



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월02일

(11) 등록번호 10-1874481

(24) 등록일자 2018년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0382 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0140570
(22) 출원일자 2015년10월06일
심사청구일자 2015년12월02일
(65) 공개번호 10-2016-0042773
(43) 공개일자 2016년04월20일
(30) 우선권주장
62/062,348 2014년10월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130028006 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
(72) 발명자
폴 제이. 라비움
미합중국 마이애미 01752 말버러 포레스트 스트리트 455
비폴 자인
미합중국 마이애미 01752 말버러 포레스트 스트리트 455
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 포토레지스트 조성물 및 전자기기를 형성하는 연관 방법

(57) 요약

포토레지스트 조성물은 상기 반복 단위의 적어도 반이 광산-발생 반복 단위인 제1 폴리머, 및 산의 작용 하에서 알칼리 현상액에서 용해도의 변화를 나타내는 제2 폴리머를 포함한다. 상기 제1 폴리머에서, 각각의 상기 광산-발생 반복 단위는 광산-발생 작용기 및 염기-용해도-향상 작용기를 포함한다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/0392 (2013.01)

(72) 발명자

수잔 엠. 콜리

미합중국 마이애미 01752 말버러 포레스트 스트리트
455

제임스 더블유. 새커리

미합중국 마이애미 01752 말버러 포레스트 스트리트
455

제임스 에프. 카메론

미합중국 마이애미 01752 말버러 포레스트 스트리트
455

에이미 엠. 콕

미합중국 마이애미 01752 말버러 포레스트 스트리트
455

데이비드 에이. 발레리

미합중국 마이애미 01752 말버러 포레스트 스트리트
455

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110090825 A*

KR1020100027024 A*

KR1020090112587 A*

KR1020130084666 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

제1 폴리머 및 제2 폴리머를 포함하는 포토레지스트 조성물로서,

상기 제1 폴리머는 60 내지 100 몰 퍼센트의 광산-발생 반복 단위를 포함하고,

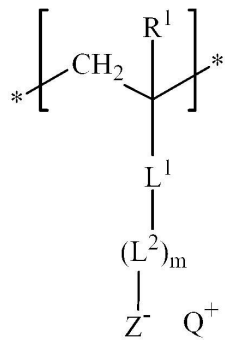
상기 제2 폴리머는 산의 작용 하에서 알칼리 현상액에서 용해도의 변화를 나타내고,

상기 광산-발생 반복 단위 각각은 (a) 광산-발생 작용기 및 (b) 염기-용해도-향상 작용기를 포함하고,

상기 염기-용해도-향상 작용기는 3차 카복실산 에스테르, 2차 카복실산 에스테르, 아세탈, 케탈, 락톤, 설통, 베타-플루오르화된 에스테르, 알파, 베타-플루오르화된 에스테르, 폴리알킬렌글리콜, 알파-플루오르화된 알코올, 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 여기서, 상기 2차 카복실산 에스테르의 2차 탄소는 적어도 하나의 비치환되거나 치환된 C₆₋₄₀ 아릴로 치환되고,

상기 제1 폴리머의 상기 광산-발생 반복 단위가 하기 구조를 갖는,

포토레지스트 조성물:



여기서,

R¹은, 각각의 광산-발생 반복 단위에서 독립적으로, H, F, -CN, C₁₋₁₀ 알킬, 또는 C₁₋₁₀ 플루오로알킬이고;

L¹은, 각각의 광산-발생 반복 단위에서 독립적으로, -O-, -C(O)-O-, 비치환된 C₆₋₁₈ 아릴렌, 또는 치환된 C₆₋₁₈ 아릴렌이고;

m은 1이고;

L²는, 각각의 광산-발생 반복 단위에서 독립적으로, 비치환된 또는 치환된 C₁₋₂₀ 하이드로카르빌렌이되, 단, L²가 치환된 C₁₋₂₀ 하이드로카르빌렌인 경우에는, L²가 사슬-내 2가 헤테로원자-함유 그룹을 포함하지 않거나, 또는 L²가 -S-, -NR², -PR²-, -C(O)-, -OC(O)O-, -N(R²)C(O)-, -C(O)N(R²)-, -OC(O)N(R²)-, -N(R²)C(O)O-, -S(O)-, -S(O)₂-, -N(R²)S(O)₂-, -S(O)₂N(R²)-, -OS(O)₂- 또는 -S(O)₂O-인 사슬-내 2가 헤테로원자-함유 그룹들 중에서 선택되는 하나 이상의 그룹만을 포함하고, 여기서 R²는 H 또는 C₁₋₁₂ 하이드로카르빌이고;

Z⁻는, 각각의 광산-발생 반복 단위에서 독립적으로, 설포네이트(-SO₃⁻), 설포아미데이트(설포아미드의 음이온: -S(O)₂N⁻³), 또는 설포이미데이트(설포이미드의 음이온: -S(O)₂N⁻³S(O)₂R³)이고, 여기서 R³는 H, 또는 비치환되거나 치환된 C₁₋₁₂ 하이드로카르빌이고;

Q^+ 은 광산-발생 양이온이고;

L^1 , L^2 , 및 Q^+ 중 적어도 하나는 염기-용해도-향상 작용기를 포함한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 폴리머는 95 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하고, 그리고 상기 광산-발생 반복 단위는 단일 모노머로부터 유도되는, 포토레지스트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 폴리머는 95 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하고, 그리고 상기 광산-발생 반복 단위는 적어도 2종의 상이한 모노머로부터 유도되는, 포토레지스트 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

R^1 은, 각각의 광산-발생 반복 단위에서 독립적으로, H 또는 메틸이고;

L^1 은, 각각의 광산-발생 반복 단위에서, $-C(O)-O-$ 이고;

Z^- 는, 각각의 광산-발생 반복 단위에서, 설포네이트($-SO_3^-$)이고;

Q^+ 는, 각각의 광산-발생 반복 단위에서 독립적으로, 비치환되거나 치환된 트리(C_{1-40} -하이드로카르빌)설포늄 이온, 또는 비치환되거나 치환된 디(C_{1-40} -하이드로카르빌)요오드늄 이온인,

포토레지스트 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 건조 중량 기준으로,

20 내지 80 중량 퍼센트의 제1 폴리머;

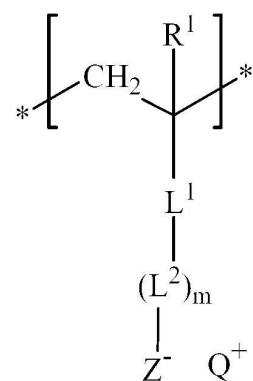
10 내지 60 중량 퍼센트의 제2 폴리머; 및

0.5 내지 10 중량 퍼센트의 켄처;를 포함하고,

상기 제2 폴리머가, 10 내지 65 몰 퍼센트의 산-불안정성 반복 단위, 0 내지 50 중량 퍼센트의 염기-불안정성 반복 단위, 0 내지 40 몰 퍼센트의 염기-가용성 반복 단위, 및 0 내지 15 몰 퍼센트의 광산-발생 반복 단위를 포함하며,

상기 제1 폴리머의 광산-발생 반복 단위가 하기 구조를 갖는,

포토레지스트 조성물:



여기서,

R^1 은, 각각의 광산-발생 반복 단위에서 독립적으로, H 또는 메틸이고;

L^1 은, 각각의 광산-발생 반복 단위에서, $-C(O)-O-$ 이고;

m은 각각의 광산-발생 반복 단위에서, 1이고;

L^2 는, 각각의 광산-발생 반복 단위에서 독립적으로, 불소-치환된 C_{2-20} 하이드로카르빌렌이고, 여기서 상기 불소-치환된 C_{2-20} 하이드로카르빌렌은 사슬-내 2가 헤테로원자-함유 그룹을 포함하지 않으며;

Z^- 는, 각각의 반복 단위에서, 설포네이트($-SO_3^-$)이고;

Q^+ 는, 각각의 광산-발생 반복 단위에서 독립적으로, 비치환되거나 치환된 트리(C_{1-40} -하이드로카르빌)설포늄 이온, 또는 비치환되거나 치환된 디(C_{1-40} -하이드로카르빌)요오드늄 이온이다.

청구항 6

- (a) 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 포토레지스트 조성물의 층을 기판상에 도포하는 단계;
- (b) 상기 포토레지스트 조성물 층을 활성화 방사선에 패틴-방식으로 노광시키는 단계; 및
- (c) 상기 노광된 포토레지스트 조성물 층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 단계;를 포함하는, 전자 디바이스의 형성 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광산-발생 폴리머를 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 도입

[0003] 집적회로의 최소 배선평 (feature size)이 계속 줄어들에 따라, 차세대 리소그래픽 공정은 무어의 법칙을 연장하는 엄격한 조건에 맞추고자 노력하고 있다. 광산 발생제 (PAG) 비-균일성 및 산 확산의 증가가 포토레지스트 해상도를 제한하고, 선폭 조도 (line width roughness; LWR)를 악화시키며 (예를 들면, Nakamura 등, Proc. SPIE 2013, 8682, 86821H-1 참고), 노광 관용도를 제한하고, 일반적으로 화학 증폭형 레지스트에 대한 포토리소그래픽 성능을 저하시킨다는 것이 오랫동안 인식되어 왔다. 과거에는, PAG 균일성을 증가시키고 산 확산을 제어하기 위해 폴리머-결합된-PAG (PBP) 시스템이 구현되어 왔다 (예를 들면, Oh 등, Proc. SPIE 2008, 7140 714031, 페이지 1-9; 및 Aoi 등의 미국 특허 제5,945,250호 B2). 최근에는, 매트릭스 내의 PAG 농도의

증가가, 특히 PBP 시스템과 조합될 때, 리소그래픽 성능을 더 향상시키는 것으로 나타났다 (Thackeray 등의 미국 특허 출원 공보 제US 2014/0080062호 A1). 이러한 진전에도 불구하고, 감소된 임계 치수 균일성, 증가된 컨택 홀 노광 관용도, 증가된 선-공간 노광 관용도, 및 감소된 선폭 조도 중 하나 이상을 제공하는 포토레지스트 조성물이 여전히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 요약

[0005] 하나의 구현예는 하기를 포함하는 포토레지스트 조성물이다: 50 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하는 제1 폴리머로서, 각각의 상기 광산-발생 반복 단위는 (a) 광산-발생 작용기 및 (b) 3차 카복실산 에스테르, 2차 카복실산 에스테르, 아세탈, 케탈, 락톤, 설통, 알파-플루오르화된 에스테르, 베타-플루오르화된 에스테르, 알파, 베타-플루오르화된 에스테르, 폴리알킬렌글리콜, 알파-플루오르화된 알코올, 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 염기-용해도-향상 작용기를 포함하는 제1 폴리머(여기서, 상기 2차 카복실산 에스테르의 2차 탄소는 적어도 하나의 비치환되거나 치환된 C₆₋₄₀ 아릴로 치환됨); 및 산의 작용 하에서 알칼리 현상액에서 용해도의 변화를 나타내는 제2 폴리머.

[0006] 또 하나의 구현예는 하기를 포함하는, 전자 디바이스를 형성하는 방법이다: (a) 포토레지스트 조성물의 층을 기판 상에 도포하는 단계; (b) 상기 포토레지스트 조성물 층을 활성화 방사선에 패턴-방식으로 노출시키는 단계; 및 (c) 상기 노출된 포토레지스트 조성물 층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 단계.

