	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0003564 (43) 공개일자 2018년01월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 232/08 (2006.01) C08F 222/06 (2006.01) C08F 222/40 (2006.01) C08L 45/00 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01) G03F 7/022 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/16 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)		(71) 출원인 프로메러스, 엘엘씨 미국 오하이오 브랙스빌 브랙스빌 로드 9921 (우:44141-3289)
(52) CPC특허분류 C08F 232/08 (2013.01) C08F 222/06 (2013.01)		(72) 발명자 엘스 에드먼드 미국 44141 오하이오주 브랙스빌 브랙스빌 로드 9921 그로프 로이스 미국 44141 오하이오주 브랙스빌 브랙스빌 로드 9921
(21) 출원번호 10-2017-7033547		(74) 대리인 특허법인코리아나
(22) 출원일자(국제) 2016년05월06일 심사청구일자 없음		
(85) 번역문제출일자 2017년11월20일		
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/031101		
(87) 국제공개번호 WO 2016/179452 국제공개일자 2016년11월10일		
(30) 우선권주장 62/157,607 2015년05월06일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **영구적인 유전체로서 말레이미드 및 시클로올레핀 단량체의 중합체**

(57) 요약

다양한 시클로올레핀/말레산 무수물/말레이미드 중합체 및 이러한 중합체를 포함하는 자기-이미지화가 가능한 필름을 형성하는 데 유용한 그들의 조성물이 개시된다. 이러한 중합체는 노르보넨 타입 반복단위, 말레이미드 반복단위 및 말레산 무수물 반복단위를 포함하고, 여기에서 그러한 말레산 무수물 타입 반복단위의 적어도 일부는 개환된다. 그러한 중합체 조성물로부터 형성된 필름은 마이크로전자 디바이스 및 광전자 디바이스에서 사용하기 위한 자기-이미지화가 가능하고, 저-k이며, 열적으로 안정한 층을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08F 222/40 (2013.01)

C08L 45/00 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

G03F 7/022 (2013.01)

G03F 7/039 (2013.01)

G03F 7/16 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/327 (2013.01)

G03F 7/40 (2013.01)

명세서

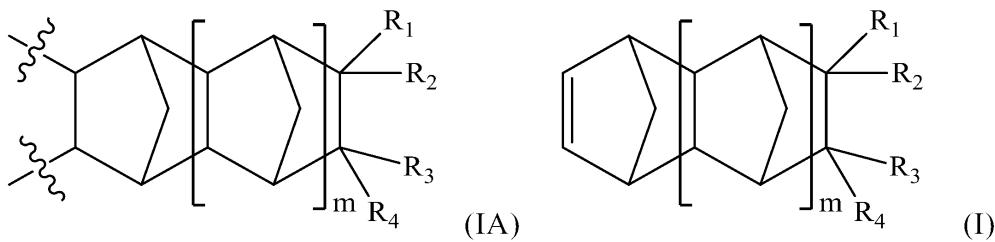
청구범위

청구항 1

화학식 (IA)로 표시되는 하나 이상의 별개의 제1 반복단위,

화학식 (IIA) 또는 (IIB)로 표시되는 하나 이상의 별개의 제2 반복단위, 및

화학식 (IIIA)로 표시되는 하나 이상의 별개의 제3 반복단위를 포함하고, 상기 제1 반복단위의 각각은 화학식 (I)의 단량체로부터 유래되고, 상기 제2 반복단위의 각각은 화학식 (II)의 단량체로부터 유래되며, 상기 제3 반복단위의 각각은 화학식 (III)의 단량체로부터 유래되는 중합체:

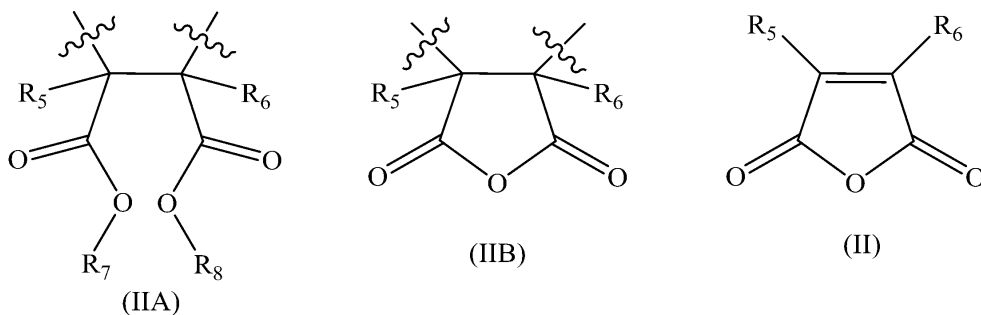


상기 식에서,

는 또 다른 반복단위와 결합이 일어나는 위치를 나타내고;

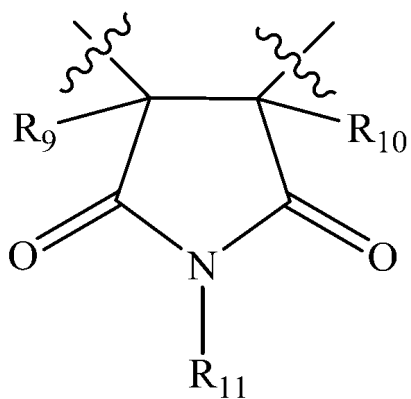
m은 0, 1 또는 2의 정수이며;

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 서로 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₁₆)알킬, 히드록시(C₁-C₁₂)알킬, 퍼플루오로(C₁-C₁₂)알킬, (C₃-C₁₂)시클로알킬, (C₆-C₁₂)비시클로알킬, (C₇-C₁₄)트리시클로알킬, (C₆-C₁₀)아릴, (C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴, (C₅-C₁₀)헤테로아릴(C₁-C₃)알킬, 히드록시, (C₁-C₁₂)알콕시, (C₃-C₁₂)시클로알콕시, (C₆-C₁₂)비시클로알콕시, (C₇-C₁₄)트리시클로알콕시, -(CH₂)_a-(O-(CH₂)_b)_c-O-(C₁-C₄)알킬 (여기에서, a, b 및 c는 1 내지 4의 정수이다), (C₆-C₁₀)아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₆-C₁₀)아릴옥시, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시, (C₁-C₆)아실옥시 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

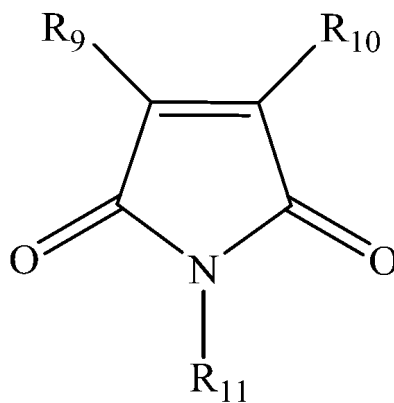


상기 식에서,

R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 서로 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₉)알킬, 플루오르화 또는 퍼플루오르화(C₁-C₉)알킬, (C₁-C₁₂)알콕시(C₁-C₁₂)알킬 및 (C₁-C₁₂)알콕시(C₁-C₁₂)알콕시(C₁-C₁₂)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며;



(IIIA)



(III)

상기 식에서,

R_9 및 R_{10} 은 각각 서로 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 (C_1 - C_{12})알킬, (C_3 - C_8)시클로알킬, (C_6 - C_{12})아릴 및 (C_6 - C_{12})아릴(C_1 - C_{12})알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R_{11} 은 직쇄 또는 분지쇄 (C_1 - C_{12})알킬, (C_3 - C_8)시클로알킬, (C_6 - C_{12})아릴 및 (C_6 - C_{12})아릴(C_1 - C_{12})알킬로부터 선택되며;

상기 제1, 제2 및 제3 반복단위의 각각은, 원자가가 허용하는 경우, 직쇄 또는 분지쇄 (C_1 - C_6)알킬, (C_3 - C_7)시클로알킬, (C_1 - C_6)퍼플루오로알킬, (C_1 - C_6)알콕시, (C_3 - C_7)시클로알콕시, (C_1 - C_6)퍼플루오로알콕시, 할로젠, 히드록시, 직쇄 또는 분지쇄 히드록시(C_1 - C_6)알킬, 아세톡시, 페닐, 히드록시페닐 및 아세톡시페닐로부터 선택된 하나 이상의 기로 임의로 치환된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체는 화학식 (I)의 둘 이상의 별개의 반복단위를 포함하는 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

m 은 0이고;

R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 (C_1 - C_{12})알킬, 페닐(C_1 - C_3)알킬 및 $-(CH_2)_a-(O-(CH_2)_b)_c-O-(C_1-C_4)$ 알킬 (여기에서, a 는 1 또는 2이고, b 는 2 내지 4이며, c 는 2 또는 3이다)로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, R_5 및 R_6 는 서로 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고; 각각의 R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n -프로필 및 n -부틸로부터 선택되며; R_9 및 R_{10} 은 서로 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되며; R_{11} 은 헥실, 시클로헥실 및 페닐로부터 선택되는 중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 제1 반복단위는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유래되는 중합체:

5-헥실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;

5-옥틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;
 5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;
 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;
 1-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸;
 5-벤질비시클로[2.2.1]헵트-2-엔; 및
 5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제2 반복단위는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유래되는 중합체:
 말레산 무수물;

2-메틸-말레산 무수물 (3-메틸푸란-2,5-디온);
 2,3-디메틸-말레산 무수물 (3,4-디메틸푸란-2,5-디온);
 2-에틸-말레산 무수물 (3-에틸푸란-2,5-디온);
 2,3-디에틸-말레산 무수물 (3,4-디에틸푸란-2,5-디온);
 2-트리플루오로메틸-말레산 무수물 (3-트리플루오로메틸푸란-2,5-디온);
 2,3-비스(트리플루오로메틸)-말레산 무수물 (3,4-비스(트리플루오로메틸)푸란-2,5-디온); 및
 2-메틸-3-트리플루오로메틸-말레산 무수물 (3-메틸-4-(트리플루오로메틸)푸란-2,5-디온).

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 제3 반복단위는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유래되는 중합체:

N-에틸말레이미드 (1-에틸-1H-피롤-2,5-디온);
 N-부틸말레이미드 (1-부틸-1H-피롤-2,5-디온);
 N-헥실말레이미드 (1-헥실-1H-피롤-2,5-디온);
 N-옥틸말레이미드 (1-옥틸-1H-피롤-2,5-디온);
 N-시클로헵틸말레이미드 (1-시클로헵틸-1H-피롤-2,5-디온);
 N-시클로헥실말레이미드 (1-시클로헥실-1H-피롤-2,5-디온);
 N-시클로헵틸말레이미드 (1-시클로헵틸-1H-피롤-2,5-디온);
 N-페닐말레이미드 (1-페닐-1H-피롤-2,5-디온); 및
 N-벤질말레이미드 (1-벤질-1H-피롤-2,5-디온).

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제1 반복단위는

5-옥틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;
 5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;
 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;
 1-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸; 및
 5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔으로부터 유래되고;
 상기 제2 반복단위는 말레산 무수물로부터 유래되며;

상기 제3 반복단위는

N-헥실말레이미드 (1-헥실-1H-피롤-2,5-디온);

N-시클로헥실말레이미드 (1-시클로헥실-1H-피롤-2,5-디온); 및

N-페닐말레이미드 (1-페닐-1H-피롤-2,5-디온)으로부터 유래되는 중합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제1 반복단위는

5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;

5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔; 및

5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔으로부터 유래되고;

상기 제2 반복단위는 말레산 무수물로부터 유래되며;

상기 제3 반복단위는

N-헥실말레이미드 (1-헥실-1H-피롤-2,5-디온);

N-시클로헥실말레이미드 (1-시클로헥실-1H-피롤-2,5-디온); 및

N-페닐말레이미드 (1-페닐-1H-피롤-2,5-디온)으로부터 유래되는 중합체.

청구항 10

화학식 (IA)로 표시되는 하나 이상의 별개의 제1 반복단위,

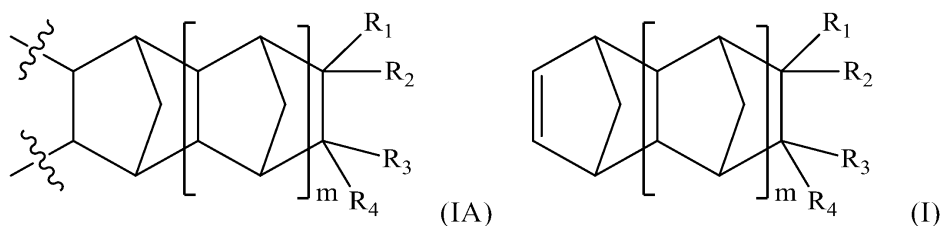
화학식 (IIA) 또는 (IIB)로 표시되는 하나 이상의 별개의 제2 반복단위, 및

화학식 (IIIA)로 표시되는 하나 이상의 별개의 제3 반복단위를 포함하고, 상기 제1 반복단위의 각각은 화학식 (I)의 단량체로부터 유래되고, 상기 제2 반복단위의 각각은 화학식 (II)의 단량체로부터 유래되며, 상기 제3 반복단위의 각각은 화학식 (III)의 단량체로부터 유래되는 중합체;

광활성 화합물;

에폭시 수지; 및

용매를 포함하는, 층 형성 조성물:



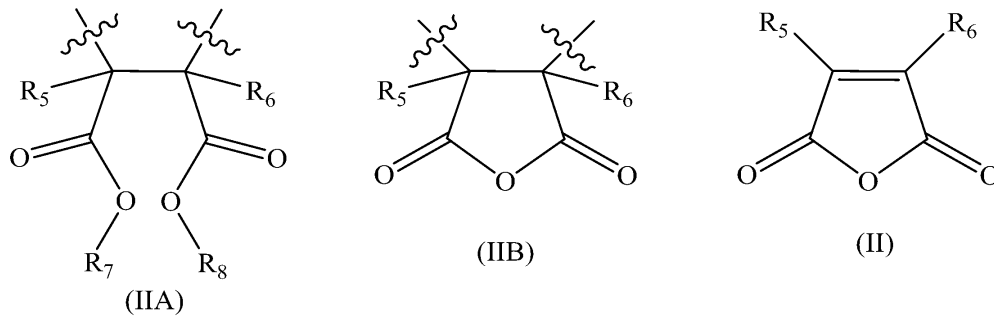
상기 식에서,

는 또 다른 반복단위와 결합이 일어나는 위치를 나타내고;

m은 0, 1 또는 2의 정수이며;

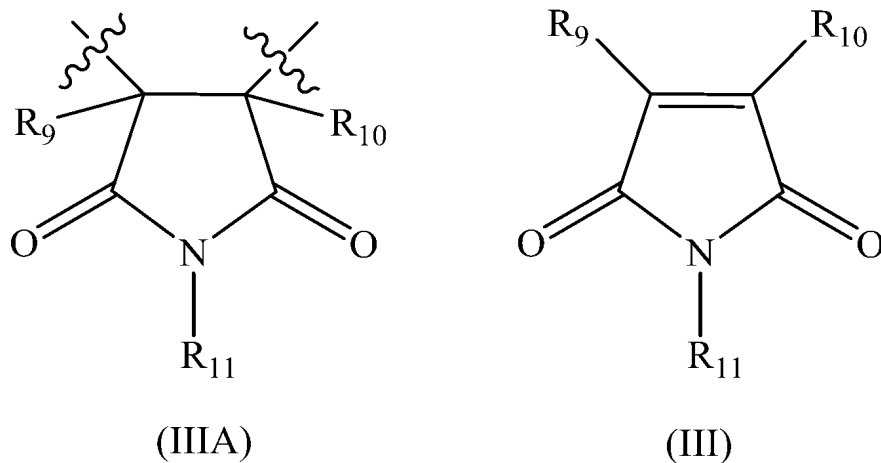
R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 서로 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₁₆)알킬, 히드록시(C₁-C₁₂)알킬, 퍼플루오로(C₁-C₁₂)알킬, (C₃-C₁₂)시클로알킬, (C₆-C₁₂)비시클로알킬, (C₇-C₁₄)트리시클로알킬, (C₆-C₁₀)아릴, (C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴, (C₅-C₁₀)헤테로아릴(C₁-C₃)알킬, 히드록시, (C₁-C₁₂)알콕시, (C₃-C₁₂)시클로알콕시, (C₆-C₁₂)비시클로알콕시, (C₇-C₁₄)트리시클로알콕시, -(CH₂)_a-(O-(CH₂)_b)_c-O-(C₁-C₄)알킬 (여기에서, a, b 및 c는 1 내지 4의 정수이다), (C₆-C₁₀)아릴옥시(C₁-

C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₆-C₁₀)아릴옥시, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시, (C₁-C₆)아실옥시 및 할로젠으로 이루어진 군으로부터 선택되며;



상기 식에서,

R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 서로 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₉)알킬, 플루오르화 또는 퍼플루오르화(C₁-C₉)알킬, (C₁-C₁₂)알콕시(C₁-C₁₂)알킬 및 (C₁-C₁₂)알콕시(C₁-C₁₂)알콕시(C₁-C₁₂)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며;



상기 식에서,

R₉ 및 R₁₀은 각각 서로 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₁₂)알킬, (C₃-C₈)시클로알킬, (C₆-C₁₂)아릴 및 (C₆-C₁₂)아릴(C₁-C₁₂)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R₁₁은 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₁₂)알킬, (C₃-C₈)시클로알킬, (C₆-C₁₂)아릴 및 (C₆-C₁₂)아릴(C₁-C₁₂)알킬로부터 선택되며;

상기 제1, 제2 및 제3 반복단위의 각각은, 원자가가 허용하는 경우, 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₆)알킬, (C₃-C₇)시클로알킬, (C₁-C₆)퍼플루오로알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₃-C₇)시클로알콕시, (C₁-C₆)퍼플루오로알콕시, 할로젠, 히드록시, 직쇄 또는 분지쇄 히드록시(C₁-C₆)알킬, 아세톡시, 페닐, 히드록시페닐 및 아세톡시페닐로부터 선택된 하나 이상의 기로 임의로 치환된다.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 중합체는 화학식 (I)의 둘 이상의 별개의 반복단위를 포함하는 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 중합체의 상기 제1 반복단위는

5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;

5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔; 및

5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔으로부터 유래되고;

상기 제2 반복단위는 말레산 무수물로부터 유래되며;

상기 제3 반복단위는

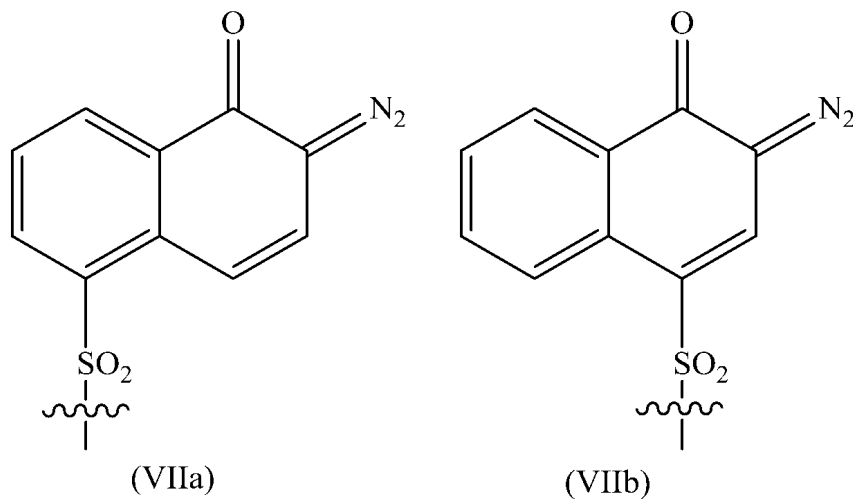
N-헥실말레이미드 (1-헥실-1H-피롤-2,5-디온);

N-시클로헥실말레이미드 (1-시클로헥실-1H-피롤-2,5-디온); 및

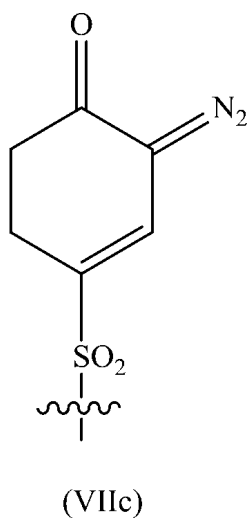
N-페닐말레이미드 (1-페닐-1H-피롤-2,5-디온)으로부터 유래되는 조성물.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 광활성 화합물은 각각 구조식 (VIIa) 및 (VIIb)로 표시되는 바와 같은 1,2-나프토크논디아지드-5-술포닐 모이어티 및/또는 1,2-나프토크논디아지드-4-술포닐 모이어티:

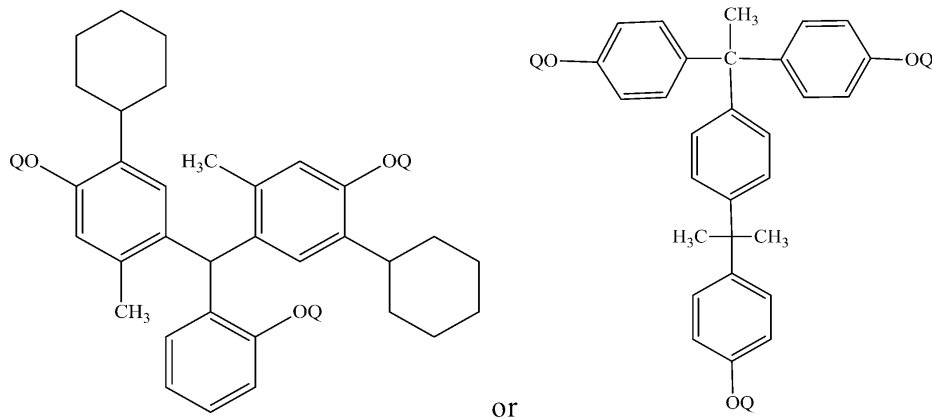


또는 구조식 (VIIc)으로 표시되는 술포닐 벤조퀴논 디아지드 기를 포함하는 조성물:

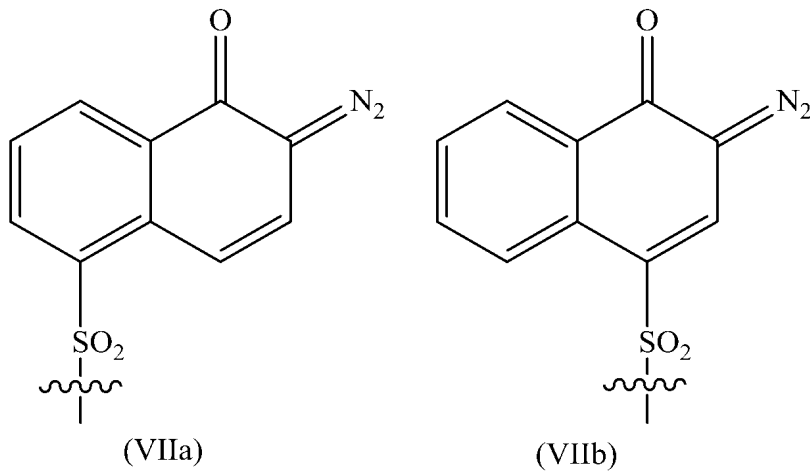


청구항 14

제13항에 있어서, 상기 광활성 화합물은 하기 화합물인 조성물:



상기 식에서, Q의 적어도 하나는 화학식 (VIIa) 또는 (VIIb)의 기이고:



나머지의 Q는 수소이다.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 에폭시 수지는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물:

비스페놀 A 에피클로로하이드린계 에폭시 수지;

폴리프로필렌 글리콜 에피클로로하이드린계 에폭시 수지;

비스(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)메탄;

파라-터셔리 부틸 페놀의 글리시딜 에테르;

폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르;

폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르; 및

이들의 임의의 조합으로의 혼합물.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 용매는 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 감마 부티로락톤, N-메틸 피롤리돈 및 이들의 임의의 조합으로의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 17

제10항에 있어서, 상기 용매는 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트인 조성물.

청구항 18

제10항에 있어서, 상기 조성물은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 조성물:

접착 촉진제;

항산화제;

계면활성제;

열 산 또는 열 염기 발생제; 및

이들의 임의의 조합으로의 혼합물.

청구항 19

(i) 제10항의 층 형성 조성물을 기판 상에 도포하여 코팅막을 형성하는 단계;

(ii) 목적하는 패턴 마스크를 통해 코팅막을 노광하는 단계;

(iii) 알칼리성 현상액으로 현상함으로써 노광부를 용해 및 제거하여 목적하는 패턴을 수득하는 단계; 및

(iv) 수득된 목적하는 패턴을 가열하는 단계를 포함하는, 경화물을 형성하는 방법.

청구항 20

제10항의 층 형성 조성물을 경화하여 수득된 경화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2015년 5 월 6 일자로 출원한 미국 가출원 62/157,607를 우선권 주장하며, 이 출원의 전문은 본원에 참조로 인용된다.

[0002] 본 발명은 영구적인 유전체로서 유용성이 있는 말레이미드 및 시클로올레핀 단량체의 중합체의 시리즈에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 다양한 노르보넨 타입 시클로올레핀 단량체 및 말레산 무수물 (여기에서 말레산 무수물은 완전 또는 부분 가수분해, 즉, 개환되고 완전 또는 부분 에스테르화된)과 공중합된 비-치환, 일치환 또는 이치환 말레이미드 단량체의 시리즈에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이들 중합체의 제조방법 및 그들의 응용에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 중합체는 다양한 다른 용도 가운데서도 영구적인 유전체로서의 다양한 전자재료 응용에 유용한 것으로 밝혀졌다.

