



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0093483  
(43) 공개일자 2013년08월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 32/08* (2006.01) *C08G 61/08* (2006.01)  
*C07C 311/03* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7029036
- (22) 출원일자(국제) 2011년04월05일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2012년11월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/031178
- (87) 국제공개번호 WO 2011/127014  
국제공개일자 2011년10월13일
- (30) 우선권주장  
61/341,810 2010년04월05일 미국(US)
- (71) 출원인  
프로메러스, 엘엘씨  
미국 오하이오 브렉스빌 브렉스빌 로드 9921 (우:44141-3289)  
스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드  
일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5-8
- (72) 발명자  
칸다나라치치, 프라모드  
미국, 오하이오 44141, 브렉스빌, 웨스트 크로스 크릭 트레일 7205  
후지타, 카즈요시  
일본, 도쿄 140-0002, 시나가와-쿠, 2-쵸메, 히가시-시나가와 5-8, 스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인씨엔에스

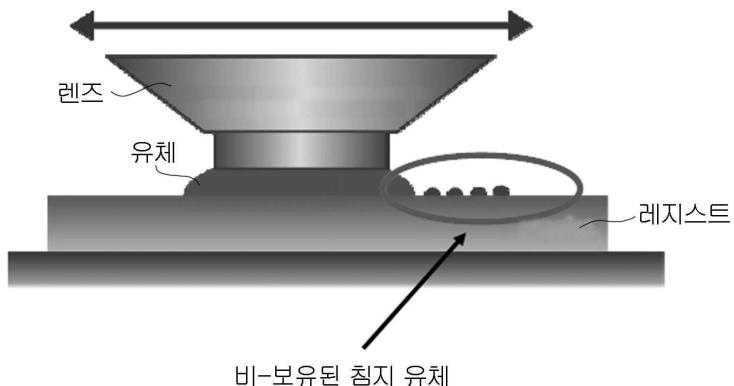
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 노르보르넨-타입 중합체, 이의 조성물 및 이러한 조성물을 사용한 리소그래피 방법

### (57) 요 약

본 발명에 의한 실시형태는 침지 리소그래피 방법에 유용한 비-자체, 화상 형성성 노르보르넨-타입 중합체, 이러한 중합체의 제조방법, 이러한 중합체를 사용한 조성물 및 이러한 조성물을 사용하는 침지 리소그래피 방법을 제공한다. 본다 특히, 본 발명의 실시형태는 침지 리소그래피 방법에서 포토레지스트 층 상부의 탑-코트 층 형성에 유용한 노르보르넨-타입 중합체 및 이의 방법에 관한 것이다.

### 대 표 도 - 도1



(72) 발명자

스미스, 스티븐

미국, 오하이오 43551, 페리스버그, 1025 벨리 블  
러프 로드-아파트 13

로즈, 래리, 에프.

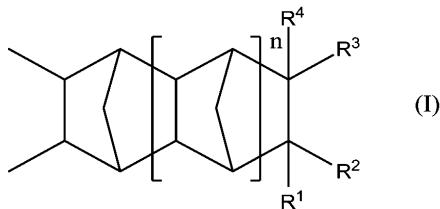
미국, 오하이오 44224, 실버 레이크, 3036 빈센트  
로드

---

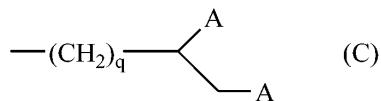
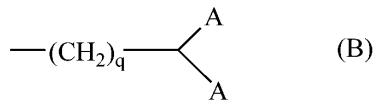
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

화학식 I로 나타내어지는 노르보르넨-타입 반복단위를 포함하는 비-자체 화상 형성성 중합체.



(여기서, n은 0 내지 5를 포함하는 정수이며; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 수소, 선형 혹은 분지형 알킬 그룹, 선형 혹은 분지형 할로알킬 그룹 혹은 화학식 A, B 및 C로 나타내어지는 그룹 중 하나이며:

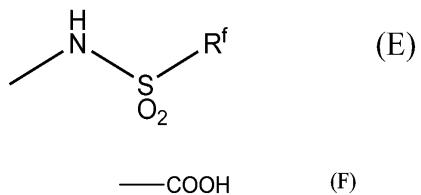
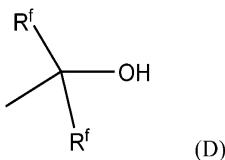


여기서, Z는 pKa가 11 미만인 브뢴스테드 산 그룹이며; Y는 0 혹은 S이며; t는 0 내지 5의 정수이며; p는 0 내지 3의 정수이며; 각각의 q는 독립적으로 1 내지 3의 정수이며; R<sup>\*</sup>는 독립적으로 수소, 메틸 그룹 혹은 에틸 그룹을 나타내며; 화학식 (B) 및 (C)에서 각각의 A는 상기 정의한 화학식 (A)로 나타내어지며; 적어도 하나의 노르보르넨-타입 반복단위에서, R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> 중 하나는 화학식 (A), (B) 혹은 (C) 중 하나로 나타내어지는 그룹이다)

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 Z는 화학식 (D), (E) 및 (F)로 나타내어지는 그룹 중 하나로 선택되는 비-자체 화상 형성성 중합체.



(여기서,  $\text{R}^f$ 는 독립적으로  $\text{C}_n\text{Q}_{2n+1}\text{O}$ 이며, Q는 독립적으로 F 혹은 H를 나타내며; 다만, 적어도 하나의 Q는 F이며; n은 독립적으로 1 내지 4의 정수를 나타낸다)

### 청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 Y는 산소인 비-자체 화상 형성성 중합체.

### 청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 Z는 화학식 (D)로 나타내어지는 그룹인 비-자체 화상 형성성 중합체.

### 청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 제 1의 노르보르넨-타입 반복단위와 구별되는 적어도 하나의 부가적인 노르보르넨-타입 반복단위를 추가로 포함하는 비-자체 화상 형성성 중합체.

### 청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 Z는 화학식 (D)로 나타내어지는 그룹인 비-자체 화상 형성성 중합체.

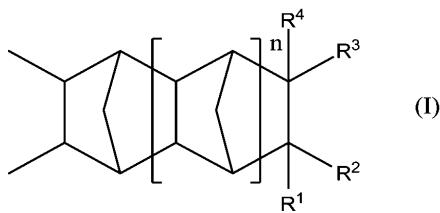
### 청구항 7

제 3항에 있어서,

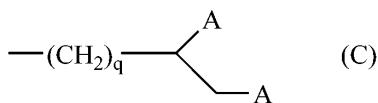
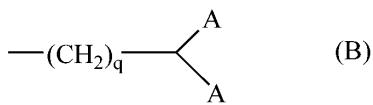
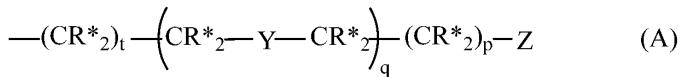
상기 비-자체 화상 형성성 중합체는 2,000 내지 80,000의 분자량( $M_w$ )을 갖는 비-자체 화상 형성성 중합체.

### 청구항 8

반응 용기에 화학식 I로 나타내어지는 제 1의 노르보르넨-타입 단량체를 장입하는 단계;



(여기서, n은 0 내지 5를 포함하는 정수이며; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 수소, 선형 혹은 분지형 알킬 그룹, 선형 혹은 분지형 할로알킬 그룹 혹은 화학식 A, B 및 C로 나타내어지는 그룹 중 하나이며:



여기서, Z는 pKa가 11 미만인 브뢴스테드 산 그룹이며; Y는 0 혹은 S이며; t는 0 내지 5의 정수이며; p는 0 내지 3의 정수이며; 각각의 q는 독립적으로 1 내지 3의 정수이며; R<sup>\*</sup>는 독립적으로 수소, 메틸 그룹 혹은 에틸 그룹을 나타내며; 화학식 (B) 및 (C)에서 각각의 A는 상기 정의한 화학식 (A)로 나타내어지는 그룹이며; 적어도 하나의 노르보르넨-타입 반복단위에서, R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> 중 하나는 화학식 (A), (B) 혹은 (C) 중 하나로 나타내어지는 그룹이다)

상기 반응 용기에 적합한 용매, 촉매 및 임의의 공촉매를 추가로 장입하는 단계;

반응 용액이 형성되도록 상기 반응 용기 내용물에 교반을 제공하는 단계; 및

상기 제 1 노르보르넨-타입 단량체가 중합되기에 충분한 시간 동안 상기 용액에 가열 및 연속 교반을 제공하는 단계를 포함하는 비-자체 화상 형성성 중합체의 제조방법.

## 청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 반응 용기에 하나 이상의 다른 노르보르넨-타입 단량체를 장입하는 단계를 추가로 포함하며, 상기 다른 단량체는 상기 제 1의 노르보르넨-타입 단량체와 구조적으로 구별되는 방법.

## 청구항 10

제 4항의 비-자체 화상 형성성 중합체 및 캐스팅 용매를 포함하는 텁-코트 조성물.

### 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명에 의한 실시형태는 노르보르넨-타입 중합체, 이러한 중합체의 제조방법, 이러한 중합체를 사용한 조성물 및 이러한 조성물을 사용하는 리소그래피 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 이러한 실시형태는 노르보르넨-타입 중합체, 이의 조성물 및 침지 리소그래피 방법(immersion lithographic processes)에서 보호층으로 유용한 이러한 중합체 조성물을 사용한 리소그래피 방법에 관한 것이다.

## 배경기술

[0002] 과거에, 더 작은 피쳐(feature) 크기를 달성하기 위한 방법으로 더 짧은 파장을 갖는 리소그래피 방사선원(radiation source)을 선택하거나, 리소그래피 시스템 렌즈의 개구수(numerical aperture, NA)를 증가시키거나 혹은 이들의 조합이 사용되어 왔다. 파장의 단축 및/또는 NA의 증가와 관련된 방법은 성공적이었으나, 이러한 변화의 이점에 수반된 문제는 극복하기 어려울 정도로 증가되어 왔다.

[0003] 최근에는 더 짧은 파장, 예를 들어, 157nm의 새로운 리소그래피 방사선원을 선택하기보다, 현재 193nm 표준 광원의 해상도(resolution)를 침지 리소그래피 방법을 사용하여 확장하는 것이 제안되었다. 이러한, 침지 리소그래피 방법은 리소그래피 툴(lithographic tool)의 최종 렌즈와 기판 사이의 일반적인 "에어 갭(air gap, 공기 공간)"을 액체, 예를 들어 물에 노출되어 대체된다. 공기보다 굴절율이 훨씬 큰 물은, 이에 의하지 않으면, 허용 가능한 초점 심도(depth of focus, DOF)를 유지하는 경우에만 가능한, 개구수(NA)가 더 높은 렌즈가 사용될 수 있도록 한다. 따라서, 이러한 시도에 의해, 45nm이하의 최소 피쳐 크기가 달성될 수 있는 것으로 여겨진다.

[0004] 그러나, 마이크로일렉트로닉스 디바이스를 제작하기 위해 침지 리소그래피의 성공적인 실행은 해결되어야 하는 새로운 문제를 제시한다. 예를 들어, 전형적으로 마이크로리소그래피 방법 도중에 노출되는 기판은, 기판의 모든 부분이 시기 적절하게 완전하게 노출되도록 하기 위해 빠른 속도로 리소그래피 툴 렌즈에 대하여 빠른 속도로 반복적으로 리포지셔닝(repositioning)된다. 상기한 액체 (본 명세서에서, 또한, "침지 유체(immersion fluid)," "침지 매체(immersion medium)," 혹은 "IM"으로 언급된다)의 첨가와 관련하여, 상기 리포지셔닝에 기인한 이러한 유체의 잔류물이 관찰되었으며, 이는 이미지 결함(imaging defects)을 야기할 수 있다. 이러한 리포지셔닝과 관련된 결함은 리포지셔닝 속도를 감소시킴으로써 감소되거나 혹은 심지어 제거될 수 있으나, 이러한, 운동 속도(movement speed)(스캔가능성(scanability))의 감소는 리소그래피 툴이 완전히 노출시킬 수 있는 시간당 기판의 수가 허용할 수 없을 정도로 감소되는 결과를 초래한다.

[0005] IM 잔류물 및 스캔가능성과 관련된 상기 문제뿐만 아니라, IM의 사용은 또한, 원하는 이미지를 제공하는 층의 성능 감소를 초래할 수 있는, 이러한 유체와 이미지 혹은 포토레지스트 층의 직접적인 접촉으로부터 기인하는 문제와 관련하여 우려를 야기한다. 예를 들어, 이러한 문제로는 다른 것들 중: 1) 포토레지스트 필름으로부터 IM으로의 광산 발생제(photoacid generators, PAGs) 및 PAG 광화학 반응 생성물(photoproducts)과 같은 작은 분자의 침출(leaching) 및 2) 침지 매체 또는 이의 성분의 포토레지스트 필름으로의 흡수를 포함할 수 있다.

[0006] 침지 리소그래피와 관련된 이들 및 다른 문제를 제거 혹은 감소시키기 위해 연구되어온 한가지 방법은 상기 IM를 수신하기 위해 포토레지스트 필름위에 배치되는 개재층(intervening layer)을 사용하는 것이다. 따라서, "탑-코트(top-coat)" 혹은 "보호층"으로 칭하여지는 이러한 개재층은 상기 포토레지스트 층으로부터 작은 분자의 이러한 층으로의 침출 혹은 IM의 이러한 층으로의 흡수 결과 일어날 수 있는 어떠한 이미지 문제를 방지 혹은 현저하게 감소시킬 수 있다. 스캔가능성과 관련하여, 탑-코트의 사용은 이러한 물질이, 툴(tool)의 운동 속도의 속도 감소 없이 혹은 적은 감소로, IM 잔류물의 가능성이 없게 하거나 혹은 현저하게 감소시키기에 필요한 특정한 물성을 갖도록 디자인되도록 한다.

[0007] 이러한 "탑-코트" 혹은 "보호층"에 사용되는 물질은 침지 포토리소그래피 방법 도중에 침지 유체로부터 포토레지스트 층을 보호하는 작용을 하여야 한다. 이러한 물질은 또한, 하부 포토레지스트 층상에 이미지를 현상하기 전에 혹은 현상하는 도중에 쉽게 제거되어야 한다.

## 도면의 간단한 설명

[0008]

본 발명의 실시형태는 첨부된 도면을 참고하여 후술된다.

도 1은 화살표 방향으로 움직이는 렌즈 구성요소, 레지스트층 및 상기 레지스트층과 상기 렌즈 구성요소 사이의 유체(침지 매체) 뿐만 아니라 상기 레지스트 층 상부 부분의 비-보유된(non-retained) 침지 유체를 나타내는 침지 리소그래피 시스템을 나타내며;

도 2는 표면상의 액滴(droplet)에 대한 접촉각(Contact Angle)(CA) 및 슬라이딩각(Sliding Angle)(SA)을 나타낸다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009]

본 발명의 예시적인 실시형태는 실시예, 특히 청구범위 및 상기한 도면을 참고하여 기술한다. 이러한 예시적인 실시형태의 다양한 변형, 개조 혹은 변경은 이러한 개시사항으로부터 이 기술 분야의 기술자에게 명백할 것이다. 본 발명의 가르침에 따른 이러한 모든 변형, 개조 혹은 변경 및 이러한 가르침에 의해 발전되는 기술은 본 발명의 범위에 속하는 것으로 이해된다.

[0010]

본 명세서에 사용된, 용어 중 단수형태, 및 "상기"는 특히 달리 언급하지 않고 하나의 지시대상으로 명확하게 제한하지 않는 한 다수의 지시대상을 포함한다.

[0011]

본 명세서에서 사용된, 용어 "그룹" 혹은 "그룹들"은 화학적 화합물 및/또는 대표적인 화학적 구조/화학식과 관련하여 사용되는 경우에, 하나 이상의 원자 배열을 의미한다.

[0012]

본 명세서에서 사용된, 종합체의 분자량 값, 예컨대 중량평균 분자량( $M_w$ ) 및 수평균 분자량( $M_n$ )은 폴리스티렌 표준(standards)을 사용한 젤 침투 크로마토그래피로 측정된다.

[0013]

본 명세서에서 사용된, 다분산지수(polydispersity index, PDI) 값은 종합체의 수평균 분자량( $M_n$ )에 대한 중량 평균 분자량( $M_w$ )의 비(즉,  $M_w/M_n$ )를 나타낸다.

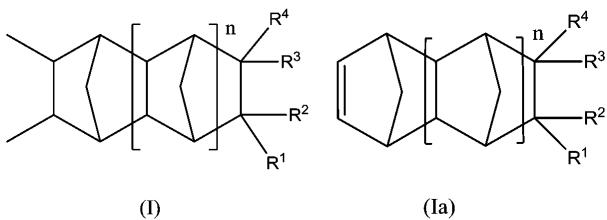
[0014]

달리 나타내지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건 등을 나타내는 모든 수, 값 및/또는 표현은 모든 경우에, "약"을 포함하는 것으로 이해된다. 또한, 여러 가지의 수치 범위 및 비율이 본 특허 출원에 개시된다. 이와 같이, 연속적인 경우에, 이들은 상기 범위 혹은 비율의 최소값 및 최대값 뿐만 아니라 이러한 최소값 및 최대값 사이의 모든 값을 포함하며; 상기 범위 및 비율은 최소값 및 최대값 그리고 이러한 최소값 및 최대값 사이의 모든 정수를 포함하는 정수를 말한다. 나아가, 본 명세서에 개시된 모든 범위 혹은 비율은 여기에 포함되는 어떠한 그리고 모든 하부범위 혹은 하부비율을 포함하는 것으로 이해된다. 예를 들어, "1 내지 10"으로 언급된 범위 혹은 비율은 최소값 1과 최대값 10 사이의 어떠한 그리고 모든 하부범위 (및 최소값과 최대값을 포함하여)를 포함하는 것으로 여겨진다; 즉, 최소값 1 혹은 그 보다 큰 값에서 시작하여 최대값 10 혹은 그 보다 작은 값의 모든 하부 범위 혹은 하부 비율이며, 1 내지 6.1, 3.5 내지 7.8 및 5.5 내지 10과 같이 제한되지 않는다. 나타낸 바와 달리 언급되지 않는 한, 본 명세서 및 특허청구범위에서 특정된 다양한 수치 범위는 이러한 수치를 얻기 위한 측정시 발생될 수 있는 다양한 불확실성을 반영한 대략치이다.

[0015]

나아가, 본 명세서에 기술되어 있는 실시형태 혹은 실시예에서, 이러한 실시형태 혹은 실시예는 이러한 실시형태 혹은 실시예의 기재사항에 맞는 제한된 사항으로 본 발명을 배타적으로 제한하는 것이 아닌 것으로 이해된다. 상기와 같기보다 오히려, 이러한 기재사항은 예시적으로 제공되는 것으로 이해된다.

- [0016] 본 발명에 의한 실시형태는 노르보르넨-타입 단량체 (화학식 Ia)에서 유래된 반복단위 (화학식 I)를 갖는 중합체를 포함하며, 여기서, n은 0 내지 5의 정수이며,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  각각은 독립적으로 수소, 혹은 후술하는 펜던트 그룹(pendent group)을 나타낸다:



- [0017]

- [0018] 화학식 I의 반복단위를 포함하는 중합체는 일반적으로 "노르보르넨-타입" 혹은 "NB-타입" 중합체를 말하며, 여기서, 약어 "NB"는 노르보르넨을 칭하는 것으로 사용된다. 이러한 합성된 중합체 혹은 수지는 일반적으로 상기 구조식 Ia 및 상세하게 추가적으로 후술되는 하나 이상의 적합한 노르보르넨-타입 단량체의 비닐-첨가 중합으로 형성된다.

