



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월08일

(11) 등록번호 10-1428023

(24) 등록일자 2014년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 307/02 (2006.01) C07C 309/04 (2006.01)  
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0147342

(22) 출원일자 2011년12월30일

심사청구일자 2011년12월30일

(65) 공개번호 10-2012-0078650

(43) 공개일자 2012년07월10일

(30) 우선권주장

61/429,009 2010년12월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2010044372 A1\*

WO2010026973 A1\*

KR1020110079556 A\*

JP2010044253 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨

미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨

미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

태커리 제임스 더블유.

미국 매사추세츠 02184 브레인트리 시더 스트리트 108

콜리 수잔 엠.

미국 매사추세츠주 02048 맨스필드 윌로우 스트리트 251

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최규팔, 이운선

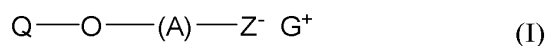
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 강태현

(54) 발명의 명칭 중합가능한 광산 발생제

## (57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 화합물에 관한 것이다:



여기에서 Q는 할로젠화 또는 비-할로젠화된 C<sub>2-30</sub> 올레핀-함유 그룹이고, A는 불소-치환된 C<sub>1-30</sub> 알킬렌 그룹, 불소-치환된 C<sub>3-30</sub> 사이클로알킬렌 그룹, 불소-치환된 C<sub>6-30</sub> 아릴렌 그룹, 또는 불소-치환된 C<sub>7-30</sub> 알킬렌-아릴렌 그룹이며, Z는 설포네이트, 설포아미드, 또는 설포이미드를 포함하는 음이온성 그룹이고, G<sup>+</sup>는 하기 화학식 II의 그룹이며:



여기에서 X는 S 또는 I이며, 각각의 R<sup>0</sup>은 할로젠화 또는 비-할로젠화되고, 독립적으로 C<sub>1-30</sub> 알킬 그룹; 폴리사이클릭 또는 모노사이클릭 C<sub>3-30</sub> 사이클로알킬 그룹; 폴리사이클릭 또는 모노사이클릭 C<sub>4-30</sub> 아릴 그룹; 또는 이들의 조합이고, 여기에서 X가 S인 경우에, R<sup>0</sup> 그룹 중의 하나는 임의로, 단일 결합에 의해서 하나의 인접한 R<sup>0</sup> 그룹에 부착되며, a는 2 또는 3이고, 여기에서 X가 I인 경우에 a는 2이거나, X가 S인 경우에 a는 3이다. 또한, 본 발명은 코폴리머, 포토레지스트, 코팅된 기판 및 패턴을 형성시키는 방법을 기술한다.

(72) 발명자

**자인 비폴**

미국 매사추세츠주 01581 웨스트보로 원저 릿지 드  
라이브 1703

**온가이 오웬디**

미국 매사추세츠 01752 말보로 로얄 크레스트 드라  
이브 아파트먼트 9 36

**카메론 제임스 에프.**

미국 매사추세츠 02446 브루크린 바틀렛 그레센트  
유니트2 17

**라봄프 폴 제이.**

미국 매사추세츠주 01701 프레이밍햄 데이비드 로  
드 3

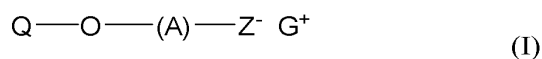
**마드쿠어 아흐마드 이.**

미국 미시간주 48642 미들랜드 이스트 먼로 로드  
3830

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 I의 화합물:



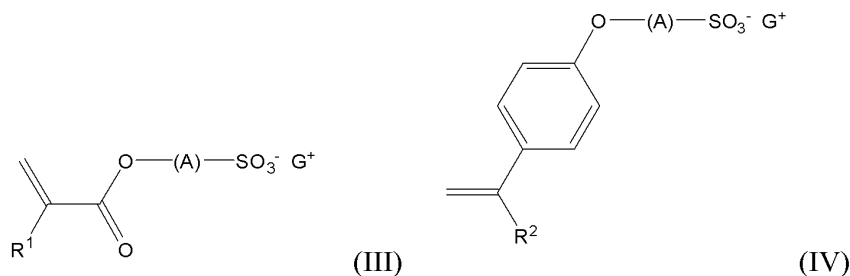
여기에서 Q는 할로젠화 또는 비-할로젠화된 C<sub>2-30</sub> 올레핀-함유 그룹이고, A는 불소-치환된 C<sub>1-30</sub> 알킬렌 그룹, 불소-치환된 C<sub>3-30</sub> 사이클로알킬렌 그룹, 불소-치환된 C<sub>6-30</sub> 아릴렌 그룹, 또는 불소-치환된 C<sub>7-30</sub> 알킬렌-아릴렌 그룹이며, Z는 설포네이트, 설포아미드, 또는 설포이미드를 포함하는 음이온성 그룹이고, G<sup>+</sup>는 하기 화학식 II의 그룹이며:



여기에서 X는 S이며, 각각의 R<sup>0</sup>은 할로젠화 또는 비-할로젠화되고, 독립적으로 C<sub>1-30</sub> 알킬 그룹; 폴리사이클릭 또는 모노사이클릭 C<sub>3-30</sub> 사이클로알킬 그룹; 폴리사이클릭 또는 모노사이클릭 C<sub>4-30</sub> 아릴 그룹; 또는 전술한 것 중의 적어도 하나를 포함하는 조합이고, 여기에서 R<sup>0</sup> 그룹 중의 하나는 단일 결합에 의해서 하나의 인접한 R<sup>0</sup> 그룹에 부착되며, a는 3이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 III 또는 IV를 갖는 화합물:



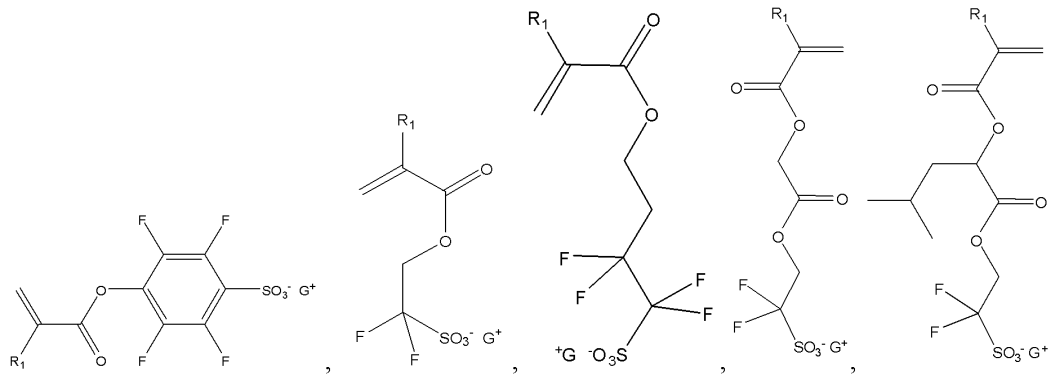
여기에서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 H, F, C<sub>1-6</sub> 알킬, 또는 C<sub>1-6</sub> 플루오로알킬이고, A는 불소-치환된 C<sub>1-30</sub> 알킬렌 그룹, 불소-치환된 C<sub>3-30</sub> 사이클로알킬렌 그룹, 불소-치환된 C<sub>6-30</sub> 아릴렌 그룹, 또는 불소-치환된 C<sub>7-30</sub> 알킬렌-아릴렌 그룹이며, G<sup>+</sup>는 화학식 II의 양이온이다.

### 청구항 3

제1항에 있어서, A가  $-(C(R^3)_2)_x C(=O)O]_b -C((R^4)_2)_y (CF_2)_z -$  그룹, 또는 o-, m- 또는 p-치환된-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>- 그룹이며, 여기에서 각각의 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 H, F, C<sub>1-6</sub> 플루오로알킬, 또는 C<sub>1-6</sub> 알킬이고, b는 0 또는 1이며, x는 1 내지 10의 정수이고, y 및 z는 독립적으로 0 내지 10의 정수이며, y + z의 합계는 적어도 1인 화합물.

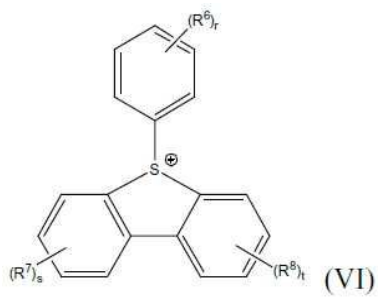
### 청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 I의 화합물이 하기 화합물 또는 이들 중의 적어도 하나를 포함하는 조합이며, 여기에서 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 H, F, C<sub>1-6</sub> 알킬, 또는 C<sub>1-6</sub> 플루오로알킬이고, G<sup>+</sup>는 화학식 II의 양이온인 화합물:



## 청구항 5

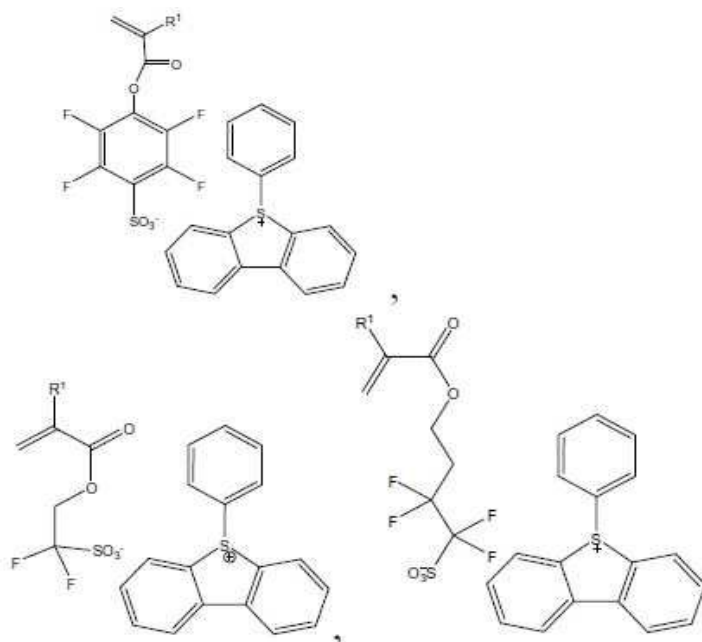
제1항에 있어서,  $G^+$ 가 화학식 VI를 갖는 화합물:



여기에서  $R^6$ ,  $R^7$ , 및  $R^8$ 은 각각 독립적으로 하이드록시, 니트릴, 할로젠,  $C_{1-10}$  알킬,  $C_{1-10}$  플루오로알킬,  $C_{1-10}$  알콕시,  $C_{1-10}$  플루오로알콕시,  $C_{6-20}$  아릴,  $C_{6-20}$  플루오로아릴,  $C_{6-20}$  아릴옥시, 또는  $C_{6-20}$  플루오로아릴옥시이고,  $r$ 은 독립적으로 0 내지 5의 정수이고,  $s$  및  $t$ 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

## 청구항 6

제1항에 있어서, 화학식 I의 화합물이 하기 화학식을 갖는 화합물들로부터 선택되는 것인, 화합물:



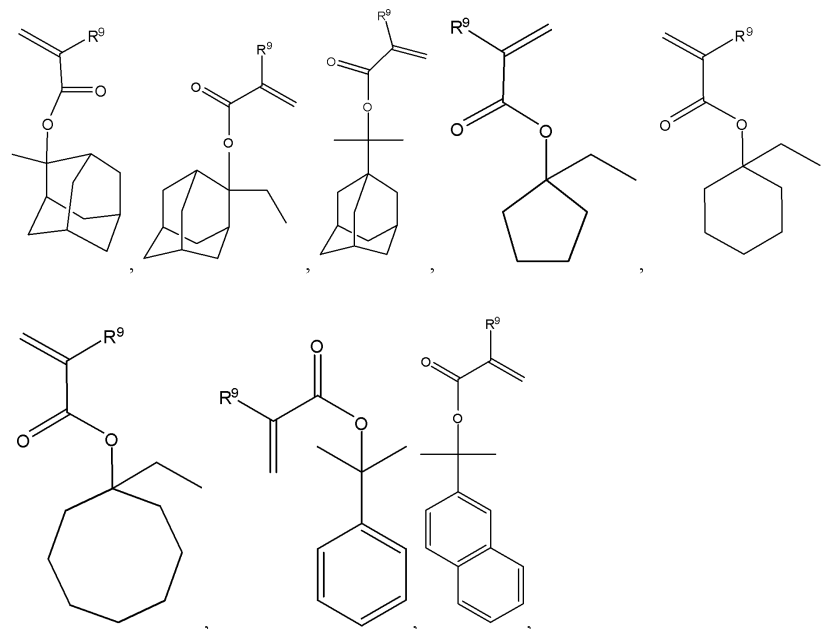
여기에서  $R^1$ 은 H, F,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이다.

## 청구항 7

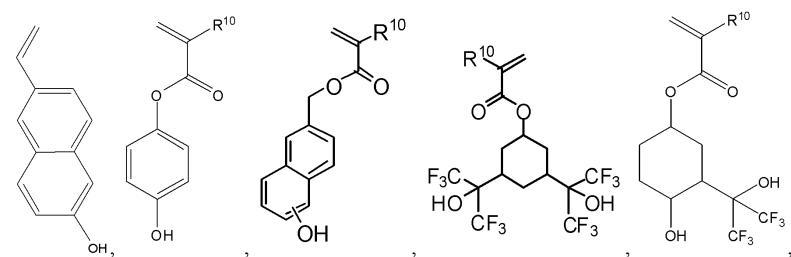
제1항의 화합물로부터 형성된 제1 중합 유니트, 산 민감성 작용 그룹을 포함하는 제2 중합 유니트, 및 임의로, 극성 그룹을 포함하는 제3 중합 유니트를 포함하는 코폴리머.

## 청구항 8

제7항에 있어서, 제2 중합 유니트가 다음의 화합물을 포함하는 산 민감성 모노머 또는 이들 중의 적어도 하나를 포함하는 조합으로부터 형성되고:



여기에서  $R^9$ 는 H, F,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이며, 제3 중합 유니트는 하기 화합물 또는 이들 중의 적어도 하나를 포함하는 조합으로부터 선택된 극성 모노머이고:



여기에서  $R^{10}$ 은 H, F,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬인 코폴리머.

## 청구항 9

제7항의 코폴리머를 포함하는 포토레지스트 조성물.

## 청구항 10

(a) 그의 표면 상에서 패턴이 형성되는 하나 또는 그 이상의 층을 갖는 기판; 및 (b) 패턴이 형성되는 하나 또는 그 이상의 층 상의 제9항의 포토레지스트 조성물의 층을 포함하는 코팅된 기판.

