



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년06월24일
(11) 등록번호 10-0965990
(24) 등록일자 2010년06월16일

(51) Int. Cl.
C08F 120/10 (2006.01) C08F 6/04 (2006.01)
C08F 6/16 (2006.01) C08J 3/09 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7016757
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월10일
심사청구일자 2008년04월10일
(85) 번역문제출일자 2004년10월18일
(65) 공개번호 10-2005-0007315
(43) 공개일자 2005년01월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/011261
(87) 국제공개번호 WO 2003/089480
국제공개일자 2003년10월30일
(30) 우선권주장
10/126,563 2002년04월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W02001040321 A2
W02002000736 A2
전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자
듀폰 일렉트로닉 테크놀로지스 엘.피.
미국 텍사스주 75254 달라스 스위트 480 프레스턴
로드 14785
(72) 발명자
쉬한마이클티
미국 텍사스주 78414-6136 코푸스 크리스티 타라
파야 드라이브 6145
소우닉제임스알
미국 텍사스주 78414 코푸스 크리스티 세인트 테
니스 6309
(74) 대리인
김창세, 장성구

심사관 : 신귀임

(54) 증가된 순도의 하이드록실 함유 중합체의 무수 액상 제조방법

(57) 요약

본 발명은 중합, 정제, 에스터교환 반응, 정제, 촉매 제거 및 용매 교환의 단계를 포함하는, 증가된 순도의 하이드록실 함유 중합체의 무수, 액상 제조 방법에 관한 것이다. 용액 형태의 생성된 중합체는 포토레지스트 조성물의 제조에서 추가적인 처리 단계 없이 직접 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 치환된 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 에틸렌성 불포화된 공중합성 단량체 및 이것의 혼합물에서 선택된 단량체를 제 1 용매 중에서 개시제의 존재 하에 중합체 및 제 1 용매 혼합물이 형성되기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 중합하는 단계;

(B) 추가적 제 1 용매를 상기 혼합물에 첨가하고, 상기 혼합물을 가열 및/또는 교반하고, 그 혼합물을 침강시키고(settling), 제 1 용매를 경사분리 시키고, 추가의 제 1 용매를 첨가하고, 이 분획화를 적어도 1회 이상 반복하는, 분획화에 의해 중합체 및 제 1 용매 혼합물을 정제하는 단계;

(C) 상기 단계 (B)에서 얻은 정제된 혼합물을 하이드록실 함유 중합체 및 제 1 용매를 함유하는 반응 혼합물을 형성하기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 촉매 존재 하에 상기 제 1 용매의 비등점에서 환류시키는, 상기 단계 (B)에서 얻은 정제된 혼합물을 에스테르교환 반응시키는 단계;

(E) 상기 단계 (C)에서 얻은 반응 혼합물을 이온 교환 물질에 통과시켜 임의의 촉매를 제거하고 실질적으로 무-촉매 하이드록실 함유 중합체 용액을 제공하는 단계;

(F) 단계 (E)에서 얻은 하이드록실 함유 중합체 용액에 하이드록실 또는 케토 기를 갖지 않는 글라이콜 에테르, 글라이콜 에테르 아세테이트 및 지방족 에스테르에서 선택되는 하나 이상의 포토레지스트 상용성 용매를 첨가한 후, 제 1 용매의 비등점 이상의 온도에서 제 1 용매를 실질적으로 모두 제거하기에 충분한 시간 동안 제 1 용매를 증류해 내어, 상기 포토레지스트 상용성 용매 중 용액 형태의 실질적으로 순수한 하이드록실 함유 중합체를 제공하는 단계; 및

(G) 산 촉매 존재 하에 용액 형태의 아세탈 유도 하이드록실 함유 중합체를 형성하기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 상기 하이드록실 함유 중합체 용액을 비닐 에테르와 반응시키는, 용액 형태의 실질적으로 순수한 하이드록실 함유 중합체를 아세탈 반응시키는 단계

를 포함하는, 용액 형태의 무수 및 순수 하이드록실 함유 중합체 조성물의 액상 제조 방법.

청구항 2

(A) 치환된 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 에틸렌성 불포화된 공중합성 단량체 및 이것의 혼합물에서 선택된 단량체를 제 1 용매 중에서 개시제의 존재 하에 중합체 및 제 1 용매 혼합물이 형성되기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 중합하는 단계;

(B) 추가적 제 1 용매를 상기 혼합물에 첨가하고, 상기 혼합물을 가열 및/또는 교반하고, 그 혼합물을 침강시키고(settling), 제 1 용매를 경사분리 시키고, 추가의 제 1 용매를 첨가하고, 이 분획화를 적어도 1회 이상 반복하는, 분획화에 의해 중합체 및 제 1 용매 혼합물을 정제하는 단계;

(C) 상기 단계 (B)에서 얻은 정제된 혼합물을 하이드록실 함유 중합체 및 제 1 용매를 함유하는 반응 혼합물을 형성하기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 촉매 존재 하에 상기 제 1 용매의 비등점에서 환류시키는, 상기 단계 (B)에서 얻은 정제된 혼합물을 에스테르교환 반응시키는 단계;

(E) 상기 단계 (C)에서 얻은 반응 혼합물을 이온 교환 물질에 통과시켜 임의의 촉매를 제거하고 실질적으로 무-촉매 하이드록실 함유 중합체 용액을 제공하는 단계;

(F) 단계 (E)에서 얻은 하이드록실 함유 중합체 용액에 하이드록실 또는 케토 기를 갖지 않는 글라이콜 에테르, 글라이콜 에테르 아세테이트 및 지방족 에스테르에서 선택되는 하나 이상의 포토레지스트 상용성 용매를 첨가한 후, 제 1 용매의 비등점 이상의 온도에서 제 1 용매를 실질적으로 모두 제거하기에 충분한 시간 동안 제 1 용매를 증류해 내어, 상기 포토레지스트 상용성 용매 중 용액 형태의 실질적으로 순수한 하이드록실 함유 중합체를 제공하는 단계; 및

(G') 상기 하이드록실 함유 중합체 용액을 다이알킬 다이카보네이트의 사용에 의해 방향족 염기 존재 하에 다이알킬 다이카보네이트의 사용에 의해 알콜 분해시켜, 펜던트 산 치환성(labile) 기를 또한 함유하는 하이드록실 함유 중합체를 생성하는 단계

를 포함하는, 용액 형태의 무수 및 순수 하이드록실 함유 중합체 조성물의 액상 제조 방법.

청구항 3

(A) 치환된 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 에틸렌성 불포화된 공중합성 단량체 및 이것의 혼합물에서 선택된 단량체를 제 1 용매 중에서 개시제의 존재 하에 중합체 및 제 1 용매 혼합물이 형성되기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 중합하는 단계;

(C) 상기 단계 (A)에서 얻은 혼합물을 하이드록실 함유 중합체 및 제 1 용매를 함유하는 반응 혼합물을 형성하기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 촉매 존재 하에 상기 제 1 용매의 비등점에서 환류시키는, 상기 단계 (A)에서 얻은 혼합물을 에스테르교환 반응시키는 단계;

(D) 비혼합성인 제 2 용매를 상기 단계 (C)에서 얻은 반응 혼합물과 혼합하고, 그 층들을 분리하고, 상기 제 2 용매 및 용해된 임의의 부산물 및 용매에 용해된 저 중량 평균 분자량 중합체를 제거하는, 상기 단계 (C)에서 얻은 반응 혼합물을 정제하는 단계;

(E) 상기 단계 (D)에서 얻은 정제된 반응 혼합물을 이온 교환 물질에 통과시켜 임의의 촉매를 제거하고 실질적으로 무-촉매 하이드록실 함유 중합체 용액을 제공하는 단계;

(F) 단계 (E)에서 얻은 하이드록실 함유 중합체 용액에 하이드록실 또는 케토 기를 갖지 않는 글라이콜 에테르, 글라이콜 에테르 아세테이트 및 지방족 에스테르에서 선택되는 하나 이상의 포토레지스트 상용성 용매를 첨가한 후, 제 1 용매의 비등점 이상의 온도에서 제 1 용매를 실질적으로 모두 제거하기에 충분한 시간 동안 제 1 용매를 증류해 내어, 상기 포토레지스트 상용성 용매 중 용액 형태의 실질적으로 순수한 하이드록실 함유 중합체를 제공하는 단계; 및

(G) 산 촉매 존재 하에 용액 형태의 아세탈 유도 하이드록실 함유 중합체를 형성하기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 상기 하이드록실 함유 중합체 용액을 비닐 에테르와 반응시키는, 용액 형태의 실질적으로 순수한 하이드록실 함유 중합체를 아세탈 반응시키는 단계

를 포함하는, 용액 형태의 무수 및 순수 하이드록실 함유 중합체 조성물의 액상 제조 방법.

청구항 4

(A) 치환된 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 에틸렌성 불포화된 공중합성 단량체 및 이것의 혼합물에서 선택된 단량체를 제 1 용매 중에서 개시제의 존재 하에 중합체 및 제 1 용매 혼합물이 형성되기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 중합하는 단계;

(C) 상기 단계 (A)에서 얻은 혼합물을 하이드록실 함유 중합체 및 제 1 용매를 함유하는 반응 혼합물을 형성하기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 촉매 존재 하에 상기 제 1 용매의 비등점에서 환류시키는, 상기 단계 (A)에서 얻은 혼합물을 에스테르교환 반응시키는 단계;

(D) 비혼합성인 제 2 용매를 상기 단계 (C)에서 얻은 반응 혼합물과 혼합하고, 그 층들을 분리하고, 상기 제 2 용매 및 용해된 임의의 부산물 및 용매에 용해된 저 중량 평균 분자량 중합체를 제거하는, 상기 단계 (C)에서 얻은 반응 혼합물을 정제하는 단계;

(E) 상기 단계 (D)에서 얻은 정제된 반응 혼합물을 이온 교환 물질에 통과시켜 임의의 촉매를 제거하고 실질적으로 무-촉매 하이드록실 함유 중합체 용액을 제공하는 단계;

(F) 단계 (E)에서 얻은 하이드록실 함유 중합체 용액에 하이드록실 또는 케토 기를 갖지 않는 글라이콜 에테르, 글라이콜 에테르 아세테이트 및 지방족 에스테르에서 선택되는 하나 이상의 포토레지스트 상용성 용매를 첨가한 후, 제 1 용매의 비등점 이상의 온도에서 제 1 용매를 실질적으로 모두 제거하기에 충분한 시간 동안 제 1 용매를 증류해 내어, 상기 포토레지스트 상용성 용매 중 용액 형태의 실질적으로 순수한 하이드록실 함유 중합체를 제공하는 단계; 및

(G') 상기 하이드록실 함유 중합체 용액을 다이알킬 다이카보네이트의 사용에 의해 방향족 염기 존재 하에 다이알킬 다이카보네이트의 사용에 의해 알콜 분해시켜, 펜던트 산 치환성(labile) 기를 또한 함유하는 하이드록실 함유 중합체를 생성하는 단계

를 포함하는, 용액 형태의 무수 및 순수 하이드록실 함유 중합체 조성물의 액상 제조 방법.

청구항 5

(A) 치환된 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 에틸렌성 불포화된 공중합성 단량체 및 이것의 혼합물에서 선택된 단량체를 제 1 용매 중에서 개시제의 존재 하에 중합체 및 제 1 용매 혼합물이 형성되기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 중합하는 단계;

(C) 상기 단계 (A)에서 얻은 혼합물을 하이드록실 함유 중합체 및 제 1 용매를 함유하는 반응 혼합물을 형성하기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 촉매 존재 하에 상기 제 1 용매의 비등점에서 환류시키는, 상기 단계 (B)에서 얻은 정제된 혼합물을 에스터교환 반응시키는 단계;

(E) 상기 단계 (C)에서 얻은 반응 혼합물을 이온 교환 물질에 통과시켜 임의의 촉매를 제거하고 실질적으로 무-촉매 하이드록실 함유 중합체 용액을 제공하는 단계;

(F) 단계 (E)에서 얻은 하이드록실 함유 중합체 용액에 하이드록실 또는 케토 기를 갖지 않는 글라이콜 에테르, 글라이콜 에테르 아세테이트 및 지방족 에스테르에서 선택되는 하나 이상의 포토레지스트 상용성 용매를 첨가한 후, 제 1 용매의 비등점 이상의 온도에서 제 1 용매를 실질적으로 모두 제거하기에 충분한 시간 동안 제 1 용매를 증류해 내어, 상기 포토레지스트 상용성 용매 중 용액 형태의 실질적으로 순수한 하이드록실 함유 중합체를 제공하는 단계; 및

(G) 산 촉매 존재 하에 용액 형태의 아세탈 유도 하이드록실 함유 중합체를 형성하기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 상기 하이드록실 함유 중합체 용액을 비닐 에테르와 반응시키는, 용액 형태의 실질적으로 순수한 하이드록실 함유 중합체를 아세탈 반응시키는 단계

를 포함하는, 용액 형태의 무수 및 순수 하이드록실 함유 중합체 조성물의 액상 제조 방법.

