



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월26일
(11) 등록번호 10-1067970
(24) 등록일자 2011년09월20일

(51) Int. Cl.
C07D 305/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7000510
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년07월01일
심사청구일자 2008년09월02일
(85) 번역문제출일자 2006년01월09일
(65) 공개번호 10-2006-0029683
(43) 공개일자 2006년04월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/009680
(87) 국제공개번호 WO 2005/005404
국제공개일자 2005년01월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00272269 2003년07월09일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002275215 A
JP2002338633 A

(73) 특허권자
센트럴가라스 가부시기가이샤
일본국 야마구찌쎄 우베시 오오아자오키우베 525 3반지
(72) 발명자
수미다, 신이치
일본 350-1151 사이타마 카와고에시 이마푸쿠나카다이 2805센트럴가라스 가부시기가이샤 케미칼 리서치 센터 내
코모리야, 하루히코
일본 350-1151 사이타마 카와고에시 이마푸쿠나카다이 2805센트럴가라스 가부시기가이샤 케미칼 리서치 센터 내
마에다, 카주히코
일본 101-0054 도쿄 치요다쿠 칸다니시키쵸 3쵸메 7-1센트럴가라스 가부시기가이샤 내
(74) 대리인
주성민, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항

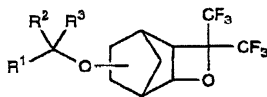
심사관 : 최원철

(54) 불소계 환상 화합물, 불소계 중합성 단량체, 불소계 고분자화합물 및 그것을 사용한 레지스트 재료 및 패턴 형성방법

(57) 요약

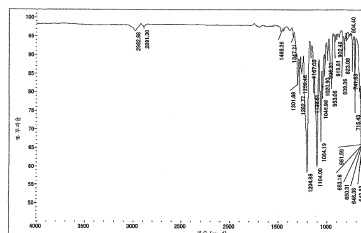
본 발명은 화학식 1로 표시되는 불소계 환상 화합물을 제공한다.

<화학식 1>



화학식 1 중, R¹은 할로젠 원자를 나타내고, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타낸다. 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. 또한, 상기 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 불소계 중합성 단량체, 상기 화합물 또는 단량체를 사용하여 중합 또는 공중합한 불소계 고분자 화합물, 또한 상기 고분자 화합물을 사용한 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법도 개시한다. 본 발명에 의하면, 자외선 영역에서 근적외선 영역에 이르기까지의 폭 넓은 파장 영역에서 높은 투명성을 가지며, 기관에의 높은 밀착성 및 막 형성성, 높은 에칭 내성, 고유리 전이점을 겸비한 레지스트 재료, 특히 진공 자외 파장 영역의 포토레지스트 재료에 바람직한 고분자 화합물이 제공된다. 또한, 이 고분자 화합물을 사용한 패턴 형성 방법은 고해상의 패턴 형성의 형성에 적합하다.

대표도

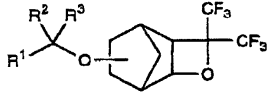


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 불소계 환상 화합물.

<화학식 1>

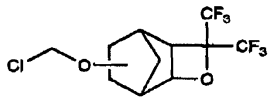


화학식 1에서, R¹은 할로젠 원자를 나타내고, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내며, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 2로 표시되는 불소계 환상 화합물.

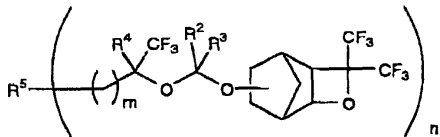
<화학식 2>



청구항 3

제1항에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 3으로 표시되는 불소계 환상 화합물.

<화학식 3>

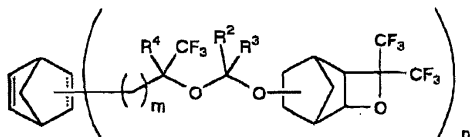


화학식 3에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있고, R⁴, R⁵는 수소 또는 탄화수소기를 나타내며, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합, 이중 결합을 포함할 수도 있으며, R⁵는 임의의 고분자쇄에 결합하고 있을 수도 있고, n은 1 내지 5를, m은 0 내지 5를 나타낸다.

청구항 4

제1항에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 4로 표시되는 불소계 환상 화합물.

<화학식 4>

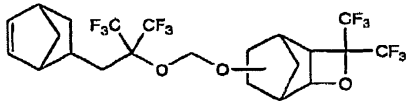


화학식 4에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있고, R⁴는 수소 또는 탄화수소기를 나타내며, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합을 포함할 수도 있으며, n은 1 내지 5를, m은 0 내지 5를 나타낸다.

청구항 5

하기 화학식 5로 표시되는 불소계 환상 화합물.

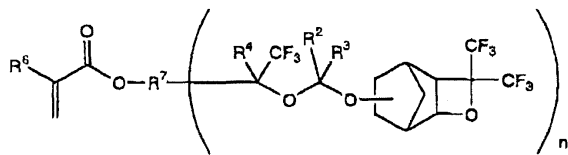
<화학식 5>



청구항 6

제1항에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 6으로 표시되는 불소계 환상 화합물.

