



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월19일
 (11) 등록번호 10-0976988
 (24) 등록일자 2010년08월13일

(51) Int. Cl.
G03F 7/004 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2003-7011229
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2002년02월26일
 심사청구일자 2007년02월26일
 (85) 번역문제출일자 2003년08월26일
 (65) 공개번호 10-2004-0030516
 (43) 공개일자 2004년04월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2002/005609
 (87) 국제공개번호 WO 2002/69040
 국제공개일자 2002년09월06일
 (30) 우선권주장
 60/271,401 2001년02월27일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US04384037 A1*
 W01999050322 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 림 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨
 미국 매사추세츠주 01752 말보로 포리스트 스트리트 455
 (72) 발명자
 바클레이조지지.
 미국매사추세츠01522제퍼슨메인스트리트1566
 카포레일스테판제이.
 미국매사추세츠01609워체스터체스넛스트리트-아파트먼트436
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이은선, 최규팔

전체 청구항 수 : 총 28 항

심사관 : 권도훈

(54) 신규 폴리머, 폴리머 합성 방법 및 포토레지스트 조성물

(57) 요약

본 발명은 새로운 폴리머 및 그러한 폴리머의 제조 방법 및 그 폴리머를 포함하는 포토레지스트를 포함한다. 본 발명의 방법은 폴리머를 제조하기 위한 반응 혼합물의 제공 및 중합 반응의 실질적인 과정 중에 하나 이상의 중합 시약을 반응 혼합물에 추가하는 것을 포함한다. 본 발명의 폴리머를 포함하는 포토레지스트는 매우 개선된 리토그래픽 특성을 나타낸다.

(72) 발명자

카바나호로버트제이.

미국매사추세츠02139캠브리지풋담아베뉴85

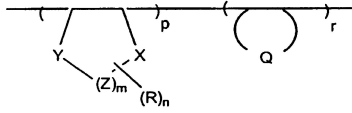
푸글리아노니콜라스

미국매사추세츠01519그래프톤다니엘르드라이브21

특허청구의 범위

청구항 1

a) 중합반응의 실질적인 과정 중에 하나 이상의 혼합된 중합 시약을 반응 혼합물에 추가하는 것을 포함하는 중합 반응에 의하여 하기의 화학식의 구조를 포함하는 폴리머를 제공하는 단계



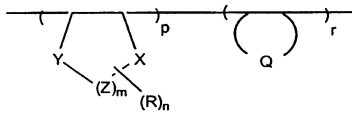
(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설피닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토에시드-불안정성 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2, 3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및

b) 폴리머를 광활성 성분과 혼합하는 단계를 포함하고;

상기 a) 단계에서 복수의 혼합된 중합 시약을 반응시키고, 다른 혼합된 중합 시약에 비하여 두 번째로 빠른 반응 속도를 가지는 혼합된 중합 시약을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 추가하는, 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 2

a) 중합된 무수 말레산기 및 하기의 화학식 구조를 포함하는 단위를 포함하는 폴리머를 제공하는 단계



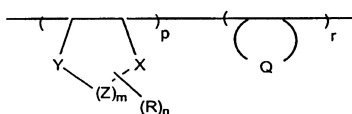
(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설피닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토에시드-불안정성 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2, 3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및

b) 폴리머를 광활성 성분과 혼합하는 단계를 포함하고;

상기 a) 단계의 폴리머는 무수 말레산을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 추가하는 것을 포함하는 중합 반응에 의해서 제공되는, 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 3

a) 중합된 아크릴레이트기 및 하기의 화학식 구조를 포함하는 단위를 포함하는 폴리머를 제공하는 단계



(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아

닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설퍼닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토에시드-불안정성 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2, 3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및

b) 폴리머를 광활성 성분과 혼합하는 단계를 포함하고;

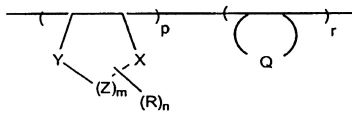
상기 a) 단계의 폴리머는 아크릴레이트 화합물을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 부가하는 것을 포함하는 중합 반응에 의해서 제공되는, 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 아크릴레이트 화합물이 포토에시드-불안정성 에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

a) 락톤 부위 및 하기의 화학식 구조를 포함하는 단위를 포함하는 폴리머를 제공하는 단계



(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설퍼닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토에시드-불안정성 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2, 3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및

b) 폴리머를 광활성 성분과 혼합하는 단계를 포함하고;

상기 a) 단계의 폴리머는 락톤 부위를 포함하는 화합물을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 부가하는 것을 포함하는 중합 반응에 의해서 제공되는, 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 혼합된 중합 시약을 반응시키고, 다른 혼합된 중합 시약에 비하여 두 번째로 빠른 반응 속도를 가지는 혼합된 중합 시약을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 부가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 혼합된 중합 시약을 반응시키고, 다른 혼합된 중합 시약에 비하여 가장 느린 속도를 가지는 혼합된 중합 시약이 중합 반응의 시작 단계에서 반응 혼합물에 존재하고, 중합 반응의 실질적인 과정 중에는 반응 혼합물에 부가되지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중합 시약을 함유하는 반응 혼합물을 중합 반응의 시작 단계에서 초기에 제공하고, 하나 이상의 추가 중합 시약을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 부가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제9항에 있어서, 반응 혼합물이 중합 반응의 시작 단계에서 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 화합물 또는 치환 또는 비치환된 헤테로알리사이클릭 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

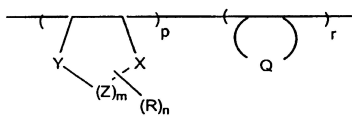
청구항 11

청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제9항에 있어서, 반응 혼합물이 중합 반응의 시작 단계에서 치환 또는 비치환된 노르보르넨 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

a) 중합반응의 실질적인 과정 중에 하나 이상의 혼합된 중합 시약을 반응 혼합물에 추가하는 것을 포함하는 중합 반응에 의하여 하기의 화학식 구조를 포함하는 폴리머를 제공하는 단계



(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설피닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토에시드-불안정성 에스터로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2, 3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및

b) 폴리머를 광활성 성분과 혼합하는 단계를 포함하고;

상기 a) 단계의 하나 이상의 중합 시약 또는 반응 혼합물이 중합 반응의 시작 단계에서 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 화합물 또는 치환 또는 비치환된 헤테로알리사이클릭 화합물을 포함하는, 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 하나 이상의 중합 시약 또는 반응 혼합물이 중합 반응의 시작 단계에서 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제12항에 있어서, 하나 이상의 중합 시약 또는 반응 혼합물이 중합 반응의 시작 단계에서 치환 또는 비치환된 탄소 헤테로알리사이클릭 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

- a) 기판 위에 제12항의 방법에 의하여 제조된 포토레지스트 조성물의 코팅층을 도포하는 단계;
- b) 포토레지스트 코팅층을 패터닝 활성 조사선에 노광시키는 단계; 및
- c) 노광된 포토레지스트 코팅층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지를 얻는 단계를 포함하는, 포토레지스트 릴리프 이미지를 형성하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 포토레지스트 층을 200nm 미만의 과장을 가지는 조사선으로 노광시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 각 중합 시약을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 부가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 반응이 자유 라디칼 매개 반응인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

청구항 27은(는) 실정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중합 시약이 불소화 올레핀, 탄소 알리사 이클릭 화합물 및 헤테로알리사이클릭 화합물로 구성된 그룹 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중합 시약이 2-메틸아다만타닐 메타크릴레이트, 2-메틸아다만타닐 아크릴레이트, 무수 말레산, 노르보르넨, 3,4-디하이드로피란, 또는 테트라플루오르에틸렌인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 각 중합 시약이 비방향족 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중합 시약이 방향족 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중합 시약이 치환 또는 비치환된 페닐 또는 치환 또는 비치환된 나프틸 부분을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

청구항 32은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중합 시약을 중합 반응의 적어도 80 퍼센트의 기간 중에 부가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 2 개의 중합 시약을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 부가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 34

청구항 34은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 라디칼 개시제 화합물을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 부가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 35

청구항 35은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제34항에 있어서, 개시제를 중합 반응의 실질적인 과정 중에서 반응 혼합물 내의 개시제의 농도를 실질적으로 일정하게 유지하기 위한 속도로 부가하는 것을 특징으로 하는 방법.

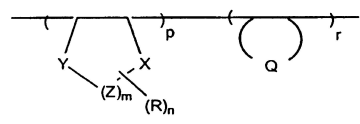
청구항 36

청구항 36은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 베셀을 초기에 하나 이상의 중합 시약으로 충전하고, 충전된 시약보다 빠른 반응 속도를 가지는 하나 이상의 중합 시약을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 반응 베셀에 부가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 37

a) 중합반응의 실질적인 과정 중에 불소화 올레핀 또는 안하이드라이드를 반응 혼합물에 부가하는 것을 포함하는 중합 반응에 의하여 하기의 화학식 구조를 포함하는 폴리머를 제공하는 단계



(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설폰, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토에시드-불안정성 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2,

3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및
 b) 폴리머를 광활성 성분과 혼합하는 단계를 포함하는 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 38

청구항 38은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제37항에 있어서, 중합반응의 실질적인 과정 중에 불소화 올레핀을 반응 혼합물에 추가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 39

제37항에 있어서, 중합반응의 실질적인 과정 중에 안하이드라이드를 반응 혼합물에 추가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 40

청구항 40은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제37항에 있어서, 하나 이상의 중합 시약이 중합 반응의 시작 단계에서 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 화합물 또는 치환 또는 비치환된 헤테로알리사이클릭 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 41

- a) 기판 위에 제37항의 방법에 의하여 제조된 포토레지스트 조성물의 코팅층을 도포하는 단계;
- b) 포토레지스트 코팅층을 패턴된 활성 조사선에 노광시키는 단계; 및
- c) 노광된 포토레지스트 코팅층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지를 얻는 단계를 포함하는, 포토레지스트 릴리프 이미지를 형성하는 방법.

청구항 42

제41항에 있어서, 포토레지스트 층을 200nm 미만의 파장을 가지는 조사선으로 노광시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 43

a) 중합반응의 실질적인 과정 중에 하나 이상의 중합 시약을 반응 혼합물에 추가하는 것을 포함하는 중합 반응에 의하여 하기의 화학식 구조를 포함하는 폴리머를 제공하는 단계



(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설피닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토에시드-불안정성 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2, 3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및

b) 폴리머를 광활성 성분과 혼합하는 단계를 포함하고,

상기 a) 단계에서 적어도 하나의 중합 시약을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 감소 속도로 추가하는 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 44

청구항 44은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제43항에 있어서, 하나 이상의 중합 시약이 중합 반응의 시작 단계에서 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 화합물 또는 치환 또는 비치환된 헤테로알리사이클릭 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 45

- a) 기관 위에 제43항의 방법에 의하여 제조된 포토레지스트 조성물의 코팅층을 도포하는 단계;
- b) 포토레지스트 코팅층을 패터닝 활성 조사선에 노광시키는 단계; 및
- c) 노광된 포토레지스트 코팅층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지를 얻는 단계를 포함하는, 포토레지스트 릴리프 이미지를 형성하는 방법.

청구항 46

청구항 46은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제45항에 있어서, 포토레지스트 층을 200nm 미만의 파장을 가지는 조사선으로 노광시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 47

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머가 삼급 알리사이클릭 그룹을 함유하는 포토에시드-불안정성 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 48

청구항 48은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머가 중합된 불소화 불포화 모노머를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 49

청구항 49은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머가 산소 환 멤버 또는 황 환 멤버를 가지는 융합된 헤테로알리사이클릭 그룹을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머 및 광활성 성분을 포함하는 조성물이 화학 증폭형 포지티브 작용성 레지스트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 53

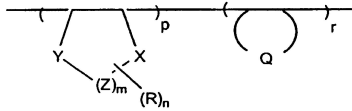
제1항, 제2항, 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리머 및 광활성 성분을 포함하는 조성물이 네거티브 작용성 레지스트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 54

청구항 54은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

- a) 중합반응의 실질적인 과정 중에 라디칼 개시제 화합물을 반응 혼합물에 부가하는 것을 포함하는 중합 반응에

의하여 하기의 화학식 구조를 포함하는 폴리머를 제공하는 단계



(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설피닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토에시드-불안정성 에스터로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2, 3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및

b) 폴리머를 광활성 성분과 혼합하는 단계를 포함하는 포토레지스트 조성물의 제조 방법.

청구항 55

청구항 55은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제54항에 있어서, 하나 이상의 중합 시약이 중합 반응의 시작 단계에서 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 화합물 또는 치환 또는 비치환된 헤테로알리사이클릭 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 56

청구항 56은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

- a) 기판 위에 제54항의 방법에 의하여 제조된 포토레지스트 조성물의 코팅층을 도포하는 단계;
- b) 포토레지스트 코팅층을 패터닝 활성 조사선에 노광시키는 단계; 및
- c) 노광된 포토레지스트 코팅층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지를 얻는 단계를 포함하는, 포토레지스트 릴리프 이미지를 형성하는 방법.

