



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0059805
 (43) 공개일자 2018년06월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 232/00 (2006.01) *C08F 32/08* (2006.01)
C08L 45/00 (2006.01) *C09D 145/00* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/16* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 232/00 (2013.01)
C08F 32/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7009204
- (22) 출원일자(국제) 2016년09월27일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년03월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/053880
- (87) 국제공개번호 WO 2017/058746
 국제공개일자 2017년04월06일
- (30) 우선권주장
 62/235,919 2015년10월01일 미국(US)

- (71) 출원인
프로메러스, 엘엘씨
 미국 오하이오 브렉스빌 브렉스빌 로드 9921 (우:44141-3289)
- (72) 발명자
에드먼드, 엘세
 미국, 오하이오 44141, 브렉스빌, 브렉스빌 로드 9921
로이스, 그로프
 미국, 오하이오 44141, 브렉스빌, 브렉스빌 로드 9921
- (74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **무불소 광패터닝 페놀관능기 함유 중합체 조성물**

(57) 요약

페놀측기를 함유하는 각종 폴리시클로올레핀 중합체와, 상기 중합체를 포함하고 자기화상형성막의 형성에 유용한 조성물을 개시한다. 상기 중합체는, 페놀측기를 함유하는 노르보르넨형 반복단위를 포함하며, 불소 함유 단량체는 극소량만을 함유한다. 상기 중합체 조성물로 형성된 막은 자기화상형성이 가능하고, 유전율이 낮으며, 열안정성이 뛰어난 초소형전자 및 광전자 디바이스용의 층을 제공한다.

(52) CPC특허분류

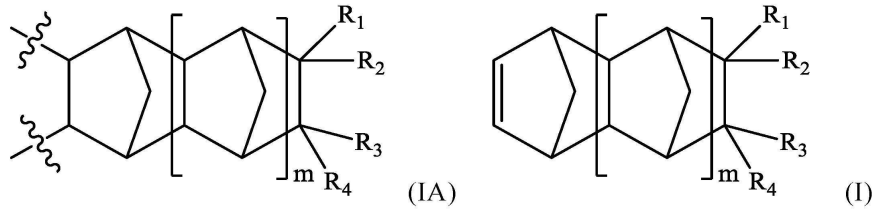
C08L 45/00 (2013.01)
C09D 145/00 (2013.01)
G03F 7/0395 (2013.01)
G03F 7/162 (2013.01)
G03F 7/2002 (2013.01)
G03F 7/327 (2013.01)
G03F 7/40 (2013.01)
C08F 2500/26 (2013.01)
C08F 2800/20 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

식 (IA)로 나타나고 식 (I)의 단량체로부터 유래하는 반복단위를 포함하며,

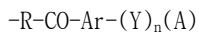


여기에서,

~~~~~ 는 또 다른 반복단위와 결합하는 위치를 나타내고,

m은 0, 1 또는 2의 정수이며,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub> 중 적어도 하나는 식 (A)의 기이고,



(여기에서,

R은 치환 또는 미치환의 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬렌, 치환 또는 미치환의 (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)시클로알킬렌, 치환 또는 미치환의 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬렌 Ar 및 Ar로 이루어진 군으로부터 선택된 2가 라디칼이고,

Ar은 치환 또는 미치환의 페닐렌, 치환 또는 미치환의 비페닐렌, 치환 또는 미치환의 나프탈렌으로 이루어진 군 으로부터 선택된 2가 라디칼이며,

Y는 히드록시 또는 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)아실록시이고,

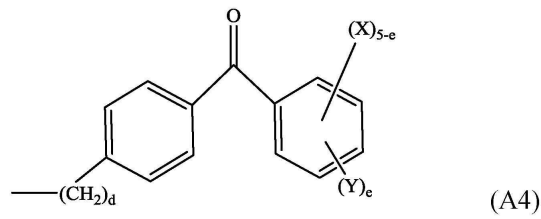
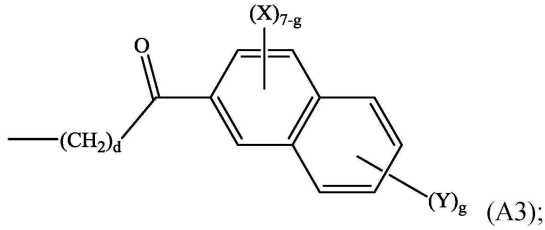
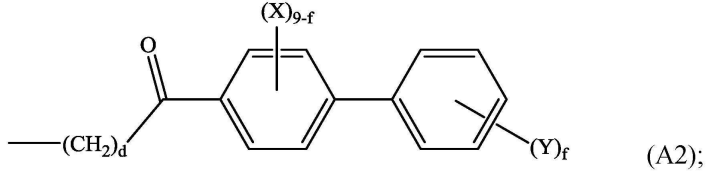
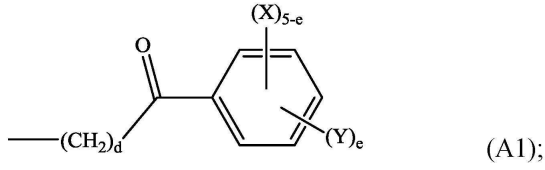
n은 1-9 사이의 정수이다)

나머지 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)알킬, 히드록시(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)알킬, 퍼플루오로 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)알킬, (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)시클로알킬, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)비시클로알킬, (C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)트리시클로알킬, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)아릴, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)아릴(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬, 퍼플루오로(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)아릴, 퍼플루오로(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)아릴(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬, (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)헤테로아릴, (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)헤테로아릴 (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬, 히드록시, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)알콕시, (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)시클로알콕시, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)비시클로알콕시, (C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)트리시클로알콕시, -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>)<sub>c</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)알킬 (a, b, c는 1~4 사이의 정수), (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)아릴옥시 (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬, (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)헤테로아릴옥시(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)알킬, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)아릴옥시, (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)헤테로아릴옥시, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)아실록시 및 할로겐을 나타내는, 중합체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 식 (A)의 기는,



로 이루어진 군으로부터 선택되고,

여기에서,

d는 1-6 사이의 정수,

e는 1-5 사이의 정수,

f는 1-9 사이의 정수,

g는 1-7 사이의 정수,

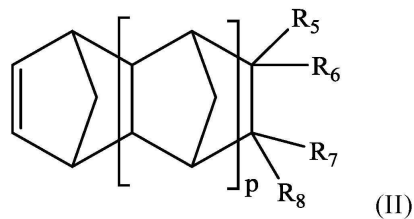
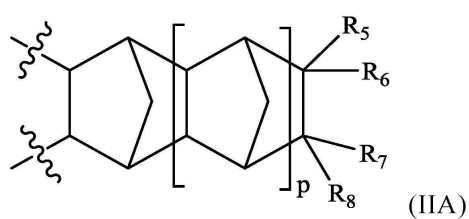
X는 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬, 히드록시(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬 및 퍼플루오로(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)알킬로부터 선택되고,

Y는 히드록시 또는 아세톡시인, 중합체.

### 청구항 3

제 1항에 있어서,

서로 상이하며 각각 식 (IIA)로 나타나는 하나 이상의 반복단위를 추가로 포함하고, 상기 반복단위는 식 (II)의 대응 단량체로부터 유래하며,



여기에서,

~~~~ 는 또다른 반복단위와 결합하는 위치를 나타내고,

p는 0, 1 또는 2의 정수이고,

R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₁₆)알킬, 히드록시(C₁-C₁₂)알킬, 퍼플루오로(C₁-C₁₂)알킬, 히드록시퍼플루오로(C₁-C₆)알킬(C₁-C₆)알킬, (C₃-C₁₂)시클로알킬, (C₆-C₁₂)비시클로알킬, (C₇-C₁₄)트리시클로알킬, (C₆-C₁₀)아릴, (C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴, (C₅-C₁₀)헤테로아릴(C₁-C₃)알킬, 히드록시, (C₁-C₁₂)알콕시, (C₃-C₁₂)시클로알콕시, (C₆-C₁₂)비시클로알콕시, (C₇-C₁₄)트리시클로알콕시, -(CH₂)_a-(O-(CH₂)_b)_c-O-(C₁-C₄)알킬(a, b 및 c는 1~4 사이의 정수), (C₆-C₁₀)아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₆-C₁₀)아릴옥시, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시, (C₁-C₆)아실록시, 할로젠 및 (C₁-C₆)알킬COOR₉(R₉는 수소 또는 (C₁-C₁₂)알킬)를 나타내는, 중합체.

청구항 4

제 3항에 있어서,

p는 0이고,

R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₁₂)알킬, 히드록시헥사플루오로프로필메틸, 페닐(C₁-C₃)알킬, -(CH₂)₂CO₂H, -(CH₂)_a-(O-(CH₂)_b)_c-O-(C₁-C₄)알킬(a는 1 또는 2, b는 2~4, c는 2 또는 3)을 나타내는, 중합체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 식 (IA)의 반복단위는,

4-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세틸)페닐 아세테이트 (NBCH₂C(O)PhOAc);

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH);

4-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세틸)-2-메톡시페닐 아세테이트;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시-3-메톡시페닐)에탄-1-온;

(4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)페닐)(4-히드록시페닐)메탄

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온;

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시-3-메톡시페닐)프로판-1-온;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4'-히드록시-[1,1'-비페닐]-4-일)에탄-1-온;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4'-히드록시-3'-메톡시-[1,1'-비페닐]-4-일)에탄-1-온;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(6-히드록시나프탈렌-2-일)에탄-1-온; 및

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(6-히드록시-7-메톡시나프탈렌-2-일)에탄-1-온으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유래하는, 중합체.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 식 (IIA)의 하나 이상의 반복단위는,

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

4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB);

5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB);

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H);

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H);

4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)부탄산 (NBCH₂CH₂CH₂CO₂H);

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

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

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

1-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸 (NBTODD)으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유래하는, 중합체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 중합체는,

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB)의 공중합체;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB)의 공중합체;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB)의 공중합체;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H)의 공중합체;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H)의 공중합체;

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB)의 공중합체;

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온 및 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB)의 공중합체;

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온 및 5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB)의 공중합체;

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H)의 공중합체; 및

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온 및 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H)의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 공중합체인, 중합체.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 중합체는,

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H)의 삼원중합체;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H)의 삼원중합체;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H)의 삼원중합체;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB) 및 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H)의 삼원중합체;

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온, 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB)의 삼원중합체;

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온, 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H) 및 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB)의 삼원중합체;

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온, 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H) 및 5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB)의 삼원중합체; 및

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H) 및 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)-비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBTON)의 삼원중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 삼원중합체인, 중합체.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 중합체는,

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB)의 공중합체;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온, 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB) 및 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H)의 삼원중합체; 및

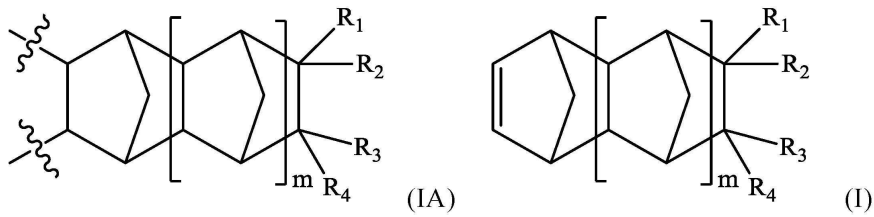
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H) 및 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)-비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBTON)의 삼원중합체로부터 이루어진 군으로부터 선택되는, 중합체.

청구항 10

중합체, 광활성화합물, 에폭시 수지 및 용매를 포함하고,

상기 중합체는,

식 (IA)로 나타나고 식 (I)의 단량체로부터 유래하는 반복단위를 포함하며,



여기에서,

는 또 다른 반복단위와 결합하는 위치를 나타내고,

m은 0, 1 또는 2의 정수이며,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나는 식 (A)의 기이고,

-R-CO-Ar-(Y)_n(A)

(여기에서,

R은 치환 또는 미치환의 (C₁-C₆)알킬렌, 치환 또는 미치환의 (C₃-C₈)시클로알킬렌, 치환 또는 미치환의 (C₁-C₆)알킬렌
Ar 및 Ar로 이루어진 군으로부터 선택된 2가 라디칼이고,

Ar은 치환 또는 미치환의 페닐렌, 치환 또는 미치환의 비페닐렌 및 치환 또는 미치환의 나프탈렌으로 이루어진
군으로부터 선택된 2가 라디칼이며,

Y는 히드록시 또는 (C₁-C₆)아실록시이고,

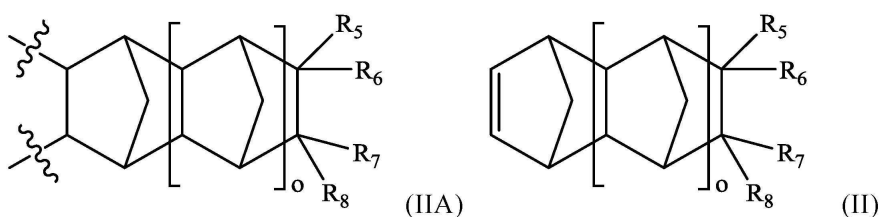
n은 1-9 사이의 정수이다)

나머지 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₁₆)알킬, 히드록시(C₁-C₁₂)알킬, 퍼플루오로 (C₁-C₁₂)알킬, (C₃-C₁₂)시클로알킬, (C₆-C₁₂)비시클로알킬, (C₇-C₁₄)트리시클로알킬, (C₆-C₁₀)아릴, (C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴, (C₅-C₁₀)헤테로아릴 (C₁-C₃)알킬, 히드록시, (C₁-C₁₂)알콕시, (C₃-C₁₂)시클로알콕시, (C₆-C₁₂)비시클로알콕시, (C₇-C₁₄)트리시클로알콕시, -(CH₂)_a-(O-(CH₂)_b)_c-O-(C₁-C₄)알킬 (a, b, c는 1~4 사이의 정수), (C₆-C₁₀)아릴옥시 (C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₆-C₁₀)아릴옥시, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시, (C₁-C₆)아실록시 및 할로젠을 나타내는, 층형성(layer forming) 중합체 조성물.


청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 중합체는, 서로 상이하며 각각 식 (IIA)로 나타나는 하나 이상의 반복단위를 추가로 포함하고, 상기 반복 단위는 식 (II)의 대응 단량체로부터 유래하며,



여기에서,

 는 또 다른 반복단위와 결합하는 위치를 나타내고,

*o*는 0, 1 또는 2의 정수이고,

R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C_1 - C_{16})알킬, 히드록시(C_1 - C_{12})알킬, 퍼플루오로(C_1 - C_{12})알킬, 히드록시퍼플루오로(C_1 - C_6)알킬(C_1 - C_6)알킬, (C_3 - C_{12})시클로알킬, (C_6 - C_{12})비시클로알킬, (C_7 - C_{14})트리시클로알킬, (C_6 - C_{10})아릴, (C_6 - C_{10})아릴(C_1 - C_3)알킬, 퍼플루오로(C_6 - C_{10})아릴, 퍼플루오로(C_6 - C_{10})아릴(C_1 - C_3)알킬, (C_5 - C_{10})헤테로아릴, (C_5 - C_{10})헤테로아릴(C_1 - C_3)알킬, 히드록시, (C_1 - C_{12})알콕시, (C_3 - C_{12})시클로알콕시, (C_6 - C_{12})비시클로알콕시, (C_7 - C_{14})트리시클로알콕시, $-(CH_2)_a-(O-(CH_2)_b)_c-O-(C_1-C_4)$ 알킬 (a , b , c 는 1~4 사이의 정수), (C_6 - C_{10})아릴옥시(C_1 - C_3)알킬, (C_5 - C_{10})헤테로아릴옥시(C_1 - C_3)알킬, (C_6 - C_{10})아릴옥시, (C_5 - C_{10})헤테로아릴옥시, (C_1 - C_6)아실록시, 할로젠 및 (C_1 - C_6)알킬COOR₉ (R_9 는 수소 또는 (C_1 - C_{12})알킬)를 나타내는, 조성물.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 식 (IA) 또는 식 (IIA)의 반복단위는,

4-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세틸)페닐 아세테이트 (NBCH₂C(O)PhOAc);

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH);

4-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세틸)-2-메톡시페닐 아세테이트;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시-3-메톡시페닐)에탄-1-온;

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온;

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시-3-메톡시페닐)프로판-1-온;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4'-히드록시-[1,1'-비페닐]-4-일)에탄-1-온;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4'-히드록시-3'-메톡시-[1,1'-비페닐]-4-일)에탄-1-온;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(6-히드록시나프탈렌-2-일)에탄-1-온;

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(6-히드록시-7-메톡시나프탈렌-2-일)에탄-1-온;

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

4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB);

5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB);

2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H);

3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H);

4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)부탄산 (NBCH₂CH₂CH₂CO₂H);

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

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

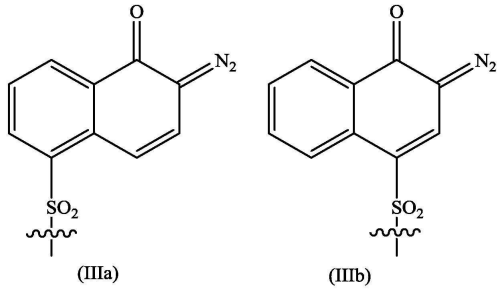
5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBTON); 및

1-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸 (NBTODD)로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유래하는, 조성물.

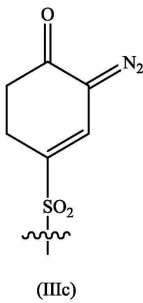
청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 광활성화합물은, 각각 구조식 (IIIa) 및 (IIIb)로 나타나는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 부분 (moiety) 및/또는 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술포닐 부분:



또는 구조식 (IIIc)로 나타나는 술포닐 벤조퀴논 디아지드기:

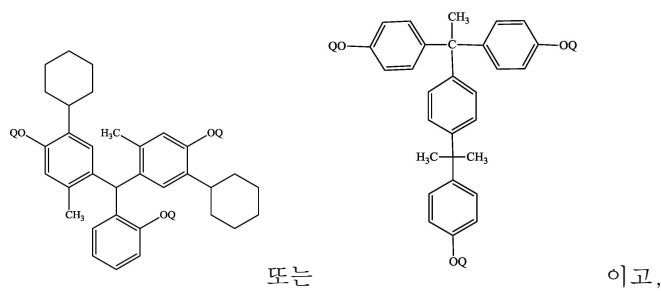


를 포함하는, 조성물.

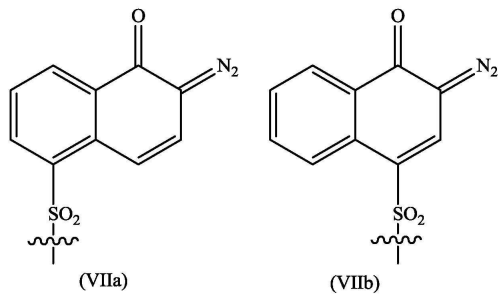
청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 광활성화합물은



여기에서, 적어도 하나의 Q는 식 (VIIa) 또는 (VIIb)



의 기이고;

나머지 Q는 수소인, 조성물.

청구항 15

제 10항에 있어서,

상기 에폭시 수지는,

비스페놀 A 에피클로로하이드린계 에폭시 수지;

폴리프로필렌 글리콜 에피클로로하이드린계 에폭시 수지;

비스(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)메탄;

p-tert-부틸 페놀의 글리시딜 에테르;

폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (PEGDGE);

폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (PPGDGE); 및

이들을 조합한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 16

제 10항에 있어서,

상기 용매는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA), γ -부티로락톤 (GBL) 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP)인, 조성물.

청구항 17

제 10항에 있어서,

상기 조성물은,

접착촉진제;

산화방지제;

계면활성제;

열산발생제 또는 열염기발생제; 및

이들을 조합한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 18

(i) 제 10항에 따른 층형성중합체 조성물을 기판에 도포하여 피복막을 형성하는 단계,

(ii) 원하는 패턴의 마스크를 통해 상기 피복막을 노광하는 단계,

- (iii) 알칼리성 현상제로 현상하여 상기 노광부를 용해 및 제거하고 원하는 패턴을 취득하는 단계, 및
- (iv) 상기 취득한 원하는 패턴을 가열하는 단계를 포함하는, 경화생성물 형성공정.