청구항 6

(A) 치환된 스티렌, 알킬 아크릴레이트, 에틸렌성 불포화된 공중합성 단량체 및 이것의 혼합물에서 선택된 단량체를 제 1 용매 중에서 개시제의 존재 하에 중합체 및 제 1 용매 혼합물이 형성되기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 중합하는 단계;

(C) 상기 단계 (A)에서 얻은 혼합물을 하이드록실 함유 중합체 및 제 1 용매를 함유하는 반응 혼합물을 형성하기에 충분한 시간과 충분한 온도 및 압력에서 촉매 존재 하에 상기 제 1 용매의 비등점에서 환류시키는, 상기 단계 (A)에서 얻은 혼합물을 에스터교환 반응시키는 단계;

(E) 상기 단계 (C)에서 얻은 반응 혼합물을 이온 교환 물질에 통과시켜 임의의 촉매를 제거하고 실질적으로 무-촉매 하이드록실 함유 중합체 용액을 제공하는 단계;

(F) 단계 (E)에서 얻은 하이드록실 함유 중합체 용액에 하이드록실 또는 케토 기를 갖지 않는 글라이콜 에테르, 글라이콜 에테르 아세테이트 및 지방족 에스테르에서 선택되는 하나 이상의 포토레지스트 상용성 용매를 첨가한 후, 제 1 용매의 비등점 이상의 온도에서 제 1 용매를 실질적으로 모두 제거하기에 충분한 시간 동안 제 1 용매를 증류해 내어, 상기 포토레지스트 상용성 용매 중 용액 형태의 실질적으로 순수한 하이드록실 함유 중합체를 제공하는 단계; 및

(G') 상기 하이드록실 함유 중합체 용액을 다이알킬 다이카보네이트의 사용에 의해 방향족 염기 존재 하에 다이알킬 다이카보네이트의 사용에 의해 알콜 분해시켜, 펜던트 산 치환성(labile) 기를 또한 함유하는 하이드록실 함유 중합체를 생성하는 단계

를 포함하는, 용액 형태의 무수 및 순수 하이드록실 함유 중합체 조성물의 액상 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항, 제 3 항 또는 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

용액 형태의 아세탈 유도 하이드록실 함유 중합체를 형성한 후에, 산성을 제거하기 위해 용액을 중화시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 중화 단계 후에, 용액 형태의 화학적으로 증폭된 레지스트 조성물을 직접적으로 형성하기 위해 광산(photoacid) 발생제를 용액 형태의 중화된 아세탈 유도 하이드록실 함유 중합체에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (A)에서 중합되는 단량체가 아세톡시스티렌 단량체이고, 중합 온도가 약 30℃ 내지 약 100℃인 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조된 조성물.

청구항 12

제 8 항의 제조 방법에 의해 제조된 조성물.

청구항 13

제 9 항의 제조 방법에 의해 제조된 조성물.

청구항 14

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

제 2 용매가 헥산, 헵탄, 옥탄, 석유 에테르, 리그로인, 저급 알킬 할로탄화수소 및 이것의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

제 2 용매가 헵탄인 제조 방법.

청구항 16

제 9 항의 제조방법에 의해 제조된 조성물로서,

그 제조 단계들이 본질적으로 한 반응기 내에서 수행되고, 전체적으로 무수 액상태에서 수행되는 조성물.

청구항 17

제 12 항의 제조 방법에 의해 제조된 조성물로서,

약 5000 ppm 미만의 물을 함유하는 조성물.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

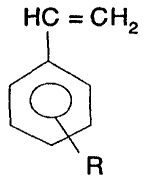
삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
치환된 스티렌이 다음의 구조식을 갖는 제조 방법:



상기 식에서,

R은 $-OC(O)R_1$ 또는 $-OR_1$ (여기서, R_1 은 직쇄 또는 분지쇄의 C_1-C_5 알킬이다)이다.

청구항 24

삭제

청구항 25

제 2 항, 제 4 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
다이알킬 다이카보네이트가 다이-3급 부틸 다이카보네이트인 제조 방법.

청구항 26

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 중합에 아크릴산 에스터 및 메타크릴산 에스터로부터 선택되는 비닐 단량체가 또한 포함되는 제조 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
하이드록실 함유 중합체가 폴리하이드록시스티렌인 제조 방법.

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 실질적으로 무수성인 액상 조작에서 동종중합체, 및 예컨대 3원공중합체 및 4원공중합체와 같은 공중합체를 포함하는, 실질적으로 순수한 하이드록실 함유 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 그 후, 이런 중합체는 포토레지스트용 포토레지스트 조성물로 전환된다.

배경기술

[0002] 리소그래피 기술에 의해 제조되는 미세전자 장치에서 보다 높은 회로 밀도에 대한 요구가 산업 분야에서 있었다. 칩 당 구성성분의 수를 증가시키는 한 방법은 칩 상의 최소 특징 크기를 감소시키는 것인데, 이는 보다 높은 리소그래피 해상력을 요구한다. 현재 사용되는 중-UV 스펙트럼(예: 350 nm 내지 450 nm) 보다 짧은 파장 조사(예: 딥(deep) UV, 예컨대 190 내지 315nm)를 사용하면 보다 높은 해상력을 제공할 수 있다. 그러나, 딥 UV 조사를 사용하면, 동일한 에너지 양에 대해서 보다 적은 광자가 이동하고, 바라는 동일한 광화학적 반응을 성취하기 위해 보다 높은 노출량이 요구된다. 또한, 현재의 리소그래피 장비는 딥 UV 스펙트럼 영역에서 매우 약한 출력을 갖는다.

[0003] 민감도를 개선하기 위해, 몇몇 산 촉매화된 화학적으로 증폭된 레지스트 조성물, 예컨대 미국 특허 제 4,491,628 호(1985년 1월 1일) 및 문헌[Nalamasu et al, "An Overview of Resist Processing for Deep UV

Lithography", 3. Photopolymer Sci. Technol. 4, 299 (1991)] 에 개시된 것들이 개발되어 왔다. 일반적으로 레지스트 조성물은 감광성 산 발생제 및 산 민감성 중합체를 포함한다. 그 중합체는 중합체 골격에 부착되고 양성자에 대해 반응성인 산 민감성 측쇄(펜던트) 기를 갖는다. 조사에 대해 이미지 노출 시에, 광산 발생제는 양성자를 생성한다. 레지스트 필름은 가열되고, 양성자는 중합체 골격으로부터 펜던트 기의 촉매적 분열을 일으킨다. 양성자는 분열 반응에서 소비되지 않고, 추가적 분열 반응을 촉매화시켜, 레지스트의 광화학적 반응을 화학적으로 증폭시킨다. 분열된 중합체는 극성 현상제, 예컨대 알콜 및 수성 염기에 가용성이지만, 노출되지 않은 중합체는 비극성 유기 용매, 예컨대 아니올에 가용성이다. 따라서, 레지스트는 현상제 용매의 선택에 따라 마스크의 양성 또는 음성 이미지를 생성할 수 있다. 화학적으로 증폭된 레지스트 조성물은 적당한 리소그래피 민감성을 일반적으로 갖지만, 특정 용도에서, 이들의 성능은 (i) 열 분해 및 가소성(plastic) 유동의 관점에서 이들의 열적 안정성을 증가시키는 것 및 (ii) 공기이동성(airborne) 화학적 오염물의 존재 하에서 이들의 안정성을 증가시키는 것에 의해 개선될 수 있다. 예컨대, 일부 반도체 제조 공정에서, 후 이미지 현상 온도(예: 에칭, 임플래네이션 등)는 200℃에 도달될 수 있다. 브런스볼트 등의 미국 특허 제 4,939,070 호(1990년 7월 3일 허여) 및 미국 특허 제 4,931,379 호(1990년 6월 5일 허여)는 후 이미지 현상 단계에서 증가된 열적 안정성을 갖는 화학적으로 증폭된 산 민감성 레지스트 조성물을 개시한다. 브런스볼트의 레지스트 조성물은 산 민감성 측쇄 기의 분열 후에 수소 결합 네트워크를 형성하여 중합체의 열적 안정성을 증가시킨다. 이런 수소 결합이 허용되지 않는 것으로 알려져 있기 때문에, 브런스볼트는 분열 반응 이전에 수소-결합 잔기를 피한다. 브런스볼트의 레지스트가 적당한 열적 안정성을 갖지만, 또한 이들은 낮은 민감도를 가지므로, 어떤 용도에서는 적당하지 않다.

[0004] 화학적 오염에 대해서, 맥도날드 등은 문헌[SPIE 14662. (1991)]에서, 이미징 메커니즘의 촉매적 성질 때문에, 화학적으로 증폭된 레지스트 시스템은 소량의 공기이동성 화학적 오염물, 예컨대 염기성 유기 물질에 대해서 민감하다고 보고했다. 이들 물질들은 필름에 생성된 현상 이미지를 저하시키고, 현상된 이미지의 선폭(linewidth) 제어의 손실을 일으킨다. 이 문제는 기관에 필름 도포 및 이미지 현상 사이의 시간이 연장되고 가변성인 제조 공정에서 보다 커진다. 이런 공기이동성 오염물로부터 레지스트를 보호하기 위해, 코팅된 필름 주변의 공기를 조심스럽게 여과하여 이런 물질을 제거한다. 다르게는, 레지스트는 보호 중합체 층으로 오버코팅(overcoating)된다. 그러나, 이들은 거주장스러운 작업이다.

[0005] 그러므로, 당업계에서 반도체 제조에 사용하기 위해, 높은 열적 안정성 및 공기이동성 화학적 오염물의 존재 하에서의 안정성을 갖는 산 민감성의, 화학적으로 증폭된 포토레지스트 조성물에 대한 필요성이 있다. 명백하게, 이는 (i) 감광성 산 발생제 및 (ii) 하이드록시스티렌 및 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 혼합물을 포함하는 중합체를 포함하는 감광성 레지스트 조성물과 관계된 미국 특허 제 5,625,020 호에 개요된 발명에서 성취되었다. 그 레지스트는 높은 리소그래픽 민감도 및 높은 열적 안정성을 갖는다. 또한, 레지스트는 공기이동성 화학적 오염물의 존재하에서 놀라운 안정성을 보였다. 그러나, 이 조성물이 갖는 한 문제점은, 미국 특허 제 5,625,020 호의 컬럼 3의 10 내지 30줄 및 실시예 1에 개시된 바와 같은 중합체 제조 방법이 불량한 전환 속도 및 반복 단위에서 일부 기의 화학적 분열을 야기한다는 것이다. 따라서, 본 발명의 한 목적은 포토레지스트 조성물에 사용되는 중합체의 개선된 제조 방법이다.

[0006] 본 발명의 제조 방법은 신속하고, 청결하고, 무수성이고, 쉬운 방법으로 거기에 사용된 촉매의 분석을 가능하게 하는 방법을 제공한다. 또한, 경우에 따라서, 용액 형태의 중합체는 추가로 처리되어, 미리 중합체를 단리함이 없이 직접 사용될 수 있는 포토레지스트 조성물을 제공할 수 있다.

[0007] 종래 기술

[0008] 다음의 참고 문헌들은 일반적인 배경 정보로서 개시된다.

[0009] 1. 미국 특허 제 4,898,916 호는 산 촉매화 에스터교환 반응에 의해 폴리(아세톡시스티렌)으로부터 폴리(비닐페놀)을 제조하는 방법을 개시한다.

[0010] 2. 미국 특허 제 5,239,015 호는 포토레지스트 및 광학적 용도를 위한 낮은 광 밀도의 중합체 및 공중합체의 제조 방법을 개시한다.