청구항 57

청구항 57은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제56항에 있어서, 포토레지스트 층을 200nm 미만의 파장을 가지는 조사선으로 노광시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

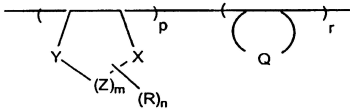
청구항 62

삭제

청구항 63

청구항 63은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

a) 중합반응의 실질적인 과정 중에 하나 이상의 중합 시약을 반응 혼합물에 추가하는 것을 포함하되, 여기에서 복수의 혼합된 중합 시약을 반응시키고, 다른 혼합된 중합 시약에 비하여 두 번째로 빠른 반응 속도를 가지는 혼합된 중합 시약이 중합 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 추가되는 것을 특징으로 하는 중합 반응에 의하여 얻어지며 하기의 화학식 구조를 포함하는 폴리머 및 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트의 코팅층을 기판 위에 도포하는 단계



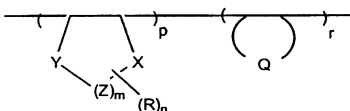
(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설피닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토애시드-불안정성 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2, 3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및

b) 포토레지스트 층을 300nm 미만의 파장을 가지는 조사선으로 노광하고 현상하여 릴리프 이미지를 얻는 단계를 포함하는, 포토레지스트 릴리프 이미지를 형성하는 방법.

청구항 64

청구항 64은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

a) 중합반응의 실질적인 과정 중에 하나 이상의 중합 시약을 반응 혼합물에 추가하는 것을 포함하되, 여기에서 복수의 혼합된 중합 시약을 반응시키고, 다른 혼합된 중합 시약에 비하여 가장 느린 속도를 가지는 혼합된 중합 시약은 중합 반응의 시작 단계에서 반응 혼합물에 존재하고 중합 반응의 실질적인 과정 중에는 반응 혼합물에 추가되지 않는 것을 특징으로 하는 중합 반응에 의하여 얻어지며 하기의 화학식 구조를 포함하는 폴리머 및 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트의 코팅층을 기판 위에 도포하는 단계



(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설피닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토애시드-불안정성 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2, 3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및

b) 포토레지스트 층을 300nm 미만의 파장을 가지는 조사선으로 노광하고 현상하여 릴리프 이미지를 얻는 단계를 포함하는, 포토레지스트 릴리프 이미지를 형성하는 방법.

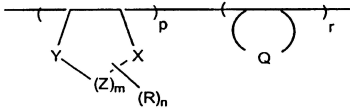
청구항 65

삭제

청구항 66

청구항 66은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

a) 중합반응의 실질적인 과정 중에 하나 이상의 중합 시약을 반응 혼합물에 추가하는 것을 포함하되, 여기에서 무수 말레산이 중합 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 추가되는 것을 특징으로 하는 중합 반응에 의하여 얻어지며 하기의 화학식 구조를 포함하는 폴리머 및 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트의 코팅층을 기관 위에 도포하는 단계



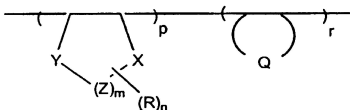
(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설피닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토에시드-불안정성 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2, 3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및

b) 포토레지스트 층을 300nm 미만의 파장을 가지는 조사선으로 노광하고 현상하여 릴리프 이미지를 얻는 단계를 포함하는, 포토레지스트 릴리프 이미지를 형성하는 방법.

청구항 67

청구항 67은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

a) 중합반응의 실질적인 과정 중에 하나 이상의 중합 시약을 반응 혼합물에 추가하는 것을 포함하되, 여기에서 아크릴레이트 화합물이 중합 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 추가되는 것을 특징으로 하는 중합 반응에 의하여 얻어지며 하기의 화학식 구조를 포함하는 폴리머 및 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트의 코팅층을 기관 위에 도포하는 단계



(상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이되, X, Y 또는 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고; Q는 폴리머 골격에 융합된 치환 또는 비치환된 탄소 알리사이클릭 그룹이며; 각각의 R은 수소가 아닌 치환체로서 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알카노일, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬티오, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설피닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬설포닐, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 카르복시 및 포토에시드-불안정성 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 같거나 다른 그룹이고; p 및 r은 각 단위의 몰 분율로, p 및 r은 각각 0보다 크며; m은 1, 2, 3 또는 4이고; n은 0 또는 1부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수임); 및

b) 포토레지스트 층을 300nm 미만의 파장을 가지는 조사선으로 노광하고 현상하여 릴리프 이미지를 얻는 단계를 포함하는, 포토레지스트 릴리프 이미지를 형성하는 방법.

청구항 68

청구항 68은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제67항에 있어서, 아크릴레이트 화합물이 포토에시드-불안정성 에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 69

청구항 69은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1항, 제 2항, 제 3항, 제 5항, 제 12항, 제 37항, 제 43항 및 제 54항 중 어느 한항에 있어서, 상기 X, Y

및 Z 중 둘 이하가 산소 또는 황인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 70

청구항 70은(는) 실정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 63항, 제 64항, 제 66항 및 제 67항 중 어느 한항에 있어서, 상기 X, Y 및 Z 중 둘 이하가 산소 또는 황인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

- 청구항 85
삭제
- 청구항 86
삭제
- 청구항 87
삭제
- 청구항 88
삭제
- 청구항 89
삭제
- 청구항 90
삭제
- 청구항 91
삭제
- 청구항 92
삭제
- 청구항 93
삭제
- 청구항 94
삭제
- 청구항 95
삭제
- 청구항 96
삭제
- 청구항 97
삭제
- 청구항 98
삭제
- 청구항 99
삭제
- 청구항 100
삭제

- 청구항 101
삭제
- 청구항 102
삭제
- 청구항 103
삭제
- 청구항 104
삭제
- 청구항 105
삭제
- 청구항 106
삭제
- 청구항 107
삭제
- 청구항 108
삭제
- 청구항 109
삭제
- 청구항 110
삭제
- 청구항 111
삭제
- 청구항 112
삭제
- 청구항 113
삭제
- 청구항 114
삭제
- 청구항 115
삭제
- 청구항 116
삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 출원은 2001년 2월 27일에 출원되고 그 전부가 본원에 삼입된 미국 가출원 제60/271,401호의 이익을 주장한다.
- [0002] 본 발명은 폴리머를 포함하는 포토레지스에 대한 상당히 개선된 리토그래피 (lithography) 결과를 나타내는 새로운 폴리머 및 그러한 폴리머를 생산하는 방법 및 그 폴리머를 포함하는 포토레지스트에 관한 것이다. 본 발명의 합성방법은 폴리머 합성 과정 중에 발생하는 반응 혼합물에 하나 이상의 폴리머 프리커서 (precursor)를 일반적 또는 실질적으로 연속하여 추가하는 것을 포함한다. 본 발명의 바람직한 폴리머는 서브-250nm 또는 서브-200nm와 같은 단파장, 특히 248nm, 193nm, 157nm에서 이미지화되는 포토레지스트의 사용에 유용하다.

배경기술

- [0003] 포토레지스트는 기판에 이미지를 전사하기 위해 사용되는 감광성 필름이다. 포토레지스트의 코팅층을 기판상에 형성한 다음, 포토레지스트 층을 포토마스크 (photomask)를 통해 활성화 조사(activating radiation)원에 노광시킨다. 포토마스크는 활성화 조사선에 불투명한 영역 및 활성화 조사선에 투명한 다른 영역을 갖는다. 활성화 조사선에 노광되면 포토레지스트 코팅의 광유도된(photoinduced) 화학적 변형이 일어나며 이로 인해 포토마스크 패턴이 포토레지스트-코팅된 기판으로 전사된다. 노광후, 포토레지스트를 현상하여 기판의 선택적 처리가 가능한 릴리프(relief) 이미지를 제공한다.
- [0004] 포토레지스트는 포지티브(positive)-작용성이거나 네거티브(negative)-작용성일 수 있다. 대부분의 네거티브-작용성 포토레지스트의 경우, 활성화 조사선에 노광된 코팅층 부분은 포토레지스트 조성물의 중합가능한 시약과 광활성 화합물의반응으로 중합되거나 가교결합된다. 그 결과, 노광된 코팅 부분은 비노광된 부분보다 현상액에 덜 용해된다. 포지티브-작용성 포토레지스트의 경우, 노광된 부분은 현상액에 보다 잘 용해되는 반면, 노광되지 않은 영역은 현상액에 비교적 덜 용해된 채로 존재한다.
- [0005] 특히 최근에는, 서브-미크론(sub-micron) 이미지의 형성을 위해서나 기타 고성능 적용예를 위해 화학적 증폭형 레지스트 사용이 점점 더 증가하고 있다. 이러한 포토레지스트는 네거티브 작용성이거나 포지티브 작용성일 수

있으며, 일반적으로 광발생 산 1 단위당 다수의 가교결합 과정(네거티브 작용성 레지스트의 경우) 또는 탈보호 반응(포지티브 작용성 레지스트의 경우)을 포함한다. 화학적-증폭형 포지티브 레지스트의 경우, 포토레지스트 바인더로부터 펜던트(pendant)된 특정의 "블록킹 (blocking)" 그룹을 분리하거나, 포토레지스트 바인더 골격 (backbone)을 포함하는 특정의 그룹을 분리하기 위하여 특정의 양이온성 광개시제가 사용되고 있다(참조예: 미국 특허 제 5,075,199 호; 4,968,581 호; 4,883,740 호; 4,810,613 호 및 4,491,628 호 및 캐나다 특허 출원 제 2,001,384 호). 레지스트의 코팅층이 노광되어 블록킹 그룹이 분리될 때, 예를 들어 카르복실 또는 이미드와 같은 극성 작용 그룹이 형성되고 그에 따라 레지스트 코팅층의 노광 및 비노광 영역간에 상이한 용해도 특성이 나타나게 된다(참조: R.D. Allen et al., Proceedings of SPIE, 2724:334-343(1996) 및 P. Trefonas et al. Proceedings of the 11th International Conference on Photopolymers(Soc. Of Plastics Engineers), pp 44-58(Oct. 6, 1997)).

[0006] 결과적으로, 약 250 nm 이하, 또는 심지어 약 200 nm 이하의 노광 조사선을 포함한 단파장 조사선, 예를 들어 약 248 nm(KrF 레이저에 의해 제공) 또는 193 nm(ArF 노광 도구에 의해 제공) 파장으로 광이미지화될 수 있는 포토레지스트에 관심이 모아지고 있다(참조: 유럽 공개 출원 EP915382A2). 최근에는 157nm에서 이미지화가 제안되었다.(참조: Kunz et al., SPIE Proceedings, (Advanced in Resist Technology), vol. 3678, pages 13-23(1999)) 이러한 단 노광 파장을 사용함으로써 보다 작은 선폭을 형성시키는 것이 가능할 수 있다. 따라서, 248 nm 또는 193 nm 또는 157nm 노광시 고해상도의 이미지를 제공하는 포토레지스트는 지극히 작은(예를 들어 서브-0.25 μm) 선폭을 형성할 수 있으며, 이는 예를 들어 회로 밀도를 높이고 디바이스(device) 성능을 향상시키기 위하여 산업적으로 좀더 작은 크기의 회로 패턴을 끊임없이 갈망하는 욕구를 충족시킨다.

[0007] 그러나, 현재 많은 포토레지스트는 일반적으로 비교적 장파장, 예를 들어 G-라인(436 nm) 및 I-라인(365 nm)에서 이미지화되도록 디자인되었으며, 일반적으로 서브-200 nm와 같은 단파장에서 이미지화하기에 적합치 않다. 좀더 짧은 파장의 레지스트, 예를 들어 248 nm 노광에 효과적인 것은 또한 서브-200 nm, 예를 들어 193 nm 및 157nm 이미지화에 적절치 않다.

[0008] 따라서, 새로운 포토레지스트 조성물, 특히 서브-200 nm 노광 파장과 같은 단파장, 특히 특히 193 nm 및 157nm에서 이미지화될 수 있는 레지스트 조성물이 요망된다.

[0009] 발명의 요약

[0010] 이에 본 발명자들은 신규한 폴리머들 및 수지 성분으로 그 폴리머로 이루어진 포토레지스트 조성물을 개발하였다. 본 발명의 포토레지스트 조성물은 서브-300nm 및 서브-200nm 이하의 파장을 포함하는 단파장에 노출되는 경우, 고해상도의 릴리프 이미지를 제공할 수 있다.

[0011] 본 발명자들은 또한 포토레지스트 수지 성분에 매우 유용한 폴리머들의 새로운 합성 방법을 개발하였다. 본 발명의 합성 방법은 폴리머 합성의 과정에서 하나 이상의 폴리머 프리커서(precursor)(즉, 불포화 모노머 또는 올리고머) 및/또는 다른 반응물(즉, 개시제)를 추가시키는 것을 포함한다.

[0012] 본 발명자들은 놀랍게도 이러한 하나 이상의 중합 반응물의 연장된 부가 또는 연속적인 공급이 폴리머의 균질성을 개선시킨다는 것을 발견했다. 즉, 폴리머는 다른 방법, 즉 회분 합성 공정에 의해 생산된 상응하는 폴리머에 비하여 개개의 폴리머 사슬에 걸쳐서 또한 폴리머의 분자량 분포에 대해서 더욱 균일한 반복 단위(repeat unit)의 분포를 가진다

[0013] 본 발명자들은 또한 본 발명의 제조방법에 의해 얻어지 폴리머의 포토레지스트 조성물에서의 사용은 레지스트에 라인 에지 조도(line edge roughness)를 감소시키고 릴리프 이미지 프로파일을 강화시키는 것을 포함하는 상당히 개선된 리토그래피 성질을 부가하는 것을 발견하였다.