배경 기술

[0003] 마이크로전자 디바이스가 보다 작은 지오메트리(geometry)로 제조됨에 따라, 한정된 보다 작은 지오메트리의 엄격한 요건을 충족시키는 첨단 물질에 대한 요구가 증가하고 있다. 특히, 서브마이크론 소자 지오메트리는 메모리 및 로직 집적회로 (IC), 액정 디스플레이 (LCD), 유기 발광 다이오드 (OLED) 및 기타 무선 주파수 (Rf) 및 마이크로파 장치용의 다양한 마이크로전자 패키지의 제조에서 일상적인 것이 되었다. 예를 들어, 무선 주파수 집적회로 (RFIC), 마이크로머신 집적회로(MMIC), 스위치, 커플러, 위상 조정기(phase shifter), 표면 음향파 (SAW) 필터 및 SAW 듀플렉서와 같은 장치가 최근에 서브마이크론 치수로 제작되고 있다.

[0004] 이러한 보다 작은 지오메트리로 인해, 용량 결합(capacitive coupling)에 기인한 인접한 신호 라인들 사이 또는 신호 라인과 소자 피처 (예를 들어, 픽셀 전극) 사이의 임의의 혼선을 감소 또는 제거하기 위해 낮은 유전 상수를 갖는 유전체에 대한 요구가 생겨났다. 비록 많은 저 유전성 (low-K) 물질이 마이크로전자 디바이스에 이용 가능하지만, 광전자 디바이스의 경우 이러한 물질은 가시광선 스펙트럼에서 광범위하게 투명해야하며, 그러한 광전자 디바이스의 다른 요소와 양립할 수 없는 고온 처리 (300℃ 이상)를 요구하지 않으며, 대규모 광전자 디

바이스 제작에 저비용이고 실현 가능해야 한다.

[0005] 따라서, 별도 이미지화 층의 증착 필요성을 피하기 위하여 자기-이미지화가 가능한(self-imageable) 층을 형성할 수 있는 물질을 구비하는 것이 바람직할 것이다. 그러한 물질은 또한 기관에 적용하기 쉽고, 낮은 유전 상수(3.9 이하)와 250℃를 초과하는 온도에 대한 열 안정성을 지녀야 한다. 물론, 그러한 물질은 보다 저렴한 비용으로 이용할 수 있고, 포지티브 또는 네거티브 톤 광이미지화 성능, 수성 염기 현상능, 열 응력 후의 높은 투명성 및 경화 온도에서의 낮은 중량 손실과 같은 특성을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 염가인 아크릴 중합체는 양호한 광이미지화 특성을 제공하고 수성 염기-현상가능한 것으로 보고되었다 (예를 들어, 일본 특허출원 공개공보 제평5-165214호, 및 일본 특허출원 공개공보 제2003-162054호에 개시된 지환족 올레핀 수지를 포함하는 감방사선성 수지 조성물 참조). 유사하게, 폴리이미드는 양호한 열 안정성을 제공하는 것으로 보고되었다. 그러나, 이들 물질은 특정 결점을 가지며, 따라서 이들을 본원에서 고려되는 적용에 적합하지 않게 한다. 예를 들어, 아크릴은 높은 열 안정성 (즉, 200℃보다 고온)이 요구되는 적용에는 적합하지 않으며, 일반적으로 폴리이미드 중 다수는 수성 염기 현상성이 요구되는 포지티브 톤 또는 네거티브 톤 제형에 적합하지 않으며 일반적으로 바람직한 투명성을 나타내지 않으므로 이들을 특정 광전자 응용에서 부적합하게 한다. 비록 일부 폴리이미드 및 폴리벤족사졸은 유전 상수가 낮지만 여전히 배선 밀도가 높고 신호 속도가 빠른 고집적 및/또는 소형화 디바이스에 효과적이기에 충분히 낮은 유전율을 갖지 못할 수 있다. 또한 폴리이미드와 폴리벤족사졸은 모두 300℃를 넘는 경화 온도를 필요로 하므로 이들을 다수의 적용에 부적합하게 한다. 이러한 공지 폴리이미드 물질의 하나는 일본 특허 제3,262,108호에 개시된 폴리이미드 전구체 및 디아조퀴논 타입 화합물을 포함하는 포지티브 톤 감광성 수지이다.

[0006] 최근에, 펜던트 말레이미드 기를 갖는 노르보넨 타입 반복단위 및 말레산 무수물 타입 반복단위를 함유하는 특정 공중합체는 화학선(actinic radiation)에 이미지상 노광(image-wise exposed)될 때 자기-이미지 형성층 능력을 특징으로 하는 특정 마이크로전자 적용에 유용하다는 것이 보고되었다 (2013년 9월 24일에 출원된 동시 계류중인 미국 특허출원 제14/034,682호 참조).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 다른 특성들 중에서도 자기 광패턴형(self photopatternable) 특성뿐만 아니라, 포지티브 톤 제형의 미노광 영역으로부터 막 두께의 유지 (즉, 낮은 암시야 손실(dark field loss)), 경화 후 낮은 열 리플로우, 예를 들어 재분배 층(RDL)을 포함하는 디바이스와 같은 다운스트림 공정 제조 단계 및/또는 용매 스트리퍼 작업에 관련된 다양한 화학물질 및 공정 조건에 대한 개선된 안정성을 갖는 비용 효과적인 영구 유전체가 여전히 필요하다.

과제의 해결 수단

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 다양한 전자 및/또는 광전자 디바이스 제조 적용을 위한 진술한 특성을 갖는 유기 중합체 물질을 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0009] 본 발명에 따른 실시양태를 하기 첨부 도면 및/또는 이미지를 참조하여 이하에 설명한다. 도면이 제공되는 경우, 이는 단지 예시를 목적으로 제공되는 디바이스의 단순화한 부분인 도면이 될 것이다.

도 1A는 말레산 무수물 반복단위가 아직 개환되지 않은 본 발명의 실시양태의 중합체 (COMA-MI 중합체)의 FT-IR 스펙트럼을 도시하고, 도 1B는 말레산 무수물 반복단위가 개환된 본 발명의 실시양태의 중합체 (ROMA-MI 중합체)의 FT-IR 스펙트럼을 도시한다.

도 2는 열 경화 후 본 발명의 감광성 조성물 실시양태 중 하나의 포지티브 톤 리소그래피 이미지의 광학 현미경 사진 (5배 확대)을 도시한다.


도 3a 및 도 3b는 본 발명의 감광성 조성물 실시양태 중 하나의 열 경화 전 (도 3a) 및 후 (도 3b)의 10 μm 격리된 트렌치의 포지티브 톤 리소그래피 이미지의 단면 주사 전자 현미경 사진 (SEM)을 도시한다.

도 4a 및 도 4b는 비교 감광성 조성물 중 하나의 열 경화 전 (도 4a) 및 후 (도 4b)의 10 μm 격리된 트렌치의 포지티브 톤 리소그래피 이미지의 단면 주사 전자 현미경 사진 (SEM)을 도시하며, 여기에서 10 μm 트렌치가 열

경화 중에 단힌 상태로 유동하였음이 분명하다.

도 5는 막의 주름짐을 명확하게 보여주는, 열 경화 동안 비교 중합체 조성물 중 하나의 포지티브 톤 리소그래피 이미지의 광학 현미경 사진을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 발명에 따른 실시양태는 본원에 기술된 바와 같은 특정 유형의 노르보넨 타입 단량체로부터 유래한 적어도 하나의 반복단위, 이하에서 정의되는 말레산 무수물 타입 단량체로부터 유래한 적어도 하나의 제2 반복단위 및 말레이미드로부터 유래한 적어도 하나의 제3 반복단위를 포함하는 중합체를 포함한 (이에 한정되지 않음) 다양한 중합체, 및 이러한 중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 이러한 중합체 조성물은 마이크로전자 디바이스 및 광전자 디바이스의 제조에서 층으로서 유용한 자기-이미지화가 가능한 막을 형성할 수 있다. 즉, 화학선에 이미지상 노광한 후, 이러한 층 (또는 막)을 현상하여 패턴화된 층 (또는 막)을 형성할 수 있으며, 여기에서 이러한 패턴은 층 (또는 막)이 노광된 이미지를 반영한다. 이러한 방식으로, 그러한 마이크로전자 디바이스 및/또는 광전자 디바이스의 일부분이거나 그 일부분이 되는 구조가 제공될 수 있다.
- [0011] 본원에서 사용되는 용어는 하기 의미를 갖는다:
- [0012] 본원에서 사용되는 바와 같이, 관사 "a", "an", 및 "the"는 별도로 명시적으로 및 명쾌하게 1개의 지시 대상에 한정하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다.
- [0013] 본원 및 이에 첨부된 청구의 범위에서 사용되는 성분, 반응조건 등의 수량을 언급하는 모든 수, 값 및/또는 표현은 그러한 값을 수득함에 있어 직면하게 되는 계측의 다양한 불확실성에 노출되므로, 별도의 지시가 없는 한, 전부는 모든 사례에서 용어 "약"에 의하여 수식되는 것으로 이해하기로 한다.
- [0014] 수치 범위가 본원에 개시되는 경우, 그러한 범위는 그 범위의 최소치와 최대치 양쪽 모두 및 그러한 최소치와 최대치 사이의 모든 값을 포함하여 연속적이다. 또한, 범위가 정수를 언급하는 경우, 그러한 범위의 최소치와 최대치 사이의 모든 정수가 포함된다. 또한, 다중 범위를 제공하여 특징 또는 특성을 기술하는 경우, 그러한 범위는 조합될 수 있다. 다시 말하면, 별도의 지시가 없는 한, 본원에 개시된 모든 범위는 그 안에 포섭되는 임의의 및 모든 하위범위(sub-range)를 포함하는 것으로 이해하기로 한다. 예를 들어, "1 내지 10"의 규정범위는 최소치 1과 최대치 10 사이의 임의의 및 모든 하위범위를 포함하는 것으로 고려되어야 한다. 1 내지 10의 예시적인 하위범위는 1 내지 6.1, 3.5 내지 7.8, 및 5.5 내지 10 등을 포함하며 그들에 한정되지 않는다.
- [0015] 본원에서 사용되는 바와 같이, 기호 ""는 또 다른 반복단위 또는 또 다른 원자 또는 분자 또는 기 또는 모이어티와, 필요에 따라서는 나타낸 바와 같은 기의 구조와 결합이 일어나는 위치를 나타낸다.
- [0016] 본원에서 사용되는 바와 같이, "히드로카빌"이란 탄소 및 수소 원자를 함유하는 기의 라디칼을 언급하며, 비-제한적인 예는 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 및 알케닐이다. 용어 "할로히드로카빌"은 적어도 하나의 수소가 할로젠에 의하여 치환된 히드로카빌 기를 언급한다. 용어 "퍼할로카빌"은 모든 수소가 할로젠에 의하여 치환된 히드로카빌 기를 언급한다.
- [0017] 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "(C₁-C₁₅)알킬"은 메틸 및 에틸 기와, 직쇄 또는 분지쇄 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 및 다양한 다른 동족체 기를 포함한다. 특징의 알킬 기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필 및 tert-부틸이다. 파생 어구, 예컨대 "(C₁-C₁₅)알콕시", "(C₁-C₁₅)티오알킬", "(C₁-C₁₅)알콕시(C₁-C₁₅)알킬", "히드록시(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)알킬카보닐", "(C₁-C₁₅)알콕시카보닐(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)알콕시카보닐", "아미노(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)알킬아미노", "(C₁-C₁₅)알킬카바모일(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)디알킬카바모일(C₁-C₁₅)알킬", "모노-또는 디-(C₁-C₁₅)알킬아미노(C₁-C₁₅)알킬", "아미노(C₁-C₁₅)알킬카보닐", "디페닐(C₁-C₁₅)알킬", "페닐(C₁-C₁₅)알킬", "페닐카보닐(C₁-C₁₅)알킬" 및 "페녹시(C₁-C₁₅)알킬"은 상황에 따라 적절하게 해석하기로 한다.
- [0018] 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "시클로알킬"은 공지의 시클릭 라디칼 전부를 포함한다. "시클로알킬"의 대표적인 예는 제한 없이 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등을 포함한다. 파생 어구, 예컨대 "시클로알콕시", "시클로알킬알킬", "시클로알킬아릴", "시클로알킬카보닐"은 상황에 따라 적절하게 해석하기로 한다.

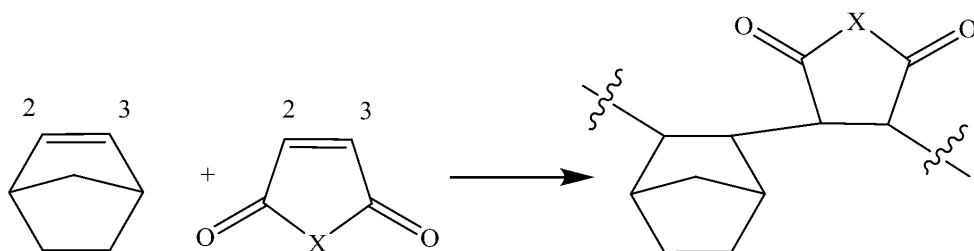
- [0019] 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "(C₂-C₆)알케닐"은 에테닐 및 직쇄 또는 분지쇄 프로페닐, 부테닐, 펜테닐 및 헥세닐 기를 포함한다. 마찬가지로, 어구 "(C₂-C₆)알킬닐"은 에티닐 및 프로피닐, 및 직쇄 또는 분지쇄 부티닐, 펜티닐 및 헥시닐 기를 포함한다.
- [0020] 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "(C₁-C₄)아실"은 "(C₁-C₄)알카노일"과 동일한 의미를 가지며, 또한 구조적으로는 "R-CO-"로서 표시될 수 있으며 식중 R은 본원에 정의된 바와 같은 (C₁-C₃)알킬이다. 부가적으로, "(C₁-C₃)알킬카보닐"은 (C₁-C₄)아실과 동일한 의미이다. 구체적으로, "(C₁-C₄)아실"은 포밀, 아세틸 또는 에타노일, 프로파노일, n-부타노일 등을 의미한다. 파생 어구, 예컨대 "(C₁-C₄)아실옥시" 및 "(C₁-C₄)아실옥시알킬"은 상황에 따라 적절하게 해석하기로 한다.
- [0021] 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "(C₁-C₁₅)퍼플루오로알킬"은 상기 알킬 기 중의 수소 원자 전부가 불소 원자로 치환됨을 의미한다. 예시적인 예로는 트리플루오로메틸 및 펜타플루오로에틸, 및 직쇄 또는 분지쇄 헵타플루오로프로필, 노나플루오로부틸, 운데카플루오로펜틸 및 트리데카플루오로헥실 기를 포함한다. 파생 어구 "(C₁-C₁₅)퍼플루오로알콕시"는 상황에 따라 적절하게 해석하기로 한다.
- [0022] 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "(C₆-C₁₀)아릴"은 치환 또는 비-치환 페닐 또는 나프틸을 의미한다. 치환 페닐 또는 나프틸의 구체적인 예는 o-, p-, m-톨릴, 1,2-, 1,3-, 1,4-크실릴, 1-메틸나프틸, 2-메틸나프틸 등을 포함한다. "치환 페닐" 또는 "치환 나프틸"은 또한 본원에 추가로 정의되는 바와 같은 가능한 치환기 중 임의의 것 또는 당해 기술분야에서 공지인 것을 포함한다. 파생 어구 "(C₆-C₁₀)아릴술폰닐"은 상황에 따라 적절하게 해석하기로 한다.
- [0023] 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "(C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₄)알킬"은 본원에 정의된 바와 같은 (C₆-C₁₀)아릴이 본원에 정의된 바와 같은 (C₁-C₄)알킬에 추가로 부착됨을 의미한다. 대표적인 예는 벤질, 페닐에틸, 2-페닐프로필, 1-나프틸메틸, 2-나프틸메틸 등을 포함한다.
- [0024] 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "헤테로아릴"은 공지의 헤테로원자-함유 방향족 라디칼의 전체를 포함한다. 대표적인 5-원 헤테로아릴 라디칼은 푸라닐, 티에닐 또는 티오펜, 피롤릴, 이소피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴 등을 포함한다. 대표적인 6-원 헤테로아릴 라디칼은 피리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 트리아지닐 라디칼 등을 포함한다. 비시클릭 헤테로아릴 라디칼의 대표적인 예는 벤조푸라닐, 벤조티오펜, 인돌릴, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 신놀릴, 벤즈이미다졸릴, 인다졸릴, 피리도푸라닐, 피리도티에닐 라디칼 등을 포함한다.
- [0025] 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "헤테로사이클"은 공지의 환원 헤테로원자-함유 시클릭 라디칼의 전체를 포함한다. 대표적인 5-원 헤테로사이클 라디칼은 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로티오펜, 피롤리디닐, 2-티아졸리닐, 테트라히드로티아졸릴, 테트라히드로옥사졸릴 등을 포함한다. 대표적인 6-원 헤테로사이클 라디칼은 피페리디닐, 피페라지닐, 모르폴리닐, 티오모르폴리닐 등을 포함한다. 다른 다양한 헤테로사이클 라디칼은 제한 없이 아지리디닐, 아제파닐, 디아제파닐, 디아자비시클로[2.2.1]헵트-2-일, 및 트리아조카닐 등을 포함한다.
- [0026] "할로젠" 또는 "할로"는 클로로, 플루오로, 브로모 및 요오도를 의미한다.
- [0027] 넓은 의미에서, 용어 "치환"은 유기 화합물의 모든 허용할 수 있는 치환기를 포함하는 것으로 생각된다. 본원에 개시된 바와 같은 몇몇 구체적 실시양태에서, 용어 "치환"은 (C₁₋₆)알킬, (C₂₋₆)알케닐, (C₁₋₆)퍼플루오로알킬, 페닐, 히드록시, -CO₂H, 에스테르, 아마이드, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)티오알킬, (C₁-C₆)퍼플루오로알콕시, -NH₂, Cl, Br, I, F, -NH(C₁-C₆)알킬, 및 -N((C₁-C₆)알킬)₂로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환기의 치환을 의미한다. 그러나, 당업자에게 알려져 있는 다른 적합한 치환기 중 임의의 것이 이들 실시양태에 역시 사용될 수 있다.
- [0028] 예를 들어, R₅ 및 R₆이 치환기 그룹으로부터 독립적으로 선택된다고하는 하기의 서술은 R₅ 및 R₆이 독립적으로 선택된다는 것을 의미하지만, 또한 R₅ 변수가 분자 내에서 1회 이상 나타나는 경우, 이들 발생은 독립적으로 선택된다는 것을 의미한다 (예를 들어, R₁ 및 R₂가 각각 화학식 (A)의 기를 함유하면, R₅가 R₁에서 수소일 수 있고,

R_3 가 R_2 에서 메틸일 수 있음). 당업자는 치환기(들)의 크기 및 성질이 존재할 수 있는 다른 치환기의 수 및 성질에 영향을 미칠 수 있음을 인식할 것이다.

[0029] 주목해야 할 것은 본원의 텍스트, 스킴, 실시예 및 표에 있어서 미충족 원자가를 갖는 임의의 원자는 그러한 원자가를 충족할 적당한 개수의 수소 원자(들)를 갖는 것으로 추정된다는 것이다.

[0030] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "중합체 조성물", 또는 "삼원중합체 조성물"은 본원에서 상호 교환가능하게 사용되며, 적어도 하나의 합성된 중합체 또는 삼원중합체, 및 그러한 중합체의 합성에 수반하는 개시제, 용매 또는 기타 요소로부터의 잔사를 포함하는 것으로 의미되며, 여기에서 그러한 잔사는 거기에 공유적으로 혼입되는 것은 아니라는 것으로 이해된다. "중합체" 또는 "중합체 조성물"의 일부로서 생각되는 그러한 잔사 및 기타 요소는 전형적으로는, 용기간에 또는 용매 또는 분산매간에 이동될 때 그들이 중합체와 함께 잔류하는 경향이 있도록 중합체와 혼합 또는 공-혼합(co-mingled)된다. 중합체 조성물은 그러한 조성물의 특정 성질을 제공하거나 변경하기 위하여 중합체의 합성 후에 첨가되는 물질을 또한 포함할 수 있다. 그러한 물질로는 이하에서 보다 상세히 논의하게 되는 바와 같은 용매(들), 산화방지제(들), 광개시제(들), 증감제 및 기타 물질을 포함하며 그들에 한정되지 않는다.

[0031] 용어 "유래한"은 중합체 반복단위가 예를 들어, 화학식 (I)에 따른 폴리시클릭 노르보넨 타입 단량체, 화학식 (II)의 말레산 무수물 단량체, 및 화학식 (III)의 말레이미드로부터 중합(형성)된다는 것을 의미하며, 여기에서 결과로서 생기는 중합체는 이하에 나타난 바와 같은 교호 방식으로 노르보넨 타입 단량체와 말레산 무수물 또는 말레이미드 단량체의 2,3 인체인먼트(enchainment)에 의하여 형성되며, 하기 식에서 X 는 0 또는 $N-R_{11}$ 이고, 여기서 R_{11} 은 이하에서 정의되는 바와 같다.



[0032]

[0033] 주어진 중합체 중의 단량체 조성에 따라 반복단위는 항상 교호적이지는 않을 수 있다는 것을 이해해야 한다. 즉, 예를 들어, 노르보넨 타입 단량체와 말레산 무수물 및 말레이미드 단량체의 합산 몰량의 몰비 50:50 이외의 몰비를 함유하는 중합체에서, 반복단위는 항상 교호적인 것은 아니고, 단량체의 랜덤 블록이 보다 높은 몰 함량으로 존재한다.

[0034] 용어 "저-K"는 일반적으로 열적으로 형성된 이산화규소의 유전 상수 (3.9)보다 낮은 유전 상수를 지칭하며, "저-K 물질"에 관련하여 사용될 때, 이는 유전 상수가 3.9 미만인 물질을 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0035] 용어 "포토디파이너블(photodefinable)"은 그 자체로 패턴화된 층 또는 구조로 형성될, 본 발명의 실시양태에 따른 중합체 조성물과 같은, 물질 또는 물질의 조성물의 특징을 언급한다. 대체 용어에서, "포토디파이너블 층"은 전술한 패턴화된 층 또는 구조를 형성하기 위해 그 위에 형성된 또 다른 물질 층, 예를 들어 포토레지스트 층의 사용을 요구하지 않는다. 또한, 이러한 특성을 갖는 중합체 조성물은 패턴화된 막/층 또는 구조를 형성하기 위한 패턴 형성 스킴에 사용되는 것으로 이해될 것이다. 이러한 스킴은 포토디파이너블 물질 또는 층의 "이미지상 노광(imagewise exposure)"을 포함한다는 것을 알 수 있을 것이다. 이러한 이미지상 노광은 층의 선택 부분의 화학선에의 노광을 의미하는 것으로 해석되며, 여기에서 비-선택 부분은 화학선에의 그러한 노광으로부터 보호된다.

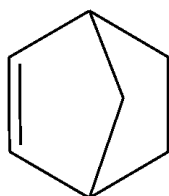
[0036] 어구 "광자적으로 촉매를 형성하는 물질"은 "화학선"에 노광시 파괴, 분해되거나 또는 다른 방식으로 자신의 분자 조성을 변경시켜 중합체에서 가교 반응을 개시할 수 있는 화합물을 형성하는 물질을 의미하며, 여기에서 용어 "화학선"은 전술한 분자 조성의 변화를 야기할 수 있는 임의의 유형의 방사선을 포함하는 것으로 의미된다. 예를 들어, 그러한 방사선 또는 적절한 X선 및 전자빔 공급원으로부터의 방사선의 공급원에 관계 없는 임의의 파장의 자외선 또는 가시 광선이다. "광자적으로 촉매를 형성하는" 적합한 물질의 비-제한적인 예는 이하에서 상세히 논의되는 광산 발생제 및 광염기 발생제를 포함한다. 일반적으로 "광자적으로 촉매를 형성하는 물질"은

또한 적절한 온도로 가열되면 촉매를 형성할 것이라는 점에 유의해야 한다. 이러한 노광은 종종 포지티브 톤 이미지를 현상한 후 적절한 방사선에의 블랭킷 노광에 의하여 이미지를 후-현상하여 고정시키는 데 바람직하다.

[0037] 조성물, 예를 들어 "경화 조성물"과 관련하여 사용되는 용어 "경화하다" (또는 "경화하는")는 조성물에 포함되는 가교결합성 성분의 적어도 일부가 적어도 부분적으로 가교결합됨을 의미한다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 가교결합은 중합체 막을 현상액에 불용화시키기에 충분하고, 일부 다른 실시양태에서는 중합체 막은 통상적으로 사용되는 용매에 불용성이다. 당업자는 가교결합의 존재 및 정도 (가교결합 밀도)가 동적 기계적 열 분석(DMTA)과 같은 다양한 방법에 의해 결정될 수 있음을 이해할 것이다. 이 방법은 코팅 또는 중합체의 자유 막의 유리 전이 온도 및 가교결합 밀도를 결정한다. 경화된 물질의 이러한 물리적 특성은 가교결합된 네트워크의 구조와 관련이 있다. 보다 높은 가교결합 밀도 값은 코팅 또는 막에 있어서 보다 높은 가교결합도를 나타낸다.