[0007] 이들 및 다른 구현예는 아래에 상세히 기재되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 5-(3,5-디메틸-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 ((1S,4S)-7,7-디메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일)메탄설포네이트를 제조하는 합성 도식이다.

도 2는 2-(2-메톡시에톡시)에틸 4-토실레이트를 제조하는 합성 도식이다.

도 3은 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-1,3-디메틸벤젠을 제조하는 합성 도식이다.

도 4는 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-디벤조티오펜-5-이움 아이오다이드를 제조하는 합성 도식이다.

도 5는 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트를 제조하는 합성 도식이다.

도 6은 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 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트를 제조하는 합성 도식이다.

도 7은 5-(4-메톡시-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)아세톡시)에탄설포네이트를 제조하는 합성 도식이다.

도 8은 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트를 제조하는 합성 도식이다.

도 9는 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 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트의 단독중합체를 제조하는 합성 도식이다.

도 10은 5-(4-메톡시-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타

크릴로일옥시)아세톡시)에탄설포네이트의 단독중합체를 제조하는 합성 도식이다.

도 11은 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트의 단독중합체를 제조하는 합성 도식이다.

도 12는 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트 및 5-(4-메톡시-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(2-(메타크릴로일옥시)아세톡시)에탄설포네이트의 공중합체를 제조하는 합성 도식이다.

도 13은 공중합체 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트 및 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트를 제조하는 합성 도식이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

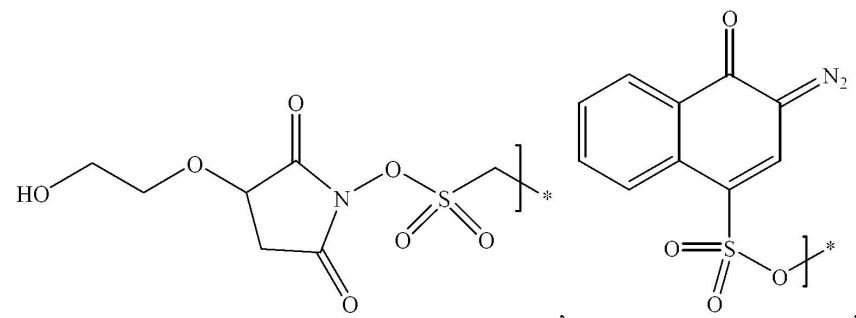
상세한 설명

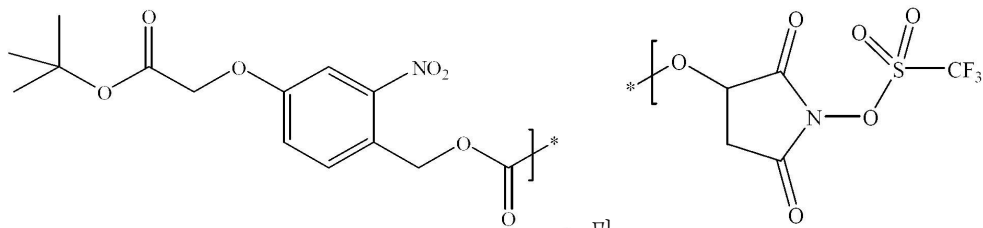
본 발명자들은, 포토레지스트 조성물의 포토리소그래픽 성능이 적어도 50 몰 퍼센트의 반복 단위가 광산-발생 반복 단위인 제1 폴리머, 및 산의 작용 하에서 알칼리 현상액에서 용해도의 변화를 나타내는 제2 폴리머의 편입에 의해 개선될 수 있다는 것을 결정했다. 상기 제1 폴리머에서, 각각의 상기 광산-발생 반복 단위는 광산-발생 작용기 및 염기-용해도-향상 작용기를 포함한다. 포토리소그래픽 성능의 개선은 줄어든 임계 치수 균일성, 청정 에너지에 대한 줄어든 선량, 및 증가된 콘트라스트 기울기 중 하나 이상으로서 명시될 수 있다.

따라서, 하나의 구현에는 하기를 포함하는 포토레지스트 조성물이다: 50 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하는 제1 폴리머로서, 각각의 상기 광산-발생 반복 단위는 (a) 광산-발생 작용기 및 (b) 3차 카복실산 에스테르, 2차 카복실산 에스테르, 아세탈, 케탈, 락톤, 설통, 알파-플루오르화된 에스테르, 베타-플루오르화된 에스테르, 알파, 베타-플루오르화된 에스테르, 폴리알킬렌글리콜, 알파-플루오르화된 알코올, 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 염기-용해도-향상 작용기를 포함하는 제1 폴리머(여기서, 상기 2차 카복실산 에스테르의 2차 탄소는 적어도 하나의 비치환되거나 치환된 C₆₋₄₀ 아릴로 치환됨); 및 산의 작용 하에서 알칼리 현상액에서 용해도의 변화를 나타내는 제2 폴리머.

일부 구현예에서, 상기 제1 폴리머는, 100 몰 퍼센트의 총 반복 단위를 기준으로, 60 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위, 구체적으로 70 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위, 더 구체적으로 80 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위, 더욱더 구체적으로 90 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위, 더욱더 구체적으로 95 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "반복 단위"는 중합성 모노머의 잔기인 2가 단위를 의미한다. 반대로, "반복 단위"는 1가 그룹, 예컨대 중합 개시제로부터 유도된 말단기를 포함하지 않는다.

상기 제1 폴리머의 광산-발생 반복 단위는 include 광산-발생 작용기를 포함한다. 광산-발생 작용기는, 음이온 또는 양이온을 포함하지 않는다는 의미에서, 화학적으로 중성일 수 있다. 화학적으로 중성 광산-발생 작용기의 예는 하기를 포함한다:





[0015]

[0016]

[0017]

상기에서 보여진 예가 1가지지만, 광산-발생 작용기는 또한, 광산-발생 반복 단위의 구조에 따라 2가, 3가, 또는 4가일 수 있다.

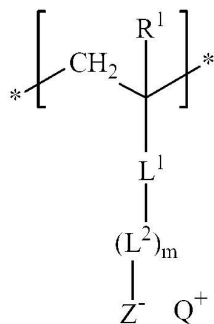
대안적으로, 상기 제1 폴리머의 광산-발생 작용기는 양이온 및 음이온을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 양이온은 디하이드로카르빌요오드늄 그룹 또는 트리하이드로카르빌설포늄 그룹을 포함할 수 있고, 예를 들면, 상기 음이온은 설포네이트 ($-\text{SO}_3^-$), 설포나미데이트 (설포나미드의 음이온; $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{R}^3$)을 포함할 수 있고, 여기서 R^3 는 H 또는 비치환된 또는 치환된 C_{1-12} 하이드로카르빌), 또는 설포이미데이트 (설포이미드의 음이온; $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$, 여기서 R^3 는 H 또는 비치환된 또는 치환된 C_{1-12} 하이드로카르빌임)이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "하이드로카르빌"은, 그것만으로 사용되든지, 또는 또 하나의 용어의 접두어, 접미사, 또는 단편으로서, "치환된 하이드로카르빌"로서 구체적으로 확인되지 않으면 유일한 탄소 및 수소를 함유하는 잔기를 의미한다. 하이드로카르빌 잔기는 지방족 또는 방향족, 곧은-사슬, 사이클릭, 바이사이클릭, 분지된, 포화된, 또는 불포화될 수 있다. 지방족, 방향족, 직쇄, 사이클릭, 바이사이클릭, 분지된, 포화된, 및 불포화된 탄화수소 모이어티의 조합을 또한 함유할 수 있다. 하이드로카르빌 잔기가 치환된 것으로서 기재될 때, 헤테로원자를, 탄소 및 수소에 추가하여 함유할 수 있다.

[0018]

광산-발생 작용기에 추가하여, 상기 제1 폴리머의 각각의 광산-발생 반복 단위는 염기-용해도-향상 작용기를 포함한다. 염기-용해도-향상 작용기는 하기를 포함한다: 염기-가용성인 작용성 그룹 (예를 들면, 폴리알킬렌글리콜, 알파-플루오르화된 알코올); 산-촉매 탈보호 후의 염기-가용성인 작용성 그룹 (예를 들면, 3차 에스테르, 아세탈, 케탈, 2차 카복실산 에스테르(여기서, 상기 2차 카복실산 에스테르의 2차 탄소는 적어도 하나의 비치환되거나 치환된 C_{6-40} 아릴로 치환됨); 그리고 염기 촉매 탈보호 후의 염기-가용성인 작용성 그룹 (예를 들면, 플루오르화된 에스테르, 락톤, 설통). 염기-용해도-향상 작용기의 예는 3차 카복실산 에스테르, 2차 카복실산 에스테르(여기서, 상기 2차 카복실산 에스테르의 2차 탄소는 적어도 하나의 비치환되거나 치환된 C_{6-40} 아릴로 치환됨), 아세탈, 케탈, 락톤, 설통, 알파-플루오르화된 에스테르, 베타-플루오르화된 에스테르, 알파, 베타-플루오르화된 에스테르, 폴리알킬렌글리콜, 알파-플루오르화된 알코올, 및 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 염기-용해도-향상 작용기는 3차 카복실산 에스테르, 아세탈, 케탈, 락톤, 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 염기-용해도-향상 작용기는 3차 카복실산 에스테르, 락톤, 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 염기-용해도-향상 작용기는 광산-발생 양이온에 존재한다.

[0019]

일부 구현예에서, 광산-발생 반복 단위는 폴리머-결합된 음이온 및 비-폴리머-결합된 양이온을 포함한다. 예를 들면, 광산-발생 반복 단위는 아래의 구조를 가질 수 있다:



[0020]

[0021]

여기서 R^1 는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, H, F, $-\text{CN}$, C_{1-10} 알킬, 또는 C_{1-10} 플루오로알킬이고; L^1 는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, 비치환된 C_{6-18} 아릴렌, 또는 치환된 C_{6-18} 아릴렌이고; m은 독립적

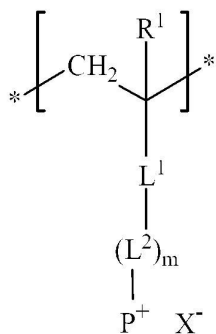
으로 각각의 반복 단위에서, 0 또는 1이고; L^2 는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, 비치환된 또는 치환된 C_{1-20} 하이드로카르빌렌이고, 상기 치환된 C_{1-20} 하이드로카르빌렌은, 임의로, 1 이상의 사슬내 2가 헤테로원자-함유 그룹 예컨대 $-O-$, $-S-$, $-NR^2$, $-PR^2$, $-C(O)-$, $-OC(O)-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)O-$, $-N(R^2)C(O)-$, $-C(O)N(R^2)-$, $-OC(O)N(R^2)-$, $-N(R^2)C(O)O-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R^2)S(O)_2-$, $-S(O)_2N(R^2)-$, $-OS(O)_2-$, 또는 $-S(O)_2O-$ 를 포함할 수 있다, 여기서 R^2 는 H 또는 C_{1-12} 하이드로카르빌이고; Z^- 는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, 설포네이트 ($-SO_3^-$), 설포아미데이트 (설포아미드의 음이온; $-S(O)_2N^+R^3$, 여기서 R^3 는 H 또는 비치환된 또는 치환된 C_{1-12} 하이드로카르빌), 또는 설포이미데이트 (설포이미드의 음이온; $-S(O)_2N^+S(O)_2R^3$, 여기서 R^3 는 H 또는 비치환된 또는 치환된 C_{1-12} 하이드로카르빌)이고; 그리고 Q^+ 는 광산-발생 양이온이고; 여기서 L^1 , L^2 (m 이 1일 때), 및 Q^+ 중 적어도 하나는 상기 염기-용해도-향상 작용기를 포함한다. 환언하면, m 이 제로이면, 이때 L^1 및 Q^+ 중 적어도 하나는 상기 염기-용해도-향상 작용기를 포함하고, 그리고 m 이 1이면, 이때 L^1 , L^2 , 및 Q^+ 중 적어도 하나는 상기 염기-용해도-향상 작용기를 포함한다.