[0014] 본원에서, 중합 시약이란 용어는 이들이 폴리머 사슬에 혼합되는지 여부와 무관하게 중합반응에서 활성을 나타내는 화합물을 말한다. 그러므로, 중합 시약은 반응성이 있는 모노머, 올리고머 또는 다른 중합 반응의 결과로서 형성되는 폴리머에 혼합되는 폴리머 프리커서뿐만 아니라 중합 반응에서 활성이 있지만 형성된 폴리머에 혼합되지 않는 자유 라디칼 개시제 또는 사슬 전이 시약(chain transfer agent)과 같은 화합물들을 포함한다.

[0015] 본원에서, "혼합된 중합 시약"은 중합 반응의 결과로서 형성된 폴리머에 혼합되는 중합 시약을 의미한다. 더욱 특히, 여기서 언급한 "혼합된 중합 시약"은 자유 라디칼 개시제와 같은 비혼합 화합물들은 배제하고 단지 공유결합을 통하여 형성된 폴리머의 일 부분이 되는 시약들만을 포함한다. 예를 들어, 반응하여 폴리머를 형성하

는 불포화 또는 반응성 있는 모노머 또는 올리고머는 혼합된 중합 시약이다.

- [0016] 적어도 하나의 혼합된 시약을 반응의 실질적인 과정에서 반응 혼합물 또는 베셀(vessel)에 부가할 것이다. 바람직하게는 하나, 둘, 셋, 넷 또는 다섯 개의 중합 시약들을 반응 과정 중에 반응 혼합물에 부가하고, 더욱 특히, 하나, 둘 또는 세개의 중합 시약을 반응 과정 중에 부가한다. 중합 시약을 합성 반응의 실질적인 부분에 혼합하는 것에 대해 기술하면, 이 시약을 적어도 반응 시간의 30, 40, 50, 60, 70, 80 90 또는 95 퍼센트에 반응 혼합물에 부가할 수 있다. 반응 시간의 지속은 하나 이상의 혼합된 중합 시약을 반응 베셀 또는 혼합물에 부가하는 것으로 시작하고 반응 혼합물의 실질적인 냉각(즉, >20°C 또는 30°C)이나 저지 또는 다른 반응 종료로 끝나는 것으로 정의한다.
- [0017] 바람직하게는, 반응의 실질적인 과정 중에 부가되는 혼합된 중합 시약은 반응의 하나 이상의 중합 시약에 비하여 상대적으로 더 빠른 반응 속도를 가질 것이다. 그러므로, 예를 들어, 만일 형성된 폴리머 속에 혼합되는(여기에서는 혼합된 중합 시약이라고 한다.) 둘, 셋, 넷 또는 다섯 개의 구별되는 반응 모노머, 올리고머 또는 다른 중합 시약이 반응한다면, 바람직하게는 적어도 가장 빠른 반응속도를 가지는 하나 또는 두개의 시약을 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 부가한다.
- [0018] 여기에서 언급한 바와 같이, 복수의 혼합된 중합 시약의 상대적 반응 속도는 특정 반응 시약의 시간에 따른 농도의 변화를 측정하여 결정하고, 특히 March, *Advanced Organic Chemistry*, page 223(Fourth Edition, Jhon Wiley)에 기술되고 공지된 것 처럼 연속 또는 주기적 스펙트라 리딩(spectra readings)에 의해 측정한다. 복수의 혼합된 중합 시약의 반응 속도의 측정에 대한 바람직한 프로토콜은 다음과 같다: 코폴리머를 형성하는 복수의 혼합된 중합 시약은 바람직하게는 1 몰랄 농도 및 100°C 반응 온도 또는 반응을 유도시키는데 필요한 적어도 의 온도에서 용매 내에서 반응 베셀 내에 위치한다. 반응 혼합물 샘플들을 10분 또는 다른 정해진 간격 동안 제거시키고 그 기간동안 각 중합 시약의 소비를 ¹H NMR으로 평가한다. 예를 들어, 불포화 모노머 또는 올리고머 중합 시약에 대하여 각 불포화 시약의 올레핀 양자(olefinic proton)의 소멸을 평가할 수 있다. 따라서 상대 반응 속도를 측정할 수 있다.
- [0019] 특히 주어진 반응의 혼합된 중합 시약은 상대적인 반응 속도에 있어서 적어도 약 20 퍼센트는 차이가 나고, 특별하게는 적어도 약 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150 또는 200 퍼센트의 반응 속도의 차이와 같이 큰 차이가 난다. 따라서, 혼합된 중합 시약들은 특별한 중합 반응에 대해서 "가장 빠른", "두번째로 빠른", "가장 느린 " 등과 같이 순위를 정할 수 있다.
- [0020] 일반적으로 본 발명의 바람직한 합성 방법은 : i) 핵심적인 용매 또는 하나 이상의 구별되는 모노머 또는 다른 폴리머 프리커서 및 개시제(예를 들면, 반응 혼합물을 제공하기 위한 자유 라디칼 개시제, 애시드-프로모트(acid-promoted) 중합을 위한 산, 및 유사체)와 같은 하나 이상의 중합 시약을 반응 베셀에 충전시키고; ii) 하나 이상의 시약, 예를 들어 모노머, 다른 폴리머 프리커서 및/또는 부가적인 개시제를 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 부가하는 것을 포함한다.
- [0021] 본 발명의 폴리머들은 호모폴리머 또는, 일반적으로 더욱 바람직하게는 2, 3, 4 또는 5 또는 그 이상의 구별되는 반복 단위(repeat unit)를 포함하는 고차의 폴리머, 즉 코폴리머, 터폴리머, 테트라폴리머 및 펜타폴리머일 수 있다. 여기서 다른 언급이 없다면, 코폴리머라는 용어는 터폴리머, 테트라폴리머 및 펜타폴리머와 같은 고차의 폴리머들을 포함한다.
- [0022] 폴리머들은 하기의 그룹으로부터 선택된 시약의 중합에 의해서 생산되는 적합한 반복 단위로 이루어질 수 있다:
- [0023] 1) 전자 결핍 시약(electron deficient reagent) 또는 무수 말레산(maleic anhydride)또는 할로젠화 올레핀(halogenated olefin), 특히 테트라플루오르에틸렌(TFE)와 같은 불소화 올레핀 등과 같은 하나 이상의 전자 끌기그룹(electron-withdrawing group);
- [0024] 2) 상대적으로 전자가 풍부한 시약(비닐기의 하나, 둘 또는 세개의 카본내의 전자 끌기그룹을 포함하지 않는 올레핀 모노머와 같은), 즉 불포화 알리사이클릭(즉, 엔도- 또는 엑소사이클릭 탄소-탄소 이중 결합); 또는 절합하게는 3 내지 약 20개의 탄소, 더욱 특별하게는 노르보르넨, 사이클로헥센, 비닐 아다만틸 및 그 유사체들과 같은 4 내지 약 30개의 탄소를 가지고 있는 아사이클릭 알킬그룹; 또는 중합된 사이클릭 에테르(즉, 폴리머 골격(backbone)에 결합된 테트라하이드로퓨란기) 또는 사이클릭 티오에테르, 1 내지 12개의 탄소를 가지는 알콕시를 제공하는 것과 같은 불포화 비닐 헤테로알리사이클릭 또는 헤테로아사이클릭(특히 산소 또는 황 헤테로알리사이클릭 및 헤테로알리사이클릭);

- [0025] 선택적으로 및 종종 바람직하게는 3) 아크릴레이트(메타크릴레이트와 같은 치환된 아크릴레이트를 포함하는), 특히 t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 아다만틸 아크릴레이트, 아다만틸 메타크릴레이트, 및 그 유사체와 같은 포토애시드-불안정성 그룹(photoacid-labile group).
- [0026] 본 발명의 합성 방법에서, 반응 베셀을 적절하게 시약 2)(즉 전자가 풍부 시약)로 충전시키고, 전자 결핍 시약 1)을 반응의 과정 중에 추가한다. 자유 라디칼 개시제는 또한 반응 과정 중에 추가할 수 있고, 또는 반응의 시작 단계에서 초기 반응 혼합물에 직접 추가할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 방법은 다른 배열로 다양하게 수행할 수 있다. 예를 들어, 반응 과정 중에 복수의 시약을 반응 혼합물에 추가하기 위하여 분리된 부가 장치(예를 들어 피드라인)를 사용할 수 있다. 예를 들어, 개시제는 하나의 피드라인을 통하여 부가하고 아크릴레이트와 같은 불포화 모노머는 두 번째 피드라인을 통하여 부가할 수 있다.
- [0028] 적절하게는 반응 베셀내의 중합 시약(들)은 디옥산, DMF, 클로로포름 및 그 유사체와 같은 적당한 용매 내에 존재한다. 하나 이상의 부가된 시약은 또한 이러한 반응 용매내에서 혼합될 수 있다.
- [0029] 논의한 바와 같이, 바람직하게는 하나 이상의 중합 시약을 합성 반응의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물에 추가한다. 적당하게는, 하나 이상의 부가된 중합 시약을 총 반응시간의 적어도 약 50, 70, 80, 90 또는 95 퍼센트, 즉 반응의 실질적인 과정에서 추가한다. 이해할 수 있는 바와 같이, 반응 시간은 반응 혼합물이 냉각되거나(즉 물, 에탄올 또는 다른 알코올, 등으로) 또는 형성된 폴리머가 다른 방법으로 격리되거나, 반응 혼합물의 온도가 실질적으로 감소, 즉 실온 또는 0°C까지 감소되면 종료된다.
- [0030] 하나 이상의 중합 시약을 반응 혼합물에 추가하는 속도는 반응의 과정 중에서 실질적으로 일정하거나 반응의 과정에서 부가 속도를 변화시켜 더욱 균일한 폴리머를 생산할 수 있다. 예를 들어, 폴리머 합성의 실질적인 과정 중에 반응 혼합물 내의 개시제의 농도를 실질적으로 동일하게 유지하기 위한 정도의 속도로 개시제를 부가할 수 있다. 이와 같은 개시제의 동일한 농도는 폴리머의 균일성을 제공할 수 있다.
- [0031] 불포화 모노머 또는 올리고머를 중합 반응의 현 상태에 대응하여 변동 속도로 부가할 수 있다. 예를 들어, 아크릴레이트와 같은 불포화 모노머를 중합 반응의 과정 중에 실질적으로 선형적인 감소 속도에 따라 부가할 수 있다. 바람직하게는 아크릴레이트와 같은 불포화 모노머를 감소 속도에 따라 부가하여 중합 반응의 과정 중에 모노머 농도의 비율이 실질적으로 동일하게, 즉 중합 시약의 연속 투입 대 다른 중합 시약의 반응 혼합물 내의 농도의 비율이 실질적으로 동일하게 할 수 있다.
- [0032] 부가적으로, 반응의 실질적인 과정 중에 부가되는 중합 시약은 바람직하게는 부가 시간 동안 연속적으로 부가될 것이다. 즉, 총 부가기간 동안에 약 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 또는 45 분 이상 동안 중합 시약의 부가는 종결되지 않을 것이다. 더욱 바람직하게는, 중합 시약의 부가는 총 부가기간 동안에 약 5, 10, 15, 20 분 이상 동안 종결되지 않을 것이다.
- [0033] 본 발명의 폴리머 합성은 적합하게는 온도를 상승시킬 수 있다. 즉, 약 50°C, 또는 약 60, 70, 80 또는 90°C 위로 상승시킬 수 있으나, 약 140°C 또는 120°C 보다는 적다. 반응은 적합하게는 환류하여 진행할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 폴리머는 바람직하게는 193 nm와 같은 서브-200nm에서 이미징되는 포토레지스트에 사용되며, 따라서 바람직하게는 페닐 또는 또는 다른 방향족 그룹을 실질적으로 함유하지 않을 것이다. 예를 들어, 바람직한 폴리머는 방향족 그룹을 약 5 몰% 미만, 보다 바람직하게는 약 1 또는 2 몰% 미만, 보다 더 바람직하게는 약 0.1, 0.02, 0.04 및 0.08 몰% 미만, 보다 더욱 더 바람직하게는 약 0.01 몰% 미만으로 함유한다. 특히 193 nm에서 이미징되는 바람직한 폴리머는 방향족 그룹을 전혀 함유하지 않는다. 방향족 그룹은 서브-200 nm 조사선을 강력하게 흡수할 수 있어 이와 같은 단파장 조사선 특히 193 nm으로 이미징되는 포토레지스트에 사용되는 폴리머에 바람직하지 않다.
- [0035] 본 발명의 폴리머는 248 nm와 같은 고파장에서 이미징을 위해 사용되는 레지스트에 적절히 사용될 수 있다. 이러한 폴리머는 적합하게는 비닐 방향족 그룹, 즉 비닐페놀, 아세톡시스티렌(여기서 아세톡시기는 페놀 유닛(phenolic unit)을 제공하기 위하여 차단된다), 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐 나프탈렌 및 그 유사체 등의 중합에 의해 제공되는 방향족 그룹을 포함한다.
- [0036] 본 발명은 또한 각 라인이 약 0.40 미크론 이하, 또는 심지어 약 0.25, 0.20 또는 0.16 미크론 또는 그 이하의 라인폭 및 필수적으로 수직인 측면을 갖는 라인 패턴과 같은 고해상 릴리프 이미지를 형성하는 방법을 포함하여, 릴리프 이미지를 형성하는 방법을 제공한다. 본 발명은 본 발명의 폴리머, 포토레지스트 또는 레지스트 릴리프 이미지가 코팅된 마이크로일렉트로닉 웨이퍼 (microelectronic wafer) 기판, 광전자기판 또는 액정

디스플레이 또는 다른 평판 디스플레이와 같은 기판을 포함하는 제품을 제공한다.