[0038] 단량체

[0039] 본 발명에 따른 중합체 실시양태의 일부인, 본원에 기재된 바와 같은 다양한 제1 타입의 단량체가 당 업계에 일반적으로 공지되어 있다. 일반적으로, 본 발명의 중합체는 광범위의 제1 타입의 "폴리시클릭" 반복단위를 포함한다. 본원에서 정의된 바와 같이, 용어 "폴리시클릭 올레핀" 또는 "폴리시클로올레핀"은 동일한 의미이고 본 발명의 중합체를 제조하는 데 사용되는 제1 타입의 단량체 화합물의 몇 가지를 나타내기 위해 상호교환적으로 사용된다. 이러한 화합물 또는 단량체의 대표적인 예는 "노르보넨 타입" 단량체이며, 일반적으로 본원에서는 하기에 나타낸 바와 같은 적어도 하나의 노르보넨 모이어티를 포함하는 부가 중합성 단량체 (또는 결과로서 생성되는 반복단위)로 지칭된다.



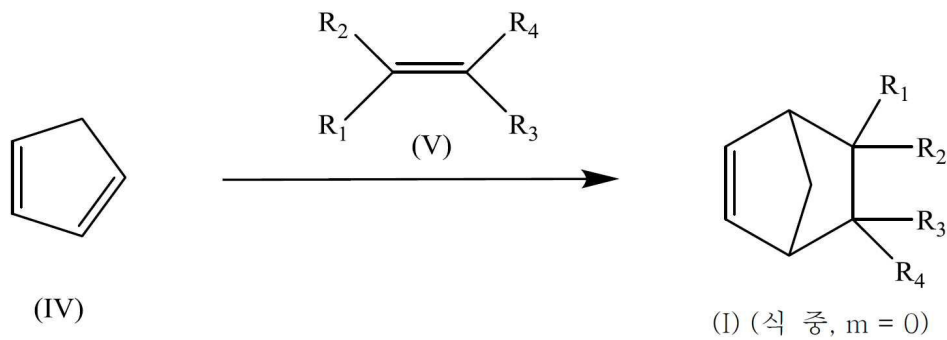
[0040]

[0041] 본 발명에 따른 실시양태에 포함되는 가장 단순한 노르보넨 타입 또는 폴리시클릭 올레핀 단량체는 비시클로 [2.2.1] 헵트-2-엔으로도 알려져 있는 노르보넨 자체이다. 그러나 노르보넨 타입 단량체 또는 반복단위라는 용어는 본원에서 노르보넨 자체뿐만 아니라 임의의 치환 노르보넨(들) 또는 그의 치환 또는 비치환 고급 시클릭 유도체를 의미하는 것으로 사용된다. 그러한 단량체의 대표적인 예는 비시클로 [2.2.2]옥트-2-엔, 1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌, 1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로-1,4-에폭시-5,8-메타노나프탈렌 등을 포함하며 그들에 한정되지 않는다.

[0042] 전술한 바와 같이, 본 발명에 사용된 "노르보넨 타입" 단량체 화합물은 당업자에게 공지된 임의의 절차에 의하여 합성될 수 있다. 구체적으로, 본원에서 사용되는 제1 타입의 단량체의 제조에 사용되는 출발 물질의 몇몇은 공지되어 있거나 그들 자체가 상업적으로 이용 가능하다. 본원에서 사용된 제1 타입의 단량체뿐만 아니라 몇몇 전구체 화합물은 또한 문헌에 보고되고 본원에 추가로 기재된 바와 같이 유사한 화합물을 제조하는 데 사용되는 방법에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허출원 제US2012/0056183A1호를 참조한다.

[0043] 일반적으로, $m = 0$ 인 화학식 (I)의 제1 타입의 단량체의 제조를 위한 경제적인 경로는 시클로펜타디엔 (CPD, IV)을 전형적으로 승온에서인 적합한 반응 온도에서 화학식 (V) 또는 (VI)의 적합한 디에노필(dienophile)과 반응시켜 일반적으로 하기 반응 스킴 I로 나타내는 화학식 (I) 또는 (III)의 단량체를 형성하는 딜스-알더 첨가 반응에 의존한다:

[0044] 스킴 I

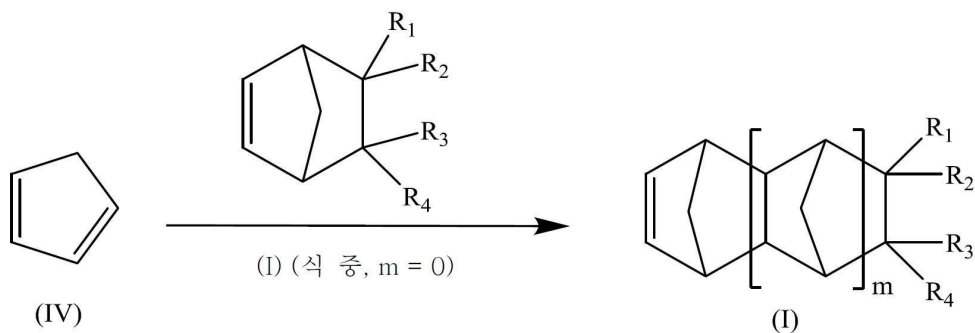


[0045]

[0046] 상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 본원에서 정의된 바와 같다.

[0047] $m = 1$ 또는 2 인 화학식 (I)의 다른 단량체 화합물은 또한 화학식 (V)의 적합한 디에노필의 존재하에 디시클로펜타디엔 (DCPD, VI)의 열분해에 의하여 유사하게 제조될 수 있다. 이 방법에서, 형성된 화학식 (I)의 화합물 자체는 디에노필로서 작용하고, CPD, IV와 반응하여 $m = 1$ 인 화학식 (I)의 화합물을 생성하며, 이는 다시 CPD, IV의 또 다른 분자와 반응시켜 스킴 II에 나타난 바와 같이 $m = 2$ 인 화학식 (I)의 화합물 등을 형성할 수 있다:

[0048] 스킴 II



[0049]

[0050] 상기 식에서, m , R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 본원에서 정의된 바와 같다. 화학식 (V)의 디에노필은 일반적으로 상업적으로 이용 가능하거나 또는 임의의 공지된 문헌 절차에 따라 제조될 수 있다.

[0051] 유사하게, 본원에 기술된 바와 같은 화학식 (II) 및 (III)의 다양한 다른 단량체도 당업계에 공지되어 있거나 또는 그들 자체가 상업적으로 이용 가능하다. 또한, 화학식 (II) 및 (III)의 단량체는 당업자에게 공지된 임의의 절차에 의하여 합성될 수 있다.

[0052] 중합체

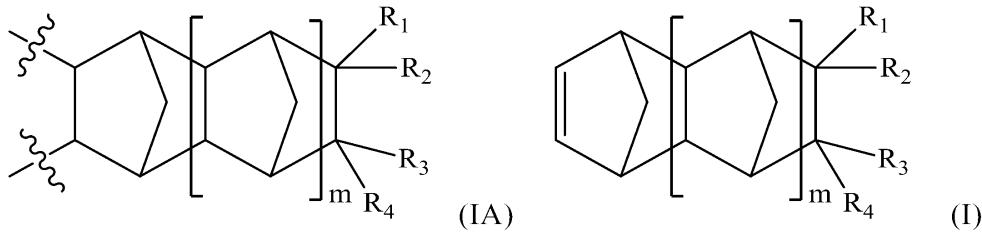
[0053] 본 발명에 따른 실시양태는 본원에서 정의된 바와 같은 화학식 (I)의 노르보넨 타입 단량체로부터 유래한 적어도 하나의 반복단위, 본원에서 정의된 바와 같은 화학식 (II)의 말레산 무수물 타입 단량체로부터 유래한 적어도 하나의 반복단위, 및 본원에서 정의된 바와 같은 화학식 (III)의 말레이미드 타입 단량체로부터 유래한 적어도 하나의 반복단위를 갖는 중합체를 포함한다.

[0054] 따라서, 본 발명의 실시예에 따라,

[0055] 화학식 (IA)로 표시되는 하나 이상의 별개의 제1 타입의 반복단위,

[0056] 화학식 (IIA) 또는 (IIB)로 표시되는 하나 이상의 별개의 제2 타입의 반복단위, 및

[0057] 화학식 (IIIA)로 표시되는 하나 이상의 별개의 제3 타입의 반복단위를 포함하고, 상기 제1 타입의 반복단위의 각각은 화학식 (I)의 단량체로부터 유래되고, 상기 제2 타입의 반복단위의 각각은 화학식 (II)의 단량체로부터 유래되며, 상기 제3 타입의 반복단위의 각각은 화학식 (III)의 단량체로부터 유래되는 중합체가 제공된다:

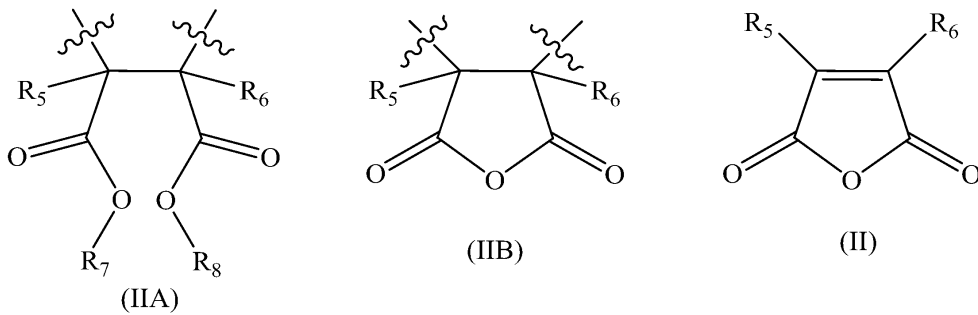


상기 식에서,

는 또 다른 반복단위와 결합이 일어나는 위치를 나타내고;

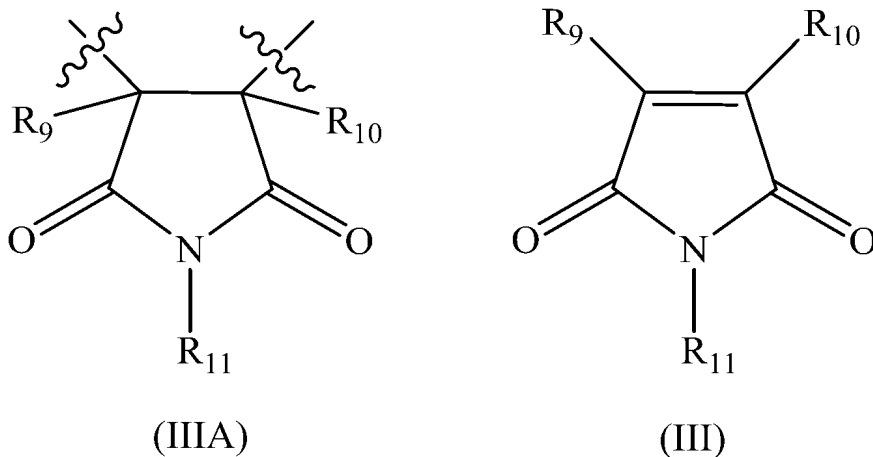
m은 0, 1 또는 2의 정수이며;

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₁₆)알킬, 히드록시(C₁-C₁₂)알킬, 퍼플루오로(C₁-C₁₂)알킬, (C₃-C₁₂)시클로알킬, (C₆-C₁₂)비시클로알킬, (C₇-C₁₄)트리시클로알킬, (C₆-C₁₀)아릴, (C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴, (C₅-C₁₀)헤테로아릴(C₁-C₃)알킬, 히드록시, (C₁-C₁₂)알콕시, (C₃-C₁₂)시클로알콕시, (C₆-C₁₂)비시클로알콕시, (C₇-C₁₄)트리시클로알콕시, -(CH₂)_a-(O-(CH₂)_b)_c-O-(C₁-C₄)알킬 (여기에서, a, b 및 c는 1 내지 4의 정수이다), (C₆-C₁₀)아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₆-C₁₀)아릴옥시, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시, (C₁-C₆)아실옥시 및 할로젠을 나타내며;



상기 식에서,

R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 서로 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₉)알킬, 플루오르화 또는 퍼플루오르화(C₁-C₉)알킬, (C₁-C₁₂)알콕시(C₁-C₁₂)알킬 및 (C₁-C₁₂)알콕시(C₁-C₁₂)알콕시(C₁-C₁₂)알킬이고;

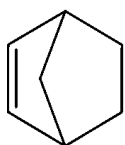


상기 식에서,

- [0068] R_9 및 R_{10} 은 각각 서로 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 (C_1 - C_{12})알킬, (C_3 - C_8)시클로알킬, (C_6 - C_{12})아릴 및 (C_6 - C_{12})아릴(C_1 - C_{12})알킬이고;
- [0069] R_{11} 은 직쇄 또는 분지쇄 (C_1 - C_{12})알킬, (C_3 - C_8)시클로알킬, (C_6 - C_{12})아릴 및 (C_6 - C_{12})아릴(C_1 - C_{12})알킬로부터 선택되며;
- [0070] 전술한 기의 각각은, 원자가가 허용하는 경우, 직쇄 또는 분지쇄 (C_1 - C_6)알킬, (C_3 - C_7)시클로알킬, (C_1 - C_6)퍼플루오로알킬, (C_1 - C_6)알콕시, (C_3 - C_7)시클로알콕시, (C_1 - C_6)퍼플루오로알콕시, 할로젠, 히드록시, 직쇄 또는 분지쇄 히드록시(C_1 - C_6)알킬, 아세톡시, 페닐, 히드록시페닐 및 아세톡시페닐로부터 선택된 하나 이상의 기로 임의로 치환된다.
- [0071] 일부 실시양태에서, R_{11} 이 수소인 화학식 (III)의 단량체가 또한 사용될 수 있다. 즉, 비-치환 말레이미드는 또한 본 발명의 일부 실시예에서 단량체로서 적합할 수 있다.
- [0072] 언급한 바와 같이, 본 발명의 중합체는 일반적으로 화학식 (I), (II) 및 (III)의 각각 적어도 하나의 단량체를 포함한다. 그러나, 본 발명의 중합체는 화학식 (I), (II) 및 (III)의 하나보다 많은 단량체를 포함할 수 있으며, 이러한 다양한 조합은 모두 본 발명의 일부이다. 따라서, 본 발명의 실시양태 중 하나에서, 본 발명의 중합체는 화학식 (II) 및 (III)의 각각 적어도 하나의 단량체를 갖는 화학식 (I)의 둘 이상의 별개의 반복단위를 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 화학식 (II) 및 (III)의 각각 적어도 하나의 단량체를 갖는 화학식 (I)의 셋 이상의 별개의 반복단위를 포함한다.
- [0073] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는
- [0074] m 은 0이고;
- [0075] R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C_1 - C_{12})알킬, 페닐(C_1 - C_3)알킬, $-(CH_2)_a-(O-(CH_2)_b)_c-O-$ (C_1 - C_4)알킬 (여기에서, a 는 1 또는 2이고, b 는 2 내지 4이고, c 는 2 또는 3이다)인 화학식 (I)의 단량체를 포함한다.
- [0076] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 화학식 (II) 및 (III)의 단량체를 포함하며,
- [0077] 여기에서 R_5 및 R_6 은 서로 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되고; 각각의 R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n -프로필 및 n -부틸로부터 선택되며;
- [0078] R_9 및 R_{10} 은 서로 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택되며; R_{11} 은 헥실, 시클로헥실 및 페닐로부터 선택된다.
- [0079] 본 발명에 따른 실시양태에 유용한 단량체는 본원에서 일반적으로 기재되어 있으며, 본원에 제공된 단량체 및 치환기 구조에 의해 추가로 기술된다. 본 발명의 중합체는 일반적으로 화학식 (I)의 하나 이상의 단량체로부터 유래한 반복단위와 화학식 (II) 및 (III)의 합산 몰량으로부터 유래한 반복단위의 등몰량을 포함한다. 즉, 화학식 (I)의 하나 이상의 별개 타입의 총 몰량과 화학식 (II) 및 (III)의 총 몰량은 일반적으로 동일하다. 이와 관련하여, 중합체의 골격에서 화학식 (IA), (IIA) 또는 (IIB) 및 (IIIA)의 반복단위의 세 가지 별개 타입은 대부분 (IIA) 또는 (IIB)의 말레산 무수물 반복단위 또는 화학식 (IIIA)의 말레이미드 타입 반복단위 중 하나를 갖는 화학식 (I)의 노르보넨 타입 반복단위와 교호할 수 있다. 그러나, 화학식 (IA), (IIA), (IIB) 또는 (IIIA)의 그러한 반복단위는 또한 랜덤하게 배열되거나 블록을 형성할 수 있으며, 이러한 모든 형태의 중합체는 본 발명의 일부이다. 일부 실시양태에서, 노르보넨 타입 반복단위는 대부분 말레산 무수물 또는 말레이미드 타입 반복단위와 교호한다. 다른 실시양태에서, 이러한 중합체 조성물은 둘 이상의 별개 타입의 노르보넨 타입 반복단위 및 적어도 하나의 말레산 무수물 타입 및 적어도 하나의 말레이미드 타입 반복단위를 함유하는 중합체, 또는 적어도 하나의 노르보넨 타입 반복단위 및 본원에서 추가로 기재된 바와 같은 둘 이상의 별개 타입의 말레산 무수물 및 말레이미드 타입 반복단위를 함유하는 중합체를 포함한다.
- [0080] 일반적으로, R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 에 대해 정의된 다양한 가능한 치환기에 관해서는, 이러한 치환기는 광범위하게 "히드로카빌" 기로서 정의될 수 있음을 알아야 한다. 상기 정의된 바와 같이, "히드로카빌" 기의 이러한 정의는 임의의 C_1 내지 C_{30} 알킬, 아릴, 알라킬, 알카릴, 시클로알킬 또는 헤테로알킬 기를 포함한다. 대표적인 알킬 기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥

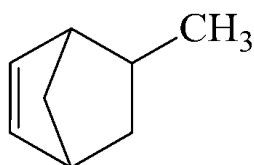
틸, 노닐 및 데실을 포함하며 이들에 한정되지 않는다. 대표적인 시클로알킬기는 아다만틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 및 시클로옥틸을 포함하며 이들에 한정되지 않는다. 대표적인 아릴 기는 페닐, 나프틸 및 안트라세닐을 포함하며 이들에 한정되지 않는다. 대표적인 아랄킬 기는 벤질 및 페네틸을 포함하며 이들에 한정되지 않는다. 또한, 주목해야 할 것은 상기 히드로카빌 기는 치환될 수 있다는 것, 즉 수소 원자 중 적어도 하나는 예를 들어 (C_1-C_{10}) 알킬, 할로알킬, 퍼할로알킬, 아릴 및/또는 시클로알킬 기(들)로 치환될 수 있다는 것이다. 대표적인 치환 시클로알킬 기는 특히 4-*t*-부틸시클로헥실 및 2-메틸-2-아다만틸을 포함한다. 비-제한적인 대표적인 치환 아릴 기는 4-*t*-부틸페닐이다.

[0081] 다양한 타입의 화학식 (I)의 노르보넨 타입 단량체가 그로부터 유래한 제1 반복단위를 함유하는 본 발명의 중합체를 형성하기 위해 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 화학식 (I)의 공지된 임의의 노르보넨 타입 단량체가 사용될 수 있다. 예를 들어, 다양한 그러한 단량체가 미국 특허 공보 제US2012/0056183A1에 개시되어 있다. 이러한 제1 반복단위를 형성하는 예시적인 단량체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함하며 그들에 한정되지 않는다:



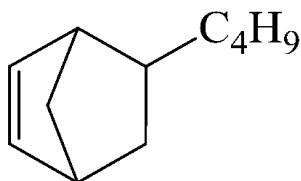
[0082]

[0083] 노르보넨 (NB);



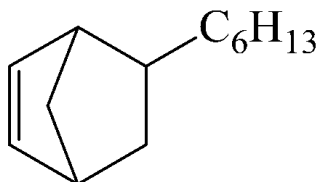
[0084]

[0085] 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (MeNB);



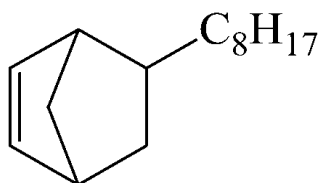
[0086]

[0087] 5-부틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (BuNB);



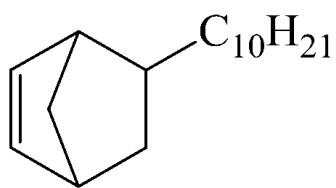
[0088]

[0089] 5-헥실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (HexNB);



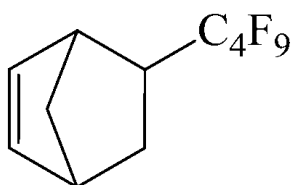
[0090]

[0091] 5-옥틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (OctNB);



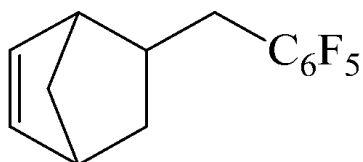
[0092]

[0093] 5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (DecNB);



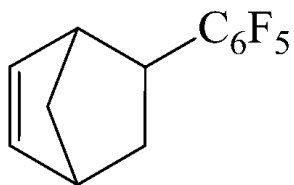
[0094]

[0095] 5-퍼플루오로부틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBC₄F₉);



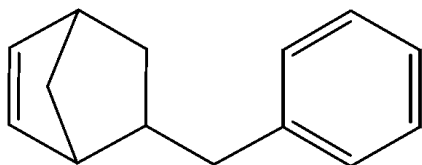
[0096]

[0097] 5-펜타플루오로벤질비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PFBNB);



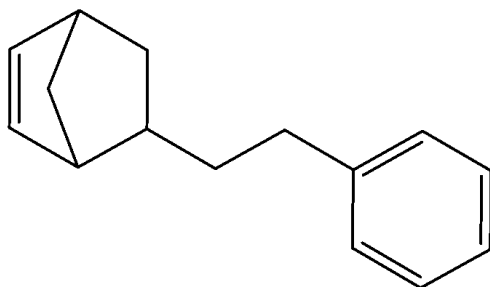
[0098]

[0099] 5-펜타플루오로페닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PFPNB);



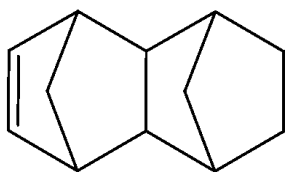
[0100]

[0101] 5-벤질비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (BzNB);



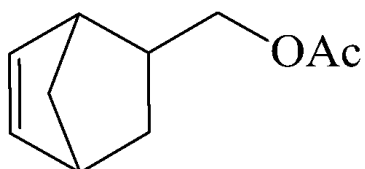
[0102]

[0103] 5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PENB);



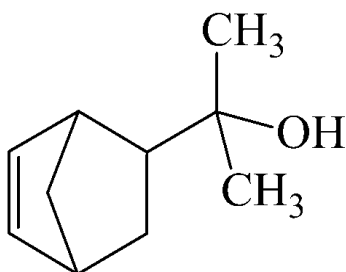
[0104]

[0105] 1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌 (TD);



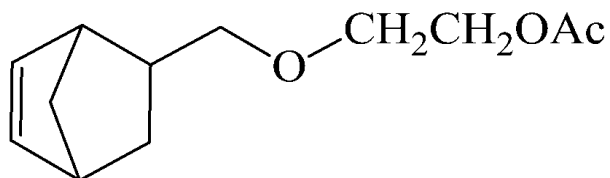
[0106]

[0107] 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 아세테이트 (MeOAcNB);



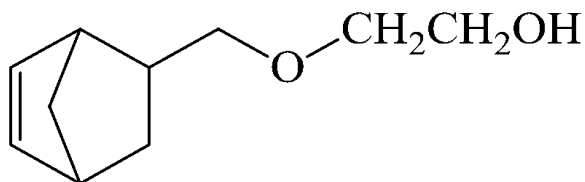
[0108]

[0109] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판-2-올 (NBXOH);



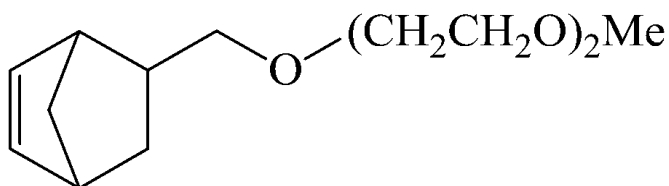
[0110]

[0111] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에틸 아세테이트 (NBCH₂GlyOAc);



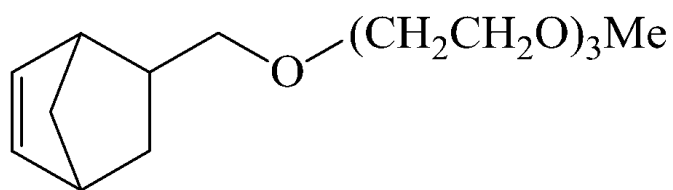
[0112]

[0113] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에탄올 (NBCH₂GlyOH);



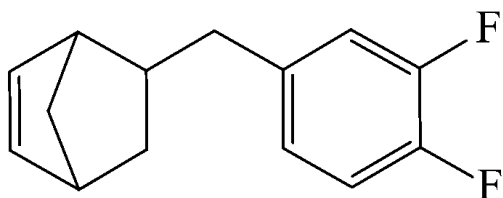
[0114]

[0115] 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBTON);



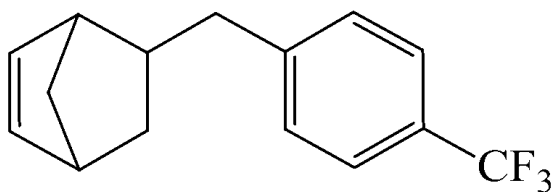
[0116]

[0117] 1-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸 (NBTODD);



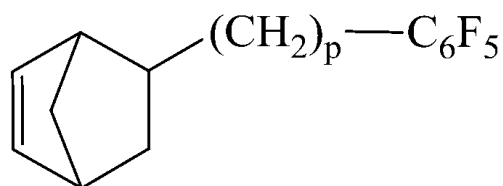
[0118]

[0119] 5-(3,4-디플루오로벤질)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBCH₂C₆H₂F₂);



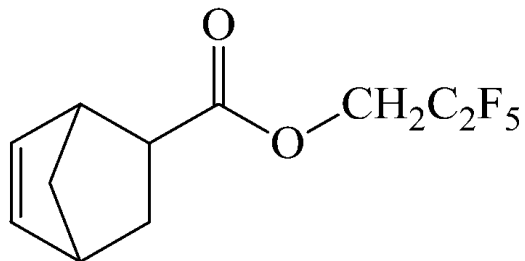
[0120]

[0121] 5-(4-(트리플루오로메틸)벤질)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBCH₂C₆H₄CF₃):



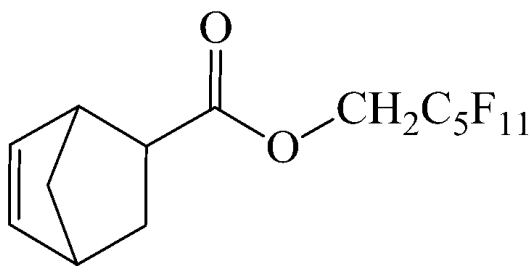
[0122]

[0123] 5-((퍼플루오로페닐)알킬)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NB알킬C₆F₅) (여기에서, p = 1 (메틸), 2 (에틸), 3 (프로필), 4 (부틸), 5 (펜틸) 또는 6 (헥실);



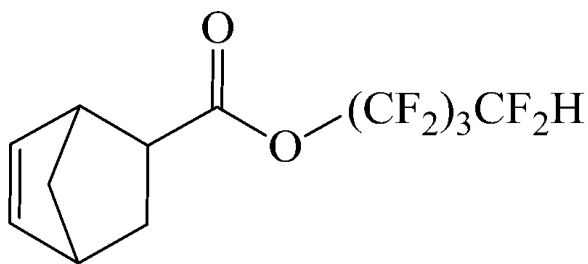
[0124]

[0125] 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실레이트 (PFPrCNB);



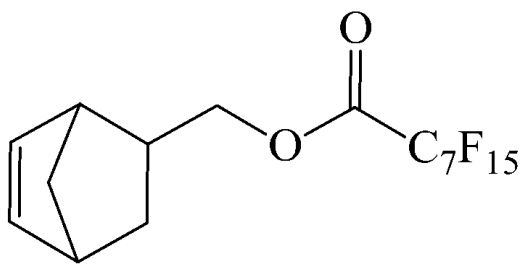
[0126]

[0127] 퍼플루오로펜틸메틸 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실레이트 (PFPMcCNB);



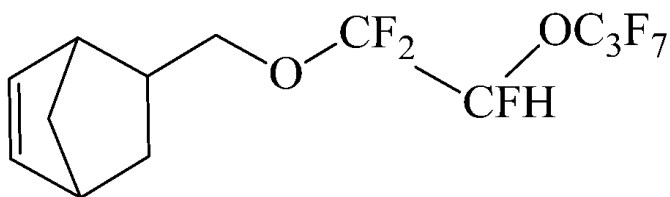
[0128]

[0129] 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카복실레이트 (FOCHNB);



[0130]

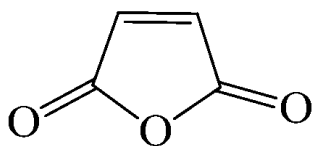
[0131] 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 퍼플루오로옥타노에이트 (C₈PFAcNB); 및



[0132]

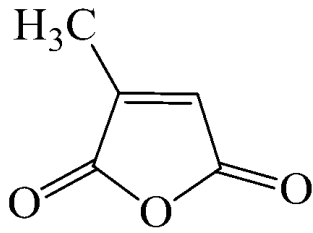
[0133] 5-((1,1,2-트리플루오로-2-(퍼플루오로프로폭시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PPVENB).

[0134] 다음으로 본 발명의 중합체를 형성하기 위한 제2 반복단위를 보자면, 임의의 말레산 무수물 유도체가 말레산 무수물 자체를 포함하여 단량체로서 사용될 수 있는 것으로 고려된다. 이러한 타입의 예시적인 단량체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함하며 그들에 한정되지 않는다:



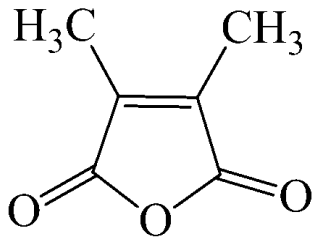
[0135]

[0136] 말레산 무수물;



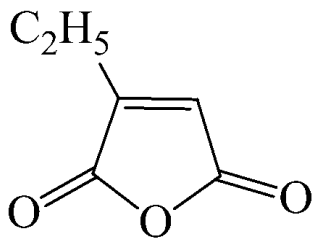
[0137]

[0138] 2-메틸-말레산 무수물 (3-메틸푸란-2,5-디온);



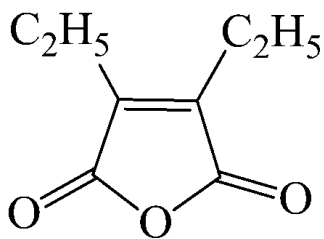
[0139]

[0140] 2,3-디메틸-말레산 무수물 (3,4-디메틸푸란-2,5-디온);



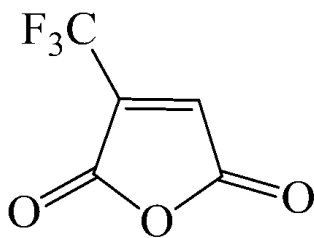
[0141]

[0142] 2-에틸-말레산 무수물 (3-에틸푸란-2,5-디온);



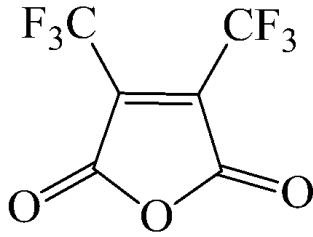
[0143]

[0144] 2,3-디에틸-말레산 무수물 (3,4-디에틸푸란-2,5-디온);



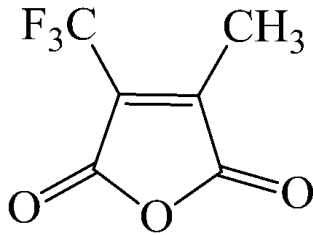
[0145]

[0146] 2-트리플루오로메틸-말레산 무수물 (3-트리플루오로메틸푸란-2,5-디온);



[0147]

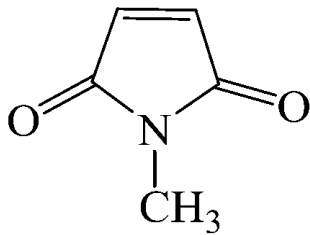
[0148] 2,3-비스(트리플루오로메틸)-말레산 무수물 (3,4-비스(트리플루오로메틸)푸란-2,5-디온); 및



[0149]

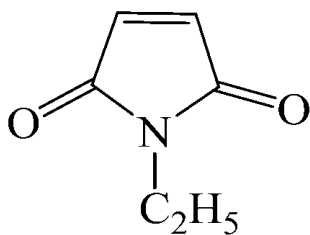
[0150] 2-메틸-3-트리플루오로메틸-말레산 무수물 (3-메틸-4-(트리플루오로메틸)푸란-2,5-디온).

[0151] 언급한 바와 같이, 본 발명의 중합체는 또한 화학식 (III)의 말레이미드 단량체로부터 유래한 제3 반복단위를 함유한다. 임의의 공지된 화학식 (III)의 말레이미드 단량체가 사용될 수 있다. 이러한 제3 반복단위를 형성하는 예시적인 단량체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체를 포함하며 그들에 한정되지 않는다:



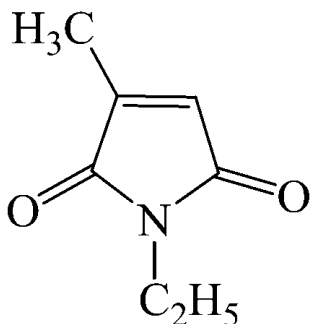
[0152]

[0153] N-메틸말레이미드 (1-메틸-1H-피롤-2,5-디온);



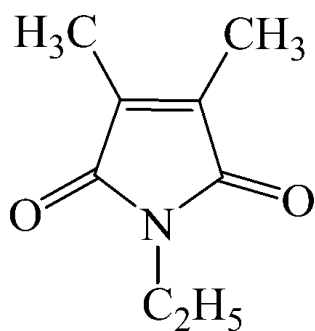
[0154]

[0155] N-에틸말레이미드 (1-에틸-1H-피롤-2,5-디온);



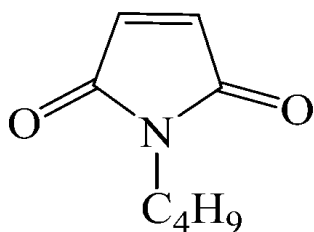
[0156]

[0157] 3-메틸-N-에틸말레이미드 (1-에틸-3-메틸-1H-피롤-2,5-디온);



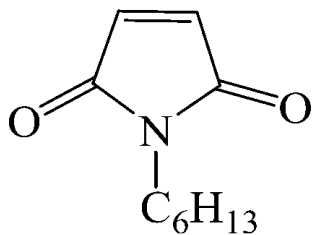
[0158]

[0159] 3,4-디메틸-N-에틸말레이미드 (1-에틸-3,4-디메틸-1H-피롤-2,5-디온);



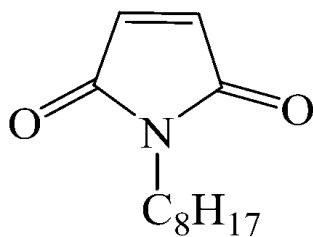
[0160]

[0161] N-부틸말레이미드 (1-부틸-1H-피롤-2,5-디온);



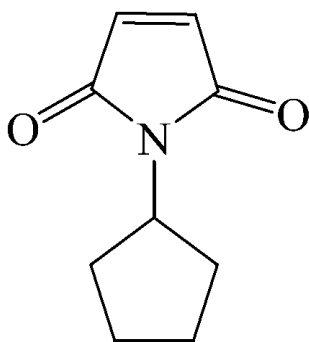
[0162]

[0163] N-헥실말레이미드 (1-헥실-1H-피롤-2,5-디온);



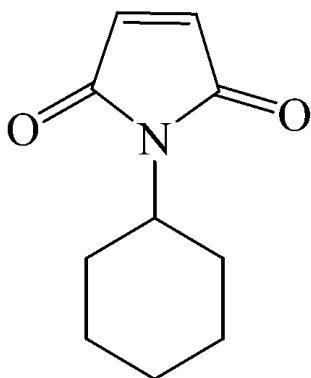
[0164]

[0165] N-옥틸말레이미드 (1-옥틸-1H-피롤-2,5-디온);



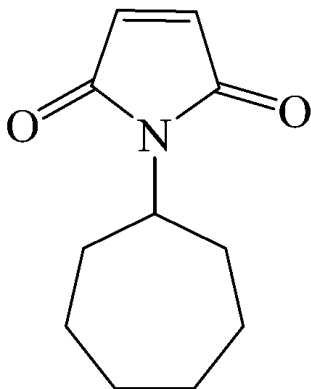
[0166]

[0167] N-시클로펜틸말레이미드 (1-시클로펜틸-1H-피롤-2,5-디온);



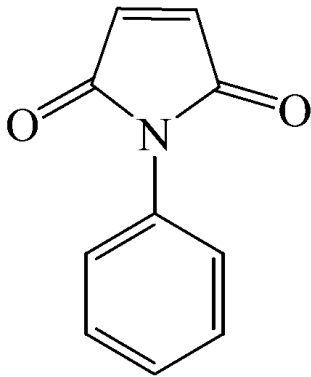
[0168]

[0169] N-시클로헥실말레이미드 (1-시클로헥실-1H-피롤-2,5-디온);



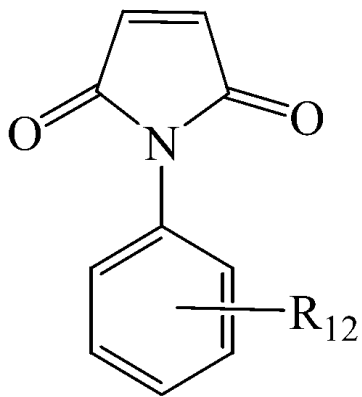
[0170]

[0171] N-시클로헥틸말레이미드 (1-시클로헥틸-1H-피롤-2,5-디온);



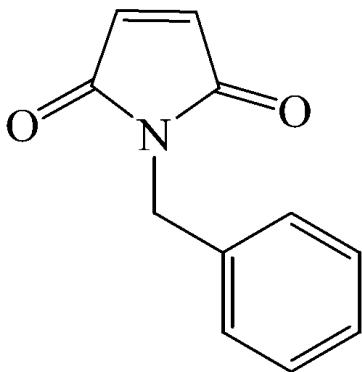
[0172]

[0173] N-페닐말레이미드 (1-페닐-1H-피롤-2,5-디온);



[0174]

[0175] N-치환 페닐말레이미드 (1-치환페닐-1H-피롤-2,5-디온) (여기에서, $R_{12} = -OCOCH_3$, 메틸, 에틸, 또는 t-부틸이다); 및



[0176]

[0177] N-벤질말레이미드 (1-벤질-1H-피롤-2,5-디온).

[0178] 실시양태 중 하나에서, 본 발명의 중합체는 각각이 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 상응하는 단량체로부터 유래한 하나 이상의 제1 반복단위를 포함한다:

[0179] 5-헥실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;

[0180] 5-옥틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;

[0181] 5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;

[0182] 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;

- [0183] 1-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸;
- [0184] 5-벤질비시클로[2.2.1]헵트-2-엔; 및
- [0185] 5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔.
- [0186] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 각각이 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 상응하는 단량체로부터 유래한 하나 이상의 제2 반복단위를 포함한다:
- [0187] 말레산 무수물;
- [0188] 2-메틸-말레산 무수물 (3-메틸푸란-2,5-디온);
- [0189] 2,3-디메틸-말레산 무수물 (3,4-디메틸푸란-2,5-디온);
- [0190] 2-에틸-말레산 무수물 (3-에틸푸란-2,5-디온);
- [0191] 2,3-디에틸-말레산 무수물 (3,4-디에틸푸란-2,5-디온);
- [0192] 2-트리플루오로메틸-말레산 무수물 (3-트리플루오로메틸푸란-2,5-디온);
- [0193] 2,3-비스(트리플루오로메틸)-말레산 무수물 (3,4-비스(트리플루오로메틸)푸란-2,5-디온); 및
- [0194] 2-메틸-3-트리플루오로메틸-말레산 무수물 (3-메틸-4-(트리플루오로메틸)푸란-2,5-디온).
- [0195] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 각각이 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 상응하는 단량체로부터 유래한 하나 이상의 제3 반복단위를 포함한다:
- [0196] N-에틸말레이미드 (1-에틸-1H-피롤-2,5-디온);
- [0197] N-부틸말레이미드 (1-부틸-1H-피롤-2,5-디온);
- [0198] N-헥실말레이미드 (1-헥실-1H-피롤-2,5-디온);
- [0199] N-옥틸말레이미드 (1-옥틸-1H-피롤-2,5-디온);
- [0200] N-시클로헵틸말레이미드 (1-시클로헵틸-1H-피롤-2,5-디온);
- [0201] N-시클로헥실말레이미드 (1-시클로헥실-1H-피롤-2,5-디온);
- [0202] N-시클로헵틸말레이미드 (1-시클로헵틸-1H-피롤-2,5-디온);
- [0203] N-페닐말레이미드 (1-페닐-1H-피롤-2,5-디온); 및
- [0204] N-벤질말레이미드 (1-벤질-1H-피롤-2,5-디온).
- [0205] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 각각이 하기로부터 선택된 상응하는 단량체로부터 유래한 하나 이상의 제1 반복단위를 포함한다:
- [0206] 5-옥틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (OctNB);
- [0207] 5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (DecNB);
- [0208] 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBTON);
- [0209] 1-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸 (NBTODD); 및
- [0210] 5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PENB).
- [0211] 본 발명의 당해 측면에서, 본 실시양태의 제2 반복단위는 말레산 무수물로부터 유래된다. 또한, 본 발명의 당해 실시양태에서의 제3 반복단위는 하기로부터 유래된다:
- [0212] N-헥실말레이미드 (1-헥실-1H-피롤-2,5-디온);
- [0213] N-시클로헥실말레이미드 (1-시클로헥실-1H-피롤-2,5-디온); 및
- [0214] N-페닐말레이미드 (1-페닐-1H-피롤-2,5-디온).
- [0215] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 각각이 하기로부터 선택된 상응하는 단량체로부터 유래한 하나 이상

의 제1 반복단위를 포함한다:

[0216] 5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (DecNB);

[0217] 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBTON); 및

[0218] 5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PENB).

[0219] 본 발명의 당해 측면에서, 본 실시양태의 제2 반복단위는 말레산 무수물로부터 유래된다. 또한, 본 발명의 당해 실시양태에서의 제3 반복단위는 하기로부터 유래된다:

[0220] N-헥실말레이미드 (1-헥실-1H-피롤-2,5-디온);

[0221] N-시클로헥실말레이미드 (1-시클로헥실-1H-피롤-2,5-디온); 및

[0222] N-페닐말레이미드 (1-페닐-1H-피롤-2,5-디온).

[0223] 중합체 제조

[0224] 일반적으로, 본 발명의 중합체는 당업계의 공지된 절차 중 임의의 하나에 의하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 하나 이상의 단량체는 화학식 (II)의 적어도 하나의 단량체 및 화학식 (III)의 적어도 하나의 단량체와 함께 중합되어, 이하에서 "COMA-MI" 중합체 (말레산 무수물과 말레이미드의 공중합체)로 불리는, 화학식 (IA), (IIB) 및 (IIIA)로 표시되는 바와 같은 각각의 단량체 반복단위를 함유하는 본 발명의 중합체를 형성할 수 있다. 후속하여 화학식 (IIB)의 말레산 무수물 반복단위를 적합한 반응 조건에 투입함으로써 부분적으로 또는 완전히 개환시켜, 이하에서 "ROMA-MI" 중합체 (개환 말레산 무수물 및 말레이미드 중합체)로 불리는, 본원에 기재된 바와 같은 화학식 (IIA)의 반복단위를 형성한다. 또한, 임의의 중합 방법을 사용하여 본 발명의 중합체를 형성할 수 있다. 일반적으로, 중합은 적합하게는 촉매 또는 개시제의 존재하에 바람직한 용매를 사용하여 용액 중에서 또는 덩어리(in mass)로, 및 두 경우 모두로 수행될 수 있다. 화학식 (I)의 단량체와 화학식 (II) 및 화학식 (III)의 단량체의 중합을 가져오는 임의의 공지된 촉매 시스템이 사용될 수 있다.

[0225] 유리하게는, 본 발명의 중합체는 임의의 공지된 유리 라디칼 중합 절차에 의하여 제조될 수 있음이 이제 밝혀졌다. 전형적으로는 유리 라디칼 중합 공정에서, 단량체는 유리 라디칼 개시제의 존재하에 승온 (약 50℃ 내지 약 150℃)에서 용매 중에서 중합된다. 그러나, 특정 상황에서는, 사용되는 개시제뿐만 아니라 사용되는 단량체의 타입에 따라 주위 온도 또는 주위 온도 이하의 온도(sub-ambient temperature)가 사용될 수 있다. 적합한 개시제는 아조 화합물 및 과산화물을 포함하며 이들에 한정되지 않는다. 아조 화합물의 비-제한적인 예는 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), (E)-디메틸 2,2'-(디아젠-1,2-디일)비스(2-메틸프로파노에이트) (AMMP), (E)-2,2'-(디아젠-1,2-디일)비스(2,4-디메틸펜탄니트릴) (ADMPN), 1,1'-아조비스(시클로헥산카보니트릴) (ABCN), 아조비스이소카프로니트릴 및 아조비스이소발레로니트릴을 포함한다. 과산화물의 비-제한적인 예는 과산화수소, tert-부틸히드로퍼옥사이드, 디-(터셔리)-부틸퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드 및 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드를 포함한다. 언급한 바와 같이, 다른 아조 화합물 및 과산화물을 비롯한 임의의 다른 공지된 개시제 또한 당해 중합 공정에 사용될 수 있다.

[0226] 전술한 유리 라디칼 중합 반응에 적합한 중합 용매는 탄화수소, 할로알칸 및 방향족 용매를 포함한다. 예시적인 탄화수소 용매는 알칸 및 시클로알칸, 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄 및 시클로헥산을 포함하며 이들에 한정되지 않는다. 예시적인 할로알칸 용매는 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소, 에틸 클로라이드, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 1-클로로프로판, 2-클로로프로판, 1-클로로부탄, 2-클로로부탄, 1-클로로-2-메틸프로판, 1-클로로펜탄, 및 FreonTM 112 할로카본 용매를 포함하며 이들에 한정되지 않는다. 예시적인 방향족 용매는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 클로로벤젠, 및 o-디클로로벤젠을 포함하며 이들에 한정되지 않는다. 디에틸 에테르, 테트라히드로푸란, 아세테이트 (예를 들어, 에틸 아세테이트) 및 기타 에스테르, 락톤, 케톤 (예를 들어, 메틸 에틸 케톤 (MEK)) 및 아미드와 같은 다른 유기 용매도 유용하다. 상기 용매 중 하나 이상의 혼합물이 중합 용매로서 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 사용된 용매는 시클로헥산, 톨루엔, 메시틸렌, 디클로로메탄 및 1,2-디클로로에탄을 포함한다.

[0227] 유리하게는, 전술한 바와 같이, 특히 중합체가 본원에 기재된 바와 같은 유리 라디칼 중합에 의해 제조되는 경우에 본 발명의 중합체는 제1 타입의 화학식 (IA)의 반복단위와 화학식 (IIB)의 말레산 무수물 또는 화학식 (IIIA)의 말레이미드 중 하나와의 교호적인 서열을 특징으로 한다는 것이 이제 밝혀졌다. 따라서, 본 발명의 중

합체는 일반적으로 약 40 몰% 내지 약 60 몰%의 화학식 (IA)의 반복단위를 포함한다. 나머지 반복단위는 화학식 (IIB) 및 (IIIA)의 반복단위의 조합으로부터 유래된다. 따라서, 일부 실시양태에서, 화학식 (IA):(IIB):(IIIA)의 반복단위의 몰비는 40:30:30, 40:40:20, 50:20:30, 50:25:25, 50:30:20, 50:40:10, 50:45:5, 60:20:20 등일 수 있다.

[0228] 또한, 전술한 바와 같이, 하나 이상의 별개 타입의 화학식 (IA)의 반복단위가 본 발명의 중합체에 존재할 수 있다. 따라서, 실시양태 중 하나에서, 본 발명의 중합체는 단지 하나 타입의 화학식 (IA)의 반복단위를 함유한다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 두 별개 타입의 화학식 (IA)의 반복단위를 함유한다. 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 둘 보다 많은 별개 타입의 화학식 (IA)의 반복단위를 함유한다. 유사하게, 화학식 (IIB) 및 (IIIA)의 반복단위의 다양한 상이한 타입이 본 발명의 중합체를 형성하는 데 사용될 수 있다.

[0229] 언급된 바와 같이, 상기에서 획득된 중합체는 이어서 적합한 반응 조건에 투입되어 화학식 (IIB)의 말레산 무수물 반복단위를 개환시킨다. 이러한 개환을 가져오는 임의의 공지된 방법이 본 발명의 당해 방법에 사용될 수 있다. 이러한 개환 반응의 비-제한적인 예는 중합체를 임의로는 적합한 염기 또는 산의 존재하에 적합한 알콜과 반응시키는 것을 포함한다. 알코올의 비-제한적인 예는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 옥탄올, 플루오로알칸올, 메톡시에탄올, 메톡시에톡시메탄올, 메톡시에톡시에탄올 등을 포함한다. 염기의 비-제한적인 예는 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼륨, 수산화세슘, 암모니아, 수산화암모늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화바륨 등을 포함한다. 다양한 다른 공지된 염기 염기가 또한 사용될 수 있다. 그 대표적인 예는 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드 (TMAH), 테트라에틸 암모늄 하이드록사이드 (TEAH), 피리딘, 이미다졸 등을 포함한다. 산의 비-제한적인 예는 아세트산, 트리플루오로아세트산, 황산, 염산, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, p-톨루엔술폰산, 벤젠술폰산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 언급한 바와 같이, 일부 실시양태에서, 개환은 또한 산 또는 염기 없이 수행될 수 있다.

[0230] 전술한 개환 반응은 당해 기술분야에서의 임의의 공지된 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 전형적으로, 이러한 반응은 염기 및 알콜의 존재하에 적합한 용매 또는 용매의 혼합물 중에서 수행된다. 염기 및 알콜의 예는 이미 전술하였다. 용매의 비-제한적인 예는 테트라하이드로퓨란 (THF), 아세트ونی트릴, 디메틸 아세타미드 (DMAc), 디메틸 술폭시드 (DMSO), N-메틸 피롤리돈 (NMP), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤(MEK), 톨루엔, 헥산, 물 및 이들의 임의 조합의 혼합물을 포함한다. 반응은 대기, 준대기 및 초대기 조건을 포함하는 적절한 온도에서 수행될 수 있다. 전형적으로, 사용된 반응 온도는 약 40 내지 90℃의 범위이고, 특정 실시양태에서 온도는 50 내지 80℃의 범위일 수 있고, 일부 다른 실시양태에서는 60 내지 70℃의 범위일 수 있다.