[0011] 3. 미국 특허 제 5,625,007 호는 포토레지스트 및 광학적 용도를 위한 낮은 광학적 중합체 및 공중합체의 제조 방법을 개시한다.

[0012] 4. 미국 특허 제 5,625,020 호는 아크릴레이크, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 혼합물과 하이드록시스티렌의 반응 생성물을 포함하는 중합체 및 감광성 산 발생제를 함유하는 포토레지스트 조성물의

제조 방법을 개시한다.

[0013] 5. 바클레이의 EP 0813113 A1는 보호된 중합체를 탈보호시키는 수성 에스터교환 반응을 개시한다.

[0014] 6. WO 94 14858 A는 보호기 없이 하이드록시스티렌을 중합하는 것을 개시한다.

[0015] 관심 대상이 되는 다른 특허는 미국 특허 제 4,679,843 호; 미국 특허 제 4,822,862 호; 미국 특허 제 4,912,173 호; 미국 특허 제 4,962,147 호; 미국 특허 제 5,087,772 호; 미국 특허 제 5,304,610 호; 미국 특허 제 5,789,522 호; 미국 특허 제 5,939,511 호; 및 미국 특허 제 5,945,251 호이다.

[0016] 본원에 기술된 모든 참고문헌은 전체로서 본원에 참고로 인용된다.

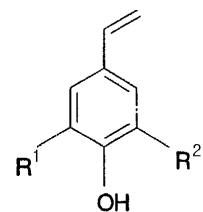
발명의 상세한 설명

[0017] 발명의 개요

[0018] 본 발명은 하이드록실 함유 중합체, 예컨대 (1) p-하이드록시스티렌(PHS) 또는 치환된 p-하이드록시스티렌 (SPHS)의 단독 형태 또는 (2) 알킬 아크릴레이트(AA) 및/또는 (3) 기타 단량체, 예컨대 에틸렌성 불포화 공중합성 단량체(EUCM)와의 조합물 형태의 동중중합체, 공중합체 및 3원공중합체를 제조하는, 신규한 "원-포트(one-pot)", 효율적 비용의 제조 방법에 관한 것이다. 이런 유일하고 신규한 제조 방법은 형성되는 중합체에 좌우되며, 완결 시에 용액 형태이고, 증가된 순도를 갖는 하이드록실 함유 중합체를 수득하는 다 단계를 포함한다. 상기 단계는 (1) 유리 라디칼 개시제의 존재 하에 알콜 용매 중에서 치환된 스티렌(스티렌이 동중중합체를 제조하는 경우 계속됨) 또는 치환된 스티렌 및/또는 AA 및/또는 EUCM의 중합으로 시작되고, (2) 알콜 용매를 이용한 분획화에 의해 단계 (1)의 생성물이 정제되는 단계, (3) 촉매의 존재 하에 단계 (2)의 에스터교환 반응 단계, (4) 증류 조건 하에서 알콜 용매와 비혼합성인 다른 용매에 의한 단계 (3)의 생성물의 정제 단계, (5) 단계 (3)의 생성물의 이온 교환을 통한 촉매의 제거 단계, 및 (6) 상기 알콜 용매가 제거되고, 포토레지스트 유형의 용매로 대체하는, 단계 (5)의 생성물의 "용매 교환" 단계가 뒤따른다. 일부 바람직한 실시양태는 실질적으로 순수한 p-하이드록시스티렌 (PHS)의 동중중합체, p-하이드록시스티렌 및 3급 부틸 아크릴레이트의 공중합체, 및 p-하이드록시스티렌, 3급 부틸 아크릴레이트 및 스티렌의 3원공중합체를 포함한다. 이런 하이드록실 함유 중합체는 미세전자공학 산업에서 포토레지스트를 비롯한 매우 다양한 용도를 갖는다.

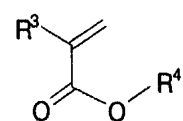
[0019] 따라서, 본 발명의 일부는 포토레지스트 조성물에 사용되는 중합체의 신규한 제조 방법을 제공한다. 이런 방법은 종래 기술에 비해 개선되었으며, 아주 효과적이다. 구체적으로는, 본 발명은 다음의 단계들을 포함하는, 화학식 I의 하이드록실 함유 중합체를 단독으로, 또는 화학식 II의 아크릴레이트 단량체, 및/또는 스티렌, 4-메틸스티렌, 알킬 부분이 C₁-C₅ 직쇄 또는 분지쇄인 스티렌 알콕사이드, 말레산 무수물, 다이알킬 말레에이트, 다이알킬 푸마에이트 및 염화비닐(여기서, 알킬은 1 내지 4의 탄소 원자를 갖는다)으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 에틸렌성 불포화 공중합성 단량체 (EUCM)와 조합하여 제조하는 방법을 제공한다:

화학식 I



[0020]

화학식 II

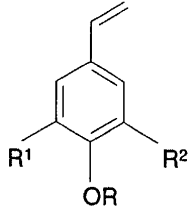


[0021]

[0022] 단계 1-중합

[0023] 이 단계에서, 화학식 III의 치환된 스티렌 단량체를 단독(동중중합체를 제조하는 경우)으로 또는 상기 화학식 II의 단량체, 및/또는 하나 이상의 상기 공중합성 단량체(EUCM)와 조합하여 적당한 온도에서 카르복실 알콜 용매 및 유리 라디칼 개시제의 존재 하에 상응하는 조성물의 중합체를 형성하기에 충분한 시간 동안 적당한 중합 조건으로 처리한다.

화학식 III



- [0024]
- [0025] 상기 식에서, R은 $OC(O)R^5$ 또는 OR^5 이다.
- [0026] 상기 화학식 I, II 및 III에서, 다음의 정의가 사용된다:
- [0027] i) R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하고, 독립적으로
- [0028] 수소;
- [0029] 불소, 염소 또는 브롬;
- [0030] 화학식 $C_nH_xF_y$ (여기서, n은 1 내지 4의 정수이고, x 및 y는 0 내지 $2n+1$ 의 정수이고, x 및 y의 합은 $2n+1$ 이다)를 갖는 알킬기 또는 플루오로알킬기; 및
- [0031] 페닐 또는 톨릴로 구성된 군에서 선택되고;
- [0032] ii) R^3 은
- [0033] 수소; 및
- [0034] 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소-프로필, n-부틸, i-부틸 및 t-부틸로 구성된 군에서 선택되고;
- [0035] iii) R^4 는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, t-아밀, 벤질, 사이클로헥실, 9-안트라세닐, 2-하이드록시에틸, 신나밀, 아다만틸, 메틸 또는 에틸 아다만틸, 아이소보닐, 2-에톡시에틸, n-헵틸, n-헥실, 2-하이드록시프로필, 2-에틸부틸, 2-메톡시프로필, 2-(2-메톡시에톡실), 2-나프틸, 2-페닐에틸 및 페닐 등으로 구성된 군에서 선택되고;
- [0036] iv) R^5 는 직쇄형 또는 분지형 C_1-C_5 알킬이다.
- [0037] 또한, 화학식 III의 단량체로부터 화학식 I의 동중중합체를 제조하는 것도 본 발명의 범위 내에 있다. 바람직한 한 실시양태로서, 본원에 개시된 신규한 제조 방법에 따라서 폴리하이드록시스티렌(PHS)은 아세톡시스티렌 단량체(ASM)로부터 제조될 수 있다.
- [0038] 따라서, 본 발명의 범위는 (a) 화학식 III의 단량체로부터 유도된 화학식 I의 동중중합체; (b) 화학식 II 및 화학식 III의 단량체로부터 유도된 공중합체; (c) 화학식 III의 단량체 및 EUCM로부터 유도된 공중합체; 및 (d) 화학식 II, 화학식 III의 단량체 및 EUCM로부터 유도된 3원공중합체를 포함한다.
- [0039] 본원에 개시된 화학식 II(아크릴레이트 단량체)에 대해서, 일부 바람직한 아크릴레이트 단량체는 (1) MAA-메틸 아다만틸 아크릴레이트, (2) MAMA-메틸 아다만틸 메타크릴레이트, (3) EAA-에틸 아다만틸 아크릴레이트, (4) EAMA-에틸 아다만틸 메타크릴레이트, (5) ETCDA-에틸 트라이사이클로데카닐 아크릴레이트, (6) ETCDMA-에틸 트라이사이클로데카닐 메타크릴레이트, (7) PAMA-프로필 아다만틸 메타크릴레이트, (8) MBAMA-메톡시부틸 아다만틸 메타크릴레이트, (9) MBAA-메톡시부틸 아다만틸 아크릴레이트, (10) 아이소보닐아크릴레이트, (11) 아이소보닐메타크릴레이트, (12) 사이클로헥실아크릴레이트 및 (13) 사이클로헥실메타크릴레이트이다.
- [0040] 폴리하이드록시스티렌(PHS) 및 하나 이상의 상기 아크릴레이트 단량체를 갖는 공중합체는 본 발명의 신규한 제

조 방법에 의해 제조된 물질의 일부이다.

- [0041] 이 단계 1의 다른 실시양태에서, 반응 혼합물은 추가적인 조용매도 또한 포함한다. 조용매는 테트라하이드로푸란, 메틸 에틸 케톤, 아세톤 및 1,4-다이옥산으로 구성된 군에서 선택된다.
- [0042] 카르복실 알콜 용매는 1 내지 4의 탄소 원자를 갖는 알콜이고, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 3급 부탄올 및 이들의 조합물로 구성된 군에서 선택된다. 사용된 용매(및/또는 제 2 용매)의 양은 중요하지 않고, 이는 목적하는 최종 생성물을 성취하는 임의의 양일 수 있다.
- [0043] 유리 라디칼 개시제는 목적하는 최종 생성물을 성취하는 임의의 개시제일 수 있다. 개시제는 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄나이트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판나이트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부탄나이트릴), 1,1'-아조비스(사이클로헥산카보나이트릴), t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시피발레이트, t-아밀 퍼옥시피발레이트, 다이아이소노노일 퍼옥사이드, 데카노일 퍼옥사이드, 숙신산 퍼옥사이드, 다이(n-프로필)퍼옥시다이카보네이트, 다이(2급 부틸)퍼옥시다이카보네이트, 다이(2-에틸헥실)퍼옥시다이카보네이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, 2,5-다이메틸-2,5-다이(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산, t-아밀퍼옥시네오데카노에이트, 다이메틸 2,2'-아조비스아이소부티레이트 및 이들의 조합물로 구성된 군에서 선택될 수 있다.
- [0044] 바람직한 실시양태로서, 개시제는 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜탄나이트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판나이트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부탄나이트릴), 1,1'-아조비스(사이클로헥산카보나이트릴), t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시피발레이트, t-아밀 퍼옥시피발레이트, 및 이들의 조합물로 구성된 군에서 선택된다.
- [0045] 개시제의 양은 목적하는 최종 생성물을 성취하는 임의의 양일 수 있다. 그러나, 바람직한 실시양태로서, 상기 개시제는 모든 상기 단량체 I, II 및 상기 공중합성 단량체의 총 물을 기준으로 약 3 몰%로 존재한다.
- [0046] 중합 조건은 목적하는 최종 생성물을 생성하는 임의의 온도 및 압력일 수 있다. 일반적으로, 온도는 약 30℃ 내지 약 100℃, 바람직하게는 약 40℃ 내지 약 100℃, 및 가장 바람직하게는 약 45℃ 내지 약 90℃이다. 압력은 대기압, 대기압 미만 또는 대기압 초과일 수 있다. 중합 시간은 중요하지 않지만, 일반적으로 상응하는 조성물의 중합체를 생성하기 위해 1분 이상일 것이다.
- [0047] 단계 2-정제
- [0048] 단계 1의 중합 후에, 그리고 단계 3의 에스터교환 반응 이전에, 정제 절차에서 단계 1의 중합체를 처리하는데, 이 때 다 단계 분획화 공정을 통해 중합체를 정제하기 위해 동일한 유형의 카르복실 알콜 용매(제 1 용매)를 사용한다. 추가적 제 1 용매를 단계 1의 중합체 혼합물에 첨가하고, 생성된 슬러리를 수분간 강하게 교반 및/또는 가열(약 66℃)한 후, 25℃로 냉각시키고, 방치시킨다. 이로 인해 슬러리가 상 분리되고, 그 후, 원심분리, 여과, 경사분리 또는 유사한 방식으로 액체가 제거된다. 더 이상 정제되지 않을 때까지, 예컨대 소량의 경사분리된 용매 샘플이 증발에 의해 건조되어, 실질적으로 잔류물이 보이지 않을 때까지 이 공정을 적어도 1회 이상 반복한다. 일반적으로 이 분획화 공정(즉, 가열, 냉각, 분리 및 용매 대체)은 2 내지 10회 실시된다.
- [0049] 단량체의 중합으로부터 생성된 조질 중합체의 불순물 정도를 측정하는 중요한 수치 중 하나는 다분산도 값이다. 일반적으로, 낮은 값, 약 3 미만의 값을 갖는 것이 바람직하다. 상기 값이 낮을 수록 중합 반응에서 보다 균일한 사슬 길이를 산출한다는 것을 의미한다. 이런 정제 단계의 특징은, 형성된 목적 중합체가 어느 정도 용매에 비가용성이고, 바람직하지 않은 낮은 평균 분자량의 중합체 및 바람직하지 않은 단량체는 용매에 가용성이라는 것이다. 따라서, 이런 신규한 정제/분획화는 이런 바람직하지 않은 물질의 제거를 제공한다. 일반적으로, 조질 중합체의 다분산도는, 정제 처리 이전에 원래의 조질 중합체의 값의 적어도 약 10% 만큼 상기 값을 감소시키는 것을 목적으로 하여 정제/분획화 단계 이전, 도중, 그 후에 측정된다. 바람직하게는, 다분산도가 약 2.0 미만인 생성물을 수득하는 것이 바람직하다. 다분산도는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는, 수 평균 분자량(Mn)에 대한 중량 평균 분자량(Mw)의 비를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0050] 단계 3-에스터교환 반응
- [0051] 에스터교환 반응 단계에서, 단계 2의 중합체/용매 혼합물을 상기 알콜 용매 중에서 촉매적 양의 에스터교환 반응 촉매의 존재 하에 에스터교환 반응 조건으로 처리한다. 촉매는 중합체, 또는 상기 알킬 아크릴레이트 단량체 II, 또는 상기 공중합성 단량체(EUCM)와 실질적으로 반응하지 않을 것이다. 촉매는 (무수)암모니아, 리튬 메톡사이드, 리튬 에톡사이드, 리튬 아이소프로폭사이드, 나트륨 메톡사이드, 나트륨 에톡사이드, 나트륨 아이소프로폭사이드, 칼륨 메톡사이드, 칼륨 에톡사이드, 칼륨 아이소프로폭사이드, 세슘 메톡사이드, 세슘 에톡사