- [0037] 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의하여 얻을 수 있거나 얻어진 폴리머를 포함한다.
- [0038] 본 발명의 다른 측면이 이후 기술된다.

발명의 상세한 설명

- [0039] 상술한 바와 같이, 본 발명의 합성 방법은 폴리머 합성의 실질적인 과정에서 하나 이상의 폴리머 프리커서 (precursor)(즉, 불포화 모노머 또는 올리고머) 및/또는 다른 중합 시약(즉, 개시제)를 부가시키는 것을 포함한다.
- [0040] 바람직한 측면에서, 본 발명은 일반적으로 a) 중합 반응의 실질적인 과정 중에 하나 이상의 혼합된 반응 시약을 반응 혼합물에 부가하는 것을 포함하는 중합 반응에 의하여 폴리머를 제공하고, b) 폴리머를 광활성 성분과 혼합하는 것을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제조하는 방법을 포함한다. 폴리머를 적합하게는 중합 반응 후 및 광활성 구성 성분, 및 적합하다면 용매, 기본 첨가제등과 같은 다른 레지스트 성분 및 네가티브 레지스트의 경우에는 가교제와 혼합하기 전에 격리시키고 세척, 건조 등을 할 수 있다.
- [0041] 본원에서, 반응의 실질적인 과정 중에 하나 이상의 중합 시약이 첨가되는 "반응 혼합물"이란 용어는 용매 및/또는 하나 이상의 중합 시약으로 예비 충전(즉, 하나 이상의 혼합된 중합 시약의 부가를 시작하기 전)된 반응 베셀뿐만 아니라 하나 이상의 혼합된 중합 시약의 부가의 초기에 완전히 비어 있는 반응 베셀을 포함한다. 즉, "반응 혼합물"은 용매를 포함하거나 초기에 완전히 본질적으로 비어 있어 반응 과정 중에 시약이 부가될 반응 베셀을 포함한다.
- [0042] 다양한 대체적인 변화를 통하여 상기 부가의 확장을 형성할 수 있다. 예를 들어, 지적인 바와 같이, 반응 베셀을 반응의 초기에 하나 이상의 중합 시약으로 충전시키고, 하나 이상의 중합 시약을 반응의 실질적인 과정 중에 충전된 반응 베셀에 부가한다. 대체적으로, 반응은 어떠한 시약으로도 충전되지 않을 수 있으나, 각각 중합 시약을 반응의 실질적인 과정 중에 부가할 수 있다. 이러한 경우, 반응 베셀은 초기에는 특히 용매로 충전되어 있을 것이다.
- [0043] 다양한 중합 시약을 본 발명의 합성 과정에 적용할 수 있다. 예를 들어, 바람직한 중합 시약은 무수 말레산과 같은 무수물; 락톤; 테트라플루오르에틸렌과 같은 불소화 올레핀; 임의로 치환된 노르보르넨과 같은 탄소 알리사이클릭 그룹 또는 다른 사이클릭 올레핀; 임의로 치환된 디하이드로피란과 같은 헤테로사이클릭; 또는 2-메틸아다만타닐 메타크릴레이트 또는 2-메틸아다만타닐 아크릴레이트와 같은 아크릴레이트를 포함한다. 여기서 사용된 바와 같이, 아크릴레이트라는 용어는 메타크릴레이트와 같은 치환된 아크릴레이트를 포함한다.
- [0044] 본 발명의 방법은 특히 전자 결핍 시약, 즉 무수물 특히 무수 말레산; 테트라플루오르에틸렌과 같은 불소화 올레핀 및 그 유사체의 반복 단위를 포함하거나, 이와 함께 노르보르넨, 임의로 치환된 스티렌 및 그 유사체와 같은 상대적으로 전자 풍부 시약의 반복단위를 포함하는 폴리머의 생산에 적합하다.
- [0045] 따라서, 본 발명의 바람직한 폴리머는 i) 무수물 또는 불소화 올레핀의 중합에 의하여 제공되는 것과 같은 전자 끌기 그룹의 반복 단위 ii) 알리사이클릭 그룹(환 멤버가 모두 탄소 및/또는 헤테로알리사이클릭 즉, 환 멤버가 하나 이상의 질소, 산소 또는 황 원자를 갖는, 바람직하게는 1 또는 2 산소 또는 황 원자를 환 멤버로 갖는 카본 알리사이클릭), 바람직하게는 여기서 알리사이클릭 그룹은 폴리머 골격에 융합한다. 즉, 알리사이클릭 환은 폴리머 골격을 형성하는 적어도 두개의 탄소 환 멤버를 갖는다. 바람직하게 융합된 탄소 알리사이클릭 그룹은 임의로 치환된 노르보르넨 그룹과 같은 사이클릭 올레핀(엔도사이클릭 이중 결합) 화합물의 중합에 의해서 제공된다.
- [0046] 부가적으로, 산소 헤테로사이클릭 그룹은 바람직하게는 임의로 치환된 노르보르넨과 같은 중합된 탄소 알리사이클릭 화합물과 함께 폴리머 내에 존재한다.
- [0047] 본원에서, "탄소 알리사이클릭 그룹"이란 용어는 비방향족 그룹의 각 환 멤버가 탄소인 것을 의미한다. 탄소 알리사이클릭 그룹은 환이 방향족이 아니라면, 하나 이상의 엔도사이클릭 탄소-탄소 이중결합을 가질 수 있다.
- [0048] 여기서 언급한 바와 같이, "헤테로사이클릭 그룹"이란 용어는 비방향족 사이클릭 그룹의 적어도 하나의 환 멤버가 탄소 이외의 질소, 산소 또는 황, 특히 하나 또는 두개의 산소 또는 황 원자인 것을 의미한다. 헤테로사이클릭 그룹은 환이 방향족이 아니라면, 하나 이상의 엔도사이클릭 탄소-탄소 이중결합을 가질 수 있다. 산소 헤테

테로사이클릭 그룹은 이 그룹이 적어도 하나, 특히 하나의 산소 환 원자를 가지는 것을 의미한다.

- [0049] 바람직한 알리사이클릭 폴리머 단위는 (탄소 알리사이클릭 또는 헤테로알리사이클릭)은 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소원자를 갖는 에테르(알콕시), 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬설폰닐, 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬설폰닐과 같은 헤테로알킬 그룹; C₁₋₂₀ 알킬을 포함하는 임의로 치환된 알킬 그룹; 2 내지 약 20개의 탄소를 갖는 에스테르; 및 그 유사체에 의해 치환될 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 방법의 확장된 부가에 있어서, 단일 중합 시약을 반응의 실질적인 과정 중에 부가할 수 있고, 또는 둘 또는 그 이상의 중합 시약을 반응의 실질적인 과정 중에 부가할 수 있다.
- [0051] 폴리머 형상의 균일성의 강화를 촉진하기 위하여, 상대적으로 모든 중합 시약에 비하여 가장 빠른 반응 속도를 가지는 혼합된 중합 시약(들)을 중합 반응의 실질적인 과정 중에 부가한다.
- [0052] 차례로, 반응의 시작에서 상대적으로 느린 반응 속도를 가지는 하나 이상의 혼합된 중합 시약으로 반응 배셀을 초기에 충전할 수 있고, 더 빠른 반응 성의 혼합된 시약을 반응의 실질적인 과정 중에 이러한 충전된 화합물에 부가할 수 있다.
- [0053] 따라서, 1) 포토에시드-불안정성 그룹을 형성된 폴리머에 제공할 수 있는 것과 같은 아크릴레이트 화합물(즉 t-부틸 아크릴레이트; t-부틸 메타크릴레이트; 아다만틸아크릴레이트, 등.); 2) 무수 말레산와 같은 무수물; 및 3) 임의로 치환된 노르보르넨과 같은 불포화 탄소 알리사이클릭 화합물 또는 임의로 치환된 디하이드로피란과 같은 불포화 헤테로사이클릭 화합물의 반응의 바람직한 일 시스템에서, 아크릴레이트 및 무수물은 상대적으로 더 빠른 반응 속도를 가지고 이러한 화합물들의 하나 또는 양자를 중합 반응의 실질적인 과정 중에 불포화 탄소 알리사이클릭 화합물 및/또는 불포화 헤테로사이클릭 화합물에 부가한다. 여기서 알리사이클릭 화합물은 반응의 시작단계에 반응 배셀에 충전되어 있다.
- [0054] 중합 반응의 실질적인 과정 중에 적합하게 부가된 다른 더 빠른 반응성의 혼합된 중합 시약은 테트라플루오르에틸렌 및 락톤과 같은 불소화 올레핀을 포함한다. 본 발명의 많은 바람직한 시스템에서, 가장 빠른 반응성을 가지는 시약은 아크릴레이트이고, 이러한 아크릴레이트 시약은 바람직하게는 중합 반응의 실질적인 과정 중에 부가되어야 한다.
- [0055] 포토레지스트 조성물에서의 사용을 위하여, 본 발명의 폴리머는 또한 포토에시드-불안정성 부분을 포함하는 하나 이상의 단위를 포함할 것이다. 포토에시드-불안정성 그룹은 중합된 비닐 알리사이클릭 에테르, 비닐 알리사이클릭 티오에테르 또는 카본 알리사이클릭 그룹과 같은 상기 언급한 단위의 하나 이상의 치환체일 수 있다. 포토에시드-불안정성 부분은 또한 부가적인 폴리머 단위로서, 즉 중합된 알킬 아크릴레이트 또는 알킬메타크릴레이트, 특히 메틸아다만틸 아크릴레이트 또는 메틸아다만틸 메타크릴레이트 같은 알리사이클릭 부분을 가지는 아크릴레이트로서 존재할 수 있다. 바람직한 알리사이클릭 포토에시드-불안정성 부분은 둘 또는 그 이상의 융합되거나 브릿지된 환을 가지는 삼급 에스터 알리사이클릭 탄화수소 그룹이다. 바람직한 삼급 에스터 그룹은 임의로 치환된 아다만틸, 상기에서 언급한 바와 같이 특히 메틸 아다만틸; 임의로 치환된 펜실 그룹, 특히 에틸 펜실; 임의로 치환된 피나닐; 및 임의로 치환된 트리사이클로 데카닐, 특히 예를 들어 8-에틸-8-트리사이클로데카닐 아크릴레이트 및 8-에틸-8-트리사이클로데카닐 메타크릴레이트의 중합에 의하여 제공된 8-에틸-8-트리사이클로 데카닐과 같은 알킬-치환된 트리사이클로 데카닐이다. 부가적인 알리사이클릭 에스터 그룹은 또한 적합하게 부가적인 바이사이클릭, 트리사이클릭 및 다른 폴리사이클릭 부분을 포함한다.
- [0056] 상기 언급한 바와 같이, 본 발명의 폴리머는 바람직하게는 헤테로사이클릭 또는 바람직하게는 폴리머 골격에 융합한 탄소 알리사이클릭 환을 포함한다. 융합된 헤테로알리사이클릭 환 단위는 바람직하게는 하나 이상의 산소 및/또는 황 원자를 포함한다. 상기에서 지정한 바와 같이, 사이클릭 그룹은 폴리머 골격에 융합한다는 것을 상술하면, 이는 사이클릭 그룹의 두개의 환 멤버, 특히 사이클릭 그룹의 두개의 인접한 탄소 원자들은 또한 폴리머 골격의 일부분임을 의미한다. 이러한 융합된 환은 엔도사이클릭 이중 결합을 갖는 사이클릭 모노머를 중합함으로써 제공된다.
- [0057] 바람직한 산소 환 폴리머 단위에는 황과 같은 다른 헤테로 원자는 없을 것이다.(즉, 단지 산소 및 탄소 환 멤버만이다) 특히, 산소 환 단위는 하나 또는 두개의 산소 환 멤버를 포함할 것이고 하나 이상의 환 치환체를 가질 수 있다.
- [0058] 본 발명의 바람직한 폴리머는 총 폴리머 단위에 대하여 적어도 약 2 내지 5 몰 퍼센트의 융합된 헤테로알리사이클릭 단위를 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 총 폴리머 단위에 대하여 약 5 내지 50 몰 퍼센트의 융합된 헤테

테로알리사이클릭 단위를 포함할 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 총 폴리머 단위에 대하여 약 5 또는 10 내지 40 또는 50 퍼센트의 용합된 헤테로알리사이클릭 단위를 포함할 수 있다.

[0059] 본 발명의 바람직한 폴리머는 적어도 총 폴리머 단위에 대하여 적어도 약 2 내지 5 몰 퍼센트의 탄소 알리사이클릭 단위를 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 총 폴리머 단위에 대하여 약 5 내지 50 몰 퍼센트의 용합된 탄소 알리사이클릭 단위를 포함할 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 총 폴리머 단위에 대하여 약 5 또는 10 내지 25 또는 30 퍼센트의 탄소 알리사이클릭 단위를 포함할 수 있다.