[0231] 본 발명에 따라 그렇게 형성된 ROMA-MI 중합체는, 이러한 전술한 시약과의 접촉에 의존하여, 말레산 무수물 반복단위의 완전 또는 부분적 개환을 유발하여 화학식 (IIA)의 반복단위를 형성할 것이다. 따라서, 이러한 ROMA 중합체는 화학식 (IA), (IIA) 및 (IIB)의 랜덤하게 질서를 이룬 반복단위뿐만 아니라 화학식 (IIIA)의 반복단위를 가질 수 있으며, 여기에서 화학식 (IIA)의 반복단위는 알콜과의 에스테르화도에 따라 이산(diacid) (즉, R_7 및 R_8 이 모두 수소), 모노에스테르 (즉, R_7 및 R_8 중 하나가 수소) 또는 디에스테르 (즉, R_7 및 R_8 이 모두 알킬 등)의 조합을 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시양태의 당해 측면에 따르면, 화학식 (IIA)의 말레산 무수물 반복단위의 개환 부분은 약 1 몰% 내지 약 100 몰% 정도이며; 일부 다른 실시양태에서는 40 몰%보다 높고; 일부 다른 실시양태에서는 60 몰%보다 높고; 일부 다른 실시양태에서는 80 몰%보다 높다. 일부 다른 실시양태에서, R_7 및 R_8 중 하나가 수소인 말레산 무수물 단위의 90 몰%보다 많은 단위가 개환된다. 즉, 이들 실시양태에서의 중합체는 R_7 및 R_8 중 하나가 수소인 화학식 (IIA)의 말레산 무수물 반복단위를 포함한다. 따라서, 개환된 말레산 무수물 반복단위는 모노 카복실산 (즉, R_7 및 R_8 중 하나는 수소)으로 부분 가수분해 또는 디카복실산 (즉, R_7 및 R_8 은 모두 수소)으로 완전 가수분해될 수 있다. 존재하는 유리 산의 양은 알콜로 에스테르화도를 조절함으로써 맞춤될 수 있다. 따라서, 실시양태 중 하나에서, 화학식 (IIA)의 말레산 무수물 반복단위에 존재하는 이산의 양은 약 0 몰% 내지 약 100 몰%이고; 일부 다른 실시양태에서는 약 20 몰% 내지 약 80 몰%이고; 일부 다른 실시양태에서는 약 40 몰% 내지 약 60 몰%이고; 일부 다른 실시양태에서는 약 45 몰% 내지 약 55 몰%이다. 즉, 화학식 (IIA)의 반복단위의 50 몰%가 이산인 경우, 반복단위의 나머지 부분은 에스테르화되고, 따라서 반복단위의 일부는 모노에스테르화되거나 디에스테르화되어 에스테르화된 반복단위의 무게 50%를 생성한다.

[0232] 본 발명에 따라 형성된 COMA-MI 및 ROMA-MI 중합체는 일반적으로 적어도 약 2,000의 중량 평균 분자량 (M_w)을 나타낸다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 적어도 약 6,000의 M_w 를 갖는다. 또 다른 실시양태에서,

본 발명의 중합체는 적어도 약 10,000의 M_w 를 갖는다. 일부 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 적어도 약 25,000의 M_w 를 갖는다. 일부 다른 실시양태에서, 본 발명의 중합체는 25,000 초과 M_w 를 갖는다. 중합체의 중량 평균 분자량 (M_w)은 예를 들어, 좁은 분포 폴리스티렌 표준으로 보정된 시차 굴절률 검출기와 같은 적절한 검출기와 보정 표준이 구비된 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의한 것과 같은 임의의 공지 기술로 측정될 수 있다.

[0233] 중합체 조성물/적용

[0234] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 실시양태는 또한 화학식 (IA)의 하나 이상의 노르보넨 타입 반복단위, 화학식 (IIB)의 하나 이상의 말레산 무수물 타입 반복단위 (COMA-MI), 및 전술한 및 후술하는 바와 같이 그로부터 생성된 화학식 (IIA)의 부분 또는 완전 개환된 말레산 무수물 타입 반복단위 (ROMA-MI), 및 화학식 (IIIA)의 하나 이상의 말레이미드 타입 반복단위를 포함하는 중합체를 함유하는 다양한 층 형성 감광성 중합체 조성물에 관한 것이다. 이러한 중합체 조성물은 광활성 화합물 (PAC), 에폭시 수지 및 용매를 추가로 함유할 수 있다. 또한, 이러한 조성물은 마이크로전자 디바이스 및 광전자 디바이스의 제조에서 자기-이미지화가 가능한 층으로서 유용한 막을 형성할 수 있다. 즉, 화학선에 이미지상 노광될 때, 이러한 층 (또는 막)은 현상되어 패턴화된 막을 형성할 수 있고, 여기에서 그러한 패턴은 막이 노광된 이미지를 반영한다.

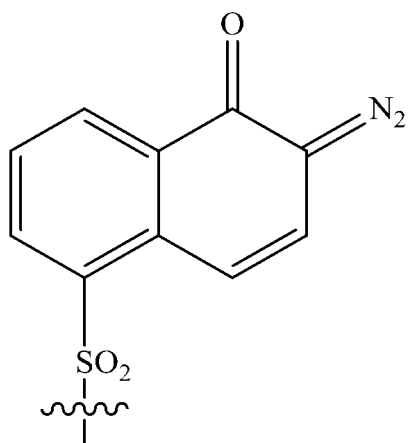
[0235] 이러한 방식으로, 그러한 마이크로전자 디바이스 및/또는 광전자 디바이스의 일부분이거나 그 일부분이 되는 구조가 제공될 수 있다. 예를 들어, 이러한 막은 액정 디스플레이 또는 마이크로전자 디바이스에서 저-k 유전층으로서 유용할 수 있다. 주목해야 할 것은 그러한 예는 이러한 자기-이미지화가 가능한 막에 대한 다수의 용도의 단지 일부에 불과하며, 그러한 예는 그러한 막 또는 이들을 형성하는 데 사용되는 중합체 및 중합체 조성물의 범위를 제한하지 않는다는 것이다.

[0236] 유리하게는, 본 발명의 중합체 조성물은 특히 유사한 용도에 대한 문헌에 보고된 몇몇 중합체와 비교할 때 몇 가지 바람직한 특성을 제공한다는 것이 이제 밝혀졌다. 예를 들어, 몇몇 스티렌-말레산 무수물 공중합체는 매우 높은 암시야 손실 (DFL)을 나타내어 이들을 포지티브 톤 (PT) 적용에 덜 바람직하게 함이 관찰되었다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 DFL 또는 비-노광 영역 막 두께 손실은 적절한 화학선에 이미지상 노광하고 적합한 현상액에서 현상한 후 막 두께 손실의 척도이다. 즉, 본 발명의 중합체 조성물을 막으로 캐스팅하고, 막의 비-노광 영역에서 현상 전후의 막 두께를 측정하고, 방사선에 노광되지 않은 막의 영역에서 막 두께의 %손실로서 보고한다. 일반적으로, DFL의 퍼센트가 높을수록 중합체 조성물의 성능이 떨어지며, 이는 막의 비-노광 영역이 현상에 보다 민감하고 따라서 현상액에 용해된다는 것을 의미한다. 또한 측정된 DFL은 사용된 현상 시간에 좌우된다. 일반적으로, 현상 시간이 길어질수록 DFL이 커진다.

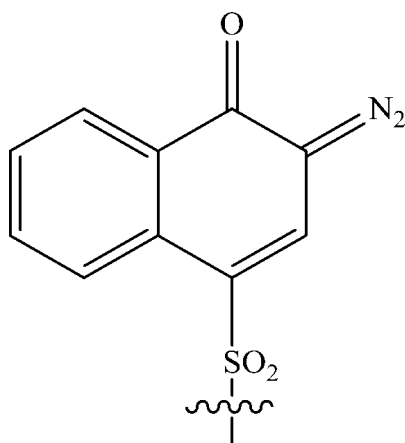
[0237] 놀랍게도, 본 발명의 조성물은 막의 비-노광 영역이 보다 짧은 현상 시간에서도 손실되지 않는다는 점에서 매우 낮은 DFL을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 일부 실시양태에서, 조성물의 DFL은 약 20% 미만일 수 있고; 일부 다른 실시양태에서 DFL은 25% 미만일 수 있고; 일부 다른 실시양태에서, DFL은 약 0% 내지 30%의 범위일 수 있다. 동시에, 본 발명의 조성물에 대한 현상 시간은 일반적으로 약 10초 내지 약 80초의 범위일 수 있고; 일부 다른 실시양태에서, 현상 시간은 약 20초 내지 약 60초의 범위일 수 있고; 일부 다른 실시양태에서 현상 시간은 약 30초 내지 약 40 초의 범위일 수 있다.

[0238] 또한, 유리하게도 본 발명의 조성물은 현상 용매, 예를 들어 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드 (TMAH)를 포함하는 수계 알칼리 현상액에서 우수한 용해 속도를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 이는 중합체 내의 말레이미드 반복단위의 몰 함량에 기초하여 추가로 맞춤될 수 있다. 일반적으로, 개환된 말레산 무수물 반복단위 및 말레이미드 반복단위의 물비를 현명하게 선택함으로써, 본 발명의 조성물의 용해 속도를 바람직한 범위로 제어하는 것이 이제 가능하다는 것이 현재 밝혀졌다. 일반적으로, 말레이미드 반복단위의 몰량을 증가시키는 것은 열 리플로우 특성을 개선시키면서 용해 속도를 낮추며, 이러한 측면은 막을 현상한 후 다운스트림 작업 동안 더욱 중요하게 된다. 또한, 본 발명의 조성물은 다양한 다른 바람직한 성질 중에서도 더욱 요구되는 리소그래피 해상도, 포토스피드 및 고도의 내약품성을 보유한다.

[0239] 또한, 본 발명의 조성물은 하나 이상의 광활성 화합물 (PAC)을 함유한다. 일반적으로, 포지티브 톤 조성물에 바람직한 효과를 가져올 수 있는 임의의 PAC가 본원에서 사용될 수 있다. 이들 감광성 조성물에 사용될 수 있는 적합한 광활성 화합물 (PAC)의 비-제한적인 예는 각각 구조식 (VIIa) 및 (VIIb)로 표시되는 바와 같은 1,2-나프토크논디아지드-5-술폰닐 모이어티 및/또는 1,2-나프토크논디아지드-4-술폰닐 모이어티와 같은 광활성 기를 포함한다.

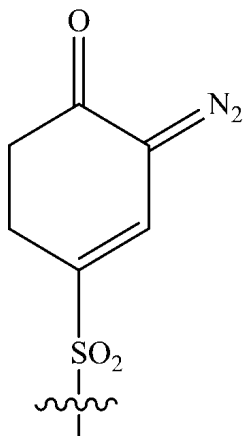


(VIIa)



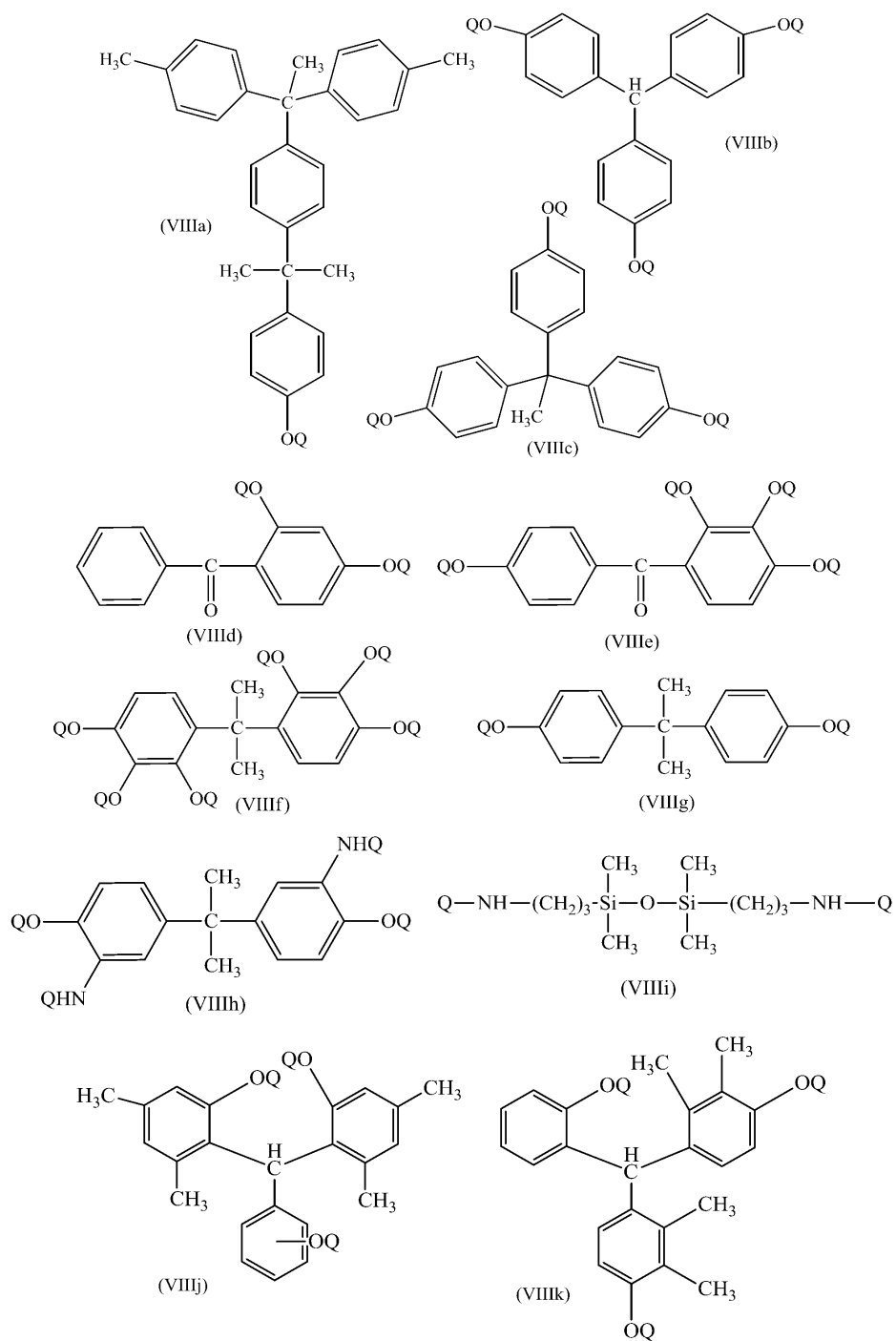
(VIIb)

이러한 다른 광활성 모이어티는 특히 구조식 (VIIc)으로 표시되는 술폰일 벤조퀴논 디아지드 기를 포함한다.

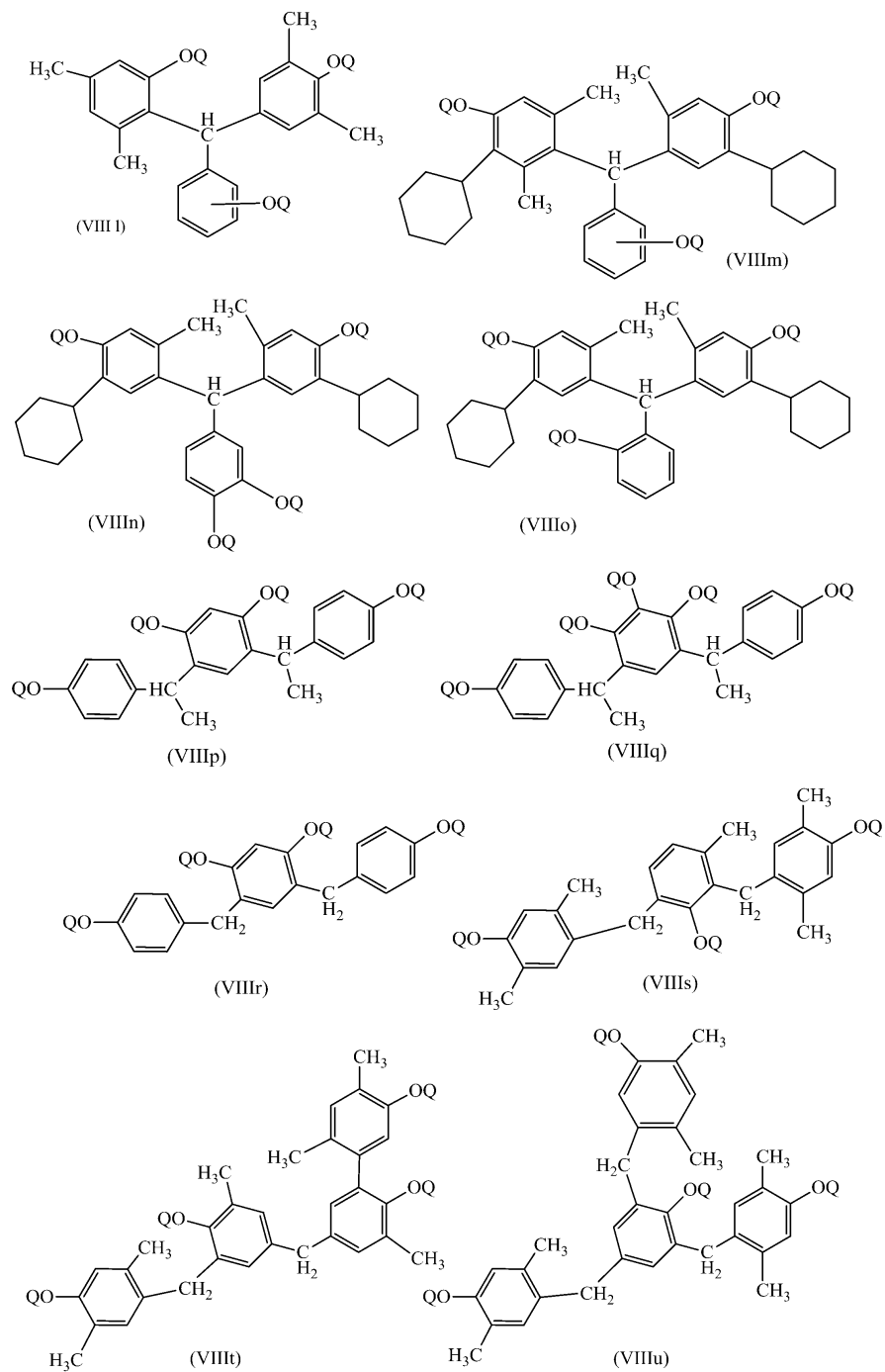


(VIIc)

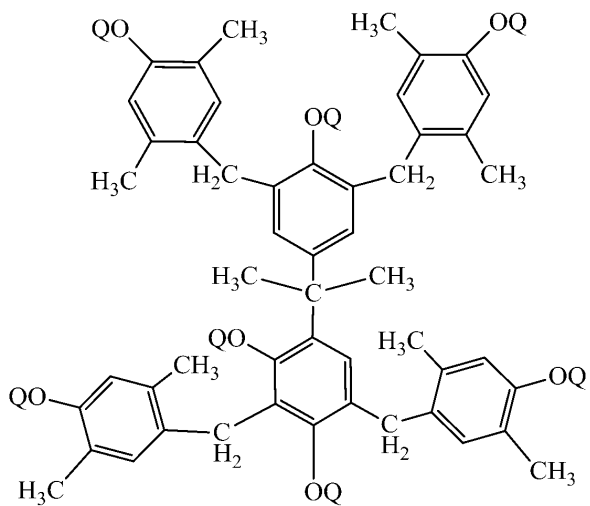
일반적으로, 화학식 (VIIa), (VIIb) 및/또는 (VIIc)의 관능기는 각각의 술폰일 클로라이드 (또는 다른 반응성 잔기)와 페놀 화합물, 예컨대 구조식 (VIIIa) 내지 (VIIIag)로서 총괄하여 하기에 나타낸 하나 이상의 예시적인 화합물의 에스테르화 생성물로서 감광성 조성물에 혼입된다. 따라서, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 형성할 때 그러한 에스테르화 생성물 중 임의의 하나 또는 둘 이상의 임의의 혼합물이 수지와 조합된다. 하기 식 (VIII)에서, Q는 구조 (VIIa), (VIIb) 또는 (VIIc) 중 어느 것을 나타낼 수 있다. 유리하게는, 감광성 조성물의 막 또는 층의 일부분이 적절한 전자기 방사선에 노광될 때, 이들 에스테르화 생성물은 카복실산을 생성하며, 이 카복실산은 그러한 막의 임의의 비-노광 부분과 비교하여 알칼리 수용액에서의 그러한 노광 부분의 용해도를 향상시킨다. 일반적으로, 이러한 감광성 물질은 수지, 즉 본 발명의 중합체의 100 중량부에 대해 1 내지 50 중량부 물질의 양으로 조성물에 혼입되며; 전형적으로는 약 2 내지 약 30 중량부이다. 여기에서 수지에 대한 감광성 물질의 특정 비는 비-노광부와 비교된 노광부의 용해 속도 및 원하는 용해 속도차를 달성하기 위해 필요한 방사선의 양의 함수이다.



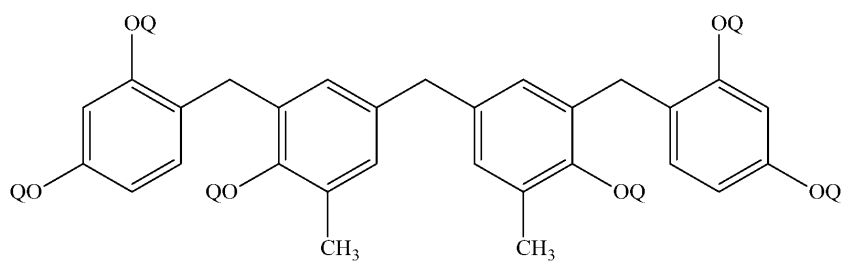
[0244]



[0245]

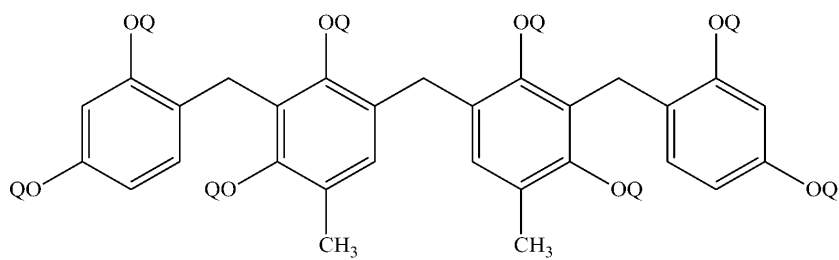


(VIIIv)

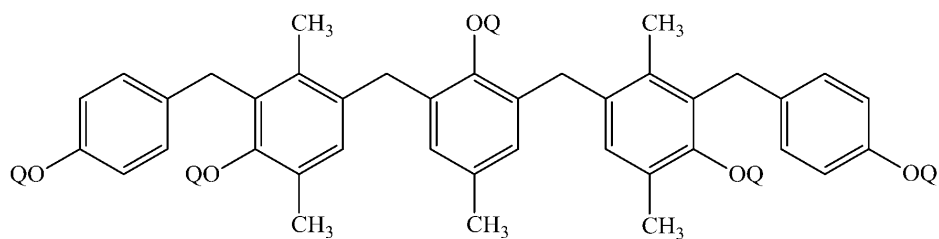


(VIIIw)

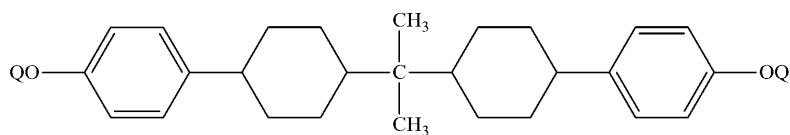
[0246]



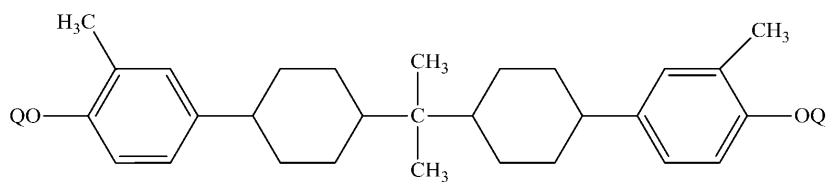
(VIIIx)



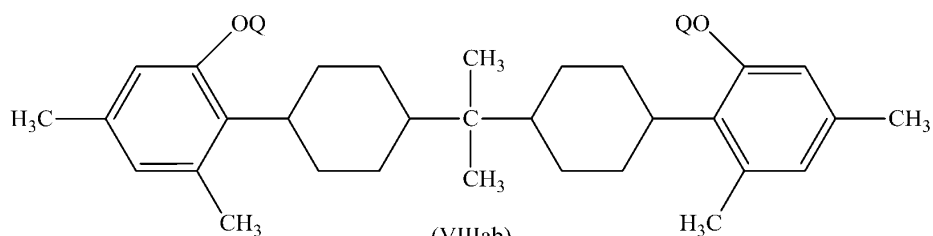
(VIIIy)