[0022]

폴리머-결합된 음이온 및 비-폴리머-결합된 양이온을 포함하는 광산-발생 반복 단위의 특정한 구현예에서, R^1 는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, H 또는 메틸이고; L^1 은 각각의 반복 단위에서, $-C(O)-O-$ 이고; m 은, 각각의 반복 단위에서, 1이고; L^2 는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, 불소-치환된 C_{2-20} 하이드로카르빌렌이고, 상기 불소-치환된 C_{2-20} 하이드로카르빌렌은, 임의로, 1 이상의 사슬내 2가 헤테로원자-함유 그룹을 포함할 수 있고, 이 그룹은 $-O-$, $-OC(O)-$, 또는 $-C(O)O-$ 이고; Z^- 는 각각의 반복 단위에서, 설포네이트 ($-SO_3^-$)이고; 그리고 Q^+ 는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, 비치환된 또는 치환된 트리(C_{1-60} -하이드로카르빌)설포늄 이온, 또는 비치환된 또는 치환된 디(C_{1-60} -하이드로카르빌)요오드늄 이온이다. R^1 은 H이고 L^1 은 $-C(O)-O-$ 일 때, 이때 반복 단위는 아크릴레이트 에스테르이다. R^1 은 메틸이고 L^1 은 $-C(O)-O-$ 일 때, 이때 반복 단위는 메타크릴레이트 에스테르이다.

[0023]

일부 구현예에서, 광산-발생 작용기는 폴리머-결합된 양이온 및 비-폴리머-결합된 음이온을 포함한다. 예를 들면 광산-발생 반복 단위는 아래의 구조를 갖는다:



[0024]

[0025]

여기서 R^1 는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, H, F, $-CN$, C_{1-10} 알킬, 또는 C_{1-10} 플루오로알킬이고; L^1 는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, $-O-$, $-C(O)-O-$, 비치환된 C_{6-18} 아릴렌, 또는 치환된 C_{6-18} 아릴렌이고; m 은 독립적으로 각각의 반복 단위에서, 0 또는 1이고; L^2 는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, 비치환된 또는 치환된 C_{1-20} 하이드로카르빌렌이고, 상기 치환된 C_{1-20} 하이드로카르빌렌은, 임의로, 1 이상의 사슬내 2가 헤테로원자-함유 그룹을 포함할 수 있고, 이 그룹은 $-O-$, $-S-$, $-NR^2$, $-PR^2$, $-C(O)-$, $-OC(O)-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)O-$, $-N(R^2)C(O)-$, $-C(O)N(R^2)-$, $-OC(O)N(R^2)-$, $-N(R^2)C(O)O-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R^2)S(O)_2-$, $-S(O)_2N(R^2)-$, $-OS(O)_2-$, 또는

-S(O)₂O-이고, 여기서 R²는 H 또는 C₁₋₁₂ 하이드로카르빌이고; P⁺는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, 1가 그룹이고, 이 그룹은 비치환된 또는 치환된 트리(C₁₋₆₀-하이드로카르빌)설포늄 이온, 또는 비치환된 또는 치환된 디(C₁₋₆₀-하이드로카르빌)요오드늄 이온을 포함하고; 그리고 X⁻는 1가 음이온이고; 여기서 L¹, L² (m이 1일 때), 및 Q⁺ 중 적어도 하나는 상기 염기-용해도-향상 작용기를 포함한다.

[0026]

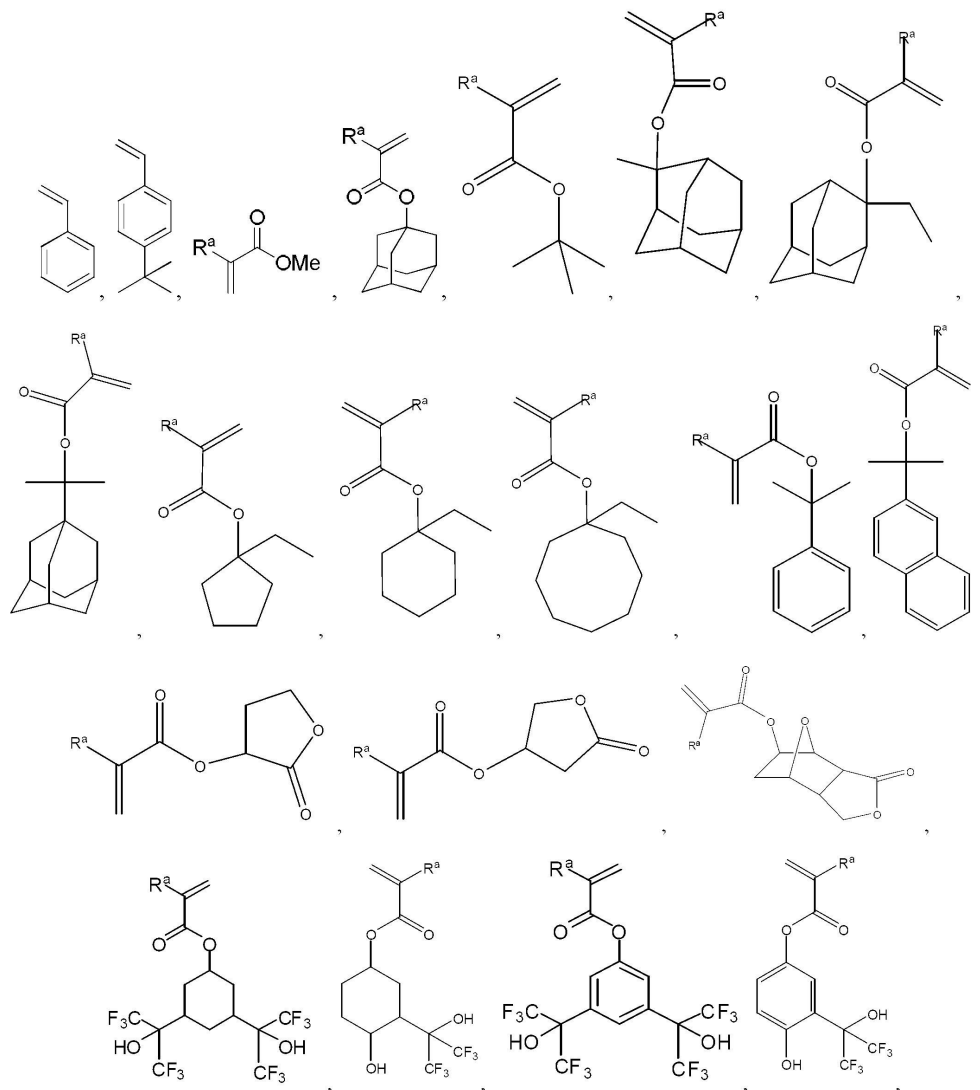
폴리머-결합된 양이온 및 비-폴리머-결합된 음이온을 포함하는 광산-발생 반복 단위의 특정한 구현예에서, R¹는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, H 또는 메틸이고; L¹은 각각의 반복 단위에서, -C(O)-O-이고; P⁺는 독립적으로 각각의 반복 단위에서, 1가 그룹이고, 이 그룹은 비치환된 또는 치환된 트리(C₁₋₆₀-하이드로카르빌)설포늄 이온을 포함하고; 그리고 X⁻는, 각각의 반복 단위에서, 설포네이트 (-SO₃⁻)을 포함한다. R¹은 H이고 L¹은 -C(O)-O-일 때, 이때 반복 단위는 아크릴레이트 에스테르이다. R¹은 메틸이고 L¹은 -C(O)-O-일 때, 이때 반복 단위는 메타크릴레이트 에스테르이다.

[0027]

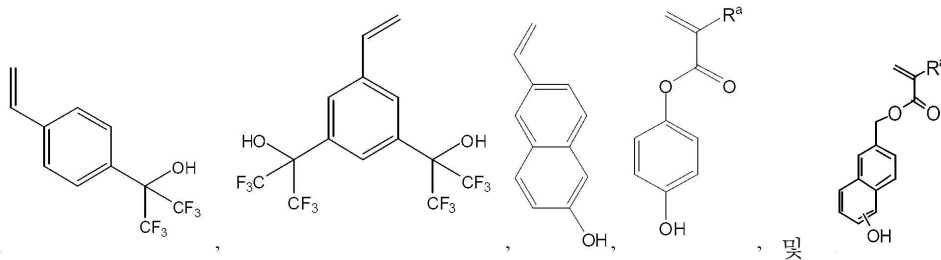
상기 제1 폴리머의 일부 구현예에서, 상기 제1 폴리머의 광산-발생 반복 단위는 단일 모노머로부터 유도된다. 대안적으로, 상기 제1 폴리머의 광산-발생 반복 단위는 적어도 2 개의 상이한 모노머로부터 유도될 수 있다.

[0028]

상기 제1 폴리머는 100 몰 퍼센트의 총 반복 단위를 기준으로, 50 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함한다. 상기 제1 폴리머가 100 몰 퍼센트 미만의 광산 발생 반복 단위를 포함할 때, 다른 반복 단위는 광산-발생 작용기를 포함하거나 그렇지 않을 수 있고, 염기-용해도-향상 작용기를 포함하거나 그렇지 않을 수 있다. 그와 같은 다른 반복 단위가 유도될 수 있는 모노머의 예는 아래와 같다:



[0029]



[0030]

[0031]

여기서 각 경우의 R^a 는 독립적으로 H, F, -CN, C_{1-10} 알킬, 또는 C_{1-10} 플루오로알킬이다.

[0032]

일부 구현예에서, 상기 제1 폴리머는 적어도 95 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하고, 상기 광산-발생 반복 단위는 단일 모노머로부터 유도된다. 다른 구현예에서, 상기 제1 폴리머는 적어도 95 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하고 상기 광산-발생 반복 단위는 적어도 2 개의 상이한 모노머로부터 유도된다.

[0033]

일부 구현예에서, 상기 제1 폴리머는 2,500 내지 10,000 달톤, 구체적으로 3,000 내지 7,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다.