- [0019] 용어 "비-자체 이미지 형성성 중합체(non-self imageable polymer)"는 기판상에 본질적으로 균일한 두께를 갖는 필름 혹은 층으로 형성되는 경우에, 중합체 혹은 수지가 직접 조사(direct irradiation), 예를 들어, 193㎚나 157㎚ 혹은 방사선원(radiation source)에 의한 조사로 이미지를 형성할 수 없음을 말한다.

- [0020] 용어 "탑-코트 물질" 혹은 "탑-코트 조성물"은 본 명세서에서 상호교환적으로 사용되며, 비-자체 이미지 형성 중합체를 포함하는 물질 혹은 조성물을 말한다. 이러한 조성물은 침지 리소그래피 방법 도중 이러한 포토레지스트 층을 보호하기 위해 포토레지스트 층 위에 필름 또는 층을 형성하기에 유용하다. 따라서, 이러한 탑-코트 혹은 필름은 비-자체 이미지 형성성이다.

- [0021] 용어 "침지 물질," "침지 매체," 및 "침지 유체"는 본 명세서에서 상호교환적으로 사용되고, 렌즈 사이의 노출 방사선 경로(exposure radiation pathway)에서 공기를 대체하도록 사용되고, 상기 방사선 및 도 1에 도시되어 있는 바와 같이, 상부에 배치되는 이미지 형성층(포토레지스트 층)을 갖는 기판을 초점을 맞추고 조준하기 위해 사용되는 액체를 말한다. 상기 유체는 공기보다 크고 리소그래피 툴 렌즈와 상부 기판의 상부 표면 사이에 배치되어 있는 어떠한 층보다 작은 굴절률을 갖는다.

- [0022] 용어 "비-보유된 침지 물질," "비-보유된 침지 매체," 및 "비-보유된 침지 유체"는 본 명세서에서 상호 교환적으로 사용되며, 리소그래피 틀 렌즈와 상부 기판 표면 사이에 배치되는 침지 매체로부터 분리되는 침지 물질 부분을 말한다. 이러한 비-보유된 침지 유체는 도 1에 도시된다. 상기 정의에 추가하여, 용어 "스캔가능성(Scanability)" 및 "스캔 속도 내구성(Scan Speed Durability)"은 본 명세서에서 또한 상호 교환적으로 사용되며, 이미지 형성 방사선에 기판의 일부를 노출시키는 방법 도중에 렌즈에 대한 기판의 상대적인 이동속도를 말한다. 침지 매체가 존재하는 경우에, 스캔가능성은 형성된 비-보유된 침지 물질을 포함하거나 포함하지 않는다. 예를 들어, 침지 리소그래피 방법에서, 높은 스캔가능성의 지정은 용인되는 상대적인 속도에서, 형성되는 비-보유된 침지 물질이 없거나 거의 없는 것으로 판찰됨을 의미한다.

- [0023] 용어 "접촉각(Contact Angle)" 및 "슬라이딩 각(Sliding Angle)"은 도 2에서와 같이 정의된 각을 말한다. 나아가, 용어 "롤링-다운 각(Rolling-down Angle)"은 본 명세서에서, 용어 "슬라이딩 각"과 상호 교환적으로 사용된다.

## [0024] 중합체

[0025] 본 발명에 의한 중합체 실시형태는 아래에 나타낸 화학식 I로 나타내어지는 반복단위를 갖는 비-자체 이미지 형성성 노르보르넨-타입 중합체를 포함한다. 중합체 조성을 실시형태는 적어도 이러한 중합체 실시형태 및 캐팅 용매를 포함하며, 이러한 중합체 조성을 실시형태는 미리 형성된 포토레지스트 층 위에 탑-코트 혹은 보호층의 형성을 제공한다.

[0026] 이러한 탑-코트 혹은 보호층은 그 표면에 침지 액체(유체 혹은 매체)를 받아들이는(수신하는) 작용을 하며, 따라서 침지 포토리소그래피 방법이 수행될 수 있도록 한다. 이러한 층은 상기 포토레지스트 층 혹은 이미지층(imaging layer, 이미지 형성층)을 침지 유체로 부터 보호 혹은 격리(isolating)하여 상기 방법이 가능하도록 한다. 따라서, 포토레지스트 층은 이들 사이의 탑-코트의 존재로 인하여 침지 유체와의 직접적인 접촉으로부터 물리적으로 제거(분리)된다. 이러한 방식에서, 침지 유체의 존재 및 이의 포토레지스트 층과의 접촉에 기인한 상기한 기술적인 문제의 일부 혹은 전부가 제거, 방지 혹은 적어도 이들에 의한 영향이 이롭게 감소된다. 이러한 문제뿐만 아니라, 본 발명에 의한 이러한 탑-코트층 실시형태는 이롭게도 수성 유체의 큰 접촉각(CA) 및 작은 슬라이딩각(SA)를 제공하며, 수성 유체는 소수성으로 특징지어질 수 있다. 수성 베이스 침지 리소그래피 방법 도중에, 탑-코트 층이 다른 물질에 비하여 높은 CA 및 낮은 SA를 나타내는 경우에, 광범위한 스캐닝 속도에서, 비-보유된 침지 유체에 기인한 결함이 없거나 거의 없는 것으로 관찰된다. 이러한 결과가 비-침지 리소그래피에 사용되는 스캐닝 속도 혹은 스캐닝 속도에 가까운 속도에서 관찰되는 경우에, 이러한 보호층 혹은 탑-코트층이 높은 스캔가능성을 갖는다고 할 수 있다.

[0027] CA 및 SA 값으로 정의되는 바에 따라, 충분히 높은 소수성을 갖는 탑 코트 층을 얻기 위해서, 이러한 층의 형성에 사용되는 중합체는 관능성(functionality)이 없거나 혹은 관능성을 거의 갖지 않는 탄화수소 펜던트 그룹 혹은 플루오르화된 펜던트 그룹을 갖는 하나 이상의 반복단위를 포함할 수 있다. 예시적인 플루오르화된 펜던트 그룹은 다른 것 중, 부분적으로 플루오르화된 혹은 퍼플루오르화된(perfluorinated) 알킬 그룹; 일반적으로 둘(2) 이상의 탄소원자를 갖는 알킬 에테르 그룹 혹은 알킬 에스테르 그룹; 및 알킬 부분 및 아릴 부분 모두를 갖는 아랄킬 그룹(여기서, 이러한 부분의 하나 혹은 둘 모두는 적어도 부분적으로 플루오르화되고, 알킬 부분은 일반적으로 하나 (1) 이상의 탄소원자를 갖는다)을 포함한다.

[0028] 높은 접촉각 및 낮은 슬라이딩 각의 제공으로 증명되는 충분히 높은 소수성뿐만 아니라, 하부 포토레지스트 층에서 원하는 이미지의 현상(development)을 순상시키지 않도록 이러한 탑 코트층이 충분한 수성 베이스 용해도(aqueous base solubility)를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 충분한 수성 베이스 용해도는 하부 포토레지스트 층에서 원하는 이미지를 현상하기 위해 사용되는 것으로 의도되는 수성 베이스 용액에 용해되기에 충분히 낮은 pKa 값을 갖는 브뢴스테드 산(Bronsted Acid) 부분을 포함하는 펜던트 작용기(functional group, 관능기)을 갖는 반복단위의 포함에 의해 달성될 수 있음을 발견하였다. 이러한 브뢴스테드 산 부분 중 하나는 카르복시산 그룹이다. 또한, 플루오르화된 알코올 그룹 및 플루오르화된 술폰아미드 그룹이 또한, 카르복시 그룹과 달리, 이롭게도 어느 정도는 소수성이면서, 수성 베이스 용해도를 제공하기에 충분히 낮은 pKa 값을 갖는 브뢴스테드 산 부분으로 분류될 수 있음을 발견하였다. 예를 들어, 하기 표 L-1 및 L-2에 나타낸 바와 같이, 종래 알려져 있는 플루오르화된 알코올 2-(비시클로 [2.2.1] 헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오르프로판-2-올(HFANB) 및 플루오르화된 술폰아미드 N-(비시클로 (2.2.1) 헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1-트리플루오르메탄 술폰아미드(TFSNB)의 다양한 단일중합체는 각각 73 내지 80도 및 16 내지 23도 범위의 CA 및 SA를 나타내며 여기서 DR 범위는 175 내지 2254 nm/sec.이다.

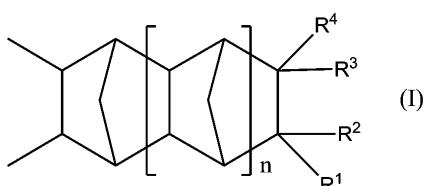
[0029] 그러나, HFANB 및 TFSNB 단일중합체의 CA, SA 및 DR은 신뢰 할만 하지만, CA, SA 및 DR의 조합 어느 것도 침지 리소그래피 도중에, 비-침지 리소그래피에 사용되는 스캐닝 속도 혹은 스캐닝 속도에 가까운 스캐닝 속도를 제공하는 탑 코트 층의 형성을 가능하게 하지 않는다. 즉, 어떠한 단일중합체도 높은 스캔가능성을 나타내지 않는다.

[0030] 우수한 소수성 및 수성 베이스 용해도 모두의 조합뿐만 아니라, CA가 80도를 초과하고, SA가 10도 이하이며, DR이 750nm/sec를 초과하는 필름을 형성할 수 있는 중합체가 또한 매우 바람직하다. 나아가, 우수한 소수성 및 수성 베이스 용해도 모두의 조합뿐만 아니라, CA가 82도를 초과하고, SA가 8도 이하이며, DR이 950nm/sec를 초과하는 필름을 형성할 수 있는 중합체가 바람직하다. 카르복시산 작용기에 대하여, 이러한 그룹은 높은 수성 베이스 용해도를 이롭게 제공할 수 있으나, 성질이 일반적으로 친수성이며, 따라서, 중합체에 포함되는 경우에, 이로 부터 형성된 층(layer)의 CA를 감소시키고 SA를 증가시킨다. 따라서, 본 발명에 의한 중합체 실시형태는 원하는 특정한 정도의 소수성 및 수성 베이스 용해도를 제공하도록 중합체의 조성물을 적합하게 하기 위해 몇 가지 타입의 반복단위를 일반적으로 포함한다. 상기한 예시적인 작용기뿐만 아니라 상기한 바와 같이, 작용기를 갖지 않거나 혹은 거의 갖지 않는 탄화수소 펜던트 그룹 혹은 플루오르화된 펜던트 그룹을 갖는 반복단위를 포함하는 이러한 몇몇 타입의 반복단위 및 스페이스드(spaced) 작용기 반복단위는 후술될 것이다.

[0031] 그러나, 근래의 Nikon의 연구는 "소수성 코팅 (정적 접촉각 (static contact angle) > 100도) 뿐만 아니라 친수성 코팅 (정적 접촉각 ~ 60도)에 대하여 500mm/초 보다 큰 성공적인 스캐닝이 달성되며, 레지스트/탑 코트의 접촉각은 최대 스캔 속도와 관련성이 없음을 나타낸다. 그 대신, 50 마이크로 리터의 물 액적의 슬라이딩 각은 불충분한 스캐닝 가능성을 갖는 물질에 대한 강력한 표시임을 밝혀졌다. Nikon은 기포(bubble) 없이 500 mm/sec 보다 큰 속도로 스캐닝하기에 필요한 조건이 40도 미만의 슬라이딩 각임을 확인하였다." ("Immersion Lithography: System Design and Its Impact on Defectivity," Nikon, Summer 2005 참고). 따라서, 단지 SA 및 DR만을 고려할 때, SA가 10도 이하이고, 또한, DR이 950nm/sec를 초과하는 필름을 형성할 수 있는 중합체를 제공하는 것이 바람직하다. 나아가, SA 8.5도 이하, 또한, DR 650nm/sec 초과를 제공할 수 있는 중합체를 제공하는 것이 바람직하며, SA 6.5도 이하, 또한, DR 350nm/sec 초과를 제공할 수 있는 중합체를 제공하는 것이 바람직한 결과를 얻을 수 있다.

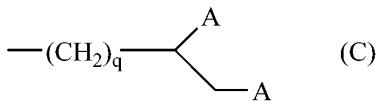
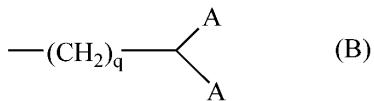
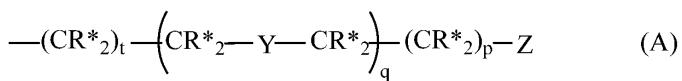
[0032] 따라서, 탑-코트 중합체에 카르복시산, 플루오르화된 알코올 혹은 플루오르화된 슬픈아미드 그룹과 같은 작용기의 사용뿐만 아니라, 침지 리소그래피 사용에서 요구되는 높은 소수성이 이러한 펜던트 그룹에 스페이서(spacers)를 포함시킴으로써 달성될 수 있음을 또한 발견하였다. 즉, 펜던트 그룹의 작용기 부분은 중합체 백본과 스페이스(space)를 두고 멀어진다. 따라서, 본 발명에 의한 탑-코트 중합체 실시형태는 알킬, -CH<sub>2</sub>O-(에테르) 및 -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(글리콜) 부분으로부터 선택되는 스페이서를 갖는 관능화된(작용화된) 펜던트 그룹을 포함하며, 이러한 알킬 부분은 1 내지 6개의 탄소원자를 포함하며, 이러한 에테르 부분은 1 내지 4개의 에테르 그룹을 포함하며, 그리고 이러한 글리콜 부분은 1 내지 3개의 이러한 글리콜 그룹을 포함한다.

[0033] 따라서, 본 발명에 의한 일부 실시형태에 의하면, 수성 베이스 용해도 및 소수성 모두를 달성하며, 화학식 I로 나타내어지는 적어도 하나의 반복단위를 포함하는 비-자체 화상 형성성 중합체가 제공된다:



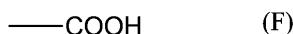
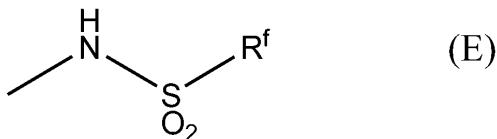
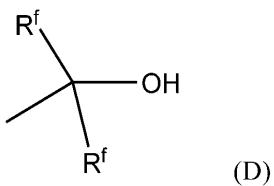
[0034]

[0035] 화학식 I에서, n은 0 내지 5를 포함하는 정수이다. 또한, 화학식 I에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 각각은 독립적으로 수소, 선형 혹은 분지형 알킬 그룹, 혹은 선형 혹은 분지형 할로알킬 그룹을 나타내며, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup> 중 적어도 하나는



[0036]

[0037] 중 하나이며, 여기서, Z는  $pK_a$ 가 11 미만인 브뢴스테드 산 그룹이며; Y는 O 혹은 S이며; t는 0 내지 5의 정수이며; p는 0 내지 3의 정수이며; 각각의 q는 독립적으로 1 내지 3의 정수이며;  $R^*$ 는 독립적으로 수소, 메틸 그룹 혹은 에틸 그룹을 나타내며; 그룹 (B) 및 (C)에서 각각의 A는 상기 정의한 그룹(A)이다. 예시적인 브뢴스테드 산 그룹은 이러한 한정하는 것은 아니지만, 플루오르화된 알코올, 플루오르화된 술폰아미드 및 아래에 나타낸 그룹 (D), (E) 및 (F)와 같은 카르복시산을 포함하며,



[0038]

[0039] 여기서,  $R^f$ 는 독립적으로  $C_nQ_{2n+1}$ 이며, Q는 독립적으로 F 혹은 H이며; 다만, 적어도 하나의 Q는 F이며; n은 독립적으로 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0040]

상기 탑-코트 조성물의 일부 실시형태는 Z가 화학식 E 또는 F로 나타내어지는 그룹으로부터 선택되는 상기한 비-자체 화상 형성성 중합체의 탑 코트 조성물을 포함하며, 나아가, 일부 실시형태는 상기한 제 1 노르보르넨-타입 반복단위와 구별되는 적어도 하나의 부가적인 노르보르넨-타입 반복단위를 포함한다.

[0041]

침지 리소그래피법의 일부 실시형태는 Z가 화학식 E 또는 F로 나타내어지는 그룹으로부터 선택되는 상기한 비-자체 화상 형성성 중합체의 탑 코트 조성물을 포함하며, 나아가 다른 실시형태는 하나 이상의 산성 부분 혹은 계면활성제를 포함하며, 여기서 용매는 n-부틸 알코올, 이소부틸 알코올, n-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 2-옥탄올, 2-퍼플루오르부틸 에탄올 ( $C_4F_9CH_2CH_2OH$ ), 퍼플루오르프로필 메탄올( $(C_3F_7)(CH_2OH)$ ),  $H(CF_2)_2CH_2-O-(CF_2)_2-H$ ,  $H(CF_2)_7-(CO)O-CH_3$ ,  $H(CF_2)_4-(CO)O-C_2H_5$ , 디이소프로필에테르, 디이소부틸에테르, 디페닐에테르, 메틸-t-부틸에테르 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

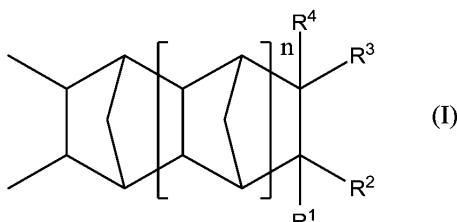
[0042] 본 발명에 의한 탑-코트 중합체 조성물에서, 중합체의 바람직한 평균 분자량( $M_w$ )은 2,000 내지 80,000이다. 다른 실시형태에서,  $M_w$ 는 2,000 내지 30,000이고, 또 다른 실시형태에서,  $M_w$ 는 2,000 내지 15,000이다. 그러나, 본 발명에 의한 다른 구현은 다른 평균 분자량 범위를 갖는 탑-코트 중합체를 포함할 수 있으며, 이러한 중합체는 상기한 예시적인  $M_w$  범위에서 제공되는 것보다 높거나 혹은 낮은  $M_w$ 를 가질 수 있는 것으로 이해된다. 따라서, 이러한 다른  $M_w$  범위는 본 발명의 범위내에 해당하는 것으로 이해될 수 있다. 상기 제공되는  $M_w$  범위뿐만 아니라, 본 명세서에서 언급된 어떠한 중합체의  $M_w$ 는 달리 언급되지 않는 한, 적합한 표준(standard)으로 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정된다.

[0043] 본 발명에 의한 단량체의 비닐-첨가 중합에 대한 적합한 촉매는 팔라듐 배위 중합 촉매이다. 상기 타입의 이로운 촉매는 미국 특허 제 6,455,650 B1 및 미국 특허 제 6,903,171 B2에 개시되어 있다.

[0044] 본 발명의 일부 탑-코트 중합체 실시형태는 화학식 I로 나타내어지는 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 발명의 일부 실시형태는 이러한 화학식의 범위에 속하지 않는 반복단위를 포함한다. 예를 들어, 에틸렌, CO, 메타크릴레이트, 아크릴레이트 혹은 다른 것에 기초한 단량체와 같은 비-노르보르넨 타입 단량체를 포함하는 일부 실시형태가 사용될 수 있다. 이러한 단량체의 경우에, 다른 중합 방법이 대부분의 경우에 또한 사용될 필요가 있다. 예를 들어, 메타크릴레이트 혹은 아크릴레이트에 기초한 중합체의 중합의 경우에, 촉매보다는, 자유 라디칼 개시제가 상기 중합을 달성하기 위해 많은 경우에 사용될 필요가 있다. 이로운 라디칼 중합 개시제 및 이러한 중합 기술은 *Encyclopedia of Polymer Science*, John Wiley & Sons, 13, 708 (1988)에 개시되어 있다. 나아가, 상기 중합체 내에 존재하는 어떠한 특정한 반복단위의 특정한 양은 "중합체 디자인 공정"의 결과임을 주목해야 한다. 즉, 반복단위의 물리적 및 화학적 특성은 종종 이의 단일중합체를 형성하여 알아낼 수 있으며, 단일중합체의 이러한 물리적 및 화학적 특성은 형성되는 층의 원하는 특성에 비교된다. 상기 비교에 기초하여, 하나 이상의 다른 반복단위가 선택되고 이러한 중합체의 시험 조성물이 제조되며 또한, 물리적 및 화학적 특성이 결정되는 층으로 형성된다. 이러한 중합체 디자인 방법의 예로서, 몇몇 노르보르넨-타입 단량체의 단일중합체가 형성되고, 그 후, 필름으로 캐스트(cast)되고, 이의 접촉각 및 슬라이딩 각이 측정된다. 상기한 단일중합체로부터의 측정에 기초하여, 높은 접촉각 및 낮은 슬라이딩 각 및/또는 0.26N TMAH와 같은 수성 베이스 용액에서의 바람직한 용해 속도(dissolution rate)를 갖는, 둘 이상의 타입의 반복단위를 갖는 중합체가 형성될 수 있다.