청구항 19

제 10항에 따른 층형성중합체 조성물을 경화시켜 얻는, 경화생성물.

청구항 20

1MHz에서 3.2 이하의 유전율을 가지는 제 19항의 경화생성물을 포함하는, 광전자 디바이스 또는 초소형전자 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 2015년 10월 1일에 출원하여 본원에 원용된 미국가출원 제 62/235,919호의 권리를 주장하고 있다.

[0002] 본 발명은 영구 유전체로서의 효능을 가지는 페놀관능기 함유 시클로올레핀 단량체에 관한다. 보다 구체적으로, 본 발명은 실질적으로 불소를 함유하지 않은 페놀관능기 함유 노르보르넨형 시클로올레핀 단량체에서 유래하는 일련의 중합체 조성물에 관한다. 본 발명은 또한, 해당 중합체의 제조 방법과 용도에도 관한다. 본 발명의 중합체는 기타 다양한 용도 중에서도 특히 영구 유전체와 같은 각종 전자재료에 유용한 것으로 밝혀져 있다.

배경 기술

[0003] 초소형전자 디바이스의 크기가 줄어들수록 소형 사이즈의 엄격한 요구조건을 만족시킬 수 있는 재료의 수요가 높아지고 있다. 특히 메모리 및 논리집적회로(IC), 액정디스플레이(LCD), 유기발광다이오드(OLED), 기타 무선(RF)/마이크로웨이브 디바이스에 쓰이는 각종 초소형전자 패키지의 제조에 있어서 서브미크론 디바이스의 구조 형상이 일반적인 것으로 자리매김하고 있다. 예를 들어 무선집적회로(RFIC), 마이크로머신집적회로(MMIC), 스위치, 커플러, 페이스시프터, 표면탄성파(SAW) 필터, SAW 듀플렉서 등의 디바이스의 경우, 최근에는 서브미크론 크기로 제조되는 것이 보통이다.

[0004] 사이즈가 소형일수록 용량성 커플링(capacitive coupling)으로 인해 인접한 신호선 사이, 혹은 신호선과 디바이스의 특정 요소 (예를 들어 화소전극 등) 사이에서 발생하는 크로스토크(cross-talk)를 저감 또는 제거하기 위해 저유전율의 유전체가 필요해지게 된다. 초소형전자 디바이스에는 다양한 저유전율 재료가 쓰이고 있으나, 광전자 디바이스에 적용할 경우 해당 재료는 반드시 가시광선 스펙트럼에서 폭넓게 투명해야 하며, 광전자 디바이스의 기타 소자와는 적합하지 않을 고온처리(300℃ 이상)를 필요로 하지 않고, 또한 저렴하며 대규모 광전자 디바이스 제조를 실현할 수 있어야 한다.

[0005] 따라서 별도의 화상형성층을 증착할 필요가 없도록 자가화상형성층(자가화상형성 layer)을 형성 가능한 재료를 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 재료는 또한 기판에 도포하기가 용이해야 하고, 유전율이 낮고 (3.9 이하) 250℃를 넘는 온도에서 열안정성을 보여야 한다. 물론 상기 재료의 보다 저렴한 입수 가격, 아울러 포지티브 톤 또는 네거티브 톤 활상성, 수성염기 현상성, 열응력(heat stress) 후의 고투명성, 경화온도에서의 중량저손실 등의 특징 또한 중요한 요소이다. 저렴한 아크릴성 중합체가 뛰어난 활상성질을 가지며 수성염기로 현상이 가능하다는 사실은, 예를 들어 일본공개특허 H05-165214가 보고하고 있으며, 한편 일본공개특허 2003-162054는 아크릴성 올레핀 수지로 이루어진 방사선감응 수지조성물을 개시한다. 한편 폴리이미드는 비슷하게 뛰어난 열안정성을 가지는 것으로 보고되어 있다. 그러나 이들 재료는 여러 면에서 모자란 점이 있어 본 명세서가 정의하는 용도에는 적합하지 않다. 예를 들어 아크릴은 고열에서의 열안정성(200℃ 이상의 온도)을 요구하는 용도에는 적합하지 않고, 일반적으로 대부분의 폴리이미드는 수성염기 현상성을 필요로 하는 포지티브 톤 또는 네거티브 톤 제조에는 유용하지 않으며 원하는 만큼 투명하지도 않기 때문에, 일부 광전자 디바이스에는 결코 쓰일 수 없다. 일부 폴리이미드 및 폴리벤족사졸은 비록 유전율이 낮긴 하되, 절대유전율(permittivity)이 충분히 낮지는 않아 배선밀도와 신호속도가 강화된 고도의 집적 디바이스 및/또는 소형 디바이스에 적용할 수는 없다. 아울러 폴리이미드 및 폴리벤족사졸은 모두 300℃를 넘는 고온의 경화온도를 요구하기 때문에 대다수의 용도에 적합하지 않다. 이러한 폴리이미드 재료의 예로는 일본특허 제 3,262,108호에 개시된, 폴리이미드 전구체와 디아조퀴논형 화합물로 이루어진 포지티브 톤 광감성 수지를 들 수 있다.

[0006] 최근 들어, 페놀촉기를 가지는 노르보르넨형 반복단위를 함유하는 특정한 중합체가, 화학선방사(actinic radiation)에 의해 이미지 형태(image-wise)의 노광을 실시했을 때 자기화상형성층 기능을 나타내는 특정한 초소형전자 디바이스에 유용하다는 사실이 보고되었다. 미국특허 제 8,748,074호 및 미국특허 제 8,753,790호를 참조할 것. 상기 특허의 해당부분은 본 출원에도 인용되어 있다. 일반적으로, 상기 특허가 보고하는 중합체는, 적합한 방사선으로 이미지 형태의 노광을 실시하고 수성매체로 현상한 후, 상기 조성물이 나타내는 용해성질을 향상하는 것을 목적으로, 퍼플루오로알킬 치환 단량체를 포함하고 있다. 그러나 전자기기 분야에는 불소의 존재가 불소화 단량체를 함유하는 중합체의 사용을 제한한다는 문제가 있다. 예를 들어, 전자 디바이스 제조에 적용하는 유전성중합체 내에 불화물이 존재하면 금속부식이 일어나게 된다. 아울러 불소화 단량체, 예를 들어 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB)은 상기 단량체를 함유하여 상기 용도에 상대적으로 적합하지 못한 고가의 변형중합체(rendering polymer)에 해당한다.

[0007] 따라서, 자가 광패터닝 성질을 가지는 동시에, 포지티브 톤 제조 시 무노광 영역에서부터의 막 두께 (즉 낮은 암부손실(dark field loss)), 경화 후의 낮은 열 리플로우(thermal reflow), 하류층 공정의 제조 스텝, 예를 들어 재분배층(redistribution layer, RDL)을 포함하는 디바이스 및/또는 용매 제거분리 작업에 적용되는 각종 화학물질 및 공정조건에 대한 향상된 안정성을 유지하고, 비용효율이 뛰어난 영구유전체를 개발할 필요가 있다.

[0008] 따라서 본 발명의 목적은, 각종 전자 디바이스 및/또는 광전자 디바이스 제조 용도에 적합한 상기의 성질을 가지는 유기중합체 재료를 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0009] 본 발명에 따른 실시형태를 하기의 첨부도면을 참조로 하여 다음과 같이 설명한다. 도면은 설명을 목적으로 디바이스의 부분을 단순화하여 도시한 것이다.

도 1a~1d는 본 발명의 광감성 조성물 실시형태를 소량 사용하여 얻은 선 및 공간패턴의 포지티브 톤 리소그래피 촬상의 광학현미경 사진이다.

도 2a~2b는, 대조군 조성물을 소량 사용하여 얻은 선 및 공간패턴의 포지티브 톤 리소그래피 촬상의 광학현미경 사진으로, 본 발명의 광감성 조성물 실시형태를 소량 사용하여 얻은 광학현미경의 사진인 도 1d와 비교한 것이다.

도 3a~3d는 본 발명의 광감성 조성물 실시형태를 소량 사용하여 얻은 선 및 공간패턴의 포지티브 톤 리소그래피 촬상의 광학현미경 사진이다.

도 4a~4c는 본 발명의 광감성 조성물 실시형태를 소량 사용하여 얻은 선 및 공간패턴의 포지티브 톤 리소그래피 촬상의 광학현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 실시형태는, 본 명세서에 기재된 페놀촉기를 함유하는 특정 타입의 노르보르넨형 단량체, 즉 본 명세서에서 정의하는 것으로 적어도 하나 이상이며 상호 별개의 노르보르넨형 단량체로부터 유래한 적어도 한 개의 반복단위를 망라하는 중합체를 포함하되 그에 한정되지 않는 각종 중합체와, 상기 중합체를 망라하는 조성물에 관한다. 자기화상형성막을 형성 가능한 상기 중합체 조성물은 초소형전자 및 광전자 디바이스의 제조에 쓰이는 층으로서 유용하다. 다시 말해, 화학선방사(actinic radiation)에 의해 이미지 형태(image-wise)의 노광을 실시한 후, 상기 층(또는 막)을 현상하여 패턴층(또는 패턴막)을 형성할 수 있다. 상기 패턴은 그를 통해 층(또는 막)을 노광시켰던 화상을 반영한다. 이러한 방식으로, 상기 초소형전자 및/또는 광전자 디바이스의 부품이거나, 혹은 부품이 될 구조를 마련할 수 있다.

[0011] 본 명세서에서 쓰이는 용어는 다음과 같은 의미를 가진다.

[0012] 관사 "a", "an", "the"를 사용한 경우, 명시적으로 하나의 대상에 한정되지 않는 한, 복수의 대상까지 포함하는 것으로 간주한다.

[0013] 본 명세서 및 명세서에 첨부된 특허청구의 범위가 기재하는 성분, 반응조건 등의 양을 나타내는 숫자, 수치 및/또는 식은 해당 숫자, 수치 및/또는 식을 얻기 위해 실시한 측정의 불확정요소를 반영하고 있으므로, 별도의 기재가 없는 한, 전부 "약(about)"이라는 표현을 포함하는 사례인 것으로 간주한다.

[0014] 본 명세서가 숫자범위를 개시할 경우, 상기 범위는 연속적이며, 해당 범위의 최대값과 최소값, 아울러 상기 최

대값과 최소값 사이의 모든 값을 포함하는 것으로 간주한다. 상기 범위가 정수값에 관한 경우, 범위의 최대값과 최소값 사이의 모든 정수를 포함하게 된다. 나아가 특징 또는 특성을 설명할 목적으로 복수의 범위를 제시했다면, 상기 복수의 범위를 조합하는 것도 가능하다. 다시 말해, 별도의 지시가 없는 한, 본 명세서가 개시하는 모든 범위는 해당 범위가 포함하는 모든 하위 범위를 망라한다. 예를 들어 "1 내지 10"이라는 범위를 제시했을 경우, 해당 범위는 최소값 1과 최대값 10 사이의 모든 하위 범위를 포함하는 것으로 간주해야 한다. 1과 10 사이의 하위 범위의 예로는, 1~6.1, 3.5~7.8, 5.5~10 등을 들 수 있으며 여기에 한정되지는 않는다.

[0015] 본 명세서에서 기호 " \sim "은, 도시된 기의 구조에 따라, 또다른 반복단위, 혹은 또다른 원자, 분자, 기, 부분과 함께 결합을 형성하는 위치를 가리킨다.

[0016] 본 명세서에서 "히드로카빌"은 탄소 및 수소원자를 함유하는 기의 라디칼을 가리키며, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알케닐 등을 들 수 있다. "할로히드로카빌"은 적어도 하나의 수소를 할로젠으로 대체한 히드로카빌기를 말한다. "퍼할로카빌"은 모든 수소를 할로젠으로 대체한 히드로카빌기이다.

[0017] 본 명세서에서 "(C₁-C₁₅)알킬"은 메틸기 및 에틸기, 아울러 직쇄 또는 분지쇄 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 그 외의 각종 동족체(homolog)를 포함한다. 특히 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert-부틸 등을 말한다. "(C₁-C₁₅)알콕시", "(C₁-C₁₅)티오알킬", "(C₁-C₁₅)알콕시(C₁-C₁₅)알킬", "히드록시(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)알킬카르보닐", "(C₁-C₁₅)알콕시카르보닐(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)알콕시카르보닐", "아미노(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)알킬아미노", "(C₁-C₁₅)알킬카르바모일(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)디알킬카르바모일(C₁-C₁₅)알킬", "모노- 또는 디-(C₁-C₁₅)알킬아미노(C₁-C₁₅)알킬", "아미노(C₁-C₁₅)알킬카르보닐", "디페닐(C₁-C₁₅)알킬", "페닐(C₁-C₁₅)알킬", "페닐카르보닐(C₁-C₁₅)알킬", "페녹시(C₁-C₁₅)알킬" 등의 파생 표현도 마찬가지로 해석할 수 있다.

[0018] 본 명세서에서 "시클로알킬"은 알려져 있는 환상 라디칼을 모두 포함한다. "시클로알킬"의 대표적 예로는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등을 들 수 있다. "시클로알콕시", "시클로알킬알킬", "시클로알킬아릴", "시클로알킬카르보닐" 등의 파생 표현도 마찬가지로 해석한다.

[0019] 본 명세서에서 "(C₂-C₆)알케닐"은, 에테닐기 및 직쇄 또는 분지쇄 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기를 포함한다. 마찬가지로, "(C₂-C₆)알키닐"은 에티닐기 및 프로피닐기, 나아가 직쇄 또는 분지쇄 부티닐기, 펜티닐기, 헥시닐기를 포함하게 된다.

[0020] 본 명세서에서 "(C₁-C₄)아실"은 "(C₁-C₄)알카노일"과 같은 의미를 가지며, 구조적으로는 "R-CO-"으로 나타낼 수 있다. 여기서 R은 본 명세서에서 정의하는 (C₁-C₃)알킬이다. 아울러 "(C₁-C₃)알킬카르보닐"도 (C₁-C₄)아실과 같은 의미를 가진다. 특히 "(C₁-C₄)아실"은 포밀, 아세틸 또는 에타노일, 프로파노일, n-부타노일 등을 의미한다. "(C₁-C₄)아실록시" 및 "(C₁-C₄)아실록시알킬" 등의 파생 표현도 마찬가지로 해석할 수 있다.

[0021] 본 명세서에서 "(C₁-C₁₅)퍼플루오로알킬"은 상기 알킬기의 모든 수소원자를 불소원자로 대체한 것을 의미한다. 구체적 예로는 트리플루오로메틸기와 펜타플루오로에틸기, 직쇄 또는 분지쇄 헥사플루오로프로필기, 노나플루오로부틸기, 운데카플루오로펜틸기 및 트리데카플루오로헥실기를 들 수 있다. "(C₁-C₁₅)퍼플루오로알콕시" 등의 파생 표현도 마찬가지로 해석된다.

[0022] 본 명세서에서 "(C₆-C₁₀)아릴"은 치환 또는 미치환의 페닐 또는 나프틸을 가리킨다. 치환 페닐 또는 치환 나프틸의 구체적 예로는 o-, p-, m-톨릴, 1,2-, 1,3-, 1,4-실릴, 1-메틸나프틸, 2-메틸나프틸 등을 들 수 있다. 또한 "치환 페닐" 또는 "치환 나프틸"은 본 명세서가 정의하거나 해당분야에서 알려진 것 중에서 가능한 치환기를 모두 포함하는 것으로 본다. "(C₆-C₁₀)아릴술포닐" 등의 파생 표현도 마찬가지로 해석할 수 있다.

[0023] 본 명세서에서 "(C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₄)알킬"은 본 명세서가 정의하는 (C₆-C₁₀)아릴이 본 명세서가 정의하는 (C₁-C₄)알킬에 부착되어 있는 것을 가리킨다. 대표적인 예로는 벤질, 페닐에틸, 2-페닐프로필, 1-나프틸메틸, 2-나프틸메틸 등을 들 수 있다.

[0024] 본 명세서에서 "헤테로아릴"은 알려져 있는 모든 방향족 라디칼 함유 헤테로 원자를 가리킨다. 대표적인 5원 헤테로아릴 라디칼에는 푸라닐, 티에닐, 티오펜, 피롤릴, 이소피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 티아졸

릴, 이소티아졸릴 등이 포함된다. 대표적인 6원 헤테로아릴 라디칼로는 피리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 트리아지닐 등의 라디칼을 들 수 있다. 이환 헤테로아릴 라디칼의 대표적인 예에는 벤조푸라닐, 벤조티오페닐, 인돌릴, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 신놀릴, 벤즈이미다졸릴, 인다졸릴, 피리도푸라닐, 피리도티에닐 등의 라디칼이 포함된다.

[0025] 본 명세서에서 "복소환"은 알려져 있는 환상 라디칼 함유 환원(reduced) 헤테로 원자를 모두 포함한다. 대표적인 5원 복소환 라디칼에는 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로티오페닐, 피롤리디닐, 2-티아졸리닐, 테트라히드로티아졸릴, 테트라히드로옥사졸릴 등이 포함된다. 대표적인 6원 복소환 라디칼로는 피페리디닐, 피페라지닐, 모르폴리닐, 티오모르폴리닐 등을 들 수 있다. 그 외 각종 복소환 라디칼에는 아지리디닐, 아제파닐, 디아제파닐, 디아자비시클로[2.2.1]헵트-2-일, 트리아조카닐 등이 포함된다.

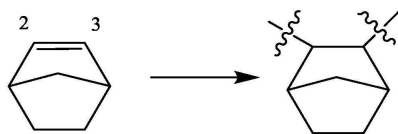
[0026] "할로겐" 또는 "할로"는 클로로, 플루오로, 브로모, 요도를 의미한다.

[0027] 광의의 의미로, "치환(substituted)"은 유기화합물의 허용 가능한 치환기는 모두 포함하는 것으로 해석할 수 있다. 본 명세서에 개시된 일부 특정 실시형태에 있어서, "치환"은 C₁-C₆알킬, (C₂-C₆)알케닐, (C₁-C₆)퍼플루오로알킬, 페닐, 히드록시, -CO₂H, 에스테르, 아마이드, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)티오알킬, (C₁-C₆)퍼플루오로알콕시, -NH₂, Cl, Br, I, F, -NH(C₁-C₆)알킬, -N((C₁-C₆)알킬)₂로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환기로 치환하는 것을 말한다. 그러나 해당 실시형태에서는 당업자에게 알려져 있는 적절한 그 외의 치환기를 사용할 수도 있다.

[0028] 본문, 도해, 실시예, 표에 있어서 원자가 원자가(valence)를 만족시키지 못할 경우, 해당 원자를 만족하는 적절한 숫자의 수소원자를 가지는 것으로 간주하도록 한다.

[0029] 본 명세서에 있어서, "중합체 조성물" 또는 "삼원중합체 조성물"은 거의 동일한 의미로 쓰이며, 적어도 한 개의 합성중합체 또는 삼원중합체와, 상기 합성에 따르는 개시제, 용매 또는 기타 원소의 잔기를 포함하는 것을 의미한다. 단 상기 잔기는 해당 중합체에 공유결합적(covalently)으로 포함되지는 않는다. "중합체" 또는 "중합체 조성물"의 일부로 간주되는 상기 잔기 및 기타 원소는 통상적으로 중합체와 혼합 또는 혼성되어, 용기, 또는 용매 혹은 분산매체 간에서 전달될 때 중합체와 함께 남는 경향을 보인다. 중합체 조성물은 또한, 중합체 합성 후에 첨가되어 상기 조성물에 특정한 성질을 부여하거나 개선하는 물질을 포함할 수도 있다. 상기 물질에는 용매, 향산화제, 광개시제, 감광제, 기타 물질이 포함되나 이에 한정되지는 않으며, 이들에 관해서는 하기에서 보다 자세하게 설명한다.

[0030] 본 명세서에 있어서, "유래(derived)"는 중합체 반복단위를 식 (I)에 따라, 예를 들어 다환 노르보르넨형 단량체로부터 중합(형성)하는 것을 의미한다. 이 경우, 결과적으로 얻은 중합체는 노르보르넨형 단량체의 2,3 연쇄(enchainment)에 의해 형성된다.