이드, 세슘 아이소프로폭사이드, 및 이들의 조합물로 구성된 군에서 선택되는데, 여기서 카복실 알콕사이드 음이온은 카르복실 알콜 용매와 유사하다. 또한, 촉매는 알칼리 금속 하이드록사이드, 예컨대 리튬 하이드록사이드, 나트륨 하이드록사이드, 칼륨 하이드록사이드, 세슘 하이드록사이드 및 이들의 조합물일 수 있다는 것이 이해될 것이다. 사용되는 단량체가 -OR(R은 -OR⁵임)인 경우, 촉매는 HCl과 같은 무기산과 같은 강산이다.

[0052] 사용된 촉매의 양은 상기 중합체의 조성물에 존재하는 화학식 I의 단량체의 약 0.1 mole% 내지 약 2 mole%이다.

[0053] 바람직한 실시양태에서, 촉매는 상기 알콜 용매 중의 용액으로서 단계 (b)에서 첨가된다.

[0054] 단계 (b)의 온도는 형성된 에스터교환 반응된 부산물 에스터가 반응 혼합물로부터 연속적으로 제거되어 화학식 I, II, 및 상기 공중합성 단량체의 중합체를 형성할 수 있는 온도이다. 이런 온도는 약 50℃ 내지 약 200℃일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 에스터교환 반응은 상기 알콜 용매의 환류 온도에서 실시된다.

[0055] 단계 4-정제

[0056] 본 정제 단계는 촉매 제거 단계 (5) 전에 실시된다. 단계 4에 따라서, 알콜 용액 중의 중합체에 상기 알콜 용매와 비혼합성인 제 2 용매가 제 2 층이 형성될 때까지 첨가된다. 그 후, 혼합물을 수분간 강하게 교반 또는 가열하여 끓인 후, 냉각될 때까지 방치시킨다. 별도의 제 2 층이 형성되면, 이를 경사분리 또는 유사한 방법에 의해 제거하고, 더 이상 정제되지 않을 때까지, 예컨대 소량의 경사분리된 제 2(비-알콜) 용매 샘플이 증발에 의해 건조되어 잔류물이 보이지 않을 때까지 이 공정을 반복한다. 이 방식에서, 부산물 및 낮은 평균 분자량의 물질들이 제거된다.

[0057] 그 후, 중합체의 알콜 용액을 증류시켜, 알콜과 혼합가능한 잔존 제 2 용매를 제거한다. 가장 빈번하게는, 제 2 용매의 제거는 공비적(azeotropic) 증류에 의해 성취된다- 공비적 혼합물은 알콜 또는 제 2 용매의 비등점 미만에서 끓는다.

[0058] 이 단계의 방법에 유용한 전형적인 제 2 용매는 헥산, 헵탄, 옥탄, 석유 에테르, 리그로인, 저급 알킬 할로탄화수소, 즉 메틸렌 클로라이드 등을 포함한다.

[0059] 단계 5-촉매 제거

[0060] 단계 3에 사용된 촉매의 성질의 관점에서, 촉매가 시스템에서 제거되는 것이 중요하다. 이 단계에서, 목적하는 최종 결과물을 성취하기 위해 양이온-교환 수지, 바람직하게는 산성 양이온 교환 수지가 사용된다. 산성 이온 교환 수지, 예컨대 수소-형태의 실존화 스티렌/다이비닐벤젠 양이온 교환 수지가 본 제조 방법에서 바람직하게 사용된다. 적당한 산성 교환 수지로는 롬 앤드 하스 캄파니(Rohm and Haas Company)의 예컨대 앰버리스트(AMBERLYST) 15 산성 이온 교환 수지가 이용가능하다. 이들 앰버리스트 수지는 전형적으로 80,000 내지 200,000 ppb만큼의 나트륨 및 철을 함유한다. 본 발명의 제조 방법에 사용되기 전에, 이온 교환 수지는 물로 처리된 후, 무기산 용액으로 처리되어 금속 이온 수준을 감소시켜야 한다. 중합체 용액에서 촉매를 제거할 때에, 이온 교환 수지를 중합체 용액의 용매와 동일하거나 적어도 상용성인 용매로 세척하는 것이 중요하다. 단계 (C)의 절차는 미국 특허 제 5,284,930 호 및 미국 특허 제 5,288,850 호에 개시된 절차와 유사할 수 있다.

[0061] 단계 6-용매 교환

[0062] 본 단계에서, 정제된 중합체는 포토레지스트 상용성 용매인 제 3 또는 비양성자성/유기 용매와 용매 교환되고, 알콜 용매는 증류에 의해 제거된다. 제 3 용매는 하이드록실 또는 케토 기를 갖지 않는 글라이콜 에테르, 글라이콜 에테르 아세테이트 및 지방족 에스테르에서 선택되는 하나 이상의 용매이다. 그 용매의 예는 글라이콜 에테르 아세테이트, 예컨대 에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르 아세테이트 및 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 에스테르, 예컨대 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트를 포함하고, 이들 중 PGMEA가 바람직하다. 이들 용매는 단독으로 또는 이들의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

[0063] 제 3 용매의 추가적 예는 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 사이클로헥실 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 3-메톡시에틸 프로피오네이트, 3-메톡시메틸 프로피오네이트, 3-메톡시메틸 프로피오네이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 다이아세톤 알콜, 메틸 파이루베이트, 에틸 파이루베이트, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글라이콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 프로피오네이트, 프로필렌 글라이콜 모노에틸 에테르 프로피오네이트, 에틸렌 글라이콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르, 다이에틸렌 글라이콜 모노메

틸 에테르, 다이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, N-메틸피롤리돈, 다이메틸설폭사이드, γ -부티로락톤, 프로필렌 글라이콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 프로필 에테르 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 프로필 락테이트 및 테트라메틸렌 설포를 포함한다. 특히, 프로필렌 글라이콜 알킬 에테르 아세테이트 및 알킬 락테이트가 특히 바람직하다. 용매는 단독으로 또는 둘 이상의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 유용한 용매 혼합물의 예는 프로필렌 글라이콜 알킬 에테르 아세테이트 및 알킬 락테이트의 혼합물이다. 프로필렌 글라이콜 알킬 에테르 아세테이트의 알킬기는 1 내지 4의 탄소 원자를 갖는 것들, 예컨대 메틸, 에틸 및 프로필이 바람직하고, 특히 메틸 및 에틸이 바람직하다는 것을 주의한다. 프로필렌 글라이콜 알킬 에테르 아세테이트가 1,2- 및 1,3-치환된 것들을 포함하기 때문에, 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용될 수 있는 이들 각각은 치환 위치의 조합에 따라 3종 이성질체를 포함한다. 알킬 락테이트의 알킬기는 1 내지 4의 탄소 원자를 갖는 것들, 예컨대 메틸, 에틸 및 프로필이 바람직하고, 특히 메틸 및 에틸이 바람직하다는 것을 주의한다.

[0064] 프로필렌 글라이콜 알킬 에테르 아세테이트가 용매로서 사용되는 경우, 전체 용매의 50 중량% 이상으로 사용되는 것이 바람직하다. 또한, 알킬 락테이트가 용매로서 사용되는 경우, 상기 혼합물은 전체 용매의 50 중량% 이상으로 사용되는 것이 바람직하다. 프로필렌 글라이콜 알킬 에테르 아세테이트 및 알킬 락테이트의 혼합물이 용매로서 사용되는 경우, 전체 용매의 50 중량% 이상으로 사용되는 것이 바람직하다. 이 용매 혼합물에서, 프로필렌 글라이콜 알킬 에테르 아세테이트가 60 내지 95 중량%이고, 알킬 락테이트가 40 내지 5 중량%인 것이 보다 바람직하다. 보다 낮은 비율의 프로필렌 글라이콜 알킬 에테르 아세테이트는 불충분한 급탄(coaling)의 문제를 가져오는 반면, 보다 높은 비율에서는 불충분한 용해를 제공하고, 입자 및 외부 물질을 형성한다. 보다 낮은 비율의 알킬 락테이트는 불충분한 용해를 제공하고, 많은 입자 및 외부 물질의 문제를 일으키는 반면, 보다 높은 비율에서는 점도가 너무 높아서 활용하기 어렵고, 보관 안정성이 손실된 조성물을 초래한다.

[0065] 통상적으로, 용매는 화학적으로 증폭된 양성 레지스트 조성물 중의 고체 100 중량부 당 약 300 내지 2,000 중량부, 바람직하게는 약 400 내지 1,000 중량부의 양으로 사용된다. 현존하는 방법에 의해 필름의 형성이 가능하다면 농도는 상기 범위에 한정되지 않는다.

[0066] 단계 7-첨가 반응 블로킹

[0067] 그 후, 단계 6에서 얻은 용액(제 3 용매) 형태의 실질적으로 순수한 하이드록실 함유 중합체를, 상기 중합체에 보호 또는 블로킹 기(중중, 산 치환성 기라 불림)를 제공하여 작용기/하이드록실기를 보호하는 추가적 반응으로 처리한다. 일부 경우에서, 이런 블로킹은 전체적 블로킹 또는 부분적 블로킹일 수 있다. 이 단계에서, 단계 6에서 얻은 용액 형태의 중합체는 촉매의 존재 하에 비양성자성 용매(즉, 제 3 용매)에서 비닐 에테르 화합물 및/또는 다이알킬 다이카보네이트와 반응된다. 중합체가 비닐 에테르와 반응할 때, 이는 산 촉매의 존재 하에 수행되고, 그 후 염기를 첨가하여 이를 중화시켜 반응을 중단시킨다. 이는 일반적으로, 아세탈 유도 하이드록실 함유 중합체가 형성되는 아세탈화라고 불린다. 단계 6에서 얻은 중합체가 다이알킬 다이카보네이트와 반응될 때, 이는 반응 촉매로서 사용되는 염기 촉매의 존재 하에 무수물(다이카보네이트)의 사용에 의한 알콜분해이다.