<화학식 6>



화학식 6에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있고, R⁴는 수소 또는 탄화수소기를 나타내며, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합을 포함할 수도 있으며, R⁶은 수소, 불소 원자, 할로겐 원자, 알킬기 또는 할로젠화알킬기를 나타내고, n은 1 내지 5를 나타내며, R⁷은 메틸렌기, 메틴기 또는 하기 화학식 7 내지 9로 표시되는 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 그 치환기로서 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있으며, 화학식 7에서, m은 0 내지 5를 나타낸다.

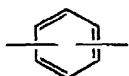
<화학식 7>



<화학식 8>



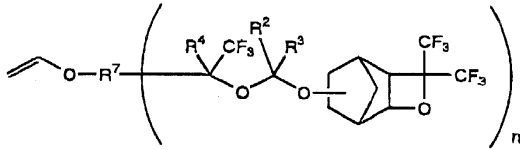
<화학식 9>



청구항 7

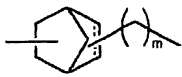
제1항에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 10으로 표시되는 불소계 환상 화합물.

<화학식 10>



화학식 10에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있고, R⁴는 수소 또는 탄화수소기를 나타내며, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합을 포함할 수도 있으며, n은 1 내지 5를 나타내고, R⁷은 메틸렌기, 메틴기 또는 하기 화학식 7 내지 9로 표시되는 환상 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 그 치환기로서 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있고, 화학식 7에서, m은 0 내지 5를 나타낸다.

<화학식 7>



<화학식 8>



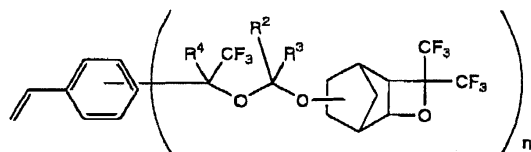
<화학식 9>



청구항 8

제1항에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 11로 표시되는 불소계 환상 화합물.

<화학식 11>

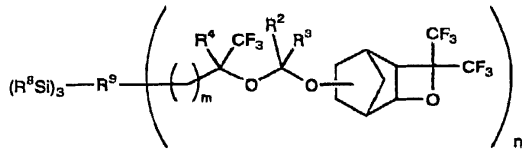


화학식 11에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있고, R⁴는 수소 또는 탄화수소기를 나타내며, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합을 포함할 수도 있으며, n은 1 내지 5를 나타낸다.

청구항 9

제1항에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 12로 표시되는 불소계 환상 화합물.

<화학식 12>



화학식 12에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있고, R⁴는 수소 또는 탄화수소기를 나타내며, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합을 포함할 수도 있으며, R⁸은 할로겐 원자, 알콕시기를 나타내고, n은 1 내지 5를, m은 0 내지 5를 나타내며, R⁹는 하기 화학식 7, 8로 표시되는 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 그 치환기로서 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다.

<화학식 7>



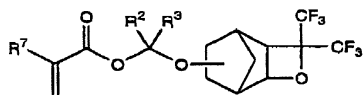
<화학식 8>



청구항 10

제1항에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 13으로 표시되는 불소계 환상 화합물.

<화학식 13>

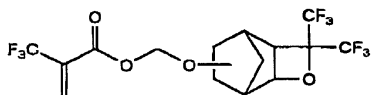


화학식 13에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있고, R⁷은 수소, 불소 원자, 할로겐 원자, 알킬기 또는 할로겐화알킬기를 나타낸다.

청구항 11

하기 화학식 14로 표시되는 불소계 환상 화합물.

<화학식 14>



청구항 12

제3항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 불소계 환상 화합물을 사용하여 중합 또는 공중합한 불소계 고분자 화합물.

청구항 13

카르복실기, 수산기, 헥사플루오로카르비닐기, 아미노기, 술폰산으로부터 선택된 1종 이상의 관능기를 함유한 고분자와 제1항 또는 제2항에 기재된 불소계 환상 화합물을 반응시켜서 얻어진 불소계 고분자 화합물.

청구항 14

제12항에 기재된 불소계 고분자 화합물을 사용한 레지스트 재료.

