



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월26일

(11) 등록번호 10-2294584

(24) 등록일자 2021년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C07C 57/38* (2006.01) *C07C 57/34* (2006.01)

*C07D 333/76* (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0129438

(22) 출원일자 2014년09월26일

심사청구일자 2019년09월20일

(65) 공개번호 10-2015-0035454

(43) 공개일자 2015년04월06일

(30) 우선권주장

14/040,587 2013년09월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004361577 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨

미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

(72) 발명자

라봄 폴 제이.

미국 01501 매사추세츠주 어번 바바라 애비뉴 20

(74) 대리인

특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 **치환된 아릴 오늄 물질**

### (57) 요약

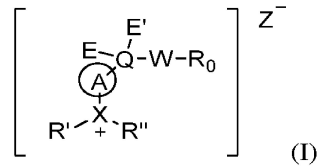
적어도 하나의 디에스테르 부분으로 치환된 카보시클릭 또는 헤테로방향족 그룹을 포함하는 산 발생제가 제공된다. 이 산 발생제는 포토레지스트 조성물 성분으로서 특히 유용하다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

화학식 (I)의 구조를 포함하는 산 발생제:



상기 식에서,

Z는 반대 음이온(counter anion)이고;

X는 황 또는 요오드이고;

R<sub>0</sub>은 수소 또는 비-수소 치환체이고;

R' 및 R''는 동일하거나 상이한 비-수소 치환체이고, 임의로 환을 형성할 수 있으나, 단 X가 요오드이면, R' 및 R''의 하나는 존재하지 않고;

W는 -C(=O)O(CX'X')<sub>n</sub>C(=O)O-이고(여기서, n은 양의 정수이고, 각 X' 및 X''는 독립적으로 수소 또는 비-수소 치환체이다);

A는 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 또는 임의로 치환된 헤테로방향족 그룹이고;

Q는 임의로 치환된 알킬렌, 임의로 치환된 알케닐렌, 또는 임의로 치환된 알키닐렌이고;

E 및 E'는 각각 독립적으로 수소 또는 비-수소 치환체이되, E 및 E'의 적어도 하나는 비-수소 치환체이다.

#### 청구항 2

제1항의 화학식 (I)의 산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 화학식 (I)에서 Z가 카복실레이트, 설페이트, 또는 비불소화 설포네이트로 구성된 그룹에서 선택되는, 포토레지스트 조성물.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 화학식 (I)에서 Z가 중합성 부분을 포함하는, 포토레지스트 조성물.

#### 청구항 5

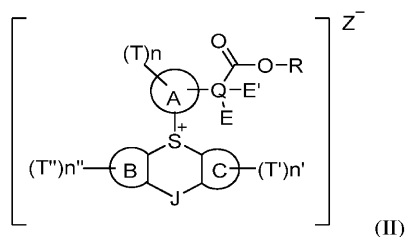
a) 기판 상에 제2항 내지 제4항 중 어느 한 항의 포토레지스트 조성물의 코팅층을 도포하는 단계; 및

b) 상기 포토레지스트 조성물 코팅층을 활성화 조사선에 노광하고, 노광된 포토레지스트 조성물 코팅층을 현상하는 단계;를 포함하는,

포토레지스트 릴리프 이미지의 제공 방법.

## 청구항 6

화학식 (II)의 구조를 포함하는 산 발생제:



상기 식에서,

Z는 반대 음이온이고;

R은  $-(\text{CX}'\text{X}')_n\text{C}(=\text{O})\text{OR}'$ 이고(여기서, n은 양의 정수이고, 각 X' 및 X'는 독립적으로 수소 또는 비-수소 치환체이고, R'은 비-수소 치환체이다);

각 T, 각 T' 및 각 T''는 동일하거나 상이한 비-수소 치환체이고, 여기서, T 및 T'' 또는 T 및 T'는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있고;

n, n' 및 n''는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

J는 화학 결합, 또는 B와 C를 공유적으로 연결할 수 있는 그룹을 나타내고;

Q는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 포화 또는 불포화 알킬렌 그룹이고;

E 및 E'는 각각 독립적으로 수소 또는 비-수소 치환체이되, E 및 E'의 적어도 하나는 비-수소 치환체이고;

A, B, 및 C는 각각 동일하거나 상이한 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 또는 헤테로방향족 그룹이다.

## 청구항 7

제6항의 화학식 (II)의 산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물.

## 청구항 8

제7항에 있어서, 화학식 (II)에서 Z가 카복실레이트, 설페이트, 또는 비불소화 설포네이트로 구성된 그룹에서 선택되는, 포토레지스트 조성물.

## 청구항 9

제7항에 있어서, 화학식 (II)에서 Z가 중합성 부분을 포함하는, 포토레지스트 조성물.

## 청구항 10

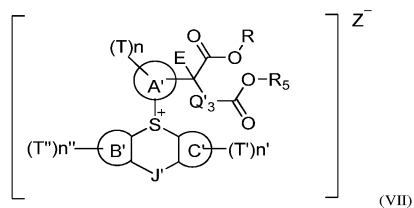
- 기판 상에 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 포토레지스트 조성물의 코팅층을 도포하는 단계; 및
- 상기 포토레지스트 조성물 코팅층을 활성화 조사선에 노광하고, 노광된 포토레지스트 조성물 코팅층을 현상하는 단계;를 포함하는,

포토레지스트 릴리프 이미지의 제공 방법.



# 청구항 16

화학식 (VII)의 구조를 포함하는 산 발생제:



상기 식에서,

Z는 반대 음이온이고;

R은 수소 또는 비-수소 치환체이고;

각 T, 각 T' 및 각 T''는 동일하거나 상이한 비-수소 치환체이고, 여기서, T 및 T'' 또는 T 및 T'는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있고;

n은 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

n' 및 n''는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고;

E는 수소 또는 비-수소 치환체이고;

A', B', C'는 각각 독립적으로 C<sub>6</sub>-C<sub>36</sub> 방향족, C<sub>5</sub>-C<sub>36</sub> 폴리방향족, 또는 C<sub>5</sub>-C<sub>36</sub> 공액 방향족 그룹이고;

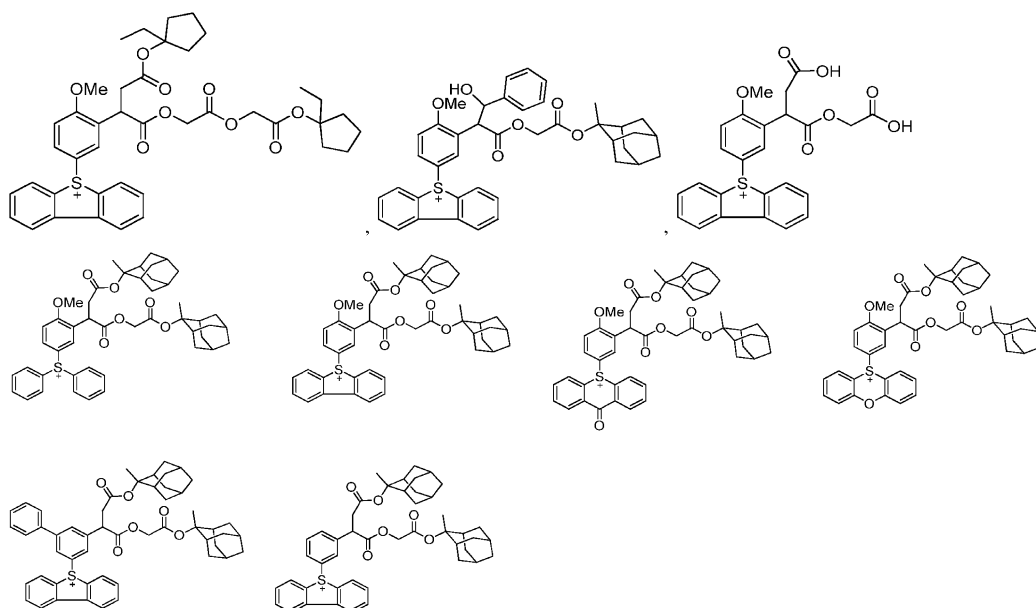
J'는 무결합, 단일 화학 결합, 또는 연결 B'와 C'를 공유적으로 연결할 수 있는 그룹이고'

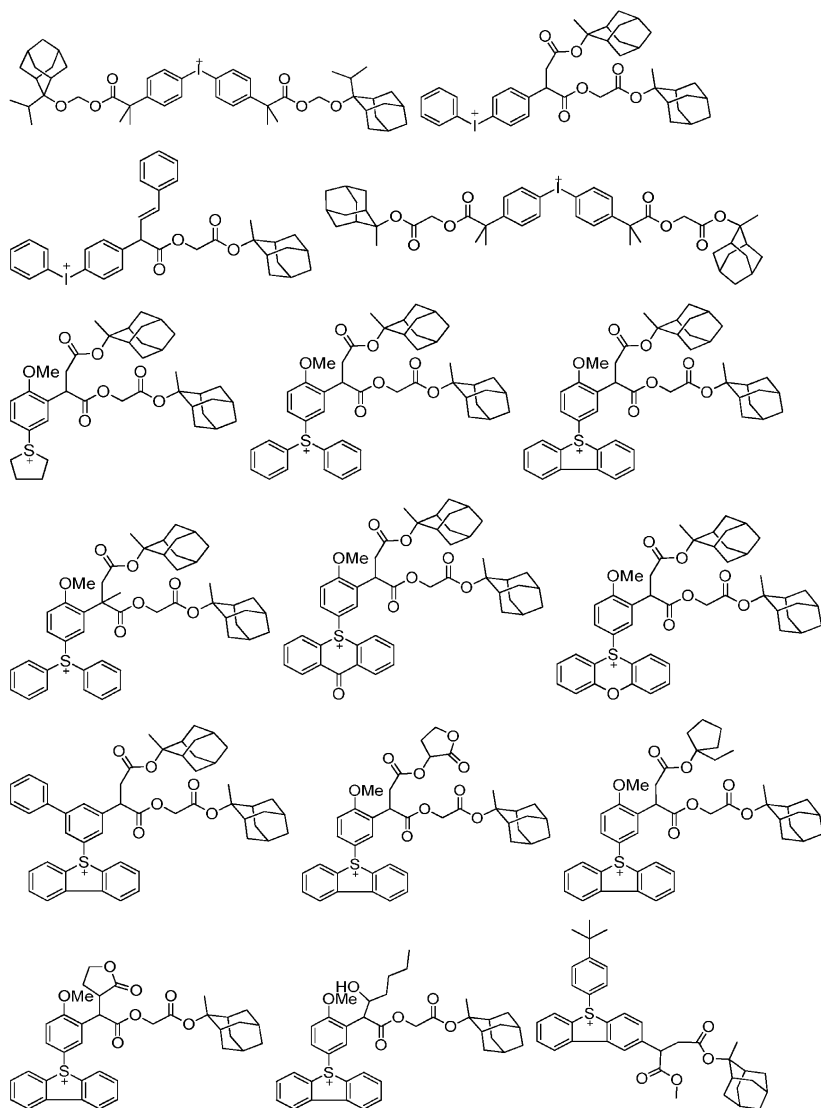
R<sub>5</sub>는 수소 또는 비-수소 치환체이고;

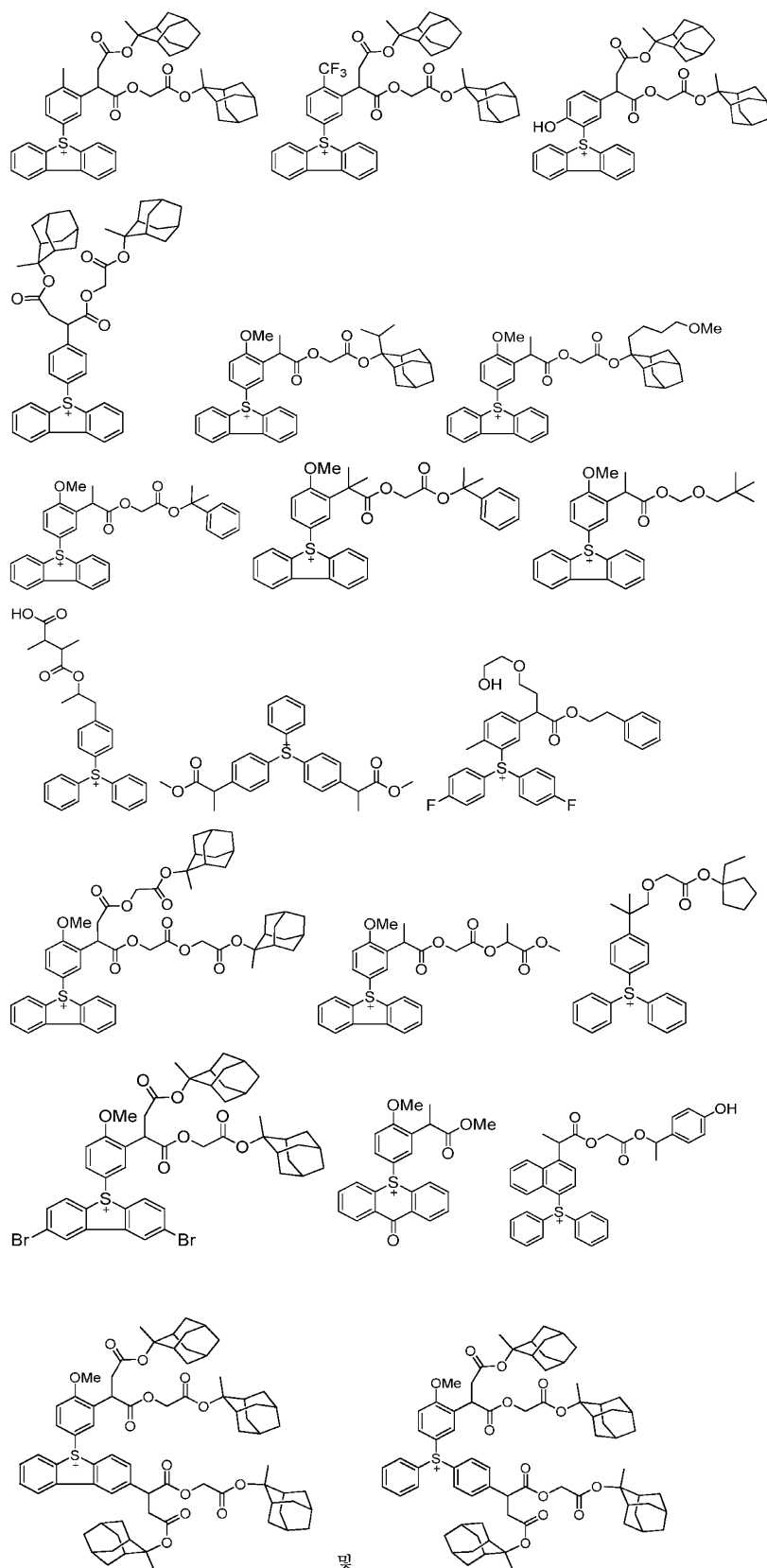
Q'<sub>3</sub>은 C<sub>1-8</sub> 알킬렌 그룹이다.

# 청구항 17

다음으로 구성된 그룹에서 선택되는 구조를 포함하는 산 발생제:







## 청구항 18

제16항에 있어서, Z가 카복실레이트, 설파메이트, 또는 비불소화 설포네이트로 구성된 그룹에서 선택되는 산 발생제.

## 청구항 19

제16항에 있어서, Z가 중합성 부분을 포함하는 산 발생제.

## 청구항 20

제16항 내지 제19항 중 어느 한 항의 산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물.

## 청구항 21

a) 기판 상에 제20항의 포토레지스트 조성물의 코팅층을 도포하는 단계; 및

b) 상기 포토레지스트 조성물 코팅층을 활성화 조사선에 노광하고, 노광된 포토레지스트 조성물 코팅층을 현상하는 단계;를 포함하는,

포토레지스트 릴리프 이미지의 제공 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 일 측면으로, 본 발명은 치환된 카보시클릭 또는 헤테로방향족 그룹을 포함하는 신규 오늄 산 발생제에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 포토레지스트는 이미지를 기판에 전사하기 위한 감광성 필름이다. 이는 네거티브 또는 포지티브 이미지를 형성한다. 기판 위에 포토레지스트를 코팅한 후에 코팅은 패턴화된 포토마스크(photomask)를 통해 자외선과 같은 활성화 에너지원에 노광되어 포토레지스트 코팅에 잠상(latent image)이 형성된다. 포토마스크는 하부 기판에 전사하기를 원하는 이미지를 한정하는 활성화 조사선에 불투과 및 투과 영역을 갖는다. 레지스트 코팅에서 잠상 패턴의 현상으로 릴리프 이미지가 제공된다.

[0003] 종래 포토레지스트는 기존의 많은 상업적 적용을 위해 충분한 해상도와 크기를 갖는 피쳐(feature)를 제공할 수 있다. 그러나, 다른 수 많은 적용에서, 서브-마이크론 치수의 고해상 이미지를 제공할 수 있는 새로운 포토레지스트에 대한 수요가 있다.

[0004] 기능성 향상을 위해 포토레지스트 조성물의 구성을 변경하기 위한 다양한 시도가 있어 왔다. 그 중에서도 포토레지스트 조성물에 사용하기 위한 각종 광활성 화합물이 보고되었다. 예를 들어, U.S. 20070224540호 및 EP 1906241호를 참조바란다. 미국 특허 제8318403호 및 US 2012/0015299호가 또한 참조된다. 193 nm와 같은 단파장 이미지화가 또한 이용되고 있다. 극자외선 (EUV) 및 e-빔 이미지화 기술이 또한 이용되고 있다 (미국 특허 제7,459,260호 참조). EUV는 단파장 조사선, 전형적으로 1 nm 내지 40 nm를 사용하며, 보통은 13.5 nm 조사선이 사용된다.

[0005] EUV 포토레지스트 현상은 EUV 리소그래피 (EUVL) 기술 실시를 위해 도전적인 사안으로 계속 남아 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 저 선폭 거칠기 (LWR), 및 웨이퍼 처리량을 제공하기에 충분한 감도를 비롯하여 고분할 미세 피쳐를 제공할 수 있는 물질의 현상이 필요하다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 개요

[0008] 본 발명자들은 새로운 산 발생제 및 이러한 산 발생제를 하나 이상 포함하는 포토레지스트 조성물을 발견하였다.

## 발명의 효과



[0009] 일 측면으로, 치환된 카보시클릭 또는 헤테로방향족 그룹을 포함하는 신규 산 발생제가 제공된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 특히 바람직한 산 발생제는 하기 화학식의 구조로 표시되는 디에스테르 부분을 포함할 수 있다:

[0011]  $-Y-C(=O)O(CX'X'')_nC(=O)OR$

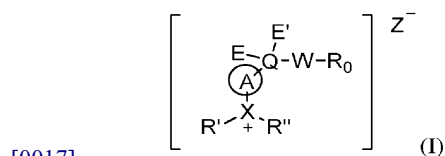
[0012] 상기 식에서, Y는 하나 이상의 탄소원자를 포함하는 링커 (예컨대 치환된 알킬렌 그룹)이되, Y는 적어도 하나의 비-수소 치환체를 갖고;

[0013] n은 양의 정수이고;

[0014] 각 X' 및 X''는 독립적으로 수소 또는 비-수소 치환체이고;

[0015] R은 비-수소 치환체, 예컨대 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 헤테로알킬, 임의로 치환된 알리시클릭, 임의로 치환된 헤테로알리시클릭, 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 또는 임의로 치환된 헤테로방향족이다.