[0068] 보호 기로 사용하기 적당한 비닐 에테르는 다음의 화학식 A의 화합물 범위 내에 포함되는 것들을 포함한다:

화학식 A

[0069] $C(R_6)(R_7) = C(R_8) - O - R_9$

[0070] 상기 식에서,

[0071] R_6 , R_7 및 R_8 은 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 6의 탄소 원자를 함유하는 직쇄, 분지쇄, 고리형 또는 헤테로 고리형 알킬기를 의미하고, R_9 는 할로젠 원자, 알콕시기, 아르알킬 옥시카보닐기 및/또는 알킬 카보닐 아미노기로 치환될 수 있는 1 내지 10의 탄소 원자를 함유하는 직쇄, 분지쇄, 고리형 또는 헤테로고리형 알킬 또는 아르알킬기를 의미한다.

[0072] 상기의 화학식 A에 의해 나타낼 수 있는 비닐 에테르 화합물은 비닐 에테르, 예컨대 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르, 3급 부틸 비닐 에테르, 2-클로로-에틸 비닐 에테르, 1-메톡시에틸 비닐 에테르, 1-벤질옥시에틸 비닐 에테르 등; 및 아이소프로페닐 에테르, 예컨대 아이소프로페닐 메틸 에테르, 아이소프로페닐 에틸 에테르 등을 포함한다.

- [0073] 고리형 비닐 에테르의 바람직한 예는 3,4-다이하이드로-2H-피란 등을 포함하고, 다이비닐 에테르의 바람직한 예는 부탄다이올-1,4-다이비닐 에테르, 에틸렌 글라이콜 다이비닐 에테르, 트라이에틸렌 글라이콜 다이비닐 에테르 등을 포함한다.
- [0074] 이들 비닐 에테르 화합물은 단독으로 또는 이들의 조합물 형태로 사용될 수 있다. 총 비닐 에테르 화합물은 페놀성 하이드록실 또는 카복실 기를 갖는 알칼리-가용성 중합체의 페놀성 하이드록실 또는 카복실 기에 대해 바람직하게는 0.1 내지 0.7 몰당량의 비율로 사용된다.
- [0075] 본 발명에 사용된 다이알킬 다이카보네이트의 바람직한 예는 다이-3급 부틸 다이카보네이트를 포함한다. 비닐 에테르 화합물의 경우, 사용되는 다이알킬 다이카보네이트의 양은 페놀성 하이드록실 또는 카복실 기를 갖는 알칼리-가용성 중합체의 페놀성 하이드록실 또는 카복실 기에 대해 바람직하게는 0.1 내지 0.7 몰당량의 비율로 사용된다.
- [0076] 본 발명에서, 하나 이상의 비닐 에테르 화합물 및 하나 이상의 다이알킬 다이카보네이트는 상기 단일 알칼리-가용성 중합체의 보호용으로 동시에 사용된다.
- [0077] 합성되는 레지스트 물질이 예컨대 KrF 엑세이머(exeimer) 레이저 조사에 노출되는 레지스트 조성물의 성분으로서 사용되는 경우, 248 nm, 즉 KrF 엑세이머 레이저의 노출 과정에서 흡수를 보이지 않는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 산이 반응 촉매로서 사용되는 경우, 산은 벤젠 고리를 갖지 않는 것이 바람직하다. 본 발명에서 반응 촉매로서 사용될 수 있는 산의 예는 무기산, 예컨대 염산, 황산 등, 유기 설폰산, 예컨대 메탄설폰산, 캄포설폰산 등 또는 할로카복실산, 예컨대 트라이 플루오로아세트산, 트라이클로로아세트산 등을 포함한다. 사용되는 산의 양은 페놀성 하이드록실 또는 카복실 기를 갖는 중합체의 페놀성 하이드록실 또는 카복실 기에 대해 바람직하게는 0.1 내지 10 mmol 당량이다.
- [0078] (+/-) 캄포설폰산이 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트 중의 용액 형태의 반응 촉매로서 사용되는 경우에서, 상기 용액이 장시간 가열 또는 보관되면, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트는 가수분해되어, 반응을 상당히 억제시키는 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르(PGME)를 생성한다. 따라서, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트 중의 (+/-) 캄포설폰산 용액은 사용 직전에 제조되어야 한다.
- [0079] 다이알킬 다이카보네이트가 페놀성 하이드록실 또는 카복실 기를 갖는 알칼리-가용성 중합체와 반응되는 화합물로 사용되는 경우, 염기가 반응 촉매로서 사용되는 반면, 비닐 에테르 화합물이 페놀성 하이드록실 또는 카복실 기를 갖는 알칼리-가용성 중합체와 반응되는 화합물로 사용되는 경우, 염기가 반응 중단제로서 사용된다. 이런 염기로서, 광 분해성 또는 비분해성이고, 화학적으로 증폭된 레지스트에서 통상의 첨가제로서 사용되는 통상의 염기가 바람직하게 사용될 수 있다. 이런 염기의 예는 암모니아, 유기 아민, 예컨대 트라이에틸아민, 다이사이클로헥실 메틸아민 등; 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)에 의해 대표되는 암모늄 하이드록사이드, 트라이페닐설포늄 하이드록사이드에 의해 대표되는 설포늄 하이드록사이드, 다이페닐요오도늄 하이드록사이드에 의해 대표되는 요오도늄 하이드록사이드 및 이런 요오도늄 하이드록사이드의 짝 염, 예컨대 트라이페닐설포늄 아세테이트, 트라이페닐설포늄 캄포네이트, 트라이페닐설포늄 캄포레이트 등을 포함한다. 이런 반응 염기 촉매 또는 반응 종결제는, 레지스트 조성물로 형성될 때, 레지스트 민감도에 영향을 주지 않는 것들이 바람직하고, 특히 광 분해성 염기가 바람직하다. 아민이 레지스트 조성물에 존재하는 경우, 민감도가 낮을 수 있기 때문에 주의를 기울여야 한다. 또한, 많은 무기 염기가 실리콘 웨이퍼 등과 같은 기재를 오염시킬 수 있는 금속 이온을 함유하기 때문에, 무기 염기는 바람직하지 않다. 본 발명의 레지스트 조성물의 제조 방법에 따라 중합체가 단리도 정제도 되지 않으면, 단리 및 정제 단계에서의 중합체의 불안정성의 주 원인이 제거될 수 있다. 염기가 반응 종결제로 사용되는 경우, 중합체의 안정성은 보다 개선되고, 보호 기로서 아세테이트를 갖는 중합체의 경우에는, 실온에서 2개월 이상의 안정성이 확인되었다.
- [0080] 페놀성 하이드록실 또는 카복실 기를 갖는 알칼리-가용성 중합체를 비닐 에테르 화합물 또는 다이알킬 다이카보네이트와 반응시키기 위한 조건은 종래의 기술에서와 동일할 수 있고, 그 반응은 종래의 기술과 동일한 조건 하에서 수행될 수 있다. 이 반응에서, 반응 시스템에 물이 존재하는 경우, 비닐 에테르는 포름알데히드 및 알콜로 분해되고, 비닐 에테르 화합물의 보호 정도는 설정 값보다 낮아진다. 중합체의 보호 정도의 하락이 현상제에서 레지스트 필름 두께의 손실에 상당한 영향력을 주기 때문에, 바람직하게는 습기 함량은 반응 시스템에서 최소화되어야 한다. 즉, 반응 시스템에서 습기 함량이 가능한 낮게 제어되는 경우, 통상적인 반응과 비교시에 보호 정도의 변화를 상당히 감소시키도록 특정한 좁은 범위 내에 보호 정도가 존재할 수 있다. 따라서, 습기 함량이 약 5,000 ppm 미만, 바람직하게는 약 1,000 ppm 미만임을 확인하기 위해, 반응 전의 반응 용액의 습기 함량은 칼 휘셔 방법에 의해 측정되어야 한다. 예컨대, 습기 함량이 5000 ppm을 초과하는 경우, 예컨대 필요에

따라 비닐 에테르 화합물의 양을 증가시킴으로써 보호 정도가 설정 값 내에 존재하도록 주의를 기울여야 한다. 반응 온도 및 반응 시간은 예컨대 각각 25℃ 및 6시간이지만, 보호기가 케탈인 경우에는, 각각 0℃ 및 2시간이다.

- [0081] 단일 알칼리-가용성 중합체가 비닐 에테르 화합물 및 다이알킬 다이카보네이트 모두에 의해 보호되는 경우, 통상적으로 산 촉매의 존재 하에 중합체를 비닐 에테르 화합물과 보호 반응을 시킨 후, 염기 촉매의 존재 하에 다이알킬 다이카보네이트와 보호 반응시킨다.
- [0082] 사용가능한 염기는 조사(radiation)-민감성 염기 또는 조사에 민감하지 않는 통상의 염기를 포함한다. 이들 염기는 레지스트 배합에 필수적으로 요구되지는 않지만, 처리 단계가 지연되어 실시되는 경우에서조차도 패턴 특성의 열화를 방지할 수 있기 때문에, 이들의 첨가는 바람직하다. 또한, 이들의 첨가는 명확한 콘트라스트에서의 향상을 가져온다.
- [0083] 염기로서 적당한 조사-민감성 염기 화합물 중에서 특히 바람직한 예는 예컨대 트라이페닐설포늄 하이드록사이드, 트라이페닐설포늄 아세테이트, 트라이페닐설포늄 페놀레이트, 트리스-(4-메틸페닐) 설포늄 하이드록사이드, 트리스-(4-메틸페닐)설포늄 아세테이트, 트리스-(4-메틸페닐)설포늄 페놀레이트, 다이페닐요오도늄 하이드록사이드, 다이페닐요오도늄 아세테이트, 다이페닐요오도늄 페놀레이트, 비스-(4-3급 부틸페닐)요오도늄 하이드록사이드, 비스-(4-3급 부틸페닐)요오도늄 아세테이트, 비스-(4-3급 부틸페닐)요오도늄 페놀레이트 등을 포함한다.
- [0084] 또한, 조사에 민감하지 않는 염기 화합물은 예컨대 (a) 암모늄 염, 예컨대 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 등, (b) 아민, 예컨대 n-헥실아민, 도데실아민, 아닐린, 다이메틸아닐린, 다이페닐아민, 트라이페닐아민, 다이아자바이사이클로옥탄, 다이아자바이사이클로운데칸 등, 및 (c) 염기성 헤테로고리 화합물, 예컨대 3-페닐피리딘, 4-페닐피리딘, 루티딘 및 2,6-다이-3급 부틸피리딘을 포함한다.
- [0085] 이들 염기 화합물은 단독으로 또는 이들의 조합물 형태로 사용될 수 있다. 첨가되는 염기 화합물의 양은 광산-발생 화합물의 양 및 광산 발생체의 광산-발생 능력에 따라 결정된다. 통상적으로, 염기 화합물은 광산-발생 화합물의 양에 대해 10 내지 110 몰%, 바람직하게는 25 내지 95 몰%의 비로 사용된다.
- [0086] 단계 8-중화
- [0087] 본 발명의 본 단계에서, 염기의 사용에 의해 산 촉매를 비활성시키는 단계는 중요한 단계이다. 즉, 단계 7의 반응이 종결된 후에, 염기(예컨대, 트라이페닐설포늄 아세테이트 등)를 첨가시켜 산 촉매를 중화 및 비활성화시켜 반응을 중단시킴으로써, 보관 안정성을 갖는 중합체 용액을 수득할 수 있다. 이론적으로, 산의 양과 등가의 양으로 염기를 첨가하는 것으로도 산을 비활성화시키기에 충분하지만, 약 10% 과량의 염기의 첨가에 의해 보관 안정성이 보다 더 보장되기 때문에, 산 1 당량에 대해 약 1.1 당량의 염기를 첨가하는 것이 바람직하다. 이런 과량의 염기는 레지스트의 제조를 위한 첨가제로서 첨가되는 다른 염기의 양을 결정하기 위해 고려될 것이다.
- [0088] 또한, 이전에 본원에서 언급된 바와 같은 이온 교환 물질을 이 중화 단계에서 사용하는 것도 가능하다.
- [0089] 단계 9-광산 발생제 첨가
- [0090] 화학선(actinic) 조사에 노출 시 산을 발생시킬 수 있는 광산 발생 화합물(광산 발생제) 및 필요한 경우, 염기 및 광학적 및 기계적 특성, 필름 형성 성질, 기재 부착력 등의 개선을 위한 첨가제를 임의적으로 용액 형태로 레지스트 물질의 단리 없이 레지스트 물질 용액(상기와 같이 제조됨)에 직접적으로 첨가하여 레지스트 조성물을 제조한다. 조성물의 점도는 필요한 경우 용매의 첨가에 의해 조절된다. 레지스트 조성물의 제조에 사용되는 용매는 단계 6에서 사용된 제 3 용매의 유형으로 꼭 한정되지는 않으며, 레지스트 조성물의 제조에 통상적으로 사용되는 임의의 다른 용매를 사용할 수 있다. 또한, 임의의 광산-발생 화합물 및 화학적으로 증폭된 레지스트에 통상적으로 사용되는 기타 첨가제도 또한 사용될 수 있다. 레지스트 조성물 중의 총 고체 함량은 용매에 대해 바람직하게는 9 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 25 중량%의 범위에 있다.
- [0091] 광산 발생제는 고 에너지 조사에 노출 시에 산을 발생시킬 수 있는 화합물이다. 바람직한 광산 발생제는 설포늄 염, 요오도늄 염, 설포닐다이아조메탄 및 N-설포닐옥시이미드이다. 이런 광산 발생제는 이하에서 설명되어 지고, 이들은 단독으로 또는 둘 이상의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.
- [0092] 설포늄 염은 설포늄 양이온과 설포네이트의 염이다. 예시적 설포늄 양이온은 트라이페닐설포늄, (4-3급 부톡시페닐)다이페닐설포늄, 비스(4-3급 부톡시페닐)페닐설포늄, 트리스(4-3급 부톡시페닐)설포늄, (3-3급 부톡시페닐)다이페닐-설포늄, 비스(3-3급 부톡시페닐)페닐설포늄, 트리스(3-3급 부톡시페닐)설포늄, (3,4-다이-3급 부톡