[0060] 헤테로사이클릭 단위, 탄소 알리사이클릭 단위 및 무수 말레산 단위(즉, 헤테로알리사이클릭: 탄소 알리사이클릭: 무수 말레산 터폴리머)로 구성된 본 발명의 폴리머에 있어서, 바람직하게는 헤테로알리사이클릭 단위는 총 폴리머 단위에 대하여 약 5 내지 약 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 또는 80 몰 퍼센트로 존재 할 것이고, 탄소 알리사이클릭 단위(임의로 치환된 노르보르넨과 같은)는 총 폴리머 단위에 대하여 약 5 내지 약 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 또는 80 몰 퍼센트로 존재 할 것이고, 무수 말레산 단위는 총 폴리머 단위에 대하여 약 5 내지 약 20, 30, 40 또는 50 몰 퍼센트로 존재 할 것이고, 및 더욱 바람직하게는 헤테로알리사이클릭 단위는 총 폴리머 단위에 대하여 약 5 내지 약 10, 20, 30, 40, 50 또는 60 몰 퍼센트로 존재 할 것이고, 탄소 알리사이클릭 단위는 총 폴리머 단위에 대하여 약 5 내지 약 10, 20, 30, 40, 50 또는 60 몰 퍼센트로 존재 할 것이고, 무수 말레산 단위는 총 폴리머 단위에 대하여 약 5 내지 약 10, 15, 20, 25, 30, 40 또는 50 몰 퍼센트로 존재 할 것이다. 이러한 터폴리머에 있어서, 적합한 헤테로알리사이클릭 또는 탄소 알리사이클릭 단위의 각각 또는 양자는 포토에시드-불안정성 에스터 치환체와 같은 포토에시드-불안정성 치환체를 포함할 것이다.

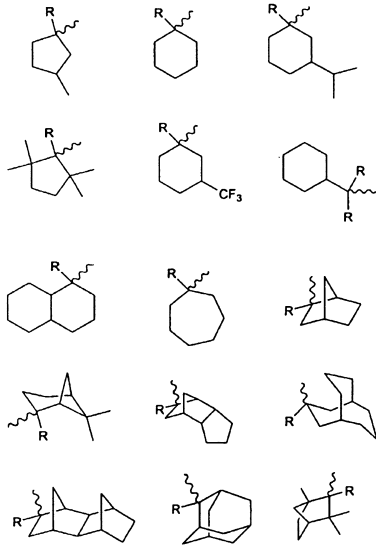
[0061] 상기에서 논의한 바와 같이, 본 발명의 폴리머는 바람직하게는 포토에시드-불안정성 그룹을 포함하는 하나 이상의 반복 단위를 포함한다. 포토에시드-불안정성 그룹은 예를 들어, 헤테로알리사이클릭 또는 탄소 알리사이클릭 환 멤버의 치환체일 수 있다. 양자택일적으로, 및 일반적으로 바람직하게는, 포토에시드-불안정성 부분은 헤테로알리사이클릭 그룹을 포함하는 반복 단위와 구별되는 폴리머 반복 단위일 것이다. 바람직하게는, 구별되는 단위는 포토에시드-불안정성 에스터 그룹을 포함하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트일 수 있다. 포토에시드-불안정성 그룹은 또한 예를 들어 폴리머 반복 단위의 하이드록시 치환체와 비닐 에테르의 반응에 의해서 제공되는 아세탈 그룹일 수 있다.

[0062] 바람직한 포토에시드-불안정성 그룹은 에스테르 그룹, 특히 삼급 알리사이클릭 탄화수소 에스테르 부분을 함유하는 에스테르이다. 바람직한 삼급 알리사이클릭 탄화수소 에스테르 부분은 아다만틸, 에틸헨실 또는 트리사이클로데카닐 부분과 같은 폴리사이클릭 그룹이다. 본 원에서 "삼급 알리사이클릭 에스테르 그룹" 또는 다른 유사 용어는 삼급 알리사이클릭 환 탄소가 에스테르 산소에 공유적으로 결합된 것, 즉, $-C(=O)-TR'$ (여기에서 T가 알리사이클릭 그룹 R'의 삼급 환 탄소이다)을 의미한다. 적어도 많은 경우에 있어서, 바람직하게는 알리사이클릭 부분의 삼급 환 탄소는 이후 기술되는 특히 바람직한 폴리머에 의해 예시되는 바와 같이, 에스테르 산소에 공유적으로 결합될 것이다. 그러나, 에스테르 산소에 결합된 삼급 탄소는 또한 알리사이클릭 환에 대해 엑소사이클릭일 수 있으며, 이때 알리사이클릭 환은 전형적으로 엑소사이클릭 삼급 탄소의 치환체 중 하나이다. 전형적으로, 에스테르 산소에 결합된 삼급 탄소는 알리사이클릭 환 자체 및/또는 1 내지 약 12개, 보다 전형적으로는 1 내지 약 8개, 보다 더 전형적으로는 1, 2, 3 또는 4개의 탄소원자를 가지는 1, 2 또는 3개의 알킬 그룹에 의해 치환될 것이다. 알리사이클릭 그룹은 또한 바람직하게는 방향족 치환체를 함유하지 않을 것이다. 알리사이클릭 그룹은 적합하게는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭, 특히 비사이클릭 또는 트리사이클릭 그룹일 수 있다.

[0063] 본 발명에 따른 폴리머의 포토에시드 불안정성 에스테르 그룹의 바람직한 알리사이클릭 부분(예를 들어 $-C(=O)O-TR'$ 의 그룹 TR')은 부피가 다소 크다. 이러한 별크한 알리사이클릭 그룹은 본 발명의 코폴리머에 사용될 때 향상된 해상도를 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0064] 보다 특히, 포토에시드 불안정성 에스테르 그룹의 바람직한 알리사이클릭 그룹은 분자 부피가 적어도 약 125 또는 약 130 \AA^3 , 보다 바람직하게는 적어도 약 135, 140, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195 또는 200 \AA^3 일 것이다. 약 220 또는 250 \AA^3 보다 큰 알리사이클릭 그룹은 적어도 몇몇 응용에 있어 덜 바람직할 수 있다. 본 원에서, 분자 부피는 최적의 화학 결합 길이 및 각을 제공하는, 표준 컴퓨터 모델링에 의해 측정된 부피 크기를 의미한다. 본 원에 언급된 분자 부피를 측정하기에 바람직한 컴퓨터 프로그램은 Tripos로부터 구입할 수 있는 Alchemy 2000이다. 컴퓨터에 기초하여 분자 크기를 측정하는 것에 대한 추가의 설명은 문헌 [T Omote et al, *Polymers for Advanced Technologies*, volume 4, pp. 277-287]을 참조 바람.

[0065] 포토에시드-불안정성 단위의 특히 바람직한 삼급 알리사이클릭 그룹은 하기의 것을 포함한다:



[0066]

[0067] 상기 식에서,

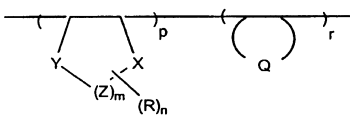
[0068] 파선은 에스테르 그룹의 카르복실 산소에 대한 결합을 나타내며,

[0069] R은 적합하게는 임의로 치환된 알킬, 특히 메틸, 에틸 등과 같은 C₁₋₈알킬을 나타낸다.

[0070] 본 발명의 폴리머는 또한 알리사이클릭 부분을 함유하지 않는 포토에시드-불안정성 그룹을 함유할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 폴리머는 포토에시드-불안정성 에스테르 단위, 예컨대 포토에시드-불안정성 알킬 에스테르를 함유할 수 있다. 일반적으로, 포토에시드-불안정성 에스테르의 카르복실 산소(즉, 다음과 같이 밀줄쳐진 카르복실 산소: -C(=O)O)는 사급 탄소에 공유적으로 결합할 것이다. t-부틸 및 -C(CH₃)₂CH(CH₃)₂와 같은 측쇄 포토에시드-불안정성 에스테르가 일반적으로 바람직하다.

[0071] 본 발명의 폴리머는 시아노 단위, 락톤 단위 또는 언하이드라이드 단위와 같은 추가의 단위를 함유할 수 있다. 예를 들어, 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 중합하여 펜던트(pendant)된 시아노 그룹을 제공할 수 있거나, 말레익 언하이드라이드를 중합하여 융합 언하이드라이드 단위를 제공할 수 있다.

[0072] 본 발명의 제조 방법에 의하여 합성될 수 있는 바람직한 폴리머들은 하기의 구조를 포함하는 폴리머들을 포함한다.



[0073]

[0074] 상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이고, 여기서 X, Y 및 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고, 바람직하게는 X, Y 및 Z 중 둘 만이 산소 또는 황이다.

[0075] Q는 폴리머 골격에 융합된 임의로 치환된 탄소 알리사이클릭 환(즉, 두개의 Q 환 멤버는 폴리머 골격에 인접해 있다.)을 나타내고; 적합하게는 약 5 내지 18 탄소 원자를 가지는 알리사이클릭 환 및 적합한 단일 환(예를 들어 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 사이클로헵틸)이고, 더욱 바람직하게는 Q는 예를 들어 폴리사이클릭이고 2, 3, 4 또는 그 이상의 브릿지, 융합 또는 링크된 환을 포함하고, 치환된 Q 그룹의 바람직한 치환체는 포토에시드-불안정성 에테르와 같은 포토에시드-불안정성 부분을 포함한다;

[0076] 각 R은 시아노와 같은 비수소 치환체와 같거나 다르고; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알카노일; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알콕시; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬티오; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬설폰닐; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬설폰닐; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 카르복시(COOR')와 같은 그룹을 포함하고, 여기서 R'은 수소 또는 C₁₋₈알킬이

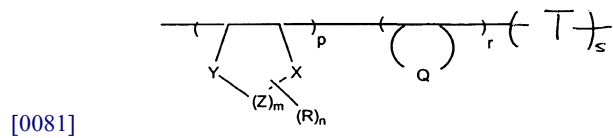
고 포토에시드와 실질적으로 반응하지 않는 에스터를 포함한다); 포토에시드-불안정성 에스터, 예를 들어 터트-부틸 에스터 및 그 유사체와 같은 포토에시드-불안정성 그룹 등이다.

[0077] m은 1(5개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한), 2(6개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한), 3(7개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한), 4(8개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한)이고;

[0078] n은 0(즉 R 환 치환체가 없음), 1(즉 단일 R 환 치환체)부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수이고, 바람직하게는 n은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고, 더욱 바람직하게는 n은 0, 1, 2 또는 3이고;

[0079] p는 융합된 산소 환 단위의 폴리머 내의 총 단위에 대한 몰분율(mole fraction)이고, r은 융합된 탄소 알리사이클릭 환 단위의 폴리머 내의 총 단위에 대한 몰분율(mole fraction)이고, p 및 r은 각각 0 보다 크다.

[0080] 본 발명의 제조 방법에 의하여 합성될 수 있는 바람직한 폴리머들은 하기의 구조를 포함하는 폴리머들을 포함한다.



[0082] 상기 식에서, T가 중합된 임의로 치환된 아크릴레이트 그룹이고 바람직하게는 포토에시드-불안정성, 예를 들어 중합된 t-부틸아크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 메틸아다만틸아크릴레이트, 또는 메틸아다만틸메타크릴레이트이고;

[0083] X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이고, 여기서 X, Y 및 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고, 바람직하게는 X, Y 및 Z 중 둘만이 산소 또는 황이다.

[0084] Q는 폴리머 골격에 융합된 임의로 치환된 탄소 알리사이클릭 환(즉, 두개의 Q 환 멤버는 폴리머 골격에 인접해 있다.)을 나타내고; 적합하게는 약 5 내지 18 탄소 원자를 가지는 알리사이클릭 환 및 적합한 단일 환(예를 들어 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 사이클로헵틸)이고, 더욱 바람직하게는 Q는 예를 들어 폴리사이클릭이고 2, 3, 4 또는 그 이상의 브릿지, 융합 또는 링크된 환을 포함하고, 치환된 Q 그룹의 바람직한 치환체는 포토에시드-불안정성 에스터와 같은 포토에시드-불안정성 부분을 포함한다;

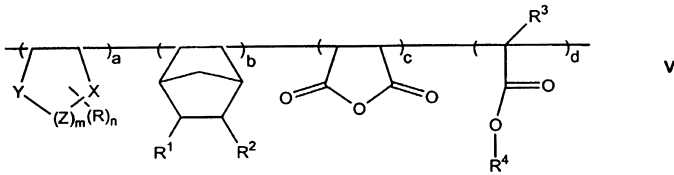
[0085] 각 R은 시아노와 같은 비수소 치환체와 같거나 다르고; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알카노일; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알콕시; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬티오; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬설폰닐; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 카르복시(COOR')와 같은 그룹을 포함하고, 여기서 R'은 수소 또는 C₁₋₈알킬이고 포토에시드와 실질적으로 반응하지 않는 에스터를 포함한다); 포토에시드-불안정성 에스터, 예를 들어 터트-부틸 에스터 및 그 유사체와 같은 포토에시드-불안정성 그룹 등이다.

[0086] m은 1(5개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한), 2(6개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한), 3(7개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한), 4(8개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한)이고;

[0087] n은 0(즉, R 환 치환체가 없음), 1(즉, 단일 R 환 치환체)부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수이고, 바람직하게는 n은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고, 더욱 바람직하게는 n은 0, 1, 2 또는 3이고;

[0088] p, r 및 s는 각 단위의 몰분율(mole fraction)이고, p, r 및 s는 각각 0 보다 크다.

[0089] 본 발명의 제조 방법에 의하여 합성될 수 있는 바람직한 폴리머들은 하기의 화학식 V의 구조를 포함하는 폴리머들을 또한 포함한다.