[0016] 바람직한 특정 측면으로, 산 발생제는 화학식 (I)의 구조를 포함한다:



[0018] 상기 식에서, Z는 반대 음이온(counter anion), 예컨대 비친핵성 음이온 (예컨대, 카복실레이트, 설페이트, 설포네이트, 설파메이트, 또는 설포나미드의 음이온)이고;

[0019] X는 황 또는 요오드이고;

[0020] R<sub>0</sub>는 수소 또는 비-수소 치환체, 예컨대 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 헤테로알킬, 임의로 치환된 알리시클릭, 임의로 치환된 헤테로알리시클릭, 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 또는 임의로 치환된 헤테로방향족이고;

[0021] R' 및 R''는 동일하거나 상이한 비-수소 치환체, 예컨대 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 헤테로알킬, 임의로 치환된 알리시클릭, 임의로 치환된 헤테로알리시클릭, 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 또는 임의로 치환된 헤테로방향족이고, 임의로 환을 형성할 수 있으나, 단 X가 요오드이면, R' 및 R''의 하나는 존재하지 않고;

[0022] W는 -O-, -S-, >CO, -O(C=O)-, -(C=O)O-, -N(C=O)-, -C=ON-, 또는 -C(=O)O(CX'X'')nC(=O)O-이고, 여기서, n은 양의 정수이고, 각 X' 및 X''는 독립적으로 수소 또는 비-수소 치환체, 예컨대 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 헤테로알킬, 임의로 치환된 알리시클릭, 임의로 치환된 헤테로알리시클릭, 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 또는 임의로 치환된 헤테로방향족이며;

[0023] A는 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 또는 임의로 치환된 헤테로방향족 그룹 (예컨대, C<sub>6-14</sub> 카보시클릭 아릴 또는 헤테로방향족 환 시스템에 O, S, 및 N으로부터 선택되는 1-4개의 헤테로원자를 포함하여 5 내지 14개의 원자를 가지는 임의로 치환된 헤테로방향족 그룹)이고;

[0024] Q는 임의로 치환된 알킬렌, 임의로 치환된 알케닐렌, 또는 임의로 치환된 알키닐렌이고;

[0025] E 및 E'는 각각 독립적으로 수소 또는 비-수소 치환체이되, E 및 E'의 적어도 하나는 비-수소 치환체이다.

[0026] 화학식 (I)의 특히 바람직한 특정 측면으로, W는 -(C=O)O- 또는 -C(=O)O(CX'X'')nC(=O)O-이다.

[0027] 화학식 (I)의 특정 구체예로, X는 황이다.

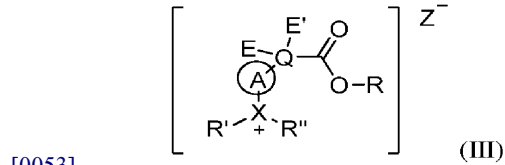


[0049] Q는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 포화 또는 불포화 알킬렌 그룹이고;

[0050] E 및 E'는 각각 독립적으로 수소 또는 비-수소 치환체이되, E 및 E'의 적어도 하나는 비-수소 치환체이며;

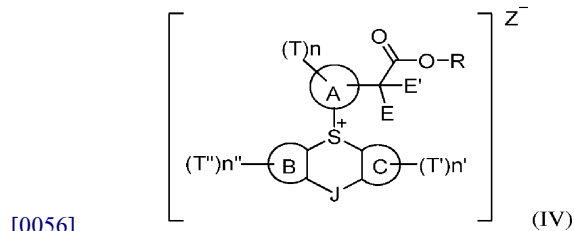
[0051] A, B, 및 C는 각각 동일하거나 상이한 카보시클릭 아릴 또는 헤테로방향족 그룹이다.

[0052] 특히 바람직한 산 발생제는 하기 화학식 (III)의 것을 포함한다:



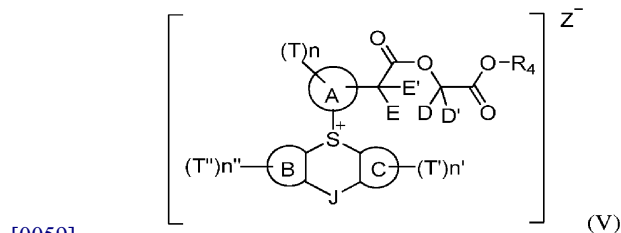
[0054] 상기 식에서, E, E', Q, A, X, R', R" 및 Z<sup>-</sup>는 화학식 (I)에 정의된 바와 같고, R은 수소 또는 비-수소 치환체이다.

[0055] 추가의 바람직한 산 발생제는 하기 화학식 (IV)의 것을 포함한다 :



[0057] 상기 식에서, E, E', T, T', T", J, n, n', n" 및 Z<sup>-</sup>는 화학식 (II)에 정의된 바와 같고; A, B, 및 C는 각각 동일하거나 상이한 카보시클릭 아릴 그룹 (예컨대, C<sub>6-14</sub> 카보시클릭 아릴)이고; R은 수소 또는 비-수소 치환체, 예컨대 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 헤테로알킬, 임의로 치환된 알리시클릭, 임의로 치환된 헤테로알리시클릭, 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 또는 임의로 치환된 헤테로방향족이다.

[0058] 그밖의 추가적으로 바람직한 산 발생제는 하기 화학식 (V)의 것을 포함한다:



[0060] 상기 식에서, E, E', T, T', T", A, B, C, J, n, n', n" 및 Z<sup>-</sup>는 화학식 (IV)에 정의된 바와 같고, D 및 D'는 각각 중수소를 포함한 수소 또는 비-수소 치환체이고, R<sub>4</sub>는 산-불안정성 그룹이다.

[0061] 본 발명의 바람직한 산 발생제 및 포토레지스트는 단파장 이미지화, 예컨대 193 nm 및 EUV 이미지화에 특히 유용하다.

[0062] 바람직한 측면으로, (i) 폴리머; (ii) 본원에 개시된 산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물이 제공된다.

[0063] 바람직한 측면으로, 산 발생제는 산-불안정성이고, 산 발생제를 함유하는 포토레지스트 코팅층의 리소그래피 처리 (노광, 노광후 베이킹) 동안 산의 존재하에서 반응한다.

[0064] 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 본원에 개시된 1, 2 또는 그 이상의 산 발생제 화합물 및 적합한 폴리머 성분을 이미지화에 효과적인 양으로 포함할 수 있다.

[0065] 본 발명의 포토레지스트 조성물의 릴리프 이미지(서브-50 nm 또는 서브-20 nm 치수를 가지는 패턴화 라인 포함)를 형성하는 방법이 또한 제공된다. 본 발명의 포토레지스트 조성물이 위에 코팅된 기판, 예컨대 마이크로일

렉트로닉 웨이퍼가 또한 제공된다.

[0066] 상세한 설명

[0067] 본원에서 나타내는 산 발생제는 활성화 조사선, 예컨대 EUV 조사선, e-빔 조사선 또는 다른 조사선원, 예컨대 193 nm 파장 조사선에 노광시 산을 발생할 수 있다. 본원에서 산 발생제는 또한 광산 발생제 화합물도 가리킬 수 있다.

[0068] 산 발생제

[0069] 상술한 바와 같이, 바람직한 측면으로, 상기 화학식 I-V의 화합물을 비롯하여, 적어도 하나의 디에스테르 부분을 포함하는 이온성 광산 발생제가 제공된다

[0070] 본원에서 사용된 용어 "디에스테르 부분"이란 연결 그룹으로 연결된 2개의 에스테르 부분을 가지는 부분을 가리킨다:  $-C(=O)O-L-C(=O)OR$ , 여기서, L은 연결 그룹이다. 바람직한 디에스테르는 다음 화학식으로 나타낼 수 있다:

[0071]  $-Y-C(=O)O(CX'X")_nC(=O)OR$

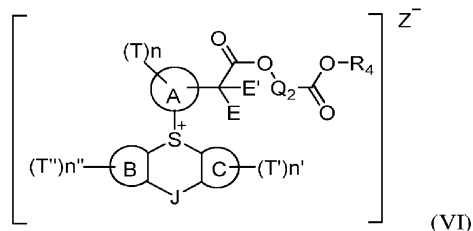
[0072] 상기 식에서, Y는 하나 이상의 탄소원자를 포함하는 링커 (예컨대 치환된 알킬렌 그룹)이되, Y는 적어도 하나의 비-수소 치환체를 갖고;

[0073] n은 양의 정수이고;

[0074] 각 X 및 X'는 독립적으로 수소 또는 비-수소 치환체이고;

[0075] R은 비-수소 치환체, 예컨대 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 헤테로알킬, 임의로 치환된 알리시클릭, 임의로 치환된 헤테로알리시클릭, 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 또는 임의로 치환된 헤테로방향족이다.

[0076] 하기 화학식 VI로 나타내어지는 화합물을 포함하는, 적어도 하나의 디에스테르 부분을 포함하는 추가의 이온성 광산 발생제가 제공된다:



[0077]

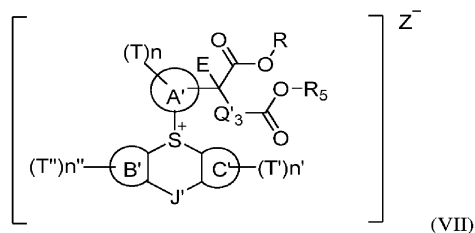
[0078] 상기 식에서,

[0079] E, E', T, T', T'', A, B, C, J, n, n', n'' 및 Z<sup>-</sup>는 화학식 (IV)에 정의된 바와 같고,

[0080] Q<sub>2</sub>는 완전 또는 부분 포화될 수 있고 카보닐, 산소, 질소, 황 또는 카보닐, 산소, 질소, 및 황의 임의 조합으로 치환될 수 있는 C<sub>1-8</sub> 알킬렌 그룹; 카보시클릭 아릴 또는 헤테로방향족 그룹 (예컨대, C<sub>6-14</sub> 카보시클릭 아릴 또는 헤테로방향족 환 시스템에 O, S, 및 N으로부터 선택되는 1-4개의 헤테로원자를 포함하여 5 내지 14개의 원자를 가지는 헤테로방향족 그룹); 또는 시클로알킬 그룹 (예컨대, C<sub>6-10</sub> 시클로알킬 그룹)이다.

[0081] 상기 화학식 (IV)-(VI)에서, J는 적합하게는 단일 결합, 임의로 치환된 알킬렌 그룹, C=O, O, S, 또는 NR (여기서 R은 비-수소 치환체, 예컨대 임의로 치환된 알킬임)일 수 있다. J 링커 그룹은 또한 다양한 헤테로 그룹 및 부분, 예컨대 에테르, 에스테르, 아마이드, 카보네이트, 설포네이트, 설폰, 또는 설폰아미드, 예컨대 CH<sub>2</sub>(C=O)-O-, CH<sub>2</sub>(C=O)-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>(C=O)-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, CH<sub>2</sub>(C=O)-OCH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>(C=O)-OCH<sub>2</sub>O-, -O-, -S-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-O-, -OCH<sub>2</sub>-(C=O)O- 또는 -OCH<sub>2</sub>C(=O)-를 포함할 수 있다.

[0082] 하기 화학식 VII의 화합물을 포함하는, 적어도 하나의 디에스테르 부분을 포함하는 추가의 이온성 광산 발생제가 제공된다.



상기 식에서,

E, T, T', T'', n, n', n'', R 및  $Z^-$ 는 화학식 (IV)에 정의된 바와 같고;

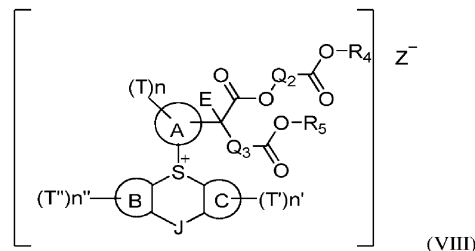
A', B', C'는 각각 독립적으로 C<sub>6</sub>-C<sub>36</sub> 방향족, C<sub>5</sub>-C<sub>36</sub> 폴리방향족, 또는 C<sub>5</sub>-C<sub>36</sub> 공액 방향족 그룹이고;

J'는 무결합, 단일 화학 결합, 또는 연결 B'와 C'를 공유적으로 연결할 수 있는 그룹이고'

R<sub>5</sub>는 수소 또는 비-수소 치환체, 예컨대 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 헤테로알킬, 임의로 치환된 알리시클릭, 임의로 치환된 헤테로알리시클릭, 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 또는 임의로 치환된 헤테로방향족이고;

Q'<sub>3</sub>은 완전 또는 부분 포화될 수 있고 산소, 질소, 황 또는 카보닐, 산소, 질소, 및 황의 임의 조합으로 치환될 수 있는 C<sub>1-8</sub> 알킬렌 그룹; C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub> 지방족 탄화수소 그룹, C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub> 시클릭 탄화수소 그룹 (예컨대, C<sub>6-10</sub> 시클로알킬 그룹), C<sub>8</sub> - C<sub>30</sub> 폴리시클릭 탄화수소 그룹, C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> 카보시클릭 아릴 또는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>30</sub> 헤테로방향족 그룹 (예컨대, C<sub>6-14</sub> 카보시클릭 아릴 또는 헤테로방향족 환 시스템에 O, S, 및 N으로부터 선택되는 1-4개의 헤테로원자를 포함하여 5 내지 14개의 원자를 가지는 헤테로방향족 그룹)이다.

하기 화학식 VIII의 화합물을 포함하는, 적어도 하나의 디에스테르 부분을 포함하는 추가의 이온성 광산 발생제가 제공된다.



상기 식에서,

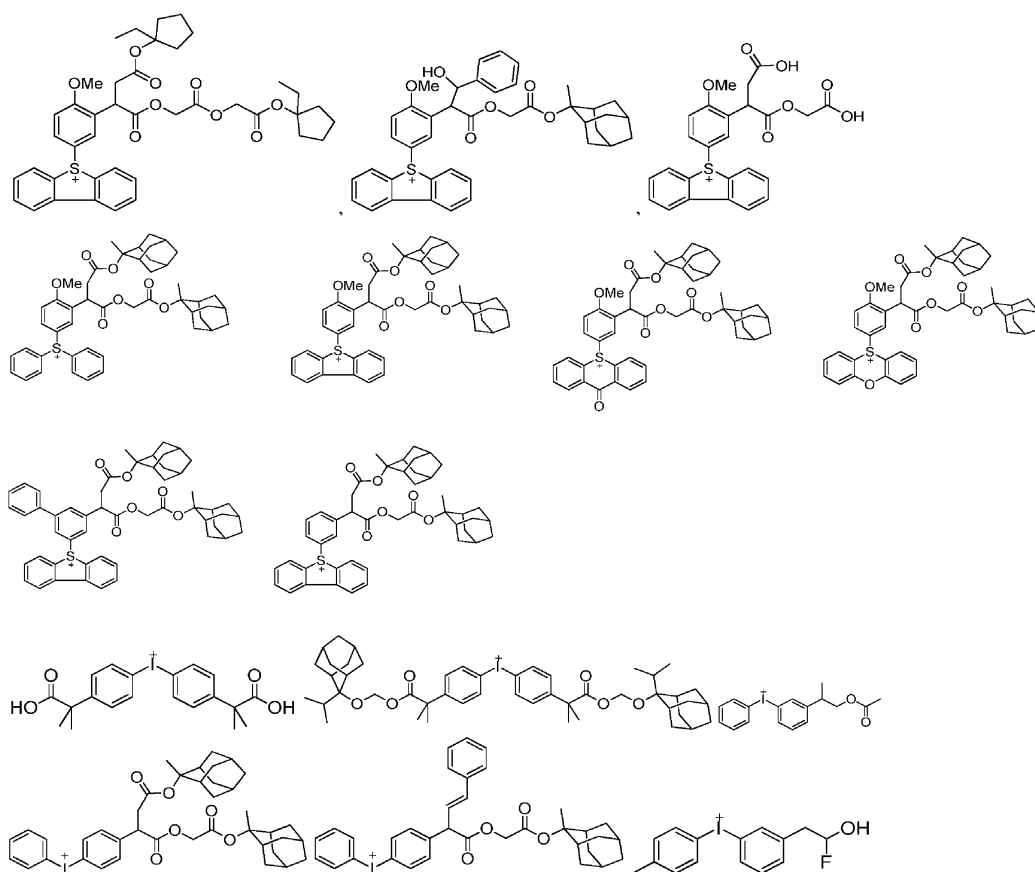
E, T, T', T'', A, B, C, J, n, n', n'', R 및  $Z^-$ 는 화학식 (IV)에 정의된 바와 같고;

R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소 또는 비-수소 치환체, 예컨대 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 헤테로알킬, 임의로 치환된 알리시클릭, 임의로 치환된 헤테로알리시클릭, 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 또는 임의로 치환된 헤테로방향족이고;