[0031]

[0032] "저유전율(low K)"은 일반적으로 열형성 이산화규소의 유전율(3.9)보다 낮은 유전율을 의미하며, "저유전율 재료"라는 표현을 쓸 경우, 3.9 미만의 유전율을 가지는 재료로 간주한다.

[0033] "감광성"은 재료, 또는 본 발명의 실시형태에 따른 중합체 조성물과 같은 재료의 조성물의 특징을 가리키는 표현으로, 패턴층 또는 패턴구조 내부 및 자체에 형성되는 성질을 말한다. 달리 말하자면, "감광성층"은 상술한 패턴층 또는 패턴구조의 형성에, 감광성층 위에 형성된 기타 재료의 층, 예를 들어 포토레지스트층을 필요로 하지 않는다. 즉, 상기 특징을 가지는 중합체 조성물을 패턴형성구상(scheme)에 채택하여 패턴막/층 또는 패턴구조를 형성할 수 있다. 또한, 상기 구상은 감광성 재료 또는 감광성층의 "이미지 형태의 노광(imagewise exposure)"을 포함한다. 이미지 형태의 노광이란, 층의 선택부위를 화학선방사에 노출시키고, 선택되지 않은 부위는 화학선방사 노출에서 보호하는 것을 의미한다.

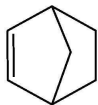
[0034] "촉매 포토닉형성 물질(material that photonically forms a catalyst)"은 "화학선방사"에 노출되었을 때, 분해, 붕괴, 또는 기타 방식을 통해 스스로의 분자조성물을 변형시켜 중합체에서 가교반응을 개시할 수 있는 화합

물을 형성하는 물질을 의미한다. 여기서 "화학선방사"란, 분자조성물에서 상술한 변화를 일으킬 수 있는 방사선을 모두 포함하는 용어이다. 예를 들어, 방사선 발생원과는 상관없이 모든 파장의 자외선 및 가시광선이 여기에 해당하며, 아울러 적절한 X선 또는 전자빔원에서 발생한 방사선도 포함된다. "촉매를 포토닉형성하는" 적합한 물질의 예로는 광산생성제 및 광염기생성제를 들 수 있으며, 여기에 대해서는 하기에 보다 자세하게 설명하도록 한다. 일반적으로 "촉매 포토닉형성 물질"는 적절한 온도로 가열하는 경우에도 촉매를 형성한다는 사실에도 주목할 필요가 있다. 상기 노광은 때로 포지티브 톤 화상 현상 후에 실시하는 것이 바람직하며, 적절한 방사선으로 전면노광(blanket exposure)을 하여 현상 후 화상을 고정하도록 한다.

[0035] 조성물과 관련하여, 예를 들자면 "경화조성물(cured composition)"과 같은 방식으로 쓰이는 "경화(cure/curing)"는, 조성물이 포함하는 가교성분의 적어도 일부가 적어도 부분적으로 가교하는 것을 의미한다. 본 발명의 일부 실시형태에서는 가교를 통해 현상제에 용해되지 않는 중합체막을 변형하고, 또다른 실시형태에서는 중합체막이 일반적으로 쓰이는 용매에 용해되지 않는다. 당업자는 가교의 존재와 정도(가교밀도)를 각종 방법, 이를테면 동적점탄성측정(DMTA)으로 판정할 수 있음을 이해할 것이다. 해당 방법은 코팅 또는 중합체의 유리막(free film)의 유리전이온도 및 가교밀도를 판정한다. 경화물질의 이러한 물리적 성질은 가교망의 구조와 밀접하게 연관되어 있다. 가교밀도값이 높을수록 코팅 또는 막에서의 가교 정도는 높아진다.

[0036] 단량체

[0037] 본 명세서에 기재되었으며, 본 발명에 따른 중합체 실시형태의 일부에 해당하는 각종 단량체는 해당 분야에서 이미 일반적으로 알려져 있는 단량체이다. 일반적으로, 본 발명의 중합체는 광범위한 "다환(polycyclic)" 반복 단위를 망라한다. 본 명세서에서 정의하는 바와 같이, "다환 올레핀" 또는 "폴리시클로올레핀"은 같은 의미이며, 양쪽 모두 본 발명의 중합체 조제에 쓰이는 단량체 화합물 일부를 가리키는 데 쓰일 수 있다. 상기 화합물 또는 단량체의 대표적인 예로는 "노르보르넨형" 단량체를 들 수 있으며, 여기에서는 일반적으로, 하기와 같은 노르보르넨 부분을 적어도 하나 포함하는 추가 중합가능한 단량체 (또는 결과적 반복단위)를 가리킨다.



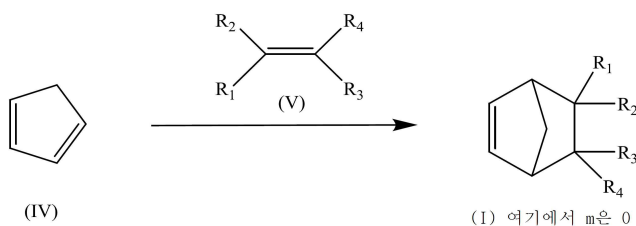
[0038]

[0039] 본 발명에 따른 실시형태가 포함하는 것 중에서 가장 단순한 노르보르넨형 단량체 또는 다환 올레핀 단량체는 노르보르넨 자체이며, 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔이라고도 한다. 다만 본 명세서에서 쓰이는 노르보르넨형 단량체 또는 반복단위는, 노르보르넨 자체뿐만 아니라 그 외의 치환 노르보르넨, 혹은 치환 또는 미치환의 고급 환상 유도체를 포함한다. 상기 단량체의 대표적인 예로는 비시클로[2.2.2]옥트-2-엔, 1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌, 1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로-1,4-에폭시-5,8-메타노나프탈렌 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0040] 상술한 바와 같이, 본 발명이 채택하는 "노르보르넨형" 단량체 화합물은 당업자에게 주지의 방법으로 합성할 수 있다. 특히 본 명세서에서 쓰이는 단량체의 제 1형 조제에 쓰이는 각종 출발물질은 이미 주지의 물질이며, 시중에서 쉽게 구매할 수 있다. 본 발명이 채택하는 단량체와 각종 전구체화합물은, 인용문헌이 보고하고 본 명세서에서 보다 구체적으로 설명할 유사 화합물의 조제에 사용했던 방법으로 조제하여도 좋다.

[0041] 일반적으로, 식 (I)의 단량체(m=0)를 저렴하게 조제하는 방법은, 시클로 펜타디엔(CPD, IV)을 식 (V) 또는 (VI)의 적합한 디에노필과 적절한 반응 온도, 통상적으로 승온에서 반응시키는 딜스-앨더(Diels-Alder) 첨가 반응에 의해 식 (I) 또는 (II)의 단량체를 형성하는 것으로, 대개 하기의 반응구성 I로 나타낼 수 있다.

[0042] 구성 I

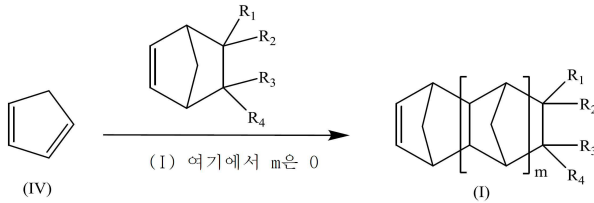


[0043]

[0044] 여기서 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 본 명세서에서 정의한 바와 같다.

[0045] 식 (I)의 또다른 단량체 화합물(m이 1 또는 2) 또한 식 (V)의 적합한 디에노필의 존재 하에서 디시클로펜타디엔(DCPD, VI)의 열분해를 통해 비슷하게 조제할 수 있다. 이 경우, 자체적으로 형성된 식 (I)의 화합물은 디에노필로서 작용하여 CPD, IV와 반응해 식 (I)의 화합물(m=1)을 형성하고, 이 화합물은 CPV, IV의 또다른 분자와 재차 반응하여 식 (I)의 화합물(m=2)을 형성하며, 이후 계속 이어진다. 이를 구성 II로 나타내었다.

[0046] 구성 II



[0047]

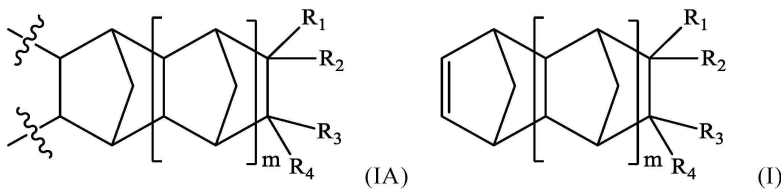
[0048] m, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 본 명세서에서 정의한 바와 같다. 식 (V)의 디에노필은 시중에서 구매할 수도 있고, 인용 문헌에 기재된 각종 주지의 방법(하기 참조)으로 조제할 수도 있다.

[0049] 본 명세서에 기재된 식 (II)의 기타 단량체 역시 주지의 물질이며, 시중에서 쉽게 구매할 수 있다. 또한 식 (II)의 단량체를 상술한 것과 비슷한 방식으로 합성할 수도 있다.

[0050] 중합체

[0051] 본 발명에 따른 실시형태는, 본 명세서가 정의하는 식 (I)의 노르보르넨형 단량체로부터 유래한 반복단위를 적어도 하나 가지는 중합체를 망라한다.

[0052] 따라서, 본 발명에 따르면, 식 (IA)로 나타나며 식 (I)의 단량체로부터 유래하는 반복단위를 포함하고,



[0053]

[0054] 여기에서,

[0055] 는 또다른 반복단위와 결합하는 위치를 나타내고,

[0056] m은 0, 1 또는 2의 정수이며,

[0057] R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나는 식 (A)의 기이고,

[0058] -R-CO-Ar-(Y)_n(A)

[0059] (상기 식에서,

[0060] R은 치환 또는 미치환의 (C₁-C₆)알킬렌, 치환 또는 미치환의 (C₃-C₈)시클로알킬렌, 치환 또는 미치환의 (C₁-C₆)알킬렌Ar 및 Ar로 이루어진 군으로부터 선택된 2가 라디칼이고,

[0061] Ar은 치환 또는 미치환의 페닐렌, 치환 또는 미치환의 비페닐렌, 치환 또는 미치환의 나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 2가 라디칼이며,

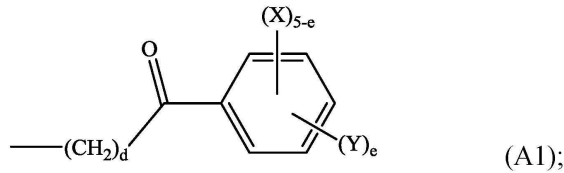
[0062] Y는 히드록시 또는 (C₁-C₆)아실록시이고,

[0063] n은 1-9 사이의 정수이다)

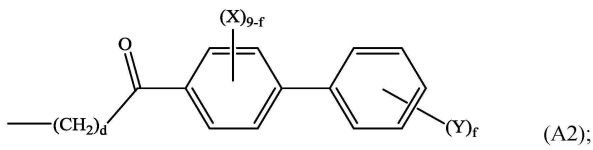
[0064] 나머지 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₁₆)알킬, 히드록시(C₁-C₁₂)알킬, 퍼플루오로

(C₁-C₁₂)알킬, (C₃-C₁₂)시클로알킬, (C₆-C₁₂)비시클로알킬, (C₇-C₁₄)트리시클로알킬, (C₆-C₁₀)아릴, (C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴, (C₅-C₁₀)헤테로아릴(C₁-C₃)알킬, 히드록시, (C₁-C₁₂)알콕시, (C₃-C₁₂)시클로알콕시, (C₆-C₁₂)비시클로알콕시, (C₇-C₁₄)트리시클로알콕시, -(CH₂)_a-(O-(CH₂)_b)_c-O-(C₁-C₄)알킬 (a, b, c는 1~4 사이의 정수), (C₆-C₁₀)아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₆-C₁₀)아릴옥시, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시, (C₁-C₆)아실록시 및 할로젠을 나타내는, 중합체를 제공할 수 있다.

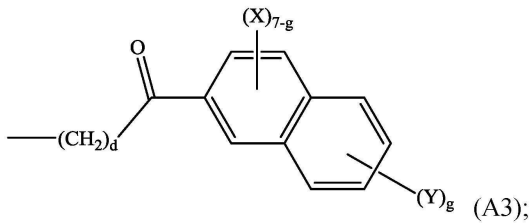
[0065] 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는, 식 (A)의 기가



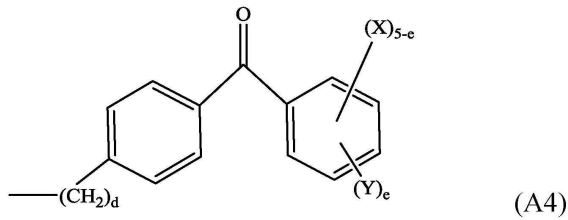
[0066]



[0067]



[0068]



[0069]

[0070] 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0070]

[0071] 여기에서,

[0071]

[0072] d는 1~6 사이의 정수,

[0072]

[0073] e는 1~5 사이의 정수,

[0073]

[0074] f는 1~9 사이의 정수,

[0074]

[0075] g는 1~7 사이의 정수,

[0075]

[0076] X는 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₆)알킬, 히드록시(C₁-C₆)알킬 및 퍼플루오로(C₁-C₆)알킬로부터 선택되고,

[0076]

[0077] Y는 히드록시 또는 아세톡시인, 식 (I)의 단량체를 포함한다.

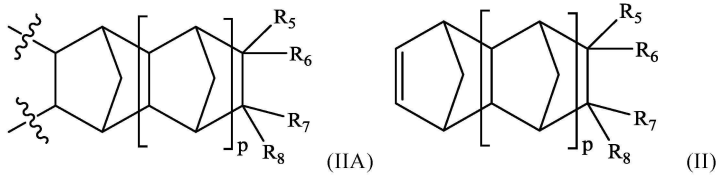
[0077]

[0078] 따라서, 본 발명의 양태에 있어, 식 (A1), (A2), (A3) 또는 (A4)의 측기를 함유하는 식 (I)의 적합한 단량체를 채택하여 본 발명의 중합체를 형성하는 것이 가능하다.

[0078]

[0079] 본 발명의 또다른 양태에 있어, 본 발명의 중합체는 서로 상이하며 각각 식 (IIA)로 나타나는 하나 이상의 반복 단위를 추가로 포함하고, 상기 반복단위는 식 (II)의 대응 단량체로부터 유래하며,

[0079]



[0080]

[0081]

[0082]

[0083]

[0084]

[0085]

[0086]

[0087]

[0088]

[0089]

여기에서,

는 또다른 반복단위와 결합하는 위치를 나타내고,

p는 0, 1 또는 2의 정수이고,

R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₁₆)알킬, 히드록시(C₁-C₁₂)알킬, 퍼플루오로(C₁-C₁₂)알킬, 히드록시퍼플루오로(C₁-C₆)알킬(C₁-C₆)알킬, (C₃-C₁₂)시클로알킬, (C₆-C₁₂)비시클로알킬, (C₇-C₁₄)트리시클로알킬, (C₆-C₁₀)아릴, (C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴, 퍼플루오로(C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴, (C₅-C₁₀)헤테로아릴(C₁-C₃)알킬, 히드록시, (C₁-C₁₂)알콕시, (C₃-C₁₂)시클로알콕시, (C₆-C₁₂)비시클로알콕시, (C₇-C₁₄)트리시클로알콕시, -(CH₂)_a-(O-(CH₂)_b)_c-O-(C₁-C₄)알킬 (a, b, c는 1~4 사이의 정수), (C₆-C₁₀)아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시(C₁-C₃)알킬, (C₆-C₁₀)아릴옥시, (C₅-C₁₀)헤테로아릴옥시, (C₁-C₆)아실록시, 할로겐 및 (C₁-C₆)알킬COOR₉ (R₉는 수소 또는 (C₁-C₁₂)알킬) 를 나타낸다.

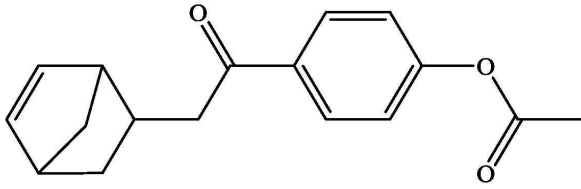
본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 p는 0이고, R₅, R₆, R₇, R₈은 독립적으로 수소, 직쇄 또는 분지쇄 (C₁-C₁₂)알킬, 히드록시헥사플루오로프로필메틸, 페닐(C₁-C₃)알킬, -(CH₂)₂CO₂H, -(CH₂)_a-(O-(CH₂)_b)_c-O-(C₁-C₄)알킬 (a는 1 또는 2, b는 2~4, c는 2 또는 3)인, 식 (II)의 단량체를 하나 이상 포함한다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 중합체는 일반적으로 식 (I) 또는 (II)의 단량체를 적어도 하나 포함한다. 다만 본 발명의 중합체는, 서로 상이한 식 (I) 및 (II)의 단량체를 하나 이상 포함해도 좋으며, 단량체의 조합은 모두 본 발명의 일부가 된다. 본 발명의 실시형태 중 하나에 있어서, 본 발명의 중합체는 식 (I)의 독특한 반복단위 2개 이상과, 식 (II)의 단량체를 적어도 하나 이상을 포함한다. 본 발명의 또다른 실시형태에서는, 본 발명의 중합체는 식 (II)의 독특한 반복단위 2개 이상과, 식 (I)의 단량체를 적어도 하나 이상을 포함한다.

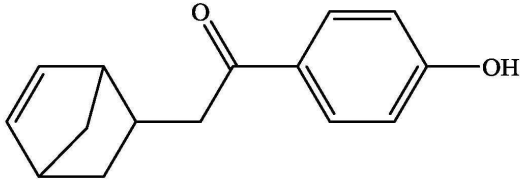
본 발명에 따른 실시형태에 유용한 단량체에 관해서는 본 명세서에 일반적으로 기재되어 있으며, 상기 단량체와 치환 구조로 구성된 것도 해당하는 것으로 간주한다. 본 발명의 중합체는 일반적으로, 분자량은 불문하며, 식 (I)의 하나 이상의 단량체로부터 유래한 반복단위와 식 (II)의 하나 이상의 단량체로부터 유래한 반복단위를 포함한다.

일반적으로, R₁, R₂, R₃, R₄...로 정의되는 각종 치환기는, 광의적으로 "히드로카빌"기로 정의할 수 있으나, 특정기가, 예를 들어 식 (I)의 단량체에 쓰이는 식 (A)의 기로서 정의되는 경우는 예외로 한다. 상기 정의한 바와 같이, "히드로카빌"기는 C₁-C₃₀ 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알카릴기, 시클로알킬기 또는 헤테로알킬기를 모두 포함한다. 대표적인 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 네오펀틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실 등을 들 수 있으나 이에 한정되지는 않는다. 대표적인 시클로알킬기로는 아다만틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로옥틸 등을 들 수 있으나 이에 한정되지는 않는다. 대표적인 아랄킬기로는 페닐, 나프틸, 안트라세닐 등을 들 수 있으나 이에 한정되지는 않는다. 대표적인 아랄킬기로는 벤질과 페네틸 등을 들 수 있으나 이에 한정되지는 않는다. 아울러, 상술한 히드로카빌기를 치환할 수도 있는데, 이 경우 수소 원자 중 적어도 하나를, 예를 들어 (C₁-C₁₀)알킬기, 할로알킬기, 퍼할로알킬기, 아릴기, 및/또는 시클로알킬기로 대체한다. 대표적인 치환 시클로알킬기로는 4-t-부틸시클로헥실과 2-메틸-2-아다만틸 등을 들 수 있다. 대표적인 치환 아릴기로는 4-t-부틸페닐 등이 꼽힌다.