청구항 15

제14항에 기재된 레지스트 재료를 사용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규 불소계 환상 화합물, 불소계 중합성 단량체 및 불소계 고분자 화합물, 또한 그것을 사용한 진공 자외 광 영역의 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 불소계 화합물은 불소가 가진 발수성, 발유성, 저흡수성, 내열성, 내후성, 내부식성, 투명성, 감광성, 저굴절률 성, 저유전성 등의 특징으로 첨단 재료 분야를 중심으로 하여 폭 넓은 응용 분야에서 사용 또는 개발이 계속되고 있다. 특히, 각 파장에서의 투명성 거동의 특징을 살린 경우, 코팅 분야에서 응용되고 있고, 저굴절률성과 가시광의 투명성을 응용한 반사 방지막, 높은 파장대(광 통신 파장대)에서의 투명성을 응용한 광 장치, 자외선 영역(특히 진공 자외 광 영역)에서의 투명성을 응용한 레지스트 재료 등의 분야에서 활발한 연구 개발이 행해지고 있다. 최근 레지스트 재료의 연구는 248 nmKrF 내지 193 nmArF 엑시머 레이저나 157 nm로 대표되는 진공 자외 영역의 F₂ 레이저용 레지스트로 이행되고 있고, 산의 작용에 의해 알칼리 수용액에 대하여 용해성이 변화하는 산불안정성기를 조립한 고분자 화합물을 함유하는 레지스트 재료가 일반적으로 설계되어 있다. 산불안정성기로서, 메톡시메틸기, tert-부틸기, tert-부틸옥시카르보닐기가 현재 많이 사용되고 있지만, 이들의 산불안정성기를 포함하는 레지스트 재료는 노광 후의 아웃 가스량이 많고, 또한 건식 에칭 가스에의 내성과 각 파장에서의 투명성이 우수하지 않으며, 저유리 전이점인 것 등의 결점을 갖고 있었다. 구체적으로는, 157 nm용의 산성기로는 트리플루오로메틸메타크릴산, 헥사플루오로카르비닐기, 불소 함유 환상 알코올기 등의 불소 함유 산성기가 개발되어 있지만, 이들의 산성기를 보호하는 산불안정성기가 메톡시메틸기, tert-부틸기, tert-부틸옥시카르보닐기인 경우에는, 산불안정성기에 환 구조가 포함되지 않기 때문에, 에칭 내성이 저하하거나, 유리 전이점(Tg)이 저하하거나, 아웃 가스가 많이 생성되는 결점이 발생된다. 또한, 불소 원자도 포함되어 있지 않기 때문에, 투명성을 향상시키는 것도 불가능하였다. 최근, 환상 탄화수소기를 함유하는 산불안정성기를 사용함으로써, 건식 에칭 내성을 개선할 수 있는 것이 보고되었지만(예를 들면, 하기 비특허 문헌 1 참조), 소수성의 시클로hexan 환 구조이기 때문에, 해당 산불안정성의 함유량에 대하여 밀착성이나 투명성이 저하된다. 그래서, 건식 에칭 내성을 향상시키며, 각 사용 파장에서의 투명성과 기관에의 밀착성을 높이고, 높은 유리 전이점(경도)을 실현시키는 산불안정성기의 창출이 요망되고 있었다.

[0003] [비특허 문헌 1] S. Kodama, et al, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering(2002), 4690, 76-83.

발명의 상세한 설명

[0004] 본 발명의 목적은, 자외선 영역에서 근적외선 영역에 이르기까지의 폭 넓은 파장 영역에서 높은 투명성을 가지며, 기관에의 높은 밀착성 및 막 형성성, 높은 에칭 내성, 고유리 전이점을 겸비한 산불안정성기와, 그것을 사용한 불소계 화합물, 불소계 고분자 화합물, 레지스트 재료 및 패턴 형성 방법을 제공하는 것에 있다.

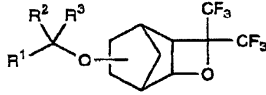
[0005] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 노르보르나디엔과 헥사플루오로아세톤으로부터 몇 단계로 유도할 수 있는, 불소 함량이 높고 옥사시클로부탄환을 가진 신규 불소계 환상 화합물을 발견하였다. 그 불소계 환상 화합물은, 높은 불소 함량에 의해 자외선 영역에서 근적외선 영역에 이르기까지의 폭 넓은 파장 영역에서 높은 투명성을 갖고, 옥사시클로부탄환의 환내 산소 원자의 비공유 전자쌍이 환외로 돌출되어 있기 때문에, 기관에의 밀착성 및 막 형성성을 높이고, 또한 다환식 구조에 의해 높은 에칭 내성 및 높은 유리 전이점을 갖는 것을 발견하였다. 그 불소계 환상 화합물을 산불안정성기로서 도입한 중합성 단량체를 사용

하여, 중합 또는 공중합한 불소계 고분자 화합물을 레지스트 재료에 적용하고, 그것을 사용한 패턴 형성 방법을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0006] 즉, 본 발명은 하기의 구성에 관한 것이다.

[0007] 1) 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 환상 화합물.

화학식 1

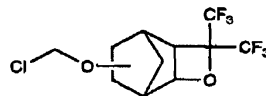


[0008]

[0009] 화학식 1에서, R¹은 할로겐 원자를 나타내고, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타낸다. 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다.

[0010] 2) 상기 1)에 있어서, 하기 화학식 2로 표시되는 불소계 환상 화합물.