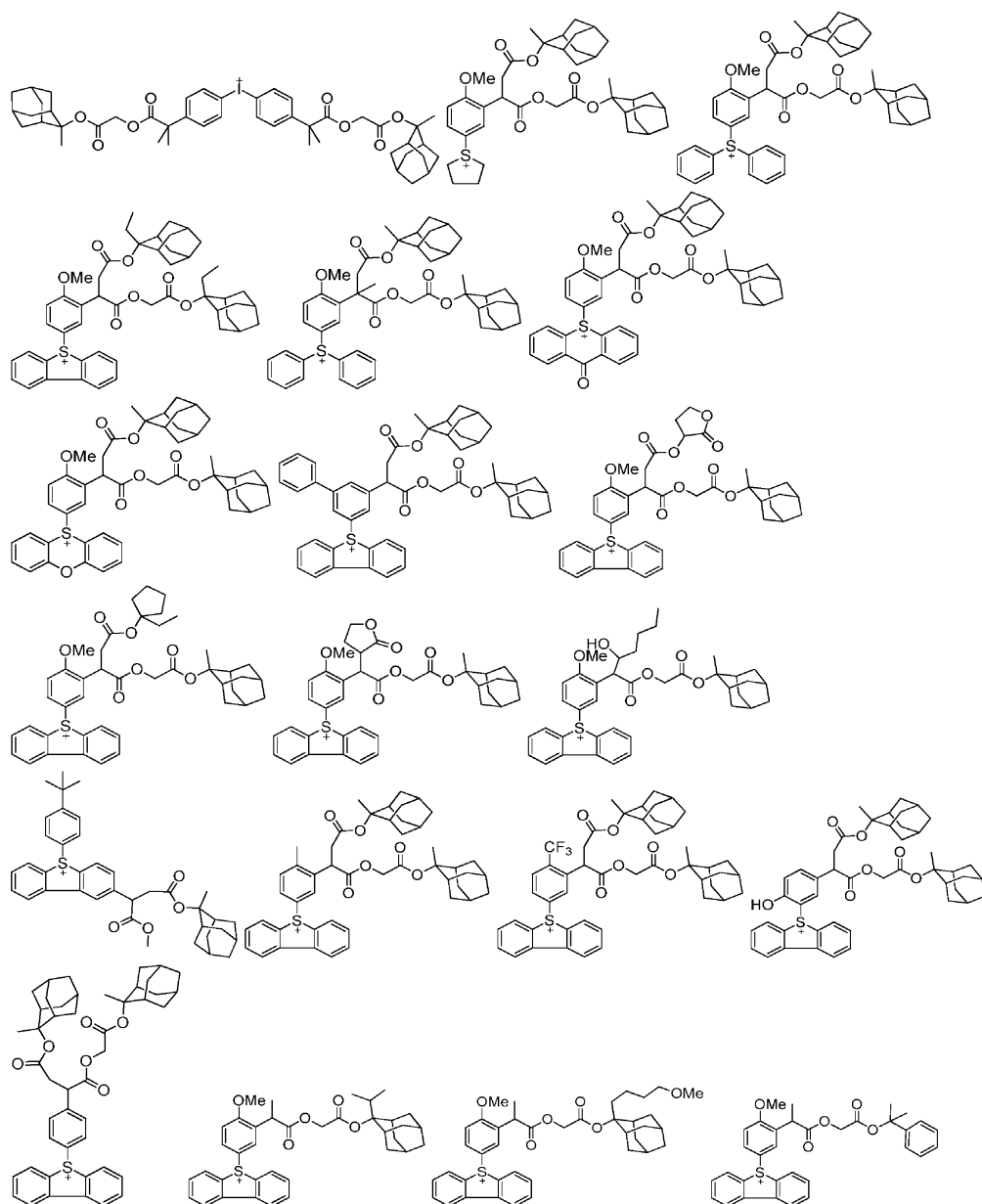
Q<sub>2</sub> 및 Q<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 완전 또는 부분 포화될 수 있고 카보닐, 산소, 질소, 황 또는 카보닐, 산소, 질소, 및 황의 임의 조합으로 치환될 수 있는 C<sub>1-8</sub> 알킬렌 그룹; 카보시클릭 아릴 또는 헤테로방향족 그룹 (예컨대, C<sub>6-14</sub> 카보시클릭 아릴 또는 헤테로방향족 환 시스템에 O, S, 및 N으로부터 선택되는 1-4개의 헤테로원자를 포함하여 5 내지 14개의 원자를 가지는 헤테로방향족 그룹); 또는 시클로알킬 그룹 (예컨대, C<sub>6-10</sub> 시클로알킬 그룹)이다.

특정 구체예에 있어서, 반대 음이온 Z는 카복실레이트 또는 설파메이트 음이온이다. 특정 구체예에 있어서, 반대 음이온 Z는 중합성 부분을 함유한다.

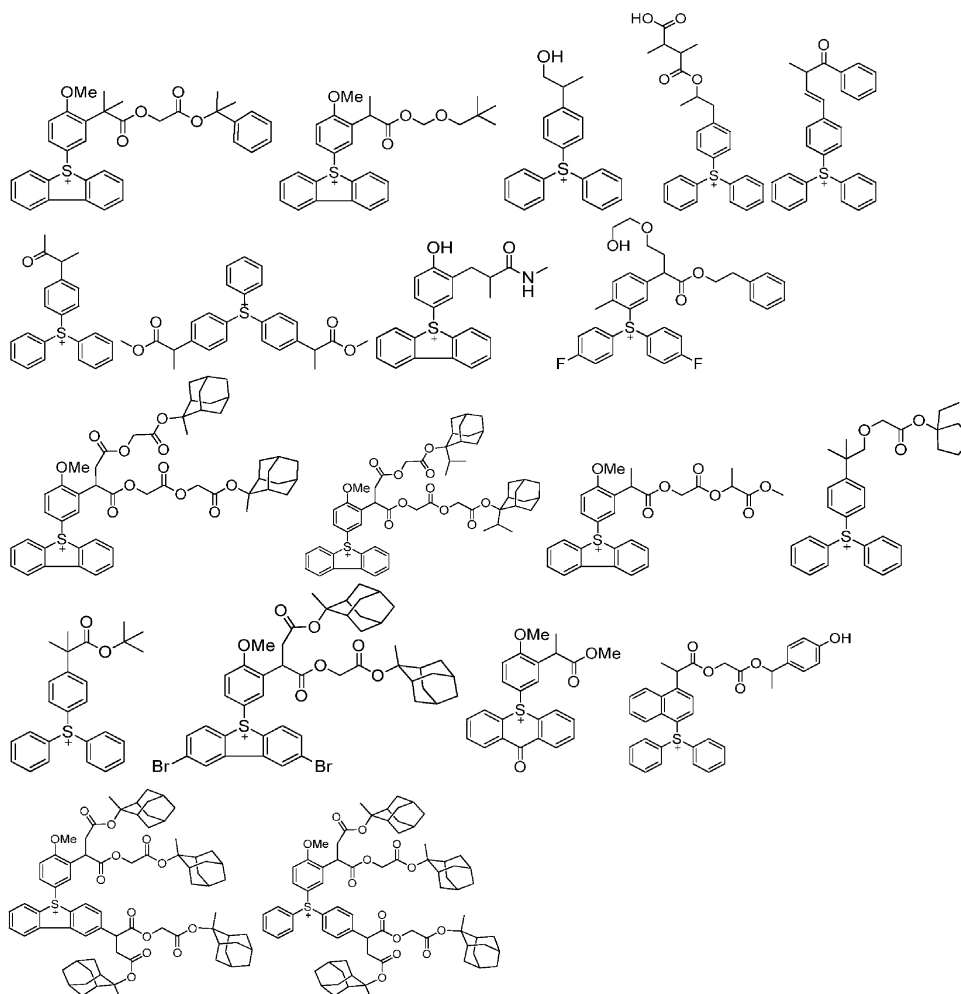
[0097] 이온성 산 발생제의 특히 바람직한 양이온은 다음을 포함한다:



[0098]



[0099]



[0100]

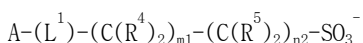
[0101]

본 발명의 이온성 산 발생체의 바람직한 음이온 성분 (상기 화학식에서 Z)은 음이온 전하가 설포네이트 그룹, 카복실레이트 그룹, 탄소 원자, 질소 원자 또는 붕소 원자와 존재하는 것을 포함한다. 예시적인 Z 그룹은 임의로 치환된 알킬설포네이트 및 임의로 치환된 카보시클릭 아릴설포네이트를 포함할 수 있다.

[0102]

본 발명의 이온성 산 발생체의 바람직한 음이온 성분 (상기 화학식에서 Z)은 하기 화학식의 것을 포함한다:

[0103]



[0104]

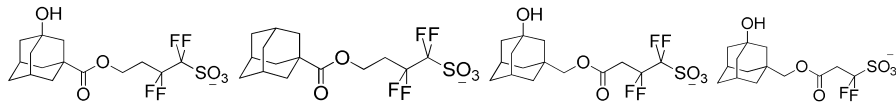
상기 식에서, A는 임의로 O, S, N, F, 또는 이들의 적어도 하나를 포함하는 조합을 가지는 치환되거나 비치환된, 모노시클릭, 폴리시클릭, 또는 융합 폴리시클릭 C<sub>3</sub> 또는 고급 지방족 또는 방향족 그룹, 또는 중합성 이중 또는 삼중 결합을 가지는 C<sub>3</sub> 또는 고급 지방족 또는 시클로지방족 그룹이다. 바람직한 그룹 A는 히드록시, 에스테르, 락톤, 아세틸, 케틸, 또는 이들 그룹의 조합으로 치환된 폴리시클릭 지방족 그룹, 예컨대 아다만틸 그룹, 노르보넬 그룹, 및 시클로알킬레닐 그룹이다.

[0105]

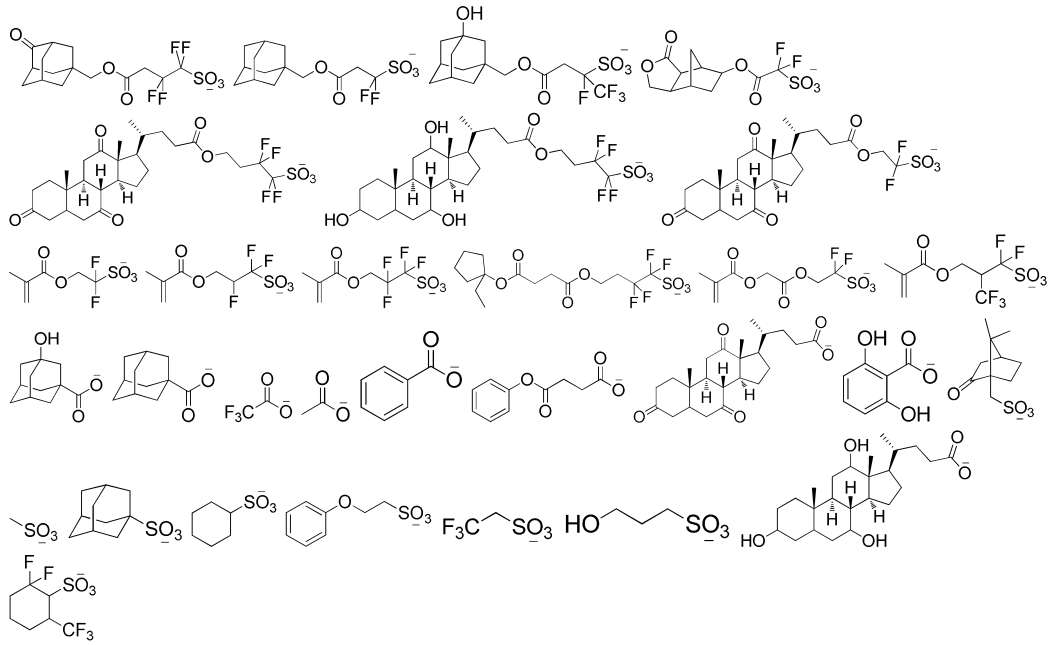
R<sup>4</sup>는 H, 단일 결합, 또는 치환되거나 비치환된 C<sub>1-30</sub> 알킬 그룹이고, 여기서, R<sup>4</sup>가 단일 결합인 경우, R<sup>4</sup>는 A의 탄소 원자에 공유결합된다. 각 R<sup>5</sup>는 독립적으로 H, F, 또는 C<sub>1-4</sub> 플루오로알킬이고, 여기서, 적어도 하나의 R<sup>5</sup>는 수소가 아니다. L<sup>1</sup>은 -O-, -S-, -C(=O)-, 카보네이트, 카복실레이트, 설포네이트, 설페이트, 또는 설포아미드 그룹을 포함하는 연결 그룹이다. 또, m1은 0 이상의 정수, 바람직하게는 0 내지 10, 및 또한 바람직하게는 1 내지 5이고, n2는 0 이상의 정수, 바람직하게는 1 내지 10, 및 또한 바람직하게는 1 내지 5이다.



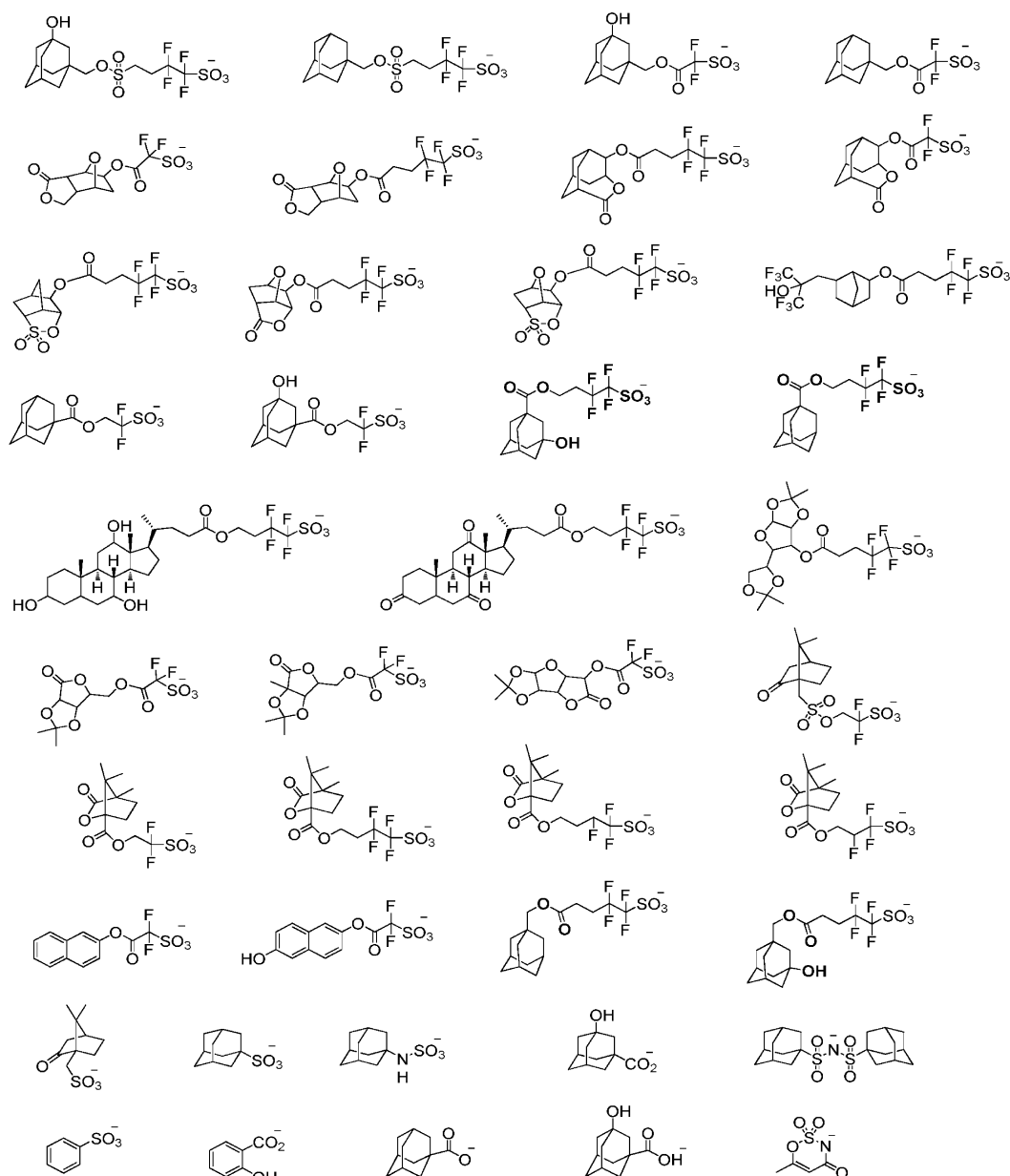
[0106] 본 발명의 이온성 산 발생제의 예시적인 음이온 성분 (상기 화학식에서 Z)은 다음을 포함한다:



[0107]



[0108]



[0109]

[0110]

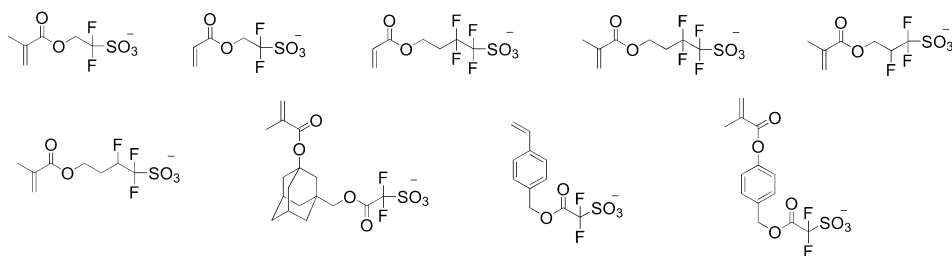
상기 언급된 바와 같이, 본 발명의 산 발생제는 더 큰 폴리머에 공유결합될 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 수지 또는 매트릭스 폴리머는 적어도 하나의 디에스테르 부분을 포함하는 이온성 광산 발생제를 함유하고, 여기서, 이온성 광산 발생제는 수지 또는 매트릭스 폴리머에 양이온 또는 음이온에 의해 결합된다.

[0111]

이온성 산 발생제에 있어서, 적합하게는 양이온 또는 음이온 성분은 더 큰 폴리머에 공유결합되거나, 또는 양이온 및 음이온 성분 모두 폴리머에 공유결합된다.

[0112]

예를 들어, 음이온 성분은 사전형성된 폴리머, 또는 다른 모노머와 반응하여 폴리머-결합된 산 발생제를 제공할 수 있는 중합성 그룹 (예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 에테르)을 포함할 수 있다. 예시적인 중합성 음이온 성분은 다음 구조를 포함한다:



[0113]

[0114]

상술한 바와 같이, 본 발명의 산 발생체는 산-불안정성일 수 있고, 상기 산 발생체를 포함하는 포토레지스트의 리소그래픽(lithographic) 과정 동안 결합-절단 반응을 거칠 수 있다. 상술한 바와 같이, 산 발생체 디에스테르 부분은 자체가 광산-불안정성일 수 있고, 상기 산 발생체를 포함하는 포토레지스트의 리소그래픽 과정하에 반응할 수 있다. 산 발생체는 광산-불안정성인 다른 치환체를 또한 포함할 수 있다. 본 명세서에서 언급된 바와 같이, 산-불안정성 부분 또는 그룹(산-불안정성 에스테르 및 아세탈을 포함하여)은 조사선 노광후 열 노출을 포함한, 전형적인 리소그래픽 과정 동안 (레지스트 내 산 발생체 화합물로부터) 발생된 산의 존재 하에서 반응을 거친다. 본원에서 언급된 산-불안정성 그룹은 광산-불안정성 그룹으로도 또한 언급될 수 있다.