[0034]

상기 제1 폴리머에 추가하여, 포토레지스트 조성물은 제2 폴리머를 포함한다. 제2 폴리머는 산의 작용 하에서 알칼리 현상액에서 용해도의 변화를 나타낸다. 산은 포토레지스트 조성물 중 광산-발생 작용기의 활성화 방사선에 의해 산출될 수 있다. 광산-발생 작용기는 광산-발생 반복 단위 내에, 제2 폴리머 내에, 또는 비-폴리머-결합된 광산 발생제 내에 있을 수 있다. 제2 폴리머의 용해도의 변화는 광-산출된 산과, 제2 폴리머 중 산-불안정한 작용기와 반응에 의해 기인할 수 있다. 예를 들면, 제2 폴리머는 3차 카복실산 에스테르, 2차 카복실산 에스테르, 아세탈, 케탈, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 여기서, 상기 2차 카복실산 에스테르의 2 차 탄소는 적어도 하나의 비치환되거나 치환된 C_{6-40} 아릴에 의해 치환된다. 제2 폴리머의 용해도의 추가 변화는 이온화 또는 제2 폴리머 작용성 그룹과 알칼리 현상액 중 염기와 반응에 기인할 수 있다. 예를 들면, 제2 폴리머 중 3차 카복실산 에스테르는 산과 반응하여 카복실산 및 삼차 알코올을 형성할 수 있고, 카복실산은 염기와 반응하여 카복실레이트 음이온을 형성할 수 있다.

[0035]

아주 특정한 구현예에서, 제2 폴리머는 1 내지 70 몰 퍼센트의 산-불안정한 반복 단위, 0 내지 60 몰 퍼센트의 염기-불안정한 반복 단위, 0 내지 60 몰 퍼센트의 염기-가용성 반복 단위, 및 0 내지 50 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하고, 제2 폴리머 중 산-불안정한 반복 단위, 염기-불안정한 반복 단위, 염기-가용성 반복 단위, 및 광산-발생 반복 단위의 합은 100 몰 퍼센트이다.

[0036]

상기 제1 폴리머 및 제2 폴리머에 추가하여, 포토레지스트 조성물은 임의로, 광-파괴성 켄처, 광속도 및/또는 산 확산을 조정하기 위한 아민 또는 아마이드 첨가물, 용매, 계면활성제, 또는 이들의 조합을 추가로 포함한다.

[0037]

포토레지스트 조성물은 아민 또는 아마이드 화합물을 포함할 수 있다. 이들 화합물은 때때로 "켄처"로 칭하지만, 광-파괴성 켄처로부터 화학적으로 뚜렷이 다르다. 아민 또는 아마이드 화합물은 C_{1-30} 유기 아민, 이민, 또는 아마이드를 포함하거나, 강염기 (예를 들면, 하이드록사이드 또는 알콕사이드) 또는 약염기 (예를 들면, 카복실레이트)의 C_{1-30} 사급 암모늄 염일 수 있다. 예시적인 아민 또는 아마이드 화합물은 하기를 포함한다: 아민 예컨대 트로거 염기, 힌더드 아민 예컨대 디아자바이사이클로운데센 (DBU) 및 디아자바이사이클로노넨 (DBN), N-보호된 아민 예컨대 N-t-부틸카보닐-1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸아민, 및 사급 알킬 암모늄 염 예컨대 테트라부틸수산화암모늄 (TBAH) 및 테트라부틸 암모늄 락테이트를 포함하는 이온성 화합물.

[0038]

광-파괴성 켄처의 예는 하기를 포함한다: 트리페닐설포늄 하이드록사이드, 트리페닐설포늄 3-하이드록시아다만탄 카복실레이트, 트리페닐설포늄 캄포르설포네이트, 및 t-부틸페닐디벤조티오페늄 1-아다만탄카복실레이트.

[0039]

성분을 용해, 분산, 및 코팅하는데 일반적으로 적합한 용매는 하기를 포함한다: 아니솔; 에틸 락테이트, 메틸 2-하이드록시부티레이트 (HBM), n-부틸 아세테이트, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트 (또한 일명 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, PGMEA), 메톡시에틸 프로피오네이트, 에톡시에틸 프로피오네이트, 및 감마-부티로락톤을 포함하는 에스테르; 1-메톡시-2-프로판올을 포함하는 알코올 (또한 일명 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, PGME), 및 1-에톡시-2-프로판올; 사이클로헥산은 및 2-헵타논을 포함하는 케톤; 그리고 이들의 조합.

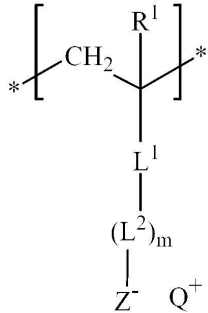
[0040]

계면활성제는 플루오르화된 및 비-플루오르화된 계면활성제를 포함하고, 바람직하게는 비-이온성이다. 예시적인

플루오르화된 비-이온성 계면활성제는 하기를 포함한다: 퍼플루오로 C₄ 계면활성제 예컨대 FC-4430 및 FC-4432 계면활성제 (3M Corporation로부터 이용가능); 그리고 플루오로디올 예컨대 POLYFOXTM PF-636, PF-6320, PF-656, 및 PF-6520 플루오로계면활성제 (Omnova).

[0041]

포토레지스트 조성물의 아주 특성의 구현예에서, 제2 폴리머는 10 내지 65 몰 퍼센트의 산-불안정한 반복 단위, 0 내지 50 중량 퍼센트의 염기-불안정한 반복 단위, 0 내지 40 몰 퍼센트의 염기-가용성 반복 단위, 및 1 내지 15 몰 퍼센트, 구체적으로 2 내지 10 몰 퍼센트의, 광산-발생 반복 단위를 포함하고; 상기 제1 폴리머의 광산-발생 반복 단위는 아래의 구조를 갖는다:



[0042]

[0043]

여기서 R¹는 독립적으로 각각의 상기 광산-발생 반복 단위에서 H 또는 메틸이고; L¹은 각각의 상기 광산-발생 반복 단위에서, -C(O)-O-이고; m은 각각의 상기 광산-발생 반복 단위에서, 1이고; L²는 독립적으로 각각의 상기 광산-발생 반복 단위에서, 불소-치환된 C₂₋₂₀ 하이드로카르빌렌이고, 상기 불소-치환된 C₂₋₂₀ 하이드로카르빌렌은, 임의로, 1 이상의 사슬내 2가 헤테로원자-함유 그룹을 포함할 수 있고, 이 그룹은 -O-, -OC(O)-, 또는 -C(O)O-이고; Z⁻는 각각의 반복 단위에서, 설포네이트 (-SO₃⁻)이고; 그리고 Q⁺는 독립적으로 각각의 상기 광산-발생 반복 단위에서, 비치환된 또는 치환된 트리(C₁₋₄₀-하이드로카르빌)설포늄 이온, 또는 비치환된 또는 치환된 디(C₁₋₄₀-하이드로카르빌)요오드늄 이온이고; 그리고 L¹, L² (m이 1일 때), 및 Q⁺ 중 적어도 하나는 상기 염기-용해도-향상 작용기를 포함하고; 그리고 포토레지스트 조성물은, 건조 중량 기준으로, 20 내지 80 중량 퍼센트의 상기 제1 폴리머, 10 내지 60 중량 퍼센트의 제2 폴리머, 및 0.5 내지 10 중량 퍼센트의 쉐커를 포함한다.

[0044]

포토레지스트 조성물은 포토레지스트를 포함하는 필름을 형성하는데 사용될 수 있으며, 상기 기판 상의 필름은 코팅된 기판이 된다. 이러한 코팅된 기판은: (a) 그 표면 상에 패터닝될 하나 이상의 층을 갖는 기판; 및 (b) 패터닝될 하나 이상의 층 위에 포토레지스트 조성물의 층을 포함한다. 바람직하게는, 패터닝은 248 nm 미만의 파장에서, 그리고 특히, 193 nm 또는 13.4 nm에서 자외선 방사를 이용하여 수행된다. 전자 디바이스를 형성하는 방법은: (a) 기판 상에 포토레지스트 조성물의 층을 도포하는 단계; (b) 활성화 방사선에 포토레지스트 조성물 층을 패터닝 노광하는 단계; 및 (c) 상기 노광된 포토레지스트 조성물 층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 방사선은 자외선 (UV), 극자외선 (EUV) 또는 전자 빔 (e-beam) 방사선이다.

[0045]

패턴 현상은 패터닝 노광된 영역이 수성 테트라메틸수산화암모늄 (TMAH)과 같은 수성 염기성 현상액의 작용에 의해 제거되는, 네가티브-톤 현상 (PTD)에 의해 달성될 수 있다. 예시적인 네가티브-톤 현상액은 0.26 노르말 수성 TMAH이다. 대안적으로, 동일한 패터닝 노광은 유기 용매 현상액을 이용하여 현상되어 네가티브 톤 현상 (NTD)을 제공할 수 있으며, 여기서 노광되지 않은 패턴 영역은 네가티브 톤 현상액의 작용에 의해 제거된다. 네가티브 톤 현상에 유용한 용매는 용해, 분산, 및 코팅에도 유용한 용매를 포함한다. 예시적인 네가티브 톤 현상액 용매는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 메틸 2-하이드록시이소부티레이트 (HBM), n-부틸 아세테이트, 메톡시에틸 프로피오네이트, 에톡시에틸 프로피오네이트, 및 감마-부티로락톤, 사이클로헥사논, 2-헵타논, 및 이들의 조합을 포함한다. 따라서 패턴을 만드는 방법은 포토레지스트 조성물 층을 화학 방사선으로 패터닝 노광시키는 것, 및 수성 알칼리성 현상액으로 처리하여 패턴을 현상하여 네가티브-톤 릴리프 이미지를 형성하거나, 또는 유기 용매 현상액으로 처리하여 패턴을 현상하여 네가티브 톤 릴리프 이미지를 형성하는 것을 포함한다.

[0046]

기판은 임의의 치수 및 형상일 수 있으며, 바람직하게는 포토리소그래피에 유용한 기판, 예컨대 실리콘, 실리콘

디옥사이드, 실리콘-온-절연체 (SOI), 스트레인드 실리콘, 갈륨 아르세나이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시 니트라이드, 티타늄 니트라이드, 탄탈럼 니트라이드, 초박 게이트 옥사이드, 예컨대 하프늄 옥사이드로 코팅된 코팅된 기관, 금속 또는 티타늄, 탄탈럼, 구리, 알루미늄, 텅스텐, 이의 합금, 및 이들의 조합으로 코팅된 것을 포함하는 금속 코팅된 기관이다. 본원에서 기관의 표면은, 예를 들면, 반도체 제조용 기관 상의 하나 이상의 게이트-수준 층 또는 다른 임계 치수 층을 포함하는 패터닝된 임계 치수 층을 포함할 수 있다. 상기 기관은, 예를 들면, 200 밀리미터, 300 밀리미터 이상의 직경, 또는 웨이퍼 제작에 유용한 다른 치수와 같은 치수를 갖는 원형 웨이퍼로서 형성될 수 있다.

[0047] 본 발명은 하기 비-제한적인 예에 의해 추가로 실증된다.

[0048] 실시예 1

[0049] 도 1은 5-(3,5-디메틸-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 ((1S,4S)-7,7-디메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일)메탄설폰네이트를 제조하는 합성 도식이다.