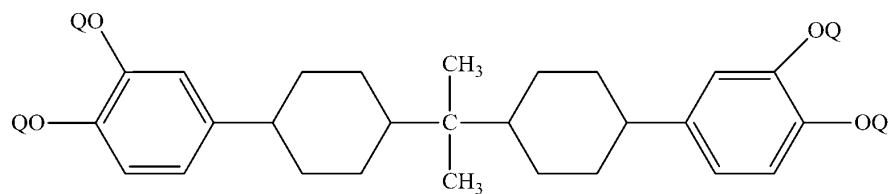
(VIIIz)



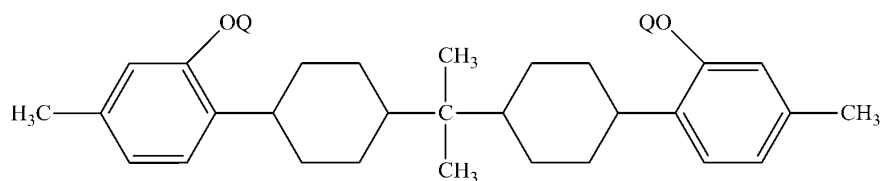
(VIIIaa)



(VIIIab)



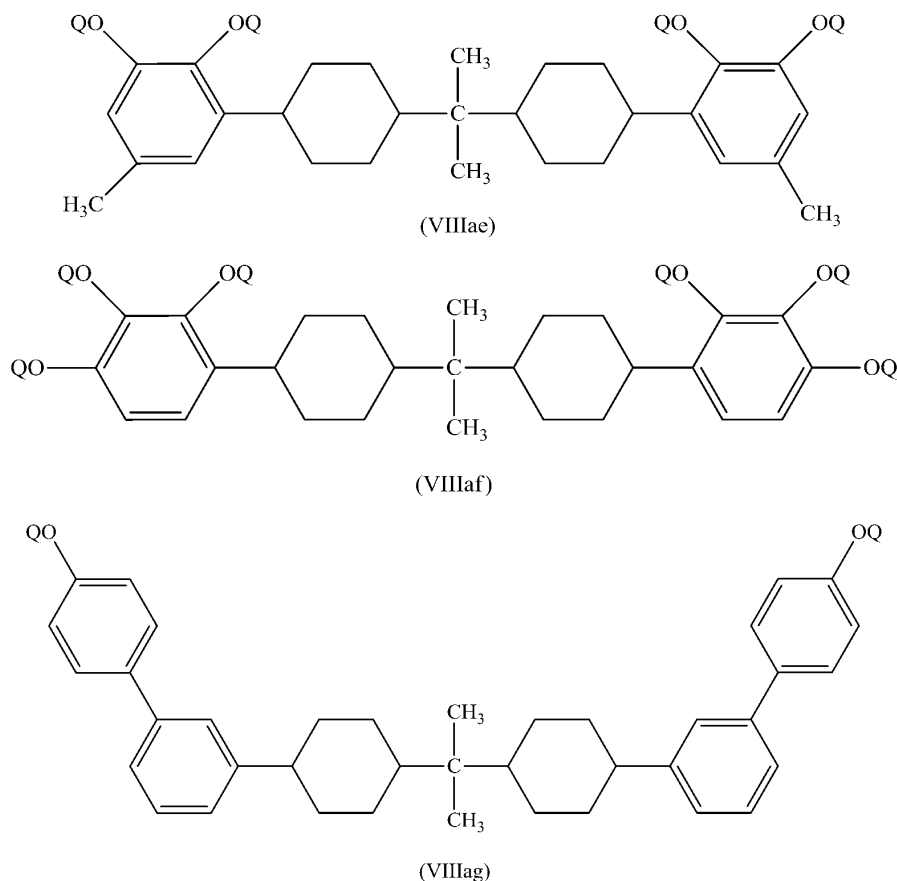
(VIIIac)



(VIIIad)

[0247]

[0248]



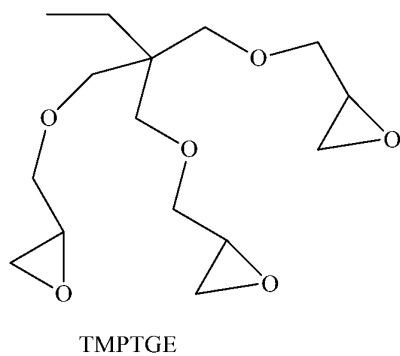
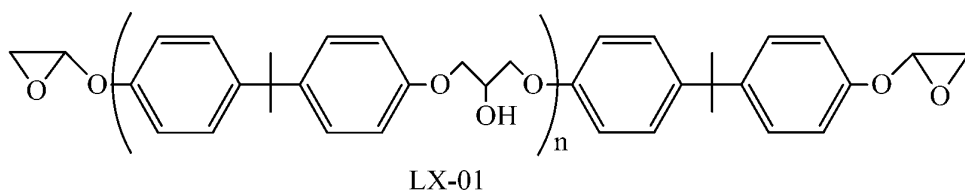
[0249]

[0250]

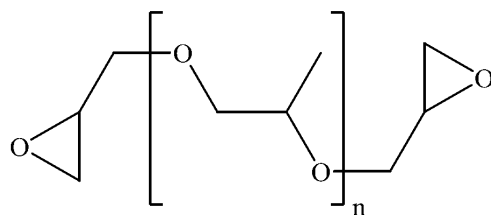
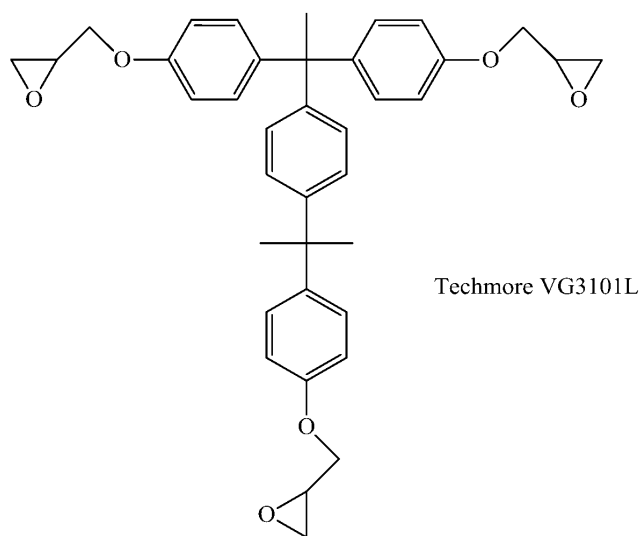
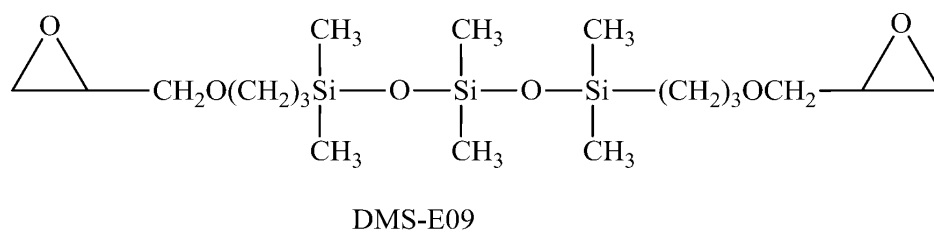
상기 열거된 화학식 (VIIIa) 내지 (VIIIag)의 PAC에서, Q는 화학식 (VIIa), (VIIb) 또는 (VIIc)의 광활성 모이 어티 중 어느 하나를 나타낸다. 상기 열거된 PAC 중 몇몇은 상업적으로 이용 가능하다. 예를 들어, 화학식 (VIIIc)의 PAC-5570 (캐나다 퀘벡 소재의 St. Jean Photochemicals Inc.), 화학식 (VIIId)의 SCL6 (미국 매사 추세츠 원첸든 소재의 Secant Chemicals Inc.), 화학식 (VIIIo)의 TrisP-3M6C-2-201 (본원에서는 TrisP로도 호 칭), 총괄적으로 화학식 (VIIIa)의 TS-200, TS-250 및 TS-300, 및 화학식 (VIIIe)의 4NT-300 (이들은 모두 일 본 지바 소재의 Toyo Gosei Co. Ltd. 제품). 주목해야 할 것은 타입 TS-200, TS-250 및 TS-300의 PAC의 경우, Q의 치환도는 사용된 제품에 따라 다양하다는 것이다. 예를 들어, TS-200은 Q의 67%, TS-250은 Q의 83%, TS-300은 Q의 100%로 치환되며, 비-치환 부분은 수소이다. 이들 경우의 각각에서의 Q는 기 (VIIa), (VIIb) 또는 (VIIc) 중 하나를 나타낸다.

[0251]

전술한 바와 같이 예시적인 에폭시 및 기타 가교결합 첨가제는 이하에 나타낸 바와 같이 비스페놀 A 에폭시 수 지 (LX-01, 여기에서 $n = 1$ 내지 2, 일본 오사카 소재의 Daiso Chemical Co.), 2,2'-((((1-(4-(2-(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)프로판-2-일)페닐)에탄-1,1-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(옥시))비스(메틸렌))비스(옥시란) (Techmore VG3101L, Mitsui Chemical Inc.), 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르 (TMPTGE-CVC, Specialty Chemicals, Inc.), 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(3-(옥시란-2-일메톡시)프로필)트리실록산 (DMS-E09, Gelest, Inc.), 액체 에폭시 수지 (D.E.R.TM 732, 여기에서 $n = 8$ 내지 10, 및 D.E.R.TM 736, 여기에서 $n = 4$ 내지 6, 모두 Dow Chemical Company 제품), 비스(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)메탄 (EPONTM 862, Hexion Specialty Chemicals, Inc.), 글리세롤의 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 에테르의 트리글리시딜 에테르 (Momentive Specialty Chemicals Inc.로부터 Heloxy 84 또는 GE-36으로 시판됨), 2-((4-(tert-부틸)페녹시)메틸)옥시란 (Momentive Specialty Chemicals Inc.로부터 Heloxy 65로 시판됨) 및 실리콘-변성 에폭시 화합물 (Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.로부터 BY16-115로 시판됨)을 포함한다:

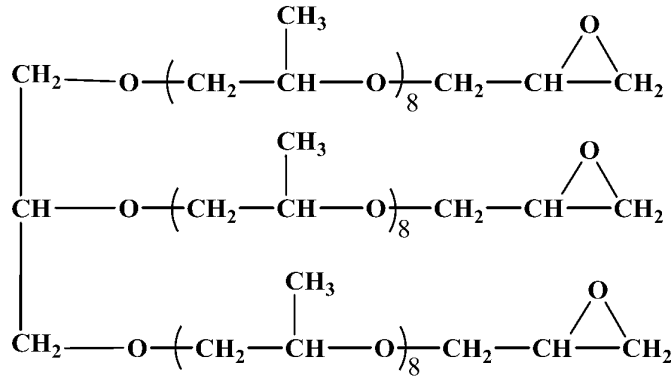
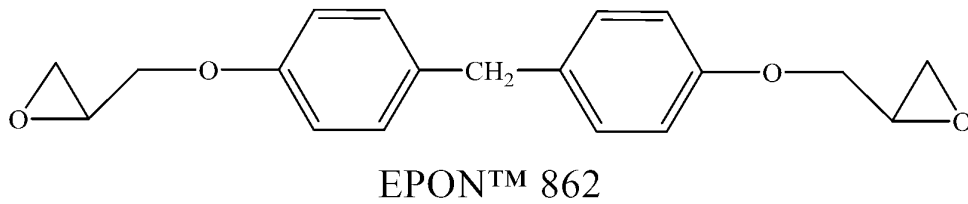


[0252]



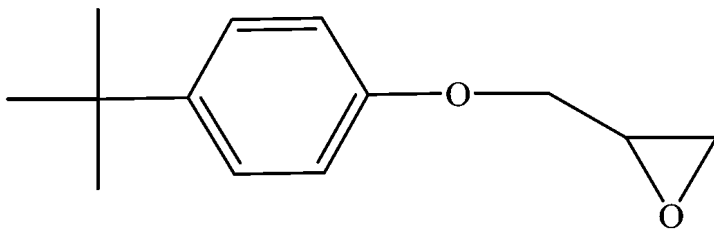
[0253]

[0254] D.E.R.TM 732, 여기에서 n = 8 내지 10, 및 D.E.R.TM 736, 여기에서 n = 4 내지 6



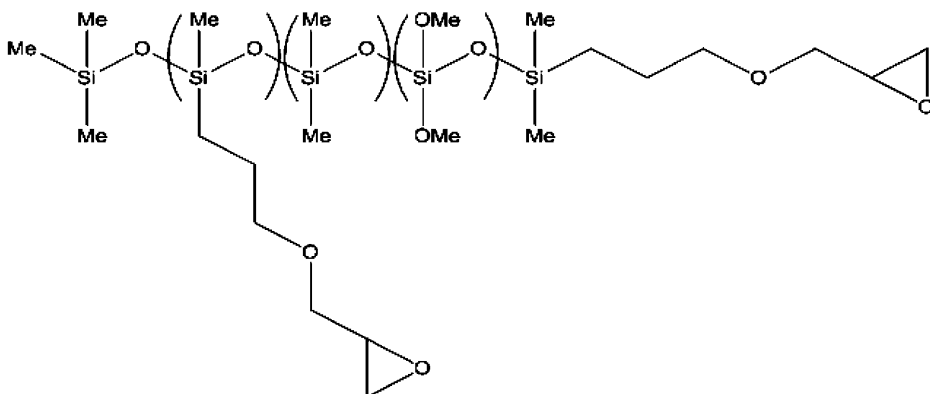
[0255]

[0256] 글리세롤의 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 에테르의 트리글리시딜 에테르, Momentive Specialty Chemicals Inc.로부터 Heloxy 84 또는 GE-36으로 시판;



[0257]

[0258] 2-((4-(tert-부틸)페녹시)메틸)옥시란, Momentive Specialty Chemicals Inc.로부터 Heloxy 65로 시판; 및



[0259]

[0260] Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd로부터 BY16-115로 시판되고 있는 실리콘-변성 에폭시 화합물.

[0261] 또 다른 예시적인 에폭시 수지 또는 가교결합 첨가제는 특히 Araldite MT0163 및 Araldite CY179 (Ciba Geigy 제조); 및 EHPE-3150 및 Epolite GT300 (Daicel Chemical 제조)을 포함한다.

[0262] 에폭시 화합물의 양은 또한 PAC에 대해 언급된 바와 같이 변할 수 있다. 그 양은 일반적으로 중합체의 약 0 내지 50 중량부 및 전형적으로 약 2 내지 약 30 중량부의 범위에서 변할 수 있지만, 이러한 물질의 다른 유리한 양이 본 발명의 범위 내에서 적절히 포함될 수 있다. 또한, 본원에서 열거된 바와 같은 하나 이상의 상이한 타

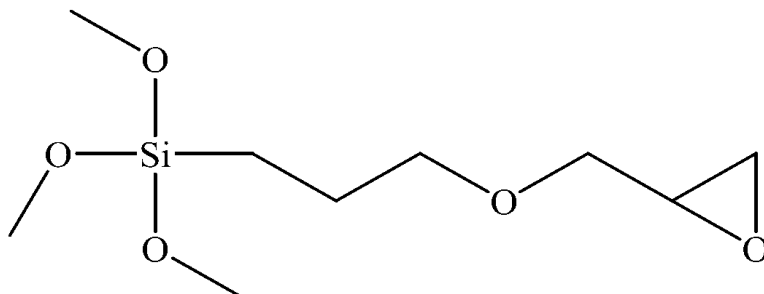
입의 에폭시 화합물이 본 발명의 조성물에 사용될 수 있고, 따라서 각각의 양은 필요에 따라 변화될 수 있다.

[0263] 유리하게는, 본 발명의 조성물에 있어서 에폭시 화합물을 현명하게 선택하면 소정의 예상치 못한 이점을 제공할 수 있음이 이제 밝혀졌다. 예를 들어, 소정의 바람직한 에폭시 당량 및 LogP를 갖는 에폭시 화합물이 소정의 놀라운 이점을 제공한다는 것이 이제 밝혀졌다. 본원에서 사용된 바와 같이, "LogP"는 분배 계수 (P)의 척도, 즉 평형 상태에서의 두 비-혼화성 상(물 및 1-옥탄올)의 혼합물 중의 화합물의 농도의 비율이다. 일반적으로 LogP 값이 낮을수록 이러한 에폭시 화합물의 수중 혼화성이 높아진다. 이러한 이점은 특히 향상된 DFL 특성 및 열 리플로우 특성을 포함한다. 이들 특징은 후속하는 특정 예로부터 보다 분명해진다. 또한 주목해야 할 것은 본 발명으로부터 수득되는 다양한 이점은 본원에 이미 기재된 바와 같은 다수의 요인에 좌우되며, 그 중 일부는 당업자에 의하여 용이하게 이해될 수 있다는 것이다. 따라서, 일부 실시양태에서, 본 발명의 감광성 조성물은 약 200보다 큰 에폭시 당량을 갖는 에폭시 화합물을 함유한다. 다른 실시양태에서, 이러한 에폭시 당량은 약 200 내지 400 또는 그 이상의 범위일 수 있다. 또한, 이러한 에폭시 화합물의 LogP 값은 약 -0.3 내지 약 -0.8의 범위일 수 있고; 다른 실시양태에서, 이러한 LogP 값은 약 -0.4 내지 약 -0.6이다. 일부 실시양태에서, 에폭시 화합물은 약 300 내지 400 당량 및 약 -0.3 내지 -0.4의 LogP를 갖는다.

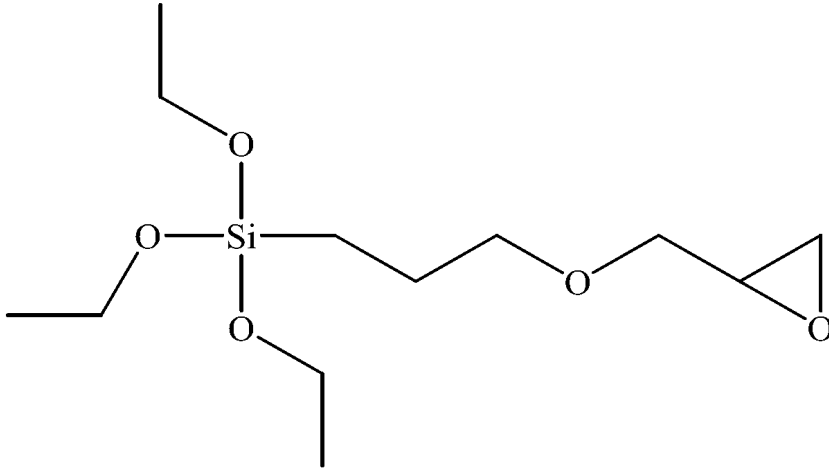
[0264] 본 발명의 예시적인 실시양태는 본 발명에 따른 중합체 조성물을 제형화하고 사용하는 데 필요한 것과 같은 다른 적합한 성분 및/또는 물질을 포함할 수 있음이 이해될 것이다. 이러한 다른 적합한 성분 및/또는 물질은 증감제 성분, 용매, 촉매 제거제(scavenger), 접착 촉진제, 안정화제 및 반응성 희석제로부터 선택된 하나 이상의 성분을 포함한다.

[0265] 본 발명에 따른 중합체 조성물은 조성물 및 결과로서 생성되는 층 양쪽 모두의 특성, 예를 들어 노광 방사선의 원하는 파장에 대한 조성물의 감도를 개선시킬 목적으로 유용할 수 있는 임의의 성분을 추가로 함유할 수 있다. 이러한 임의의 성분의 예는 용해 촉진제, 계면활성제, 실란 커플링제, 레벨링제, 향산화제, 난연제, 가소제, 가교결합제 등과 같은 다양한 첨가제를 포함한다. 이러한 첨가제는 용해 촉진제로서 비스페놀 A 및 5-노르보넨-2,3-디카복실산, TSF4452 (Toshiba Silicone Co., Ltd)와 같은 실리콘 계면활성제, γ -아미노프로필 트리에톡시실란과 같은 실란 커플링제, γ -(메타크릴로일옥시프로필)트리에톡시실란과 같은 레벨링제, 펜타에리스리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트) (IRGANOX™ 1010, BASF), 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시-옥타데실 에스테르 벤젠프로판산 (IRGANOX™ 1076, BASF) 및 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-페닐)프로피오네이트] (IRGANOX™ 1035, BASF)와 같은 향산화제, 트리알킬포스페이트 또는 다른 유기 인 화합물과 같은 난연제, 및 폴리(프로필렌 글리콜)과 같은 가소제를 포함하며 그들에 한정되지 않는다.

[0266] 또한, 광-이미지화가 가능한 층의 형성에 사용되는 본 발명의 조성물에 그의 기계적 특성 및 기타 특성이 원하는대로 맞춤될 수 있도록 다양한 다른 첨가제/성분이 첨가될 수 있다. 또한, 열 및/또는 광 방사에 대한 중합체의 안정성을 증가시키는 것을 포함하여 가공성을 변경시키기 위해 다른 첨가제가 사용될 수 있다. 이와 관련하여, 첨가제는 가교결합제, 접착 촉진제 등을 포함할 수 있으며, 이들에 한정되는 것은 아니다. 그러한 화합물의 비-제한적인 예는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상업적으로 입수 가능한 물질은 그러한 거래명으로 표시된다.

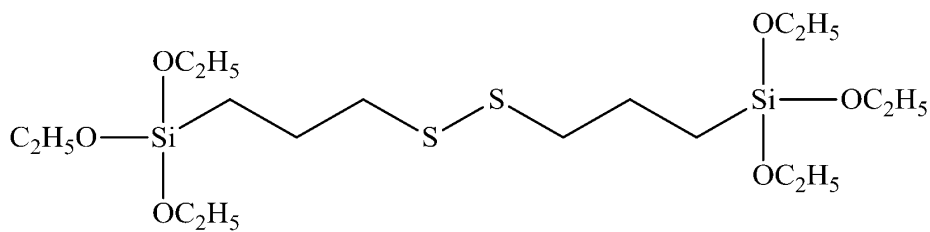


[0267] [0268] 트리에톡시(3-(옥시란-2-일메톡시)프로필)실란, 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란 (KBM-403E, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)으로도 통칭;



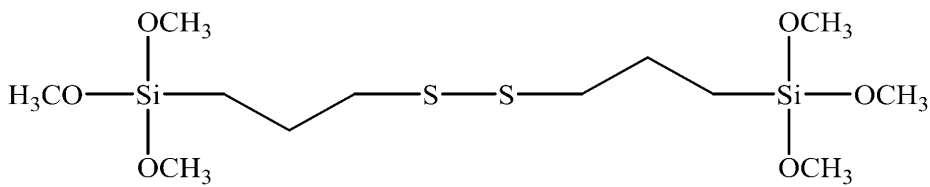
[0269]

[0270] 트리에톡시(3-(옥시란-2-일메톡시)프로필)실란, 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란 (KBE-403, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)으로도 통칭;



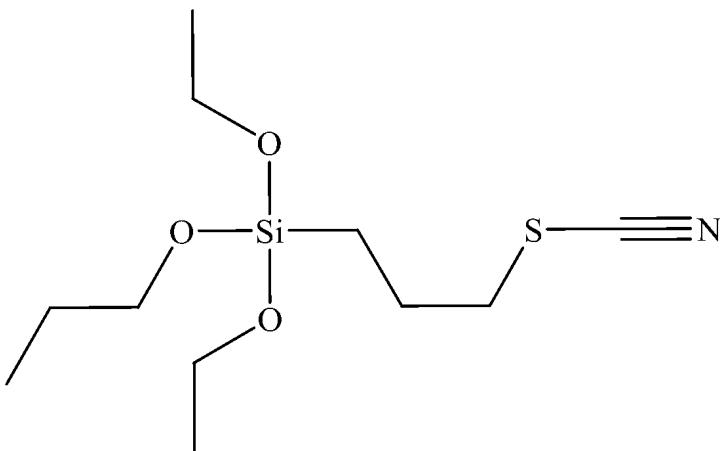
[0271]

[0272] ((트리에톡시실릴)프로필)디설파이드 (Si-75 또는 Si-266, Evonik);



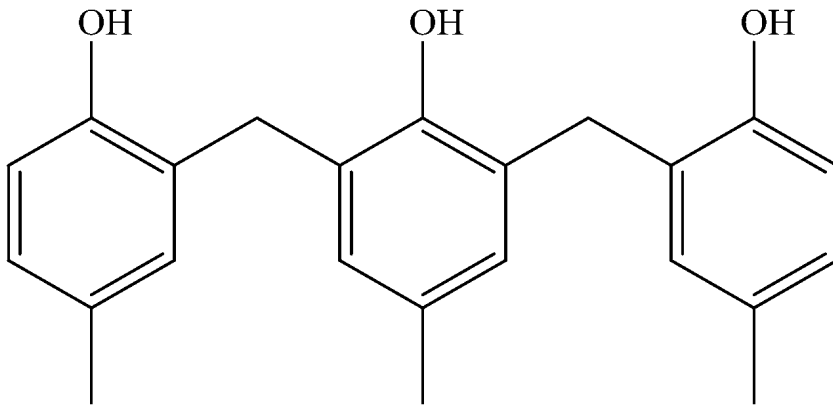
[0273]

[0274] ((트리메톡시실릴)프로필)디설파이드;