시페닐)다이페닐설포늄, 비스(3,4-다이-3급 부톡시페닐)페닐설포늄, 트리스(3,4-다이-3급 부톡시페닐)설포늄, 다이페닐(4-티오페녹시페닐)설포늄, (4-3급 부톡시카보닐-메틸옥시페닐)다이페닐설포늄, 트리스(4-3급 부톡시카보닐메틸옥시페닐)설포늄, (4-3급 부톡시페닐)비스(4-다이메틸아미노페닐)설포늄, 트리스(4-다이메틸아미노페닐)설포늄, 2-나프틸다이페닐설포늄, 다이메틸-2-나프틸설포늄, 4-하이드록시페닐다이메틸설포늄, 4-메톡시페닐-다이메틸설포늄, 트라이메틸설포늄, 2-옥소사이클로헥실사이클로헥실-메틸설포늄, 트라이나프틸설포늄 및 트라이벤질설포늄을 포함한다. 예시적 설포네이트는 트라이플루오로메탄설포네이트, 노나플루오로부탄설포네이트, 헵타데카플루오로옥탄설포네이트, 2,2,2-트라이플루오로옥탄설포네이트, 펜타플루오로벤젠설포네이트, 4-트라이플루오로메틸벤젠설포네이트, 4-플루오로벤젠설포네이트, 톨루엔설포네이트, 벤젠설포네이트, 4,4-톨루엔설포닐옥시벤젠설포네이트, 나프탈렌설포네이트, 캄포설포네이트, 옥탄설포네이트, 도데실벤젠설포네이트, 부탄설포네이트 및 메탄설포네이트를 포함한다. 상기 예들의 조합물에 기초하는 설포늄 염이 포함된다.

[0093] 요오도늄 염은 요오도늄 양이온과 설포네이트의 염이다. 예시적 요오도늄 양이온은 다이페닐요오도늄, 비스(4-3급 부틸페닐)요오도늄, 4-3급 부톡시페닐페닐요오도늄, 및 4-메톡시페닐페닐요오도늄을 포함하는 아릴요오도늄 양이온이다. 예시적 설포네이트는 트라이플루오로메탄설포네이트, 노나플루오로부탄설포네이트, 헵타데카플루오로옥탄설포네이트, 2,2,2-트라이플루오로옥탄설포네이트, 펜타플루오로벤젠설포네이트, 4-트라이플루오로메틸벤젠설포네이트, 4-플루오로벤젠설포네이트, 톨루엔설포네이트, 벤젠설포네이트, 4,4-톨루엔설포닐옥시벤젠설포네이트, 나프탈렌설포네이트, 캄포설포네이트, 옥탄설포네이트, 도데실벤젠설포네이트, 부탄설포네이트 및 메탄설포네이트를 포함한다. 상기 예들의 조합물에 기초하는 요오도늄 염이 포함된다.

[0094] 예시적 설포닐다이아조메탄 화합물은 비스설포닐다이아조메탄 화합물 및 설포닐카보닐다이아조메탄 화합물, 예컨대 비스(에틸설포닐)다이아조메탄, 비스(1-메틸프로필설포닐)다이아조메탄, 비스(2-메틸프로필설포닐)다이아조메탄, 비스(1,1-다이메틸에틸설포닐)다이아조메탄, 비스(사이클로헥실설포닐)다이아조메탄, 비스(피플루오라이소프로필설포닐)다이아조메탄, 비스(페닐설포닐)다이아조메탄, 비스(4-메틸페닐설포닐)다이아조메탄, 비스(2,4-다이메틸페닐설포닐)다이아조메탄, 비스(2-나프틸설포닐)다이아조메탄, 4-메틸페닐설포닐벤조일다이아조메탄, 3급 부틸카보닐-4-메틸페닐설포닐다이아조메탄, 2-나프틸설포닐벤조일다이아조메탄, 4-메틸페닐-설포닐-2-나프토일다이아조메탄, 메틸설포닐벤조일다이아조메탄 및 3급 부톡시카보닐-4-메틸페닐설포닐다이아조메탄을 포함한다.

[0095] N-설포닐옥시이미드 광산 발생제는 이미드 골격과 설포네이트의 조합물을 포함한다. 예시적 이미드 골격은 숙신이미드, 나프탈렌 다이카복실산 이미드, 프탈이미드, 사이클로헥실다이카복실산 이미드, 5-노보넨-2,3-다이카복실산 이미드, 및 7-옥사바이사이클로[2,2,1]-5-헵텐-2,3-다이카복실산 이미드이다. 예시적 설포네이트는 트라이플루오로메탄설포네이트, 노나플루오로부탄설포네이트, 헵타데카플루오로옥탄설포네이트, 2,2,2-트라이플루오로에탄설포네이트, 펜타플루오로벤젠설포네이트, 4-트라이플루오로메틸벤젠설포네이트, 4-플루오로벤젠설포네이트, 톨루엔설포네이트, 벤젠설포네이트, 나프탈렌설포네이트, 캄포설포네이트, 옥탄설포네이트, 도데실벤젠설포네이트, 부탄설포네이트 및 메탄설포네이트를 포함한다.

[0096] 벤조인설포네이트 광산 발생제는 벤조인 토실레이트, 벤조인 메실레이트, 및 벤조인 부탄설포네이트를 포함한다.

[0097] 피로갈롤 트라이설포네이트 광산 발생제는 피로갈롤, 플루오로글라이신, 카테콜, 레조르시놀, 하이드로퀴논을 포함하는데, 여기서 모든 하이드록실기는 트라이플루오로메탄설포네이트, 노나플루오로부탄설포네이트, 헵타데카플루오로옥탄설포네이트, 2,2,2-트라이플루오로에탄설포네이트, 펜타플루오로벤젠설포네이트, 4-트라이플루오로메틸벤젠설포네이트, 4-플루오로벤젠설포네이트, 톨루엔설포네이트, 벤젠설포네이트, 나프탈렌설포네이트, 캄포설포네이트, 옥탄설포네이트, 도데실벤젠설포네이트, 부탄설포네이트, 및 메탄설포네이트에 의해 치환된다.

[0098] 나이트로벤질 설포네이트 광산 발생제는 2,4-다이나이트로벤질 설포네이트, 2-나이트로벤질 설포네이트 및 2,6-다이나이트로벤질 설포네이트를 포함하고, 예시적 설포네이트는 트라이플루오로메탄설포네이트, 노나플루오로부탄설포네이트, 헵타데카플루오로옥탄설포네이트, 2,2,2-트라이플루오로에탄설포네이트, 펜타플루오로벤젠설포네이트, 4-트라이플루오로메틸벤젠설포네이트, 4-플루오로벤젠설포네이트, 톨루엔설포네이트, 벤젠설포네이트, 나프탈렌설포네이트, 캄포설포네이트, 옥탄설포네이트, 도데실벤젠설포네이트, 부탄설포네이트, 및 메탄설포네이트를 포함한다. 벤질 측상의 나이트로기가 트라이플루오로메틸기에 의해 치환된 유사 나이트로벤질 설포네이트 화합물도 또한 유용하다.

[0099] 설포 광산 발생제는 비스(페닐설포닐)메탄, 비스(4-메틸페닐설포닐)메탄, 비스(2-나프틸설포닐)메탄, 2,2-비스

(페닐설폰닐)프로판, 2,2-비스(4-메틸페닐설폰닐)프로판, 2,2-비스(2-나프틸설폰닐)프로판, 2-메틸-2-(p-톨루엔설폰닐)프로피오페논, 2-사이클로헥실카보닐-2-(p-톨루엔설폰닐)프로판 및 2,4-다이메틸-2-(p-톨루엔설폰닐)펜타-3-온을 포함한다.

[0100] 글라이옥심 유도체 형태의 광산 발생제는 비스-o-(p-톨루엔설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 비스-o-(p-톨루엔설폰닐)-α-다이페닐글라이옥심, 비스-o-(p-톨루엔설폰닐)-α-다이사이클로헥실글라이옥심, 비스-o-(p-톨루엔설폰닐)-2,3-펜탄다이온글라이옥심, 비스-o-(p-톨루엔설폰닐)-2-메틸-3,4-펜탄다이온글라이옥심, 비스-o-(n-부탄설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 비스-o-(n-부탄설폰닐)-α-다이페닐글라이옥심, 비스-o-(n-부탄설폰닐)-α-다이사이클로헥실글라이옥심, 비스-o-(n-부탄설폰닐)-2,3-펜탄다이온글라이옥심, 비스-o-(n-부탄설폰닐)-2-메틸-3,4-펜탄다이온글라이옥심, 비스-o-(메탄설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 비스-o-(트라이플루오로메탄설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 비스-o-(1,1,1-트라이플루오로에탄설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 비스-o-(3급 부탄설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 비스-o-(퍼플루오로옥탄설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 비스-o-(사이클로헥실설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 비스-o-(벤젠설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 비스-o-(p-플루오로벤젠설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 비스-o-(p-3급 부틸벤젠설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 비스-o-(자일렌설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심, 및 비스-o-(캄포설폰닐)-α-다이메틸글라이옥심을 포함한다.

[0101] 이들 광산 발생제 중, 설포늄 염, 비스설폰닐다이아조메탄 화합물 및 N-설폰닐옥시이미드 화합물이 바람직하다.

[0102] 발생되는 최적 산의 음이온은 중합체로 도입되는 산 치환성 기의 분리의 용이성에 따라 다르지만, 비휘발성 및 극도로 확산성이 없는 음이온이 일반적으로 선택된다. 바람직한 음이온은 벤젠설포산 음이온, 톨루엔설포산 음이온, 4,4-톨루엔설폰옥시벤젠설포산 음이온, 펜타플루오로벤젠설포산 음이온, 2,2,2-트라이플루오로에탄설포산 음이온, 노나플루오로부탄설포산 음이온, 헵타데카플루오로옥탄설포산 음이온, 및 캄포설포산 음이온을 포함한다.

[0103] 화학적으로 증폭된 양성 레지스트 조성물에서, 광산 발생제의 적정량은 조성물 중의 고체 100 중량부 당 0 내지 20 중량부, 특히 1 내지 10 중량부이다. 광산 발생제는 단독으로 또는 둘 이상의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 레지스트 필름의 투과도는 노출 파장에서 낮은 투과도를 갖는 광산 발생제의 사용 및 첨가된 광산 발생제의 양의 조정에 의해 제어될 수 있다.

[0104] 상기 개시된 모든 단계에 대해서, 가능한 부반응을 회피하고, 중합체 생성물의 단리 및 그 후의 추가적인 처리 단계의 실시없이 레지스트 조성물로의 간편하고 직접적인 경로를 제공하는 메커니즘을 제공하기 위해, 모든 단계가 무수성에 기초하여, 즉, 물 수준이 약 5,000 (ppm) 미만인 상태에서 실시되는 것이 중요하다.