## 청구항 11

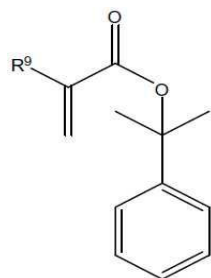
(a) 기판의 표면 상에 제9항의 포토레지스트 조성물의 층을 적용하고; (b) 포토레지스트 조성물 층을 활성화 방사선에 패턴 방식으로 노출시키고; (c) 노출된 포토레지스트 조성물 층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 단계를 포함하여, 전자 장치를 형성시키는 방법.

## 청구항 12

제11항에 있어서, 방사선이 극자외선 또는 e-빔 방사선인 방법.

## 청구항 13

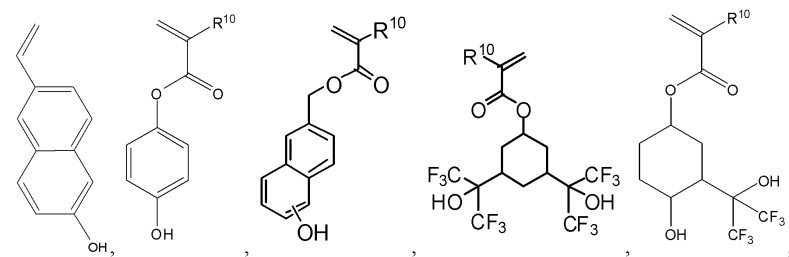
제7항 또는 제8항에 있어서, 제2 중합 유닛가 다음의 화합물을 포함하는 산 민감성 모노머로부터 형성되는, 코폴리머:



여기에서  $R^9$ 는 H, F,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이다.

## 청구항 14

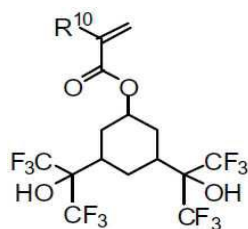
제7항에 있어서, 제3 중합 유닛가 하기 화합물 또는 이들 중의 적어도 하나를 포함하는 조합으로부터 선택된 극성 모노머로부터 형성되는, 코폴리머:



여기에서  $R^{10}$ 은 H, F,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이다.

## 청구항 15

제8항에 있어서, 제3 중합 유닛가 하기 모노머로부터 형성되는, 코폴리머:



여기에서  $R^{10}$ 은 H, F,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이다.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 관련된 출원에 대한 상호-참조

[0002] 본 출원은 그의 내용이 본 발명에 온전히 참고로 포함되어 있는 2010년 12월 31일자 출원된 미국 임시출원 제 61/429,009호의 비임시 출원이다.

[0003] 본 발명은 포토레지스트 폴리머 (photoresist polymer)로 중합가능한 신규의 광산 (photoacid) 발생제, 및 상기의 중합가능한 광산 발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

## 배경 기술

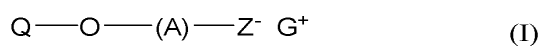
[0004] 스펙트럼의 자외선 구역 (즉, < 300 nm)에서 방사선에 노출되는 경우에 분해하여 산을 생성시키는 것으로, 광산 발생제로 또한 알려져 있는 화학적 화합물은 미소전자공학 적용을 위한 화학적으로 증폭된 포토레지스트에서 폴리머의 "화학적으로 증폭된" 탈보호 또는 교차결합을 위한 기본이다. 그러나, 이러한 물질의 분해 생성물의 탈기 (outgassing)는 이러한 포토레지스트를 위한 노출 도구의 광학기기 (여기에서, 광학기기는 노출된 포토레지스트로부터 단지 몇 밀리미터 떨어져 있을 수 있다)를 코팅하고 부식시킬 수 있다.

[0005] 예를 들어, 광학기기를 세정하고/하거나 회생용 장벽 또는 필터를 포함시킴으로써 탈기의 유해 효과를 제한하기 위한 수단이 초기 세대의 리토그래픽 (lithographic) 도구 (248 nm 및 193 nm에서 작동됨)에 대해서 및 굴절 광학기기를 위해서 사용되어왔지만, 45 nm 미만의 더 작은 선폭 (linewidths)에서의 증가된 해상도로의 산업적 경향 및 상당히 더 짧은 파장 (예를 들어, 13.5 nm에서의 극자외선 (EUV) 구역 내의)에서 작동하며 진보된 반사 광학기기를 사용하는 새로운 도구의 개발은 이러한 전략과 양립할 수 없다. 따라서, 탈기의 조절이 포토레지스트 내의 구성적 레벨에서 일어나야 한다는데 관심이 있다. 또한, 포토레지스트의 성분의 확산성과 연관이 있는 EUV 파장에서 사용하기 위한 진보된 포토레지스트에서는 선폭 거칠기 (roughness)의 조절이 요구된다.

[0006] 유럽 특허 제2 026 616 A2호는 비닐-에테르 유도된 보호그룹을 갖는 폐놀성 폴리머와 함께 사용되는 경우에 유용한 탈기 특징을 갖는 광산 발생제를 기술하고 있다. 상기 광산 발생제는 적어도 하나의 하이드록시 그룹을 혼입시킨 설포늄 중심에 연결된 아릴 그룹, 및 각각의 아릴이 공통적으로 설포늄 중심에 연결되어 있는 비스아릴 그룹을 갖는 설포늄 양이온을 기본으로 한다. 이 문헌에 기술된 광산 발생제는 예를 들어, 트리페닐설포늄 양이온-기본 광산 발생제에 비해 개선된 탈기를 나타내지만, 그의 예 (특히 실시예 1 및 9)는 이들 광산 발생제에 의해서 수득된 탈기의 개선이 또한 선폭 거칠기를 손상시킬 수 있음을 나타낸다.

## 발명의 내용

[0007] 선행기술의 상기 및 그 밖의 다른 결점은 하기 화학식 I의 화합물에 의해서 극복될 수 있다:



[0009] 여기에서 Q는 할로젠화 또는 비-할로젠화된  $C_{2-30}$  올레핀-함유 그룹이고, A는 불소-치환된  $C_{1-30}$  알킬렌 그룹, 불소-치환된  $C_{3-30}$  사이클로알킬렌 그룹, 불소-치환된  $C_{6-30}$  아릴렌 그룹, 또는 불소-치환된  $C_{7-30}$  알킬렌-아릴렌 그룹이며, Z는 설포네이트, 설포아미드, 또는 설포이미드를 포함하는 음이온성 그룹이고,  $G^+$ 는 하기 화학식 II의 그룹이다:



[0011] 여기에서 X는 S 또는 I이며, 각각의  $R^0$ 은 할로젠화 또는 비-할로젠화되고, 독립적으로  $C_{1-30}$  알킬 그룹; 폴리사이클릭 또는 모노사이클릭  $C_{3-30}$  사이클로알킬 그룹; 폴리사이클릭 또는 모노사이클릭  $C_{4-30}$  아릴 그룹; 또는 전술한 것 중의 적어도 하나를 포함하는 조합이고, 여기에서 X가 S인 경우에,  $R^0$  그룹 중의 하나는 임의로, 단일 결합에 의해서 하나의 인접한  $R^0$  그룹에 부착되며, a는 2 또는 3이고, 여기에서 X가 I인 경우에 a는 2이거나, X가 S인 경우에 a는 3이다.

[0012] 코폴리머는 상기 화합물을 포함한다.

[0013] 포토레지스트 조성물은 상기 코폴리머를 포함한다.

[0014] 코팅된 기판은 그의 표면 상에서 패턴이 형성되는 하나 또는 그 이상의 층을 갖는 기판; 및 패턴이 형성되는 하나 또는 그 이상의 층 상의 상기 포토레지스트 조성물의 층을 포함한다.

[0015] 또한, 기판 상에 상기 포토레지스트 조성물의 층을 적용하고; 포토레지스트 조성물 층을 활성화 방사선에 패턴

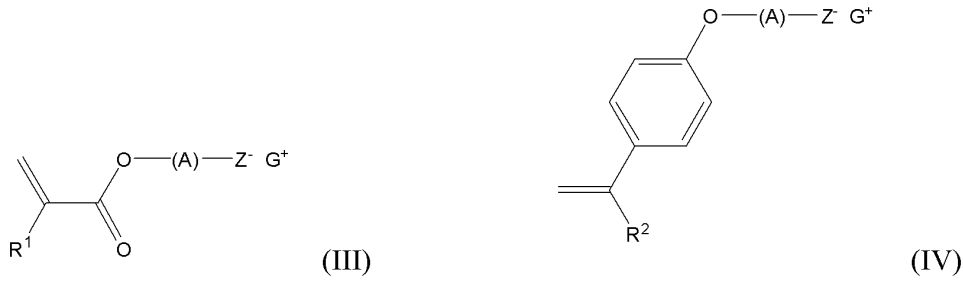
방식으로 노출시키고; 노출된 포토레지스트 조성물 층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지 (resist relief image)를 제공하는 것을 포함하여 전자 장치를 형성시키는 방법이 제공된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명에 기술된 것은 화학선 방사에 노출시키는 경우에, 특히 13.5 nm의 파장을 갖는 e-빔 (beam), x-선 및 극자외선 (EUV) 방사의 경우와 같이 진보된 리토그래피를 위한 방사선에 노출되는 포토레지스트 조성물에서 사용되는 경우에 낮은 탈기 특성을 갖는 신규의 중합가능한 광산 발생제 (여기에서는 PAGs)이다. 상기 광산 발생제는 이들 화학선 방사에 대해서 큰 민감성을 갖고, 올레핀성 에스테르 중합가능한 그룹을 통해서 부가 중합된 포토레지스트 폴리머의 골격에 부착된 오늄 양이온의 염이다. 이들 PAGs의 분해 생성물은 포토레지스트 조성물, 노출 및 가공의 유사한 조건 하에서, 예를 들어, 디페닐요오도늄 또는 트리페닐설포늄 양이온을 갖는 통상적인 PAGs에 비해서 감소된다.
- [0017] 본 명세서에서 사용된 것으로 용어 "오늄"은 요오도늄 또는 설포늄 양이온을 나타낸다. 또한, 본 명세서에서 사용된 것으로 용어 "치환된"은 할로젠 (즉 F, Cl, Br, I), 하이드록시, 아미노, 티올, 카복실, 카복실레이트, 아마이드, 니트릴, 티올, 설파이드, 디설파이드, 니트로, C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>1-10</sub> 알콕시, C<sub>6-10</sub> 아릴, C<sub>6-10</sub> 아릴옥시, C<sub>7-10</sub> 알킬 아릴, C<sub>7-10</sub> 알킬 아릴옥시 또는 전술한 것 중의 적어도 하나를 포함하는 조합과 같은 치환체를 포함하는 것을 의미한다. 본 명세서에서 화학식과 관련하여 기술된 모든 그룹 또는 구조는 다른 식으로 명시되거나 이러한 치환이 생성된 구조의 바람직한 특성에 상당히 불리한 영향을 미칠 수 있는 경우가 아닌 한 이렇게 치환될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용된 것으로 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미하며, 다른 식으로 명시되지 않는 한은 이들 중의 어느 하나로 제한되지 않는다.
- [0018] 상기 PAGs는 음이온이 불소화된 설포산, 설포아미드 또는 설포이미드의 컨주게이트 염기이며, 또한 중합가능한 그룹을 포함하는 양이온-음이온 구조를 갖는다. 상기 양이온은 아릴-치환된 오늄 (즉 이치환된 요오도늄 또는 삼치환된 설포늄) 양이온이며, 여기에서 치환체 아릴 그룹은 독립적이거나, 예를 들어, 오늄을 포함하거나, 융합된 방향족 환 시스템의 일부분인 헤테로사이클 구조 내의 하나 또는 그 이상의 인접한 아릴 그룹에 부착된다.
- [0019] 폴리머-결합된 광산 발생제는 하기 화학식 I을 갖는다:
- [0020] 
$$Q-O-(A)-Z^- G^+ \quad (I)$$
- [0021] 여기에서 화학식 I에서 Q는 할로젠화 또는 비-할로젠화된 C<sub>2-30</sub> 올레핀-함유 그룹이다. 바람직하게는, Q는 중합가능한 올레핀, 또는 하이드록시 그룹과 반응하여 아세탈 또는 케탈 구조를 형성할 수 있는 그룹을 포함한다. 또한, 화학식 I에서 A는 불소-치환된 C<sub>1-30</sub> 알킬렌 그룹, 불소-치환된 C<sub>3-30</sub> 사이클로알킬렌 그룹, 불소-치환된 C<sub>6-30</sub> 아릴렌 그룹 또는 불소-치환된 C<sub>7-30</sub> 알킬렌-아릴렌 그룹을 포함한 연결 그룹 (linking group)이다. G는 광-분해성 양이온이다.
- [0022] 연결 그룹 A는 폴리머-결합된 PAG를 위한 적합한 플랫폼 (platform) 및 기능성을 제공하는 어떤 연결 그룹이라도 될 수 있다. 바람직하게는, A는 o-, m- 또는 p-치환된-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>- 그룹, o-, m- 또는 p-치환된-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- 그룹, o-, m- 또는 p-치환된-(O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>- 그룹 (여기에서 k는 1 내지 10의 정수이다), o-, m- 또는 p-치환된-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- 그룹, 또는 -[(C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-C(=O)O]<sub>b</sub>-C((R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>z</sub>- 그룹 (여기에서 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 H, F, C<sub>1-6</sub> 플루오로알킬, 또는 C<sub>1-6</sub> 알킬이고, b는 0 또는 1이며, x는 1 내지 10의 정수이고, y 및 z는 독립적으로 0 내지 10의 정수이며, y + z의 합계는 적어도 1이다)이다.
- [0023] 또한, 폴리머-결합된 PAG에서 Z는 설포네이트 (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 설포아미드의 음이온 (-SO<sub>2</sub>(N<sup>-</sup>)R (여기에서 R은 C<sub>1-10</sub> 알킬 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이다)), 또는 설포이미드의 음이온을 포함하는 음이온성 그룹이다. Z가 설포이미드인 경우에, 설포이미드는 일반 구조 A-SO<sub>2</sub>-(N<sup>-</sup>)-SO<sub>2</sub>-Y를 갖는 비대칭성 설포아미드일 수 있으며, 여기에서 A는 상술한 바와 같고, Y는 직쇄 또는 측쇄 C<sub>1-10</sub> 플루오로알킬 그룹이다. 바람직하게는, Y 그룹은 C<sub>1-4</sub> 퍼플루오로알킬 그룹이며, 트리플루오로메탄설포산 또는 퍼플루오로부탄설포산과 같은 상응하는 과불소화된 알칸설포산으로부터 유도된다.
- [0024] Q는 비닐 카보닐 또는 비닐 방향족 그룹과 같은 래디칼 중합가능한 그룹일 수 있다. 폴리머-결합된 PAG는 하기