[0050] 5-(3,5-디메틸-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 ((1S,4S)-7,7-디메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일)메탄설폰네이트. 5-(3,5-디메틸-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 ((1S,4S)-7,7-디메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일)메탄설폰네이트 클로라이드 (19.4 g, 35.6 mmol) 및 나트륨 캅포르설폰네이트 (9.52 g, 37.4 mmol)을 디클로로메탄 (200 mL) 및 물 (200 mL)에서 용해시키고 실온에서 밤새 교반했다. 층들을 분리하고 유기 상을 물 (6×150 mL)로 세정하고 농축했다. 조 고형물을 최소 디클로로메탄에서 용해시키고, 메틸 tert-부틸 에테르 (500 mL)으로 침전되고, 여과하고 건조하여 표제 화합물 (19.0 g, 72%)을 백색 고형물로서 얻었다. ¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 8.52 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.33 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.97 (dt, J = 8.4, 0.9 Hz, 2H), 7.76 (dt, J = 8.1, 0.9 Hz, 2H), 7.32 (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 2.86 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 2.72 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 2.35 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 2.22 (s, 6H), 2.13-2.28 (m, 2H), 1.44-1.97 (m, 26H), 1.26 (d, J = 9 Hz, 1H).

[0051] 실시예 2

[0052] 도 2는 2-(2-메톡시에톡시)에틸 4-토실레이트를 제조하는 합성 도식이다.

[0053] 2-(2-메톡시에톡시)에틸 4-토실레이트. 물 (350 mL) 중 수산화나트륨 (62 g, 1.55 mol)을, 격렬한 교반 하에서 테트라하이드로푸란 (350 mL) 중 2-(2-메톡시에톡시)에탄올 (110 g, 912 mmol)에 0 °C에서 주의 깊게 한번에 부가하고 5 분 동안 교반했다. 그 다음 테트라하이드로푸란 (350mL) 중 토실 클로라이드 (209 g, 1.09 mol)을 10 분에 걸쳐 부가하고, 실온으로 따뜻하게 하고 4 시간 동안 교반했다. 반응 혼합물을 물 (350 mL)로 희석하고 메틸 tert-부틸 에테르 (2×700 mL)로 추출했다. 조합된 유기 층들을 1M 수성 수산화나트륨 (2×500 mL), 물 (3×500 mL)로 세정하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고 농축하여 표제 화합물 (221 g, 88%)을 맑은 오일로서 얻었다. ¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 7.81 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.14-4.19 (m, 2H), 3.63-3.68 (m, 2H), 3.49-3.53 (m, 2H), 3.39-3.44 (m, 2H), 3.26 (s, 3H), 3.47 (s, 3H).

[0054] 실시예 3

[0055] 도 3은 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-1,3-디메틸벤젠을 제조하는 합성 도식이다.

[0056] 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-1,3-디메틸벤젠. 디메틸포름아미드 (200 mL)을 수소화나트륨 (오일 중 60 중량 퍼센트로서 18 g, 450 mmol)에 질소 하에서 부가했다. 다음으로, 디메틸포름아미드 (100 mL) 중 2,6-디메틸페놀 (50 g, 409 mmol)을 적가하고 50 °C로 가열하고 여기서 디메틸포름아미드 (200 mL) 중 2-(2-메톡시에톡시)에틸 4-토실레이트 (113 g, 413 mmol)을 적가하고 밤새 교반했다. 반응 혼합물을 메틸 tert-부틸 에테르 (1L)로 희석하고 물 (1L)로 세정했다. 수층을 메틸 tert-부틸 에테르 (500 mL)로 역추출하고 조합된 유기물을 1M 수산화칼륨 (3×300 mL), 염산 (1 중량 퍼센트, 2×500 mL), 물 (2×500 mL), 염수 (1×250 mL)로 세정하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고 농축하여 표제 화합물 (90.5 g, 90%)을 맑은 오일로서 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 6.99 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.88 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 3.90-3.94 (m, 2H), 3.75-3.80 (m, 2H), 3.64-3.68 (m, 2H), 3.50-3.54 (m, 2H), 3.31 (s, 3H), 2.26 (s, 6H).

- [0057] 실시예 4
- [0058] 도 4은 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-디벤조티오펜-5-이움 아이오다이드를 제조하는 합성 도식이다.
- [0059] **5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-디벤조티오펜-5-이움 아이오다이드.** 이튼 시약 (60 mL)을 디클로로메탄 (60 mL) 중 디벤조티오펜 옥사이드 (20.0 g, 0.1 mol) 및 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-1,3-디메틸벤젠 (24.7 g, 0.11 mol)의 용액에 0 °C에서 부가하고, 실온으로 따뜻하게 하고 밤새 교반했다. 반응 혼합물을 0 °C로 냉각하고 물 (300 mL)의 부가로 서서히 켄칭하고 메틸 tert-부틸 에테르 (2×250 mL)로 세정했다. 유기 층은 버리고 물 (100 mL) 중 요오드화나트륨 (30 g, 0.200 mmol)을 격렬한 교반 하에서 수성 층에 부가했다. 침전물을 여과하고 엄청난 양의 물로 세정하고, 최소 아세톤에서 현탁시키고, 실온에서 1 시간 동안 교반하고 여과하여 표제 화합물 (30.2 g, 57%)을 황백색 고형물로서 얻었다. ¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO) δ: 8.52 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.33 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.96 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.31 (s, 2H), 3.94 (vis t, J = 5.5 Hz, 2H), 3.67 (vis t, J = 5.0 Hz, 2H), 3.55 (vis t, 6.0 Hz, 2H), 3.42 (vis t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.21 (s, 3H), 2.20 (s, 6H).
- [0060] 실시예 5
- [0061] 도 5은 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트를 제조하는 합성 도식이다.
- [0062] **5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트.** 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-디벤조티오펜-5-이움 아이오다이드 (13.0 g, 24.3 mmol) 및 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시) 에탄설포네이트 (8.22 g, 24.8 mmol)을 디클로로메탄 (150 mL) 및 물 (150 mL)에서 용해시키고 실온에서 밤새 교반했다. 층들을 분리하고 유기 층을 물 (8×150 mL)로 세정하고 감압 하에서 농축하여 표제 화합물 (15.1 g, 97%)을 백색 흡습성 고형물로서 얻었고, 이것을 불활성 질소 분위기 하에서 보관했다. ¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 8.52 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.00 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.80 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 6.13-6.16 (m, 1H), 5.67-5.69 (m, 1H), 4.77 t, J = 15.5 Hz, 2H), 4.02-4.05 (m, 2H), 3.73-3.77 (m, 2H), 3.58-3.62 (m, 2H), 3.44-3.49 (m, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.26 (s, 6H), 1.13 (s, 3H).
- [0063] 실시예 6
- [0064] 도 6은 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 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트를 제조하는 합성 도식이다.
- [0065] **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 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트.** 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 (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)을 DCM (250 mL) 및 물 (250 mL)에서 용해시키고 25 °C에서 밤새 교반했다. 층들을 분리하고, 수성상을 디클로로메탄 (100 mL)로 추출하고, 조합된 유기 층을 물 (8×200 mL)로 세정하고 감압 하에서 농축하여 표제 화합물 (36.0 g, 77%)을 황백색 고형물로서 얻었다. ¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) 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).
- [0066] 실시예 7
- [0067] 도 7은 5-(4-메톡시-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(2-(메타크릴로일옥시)아세톡시)에탄설포네이트를 제조하는 합성 도식이다.

- [0068] 5-(4-메톡시-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(2-(메타크릴로일옥시)아세톡시)에탄설폰네이트. 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 (40.0 g, 50.2 mmol) 및 N,N,N-트리메틸-1-페닐메탄아미늄 1,1-디플루오로-2-(2-(메타크릴로일옥시)아세톡시)에탄설폰네이트 (23.0 g, 52.6 mmol)을 디클로로메탄 (300 mL) 및 물 (300 mL)에서 용해시키고 실온에서 밤새 교반했다. 층들을 분리하고, 유기 상을 물 (7×250 mL)로 세정하고 농축하여 표제 화합물 (43.4 g, 83%)을 백색 고형물로서 얻었다. ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ : 8.52 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.31 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.26 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.97 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.75 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.71 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.35 (dd, J = 9.0, 2.4 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.12-6.17 (m, 1H), 5.76-5.82 (m, 1H), 4.87 (s, 2H), 4.63 (t, J = 15.6 Hz, 2H), 4.59 (s, 2H), 4.35 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.92-3.10 (m, 2H), 2.56-2.68 (m, 1H), 1.35-2.25 (m, 36H).
- [0069] 실시예 8
- [0070] 도 8은 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트를 제조하는 합성 도식이다.
- [0071] 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트. 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 클로라이드 (40.0 g, 59.2 mmol) 및 N,N,N-트리메틸-1-페닐메탄아미늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 (23.6 g, 62.2 mmol)을 디클로로메탄 (300 mL) 및 물 (300 mL)에서 용해시키고 실온에서 밤새 교반했다. 층들을 분리하고, 유기 상을 물 (7x 250 mL)로 세정하고, 용적의 반으로 농축하고 메틸 tert-부틸 에테르 (1.5 L)로 침전시켰다. 침전물을 여과하고, 메틸 tert-부틸 에테르 (2x 500 mL)로 세정하고 건조하여 표제 화합물 (39.1 g, 76%)을 백색 고형물로서 얻었다. ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ : 8.53 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.34 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.27 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.97 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.75 (dt, J = 7.8, 2.7 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.38 (dd, J = 9.0, 2.1 Hz, 1H), 7.23 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.12 (vis s, 1H), 5.77 (vis s, 1H), 4.64 (t, J = 15.6 Hz, 2H), 4.60 (s, 2H), 4.25 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 4.05-4.21 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.36-3.51 (m, 2H), 2.14-2.20 (m, 1H), 1.38-2.04 (m, 17H).
- [0072] 실시예 9
- [0073] 일반적으로 폴리머 분자량을, 개시제 말단 그룹 및 PAG 단위의 탄소 중의 하나의 통합에 의해 2 초의 완화 지연으로 작동하는 Varian 300 메가헤르츠 NMR 분광기 상에서 취득한 ^{13}C NMR 스펙트럼으로부터 결정했다.
- [0074] 도 9은 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 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트의 단독중합체를 제조하는 합성 도식이다.
- [0075] 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 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트의 단독중합체. 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 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 (10.0 g, 10.2 mmol)을 에틸 락테이트/감마-부티로락톤 (3/7 v/v, 15.0 g)에서 용해시켰다. 개시제 2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴) (1.00 g)을 아세토니트릴/테트라하이드로푸란 (2/1 v/v, 1.00 g)에서 용해시켰다. 모노머 및 개시제 용액을 4 시간에 걸쳐 80 °C로 예비가열된 플라스크에 적가하고 그 다음 개시제 체이스(chase)를 적가했다. 반응 혼합물을 2 시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각하고, 메탄올 (17 g)로 희석하고 디이소프로필 에테르 (800 g)로 침전했다. 폴리머를 여과하고 건조하여 표제 화합물 (8.00 g, 80%, 중량 평균 분자량 3972)을 백색 고형물로서 얻었다.
- [0076] 실시예 10