[0105] 상기 개시된 정제 단계 2 및 4에 대해서, 이들 단계 모두, 이들 단계 중 단 하나를 사용하거나, 또는 이들 단계 모두를 제외하는 것이 본 발명의 범위 내에 있음을 이해할 것이다.

[0106] 본 발명은 예시 목적으로 제공되는 다음의 실시예에 의해 추가로 설명되고, 이는 본 발명의 범위를 한정하지 않는다.

실시예

[0107] 실시예(일반)

[0108] 이하의 실시예에서, 다음의 약자가 사용된다:

[0109] ASM-p-아세톡시스티렌 단량체

[0110] t-BPP-3급 부틸 퍼옥시피발레이트

[0111] THF-테트라하이드로퓨란

[0112] GPC-겔 투과 크로마토그래피

[0113] GC-가스 크로마토그래피

[0114] FTIR-푸리(Fourier)에 변환 적외선 분광기

[0115] NMR-핵 자기 공명 분광기, 일반적으로 양성자 ^1H ; 및/또는 탄소 ^{13}C 핵 자기 공명 분광기임.

- [0116] DSC-시차 주사 열량계
- [0117] UV-Vis-자외선-가시광선 분광기
- [0118] 특성규명(Characterization)을 위해 사용된 일반적 분석 기술: 본 발명의 공중합체 및 3원공중합체의 특성규명을 위해 다음과 같은 다양한 분석 기술이 사용되었다:
- [0119] NMR: 5 mm 프로브를 이용하는 브루커(Bruker) 400 MHz 분광기상에서 각각 400 및 100 MHz에서 ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 기록하였다.
- [0120] GPC: 굴절률 검출기를 구비한 워터스(Waters) 겔 투과 크로마토그래피상에서 GPC를 실시했다.
- [0121] GC: DB-1 컬럼을 구비한 휴렛 팩커드(Hewlett Packard) 모델 5890 시리즈 II 가스 크로마토그래피상에서 GC 분석을 실시했다.
- [0122] FTIR: 맷슨 제네시스(Mattson Genesis) 시리즈 FTIR상에서 FTIR를 기록하였다.
- [0123] DSC: 본 발명의 공중합체 및 3원공중합체의 Tg(유리 전이 온도)를 측정하기 위해 퍼킨 엘머(Perkin Elmer) 7700 DSC를 사용하였다. 가열 속도를 일반적으로 50°C 내지 400°C 범위의 온도에 걸쳐서 10°C/분으로 유지했다. 질소 또는 공기의 유동 속도는 20 mL/분으로 유지된다.
- [0124] 샘플의 UV-Vis을 휴렛 팩커드 벡트라(Hewlett Packard Vectra) 486/33VL UV-Vis 스펙트로분광기를 사용하여 얻었다.
- [0125] 실시예 1
- [0126] 프로필렌글라이콜모노메틸 에테르 아세테이트 중의 폴리(4-하이드록시스티렌)
- [0127] 기계적 교반기, 응축기, 질소 입구 및 써머웰(thermowell)이 구비된 4구 12리터 플라스크에, 4-아세톡시스티렌(2752.3 g, 16.97 mole), 및 메탄올(3075.0 g)을 첨가했다. 플라스크를 질소로 퍼지시킨 후, 가열하여 한 시간에 걸쳐 환류(66°C)시켰다. 그 후, 메탄올(250 g) 중의 슬러리로서 2,2'-아조비스(2,4-다이에틸발레로나이트릴)(146.0 g, 0.59 mole)을 뜨거운 반응기에 첨가하였다. 반응기를 환류 하에서 2시간 동안 가열한 후, 2,2'-아조비스(2,4-다이에틸발레로나이트릴)(24.3 g, 0.1 mole)을 추가로 투입하였다. 반응기를 추가 6시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각하였다.
- [0128] 다음과 같이 용매를 연속적으로 대체하여 고체를 추출하였다. 반응기를 교반하면서 60°C로 가열하였다. 열을 제거하고, 교반 없이 반응기를 44.3°C로 냉각시켰다. 용매의 상층(899 g)을 흡입(suction)에 의해 제거하고, 메탄올(1495 g)로 대체하였다. 반응기를 다시 60°C로 가열하고, 교반 없이 41.9°C로 냉각시켰다. 상층(1700 g)을 다시 흡입에 의해 제거하고, 메탄올(1705 g)로 대체하였다. 반응기를 다시 60°C로 가열하고, 교반 없이 46.2°C로 냉각시켰다. 상층(1633 g)을 다시 흡입에 의해 제거하고, 메탄올(1765 g)로 대체하였다. 반응기를 다시 60°C로 가열하고, 교반 없이 45.0°C로 냉각시켰다. 상층(1905 g)을 다시 흡입에 의해 제거하고, 메탄올(1955 g)로 대체하였다. 반응기를 다시 60°C로 가열하고, 교반 없이 46.0°C로 냉각시켰다. 상층(2145 g)을 다시 흡입에 의해 제거하고, 메탄올(2215 g)로 대체하였다. 반응기를 다시 60°C로 가열하고, 교반 없이 46.0°C로 냉각시켰다. 상층(2241 g)을 다시 흡입에 의해 제거하고, 메탄올(1700 g)로 대체하였다. 각 추출 동안의 모든 고체를 분자량에 대해서 GPC를 이용하여 분석하였다(표 I). 그 후, 반응기를 실온으로 냉각시켰다.
- [0129] 다음과 같이 정제된 폴리(4-아세톡시스티렌)을 폴리(4-하이드록시스티렌)로 전환시켰다. 반응기에 딘 스타크 트랩(Dean Stark trap) 및 응축기를 부착시켰다. 25.0 중량%의 메탄올 중 나트륨 메톡사이드의 용액(64.24 g, 0.30 mole)을 반응기에 첨가하였다. 그 후, 반응기를 가열하여 환류시켰다(64°C). 상부의 증류액을 제거하고, 동 중량의 메탄올로 대체하였다. 반응기를 환류 하에서 7.5시간 동안 가열하였다. 그 후, 반응기를 실온으로 냉각시켰다. 그 후, 이 용액을 40 mL/분의 속도로 실온에서 앰버리스트(Amberlyst) A15(2" x 16")의 컬럼에 통과시켜 촉매를 제거하여, 금속 오염을 방지하였다.
- [0130] 다음과 같이 메탄올에서 프로필렌글라이콜모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)로 용매를 교환하였다. 증류 헤드 및 수용기, 써머웰, 기계적 교반기 및 질소 입구가 구비된 4구의 12리터 플라스크에 용액을 첨가하였다. 진공(120 torr 내지 10 torr) 하에 반응기를 25°C 내지 48°C로 가열하여 메탄올을 제거하였다. 메탄올이 제거되어짐에 따라 반응기에 총 4975 g의 PGMEA를 첨가하였다. 존재하는 고체의 양을 밀도로써 측정하고, PGMEA로써 용액을 35.0 중량%로 조정하였다. 총 수율로 1634 g의 중합체(81.7% 이론적 수율)가 수득되었다.

[0131]

실시예 2

[0132]

프로필렌글라이콜모노메틸 에테르 아세테이트 중의 폴리(4-하이드록시스티렌)

[0133]

기계적 교반기, 응축기, 질소 입구 및 써머웰이 구비된 4구 12리터 플라스크에, 4-아세톡시스티렌(2752.3 g, 16.97 mole), 및 메탄올(3081.0 g)을 첨가했다. 플라스크를 질소로 퍼지시킨 후, 가열하여 한 시간에 걸쳐 환류(66℃)시켰다. 그 후, 메탄올(250 g) 중의 슬러리로서 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸발레로나이트릴)(146.1 g, 0.59 mole)을 뜨거운 반응기에 첨가하였다. 반응기를 환류 하에서 2시간 동안 가열한 후, 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸발레로나이트릴)(24.4 g, 0.01 mole)을 추가로 투입하였다. 반응기를 추가 6시간 동안 가열한 후, 실온으로 냉각하였다.

[0134]

다음과 같이 용매를 연속적으로 대체하여 고체를 추출하였다. 반응기를 교반하면서 60℃로 가열하였다. 열을 제거하고, 교반 없이 반응기를 45.0℃로 냉각시켰다. 용매의 상층(1129 g)을 흡입(suction)에 의해 제거하고, 메탄올(1817 g)로 대체하였다. 반응기를 다시 60℃로 가열하고, 교반 없이 47.0℃로 냉각시켰다. 상층(1627 g)을 다시 흡입에 의해 제거하고, 메탄올(1624 g)로 대체하였다. 반응기를 다시 60℃로 가열하고, 교반 없이 44.0℃로 냉각시켰다. 상층(1668 g)을 다시 흡입에 의해 제거하고, 메탄올(1613 g)로 대체하였다. 반응기를 다시 60℃로 가열하고, 교반 없이 47.0℃로 냉각시켰다. 상층(1514 g)을 다시 흡입에 의해 제거하고, 메탄올(1745 g)로 대체하였다. 반응기를 다시 60℃로 가열하고, 교반 없이 45.0℃로 냉각시켰다. 상층(1822 g)을 다시 흡입에 의해 제거하고, 메탄올(2288 g)로 대체하였다. 반응기를 다시 60℃로 가열하고, 교반 없이 43.0℃로 냉각시켰다. 상층(22471 g)을 다시 흡입에 의해 제거하고, 메탄올(1607 g)로 대체하였다. 각 추출 동안의 모든 고체를 분자량에 대해서 GPC를 이용하여 분석하였다(표 1). 그 후, 반응기를 실온으로 냉각시켰다.

[0135]

다음과 같이 정제된 폴리(4-아세톡시스티렌)을 폴리(4-하이드록시스티렌)로 전환시켰다. 반응기에 딥 스타크 트랩(Dean Stark trap) 및 응축기를 부착시켰다. 25.0 중량%의 메탄올 중 나트륨 메톡사이드의 용액(64.24 g, 0.30 mole)을 반응기에 첨가하였다. 그 후, 반응기를 가열하여 환류시켰다(64℃). 상부의 증류액을 제거하고, 동 중량의 메탄올로 대체하였다. 반응기를 환류 하에서 7.5시간 동안 가열하였다. 그 후, 반응기를 실온으로 냉각시켰다. 그 후, 이 용액을 40 mL/분의 속도로 실온에서 앰버리스트(Amberlyst) A15(2" x 16")의 컬럼에 통과시켜 촉매를 제거하여, 금속 오염을 방지하였다.

[0136]

다음과 같이 메탄올에서 프로필렌글라이콜모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)로 용매를 교환하였다. 증류 헤드 및 수용기, 써머웰, 기계적 교반기 및 질소 입구가 구비된 4구의 12리터 플라스크에 용액을 첨가하였다. 진공(120 torr 내지 10 torr) 하에서 반응기를 25℃ 내지 48℃로 가열하여 메탄올을 제거하였다. 메탄올이 제거되어짐에 따라 반응기에 총 4000 g의 PGMEA를 첨가하였다. 존재하는 고체의 양을 밀도로써 측정하고, PGMEA로써 용액을 35.0 중량%로 조정하였다. 총 수율로 1708 g의 중합체(85.4% 이론적 수율)가 수득되었다.