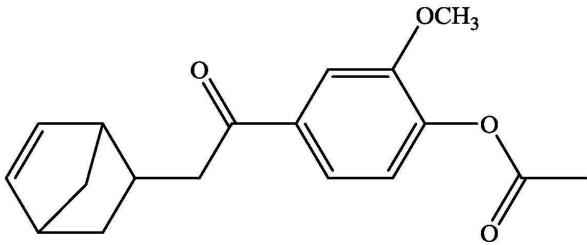
식 (I)이 나타내는 노르보르넨형 단량체의 각종 형태를 이용하여 식 (A)의 기를 함유하는 본 발명의 중합체를 형성할 수 있다. 상기 반복단위를 형성하는 단량체의 예시로는,



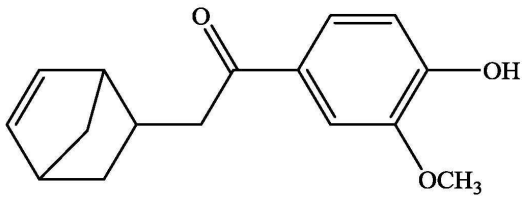
- [0090]
 [0091] 4-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세틸)페닐 아세테이트 (NBCH₂C(O)PhOAc);



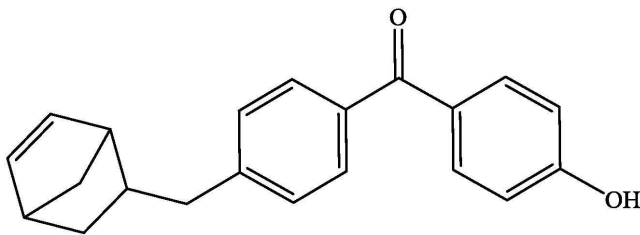
- [0092]
 [0093] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH);



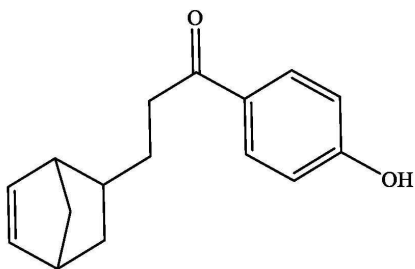
- [0094]
 [0095] 4-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세틸)-2-메톡시페닐 아세테이트;



- [0096]
 [0097] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시-3-메톡시페닐)에탄-1-온;

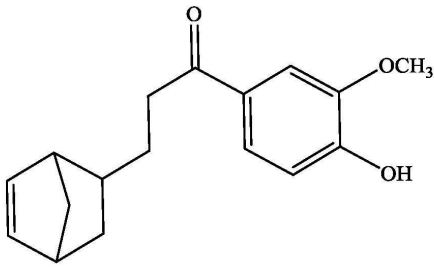


- [0098]
 [0099] (4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)페닐)(4-히드록시페닐)메타논;



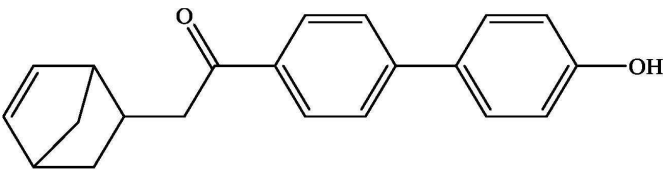
[0100]

[0101] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온;



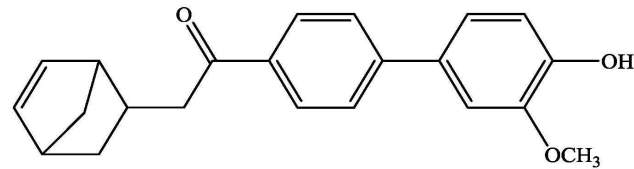
[0102]

[0103] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시-3-메톡시페닐)프로판-1-온;



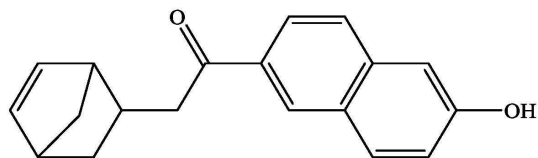
[0104]

[0105] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4'-히드록시-[1,1'-비페닐]-4-일)에탄-1-온;



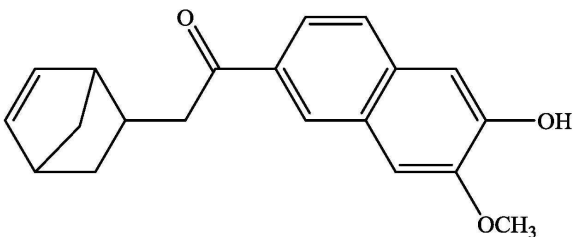
[0106]

[0107] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4'-히드록시-3'-메톡시-[1,1'-비페닐]-4-일)에탄-1-온;



[0108]

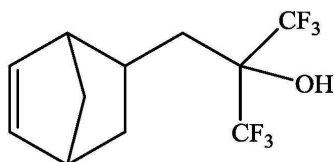
[0109] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(6-히드록시나프탈렌-2-일)에탄-1-온;



[0110]

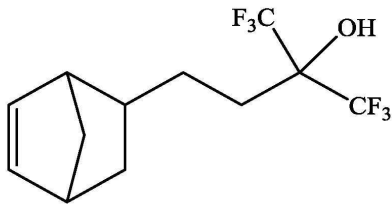
[0111] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(6-히드록시-7-메톡시나프탈렌-2-일)에탄-1-온으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체를 들 수 있으나, 여기에 한정되지는 않는다.

[0112] 마찬가지로, 식 (II)가 나타내는 노르보르넨형 단량체의 각종 형태를 이용하여 본 발명의 중합체를 형성할 수 있다. 상기 반복단위를 형성하는 단량체의 예시로는,



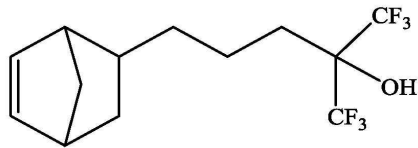
[0113]

[0114] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB);



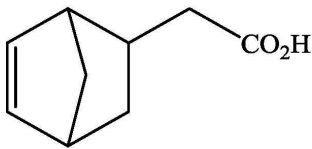
[0115]

[0116] 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB);



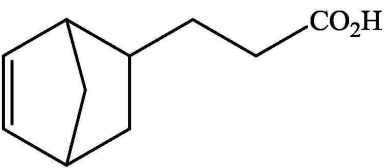
[0117]

[0118] 5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB);



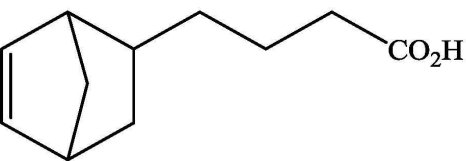
[0119]

[0120] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H);



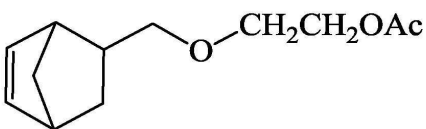
[0121]

[0122] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H);



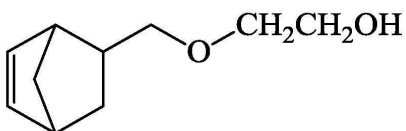
[0123]

[0124] 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)부탄산 (NBCH₂CH₂CH₂CO₂H);



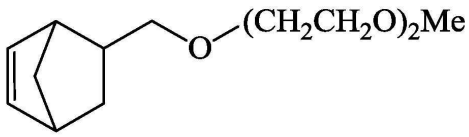
[0125]

[0126] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에틸 아세테이트 (NBCH₂GlyOAc);

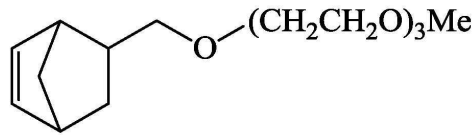


[0127]

[0128] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에탄올 (NBCH₂GlyOH);



[0129]
[0130] 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBTON);

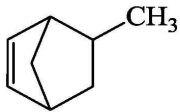


[0131]
[0132] 1-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-2,5,8,11-테트라옥사도데칸 (NBTODD)으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체를 들 수 있으나, 여기에 한정되지는 않는다.

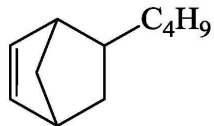
[0133] 식 (II)의 단량체의 범주에 속하며, 본 발명의 중합체 형성에도 쓰일 수 있는 각종 기타 단량체로는,



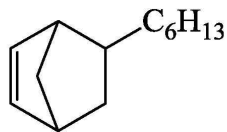
[0134]
[0135] 노르보르넨 (NB);



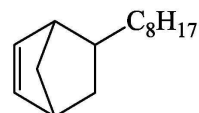
[0136]
[0137] 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (MeNB);



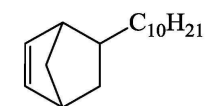
[0138]
[0139] 5-부틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (BuNB);



[0140]
[0141] 5-헥실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (HexNB);

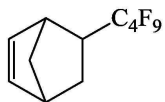


[0142]
[0143] 5-옥틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (OctNB);



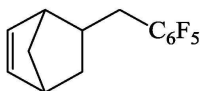
[0144]

[0145] 5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (DecNB);



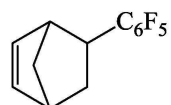
[0146]

[0147] 5-퍼플루오로부틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBC₄F₉);



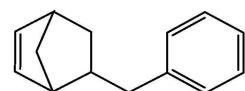
[0148]

[0149] 5-펜타플루오로벤질비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PFBNB);



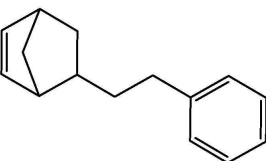
[0150]

[0151] 5-펜타플루오로페닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PFPNB);



[0152]

[0153] 5-벤질비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (BzNB);



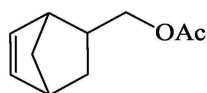
[0154]

[0155] 5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PENB);



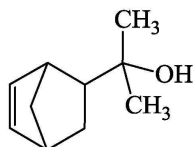
[0156]

[0157] 1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌 (TD);



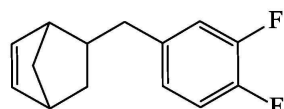
[0158]

[0159] 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 아세테이트 (MeOAcNB);



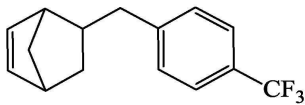
[0160]

[0161] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판-2-올 (NBXOH);

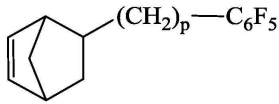


[0162]

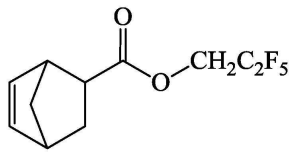
[0163] 5-(3,4-디플루오로벤질)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBCH₂C₆H₃F₂);



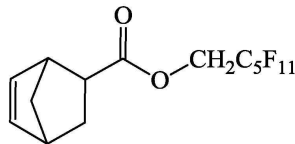
[0164] 5-(4-(트리플루오로메틸)벤질)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBCH₂C₆H₄CF₃);



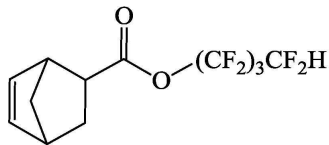
[0165] 5-((퍼플루오로페닐)알킬)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBalkylC₆F₅) (p는 1 (메틸), 2 (에틸), 3 (프로필), 4 (부틸), 5 (펜틸) 또는 6 (헥실));



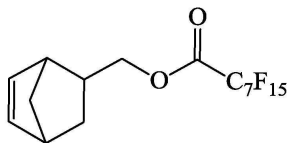
[0168] 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 (PFPrCNB);



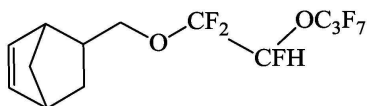
[0170] 퍼플루오로펜틸메틸 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 (PFPMcCNB);



[0172] 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 (FOCHNB);



[0174] 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 퍼플루오로옥타노에이트 (C₈PFACNB);



[0176] 5-((1,1,2-트리플루오로-2-(퍼플루오로프로폭시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PPVENB) 등을 들 수 있다.

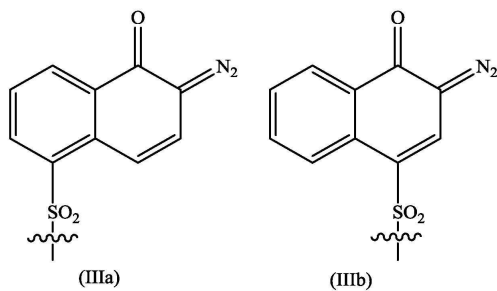
[0178] 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 공중합체이며,

[0179] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB)의 공중합체;

- [0180] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB)의 공중합체;
- [0181] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB)의 공중합체;
- [0182] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H)의 공중합체;
- [0183] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H)의 공중합체;
- [0184] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB)의 공중합체;
- [0185] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온 및 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB)의 공중합체;
- [0186] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온 및 5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB)의 공중합체;
- [0187] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H)의 공중합체; 및
- [0188] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온 및 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H)의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0189] 또 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 삼원중합체이며,
- [0190] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H)의 삼원중합체;
- [0191] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H)의 삼원중합체;
- [0192] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H)의 삼원중합체;
- [0193] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB) 및 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H)의 삼원중합체;
- [0194] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온, 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB)의 삼원중합체;
- [0195] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온, 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H) 및 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB)의 삼원중합체;

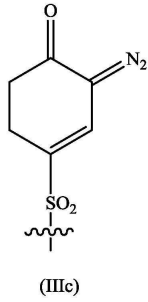
- [0196] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온, 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H) 및 5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB)의 삼원중합체; 및
- [0197] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H) 및 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)-비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBTON)의 삼원중합체로 이루어진 균으로부터 선택된다.
- [0198] 또 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는,
- [0199] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH) 및 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB)의 공중합체;
- [0200] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온, 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB) 및 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H)의 삼원중합체; 및
- [0201] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH), 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H) 및 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)-비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBTON)의 삼원중합체로부터 이루어진 균으로부터 선택된다.
- [0202] 중합체 조제
- [0203] 일반적으로, 본 발명의 중합체는 해당 분야에서 주지의 방법으로 조제하는 것이 가능하다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 식 (I)의 하나 이상의 단량체를 식 (II)의 적어도 하나의 단량체와 함께 중합하여 식 (IA) 또는 (IIA)로 나타나는 각 단량체 반복단위를 함유하는 본 발명의 중합체를 형성할 수 있다. 일반적으로는 비닐 첨가 중합법을 채택하고 적합한 전이금속촉매 또는 개시제, 이를테면 니켈 또는 팔라듐을 사용하면 본 발명의 중합체를 형성할 수 있다. 중합은 원하는 용매를 사용하여 용액 속에서 실시해도 좋고, 한꺼번에(in mass) 실시해도 좋다.
- [0204] 본 발명의 중합체를 형성하는 식 (I)의 하나 이상의 단량체와 식 (II)의 하나 이상의 단량체의 몰비에는 특히 제한은 없다. 따라서 본 발명의 중합체는 일반적으로 식 (IA)의 반복단위를 약 1몰%~약 99몰% 포함하게 된다. 나머지 반복단위는 식 (IIA)의 하나 이상의 반복단위의 조합에서 유래한다. 따라서, 일부 실시형태에 있어 본 발명의 공중합체는 식 (IA)와 식 (IIA)의 반복단위의 몰비가 약 1:99~99:1이며, 또다른 실시형태에서는 2:98~98:2이다. 일부 실시형태에 있어서 (IA)와 (IIA)의 몰비는 5:95, 10:90, 20:80, 30:40, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10 등 다양하다. 이와 마찬가지로, 본 발명의 중합체는 식 (IA) 또는 (IIA)의 단량체 반복단위를 다양하게 조합하여 함유하는 삼원중합체여도 좋으며, 이 경우 반복단위의 몰비는 40:30:30, 40:40:20, 50:20:30, 50:25:25, 50:30:20, 50:40:10, 50:45:5, 60:20:20 등 다양하게 나타난다.
- [0205] 상술한 바와 같이, 본 발명의 중합체에는 식 (IA)가 나타내는 반복단위의 독특한 형태가 하나 이상 존재해도 좋다. 실시형태 중 하나에 있어서, 본 발명의 중합체는 식 (IA)가 나타내는 반복단위의 형태를 한 가지만 함유하고 있다. 또다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 식 (IA)가 나타내는 반복단위의 독특한 형태를 두 개 함유하고 있다. 또다른 실시형태에서는, 본 발명의 중합체는 식 (IA)가 나타내는 반복단위의 독특한 형태를 두 개 이상 함유하고 있다. 마찬가지로, 식 (IIA)가 나타내는 반복단위의 각종 다양한 형태도 본 발명의 중합체 형성에 쓰일 수 있다.
- [0206] 본 발명에 따라 형성한 중합체는 대개 중량평균분자량 (M_w)이 최소 약 5,000이다. 또다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체의 M_w은 최소 약 10,000이다. 또다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체의 M_w은 최소 약 15,000이다. 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체의 M_w은 최소 약 25,000이다. 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체의 M_w은 25,000을 넘는다. 중합체의 중량평균분자량 (M_w)은 주지의 방법, 예를 들어 적합한 검출기와 교정 표준, 이를테면 협소분포(narrow-distribution) 폴리스티렌 표준으로 교정한 시차굴절률 검출기를 장비한 겔 침투 크로마토그래피(GPC)로 판정할 수 있다.

- [0207] 중합체 조성물/용도
- [0208] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 실시형태는 식 (IA)가 나타내는 하나 이상의 노르보르넨형 반복단위와 식 (IIA)가 나타내는 하나 이상의 반복단위를 망라하는 중합체를 함유하는 각종 층형성 광감성 중합체조성물에 관한 것이다. 상기 중합체 조성물은 광활성화합물(PAC), 에폭시 수지, 용매 등을 추가로 함유해도 좋다. 아울러 상기 조성물은 초소형전자 및 광전자 디바이스의 제조에 쓰이는 자기화상형성층으로 유용한 막을 형성할 수 있다. 다시 말해 화학선방사에 의해 이미지 형태(image-wise)의 노광을 실시한 후, 상기 층(또는 막)을 현상하여 패턴막을 형성할 수 있는 것이다. 상기 패턴은 그를 통해 막을 노광시켰던 화상을 반영한다.
- [0209] 이러한 방식으로, 상기 초소형전자 및/또는 광전자 디바이스의 부품이거나, 혹은 부품이 될 구조를 마련하는 것이 가능해진다. 예를 들어, 상기 막은 액정디스플레이 또는 초소형전자 디바이스의 저유전율 유전체층으로 유용하게 쓰일 수 있다. 단 이러한 예는 자기화상형성막의 다양한 용도의 극히 일부에 지나지 않으며, 또한 상기 막과, 상기 막 형성에 쓰이는 중합체 및 중합체 조성물의 범위를 한정하지도 않는다.
- [0210] 본 발명의 중합체 조성물이 특히 인용문헌이 보고하는 비슷한 용도의 각종 중합체와 비교했을 때 바람직한 각종 성질을 제공한다는 것은 이미 알려진 사실이다. 예를 들어, 스티렌-무수말레인산 공중합체는 대다수가 압부손실율(DFL)이 매우 높아 포지티브 톤 (PT)에는 그다지 적합하지 않다. 본 명세서에 있어 DFL 또는 미노광영역 두께 손실율이란, 적합한 화학선방사에 의한 이미지 형태의 노광 및 적합한 현상제를 사용한 현상 후 막의 두께손실율을 측정하는 것을 의미한다. 다시 말해 본 발명의 중합체 조성물을 막으로 유연하고, 막의 미노광영역에서의 현상을 전후한 막 두께를 측정하여 방사선에 노출되지 않았던 막 영역의 두께손실율을 백분율로 나타내는 것이다. 일반적으로 DFL이 높을수록 중합체 조성물의 기능은 열화된다. 이는 막의 미노광영역이 현상의 영향을 보다 받기 쉬워 현상액에 용해되었음을 의미한다. 아울러 측정 DFL은 현상시간에도 좌우된다. 일반적으로 현상시간이 길수록 DFL은 높아진다.
- [0211] 이와는 반대로 본 발명의 조성물은 DFL이 매우 낮으며, 현상시간이 한결 짧아도 막의 미노광영역이 손실되지 않는다. 본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 조성물의 DFL은 약 20% 미만이다. 일부 실시형태에 있어서, DFL은 25% 미만이다. 일부 실시형태에 있어서, DFL은 약 0%~약 30%의 범위이다. 아울러 본 발명의 조성물의 현상시간은 약 10초~약 80초의 범위이다. 일부 실시형태에 있어서, 현상시간은 약 20초~약 60초의 범위이다. 일부 실시형태에 있어서, 현상시간은 약 30초~약 40초의 범위이다.
- [0212] 나아가 본 발명의 조성물은 현상용매, 예를 들어 수산화 테트라메틸암모늄(TMAH)을 포함하는 수성 알칼리 현상제에 대하여 높은 용해율을 나타낸다. 이는 중합체의 말레이미드 반복단위의 몰 함유량에 기반하여 좀 더 조절하는 것이 가능하다. 개환 무수말레인산 반복단위와 말레이미드 반복단위의 몰비를 적절히 선택하여 본 발명의 조성물의 용해율을 원하는 범위 내로 제어할 수 있다는 사실이 밝혀졌다. 말레이미드 반복단위의 몰량이 증가하면 용해율은 낮아지고 열 리플로우 성질은 향상되는데, 이는 막 현상 후의 하류측 공정에서 가장 중요한 요소로 손꼽힌다. 나아가 본 발명의 조성물은 각종 성질 중에서도 특히 리소그래피 분해능(resolution), 활상속도(photospeed), 고수준의 화학물질내성을 필요로 한다.
- [0213] 아울러 본 발명의 조성물은 1종 이상의 광활성화합물(PAC)을 함유한다. 일반적으로, 포지티브 톤 조성물에 원하는 효과를 부여하는 PAC라면 종류에 상관없이 쓰일 수 있다. 이들 광감성조성물에 채택 가능한 적합한 광활성화합물(PAC)의 예로는, 각각 구조식 (IIIa) 및 (IIIb)으로 나타나는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 부분 및/또는 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술포닐부분과 같은 광활성기를 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.