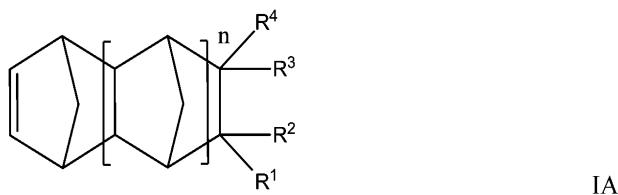
#### [0045] 단량체 및 중합

[0046] 하나 이상의 적합한 화학식 I로 나타내어지는 어떠한 하나 이상의 반복단위로 나타내어지는 상기한 비-자체 화상 형성성 중합체는 적합한 유사한 단량체로부터 전형적으로 유래된다. 따라서, 예를 들어,



[0047]

[0048] 와 같은 반복단위가 바람직한 경우에, 아래에 나타낸 유사한 단량체(I A)가 중합체의 형성에 사용될 수 있다:



[0049]

[0050] 본 발명에 의한 일 실시형태에서, 화학식 I로 나타내어지는 타입의 반복단위를 갖는 중합체가 바람직한 경우에, 이러한 중합체는 바람직한 반복단위의 적합한, 유사한 단량체의 첨가 중합(2,3 인체인먼트(enchainment))으로 제조될 수 있으며; 이러한 첨가 중합은 본 명세서에서 상기한 바와 같이, 단일 성분 혹은 다-성분 그룹 VIII 전이금속 촉매의 존재하여 행하여진다.

[0051] 본 발명에 의한 실시형태에서, 상기한 첨가 중합은 바람직한 단량체와 팔라듐 촉매 캠플렉스, 사슬 전달제 및 임의의 활성화제의 접촉에 의한 결과이다. 예시적인 촉매는 미국 특허 6,455,650 B1 (상기 '650 특허) 및 PCT 출원 번호 WO 2005/042147 A2 (상기 '147 출원)에 기술되어 있으며, 상기 두 특허 문헌의 관련된 부분은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0052]

[0053] 상기 '650 특허에서, 촉매 캠플렉스는 일반적으로 다음과 같이 기술된다:



[0054]

[0055] 식에서, M은 그룹 10 전이 금속, 예컨대 팔라듐을 나타내며; R'는 음이온성 하이드로카르빌 리간드를 나타내며; L'는 그룹 15 중성 전자 도너(donor) 리간드, 예컨대 인 함유 리간드를 나타내며; L''는 불안정한(labile, 화학적 변화를 일으키기 쉬운) 중성 전자 도너 리간드를 나타내며; x는 1 또는 2이고; y는 0, 1, 2 또는 3이고, x, y 및 z의 합은 4이며; b 및 d는 각각 전체 촉매 캠플렉스의 전자 전하가 균형이 되도록 하는 양이온 캠플렉스 및 약한 배위(coordinating) 반대(counter)-음이온 캠플렉스 (WCA)의 수를 나타내는 수이다.

[0056] 상기 '147 출원에서, 상기 촉매 캠플렉스는



[0057]



[0058]

[0059] 에서 유래되는 것으로 기술된다.

[0060] 촉매 식 Ia에서, E(R)<sub>3</sub>는 그룹 15 중성 전자 도너 리간드를 나타내며, 여기서 E는 원소 주기율표의 그룹 15 원소로 부터 선택되며, R은 수소 (혹은 이의 동위원소 중 하나) 혹은 음이온성 하이드로카르빌 함유 부분을 독립적으로 나타내며; Q는 카르복시레이트, 티오카르복시레이트 및 디티오카르복시레이트 그룹으로부터 선택되는 음이온성 리간드이며; LB는 루이스 염기이고; WCA는 약한 배위결합 음이온을 나타내며; a는 1, 2 또는 3의 정수를 나타내며; b는 0, 1 또는 2의 정수를 나타내며, a+b의 합은 1, 2 또는 3이며; p 및 r은 촉매 식 Ia의 구조에서, 전자 전하가 균형이 되도록 하는 팔라듐 양이온 및 약한 배위 음이온을 수를 나타내는 정수이다. 예시적인 실시형태에서, p 및 r은 1 및 2의 정수로부터 독립적으로 선택된다. 화학식 Ib에서, E, R, r, p 및 E(R)<sub>3</sub>는 촉매 식 Ia에서 정의된 바와 같으며, E(R)<sub>2</sub>R<sup>\*</sup>는 또한 그룹 15 중성 전자 도너 리간드를 나타내며, R<sup>\*</sup>는 Pd에 결합되고 Pd 중심에 대하여 P 수소를 갖는 음이온성 하이드로카르빌 함유 부분이다. 예시적인 실시형태에서, p 및 r은 1 및 2의 정수로부터 독립적으로 선택된다.

- [0061] 또한, 촉매 식 Ia에서, Q는 아세틸 아세토네이트 ("acac") 및 이의 유도체로부터 선택될 수 있음을 발견하였다. 이러한 유도체는 하나 이상의 acac 산소가 황 원자로 대체될 수 있는 티오 유도체 혹은 하나 이상의 acac 수소가 적합한 치환체로 대체될 수 있는 알킬 유도체일 수 있다. Q가 acac 혹은 이의 유도체인 경우에, a는 1 또는 2의 정수이며; b는 0 또는 1의 정수이며; a+b의 합은 1 또는 2이다.
- [0062] 본 명세서에서 언급된 바와 같이, 약한 배위 음이온(weakly coordinating anion, WCA)은 이의 음전하의 비편재화(delocalization)가 가능한 일반적으로 크고 별기한(bulky) 음이온으로 정의되며, 본 발명의 팔라듐 양이온에 단지 약하게 배위되며, 화학적으로 용매, 단량체 혹은 중성의(neutral, 중립의) 루이스 염기에 의해 충분히 대체될 수 있다. 보다 특히, 상기 WCA는 상기 팔라듐 양이온에 대하여 안정화 음이온(stabilizing anion)으로서 작용하지만 중성의 생성물을 생성하도록 양이온으로 이동하지는 않는다. 상기 WCA 음이온은 비-산화성, 비-환원성 및 비-친핵성이라는 점에서 비교적 비활성이다.
- [0063] 상기 중합에 사용될 수 있는 단일 성분 촉매의 예는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 7,759,439 B2의 페이지 15에 기재되어 있는 촉매로부터 선택된다. 상기 리스트는 다른 것 중에서, Pd-1206, Pd-1394 및  $Pd_2(dba)_3$ 를 포함한다.
- [0064] 대표적인 공촉매(cocatalyst) 화합물은 상기 '810 공개 출원의 상기한 리스트에서 또한 찾아볼 수 있으며, 다른 것 중, 리튬 테트라카리스(펜타플루오르페닐)보레이트디에틸에테레이트(LiFABA) 및 N-디메틸아닐리늄 테트라카리스-(펜타플루오르페닐)보레이트 (DANFABA)를 포함한다. 또 다른 적합한 활성화제 화합물은 또한, 상기한 '650 특허에 기술되어 있다.
- [0065] 본 발명에 의한 일부 다-성분 촉매 실시형태와 관련하여, 단량체 대 촉매 대 공촉매의 몰비는 500:1:5 대 20,000:1:5의 범위이거나 혹은 500:1:1 내지 20,000:1:1의 범위일 수 있다. 일부 이러한 실시형태에서, 상기 몰비는 5,000:1:4 내지 1,000:1:2이고 또 다른 이러한 실시형태에서는 3,000:1:3 내지 1,000:1:2의 몰비가 이롭다. 본 발명의 실시형태에 의한 일 실시예는 1,000:1:6의 단량체 대 촉매 대 공촉매의 몰비를 갖는다. 적합한 몰비는 다른 것 중, 특정한 촉매 시스템의 활성도(activity), 선택된 단량체의 반응성 및 바람직한 결과물인 중합체의 분자량에 의존할 수 있으며, 이에 따라 달라질 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 더욱이 단일 성분 촉매가 사용되는 본 발명의 실시형태에서, 공촉매를 첨가하는 단계는 제거될 수 있다. 그러나, 일반적으로 5,000:1:4 내지 5,000:1:2, 그리고 특히 2,000:1:3 내지 1,000:1:3의 비율이 유용하다.
- [0066] 상기 첨가 중합 반응에 대한 적합한 중합 용매로는 지방족 및 방향족 용매를 포함한다. 이로는 지방족 (비-극성) 하이드로카본, 예컨대 펜탄, 헥сан, 헵탄, 옥탄 및 시클로헥сан; 할로겐화된 알칸 용매, 예컨대 디클로로메탄, 클로로포름, 카본 테트라클로라이드, 에틸 클로라이드, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 1-클로로프로판, 2-클로로프로판, 1-클로로부탄, 2-클로로부탄, 1-클로로-2-메틸프로판 및 1-클로로펜тан; 에스테르, 예컨대 에틸아세테이트, i-아밀 아세테이트; 에테르, 예컨대 디에틸에테르; 방향족 용매 예컨데, 벤젠, 톨루엔, o-, m- 및 p-자일렌, 메시틸렌, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, Freon® 112 할로카본 용매, 플루오르벤젠, o-디플루오르벤젠, p-디플루오르벤젠, 펜타플루오르벤젠, 헥사플루오르벤젠 및 o-디클로로벤젠을 포함한다. 물이 용매로 사용될 수 있다. 다른 유기 용매, 예컨대 디에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 아세테이트 (예를 들어, 에틸 아세테이트), 에스테르, 락톤, 캐톤 및 아미드가 유용할 수 있다. 상기한 용매의 둘 이상의 혼합물이 유용할 수 있다.
- [0067] 용액 방법에서, 상기 중합 반응은 미리 형성된 촉매의 용액 혹은 각각의 촉매 성분을 중합되는 노르보르넨-타입 단량체의 용액 혹은 단량체 혼합물에 첨가하여 행할 수 있다. 일부 실시형태에서, 용매에 용해된 단량체의 양은 5 내지 50 중량 퍼센트 (wt%)이고 다른 실시형태에서는 10 내지 30 wt%이며, 또 다른 실시형태에서는 10 내

지 20 wt%의 범위이다. 상기 미리 형성된 촉매 혹은 촉매 성분이 상기 단량체 용액에 첨가된 후에, 반응 매질은 촉매와 단량체 성분의 완전한 혼합이 확실시 되도록 교반(예를 들어, 저어짐)되며, 일반적으로 중합에 충분한 시간 동안 가열되며, 일 실시형태에서는, 일반적으로 24시간 미만의 기간 동안 가열된다.

[0068] 본 개시사항에 따른 실시형태에서, 중합체는 배치 중합법 혹은 본 명세서에서, 세미-배치 중합법으로 언급되는 방법을 사용하여 형성된다. 전자에서, 반응 개시제는 상기 중합에 사용될 수 있는 모든 단량체를 포함하는 용액을 포함하는 반응 용기에 첨가된다. 한편, 후자에서는, 측량된(metered) 중합방법이 사용되며, 여기에서, 상기 중합에 대한 하나 이상의 단량체는 미국 특허 7,858,721B2의 컬럼 11, 라인 13 내지 20, 및 계속하여 컬럼 11, 라인 41-54에 기술 및 개시되어 있는 바와 같이, 미리 정의된 비율(rate)로 반응 개시제를 함유하는 반응용기 내로 측량하여 첨가된다.

[0069] 상기 중합 반응의 반응 온도는 0°C 내지 150°C의 범위일 수 있으며, 일반적으로, 10°C 내지 120°C 혹은 심지어 60°C 내지 80°C의 온도가 이롭다.

#### [0070] 중합체 조성물

[0071] 본 발명에 의한 일부 실시형태는 앞서 언급된 탑-코트 중합체 실시형태의 조성물을 포함하며, 여기서, 이러한 탑-코트 조성물은 어떠한 적합한 반복단위를 상기한 몰비 및 M<sub>w</sub> 범위로 갖는 적합한 중합체, 적합한 캐스팅 용매 및 포토레지스트 층 상에 필름을 형성하도록 및/또는 침지 리소그래피 방법 도중에 이러한 필름의 원하는 성능을 부여하도록 선택되는 하나 이상의 임의의 성분(첨가제)을 포함한다. 이러한 조성물은 하기에 상세하게 후술되는 기판 상부에 필름을 형성하기에 유용하다.

[0072] 본 발명의 일부 중합체 조성물 실시형태는 상기한 바와 같은 적합한 양의 둘 이상의 구별되는 탑-코트 중합체, 적합한 캐스팅 용매 및 임의의 하나 이상의 첨가제의 혼합물을 포함할 수 있다. 즉, 본 발명에 의한 탑-코트 조성물 실시형태는 둘 이상의 탑-코트 중합체의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0073] 본 발명의 상기한 탑-코트 중합체 조성물 실시형태에 유용한 캐스팅 용매는 기판상에 미리 형성된 포토레지스트 필름과는 혼합되지 않으면서, 상기 중합체를 용해시킬 수 있는 용매이다. 이러한 용매로는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알코올 용매, 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 부분적으로 혹은 완전히-플루오르화된 알코올 용매, 4 내지 15개의 탄소원자를 갖는 부분적으로 혹은 완전히-플루오르화된 알킬 에테르 용매, 및 4 내지 15개의 탄소원자를 갖는 부분적으로 혹은 완전히-플루오르화된 알킬 에스테르 용매를 포함한다. 상기 기준에 따른 예시적인 용매는 n-부틸 알코올, 이소부틸 알코올, n-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 2-옥탄올, 2-퍼플루오르부틸 에탄올(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 퍼플루오르프로필 메탄올((C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)), H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-H, H(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-(CO)O-CH<sub>3</sub>, H(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-(CO)O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 디이소프로필에테르, 디이소부틸에테르, 디펜틸에테르, 메틸-t-부틸에테르 및 이들의 혼합물이다.

[0074] 상기한 바와 같이, 본 발명에 의한 탑-코트 조성물 실시형태는 하나 이상의 임의의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 임의의 첨가제 중 하나는 계면활성제, 예컨대 XR-104 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.의 상표명)이며, 그러나, 본 발명에서 이로써 한정하는 것은 아니다. 다른 임의의 첨가제로는 다른 것 중, 산 부분(acidic moieties), 용해 억제제, 가소제(plasticizers), 안정화제, 착색제 및 혈레이션 방지제(halation prevention agents)를 포함한다.

[0075] 본 발명의 탑-코트 조성물 실시형태는 기판상에 형성된 포토레지스트 필름 위에 탑-코트 혹은 층 필름을 형성하도록 사용된다. 이러한 필름은 일반적으로 침지 리소그래피 방법에 사용되는 것과 같은 침지 유체를 받아들인다. 일반적으로, 이러한 탑-코트 필름의 두께는, 일부 실시형태에서, 10 나노미터(nm) 내지 2000nm이다. 일부

실시형태에서, 이는 20nm 내지 200nm일 수 있으며, 다른 실시형태서는 30nm 내지 160nm일 수 있다. 그러나, 상기한 범위보다 크거나 작은 다른 필름 두께가 또한 유용할 수 있으며, 따라서, 본 발명의 실시형태에 의한 범위에 속한다. 또한, 본 발명에 의한 탑-코트 조성물의 적합한 사용으로 얻어지는 어떠한 특정한 필름 두께는 사용되는 코팅 방법뿐만 아니라 이러한 조성물 내에 존재하는 탑-코트 중합체 및 어떠한 임의의 첨가제의 양에 의존하지 않는다. 스핀 코팅법(상세하게 후술됨)이 사용되는 경우에, 일부 실시형태에서, 탑-코트 중합체 양의 범위는 0.1 중량 퍼센트(wt%) 내지 30 wt%이며, 다른 실시형태에서, 이러한 양은 0.3 wt% 내지 15 wt%이며, 또 다른 실시형태에서는 0.5 wt% 내지 7.5 wt%이다. 이러한 wt% 값은 이러한 탑-코트 조성물의 총 양(중량)에 대한 것이다. 그러나, 상기한 범위보다 크거나 작은 탑-코트 중합체 양의 범위가 또한 유용할 수 있으며, 따라서, 본 발명의 실시형태의 범위에 속한다.

[0076] 임의의 계면활성제가 이러한 탑-코트 조성물에 첨가되는 경우에, 일부 실시형태는 이러한 계면활성제를 0.001 wt% 내지 10 wt%의 범위로, 다른 실시형태에서는 0.01 wt% 내지 1 wt%의 범위로 그리고 또 다른 실시형태에서는 0.05 wt% 내지 0.5 wt%의 범위로 사용하며, 이러한 양은 이러한 조성물에서 탑-코트 중합체의 양에 대한 것이다. 임의의 산 부분이 이러한 탑-코트 조성물에 첨가되는 경우에, 일부 실시형태는 산성 화합물을 0.1 wt% 내지 10 wt%의 범위로, 다른 실시형태는 0.2 wt% 내지 5 wt%의 범위로 그리고 또 다른 실시형태는 0.3 wt% 내지 1 wt%의 범위로 사용하며, 이러한 양은 이러한 조성물에서 탑-코트 중합체의 양에 대한 것이다.

#### [0077] 침지 리소그래피 방법

[0078] 본 발명에 의한 일부 침지 리소그래피 방법 실시형태는 기판, 예를 들어, 반도체 기판 위에 이미지 형성성 층의 형성에 상기한 이미지 형성성 중합체 조성물 실시형태 (포토레지스트 조성물)를 사용한다. 이러한 실시형태에서, 포토레지스트 조성물은 제 1의 바람직한 두께를 갖는 포토레지스트 층을 형성하도록 스핀 코트를 사용하여 실리콘 웨이퍼와 같은 기판의 표면상에 제 1 적용된다. 그 후, 상기한 물질을 갖는 보호층이 상기 포토레지스트 층 위에 적용된다. 상기 보호층은 스핀 코트를 이용하는 것과 같이, 상기 포토레지스트와 유사한 방식으로 적용될 수 있다. 그 후, 상기 층은, 원하는 마스크 패턴을 통하여, 예를 들어, ArF 엑시머 레이저(193 nm)를 사용하여 이미지와이즈(imagewise) 노출된다. 상기 이미지가 일칼리 현상액을 사용하여 현상되는 경우에, 상기 포토레지스트 층상에 결과물인 이미지가 얻어진다. 본 발명에 의한 실시형태에서, 보호층이 적용되기 전에, 상기 기판의 활성 표면 위의 포토레지스트 층은 제 1 기간 동안 제 1 온도로 제 1 가열되며, 그 다음에, 보호층이 적용된 후에, 상기 포토레지스트 층 및 상부의 보호층이 제 2 기간 동안 제 2 온도로 가열된다. 추가적인 실시 형태에서, 이미지와이즈 노출 후에, 상기 층은 제 3온도 및 제 3 기간으로 포스트 노출 베이크(post exposure baked, PEB)되며, 그 후에, 냉각한 다음에, 상기 이미지는 일칼리 현상액을 사용하여 현상된다. 일반적으로, 상기 각각의 가열단계에서 상기 층이 가열되는 온도는 70°C 내지 140°C에서 40 내지 180초이며, 일부 실시형태에서는 60 내지 90 초(sec)이다. PEB는 앞선 가열단계와 동일하거나 혹은 유사한 시간 및 온도를 사용하여 일반적으로 행하여진다. 상기 일칼리 현상액은 일반적으로 테트라메틸암모늄 히드록사이드(TMAH)의 0.1 내지 10 wt% 수용액이며, 전형적으로는 0.26N TMAH 용액이다. 상기 방식에서, 상기 마스크 패턴에 대하여 신뢰성 있는 레지스트 패턴이 얻어진다.