[0090]

[0091]

[0092]

[0093]

[0094]

[0095]

[0096]

[0097]

[0098]

[0099]

[0100]

[0101]

[0102]

상기 식에서, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로 탄소, 산소 또는 황이고, 여기서 X, Y 및 Z 중 적어도 하나는 산소 또는 황이고, 바람직하게는 X, Y 및 Z 중 둘만이 산소 또는 황이고;

각 R은 시아노와 같은 비수소 치환체와 같거나 다르고; 니트로; 할로젠; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알카노일; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알콕시; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬티오; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬설피닐; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬설포닐; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬카르복시(COOR'와 같은 그룹을 포함하고, 여기서 R'은 수소 또는 C₁₋₈알킬이고 포토에시드와 실질적으로 반응하지 않는 에스터를 포함한다); 포토에시드-불안정성 에스터, 예를 들어 터트-부틸 에스터 및 그 유사체와 같은 포토에시드-불안정성 그룹 등이고;

R¹ 및 R²는 각각 시아노와 같은 비수소 치환체와 같거나 다르고; 니트로; 할로젠(F, Cl Br 또는 I); 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알카노일; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알콕시; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬티오; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬설피닐; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬설포닐; 바람직하게는 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 임의로 치환된 알킬카르복시(COOR'와 같은 그룹을 포함하고, 여기서 R'은 수소 또는 C₁₋₈알킬이고 포토에시드와 실질적으로 반응하지 않는 에스터를 포함한다); 포토에시드-불안정성 에스터, 예를 들어 터트-부틸 에스터 및 그 유사체와 같은 포토에시드-불안정성 그룹; 이타코닉 안하이드라이드와 같은 안하이드라이드; 락톤 등이고;

또는 R¹ 및 R²는 기술한 노르보닐 환에 융합된 하나 이상의 환을 형성하도록 함께 선택할 수 있다.

m은 1(5개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한), 2(6개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한), 3(7개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한), 4(8개의 멤버를 가진 환과 융합을 제공하기 위한)이고;

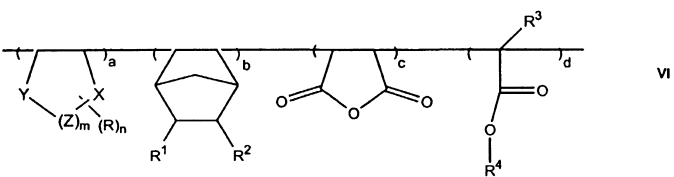
n은 0(즉 R 환 치환체가 없음), 1(즉 단일 R 환 치환체)부터 환 멤버의 발렌스(valences)에 의해 허용되는 최대 허용값까지의 정수이고, 바람직하게는 n은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고, 더욱 바람직하게는 n은 0, 1, 2 또는 3이고;

R³는 수소 또는 알킬, 특히 메틸과 같은 C₁₋₆알킬이고;

R⁴는 상기에서 논의한 3급 알리사이클릭 그룹과 같은 에스터 포토에시드-불안정성을 제공하는 그룹, 또는 4급(quaternary) 탄소원자에(즉 수소 치환체가 없음) 직접 결합된 에스터 카르복시 그룹을 가지고 있는 임의로 치환된 측쇄 비사이클릭 알킬 그룹이고;

a, b, c 및 d는 각각 0보다 크고 각 폴리머 단위의 몰분율이다.

본 발명의 바람직한 폴리머들은 하기의 화학식 VI의 것들을 또한 포함한다.



상기 식에서, X, Y, Z, R, R¹, R², m 및 n은 상기 화학식 V에서 정의한 것과 같고;

[0103] R^3 은 수소 또는 알킬, 특히 수소 또는 메틸과 같은 C_{1-6} 알킬이고;

[0104] R^4 는 상기에서 논의한 3급 알리사이클릭 그룹과 같은 에스터 포토에시드-불안정성을 제공하는 그룹, 또는 쿼터너리(quaternary) 탄소원자에(즉 수소 치환체가 없는) 직접 결합된 에스터 카르복시 그룹을 가지고 있는 임의로 치환된 측쇄 비사이클릭 알킬 그룹이고;

[0105] a, b, c 및 d는 각각 0보다 크고 각 폴리머 단위의 몰분율이다.

[0106] 상기 화학식 V 및 VI의 각각에 있어서, 바람직하게는 "a"(헤테로알리사이클릭 단위의 몰분율)는 총 폴리머 단위에 대해서 약 2 내지 50 몰 퍼센트이고; 더욱 바람직하게는 "a"는 총 폴리머 단위에 대해서 약 2 내지 약 40 몰 퍼센트이고; 더욱 더 바람직하게는 "a"는 총 폴리머 단위에 대해서 약 2 내지 약 30 몰 퍼센트이다.

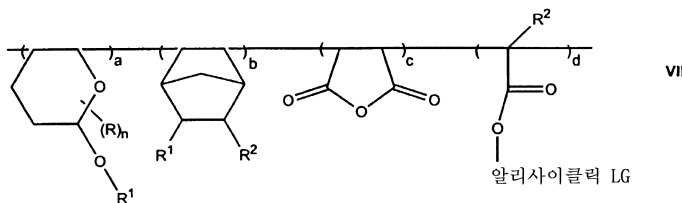
[0107] 상기 화학식 V 및 VI의 각각에 있어서, 바람직하게는 "b"(노르보르넨 단위의 몰분율)는 총 폴리머 단위에 대해서 약 2 내지 25 몰 퍼센트이고; 더욱 바람직하게는 "b"는 총 폴리머 단위에 대해서 약 2 내지 약 20 몰 퍼센트이고; 더욱 더 바람직하게는 "b"는 총 폴리머 단위에 대해서 약 2 내지 약 15 또는 20 몰 퍼센트이다.

[0108] 상기 화학식 V 및 VI의 각각에 있어서, 바람직하게는 "c"(안하이드라이드 단위의 몰분율)는 총 폴리머 단위에 대해서 약 0(즉, 안하이드라이드 단위가 없음) 내지 50 몰 퍼센트이고; 더욱 바람직하게는 "c"는 총 폴리머 단위에 대해서 약 2 내지 약 40 몰 퍼센트이다.

[0109] 상기 화학식 V 및 VI의 각각에 있어서, 바람직하게는 "d"(포토에시드-불안정성 단위의 몰분율)는 총 폴리머 단위에 대해서 약 2 내지 70 몰 퍼센트이고; 더욱 바람직하게는 "d"는 총 폴리머 단위에 대해서 약 5 또는 10 내지 약 70 몰 퍼센트이고; 더욱 더 바람직하게는 "d"는 총 폴리머 단위에 대해서 약 5 또는 10 내지 약 50 몰 퍼센트이다.

[0110] 상술한 바와 같이, 본 발명의 폴리머는 바람직하게는 단파장, 특히 서브-200 nm, 예컨대 193 nm 및 157 nm에서 이미지화되는 포토레지스트에 사용된다. 폴리머는 또한 248 nm와 같은 장파장에서 이미지화되는 포토레지스트에 사용될 수 있다. 이러한 장파장 응용의 경우, 폴리머는 적합하게는 방향족 단위, 예를 들어 중합된 스티렌 또는 하이드로스티렌 단위를 함유할 수 있다.

[0111] 본 발명의 특별하게 바람직한 고분자는 하기 화학식 VII의 것 들을 포함한다.



[0112]

[0113] 상기 화학식 VII에서, "알리사이클릭 LG"는 상기 화학식 V 및 VI에서 알리사이클릭 치환체 R^4 에 대해 정의한 것과 같고, 바람직하게는 메틸아다만틸, 8-에틸-8트리사이클로데카닐, 에틸펜실 및 그 유사체이고; R^1 은 C_{1-8} 알킬, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬, 또는 포토에시드-불안정성 그룹을 형성하는 부분이고; R^2 는 적합하게는 수소 또는 메틸, 에틸, 프로필 및 그 유사체와 같은 C_{1-8} 알킬 이고; R^1 및 R^2 는 상기 화학식 1A에서 각각 정의한 R^1 및 R^2 와 같고; a, b, c 및 d는 총 폴리머 단위에 대한 폴리머 내의 특정한 단위의 몰 퍼센트이다. 바람직하게는 a(산소 알리사이클릭 단위의 몰 퍼센트)는 1 내지 약 5, 10, 20, 30, 40, 50 또는 60 몰 퍼센트이고; b(임의로 치환된 노르보르넨 단위의 몰 퍼센트)는 1 내지 약 5, 10, 20, 30, 40, 50 또는 60 몰 퍼센트이고; c(무수 말레산 단위의 몰 퍼센트)는 1 내지 약 5, 10, 20, 30, 40 또는 50 몰 퍼센트이다. 단위 d(아크릴레이트 포토에시드-불안정성 단위)는 헤테로알리사이클릭 또는 노르보르넨 단위가 포토에시드-불안정성 단위를 포함하는 경우 존재하지 않을 수 있고(즉, d는 0이다), 또는 d는 적합하게는 총 폴리머 단위에 대하여 약 2 내지 10, 20, 30, 40, 또는 50 몰 퍼센트에서 존재할 수 있다.

[0114] 논의한 바와 같이, 다양한 폴리머 부분들은 상기 화학식들의 그룹을 포함하여 임의로 치환될 수 있다. "치환된" 치환체는 하나 이상의 가능한 위치에서 치환될 수 있고, 특히, 예를 들어 할로겐(특히 F, Cl, 또는 Br); 시아노; C_{1-8} 알킬; C_{1-8} 알콕시; C_{1-8} 알킬티오; C_{1-8} 알킬설포닐; C_{2-8} 알케닐; C_{2-8} 알키닐; 하이드록실; 니트로; 예를

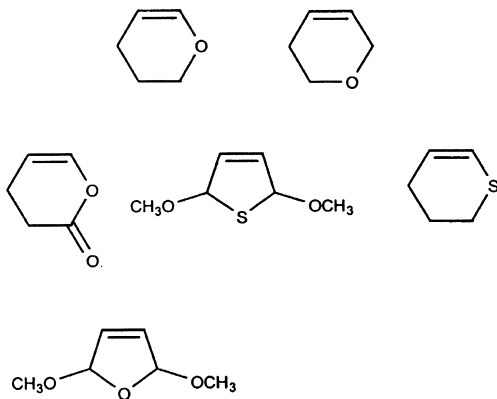
들어 아실 및 그 유사체와 같은 C₁₋₆알카노일과 같은 알카노일 등과 같은 하나 이상의 적합한 그룹에 의해서 1, 2 또는 3 위치들에서 치환될 수 있다.

[0115] 상기 식들에서 특정된 것을 포함하여 바람직한 알카노일 그룹은 화학식 -C(=O)R" 그룹(R"은 수소 또는 C₁₋₈알킬)과 같은 하나 이상의 케토 그룹을 가질 수 있다. 상기 식들에서 특정된 것을 포함하여, 적합한 락톤 그룹은 알파-부티로락톤 그룹 및 그 유사체를 포함한다.

[0116] 본 발명의 합성에 있어서, 자유라디칼 부가 반응을 수행한다면, 일반적으로 상기에서 논의한 것과 같이 비록 반응 온도는 반응 용매(용매가 사용된 경우)의 비점 및 사용한 특정 시약의 반응성에 따라 달라질 수 있지만, 바람직한 반응은 불활성 대기(예를 들어 N₂ 또는 아르곤)하에서, 및 약 70 °C 또는 그 이상과 같은 승온에서 수행된다. 적합한 반응 용매는 예를 들어 테트라하이드로푸란, 디옥산, 에틸 락테이트, DMF 및 그 유사체를 포함한다. 특정 시스템에 적합한 반응 온도는 본 발명의 설명에 기초하여 당업자들이 경험에 입각해 용이하게 결정할 수 있다. 각종 자유 라디칼 개시제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 아조-비스-2,4-디메틸펜탄디닐과 같은 아조 화합물이 사용될 수 있다. 퍼옥사이드, 퍼에스테르, 퍼산 및 퍼설파이트가 또한 사용될 수 있다. 라디칼 플럭스(flux) 또는 농도를 제어하기 위한 사슬 전이 시약(chain transfer agent) 또는 다른 시약도 또한 반응에 사용할 수 있다.

[0117] 본 발명의 폴리머를 제공하기 위해 반응시킬 수 있는 다른 모노머는 당업자들이 알 수 있다. 예를 들어, 포도애시드-불안정성 단위를 제공하기 위해, 적합한 모노머는 예를 들어 에스테르 그룹의 카르복시 산소상에 적합한 치환체 그룹(예를 들어 삼급 알리사이클릭, t-부틸 등)을 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 포함한다. 용합된 언하이드라이드 폴리머 단위를 제공하기 위해서는 말레산 무수물이 바람직한 시약이다. 이타코닉 언하이드라이드는 또한 언하이드라이드 폴리머 단위를 제공하기 위한 바람직한 시약이고, 여기서 이타코닉 언하이드라이드는 중합하기 전에 클로로포름에 의해서 추출하는 것과 같은 정제를 하는 것이 바람직하다. 알파-부티로락톤과 같은 비닐 락톤도 또한 바람직한 시약이다. 다른 적합하고 바람직한 반응 모노머와 다른 시약들은 상기에서 제시하였다.

[0118] 중합하여 본 발명의 폴리머를 제공할 수 있는 일부 적합한 비닐(엔도사이클릭 이중 결합) 헤테로사이클릭 모노머는 다음의 것을 포함한다:



[0119]

[0120] 바람직하게, 본 발명의 폴리머는 중량 평균 분자량(Mw)이 약 800 또는 1,000 내지 약 100,000, 더욱 바람직하게는 약 2,000 내지 약 30,000, 보다 더 바람직하게 약 2,000 내지 15,000 또는 20,000이며, 분자량 분포(Mw/Mn)는 약 3 이하, 더욱 바람직하게는 약 2 이하, 더욱 더 바람직하게는 1.5 이하 또는 1.2 이하 또는 1 이하이다. 본 발명의 합성방법은 이러한 저(좁은)분자량 분포를 제공한다. 본 발명의 폴리머의 분자량(Mw 또는 Mn)은 적합하게는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다.