[0115]

산 발생체의 적절한 산-불안정성 그룹은 다양한 부분일 수 있으며, 이에 는 산-불안정성 에스테르 및 아세탈, 예컨대 임의로 치환된 에틸시클로펜틸 에스테르, 메틸아다만틸 에스테르, 에틸아다만틸 에스테르, t-부틸에스테르, 페닐 에스테르, 나프틸 에스테르 및 기타의 것들이 포함된다. 산 발생체의 적절한 산-불안정성 그룹은 하기 화학식 (IX)의 그룹 및 하기 화학식 (X)의 에스테르 광산-불안정성 그룹을 또한 포함할 수 있다:

[0116]



[0117]

상기 화학식 (IX)에 있어서, X 및 Y는 독립적으로 수소 또는 비-수소 치환체, 예컨대 할로겐(F, Cl, Br, I), C<sub>1-10</sub>알킬, C<sub>1-10</sub>알콕시이고; R<sup>3</sup>은 산-불안정성 부분, 예컨대 카바메이트, 산-불안정성 에스테르 또는 아세탈 그룹을 제공하는 비-수소 치환체이고; 및 n은 양의 정수, 예컨대 1 내지 20 중 어느 하나, 보다 전형적으로는 n은 1 내지 10 또는 1 내지 4 중 어느 하나이다. 예시적인 바람직한 R<sup>3</sup> 그룹은 t-부틸, 또는 보다 바람직하게는 추가의 에스테르 연결을 포함하고, 예컨대 R<sup>3</sup>은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(C=O)O-ALG이고, 여기에서 n은 1 내지 12의 정수이고, 바람직하게는 n은 1, 2, 3 또는 4이고, ALG는 산-불안정성 부분이 되는 그룹(예를 들어, 상기 에스테르에 연결된 4차 탄소를 제공하는 그룹), 예컨대 t-부틸 또는 연결 4차 탄소를 갖는 환 시스템, 예컨대 1-에틸시클로펜틸 또는 메틸아다만틸이다;

[0118]



[0119]

상기 화학식 (X)에 있어서, R<sup>3</sup>은 산-불안정성 부분, 예컨대 카바메이트, 산-불안정성 에스테르 또는 아세탈 그룹을 제공하는 비-수소 치환체이다. 일례로, 예시적인 바람직한 R<sup>3</sup> 그룹은 t-부틸, 또는 보다 바람직하게는 추가의 에스테르 연결을 포함하고, 예컨대 R<sup>3</sup>은 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(C=O)O-ALG이고, 여기에서 n은 1 내지 12의 정수이고, 바람직하게는 n은 1, 2, 3 또는 4이고, ALG는 산-불안정성 부분이 되는 그룹(예를 들어, 상기 에스테르에 연결된 4차 탄소를 제공하는 그룹), 예컨대 t-부틸 또는 연결 4차 탄소를 갖는 환 시스템, 예컨대 1-에틸시클로펜틸 또는 메틸아다만틸이다.

[0120]

특정 측면에서, 본 발명의 산 발생체는 디에스테르 부분 외 어떤 산-불안정성 그룹도 함유하지 않는다.

[0121]

상기 화학식들에 있어서, 적절한 비-수소 치환체는 예를 들어, 비-수소 치환체, 예컨대 할로(F, Cl, Br 또는 I); 중수소, 시아노, 니트로, 히드록시, 임의로 치환된 C<sub>1-20</sub>알킬, 임의로 치환된 C<sub>1-20</sub>알콕시, 예컨대 임의로 치환된 알킬 (예컨대 임의로 치환된 C<sub>1-10</sub>알킬), 2 내지 약 20개의 탄소를 갖는 임의로 치환된 알케닐 또는 알키닐, 예컨대 알릴; 바람직하게 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 케톤; 바람직하게 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 알킬티오; 바람직하게 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 알킬설폰; 바람직하게 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 카복시(실질적으로 광산에 비반응성인 에스테르를 포함하여,

-COOR' (여기에서 R'는 H 또는 C<sub>1-8</sub>알킬이다)와 같은 그룹을 포함한다); 임의로 치환된 알크아릴, 예컨대 임의로 치환된 벤질, 임의로 치환된 C<sub>6-14</sub>카보시클릭 아릴, 예컨대 임의로 치환된 페닐, 나프틸, 아세나프틸, 또는 환 시스템에 O, S 및 N으로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하여 5 내지 14개의 원자를 가지는 임의로 치환된 헤테로알리시클릭 또는 헤테로방향족 그룹, 예컨대 피리딜, 푸라닐, 피롤, 티오펜, 푸란, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 이속사졸, 티아졸, 이소티아졸, 트리아졸, 푸란잔, 옥사디아졸, 티아디아졸, 디티아졸, 테라졸, 피란, 티오피란, 디아진, 옥사진, 티아진, 디옥신, 디티인(dithine), 및 트리아진 및 하나 이상의 이러한 부위를 함유하는 폴리방향족 그룹을 포함할 수 있다.

[0122] 본 발명의 바람직한 산 발생제는 하나 이상의 전자 끌기 부분(electron withdrawing moieties)을 포함할 수 있으며, 이들은 적절하게는 예를 들어, 할로젠, 예컨대 Cl, Br 또는 F, 바람직하게는 F, C<sub>1-20</sub>할로알킬, 바람직하게는 퍼플루오로알킬을 포함한 플루오로알킬; 시아노; 니트로; C<sub>1-20</sub>알킬설포닐, -COOH; 및 >C=O일 수 있다. 이온성 산 발생제를 위해, 하나 이상의 전자 끌기 치환체는 양이온 또는 음이온 성분상에 존재할 수 있다.

[0123] 상술한 바와 같이, 산 발생제의 다양한 부분 및 기타 물질들이 임의로 치환될 수 있다. "치환된" 치환체는 하나 이상의 가능한 위치, 통상 1, 2, 또는 3개의 위치에서 하나 이상의 적절한 그룹, 예컨대, 할로젠(특히 F, Cl 또는 Br); 시아노; 니트로; C<sub>1-8</sub>알킬; C<sub>1-8</sub>알콕시; C<sub>1-8</sub>알킬티오; C<sub>1-8</sub>알킬설포닐; C<sub>2-8</sub>알케닐; C<sub>2-8</sub>알키닐; 하이드록실; 니트로; 알카노일, 예컨대 C<sub>1-6</sub>알카노일, 예를 들어, 아실, 할로알킬, 특히 C<sub>1-8</sub>할로알킬, 예컨대 CF<sub>3</sub>; -CONHR, -CONRR' (여기에서 R 및 R'는 C<sub>1-8</sub>알킬에 의해 임의로 치환된다); -COOH, COC, >C=O 등에 의해 치환될 수 있다.

[0124] 본 발명의 산 발생제는 용이하게 제조할 수 있다. 예시적인 바람직한 합성은 후술하는 실시예에 기재되어 있다.

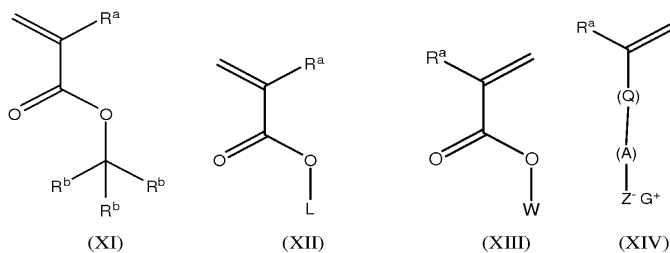
[0125] 포토레지스트 조성물

[0126] 상술한 바와 같이, 본원에 개시된 바와 같은 산 발생제는 포지티브-작용성 및 네거티브-작용성 화학 증폭형 레지스트 조성물 둘 다를 포함한 포토레지스트 조성물에서 조사선 감수성 성분으로서 유용하다. 본 발명의 산 발생제는 양이온 또는 음이온 결합 매트릭스 수지 또는 폴리머의 일부; 또는 양이온 또는 음이온 결합된 산 발생제를 함유하거나 함유하지 않을 수 있는 매트릭스 수지 또는 폴리머의 존재하에 분리된 블렌드 산 발생제로서 사용될 수 있다.

[0127] 본 발명의 포토레지스트는 전형적으로 폴리머 및 본원에 개시된 바와 같은 하나 이상의 산 발생제를 포함한다. 바람직하게는 폴리머는 레지스트 조성물에 알칼리 수 현상성을 부여하는 작용 그룹을 가진다. 예를 들어, 극성 작용 그룹, 예컨대 하이드록실 또는 카복실레이트, 또는 리소그래픽 처리시에 상기 극성 부분을 방출하는 산-불안정성 그룹을 포함하는 폴리머가 바람직하다. 바람직하게는 폴리머는 알칼리 수용액으로 레지스트를 현상할 수 있을 만큼 충분한 양으로 레지스트 조성물에 사용된다.

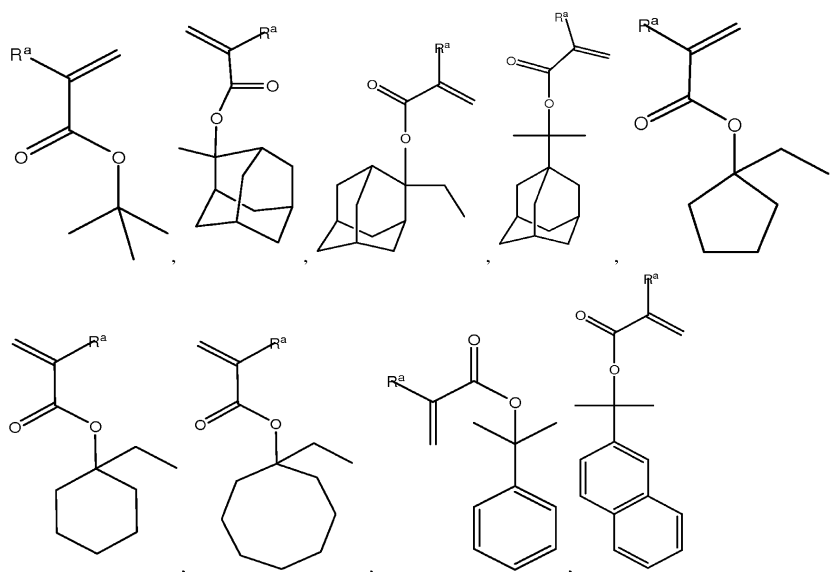
[0128] 산 발생제는 또한 방향족 그룹, 예컨대 임의로 치환된 페닐 (페놀 포함), 임의로 치환된 나프틸, 및 임의로 치환된 안트라센을 포함하는 반복 단위를 가지는 폴리머와 함께 적절히 사용된다. 임의로 치환된 페닐 (페놀 포함) 함유 폴리머가 EUV 및 e-빔 조사선으로 이미지화되는 것을 포함하여 많은 레지스트 시스템에 특히 적합하다. 포지티브-작용성 레지스트를 위해서, 폴리머는 또한 바람직하게는 산-불안정성 그룹을 포함하는 하나 이상의 반복 단위를 함유한다. 예를 들어, 임의로 치환된 페닐 또는 다른 방향족 그룹을 함유하는 폴리머의 경우, 폴리머는 하나 이상의 산-불안정성 부분을 함유하는 반복 단위, 예컨대 산-불안정성 에스테르를 포함하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 (예를 들어 t-부틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트)의 중합으로 형성된 폴리머를 포함할 수 있다. 이 모노머는 방향족 그룹(들), 예컨대 임의로 페닐, 예를 들어 스티렌 또는 비닐 페놀 모노머를 포함하는 하나 이상의 다른 모노머와 공중합될 수 있다.

[0129] 이같은 폴리머를 형성하기 위해 사용되는 바람직한 모노머는 화학식 (XI)의 산-탈보호성 모노머, 화학식 (XII)의 락톤- 또는 설통-함유 모노머, 알칼리 현상액에서 용해 속도 조절을 위한 화학식 (XIII)의 염기-용해성 모노머, 화학식 (XIV)의 광산-발생 모노머, 또는 이들 모노머의 적어도 하나를 포함하는 조합물을 포함한다



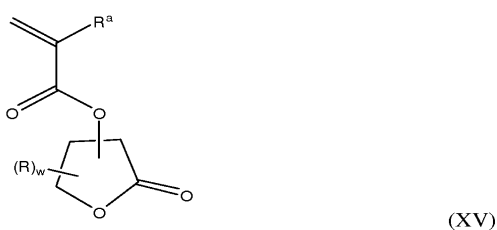
상기 식에서, 각  $R^a$ 는 독립적으로 H, F, -CN,  $C_{1-10}$  알킬, 또는  $C_{1-10}$  플루오로알킬이다. 화학식 (XI)의 산-탈보호성 모노머에서, 각  $R^b$ 는 독립적으로  $C_{1-20}$  알킬,  $C_{3-20}$  시클로알킬,  $C_{6-20}$  아릴 또는  $C_{7-20}$  아르알킬이며, 각  $R^b$ 는 분리되거나 또는 적어도 하나의  $R^b$ 가 다른  $R^b$ 에 결합되어 시클릭 구조를 형성한다. 화학식 (XII)의 락톤- 또는 설통-함유 모노머에서 L은 모노시클릭, 폴리시클릭, 또는 융합 폴리시클릭  $C_{4-20}$  락톤- 또는 설통-함유 그룹이다. 화학식 (XIII)의 염기-용해성 모노머에서, W는 pKa 12 이하의 할로겐화 또는 비-할로겐화된 방향족 또는 비방향족  $C_{2-50}$  하이드록실-함유 유기 그룹이다. 화학식 (XIV)의 광산 발생 모노머에서, Q는 에스테르-함유 또는 에스테르 비함유 및 불소화 또는 비-불소화된 것으로  $C_{1-20}$  알킬,  $C_{3-20}$  시클로알킬,  $C_{6-20}$  아릴, 또는  $C_{7-20}$  아르알킬 그룹이고, A는 에스테르-함유 또는 에스테르 비함유 및 불소화 또는 비-불소화된 것으로  $C_{1-20}$  알킬,  $C_{3-20}$  시클로알킬,  $C_{6-20}$  아릴, 또는  $C_{7-20}$  아르알킬이고,  $Z^-$ 는 카복실레이트, 설포네이트, 설포아미드의 음이온, 또는 설포이미드의 음이온을 포함하는 음이온성 부분이고,  $G^+$ 는 설포늄 또는 요오도늄 양이온이다.

예시적인 산-탈보호성 모노머는



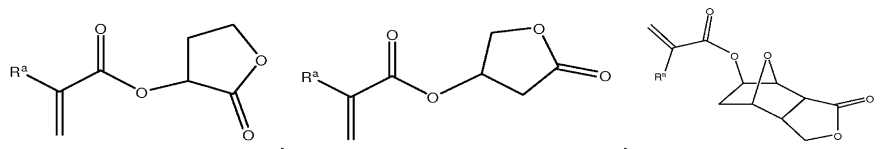
또는 상기한 것들 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함하나 이들에 한정되지는 않으며, 상기 식에서  $R^a$ 는 H, F, -CN,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이다.

적합한 락톤 모노머는 하기 화학식 (XV)의 것일 수 있다:



[0137] 상기 식에서,  $R^a$ 는 H, F, -CN,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이고, R은  $C_{1-10}$  알킬, 시클로알킬, 또는 헤테로 시클로알킬이고, w는 0 내지 5의 정수이다. 화학식 (XV)에서, R은 락톤 환에 직접 부착되거나, 락톤 환 및/또는 하나 이상의 R 그룹에 공통으로 부착되고, 에스테르 부분은 락톤 환에 직접 부착되거나, R을 통해 간접적으로 부착된다.

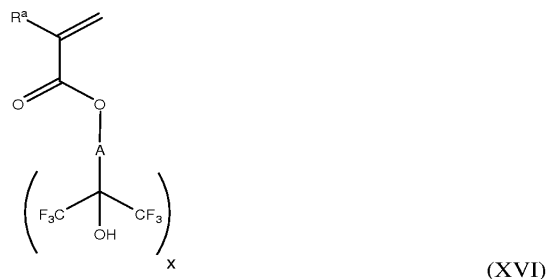
[0138] 예시적인 락톤-함유 모노머는



[0139]

[0140] 또는 상기한 것들 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함하고, 상기 식에서,  $R^a$ 는 H, F, -CN,  $C_{1-10}$  알킬, 또는  $C_{1-10}$  플루오로알킬이다.

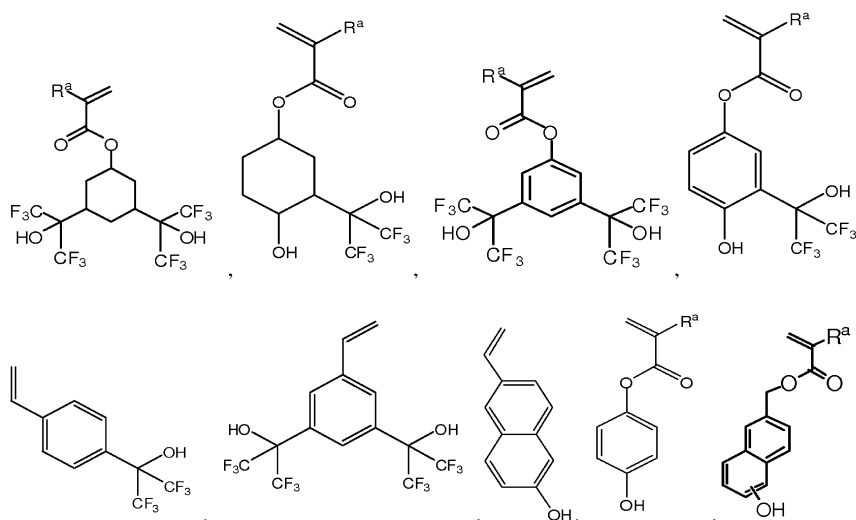
[0141] 적합한 염기-용해성 모노머는 하기 화학식 (XVI)의 것일 수 있다:



[0142]

[0143] 상기 식에서, 각  $R^a$ 는 독립적으로 H, F, -CN,  $C_{1-10}$  알킬, 또는  $C_{1-10}$  플루오로알킬이고, A는 하이드록실-함유 또는 하이드록실 비함유, 에스테르-함유 또는 에스테르 비함유, 불소화 또는 비-불소화된  $C_{1-20}$  알킬렌,  $C_{3-20}$  시클로알킬렌,  $C_{6-20}$  아릴렌, 또는  $C_{7-20}$  아르알킬렌이고, x는 0 내지 4의 정수이고, x가 0인 경우, A는 하이드록실-함유  $C_{6-20}$  아릴렌이다.

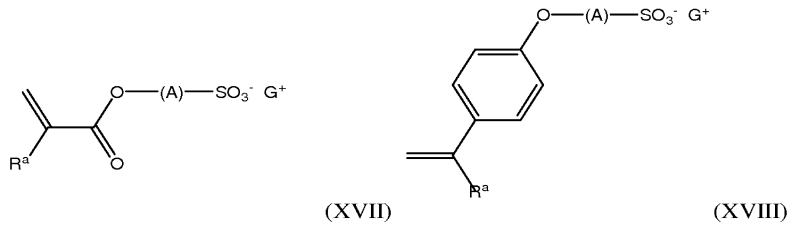
[0144] 예시적인 염기 용해성 모노머는



[0145]

[0146] 또는 상기한 것들 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함하고, 상기 식에서,  $R^a$ 는 H, F, -CN,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이다.