[0079] 나아가, ArF 엑시머 레이저가 본 발명에 의한 화상 형성성 중합체 조성물로 형성된 포토레지스트 층의 이미지 형성에 이롭지만, 다른 타입의 방사선이 또한, 패턴화된 포토레지스트 층의 형성에 효과적임을 유의하여야 한다. 예를 들어, 예컨대 365 nm와 같이 더 긴 파장 및 F<sub>2</sub> 레이저, EUV (extreme ultraviolet radiation, 극자외선 방사) 공급원, VUV (vacuum ultraviolet radiation, 진공 자외선 방사) 공급원, 전자 비임, X-레이 및 소프트 X-레이(soft X-rays)로부터 얻어지는 것과 같은 더 짧은 파장이 또한, 효과적으로 사용될 수 있다.

[0080] 이롭게도, 본 발명의 탑-코트층은 사용된 수성 일칼리 현상제 용액에 가용성이다. 따라서, 이러한 용액에 노출시에, 상기 탑-코트 층은 쉽게 제거되어 상기 포토레지스트 층을 상기 현상제 용액에 완전히 제공한다. 이러한 방식에서, 상기 마스크 패턴에 대하여 신뢰성 있는 레지스트 패턴이 별도의 탑-코트 제거 단계의 필요없이 얻어진다. 본 발명에 의한 탑-코트 층 형성 조성물은 어떠한 적합한 포토레지스트 물질과 함께 사용하기에 적합하며, 적합하다는 것은 포토레지스트 물질이 상기 보호층 형성 조성물과 서로 혼합되지 않거나 거의 혼합되지 않

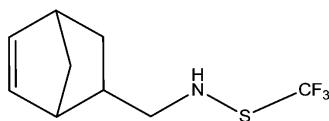
음을 의미한다.

- [0081] 각각 형성되는 상기한 탑-코트 조성물 및/또는 포토레지스트 조성물이 사용될 수 있는, 다음의 리소그래피 시스템에 대한 기술은 반도체 기판 (웨이퍼)상에/에 형성되는 다수의 접적 회로(IC) 제조의 예시적인 내용으로 제공된다. 예시적인 IC로는 수천 혹은 수백만의 트랜지스터, 동적(dynamic), 정적(static) 혹은 플래시 메모리 어레이 혹은 어떠한 다른 전용 회로(dedicated circuitry)로 제조되는 범용 마이크로프로세서를 포함한다. 그러나, 이 기술분야의 기술자는 본 명세서에 기술된 방법 및 디바이스(장치)가 또한, 리소그래피를 사용하여 제조된 어떠한 물품, 예컨대 마이크로-머신(micro-machines), 디스크 드라이브 헤드, 유전자 칩, 마이크로 전자 기계 시스템(micro electromechanical systems, MEMS) 등의 제조에 적용될 수 있음을 이해할 것이다.
- [0082] 예시적인 IC 프로세싱 어레인지먼트는 웨이퍼 혹은 웨이퍼의 일 부분 상에 패턴을 이미지화하는데 사용되는 침지 리소그래피 시스템을 포함할 수 있다. 포토레지스트 조성물 혹은 이미지 층(imaging layer)은 상기 웨이퍼 위에 놓인다. 상기 리소그래피 시스템은 예를 들어, 단계-및-반복 노출 시스템(a step-and-repeat exposure system) 혹은 단계-및-스캔 노출 시스템(a step-and-scan exposure system)일 수 있으나, 이들 예시적인 시스템으로 제한되는 것은 아니다. 상기 리소그래피 시스템은 광원 및 빛 에너지가 마스크(때때로 레티클(reticle)로 칭하여짐)를 향하고 그 후에 상기 기판상의 이미지층으로 향하도록 조준되도록 하는 렌즈 어레이 혹은 구조를 포함할 수 있다. 상기 빛 에너지는 전형적으로 193nm의 파장을 가지지만, 다른 더 높거나 혹은 더 낮은 파장, 예컨대 예를 들어, 157nm 혹은 248nm 파장이 또한 사용될 수 있다.
- [0083] 마스크에 의해 규정되는 빛 에너지 패턴이 상기 웨이퍼를 향해 전달되도록, 상기 마스크는 빛 에너지를 선택적으로 차단한다. 그 후에, 이미지화 서브시스템(imaging subsystem), 예컨대 노광기 어셈블리(a stepper assembly) 혹은 스캐너 어셈블리 혹은 이들의 조합은 마스크에 의해 투과된 에너지 패턴을 웨이퍼 상의 일련의 원하는 위치로 향하도록 한다. 상기 이미지화 서브시스템은 이미지 (혹은 노출) 빛 에너지 패턴의 형태로, 에너지 패턴을 상기 웨이퍼로 향하도록 스케일링(scaling) 및 조준(directing)하는데 사용되는 일련의 렌즈 및/또는 리플렉터(reflector)를 포함할 수 있다.
- [0084] 상기 이미지 패턴(imaging pattern) (혹은 노출 패턴)은 일반적으로 비교적 높은 굴절률 (예를 들어, 1 보다 크지만 이미지층의 굴절률 보다는 작은 굴절률)을 갖는 침지 매체를 통하여 이미지화 서브시스템에 의해 투과(transmit)된다. 상기 침지 매체는 일반적으로 액체이다. 일 예로서, 정제된 탈-이온수가 193nm 광원(예를 들어, 아르곤 불소(argon fluorine, ArF) 레이저와 함께 사용된다.
- [0085] 본 발명에 의한 상기 탑-코트 조성물 실시형태는 포토레지스트 이미지층 상부의 탑-코트층 형성에 사용될 수 있다. 이러한 탑-코트 층은 상기 침지 물질을 받아들여서 이러한 침지 매질(IM) 혹은 이들의 성분이 하부 이미지층으로 들어가는 것을 방지 혹은 억제한다. 이러한 방식에서, IM의 결과로 인하여, 본래의 마스크 패턴에 대하여 신뢰성이 없는 레지스트 상의 패턴이 방지될 수 있거나 혹은 적어도 억제될 수 있다.
- [0086] 따라서, 본 발명에 의한 일부 실시형태에서, 기판상에 이미지를 형성하는 방법은 (a) 기판 상에 이미지층을 형성하도록 기판을 포토레지스트 조성물로 제 1 코팅하는 단계; (b) 상기 이미지 층 위에 상부 탑-코트층을 형성하도록 기판을 본 발명에 의한 탑-코트 조성물로 제 2 코팅하는 단계; (c) 상기 기판 및 상부층을 적합한 방사선에 이미지와이즈(imagewise) 노출하는 단계; 및 (d) 이미지를 현상하는 단계를 포함한다. 나아가, 상기 단계 (a)에서, 필수적으로, 포토레지스트 조성물은 층으로 형성되는 경우에, 이의 캐스트가능한(castable) 탑-코트 중합체 층 조성물의 형성에 사용되는 상기 탑-코트 중합체 혹은 용매와 본질적으로 상호작용이 없는, 어떠한 조성물일 수 있음을 주목하여야 한다.
- [0087] 상기한 방법 각각에서, 상기 제 1코팅은 기판을 포토레지스트 조성물을 포함하는 필름으로 코팅하는 것을 포함

한다. 적합한 기판은 실리콘, 세라믹, 중합체 등을 포함한다. 상기 제 2 코팅은 상기 이미지층의 상부에 본 발명에 의한 탑-코트 조성물로 형성된 필름을 위치시키는 작용을 한다. 이미지와이즈 노출은 상기 이미지층 혹은 포토레지스트 층의 선택된 부분을 적합한 방사선에 노출시키는 것을 포함한다. 마지막으로, 상기 이미지의 현상은 형성되어 있을 수 있는 어떠한 탑-코트층의 제 1 제거 및 그 후, 상기 이미지와이즈 노출로 형성된 이미지의 현상을 포함한다. 본 발명에 의한 탑-코트 조성물을 사용하여 형성된 어떠한 탑-코트 층은 수성 베이스 용액에 가용성이며, 이러한 용액이 또한, 전형적인 이미지층의 이미지 현상에 사용됨으로, 본 발명에 의한 실시 형태는 탑-코트 제거 및 이미지 현상 모두에 동일한 용매를 사용할 수 있다. 일부 실시형태에서, 일원화된 방법(통합된 방법)이 탑-코트 제거 및 이미지 현상 모두에 사용될 수 있다. 이러한 일원화된 방법에 적합한 용매 물질은 수성 베이스 용액, 예를 들어, 금속 이온이 없는 수성 베이스, 예컨대 0.26 N TMAH 혹은 다른 적합한 수성 베이스 용액을 포함한다.

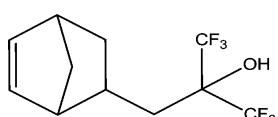
- [0088] 본 발명에 의한 실시형태는 또한, 본 발명의 방법으로 제조된 집적 회로 어셈블리, 예컨대 집적 회로 칩, 다중 칩 모듈, 혹은 회로기판에 관한 것이다. 상기 집적 회로 어셈블리는 상기한 코팅, 노출 및 현상 방법 중 어떠한 것으로 기판상에 형성된 회로를 포함한다.
- [0089] 상기 기판이 노출, 현상 및 에칭된 후에, 회로 패턴은 상기 기판을 전도성 물질, 예컨대 전도성 금속으로 증발, 스퍼터링, 도금(plating), 화학증착 혹은 레이저 유도 디포지션(laser induced deposition)과 같은 이 기술분야에 알려져 있는 기술로 코팅하여 노출된 부분에 형성될 수 있다. 상기 필름의 표면은 어떠한 과량의 전도성 물질을 제거하기 위해 밀(mill)될 수 있다. 또한, 유전체가 회로 제조 방법 도중에 유사한 기술로 또한 디포지션될 수 있다. 무기 이온, 예컨대 보론, 인, 혹은 비소가 p 혹은 n 도프된(doped) 회로 트랜지스터를 제조하는 방법에서 기판에 주입(implant)될 수 있다. 회로를 형성하는 다른 기술이 또한, 이 기술분야에 잘 알려져 있다.
- [0090] 전형적으로, 일단 형성되면, 상기 탑-코트 층은 다음의 바람직한 물성 중 적어도 하나를 나타낸다: 1) 수성 베이스 현상제에서의 빠른 용해 (예를 들어, 0.26 N 테트라메틸암모늄 히드록사이드 (TMAH)); 및 2) 이미지와이즈 노출에 사용된 광장, 예를 들어, 193nm에서의 높은 투명성 혹은 낮은 광학 밀도. 상기 첫 번째 특성은 상기 탑-코트 층이 전형적인 패터닝 방법 플로우에 쉽게 통합되도록 하기 위해 필요하다. 상기 두 번째 특성은 상기 탑-코트 층이 이미지 층의 리소그래피 성능을 방해하지 않도록 하기 위해 필요하다.
- [0091] 다음 실시예는 중합 및 본 명세서에 사용된 단량체의 상세한 설명을 포함한다. 이러한 설명은 본 발명의 실시 형태에 사용된 중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 이들 실시예 및 본 명세서에 기재된 물질은 본 발명의 실시형태의 범위 내에 속하는 것으로서, 이들은 단지 예시적인 목적으로 제공되며, 이러한 범위로 한정하는 것으로 의도된 것은 아니다. 본 명세서에 제공된 다른 실시예는 본 발명의 실시형태인 중합체 및 중합체 조성물의 특성에 관한 것이다. 이러한 특성은 본 발명의 중합체 디자인 구현을 가능하게 할 뿐만 아니라 본 발명의 이러한 중합체 및 중합체 조성물이 본 명세서에 기재된 침지 리소그래피 공정에 유용함을 보여주는데 흥미롭다.
- [0092] 중합 실시예 및 명세서 전반에서 사용된, 단량체 대 촉매 및 공촉매(cocatalyst)의 비율은 몰 비이다. 나아가, 실시예에서, 용어 "스퍼징(sparging)" 또는 "스퍼지된(sparged)"이 반복적으로 사용되는데, 이러한 용어는 용해된 산소를 제거하기 위해 액체를 통해 질소 가스를 통과시키는 것을 지칭하는 것으로 이해될 것이다. 더 나아가, 다수의 두문자어(acronyms) 또는 약어(abbreviations)가 실시예에서 사용된다. 이들 실시예의 이해를 돋기 위해, 이러한 두문자어나 약어를 완전한 의미를 아래에 나타낸다:
- [0093] THF: 테트라하이드로푸란
- [0094] NaH: 수소화 나트륨

- [0095] NBCH<sub>2</sub>OH: 비시클로 [2.2.1]헵트-5-엔-2일메탄올
- [0096] NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH: 2-(비시클로 [2.2.1]헵트-5-en-2-일)에탄올
- [0097] NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH: 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)부탄-1-올
- [0098] NaNBMMHFP: 소디움 2-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오르프로판-2-올레이트
- [0099] NBMMHFP: 2-((비시클로[2.2.1]헵탄-2-일메톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오르프로판-2-올
- [0100] NaNBBMHFP: 소디움 2-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일부톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오르프로판-2-올레이트
- [0101] MeOH: 메탄올
- [0102] M<sub>w</sub>: 중량평균분자량
- [0103] M<sub>n</sub>: 수평균분자량
- [0104] PDI: 다분산도(PDI=M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)
- [0105] <sup>1</sup>H-NMR: 양성자 핵자기공명 스펙트로스코피
- [0106] <sup>13</sup>C NMR: 탄소 핵자기공명 스펙트로스코피
- [0107] GPC: 겔 투과 크로마토그래피
- [0108] 추가적으로, 적합한 두문자어 또는 약어로 나타낸 다음의 단량체 구조가 실시예의 이해를 돋기 위해서 제공된다.



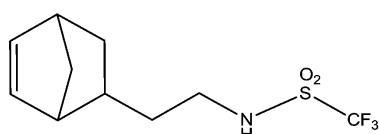
N-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1-트리플루오르메탄술폰아미드

[0109] TFSNB(M1)



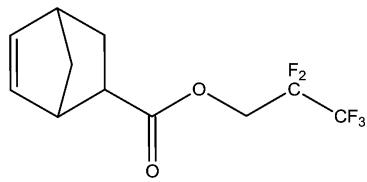
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오르프로판-2-올

HFANB(M2)



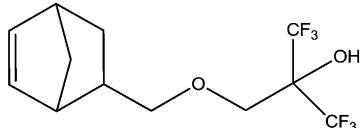
N-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)에틸)-1,1,1-트리플루오르메탄술폰아미드

TFSEtNB(M3)



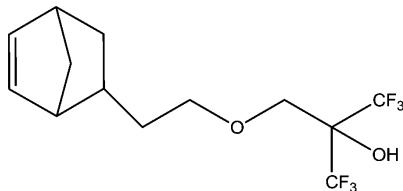
2,2,3,3,3-펜타플루오르프로필 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복시레이트

[0112] FPCNB(M4)



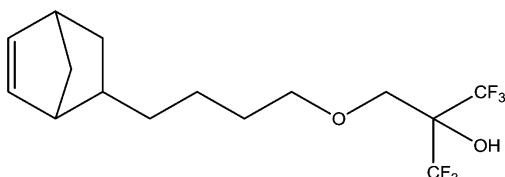
2-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오르프로판-2-올

[0113] MMHFPNB(M5)



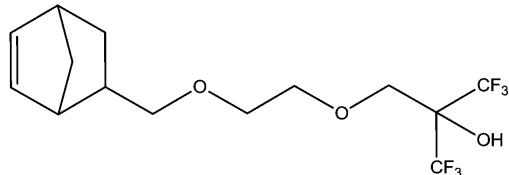
2-((2-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)에톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오르프로판-2-올

[0114] EMHFPNB(M6)



2-((4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)부톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오르프로판-2-올

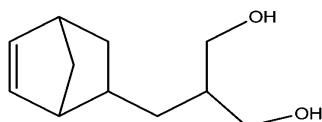
BMHFPNB(M7)



2-((2-비시클로[2.2.2]헵트-5-엔-2-일메톡시)에톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오르프로판-2-올

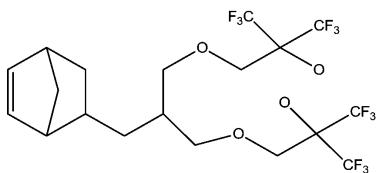
[0116]

[0117] GlyMHFPNB(M8)



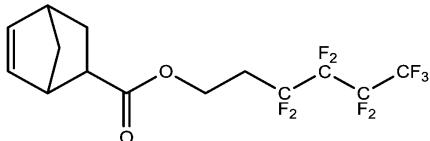
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)프로판-1,3-디올

[0118] MM(MOH)<sub>2</sub>NB(M9)



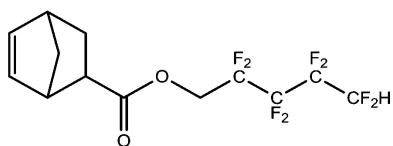
2,2'-(((2-(비스클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)프로판-1,3-디일)  
비스(옥시)비스(메틸렌)비스(1,1,3,3,3-헥사플루오르프로판-2-올)

MM(MMHFP)<sub>2</sub>NB(M10)



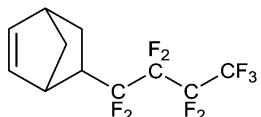
3,3,4,4,5,5,6,6,6-n노나플루오르헥실 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복시레이트

FHCNB(M11)



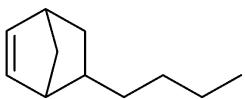
2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오르펜틸 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복시레이트

FOHCNB(M12)



5-(파풀로오르부틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔

NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(M13)



5-부틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔

BuNB(M14)

[0124] 접촉 각(CA)의 측정은 다음과 같이 행하였다: 3  $\mu\text{l}$ 의 순수 액적을 코팅된 기재 상의 3개의 다른 위치에 놓고, 각 위치에서 액적의 접촉각을 상업적인 접촉 각 각도계(Rame-Hart model #100-00)를 사용하여 측정하였다. 기재된 값은 3회의 측정치의 평균이다.

[0125] 슬라이딩 각(SA)의 측정은 다음과 같이 행하였다: 50  $\mu\text{l}$ 를 기판의 경사각을 수평 위치(경사각=0)로부터 증가시킬 수 있는 독점 설비(proprietary instrument)에 위치된 코팅된 기판 위에 분배하였다. 액적이 미끄러지기 시작하는 경사각을 슬라이딩 각으로 하였다. 기재된 값은 2회의 측정치의 평균이다.

[0126] 분해율(dissolution rate)의 측정은 다음과 같이 행하였다: 클린 품에서, 중합체 용액(전형적으로 PGMEA, MIBC 또는 이소-부탄올에서 20%)은 10초 동안 500 rpm으로 그 후에 60초 동안 2000 rpm의 경사로 4인치 열 산화 코팅된 웨이퍼 상에 스핀 코팅되었다. 그 후에, 웨이퍼는 120초 동안 130°C에서 소프트 베이크되었다. 0.26N 테트라메틸암모늄 헤드록사이드에서 필름의 분해율(dissolution rate)은 두께 검출 용액(Thickness Detection Solutions) DRM 420-L 분해율 모니터를 이용하여 간섭측정 방법(interferometric method)으로 측정되었다.