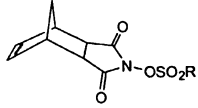
[0121] 화학-중폭형 포지티브 포토레지스트 조성물에 사용되는 본 발명의 폴리머는 목적하는 레지스트 릴리프 이미지를 형성할 수 있기에 충분한 양의 광발생(photogenerated) 산 불안정성 에스테르 그룹을 함유하여야 한다. 예를 들어, 상기 산 불안정성 에스테르 그룹의 적합한 양은 폴리머 총 단위의 적어도 1 몰%, 보다 바람직하게는 약 2 내지 50 몰 퍼센트, 보다 더 전형적으로는 약 3 내지 30 또는 40 몰 퍼센트일 것이다. 예시적인 바람직한 폴리머에 대해서는 이후 실시예를 참조하기 바란다.

[0122] 상술한 바와 같이, 본 발명의 폴리머는 포토레지스트 조성물, 특히 화학 중폭형 포지티브 레지스트의 수지 바인더 성분으로서 매우 유용하다. 본 발명의 포토레지스트는 일반적으로 광활성 성분 및 상술한 바와 같은 폴리

머를 함유하는 수지 바인더 성분을 포함한다.

[0123] 수지 성분은 레지스트의 코팅층이 수성 알칼리 현상액으로 현상될 수 있도록 하기 위해 충분한 양으로 사용되어야 한다.

[0124] 본 발명의 레지스트 조성물은 또한 적합하게는 활성화 조사전에 노광시 레지스트의 코팅층에 잠상을 제공하기에 충분한 양으로 사용되는 하나 이상의 포토에시드 발생제(즉, "PAG")를 함유한다. 193 및 248 nm에서 이미지화 하기에 바람직한 PAG는 하기 일반식의 화합물과 같은 이미도설포네이트를 포함한다:

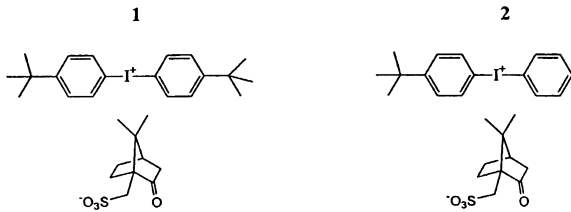


[0125]

[0126] 상기 식에서,

[0127] R은 캄포, 아다만탄, 알킬(예: C₁₋₁₂ 알킬) 및 퍼플루오로(C₁₋₁₂ 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬이며, 특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노난설포네이트 등이다. 특히 바람직한 PAG는 N-[(퍼플루오로옥탄설포닐)옥시]-5-노보넨-2,3-디카복시이미드이다.

[0128] 설포네이트 화합물, 특히 설포네이트 염이 또한 적합한 PAG이다. 193 및 248 nm 이미지화에 적합한 두 제제는 하기 PAG 1 및 2이다:



[0129]

[0130] 상기와 같은 설포네이트 화합물은 상기 PAG 1의 합성이 설명되어 있는 유럽 특허 출원 제 96118111.2 호(공개 번호 0783136)에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0131] 상기 예시된 캄포설포네이트 그룹 이외의 음이온과 복합화된 상기 두 요오도늄 화합물이 또한 적합하다. 특히, 바람직한 음이온은 식 RSO₃⁻(여기에서, R은 아다만탄, 알킬(예: C₁₋₁₂ 알킬) 및 퍼플루오로(C₁₋₁₂ 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬이다)(특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로부탄설포네이트 등이다)의 것을 포함한다.

[0132] 다른 공지된 PAG가 또한 본 발명의 레지스트에 사용될 수 있다. 특히, 193 nm 이미지화의 경우, 투명도를 높이기 위하여 방향족 그룹, 예를 들어 상기 언급된 이미도설포네이트를 함유하지 않는 PAG가 바람직하다.

[0133] 본 발명의 레지스트의 바람직한 임의 첨가제는 현상된 레지스트 릴리프 이미지의 해상도를 높일 수 있는 첨가 염기, 특히 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 (TBAH) 또는 테트라부틸암모늄 락테이트이다. 193 nm에서 이미지화되는 레지스트의 경우, 바람직한 첨가 염기는 디아자바이사이클로노넨 또는 디아자바이사이클로노넨과 같은 힌더드(hindered) 아민이다. 첨가 염기는 적합하게는 비교적 소량으로, 예를 들면 총 고체에 대해 약 0.03 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

[0134] 본 발명의 포토레지스트는 또한 다른 임의적 물질을 함유할 수 있다. 예를 들어, 다른 임의적 첨가제에는 줄 방지제(anti-striation agent), 가소제, 속도 향상제 등이 포함된다. 이러한 임의적 첨가제는 전형적으로 예를 들면 레지스트의 건조 성분의 총 중량에 대해 약 5 내지 30 중량%의 양으로, 비교적 고농도로 존재할 수 있는 충전제 및 염료를 제외하고는 포토레지스트 조성물중에 저농도로 존재할 것이다.

[0135] 본 발명의 네거티브-작용성 포토레지스트는 특히 바람직하게는 분리된 레지스트 구성성분으로서 가교제 구성성분을 포함할 것이다. 아민-염기 가교제는 종종 예를 들어 시멜 멜라민 수지인 멜라민과 같은 것이 바람직하다.

[0136] 본 발명의 레지스트는 당업자들에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 포토레지스트 성분을 적합한 용매, 예를 들면 에틸 락테이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트

트 및 3-에톡시에틸 프로피오네이트중에 용해시켜 제조할 수 있다. 전형적으로, 조성물의 고체 함량은 포토레지스트 조성물의 총 중량에 대해 약 5 내지 35 중량%로 변한다. 수지 바인더 및 광활성 성분은 필름 코팅층을 제공하고 양질의 잠상 및 릴리프 이미지를 형성하기에 충분한 양으로 존재하여야 한다. 레지스트 성분의 예시적인 바람직한 양에 대해서는 이후 실시예를 참조하기 바란다.

[0137] 본 발명의 조성물은 일반적으로 공지된 방법에 따라 사용된다. 본 발명의 액체 코팅 조성물은 스피닝(spinning), 디핑(dipping), 롤러 코팅(roller coating) 또는 다른 통상적인 코팅 기술에 의해 기판에 적용된다. 스피닝 코팅시, 코팅 용액의 고체 함량은 사용된 특정 스피닝 장치, 용액의 점도, 스피너 속도 및 스피닝에 필요한 시간에 기초해 목적하는 필름 두께를 제공하도록 조정될 수 있다.

[0138] 본 발명의 레지스트 조성물은 적합하게는 포토레지스트에 의한 코팅을 포함한 프로세스에서 통상적으로 사용되는 기판에 적용된다. 예를 들어, 조성물은 마이크로프로세서 및 다른 집적회로 소자를 제조하기 위해 실리콘 웨이퍼, 또는 이산화규소로 코팅된 실리콘 웨이퍼상에 도포될 수 있다. 알루미늄-알루미늄 옥사이드, 갈륨 아르세나이드, 세라믹, 석영, 구리, 유리 기판 등이 또한 적절히 사용된다. 본 발명의 레지스트는 또한 반사방지층(antireflective layer), 특히 유기 반사방지층을 적용할 수 있다.

[0139] 표면에 포토레지스트를 코팅한 후, 가열 건조시켜 바람직하게는 포토레지스트 코팅이 끈적이지 않을 때까지 용매를 제거한다. 그 후, 통상적인 방법으로 마스크를 통해 이미지화한다. 노광은 포토레지스트 시스템의 광활성 성분을 효과적으로 활성화시켜 레지스트 코팅층에 패턴화된 이미지를 제공하면 충분하고, 보다 구체적으로 노광 에너지는 전형적으로 노광 도구 및 포토레지스트 조성물의 성분에 따라 약 1 내지 100 mJ/cm²이다.

[0140] 상술한 바와 같이, 본 발명의 레지스트 조성물의 코팅층은 바람직하게는 단 노광 파장, 특히 서브-300nm 및 서브-200nm 노광 파장에 의해 광활성화된다. 상술한 바와 같이, 193nm가 특히 바람직한 노광 파장이다. 157nm가 또한 바람직한 노광 파장이다. 157nm 노광의 경우, 레지스트는 적합하게는 예를 들어 테트라플루오르에틸렌과 같은 불소화 올레핀의 중합에 의해서 제공되는 플로린 치환체를 포함하는 본 발명의 폴리머를 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명의 레지스트 조성물은 또한 장파장에서 적절히 이미지화될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 수지는 필요에 따라 적절한 PAG 및 증감제와 함께 제제화될 수 있으며, 장파장, 예를 들어 248 nm 또는 365 nm에서 이미지화될 수 있다.

[0141] 노광후, 조성물의 필름층을 바람직하게는 약 70 내지 약 160 °C의 온도 범위에서 베이킹한다. 그 후, 필름을 현상한다. 극성 현상액, 바람직하게는 수성 기제 현상액, 예를 들어 테트라알킬 암모늄 하이드록사이드 용액, 바람직하게는 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드와 같은 사급 수산화암모늄 용액; 에틸 아민, n-프로필 아민, 디에틸 아민, 디-n-프로필 아민, 트리에틸 아민 또는 메틸디에틸 아민과 같은 여러 아민 용액; 디에탄올 아민 또는 트리에탄올 아민과 같은 알콜 아민; 피롤, 피리딘과 같은 사이클릭 아민 등을 사용하여 노광된 레지스트 필름을 포지티브 작용성으로 만든다. 일반적으로, 현상은 당업계에 알려진 방법에 따라 수행된다.

[0142] 기판상의 포토레지스트 코팅을 현상한 다음, 예를 들어 레지스트가 벗겨진 기판 영역을 당 업계에 공지된 방법에 따라 화학적으로 에칭(etching)하거나 플레이팅(plating)함으로써 현상된 기판을 레지스트가 벗겨진 기판 영역상에서 선택적으로 처리할 수 있다. 마이크로일렉트로닉 기판, 예를 들어 이산화규소 웨이퍼를 제조하는 경우, 적합한 에칭제로는 가스 에칭제, 예를 들면 플라즈마 스트림으로서 적용되는 Cl₂ 또는 CF₄/CHF₃ 에칭제와 같은 염소 또는 불소-기제 에칭제 등의 할로겐 플라즈마 에칭제가 포함된다. 이러한 처리후, 레지스트를 공지된 스트립핑 방법을 이용하여 처리된 기판으로부터 제거할 수 있다.

[0143] 본원에 언급된 모든 문헌은 본원에 참조하기 위하여 인용되었다. 하기 비제한적인 실시예가 본 발명을 설명한다.

[0144] **실시예 1: 폴리머의 합성**

[0145] 오버헤트 교반기, 환류 응축기, 질소 라인 및 2 피드 라인을 포함하는 4 넥 탑(neck top)을 가지고 있는 예열된 (85°C) 2ℓ 자켓 반응기에 무수 말레산(49.26g, 0.502 몰), 노르보르넨(15.77g, 0.167 몰) 및 3,4-디하이드로-피란(28.17g, 0.335 몰)을 디옥산 내 50%(wt/wt) 용액으로 부가한다. 그 후 개시제, 디메틸-2,2'-아조디이소부티레이트 7.71g(총 모노머의 2 몰%)의 초기 충전물을 혼합물에 가한다. 개시제의 초기 충전 직 후에, 반응기에 개시제(디메틸-2,2'-아조디이소부티레이트)의 50%(wt/wt) 용액 및 디옥산 내의 2-메틸아다만틸 메타크릴레이트를 분리된 피드라인을 통하여 반응의 과정 중에 제어된 속도로 부가한다. 개시제를 총 모노머 농도에 대하여 개

시제를 2 몰% 수준으로 일정하게 유지시키는 속도로 부가한다. 2-메틸아다만틸 메타크릴레이트의 디옥산 내의 용액을 선형 구배(linear gradient)를 사용하여, 4.6g/minute의 고유량으로부터 0.5g/minute의 저유량으로, 156.81g(0.670 몰)이 될 때까지 부가한다. 2-메틸아다만틸 메타크릴레이트의 충전이 끝난 후에(약 2 시간), 양 공급을 멈추고, 반응을 85℃에서 15분 동안 계속 시키고나서 빠르게 실온으로 냉각시킨다. 그 후 반응 혼합물은 디옥산으로 33 %(wt/wt)까지 희석시키고, 그 부피만큼의 이소프로필 알코올로 10번 침전시키고, 여과하고, 이소프로필 알코올로 세척하고 진공 오븐내에서 40℃에서 밤새 건조시킨다. 수율=80%

[0146] **실시예 2:** 포토레지스트 준비 및 리토그래피 과정

[0147] 본 발명의 포토레지스트는 레지스트 구성성분의 총 중량에 대하여 중량 퍼센트로 표현된 양의 하기 구성성분을 혼합하여 제조하였다.