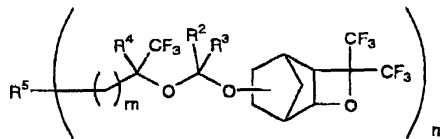
화학식 2



[0011]

[0012] 3) 상기 1) 또는 2)에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 3으로 표시되는 불소계 환상 화합물.

화학식 3

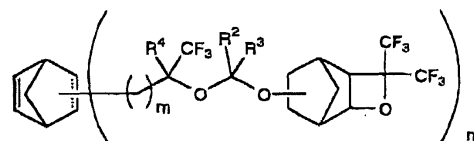


[0013]

[0014] 화학식 3에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. R⁴, R⁵은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합, 이중 결합을 포함할 수도 있다. 또한 R⁵은 임의의 고분자쇄에 결합하고 있을 수도 있다. n은 1 내지 5를, m은 0 내지 5를 나타낸다.

[0015] 4) 상기 1) 또는 2)에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 4로 표시되는 불소계 환상 화합물.

화학식 4



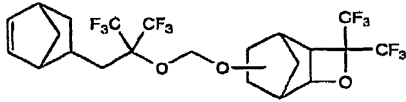
[0016]

[0017] 화학식 4에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함

할 수도 있다. R^4 는 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합을 포함할 수도 있다. n 은 1 내지 5를, m 은 0 내지 5를 나타낸다.

[0018] 5) 하기 화학식 5로 표시되는 불소계 환상 화합물.

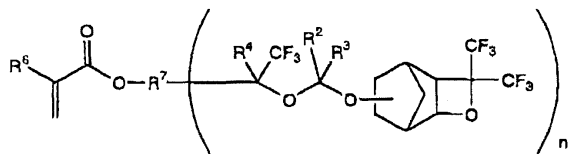
화학식 5



[0019]

[0020] 6) 상기 1) 또는 2)에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 화학식 6으로 표시되는 불소계 환상 화합물.

화학식 6



[0021]

[0022] 화학식 6에서, R^2 , R^3 은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. R^4 는 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합을 포함할 수도 있다. R^6 은 수소, 불소 원자, 할로겐 원자, 알킬기 또는 할로겐화알킬기를 나타낸다. n 은 1 내지 5를 나타낸다. R^7 은 메틸렌기, 메틸기 또는 하기 화학식 7 내지 9로 표시되는 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 그 치환기로서 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. 하기 화학식 7에서, m 은 0 내지 5를 나타낸다.

화학식 7



[0023]

화학식 8



[0024]

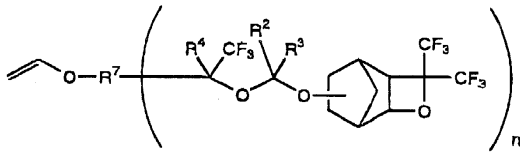
화학식 9



[0025]

[0026] 7) 상기 1) 또는 2)에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 10으로 표시되는 불소계 환상 화합물.

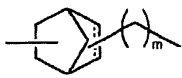
화학식 10



[0027]

[0028] 화학식 10에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. R⁴는 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합을 포함할 수도 있다. n은 1 내지 5를 나타낸다. R⁷은 메틸렌기, 메틴기 또는 화학식 7 내지 9로 표시되는 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 그 치환기로서 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. 하기 화학식 7에서, m은 0 내지 5를 나타낸다.

[0029] <화학식 7>



[0030]

[0031] <화학식 8>



[0032]

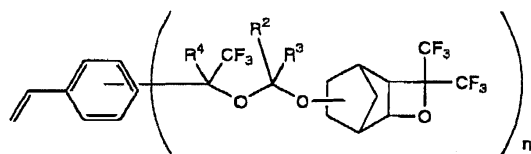
[0033] <화학식 9>



[0034]

[0035] 8) 상기 1) 또는 2)에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 화학식 11로 표시되는 불소계 환상 화합물.

화학식 11

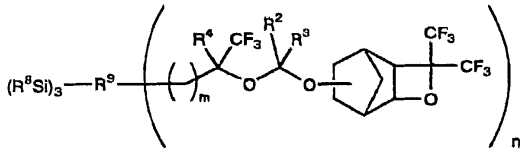


[0036]

[0037] 화학식 11에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. R⁴는 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합을 포함할 수도 있다. n은 1 내지 5를 나타낸다.

[0038] 9) 상기 1) 또는 2)에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 12로 표시되는 불소계 환상 화합물.

화학식 12



[0039]

[0040]

화학식 12에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. R⁴는 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 카르보닐 결합을 포함할 수도 있다. R⁸은 할로젠 원자 또는 알콕시기를 나타낸다. n은 1 내지 5를, m은 0 내지 5를 나타낸다. R⁹는 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 그 치환기로서 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다.

[0041]

<화학식 7>



[0042]

[0043]

<화학식 8>

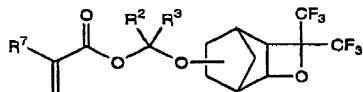


[0044]

[0045]

10) 상기 1) 또는 2)에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 하기 화학식 13으로 표시되는 불소계 환상 화합물.