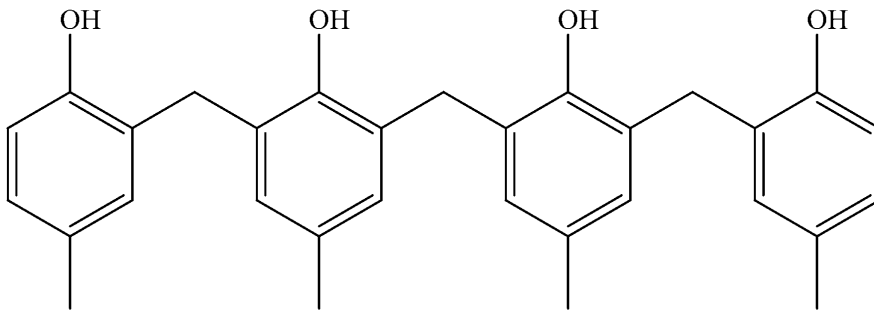
[0275]

[0276] 디에톡시(프로폭시)(3-티오시아나토프로필)실란, Gelest로부터 SIT-7908.0로 시판;



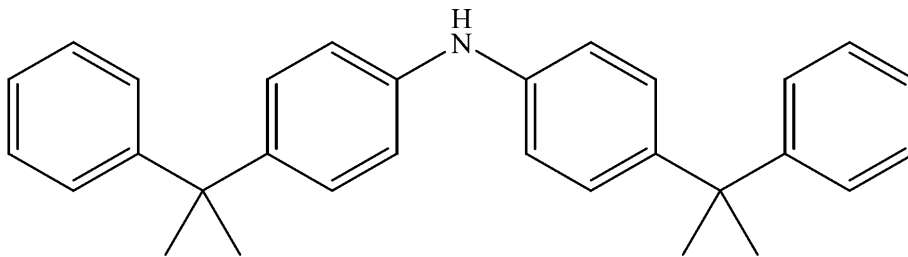
[0277]

[0278] 2,2'-((2-히드록시-5-메틸-1,3-페닐렌)비스(메틸렌))비스(4-메틸페놀) (AO-80, TCI Japan);



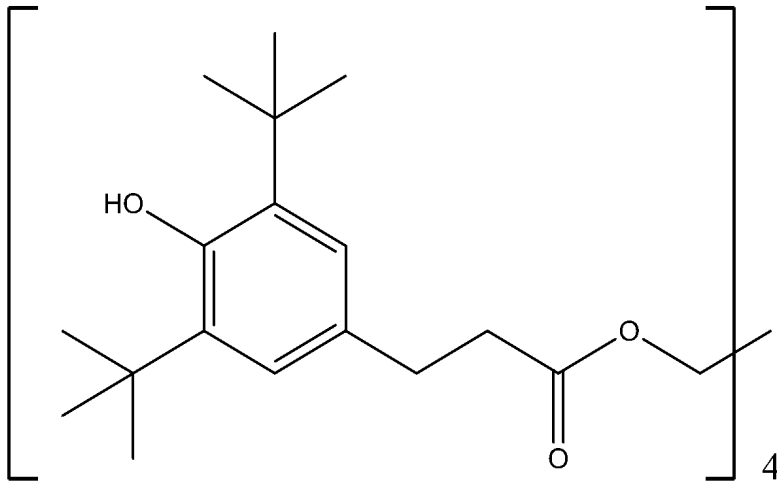
[0279]

[0280] 6,6'-메틸렌비스(2-(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀) (4-PC);



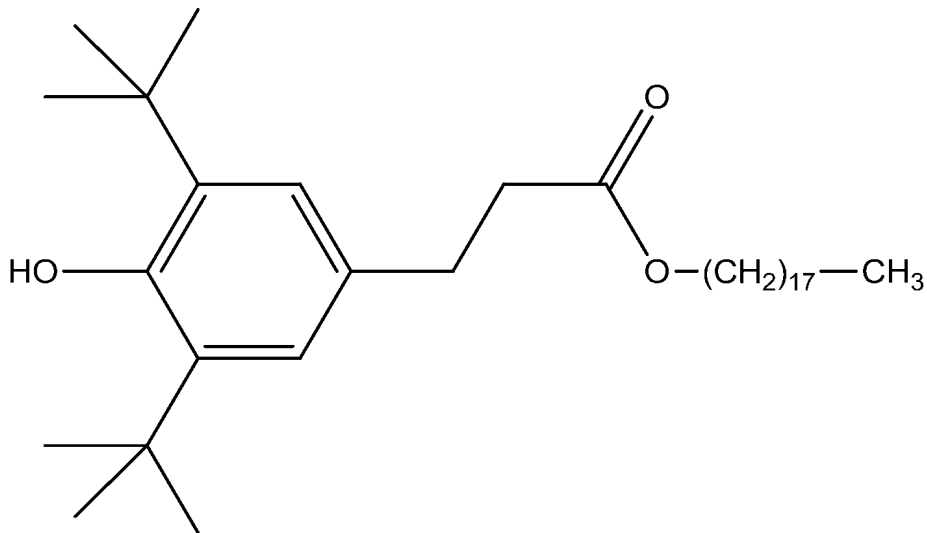
[0281]

[0282] 비스(4-(2-페닐프로판-2-일)페닐)아민, Addivant로부터 Naugard-445로 시판;



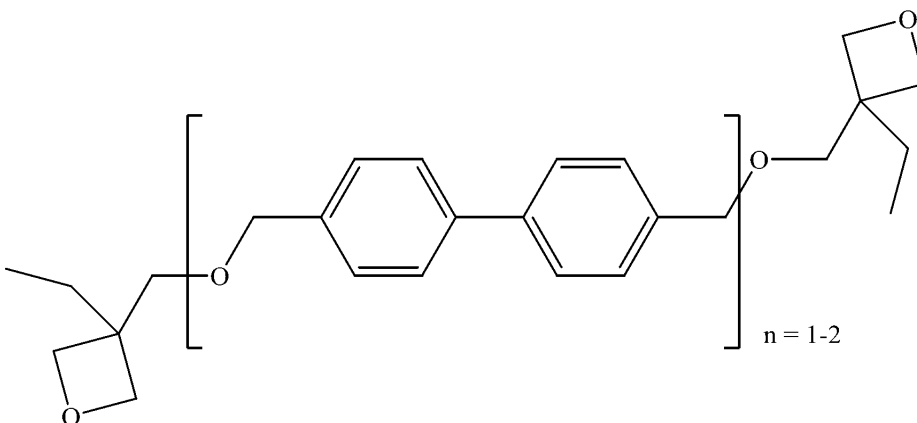
[0283]

[0284] 펜타에리스리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트) (Irganox 1010, BASF);



[0285]

[0286] 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시-옥타데실 에스테르 벤젠프로판산 (Irganox 1076, BASF); 및

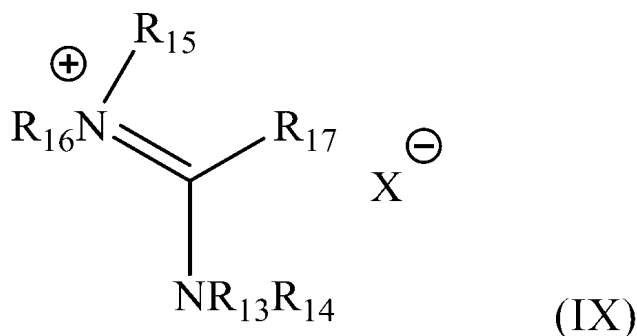


[0287]

[0288] 3,3'-[[1,1'-비페닐]-4,4'-디일비스(메틸렌옥시메틸렌)]비스[3-에틸-옥세탄]

[0289] 유리하게는, 특성의 열 염기 발생제 (TBG)가 본 발명의 감광성 조성물에 특히 본원에 기재된 바와 같은 열 경화

단계 동안 유용하다는 것이 또한 밝혀졌다. 이러한 열 염기 발생제의 일부 예는 화학식 (IX)의 아미딘 화합물을 포함한다:



[0290]

[0291]

상기 식에서, 각각의 R_{16} 은 수소 또는 $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ 알킬로부터 독립적으로 선택되고;

[0292]

R_{13} , R_{14} 및 R_{17} 은 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 수소, 메틸 또는 에틸 기, 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 $(\text{C}_3\text{-C}_{12})$ 알킬 기; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로 원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 $(\text{C}_3\text{-C}_{12})$ 헤테로 알킬 기; $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ 아릴 기; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로 원자를 갖는 $(\text{C}_5\text{-C}_{10})$ 헤테로아릴 기로부터 선택되거나; 또는 R_{16} , R_{17} , R_{13} 및 R_{14} 는 임의의 개 재 원자와 함께 및 이들의 임의의 조합으로 하나 이상의 시클릭 알킬 또는 헤테로알킬 기를 형성하고;

[0293]

R_{15} 는 수소 또는 $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ 알킬이며;

[0294]

X^{\ominus} 는 할라이드, 술포네이트, 메탄술포네이트, 트리플루오로메탄술포네이트 또는 카복실레이트 음이온이다.

[0295]

독점적인 아미딘 염인 K-PURE[®] CXC-1761은 King Industries로부터 입수할 수 있으며, 또한 구체적인 예에서 하기에서 더 논의되는 바와 같이 TBG로서 평가되었다. 본 발명에 따른 열적으로 활성화된 염기 발생제 중 일부는 일반적으로 카복실레이트 음이온을 갖는 염이다. 이러한 염은 효과적인 활성화 온도로 가열될 때 유리 염기를 방출시킴을 특징으로 하여, 그 유리 염기는 첨가제와 본 발명의 조성물 실시양태의 기재 중합체와의 가교결합을 일으키기에 충분한 염기성을 갖는다. 또한, 문헌에 공지되어 있는 TBG의 다양한 다른 예가 본 발명의 감광성 조성물을 형성하는 데 사용될 수 있음을 또한 주목해야 한다. 이러한 TBG의 비-제한적인 예는 첨가제와 본 발명의 조성물에 포함되는 중합체와의 가교결합을 일으키는 적절한 온도에 노출시 유리 염기를 형성하는 이미다졸 화합물, 구아니딘 화합물 및 포스포젠 화합물을 포함한다.

[0296]

본 발명의 실시양태에서, 이들 성분은 일반적으로 용매에 용해되고 바니시 형태로 제조되어 사용된다. 용매로서는 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), γ -부티로락톤 (GBL), N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc), 디메틸설폭사이드 (DMSO), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디부틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 (PGME), 디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 부틸 락테이트, 메틸에틸케톤 (MEK), 메틸아밀케톤 (MAK), 시클로헥사논, 테트라히드로푸란, 메틸-1,3-부틸렌글리콜 아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜-3-모노메틸에테르, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 둘 이상을 임의로 선택하여 이들을 혼합하여 사용할 수 있거나 이들의 임의 조합으로 사용될 수 있다.

[0297]

전술한 바와 같이, 본 발명의 일부 실시양태는 본 발명에 따른 중합체 조성물 실시양태의 막으로부터 형성된 적어도 하나의 자기-이미지화가 가능한 층을 포함하는, 광전자 구조물과 같은 구조물을 포함한다. 전술한 바와 같이, 이러한 조성물 실시양태의 중합체는 노르보넨 타입 단량체로부터 유래한 화학식 (IA)의 적어도 하나의 반복 단위, 말레산 무수물 타입 단량체로부터 유래한 화학식 (IIA) 또는 (IIB)의 적어도 하나의 반복 단위, 및 말레이미드 타입 단량체로부터 유래한 화학식 (IIIA)의 적어도 하나의 반복 단위를 포함한다. 또한 언급된 바와 같이, 중합체 조성물 실시양태는 적어도 하나의 캐스팅 용매, 본원에 열거된 바와 같은 하나 이상의 광활성 화합물 (PAC) 및 전술한 바와 같은 하나 이상의 에폭시 수지를 추가로 포함한다.

[0298]

본 발명의 전술한 구조 실시양태는 먼저 적절한 기관 상에 중합체 조성물을 캐스팅하여 그 층을 형성시킨 후 기

판을 적절한 시간 동안 적절한 온도로 가열함으로써 손쉽게 형성되며, 여기에서 그러한 시간 및 온도는 본질적으로 그러한 조성물의 모든 캐스팅 용매를 제거하기에 충분하다. 이러한 제1 가열 후에, 층은 적절한 파장의 화학선에 이미징상 노광된다. 당업자가 알고 있는 바와 같이, "포지티브 톤" 조성물에 대해, 전술한 이미징상 노광은 층의 노광부에 함유된 PAC가 염기 수용액 (일반적으로 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드 (TMAH)의 용액)에 대한 그러한 노광부의 용해 속도를 향상시키는 화학 반응을 겪도록 한다. 이러한 방식으로, 이러한 노광부가 제거되고 비-노광부는 남게 된다. 다음으로, 제2 가열을 수행하여 중합체의 일부분을 에폭시 첨가제와 가교결합 시킴으로써 본질적으로 이러한 비-노광부의 중합체를 "경화"시켜 본 발명의 전술한 구조 실시양태를 형성한다.

[0299] 다시 한번 주목해야 할 것은 제2 가열 단계는 이미징화 되고 현상된 층에 대해 수행된다는 것이다. 제2 가열의 당해 단계에서, 중합체 층의 열 경화는 첨가된 첨가제, 예컨대 에폭시 및/또는 본원에 기술된 바와 같은 다른 가교결합제로 달성될 수 있다.

[0300] 하기 실시예는 사실상 제한적이지 않으며, 본 발명에 따른 중합체 실시양태를 제조하는 방법을 설명한다. 이러한 실시예는 본원에서 시클릭 올레핀 말레산 무수물-말레이미드 중합체 (COMA-MI)로 언급되는 전술한 중합체를 먼저 형성하는 것을 설명한다. 또한, 이러한 실시예는 본원에서 ROMA-MI 중합체로 언급되는 그러한 COMA-MI 중합체의 개환 유사체를 형성하는 것을 기술한다.

[0301] 또한 주목해야 할 것은 하기 실시예는 본 발명의 특정 화합물/단량체, 중합체 및 조성물의 제조 및 사용 방법의 상세한 설명이라는 것이다. 상세한 제조는 상기 개시된 보다 일반적으로 기술된 제조방법의 범위 내에 있고, 그를 예시하는 역할을 한다. 실시예는 단지 예시적인 목적을 위해 제시된 것이며, 본 발명의 범위에 대한 제한으로서 의도되지 않는다. 실시예 및 명세서 전반에 걸쳐서 사용되는 바와 같이, 단량체 대 촉매의 비는 몰 대 몰 기준이다.

[0302] 실시예 (일반)

[0303] 달리 지시되지 않는 한, 하기 실시예에서는 하기 정의가 사용되었다:

[0304] PENB: 5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔; DecNB: 5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔; NBTON: 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔; MA: 말레산 무수물; AIBN: 아조비스이소부티로니트릴; THF: 테트라히드로푸란; EtOAc: 에틸 아세테이트; MeOH: 메탄올; NMP: N-메틸-2-피롤리돈; PGMEA: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; TMPTGE: 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르; COMA-MI: 시클릭 올레핀 말레산 무수물 말레이미드 중합체; ROMA-MI: 개환 말레산 무수물 시클릭 올레핀 말레이미드 중합체; Irganox 1010: 펜타에리스리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로파오네이트); Si-75: ((트리에톡시실릴)프로필)디술폰아이드; KBM-403E: 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란; GE-36: 글리세롤의 폴리(옥시프로필렌)에폭사이드 에테르의 트리글리시딜 에테르; EPON 862: 비스(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)메탄; TS: 총 고형분; HPLC: 고성능 액체 크로마토그래피; GPC: 겔 투과 크로마토그래피; M_w : 중량 평균 분자량; M_n : 수 평균 분자량; PDI: 다분산 지수; FT-IR: 푸리에 변환-적외선; NMR: 핵자기 공명; TGA: 열중량 분석. N-시클로헥실말레이미드 및 N-페닐말레이미드는 TCI America로부터 구입하였다.

[0305] 말레이미드 단량체

[0306] 하기 실시예 1은 N-헥실말레이미드의 제조를 설명한다. 본원에 기술된 바와 같은 다양한 다른 말레이미드 단량체는 이 절차를 사용하고 적절한 출발 물질을 사용하여 제조될 수 있다.

[0307] 실시예 1

[0308] N-헥실말레이미드

[0309] 온도계, 딥 스타크 트랩이 부착된 환류 응축기, 질소 가스 주입구 및 기계적 교반기가 장착된 적당한 크기의 용기에 질소 분위기 하에서 크실렌 (1600 g, Acros Organics) 및 말레산 무수물 (176 g; Acros Organics)을 넣고, 온도를 40°C로 상승시켰다. 크실렌 용액을 용액이 균질해질 때까지 교반하였다. N-헥실아민 (174 g; Acros Organics)을 플라스크에 30분의 기간에 걸쳐 적가하였다. 발열 반응이 일어났고, 반응 용액의 온도가 70°C로 상승했다. 에틸-디-이소프로필아민 (10.4 g, Acros Organics), 실리카겔 (40-60 Å; 160 g; Acros Organics), o-인산 (80 g; Fisher), 징크 아세테이트 (1.2 g; Acros Organics) 및 2,6-디메틸-4-tert-부틸페놀 (1.2 g; Sigma-Aldrich)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 이어서 온도를 140°C로 증가시키고 반응 혼합물을 3 시간 동안 환류시켰다. 반응 중에 생성된 물을 크실렌과의 공비 혼합물로서 제거하고, 약 33.1 mL의 물을 수집 하였다. 3 시간 후 가열을 중단하고 반응기를 실온으로 냉각시켰다. 교반을 멈추고 유기상을 경사제거하였다. 잔류

고체를 분쇄하고 800 mL의 크실렌으로 린스하였다. 상기 크실렌을 경사제거하고 회수된 반응액에 첨가하였다. 크실렌 용액을 500 g의 5% 중탄산나트륨 용액으로 20분 동안 교반함으로써 세척하였다. 교반을 중단하고 30분 후에 유기상 및 수성상을 분리하고 유기상을 500 g의 탈이온수로 2회 세척하였다. 유기상을 분리하고, 크실렌을 감압하에 제거하여 표제 화합물 (142.4 g, 46% 수율, GC 분석으로 측정하여 99% 순도)을 수득하였다.

[0310] COMA-MI 중합체

[0311] 하기 실시예 2는 본 발명의 COMA-MI 중합체의 제조를 설명한다. 본 발명의 다양한 다른 COMA-MI 중합체는 적절한 출발 물질을 사용하여 유사하게 제조될 수 있다.

[0312] 실시예 2

[0313] PENB/MA/N-페닐말레이미드 중합체

[0314] 적절한 크기의 반응 용기에 무수 에틸 아세테이트 (100 g; Acros Organics), 말레산 무수물 (MA) (43.6 g, Acros Organics), 페닐노르보넨 (PENB) (97.9 g) 및 N-페닐말레이미드 (8.6 g)를 넣었다. 반응 용기를 밀봉하고, 질소 분위기로 블랭킷 처리하고, 65°C로 가열한 다음, 균질 용액이 수득될 때까지 교반하였다. 균질 용액에 15분 동안 질소 가스를 살포하여 용존 산소를 제거하였다. 반응 플라스크에 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) (AIBN) (8.1 g; Sigma-Aldrich)를 첨가하고, 반응 용액을 17시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고 에틸 아세테이트 (EtOAc) (750 g)로 희석시켰다. 반응 혼합물을 1 L 분액 깔대기에 옮기고 용액이 혼탁해질 때까지 헵탄 (150 g)으로 추가로 희석시켰다. 헵탄 (2 kg)에 침전시키고 여과에 의해 고체를 회수함으로써 표제 중합체를 단리시켰다. 중합체를 45°C에서 18 시간 동안 진공 (1 torr) 하에서 건조시켜 담황색 고체로서의 표제 삼원중합체 (116.5 g, 수율 77.6%)를 수득하였다. GPC로 측정한 분자량은 $M_n = 5,150$; $M_w = 9,730$; PDI = 1.9이었다. ^1H NMR로 측정한 중합체의 몰 조성은 PENB/MA/N-페닐말레이미드 = 48/48/4이었다.

[0315] ROMA-MI 중합체

[0316] 실시예 3은 실시예 2의 COMA-MI 중합체의 말레산 무수물 반복단위를 메탄올로 개환하는 방법을 설명한다. 본 발명의 다양한 다른 ROMA-MI 중합체는 말레산 무수물 반복단위를 개환하기 위한 다양한 다른 알콜을 포함하는 적절한 출발 물질을 사용하여 유사하게 제조될 수 있다.

[0317] 실시예 3

[0318] 실시예 2의 PENB/MA/N-페닐말레이미드의 ROMA-MI 중합체

[0319] 적절한 크기의 반응 용기에 실시예 2의 중합체 (25 g) 및 테트라히드로푸란 (THF) (75 mL; Fisher)을 넣고, 균질 용액이 수득될 때까지 주위 온도에서 교반하였다. 반응 용액을 질소 분위기로 블랭킷 처리하였다.

[0320] 별도의 용기에서, 수산화나트륨 (NaOH) (2.2 g; Acros Organics) 및 메탄올 (22.5 g; Fisher)을 균질 용액이 수득될 때까지 주위 온도에서 혼합하였다. 메탄올성 NaOH 용액을 상기 중합체 용액에 적가하여 중합체 염의 현탁액을 반응 용기내에 형성시켰다. 이어서 그 용액을 투명하고 약간 점성의 반응 용액이 수득될 때까지 16시간 동안 교반하였다. 농염산 (HCl) (6.6 g; Fisher)을 천천히 첨가하고, 결과로서 생성된 혼합물을 20분 동안 교반하였다. 반응 용액을 분액 깔대기로 옮기고 2개의 상으로 분리시켰다. 보다 농밀한 수성상을 제거하고, 유기상을 염수 (12.5 g)로 2회 및 탈이온수 (25 g)로 3회 세척하였다. 유기상을 적당한 크기의 둥근 바닥 플라스크로 옮기고 유기 용매를 감압하에 제거하였다. 결과로서 생성된 조(crude) 생성물을 EtOAc (90 g) 및 톨루엔 (10 g; Fisher)에 용해시키고 분액 깔대기로 옮겼다. 중합체 용액을 탈이온수 (15 g)로 7회 세척한 후, 둥근 바닥 플라스크로 옮기고, 용매를 감압하에 제거하였다. 회수된 고체 중합체를 THF (110 g) 및 헵탄 (15 g)에 용해시킨 다음 헵탄 (250 g)중으로 침전시켰다. 고체 중합체를 여과하여 회수하고 45°C에서 18시간 동안 감압하에 건조시켰다 (14.2 g, 87% 수율, 회백색 분말로서 수득됨).

[0321] MeOH로의 단리된 개환 중합체를 GPC 및 FT-IR에 의하여 특징지었다. 도 1A는 실시예 2의 중합체의 FT-IR 스펙트럼을 도시한다. 도 1B는 실시예 3의 중합체의 FT-IR 스펙트럼을 도시한다. 1777 및 1857 cm^{-1} 에서 무수 카보닐 흡수 피크의 소실에 의하여 입증되는 바와 같이 실시예 3의 중합체에서 말레산 무수물 반복단위가 개환된 것이 이들 스펙트럼으로부터 명백하다. 에스테르화율 (%에스테르)은 에스테르 (COOMe) 및 산 (-COOH) 모두에 대해 C=O의 것에 대한 메틸 에스테르 (-COOMe)의 -CH₃에 대한 적분 값에 의해 DMSO-d₆에서의 ^{13}C NMR로 계산하였다. 에스테르화도는 120%로 계산되었다 (즉, R₇은 메틸이고, R₈은 80% H 및 20% 메틸임). 중합체의 M_w 및 M_n 은 GPC

(THF) ($M_w = 9,900$, $M_n = 5,200$, $PDI = 1.9$)로 측정하였다.

실시예 4 내지 7

표 1에 수록된 바와 같이 다양한 상이한 단량체를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4 내지 7에서는 실시예 2 및 3의 절차를 실질적으로 반복하였다. 표 1에는 또한 실시예 2의 절차에 따라 각각의 COMA-MI 중합체를 형성하기 위해 사용된 단량체의 공급물 조성이 요약되어 있으며, 이들의 각각은 말레산 무수물 반복단위의 개환 알콜로서 MeOH를 사용하여 실시예 3의 절차에 따라 ROMA-MI 중합체를 형성하는 데 사용하였다. 결과로서 생성된 중합체의 중량 평균 분자량 (M_w), 수 평균 분자량 (M_n) 및 PDI를 GPC (THF)로 측정하였으며, 이들 각각의 실시예에 대해 표 1에 나타내었다. 또한 표 1에는 이들 실시예 4 내지 8의 각각에서 수득된 중합체의 수율 및 말레산 무수물 반복단위의 개환율 (%)을 수록하였다.

표 1

실시예 번호	공급물 조성 (PENB/MA/MI)	M_w	M_n	PDI	개환율 (%)	수율 (%)
4	(50/45/5 ^a)	10,500	5,700	1.8	95	78
5	(50/45/5 ^b)	10,400	5,200	2	97	100
6	(50/30/20 ^b)	12,100	6,900	1.8	95	86
7	(50/44/6 ^a)	10,800	6,100	1.8	99	82

^a N-페닐말레이미드; ^b N-헥실말레이미드

실시예 8

DecNB/NBTON/MA/N-페닐말레이미드의 ROMA-MI 중합체 (40/10/30/20)

DecNB/NBTON/MA/N-페닐말레이미드를 (40/10/30/20)의 몰비로 사용하는 것을 제외하고는 당해 실시예 9에서는 실시예 2 및 3의 절차를 실질적으로 반복하였다. 결과로서 생성된 중합체는 GPC (THF)로 특징지어졌다: $M_w = 13,800$; $M_n = 6,500$; $PDI = 2.1$. 말레산 무수물 반복단위의 개환율은 99%로 측정되었고 중합체의 수율은 78%이었다.