[0147] 바람직한 산 발생 모노머는 하기 화학식 (XVII) 또는 (XVIII)의 것을 포함한다:



[0148]

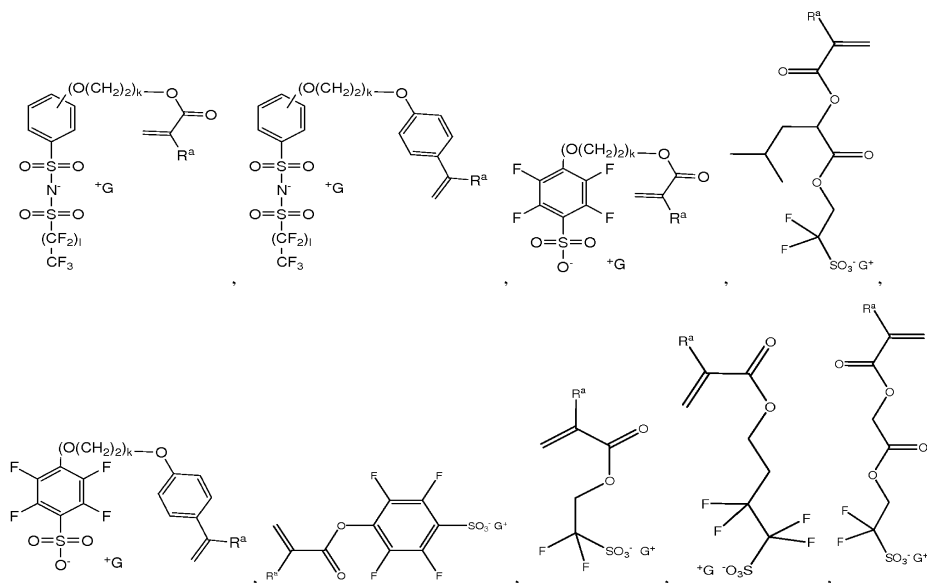
[0149] 상기 식에서, 각  $R^a$ 는 독립적으로 H, F, -CN,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이고, A는 불소-치환된  $C_{1-30}$  알킬렌 그룹, 불소-치환된  $C_{3-30}$  시클로알킬렌 그룹, 불소-치환된  $C_{6-30}$  아릴렌 그룹, 또는 불소-치환된  $C_{7-30}$  알킬렌-아릴렌 그룹이고,  $G^+$ 는 설포늄 또는 요오도늄 양이온이다.

[0150]

바람직하게는, 화학식 (XVII) 및 (XVIII)에서, A는  $-(C(R^1)_2)_x C(=O)O]_b -C((R^2)_2)_y (CF_2)_z -$  그룹, 또는 o-, m- 또는 p-치환된  $-C_6F_4-$  그룹이고, 여기에서 각  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 H, F, -CN,  $C_{1-6}$  플루오로알킬, 또는  $C_{1-6}$  알킬이고, b는 0 또는 1이고, x는 1 내지 10의 정수이고, y 및 z는 독립적으로 0 내지 10의 정수이고, y + z의 합은 적어도 1이다.

[0151]

예시적인 바람직한 광산 발생 모노머는



[0152]

[0153] 또는 상기한 것들 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함하고, 상기 식에서, 각  $R^a$ 는 독립적으로 H, F, -CN,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이고, k는 적절하게는 0 내지 5의 정수이고;  $G^+$ 는 설포늄 또는 요오도늄 양이온이다.

[0154]

바람직한 산-발생 모노머는 설포늄 또는 요오도늄 양이온을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 화학식에서,  $G^+$ 는 화학식 (XIX)을 가진다:



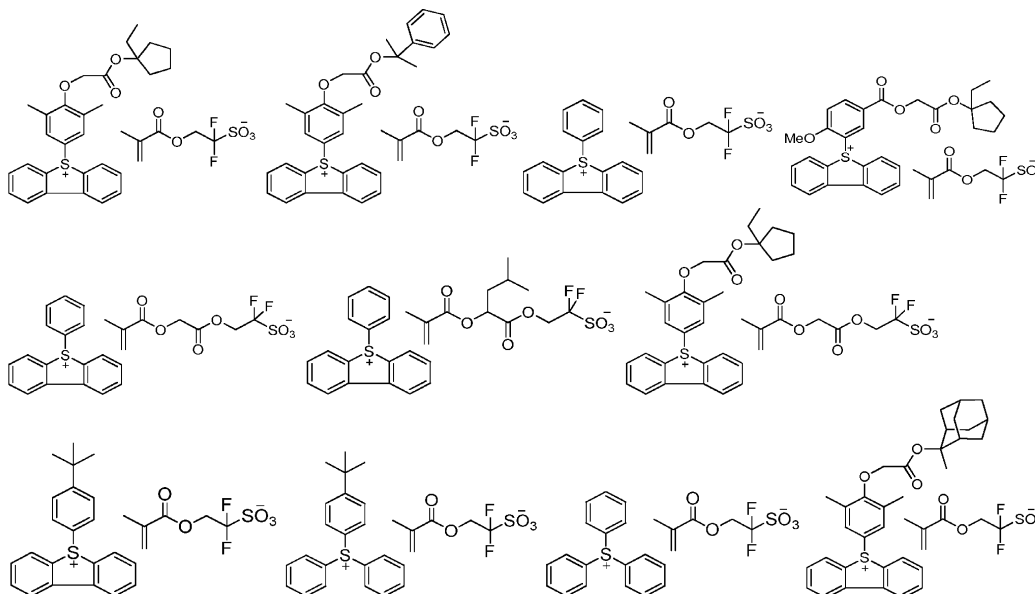
[0155]

[0156] 상기 식에서, X는 S 또는 I이고, 각  $R^0$ 는 할로젠화 또는 비-할로젠화되고 독립적으로  $C_{1-30}$  알킬 그룹; 폴리시클릭 또는 모노시클릭  $C_{3-30}$  시클로알킬 그룹; 폴리시클릭 또는 모노시클릭  $C_{4-30}$  아릴 그룹; 또는 상기한 것들 중



적어도 하나를 포함하는 조합이고, X가 S이면, 하나의  $R^0$  그룹은 임의로 공유 결합, 예컨대 단일 결합에 의해 하나의 인접한  $R^0$  그룹에 부착되고, a는 2 또는 3이고, X가 I이면, a는 2이거나, 또는 X가 S이면, a는 3이다.

[0157] 예시적인 산 발생 모노머는 하기 화학식을 가지는 것을 포함한다:



[0158]

[0159] 본 발명의 포지티브-작용성 화학 증폭형 포토레지스트에서의 사용을 위한 산-불안정 탈블록킹 그룹을 갖는 특히 적당한 폴리머는 유럽 특허 출원 0829766A2 (아세탈을 갖는 폴리머 및 케탈 폴리머) 및 유럽 특허 출원 EP0783136A2 (터폴리머 및 1) 스티렌, 2) 히드록시스티렌, 및 3) 산 불안정 그룹, 특히 알킬 아크릴레이트 산 불안정 그룹의 단위를 포함하는 다른 코폴리머)에도 개시되었다.

[0160] 본 발명의 포토레지스트에 사용되기 위한 폴리머는 분자량 및 다분산도에 있어 적절하게 광범위하게 다양할 수 있다. 적당한 폴리머는 약 1,000 내지 약 50,000, 더욱 전형적으로 약 2,000 내지 약 30,000의  $M_w$ 를 가지며, 약 3 이하, 더욱 전형적으로 약 2 이하의 분자량 분포를 갖는 것들을 포함한다.

[0161] 본 발명의 바람직한 네거티브-작용성 조성물은 산에 노출시 경화, 가교 또는 고화되는 물질 및 본 발명의 2 이상의 산 발생제의 혼합물을 포함한다. 바람직한 네거티브-작용성 조성물은 페놀성 또는 비-방향성 폴리머와 같은 폴리머 바인더, 가교제 성분 및 본 발명의 광활성 성분을 포함한다. 이러한 조성물 및 이들의 사용은 유럽 특허 출원 0164248 및 미국 특허 제5,128,232호(Thackeray et al)에 개시되어 있다. 폴리머 바인더로서 사용되기 바람직한 페놀성 폴리머는 전술한 바와 같은 노보락 및 폴리(비닐페놀)을 포함한다. 바람직한 가교제는 아민-기반 물질들을 포함하며, 멜라민, 글리콜우릴, 벤조구아나민-기반 물질 및 우레아-기반 물질들을 포함한다. 멜라민-포름알데하이드 폴리머가 종종 특히 적당하다. 이러한 가교제는 예컨대 사이텍사에 의해 상표명 Cymel 301, 303, 1170, 1171, 1172, 1123 및 1125 및 Beetle 60, 65 및 80으로 시판되는 것들과 같은, 상업적으로 입수가능한 멜라민 폴리머, 글리콜우릴 폴리머, 우레아-기반 폴리머 및 벤조구아나민 폴리머를 들 수 있다.

[0162] 본 발명의 포토레지스트는 또한 다른 물질들을 포함할 수 있다. 예컨대, 다른 임의의 첨가제는 액틴성 및 콘트라스트 염료, 항-스트리이션제, 가소제, 속도 증강제, 증감제를 포함한다. 이러한 임의의 첨가제는 통상 포토레지스트 조성물에서 적은 농도로 존재할 것이다.

[0163] 대체하여, 또는 부가적으로 다른 첨가제는 비-광-파괴성 염기, 예컨대 하이드록사이드, 카복실레이트, 아민, 이민 및 아미드에 기초한 것들인 퀀처(quencher)를 포함할 수 있다. 바람직하게 이러한 퀀처는  $C_{1-30}$  유기 아민, 이민 또는 아미드를 포함하며, 또는 강염기(예, 하이드록사이드 또는 알콕사이드) 또는 약염기(예, 카복실레이트)의  $C_{1-30}$  4차 암모늄염일 수 있다. 예시적 퀀처는 아민, 예를 들면 트리프로필아민, 도데실아민, 트리스(2-히드록시프로필)아민, 테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민; 아릴 아민, 예컨대 디페닐아민, 트리페닐아민, 아미노페놀 및 2-(4-아미노페닐)-2-(4-히드록시페닐)프로판, 트로거 염기(Troger's base), 힌더드 아민, 예컨대 디아자바이시클로노네센(DBU) 또는 디아자바이시클로노넨(DBN), 또는 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAH)



또는 테트라부틸암모늄 락테이트와 같은 4차 알킬 암모늄염을 포함하는 이온 쉼터를 포함한다.

[0164] 계면활성제는 불소화 및 비-불소화 계면활성제를 포함하며, 바람직하게 비-이온성이다. 예시적 불소화 비-이온성 계면활성제는 퍼플루오로 C<sub>4</sub> 계면활성제, 예를 들면 3M사 시판 FC-4430 및 FC-4432 계면활성제; 및 플루오로 디올, 예컨대 Omnova사 시판 POLYFOX PF-636, PF-6320, PF-656, 및 PF-6520 플루오로계면활성제를 포함한다.

[0165] 포토레지스트는 추가로 포토레지스트에 사용된 성분들을 용해, 분배 및 코팅하기에 일반적으로 적합한 용매를 포함한다. 예시적인 용매는 아니솔, 에틸 락테이트, 1-메톡시-2-프로판올, 및 1-에톡시-2-프로판올을 포함하는 알콜, n-부틸아세테이트, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 메톡시에톡시프로피오네이트, 에톡시에톡시프로피오네이트를 포함하는 에스테르, 시클로헥산 및 2-헵타논을 포함하는 케톤 및 전술한 용매 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함한다.

[0166] 이러한 포토레지스트는 고체 총 중량을 기초로 50 내지 99 wt%, 특히 55 내지 95 wt%, 더욱 특히 60 내지 90 wt% 및 더 더욱 특히 65 내지 90wt% 함량으로 폴리머 성분을 포함할 수 있다. 광-과괴성 염기는 포토레지스트에서 고체 총 중량을 기초로 0.01 내지 5 wt%, 특히 0.1 내지 4 wt%, 더욱 특히 0.2 내지 3 wt%의 함량으로 존재할 수 있다. 광-과괴성 염기는 광-분해성 양이온, 및 바람직하게는 또한 약 (pKa >2) 산, 예컨대, C<sub>1-20</sub> 카복실산의 음이온과 짝을 이룬 PAG의 제조에 유용한 것을 포함한다. 이같은 예시적인 카복실산은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 타르타르산, 숙신산, 시클로헥실카복실산, 벤조산, 살리실산, 및 기타 이러한 카복실산을 포함한다. 계면활성제는 고체 총 중량을 기초로 0.01 내지 5 wt%, 특히 0.1 내지 4 wt%, 더욱 특히 0.2 내지 3 wt%의 함량으로 존재할 수 있다. 쉼터는 예컨대, 고체 총 중량을 기초로 0.03 내지 5 wt%의 비교적 소량으로 존재할 수 있다. 다른 첨가제는 고체 총 중량을 기초로 50 wt% 이하, 특히 35% 이하, 더욱 특히 25% 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 포토레지스트 조성물을 위한 총 고체 함량은 고체 및 용매 총 중량을 기초로 0.5 내지 50 wt%, 특히 1 내지 45 wt%, 더욱 특히 2 내지 40 wt%, 더 더욱 특히 5 내지 30 wt%일 수 있다. 산 발생제(들)은 레지스트의 코팅층에서 잠상을 생성하기에 충분한 함량으로 존재하여야 한다. 더욱 특히, 산 발생제(들)은 레지스트의 총 고체의 약 1 내지 50 중량%의 함량으로 적합하게 존재할 것이다. 고체는 용매를 배제한 폴리머, 쉼터, 계면활성제 및 임의의 첨가제를 포함하는 것으로 이해하여야 한다.

[0167] 코팅된 기판은 레지스트 및 산 발생제의 코팅층에서 잠상을 생성하기에 충분한 함량으로 존재하는 산 발생제를 함유하는 포토레지스트로부터 형성될 수 있다. 이러한 코팅된 기판은: (a) 표면에 하나 이상의 패턴화된 층을 갖는 기판; 및 (b) 하나 이상의 패턴화된 층 상에 산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물 층을 포함한다. EUV 또는 e-빔 이미화를 위해, 포토레지스트는 적합하게 비교적 고 함량의 산 발생제를 가질 수 있으며, 예컨대 하나 이상의 산 발생제는 레지스트의 총 고체의 5 내지 10 내지 약 65 중량 퍼센트를 포함한다. 일반적으로, 소량의 광활성 성분이 화학 증폭 레지스트를 위해서 적합할 것이다.

[0168] 본 발명의 포토레지스트는 일반적으로 공지된 과정을 따라 제조되되, 포토레지스트의 제제에 사용되는 기존의 광활성 화합물을 본 발명의 하나 이상의 산 발생제 화합물로 대체하여 제조한다. 본 발명의 포토레지스트는 공지된 과정에 따라 사용될 수 있다.

[0169] 기판은 임의의 치수 및 형상일 수 있으며, 바람직하게 실리콘, 실리콘 디옥사이드, 실리콘-온-인슐레이터(SOI), 강화(strained) 실리콘, 갈륨 아르세나이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드, 티타늄 니트라이드, 탄탈륨 니트라이드, 하프늄 옥사이드와 같은 초박 게이트 옥사이드로 코팅된 것들을 포함하는 코팅된 기판, 티타늄, 탄탈륨, 구리, 알루미늄, 텅스텐, 이들의 합금 및 이들의 조합으로 코팅된 것을 포함하는 금속 또는 금속 코팅된 기판들과 같은 포토리소그래피에 유용한 것들이다. 바람직하게 본 발명에서 기판 표면은 예컨대, 하나 이상의 게이트-수준 층을 포함하는 패턴화된 임계적 치수층 또는 반도체 제조를 위한 기판상의 다른 임계적 치수층을 포함한다. 이러한 기판은 바람직하게, 예컨대 20 cm, 30 cm, 또는 그 이상의 직경과 같은 치수 또는 웨이퍼 가공 생산에 유용한 다른 치수를 갖는 원형 웨이퍼로 형성되는 실리콘, SOI, 강화 실리콘 및 기타 이러한 기판 물질을 포함한다.

[0170] 또, 전자 장비를 형성하는 방법은 (a) 포토레지스트 조성물 층을 기판 표면상에 도포하는 단계; (b) 포토레지스트 조성물층을 활성화 조사선에 패턴 방식(patternwise)으로 노광하는 단계; 및 (c) 노광된 포토레지스트 조성물층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 단계를 포함한다.

[0171] 도포는 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩 등을 포함하는 임의의 적당한 방법으로 수행될 수 있다. 포토레지스트층의 도포는 바람직하게 코팅 트랙을 사용하여 용매내 포토레지스트를 스핀-코팅하여 수행되며, 여기에서 포토레지스트는 스피닝 웨이퍼상으로 분배된다. 분배중, 웨이퍼는 4,000 rpm 까지, 바람직하게 약

500 내지 3,000 rpm, 더욱 바람직하게 1,000 내지 2,500 rpm의 속도로 회전될 수 있다. 코팅된 웨이퍼를 회전시켜 용매를 제거하고, 핫 플레이트상에서 베이킹하여 필름에서 잔류 용매 및 자유 용적을 제거하여 균일하게 조밀하게 한다.

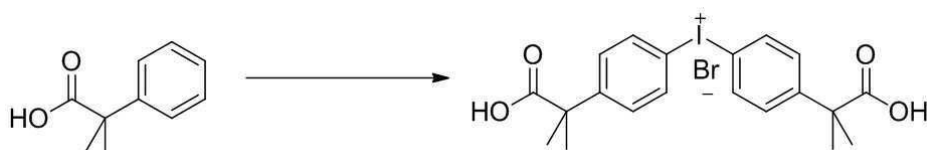
[0172] 패턴 방식으로의 노광은 스테퍼와 같은 노광 도구를 사용하여 수행되며, 여기에서 필름은 패턴 마스크를 통해 조사되고 이로써 패턴 방식으로 노광된다. 이 방법은 바람직하게 극-자외선(EUV) 또는 e-빔 조사를 포함하는 고해상이 가능한 과정에서 활성 조사를 생성하는 첨단 노광 도구를 사용한다. 활성 조사를 사용한 노광이 노광된 영역에서 PAG를 분해하고 산 및 분해 산물을 생성시키고, 이 산이 폴리머내 화학적 변화(산 민감성 그룹을 탈블록킹하여 염기-용해 그룹을 생성하거나 또는 노광된 영역에서 가교반응을 촉매화)를 일으킨다. 이러한 노광 도구의 해상도는 30 nm 미만일 수 있다.

[0173] 이후 노광된 포토레지스트층의 현상은 필름의 노광된 부분(포토레지스트가 포지티브 톤인 부분)을 선택적으로 제거하거나 또는 필름의 비노광된 부분(포토레지스트가 노광된 영역에서 가교결합될 수 있는, 즉 네거티브 톤인 부분)을 제거할 수 있는 적당한 현상액으로 노광층을 처리하여 수행된다. 바람직하게는, 포토레지스트는 산 민감성 (탈보호성) 그룹을 가지는 폴리머에 기반한 포지티브 톤이고, 현상액은 바람직하게는 무금속 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 용액, 예컨대, 수성 0.26 N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드이다. 현상으로 패턴이 형성된다.

