서 교차 적분 표준으로 사용하였다.

[0154] 열 중량 분석 (TGA)

[0155] TGA는 개방 백금 팬 내의 퍼킨-엘머 (Perkin-Elmer) 기기 TGA 모델 7 상에서 행하였다. 열 분해 개시  $T_d$ 는 광산 발생제의 열 분해 온도로서 취해지고, 그것은 분당 10 °C의 온도 경사를 이용하여 질소 분위기하에 결정되었다. 개시 온도는 중량% 대 온도 곡선 내의 첫번째 변곡점과 기저선의 저온 부분에 대한 접선의 교점에 의해 결정되었다.

[0156] 시차 주사 열량계 (DSC)

[0157] DSC는 순수한 샘플 상에서 표준의 주름진 알루미늄 팬을 사용하여 퍼킨-엘머 기기 DSC 모델 7 상에서 행하였다. 광산 발생제의 용점  $T_m$ 은 분당 20 °C의 온도 경사를 이용하여 질소 대기하에 DSC에 의해 결정되었다. 용융 흡열의 피크 최대는 용점으로 취하였다.

[0158] 포토-DSC/DSC: 표준 (밀봉) 액체 시료 팬을 사용하였다. 시료 크기는 6 내지 8 mg 범위로 유지되었다. 시료를 듀폰 포토-DSC/DSC 기기 (DuPont (Wilmington, DE)에서 입수가능함)를 사용하여 시험하였다. 광원은 시료에서 약 60 mW/cm<sup>2</sup>로 전달되는 200W Hg 램프였다. 시료를 개방 팬에서 30 °C에서 광원에 5분 동안 노출시키고, 기기로부터 제거하고, 밀봉하고 300 °C까지 10 °C/분으로 표준 DSC 주사 작업을 실시하였다. 이전의 노광 없이 밀봉된 시료 팬을 사용하여 별개의 DSC 실험을 행하여 이들 PAG의 암반응성을 확인하였다. 노광 전과 후의 DSC 추적의 비교는 PAG의 열적 반응성 (어두운 곳에서)과 그의 광화학적 활성 사이의 구별을 가능하게 한다.

[0159] 전구체 1:  $\text{Li}^+\text{O}_3\text{S}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 의 제조

[0160] 질소 분위기를 이용하여, 1,3-헥사플루오로프로필렌디술포산 무수물 (7.1 g, 0.024 mole) 및 염화 메틸렌 (5 mL)을 자기 교반 막대 및 고무 마개가 장치된 건조 쉬렌크 (Schlenck) 관에 채워넣었다. 결과 용액을 얼음 조에서 0 °C로 냉각시키고 이어서 무수 디알릴아민 (5.78 g, 0.059 mole)을 교반시키며 적가하였다. 30분 후에, 반응 용액을 실온으로 가온하였다. 더 낮은 액체상을 분리하고 폐기하였다.

[0161] 남아있는 염화 메틸렌 용액을 진공하에 64 °C에서 증발 건조시켜 모든 휘발물을 제거하였다. 남아있는 담갈색 결정성 잔류물을 탈이온수 (300 mL) 중의 3.0 g 수산화 리튬 수화물 용액에 용해시켰다. 이 용액을 딘-스타크 (Dean Stark) 트랩이 장치된 비그렉스 (Vigreux) 컬럼을 통해 증류시켰다. 저비점 저밀도 상이 처음에 증류되고 (디알릴아민), 이어서 물이 증류되었다. 총 100 mL의 증류물을 수집하여 보관하였다. 단식 증류기 (still pot)에 남아있는 생성물 수용액을 실온으로 냉각시키고 그후에 드라이 아이스로 처리하여 잔류 LiOH를  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 로 전환시켜 7.0의 최종 pH를 얻었다.

[0162] 수성 혼합물을 셀라이트™ (시그마-알드리지에서 입수가능함)로 처리하고 유리 프리트를 통해 흡인 여과하여 담갈색 여액을 얻었다. 수성 여액을 회전식 증발기를 사용하여 증발 건조시켜 백색 고체 잔류물을 얻었다. 고체를 200 mL의 아세토니트릴에 용해시키고 0.2 마이크론 Tefsep™ 막을 통해 흡인 여과하였다. 여액을 다시 70 °C, 20 Torr (2.7 kPa)에서 증발 건조시켜 목적 생성물의 60% 수율에 해당하는 5.76 g의 백색 고체를 얻었다. 연삭 후에, 고체를 105 °C, 10.0 mTorr (1.3 Pa)에서 진공 오븐에서 3시간 동안 더 건조시켜 미량의 물 및 유기 휘발물을 제거하였다.  $^1\text{H}$  및  $^{19}\text{F}$  NMR에 의한 정량적 분석은 시료가 97 몰%를 초과하는 목적 생성물 (이성질체 포함됨)이었음을 나타내었다.