[0127] 광학밀도(OD) 측정: 샘플은 1인치 석영 웨이퍼를 원하는 중합체, 전형적으로는 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트(PGMEA)의 약 15 wt% 용액으로 스핀 코팅하여 제조하였다. 샘플을 핫 플레이트 상에서 60초 동안 130 °C에서 베이크한 후, 냉각시켜, 각각의 광학적 흡광도를 Cary 400 Scan UV-Vis 분광광도계를 사용하여 193 nm에서 측정하였다. 블랭크 석영 웨이퍼를 기준 범으로 사용하였다. 각 샘플의 필름 두께를 측정하기 위해, 필름의 일부를 석영 웨이퍼로부터 제거하고, 그 두께를 Tencor 프로필러미터(profilometer)를 사용하여 측정하였다. 광학밀도를 흡광도/두께(미크론) 비율로 계산하였다. 모든 얻어진 OD 값이 뚜렷한 이미지 감퇴 없이 하부 포토레지스트 층의 노출을 허용할 정도로 충분히 낮은 값을 나타낸다.

#### [0128] 실시예:

#### [0129] 단량체 합성 실시예 S-1. TFSNB(M1)의 합성

[0130] 500 mL의 드라이 테트라하이드로푸란, 165 mL의 트리에틸아민 및 80g(0.65 몰)의 5-노르보르넨-2-메틸아민을 마그네틱 교반기 및 부가 깔때기가 장착된 건조한 1 L 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 반응 혼합물을 0°C로 냉각하였다. 상기 혼합물에 100g(0.59 몰)의 1,1,1-트리플루오르메탄술포닐 클로라이드를 부가 깔때기를 통해 첨가하였고, 반응 혼합물은 밤새 교반되었다. 반응 혼합물은 여과되어 트리에틸 암모늄 하이드로클로라이드 염을 제거하였다. 여과액으로부터 휘발성 물질을 로터리 증발로 제거하여 고형물을 얻었다. 고형물은 디에틸 에테르에서 용해되었고, 결과물인 용액은 탈이온수로 수회 추출되었다. 탄소의 탈색(decolorizing) 및 무수 소디움 살레이트 상에서 건조 처리 후에, 유기상은 여과되었고, 용매는 로터리 증발로 제거되었다. 결과물인 황색 오일 생성물은 헥산/에테르(10:1) 혼합물을 사용한 실리카의 걸럼을 통해 용출시켜서 무색 오일을 60% 수율로 얻었다. 생성물은  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR 및 질량 분석법으로 확인하였다.

#### [0131] 단량체 합성 실시예 S-2. TFSEtNB(M3)의 합성

[0132] 500 mL의 드라이 테트라하이드로푸란, 59g(0.58 몰)의 트리에틸아민 및 77g(0.56 몰)의 5-노르보르넨-2-에틸아민을 마그네틱 교반기 및 부가 깔때기가 장착된 건조한 1 L 둥근 바닥의 플라스크에 첨가하였다. 반응 혼합물은 0°C로 냉각하였다. 상기 혼합물에 98g(0.58 몲)의 1,1,1-트리플루오르메탄술포닐 클로라이드를 상기 부가 깔때기를 통해 첨가하였고, 반응 혼합물이 주위 온도로 가온되도록 하였다. 반응 혼합물은 40 시간 동안 교반되었고, 여과되어 트리에틸 암모늄 하이드로클로라이드 염을 제거하였다. 휘발성 물질이 회전 증발로 여과액으로부터 제거되어 조질의 생성물 146g를 얻었다. 조질의 생성물은 330g의 헥산 및 200g의 테트라하이드로푸란에 용해되었고, 물에서의 20% 황산 용액 300g으로 3 번 추출되었고, 그 후에 탈이온수 300g으로 3번 추출되었다. 유기 용액은 회전 증발에 의해 농축되고, 단-경로(short-path) 증류 헤드를 사용하여 감압에서 증류하여  $^1\text{H}$  NMR 분광학으로 특징이 나타내어지는 최종 생성물 102g을 얻었다.

#### [0133] 단량체 합성 실시예 S-3. MMHFPNB(M5)의 합성

[0134] NaH(60%, 554g, 13.8 몰)을 기계적 교반기, 부가 깔때기, 써모웰(thermowell) 및 질소 가스 입구를 갖는 콘텐서가 장착된 4-구 22L 플라스크에 놓았다. 5300 mL의 드라이 THF가 첨가되었고, 교반을 시작하였다. 결과물인 슬러리는 -13°C로 냉각하면서 기계적으로 교반되었다. 엔도-/액소-NBCH<sub>2</sub>OH(1,300g, 10.47몰)은 1000 mL의 드라이 THF에 용해되어, NaH/THF 혼합물에 빨리 적가되었다. 첨가 시간은 -13 °C 내지 -2°C 온도 범위에서 30분이었다. 온도가 -4°C로 떨어지는 경우에, 냉각 배스가 제거되었고, 반응은 실온으로 가온되었으며, 밤새 교반되었다. 반응은 -11°C로 냉각되었고, 1,900g(10.55 몲)의 헥사플루오르이소부틸렌 에폭사이드(HFIBO)가 적가되었다. 첨가 시간은 -10°C 내지 +7°C의 온도 범위에서 2.5 시간이었다. GC 분석은 15%의 엔도-/액소-NBCH<sub>2</sub>OH 및 83.4%의 엔도-/액소-MMHFPNB를 나타내었다. 혼합물은 실온으로 가온되었으며, 실온에서 활발한 가스 배출과 함께 28°C로의 적은 발열이 시작되었다. 실온에서 6.6 시간 후에, GC 분석은 0.7%의 미반응 엔도-NBCH<sub>2</sub>OH 및 91.4%의 엔도-/액소-MMHFPNB를 나타내었다.

- [0135] 다른 10.4g의 HFIBO가 첨가되었고, 혼합물은 밤새 교반되었다. GC 분석은 0.2-0.3%의 미반응 엔도-/액소-NBCH<sub>2</sub>OH 및 93.2-97.7%의 엔도-/액소-MMHFPNB를 나타내었다. 혼합물은 -3°C로 냉각하기 전에 다시 5.25 시간 동안 교반되었다. 처음의 100 mL 물이 매우 천천히 30분 동안 첨가되어 수소화 나트륨을 켄치(quench)시켰다. 온도 범위는 -3°C 내지 +8°C였다. 발열이 중단될 때, 200 mL의 물이 추가적으로 첨가되었다. 결과물인 용액은 회전 증발되어 갈색 고형물인 NaNBMMHFP 4082g를 얻었다.
- [0136] 다음에, 상기 고형물을 3 부분 1743g, 1712g 및 627g으로 나누었다. 각각을 뜨거운 헵탄 2000 mL, 1800 mL 및 750 mL 각각에 취하였다. 결과물인 흐린 용액이 셀라이트 여과 애드(Celite filtering aid)를 통해 여과되었다. 얻어진 여과액은 침전된 NaOH로부터 디캔트(decant)되었다. 용액은 밤새 냉각되어 딱딱한 결정이 침전되었다. 이들을(R1) 여과하여 2094g을 얻었다. GC 분석(산성화된 샘플 상에서의)은 0.09%의 NBMeOH, 97.7%의 엔도-/액소-MMHFPNB 및 2.0%의 엔도-/액소-NBaMMHFP 부가체(adduct)를 나타내었다. 이를 결정(R1)은 2100 mL의 끓는 헵탄에 용해되었다. 헵탄 상층액(supernatant)은 용해되지 않는 NaOH 고형물으로부터 디캔트되었다. NaNBMMHFP 용액이 아이스 배스에서 냉각됨에 따라, 기계적으로 교반되었다. 헵탄에서 결과물인 결정을 여과하여 1845g(R2)을 얻었고, GC 분석(산성화된 샘플 상에서의)은 NBCH<sub>2</sub>OH는 없음과 98.1%의 엔도-/액소-MMHFPNB를 나타내었다. 처음 모액(R1으로부터 ML1)이 회전 증발되었다. 결과물인 고형물은 여과하여 수집되었으며, 0.04%의 NBCH<sub>2</sub>OH 및 96.5%의 MMHFPNB를 갖는 641g을 얻었다. 여과액(ML2)은 고형물이 침전될 때까지 회전 증발되었다. 이들은 여과로 수집하여 422g을 얻었으며, GC 분석(산성화된 샘플 상에서의)은 NBCH<sub>2</sub>OH가 없고, 98.2%의 MMHFPNB 및 1.7%의 NBMMHFP 부가체를 나타내었다.
- [0137] 이전에 사용된 셀라이트 여과 애드는 ~1000 mL 헵탄에서 환류 및 여과되었다. 여과액은 회전 증발되어 199g의 백색 고형물을 수득하였다. 이는 뜨거운 헵탄으로 재결정되어 137g을 얻었으며, 이는 NBCH<sub>2</sub>OH가 없고, 98.3%의 MMHFPNB 이성질체 및 1.8%의 NBaMMHFP 부가체를 나타내었다. ML2로부터의 모액(ML3)은 고형물이 침전될 때까지 회전 증발되었다. 이들은 여과되고 헵탄으로 세척되어 0.3% NBCH<sub>2</sub>OH를 함유하는 34g을 얻었다. R2로부터의 모액(R2ML)은 고형물이 침전될 때까지 회전 증발되었다. 이들은 여과되고 헵탄으로 세척되어 239g을 얻었으며, GC 분석은 NBCH<sub>2</sub>OH가 없음을 나타내었다. 셀라이트 추출로부터의 모액 및 R2ML은 합하여지고, 고형물이 침전될 때까지 회전 증발되었다. 이들은 여과되고 헵탄으로 세척되어 56.5g을 얻었으며, GC 분석은 NBCH<sub>2</sub>OH가 없음을 나타내었다. NaOH 고형물은 200 mL의 헵탄과 함께 가열되었으며, 셀라이트 패드를 통해 부어지고, 결과물인 여과액은 회전 증발되어 39.8g의 고형물을 얻었다. 이들은 헵탄으로 재결정되어 34.7g을 얻었고, GC 분석은 NBCH<sub>2</sub>OH가 없는 것을 나타내었다. 모든 고형물 및 결정 < 0.04% NBCH<sub>2</sub>OH를 합하여 98% 수율인 3332g을 얻었다.
- [0138] 이들은 3 부분으로 나누어졌고, 다음과 같이 물에 용해되었다: 1500 mL 물에 1438.2g, 1500 mL 물에 1226g, 750 mL 물에 633g. 633g/750 mL 샘플에 75 mL의 물에 용해된 다른 34.77g을 첨가하였다. 1500 mL의 용액은 500 mL의 진한 HCl로 산성화되었으며, 825 mL의 용액은 250 mL의 진한 HCl로 처리되었다. 분리된 하부 상을 합하여, 3736g의 흐린 MMHFPNB 액체를 얻었다. 이는 3.5 N HCl 500 mL 및 1000mL 그리고 염수 1000 mL로 세척되었다. 액체는 투명하지 않았다. 액체는 2개의 1400 mL 부분으로 나누고, 각각은 디클로로메탄 2000 mL로 희석되었다. 각 용액은 3 x 1000 mL의 염수로 세척되어 pH 4가 되었으며, 그 후에 소디움 설페이트 상에서 건조되었다. 건조된 용액의 GC 분석은 NBCH<sub>2</sub>OH가 없고, 98.6%의 MMHFPNB 이성질체 및 1.4%의 NBaMMHFP 부가체(adduct)를 나타내었다. 용액이 여과되고 회전 증발되어, 3240g을 얻었다. 이는 12-인치 분별 컬럼(Vigreux column)을 통해 진공 증류되어, 약 88.0°C(1.8 Torr)에서 총 2298g(72% 수율)의 생성물을 회수하였다. 최종 생성물은 98.4%의 엔도-/액소-MMHFPNB 및 1.7%의 NBaMMHFP 이성질체로 분석되었다. 엔도-/액소- 비는 83:17이었다.
- [0139] 단량체 합성 실시예 S-4. EMHFPNB(M6)의 합성

[0140] NaH(60%, 97g, 2.43 몰, 1.5 당량)을 기계적 교반기, 부가 깔때기, 질소 가스 유입구 및 써모웰이 장착된 4-구 5-L 플라스크에 놓았다. 반응 장치는 질소 플러시(flush) 하에서 130°C로 열풍 드라이어로 가열함으로써 보다 빠르게 건조되었다. 드라이 THF(800 mL)가 첨가되었고, 결과물인 슬러리는 -11.3°C로 냉각하면서 기계적으로 교반되었다. 엔도-/액소-NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(223g, 1.62몰)은 200 mL의 드라이 THF에 용해되어, NaH/THF 혼합물에 빨리 적가되었다. -11 내지 -5°C의 온도 범위에서 첨가 시간은 6분이었다. 반응은 실온으로 가온되었으며, 밤새 교반되었다. 반응은 -13°C로 냉각되었고, 299g(1.66 몰)의 헥사플루오로이소부틸렌 에폭사이드(HFIBO)가 적가되었다. -7°C의 가온하면서 첨가 시간은 26분이었다. 혼합물은 1 시간 동안 실온으로 가온되었다. GC 분석은 41%의 NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 및 59%의 EMHFPNB를 나타내었다. 실온에서 4시간 후에, GC 분석은 15%의 미반응 엔도-/액소-NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH를 나타내었다. 혼합물은 3.5 시간 동안 34-41°C로 가열되어, 4.6%의 NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 및 89.5%의 EMHFPNB를 얻었다. 가열은 34°C에서 밤새(14시간) 계속되었으며, 2.0%의 NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 및 93.3%의 EMHFPNB를 얻었다. 다시 3시간 동안 37-40°C에서 가열되었으나 추가 반응의 진행은 없었다. 혼합물은 -8°C로 냉각되었고, 800 mL의 물을 첨가하여 켄치(급냉)하였다. 혼합물은 3 x 300 mL 햅탄으로 세척하여 일부 미반응 NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH가 제거되었으며, 그 후에 275 mL의 진한 염산으로 산성화되었다. 유기층이 하부 수성상과 분리되었고, 500 mL 염수로 pH 2가 되도록 세척되었다. GC 분석은 1.8%의 NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 및 96.8%의 EMHFPNB를 나타내었다. 유기상은 300 mL의 25% 수성 NaOH로 처리되었고, 그 후에 회전 증발되어 20 내지 2 Torr에서 먼저 THF를 그리고 후에 물을 제거하였다. 이에 의해 658.6g의 황갈색(tan) 고형물을 얻었다.

[0141] 다음으로, 상기 고형물은 500 mL의 뜨거운 햅탄에서 용해되었다. 햅탄 부분은 분리된 하부 수상으로부터 디캔트되었다. 햅탄 용액은 메탄올/아이스 배스에서 냉각되어 결정화를 감소시켰다. 여과 및 햅탄을 사용한 세척으로 0.3%의 NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 및 98.9%의 EMHFPNB를 함유하는 백색 고형물을 얻었다. 고형물은 500 mL의 끓는 햅탄에서 재결정되었다. 햅탄 용액은 분리된 소량의 수상으로부터 다시 디캔트되었다. 햅탄 용액은 메탄올/아이스에서 냉각되었고, 결과물인 결정은 여과하여 수집되었다. 이로써 401.18g의 백색 고형물을 얻었으며, GC 분석은 NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH가 없음을 나타내었다. 나트륨 염은 500 mL의 온수에 용해되었다. 결과물인 햅탄 상이 분리되었다. 잔여 수상은 150 mL의 진한 HCl로 pH < 2로 산성화되었다. 잘 혼합한 후에, 하부 생성물 상을 분리하여, 239.36g의 주황색 액체를 얻었다.

[0142] 이는 250 mL의 디클로로메탄으로 희석되었고, 2 x 200 mL의 3.5N HCl로 세척하여 맑게 되었다. 디클로로메탄 용액은 3 x 500 mL 염수로 세척되어 pH 4가 되었다. 용액은 나트륨 설페이트 상에서 건조되고, 여과되고 회전 증발되어 ~260g을 얻었다.

[0143] 상기 물질은 12-인치 분별 컬럼을 통해 중류되어 다음의 분획을 얻었다: (i) 49-78°C(1.30-1.50 torr), 7.08g, 99.5% EMHFPNB, 0.2% NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; (ii) 73-69°C(0.97 torr), 122.14g, 99.8% MMHFPNB, 0.13% NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 및 (iii) 70-67°C(1.15-0.91 torr), 113.68g, 99.7% EMHFPNB, NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH는 검출되지 않음.

[0144] >99.7% 순도의 생성물을 235.82g(46% 수율) 얻었다.

#### [0145] 단량체 합성 실시예 S-5. BMHFPNB(M7)의 합성

[0146] NaH(60%, 32.8g, 0.82 몰, 1.5 당량)를 기계적 교반기, 부가 깔대기, 질소 가스 유입구 및 써모웰(thermowell 1)이 장착된 4-구 2-L 플라스크에 놓았다. 드라이 THF(320 mL)가 첨가되었고, 결과물인 슬러리는 -12°C로 냉각하면서 기계적으로 교반되었다. 엔도-/액소-NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(NBBuOH)(90.9g, 0.547 몰)은 60 mL의 드라이 THF에 용해되고, NaH/THF 혼합물에 빨리 적가되었다. -13°C 내지 -11°C 온도 범위에서 첨가 시간은 14분이었다. 혼합물은 실온으로 가온되고, 밤새 교반되었다. 반응은 -9°C로 냉각되었고, 101.9g(0.566 몰)의 헥사플루오로이소부틸렌 에폭사이드(HFIBO)가 적가되었다. -9°C 내지 -4°C 온도 범위에서 첨가 시간은 9분이었다. 혼합물은 45분 이내에 실온으로 가온되었다. GC 분석은 50.6%의 미반응 NBBuOH 및 44.8%의 HFIBO 첨가물을 나타내었

다. 실온에서 9시간 후에 얻어진 GC 분석은 9.5%의 미반응 NBBuOH 및 83.4%의 생성물을 나타내었다. 실온에서 추가적인 19 시간으로 4.7%의 미반응 NBBuOH 및 90.9%의 생성물을 얻었다. 다시 10.8g의 HFIBO가 첨가되었다. 10분 후에, GC 분석은 4.6%의 미반응 NBBuOH 및 91.5%의 생성물을 나타내었다. 혼합물은 한 시간 동안 30-39°C로 가열되었다. GC 분석은 2.4%의 미반응 NBBuOH 및 91.7%의 생성물을 나타내었다. 혼합물은 다시 3일 동안 실온에서 교반되어, 119.4 시간의 총 반응 시간이 되었다. GC 분석은 출발 물질이 남지 않음을 나타내었고, 반면에 생성물 전환율은 93.8%였다. 또한, 4%의 미지의 불순물이 존재하였으며, 이중(double) HFIBO 부가체로 추정되었다. 혼합물은 -14.2%로 냉각되었고, 330 mL의 물이 첨가되어 켄치되었다. 4분 후에, 온도는 -2.1°C에 도달하였고, 추가 발열이 일어나지 않았다. 그 후에, 나머지 물이 빠르게 첨가되었다. 냉각된 혼합물은 3 x 300 mL의 햅탄으로 추출되었다. 햅탄 추출물은 HFIBO 올리고며 및 일부 추정되는 이중 HFIBO 부가체를 제거하였다. 햅탄 추출물의 조성은 41.3% 생성물, 12.2% 추정되는 이중 HFIBO 부가체 및 > 45%의 올리고며였다. 햅탄 추출물은 회전 증발되어 28.42g이 되었다.