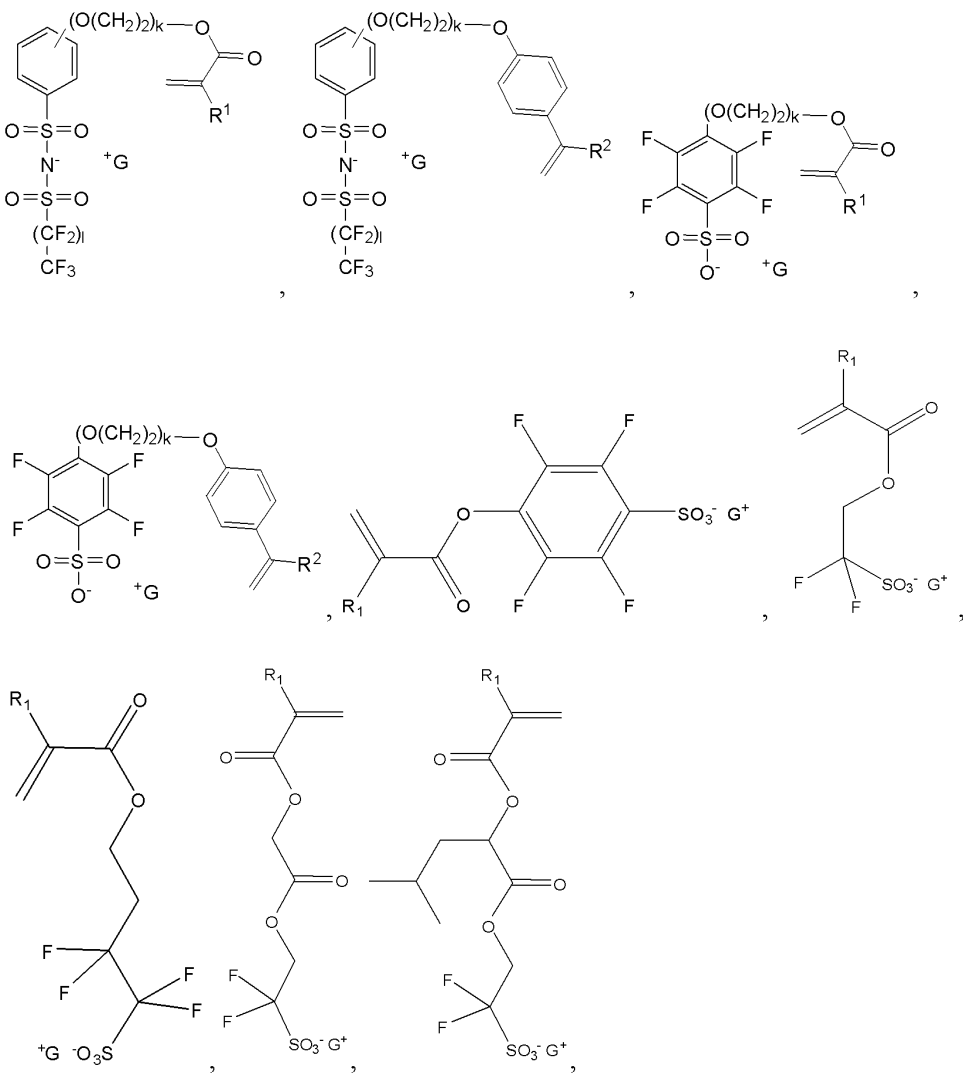


화학식 III 또는 IV의 그룹일 수 있다:



여기에서  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 H, F,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이다. 또한, 화학식 III 및 IV에서 A는 불소-치환된  $C_{1-30}$  알킬렌 그룹, 불소-치환된  $C_{3-30}$  사이클로알킬렌 그룹, 불소-치환된  $C_{6-30}$  아릴렌 그룹, 또는 불소-치환된  $C_{7-30}$  알킬렌-아릴렌 그룹이고, G는 화학식 II의 양이온이다.

화학식 I의 폴리머-결합된 PAGs의 예로는 다음 화합물 또는 이들 중의 적어도 하나를 포함하는 조합이 포함된다:



여기에서  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 H, F,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이며, k는 0 내지 4의 정수이고, l은 0 내지 3의 정수이며, G는 화학식 II의 양이온이다.

[0032]  $G^+$ 는 화학식 II의 아릴-치환된 오늄 양이온일 수 있다:

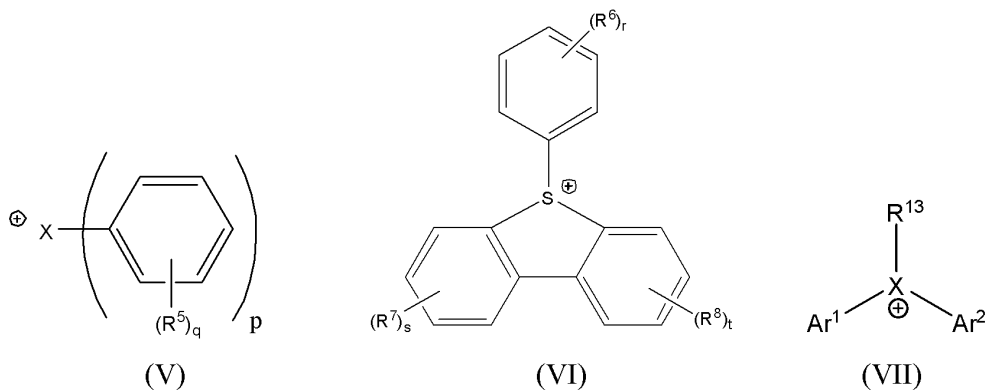


[0034] 여기에서 화학식 II에서 X는 오늄 헤테로원자이며, 바람직하게는 S 또는 I이다. 각각의  $R^0$ 는 할로젠화 또는 비-할로젠화되고 통상적으로 X에 부착되며, 독립적으로  $C_{1-30}$  알킬 그룹, 폴리사이클릭 또는 모노사이클릭  $C_{3-30}$  사이클로알킬 그룹, 폴리사이클릭 또는 모노사이클릭  $C_{6-30}$  아릴 그룹, 또는 전술한 것 중의 적어도 하나를 포함하는 조합이다.

[0035] 임의로, X가 S인 경우에, 화학식 II에서 G의 하나의  $R^0$  그룹은 단일 결합을 통해서 인접한 하나의  $R^0$  그룹에 부착될 수 있다. 예를 들어, 설포늄 헤테로원자 중심에 공통적으로 부착된 2 개의 인접한 페닐 그룹은 단일 결합에 의해서 페닐 그룹과 설포늄 헤테로원자 사이의 부착점에 대해 오르토로 (또는 메타 또는 파라, 또는 하나의 아릴 그룹이 페닐이고, 인접한 아릴이 상이한 그룹, 예를 들어, 나프틸, 안트라실 등인 경우와 같이 상이한 부착점을 통해서 독립적으로) 서로에 대해 더 부착될 수 있다. 이러한 방식으로, 이 예에서 오르토-이치환된 비페닐 융합된 5-원 환이 수득될 수 있으며, 여기에서 비페닐은 공통적으로 설포늄 헤테로원자에 연결된다.

[0036] 또한, 화학식 II에서 a는 2 또는 3이며, 여기에서 X가 I인 경우에, a는 2이거나, X가 S인 경우에 a는 3이다. 또한, 상기 언급한 바와 같이  $R^0$  그룹의 수는 독립적인  $R^0$  그룹을 나타낼 수 있거나, 2 개의  $R^0$  그룹이 공통적으로 서로에 대해서 및 X에 대해서 부착된 경우에는 X에 부착된  $R^0$  그룹의 절반을 나타낼 수 있다.

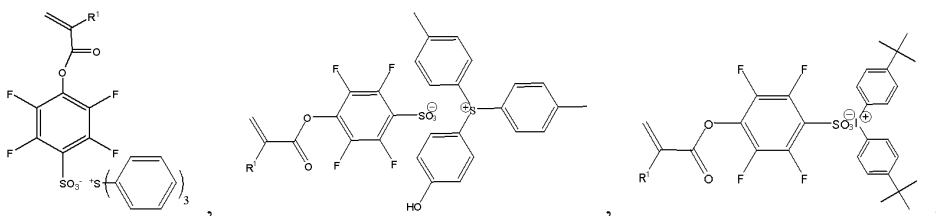
[0037] 바람직하게는, G는 하기 화학식 V, VI, 또는 VII을 갖는다:



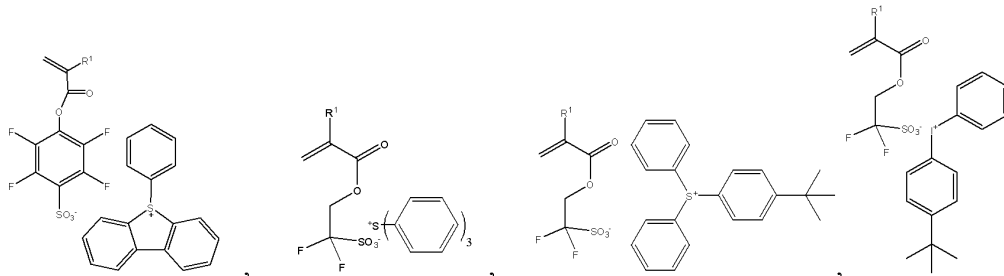
[0038]

[0039] 여기에서 X는 I 또는 S이며,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , 및  $R^8$ 은 각각 독립적으로 하이드록시, 니트릴, 할로젠,  $C_{1-10}$  알킬,  $C_{1-10}$  플루오로알킬,  $C_{1-10}$  알콕시,  $C_{1-10}$  플루오로알콕시,  $C_{6-20}$  아릴,  $C_{6-20}$  플루오로아릴,  $C_{6-20}$  아릴옥시, 또는  $C_{6-20}$  플루오로아릴옥시이고,  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 독립적으로  $C_{10-30}$  융합되거나 단일 결합된 폴리사이클릭 아릴 그룹이며;  $R^{13}$ 은 X가 I인 경우에는 전자의 고립쌍 (lone pair)이거나, X가 S인 경우에는  $C_{6-20}$  아릴 그룹이고; p는 2 또는 3의 정수이며, 여기에서 X가 I인 경우에 p는 2이고, X가 S인 경우에 p는 3이며, q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, s 및 t는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

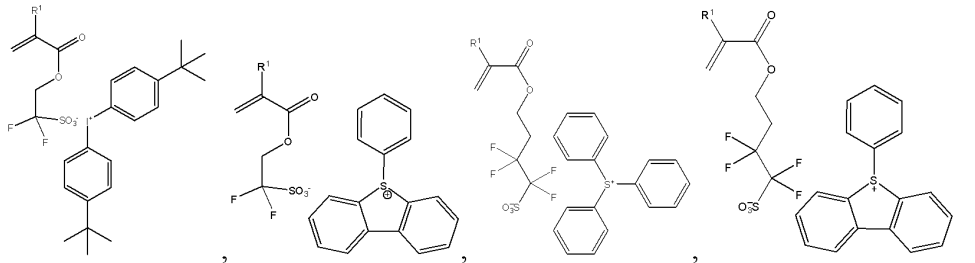
[0040] 화학식 I의 폴리머-결합된 PAGs의 예로는 다음의 화합물들이 포함된다:



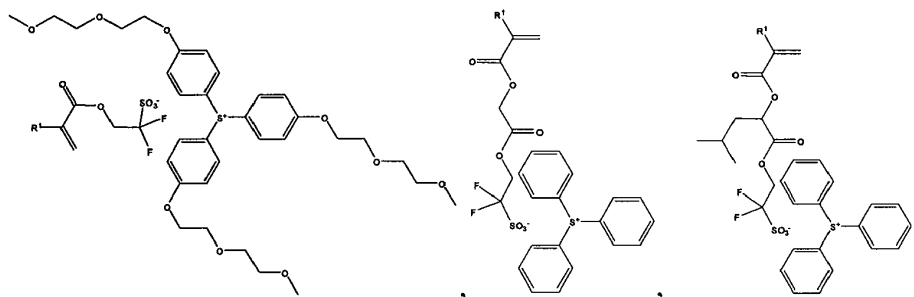
[0041]



[0042]



[0043]



[0044]

[0045] 여기서  $R^1$ 은 H, F,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이다.

[0046] 본 발명에 기술된 PAGs는 바람직하게는 EUV 리토그래피를 위한 포토레지스트에 유용하며, 바람직하게는 다른 파장의 방사선에 비해서 EUV 방사선에 노출되는 경우에 특이적 흡광도 및 분해 특징을 가질 수 있다. 예를 들어, EUV 구역 (약 12-14 nm, 여기에서 사용된 전형적인 방출은 13.4-13.5 nm)에서의 방출 스펙트럼 이외에도 EUV 방사선 공급원은 광산 발생체가 민감할 수 있는, 248 nm 및/또는 193 nm (이들은 또한, DVU에서 사용되는 KrF 및 ArF 엑시머 레이저 (excimer lasers) 및 193 nm 리토그래피를 위한 방출 밴드이다)와 같은 더 긴 파장을 방출할 수 있다. 본 발명에 기술된 PAGs의 민감성은 본 기술분야에서 OOB ("Out-of-Band") 방출 파장으로 불리는 이들 다른 방출선들에 비해서 크며, 즉 EUV 파장에서 PAGs의 광속도는 트리페닐설폰 (TPS) PAGs 또는 다-(t-부틸페닐) 요오도늄 PAGs와 같이 전형적으로 더 긴 파장 (248 또는 193 nm)에서 사용되는 PAGs보다 더 작다 (즉, "더 빠르다"). 본 발명에 기술된 PAGs는 EUV 노출 조건 내지 248 또는 193 nm ( $E_{0-EUV}/E_{0-248}$  또는  $E_{0-EUV}/E_{0-193}$ ) 노출 조건에서 PAG를 사용하여 제조된 포토레지스트에 대해서 2.0 또는 그 미만, 특히 1.5 또는 그 미만, 특히 1.3 또는 그 미만, 더욱 특히 1.1 또는 그 미만, 더 더욱 특히 1.0 또는 그 미만의 용량-대-청소 (dose-to-clear)의 비 ( $E_0$ , mJ/cm<sup>2</sup>으로 보고됨)로 보고된 248 또는 193 nm에 대한 OOB 민감성을 가질 수 있다.