화학식 13



[0046]

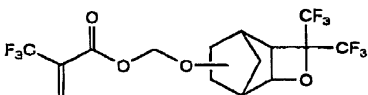
[0047]

화학식 13에서, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. R⁷은 수소, 불소 원자, 할로젠 원자, 알킬기 또는 할로겐화알킬기를 나타낸다.

[0048]

11) 하기 화학식 14로 표시되는 불소계 환상 화합물.

화학식 14



[0049]

[0050]

12) 상기 3) 내지 11) 중 어느 하나에 기재된 불소계 환상 화합물을 사용하여 중합 또는 공중합한 불소계 고분자 화합물.

[0051]

13) 카르복실기, 수산기, 헥사플루오로카르비놀기, 아미노기, 술폰산으로부터 선택된 1종 이상의 관능기를 함유한 고분자와, 상기 1) 또는 2)에 기재된 불소계 환상 화합물을 반응시켜서 얻은 불소계 고분자.

[0052]

14) 상기 12) 또는 13)에 기재된 불소계 고분자 화합물을 사용한 레지스트 재료.

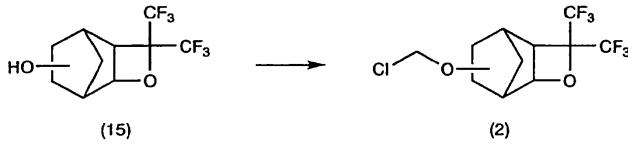
[0053] 15) 상기 14)에 기재된 레지스트 재료를 사용한 패턴 형성 방법.

실시예

[0126] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0127] <실시예 1>

[0128] [화합물 (2)의 합성]



[0129]

[0130] 300 ml의 3구 플라스크에 화합물 (15)(14.2 g), 파라포름알데히드(2.9 g), 클로로포름(140 ml)을 넣었다. 빙수 욕에서 내온을 10 °C 이하로 유지하면서, 화합물 (15)가 소비될 때까지 염화수소를 취입하였다. 반응 종료 후, 반응액을 포화 중조수, 포화 식염수로 세정하고, 건조, 여과, 농축하여 조생성물(20.1 g)을 얻었다. 이것을 감압하에 증류 정제하여 화합물 (2)(9.5 g, 수율 57.0 %)를 얻었다.

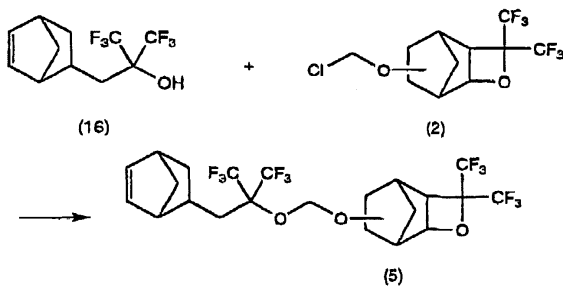
[0131] 물성 데이터

[0132] MS (EI): m/e 324 (M⁺), 289 (M⁺-Cl), 259 (M⁺-OCH₂Cl)

[0133] IR: 스펙트럼을 도 1에 나타내었다.

[0134] <실시예 2>

[0135] [화합물 (5)의 합성]



[0136]

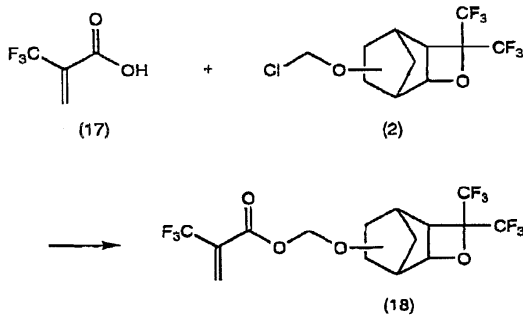
[0137] 환류 냉각관, 적하 로트, 온도계, 교반자를 구비한 10 ml의 플라스크에 화합물 (16)(42 mg), 요오드화테트라부틸암모늄(5 mg), THF (5 ml)를 넣고, 빙수욕에서 냉각하였다. 질소 기류하에서, 수소화나트륨(8 mg)을 첨가하고, 수소가 발생하지 않게 될 때까지 교반하였다. 적하 로트에 화합물 (2)(50 mg)를 넣고, 반응 용액의 온도가 30 °C를 초과하지 않도록 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 실온에서 0.5 시간 동안 교반을 계속하였다. 반응 종료 후, 반응액을 포화 중조수, 포화 식염수로 세정하고, 건조, 여과, 농축하여 화합물 (5)(77 mg, 수율 89 %)를 얻었다.