- [0214]
- [0215] 적합한 예로 꼽히는 또다른 광활성 부분에는 구조식 (IIIc)로 나타나는 술포닐 벤조퀴논 디아지드기가

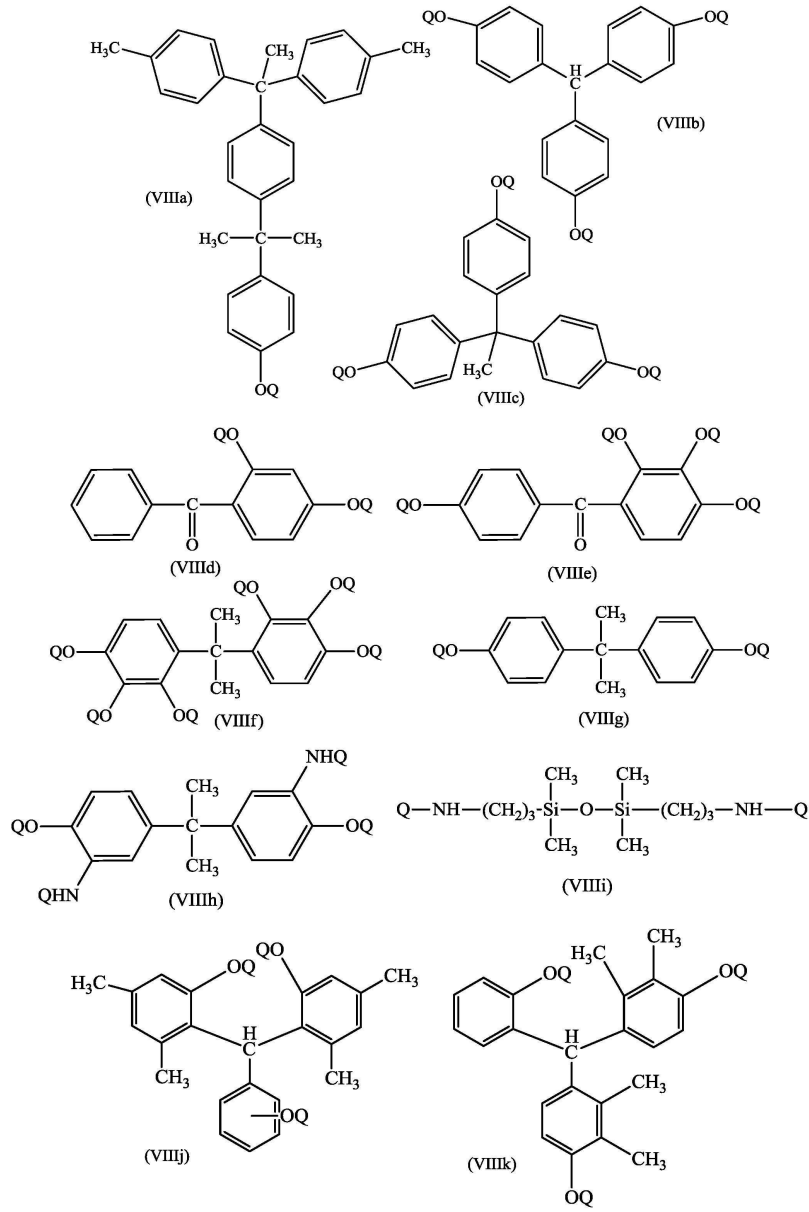
포함된다.



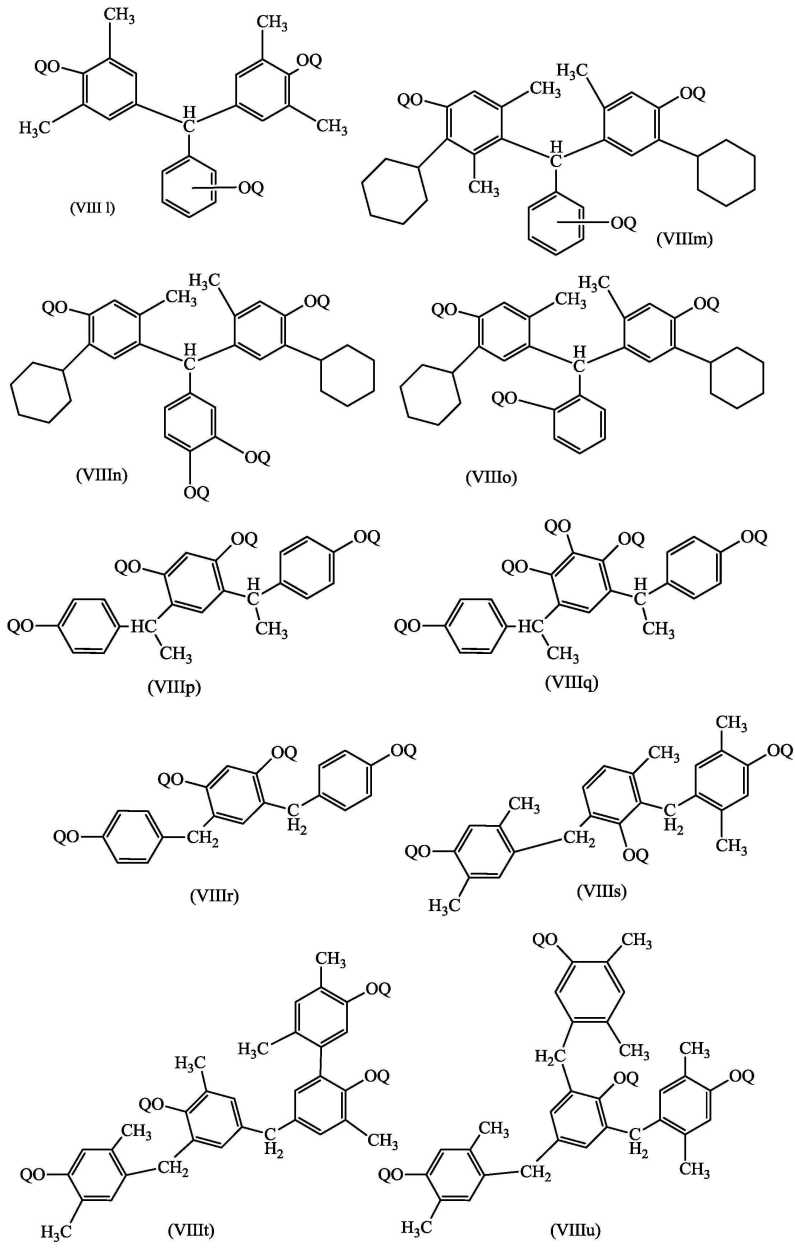
[0216]

[0217]

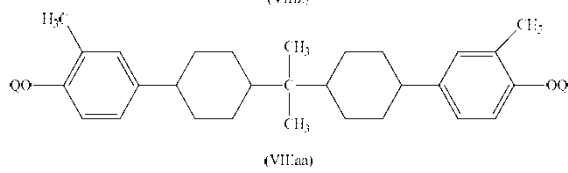
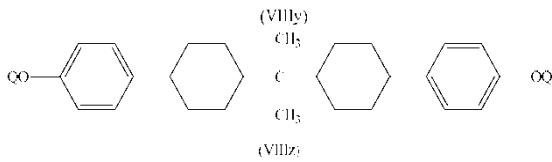
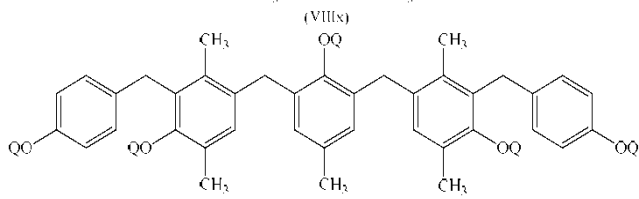
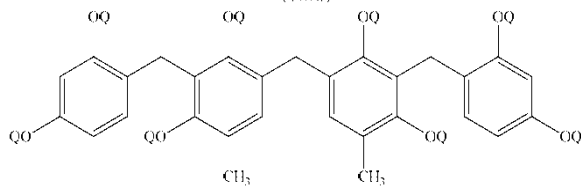
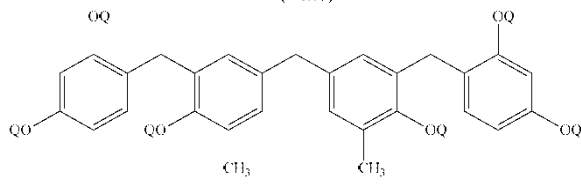
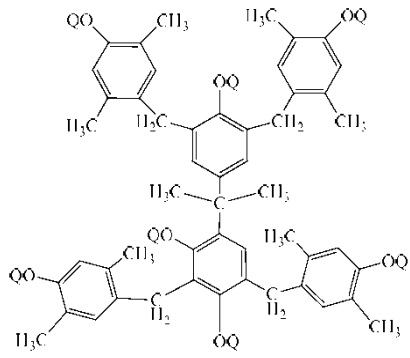
일반적으로 식 (IIIa), (IIIb) 및/또는 (IIIc)의 관능기는 각 염화술폰닐(또는 기타 반응 부분) 및 하기의 구조식 (IIIa)~(IIIg)로 나타나는 1종 이상의 예시화합물과 같은 페놀화합물의 에스테르화 생성물로서 상기 광감성 조성물에 첨가된다. 따라서 상기 에스테르화 생성물 중 1종, 혹은 2종 이상의 혼합물은 본 발명의 광감성 수지조성물 형성공정에서 수지와 조합된다. 하기의 식 (VII)에서, Q는 구조식 (IIIa), (IIIb) 또는 (IIIc) 중 어느 하나를 나타낸다. 광감성 조성물의 막 또는 층의 일부가 적합한 전자방사(electromagnetic radiation)에 노출되었을 때, 이들 에스테르화 생성물은 수성 알칼리 용액에 대한 노광부위의 용해도를 미노광부위에 비해 항상 시키는 카르복시산을 생성한다. 상기 광감성 물질은 수지, 즉 본 발명의 중합체 100중량부에 대하여 1~50중량부로 조성물에 첨가된다. 통상적으로는 약 2~약 30중량부이다. 광감성 물질과 수지의 특정비는 미노광부위와 비교한 노광부위의 용해율과, 원하는 용해율 차이를 달성하는 데 필요한 방사선량에 비례한다.



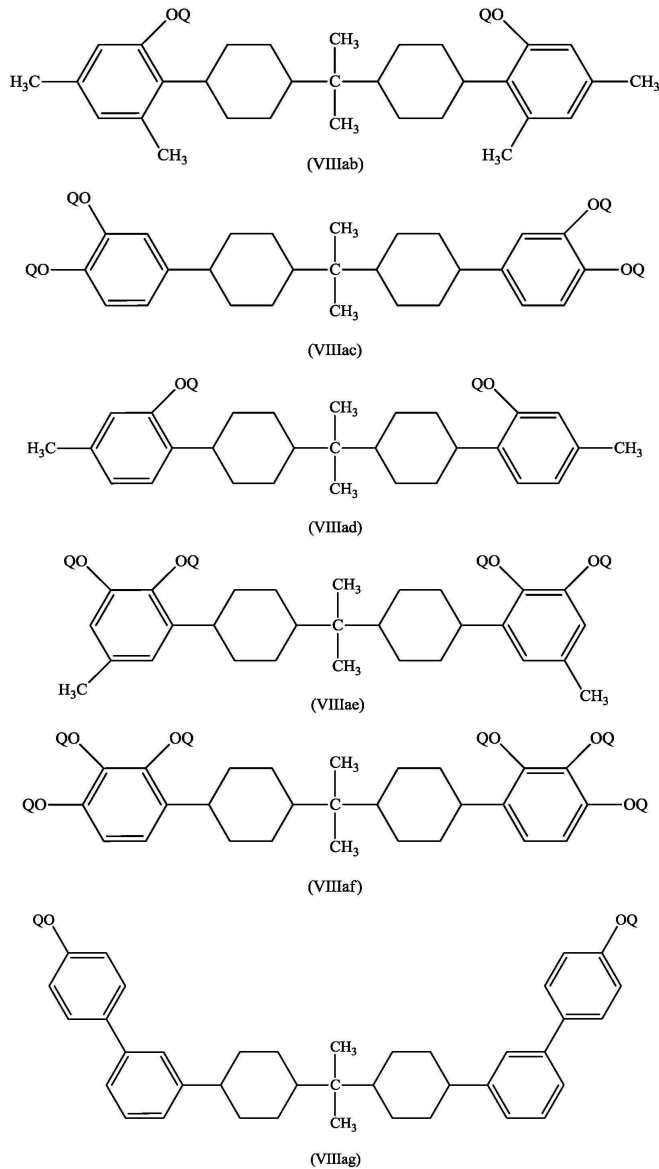
[0218]



[0219]



[0220]



[0221]

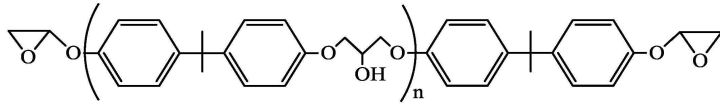
[0222]

상기 식 (VIIIa)~(VIIIg)의 PAC에 있어서, Q는 구조식 (IIIa), (IIIb) 또는 (IIIc)의 광활성 부분 중 어느 하나를 나타낸다. 상기에 나열한 PAC의 대다수는 시중에서 판매하고 있다. 이를테면 식 (VIIIc)의 PAC-5570(St. Jean Photochemicals사, 캐나다 퀘벡), 식 (VIIId)의 SCL6 (Secant Chemicals사, 미국 매사추세츠주 윈첸던), 식 (VIIIo)의 TrisP-3M6C-2-201 (TrisP라고도 한다), 식 (VIIIa)의 TS-200, TS-250, TS-300, 식 (VIIIe)의 4NT-300 (토요합성공업주식회사, 일본 치바)이 시중 판매 PAC에 해당한다. TS-200, TS-250, TS-300 타입 PAC의 경우, Q의 치환도(degree of substitution) 역시 사용 제품에 따라 변화한다. 예를 들어 TS-200은 Q의 67%를 치환하고, TS-250은 83%를, TS-300은 100%를 치환하며, 미치환 부분은 수소이다. 각 사례에서의 Q는 (VIIa), (VIIb) 또는 (VIIc)의 기 중 하나에 해당한다.

[0223]

상술한 에폭시 및 기타 가교첨가제의 예시에는, 비스페놀 A 에폭시 수지 (LX-01 [n은 1~2], 다이소 케미컬사, 일본 오사카, 또는 분자량 700 미만의 EPON™ 828 수지), 2,2'-((((1-(4-(2-(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)프로판-2-일)페닐)에탄-1,1-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(옥시))비스(메틸렌))비스(옥시란) (Techmore VG3101L: 미츠이화학주식회사), 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르 (TMPTGE: CVC Specialty Chemicals사), 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(3-(옥시란-2-일메톡시)프로필)트리실록산 (DMS-E09: Gelest사), 액상 에폭시 수지 (D.E.R.™ 732 [n은 8~10], 또는 D.E.R.™ 736 [n은 4~6]: 다우케미컬사),비스(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)메탄 (EPON™ 862: Hexion Specialty Chemicals사), 글리세롤의 폴리(옥시프로필렌)에폭시드 에테르의 트리글리시딜 에테르 (Heloxly 84 또는 GE-36의 제품명으로 시중 판매, Momentive Specialty Chemicals사), 2-((4-(tert-부틸)페녹시)메틸)옥시란 (Heloxly 65의 제품명으로 시중판매, Momentive Specialty Chemicals사) 및 실리콘 수식 에폭시 화합물 (BY16-115의 제품명으로 시중판매, 토레-다우코닝 실리콘주식회사)이 포함되며, 각 물

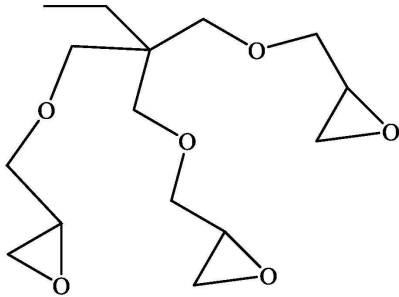
질의 구조식은 다음과 같다.



[0224]

[0225]

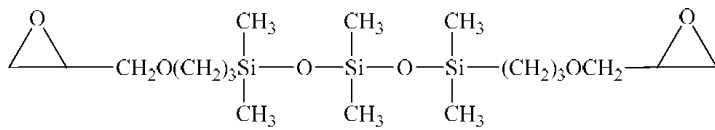
LX-01



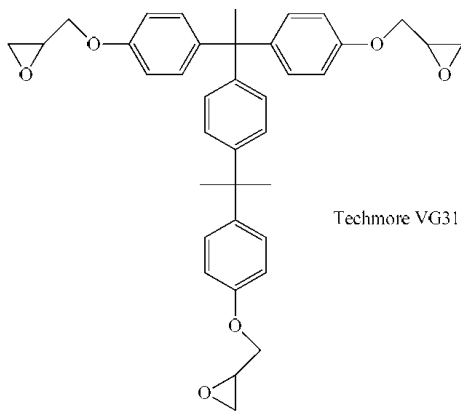
[0226]

[0227]

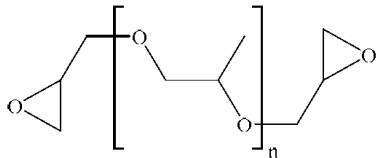
TMPTGE - 2,2'-((2-에틸-2-((옥시란-2-일메톡시)메틸)프로판-1,3-디일)비스(옥시))비스(메틸렌))비스(옥시란), Denacol EX-321의 제품명으로 시중 판매 (나가세케미컬 사);



DMS-E09



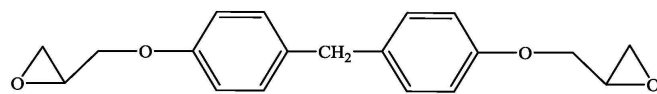
Techmore VG31011.