[0047] PAGs는 요오도늄 또는 설포늄 PAGs를 제조하기 위해서 사용된 적합한 일반적 방법에 의해서 제조될 수 있다. 본 발명에 기술된 요오도늄 광산 발생체는 일반적으로 몇 개의 상이한 방법 중의 어떤 것에 의해서라도 제조될 수 있다. 예를 들어, 비스-아릴 요오도늄 염은 예를 들어, 알킬 그룹, 올레핀 그룹, 하이드록시 그룹, 에테르 그룹, 전자 공여 그룹 (예를 들어, 하이드록시 그룹)으로 치환된 페닐 그룹과 같은 그 밖의 다른 방향족 그룹, 및 그 밖의 다른 유사한 그룹과 같은 전자 공여 그룹으로 치환된  $C_{6-30}$  아릴 그룹을 강한 산성/탈수 조건 (예를 들어, 황산 및 아세트산 무수물) 하에서 칼륨 요오데이트 (KIO<sub>3</sub>)와 같은 요오데이트 염과 단순 축합시켜 비스-아릴 치환된 요오도늄 염 전구체를 제공함으로써 제조될 수 있다. 대칭적으로 및 비대칭적으로 치환된 요오도늄 염 전구체를 더 큰 수율로 제조하는데 유용한 그 밖의 다른 방법은 과붕산나트륨 (NaBO<sub>3</sub>) 및 아세트산의 존재 하에서의 아릴 요오다이드의 산화, 및 전자 공여 그룹을 갖는 제2 아릴 요오다이드, 또는 코제 시약

(Koser's Reagent) (아릴 하이드록시요오도늄토실레이트, 즉  $\text{Ar-I(OH)(OTs)}$ )과의 축합을 포함한다.

[0048] 설포늄 광산 발생제는 일반적으로, 설피닐 디아릴 화합물 (즉, 바람직하게는 상술한 바와 같은 전자 공여 그룹에 의해서 치환된  $\text{C}_{6-30}$  아릴 그룹으로부터 제조된 디아릴 설피록사이드)을 아릴 또는 알킬 화합물과 설피닐 그룹의 축합을 촉진시키기 위한 적합한 탈수제 또는 루이스산 (예를 들어, 황산 또는 이튼 시약 (Eaton's reagent))의 존재 하에서  $\text{C}_{6-30}$  아릴 화합물 또는  $\text{C}_{1-30}$  알킬 그룹과 같은 또 다른 그룹, 바람직하게는 전자 공여 그룹을 갖는 것과 결합시켜 양이온을 생성시킴으로써 제조될 수 있다. 설피닐 디아릴 화합물의 축합은 또한, 치환체 그룹과의 분자내 축합반응일 수도 있는 것으로 생각될 수 있다.

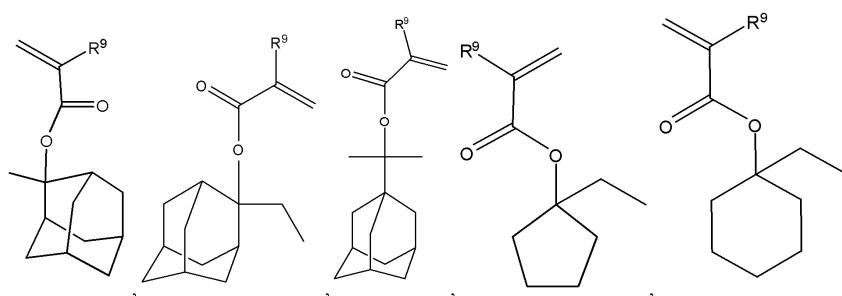
[0049] 이들 방법 중의 어떤 것에 의해서 제조된 요오도늄 또는 설포늄 염은 적절한 산 또는 산, 이미드 또는 아미드의 염을 사용하여 복분해 음이온 교환에 적용하여 바람직한 음이온 (예를 들어, 화학식 I에 대해서 기술된 바와 같은 화학식  $\text{Q-O-(A)-Z}$ 의 음이온)을 갖는 상응하는 요오도늄 또는 설포늄 염을 제공할 수 있다. 바람직하게는, 복분해에 사용된 음이온은 설피산 또는 그의 염, 또는 설피아미드 또는 설피이미드의 염이다.

[0050] 상기 본 발명에서 기술된 폴리머-결합된 PAG 화합물은 코폴리머를 제조하는데 유용하다. 상기 코폴리머는 바람직하게는, 제한이 없이 포토레지스트에 유용한 어떤 코폴리머라도 될 수 있으며; 예를 들어, DUV (248 nm) 및 193 nm 노출을 위한 화학적으로 증폭된 양성 또는 음성 톤 (tone) 포토레지스트에서 사용될 수 있는 포토레지스트를 제조하는데 유용한 폴리머가 생각된다. 그러나, 더욱 바람직하게는 코폴리머는 상술한 바와 같은 x-선, e-빔 또는 EUV와 같은 진보된 마이크로리토그래피 (microlithography)에 의한 이미지 형성을 위한 포토레지스트를 제조하는데 유용한 것이다. 이와 관련하여 사용된 코폴리머는 코폴리머 단독이거나 하나 이상의 코폴리머이거나 하나 또는 그 이상의 코폴리머와 포토레지스트에 유용한 또 다른 폴리머(들)와의 조합을 의미할 수 있는 것으로 이해될 것이다.

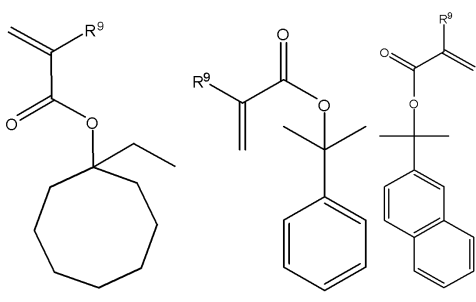
[0051] 바람직한 코폴리머는 각각이 코폴리머에 대해 상이한 특성을 부여하는 2 개 또는 그 이상의 중합 유니트의 조합을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 코폴리머는 폴리머-결합된 PAG 화합물로부터 형성된 제1 중합 유니트, 산 민감성 작용 그룹을 포함하는 제2 중합 유니트, 및 임의로, 염기-가용성 작용 그룹인 극성 그룹을 포함하는 제3 중합 유니트를 포함한다.

[0052] 상기 언급한 폴리머-결합된 PAG 화합물을 포함하는 제1 유니트 이외에도, 제2 중합 유니트는 산-민감성 작용 그룹을 갖는  $\text{C}_{10-30}$  산 민감성 올레핀 에스테르 모노머로부터 형성될 수 있다. 상기 산-민감성 그룹은 올레핀 에스테르가 부착된 3급 알킬 중심을 갖는 사이클릭 알킬 그룹, 폴리사이클릭 알킬 그룹 또는 방향족 그룹일 수 있다.

[0053] 제2 중합 유니트는 하기 화학식의 화합물, 또는 이들 중의 적어도 하나를 포함하는 조합으로부터 형성될 수 있다:



[0054]

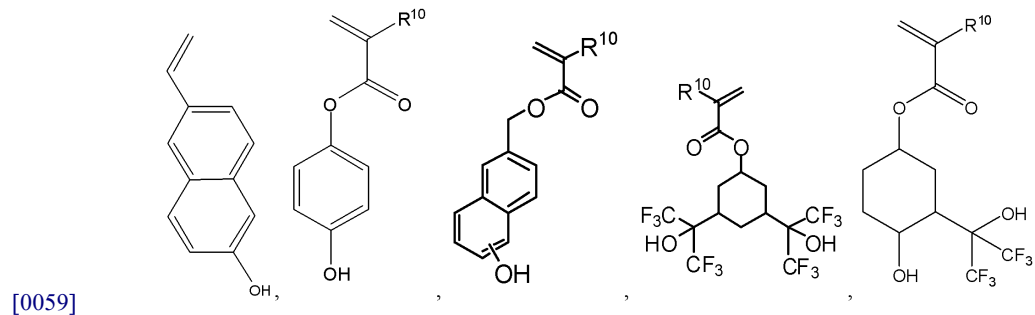


[0055]

[0056] 여기서  $R^9$ 은 H, F,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이다. 모노머의 바람직한 예로는 상기 구조에서  $R^9$ 가 H 또는  $-CH_3$  그룹 (즉, (메트)아크릴레이트 그룹)인 것이 포함된다.

[0057] 제3 중합 유니트는 염기-가용성 작용 그룹을 갖는 극성  $C_{10-30}$  염기-가용성 모노머로부터 형성될 수 있다. 염기-가용성 작용 그룹은 헥사플루오로이소프로판올 그룹 및 임의로 하이드록시와 같은 제2 극성 그룹을 갖는 사이클릭 알킬 그룹 또는 폴리사이클릭 알킬 그룹의 올레핀 에스테르, 또는 염기-가용성 작용 그룹으로 페놀성 하이드록시 그룹 또는 헥사플루오로이소프로판올 그룹을 갖는 방향족 그룹의 비닐 방향족 또는 올레핀 에스테르일 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 제3 중합 유니트는 하기 화학식의 염기-가용성 모노머, 또는 이들 중의 적어도 하나를 포함하는 조합으로부터 형성될 수 있다:



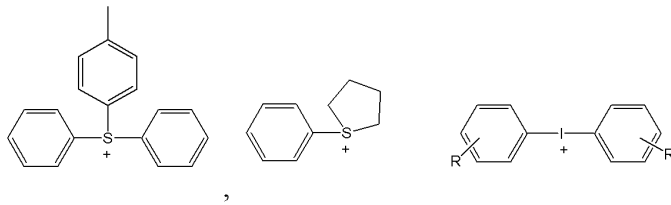
[0060] 여기서  $R^{10}$ 은 H, F,  $C_{1-6}$  알킬, 또는  $C_{1-6}$  플루오로알킬이다. 모노머의 바람직한 예로는 상기 구조에서  $R^{10}$ 이 H 또는  $-CH_3$  그룹 (즉, (메트)아크릴레이트 그룹)인 것이 포함된다.

[0061] 제1 및 2 중합 유니트의 상기-나타낸 모노머를 함유하는 모든 코폴리머가 본 발명에 기술된 광산 발생제에 의해서 고려되는 것으로 이해될 수 있다. 예를 들어, 스티렌, 4-하이드록시스티렌 등과 같은  $C_{8-20}$  비닐 방향족 그룹; 말레인 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물과 같은  $C_{4-20}$  올레핀 무수물 상의 노르보넨 및 치환된 노르보넨을 포함한  $C_{7-20}$  사이클릭 올레핀; 예를 들어, 알파-(감마부티로락톤) (메트)아크릴레이트와 같은 락톤 작용 그룹을 갖는 것을 포함한 그 밖의 다른  $C_{10-30}$  (메트)아크릴레이트 모노머, 및 전술한 것 중의 적어도 하나를 포함하는 조합으로부터 유도된 것과 같은 추가의 모노머 유니트가 상기 폴리머 내에 더 포함될 수 있는 것으로 이해된다.

[0062] 포토레지스트 조성물은 상술한 바와 같은 폴리머-결합된 PAG를 갖는 코폴리머를 포함한다. 포토레지스트는 또한, PAG 화합물 및 폴리머 이외에도, 예를 들어, 광-파괴가능한 염기, 및 계면활성제를 포함한 첨가제를 포함할 수 있다. 용해속도 억제제, 증감제, 추가의 PAGs 등과 같은 그 밖의 다른 첨가제가 또한 포함될 수도 있다. 포토레지스트 성분은 분배 및 코팅을 위해 용매에 용해시킨다.

[0063] 상기 포토레지스트는 광-파괴가능한 염기를 포함할 수 있다. 염기 물질, 바람직하게는 광-분해가능한 양이온의 카복실레이트 염을 포함시키는 것은 산 분해가능한 그룹으로부터 산의 중화를 위한 기전을 제공하고, 광발생된 산의 확산을 제한하여 이에 의해서 포토레지스트에서 개선된 대조를 제공한다.

[0064] 광-파괴가능한 염기는 광-분해가능한 양이온, 바람직하게는 예를 들어,  $C_{1-20}$  카복실산과 같은 약산 ( $pK_a > 2$ )의 음이온과 쌍을 이루는, PAGs를 제조하는데 또한 유용한 것을 포함한다. 이러한 카복실산의 예로는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 타르타르산, 석신산, 사이클로헥실카복실산, 벤조산, 살리실산, 및 그 밖의 다른 이러한 카복실산이 포함된다. 광-파괴가능한 염기는 하기 구조의 양이온/음이온 쌍을 포함하며, 상기 양이온은 트리페닐설폰 또는 하기 그룹 중의 하나이고,



[0065]

[0066]

여기에서 R은 독립적으로 H, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>6-20</sub> 아릴, 또는 C<sub>6-20</sub> 알킬 아릴이며, 상기 음이온은

[0067]

[0068]



이고, 여기에서 R은 독립적으로 H, C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>1-20</sub> 알콕시, C<sub>6-20</sub> 아릴, 또는 C<sub>6-20</sub> 알킬 아릴이다. 그 밖의 다른 광-파괴가능한 염기에는 예를 들어, 2-니트로벤질 그룹 및 벤조일 그룹과 같은 비-이온성 광-분해성 발색단을 기본으로 하는 것이 포함된다. 광염기 발생제의 예는 오르토-니트로벤질 카바메이트이다.

[0069]

대신으로, 또는 추가로, 그 밖의 다른 첨가제는 예를 들어, 하이드록사이드, 카복실레이트, 아민, 이민 및 아미드를 기본으로 하는 것과 같은 비-광-파괴가능한 염기인 퀀처 (quenchers)를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 퀀처는 C<sub>1-30</sub> 유기 아민, 이민 또는 아미드를 포함하거나, 강염기 (예를 들어, 하이드록사이드 또는 알콕사이드) 또는 약염기 (예를 들어, 카복실레이트)의 C<sub>1-30</sub> 4급 암모늄염일 수 있다. 퀀처의 예로는 트로거 염기 (Troger's base)와 같은 아민, 디아자비사이클로온데센 (DBU) 또는 디아자비사이클로노넨 (DBM)과 같은 장애된 아민, 또는 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 (TBAH) 또는 테트라부틸암모늄 락테이트와 같은 4급 알킬 암모늄 염을 포함한 이온성 퀀처가 포함된다.

[0070]

계면활성제에는 불소화 및 비-불소화된 계면활성제가 포함되며, 바람직하게는 비-이온성이다. 불소화된 비-이온성 계면활성제의 예로는 3M Corporation으로부터 입수할 수 있는 FC-4430 및 FC-4432 계면활성제와 같은 퍼플루오로 C<sub>4</sub> 계면활성제; 및 Omnova로부터 제공되는 폴리폭스 (POLYFOX) PF-636, PF-6320, PF-656, 및 PF-6520 퍼플루오로계면활성제와 같은 퍼플루오로디올이 포함된다.