[0147] 수상은 70 mL의 진한 염산으로 pH < 2로 산성화되었다. 상은 분리되었고, 상부 유기상은 2 x 250 mL 염수(brine)로 세척되어 pH 5가 되었다. 이는 소디움 설페이트 상에서 건조되었고, 여과되고 회전 증발되어 185g (98% 수율)의 황색 액체를 얻었다. GC 분석은 94.8%의 생성물 및 4.0%의 추정되는 이중 HFIBO 부가체를 나타내었다. 산성화된 수상은 2 x 200 mL의 디클로로메탄으로 추출되었다. 디클로로메탄 추출물은 400 mL의 염수로 세척되어 pH 5가 되었고, 그 후에 소디움 설페이트 상에서 건조되고, 여과되고 회전 증발되어 단지 3.3g의 추가 물질을 얻었다. GC 분석은 이의 조성이 벌크(185g) 샘플과 동일함을 나타내었다. 185g의 샘플은 200 mL의 톨루엔에서 용해되었고, 200 mL의 25%(185g) 수성 KOH로 처리되었다. 결과물인 혼탁액(우유같은 서스펜션)은 철저하게 회전 증발되어 황색 오일을 얻었다. 이 오일은 결정화 또는 고형화될 수 없었다. 상기 오일은 200 mL의 햅탄에서 용해되었고, 90 mL의 진한 HCl로 산성화되었다.

[0148] 수상은 제거되었고, 그 후에 햅탄 부분은 적은 수성 NaOH 상이 분리될 때까지 25% 수성 수산화 나트륨으로 분할 방식(portion-wise)으로 처리되었다. 총 110 mL의 25% 수성 수산화 나트륨이 첨가되었다. 적은 수상이 제거되었고, 잔여 햅탄 상은 회전 증발되어 황색 오일이 되었다. 이는 메탄올/아이스 배스에서 냉각되어 약스로서 NaNBBMHFP의 고형화를 야기하였다. 약스(18g)는 20 mL의 햅탄에서 슬러리화되었고, 그 후에 가열되어 용해되었다. 결과물인 흐린 혼합물을 가라앉히고, 물이 침전 배출(settle out)되도록 되고, 햅탄 상이 투명해졌다. 물은 제거되었고, 그 후에 햅탄 용액은 결정화가 유도되도록 메탄올-아이스에서 냉각되었다. 결과물인 결정이 40 mL의 햅탄에서 슬러리화되었고, 여과되고 햅탄으로 세척되어 고형물을 얻었고, 이는 98.6% 생성물 및 0.5% 추정되는 이중 HFIBO 부가체로 분석되었다. 나머지 218.60g의 NaNBBMHFP 약스는 200 mL의 뜨거운 햅탄에 용해되었다. 혼합물이 가라앉도록 하고, 나머지 물은 분리되도록 하였다. 수상은 제거되었고, 잔류 용액은 결정화가 유도되도록 메탄올-아이스 배스에서 냉각되었다. 고형물은 300 mL의 햅탄과 혼합되었고, 여과되고 햅탄으로 세척되었다. 이에 의해 98.0% 순도의 물질 및 0.7% 이중 HFIBO 부가체를 얻었다. 과일럿과 벌크 결정 크롭(crystal crops)을 합하여 268g을 얻었다. 이는 300 mL의 뜨거운 햅탄에서 용해되고, 결정화가 유도되도록 메탄올-아이스 배스에서 냉각되고, 그 후에 교반되어 미세 결정의 결정화가 유도되었다. 결정은 200 mL의 햅탄으로 회석되어, 슬러리를 생성하였고, 그 후에 여과되고, 햅탄으로 세척되었다. 이로써 98.8%의 순도를 갖는 233g을 얻었다. 이를 결정은 상기 기재된 방식으로 300 mL의 뜨거운 햅탄으로 다시 재결정화되어 다시 98.8% 순도의 물질을 얻었다. 결정들은 300 mL의 탈이온수에 분산되어, 잔류 햅탄으로 인해 흐리고, 탁한 용액을 얻었다. NaNBBMHFP 용액은 200 mL의 물로 추가 회석되었다. 용액은 50 mL의 진한 HCl로 pH < 2로 산성화되었다. 상기 상은 분리되었다. 상부 유기상은 100 mL의 염수로 세척되어 pH 6이 되었다. 이는 소디움 설페이트 상에서 건조되고, 여과되고 회전 증발되어 분산된(서스펜드된) 고형물을 갖는 137g(72% 수율)의 흐린 액체를 얻었다. 이는 디클로로메탄으로 회석되었고, 2 x 100 mL 3.5 N HCl로 세척되었다. 그 후에, 유기상은 100 mL 및 2 x 200 mL의 염수로 세척되어 pH 6이 되었다. 유기 용액은 소디움 설페이트 상에서 건조되었고, 여과되고 회전 증발되어 139.5g의 맑은 황색 액체를 얻었다. GC 분석은 99.0%의 순도를 나타내었다. 물질은 진공 증류되어 > 98.5% 순도의 126.8g(76% 수율)의 엔도/엑소-NBBMHFP를 얻었다.

[0149] 단량체 합성 실시예 S-6. GlyMHFPNB(M8)의 합성

[0150] 400 mL의 드라이 테트라하이드로푸란, 7.8g(0.32 몰)의 수소화 나트륨 및 46g(0.27 몰)의 2-(비시클로[2.2.1]헵

트-5-엔-2-일메톡시)에탄올 (NBGlyOH)을 마그네티크 교반기, 냉각 콘덴서 및 부가 깔때기가 장착된 건조한 1L 등 균 바닥 플라스크에 첨가하였다. 반응 혼합물은 50°C로 가열되었고, 질소 분위기에서 밤새 교반되었고, 드라이-아이스에서 냉각되었다. 상기 혼합물에 63g(0.35 몰)의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오르 에틸렌 옥사이드(HFIBO)를 부가 깔때기를 통해 첨가하였고, 반응 혼합물은 주위 온도로 가온되고, 3.5 시간 동안 교반되었다. 결과물인 용액은 150g의 20% 황산 용액으로 처리되었고, 그 후에 탈이온수 150g으로 3번 추출되었다. 용액은 회전 증발에 의해 농축되고,  $^1\text{H}$  NMR 분광학으로 특징이 나타내어지는 최종 생성물 80g을 얻었다.

[0151] **단량체 합성 실시예 S-7. MM(MMHFP)2NB(M10)의 합성**

[0152] 드라이 박스에서, 10 mL의 드라이 테트라하이드로푸란 및 1.56g(0.065 몰)의 수소화 나트륨을 마그네티크 교반기 가 장착된 건조한 120 mL 반응 용기에 첨가하였다. 상기 혼탁액(서스펜션)에 20 mL의 무수 테트라하이드로푸란에 용해된 5.0g(0.027 몰)의 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)프로판-1,3-디올(MM(MOH)<sub>2</sub>NB)를 첨가하였다. 용기는 가스 발생이 중단된 후에 밀봉되었다. 반응 혼합물은 실린지 니들(syringe needle)을 통해 방출되는 어떠한 가스를 배출하면서 40°C로 가열되었고, 15시간 동안 교반되었다. 혼합물은 아이스/물 배스에서 냉각되었다. 상기 혼합물에 12.6g(0.068 몰)의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오르 에틸렌 옥사이드(HFIBO)를 실린지를 통해 첨가하였다. 반응 혼합물은 주위 온도로 가온되도록 하고, 20 시간 동안 교반되었다. 결과물인 용액은 75g의 30% 황산 용액으로 처리되었고, 그 후에 탈이온수 100 mL로 2번 추출되었다. 유기상을 회전 증발로 농축되어 용매를 제거하여  $^1\text{H}$  NMR 분광학으로 특징이 나타내어지는 최종 생성물 13g을 얻었다.

[0153] **중합체 합성 실시예**

[0154] **중합체 합성 실시예 P-1(a-c). HFANM(M2)의 중합**

[0155] 반응 용기는 HFANB, 톨루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었고, 질소로 스퍼지되었다. 이 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓였다. 고형물 Pd-1206 및 DANFABA가 상기 혼합물에 첨가되었다. 용기를 밀봉하여 드라이 박스에서 꺼냈다. 질소로 스퍼지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. 그 후, 혼합물은 교반하면서 원하는 온도(1a에 대하여 100°C, 1b 및 1c에 대하여 110°C)로 17 시간 동안 가열되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. 테트라하이드로푸란에서 중합체 용액의 GPC 분석을 행하여 분자량을 측정하였다(표 P-1).

[0156] 하기 표 각각에서, 나타낸, 단량체에 대한 값은 그램, 몰(g, mol)이며, Pd-1206에 대한 값은 그램, 밀리몰(g, mmol)이며, DANFABA에 대한 값은 (g, mmol)이며, 톨루엔(Tol.) 및 에틸 아세테이트(EA)에 대한 값은 (g)이며, 포름산(FA)에 대한 값은 (mol%)이고, 수율에 대한 값은 (%)이다.

[0157] [표 P-1]

실시예	M2	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
1a	11.0, 0.040	0.024, 0.020	0.048, 0.060	11.4	3.81	1	61	21,919	2.45
1b	8.22, 0.030	0.018, 0.015	0.036, 0.045	8.93	2.98	10	45	4,558	1.72
1c	8.22, 0.030	0.018, 0.015	0.036, 0.045	8.93	2.98	20	38	3,660	1.66

[0158]

[0159] **중합체 합성 실시예 P-2(a-c). TFSNB(M1)의 중합**

[0160] 반응 용기는 TFSNB, 톨루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었고, 질소로 스퍼지되었다. 이 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓였다. 고형물 Pd-1206 및 DANFABA가 상기 혼합물에 첨가되었다. 용기를 드라이 박스에서 꺼내고,

질소가 스퍼지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. 용액은 교반하면서 원하는 온도(실시예 3a에 대하여는 100°C, 실시예 3b 및 3c에 대하여는 110°C)로 17 시간 동안 가열되었다. 촉매 및 단량체는 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. 테트라하이드로푸란에서 중합체 용액의 GPC 분석을 행하여 분자량을 측정하였다(표 P-2).

[0161] [표 P-2]

실시예	M1	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
2a	10.2, 0.040	0.024, 0.020	0.048, 0.060	11.4	3.81	1	89	16,824	2.40
2b	7.66, 0.030	0.018, 0.015	0.036, 0.045	8.47	2.82	10	59	2,860	1.43
2c	7.66, 0.030	0.018, 0.015	0.036, 0.045	8.47	2.82	20	46	2,121	1.31

[0162]

#### 중합체 합성 실시예 P-3; TFSEtNB(M3)의 중합

[0164] 반응 용기는 TFSEtNB, 틀루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었고, 질소로 스퍼지되었다. 이 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓였다. 고형물 Pd-1206 및 DANFABA가 첨가되었다. 용기를 드라이 박스에서 꺼내고, 질소가 스퍼지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. 용액은 교반하면서 100°C로 17 시간 동안 가열되었다. 촉매 및 단량체는 상기 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. 테트라하이드로푸란에서 중합체 용액의 GPC 분석을 행하여 분자량을 측정하였다(표 P-3). PDI는 1.68로 측정되었다.

[0165] [표 P-3]

실시예	M3	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$
3	8.07, 0.030	0.018, 0.015	0.036, 0.045	8.93	2.98	20	32	4,472

[0166]

#### 중합체 합성 실시예 P-4(a-b), MMHFPNB(M5)의 중합

[0168] 반응 용기는 MMHFPNB, 틀루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었고, 질소로 스퍼지되었다. 이 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓였다. DANFABA가 상기 용기에 첨가되었고 용기는 드라이 박스에서 꺼내졌고, 질소가 스퍼지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. Pd-1206 용액(2 중량 퍼센트)은 크림프 캡 바이얼(crimp cap vial)에서 에틸 아세테이트에서 별도로 제조되었고, 드라이 박스에서 밀봉되었다. 반응 용기는 100°C로 가열되었다. Pd-1206 용액은 상기 가열된 반응 혼합물로 첨가되었고, 실시예 5a는 17 시간 동안, 실시예 5b는 20 시간 동안 교반되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. 테트라하이드로푸란에서 중합체 용액의 GPC 분석을 행하여 분자량을 측정하였다(표 P-4).

[0169] [표 P-4]

실시예	M5	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
4a	6.06, 0.020	0.024, 0.020	0.096, 0.120	6.74	2.24	4	64	13,841	2.81
4b	39.5 0.130	0.157, 0.130	0.312, 0.390	43.2	15.5	20	76	5,247	1.89

[0170]

## [0171] 중합체 합성 실시예 P-5(a-b). MMHFPNB(M5)의 중합

[0172] 반응 용기는 MMHFPNB, 포름산, DANFABA, 툴루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었다. 드라이 박스에서, Pd-1206 용액(2 중량 퍼센트)은 크림프 캡 바이얼에서 에틸 아세테이트에서 제조되었고, 밀봉되었다. 반응기 내의 용액은 질소 블랭켓 하에서 100°C로 가열되었으며, 에틸 아세테이트에서의 Pd-1206 용액은 압력 실린더(pressure cylinder)를 통해 상기 가열된 반응 혼합물에 첨가되었고, 원하는 지속 시간 16 내지 17 시간 동안 교반되었다. 촉매 및 단량체는 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 4-메틸펜탄-2-올에서의 용액으로 얻어졌다. GPC 분석으로 중합체의 분자량을 측정하였다(표 P-5). 실시예 4a 및 4b의 PDI는 1.49로 측정되었다.

## [0173] [표 P-5]

실시예	M5	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$
P-5a	494, 1.63	1.96, 1.63	3.90, 4.87	540	180	20	73	3,673
P-5b	1,201, 3.95	4.76, 3.90	9.489, 11.80	1,313	438	20	74	3,545

## [0174]

## [0175] 중합체 실시예 P-6(A-E). EMHFPNB(M6)의 중합

[0176] 반응 용기는 EMHFPNB, 툴루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었고, 질소로 스퍼지되었다. 이 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓였다. 실시예 7a, 7c, 7d 및 7e에서, 고형물 Pd-1206 및 DANFABA는 상기 반응 용기에 첨가되었고, 밀봉되고 드라이 박스에서 꺼내졌다. 실시예 7b의 경우에, DANFABA는 반응 용기로 첨가되었고, 드라이 박스에서 꺼내졌다. Pd-1206 용액(2 중량 퍼센트)은 크림프 캡 바이얼에서, 에틸 아세테이트 중에서 별도로 제조되었고, 실시예 7b에 사용되도록 드라이 박스에서 밀봉되었다. 질소로 스퍼지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 반응 용기에 첨가되었다. 혼합물은 100°C로 가열되었다. 실시예 7b에서, 에틸 아세테이트에서의 Pd-1206 용액은 가열된 반응 혼합물에 첨가되었다. 반응 혼합물은 17 시간 내지 20 시간 동안 계속하여 대략 하루 밤새 동안 교반되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. 테트라하이드로푸린에서 중합체 용액의 GPC 분석을 행하여 분자량을 측정하였다(표 P-6).

## [0177] [표 P-6]

실시예	M6	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
6a	16.7, 0.05	0.064, 0.01	0.127, 0.16	17.9	5.97	40	85	28,656	3.61
6b	6.36, 0.02	0.024, 0.02	0.096, 0.12	7.03	2.34	5	61	18,321	2.94
6c	41.3, 0.13	0.157 0.13	0.312, 0.39	44.8	14.9	30	85	11,106	2.63
6d	4.73, 0.02	0.018, 0.002	0.036, 0.05	5.15	1.72	30	59	4,504	1.85
6e	4.73, 0.02	0.018, 0.002	0.036, 0.05	5.15	1.72	35	68	3,391	1.54

## [0178]

## [0179] 중합체 합성 실시예 P-7(a-b). EMHFPNB(M6)의 중합

[0180] 적합한 크기의 반응기는 EMHFPNB, 포름산, DANFABA, 툴루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었다. 드라이 박스에서, Pd-1206 용액(2 중량 퍼센트)은 크림프 캡 바이얼에서 에틸 아세테이트 중에서 제조되고 밀봉되었다. 상기 반응기 내의 용액은 질소 분위기 하에서 100°C로 가열되었으며, 상기 에틸 아세테이트에서의 Pd-1206 용액은 압력 실린더를 통해 상기 가열된 반응 혼합물로 첨가되었다. 반응 혼합물은 원하는 동안 지속하여 16 내지 17 시간 동안 교반되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 4-메틸펜탄-2-올에서의 용액

으로 얻어졌다. GPC 분석을 행하여 중합체의 분자량을 측정하였다(표 P-7).

[0181]

[표 P-7]

실시예	M6	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
7a	410, 1.29	1.56, 1.29	3.09, 3.87	445	147	30	79	7,672	1.87
7b	1,199, 3.77	4.55, 3.80	9.06 11.30	1,305	435	26	62	7,645	1.91

[0182]

[0183] 중합체 합성 실시예 P-8(a-d). BMHFPNB(M7)의 중합

[0184]

반응 용기는 BMHFPNB, 툴루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었고, 질소로 스피지되었다. 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓였다. DANFABA이 반응 용기로 첨가되었다. 용기는 밀봉되어 드라이 박스에서 꺼내졌다. Pd-1206 용액(2 중량 퍼센트)은 크림프 캡 바이얼(crimp cap vial)에서 에틸 아세테이트 중에서 제조되었고, 드라이 박스에서 밀봉되었다. 질소로 스피지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 반응 용기에 첨가되고, 100°C로 가열되었다. 상기 에틸 아세테이트에서의 Pd-1206 용액이 상기 가열된 용기로 첨가되었고, 17시간 동안 교반되었다(실시예 8c는 18 시간 교반되었다). 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. 테트라하이드로푸란에서 중합체 용액의 GPC 분석을 행하여 분자량을 측정하였다(표 P-8).

[0185]

[표 P-8]

실시예	M7	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
8a	6.92, 0.02	0.02, 0.02	0.10, 0.12	7.63	2.54	10	45	33,872	3.75
8b	6.92, 0.02	0.02, 0.02	0.10, 0.12	7.63	2.54	20	58	25,128	3.29
8c	30.1, 0.09	0.11, 0.09	0.21, 0.26	51.6	13.8	0.3	66	19,699	2.34
8d	6.92, 0.02	0.02, 0.02	0.10, 0.12	7.63	2.54	40	55	15,895	2.61

[0186]

[0187] 중합체 합성 실시예 P-9. BMHFPNB(M7)의 중합

[0188]

적합한 크기의 반응기는 EMHFPNB, 포름산, DANFABA, 툴루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었다. 드라이 박스에서, Pd-1206 용액(2 중량 퍼센트)은 크림프 캡 바이얼에서 에틸 아세테이트 중에서 제조되고, 밀봉되었다. 반응기 내의 용액은 질소 블랭킷 하에서 100°C로 가열되었다. 에틸 아세테이트에서의 Pd-1206 용액은 압력 실린더를 통해 상기 가열된 반응 혼합물로 첨가되었다. 상기 혼합물은 18 시간 동안 교반되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. GPC 분석을 행하여 중합체의 분자량을 측정하였다(표 P-9).

[0189]

[표 P-9]

실시예	M7	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
9	260, 0.75	0.91, 0.75	1.80, 2.25	445	148	30	63	21,470	2.59

[0190]

## [0191] 중합체 합성 실시예 P-10(a-c). GlyMHFPNB(M8)의 중합

[0192] 반응 용기는 GlyMHFPNB, 톨루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었고, 질소로 스피지되었다. 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓여졌다. 고형물 Pd-1206 및 DANFABA가 첨가되었다. 상기 용기를 드라이 박스에서 꺼내고, 질소가 스피지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. 혼합물은 100°C로 가열되었으며, 17 시간 동안 교반되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. 테트라하이드로푸란에서 용액으로서 중합체의 GPC 분석을 행하여 분자량을 측정하였다(표 P-10).