[0163] PAG1:  $(\text{p}-(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{I}^+\text{O}_3\text{S}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 의 제조

[0164] 1.0 L 에틀렌마이어 플라스크에  $\text{LiO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  (전구체 1, 2.5 g, 0.006 mole), DTBPI-OAc (2.59 g, 0.006 mole), 탈이온수 (150 mL) 및 염화 메틸렌/메틸-t-부틸 에테르 (150 mL, 50:50 부피 혼합물)의 수용액을 채워넣었다. 내용물을 실온에서 1시간 이상 동안 교반시키고 그후에 1.0 L 분액 깔대기로 옮기고 격렬하게 진탕시켰다. 혼합물을 상 분리되도록 한 후에, 용해된 생성물을 함유하는 유기상을 단리하고 새로운 탈이온

수로 세척하였다 (150 mL x 4회). 세척이 완료된 후에, 유기상을 고순도 실리카 겔 (5 g) 상에서 1시간 동안 교반하며 건조시켰다. 건조된 용액을 0.2 마이크론 Tefsep™ 필터를 통해 흡인 여과하여 실리카겔을 제거하였다. 실리카겔 패드를 추가의 염화 메틸렌/메틸-t-부틸 에테르 혼합물로 세척하고 (70 mL x 2회), 합한 여액을 50 °C 및 약 20 Torr (2.7 kPa)에서 회전 증발기에서 증발 건조시켰다.

[0165] 남아있는 생성물 잔류물을 15 mL의 에틸 아세테이트에 용해시키고 이어서 120 mL의 헥산을 교반시키며 점차적으로 첨가하여 침전시켰다. 백색 결정성 침전물을 흡인 여과시키고, 7:1 헥산:에틸 아세테이트 혼합물로 2회 세척하고 부분적으로 흡인 건조시켰다. 잔류 용매를 10 mTorr (1.3 Pa)에서 밤새 50 °C에서 진공 건조시켜 제거하였다.

[0166] 진공 건조 후에, (p-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I<sup>+</sup> O<sub>3</sub>S(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (3.56 g, 79.3% 수율)를 백색 분말로서 단리하였다. 메탄올-d<sub>4</sub> 중의 정량적 <sup>1</sup>H 및 <sup>19</sup>F NMR 분광분석은 생성물이 고순도를 가지며, 주요 불순물이 1.3 몰% 수준으로 존재하는, 알릴기의 이중 결합이 내부 위치 (N-CH=CH-CH<sub>3</sub>)로 이성질체화된 이성질체이며, 이관능성 음이온 (O<sub>3</sub>SCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>는 0.54 몰% 수준으로 존재함을 나타내었다. 시차 주사 열량계 (DSC)에 의해 결정된 용점은 112 °C이고, 열중량 분석 (TGA)에 의해 질소하에 결정된 열 분해 개시 온도는 233 °C였다.

**표 6**

[0167]

VEX 5015로 시험된 광산 발생제										
실시예	PAG	PDSC			PDSC 후의 DSC			DSC 만 (어두움)		
		에너지 (J/g)	피크 최대	유도 시간	개시 온도 (°C)	피크 최대	에너지 (J/g)	개시 온도 (°C)	피크 최대	에너지 (J/g)
C5	DTBPI-ONf	242	2.8	0.9	125	159	31	100, 155	116, 173	305, 44
C6	DTBPI-PFOS	230	3.2	1.1	140	163	24	100, 160	116, 175	305, 33
7	PAG1	242	3.2	1.1	125	156	56	100, 160	120, 171	306, 60
8	PAG2	242	3.8	1.5	125	156	49	100, 160	120, 170	301, 60
9	PAG3	221	3.2	1.3	135	158	33	100, 160	112, 172	290, 42

[0168] PDSC 주사 후에 기록된 DSC 추적과 노광없이 (DSC 만 이용하여) 기록된 DSC 추적을 비교한 결과 조사된 모든 시료가 경화 발열의 개시 및 피크 위치로부터 알 수 있는 바와 같이 더 낮은 경화 온도로의 이동을 나타냄을 입증되었다. 이는 모든 PAG 시료가 노광시에 활성 촉매 또는 개시제의 광발생을 나타내었음을 입증한다. 고반응성 비닐 에테르 단량체의 경우, 대부분의 경우가 30 °C에서 PDSC 실험 중에 일어난다. 2가지의 덜 반응성인 에폭시 단량체의 경우에, PDSC 실험 중의 경화는 최소이며 대부분의 경화는 DSC 실험 중에 적용되는 계속되는 온도 경사 중에 일어난다. 모든 경우에, 각종 단량체에 대한 본 발명의 PAG (PAG1, PAG2 및 PAG3)의 반응성은 퍼플루오로알칸술포네이트 음이온 (DTBPI-ONf 및 DTBPI-PFOS)을 함유하는 비교 PAG와 유사하다. 따라서, 이들과 같은 양이온 중합성 단량체 시스템에서, 본 발명의 세그먼트화 탄화수소-탄화불소-술포네이트 음이온으로부터 생성된 광산과 퍼플루오로알칸술포네이트 음이온으로부터 생성된 것의 반응성에 유의적인 차이가 나타나지 않는다.