[0071]

상기 포토레지스트는 추가로, 포토레지스트 내에서 사용된 성분들의 용해, 분배 및 코팅에 일반적으로 적합한 용매를 포함한다. 용매의 예로는 아니솔, 에틸 락테이트, 1-메톡시-2-프로판올 및 1-에톡시-2-프로판올을 포함하는 알콜, n-부틸아세테이트, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 메톡시에톡시프로피오네이트, 에톡시에톡시프로피오네이트를 포함하는 에스테르, 사이클로헥산 및 2-헵타논을 포함하는 케톤, 및 전술한 용매 중의 적어도 하나를 포함하는 조합이 포함된다.

[0072]

본 발명에 기술된 포토레지스트 조성물은 고체의 총중량을 기준으로 하여 50 내지 99 wt%, 특히 55 내지 95 wt%, 더욱 특히 60 내지 90 wt%, 더 더욱 특히 65 내지 90 wt%의 양으로 코폴리머를 포함할 수 있다. 포토레지스트 내의 성분과 관련하여 사용된 "코폴리머"는 단지 본 발명에 기술된 코폴리머, 또는 상기 코폴리머와 포토레지스트에 유용한 또 다른 폴리머의 조합을 의미할 수 있는 것으로 이해될 것이다. 광-파괴가능한 염기는 고체의 총중량을 기준으로 하여 0.01 내지 5 wt%, 특히 0.1 내지 4 wt%, 더 더욱 특히 0.2 내지 3 wt%의 양으로 포토레지스트 내에 존재할 수 있다. 계면활성제는 고체의 총중량을 기준으로 하여 0.01 내지 5 wt%, 특히 0.1 내지 4 wt%, 더 더욱 특히 0.2 내지 3 wt%의 양으로 포함될 수 있다. 퀀처는 고체의 총중량을 기준으로 하여, 예를 들어, 0.03 내지 5 wt%의 비교적 소량으로 포함될 수 있다. 그 밖의 다른 첨가제는 고체의 총중량을 기준으로 하여 30 wt% 또는 그 미만, 특히 20% 또는 그 미만, 더욱 특히 10% 또는 그 미만의 양으로 포함될 수 있다. 포토레지스트 조성물에 대한 총 고체 함량은 고체와 용매의 총중량을 기준으로 하여 0.5 내지 50 wt%, 특히 1 내지 45 wt%, 더욱 특히 2 내지 40 wt%, 더 더욱 특히 5 내지 35 wt%일 수 있다. 상기 고체는 코폴리머, 광-파괴가능한 염기, 퀀처, 계면활성제, 모든 첨가된 PAG, 및 용매를 제외한 모든 임의의 첨가제를 포함하는 것으로 이해될 수 있다.

[0073]

본 발명에 기술된 폴리머-결합된 PAGs를 포함하는 포토레지스트를 사용하여 다른 것은 동일하지만 폴리머-결합된 PAG가 없이 폴리머를 포함하며, 예를 들어, 트리페닐설폰 퍼플루오로부탄설폰네이트와 같은 비-폴리머 결합된 광산 발생제를 포함하는 비교용 포토레지스트를 포함하는 층에 대해서 획득된 것보다 더 낮은 농도로 휘발성 분해 생성물을 생산하는 포토레지스트를 포함하는 층을 제공할 수 있다. 동일한 조건 하에서 EUV 방사선에



노출시키는 경우에, 폴리머 결합된 PAG 포토레지스트에 대한 휘발성 분해 생성물의 양은 잔류 가스 분석 (RGA), 또는 필름 수축과 같은 방법에 의해서 측정되는 바와 같이 비교용보다 더 작다.

- [0074] 코팅된 기판은 폴리머-결합된 PAG를 함유하는 포토레지스트로부터 형성될 수 있다. 이러한 코팅된 기판은 (a) 그의 표면 상에서 패틴이 형성되는 하나 또는 그 이상의 층을 갖는 기판; 및 (b) 패틴이 형성되는 하나 또는 그 이상의 층 상의 폴리머-결합된 PAG를 포함하는 포토레지스트 조성물의 층을 포함한다.
- [0075] 기판은 어떤 디멘션 (dimension) 및 형상이라도 될 수 있으며, 바람직하게는 실리콘, 실리콘 디옥사이드, SIO (silicon-on-insulator), 스트레인드 (strained) 실리콘, 갈륨 아르세나이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시 니트라이드, 티타늄 니트라이드, 탄탈 니트라이드로 코팅된 것을 포함한 코팅된 기판, 하프늄 옥사이드와 같은 초박 게이트 (ultrathin gate) 옥사이드, 금속 또는 티타늄, 구리, 알루미늄, 텅스텐, 이들의 합금으로 코팅된 것을 포함한 금속 코팅된 기판, 및 이들의 조합과 같이 포토리토그래피에 유용한 것이다. 바람직하게는, 여기 에서 기판의 표면은 예를 들어, 하나 또는 그 이상의 게이트-레벨 층을 포함한 패틴이 형성되는 임계적 디멘션 층 또는 반도체 제조를 위한 기판 상의 다른 임계적 디멘션 층을 포함한다. 이러한 기판은 바람직하게는 예를 들어, 20 cm, 30 cm 또는 그보다 큰 직경과 같은 디멘션, 또는 웨이퍼 (wafer) 제작 생산에 유용한 그 밖의 다 른 디멘션을 갖는 원형 웨이퍼로 형성된 실리콘, SOI, 스트레인드 실리콘 및 그 밖의 다른 이러한 기판 물질을 포함할 수 있다.
- [0076] 추가로, 전자 장치를 형성시키는 방법은 (a) 기판의 표면 상에 폴리머-결합된 PAG를 포함하는 포토레지스트 조 성물의 층을 적용하고; (b) 포토레지스트 조성물 층을 활성화 방사선에 패틴 방식으로 노출시키고; (c) 노출된 포토레지스트 조성물 층을 현상하여 레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 단계를 포함한다.
- [0077] 적용단계는 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 (dip) 코팅, 닥터 블레이딩 (doctor blading) 등을 포함하는 어떤 적 합한 방법에 의해서라도 수행될 수 있다. 포토레지스트의 층을 적용하는 것은 바람직하게는, 용매 중의 포토레 지스트를 코팅 트랙 (coating track)을 사용하여 스핀-코팅함으로써 수행되며, 여기에서 포토레지스트는 스핀닝 웨이퍼 상에 분배된다. 분배 중에, 웨이퍼는 4,000 rpm까지, 바람직하게는 약 500 내지 3,000 rpm, 더욱 바람 직하게는 1,000 내지 2,500 rpm의 속도로 회전될 수 있다. 코팅된 웨이퍼를 회전시켜 용매를 제거하고, 핫플레 이트 (hot plate) 상에서 구워서 필름으로부터 잔류 용매 및 유리 용적을 제거하여 이것이 균일하게 조밀하도록 만든다.
- [0078] 그 후, 패틴 방식의 노출은 스텝퍼 (stepper)와 같은 노출 도구를 사용하여 수행되며, 여기에서 필름은 패틴 마 스크를 통해서 조사됨으로써 패틴-방식으로 노출된다. 상기 방법은 바람직하게는, 극자외선 (EUV) 또는 e-빔 방사선을 포함한 고해상도가 가능한 파장에서 활성화 방사선을 생성하는 진보된 노출 도구를 사용한다. 활성화 방사선을 사용한 노출은 노출된 영역에서 PAG를 분해시켜 산 및 분해 부산물을 생성시키고, 그 후 산은 폴리머 내에서 화학적 변화 (산 민감성 그룹을 탈차단하여 염기-가용성 그룹을 생성시키거나, 대신으로 노출된 영역에 서 교차-결합 반응을 촉진시킴)를 초래하는 것으로 이해될 수 있다. 이러한 노출 도구의 해상도는 30 nm 미만 일 수 있다.
- [0079] 그 후, 노출된 포토레지스트 층을 현상하는 것은 노출된 층을 필름의 노출된 부분 (여기에서 포토레지스트는 양 성 톤이다)을 선택적으로 제거하거나 필름의 비노출된 부분 (여기에서 포토레지스트는 노출된 구역 내에서 교차 결합할 수 있고, 즉 음성 톤이다)을 제거할 수 있는 적합한 현상제로 처리함으로써 수행된다. 바람직하게는, 포토레지스트는 산 민감성 (탈보호가능한) 그룹을 갖는 폴리머를 근거로 하여 양성 톤이고, 현상제는 바람직하 게는 예를 들어, 수성 0.26 N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드와 같은 금속-이온을 함유하지 않는 테트라알킬 암모늄 하이드록사이드 용액이다. 패틴은 현상에 의해서 형성된다.
- [0080] 그 후, 포토레지스트는, 하나 또는 그 이상의 이러한 패틴-형성 공정에서 사용되는 경우에, 메모리 장치, 프로 세서 칩 (processor chips) (CPU's), 그래픽 칩, 및 그 밖의 다른 이러한 장치와 같은 전자 및 광전자공학 장 치를 제작하기 위해서 사용될 수 있다.
- [0081] 본 발명은 이하의 실시예에 의해서 더 설명된다. 여기에서 사용된 모든 화합물 및 시약은 공정이 이하에 제공 된 것을 제외하고는 상업적으로 입수할 수 있다. 비교용 PAG 1은 Central Glass로부터 상업적으로 입수하였다.
- [0082] 구조 특정화는 각각 Varian으로부터 제공되는 OMNI-PROBE를 갖는 INOVA 500 NMR 분광계 (양자에 대해 500 MHz 에서 작동) 또는 GEMINI 300 NMR 분광계 (불소에 대해 282 MHz에서 작동) 상에서의 핵자기 공명 (NMR) 분광법에 의해서 수행되었다. 폴리머 조성은 NOE 억제기술 (즉 Cr(아세틸아세토네이트)<sub>3</sub> 및 >5 초의 펄스 지연)을 사용

하여 125 MHz에서의 정량적  $^{13}\text{C}$  NMR에 의해서 결정되었다. 분자량 (Mw) 및 다분산성 (PD)은 폴리스티렌 표준물로 검정된 만능검정곡선 (universal calibration curve)과 함께 1 mg/ml의 샘플 농도 및 교차결합된 스티렌-디비닐벤젠 칼럼을 사용하고, 1 ml/분의 유속으로 0.02 wt%  $\text{LiNO}_3$ 를 함유하는 테트라하이드로푸란으로 용출시키는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해서 결정되었다.

[0083] **트리페닐설포늄 2,3,5,6-테트라하이드로-4-(메타크릴로일옥시)벤젠 설포네이트 (비교용 PAG 2)의 합성.** 나트륨 4-하이드록시-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠 설포네이트 (50 g, 0.1865 mol)를 400 ml의 트리플루오로아세트산에 현탁시켰다. 메타크릴산 (40 g, 0.4646 mol)을 첨가하고, 혼합물을 오일욕 중에서 70°C로 가열하였다. 75 ml의 트리플루오로아세트산 무수물을 모두 한꺼번에 첨가하고, 혼합물을 70°C에서 2 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 하이드로퀴논의 몇 개의 결정 (약 12.5 mg)을 첨가하여 중합반응을 억제하고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 이렇게 수득된 조생성물의 페이스트를 약 125 ml의 아세톤에 용해시키고, 헤파탄 내로 서서히 부었다. 침전을 여과에 의해서 수거하고, 밤새 공기 건조시키고, 더 정제하지 않고 다음 단계에서 사용하였다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): 6.5 (s, 1H), 6.1 (s, 1H), 2.1 (s, 3H).  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz, 아세톤- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): -156 (s, 2F), -140.5 (s, 2F).

[0084] 나트륨 2,3,5,6-테트라플루오로-4-(메타크릴로일옥시)벤젠 설포네이트 (52.0 g, 0.1516 mol) 및 트리페닐설포늄 브로마이드 (42.50 g, 0.1238 mol)의 혼합물에 300 ml의 증류된 탈이온수 및 300 ml의  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 를 첨가하였다. 반응 혼합물을 주말에 걸쳐 실온에서 교반하였다. 교반을 중지하고, 유기층을 분리하여 수성 수산화암모늄의 1% 용액 (175 ml)으로 2 회, 및 증류된 탈이온수 (250 ml)로 5 회 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 여과하였다. 하이드로퀴논의 몇 개의 결정 (약 12.5 mg)을 첨가하고, 용매를 감압 하에서 완전히 증류시켜 연황색 오일로서 생성물을 수득하였다. 상기 생성물은 더 사용하기 위해서 아세토니트릴 중에 50 wt%로 용해시켰다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): 7.8 (m, 15H), 6.5 (s, 1H), 6.1 (s, 1H), 2.1 (s, 3H).  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz, 아세톤- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): -157 (s, 2F), -140 (s, 2F).

[0085] **(t-부틸페닐)(디페닐)설포늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일-옥시)에탄-1-설포네이트 (PAG 1)의 합성.** 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일-옥시)에탄-1-설포네이트 (5.00 g, 15.1 mmol) 및 (t-부틸페닐)(디페닐)설포늄 브로마이드 (6.00 g, 15.0 mmol)를 30 ml의 디클로로메탄 및 30 ml의 탈이온수와 함께 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 밤새 격렬하게 교반하였다. 교반을 중지하고, 혼합물을 2 개의 뚜렷한 층으로 분리시키고; 유기층은 30 ml의 0.1% 수성 염산으로 1 회, 및 30 ml의 탈이온수로 4 회 세척하였다. 하이드로퀴논 (1 mg)을 첨가하고, 디클로로메탄을 회전 증발에 의해서 제거하여 무색 점성 오일로서 생성물을 수득하였다 (7.2 g, 87% 수율). 상기 오일은 더 사용하기 위해서 아세토니트릴 중에 40 wt%로 용해시켰다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ )  $\delta$  7.9 (m, 14H), 6.1 (s, 1H), 5.7 (s, 1H), 4.7 (m, 2H), 1.9 (s, 3H), 1.3 (s, 9H).  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz, 아세톤- $d_6$ )  $\delta$  -115.7 (s, 2F).