- [0077] 도 10은 5-(4-메톡시-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(2-(메타크릴로일옥시)아세톡시)에탄설폰네이트의 단독중합체를 제조하는 합성 도식이다.
- [0078] 5-(4-메톡시-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(2-(메타크릴로일옥시)아세톡시)에탄설폰네이트의 단독중합체. 5-(4-메톡시-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(2-(메타크릴로일옥시)아세톡시)에탄설폰네이트 (1.00 g, 0.953 mmol)을 에틸 락테이트/ 감마-부티로락톤 (3/7 v/v, 1.50 g)에서 용해시켰다. 2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴) (0.150 g)을 아세토니트릴/테트라하이드로푸란 (2/1 v/v, 0.150 g)에서 용해시켰다. 모노머 및 개시제 용액을 75 °C로 예비가열된 플라스크에 적가하고 8 시간 동안 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 아세톤 (0.900 g)로 희석하고 아세톤/디이소프로필에테르 (1:1 25.0 g)로부터 점착성 고형물로서 침전되었고, 경사분리하고, 아세톤 (2.40 g) 및 메탄올 (0.500 g)에서 재용해시키고 디이소프로필 에테르 (20× 반응 용적)로 침전되었다. 폴리머를 여과하고 건조하여 표제 화합물 (0.550 g, 55%, 중량 평균 분자량 3,000 달톤)을 백색 고형물로서 얻었다.
- [0079] 실시예 11
- [0080] 도 11은 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트의 단독중합체를 제조하는 합성 도식이다.
- [0081] 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트의 단독중합체. 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 (15.0 g, 17.3 mmol)을 에틸 락테이트/ 감마-부티로락톤 (3/7 v/v, 60.0 g)에서 용해시켰다. 2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴) (2.25 g)을 아세토니트릴/테트라하이드로푸란 (2/1 v/v, 2.25 g)에서 용해시켰다. 모노머 및 개시제 용액을 90 °C로 예비가열된 플라스크에 4 시간에 걸쳐 적가했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 테트라하이드로푸란 (10× 반응 용적) 및 아세톤 (5× 반응 용적)로 희석하고 디이소프로필 에테르 (2000 g)로 침전되었다. 폴리머를 여과하고 건조하여 표제 화합물 (7.96 g, 53%, 중량 평균 분자량 3,476 달톤)을 백색 고형물로서 얻었다.
- [0082] 실시예 12
- [0083] 도 12는 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 및 5-(4-메톡시-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(2-(메타크릴로일옥시)아세톡시)에탄설폰네이트의 공중합체를 제조하는 합성 도식이다.
- [0084] 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 및 5-(4-메톡시-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(2-(메타크릴로일옥시)아세톡시)에탄설폰네이트의 공중합체. 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 (3.00 g, 8.25 mmol) 및 5-(4-메톡시-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시))-2-옥소에톡시)-1,4-디옥소부탄-2-일)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(2-(메타크릴로일옥시)아세톡시)에탄설폰네이트 (7.00 g, 6.67 mmol)을에서 용해시키고 에틸 락테이트/감마-부티로락톤 (3/7 v/v, 15.0 g). 2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴) (1.50 g)을 아세토니트릴/테트라하이드로푸란 (2/1 v/v, 1.50 g)에서 용해시켰다. 모노머 및 개시제 용액을 75 °C로 예비가열된 플라스크에 4 시간에 걸쳐 적가했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 메탄올/디이소프로필 에테르 (1:1, 20× 반응 용적)로부터 점착성 고형물로서 침전되었고, 아세톤 (20.0 mL) 및 메탄올 (0.300 g)에서 재용해시키고 디이소프로필 에테르/메탄올 (19:1 v/v, 2,000 mL)로부터 재침전되고, 여과하고 건조하여 표제 화

합물 (6.00 g, 60%, 중량 평균 분자량 2,500)을 백색 고형물로서 얻었다.

[0085]

실시예 13

[0086]

도 13은 공중합체 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 및 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트를 제조하는 합성 도식이다.

[0087]

공중합체 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 및 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트의 공중합체. 5-(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 (4.50 g, 12.4 mmol) 및 5-(4-메톡시-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-메틸아다만탄-2-일)옥시)-2-옥소에톡시)-2-옥소-1-(2-옥소테트라하이드로푸란-3-일)에틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 (10.5 g, 12.1 mmol)을 에틸 락테이트/ 감마-부티로락톤 (3/7 v/v, 60.0 g)에서 용해시켰다. 2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴) (2.25 g)을 아세토니트릴/테트라하이드로푸란 (2/1 v/v, 2.25 g)에서 용해시켰다. 모노머 및 개시제 용액을 75 °C로 예비가열된 플라스크에 4 시간에 걸쳐 적가했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 테트라하이드로푸란 (5× 반응 용적) 및 아세톤 (5× 반응 용적)로 희석하고, 디이소프로필 에테르 (20× 반응 용적)로부터 침전되었고, 여과하고 건조하여 표제 화합물 (11.0 g, 73%, 중량 평균 분자량 2,700 달톤)을 백색 고형물로서 얻었다.

[0088]

실시예 14

[0089]

산 발생제 단위를 갖는 테트라폴리머의 제조. 힐 용액을, 2-페닐프로판-2-일 메타크릴레이트 (0.39 g), 2-옥소테트라하이드로푸란-3-일 메타크릴레이트 (0.33 g), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (0.57 g) 및 5-(4-(2-(1-에틸사이클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 (0.31 g)을 12.81 g 에틸 락테이트/ 감마-부티로락톤 (7/3 v/v)에서 용해시켜서 제조했다. 공급 용액을, 2-페닐프로판-2-일 메타크릴레이트 (185.54 g, 0.967 mol), 2-옥소테트라하이드로푸란-3-일 메타크릴레이트 (204.27 g, 1.26 mol), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (127.98 g, 0.29 mol) 및 5-(4-(2-(1-에틸사이클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 (81.5 g, 0.132 mol)을, 606 g 에틸 락테이트: 감마-부티로락톤 (30/70 v/v)에서 용해시켜서 제조했다. 개시제 용액을, 65.96 g 개시제 (2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴))을 66 g 아세토니트릴/테트라하이드로푸란 (2/1 v/v)에서 용해시켜서 제조했다. 중합을, 플라스크에서 반응을 모니터링하기 위해 물 응축기 및 온도계가 구비된 2 L 3-목 둥근바닥 플라스크에서 수행했다. 내용물을 오버헤드 교반기를 사용하여 교반했다. 반응기에 힐 용액을 충전하고 내용물을 75 °C로 가열했다. 공급 용액 및 개시제 용액을 4 시간 기간에 걸쳐 주사기 펌프로 반응기에 공급했다. 그 다음 내용물을 추가 2 시간 동안 교반하고, 이로써, 반응을 하이드로퀸 (2.0 g)을 사용하여 켜졌다. 내용물을 실온으로 냉각하고 10× (중량으로) 디이소프로필 에테르/메탄올 95/5 (w/w)에서 2회 침전되었다. 수득된 폴리머를, 50 °C에서 24 시간 동안 각 침전 단계 후에 진공 하에서 건조하여 5,200 달톤의 중량 평균 분자량, 1.5의 분산도, 및 36.0 몰 퍼센트, 47.5 몰 퍼센트, 11.0 몰 퍼센트, 및 5.5 몰 퍼센트의 각 모노머의 모노머 조성물을 갖는 500 g 폴리머를 얻었다.

[0090]

실시예 15

[0091]

산 발생제 단위를 갖는 테트라폴리머의 제조. 실시예 14의 과정을 반복했지만, 단, 등몰 5-페닐-5H-디벤조[b,d]티오펜 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트를 5-(4-(2-(1-에틸사이클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 대신에 사용했다. 수득된 폴리머는 6,300 달톤의 중량 평균 분자량, 1.4의 분산도, 및 36.5 몰 퍼센트, 47.5 몰 퍼센트, 12.0 몰 퍼센트, 및 5 몰 퍼센트의 각 모노머 함량을 가졌다.

[0092]

실시예 16

[0093]

산 발생제 단위를 갖는 테트라폴리머의 제조 (TBPPDBTS-F2). 실시예 14의 과정을 반복했지만, 단, 등몰 5-(4-

(tert-부틸)페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜-5-이움 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트를 5-(4-(2-(1-에틸사이클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 대신에 사용했다. 수득된 폴리머는 5,200 달톤의 중량 평균 분자량, 1.6의 분산도, 및 34 몰 퍼센트, 51 몰 퍼센트, 9 몰 퍼센트, 및 6 몰 퍼센트의 각 모노머 함량을 가졌다.

[0094] 실시예 17

[0095] **산 발생제 단위를 갖는 테트라폴리머의 제조.** 5-(4-(2-(1-에틸사이클로펜틸옥시)-2-옥소에톡시)-3,5-디메틸페닐)-5H-디벤조[b,d]티오펜 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설폰네이트 대신에 동 물량의 실시예 9의 모노머를 사용하는 것을 제외하고, 실시예 14의 과정을 반복하였다. 수득된 폴리머는 5,200 달톤의 중량 평균 분자량, 1.5의 분산도, 및 38 몰 퍼센트, 46 몰 퍼센트, 10 몰 퍼센트, 및 6 몰 퍼센트의 각각의 모노머 함량을 가지고 있었다.

[0096] 실시예 18

[0097] **산 발생제 단위를 갖는 테트라폴리머의 제조.** 2-페닐프로판-2-일 메타크릴레이트 (1.94 g), 2-옥소테트라하이드로푸란-3-일 메타크릴레이트 (1.7 g), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (2.81 g)를 72 g 에틸 락테이트: 감마-부티로락톤 (30/70 v/v)에 용해시킴으로써 희 용액을 제조하였다. 2-페닐프로판-2-일 메타크릴레이트 (33.08 g), 2-옥소테트라하이드로푸란-3-일 메타크릴레이트 (35.97 g), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (23.91 g)를 94 g 에틸 락테이트: 감마-부티로락톤 (30/70 v/v)에 용해시킴으로써 공급 용액을 제조하였다. 11 g 개시제 (2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴))를 11 g 아세토니트릴/테트라하이드로푸란 (2/1 v/v)에 용해시킴으로써 개시제 용액을 제조하였다. 물 콘덴서 및 플라스크 내의 반응을 모니터링하기 위한 온도계가 장착된 2L 3-목 둥근바닥 플라스크에서 중합을 수행하였다. 내용물을 오버헤드 교반기를 이용하여 교반하였다. 상기 반응기에 희 용액을 충전하고 내용물을 75° C로 가열하였다. 상기 공급 용액 및 상기 개시제 용액을 4시간 동안 주사기 펌프를 사용하여 반응기 내로 공급하였다. 그리고 나서, 내용물을 2시간 동안 더 교반한 후, 하이드로퀸 (1.0 g)을 이용하여 반응을 정지하였다. 내용물을 실온으로 냉각하고 10% (중량) 이소프로필 에테르/메탄올 95/5 (w/w)로 2회 침전시켰다. 수득된 폴리머를 50° C에서 24시간 동안 각 침전 단계 후 진공하에 건조하여 5,000 달톤의 중량 평균 분자량, 1.5의 분산도, 및 43 몰 퍼센트, 46 몰 퍼센트, 및 11 몰 퍼센트의 각각의 모노머 함량을 갖는 100 g 폴리머를 수득하였다.