[0174] 또한, 포지티브 레지스트에 대해, 비노출 영역을 네거티브 톤 현상에 적합한 비극성 용매로 처리하여 선택적으로 제거할 수 있다 (포지티브 포토레지스트의 네거티브 톤 현상에 적합한 절차는 U.S. 2011/0294069호 참조). 네거티브 톤 현상에 전형적인 비극성 용매는 유기 현상액, 예컨대 케톤, 에스테르, 탄화수소 및 이들의 혼합물, 예를 들어 아세톤, 2-헥사논, 메틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 및 테트라히드로푸란에서 선택된 용매이다.

[0175] 포토레지스트는 하나 이상의 이러한 패턴 형성 처리에 사용되는 경우 전자 및 광전자 장치, 예컨대 메모리 장치, 프로세서 칩 (CPU), 그래픽 칩 및 다른 유사 장치 제조에 이용될 수 있다.

[0176] 실시예 1

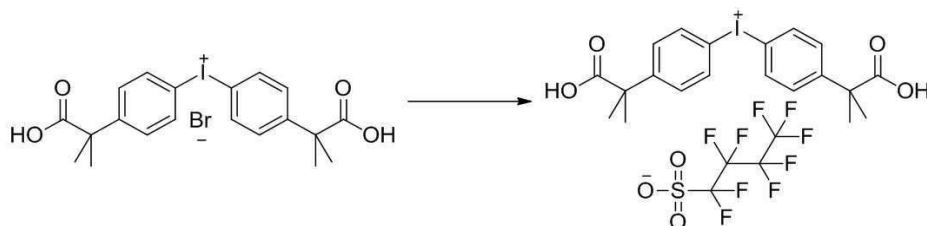


[0177]

[0178] **비스(4-(2-카복시프로판-2-일)페닐)요오도늄 브로마이드**

[0179] 2-메틸-2-페닐프로판노산(10g, 60.9 mmol)을 황산 및 아세트산의 1:1 혼합물(90mL)에 현탁시키고 55℃로 가열하였으며, 여기에 NaIO<sub>4</sub>(23.4 mmol, 5.00g)를 90분에 걸쳐 서서히 나누어 가하고 이어서 추가로 1시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 식히고, 얼음물(1L) 상에 부은 뒤, 메틸 t-부틸에테르(MTBE)(3 x 350mL)로 추출하였다. KBr(0.609 mol, 72.4 g) 수용액(100 mL)을 수성층에 가하고 디클로로메탄(DCM)(3x 300mL)으로 추출하였다. 모인 유기층을 농축하고, 조 잔류물(crude residue)을 헵탄, 에틸 아세테이트 및 아세톤으로부터 재결정하여 표제 화합물(5.27g, 42%)을 백색 고체로 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) δ: 12.6 (brs, 2COOH), 8.16 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 7.45 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 1.43 (2, 12H).

[0180] 실시예 2



[0181]

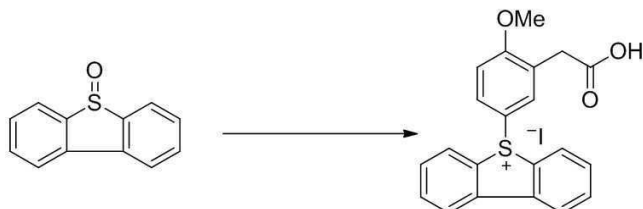
[0182] **Bis(4-(2-카복시프로판-2-일)페닐)요오도늄 1,1,2,2,3,3,4,4,4-노나플루오로부탄-1-설포네이트**

[0183] 비스(4-(2-카복시프로판-2-일)페닐)요오도늄 브로마이드(1.53 g, 2.87 mmol) 및 포타슘 1,1,2,2,3,3,4,4,4-노나플루오로부탄-1-설포네이트(3.16 mmol, 1.07 g)를 DCM(50 mL) 및 물(50 mL)에 녹이고, 밤새 교반하였다. 층

을 분리하고, 수상을 DCM(2 x 100 mL)으로 추출하였으며, 모인 유기층을 수세(2x 100 mL)하고 농축하여 표제 화합물(1.25 g, 58%)을 백색 고체로 얻었다.

[0184]  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ )  $\delta$ : 11.4 (brs, 2COOH), 8.34 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 4H), 7.64 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 4H), 1.57 (s, 12H).

[0185] 실시예 3

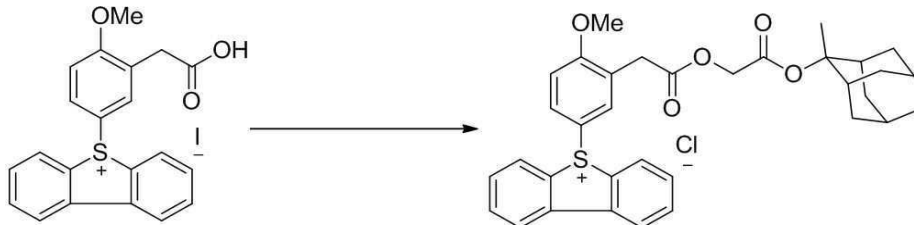


[0186]

[0187] 5-(3-(카복시메틸)-4-메톡시페닐)-디벤조티오페늄 요오다이드

[0188] 이튼 시약(Eaton's Reagent)(오산화인(phosphorus pentoxide) 메탄설폰산 용액)(400 mL)을 2-메톡시페닐아세트산(140g, 0.843 mol)과 디벤조티오펜 옥사이드(160 g, 0.800 mol)의 디클로로메탄 용액(400mL)에 가하고, 25°C에서 18시간 동안 교반한 뒤, 0°C로 식히고, 물(1L)로 조심스럽게 퀀칭(quenching)하였다. 수성 혼합물을 MTBE(3x 500mL)로 세척하고, 수상을 수성 소듐 요오다이드(300g, 3L 중)에 부은 뒤, 이어서 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 침전물을 여과하고, 물(3x 1L), 아세톤(1L) 및 MTBE(2x 500 mL)로 세척하여 표제 화합물을 백색 고체로 얻었다(360g, 94%).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$ : 12.30 (brs, COOH), 8.52 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 8.31 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.95 (t,  $J$  = 7 Hz, 2H), 7.75 (t,  $J$  = 8 Hz, 2h), 7.70 (dd,  $J$  = 9, 2 Hz, 1H), 7.31 (d,  $J$  = 2Hz, 1H), 7.23 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.46 (s, 2H).

[0189] 실시예 4

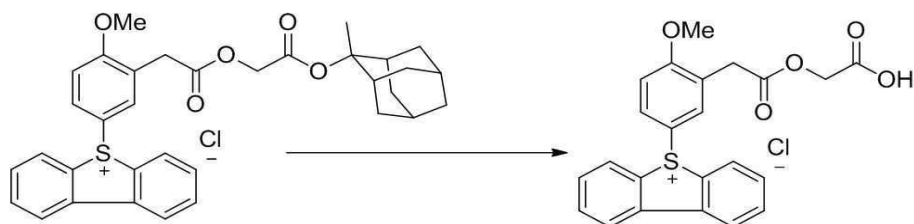


[0190]

[0191] 5-(4-메톡시-3-(2-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸)페닐)-디벤조티오페늄 클로라이드

[0192] 5-(3-(카복시메틸)-4-메톡시페닐)-디벤조티오페늄 요오다이드(15.0 g, 31.5 mmol)를 DMF(100mL)에 녹이고, 질소로 30분간 탈기한 후, 2-메틸아다만탄-2-일 2-클로로아세테이트(7.49 g, 31.0 mmol) 및 세슘 카보네이트(14.4 g, 44.1 mmol)를 순차적으로 가하고 혼합물을 25°C에서 6시간 동안 교반하였다. 용액을 물(200mL)로 희석하고, DCM(2x 150mL)으로 추출한 뒤, 모인 유기층을 수세(5x 150 mL)하고, 점성 오일로 농축한 뒤, 이를 MTBE(1L)에 붓고, 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 침전물을 여과하고, MTBE(2x 250 mL)로 세척한 뒤, 건조하여 표제 화합물(18.2g, 99%)을 백색 고체로 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$ : 8.51 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 8.29 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.95 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.70-7.81 (m, 3H), 7.32 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 1H), 7.25 (dd,  $J$  = 7.5, 2.1 Hz, 1H), 4.56 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.65 (s, 2H), 2.10-2.19 (m, 2H), 1.61-1.95 (m, 11H), 1.52 (s, 3H), 1.39-1.50 (m, 2H).

[0193] 실시예 5

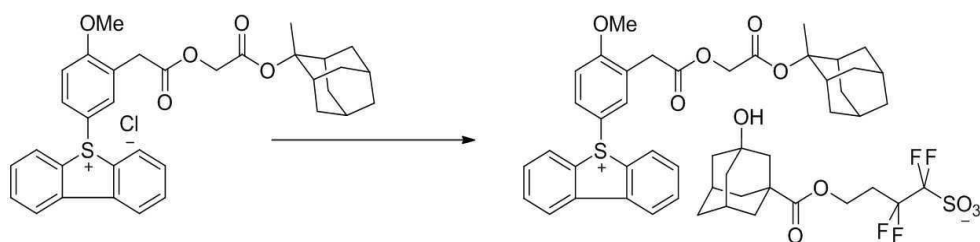


[0194]

[0195] 5-(3-(2-(카복시메톡시)-2-옥소에틸)-4-메톡시페닐)-디벤조티오페늄 클로라이드

[0196] 트리플산(triflic acid)(트리플루오로메탄설포산)(0.5 mL)을 5-(4-메톡시-3-(2-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸)페닐)-디벤조티오페늄 클로라이드 (3.00 g, 5.07 mmol)의 DCM 용액(50 mL)에 가하고, 25℃에서 48시간 동안 교반하였다. 침전물을 여과하고, MTBE:아세톤(50 mL) 및 MTBE(2x 100 mL)로 세척하여 표제 화합물(2.05 g, 91%)을 백색 고체로 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$ : 12.5 (brs, COOH), 8.52 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 8.29 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.95 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.67-7.79 (m, 3H), 7.38 (vis s, 1H), 7.22 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 4.51 (s, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.66 (s, 2H).

[0197] 실시예 6

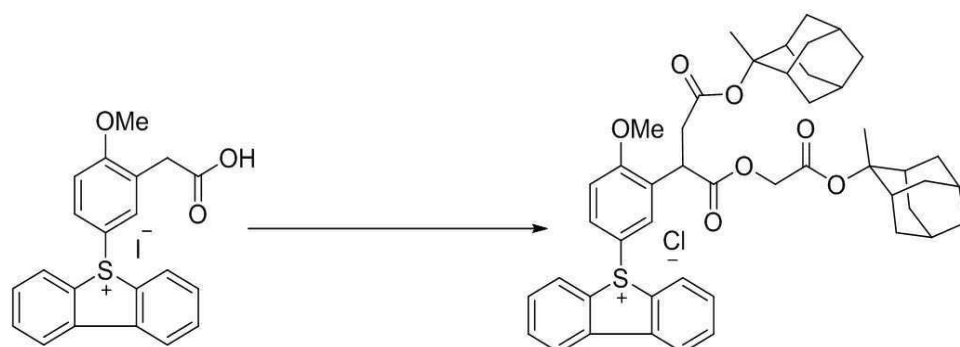


[0198]

[0199] 5-(4-메톡시-3-(2-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸)페닐)-디벤조티오페늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-((3-히드록시아다만탄-1-카보닐)옥시)부탄-1-설포네이트

[0200] 5-(4-메톡시-3-(2-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸)페닐)-디벤조티오페늄 클로라이드 (6.75 g, 11.4 mmol) 및 소듐 3-히드록시아다만탄-아세톡시-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설포네이트(11.4 mmol, 4.87 g)를 DCM(150 mL) 및 물(150 mL)에 녹이고, 25℃에서 밤새 교반하였다. 층을 분리하고, 수상을 디클로로메탄(70 mL)으로 추출한 뒤, 모인 유기층을 수세(10x 150 mL)하고, 감압 하에서 농축하여 표제 화합물 (8.86 g, 81%)을 백색 고체로 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ )  $\delta$ : 8.53 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 8.36 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 8.02 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.85 (dd,  $J$  = 9, 2 Hz, 1H), 7.82 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.63 (d,  $J$  = 2 Hz, 1H), 7.31 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H), 4.58 (s, 2H), 4.34 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.70 (s, 2H), 3.58 (s, 10H), 2.71 (tt,  $J$  = 18.5, 7 Hz, 2H), 2.14-2.28 (m, 4H), 1.87-2.40 (m, 5H), 1.50-1.83 (m, 23H).

[0201] 실시예 7

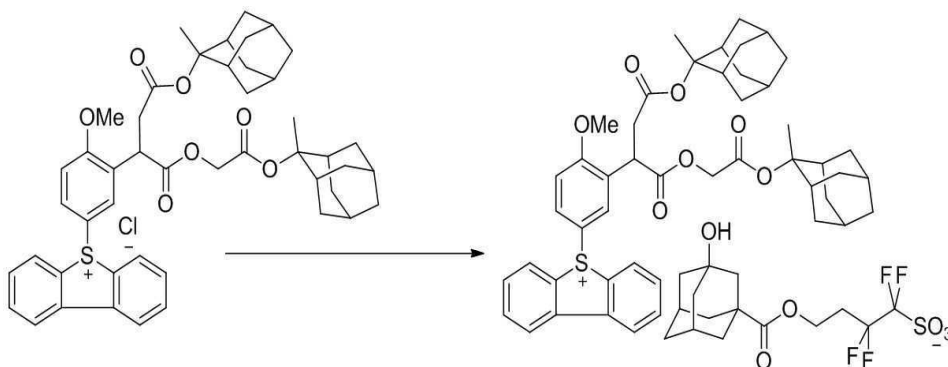


[0202]

[0203] 5-(4-메톡시-3-(4-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-디벤조티오페놈 클로라이드

[0204] 5-(3-(카복시메틸)-4-메톡시페닐)-디벤조티오페놈 요오다이드(100g, 210 mmol)을 DMF(400 mL)에 녹이고, 질소로 30분간 탈기한 후, 0℃로 식히고, 2-메틸아다만탄-2-일 2-클로로아세테이트(122 g, 504 mmol), 소듐 요오다이드(63g, 420 mmol) 및 세슘 카보네이트(171 g, 525 mmol)를 순차적으로 가하였다. 혼합물을 서서히 실온으로 덤히고, 48시간 동안 교반한 뒤, 얼음물(1L)에 부었다. 용액을 DCM(3x 300 mL)으로 추출하고, 모인 유기층을 농축한 뒤, 메탄올로부터 재결정하고, 이어서 실리카 겔 플래시 컬럼 크로마토그래피(TEA 중화, DCM 용출)를 통해 정제하여 표제 화합물(111g, 66%)을 백색 고체로 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ: 8.52-8.56 (m, 2H), 8.46 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.39 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.0-8.07 (m, 2H), 7.85 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.77-7.84 (m, 2H), 7.67 (dd, J = 8.5, 2 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 9 Hz, 1H), 5.62 (s, 2H), 4.55-4.65 (m, 2H), 4.40-4.45 (m, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.0-3.07 (m, 2H), 2-65-2.71 (m, 2H), 1.44-2.30 (m, 27H).

[0205] 실시예 8

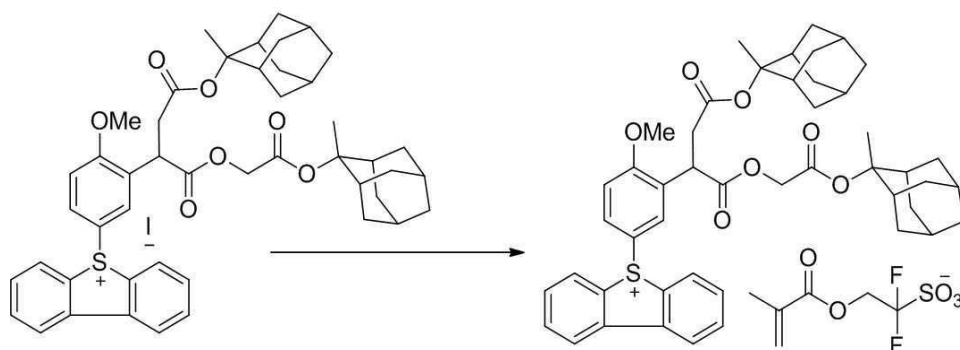


[0206]

[0207] 5-(4-메톡시-3-(4-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-디벤조티오페놈 1,1,2,2-테트라플루오로-4-((3-히드록시아다만탄-1-카보닐)옥시)부탄-1-설포네이트

[0208] 5-(4-메톡시-3-(4-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-디벤조티오페놈 클로라이드(25.0 g, 31.4 mmol) 및 소듐 3-히드록시아다만탄-아세톡시-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설포네이트(13.5 g, 31.7 mmol)를 DCM(200 mL) 및 물(200 mL)에 녹이고, 25℃에서 밤새 교반하였다. 층을 분리하고, 수상을 디클로로메탄(100 mL)으로 추출한 뒤, 모인 유기층을 수세(10x 200 mL)하고, 감압 하에서 농축하여 표제 화합물(31.6 g, 86%)을 백색 고체로 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ: 8.56 (dd, J = 7.8, 2.1 Hz, 2H), 8.37 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.30 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.00-8.10 (m, 2H), 7.76-7.88 (m, 3H), 7.60 (dd, J = 10, 2.7 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 10 Hz, 1H), 5.62 (s, 2H), 4.53-4.69 (m, 2H), 4.45 (dd, J = 8.7, 6.6 Hz, 1H), 4.31 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.63 (s, 10H), 2.98-3.08 (m, 1H), 2.61-2.79 (m, 3H), 1.40-2.23 (m, 48H).

[0209] 실시예 9



[0210]

[0211] 5-(4-메톡시-3-(4-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소



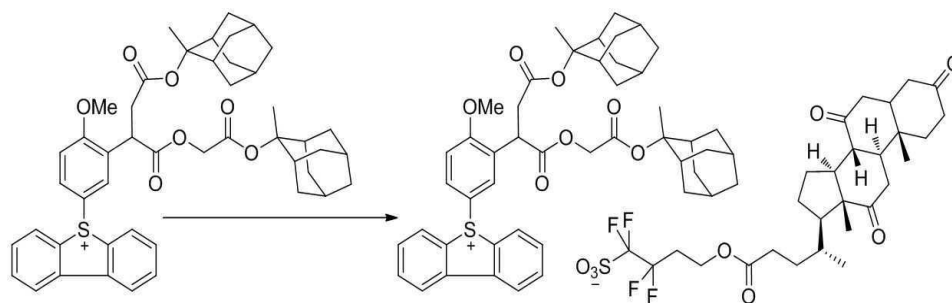
**부탄-2-일)페닐)-디벤조티오페놈 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트**

[0212]

5-(4-메톡시-3-(4-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-디벤조티오페놈 클로라이드(37.8 g, 47.4 mmol) 및 N,N,N-트리메틸-1-페닐메탄아미늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트(18.9 g, 49.8 mmol)를 DCM(250 mL) 및 물(250 mL)에 녹이고, 25℃에서 밤새 교반하였다. 층을 분리하고, 수상을 디클로로메탄(100 mL)으로 추출한 뒤, 모인 유기층을 수세(8x 200 mL)하고, 감압 하에서 농축하여 표제 화합물(36.0, 77%)을 불투명 백색 고체로 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ: (8.52-8.56 (m, 2H), 8.37 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.31 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.99-8.06 (m, 2H), 7.78-7.85 (m, 3H), 7.63 (dd, J = 9, 1.5 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 9 Hz, 1H), 6.16-6.19 (m, 1H), 5.64-6.69 (m, 1H), 5.62 (s, 2H), 4.72-4.79 (m, 2H), 4.50-4.65 (m, 2H), 4.42-4.47 (m, 1H), 3.96 (s, 3H), 2.99-3.07 (m, 1H), 2.63-2.70 (m, 1H), 2.10-2.30 (m, 4H), (1.42-2.09 (m, 31H).