## [0193] [표 P-10]

실시예	M8	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
10a	10.44, 0.03	0.02, 0.02	0.04, 0.05	11.7	3.89	3	89	31,820	4.55
10b	10.44, 0.03	0.02, 0.02	0.04, 0.05	11.6	3.87	10	49	16,011	3.27
10c	10.44, 0.03	0.02, 0.02	0.04, 0.05	11.6	3.87	20	58	12,084	2.89

## [0194]

## [0195] 중합체 합성 실시예 11(a-b). GlyMHFPNB(M8)의 중합

[0196] 적합한 크기의 반응기는 GlyMHFPNB, 포름산, DANFABA, 톨루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었다. 드라이 박스에서, Pd-1206 용액(2 중량 퍼센트)은 크림프 캡 바이얼에서, 에틸 아세테이트에서 제조되고, 밀봉되었다. 반응기 내의 용액은 질소 블랭킷 하에서 100°C로 가열되었다. 에틸 아세테이트에서의 Pd-1206 용액은 압력 실린더를 통해 가열된 반응 혼합물로 첨가되고, 실시예 11a는 16 시간 동안, 실시예 11b는 18 시간 동안 교반되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. GPC 분석을 행하여 중합체의 분자량을 측정하였다(표 P-11).

## [0197] [표 P-11]

실시예	M8	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
11a	125, 0.36	0.43, 0.36	0.87, 1.08	136	45	30	75	9,950	2.32
11b	125, 0.36	0.43, 0.36	0.87, 1.08	277	93	30	78	6,580	2.03

## [0198]

## [0199] 중합체 합성 실시예 P-12(a-c). MMHFPNB(M5) 및 FPCNB(M4)의 중합

[0200] 반응 용기는 MMHFPNB, FPCNB, 톨루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었고, 질소로 스피지되었다. 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓여졌다. Pd-1206 및 DANFABA가 용기에 첨가되었다. 용기는 드라이 박스에서 꺼내고, 질소가 스피지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. 용액은 22시간 동안 100°C로 가열 및 교반되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. H-NMR 스펙트로스코피를 사용하여 상기 중합체의 조성을 측정하였다. 테트라하이드로푸란에서 용액으로서 중합체를 GPC 분석을 행하여 분자량을 측정하였다(표 P-12).

[0201]

[표 P-12]

실시예	M5	M11	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	M <sub>w</sub>	PDI
12a	7.78, 0.03	1.73, 0.01	0.04, 0.03	0.08, 0.10	10.5	3.5	10	71	5,795	1.78
12b	7.45, 0.03	2.84, 0.01	0.04, 0.04	0.08, 0.11	11.4	3.79	10	63	4,775	1.63
12c	7.45, 0.03	2.84, 0.01	0.04, 0.04	0.08, 0.11	11.3	3.76	15	83	3,434	1.51

[0202]

[0203] 중합체 합성 실시예 13(A-C). EMHFPNB(M6) 및 FPCNB(M4)의 중합

[0204] 반응 용기는 EMHFPNB, FPCNB, 톨루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었고, 질소로 스퍼지되었다. 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓여졌다. Pd-1206 및 DANFABA가 용기에 첨가되었다. 용기는 드라이 박스에서 꺼내졌고, 질소가 스퍼지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. 용액은 22시간 동안 교반하면서 100°C로 가열되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. H-NMR 스펙트로스코피를 사용하여 중합체의 조성을 측정하였다. 테트라하이드로푸란에서 용액으로서 중합체의 GPC 분석을 행하여 분자량을 측정하였다(표 P-13).

[0205]

[표 P-13]

실시예	M6	M4	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	M <sub>w</sub>	PDI
13a	10.18, 0.03	2.16, 0.01	0.048, 0.04	0.10, 0.12	13.6	4.5	10	76	11,917	2.62
13b	8.90, 0.03	3.24, 0.01	0.048, 0.04	0.10, 0.12	13.4	4.5	10	76	8,551	2.24
13c	8.90, 0.03	3.24, 0.01	0.048, 0.04	0.10, 0.12	13.4	4.5	15	69	7,683	2.10

[0206]

[0207] 중합체 합성 실시예 P-14(A-C). GlyMHFPNB(M8) 및 FPCNB(M4)의 중합

[0208] 반응 용기는 GlyMHFPNB, FPCNB, 톨루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었고, 질소로 스퍼지되었다. 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓여졌다. 고형물 Pd-1206 및 DANFABA가 용기에 첨가되었다. 용기는 드라이 박스에서 꺼내졌고, 질소가 스퍼지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. 용액은 100°C로 가열되었으며, 17 시간 동안 교반되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물에서 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. 테트라하이드로푸란에서의 용액으로서 중합체의 GPC 분석을 행하여 분자량을 측정하였다(표 P-14).

[0209]

[표 P-14]

실시예	M8	M4	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	M <sub>w</sub>	PDI
14a	6.26, 0.018	0.540, 0.002	0.02, 0.02	0.05, 0.06	7.39	2.46	30	84	8,905	2.55
14b	5.57, 0.016	1.08, 0.004	0.02, 0.02	0.05, 0.06	7.22	2.41	30	66	7,786	2.54
14c	13.4, 0.039	3.11, 0.012	0.03, 0.03	0.06, 0.08	18.0	6.0	30	82	8,700	2.42

[0210]

[0211] 중합체 합성 실시예 P-15. 일 단량체의 조절된 첨가를 이용한 MMHFPNB(M5) 및 FPCNB(M4)의 중합

[0212] 적합한 크기의 반응기는 FPCNB, 포름산, DANFABA, 툴루엔, 에틸 아세테이트 및 총 MMHFPNB(정확한 양은 아래의 표 P-15 참조)의 일부(79.3 중량 퍼센트)가 장입되었다. 나머지 MMHFPNB(20.7 중량 퍼센트)는 반응기에 연결된 시린지 펌프에 장입되었다. 드라이 박스에서, Pd-1206 고형물은 압력 실린더로 첨가되었다. 무수 에틸 아세테이트는 압력 실린더로 공기 없이 첨가되어 7 중량 퍼센트의 Pd-1206 용액을 얻었다. 반응기 내의 용액은 질소 분위기 하에서 100°C로 가열되었고, 에틸 아세테이트에서의 Pd-1206 용액은 상기 가열된 반응 혼합물로 옮겨졌다. 촉매 주입 후에, MMHFPNB를 함유하는 시린지 펌프가 시작되었고, 단량체는 사전결정된 계획에 따라 반응기로 첨가되었다: 처음 8분 동안 3.208 g/min, 다음 16분 동안 3.228 g/min, 다음 11분 동안 2.544 g/min, 다음 14분 동안 2.044 g/min, 다음 33분 동안 0.980 g/min 및 다음 102분 동안 0.324 g/min.

[0213] 단량체가 조절된 방식으로 반응 용기로 첨가되는, 중합하기 위한 사전 결정된 스케줄은 다음과 같이 결정된다. 중합은 조절된 첨가 없이, 시간 간격을 두고 반응 용기에서 샘플을 인출하여 각 단량체의 소모를 모니터링하면서 하나의 배치에서 제1 수행되었다. 샘플에서 미반응 단량체의 양은 기체 크로마토그래피 분석으로 측정되었다. 서로에 대한 두 단량체의 반응성은 이러한 분석에 기준으로 계산되었다. 더 많은 반응성 단량체의 조절된 첨가 스케줄이 추산되었으며, 하나 또는 두 가지 단량체의 일부를 조절 첨가하는 제 2 중합은 상기 스케줄에 따라 행하였다. 각 단량체의 소비는 상기 제2 중합에 대하여 시간 간격을 두고 측정되었다. 조절된 첨가 스케줄은 두 단량체 모두가 비슷한 비율로 중합되어 소비될 때까지 최적화되었다.

[0214] 반응 혼합물은 원하는 동안 지속하여 4 내지 5 시간 동안 교반되었다. 중합 반응은 두 번 수행되었고, 두 반응 혼합물이 합하여졌다. 촉매 및 나머지 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었다. 수율은 Mettler Toledo Halogen Moisture Analyzer를 이용하여 정제된 중합체 용액 중의 고형물 중합체 함량을 기준으로 측정되었다.

<sup>19</sup>F-NMR 스펙트로스코피를 사용하여 중합체의 조성을 측정하였다. GPC 분석을 행하여 중합체의 분자량을 측정하였다. 0.26 N TMAH에서 상기 중합체 박막의 분해율(dissolution rate), 물 접촉각, 슬라이딩각을 측정하였다 (표 P-15).

[0215] [표 P-15]

실시예	M5	M4	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	M <sub>w</sub>	PDI
P-15	1,856, 6.4	431, 1.6	9.7, 0.008	19.2, 0.024	2,538	846	25.6, 0.06	83	4,710	1.50

[0216]

[0217] 중합체 합성 실시예 P-16(a-c). GlyMHFPNB(M8) 및 NBC4F9(M13)의 중합

[0218] 반응 용기는 총 GlyMHFPNB의 일부(17.5 중량 퍼센트), NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, 툴루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되고, 질소로 스피지되었다. 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓였고, DANFABA(0.02g, 0.2 mmol)가 용기에 첨가되었다. 나머지 GlyMHFPNB(82.5 중량 퍼센트)가 반응기에 연결된 시린지 펌프에 장입되었다. 별도의 용기에서, 원하는 양의 Pd-1206(0.08g, 0.07 mmol)을 에틸 아세테이트와 혼합되어 Pd-1206의 1 중량 퍼센트 용액을 제조하여 밀봉하였다. 제1 용기에 질소로 스피지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 물 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. 용액은 100°C로 가열되었고, 에틸 아세테이트에서의 Pd-1206 촉매는 시린지를 이용하여 반응 용기로 옮겨졌다. 촉매 주입 다음에, GlyMHFPNB를 함유하는 시린지 펌프가 시작되었고, 단량체는 사전결정된 스케줄에 따라 반응기로 첨가되었다:

[0219] 16a: 처음 31분 동안 0.244 g/min, 다음 75분 동안 0.172 g/min, 다음 130분 동안 0.137 g/min, 다음 207분 동안 0.098 g/min, 다음 316분 동안 0.069 g/min, 다음 447분 동안 0.057 g/min 및 다음 601분 동안 0.049 g/min.

[0220] 16b: 처음 30분 동안 0.15 g/min, 다음 80분 동안 0.120 g/min, 다음 150분 동안 0.110 g/min, 다음 240분 동안 0.090 g/min, 다음 350분 동안 0.070 g/min, 다음 470분 동안 0.060 g/min 및 다음 600분 동안 0.040 g/min.

[0221] 16c: 처음 30분 동안 0.15 g/min, 다음 80분 동안 0.110 g/min, 다음 150분 동안 0.080 g/min, 다음 240분 동안 0.060 g/min, 다음 350분 동안 0.040 g/min, 다음 470분 동안 0.030 g/min 및 다음 610분 동안 0.020 g/min.

[0222] 반응 용기의 내용물이 총 20 시간 동안 100°C에서 유지된 다음에, 반응 혼합물은 주위 온도로 냉각되었다. 촉매 및 잔여 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다.  $^{19}\text{F}$ -NMR 스펙트로스코피를 사용하여 중합체의 조성을 측정하였다. GPC 분석을 행하여 중합체의 분자량을 측정하였다(표 P-16).

[0223] [표 P-16]

실시예	M8	M13	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
16a	55.7, 0.16	12.5, 0.04	91.8	30.8	30	84	2,831	1.23
16b	55.7, 0.16	12.3, 0.04	"	"	"	54	3,218	1.25
16c	45.24, 0.13	21.8, 0.07	92.0	30.7	15	"	2,902	1.25

[0224]

[0225] 중합체 합성 실시예 P-17(a-c). GlyMHFPNB(M8) 및 FHCNB(M11)의 중합

[0226] 적합한 크기의 반응 용기가 GlyMHFPNB, FHCNB, 포름산, DANFABA(0.08 g, 0.11 mmol), 툴루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었다. 드라이 박스에서, Pd-1206(0.04g, 0.04 mmol) 고형물이 셉텀 용기(septum bottle)로 첨가되었다. 무수에틸 아세테이트는 셉텀 용기로 실린지를 이용하여 첨가되어, 1 중량 퍼센트의 Pd-1206 용액을 얻었다. 반응기 내의 용액은 질소 분위기 하에서 110°C로 가열되었고, 에틸 아세테이트에서의 Pd-1206 용액은 가열된 반응 혼합물로 옮겨졌다. 반응 혼합물은 원하는 동안 지속하여 16 내지 17 시간 동안 교반되었다. 중합체로의 단량체의 전환율은 Mettler Toledo Halogen Moisture Analyzer를 이용하여 반응 혼합물 내의 고형물 중합체 함량에 기초하여 측정되었다. 촉매 및 잔여 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었다. H-NMR 스펙트로스코피를 사용하여 중합체의 조성을 측정하였다. GPC 분석을 행하여 중합체의 분자량을 측정하였다(표 P-17).

[0227] [표 P-17]

실시예	M8	M11	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
17a	21.9, 0.06	2.69, 0.007	27.0	9.0	30	100	7,790	2.02
17b	20.7, 0.06	4.03, 0.01	"	"	"	"	7,330	1.94
17c	19.5, 0.06	5.38, 0.014	"	"	"	"	6,920	1.86

[0228]

[0229] 중합체 합성 실시예 P-18. GlyMHFPNB(M8) 및 FOHCNB(M12)의 중합

[0230] 적합한 크기의 반응 용기에 GlyMHFPNB, FOHCNB, 포름산, DANFABA(0.08 g, 0.11 mmol), 툴루엔 및 에틸 아세테이트가 장입되었다. 드라이 박스에서, 셉텀 용기(septum bottle)에 Pd-1206(0.04 g, 0.04 mmol) 고형물이 첨

가되었다. 무수 에틸 아세테이트가 셉텀 용기로 실린지를 이용하여 첨가되어 1 중량 퍼센트의 Pd-1206 용액을 얻었다. 반응기 내의 용액은 질소 분위기 하에서 110°C로 가열되었고, 에틸 아세테이트에서의 Pd-1206 용액이 가열된 반응 혼합물로 옮겨졌다. 반응 혼합물을 원하는 동안 지속하여 16 내지 17 시간 동안 교반되었다. 중합체로의 단량체의 전환율은 Mettler Toledo Halogen Moisture Analyzer를 이용하여 반응 혼합물 내의 고형물 중합체 함량에 기초하여 측정되었다. 촉매 및 잔여 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었다. H-NMR 스펙트로스코피를 사용하여 중합체의 조성을 측정하였다. GPC 분석을 행하여 중합체의 분자량을 측정하였다(표 P-18).

[0231] [표 P-18]

실시예	M10	M11	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
18a	21.9, 0.06	2.47, 0.007	27.0	9.0	30	100	12,070	2.71
18b	20.8, 0.06	3.70, 0.011	"	"	"	"	7,980	2.14
18c	19.5, 0.06	4.93, 0.014	"	"	"	"	7,300	2.01

[0232]

[0233] 중합체 합성 실시예 P-19. MM(MMHFP)2NB(M10) 및 FHCNB(M11)의 중합

[0234] 반응 용기가 MM(MMHFP)<sub>2</sub>NB, FHCNB, 톨루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되었고, 질소로 스퍼지되었다. 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓여졌다. 용기에 Pd-1206(0.02 g, 0.01 mmol) 및 DANFABA(0.03 g, 0.04mmol)이 첨가되었다. 용기를 드라이 박스에서 꺼내고, 질소가 스퍼지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. 용액은 16시간 동안 100°C로 가열 및 교반되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. <sup>19</sup>F-NMR 스펙트로스코피를 사용하여 중합체의 조성을 측정하였다. 테트라하이드로푸란에서 용액으로서 중합체의 GPC 분석을 행하여 분자량을 측정하였다(표 P-19).

[0235] [표 P-19]

실시예	M10	M11	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
19	3.65, 0.01	1.00, 0.003	5.1	1.7	20	54	5,334	1.23

[0236]

[0237] 중합체 합성 실시예 P-20(A-B). MMHFPNB(M5) 및 NBC4F9(M13)의 중합

[0238] 반응 용기는 총 MMHFPNB의 일부(30 중량 퍼센트), NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>의 일부, 톨루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되고, 질소로 스퍼지되었다. 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓여졌고, DANFABA는 용기로 첨가되었다. 잔여 MMHFPNB(70 중량 퍼센트)은 반응기에 연결된 시린지 펌프에 장입된다. 별도의 용기에서, 원하는 양의 Pd-1206가 에틸 아세테이트와 혼합되어 Pd-1206의 1 중량 퍼센트 용액 제조되고 밀봉되었다. 제1 용기에 질소로 스퍼지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. 용액은 100°C로 가열되었고, 에틸 아세테이트에서의 Pd-1206 촉매는 시린지를 이용하여 반응 용기로 옮겨졌다. 촉매 주입 후에, MMHFPNB를 함유하는 시린지 펌프가 시작되었고, 단량체는 사전결정된 스케줄에 따라 반응기로 첨가되었다:

[0239] 20a: 처음 30분 동안 0.140 g/min, 다음 75분 동안 0.130 g/min, 다음 135분 동안 0.110 g/min, 다음 225분 동안 0.070 g/min, 다음 335분 동안 0.040 g/min, 다음 447분 동안 0.030 g/min 및 다음 601분 동안 0.049 g/min.

[0240] 20b: 처음 30분 동안 0.15 g/min, 다음 80분 동안 0.120 g/min, 다음 150분 동안 0.110 g/min, 다음 240분 동안 0.090 g/min, 다음 350분 동안 0.070 g/min, 다음 465분 동안 0.060 g/min 및 다음 605분 동안 0.020 g/min.

[0241] 반응 용기의 내용물을 20 시간 동안 100°C에서 유지한 다음에, 반응 혼합물은 주위 온도로 냉각되었다. 촉매 및 잔여 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다.  $^9\text{F}$ -NMR 스펙트로스코피를 사용하여 중합체의 조성을 측정하였다. GPC 분석을 행하여 중합체의 분자량을 측정하였다(표 P-20).

[0242] [표 P-20]

실시예	M5	M13	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
20a	48.6, 0.16	12.5, 0.04	0.10, 0.08	0.02, 0.24	82.6	27.5	25	58	1,933	1.11
20b	42.6, 0.14	18.7, 0.06	0.08, 0.07	0.02, 0.20	83.4	27.8	20	60	2,079	1.18

[0243]

[0244] 중합체 합성 실시예 P-21(A-B). GlyMHFPNB(M8) 및 BuNB(M14)의 중합

[0245] 반응 용기는 GlyMHFPNB, 총 BuNB의 일부(21a는 72 중량 퍼센트 및 21b는 86 중량 퍼센트), 톨루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되고, 질소로 스피지되었다. 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓여졌고, DANFABA는 용기로 첨가되었다. 잔여 BuNB(21a는 28 중량 퍼센트 및 21b는 14 중량 퍼센트)는 반응기에 연결된 시린지 펌프로 장입되었다. 별도의 용기에서, 원하는 양의 Pd-1206이 에틸 아세테이트와 혼합되어 Pd-1206의 1 중량 퍼센트 용액이 제조되고 밀봉되었다. 제1 용기에 질소로 스피지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 퍼센트를 기준으로 첨가되었다. 용액은 110°C로 가열되었고, 에틸 아세테이트 중의 Pd-1206 촉매는 시린지를 이용하여 반응 용기로 옮겨졌다. 촉매 주입 후에,, BuNB를 함유하는 시린지 펌프가 시작되었고, 단량체는 사전결정된 스케줄에 따라 반응기로 첨가되었다:

[0246] 21a: 처음 4분 동안 0.188 g/min, 다음 26분 동안 0.125 g/min, 다음 25분 동안 0.083 g/min, 다음 35분 동안 0.075 g/min, 다음 65분 동안 0.025 g/min 및 다음 500분 동안 0.002 g/min.