[0098] 실시예 19

[0099] **포토리저스트 조성물의 제조 및 가공.** 포토리저스트 조성물의 제조에 사용된 비-폴리머 광산 발생제 및 광-과괴성 쉼터 (총괄적으로, "첨가물")가 표 1에 요약되어 있다. 포토리저스트 조성물은 표 2에 요약되어 있다. 실시예 19 포지티브-톤 포토리저스트 조성물을 성분 1, 에틸 락테이트 중의 실시예 17의 폴리머의 10 중량 퍼센트 용액 5.33 g; 성분 2, 에틸 락테이트 중의 첨가물 A-1의 2 중량 퍼센트 용액 10.373 g; 성분 3, 에틸 락테이트 중의 테트라키스(2-하이드록시프로필)에틸렌디아민의 0.5 중량 퍼센트 용액 0.320 g; 성분 4, 에틸 락테이트 중의 첨가물 A-2의 2 중량 퍼센트 용액 0.356 g; 성분 5, 에틸 락테이트 중의 플루오르화된 계면활성제 (Omnova PF656)의 0.5 중량 퍼센트 용액 0.107 g; 성분 6, 에틸 락테이트 4.737 g; 및 성분 7, 2-하이드록시이소부티르산 메틸 에스테르 8.775 g를 조합함으로써 제조하였다. 상기 제형화된 레지스트를 0.01 마이크로미터 (μm) 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 필터를 통과시켰다. 상기 제조된 레지스트를 실리콘 웨이퍼 상으로 스핀 코팅하고, 소프트 베이킹하여 캐리어 용매를 제거하고 포토마스크를 통해 EUV 방사선에 노광시켰다. 그리고 나서, 이미징된 레지스트 층을 110°C에서 60초간 베이킹한 다음 수성 알칼리성 조성물로 현상하였다.

[0100] 표 1

첨가물	구조
A-1	
A-2	
A-3	
A-4	
A-5	
A-6	
A-7	

[0101]

[0102] 하기 표 2의 경우, 성분 1-7은 실시예 19에서의 설명에 대응된다. 괄호 안의 성분 양은 그램 단위로 표시되어 있다.

[0103] 표 2

실시예	성분 1 폴리머	성분 2 PAG/ polyPAG	성분 3 켄처	성분 4 PDQ	성분 5 계면활성제	성분 6 용매	성분 7 용매
19 (C)	실시예 17 [5.330]	A-1 [10.37]	[0.320]	A-2 [0.356]	[0.107]	[4.737]	[8.775]
20 (C)	실시예 16 [9.378]	A-1 [14.79]	[0.563]	A-2 [0.626]	[0.188]	[9.826]	[14.63]
21 (C)	실시예 15 [15.92]	--	[0.478]	--	[0.318]	[25.76]	[17.52]
22 (C)	실시예 14 [55.4]	A-3 [94.24]	[13.30]	--	[1.109]	[48.17]	[87.75]
23 (C)	실시예 18 [6.292]	A-4 [8.148]	[1.443]	--	[0.126]	[12.23]	[11.76]
24 (C)	실시예 18 [7.283]	A-5 [13.31]	[0.954]*	--	[0.146]	[13.61]	[14.70]
25 (C)	실시예 18 [6.458]	A-6 [17.47]	[0.846]*	--	[0.129]	[10.40]	[14.70]
26 (I)	실시예 14 [8.850]	실시예 9 [17.64]	[2.120]	--	[0.177]	[6.570]	[14.63]
27 (I)	실시예 14 [5.272]	실시예 9 [10.507]	[0.618]	A-7 [0.451]	[0.105]	[4.271]	[8.775]
28 (I)	실시예 16 [5.700]	실시예 9 [11.14]	[1.308]	--	[0.114]	[9.974]	[11.76]
29 (I)	실시예 18 [5.700]	실시예 9 [11.14]	[1.308]	--	[0.114]	[9.974]	[11.76]
30 (C)	실시예 16 [7.980]	--	[0.239]	--	[0.160]	[19.861]	[11.76]

[0104]

[0105] *트리이소프로판올아민

[0106]

임계 치수 균일성. 임계 치수 균일성 (CDU)은 각 FOV에 대해 36 컨택 홀을 측정하는 10개의 시야 (FOV)에 대해 계산된 3 Sigma (3 표준 편차)이며, 모두 최상 노광/최상 초점에서 얻었다. 각 데이터 포인트를 가변성 및 노이즈를 제거하기 위해 각 리소그래픽 슬롯에서 작동되는 표준 EUV 포토레지스트에 대해 미리-정규화하였다. 표 3 및 4에 제시된 결과들은, 가장 낮은 (최상) CDU 값이 50 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하는 폴리머를 갖는 본 발명의 실시예 26 및 27 포토레지스트에 의해 나타난다는 것을 보여준다. 이들 본 발명의 실시예는 비-폴리머-결합된 광산 발생제가 있거나 없이, 50 몰 퍼센트 미만의 광산-발생 반복 단위를 갖는 폴리머를 이용한 비교예보다 우수하였다. 표 3 및 4에서, 실시예 26 및 27의 CDU는 1로 정규화되고, "◇"로 지정된다. 실시예 대비 0-15% 저조한 비교예는 "●"로 지정되고; 실시예 대비 15-35% 저조한 비교예는 "■"로 지정되며; 실시예 대비 >35% 저조한 비교예는 "□"로 지정된다. 표 3에서, "PolyPAG"는 50 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하는 폴리머를 지칭하고, "폴리머-결합된-PAG"는 50 몰 퍼센트 미만의 양으로 광산-발생 반복 단위를 포함하는 폴리머를 지칭하며, "자유 PAG"는 비-폴리머-결합된 광산-발생제를 지칭한다.

[0107]

표 3

실시예	PAG 유형	정규화된 CDU
실시예 26	PolyPAG + 폴리머-결합-PAG	◇
비교 실시예 19	폴리머-결합-PAG + 자유 PAG	■
비교 실시예 20	폴리머-결합-PAG + 자유 PAG	□
비교 실시예 21	폴리머-결합-PAG	□
비교 실시예 22	폴리머-결합-PAG + 자유 PAG	■

[0108]

[0109] 표 4

실시예	PAG 유형	정규화된 CDU
실시예 27	PolyPAG + 폴리머-결합-PAG	◇
비교 실시예 19	폴리머-결합-PAG + 자유 PAG	●
비교 실시예 20	폴리머-결합-PAG + 자유 PAG	■
비교 실시예 21	폴리머-결합-PAG	■
비교 실시예 22	폴리머-결합-PAG + 자유 PAG	●

[0110]

[0111]

컨택 홀 노광 관용도. 노광 관용도(EL%)는 1:1 반피치에서 30 nm 컨택 홀에 대해 100 nm 초점 심도 (DoF)로 제한되는 10% CD 한계를 갖는 선량 및 초점 (FEM)을 통해 임계 치수 (CD) 데이터로부터 계산되었다. 표 5에 제시된 결과들은 가장 큰 (최상) 노광 관용도가 50 몰 퍼센트 미만의 광산-발생 반복 단위를 갖는 폴리머와 조합된 50 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하는 폴리머를 함유하는, 본 발명의 실시예 26에 의해 나타난다는 것을 보여준다. 이 본 발명의 실시예는 50 몰 퍼센트 미만의 광산-발생 반복 단위 및 비-폴리머-결합된 광산 발생제를 갖는 비교예보다 우수하였다. 표 5에서, 실시예 26의 노광 관용도는 1로 정규화되고, "◇"로 지정된다. 실시예 대비 0-10% 저조한 비교예는 "●"로 지정되고; 실시예 대비 10-20% 저조한 비교예는 "■"로 지정되며; 실시예 대비 >20% 저조한 비교예는 "□"로 지정된다.

[0112]

표 5

실시예	PAG 유형	정규화된 CDU
실시예 26	PolyPAG + 폴리머-결합-PAG	◇
비교 실시예 19	폴리머-결합-PAG + 자유 PAG	■
비교 실시예 20	폴리머-결합-PAG + 자유 PAG	□
비교 실시예 22	폴리머-결합-PAG + 자유 PAG	■

[0113]

[0114]

선폭 조도. LWR 값은 64로 설정된 프레임 수로, 1.0 디지털 줌에서 200 Kx 배율을 이용하여, 800 볼트 (V)의 가속 전압, 8.0 피코암페어 (pA)의 프로브 전류에서 작동하는, Hitachi 9380 CD-SEM을 이용하는 하향식 주사 전자 현미경 (SEM)에 의해 결정되었다. LWR은 40 nm의 단계에서 2 μm 선 길이에 걸쳐 측정되었고, 상기 측정된 영역에 대한 평균 LWR로서 보고되었다. 표 6에 제시된 결과들은 가장 낮은 (최상) LWR 값이 본 발명의 실시예 28 및 29에 의해 나타난다는 것을 보여준다. 표 6에서, 실시예 28 및 29의 LWR은 비교예에 비해 유의미한 개선을 나타낸다. 20-40% 개선된 LWR은 "■"로 지정되고; >40% 개선된 LWR은 "□"로 지정된다. 본 발명의 실시예 28 포토레지스트는 50 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하는 폴리머 형태의 광산 발생제, 및 50 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하는 폴리머를 함유한다. 본 발명의 실시예 29 포토레지스트 조성물은 50 내지 100 몰 퍼센트의 상기 광산-발생 반복 단위를 포함하는 폴리머 형태의 광산 발생제를 함유한다. 비교예 30 포토레지스트 조성물은 50 몰 퍼센트 미만의 광산-발생 반복 단위를 포함하는 폴리머 형태의 광산 발생제를 함유한다. 비교예 23, 24, 및 25 포토레지스트 조성물은 자유 광산 발생제 형태의 광산 발생제를 함유한다.

[0115]

표 6

비교 실시예	실시예 28에 의한 LWR 개선 @ 24 nm	실시예 29에 의한 LWR 개선 @ 24
30	□	□
23	■	■
24	□	□
25	□	□

[0116]

[0117]

선 및 공간 노광 관용도. 노광 관용도 퍼센트 (EL%) 값은 1:1 반피치에서 25 nm 선 및 공간에 대해 100 nm 초점 심도 (DoF)로 제한되는 10% CD 한계를 갖는 선량 및 초점 (FEM)을 통해 임계 치수 (CD) 데이터로부터 계산되었다. 표 7에 제시된 결과들은, 가장 큰 (최상) 노광 관용도가 본 발명의 실시예 28에 의해 나타난다는 것을 보여준다. 개선된 성능은 "◇"로 표시되고; 유사한 성능은 "●"로 지정되며; 열등한 성능은 "►"로 표시된다.