[0086] **(t-부틸페닐)(페닐)요오도늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일-옥시)에탄-1-설포네이트 (PAG 2)의 합성.** 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄-1-설포네이트 (5.00 g, 15.1 mmol) 및 (t-부틸페닐)(페닐)요오도늄 아세테이트 (5.98 g, 15.1 mmol)를 30 ml의 디클로로메탄 및 30 ml의 증류된 탈이온수와 함께 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 밤새 격렬하게 교반한 다음에 중지시켜 혼합물을 2 개의 뚜렷한 층으로 분리시키고; 유기층을 30 ml의 1% (w/w) 수성 염산으로 1 회, 및 30 ml의 탈이온수로 4 회 세척하였다. 하이드로퀴논 (1 mg)을 첨가하고, 디클로로메탄을 회전 증발에 의해서 제거하여 무색 점성 오일로서 생성물을 수득하였다 (7.6 g, 89% 수율). 상기 오일은 아세토니트릴 중에 50 wt%로 용해시켰다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ )  $\delta$  8.4 (d, 2H), 8.3 (d, 2H), 7.7 (t, 1H), 7.6 (m, 4H), 6.2 (s, 1H), 5.7 (s, 1H), 4.7 (m, 2H), 1.9 (s, 3H), 1.3 (s, 9H).  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz, 아세톤- $d_6$ )  $\delta$  -115.4 (s, 2F).

[0087] **디(t-부틸페닐)요오도늄 2,3,5,6-테트라플루오로-1-(메타크릴로일-옥시)벤젠-4-설포네이트 (PAG 3)의 합성.** 나트륨 4-하이드록시-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠 설포네이트 (50 g, 0.1865 mol)를 400 ml의 트리플루오로아세트산에 현탁시켰다. 메타크릴산 (40 g, 0.4646 mol)을 첨가하고, 혼합물을 오일욕 중에서 70°C로 가열하였다. 75 ml의 트리플루오로아세트산 무수물을 모두 한꺼번에 첨가하고, 혼합물을 2 시간 동안 70°C에서 교반하였다.



반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 하이드로퀴논의 몇 개의 결정 (약 12.5 mg)을 첨가하고, 용매를 감압 하에서 완전히 증류시켰다. 이렇게 수득된 조생성물의 페이스트를 약 125 ml의 아세톤에 용해시키고, 헵탄 내로 서서히 부었다. 침전된 생성물은 여과에 의해 수거하고, 밤새 공기 건조시키고, 더 정제하지 않고 사용하였다.

$^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz, 아세톤- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): -164.40 (s, 2F), -142.4 (s, 2F).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): 6.47 (s, 1H), 6.07 (s, 1H), 2.07 (s, 3H).

[0088]

나트륨 2,3,5,6-테트라플루오로-4-(메타크릴로일옥시)벤젠 설퍼네이트 (10.0 g, 0.0297 mol) 및 디-(tert-부틸 페닐)요오도늄 아세테이트 (11.43 g, 0.0253 mol)의 혼합물에 60 ml의 증류된 탈이온수 및 60 ml의  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 16 시간 동안 교반하였다. 유기상을 탈이온수로 5 회 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 여과하였다. 하이드로퀴논의 몇 개의 결정 (약 12.5 mg)을 첨가하고, 용매를 감압 하에서 제거하여 백색 분말로서 생성물을 수득하였다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): 8.25 (d, 4H), 7.62 (d, 4H), 6.48 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 2.07 (s, 3H), 1.34(m, 18H).  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz, 아세톤- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): -139.95 (s, 2F), -156.32 (s, 2F).

[0089]

**페닐 디벤조티오페놈 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄-1-설퍼네이트 (PAG 4)의 합성.** 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄-1-설퍼네이트 (4.00 g, 12.1 mmol) 및 페닐 디벤조티오페놈 브로마이드 (4.50 g, 31.2 mmol)를 30 ml의 디클로로메탄 및 30 ml의 증류된 탈이온수와 함께 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 밤새 격렬하게 교반하였다. 교반을 중지하고, 혼합물을 2 개의 뚜렷한 층으로 분리시키고; 유기층을 30 ml의 1% 수성 염산으로 2 회 및 30 ml의 증류된 탈이온수로 5 회 세척하였다. 하이드로퀴논 (1 mg)을 첨가하고, 디클로로메탄을 회전 증발에 의해서 제거하여 고체로서 생성물을 수득하였다 (3.9 g, 80% 수율).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.2 (m, 4H), 7.8 (t, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.6 (m, 3H), 7.5 (t, 2H), 6.2 (s, 1H), 5.6 (s, 1H), 4.9 (m, 2H), 1.9 (s, 3H).  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz, 아세톤- $d_6$ )  $\delta$  -115.8 (s, 2F).

[0090]

**트리페닐설퍼늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(메타크릴로일옥시)부탄-1-설퍼네이트 (PAG 5)의 합성.** 나트륨 4-하이드록시-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설퍼네이트의 합성. 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로-1-부탄올 (19.92 g, 88.54 mmol)을 60 ml의 아세토니트릴 및 88 ml의 물 중의  $\text{NaHCO}_3$  (22.31 g, 265.6 mmol) 및  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (46.25 g, 265.6 mmol)의 슬러리에 첨가하였다. 혼합물을 교반하지 않으면서 왁스욕 (wax bath) 중에서 2일 동안 약 55°C로 가열하였다. 온도를 약 80°C로 상승시키고, 혼합물을 교반하였다. 추가의 나트륨 디티오나이트 (17 g) 및 중탄산나트륨 (15 g)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 추가의 물 (100 ml) 및 아세토니트릴 (100 ml)를 첨가하여 모든 고체 물질을 용해시켰다. 층을 분리시켰다. 수층은 따로 두고, 추가의 나트륨 디티오나이트 (30 g) 및 탄산나트륨 (38 g)을 약 100 ml의 물과 함께 아세토니트릴 층 (200 ml)에 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 약 85°C로 가열하였다. 용액을 냉각시키고, 여과하고, 별도로 놓아둔 수층과 합하여 휘발성 물질을 회전 증발기 상에서 제거하였다. 고체를 약 200 ml의 에테르로 세척하고, 진공 하에서 건조시켰다.

[0091]

상기 제조된 고체를 25 ml의 물에 용해시키고, 얼음욕 중에서 0°C로 냉각시키고, 50 ml의 50%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 스팀의 생성 하에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 추가 (20 ml)의  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 첨가하고, 교반을 계속하였다. 퍼옥사이드가 더 이상 남아있지 않을 때까지 아황산수소나트륨을 첨가하였다. 슬러리를 여과하고, 휘발성 물질을 회전 증발기 상에서 제거하여 백색 고체를 제공하였다.

[0092]

**4-하이드록시-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설퍼산의 합성.** 나트륨 4-하이드록시-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설퍼네이트를 함유하는, 상기 단계로부터의 고체를 메탄올 (100 ml)로 추출하고, 여과하였다. 생성된 연황색 용액을 7.5 cm의 앰버라이트 (Amberlite) 120H 산 이온교환수지로 충전된 짧은 칼럼 (직경 2.5 cm)을 통과시켜 담갈색 용액을 제공하였다. 추가의 메탄올을 사용하여 잔류하는 모든 설퍼산을 플러시하였다. 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하여 암갈색 오일을 제공하였다. 수율은 출발 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로-1-부탄올을 기초로 하여 15.453 g (77 %)이었다.

[0093]

**3,3,4,4-테트라플루오로부탄설퍼산의 합성.** 4-하이드록시-1,1,2,2-테트라플루오로부탄-1-설퍼산 (6.78 g, 30.0 mmol)을 V-튜브를 거쳐서 슬랭크 튜브 (Schlenk tube)에 부착된 50-ml 둥근 바닥 플라스크 내에 넣었다. 이 시스템을 진공 하에 배치하고, 슬랭크 튜브를 액체 질소 중에 침지시켰다. 설퍼산을 함유하는 플라스크를 뜨거운

와스욕 내에 침지시키고, 온도를 약 160℃로 서서히 상승시켰다. 생성물 설턴 및 물은 서서히 증류하여 수용기 용기 내에서 결빙하였다. 해동시킨 후에, 2 개의 층이 형성되었다. 하부의 설턴 층을 파이펫에 의해서 분리시키고, 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하여 무색 액체로서 생성물을 제공하였다 (3.85 g, 62%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  4.7 (t, 2H), 2.7 (m, 2H).  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  -113.3 (m, 2F), -124.4 (s, 2F).

[0094] 칼륨 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(메타크릴로일옥시)부탄-1-설포네이트의 합성. 메타크릴산 (1.708 g, 19.85 mmol)을 40 ml의 THF 중의 수소화칼륨 (1.150 g, 28.66 mmol)에 서서히 첨가하였다. 밤새 교반한 후에, 반응 혼합물을 여과하고, 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하였다. 3,3,4,4-테트라플루오로부탄설통 (3.260 g, 15.66 mmol), 메타크릴산 (2.0 ml), 및 하이드로퀴논의 몇 개의 결정을 칼륨 메타크릴레이트에 첨가하고, 혼합물을 75℃에서 밤새 가열하였다. 아세톤 (10 ml)을 혼합물에 첨가하였다. 고체를 수거하고, 아세톤으로 세척하여 감압 하에서 건조시켰다. 고체를 물로 추출하고, 여과하고, 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하여 백색 결정성 고체를 제공하였다 (4.10 g, 78.8%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  6.09 (s, 1H), 5.67 (s, 1H), 4.44 (t, 2H), 2.65 (m, 2H).  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  -112.3 (s, 2F), -117.1 (s, 2F).

[0095] 트리페닐설포늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(메타크릴로일옥시)부탄-1-설포네이트의 합성. 칼륨 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(메타크릴로일옥시)부탄-1-설포네이트 (2.00 g, 6.02 mmol) 및 트리페닐설포늄 브로마이드 (2.25 g, 6.57 mmol)를 15 ml의 디클로로메탄 및 15 ml의 증류된 탈이온수와 함께 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 36 시간 동안 격렬하게 교반하였다. 교반을 중지하고, 혼합물을 2 개의 뚜렷한 층으로 분리시켰다; 유기층을 30 ml의 1% 수성 수산화암모늄으로 2 회, 및 30 ml의 증류된 탈이온수로 5 회 세척하였다. 하이드로퀴논 (1 mg)을 첨가하고, 디클로로메탄을 회전 증발에 의해서 제거하여 무색 점성 오일로서 생성물을 수득하였다 (2.65 g, 4.76 mmol; 80% 수율). 이 오일은 아세토니트릴 중에 용해시켰다 (50 wt%) (3.9 g).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ )  $\delta$  8.0 (m, 15H), 6.1 (s, 1H), 5.6 (s, 1H), 4.4 (t, 2H), 3.8 (m, 2H), 1.9 (s, 3H).  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz, 아세톤- $d_6$ )  $\delta$  -112.7 (s, 2F), -119.8 (s, 2F).

[0096] 페닐 디벤조티오페늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(메타크릴로일-옥시)부탄-1-설포네이트 (PAG 6)의 합성. 상술한 바와 같이 합성된 칼륨 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(메타크릴로일옥시)부탄-1-설포네이트 (1.91 g, 5.75 mmol) 및 페닐 디벤조티오페늄 브로마이드 (2.14 g, 6.27 mmol)를 15 ml의 디클로로메탄 및 15 ml의 증류된 탈이온수와 함께 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 주말에 걸쳐서 격렬하게 교반하였다. 교반을 중지하고, 혼합물을 2 개의 뚜렷한 층으로 분리시켰다; 유기층을 30 ml의 1% 수성 수산화암모늄으로 2 회, 및 30 ml의 증류된 탈이온수로 5 회 세척하였다. 하이드로퀴논 (1 mg)을 첨가하고, 디클로로메탄을 회전 증발에 의해서 제거하여 백색 고체로서 생성물을 수득하였다 (2.41 g, 4.35 mmol).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ )  $\delta$  8.0 (m, 15H), 6.1 (s, 1H), 5.6 (s, 1H), 4.4 (t, 2H), 3.8 (m, 2H), 1.9 (s, 3H).  $^{19}\text{F}$  NMR (300 MHz, 아세톤- $d_6$ )  $\delta$  -112.7 (s, 2F), -119.8 (s, 2F).

[0097] 트리스(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)페닐)설포늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트 (PAG 7)의 합성. 4,4'-설피닐디페놀의 합성. 에탄올 (350 ml) 중의 과산화수소 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  중의 30 wt%, 50 ml, 0.382 mol) 및 트리플산 무수물 (32.4 ml, 0.191 mmol, 0.5 eq)의 용액을 4 시간에 걸쳐서 에탄올 (1.25 l) 중의 4,4'-티오디페놀 (125 g, 0.573 mol, 1.5 eq)의 용액에 적가하였다. 완전히 첨가한 후에, 반응 혼합물을 실온에서 30 분 동안 교반하고, 진공 중에서 농축시키고, 에틸 아세테이트 (1 l)로 희석하고, 물 (600 ml)로 세척하였다. 수층을 에틸 아세테이트 (3x 600 ml)로 역추출하고, 유기층을 합하여 건조시키고 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 진공 중에서 농축시켰다. 조 고체를 메틸 *tert*-부틸 에테르 (1 l)로 희석하고, 밤새 교반하였다. 침전을 메틸 *tert*-부틸 에테르 (3x 500 ml)로 세척하고, 공기 건조시켜 백색 고체로서 표제 화합물 (100.50 g)을 정량적 수율로 수득하였다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ )  $\delta$  8.85-9.05 (brs, 2H), 7.50 (d, J 8.5 Hz, 4H), 6.95 (d, J 8.5 Hz, 4H).

[0098] (2-(2-메톡시에톡시)에톡시)벤젠의 합성. 페놀 (15.0 g, 0.159 mol), 탄산칼륨 (26.4 g, 0.191 mol, 1.2 eq) 및 테트라메틸에틸렌디아민 (0.92 g, 7.95 mmol, 0.05 eq)을 DMSO (100 ml)에 용해시키고, 실온에서 30 분 동

안 교반하였다. 그 후, 1-브로모-2-(2-메톡시에톡시)에탄 (30.56 g, 0.166 mol, 1.04 eq)을 첨가하고, 용액을 18 시간 동안 90℃로 가열하고, 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 에틸 아세테이트 (600 ml)로 희석하고, 1 M 수산화칼륨 (3x 300 ml)으로 세척하고, 건조시키고 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 진공 중에서 농축시켜 오렌지색 오일로서 표제 화합물 (16.50 g, 52%)을 수득하였다. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ: 7.27 (dt, J = 8.5 Hz, 1 Hz, 2H), 6.94 (dd, J = 8 Hz, 1 Hz, 2H), 6.92 (dt, J = 8 Hz, 1 Hz, 1H), 4.12 (t, J = 5 Hz, 2H), 3.80 (t, J = 5 Hz, 2H), 3.64 (t, J = 5 Hz, 2H), 3.50 (t, J = 5 Hz, 2H), 3.29 (s, 3H).