[0213]

실시예 10



[0214]

[0215]

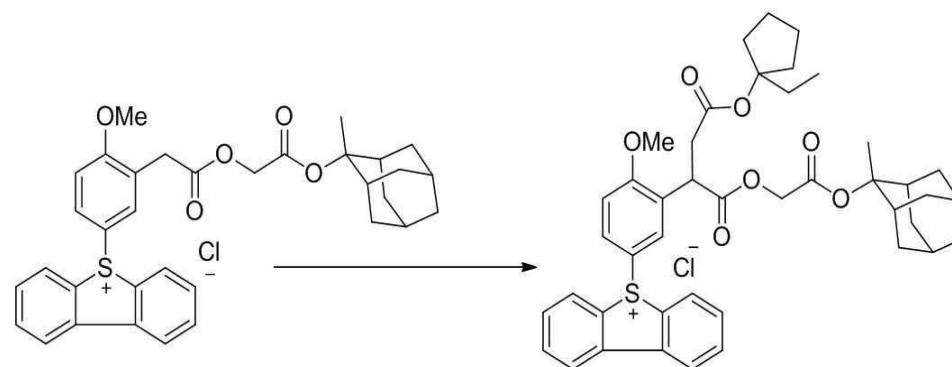
**5-(4-메톡시-3-(4-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-디벤조티오페놈 4-(((4R)-4-(10,13-디메틸-3,7,12-트리옥소헥사데카히드로-1H-시클로펜타페난트렌-17-일)펜타노일)옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설포네이트**

[0216]

5-(4-메톡시-3-(4-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-디벤조티오페놈 클로라이드(15.0 g, 18.8 mmol) 및 소듐 4-(((4R)-4-(10,13-디메틸-3,7,12-트리옥소헥사데카히드로-1H-시클로펜타[*a*]페난트렌-17-일)펜타노일)옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설포네이트(12.1 g, 19.2 mmol)를 DCM(200 mL) 및 물(200 mL)에 녹이고, 25℃에서 밤새 교반하였다. 층을 분리하고, 수상을 디클로로메탄(100 mL)으로 추출한 뒤, 모인 유기층을 수세(10x 200 mL)하고, 감압 하에서 농축하여 표제 화합물(23.5 g, 91%)을 백색 고체로 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ: 8.52-8.56 (m, 2H), 8.35 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.29 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.00-8.07 (m, 2H), 7.78-7.86 (m, 3H), 7.60 (dd, J = 9, 2 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 9 Hz, 1H), 5.62 (s, 2H), 4.54-4.67 (m, 2H), 4.5 (vis t, J = 11 Hz, 1H), 4.32 (t, J = 7 Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 2.99-3.19 (m, 3H), 2.92 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.64-2.84 (m, 4H), 1.27-2.55 (m, 55H), 1.11 (s, 3H), 0.84 (d, J = 6.5 Hz, 3H).

[0217]

실시예 11



[0218]

[0219]

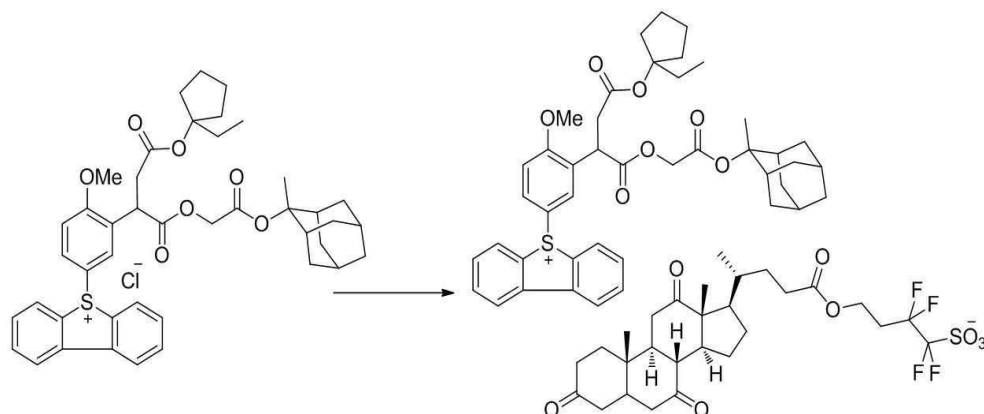
**5-(3-(4-((1-에틸시클로펜틸)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)-4-메톡시페닐)-디벤조티오페놈 클로라이드**

[0220]

5-(4-메톡시-3-(4-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-디벤조티오페늄 클로라이드(6.00 g, 10.2 mmol), 1-에틸시클로펜틸 2-클로로아세테이트(2.12 g, 11.2 mmol), 소듐 요오다이드(1.52 g, 10.2 mmol), 및 세슘 카보네이트(4.95 g, 15.2 mmol)를 DMF(25 mL)에 녹이고, 25°C에서 48시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 물(100 mL)로 퀀칭하고, DCM(3x 100 mL)으로 추출한 뒤, 모인 유기층을 수세(4x 100 mL)하고, 점성 오일로 농축하였으며, 이를 MTBE(250 mL) 내에서 침전시켰다. 조고형분(crude solid)을 여과하고, 실리카 겔 플래시 컬럼 크로마토그래피(TEA 중화, DCM 용출)를 통해 정제하여 표제 화합물(5.80 g, 77%)을 백색 고체로 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ )  $\delta$ : 8.50-8.58 (m, 3H), 8.42 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.98-8.07 (m, 2H), 7.88 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H), 7.76-7.86 (m, 2H), 7.67 (dd,  $J$  = 10, 2.1 Hz, 1H), 7.29 (d,  $J$  = 10 Hz, 1H), 4.54-4.90 (m, 4H), 4.44 (dd,  $J$  = 8.7, 6 Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.81 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 2.94-3.04 (m, 1H), 2.61 (dd,  $J$  = 16.5, 5.8 Hz, 1H), 2.21-2.28 (m, 2H), 1.51-2.10 (m, 13 H), 1.46 (t,  $J$  = 6 Hz, 2H), 1.31 (s, 3H), 0.82-0.95 (m, 4H), 0.77 (t,  $J$  = 6 Hz, 3H).

[0221]

실시예 12



[0222]

[0223]

5-(3-(4-((1-에틸시클로펜틸)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)-4-메톡시페닐)-디벤조티오펜-5-옴 4-(((4R)-4-(10,13-디메틸-3,7,12-트리옥소헥사데카히드로-1H-시클로펜타[a]페난트렌-17-일)펜타노일)옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설포네이트

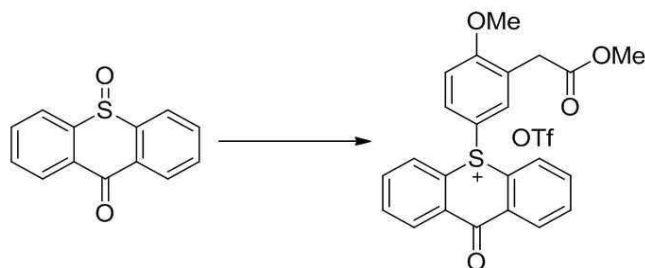
[0224]

5-(3-(4-((1-에틸시클로펜틸)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)-4-메톡시페닐)-디벤조티오펜 클로라이드(2.50 g, 3.35 mmol) 및 소듐 4-(((4R)-4-(10,13-디메틸-3,7,12-트리옥소헥사데카히드로-1H-시클로펜타[a]페난트렌-17-일)펜타노일)옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설포네이트(2.23 g, 3.52 mmol)를 DCM(50 mL) 및 물(50 mL)에 녹이고, 25°C에서 밤새 교반하였다. 층을 분리하고, 수상을 디클로로메탄(50 mL)으로 추출한 뒤, 모인 유기층을 수세(7x 75 mL)하고, 감압 하에서 농축하여 표제 화합물(3.47 g, 78%)을 백색 고체로 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ )  $\delta$ : 8.51-8.57 (m, 2H), 8.36 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 8.28 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 8.00-8.08 (m, 2H), 7.77-7.90 (m, 3H), 7.55 (dd,  $J$  = 8.7, 2.4 Hz, 1H), 7.31 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H), 4.52-4.70 (m, 2 H), 4.41-4.48 (m, 3H), 4.32 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.77 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 2.20-3.20 (m, 15 H), 1.23-2.15 (m, 41H), 1.11 (s, 3H), 0.82-0.95 (m, 3H), 0.77 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H).





[0233] 실시예 15



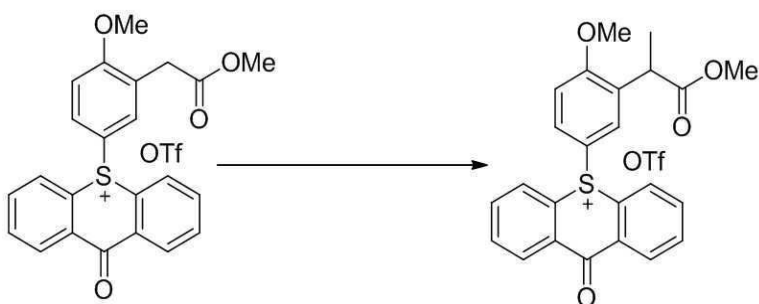
[0234]

[0235] 10-(4-메톡시-3-(2-메톡시-2-옥소에틸)페닐)-9-옥소-9,10-디히드로티오크산틸륨 트리플레이트

[0236]

트리플산(7.3 mL, 43.4 mmol)을, 티오크산톤 옥사이드(5.00 g, 21.7 mmol) 및 메틸 2-(2-메톡시페닐)아세테이트(4.31 g, 23.9 mmol)의 DCM(60 mL) 용액에  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 적가하고,  $25^{\circ}\text{C}$ 로 밤새 서서히 승온시켰다. 반응 혼합물을 물(100 mL)로 퀀칭하고, 층을 분리한 후, 수상을 수세(4x 100 mL)하고 농축하여 조 고형분을 얻었다. 조 고형분을 최소량의 아세톤(minima acetone)에 녹이고, MTBE(1L) 내에서 침전시킨 후, 여과하여 표제 화합물(10.0 g, 85%)을 백색 고체로 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ )  $\delta$ : 8.66-8.69 (m, 2H), 8.19-8.22 (m, 3H), 8.10-8.13 (m, 4H), 7.91 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.37 (d,  $J = 9$  Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.61 (s, 2H), 3.57 (s, 3H).

[0237] 실시예 16



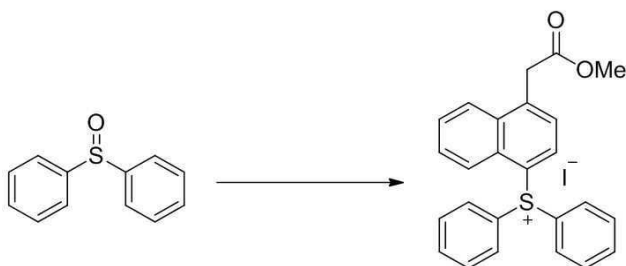
[0238]

[0239] 10-(4-메톡시-3-(1-메톡시-1-옥소프로판-2-일)페닐)-9-옥소-9,10-디히드로티오크산틸륨 트리플레이트

[0240]

10-(4-메톡시-3-(2-메톡시-2-옥소에틸)페닐)-9-옥소-9,10-디히드로티오크산틸륨 트리플레이트(3.00 g, 5.55 mmol), 메틸 요오다이드(3.9 g, 27.7 mmol) 및 세슘 카보네이트(3.6 g, 11.1 mmol)를 DMF(25 mL)에 녹이고,  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 물(100 mL)로 희석하고, DCM(2x 75 mL)으로 추출하였다. 모인 유기층을 수세(4x 100 mL)하고, 점성 오일로 농축하였으며, 이를 MTBE(400 mL) 내에서 침전시키고 여과하여 표제 화합물(2.35 g, 64%)을 밝은 오렌지색 고체로 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ )  $\delta$ : 8.62-8.66 (m, 2H), 8.29-8.33 (m, 2H), 8.06-8.12 (m, 5 H), 8.03 (d,  $J = 2$ , 1H), 7.34 (d,  $J = 9$  Hz, 1H), 3.99 (q,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 1.35 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3H).

[0241] 실시예 17



[0242]

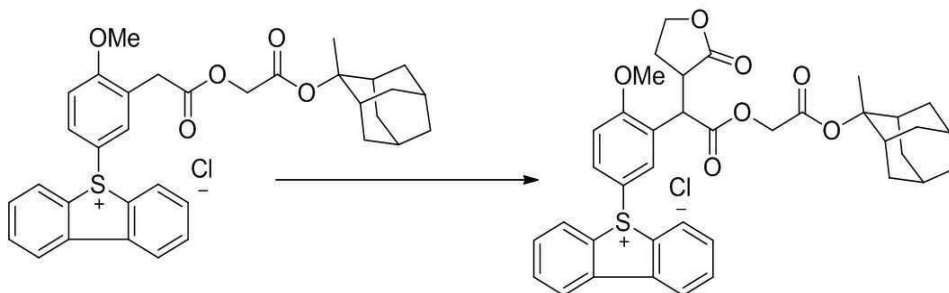
[0243] (4-(2-메톡시-2-옥소에틸)나프탈렌-1-일)디페닐설포늄 요오다이드

[0244]

트리플산 무수물(16.6 mL, 0.099 mmol)을, 디페닐설포사이드(10.0 g, 49.4 mmol) 및 메틸 2-(나프탈렌-1-일)아

세테이트(10.9 g, 54.5 mmol)의 DCM(100 mL) 용액에  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 적가하고, 3시간 동안 교반하였다. 물(50 mL)을 서서히 가하여 반응을 퀸칭하고, 실온으로 천천히 승온하였다. 층을 분리하고, 유기층을 2M 소듐 요오다이드 수용액(10x 100 mL), 및 물(3x 100 mL)로 세척한 뒤, 점성 오일로 농축하였으며, 이를 MTBE(600 mL) 내에서 침전시켜 표제 화합물(18.7 g, 74%)을 밝은 갈색 흡습성 고체로 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ )  $\delta$ : 8.48-8.51 (m, 1H), 8.30-8.33 (m, 1H), 8.03-8.10 (m, 3H), 7.75-7.99 (m, 8H), 7.72 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H). 4.39 (s, 2H), 3.68 (s, 3H).

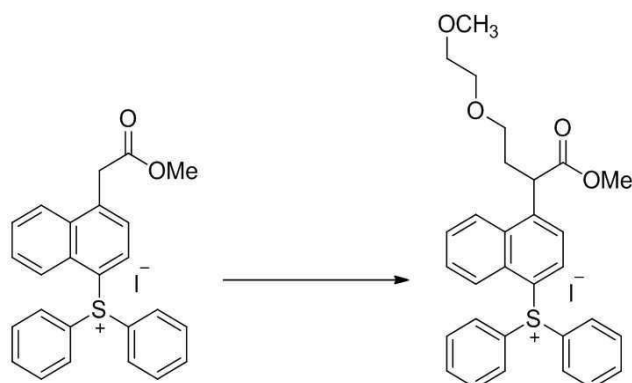
## 실시예 18



5-(4-메톡시-3-(2-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라히드로푸란-3-일)에틸)페닐)-디벤조티오페늄 클로라이드

5-(4-메톡시-3-(4-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-디벤조티오펜 클로라이드(6.00 g, 10.2 mmol), (R,S)-3-브로모히드로푸란-2(3H)-온(1.84 g, 11.2 mmol), 및 세슘 카보네이트(4.95g, 15.2 mmol)를 DMF(25 mL)에 녹이고, 25℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 물(100 mL)로 희석하고, DCM(2x 50 mL)으로 추출하였다. 모인 유기층을 수세(4x 75 mL)하고, 점성 오일로 농축하였으며, 이를 MTBE(500 mL) 내에서 침전시키고 여과하였다. 조 고형분을 실리카 겔 플래시 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 표제 화합물(5.54 g, 71%)을 디아스테레오머(diastereomers)의 혼합물인 갈색 고체로 얻었고, 이를 아세톤으로부터의 재결정을 통해 추가로 정제하여 표제 화합물(2.71g, 35%)을 백색 고체로 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ: 8.43-8.52 (m, 2H), 8.32 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.23 (dd, J = 19, 8 Hz, 1H), 7.92-7.96 (m, 2H), 7.71-7.74 (m, 2H), 7.65 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 7.24-7.39 (m, 1H), 7.18-7.23 (m, 1H), 5.57 (s, 2H), 4.49 (d, J = 5 Hz, 1H), 4.31 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 4.23 (d, J = 7 Hz, 1H), 4.07-4.15 (m, 2H), 3.81 (d, J = 13 Hz, 3H), 3.39-3.44 (m, 1H), 3.12-3.15 (m, 1), 1.32-2.27 (m, 17H).

## 실시예 19

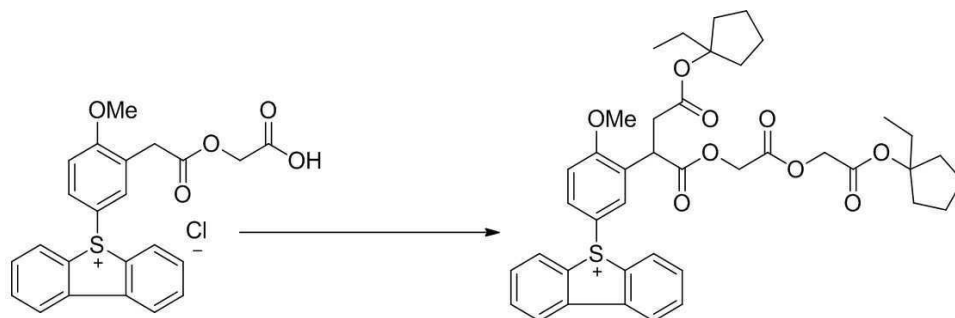


(4-(1-메톡시-4-(2-메톡시에톡시)-1-옥소부탄-2-일)나프탈렌-1-일)디페닐설폰늄 요오다이드

(4-(2-메톡시-2-옥소에틸)나프탈렌-1-일)디페닐설포늄 요오다이드(5.00 g, 9.76 mmol), 1-브로모-2-(2-메톡시에톡시)에탄(1.96 g, 10.7 mmol), 소듐 요오다이드(2.93 g, 19.5 mmol) 및 세슘 카보네이트(6.34 g, 19.5 mmol)를 DMF(40 mL)에 녹이고, 25℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 물(100 mL)로 킁치고, DCM(2x 75 mL)으로 추출하였다. 모인 유기층을 수세(4x 100 mL)하고, 절성 오일로 농축하였으며, 이를 MTBE(750 mL) 내에

서 침전시키고 여과하였다. 조 혼합물을 실리카 겔 플래시 컬럼 크로마토그래피(TEA 중화, DCM 용출)를 통해 추가정제하여 표제 화합물을 백색 고체로 얻었다.