[0247] 21b: 처음 4분 동안 0.547 g/min, 다음 10분 동안 0.282 g/min, 다음 16분 동안 0.263 g/min, 다음 25분 동안 0.160 g/min, 다음 35분 동안 0.094 g/min, 다음 65분 동안 0.031 g/min 및 다음 500분 동안 0.002 g/min.

[0248] 반응 용기의 내용물을 20 시간 동안 100°C에서 유지한 다음에, 반응 혼합물은 주위 온도로 냉각하였다. 촉매 및 잔여 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. GPC 분석을 행하여 중합체의 분자량을 측정하였다(표 P-21).

[0249] [표 P-21]

실시예	M8	M14	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
21a	48.7, 0.14	9.0, 0.06	0.12, 0.10	0.24, 0.30	97.8	32.4	30	70	5,530	2.67
21b	60.9, 0.18	11.3, 0.08	0.15, 0.13	0.30, 0.38	122.2	40.7	30	89	5,540	1.59

[0250]

[0251] 중합체 합성 실시예 P-22(A-B). MM(MMHFP)2NB(M10)의 중합

[0252] 반응 용기는 MM(MMHFP)<sub>2</sub>NB, 톨루엔 및 에틸 아세테이트로 장입되고, 질소로 스퍼지되었다. 용기는 밀봉되어 드라이 박스에 놓여졌다. 고형물 Pd-1206 및 DANFABA가 첨가되었다. 용기를 드라이 박스에서 꺼내고, 질소로 스퍼지된, 원하는 양의 포름산이 단량체의 몰 페센트를 기준으로 첨가되었다. 혼합물을 100°C로 가열되었고, 16시간 동안 교반되었다. 촉매 및 단량체는 반응 혼합물로부터 제거되었고, 중합체는 건조 분말로 얻어졌다. 테트라하이드로푸란에서 용액으로서의 중합체의 GPC 분석을 행하여 문자량을 측정하였다(표 P-22).

[0253] [표 P-22]

실시예	M10	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	수율	$M_w$	PDI
22a	4.06, 0.01	0.02, 0.01	0.03, 0.04	4.5	1.5	10	25	6,306	1.26
22b	4.06, 0.01	0.02, 0.01	0.03, 0.04	4.4	1.5	20	25	5,139	1.23

[0254]

[0255] 중합체 박막 특성

[0256] 중합체 박막 특성 실시예 L-1. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 HFANB(M2) 단일중합체의 박막 거동

[0257] 표 L-1에 나타낸 중합체는 이소부탄을 중의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼(bare silicon wafers) 상에서 스핀되고(spun) 2분 동안 90°C로 베이크되었다. 표 L-1 내지 L-10에 도(degree)로 측정된 물 접촉각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알칼리 현상제 (0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-1에 나타낸다.

[0258] [표 L-1]

실시예	중합체 실시예	$M_w$	PDI	CA	SA	DR
L-1a	1a	21,919	2.45	74	23	175 nm/s
L-1b	1b	4,558	1.72	74	18	642 nm/s
L-1c	1c	3,660	1.66	79	16	758 nm/s

[0259]

[0260] 중합체 박막 거동 실시예 L-2. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 TFSNB(M1) 단일중합체의 박막 거동

[0261] 표 L-2에 나타낸 중합체는 이소부탄을 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되고(spun) 2분 동안 90°C로 베이크되었다. 물 접촉각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알칼리 현상제 (0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-2에 나타낸다.

[0262] [표 L-2]

실시예	중합체 실시예	$M_w$	PDI	CA	SA	DR
L-2a	2a	16,824	2.40	73	20	1024 nm/s
L-2b	2b	2,860	1.43	78	20	1731 nm/s
L-2c	2c	2,121	1.31	80	22	2254 nm/s

[0263]

- [0264] 중합체 박막 거동 실시예 L-3. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 TFSEtNB(M3) 단일중합체의 박막 거동  
 표 L-3에 나타낸 중합체는 이소부탄올에서의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되고(spun) 2분 동안 90°C로 베이크되었다. 물 접촉각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알칼리 현상제 (0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-3에 나타낸다.

[0266] [표 L-3]

실시예	중합체 실시예	$M_w$	PDI	CA	SA	DR
L-3	3	4,472	1.68	85	15	599 nm/s

[0267]

[0268] 중합체 박막 거동 실시예 L-4. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 MMHFPNB(M5) 단일중합체의 박막 거동

표 L-4에 나타낸 중합체는 이소부탄올에서의 20 wt% 용액(실시예 6a, 6b 및 6c는 20% 4-메틸펜탄-2-올)으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되고(spun) 2분 동안 90°C로 베이크되었다. 물 접촉각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알칼리 현상제 (0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-4에 나타낸다.

[0270] [표 L-4]

실시예	중합체 실시예	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-4a	4a	13,841	2.81	78	9	805
L-4b	4b	5,247	1.89			1,546
L-4c	5a	3,673	1.49			2,137
L-4d	5b	3,545	1.46	80	10	2,025

[0271]

[0272] 중합체 박막 거동 실시예 L-5. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 EMHFPNB(M6) 단일중합체의 박막 거동

표 L-5에 나타낸 중합체는 이소부탄올에서의 20 wt% 용액(실시예 8a, 및 8b은 20% 4-메틸펜탄-2-올)으로부터 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알칼리 현상제 (0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-5에 나타낸다.

[0274] [표 L-5]

실시예	중합체 실시예	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-5a	6a	28,656	3.61	80	5	234
L-5b	6b	18,321	2.94	79	9	492
L-5c	6c	11,106	2.63			523
L-5d	6d	4,504	1.85			1,485
L-5e	6e	3,391	1.54			1,749
L-5f	7a	7,672	1.87			650
L-5g	7b	7,645	1.91	80	5	690

[0275]

[0276] 중합체 박막 거동 실시예 L-6. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 BMHFPNB(M7) 단일중합체의 박막 거동

표 L-6에 나타낸 중합체는 이소부탄올에서의 20 wt% 용액(실시예 10은 20% 4-메틸펜탄-2-올)으로부터 베어 실리

콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알칼리 현상제 (0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-6에 나타낸다.

[0278] [표 L-6]

실시예	중합체 실시예	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-6a	8a	33,872	3.75	79	5	160
L-6b	8b	25,128	3.29	79	9	204
L-6c	8c	19,699	2.34	77	4	190
L-6d	8d	15,895	2.61	78	9	385
L-6f	9	21,470	2.59	80	6	164

[0279]

[0280] 중합체 박막 거동 실시예 L-7. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 GlyMHFPNB(M8) 단일중합체의 박막 거동

[0281] 표 L-8에 나타낸 중합체는 이소부탄올에서의 20 wt% 용액(실시예 13a 및 13b는 20% 4-메틸펜tan-2-올)으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알칼리 현상제 (0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-7에 나타낸다.

[0282] [표 L-7]

실시예	중합체 실시예	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-7a	10a	31,820	4.55	85	6	1,031
L-7b	10b	16,011	3.27	86	5	1,176
L-7c	10c	12,084	2.89	86	7	1,609
L-7d	11a	9,950	2.32	86	4	1,755
L-7e	11b	6,580	2.03	86	6	2,767

[0283]

[0284] 중합체 박막 거동 실시예 L-8. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 MMHFPNB/FPCNB(M5/M4) 중합체의 박막 거동 (배치 중합법)

[0285] 표 L-9에 나타낸 중합체는 이소부탄올에서의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알칼리 현상제 (0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-8에 나타낸다.

[0286] [표 L-8]

실시예	중합체 실시예	M5/M4 조성	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-8a	12a	84/16	5,795	1.78	85	14	223
L-8b	12b	74/26	4,775	1.63	86	13	39
L-8c	12c	71/29	3,434	1.51	92	15	31

[0287]

[0288] 중합체 박막 거동 실시예 L-9. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 EMHFPNB/FPCNB(M6/M4) 중합체의 박막

## 거동

[0289] 표 L-10에 나타낸 중합체는 이소부탄올에서의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알칼리 현상제 (0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-9에 나타낸다.

[0290] [표 L-9]

실시예	중합체 실시예	M6/M4 조성	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-9a	13a	79/19	11,917	2.62	89	9	31
L-9b	13b	74/26	8,551	2.24	88	8	7
L-9c	13c	75/25	7,683	2.10	90	10	8

[0291]

[0292] 중합체 박막 거동 실시예 L-10. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 GlyMHFPNB/FPCNB(M8/M4) 중합체의 박막 거동

[0293] 표 L-11에 나타낸 중합체는 이소부탄올에서의 20 wt% 용액(실시예 16c는 20 wt% 4-메틸펜탄-2-올)으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알칼리 현상제 (0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-10에 나타낸다.

[0294] [표 L-10]

실시예	중합체 실시예	M8/M4 조성	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-10a	14a	90/10	8,905	2.55	86		997
L-10b	14b	80/20	7,786	2.54	89		599
L-10c	14c	77/23	8,700	2.42	87	7	405

[0295]

[0296] 중합체 박막 거동 실시예 L-11. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 단일중합체의 박막 거동

[0297] 표 L-10에 나타낸 중합체는 4-메틸펜탄-2-올에서의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에 스핀되었다. 박막의 광학밀도(OD)가 측정되었다. 결과는 표 L-11에 나타낸다.

[0298] [표 L-11]

실시예	중합체 실시예	중합체	$M_w$	PDI	OD ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
L-11a	**	pMMHFPNB	5,750	1.94	0.042
L-11b	**	pEMHFPNB	7,570	1.85	0.052
L-11c	**	pBMHFPNB	21,470	2.59	0.032
L-11d	11-b	pGlyMHFPNB	6,580	1.94	0.109
L-11e	11-a	pGlyMHFPNB	9,950	2.32	0.081

[0299]

[0300] \*\* 측정된 공중합체는 본 명세서에 제공된 실험 절차를 따라 제조되었다.

[0301] 중합체 박막 거동 실시예 L-12. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 MMHFPNB/FPCNB(M5/M4) 중합체의 박막 거동

[0302] 표 L-12에 나타낸 중합체는 4-메틸펜탄-2-올에서의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉 각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알킬 현상액(0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-12에 나타낸다.

[0303] [표 L-12]

실시예	중합체 실시예	(M5/M4) 조성	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
12	15	81/19	4,710	1.49	83	6	169

[0304]

[0305] 중합체 박막 거동 실시예 L-13. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 GlyMHFPNB/NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(M8/M13) 중합체의 박막 거동.

[0306] 표 L-13에 나타낸 중합체는 4-메틸펜탄-2-올에서의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉 각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알킬 현상액(0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-13에 나타낸다.

[0307] [표 L-13]

실시예	중합체 실시예	(M8/M13) 조성	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-13a	16a	85/15	2,831	1.23	86	9	1.589
L-13b	16b	80/20	3,218	1.25	88	14	1.277
L-13c	16c	75/25	2,902	1.25	92	18	350

[0308]

[0309] 중합체 박막 거동 실시예 L-14. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 GlyMHFPNB/FHCNB(M8/M11) 중합체의 박막 거동.

[0310] 표 L-14에 나타낸 중합체는 4-메틸펜탄-2-올에서의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉 각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알킬 현상액(0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-14에 나타낸다.

[0311] [표 L-14]

실시예	중합체 실시예	(M8/M11) 조성	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-14a	17a	88/12	7,790	2.02	88	12	348
L-14b	17b	85/15	7,330	1.94	91	12	259
L-14c	17c	82/18	6,920	1.86	93	14	142

[0312]

[0313] 중합체 박막 거동 실시예 L-15. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 GlyMHFPNB/FOHCNB(M8/M12) 중합체의 박막 거동.

[0314] 표 L-15에 나타낸 중합체는 4-메틸펜탄-2-올에서의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉 각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알킬 현상액(0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-15에 나타낸다.

[0315] [표 L-15]

실시예	중합체 실시예	(M8/M12) 조성	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-15a	18a	89/11	12,070	2.71	87	5	383
L-15b	18b	86/14	7,980	2.14	85	9	399
L-15c	18c	81/19	7,300	2.01	86	10	263

[0316]

[0317] 중합체 박막 거동 실시예 L-16. 침지 리소그래피에서 텁-코트 층으로서의 MM(MMHFP)2NB/FHCNB(M10/M11) 중합체의 박막 거동.

[0318] 표 L-16 나타낸 중합체는 4-메틸펜탄-2-올에서의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉 각(CA), 물 슬라이딩 각(SA)이 측정되었다. 결과는 표 L-16에 나타낸다.

[0319] [표 L-16]

실시예	중합체 실시예	(M10/M11) 조성	$M_w$	PDI	CA	SA
L-16	19	72/28	5,334	1.23	89	23

[0320]

[0321] 중합체 박막 거동 실시예 L-17. 침지 리소그래피에서의 텁-코트 층으로서의 MMHFPNB/NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(M5/M13) 중합체의 박막 거동.

[0322] 표 L-17에 나타낸 중합체는 4-메틸펜탄-2-올에서의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉 각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알킬 현상액(0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-17에 나타낸다.

[0323] [표 L-17]

실시예	중합체 실시예	(M5/M13) 조성	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-17a	20a	85/15	1,933	1.11	85	6	935
L-17b	20b	76/24	2,079	1.18	90	10	163

[0324]

[0325] 중합체 박막 거동 실시예 L-18. 침지 리소그래피에서의 텁-코트 층으로서의 G1yMHFPNB/BuNB(M8/M14) 중합체의 박막 거동.

[0326] 표 L-17에 나타낸 중합체는 4-메틸펜탄-2-올에서의 20 wt% 용액으로 베어 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉 각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알킬 현상액(0.26N TMAH)에서의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-18에 나타낸다.

[0327] [표 L-18]

실시예	중합체 실시예	(M8/M14) 조성	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-18a	21a	85/15	5,530	1.67	86	9	1,058
L-18b	21b	79/21	5,540	1.59	86	5	567

[0328]

[0329] 중합체 박막 거동 실시예 L-19. 침지 리소그래피에서의 텁-코트 층으로서의  $\text{MM}(\text{MMHFP})_2\text{NB}(\text{M10})$  단일중합체의 박막 거동.

[0330] 표 L-16에 나타낸 중합체는 이소부탄올에서의 20 wt% 용액으로 베이 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀되었다. 물 접촉 각(CA), 물 슬라이딩 각(SA) 및 수성 알킬 현상액(0.26N TMAH) 내의 분해율(DR)이 측정되었다. 결과는 표 L-19에 나타낸다.

[0331] [표 L-19]

실시예	중합체 실시예	$M_w$	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-19a	22a	6,306	1.26	81	17	1,061
L-19b	22b	5,139	1.23	81	19	--

[0332]

[0333] 일반적으로, 알킬 스페이서(spacer)의 포함은 소수성(CA/SA로 측정)의 증가를 제공하는 것으로 알려져 있지만, 이러한 증가는 일반적으로 수성 베이스 용해도(DR로 측정)의 손실을 가져온다. 예를 들어, 상기 표 L-2 및 L-3에 제공된 데이터를 비교하면, TSFNB 유사체(analogs)에서 메틸 스페이서에서 에틸 스페이서로의 증가는 소수성을 증가시키지만 DR은 극적으로 감소시키는 것을 볼 수 있다.

[0334] 이러한 효과는 상기 언급된 어떠한 스페이서 부분에 대하여 예상할 수 있으나, 에테르 또는 글리콜 스페이서 모두의 포함은 소수성 및 수성 베이스 용해도를 증가시키는 것을 예기치 못하게 발견하였다. 예를 들어, 표 L-1은 HFANB 공중합체 1a가 75 nm/sec의 DR을 갖는 반면에, 에테르 스페이스된 MMHFPNB 단일중합체 4a(표 L-4)는 805 nm/sec의 DR을 갖는 것을 나타낸다. 소수성에 대하여, 1a는 74 및 23도의 CA 및 SA 값을 가지며, 반면에 4a의 CA 및 SA 값은 78 및 9도이다. 나아가 표 L-7은 단일중합체의 글리콜 스페이스된(spaced) 유사체 1a가 소수성 및 수성 베이스 용해도에서 유사한 증가를 나타낸다. 특히, 단일중합체 7a(GlyMHFPNB)는 86도의 CA, 5도의 SA 및 1176 nm/sec의 DR을 갖는 것을 발견하였다.

[0335] 본 개시사항에 의한 중합체 실시형태에서, 플루오르화 펜던트 기를 갖는 반복 단위의 포함이 DR에 단지 아주 조금 영향을 주면서 소수성을 증가시킨다는 것을 예기치 못하게 발견하였다. 특히, 카르복실화된 플루오르화 펜던트 기를 갖는 반복 단위는 극적으로 소수성을 증가시킨다. 예를 들어, 표 L-18은 중합체 GlyMHFPNB 및 비-플루오르화 BuNB 18a가 1,058의 DR을 갖는 것을 나타내고, 표 L-13은 중합체 GlyMHFPNB 및 플루오르화 NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>가 1589의 DR을 갖는 것을 나타내며, 표 L-17은 중합체 MMHFPNB 및 플루오르화 NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 17a가 935의 DR을 갖는 것을 나타내며, 반면에 표 L-15은 MMHFPNB 및 카르복실기 플루오르화 FOHCNB의 중합체 15a가 383의 DR을 갖는 것을 나타낸다. 소수성에 대하여, 18a는 86 및 9의 CA 및 SA 값을 가지며, 13a는 86 및 9의 CA 및 SA 값을 가지고 17a는 85 및 6의 CA 및 SA 값을 가지며, 반면에 15a의 CA 및 SA 값은 87 및 5이다.

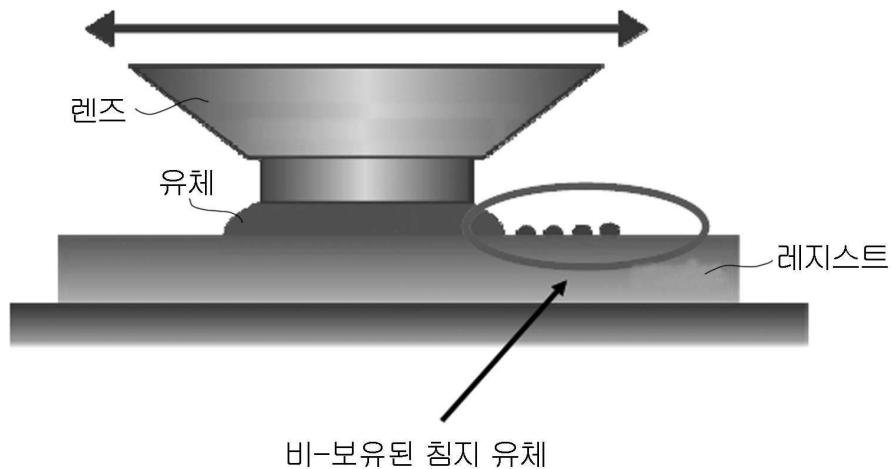
[0336] 배치 및 세미-배치 중합법에서, 세미-배치법이 소수성을 증가시키는 것을 발견하였다. 예를 들어, 표 L-8은 중합체 MMHFPNB 및 FPCNB 8a (배치법)는 85 및 14의 CA 및 SA 값을 가지며, 표 L-12는 동일한 중합체(세미-배치

법)가 83 및 6의 CA 및 SA 값을 가지는 것을 나타낸다.

[0337] 이와 같이, 전술된 비-자체, 화상 형성성 노르보르넨-타입 중합체의 침지 리소그래피 방법, 침지 리소그래피 방법에서 포토레지스트층 상부의 탑-코트층 형성, 이러한 중합체의 제조방법, 이러한 중합체를 이용한 조성물 및 이러한 조성물을 이용하는 침지 리소그래피 공정에 대한 유용성이 인식된다.

## 도면

### 도면1



도면2