비교예 1

PENB/MA(50:50)의 ROMA 중합체

PENB 및 MA를 (50/50)의 몰비로 사용하는 것을 제외하고는 당해 비교예 1에서는 실시예 2 및 3의 절차를 실질적으로 반복하였다. 결과로서 생성된 중합체는 GPC (THF)로 특징지어졌다: $M_w = 8,300$; $M_n = 4,500$; 및 $PDI = 1.9$. 말레산 무수물 반복단위의 개환율은 98%로 측정되었고 중합체의 수율은 89%이었다.

비교예 2

DecNB/NBTON/MA(40/10/50)의 ROMA 중합체

DecNB/NBTON/MA를 (40/10/50)의 몰비로 사용하는 것을 제외하고는 당해 비교예 2에서는 실시예 2 및 3의 절차를 실질적으로 반복하였다. 결과로서 생성된 중합체는 GPC (THF)로 특징지어졌다: $M_w = 7,700$; $M_n = 3,700$; 및 $PDI = 2.1$. 말레산 무수물 반복단위의 개환율은 99%로 측정되었고 중합체의 수율은 95%이었다.

실시예 9 내지 11

ROMA-MI 중합체의 감광성 조성물

실시예 4의 ROMA-MI 중합체를 하기와 같이 본 발명의 다양한 감광성 조성물/제형으로 제형화하였다: PGMEA 중의 실시예 4의 중합체의 40 중량% 용액, TrisP-3M6C-2-201, Irganox 1010, Si-75, KBM-403E, GE-36, EPON 862 및 CXC-1761을 필요에 따라 적절한 크기의 황갈색 HDPE 보틀에서 혼합하였다. 혼합물을 18시간 동안 롤링하여 균질 용액을 제조하였다. 입자 오염은 35 psi 압력 하에서 0.2 μm 포어 나일론 디스크 필터를 통해 여과하여 제거하였다. 여과된 중합체 제형을 황갈색 저-입자 HDPE 보틀에 수집하고 5°C에서 저장하였다. 표 2에는 실시예 9 내

지 11의 감광성 조성물을 형성하는 데 사용된 다양한 성분을 수록하였다.

표 2

[0338]

성분 (g)	실시예 9	실시예 10	실시예 11
TrisP-3M6C-2-201	4.45	4.45	4.45
Irganox 1010	0.89	0.89	0.89
Si-75	0.53	0.53	0.53
KBM-403E	0.53	0.53	0.53
GE-36	5.34	-	-
D.E.R. 732	-	5.34	-
D.E.R. 736	-	-	5.34
EPON 828	3.56	3.56	3.56
CXC-1761	0.18	0.18	0.18

[0339]

실시예 12 내지 14

[0340]

실시예 5의 중합체 및 표 3에 수록한 바와 같은 다양한 성분을 사용하는 것을 제외하고는, 당해 실시예 12 내지 14에서는 실시예 9 내지 11의 절차를 실질적으로 반복하였다.

표 3

[0341]

성분 (g)	실시예 12	실시예 13	실시예 14
TrisP-3M6C-2-201	4.45	4.45	4.45
Irganox 1010	0.89	0.89	0.89
Si-75	0.53	0.53	0.53
KBM-403E	0.53	0.53	0.53
GE-36	5.34	-	-
D.E.R. 732	-	5.34	-
D.E.R. 736	-	-	5.34
EPON 828	3.56	3.56	3.56
CXC-1761	0.18	0.18	0.18

[0342]

실시예 15

[0343]

실시예 8의 중합체 및 표 4에 수록한 바와 같은 다양한 성분을 사용하는 것을 제외하고는, 당해 실시예 15에서는 실시예 9 내지 11의 절차를 실질적으로 반복하였다.

표 4

[0344]

성분 (g)	실시예 15
TrisP-3M6C-2-201	4.45
Irganox 1010	0.89
Si-75	0.53
KBM-403E	0.53
GE-36	5.34
EPON 828	3.56
CXC-1761	0.18

[0345]

비교예 3 내지 5

[0346]

비교예 1의 중합체 및 표 5에 수록한 바와 같은 다양한 성분을 사용하는 것을 제외하고는, 당해 비교예 3 내지 5에서는 실시예 9 내지 11의 절차를 실질적으로 반복하였다.

표 5

[0347]

성분 (g)	비교예 3	비교예 4	비교예 5
TrisP-3M6C-2-201	4.45	4.45	4.45

Irganox 1010	0.89	0.89	0.89
Si-75	0.53	0.53	0.53
KBM-403E	0.53	0.53	0.53
GE-36	5.34	-	-
D.E.R. 732	-	5.34	-
D.E.R. 736	-	-	5.34
EPON 828	3.56	3.56	3.56
CXC-1761	0.18	0.18	0.18

[0348] 비교예 6

[0349] 비교예 2의 중합체 및 표 6에 수록한 바와 같은 다양한 성분을 사용하는 것을 제외하고는, 당해 비교예 6에서는 실시예 9 내지 11의 절차를 실질적으로 반복하였다.

표 6

[0350]

성분 (g)	비교예 6
TrisP-3M6C-2-201	4.45
Irganox 1010	0.89
Si-75	0.53
KBM-403E	0.53
GE-36	5.34
EPON 828	3.56
CXC-1761	0.18

[0351] 실시예 16

[0352] 스핀 코팅 절차

[0353] 실시예 9 내지 15 및 비교예 3 내지 6에 기재된 절차에 따라 제조된 감광성 조성물을 하기의 스핀 프로토콜을 사용하여 적합한 기판 상에 스핀 코팅하였다: 실시예 9 내지 15 및 비교예 3 내지 6의 조성물은 사용하기 전에 주위 온도로 되게 한 다음, CEE-200 CB 스핀 코터 (Brewer Scientific) 상에서 500 rpm에서 10초 및 이어서 1200 rpm에서 30초 동안 스핀 코팅함으로써 125 mm 직경 실리콘 웨이퍼 (웨이퍼 두께: 725 μm)에 도포하였다. 이어서, 기판을 120°C의 핫 플레이트 상에 3분 동안 놓아 잔류 용매를 제거하여, 11.1 μm 의 두께를 갖는 막을 제공하였다 (도포 후 베이킹). 노광 전의 막 두께는 DekTak 150 측정 표면형상측정장치(stylus profilometer)를 사용하여 접촉 형상측정으로 측정하였다.

[0354] 실시예 17

[0355] 노광 및 수성 염기 현상

[0356] I선 (365 nm) 밴드 패스 필터가 장착된 AB-M 접촉 마스크 얼라이너는 0 내지 976 mJ/cm^2 의 노광 에너지 범위를 사용하여 마스크링 요소를 통해 중합체 막을 이미지상 노광시키는 데 사용되었다. 잠상을 5초 분무 및 70초 퍼들 침지 사이클로 이루어진 퍼들 현상법을 사용하여 0.26 N TMAH 용액 (CD-26)으로 현상하였다. 웨이퍼 및 패터화된 막을 탈이온수를 5초 동안 분무함으로써 린스하여 잔류 현상액 용매를 제거한 다음 3000 rpm에서 15초 동안 회전시킴으로써 건조시켰다. 이어서 그 막을 Optiphot-88 현미경 [Nikon]으로 평가하여 잔류물이 없는 10 μm 격리된 트렌치 개구부를 여는 데 필요한 임계 에너지 (Eth)를 결정하였다.

[0357] 도 2는 실시예 11의 감광성 조성물로부터 수득된 라인 앤드 스페이스 패턴의 이미지의 대표적인 예이다. 도 2로부터, 본 발명의 감광성 조성물에 의하여 양호한 해상도의 우수한 패턴을 수득할 수 있음이 자명하다.

[0358] 실시예 18

[0359] 암시야 손실 (DFL) 측정

[0360] 0.26 N TMAH 현상 및 건조 후의 막 두께는 Dektak 150을 사용하여 측정하였다. 이어서, 암시야 손실(DFL)을 하기와 같이 막 두께의 %변화로써 계산하였다:

[0361] $\%DFL = [PAB \text{ 후의 두께} - 0.26 \text{ N TMAH 현상 후의 두께} / PAB \text{ 후의 두께}] \times 100$

[0362] 상기 식에서, PAB는 실시예 16에 기재된 바와 같은 도포 후 베이킹이다. 이들 측정의 결과는 표 7에 요약하였다.

표 7

[0363]

실시예 번호	포토스피드 (mJ/cm ²)	라인 앤드 스페이스 해상력 (μm)	암시야 손실 퍼센티지 (%)	총 0.26 N TMAH 현상 시간 (초)
9	255	3	40	72
10	255	3	24	72
11	327	25	15	72
12	327	3	24	35
13	327	5	19	35
14	405	3	12	45
15	455	5	2	35
비교예 3	327	3	28	35
비교예 4	327	3	33	40
비교예 5	327	3	33	40
비교예 6	404	3	36	15

[0364] 표 6에 제시된 데이터로부터 본 발명의 모든 조성물은 상당히 수용가능한 암시야 손실 (DFL)을 나타냈음이 자명하다. 일반적으로, 20초 미만의 현상 시간에서 20% 미만의 DFL은 양호한 것으로 간주된다. 표 6의 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 9의 조성물은 40%의 가장 높은 DFL을 가졌지만, 또한 72초의 가장 긴 현상 시간을 가졌다. 반면에, 비교예 6의 조성물은 15초에서도 36%의 DFL을 가졌다. 유사하게, 비교예 3 내지 5의 조성물은 또한 35 또는 40초의 비교적 긴 현상 시간에서 28%, 33% 및 33%의 일반적으로 높은 DFL을 나타냈다. 이는 본 발명의 조성물의 우수한 특성을 명확하게 입증한다.

[0365] 실시예 19

[0366] 열 경화 중 열 패턴 리플로우

[0367] 125 mm 직경 실리콘 웨이퍼 (웨이퍼 두께: 725 μm)를 실시예 10의 조성물로 코팅하고, 광활성 막을 255 mJ/cm² 노광량의 365 nm UV 방사선에 노광하고 잠상을 실시예 17에 기술된 바와 같이 0.26 N TMAH 현상액으로 현상함으로써 잠재 마스크 패턴을 막에 전사시켰다. 웨이퍼를 2개의 반분체로 절단하였다. 웨이퍼의 절반 하나를 Despatch 오븐에 넣었다. 오븐을 질소 가스로 퍼지한 다음, 웨이퍼를 분당 10℃의 속도로 180℃로 가열하고 샘플을 180℃에서 120분 동안 유지시켰다. 웨이퍼를 오븐에서 꺼내기 전에 오븐을 45℃로 냉각시켰다. 샘플은 Hitachi S-4500 전계 방출 건 스캐닝 전자 현미경 (SEM) 상에서 단면 분석에 투입하였다. 도 3a 및 3b는 샘플의 경화 전후의 단면 이미지를 도시한다. 도 3b로부터 자명하듯이, 경화 전의 격리된 10.8 μm 트렌치의 치수는 경화 후 10.1 μm로 실질적으로 유지되었으며, 이는 본 발명의 감광성 조성물의 열 유동이 거의 없음을 표시한다.

[0368] 실시예 20 내지 25 및 비교예 7 내지 10

[0369] 실시예 9 및 11 내지 15의 다른 다양한 감광성 조성물 및 비교예 3 내지 6의 조성물을 사용하는 것을 제외하고는, 당해 실시예 20 내지 25에서는 실시예 19의 절차를 실질적으로 반복하였다. 당해 실시예 20 내지 25 및 비교예 7 내지 10의 각각에서, 실시예 19에 기술된 바와 같이 경화 전후의 현상된 이미지를 SEM 이미지로 촬영하고, 이미지의 단면 치수를 측정하였다. 표 8에 180℃에서 2 시간 동안의 열 경화 전후에 이들 샘플의 각각에 대한 격리된 10 μm 트렌치의 치수를 요약하였다.

[0370] 당해 데이터로부터 이미지의 치수가 본 발명의 모든 조성물에 대해 열 경화 후에 대부분 유지되었음이 매우 명백하다. 그러나, 이미지의 무결성이 항상 동일하지는 않았다. 예를 들어, 비록 실시예 21 및 24에서 수득된 이미지는 이미지의 치수를 유지하지만, 이미지에는 현저한 주름이 잡혔다. 이 주름 효과의 대표적인 예를 현상된 막의 광학 현미경 사진인 도 5에 나타내었다. 이들 결과로부터 바람직한 결과에 기초하여 본 발명의 조성물의 바람직한 효과를 수득하는 데는 다양한 요인이 관련되어 있음이 분명하다. 따라서, 본 발명의 조성물은 치수 안정성 및 다양한 다른 요건의 바람직한 결과에 기초하여 맞춤될 수 있다.

표 8

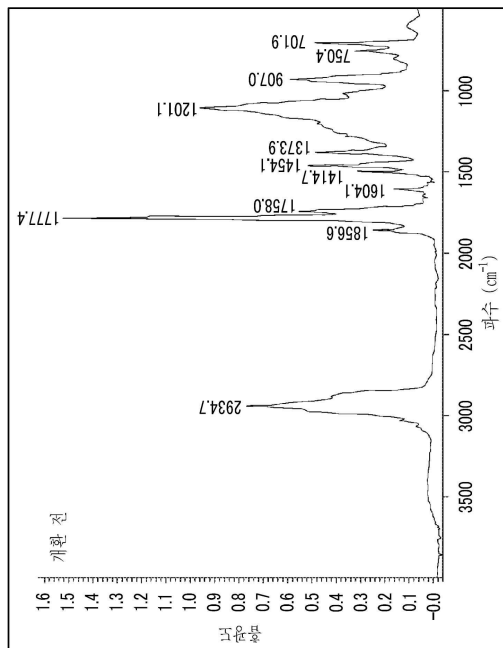
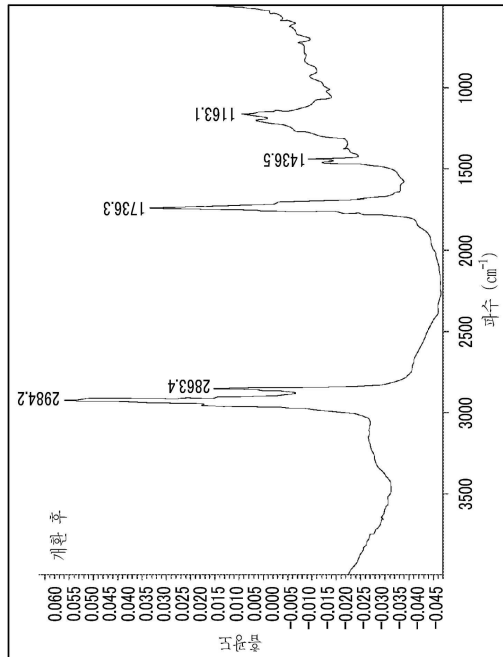
실시에 번호	조성물 실시에 번호	경화 전 (μm)	경화 후 (μm)
20	9	10.6	7.2
21	11	10.3	10.2
22	12	9.6	8.2
23	13	12.7	11.9
24	14	9	9
25	15	10.7	0
비교예 7	비교예 3	11.5	7.7
비교예 8	비교예 4	11.1	0
비교예 9	비교예 5	10.9	3.5
비교예 10	비교예 6	11.8	0

[0372] 또한, 주목해야 할 것은 감광성 조성물의 특성은 또한 사용된 중합체의 타입에 의존하였다는 것이다. 예를 들어, 실시예 8의 중합체로부터 제조된 실시예 15의 감광성 조성물은 표 7에 요약된 바와 같이 실시예 25로부터 입증된 바와 같이 비교적 불량한 열 안정성을 제공하였다. 도 4a 및 4b는 당해 실시예 25에서 획득된 웨이퍼 샘플의 경화 전후의 단면 이미지를 도시한다. 도 4b로부터 중합체는 경화 후에 현저한 열 유동을 나타낸 반면에 경화 전 조성물은 매우 미세한 10.7 μm 트렌치를 나타냈음이 분명하다. 반면에, 표 7에 제시한 데이터로부터 비교예 7 내지 10의 전부는 경화 후 불량한 열 리플로우 특성을 나타냈음이 명백하다.

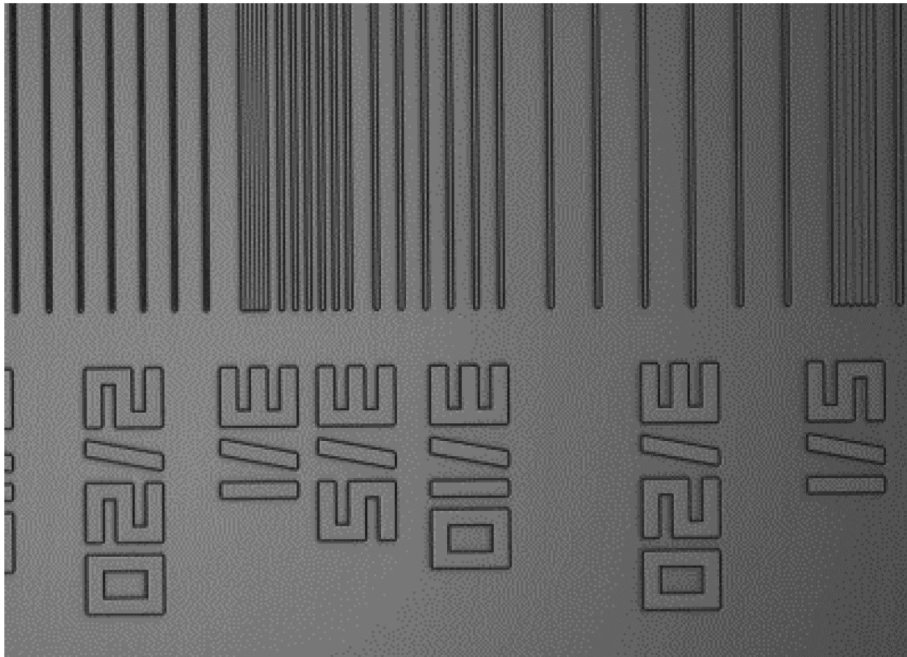
[0373] 비록 발명을 특정의 선행 실시예에 의하여 설명하였지만, 그것에 의해서 제한되는 것으로 해석되지 않아야 하며; 오히려 발명은 앞서 개시한 바와 같은 포괄적인 분야를 포함한다. 발명의 취지와 범위로부터 일탈함이 없이 다양한 변형 및 실시양태가 행해질 수 있다.

면도

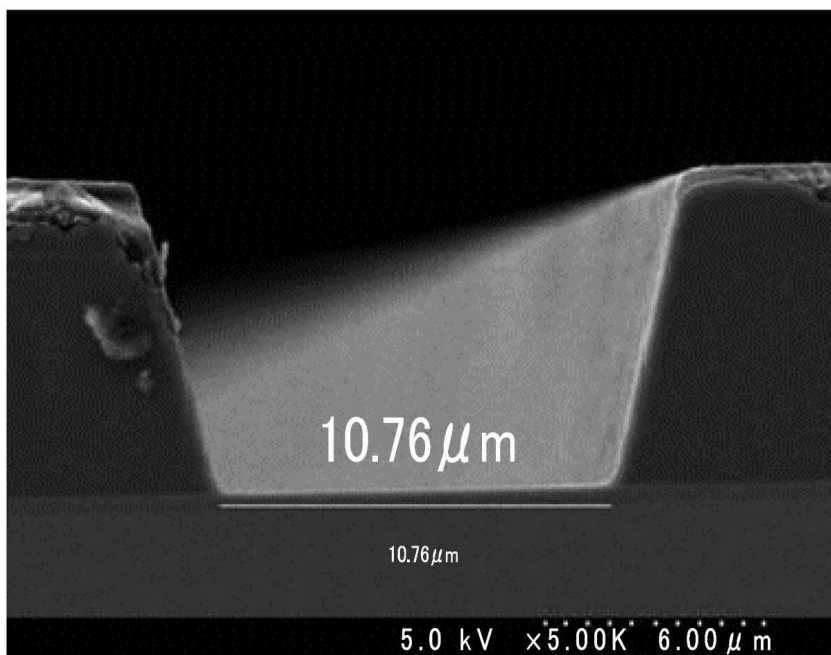
면도1



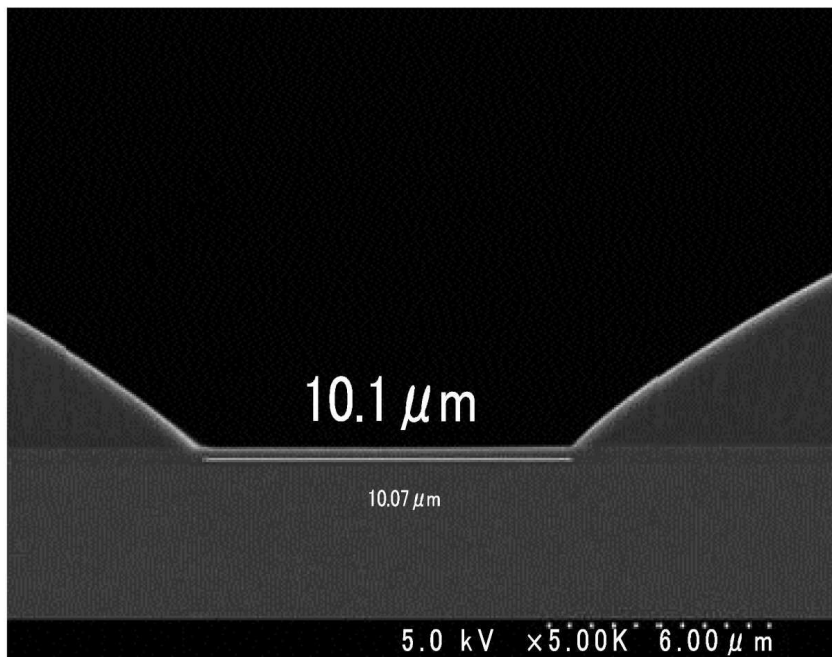
도면2



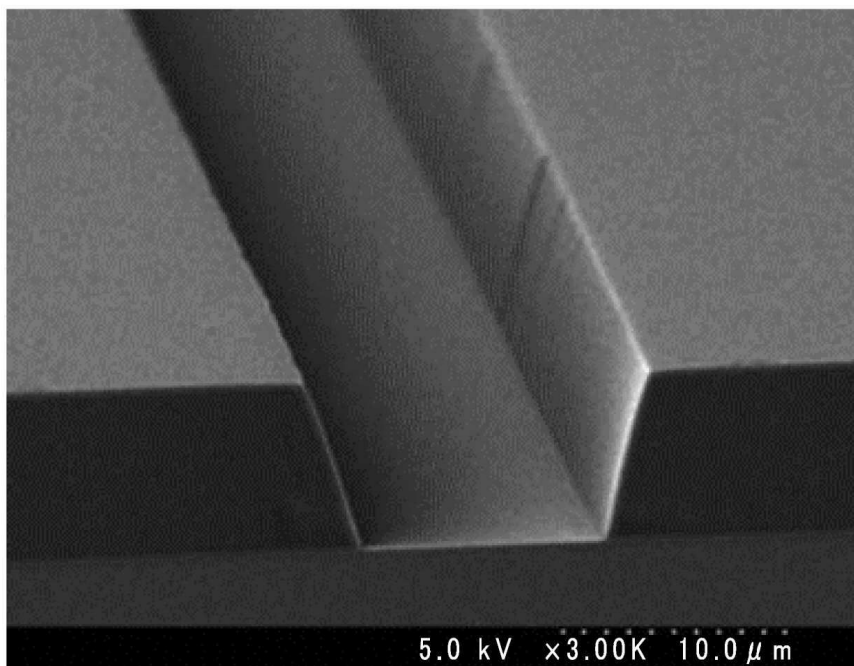
도면3a



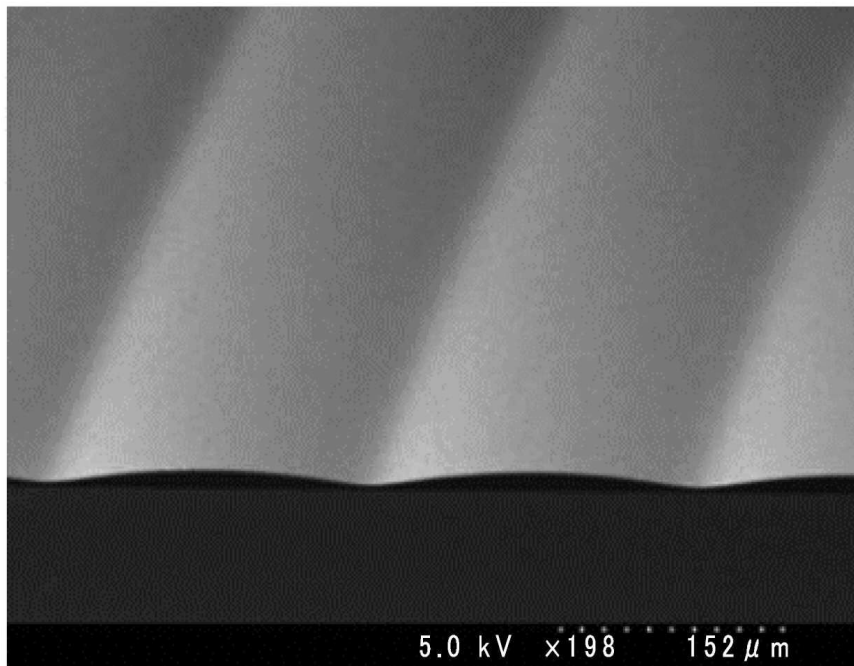
도면3b



도면4a



도면4b



도면5