[0253] 실시예 20

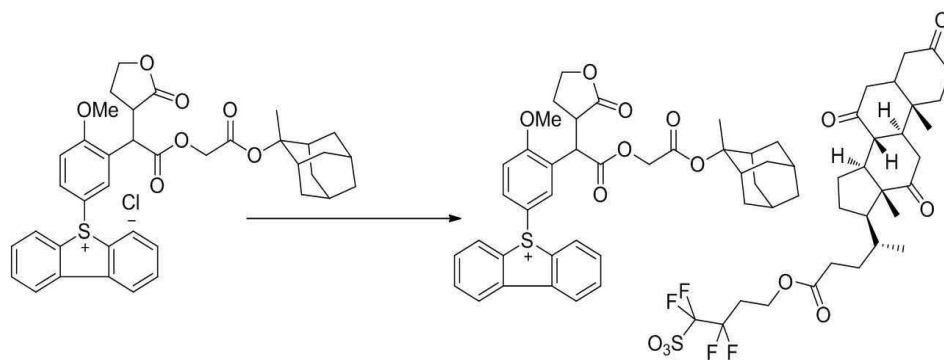


[0254]

[0255] 5-(3-(4-((1-에틸시클로펜틸)옥시)-1-(2-(2-((1-에틸시클로펜틸)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)-4-메톡시페닐)디벤조티오페늄 클로라이드

[0256] 5-(3-(2-(카복시메톡시)-2-옥소에틸)-4-메톡시페닐)-디벤조티오페늄 클로라이드(5.00 g, 11.8 mmol), 1-에틸시클로펜틸 2-클로로아세테이트(4.98 g, 26.0 mmol), 소듐 요오다이드(3.54 g, 23.6 mmol) 및 세슘 카보네이트(11.5 g, 35.4 mmol)를 DMF(50 mL)에 녹이고, 25℃에서 48시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 물(100 mL)로 퀀칭하고, DCM(2x 75 mL)으로 추출한 뒤, 모인 유기층을 수세(4x 100 mL)하고, 점성 오일로 농축하였으며, 이를 MTBE(750 mL) 내에서 침전시키고 여과하였다. 조 혼합물을 실리카 겔 플래시 컬럼 크로마토그래피(TEA 중화, DCM 용출)를 통해 추가정제하여 표제 화합물을 백색 고체로 얻었다.

[0257] 실시예 21

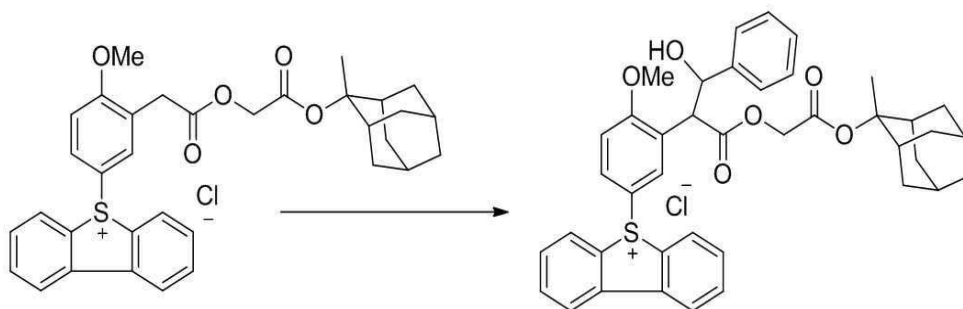


[0258]

[0259] 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라히드로푸란-3-일)에틸)페닐)-디벤조티오페늄 4-(((4R)-4-(10,13-디메틸-3,7,12-트리옥소헥사데카히드로-1H-시클로펜타페난트렌-17-일)펜타노일)옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설포네이트

[0260] 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라히드로푸란-3-일)에틸)페닐)-디벤조티오페늄 클로라이드(10 g, 14.8 mmol) 및 소듐 4-(((4R)-4-(10,13-디메틸-3,7,12-트리옥소헥사데카히드로-1H-시클로펜타페난트렌-17-일)펜타노일)옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설포네이트(9.86 g, 15.6 mmol)를 DCM(250 mL) 및 물(250 mL)에 녹이고, 25℃에서 밤새 교반하였다. 층을 분리하고, 유기층을 수세(10x 200 mL)하고, 감압 하에서 농축하여 표제 화합물을 백색 고체로 얻었다.

[0261] 실시예 22



[0262]

[0263] 5-(3-(1-히드록시-3-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-3-옥소-1-페닐프로판-2-일)-4-메톡시페닐)-디벤조티오페늄 클로라이드

[0264] DMF(15 mL) 중의 펜탄알(1.53 g, 17.8 mmol)을, 0℃에서 교반중인 5-(4-메톡시-3-(2-(2-((2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소에틸)페닐)-디벤조티오페늄 클로라이드(10g, 16.9 mmol) 및 세슘 카보네이트(11.0 g, 33.8 mmol)의 DMF(60 mL) 용액에 서서히 가하였다. 첨가가 모두 완료된 후, 반응 혼합물을 25℃로 승온하고 18시간 동안 교반하였다. 결과 용액을 물(200 mL)로 퀀칭하고, DCM(2x 150 mL)으로 추출한 뒤, 모인 유기층을 수세(4x 200 mL)하고, 점성 오일로 농축하였으며, 이를 MTBE(1 L)로부터 침전시키고 여과하였다. 조 혼합물을 실리카 겔 플래시 컬럼 크로마토그래피(TEA 중화, DCM 용출)를 통해 추가정제하여 표제 화합물을 백색 고체로 얻었다.

[0265] 실시예 23: 산 발생제 유닛을 갖는 폴리머의 제조

[0266] 2-페닐프로판-2-일 메타크릴레이트(0.39g), 2-옥소테트라히드로푸란-3-일 메타크릴레이트(0.33g), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-히드록시프로판-2-일)시클로헥실 메타크릴레이트(0.57 g) 및 5-(4-(2-(1-에틸시클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오페늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트(0.31 g)를 12.81g의 아세토니트릴/테트라히드로푸란(2/1 v/v)에 녹여서 힐 용액(Heel solution)을 제조하였다. 2-페닐프로판-2-일 메타크릴레이트(185.54 g, 0.967 mol), 2-옥소테트라히드로푸란-3-일 메타크릴레이트(204.27 g, 1.26 mol), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-히드록시프로판-2-일)시클로헥실 메타크릴레이트(127.98 g, 0.29 mol) 및 5-(4-(2-(1-에틸시클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오페늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트(81.5 g, 0.132 mol)를 606g의 에틸 아세테이트: γ-부티로락톤(30/70 v/v)에 녹여서 피드 용액(Feed solution)을 제조하였다. 65.96 g의 개시제(V-65)를 66 g의 아세토니트릴/테트라히드로푸란(2/1 v/v)에 녹여서 개시제 용액을 제조하였다. 플라스크 내의 반응을 모니터링하기 위해 물 컨텐서 및 온도계가 구비된 2L 3-구 둥근 바닥 플라스크 내에서 중합을 실시하였다. 오버헤드 교반기를 사용하여 내용물을 교반하였다. 반응기는 힐 용액으로 채워졌으며, 내용물은 75℃로 가열되었다. 피드 용액 및 개시제 용액은 시린지 펌프를 사용하여 4시간에 걸쳐 반응기 내로 공급되었다. 이어서 내용물을 추가로 2시간 동안 교반하였고, 히드로퀴논(2.0 g)을 사용하여 반응을 퀀칭하였다. 내용물을 실온으로 식히고, 10x (중량 기준) IPE/MeOH 95/5(w/w)로부터 두 번 침전시켰다. 각 침전 단계 후에, 얻어진 폴리머를 50℃에서 24시간 동안 진공 건조하여, 500 g의 폴리머를 수득하였다.

[0267] 실시예 24: 산 발생제 유닛을 갖는 폴리머의 제조

[0268] 실시예 23에서 사용된 것과 동일한 공정을 사용하여 폴리머를 제조하였으며, 단, 5-페닐-5H-디벤조[b,d]티오페늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트를 5-(4-(2-(1-에틸시클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오페늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트 대신 사용하였다.

[0269] 실시예 25: 산 발생제 유닛을 갖는 폴리머의 제조

[0270] 실시예 23에서 사용된 것과 동일한 공정을 사용하여 폴리머를 제조하였으며, 단, 5-(4-(tert-부틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오페늄-5-옴 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트를 5-(4-(2-(1-에틸시클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오페늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트 대신 사용하였다.

[0271] 실시예 26: 산 발생제 유닛을 갖는 폴리머의 제조

- [0272] 실시예 23에서 사용된 것과 동일한 공정을 사용하여 폴리머를 제조하였으며, 단, 실시예 9의 모노머를 5-(4-(2-(1-에틸시클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오페늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰에이트 대신 사용하였다.
- [0273] 실시예 27: 산 발생제 유닛을 갖는 폴리머의 제조(TBP-F2로서 Low PPMA)
- [0274] 실시예 23에서 사용된 것과 동일한 공정을 사용하여 폴리머를 제조하였으며, 단, 5-(4-(tert-부틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펴-5-옴 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰에이트를 5-(4-(2-(1-에틸시클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오페늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰에이트 대신 사용하였고, 10 mol% 적은 2-페닐프로판-2-일 메타크릴레이트가 사용되었으며, 2-옥소테트라히드로푸란-3-일 메타크릴레이트에 의해 대체되었다.
- [0275] 실시예 28: 포토레지스트 조성물의 후속 제조 및 처리
- [0276] 성분 1로서 7.952 g의, 실시예 10 폴리머 10 wt% 용액(에틸 락테이트); 성분 2로서 9.289 g의, 5-(4-(2-(1-에틸시클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오페늄 3-히드록시아다만탄-아세톡시-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설폰에이트인 산 발생제 2wt% 용액(에틸 락테이트); 성분 3으로서 0.932 g의, 테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민 0.5wt% 용액(에틸 락테이트); 성분 4로서 0.680 g의, (1r,3s,5R,7S)-3-히드록시아다만탄-1-카복시산, 5-(4-(2-((1-에틸시클로펜틸)옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펴-5-옴 염 2wt% 용액(에틸 락테이트); 성분 5로서 0.159 g의, 불소화 계면활성제(Omnova PF656) 0.5wt% 용액(에틸 락테이트); 성분 6로서 9.287 g의 에틸 락테이트; 및 성분 7로서 11.700 g의 2-히드록시이소부티르산 메틸 에스테르;를 조합하여 포지티브-톤 포토레지스트 조성물을 제조하였다. 배합된 레지스트를 0.01  $\mu\text{m}$  PTFE 필터에 통과시켰다. 이렇게 제조된 레지스트를 실리콘 웨이퍼 상에 스핀코팅하고, 소프트베이킹하여 캐리어 용매를 제거한 뒤, 포토마스크를 통과하여 EUV 조사선에 노광시켰다. 이어서 이미지화된 레지스트 층을 110°C에서 60초간 베이킹한 뒤, 수성 알칼리 조성물로 현상하였다.
- [0277] 실시예 29-41: 포토레지스트 조성물
- [0278] 표 1에 따라 적절히 변화시키면서, 실시예 28에 의거하여 포토레지스트 조성물을 제조 및 처리하였다.



[0279] 표 1: 포토레지스트 성분

실시예:	성분 1	성분 2	성분 3	성분 4	성분 5	성분 6	성분 7
29	실시예 23 [55.432]	[94.235]	[13.304]		[1.109]	[48.170]	[87.750]
30	실시예 24 [10.322]	2-1 [10.071]	[0.614]	2-2 [0.619]	[0.206]	[13.543]	[14.625]
31	실시예 25 [9.378]	실시예 8 [14.794]	[0.563]	2-3 [0.626]	[0.188]	[10.386]	[14.065]
32	실시예 25 [9.389]	실시예 8 [14.811]	[0.563]	2-2 [0.558]	[0.188]	[9.866]	[14.625]
33	실시예 26 [5.333]	실시예 8 [10.373]	[0.320]	2-3 [0.356]	[0.107]	[4.737]	[8.775]
34	실시예 25 [5.371]	실시예 8 [10.175]	[0.322]	2-4 [0.359]	[0.107]	[4.887]	[8.775]
35	실시예 25 [6.425]	실시예 8 [4.819]	[0.385]	2-3 [0.429]	[0.128]	[9.039]	[8.775]
36	실시예 25 [7.482]	실시예 8 [11.802]	[0.449]	[0.640]	[0.150]	[7.778]	[11.700]
37	실시예 25 [7.201]	실시예 10 [13.369]	[0.432]	2-3 [0.481]	[0.144]	[6.673]	[11.700]
38	실시예 27 [7.506]	실시예 8 [11.841]	[0.360]	2-3 [0.501]	[0.150]	[7.942]	[11.700]
39	실시예 25 [7.275]	실시예 12 [12.993]	[0.437]	2-3 [0.486]	[0.246]	[6.964]	[11.700]
40	실시예 23 [7.238]	2-5 [13.231]	2-6 [2.171]		[0.145]	[14.675]	[12.539]
41	실시예 23 [6.439]	실시예 10 [17.415]	2-6 [1.429]		[0.129]	[9.888]	[14.700]

[0280]

[0281] 표 1에서, 참조 기호는 하기 표 2에 따른 것을 나타내면서 괄호 [] 안의 값은 실시예 28에 따라 첨가된 성분의 양(그램)을 나타내거나; 또는 합성 실시예를 직접 인용하면서 괄호 [] 안의 값은 실시예 28에 따라 첨가된 성분의 양(그램)을 나타낸다. 참조 기호 내지 대응 실시예가 없는 경우, 그 성분은 실시예 28의 대응 성분과 동일하다. 모든 샘플들은 실시예 28에 따라 처리되었다.

[0282] 표 2: 표 1에 대한 참조 기호

기호	화합물명
2-1	5-(4-(tert-부틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-옴 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(((1r,3s,5R,7S)-3-히드록시아다만탄-1-카보닐)옥시)부탄-1-설포네이트
2-2	(1r,3s,5R,7S)-3-히드록시아다만탄-1-카복실산, 5-페닐-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-옴 염
2-3	(1r,3s,5R,7S)-3-히드록시아다만탄-1-카복실산, 5-(4-(tert-부틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-옴 염
2-4	5-(4-(tert-부틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-옴 (4R)-4-((8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-디메틸-3,7,12-트리옥소헥사데카히드로-1H-시클로펜타[a]페난트렌-17-일)펜타노에이트
2-5	5-(4-(tert-부틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-옴 4-(((4R)-4-((8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-디메틸-3,7,12-트리옥소헥사데카히드로-1H-시클로펜타[a]페난트렌-17-일)펜타노일)옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로-1-설포네이트
2-6	1,1',1"-니트릴로트리스(프로판-2-올)

[0283]

[0284] 실시예 42: 리소그래피 평가

[0285] 하기 표들에 있어서, Esize, CDU, 및 EL%는 모두 이하의 방식으로 평가되었다: 비교예들은 1로 정규화되었으며, 그 결과 "◇"로 표시되었고; 매우 우수한 지표(metrics), 즉, 각 비교예 대비 최소 20% 향상을 나타내는 것은 "△"로 표시되었으며; 우수한 지표, 즉, 각 비교예 대비 최소 10% 향상을 나타내는 것은 " "로 표시되었고; 개선된 지표, 즉, 각 비교예 대비 0% 내지 10% 향상을 나타내는 것은 "■"로 표시되었으며; 유사한 지표, 즉, 각 비교예 대비 -5% 내지 0% 미만 향상을 나타내는 것은 "●"로 표시되었고; 성능 저하(underperformance)는 "○"로 표시되었다.

[0286] E-size 및 노광 위도%(exposure latitude%, EL%)는, 100nm 초점 심도(depth of focus, DoF)로 제한된 10% CD 경계를 지닌 노광량(dose) 및 초점(FEM)을 통한 임계 치수(critical dimension, CD) 데이터로부터 계산되었다. CDU는 10 FOV에 대하여 계산된 3 시그마(Sigma)이며, 각 FOV에 대하여 36 CH를 측정하였고, 이들은 모두 최적 노광/최적 초점 내에서 취하였다.

[0287] 표 3: 30nm CH 데이터. 1 미만의 정규화된 숫자는 Esize, DCU 및 ECR에 대해서 비교예보다 향상됨을 나타낸다. 1 초과인 정규화된 숫자는 EL에 대해서 비교예보다 향상됨을 나타낸다.

실시예	Esize (mJ)	CDU (nm)	CER (nm)	EL%
28 (비교예)	◇	◇	◇	◇
31	●	△	○	■
32	■	△	○	○
33	○	△	●	■
34	○	□	●	△
35	□	■	■	○
36	●	△	●	■
37	○	■	●	○
38	○	△	●	○
39				

[0288]

[0289] 표 4: 30nm CH 데이터. 1 미만의 정규화된 숫자는 Esize, DCU 및 ECR에 대해서 비교예보다 향상됨을 나타낸다. 1 초과인 정규화된 숫자는 EL에 대해서 비교예보다 향상됨을 나타낸다.

실시예	Esize (mJ)	CDU (nm)	CER (nm)	EL%
29 (비교예)	◇	◇	◇	◇
31	□	△	●	■
32	△	△	○	○
33	□	■	■	■
34	□	■	■	△
35	△	●	□	●
36	■	△	●	●
37	■	●	■	○
38	□	△	■	○
39				

[0290]

[0291] 표 5: 30nm CH 데이터. 1 미만의 정규화된 숫자는 Esize, DCU 및 ECR에 대해서 비교예보다 향상됨을 나타낸다. 1 초과인 정규화된 숫자는 EL에 대해서 비교예보다 향상됨을 나타낸다.

실시예	Esize (mJ)	CDU (nm)	CER (nm)	EL%
30 (비교예)	◇	◇	◇	◇
31	○	△	○	■
32	■	△	○	●
33	○	■	○	■
34	○	■	○	△
35	△	●	■	●
36	○	△	○	●
37	○	●	●	●
38	○	△	●	●
39				

표 6: 26nm LS 데이터. 1 미만의 정규화된 숫자는 Esize에 있어서 향상을 나타낸다.

실시예	26nm LS Esize (mJ)
39 (비교예)	◇
29 (비교예)	●
41	□

표 3-6에서 알 수 있듯이, 본 발명의 광산 발생제(PAG)를 포함하는 포토레지스트는 향상된 리소그래피 성능을 나타낸다.