표 1

추출에 의한 폴리(4-아세톡시스티렌) 정제의 분자량 분석

샘플	실시예 1			실시예 2		
	중량 평균 분자량	수 평균 분자량	다분산도	중량 평균 분자량	수 평균 분자량	다분산도
원래의 고체	9,556	5,083	1.88	8,866	4,501	1.97
제 1 추출	9,845	5,594	1.76	9,830	5,093	1.93
제 2 추출	10,009	5,888	1.70	10,049	5,742	1.75
제 3 추출	10,371	6,285	1.65	10,112	5,879	1.72
제 4 추출	9,921	6,162	1.61	10,327	5,969	1.73
제 5 추출	10,362	6,476	1.60	9,394	5,559	1.69

[0137]

[0138]

실시예 3

[0139]

폴리(하이드록시스티렌-코-에톡시에톡시스티렌)

[0140]

PGMEA 중의 34.5 중량% 폴리하이드록시스티렌 용액 1.30Kg을 함유하는 3L 4구 원형 바닥 플라스크에, 400 mg의 캄포실폰산을 질소 분위기 하에 첨가하고, 균질화를 위해 그 혼합물을 23℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 그

후, 용액을 5℃로 냉각시키고, 127 g의 에틸비닐에테르를 질소 하에 5℃ 내지 10℃(2 시간)의 반응 온도에서 교반하면서 적가하였다. 첨가 후, 혼합물을 5℃에서 추가 6시간 동안 교반하였다. PGMEA로 전처리된 앰버리스트 A-21 33g을 반응 혼합물에 첨가하고, 2 시간 동안 25℃에서 교반하였다. 수지를 여과에 의해 제거하고, 1.43 kg의 39.3% 폴리(하이드록시스티렌-코-에톡시에톡시스티렌) 공중합체 용액을 수득하였다. 공중합체의 특성규명 및 비율 측정을 NMR에 의해 수행하였다. 하이드록시스티렌/에톡시에톡시스티렌 비는 60/40으로 측정되었고, 분자량은 GPC(폴리스티렌 기준)에 의해 $M_w = 10,819$ (다분산도는 1.77임)로 측정되었다.

[0141] 실시예 4

[0142] 폴리(하이드록시스티렌-코-t-부톡시카보닐옥시스티렌)

[0143] PGMEA 중의 35.1 중량% 폴리하이드록시스티렌 용액 1.03Kg을 함유하는 2L 4구 원형 바닥 플라스크에, 11 g의 PGMEA 중의 p-다이메틸아미노피리딘 0.72 g을 질소 분위기 하에 첨가하고, 그 혼합물을 23℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 124.4 g의 다이-t-부틸 다이카보네이트를 23℃에서 용액에 첨가하고, 23℃에서 6 시간 동안 질소 하에 교반하였다. 용액 중에 부산물로서 형성된 이산화탄소의 제거를 위해, 23℃에서 1시간 동안 교반하면서 20 mmHg으로 용액에 진공을 가하였다. PGMEA로 전처리된 30 g의 Dowex Mac-3을 반응 혼합물에 첨가하고, 2 시간 동안 23℃에서 교반하였다. 수지를 여과에 의해 제거하고, 1.14 kg의 36.6 중량% 폴리(하이드록시스티렌-코-t-부톡시카보닐옥시스티렌) 공중합체 용액을 수득하였다. 공중합체의 특성규명 및 비율 측정을 NMR에 의해 수행하였다. 하이드록시스티렌/t-부톡시카보닐옥시스티렌 비는 82/18으로 측정되었고, 분자량은 GPC(폴리스티렌 기준)에 의해 $M_w = 11,711$ (다분산도는 1.67임)로 측정되었다.

[0144] 실시예 5

[0145] 다음의 실시예는 4-하이드록시스티렌/스티렌/3급 부틸 아크릴레이트(80/10/10)의 3원공중합체의 정제에 대한 본 발명의 단계 4- 정제의 이용을 설명한다. 8467 g의 4-아세톡시스티렌, 685 g의 스티렌, 및 829 g의 3급 부틸 아크릴레이트가 11870 g 메탄올 중에서 982 g의 3급 부틸 퍼옥시발레이트를 촉매로서 이용하여 중합되었다. 중합체 샘플을 분석 목적을 위해 단리시켰다. 잔류물을 154 g의 나트륨 메톡사이드로 처리하고, 생성된 메틸 아세테이트를 증류에 의해 제거하였다. 제 2 샘플을 분석을 위해 제거하였다. 5030 g의 헵탄을 첨가하고, 제 2 층이 관찰되었다. 혼합물을 환류 온도에서 2 시간 동안 가열하고, 냉각시켰다. 헵탄을 분리하고, 경사분리로 제거하였다. 4.7 kg의 헵탄을 첨가하고, 혼합물을 다시 3시간 동안 환류 온도로 가열하고, 냉각시켰다. 3.57 kg의 헵탄을 사용하여 3번째 절차를 반복하였다. 헵탄 층의 제거 후에, 메탄올 용액을 증류시켜 잔류 헵탄을 제거하고, 용액을 앰버리스트 15의 컬럼에 통과시켜 모든 소량의 금속 이온을 제거하였다. 중합체 일부를 물로 침전시켜 단리시키고, 질소 퍼지로써 감압 하에 건조시켰다. $T_g = 159.4^\circ\text{C}$ 이었다. 잔류 중합체를 실시예 1에 개시된 바와 같이 처리하였다.

[0146] 실시예 6

[0147] 수지의 침전 이전에 헵탄 추출이 이용되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 5의 절차를 반복하였다. 이 경우, $T_g = 150.7^\circ\text{C}$ 이었다.

[0148] 실시예 7

[0149] 다음의 실시예는 4-하이드록시스티렌/스티렌/3급 부틸 아크릴레이트(75/15/10)의 3원공중합체의 정제에 대한 본 발명의 단계 4의 이용을 설명한다. 2464 g의 메탄올 및 300 g의 테트라하이드로퓨란 중의 1680 g의 4-아세톡시스티렌, 217 g의 스티렌, 175 g의 3급 부틸 아크릴레이트를 280 g의 VAZO 52(듀퐁)과 중합하였다. 중합체 샘플을 분석 목적으로 단리시켰다. 잔류물을 30.5 g 나트륨 메톡사이드로 처리하고, 생성된 메틸 아세테이트를 증류에 의해 제거했다. 제 2 샘플을 분석을 위해 제거하였다. $T_g = 146.9^\circ\text{C}$ 이었다. 1.2 kg의 헵탄을 첨가하고, 제 2 층이 관찰되었다. 혼합물을 환류 온도에서 2 시간 동안 가열하고, 냉각시켰다. 제 2 층이 형성되지 않았고, 추가 1.1 kg의 헵탄을 첨가하였다. 혼합물을 환류 온도로 가열한 후, 냉각시켰다. 총 1.4 kg의 헵탄을 경사분리에 의해 제거하였다. 1.4 kg의 헵탄을 메탄올 용액에 첨가하고, 혼합물을 2 시간 동안 환류 온도로 가열하고, 냉각시켰다. 1.7 kg의 헵탄을 경사분리에 의해 제거하고, 1.7 kg의 신선한 헵탄으로 대체하였다. 혼합물을 2 시간 동안 환류 온도로 가열하고, 냉각시켰다. 헵탄 층을 경사분리에 의해 제거하고, 메탄올 용액을 끓여 잔류 헵탄을 제거하였다. 중합체 샘플을 물로 침전시켜 단리시키고, 감압 하에서 질소 퍼지로써 건조시켰다. $T_g = 152.3^\circ\text{C}$ 이었다. 잔류 중합체를 실시예 1에 개시된 바와 같이 처리하였다.

[0150] 실시예 8

- [0151] 다음의 실시예는 4-하이드록시스티렌/스티렌/3급 부틸 아크릴레이트(55/25/20)의 3원공중합체의 정제 및 정제된 3원공중합체의 에틸 락테이트로의 추출에 대한 본 발명의 단계 4의 이용을 설명한다. 2279 g의 메탄올 중의 1443.4 g의 4-아세톡시스티렌, 424.3 g의 스티렌, 411.0 g의 3급 부틸 아크릴레이트를 244.0 g의 3급 부틸 페 옥시피발레이트와 중합하였다. 774 g의 메탄올 중의 나트륨 메톡사이드 26.7 g를 이용하여 에스테르교환 반응을 실시하였다. 앰버리스트 15 수지를 사용하여 금속 이온을 제거하여, 중합체의 메탄올 용액을 제조하였다. 분석을 위해 샘플을 제거하였다. $T_g = 132.6^{\circ}\text{C}$ 이었다. 용액을 헵탄으로써 3회 추출하였다:(1) 3323 g의 헵탄을 첨가하고, 혼합물을 30 분간 교반한 후, 30 분간 방치시켰다. 헵탄 층(2553 g)을 제거하고, (2) 3345 g의 신선한 헵탄으로 대체하였다. 혼합물을 30 분간 교반하고, 30 분간 방치시켰다. 헵탄 층(3755 g)을 제거하고, (3) 3316 g의 신선한 헵탄으로 대체하였다. 혼합물을 30 분간 교반하고, 30 분간 방치시켰다. 헵탄 층(3678 g)을 제거하고, 메탄올 층을 증류시켜 잔류 헵탄을 제거하였다. 분석을 위해 제 2 샘플을 제거하였다. $T_g = 139.5^{\circ}\text{C}$ 이었다. 1119.36 g의 에틸 락테이트를 첨가하고, 그 전체를 370 내지 380 torr에서 진공 증류시켰다. 포트 온도가 48.7°C (상부(overhead) 온도는 32°C)에 이르렀을 때, 추가 743.72 g의 에틸 락테이트를 첨가하고, 포트 온도가 73.1°C (상부 온도는 43°C)에 이를 때까지 증류를 재개하였다. 추가 727.29 g의 에틸 락테이트를 첨가하고, 포트 온도가 81.2°C (상부 온도는 49°C)에 이를 때까지 증류를 재개하였다.
- [0152] 실시예 9
- [0153] 다음의 실시예는 4-하이드록시스티렌/3급 부틸 아크릴레이트(75/25)의 공중합체의 정제에 대한 본 발명의 단계 4의 이용을 설명한다. 1578 g의 메탄올 중의 1048 g의 4-아세톡시스티렌, 272 g의 3급 부틸 아크릴레이트를 63.2 g VAZO 52(듀퐁)와 중합시켰다. 중합체 샘플을 분석 목적으로 단리시켰다. 잔존물을 19.0 g의 나트륨 메톡사이드로 처리하고, 생성된 메틸 아세테이트를 증류에 의해 제거했다. 분석을 위해 제 2 샘플을 제거하였다. $T_g = 138.6^{\circ}\text{C}$ 이었다. 823 g의 헵탄을 첨가하고, 제 2 층이 관찰되었다. 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반한 후, 1시간 동안 방치시켰다. 총 475 g의 헵탄을 경사분리에 의해 제거하고, 838 g의 신선한 헵탄으로 대체시켰다. 다시 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반한 후, 1 시간 동안 방치시켰다. 총 929 g의 헵탄을 경사분리에 의해 제거하고, 8343 g의 신선한 헵탄으로 대체하였다. 총 1008 g의 헵탄을 경사분리에 의해 제거하였다. 메탄올 용액을 끓여서 잔류 헵탄을 제거하였다. 중합체 샘플을 물로 침전시켜 단리시키고, 감압 하에서 질소 퍼지로서 건조시켰다. $T_g = 144.7^{\circ}\text{C}$ 이었다. 잔류 중합체를 실시예 1에 개시된 바와 같이 처리하였다.
- [0154] 실시예 10
- [0155] 다음의 실시예는 상업적으로 입수가능한 폴리(4-하이드록시스티렌)의 정제에 대한 본 발명의 단계 4의 이용을 설명한다. 초기 샘플은 $T_g = 165.3^{\circ}\text{C}$ 이었다. 583 g의 메탄올 중의 폴리(4-하이드록시스티렌) 250 g 용액을 헵탄으로써 3회 추출하고, (1) 343 g의 헵탄을 첨가하고, 혼합물을 30 분간 교반한 후, 30 분간 방치시켰다. 헵탄 층(289 g)을 제거하고, (2) 352 g의 신선한 헵탄으로 대체하였다. 혼합물을 30 분간 교반하고, 30 분간 방치시켰다. 헵탄 층(324 g)을 제거하고, (3) 348 g의 신선한 헵탄으로 대체하였다. 혼합물을 30 분간 교반하고, 30 분간 방치시켰다. 헵탄 층(364 g)을 제거하고, 메탄올 층을 증류시켜 잔류 헵탄을 제거하였다. 중합체 샘플을 물로 침전시켜 단리시키고, 감압 하에서 질소 퍼지로서 건조시켰다. $T_g = 172.6^{\circ}\text{C}$ 이었다. 잔류 중합체를 실시예 1에 개시된 바와 같이 처리하였다.
- [0156] 구체적 반응 조건, 반응물 및 장비를 이상과 같이 기재하여 당업자가 본 발명을 실시할 수 있도록 하였지만, 당업자는 본 발명의 자명한 확장 범위 내에서 변형 및 조정을 할 수 있을 것이다. 본 발명의 이런 자명한 확장 범위 또는 균등물은 다음의 청구범위에 의해 제시되는 본 발명의 범위 내에 포함됨을 의도한다.