[0099]

4,4'-설피닐비스((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)벤젠)의 합성. 4,4'-설피닐디페놀 (20.0 g, 85.0 mmol), 탄산칼륨 (26.6 g, 0.192 mol, 2.26 eq) 및 테트라메틸에틸렌디아민 (0.495 g, 4.25 mmol, 0.05 eq)을 DMSO (100 ml)에 용해시키고, 실온에서 30 분 동안 교반하였다. 그 후, 1-브로모-2-(2-메톡시에톡시)에탄 (32.67 g, 0.179 mmol, 2.1 eq)을 첨가하고, 용액을 18 시간 동안 90℃로 가열하고, 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물을 에틸 아세테이트 (600 ml)로 희석하고, 물 (5x 500 ml)로 세척하고, 건조시키고 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 진공 중에서 농축시켜 오렌지색 오일로서 표제 화합물 (33.40 g, 90%)을 수득하였다. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ: 7.59 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.07 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 4.17 (t, J = 4.5 Hz, 4H), 3.80 (t, J = 5 Hz, 4H), 3.63 (t, J = 4.5 Hz, 4H), 3.48 (t, J = 4.5 Hz, 4H), 3.28 (s, 6H).

[0100]

이튼 시약 (64 ml)을 디클로로메탄 (80 ml) 중의 4,4'-설피닐비스((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)벤젠) (16.09 g, 36.7 mmol) 및 (2-(2-메톡시에톡시)에톡시)벤젠 (7.20 g, 36.7 mmol, 1 eq.)의 용액에 2 시간에 걸쳐서 적가하고, 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 물 (500 ml)을 첨가함으로써 서서히 퀀칭하고, 에틸 아세테이트 (5x 500 ml)로 추출하였다. 트리에틸암모늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트 (14.59 g, 44.04 mmol, 1.2 eq.)를 수층 디클로로메탄 (500 ml)에 첨가하고, 생성된 이상 혼합물을 실온 (약어 r.t.)에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 물 (200 ml)로 희석하고, 층을 분리시키고, 수층을 디클로로메탄 (3x 300 ml)로 추출하여 유기층을 합해서 진공 중에서 농축시켰다. 조 오일을 디클로로메탄 (800 ml)에 용해시키고, 물 (5x 500 ml)로 세척하고, 진공 중에서 농축시키고, 잔류하는 물을 아세트니트릴 (2 x 300 ml)과 함께 공비시켜 제거하여 오렌지색 오일로서 표제 화합물 (26.39 g, 85% 수율)을 수득하였다. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, 아세톤-d<sub>6</sub>) δ 7.81 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.35 (d, J = 9 Hz, 4H), 6.14-6.16 (m, 1H), 5.67-5.69 (m, 1H), 4.74 (dd, J = 15.5, 15 Hz, 2H), 4.30 (t, J = 4.5 Hz, 4H), 3.85 (t, J = 5Hz, 4H), 3.65 (t, J = 5Hz, 4H), 3.49 (t, J = 4.5 Hz, 4H), 3.28 (s, 9H), 1.94 (m, 3H).

[0101]

상기 실시예에서 사용된 폴리머-결합된 PAGs는 표 1에 예시된 바와 같다.

표 1

비교용 PAG 1	비교용 PAG 2	1	2
3	4	5	6
7			

[0102]

[0103]

**비교용 폴리머 실시예 1A (CPEx. 1A).** 비교용 PAG 1을 포함하는 폴리머 (CP1)의 합성. 2-페닐-2-프로필 메타크릴레이트 (30.16 g, 0.1469 mol), 알파-(감마부티로락톤)메타크릴레이트 (36.54 g, 0.2147 mol), 3,5-비스 (1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (28.40 g, 56.5 mmol), 및 트리페닐설포늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄-1-설포네이트 (비교용 PAG 1, 16.69 g, 33.9 mmol)를 184.14 g의 에틸 락테이트/사이클로헥산은 (70/30 v/v)에 용해시켰다. 2,2-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴) (11.24 g, 45.2 mmol)을 상기 모노머 용액에 용해시켰다. 소량의 용매 (9.6 g)를 75℃로 설정된 오일욕에서 전-가열된 용기에 도입시키고, 5 분 후에 상기 모노머 용액을 4 시간에 걸쳐 용기 내에 공급하였다. 반응 혼합물을 추가로 3.5 시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 2760 g의 교반된 이소프로필 에테르 및 메탄올 (95:5 w/w) 내로 침전시켰다. 생성된 폴리머를 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 97 g (%)의 폴리머를 수득하였다. 건조된 폴리머 (90 g)를 용해시키고, 교반된 이소프로필 에테르 및 메탄올 (95:5 w/w)의 혼합물 내로 다시 침전시켰다. 생성된 재-침전된 폴리머를 다시 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 79 g (88%)의 폴리머를 수득하였다. <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, 아세톤-d<sub>6</sub>) 조성 30/46/14/9 몰%, Mw = 5,648; Mw/Mn = 1.58.

[0104]

**비교용 폴리머 실시예 1B (CPEx. 1B).** 비교용 PAG 1을 포함하는 폴리머의 합성. 2-페닐-2-프로필 메타크릴레이트 (8.01 g, 39.2 mmol), 알파-(감마부티로락톤) 메타크릴레이트 (9.80 g, 57.2 mmol), 3,5-비스 (1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (7.54 g, 15.1 mmol), 및 트리페닐설포늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄-1-설포네이트 (비교용 PAG 1, 4.45 g, 9.0 mmol)를 94.0 g의 아세토니트릴/THF (2/1 v/v)에 용해시켰다. 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) (1.5 g, 6.0 mmol)을 상기 모노머 용액에 용해시켰다. 소량의 용매 (4.6 g)를 67℃로 설정된 오일욕에서 전-가열된 용기에

도입시키고, 5 분 후에 상기 모노머 용액을 2 시간에 걸쳐 용기 내에 공급하였다. 반응 혼합물을 추가로 2 시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 959.5 g의 교반된 이소프로필 에테르 및 메탄올 (90:10 w/w) 내로 침전시켰다. 생성된 폴리머를 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 15.6 g (53%)의 폴리머를 수득하였다. 건조된 폴리머 (11.8 g)를 용해시키고, 교반된 이소프로필 에테르 및 메탄올 (90:10 w/w)의 혼합물 내로 다시 침전시켰다. 생성된 재-침전된 폴리머를 다시 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 10.1 g (86%)의 폴리머를 수득하였다.  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ ) 조성 31/47/13/9 몰%,  $M_w = 7,258$ ;  $M_w/M_n = 1.59$ .

[0105]

**비교용 폴리머 실시예 2 (CPEx. 2).** 비교용 PAG 2를 포함하는 폴리머의 합성. 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 (27.54 g, 0.1175 mol), 알파-(감마부티로락톤)메타크릴레이트 (22.50 g, 0.1322 mol), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (14.70 g, 0.0294 mol), 및 아세토니트릴 중의 50 wt% 트리페닐설포늄 2,3,5,6-테트라플루오로-4-(메타크릴로일옥시)벤젠 설포네이트 (비교용 PAG 2, 16.95 g, 0.0147 mol)를 211 mL의 아세토니트릴/THF (2/1 v/v)에 용해시켰다. 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) (3.65 g, 0.0147 mol)을 상기 모노머 용액에 용해시켰다. 대략 5-10 mL의 모노머 용액을 67℃로 설정된 오일욕에서 전-가열된 용기에 도입시키고, 5 분 후에 상기 모노머 용액의 나머지를 2 시간에 걸쳐 용기 내에 공급하였다. 반응 혼합물을 추가로 2 시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 2.5 l의 메틸-t-부틸 에테르 내로 침전시켰다. 생성된 폴리머를 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 39.6 g (54%)의 폴리머를 수득하였다.  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ ) 조성 37/45/10/8 몰%,  $M_w = 8,360$ ;  $M_w/M_n = 1.75$ .

[0106]

**폴리머 실시예 1 (PEx. 1).** PAG 1을 포함하는 폴리머의 합성. 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 (6.86 g, 29.3 mmol), 알파-(감마부티로락톤)메타크릴레이트 (5.60 g, 3.29 mmol), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (3.66 g, 7.3 mmol), 및 t-부틸페닐디페닐설포늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄-1-설포네이트 (PAG 1; 아세토니트릴 중의 40 wt% 용액, 5.02 g, 3.70 mmol)를 54 g의 아세토니트릴/테트라하이드로푸란 (2:1 (v/v))에 용해시켰다. 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) (0.91 g, 3.70 mmol)을 상기 모노머 용액에 용해시켰다. 소량 (~ 5 mL)의 모노머 용액을 80℃로 설정된 오일욕에서 전-가열된 용기에 도입시키고, 5 분 후에 상기 모노머 용액의 나머지를 2 시간에 걸쳐 용기 내에 공급하였다. 반응 혼합물을 추가로 2 시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 0.65 l의 교반된 메틸-t-부틸 에테르 내로 침전시켰다. 생성된 폴리머를 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 10.3 g (55%)의 폴리머를 수득하였다.  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ ) 조성 37/48/9/6 몰%;  $M_w = 8,365$ ,  $M_w/M_n = 1.55$ .

[0107]

**폴리머 실시예 2 (PEx. 2).** PAG 2를 포함하는 폴리머의 합성. 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 (6.86 g, 29.3 mmol), 알파-(감마부티로락톤)메타크릴레이트 (5.60 g, 3.29 mmol), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (3.66 g, 7.3 mmol), 및 t-부틸페닐페닐요오도늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄-1-설포네이트 (PAG 2; 아세토니트릴 중의 50 wt% 용액, 4.15 g, 3.70 mmol)를 52 g의 아세토니트릴/테트라하이드로푸란 (2:1 (v/v))에 용해시켰다. 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) (0.91 g, 3.70 mmol)을 상기 모노머 용액에 용해시켰다. 소량 (~ 5 mL)의 모노머 용액을 80℃로 설정된 오일욕에서 전-가열된 용기에 도입시키고, 5 분 후에 상기 모노머 용액의 나머지를 2 시간에 걸쳐 용기 내에 공급하였다. 반응 혼합물을 추가로 2 시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 냉각시키고, 0.65 l의 교반된 메틸-t-부틸 에테르 내로 침전시켰다. 생성된 폴리머를 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 7.6 g (42%)의 폴리머를 수득하였다.  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ ) 조성 34/47/10/9 몰%;  $M_w = 10,210$ ,  $M_w/M_n = 1.59$ .

[0108]

**폴리머 실시예 3 (PEx. 3).** PAG 3을 포함하는 폴리머의 합성. 에틸 사이클로헥실 메타크릴레이트 (6.0 g, 0.0306 mol), 감마부티로락톤 (7.6 g, 0.0447 mol), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (6.07 g, 0.0118 mol), 및 디(t-부틸페닐)요오도늄 2,3,5,6-테트라플루오로-1-(메타크릴로일옥시)벤젠-4-설포네이트 (PAG 3, 4.98 g, 0.0771 mol)를 68 g의 THF/아세토니트릴 (1/2 v/v)에 용해시켰다. 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) (1.17 g, 0.0047 mol)을 상기 모노머 용액에 용해시켰다. 소량의 중합 용매 (~ 5 g)를 80℃로 설정된 오일욕에서 전-가열된 용기에 도입시키고, 5 분 후에 상기 모



노머 용액의 나머지를 2 시간에 걸쳐 용기 내에 공급하였다. 반응 혼합물을 추가로 2 시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 1 ℓ의 교반된 메틸-*t*-부틸 에테르 및 메탄올 (95/5 v/v) 내로 침전시켰다. 생성된 백색 분말 폴리머를 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켰다 (수율 15.5 g, 70%).  $M_w = 15,100$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.56$ .

[0109]

**폴리머 실시예 4 (PEx. 4).** PAG 4를 포함하는 폴리머의 합성. 2-페닐-2-프로필 메타크릴레이트 (6.02 g, 29.40 mmol), 알파-(감마부티로락톤)메타크릴레이트 (7.34 g, 42.90 mmol), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (5.66 g, 11.30 mmol), 및 페닐 디벤조티오페늄-1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄-1-설포네이트 (PAG 4, 2.36 g, 6.80 mmol)를 36.8 g의 에틸 락테이트/사이클로헥사논/테트라하이드로퓨란 (THF) (60:20:20 (w/w))에 용해시켰다. 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) (2.24 g, 9.00 mmol)을 상기 모노머 용액에 용해시켰다. 소량 (~ 5 ml)의 모노머 용액을 75℃로 설정된 오일욕에서 전-가열된 용기에 도입시키고, 5 분 후에 상기 모노머 용액의 나머지를 4 시간에 걸쳐 용기 내에 공급하였다. 반응 혼합물을 추가로 3.5 시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 560 g의 교반된 이소프로필 에테르 및 메탄올 (95:5 (w/w)) 내로 침전시켰다. 생성된 폴리머를 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 17 g (76.3%)의 폴리머를 수득하였다. 건조된 폴리머 (14 g)를 THF 중에서 25 wt% 고체로 용해시키고, 다시 교반된 이소프로필 에테르 및 메탄올 (95:5 (w/w))의 혼합물 내로 침전시켰다. 생성된 재-침전된 폴리머를 다시 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 12 g (86%)의 폴리머를 수득하였다.  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ ) 조성 31/46/14/9 몰%,  $M_w = 4,381$ ;  $M_w/M_n = 1.55$ .

[0110]

**폴리머 실시예 5 (PEx. 5).** PAG 5를 포함하는 폴리머의 합성. 2-페닐-2-프로필 메타크릴레이트 (3.32 g, 16.25 mmol), 알파-(감마부티로락톤)메타크릴레이트 (4.40 g, 23.75 mmol), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (3.13 g, 6.25 mmol), 및 트리페닐설포늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(메타크릴로일옥시)부탄-1-설포네이트 (PAG 5; 아세토니트릴 중의 50 wt% 용액; 4.17 g, 3.75 mmol)를 16.8 g의 에틸 락테이트/사이클로헥사논 (70:30 (v/v))에 용해시켰다. 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) (1.24 g, 3.75 mmol)을 상기 모노머 용액에 용해시켰다. 소량 (~ 5 ml)의 모노머 용액을 80℃로 설정된 오일욕에서 전-가열된 용기에 도입시키고, 5 분 후에 상기 모노머 용액의 나머지를 4 시간에 걸쳐 용기 내에 공급하였다. 반응 혼합물을 추가로 2 시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 1 ℓ의 교반된 메틸-*t*-부틸 에테르 및 2-프로판올 (90:10 (v/v)) 내로 침전시켰다. 생성된 폴리머를 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 7.3 g (58%)의 폴리머를 수득하였다.  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ ) 조성 32/50/10/8 몰%,  $M_w = 6,430$ ;  $M_w/M_n = 1.52$ .