[0138] 물성 데이터

[0139] MS (EI): m/e 562 (M⁺), 287, 275, 273, 259

[0140] <실시예 3>

[0141] [화합물 (18)의 합성]



[0142]

[0143] 50 ml 3구 플라스크에 화합물 (17)(3.77 g), 트리에틸아민 (4.6 ml), THF (40 ml)를 넣고, 실온에서 화합물 (2)(8.72 g)를 적하하였다. 즉시 백색 결정이 석출되고, 화합물 (2)가 소비된 것을 확인한 후, 반응액을 흡인 여과하였다. 여과액을 포화 증조수, 포화 식염수로 세정하고, 건조, 여과, 농축하여 조생성물(10.96 g)을 얻었다. 이것을 감압하에 증류 정제하여 화합물 (18)(6.32 g, 수율 55.0 %)을 얻었다.

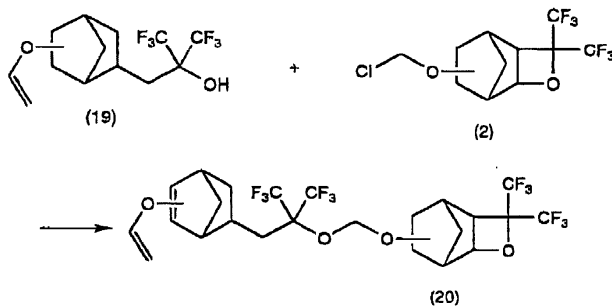
[0144] 물성 데이터

[0145] MS (EI): m/e 428 (M^+), 259 ($M^+ - OCH_2O_2CCH_2CCF_3$)

[0146] IR: 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.

[0147] <실시예 4>

[0148] [화합물 (20)의 합성]



[0149]

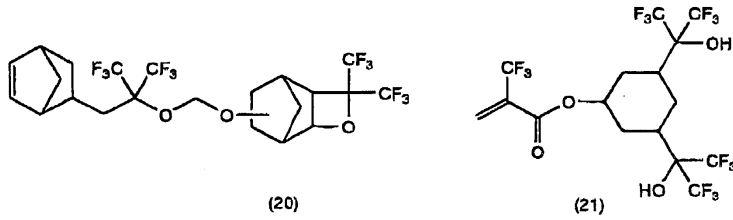
[0150] 환류 냉각관, 적하 로트, 온도계, 교반자를 구비한 10 ml의 플라스크에 화합물 (19)(56 mg), 요오드화테트라부틸암모늄(5 mg), THF (5 ml)를 넣고, 빙수욕에서 냉각하였다. 질소 기류하에서, 수소화나트륨(6 mg)을 첨가하고, 수소가 발생하지 않게 될 때까지 교반하였다. 적하 로트에 화합물 (2)(50 mg)를 넣고, 반응 용액의 온도가 30 °C를 넘지 않도록 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 실온에서 0.5 시간 동안 교반을 계속하였다. 반응 종료 후, 반응액을 포화 증조수, 포화 식염수로 세정하고, 건조, 여과, 농축하여 화합물 (20)(71 mg, 수율 76 %)을 얻었다.

[0151] 물성 데이터

[0152] MS (EI): m/e 606(M^+), 331, 289, 287, 275, 259, 241

[0153] <실시예 5>

[0154] [화합물 (20)과 화합물 (21)의 공중합체의 합성]

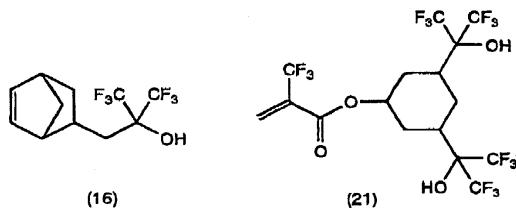


[0155]

[0156] 환류 냉각관, 교반자를 구비한 플라스크에 질소 기류하에서 화합물 (20)(5.6 g), 화합물 (21)(5.5 g), 아세트산 n-부틸(11.1 ml), AIBN(150 mg)을 넣고, 60 °C의 오일조에서 가열하여 20시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, n-헥산(100 ml)에 투입하여 교반하고, 생성된 침전물을 여과하여 추출하였다. 이것을 50 °C에서 18시간 동안 진공 건조하고, 백색 고체의 중합체(중합체 1)(8.1 g, Mw=17,000, Mw/Mn=1.5)를 얻었다. 구조는 NMR에서 확인하고, 분자량에 관해서는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 표준 폴리스티렌)로부터 구하였다.

[0157] <실시예 6>

[0158] [화합물 (16)과 화합물 (21)의 공중합체의 합성과, 그 중합체의 HFIP 보호화 반응]



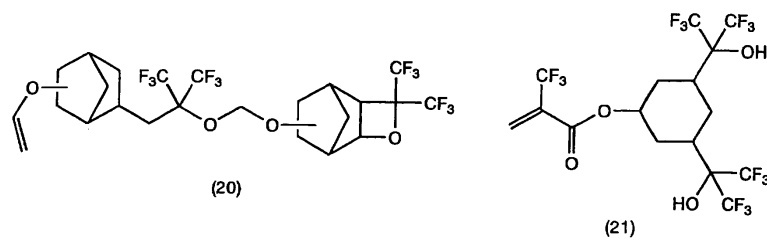
[0159]

[0160] 환류 냉각관, 교반자를 구비한 플라스크에 질소 기류하에서 화합물 (16)(5.6 g), 화합물 (21)(5.5 g), 아세트산 n-부틸(11.1 ml), AIBN(150 mg)을 넣고, 60 °C의 오일조에서 가열하여 20시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, n-헥산(100 ml)에 투입하여 교반하고, 생성된 침전물을 여과하여 추출하였다. 이것을 50 °C에서 18 시간 동안 진공 건조하고, 백색 고체의 중합체(8.1 g, Mw=16,800, Mw/Mn=1.5)를 얻었다.