[0228]

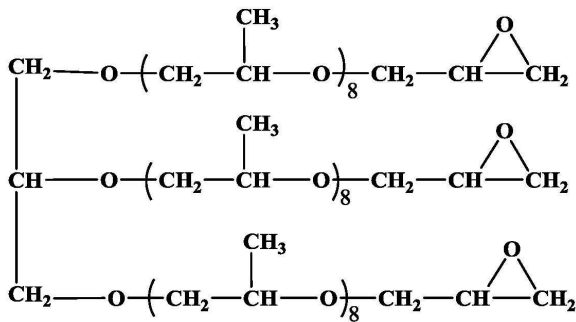
[0229]

D.E.R.TM 732 (n은 8~10) 및 D.E.R.TM 736 (n은 4~6);



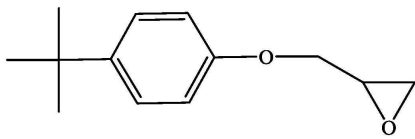
[0230]

[0231] EPON™ 862:



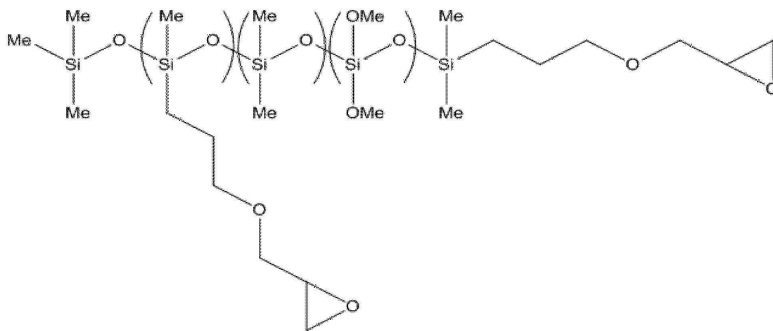
[0232]

[0233] 글리세롤의 폴리(옥시프로필렌)에폭시드 에테르의 트리글리시딜 에테르, Heloxy 84 또는 GE-36의 제품명으로 시중 판매, Momentive Specialty Chemicals사;



[0234]

[0235] 2-((4-(tert-부틸)페녹시)메틸)옥시란, Heloxy 65의 제품명으로 시중 판매, Momentive Specialty Chemicals사;



[0236]

[0237] 실리콘 수식 에폭시 화합물, BY16-115의 제품명으로 시중 판매, 토레-다우코닝 실리콘주식회사

[0238] 에폭시 수지 또는 가교첨가제의 또다른 예시로는, Araldite MT0163 및 Araldite CY179(치바가이기가사 제조), EHPPE-3150, Epolite GT300 (다이셀사 제조)을 꼽을 수 있다.

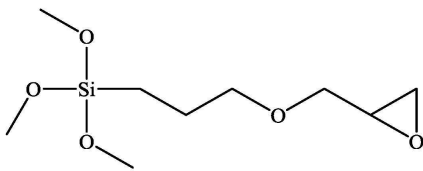
[0239] 에폭시 화합물의 양은 PAC과 마찬가지로 변동할 수 있다. 일반적으로는 중합체의 약 0~50 중량부, 통상적으로는 약 2~약 30중량부이며, 본 발명의 범주 내에서 그 외의 적정량을 적용할 수 있다. 아울러 상기 열거한 에폭시 화합물 중에서 상호 상이한 1종 이상을 본 발명의 조성물에 사용해도 좋으며, 그 경우 각 화합물의 양은 필요에 따라 달라진다.

[0240] 본 발명의 조성물에 있어서 에폭시 화합물을 적절히 선택함으로써 예상 밖의 특정 효과를 얻을 수도 있다는 것은 이미 주지의 사실이다. 예를 들어 바람직한 에폭시 등가중량과 로그 P(Log P)를 가지는 에폭시 화합물은 놀랍고도 뛰어난 효과를 보인다. 여기서 "로그 P"란 분배계수(P)의 측정값, 즉 평형상태의 비혼화성 상(phase) 2 가지(물과 1-옥타놀)의 혼합물에 있어서 화합물의 농도비를 가리킨다. 일반적으로 로그 P의 값이 낮을수록 에폭시 화합물의 수분 내 혼화성은 높아진다. 상기 효과에는 DFL 및 열 리플로우 성질의 향상이 포함된다. 이와 같은 특징은 다음의 특정 사례에서 더욱 강해진다. 본 발명으로부터 얻을 수 있는 각종 효과는 본 명세서에 이미 기재된 갖가지 요인에 좌우되며, 상기 요인의 일부는 당업자가 용이하게 이해할 수 있는 것이다. 일부 실시형태에 있어서 본 발명의 광감성 조성물은 약 200을 넘는 에폭시 등가중량을 가지는 에폭시 화합물을 함유한다. 일부 실시형태에 있어서 에폭시 등가중량은 약 200~400 혹은 그 이상의 범위이다. 또한 상기 에폭시 화합물의 로그 P값은 약 -0.3~약 -0.8의 범위이다. 또다른 실시형태에 있어서 로그 P값은 약 -0.4~약 -0.6의 범위이다. 일부 실시형태에 있어서 에폭시 화합물의 등가중량은 약 300~400, 로그 P값은 약 -0.3~-0.4이다.

[0241] 본 발명의 예시적 실시형태는 본 발명에 따른 중합체 조성물을 제조 및 이용하는 데 필요한 기타 성분 및/또는 물질을 포함해도 좋다. 상기 기타 성분 및/또는 물질은, 감광제 성분, 용매, 촉매포획제(catalyst scavenger), 접착촉진제, 안정제, 반응성 희석제로부터 선택되는 1종 이상의 성분을 포함한다.

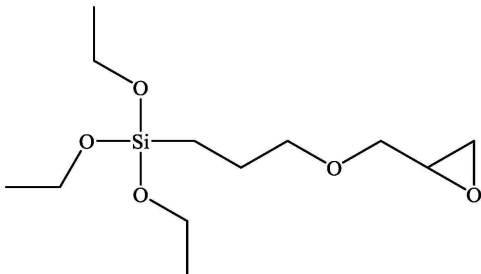
[0242] 본 발명에 따른 중합체조성물은 조성물과 결과물로서 얻은 층의 성질을 모두, 예를 들어 조성물의 노광 방사선의 특정 파장에 대한 광감성 등을 향상시킨다는 목적에 유용할 임의의 성분을 추가로 함유해도 좋다. 상기 임의의 성분의 예로는 용해촉진제, 계면활성제, 실란 커플링제, 균염제, 항산화제, 난연제, 가소제, 가교제 등의 각종 첨가제를 들 수 있다. 상기 첨가제는 비스페놀 A와 5-노르보르넨-2,3-디카르복시산 등의 용해촉진제, TSF4452 (도시바 실리콘사) 등의 실리콘 계면활성제, γ -아미노프로필 트리에톡시실란 등의 실란커플링제, γ -(메타크릴로일옥시 프로필) 트리에톡시실란 등의 균염제, 펜타에리스리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트)(IRGANOX™ 1010, BASF사), 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시-옥타데실 에스테르 벤젠프로판산 (IRGANOX™ 1076, BASF사) 및 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-페닐)프로피오네이트] (IRGANOX™ 1035, BASF사)등의 항산화제, 인산트리알킬 또는 기타 유기 인화합물 등의 난연제, 폴리(프로필렌 글리콜) 등의 가소제를 포함하되, 이에 한정되지는 않는다.

[0243] 아울러 각종 기타 첨가제/성분을 화상형성층의 제조에 쓰이는 본 발명의 조성물에 첨가하여, 기계적 성질을 비롯한 각종 성질을 원하는 대로 조절하는 것도 가능하다. 혹은 첨가제를 이용하여 가공성, 예를 들어 중합체의 열 방사 및/또는 광 방사에 대한 안정성을 향상하는 등 변화를 주어도 좋다. 이 경우 첨가제는 가교제, 접착촉진제 등을 들 수 있다. 상기 화합물은 하기의 물질들로 이루어진 군으로부터 선택할 수 있으며, 시중에서 판매하는 물질은 제품명을 병기하였다.



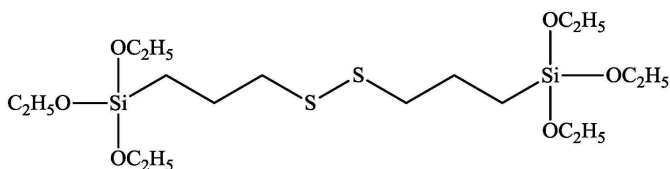
[0244]

[0245] 트리에톡시(3-(옥시란-2-일메톡시)프로필)실란, 또는 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란 (KBM-403E, 신에츠화학공업주식회사);



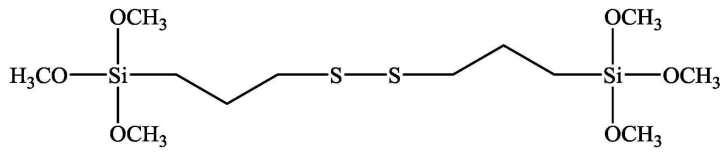
[0246]

[0247] 트리에톡시(3-(옥시란-2-일메톡시)프로필)실란, 또는 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란 (KBE-403, 신에츠화학공업주식회사);



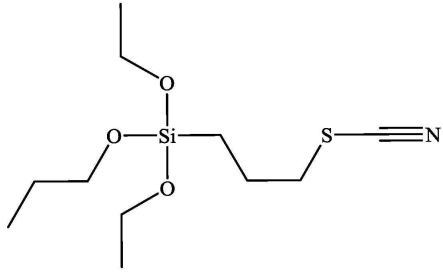
[0248]

[0249] ((트리에톡시실릴)프로필)디설피드 (Si-75 또는 Si-266, 에보닉사);



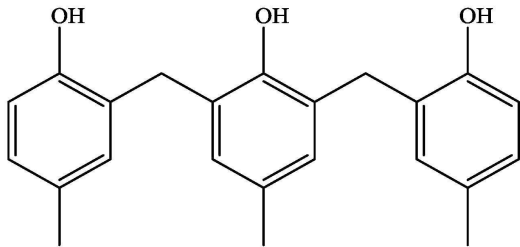
[0250]

[0251] ((트리메톡시실릴)프로필)디설피드;



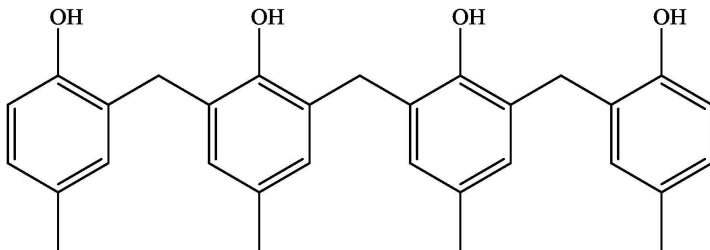
[0252]

[0253] 디에톡시(프로폭시)(3-티오시아나토프로필)실란, 제품명 SIT-7908.0, Gelest사;



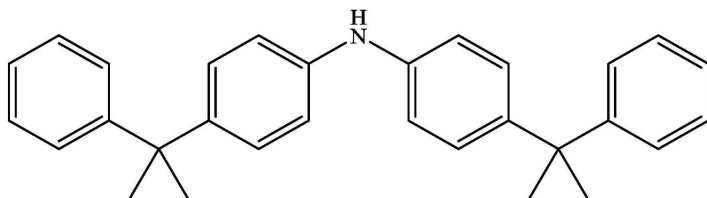
[0254]

[0255] 2,2'-((2-히드록시-5-메틸-1,3-페닐렌)비스(메틸렌))비스(4-메틸페놀) (A0-80, 도쿄화성공업주식회사);



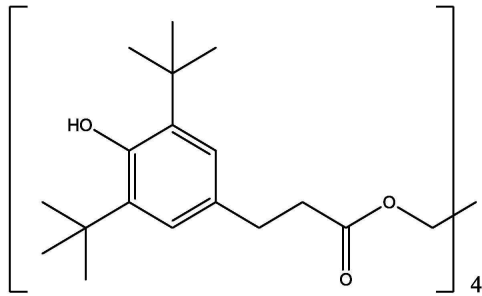
[0256]

[0257] 6,6'-메틸렌비스(2-(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀) (4-PC);



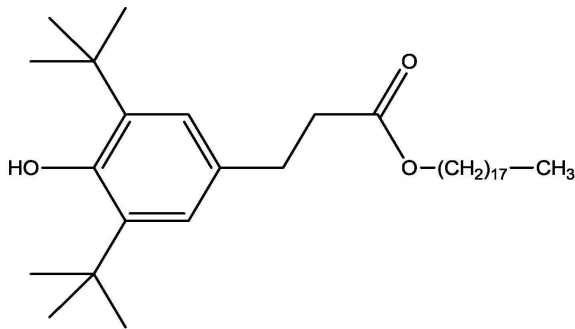
[0258]

[0259] 비스(4-(2-페닐프로판-2-일)페닐)아민, 제품명 Naugard-445, Addivant사;



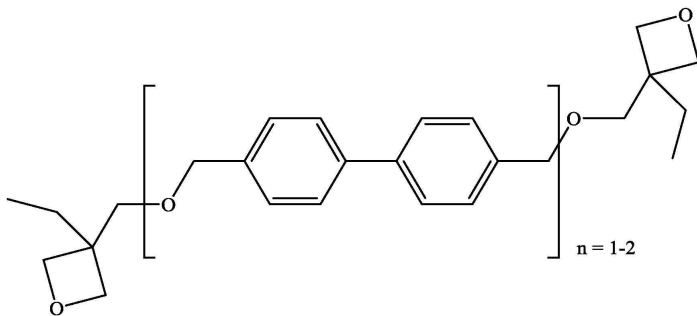
[0260]

[0261] 펜타에리스리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트)(Irganox 1010, BASF사);



[0262]

[0263] 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시-옥타데실 에스테르 벤젠프로판산 (Irganox 1076, BASF사);



[0264]

[0265] 3,3'-[[[1,1'-비페닐]-4,4'-디일비스(메틸렌옥시메틸렌)]비스[3-에틸-옥세탄

[0266] 본 발명의 실시형태에 있어서, 이들 성분은 대개 용매에서 용해되어 사용할 수 있도록 니스 형태(vernish form)로 만들어진다. 용매로는, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), γ -부티로락톤 (GBL), N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc), 디메틸설폭사이드 (DMSO), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 (PGME), 디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (PGMEA), 유산메틸, 유산에틸, 유산부틸, 메틸에틸 케톤 (MEK), 메틸 아밀 케톤 (MAK), 시클로헥사논, 테트라히드로푸란, 메틸-1,3-부틸렌글리콜아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜-3-모노메틸에테르, 피루빈산 메틸, 피루빈산 에틸, 메틸-3-메톡시프로피오네이트 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 임의로 선택하여 혼합해서 사용해도 좋다.

[0267] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일부 실시형태는 본 발명에 따른 중합체 조성물 실시형태의 막으로부터 형성된 자기화상형성층을 적어도 하나 가지는 구조, 예를 들어 광전자 구조를 포함한다. 상술한 바와 같이, 상기 조성물 실시형태의 중합체는 페놀축기를 함유하는 노르보르넨형 단량체로부터 유래하는 식 (IA)의 반복단위를 적어도 하나, 본 명세서에 기재된 기타 노르보르넨형 단량체로부터 유래하는 식 (IIA)의 반복단위를 적어도 하나 포함한다. 역시 기재한 바와 같이, 중합체 조성물 실시형태는 유연용매(casting solvent) 적어도 1종, 본 명세서에서 열거했던 광활성화합물(PAC) 1종 이상, 상술한 에폭시 수지 1종 이상을 추가로 포함한다.

[0268] 본 발명의 상술한 구조 실시형태는 먼저 중합체 조성물을 적절한 기관 위에 유연(casting)하여 층을 형성하고,

이어서 기판을 적합한 온도로 적합한 시간 동안 가열함으로써 용이하게 형성할 수 있다. 상기 시간과 온도는 상기 조성물의 유연용매 전부를 본질적으로 제거하기에 충분하도록 설정한다. 첫 번째 가열을 마친 후, 상기 층을 적합한 파장의 전자방사에 이미지 형태로 노광시킨다. 당업자라면 주지의 사실이다시피, "포지티브 톤" 조성물의 경우, 상술한 이미지 형태의 노광은 해당 층의 노광부분에 함유된 PAC에 화학반응을 일으켜 상기 노광부분의 수성 염기용액(일반적으로 수산화 테트라메틸암모늄 (TMAH) 용액)에 대한 용해율을 높여준다. 이렇게 함으로써 노광부분은 제거되고 미노광부분이 남는다. 이어서 두 번째 가열을 실시하여 중합체의 일부와 에폭시 첨가제를 가교시키고, 상기 미노광부분의 중합체를 실질적으로 "경화"시켜 본 발명의 상술한 구조 실시형태를 형성한다.

[0269] 두 번째 가열 스텝은 화상형성과 현상을 마친 층에 실시하는 것이다. 두 번째 가열 스텝에 있어서, 중합체층의 열경화는 첨가한 첨가제, 예를 들어 본 명세서에 기재된 에폭시 및/또는 기타 가교제의 도움으로 이루어진다.

[0270] 이하의 실시예는 본 발명에 따른 중합체 실시형태, 아울러 광패터닝 유전체를 형성하는 각종 조성물의 제조 방법을 설명하는 것으로, 그에 한정되지는 않는다.

[0271] 하기의 실시예는 본 발명의 특정한 화합물/단량체, 중합체, 조성물의 조제 및 이용 방법을 상세하게 설명하는 것이다. 상세한 조제방법은 상술한 일반적인 조제방법의 범주에 속하며, 또한 그 예시에 해당한다. 실시예는 설명만을 목적으로 하며, 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니다. 실시예 및 명세서 전반에 있어서 단량체와 촉매의 비는 몰 대 몰의 비율이다.

[0272] 실시예 (일반)

[0273] 별도의 기재가 없는 한 실시예에서 쓰이는 용어는 다음과 같이 정의된다.

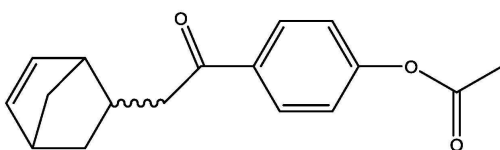
[0274] 엔도/엑소-NBCH₂C(O)C₆H₄OAc: 엔도/엑소-4-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세틸)페닐 아세테이트; NBCH₂C(O)PhOH: 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온; NBPhOAc: 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)페닐 아세테이트; NBPhOH: 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)페놀; NBCH₂CH₂CO₂H: 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산; HFANB: 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올; NBTON: 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸)-비시클로[2.2.1]헵트-2-엔; RBF: 둥근밑바닥 플라스크; THF: 테트라히드로푸란; EtOAc: 아세트산 에틸; MeOH: 메탄올; MTBE: 메틸 tert-부틸 에테르; TFA: 트리플루오로아세트산; HCl: 염산; TMAH: 수산화 테트라메틸암모늄; NMP: N-메틸-2-피롤리돈; PGMEA: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트; TMPTGE: 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르; TrisP-3M6C-2(5)-201 및 TrisP-3M6C-2(4)-201는 본 명세서에 기재된 식 (VIIa)로 나타나는 PAC; Naugard 445: 비스(4-(2-페닐프로판-2-일)페닐)아민; Irganox 1010: 펜타에리스리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트); Si-75: ((트리에톡시실릴)프로필)디술퍼드; KBM-403E: 3-글리시독시 프로필 트리메톡시실란; Heloxy 84 또는 GE-36: 글리세롤의 폴리(옥시프로필렌)에폭시드 에테르의 트리글리시딜 에테르; EPON 862: 비스(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)메탄; PEODGE: 폴리에틸렌 옥시드 디글리시딜 에테르 (M_n ~500); TS: 전체 고형분; HPLC: 고속액체크로마토그래피; GC: 가스 크로마토그래피; MS: 질량분석; LCMS: 액체크로마토그래피/질량분석계; GPC: 겔 침투 크로마토그래피; VWD: 가변파장검출기; FID: 수소염이온화검출계; M_w: 중량평균분자량; M_n: 수평균분자량; PDI: 다분산지수; NMR: 핵자기공명.

[0275] 식 (I)의 단량체

[0276] 하기의 실시예 1은 식 (I)로 나타나는 단량체 중 하나의 조제법에 관한다. 본 명세서에 기재된 식 (I)로 나타나는 기타 단량체 역시 유사한 공정을 이용하고 적절한 출발물질을 대입하여 조제하는 것이 가능하다.

[0277] 실시예 1

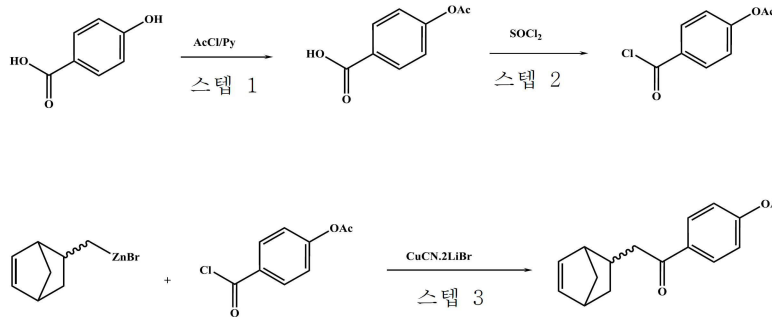
[0278] 엔도/엑소-4-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세틸) 페닐 아세테이트



[0279]

[0280] 표제화합물을 4-아세톡시 벤조일 클로리드로부터 합성하였다. 다음의 구성 1에 의해 엑소-엔도NBCH₂ZnBr (BASF사, 1574.1 mL, 1.3 mol, THF 내에서 21wt.%)을 얻었다.