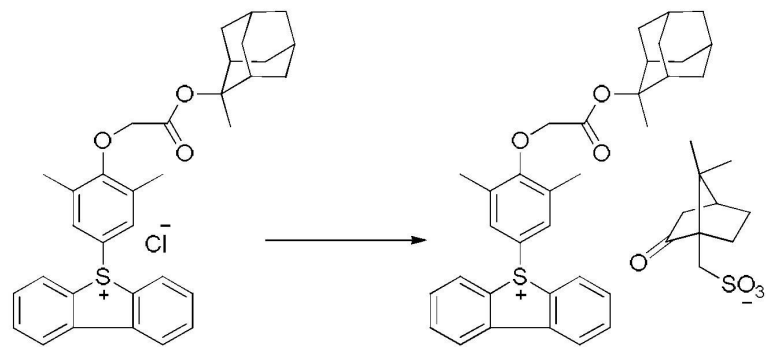
[0118] 표 7

실시예	PAG 유형	EL
실시예 28	PolyPAG + 폴리머-결합-PAG	◇
실시예 29	PolyPAG	●
비교 실시예 23	자유 PAG	▶
비교 실시예 24	자유 PAG	▶
비교 실시예 25	자유 PAG	▶

[0119]

도면

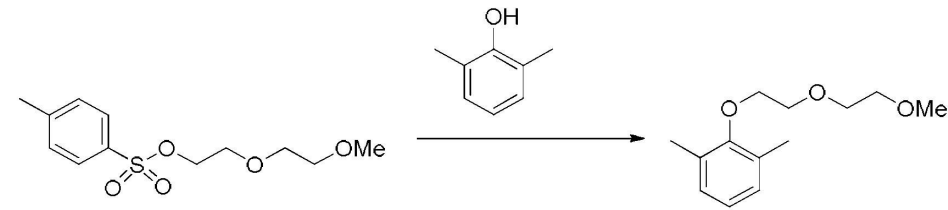
도면1



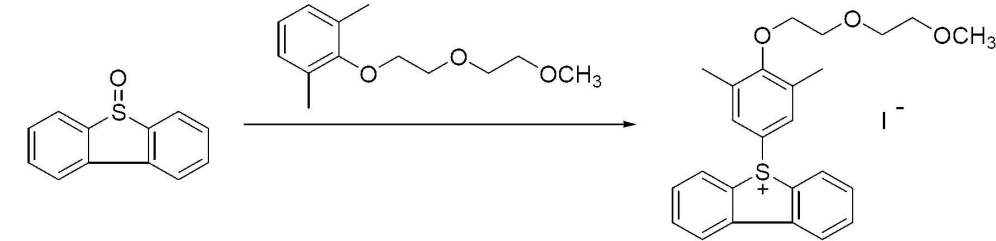
도면2



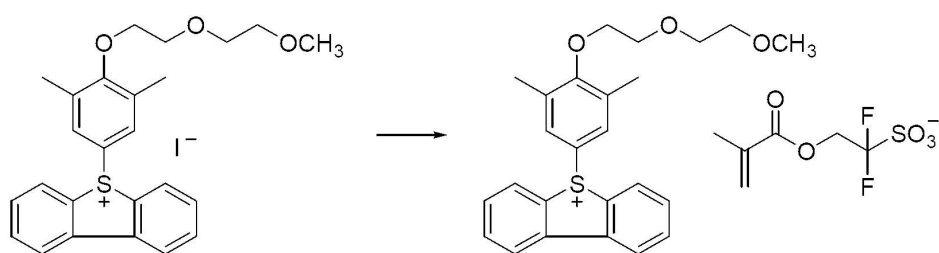
도면3



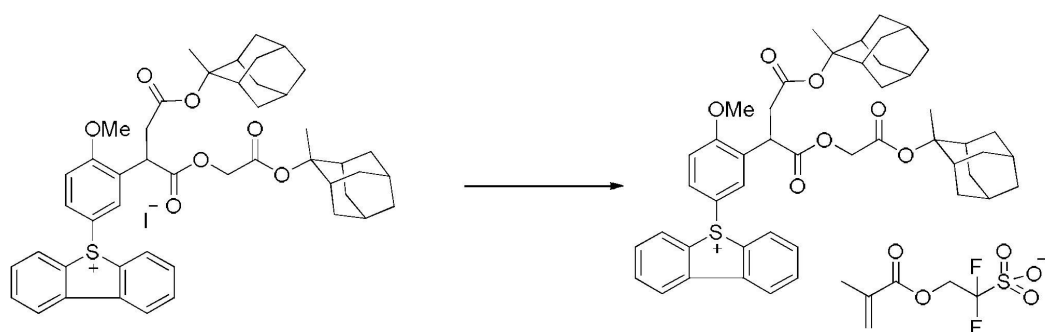
도면4



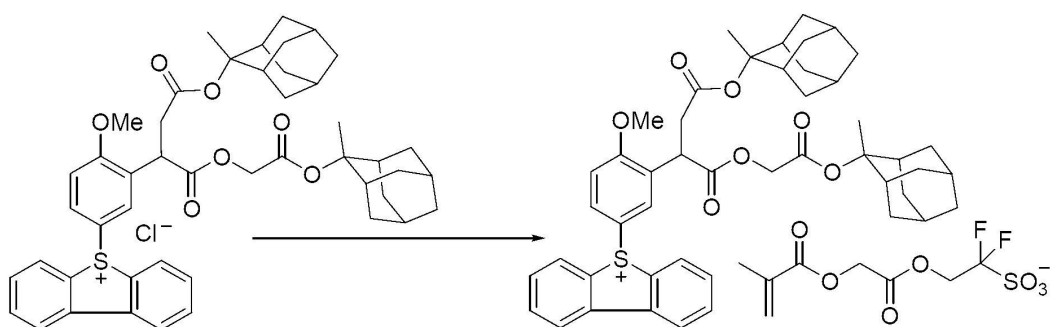
도면5



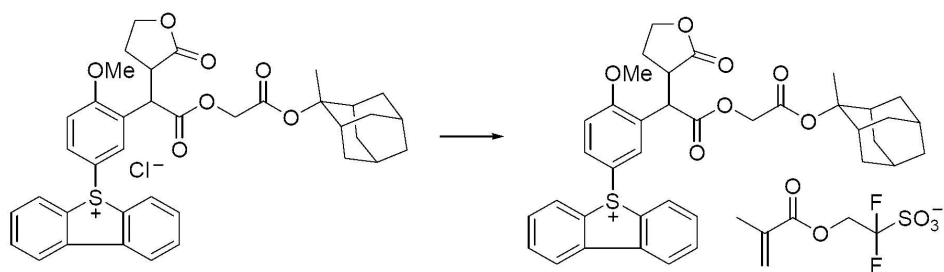
도면6



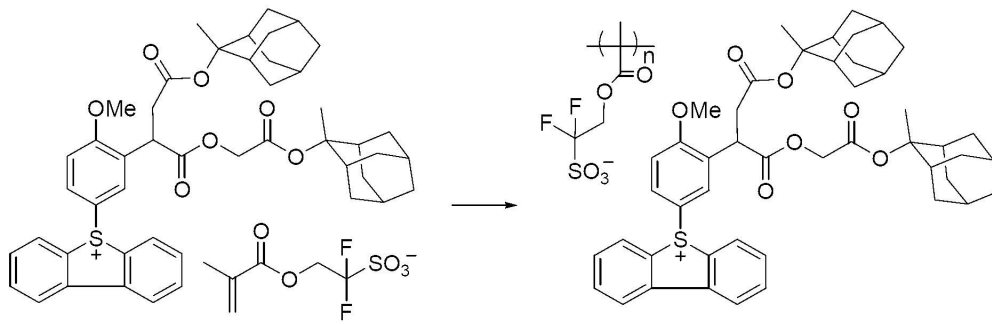
도면7



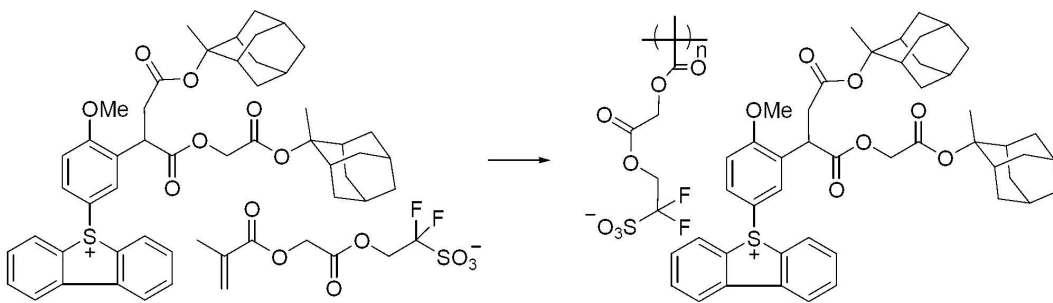
도면8



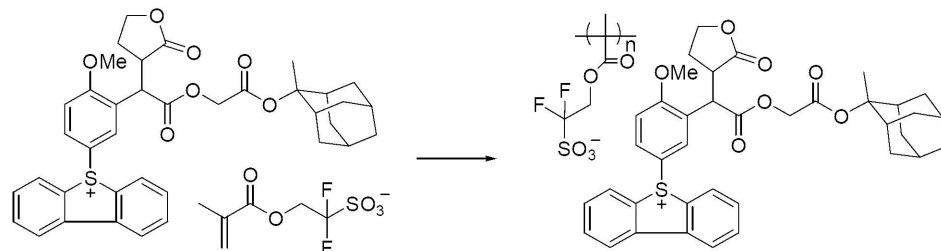
도면9



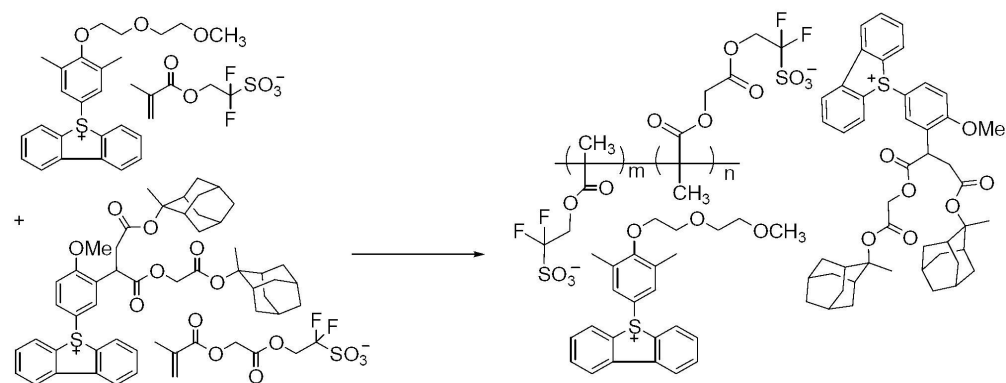
도면10



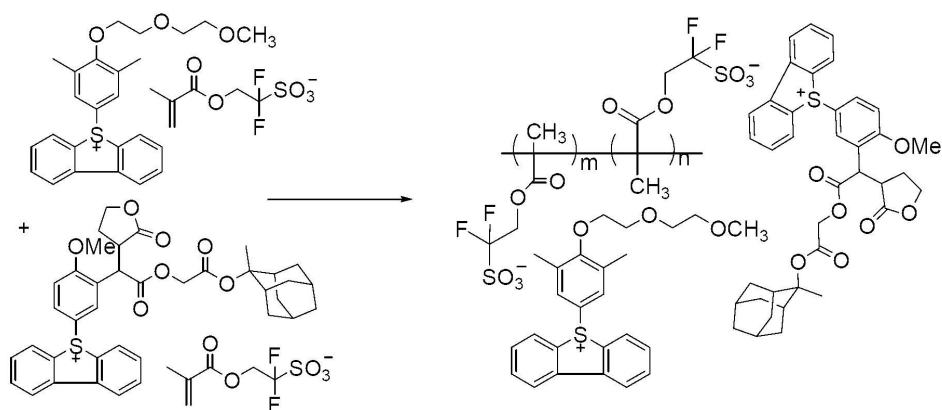
도면11



도면12



도면13



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1(치환기 L2 기재에서)

【변경전】

-S(O)2N(R2)-, -OS(O)2- 또는 -S(O)2O-인 사슬-내 2가 헤테로원자-함유 그룹을 하나 이상 포함하고,

【변경후】

-S(O)2N(R2)-, -OS(O)2- 또는 -S(O)2O-인 사슬-내 2가 헤테로원자-함유 그룹들 중에서 선택되는 하나 이상의 그룹만을 포함하고,