[0161] 계속해서, 환류 냉각관, 적하 로트, 온도계, 교반자를 구비한 100 ml의 3구 플라스크에 앞서 합성한 중합체(4.0 g), 요오드화테트라부틸암모늄(0.1 g), THF (25 ml)를 넣고, 빙수욕에서 냉각하였다. 질소 기류하에서, 수소화 나트륨(0.4 g)을 첨가하고, 수소가 발생하지 않게 될 때까지 교반하였다. 적하 로트에 화합물 (2)(1.0 g)을 넣고, 반응 용액의 온도가 30 °C를 넘지 않도록 적하하며, 실온에서 1시간 동안 교반을 계속하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물에 투입하고, 생성된 침전물을 여과하여 추출하였다. 그것을 아세톤(5 ml)으로 용해하고, n-헥산(50 ml)에 투입하여 교반하고, 생성된 침전물을 여과하여 추출하였다. 이것을 50 °C에서 18 시간 동안 진공 건조하고, 백색 고체의 중합체(중합체 2)(2.4 g, Mw=18,200, Mw/Mn=1.5, HFIP 보호화율 53 %)를 얻었다. 구조는 NMR에서 확인하고, 분자량에 관해서는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 표준 폴리스티렌)로부터 구하였다.

[0162] <실시예 7>

[0163] [화합물 (20)과 화합물 (21)의 공중합체의 합성]



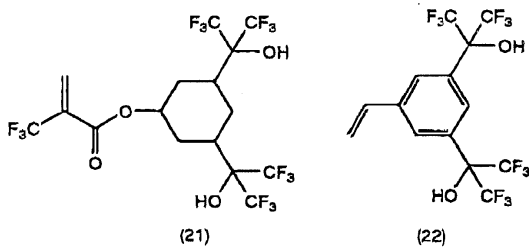
[0164]

[0165] 환류 냉각관, 교반자를 구비한 플라스크에 질소 기류하에서 화합물 (20)(6.6 g), 화합물 (21)(5.5 g), 아세트산 n-부틸(12.1 ml), AIBN(150 mg)을 넣고, 60 °C의 오일조에서 가열하여 20시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, n-헥산(200 ml)에 투입하여 교반하고, 생성된 침전물을 여과하여 추출하였다. 이것을 50 °C에서 18 시간 동안 진공 건조하고, 백색 고체의 중합체(중합체 3)(8.4 g, Mw=132,600, Mw/Mn=1.9)를 얻었다. 구조는 NMR에서 확

인하고, 분자량에 관해서는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 표준 폴리스티렌)로부터 구하였다.

[0166] <실시예 8>

[0167] [화합물 (21)과 화합물 (22)의 공중합체의 합성과, 그 공중합체의 HFIP 보호화 반응]



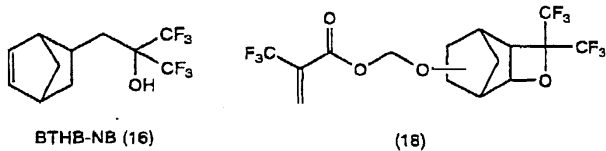
[0168]

[0169] 환류 냉각관, 교반자를 구비한 플라스크에 질소 기류하에서, 화합물 (21)(5.0 g)과 화합물 (22)(7.0 g), 아세트산 n-부틸(13.0 ml), AIBN(200 mg)을 넣고, 60 °C의 오일조에서 가열하여 20 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, n-헥산(200 ml)에 투입하여 교반하고, 생성된 침전물을 여과하여 추출하였다. 이것을 50 °C에서 18 시간 동안 진공 건조하고, 백색 고체의 중합체(10.4 g, Mw=13,600, Mw/Mn=1.7)를 얻었다.