[0281] 구성 1



[0282]

[0283] 스텝 1> 4-아세톡시 벤조산: 기계교반기, 서모웰(thermowell), 첨가용 깔대기, 질소투입구가 있는 응축기를 장비한 2리터들이 목 네 개짜리 등근바닥플라스크(RBF)를 준비하였다. RBF를 878mL의 건조 피리딘 내의 4-히드록시 벤조산 (250g, 1.8 mol)으로 채웠다. 반응혼합물을 60℃로 가열하여 4-히드록시 벤조산을 용해시켜 맑은 연노란색 용액을 얻었다. 이어서 반응혼합물을 흰색 혼탁액이 형성되는 시간 동안 0℃로 냉각하였다. 첨가용 깔대기를 141.4 mL (1.99 mol)의 염화아세틸로 채우고, 0℃에서 45분에 걸쳐 반응혼합물에 염화아세틸을 서서히 첨가하였다. 반응혼합물을 0℃에서 30분간 교반하고 실온이 되도록 두었다. 실온에서 2시간 동안 교반한 후, 등분량(aliquot)을 반응기에서 제거하고 얼음냉수에 급랭시킨 후, 6N HCl을 이용하여 pH 1-2로 산성화시켰다. 그 결과 얻은 침전물을 여과하여 제거하였다.

[0284] 흰색의 혼탁 반응화합물을 6L의 얼음냉수에 붓고 1.1L의 희석 HCl(H₂O:농축 HCl의 비율은 1:1)로 산성화시켰다 (pH ~1-2). 이어서 흰색 침전물을 여과하고 고온의 MeOH (3.5L)에 용해하였다. 고온 MeOH용액을 뜨거운 물 (1.7L)로 희석하고, 수용액을 1℃로 냉각시켰다. 그 결과 얻은 흰색 결정물을 여과로 회수하고 HPLC로 분석하였다. 순도는 97.3%였다. 젖은 흰색 결정(577.5g)을 고온의 MeOH 2.5L에 용해하였다. 생성물을 물과 메탄올의 혼합물에서 재결정화하여 흰색 결정고체 217.8g (수율 66.8%, HPLC 순도 98.6%)을 얻었다. NMR 및 MS는 구조가 일치하였다. 생성물의 용해점은 187~190℃였다.

[0285] 다음의 조건 하에서 HPLC 분석을 실시하였다. 컬럼: Restek Pinnacle C18, 150 x 4.6mm; 이동상(Mobile Phase): H₂O 내의 MeOH + 0.1% TFA; 구배: 2분간 H₂O 내에 MeOH 5% (0.1% TFA), 뒤이어 20분에 걸쳐 5%에서 100%로 상승, 8분간 100% 유지; 유속: 1.5mL/min; 254nm에서 검출 (VWD); 체류시간: 7.758분

[0286] 스텝 2> 4-아세톡시 벤조일 클로리드: 자기 교반바(stir bar)와 질소투입구가 있는 응축기를 장비한 5L들이 RBF를 준비한다. RBF에 4-아세톡시 벤조산 (217.8g, 1.2 mol)와 새로 증류한 SOCl₂ (1438.3 g, 879.7 mL, 12 mol)를 채웠다. 혼합물을 교반하고 ~80℃에서 3시간 동안 가열환류하였다. 대기압력 하에서 염화티오닐을 증류하여 제거한 후, 건조 톨루엔 600mL을 첨가하였다. 톨루엔과 잔류 SOCl₂을 감압 하에서 증류하여 제거한 후, 상기 공정을 세 번 반복하고 수조온도(bath temperature) 65℃에서 고진공 하에 최종적으로 건조하여 GC 및 NMR로 측정된 순도가 >99%인 4-아세톡시 벤조일 클로리드 236.4g (수율 98.5%)을 얻었다. MS, ¹H 및 ¹³C NMR은 구조가 일치하였다. 해당 생성물을 후속 스텝에서 사용하였다.

[0287] 다음의 조건 하에서 GC 분석을 실시하였다. 컬럼: DB-5MS, 25 m, 0.32 mm id, 0.52um 막; 구배: 30℃/분으로 75℃에서 300℃, 이후 5분간 300℃에서 유지; 주입기: 275℃; 검출기: 350℃ (FID); 체류시간: 4.349분

[0288] 스텝 3> 엔도/엑소-NBCH₂C(O)C₆H₄OAc: 서모웰, 첨가용 깔대기, 질소투입구, 기계교반기를 장비한 12L들이 RBF를 준비하였다. RBF를 THF (건조용매) 700mL 내의 브롬화 리튬(LiBr) (237.7 g, 2.74 mol)으로 채워 투명한 용액을 얻었다. 이어서 CuCN (1.37 mol) 122.6 g과 THF (건조용매) 1.5L를 첨가하고 반응혼합물을 교반하면서 -20℃로 냉각시켰다. 첨가용 깔대기를 엑소/엔도-NBCH₂ZnBr (BASF사, 1574.1 mL, 1.3 mol, THF 내에서 21wt.%)로 채우고 CuCN/LiBr을 -20℃~-40℃에서 45분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 그 결과 어두운 갈록색 용액을 얻었다. 반응혼합물을 2시간에 걸쳐 0℃까지 데웠다. 반응혼합물을 다시 -25℃로 냉각하고 순수한 4-아세톡시 벤조일 클

로리드 (236.4 g, 1.19 mol)를 캐놀라를 통해 첨가하고 THF 200mL로 20분에 걸쳐 -25℃~-5℃에서 세정하였다. 그 결과 갈록색 슬러리를 얻었다. 이어서 반응혼합물을 실온으로 서서히 덤히고, 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 등분량을 포화 NH₄Cl: NH₄OH(농축)(9:1)로 급랭시키고 MTBE로 추출하였다. LCMS 분석에 따르면 생성물은 87.6%, 노르보르넨 (norbornane) 부산물은 4.6%였으며, 반응은 완료되었다. 반응혼합물(reaction)을 포화 NH₄Cl: NH₄OH(농축)(9:1) 4L로 급랭시키고, MTBE 6L로 희석하였다. 희석 침전물을 관측할 수 있었다. 침전물을 여과하고 상(phase)을 분리하였다. 수상(aqueous phase)을 MTBE(2 x 2L)로 추출하였다. 유기층을 포화 NH₄Cl: NH₄OH(농축)(9:1) (2 x 2L), 이어서 염수(3 x 2L)로 세정하고 황산나트륨으로 건조한 후, 여과하고, 회전증발시키고, 수조온도 65℃에서 고진공 하에 한 번 더 건조하였다. 그 결과, 연노란색 페이스트 형태의 원생성물 (crude product) 264.3g을 얻었다.

- [0289] 원생성물 264.3g을 CH₂Cl₂ 500mL에 용해시키고 실리카겔 265g에 흡착시켰다. CH₂Cl₂를 고진공 하에서 제거하고 원생성물에 대하여 헵탄(20L), 헵탄 내의 1% EtOAc (20L), 헵탄 내의 2% EtOAc (20L), 펜탄 내의 3% EtOAc (5L), 펜탄 내의 4% EtOAc (8L), 펜탄 내의 5% EtOAc (8L), 펜탄 내의 6% EtOAc (4L), 펜탄 내의 7% EtOAc (8L), 펜탄 내의 8% EtOAc (8L), 헵탄 내의 9% EtOAc (8L), 헵탄 내의 10% EtOAc (4L)로 용리한 실리카겔 2.5kg으로 크로마토그래피를 실시하였다. 맑은 점성오일의 농축 정제 수율은 213.8g (순수66.4%), GC로 측정된 순도는 98.08%였다. NMR 및 MS는 구조가 일치하였다.
- [0290] 다음의 조건 하에서 GC 분석을 실시하였다. 컬럼: DB-5MS, 25 m, 0.32 mm id, 0.52um 막; 구배: 30℃/분으로 75℃에서 300℃, 이후 5분간 300℃에서 유지; 주입기: 275℃; 검출기: 350℃ (FID); 체류시간: 7.243분
- [0291] 중합체의 실시예
- [0292] 하기의 실시예 2는 본 발명의 중합체 조제에 관한 것이다. 본 발명의 범주에 속하는 기타 각종 중합체 역시 유사한 공정을 이용하고 적절한 출발물질을 대입하여 조제하는 것이 가능하다.
- [0293] 실시예 2
- [0294] NBCH₂C(O)PhOAc 단독중합체
- [0295] 자기교반바, 질소투입구, 대류응축기를 장비한 250mL들이 목 세 개짜리 플라스크를 준비하고 톨루엔 (127.5g), 아세트산 에틸 (14.2g), 실시예 1의 엔도/엑소-1-[4-(아세틸옥시)페닐]-2-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일 에타논 (25 g, 0.092 mol)으로 채웠다. RBF를 봉하고 단량체 용액을 N₂로 20분간 산포(sparge)하였다. 촉매를 첨가하기에 앞서 반응용액을 유욕(oil bath)에서 40℃로 가열하였다. 불활성분위기 하에서 비스-(펜타플루오로페닐)니켈 (0.55g, 0.0011mol)을 아세트산 에틸 (15.7g)에 용해시켜 니켈 촉매 용액을 조제하였다. 촉매를 대기온도에서 균일해질 때까지 교반하고, 25Ml 주사기에 담아 반응 플라스크에 주입하였다. 반응혼합물을 40℃에서 16시간 동안 교반하였다. 30중량% 과산화수소 (5.5g)과 빙초산(6g)의 용액을 반응용기에 첨가하고 그 결과 얻은 이상(two phase) 용액을 2시간 동안 추가로 교반하였다. 반응혼합물을 500mL들이 분리깔대기로 옮기고 아세트산 에틸 (50mL), 아니솔 (20mL), 2-메틸 THF (100mL)를 첨가하였다. 이상계(two phase system)를 2분간 활발하게 교반하여 2개의 상으로 분리되도록 하였다. 수상을 조심스럽게 따라내고 유기상을 탈이온수(3 x 100mL)로 세정하였다. 10M NaOH (30mL)와 메탄올 (30mL)의 수용액을 용기에 첨가하고 용액을 10분간 활발하게 교반(agitater)하였다. 용액이 두 개의 층으로 분리되자 수성층을 제거하였다. 유기상을 순수(3 x 100mL)로 세정하였다. 유기상을 농축 HCl (30mL)로 산성화하고 순수 1000mL 등분량으로 pH시험지 측정으로 용액의 pH가 >6.5가 될 때까지 반복 세정하였다. 유기상을 초과량의 헵탄(500mL)에 침강시켜 고형 중합체를 단리하고, 여과로 단리한 후 진공 하에서 50℃로 18시간 동안 건조시켰다. 그 결과 건조상태의 회백색(off-white) 고체 23g (수율 92%)을 얻었다. GPC로 측정된 분자량은 M_n = 17,385; M_w = 27,734; PDI = 1.6이었다.
- [0296] 하기의 실시예 3~6은 본 발명의 공중합체 조제에 관한 것이다. 본 발명의 범주에 속하는 기타 각종 공중합체 역시 적절한 출발물질을 이용하여 비슷한 방식으로 조제하는 것이 가능하다.
- [0297] 실시예 3~6
- [0298] NBCH₂C(O)PhOH/HFANB의 공중합체
- [0299] 다양한 비율로 조합한 NBCH₂C(O)PhOAc 단량체와 HFANB 단량체의 조합물을 이용하여 각 공중합체를 형성한다는

점을 제외하고는, 실시예 2의 공정을 실시예 3~7에서도 거의 그대로 반복하였다. 각 실시예 3~7에서 형성된 공중합체를 메탄올 수산화나트륨(methaolic sodium hydroxide) 용액을 이용하여 각각 NBCH₂C(O)PhOH로 가수분해하였다. 각 사례에서 얻은 공중합체의 특성을 GPC로 측정하고, 해당 공중합체 내의 단량체 반복단위의 몰비를 ¹H NMR로 분석하였다. 실시예 3~7에서 쓰인 단량체의 공급비, ¹H NMR 및 GPC의 측정결과, 중합체의 수율을 표 1로 정리하였다. 실시예 3~7에서 형성된 각각의 중합체를 0.26N TMAH 용액에 용해시켰다.

표 1

| 실시예 No. | 조성물
NBCH ₂ C(O)PhOH/HFANB | | | | 분자량 | | | % 수율 |
|---------|---|----|--------------------|----|----------------|----------------|--------|------|
| | 공급비 | | ¹ H NMR | | M _n | M _w | PDI | |
| | 3 | 90 | 10 | 91 | 9 | 14,839 | 27,701 | |
| 4 | 75 | 25 | 76 | 24 | 15,476 | 27,499 | 1.78 | 83.6 |
| 5 | 50 | 50 | 48 | 52 | 18,577 | 28,673 | 1.54 | 81.4 |
| 6 | 25 | 75 | 24 | 76 | 19,310 | 29,670 | 1.54 | 83.6 |

하기의 실시예 7~9은 본 발명의 삼원중합체 조제에 관한 것으로, 해당 삼원중합체는 불소 함유 단량체를 일체 포함하지 않는다. 기타 각종 삼원중합체 (혹은 기타 공중합체) 역시 본 발명의 범주에 속하는 단량체를 이용하여 조제하는 것이 가능하다.

실시예 7~9

NBCH₂C(O)PhOH, NBCH₂CH₂CO₂H, NBTON의 삼원중합체

다양한 비율로 조합한 NBCH₂C(O)PhOAc 단량체, NBCH₂CH₂CO₂H 단량체, NBTON 단량체의 조합물을 이용하여 각 삼원중합체를 형성한다는 점을 제외하고는, 실시예 2의 공정을 실시예 7~9에서도 거의 그대로 반복하였다. 각 실시예에서 형성된 삼원중합체를 메탄올 수산화나트륨 용액을 이용하여 각각 NBCH₂C(O)PhOH로 가수분해하였다. 각 사례에서 얻은 삼원중합체의 특성을 GPC로 측정하고, 해당 삼원중합체 내의 단량체 반복단위의 몰비를 ¹H NMR로 분석하였다. 실시예 7~9에서 쓰인 단량체의 공급비, ¹H NMR 및 GPC의 측정결과, 중합체의 수율을 표 2로 정리하였다. 실시예 7~9에서 형성된 각각의 중합체를 0.26N TMAH 용액에 용해시켰다.

표 2

| 실시예 No. | 조성물
NBCH ₂ C(O)PhOH/NBCH ₂ CH ₂ CO ₂ H/NBTON | | | | | | 분자량 | | | % 수율 |
|---------|---|------|------|--------------------|----|----|----------------|----------------|--------|------|
| | 공급비 | | | ¹ H NMR | | | M _n | M _w | PDI | |
| | 7 | 52.5 | 17.5 | 30 | 51 | 16 | 33 | 31,572 | 59,118 | |
| 8 | 46 | 15 | 40 | 43 | 17 | 40 | 35,749 | 66,194 | 1.8 | 82.3 |
| 9 | 40 | 15 | 45 | 39 | 17 | 44 | 18,970 | 32,517 | 1.7 | 80.1 |

비교예 1

NBPhOH와 HFANB의 공중합체

25:75의 몰비로 조합한 NBPhOAc 단량체와 HFANB 단량체의 조합물을 이용하여 공중합체를 형성한다는 점을 제외하고는, 실시예 2의 공정을 비교예 1에서도 거의 그대로 반복하였다. 형성된 공중합체를 메탄올 수산화나트륨 용액을 이용하여 NBPhOH로 가수분해하였다. 공중합체의 특성을 GPC로 측정하고, 해당 공중합체 내의 단량체 반복단위의 몰비를 ¹H NMR로 분석하였다. 그 결과, NBPhOH/HFANB는 22:78이었다. GPC에 따르면 M_n = 24,381, M_w =

43,917; PDI = 1.8이었다. 공중합체의 수율은 94%였다.

[0311] 실시예 2

[0312] NBPhOH와 NBCH₂CH₂CO₂H의 공중합체

[0313] 75:25의 몰비로 조합한 NBPhOAc 단량체와 NBCH₂CH₂CO₂H 단량체의 조합물을 이용하여 공중합체를 형성한다는 점을 제외하고는, 실시예 2의 공정을 비교예 2에서도 거의 그대로 반복하였다. 형성된 공중합체를 메탄올 수산화나트륨 용액을 이용하여 NBPhOH 로 가수분해하였다. 공중합체의 특성을 GPC로 측정하고, 해당 공중합체 내의 단량체 반복단위의 몰비를 ¹H NMR로 분석하였다. 그 결과, NBPhOH/NBCH₂CH₂CO₂H는 73:27이었다. GPC에 따르면 M_n = 6,369, M_w = 33,546; PDI = 5.3이었다. 공중합체의 수율은 81%였다.

[0314] 실시예 10~14

[0315] 실시예 2~6의 중합체의 광감성 조성물

[0316] 실시예 2~6의 중합체를 다음과 같은 방법을 통해 본 발명의 각종 광감성 조성물/제조물(formulation)로 조제하였다. 실시예 2의 중합체를 유산에틸에 넣은 40중량%의 용액을, 필요에 따라 TrisP-3M6C-2-201과 함께 적절한 크기의 앰버(amber) HDPE 병에서 혼합하였다. 혼합물을 18시간 동안 굴러 균일용액을 생성하였다. 오염입자를 기공 크기 1.0 μm의 나일론 디스크 필터에서 압력 35psi 하에 여과하여 제거하였다. 여과한 중합체 제조물을 저입자 앰버 HDPE병에 수집하여 5°C에서 보관하였다. 표 3은 실시예 10~14의 광감성 조성물 형성에 사용한 중합체 실시예의 리스트이다.

[0317] 표 3

| 실시예 No. | 중합체 실시예 |
|---------|---------|
| 10 | 2 |
| 11 | 3 |
| 12 | 4 |
| 13 | 5 |
| 14 | 6 |

[0318]

[0319] 실시예 15~21

[0320] 실시예 7~9의 삼원중합체의 광감성 조성물

[0321] 실시예 7~9의 삼원중합체(NBCH₂C(O)PhOH/NBCH₂CH₂COOH/NBTON)를 다음과 같은 방법을 통해 본 발명의 각종 광감성 조성물/제조물(formulation)로 조제하였다. 실시예 8~10의 삼원중합체를 유산에틸에 넣은 40중량%의 용액을, 필요에 따라 TrisP-3M6C-2(5)-201, TrisP-3M6C-2(4)-201, Denacol EX321L, PEODGE, Heloxy 84, Si-75, Naugard 445, KBM-403E와 함께 적절한 크기의 앰버HDPE 병에서 혼합하였다. 혼합물을 18시간 동안 굴러 균일용액을 생성하였다. 오염입자를 기공 크기 1.0 μm의 나일론 디스크 필터에서 압력 35psi 하에 여과하여 제거하였다. 여과한 중합체 제조물을 앰버 저입자 HDPE병에 수집하여 5°C에서 보관하였다. 표 4는 실시예 15~21의 광감성 조성물 형성에 사용한 각종 성분의 리스트이다.