[0148] 레지스트 구성물량(총 고체에 대한 wt %)

[0149]	수지 바인더	28.2
[0150]	포토에시드 발생제	0.52
[0151]	기초 첨가제	0.03
[0152]	서펙턴트(surfactant)	0.03

[0153] 수지 바인더는 상기 실시예 2의 폴리머이다. 포토에시드 발생제는 트리페닐실포니움 트리플레이트이다. 기초 첨가제는 트리아이소프로판올 아민이다. 서펙턴트는 실웨트(다우 케미칼)이다. 이러한 레지스트 구성요소들은 2-헥타톤의 용매내에 16 wt % 고체로 제조하였다.

[0154] 제조된 레지스트 조성물을 HMDS 증기 프라임(HMDS vapor primed) 4 인치 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅시키고 130℃에서 60초간 진공 핫플레이트를 통하여 소프트베이킹하였다. 레지스트 코팅 층은 포토마스크를 통하여 193nm 에서 ISI 마이크로스텝퍼를 사용하여 노출시켰고, 노광된 코팅 층은 약 130℃에서 후노출베이킹 (post-exposure baked(PEB))하였다. 이미지화된 레지스트 층의 현상을 위하여 코팅된 웨이퍼들을 알카라인 수성 현상(0.26 N 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드) 용액으로 처리하고 릴리프 이미지를 얻었다.

[0155] **실시예 3:** 비교적인 중합

[0156] 네가지 모노머를 2가지 구별되는 방법으로: 1) 본 발명의 연속 부가("제어된 부가 방법"); 및 2) 모든 모노머를 반응의 시작단계에서 반응기 베셀에 동시에 부가하는 배치 부가("배치 합성 방법")으로 중합하였다. 네가지 모노머는 메틸아다만틸 메타크릴레이트; 말레익 안하이드라드; 노르보르넨(15.77g, 0.167 몰); 및 3,4-디하이드로-피란(28.17g, 0.335 몰)이다.

[0157] 배치 합성 방법은 다음과 같이 수행하였다. 2-메틸아다만틸 메타크릴레이트(156.81g, 0.670몰), 말레익 안하이드라드(49.26g, 0.502 몰), 노르보르넨 (15.77g, 0.167 몰), 3,4-디하이드로-피란(28.17g, 0.335 몰), 및 디옥산 250g 내의 디메틸-2-2'-아조디이소부틸레이트(7.71g, 총 모노머의 2 몰%)을 환류 응축기 및 질소 퍼지를 갖춘 원형-바닥 플라스크에 위치시켰다. 플라스크를 85℃로 예열된 오일 베스에 위치시켰다. 이 반응 혼합물을 질소 하에서 24시간 동안 이 온도에서 교반하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시킨 후에, 용액을 250g의 디옥산으로 희석하였다. 폴리머를 5.0ℓ의 이소프로필 알코올로 침전시켜 격리시키고나서 여과하고 추가적인 1.0ℓ의 이소프로필 알코올로 세척하였다. 마지막으로, 폴리머를 40℃에서 밤새 진공 오븐내에서 건조시켰다. 수율=76.3%

[0158] 제어된 부가 방법은 실시예 1에서 기술된 바와 같이 수행하였다.

[0159] **결과**

[0160] 배치 합성 방법은 중합 중에 IR 스펙트로스코피에 의하여 측정된 바와 같이 3,4-디하이드로-2-H 피란보다 무수 말레산가 훨씬 빠른 속도로 반응하는 결과를 나타냈다. 배치 합성 방법에서 이러한 모노머 소비율의 차이는 1 차적으로 무수 말레산에 대한 메타크릴레이트의 반응도가 비닐 에테르에 비하여 크기 때문인 것으로 믿어진다.

[0161] 이에 반하여, 제어된 부가 방법 반응에서는, 무수 말레산, 노르보르넨 및 3,4-디하이드로-2-H-피란을 포함하고 있는 중합 용액에 2-메틸아다만탈일 메타크릴레이트 및 개시제를 부가하는 속도를 제어하였고, 결과적으로 IR 스펙트로스코피에 의해 측정된 것과 같이 무수 말레산 및 비닐 에테르의 전환율이 더 근접하였다.

[0162] 이러한 조성물의 분자량 분포에 걸친 균일도에서의 개선은 베치 합성 방법에 의하여 제조된 유사한 폴리머들에 비하여 리토그래픽 수행에서 개선된 결과를 나타낸다.

[0163] **실시예 4:** 본 발명의 부가적인 폴리머 합성

[0164] 디하이드로피란 50.70g, 노르보르넨 28.38g, 테트라하이드로푸란 92.97g을 포함하는 첫 번째 용액(이하 "첫 번째 용액"이라 한다)을 비이커 내에서 혼합하고 고체를 용해시키기 위하여 교반하여 제조하였다.

[0165] 테트라하이드로푸란 내에 자유 라디칼 개시제 v601의 50 중량 퍼센트인 두 번째 용액(이하 "두 번째 용액"이라 한다)을 제조하였다.

[0166] 무수 말레산 93.90g, 메틸아다만탈 아크릴레이트 296.37g 및 테트라하이드로푸란 389g을 포함하는 세 번째 용액(이하 "세 번째 용액"이라 한다)을 제조하였다.

[0167] 첫 번째 용액, 두 번째 용액 및 세 번째 용액 각각을 반응 베셀과 연결된 분리된 부가적인 베셀에 충전시켰다. 이러한 부가적인 베셀들 각각은 용액을 반응 베셀로 이송시키기 위한 자동화된 부가 펌프를 채용하고 있었다.

[0168] 반응 베셀은 열원, 교반 패들 및 질소 흐름 하의 수분 응축기 및 블랭킷을 설치하고 있었다.

[0169] 첫 번째 용액을 반응 베셀내로 부가하는 것으로 시작한다. 반응기 베셀의 용액은 70°C에 이르는 시점이 되면, 두 번째 용액의 부가를 시작한다.

[0170] 13.88g의 두 번째 용액을 부가한 후에 세 번째 용액의 부가를 시작한다. 두 번째 및 세 번째 용액을 다음의 속도: 두 번째 용액:분당 0.09g 용액;세 번째 용액:분당 3.57g 용액의 속도로 다음 210 분 동안 부가한다. 반응 혼합물은 부가 동안에 80°C를 유지시킨다.

[0171] 210 분의 부가 후에, 부가를 종결시키고, 반응 혼합물을 추가적인 30 분 동안 교반시킨다. 그 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨다. 결과 폴리머를 반응 혼합물을 10:1 v/v 이소프로판올:테트라하이드로푸란 용액에 부가하여 침전시킴으로 격리시킨다. 침전된 폴리머를 테트라하이드로푸란에 다시 용해시키고, 다시 10:1 v/v 이소프로판올:테트라하이드로푸란 용액에 부가하여 침전시킨다. 침전된 폴리머를 격리시키고, 공기 건조시키고 40°C에서 진공 건조시킨다.

[0172] **실시예 5-8:** 본 발명의 폴리머를 제조하는데 유용한 모노머의 합성

[0173] **실시예 5:** EtTCD 메타크릴레이트 모노머 합성

[0174] 하기 표에 주어진 시약을 언급된 양으로 사용하여 8-에틸-8-트리사이클로데카닐메타크릴레이트(EtTCD 메타크릴레이트)를 다음과 같이 제조하였다.

[0175]

물질	양(g)	양(ml)	몰	공급원
TCD	150.22		1.00	TCI
에틸마그네슘 클로라이드(25%)	390.85	~379.5	~1.10	ACROS
메타크릴로일 클로라이드	120.22	~112.4	~1.15	Aldrich
테트라하이드로푸란	480	540		Aldrich

[0176] 모든 반응 유리 기구를 오븐중, 100 °C에서 밤새 건조시켰다. 유리 기구를 설치하고 질소 스트림하에 냉각하였다. 반응은 질소 블랭킷(blanket)하에 수행되었다.

[0177] 가스 유입구, 온도계, 오버헤드 교반기 및 러버 격벽이 장치된 2 l 3N-RB 플라스크에 에틸마그네슘 클로라이드 400 g(테트라하이드로푸란중 25 wt% 용액(투명한 호박색 용액))을 질소압을 이용해 이중팁(double tipped) 니들을 통해 첨가하였다. 혼합물을 드라이아이스/이소프로판올 조를 사용하여 -25 내지 -30 °C로 냉각하였다. 에

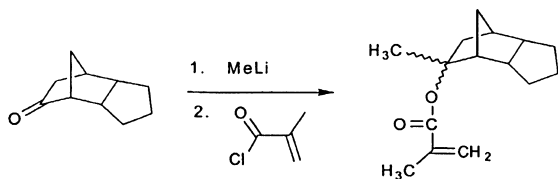
틸마그네슘 클로라이드 용액을 냉각하는 동안 트리사이클로데칸(TCD) 153.6 g을 테트라하이드로푸란 480 g에 용해시켰다. 가스 유입구, 유리 스톱퍼 및 러버 격벽이 장치된 1 ℓ 3N-RB 플라스크에 TCD 153.6 g을 첨가하였다. 억제제 유리된 무수 테트라하이드로푸란을 질소압을 이용해 이중팁 니들을 통해 1 ℓ 플라스크로 옮겼다. 에틸 마그네슘 클로라이드 용액이 -25 내지 -30 °C가 되면 TCD/THF 용액을 질소압을 이용해 이중팁 니들을 통해 에틸 마그네슘 클로라이드를 함유하는 2 ℓ 3N-RB 플라스크로 옮겼다. 냉각조를 제거하고, 반응 혼합물을 2 시간동안 교반하였다. 2 시간동안 교반한 후, 혼합물을 다시 드라이아이스/이소프로판올 조를 사용하여 -25 내지 -30 °C로 냉각하였다. 이어서, 메타크릴로일 클로라이드 (120.22 g)를 125 ml 균압 적가 깔때기를 사용하여 1 시간에 걸쳐 적가하였다. 반응물을 밤새 교반하면서 실온에 이르도록 하였다. 투명한 호박색 반응 용액으로부터 백색 침전이 생겨났다. 모든 염이 용해될 때까지 물(DI)(~500 ml)을 가하고 두개의 상이한 층을 관찰하였다. 층을 분리하고, 유기층(상층)을 2 × 400 ml DI 수로 세척한 후, 황산마그네슘상에서 건조하였다. THF를 제거하여 오렌지색 오일 258 g을 수득하였다. 오렌지색 오일을 헥산 400 g에 용해시킨 후, 헥산으로 예비-컨디셔닝 시킨 400 g 실리카겔 플러그에 통과시켰다. 생성물이 모두 제거될 때까지 실리카를 헥산으로 세척하였다(TLC 플레이트상에서 점 여과 및 단 UV 하에 조명). 헥산을 제거하여 무색 투명한 오일 202.8 g을 수득하였다. 이론적인 수율: 248.4 g; 수율: 81.6%.

[0178] **실시예 6:** 노르보넨 발레로락톤 합성

[0179] 무수 THF 150 ml 중의 발레로락톤(50.1 g)을 -78 °C(드라이아이스/아세톤)에서 삼목 바닥 플라스크에 도입하였다. 여기에 무수 THF 250 ml 중의 LDA(250 ml, 2M) 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 이 온도에서 4 시간동안 교반하였다. 그 후, 파라포름알데하이드(36.94 g, 과량)를 열분해하여 반응 혼합물에 버블링시켰다. 파라포름알데하이드가 전부 분해되면, 반응 혼합물을 동일조에서 밤새 교반하였다. 그 후, 용매를 회전 펌프로 제거하고, 잔사를 CH₂Cl₂ 500 ml에 가하고, NaHCO₃ (수성, 포화) 및 물로 수회(3 × 500 ml) 세척하였다. 합해진 유기 용매를 MgSO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 회전 펌프로 제거하였다. 목적 생성물을 진공(135-140/ 8 mmHg)하에 증류시켰다.

[0180] 메틸렌-발레로락톤을 디클로로메탄에 용해시키고, 새로이 분해시킨 사이클로펜타디엔을 가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 3 시간동안 교반한 후, 40 °C로 가열하고, 40 °C에서 밤새 유지하였다. 그 후, 반응 혼합물을 실온으로 서서히 냉각하였다. 메틸렌 클로라이드를 감압하에 제거하여 오일을 수득하였다. 이어서, 조 오일을 감압하에 증류시켜 순수한 생성물을 얻었다.

[0181] **실시예 7:** 8-메틸트리사이클로데카닐 메타크릴레이트의 합성



[0182] [0183] 헥산 100 ml 중의 1.4M 메틸 리튬(에틸 에테르중) 125 ml의 용액을 빙수조에서 삼목 환저 플라스크에 가만히 부었다. 여기에 헥산중 트리사이클로[5.2.1.0]데칸-8-온 24.00 g을 적가하였다. 적가후, 반응 혼합물을 0 °C에서 4 시간동안 교반하였다. 그 후, 헥산 100 ml 중의 메타크릴로일 클로라이드 16 ml의 용액을 0 °C에서 적가하였다. 적가후, 반응 혼합물을 동일 조에서 밤새(16 시간) 교반하였다. 백색 염을 여과한 후, 유기층을 물로 3회(3 × 300 ml) 세척하였다. 그 후, 세척된 유기층을 무수 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 유기 용매를 회전 펌프로 제거하여 조 표제 모노머(23.5 g)를 수득하였다. 모노머를 플래쉬 칼럼 크로마토그래피 (순도 >98%, 헥산을 사용한 실리카겔)에 의해 정제하였다. ¹H NMR: 6.05(1H), 5.50(1H), 1.95(3H), 1.65(3H), 2.25-0.85(14H).