[0111]

**폴리머 실시예 6 (PEx. 6).** PAG 6을 포함하는 폴리머의 합성. 2-페닐-2-프로필 메타크릴레이트 (3.02 g, 14.63 mmol), 알파-(감마부티로락톤)메타크릴레이트 (3.69 g, 21.38 mmol), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (2.86 g, 5.63 mmol), 및 페닐 디벤조티오페늄 1,1,2,2-테트라플루오로-4-(메타크릴로일옥시)부탄-1-설포네이트 (PAG 6, 1.88 g, 3.38 mmol)를 16.8 g의 에틸 락테이트/사이클로헥사논 (70:30 (v/v))에 용해시켰다. 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) (1.16 g, 4.50 mmol)을 상기 모노머 용액에 용해시켰다. 소량 (~ 5 ml)의 모노머 용액을 75℃로 설정된 오일욕에서 전-가열된 용기에 도입시키고, 5 분 후에 상기 모노머 용액의 나머지를 4 시간에 걸쳐 용기 내에 공급하였다. 반응 혼합물을 추가로 3.5 시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 70 ml의 교반된 이소프로필 에테르 및 메탄올 (95:5 (w/w)) 내로 침전시켰다. 생성된 폴리머를 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 6.1 g (53%)의 폴리머를 수득하였다. 건조된 폴리머 (5 g)를 THF 중에 25 wt% 고체로 용해시키고, 교반된 이소프로필 에테르 및 메탄올 (95:5 (w/w)) 내로 다시 침전시켰다. 생성된 폴리머를 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 3.6 g (72%)의 폴리머를 수득하였다.  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz, 아세톤- $d_6$ ) 조성 28/20/12.5/9.5 몰%,  $M_w = 4,044$ ;  $M_w/M_n = 1.74$ .

[0112]

**폴리머 실시예 7 (PEx. 7).** PAG 7을 포함하는 폴리머의 합성. 2-페닐-2-프로필 메타크릴레이트 (0.41 g, mmol), 알파-(감마부티로락톤)메타크릴레이트 (0.34 g, mmol), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (0.58 g, mmol), 및 트리스(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)페닐)설포늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시)에탄설포네이트 (PAG 8, 0.65 g, mmol)를 14.2 g의 에틸 락테이트/

사이클로헥사논 (70:30 (v/v))에 용해시키고, 75℃로 설정된 오일욕에서 전-가열된 용기 내에 도입시켰다. 2-페닐-2-프로필 메타크릴레이트 (4.64 g, 24.5 mmol), 알파-(감마부티로락톤)메타크릴레이트 (5.80 g, 35.8 mmol), 3,5-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-하이드록시프로판-2-일)사이클로헥실 메타크릴레이트 (4.18 g, 9.4 mmol), 아세토니트릴 중에 50 wt%로 용해된 트리스(4-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)페닐)설포늄 1,1-디플루오로-2-(메타크릴로일옥시) 에탄설포네이트 (PAG 7, 9.90 g, 5.60 mmol), 및 2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) (1.86 g, 7.50 mmol)을 14.8 g의 에틸 락테이트/사이클로헥사논 (70:30 (v/v))에 용해시켰다. 이 용액을 4 시간에 걸쳐서 반응 용기 내로 공급하였다. 반응 혼합물을 추가로 3.5 시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 370 g의 교반된 이소프로필 에테르 및 메탄올 (90:10 (w/w)) 내로 침전시켰다. 생성된 폴리머를 진공 여과에 의해서 분리시키고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 8.0 g (39%)의 폴리머를 수득하였다. 건조된 폴리머 (7.0 g)를 THF 중에 40 wt% 고체로 용해시키고, 교반된 이소프로필 에테르 및 메탄올 (80:20 (w/w))의 혼합물 내로 다시 침전시켰다. 생성된 폴리머를 진공 여과에 의해서 분리하고, 45℃의 진공 오븐 내에서 48 시간 동안 건조시켜 백색 분말로서 5.8 g (83%)의 폴리머를 수득하였다. <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, 아세톤-d<sub>6</sub>) 조성 38/49/8/5 몰%.

[0113] 포토레지스트 제조 및 가공. 각각 비교용 폴리머 실시예 1A, 1B, 2 및 폴리머 실시예 1-7의 양성-톤 포토레지스트 조성물인 비교용 제제 실시예 1A, 1B, 및 2 및 제제 실시예 1-7을 제조하여 리토그래피 성능 데이터를 수득하였다.

[0114] **비교용 제제 실시예 1A (CFEx. 1A).** 양성-톤 포토레지스트 조성물은 1.000 g의 비교용 폴리머 1A, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 및 2-하이드록시 벤조산으로부터 형성된 쿼치의 에틸 아세테이트 (EL) 중의 1 wt% 용액 1.000 g, 옴노바 (Omnova) PF656 계면활성제의 EL 중의 0.5 wt% 용액 0.200 g, 26.100 g의 EL 용매 및 11.700 g의 사이클로헥사논 용매 (CH)를 조합하여 제조하고, 여과하였다 (0.2 mm).

[0115] 비교용 제제 실시예 1B 및 2 (CFEx. 1B 및 2) 및 제제 실시예 1-7 (FEx. 1-7)을 함유하는 양성-톤 포토레지스트 조성물은 표 2에 명시된 양을 치환시켜 유사한 방식으로 제조하였다. 사이클로헥사논 대신에 용매로서 PGMEA를 사용한 CFEx. 2, FEx. 1, 및 FEx. 3의 포토레지스트 제제.

표 2

[0116]

제제 실시예	폴리머	EL 중의 폴리머 용액 (10 wt%)	EL 중의 쿼치 용액 (1 wt%)	옴노바 PF 656 (EL 중의 0.5 wt%)	옴노바 PF 656 (EL 중의 1 wt%)	EL	CH	PGMEA
CFEx 1A	1.000 g		1.000 g	0.200 g		26.100 g	11.700 g	
CFEx 1B	0.880 g		0.180 g	0.170 g		23.500 g	10.230 g	
CFEx 2	0.498		0.150 g		0.050 g	19.452 g		4.851 g
FEx 1	1.070 g		0.200 g	0.100 g		27.102 g		7.701 g
FEx 2	1.000 g		0.200 g	0.100 g		19.302 g	19.401 g	
FEx 3	2.760 g		0.560 g	0.280 g		77.206 g		19.163 g
FEx 4	0.872 g		0.175 g	0.175 g		23.200 g	10.900 g	
FEx 5	0.628 g		0.139 g	0.125 g		16.800 g	7.300 g	
FEx 6	0.870 g		0.200 g	0.180 g		23.700 g	10.000 g	
FEx 7		12.560 g	0.254 g		0.131 g	16.841 g	12.219 g	

[0117] 상기 포토레지스트 제제 CFEx. 1A, 1B, 및 2, 및 FEx 1-7은 다음과 같이 리토그래피적으로 가공하였다. 포토레지스트는 유기 반사방지 코팅 (248 nm 노출에 대해서 AR<sup>TM</sup>9 (Rohm and Haas Electronic Materials LLC) 또는 193 nm 노출에 대해서는 AR<sup>TM</sup>19 (Rohm and Haas Electronic Materials LLC), 또는 EUV에 대해서는 유기 하층 (underlayer))을 갖는 200 mm 실리콘 웨이퍼 상에 TEL ACT-8 (Tokyo Electron) 코팅 트랙 또는 유사한 장치를 사용하여 스핀 코팅하고, 100-140℃에서 60 또는 90 초 동안 구워서 약 60 nm 두께의 레지스트 필름을 형성시켰다. 생성된 포토레지스트 층을 오픈-프레임 마스크를 통해서 KrF 엑시머 레이저 방사선 (248 nm), ArF 엑시머 레이저 방사선 (193 nm), 또는 EUV 방사선 (eMET, 13.5 nm)에 노출시키고, 노출 후에 90-120℃에서 60 초 동안 굽고, 0.26 N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 현상제 수용액으로 현상하여 양성-톤 포토레지스트 패턴을 형성시켰다.

[0118] 표 3은 상기 포토레지스트 제제에 대해 수득된  $E_0$  값을 기술한다.

표 3

[0119]

제제 실시예	PAB ℃/초	PEB ℃/초	248 $E_0$ mJ/cm <sup>2</sup>	193 $E_0$ mJ/cm <sup>2</sup>	EUV $E_0$ mJ/cm <sup>2</sup>
CFEx 1A	100/60	90/60	10.4		4.9
CFEx 1B	100/60	90/60	4.2	1	3.0
CFEx 2	140/90	120/60	2.7		4.2
FEx 1	130/90	120/60		1.9	
FEx 2	130/90	120/60		4.7	
FEx 3	140/90	90/60	17		3.85
FEx 4	130/60	90/60	22	7.0	3.5
FEx 5	100/60	90/60	2.7		
FEx 6	130/60	90/60	18	5.0	
FEx 7	130/90	90/60	2.4	1.1	2.1

[0120] 표 4는 폴리머-결합된 PAGs 내에 포함된 양이온의 분자량 및 추정된 상대적 크기 (캠드로우 (ChemDraw) 버전 11 (CambridgeSoft Inc.로부터 입수할 수 있음, S<sup>+</sup>에 대해서 CH 또는 I<sup>+</sup>에 대해서 CH<sub>2</sub>를 치환시킴)의 용적 측정 특성을 근거로 함)를 기술한다.

표 4

[0121]

PAG 샘플	오늄 양이온	오늄 양이온 MS (g/mol)	추정된 양이온 크기 (cm <sup>3</sup> /mol)
CPAG 1, 2; PAG 5	TPS	263.38	769.5
PAG 4,6	PDBT	261.36	748.5
PAG 1	TBPDPS	319.48	982.5
PAG 2	TBPPI	337.22	760.5
PAG 3	DTBPI	393.32	973.5
PAG 7	MEEPS	617.28	1771.5

[0122] 포토레지스트 샘플의 탈기. 제제 실시예 3, 4, 및 7의 포토레지스트 샘플은 EUV 노출 용량-대-청소 ( $E_0$ ) 값의 2.3 내지 2.5 배의 배수에서 잔류 가스 분석 (RGA)에 의해 분석하였다. 웨이퍼 상에 EUV 조사는 ~10 mm<sup>2</sup>의 스폿 (spot) 크기 및 ~4 mW/cm<sup>2</sup>의 파워 밀도를 사용한다. RGA 시험은 초-고진공 (~1.5E<sup>-8</sup> mbar) 하에서 일어난다. RGA 방법에 대한 더 상세한 내용은 문헌 [Pollentier et. al. in *Proc. SPIE*, **2009**, pp. 7271-7246 및 *Proc. SPIE*, **2010**, p. 7636]에 기술된 것과 유사하다.

[0123]  $E_0$  데이터 및 RGA 결과를 포함한, 평방 센티미터당 분자 (분자/cm<sup>2</sup>)로 보고된 데이터는 표 5에 나타낸다.

표 5

[0124]

제제 실시예	폴리머 실시예	PAG	양이온	$E_0$ (EUV)	RGA (분자/cm <sup>2</sup> )	상대적 탈기
CFEx 1A	CPEX 1A	CP1	TPS	4.9	7.90E+14	1
4	4	4	PDBT	3.5	5.20E+14	0.66
7	7	7	MEEPS	2.1	1.50E+14	0.19
CFEx 2	CPEX 2	CP2	TPS	4.2	5.60E+14	1
3	3	3	DTBPI	3.85	4.00E+14	0.71

[0125] 표 4의 데이터에서 나타낸 바와 같이, 폴리머 실시예 4의 PDBT PAG 및 폴리머 실시예 7의 MEEPS PAG 및 폴리머 실시예 3의 DTBPI PAG는 트리페닐설폰-기본 비교용 PAG 1 및 2보다 더 낮은 레벨의 탈기를 나타낸다.

[0126] 비교용 폴리머 1B (비교용 PAG 1)에 상응하는 비교용 제제 실시예 1B, 및 폴리머 4 (PAG 4) 및 폴리머 6 (PAG



6)에 상응하는 제제 실시예 4 및 6에 대한 아웃-오브-밴드 (Out-Of-Band) 방사선 성능을 측정하였으며, 결과는 표 6에 제시하였다.

표 6

제제 실시예	폴리머	PAG	$E_0$ , DUV (248 nm), $\text{mJ}/\text{cm}^2$	$E_0$ , 193 (193 nm), $\text{mJ}/\text{cm}^2$	$E_0$ , EUV (13.4 nm), $\text{mJ}/\text{cm}^2$	$E_{0\text{-EUV}}/E_{0\text{-DUV}}$	$E_{0\text{-EUV}}/E_{0\text{-193}}$
CFEx 1B	비교용 폴리머 1B	CP1	4.2	1	3	0.7	3
FEx 4	폴리머 실시예 4	4	17.4	7.0	4.0	0.2	0.6
FEx 6	폴리머 실시예 6	6	18.0	5.0	3.6	0.2	0.7

상기 표 6에 나타낸 바와 같이, 폴리머 실시예 4 및 6 (각각 PAGs 4 및 6을 갖는다)은 각각 이들 제제 실시예에 대한 248 nm (DUV) 및 193 nm (193) 과장 둘 다와 비교하여 EUV 과장에 대해서 전반적으로 0.7 미만의 더 낮은 (즉, 개선된) OOB 값을 제공하였다. 비교용 폴리머 1B (비교용 PAG 1B)에 상응하는 비교용 제제 실시예 1B는  $E_{0\text{-EUV}}/E_{0\text{-193}}$ 의 경우에 3의 상당히 높은 OOB 비를 나타내었다.

본 발명에 기술된 모든 범위는 종말점을 포함하며, 상기 종말점은 서로 독립적으로 조합할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 것으로 접미사 "(s)"는 이것이 수식하는 용어의 단수 및 복수 둘 다를 포함시킴으로써 해당 용어의 적어도 하나를 포함시키고자 하는 것이다. "임의의" 또는 "임의로"는 이어서 기술된 현상 또는 환경이 일어날 수 있거나 없고, 해당 설명이 현상이 일어난 경우 및 현상이 일어나지 않은 경우를 포함하는 것을 의미한다. 본 명세서에서 사용된 것으로 "조합"은 블렌드, 혼합물, 합금 또는 반응 생성물을 포함한다. 모든 참고문헌은 본 발명에 참고로 포함된다.

본 발명을 기술하는 문맥에서 (특히 이하의 특허청구범위의 문맥에서) 용어 단수는 본 명세서에서 다른 식으로 나타내거나 문맥이 명백하게 모순되지 않는 한복수도 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 추가로, 본 명세서에서 용어 "제1", "제2" 등은 어떤 순서, 양 또는 중요성을 나타내는 것이 아니며, 오히려 하나의 요소를 또 다른 것으로부터 구별하기 위해서 사용된 것임을 알아야 한다.