[0322] 표 4

| 성분 | 실시예 15 | 실시예 16 | 실시예 17 | 실시예 18 | 실시예 19 | 실시예 20 | 실시예 21 |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 중합체 | 실시예 8 | 실시예 8 | 실시예 8 | 실시예 8 | 실시예 8 | 실시예 7 | 실시예 9 |
| 목표 T.S. (%) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| TrisP-3M6C-2(5)-201 | 26 | | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| TrisP-3M6C-2(4)-201 | | 26 | | | | | |
| Denacol EX321L | | | 20 | | | 20 | 20 |
| PEODGE | | | | 20 | | | |
| Heloxyl 84 | | | | | 20 | | |
| Si-75 | | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Naugard 445 | | | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| KEM-403E | | | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |

[0323]

[0324] 비교예 3 및 4

[0325] 비교예 1 및 2의 광감성 조성물

[0326] 비교예 1의 공중합체 (NBPhOH/HFANB)와 비교예 2의 공중합체 (NBPhOH/NBCH₂CH₂CO₂H)를 다음과 같은 방법을 통해 본 발명의 각종 광감성 조성물/제조물(formulation)로 조제하였다. 비교예 1 및 2의 중합체를 유산에틸에 넣은 40중량%의 용액을, 필요에 따라 TrisP-3M6C-2-201과 함께 적절한 크기의 앰버 HDPE 병에서 혼합하였다. 혼합물을 18시간 동안 굴러 균일용액을 생성하였다. 오염입자를 기공 크기 1.0 μm의 나일론 디스크 필터에서 압력 35psi 하에 여과하여 제거하였다. 여과한 중합체 제조물을 저입자 앰버 HDPE병에 수집하여 5℃에서 보관하였다.

[0327] 실시예 22

[0328] 스핀코팅 공정

[0329] 실시예 10~21 및 비교예 3~4의 공정에 따라 제조한 광감성 조성물을 하기의 스핀코팅 방법 중 하나를 이용하여 적합한 기판 위에 스핀코팅하였다. 실시예 10~21 및 비교예 3~4의 조성물을 사용하기에 앞서 대기온도에 두었다. 실시예 10~14 및 비교예 3~4의 광감성 조성물들, CEE-200 CB 스핀코터(Brewer Scientific사)에서 10초간 500rpm로, 이어서 30초간 1200rpm으로 스핀코팅을 통해 직경 125mm의 실리콘 웨이퍼(웨이퍼 두께: 725 μm)에 도포하였다. 이어서 기판을 100℃의 핫플레이트에 2분간 재치하여 잔류용매를 제거(도포후 베이킹, PAB)함으로써 11.1 μm 두께의 막을 완성하였다. 노광전의 막두께를 DekTak 150 축침식조도계(stylus profilometer)를 이용하여 접촉식조도측정법(contact profilometry)으로 측정하였다.

[0330] 실시예 23

[0331] 노광 및 수성염기현상

[0332] I선 (365nm) 밴드패스 필터를 장비한 AB-M 접촉식 마스크얼라이너(contact mask aligner)를 사용하여 마스크잉 요소를 통해 중합체 막에 이미지 형태의 노광을 실시한다. 노광 에너지의 범위는 0~976mJ/cm²였다. 잠상을, 5초간 분무와 70초간 함침(puddle immersion)사이클로 이루어진 퍼들현상법(puddle development)을 이용하여 0.26 N TMAH 용액(CD-26)으로 현상하였다. 순수를 5초간 분무하여 웨이퍼와 패턴막을 세정해 잔류 현상제 용매를 제거한 후, 15초간 3000rpm으로 회전(spinning)시켜 건조하였다. 이어서 막을 Optiphot-88 현미경(니콘 사)으로 평가하여 잔류물이 없는 10 μm의 분리 트렌치 개구(trench opening)를 개구하는 데 필요한 역치 에너지(Eth)를 결정한다.

[0333] 도 1a~1d는 실시예 10~14의 광감성 조성물로부터 얻은 선/공간 패턴의 화상의 대표적인 예를 도시하고 있다. 도 1a~1d를 볼 때, 본 발명의 광감성 조성물로 고해상도의 선명한 패턴을 얻는 것이 가능하다는 사실을 명백하게 알 수 있다. 공중합체의 단량체 비 또한 막의 품질에 영향을 미친다. 실시예 3~6의 공중합체에 있어서 HFANB 단량체의 함유량이 10몰%(실시예 3)에서 75몰%(실시예 6)로 증가함에 따라, 10 μm 두께로 도포한 막에 균열이 가기 시작하였다. 또한, 도 1a가 명시하고 있는 바와 같이, 단독중합체, 즉 실시예 2의 NBCH₂C(O)PhOH 단독중합체는 보다 기계적으로 견고(robust)한 막을 제공한다.

[0334] 실시예 24

[0335] 암부손실율(DFL) 측정

[0336] 0.26 N TMAH 현상 및 건조 후의 막 두께를 Dektak 150을 이용하여 측정하였다. 이어서 막 두께의 변화율로 암부 손실정도를 계산하였다.

[0337]
$$\% DFL = \left[\frac{PAB \text{ 이후 두께} - 0.26N \text{ TMAH 현상 후 두께}}{PAB \text{ 이후 두께}} \right] \times 100$$

[0338] PAB는 실시예 22에서 명시한 바와 같이 도포후 베이킹을 의미한다. 측정 결과를 표 5에 정리하였다.

[0339] 표 5

| | 실시예 10 | 실시예 11 | 실시예 12 | 실시예 13 | 실시예 14 |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| PAB 후 막 두께 | 10.8 | 10.3 | 10.2 | 10.5 | 7.6 |
| 0.26N TMAH 현상시간(초) | 70 | 65 | 50 | 45 | 50 |
| 현상 후 막 두께 | 10.3 | 9.7 | 9.2 | 9.9 | 7.1 |
| 암부손실 (%) | 5.2 | 5.8 | 9.8 | 3 | 5.9 |
| Eth (mJ/cm ²) | 732 | 650 | 650 | 732 | 500 |
| 선/공간 패턴의 해상도 | 5 | 5 | 3 | 7 | 7 |

[0340]

[0341] 비교예 3 및 4도 비슷한 방식으로 측정하였다. 비교예 3의 공중합체 (NBPhOH 및 HFANB (25/75))를 100mm 두께의 SiO₂ 웨이퍼에 코팅하였다. PAB 후의 막 두께는 8.2µm였다. 패턴 마스크와 구배밀도(gradient density) 필터를 통하여 막에 이미지 형태의 노광을 실시하였다. 최대 노광 에너지량은 1000mJ/cm²였다. 뒤이어 잠상을 0.26N TMAH 현상제로 300초 동안 현상하였다. 이때 잠상은 현상되지 않았으나, 도 2b에 도시된 바와 같이 여러 군데에서 막의 균열이 관측되었다.

[0342] 도 2b 및 2c는 각각, 실시예 3 및 4의 조성물 2종으로 얻은 선/공간 패턴의 광학현미경 사진으로, 이들을 실시예 14의 조성물 (NBCH₂C(O)PhOH:HFANB의 공중합체, 몰비 25:75)으로 얻은 선/공간 패턴과 비교하였다. 도 2a는 732 mJ/cm²의 Eth에서50초간 현상한 결과로, 현저하게 우수한 패턴을 도시하고 있다. 반면 도 2b는 300초를 넘는 현상시간과 Eth 1000 mJ/cm², 도 2c는 현상시간 30초와 Eth 488 mJ/cm²를 필요로 하였다. 본 발명의 단량체 반복단위에서의 카르보닐 -C(O)- 관능기가 상기 향상의 주역임은 명백하다.

[0343] 비교예 3 및 4의 결과를 표 6에 나타내었다.

[0344] 표 6

| | 비교예 3 | 비교예 4 |
|---------------------------|-------|-------|
| PAB 후 막 두께 | 8.2 | 9.7 |
| 0.26N TMAH 현상시간(초) | >300 | 30 |
| 현상 후 막 두께 | 9.1 | 8.6 |
| 암부손실율 (%) | 0 | 12 |
| Eth (mJ/cm ²) | >1000 | 488 |
| 선/공간 패턴의 해상도 | 5 | 7 |

[0345]

[0346] 마지막으로, 실시예 15~21의 조성물을 비슷한 방식으로 측정하고 결과를 표 7에 나타내었다.

[0347] 표 7

| 실시예 No. | 현상 전막 두께 | 현상시간 (초) | 암부손실 백분율(%) | 활상속도 (mJ/cm ²) | 선/공간 해상도 (μm) |
|---------|----------|----------|-------------|----------------------------|---------------|
| 15 | 11.0μm | 15 | 4 | 608 | 50 |
| 16 | 10.2μm | 20 | 2 | 608 | 25 |
| 17 | 9.8μm | 8 | 16.8 | 824 | 50 |
| 18 | 9.5μm | 10 | 2.5 | 710 | 25 |
| 19 | 11.9μm | 10 | 11.5 | 405 | 7 |
| 20 | 9.6μm | 7 | 21.3 | 608 | 10 |
| 21 | 10.3μm | >60 | 4.6 | - | - |

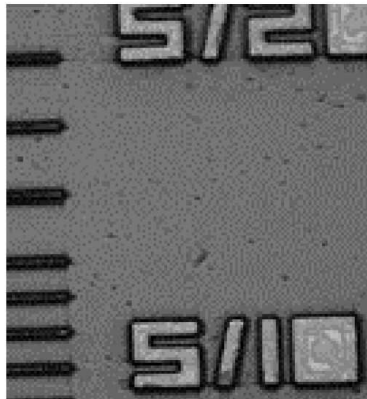
[0348]

[0349] 도 3a~3e는 각각 실시예 15~19의 조성물로 얻은 선/공간 패턴의 광학현미경 사진을 도시하고 있다. 도 4b 및 4c는 실시예 20 및 21의 조성물로 얻은 선/공간 패턴의 광학현미경 사진이다. 이들을 실시예 17의 조성물로 얻은 선/공간 패턴(도 4a)과 비교하였다.

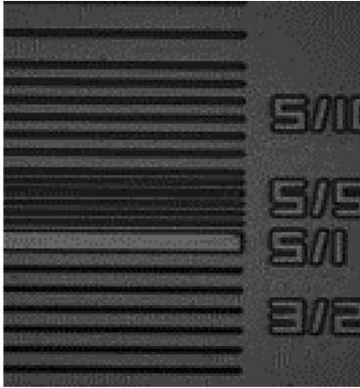
[0350] 본 발명을 상기 실시예를 들어 설명하였으나, 본 발명은 실시예에 국한되지 않으며, 본 명세서에서 상술한 일반적인 영역을 총체적으로 포괄하고 있다. 본 발명의 취지에서 이탈하지 않는 한 각종 다양한 개량안 및 실시형태를 제작하는 것도 가능하다.

도면

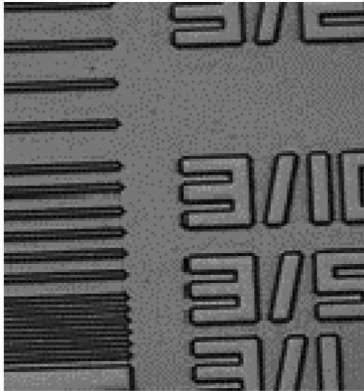
도면1a



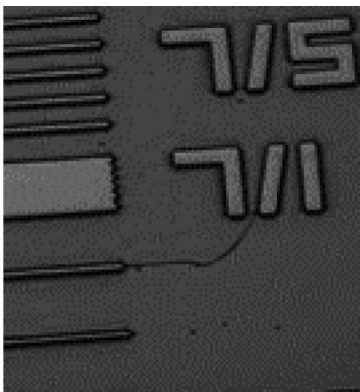
도면1b



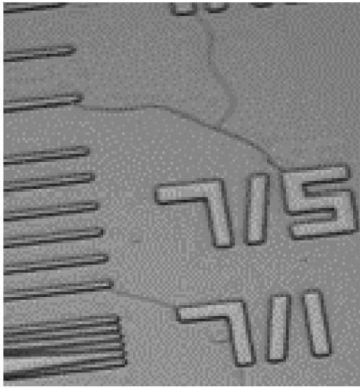
도면1c



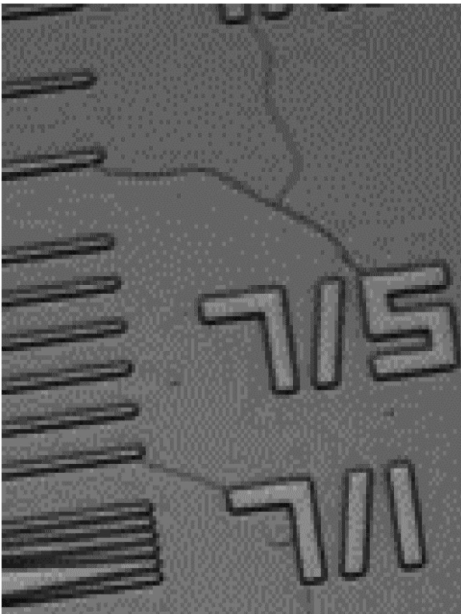
도면1d



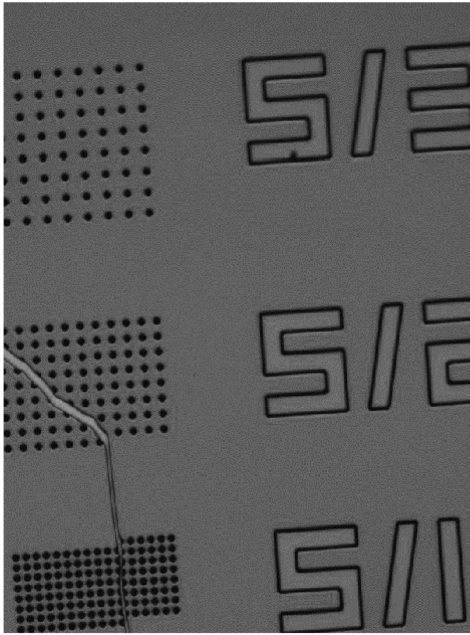
도면1e



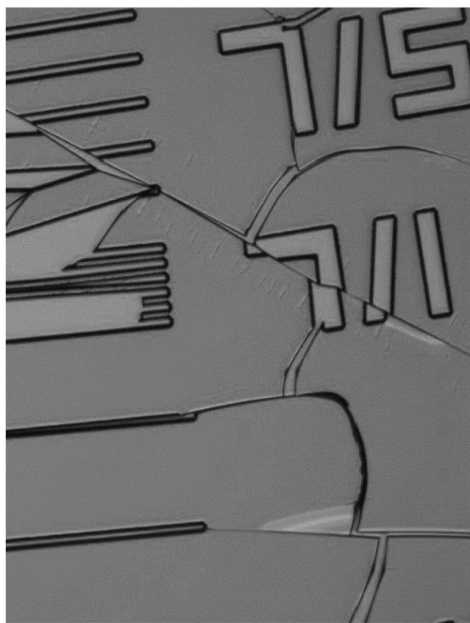
도면2a



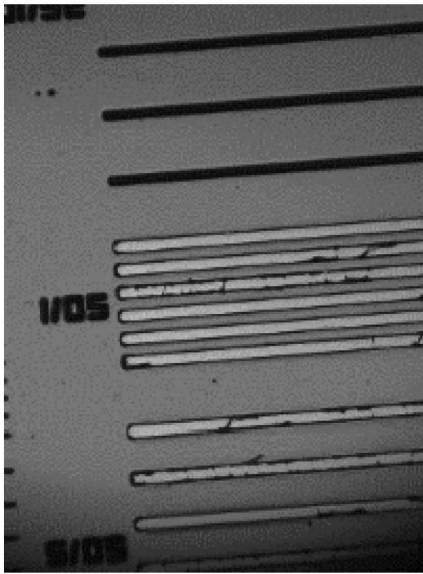
도면2b



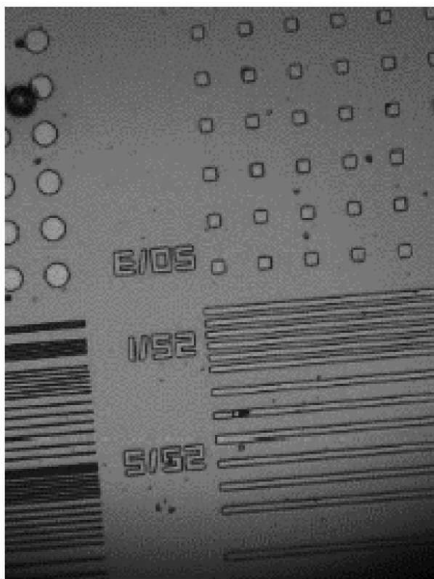
도면2c



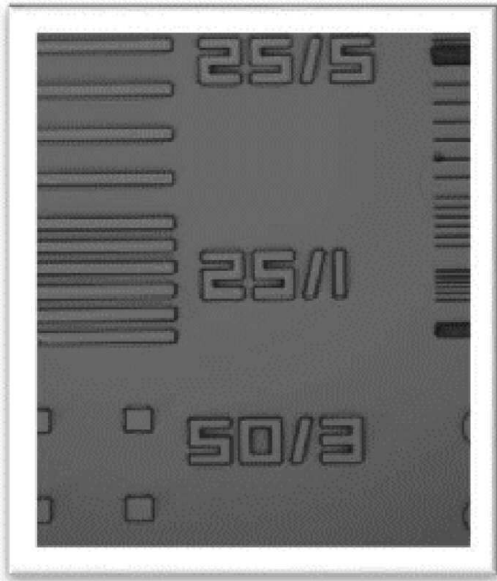
도면3a



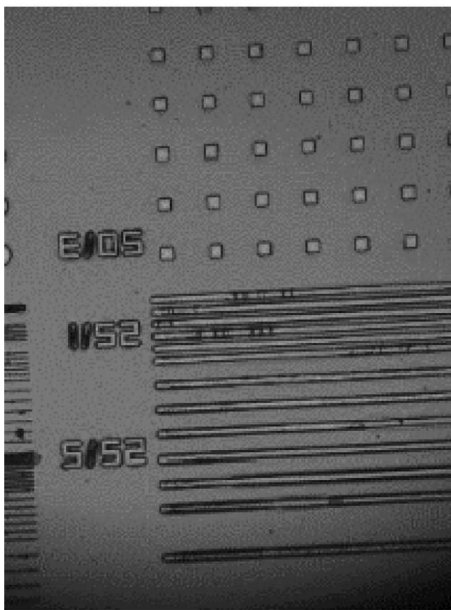
도면3b



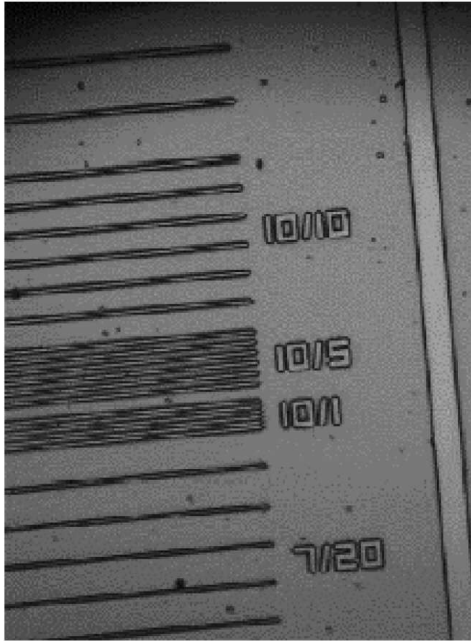
도면3c



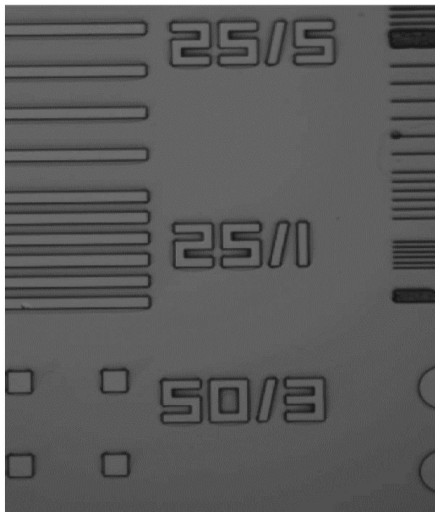
도면3d



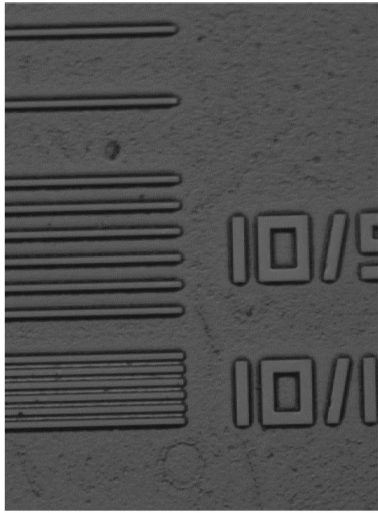
도면3e



도면4a



도면4b



도면4c