[0170] 계속해서, 환류 냉각관, 적하 로트, 온도계, 교반자를 구비한 100 ml의 3구 플라스크에 앞서 합성한 중합체(7.0 g), 요오드화테트라부틸암모늄(0.1 g), THF (35 ml)를 넣고, 빙수욕에서 냉각하였다. 질소 기류하에서, 수소화나트륨(0.8 g)을 첨가하고, 수소가 발생하지 않을 때까지 교반하였다. 적하 로트에 화합물 (2)(2.0 g)를 넣고, 반응 용액의 온도가 30 °C를 넘지 않도록 적하하며, 실온에서 1 시간 동안 교반을 계속하였다. 반응 종료 후, 반응액을 물에 투입하고, 생성된 침전물을 여과하여 추출하였다. 그것을 아세톤(5 ml)으로 용해하고, 그것을 n-헥산(100 ml)에 투입하여 교반하고, 생성된 침전물을 여과하여 추출하였다. 이것을 50 °C에서 18 시간 동안 진공 건조하고, 백색 고체의 중합체(중합체 4)(4.9 g, Mw=14,700, Mw/Mn=1.7, HFIP 보호화율 49 %)를 얻었다. 구조는 NMR로 확인하고, 분자량에 관해서는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 표준 폴리스티렌)로부터 구하였다.

[0171] <실시예 9>

[0172] [화합물 (16), 화합물 (18)의 공중합체의 합성]



[0173]

[0174] 환류 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에 질소 기류하에서 BTHB-NB (16)(2.8 g), 화합물 (18)(4.8 g), 아세트산 n-부틸(7.1 g), AIBN(100 mg)을 넣고, 60 °C의 오일조에서 가열하여 20 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, n-헥산(400 ml)에 투입하여 교반하고, 생성된 침전물을 여과하여 추출하였다. 이것을 50 °C에서 18 시간 동안 진공 건조하고, 백색 고체의 중합체(중합체 5)(5.1 g, Mw=12,100, Mw/Mn=1.5)를 얻었다. 구조는 NMR로 확인하고, 분자량에 관해서는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 표준 폴리스티렌)로부터 구하였다.

[0175] <실시예 10>

[0176] 실시예 5 내지 9의 고분자 화합물을 프로필렌글리콜메틸아세테이트에 용해시키고, 고형분 14 %가 되도록 조정하였다. 또한 고분자 화합물 100 중량부에 대하여, 산 발생제로서 미도리가가꾸제 트리페닐술포늄트리플레이트(TPS105)를 2 중량부가 되도록 용해하고, 2종류의 레지스트 용액을 조정하였다. 이들을 스핀 코팅하고, 막 두께 100 nm의 광투과율을 파장 157 nm에서 측정하였더니, 실시예 5, 6, 7, 8, 9에 대하여 각각 68 %, 71 %, 69 %, 51 %, 61 %이고, 진공 자외 영역의 파장에서 높은 투명성을 발현하였다.

[0177] 계속해서, 전체 레지스트 용액을 공경 0.2 μm의 막 필터에서 여과한 후, 각조성물 용액을 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅하여 막 두께 250 nm의 레지스트막을 얻었다. 120 °C에서 프리 베이킹을 행한 후, 포토마스크를 통하여 자외선에서의 노광을 행한 후, 130 °C에서 포스트 익스포저 베이킹을 행하였다. 그 후, 2.38 중량 % 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액을 사용하고, 23 °C에서 1분간 현상하였다. 이 결과, 모든 레지스트 용액으로부터 패턴 형상이 얻어지고, 기관에의 밀착 불량 결함, 막 형성 불량 결함, 현상 결함, 에칭 내성 불량 결함도

거의 나타나지 않았다.

[0178] 본 발명을 상세하게 특징한 실시 양태를 참조하여 설명하였지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하지 않고 여러 가지 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명백하다.

[0179] 본 출원은 2003년 7월 9일 출원한 일본 특허 출원(특원 2003-272269)에 기초한 것이고, 그 내용은 여기에 참조로 도입된다.

산업상 이용 가능성

[0180] 본 발명은 신규인 불소계 환상 화합물, 불소계 중합성 단량체, 불소계 고분자 화합물을 제공하고, 신규인 불소계 환상 화합물을 사용하여 합성한 고분자 화합물은 자외선 영역에서 근적외선 영역에 이르기까지의 폭 넓은 파장 영역에서 높은 투명성을 가지며, 기관에의 높은 밀착성 및 막 형성성, 높은 에칭 내성, 고유리 전이점을 겸비한 레지스트 재료에 적합하고, 특히 진공 자외 파장 영역의 포토레지스트 재료에 적합하다. 또한, 그것을 사용한 패턴 형성 방법은 고해상의 패턴 형성의 형성에 적합하다.

도면의 간단한 설명

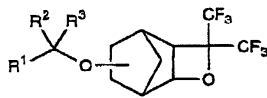
[0054] 도 1은 실시예 1의 물성 데이터로서 IR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

[0055] 도 2는 실시예 3의 물성 데이터로서 IR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

[0056] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0057] 이하, 본 발명의 불소계 환상 화합물에 대해서 설명한다. 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 노르보르나디엔과 헥사플루오로아세톤으로부터 유도되는 옥사시클로부탄 구조를 갖는 화합물이고, 불소에 의한 투명성, 환상 산소에 의한 밀착성, 다환 구조에 의한 에칭 내성이나 유리 전이점(Tg)의 상승이나 아웃 가스의 저하 기능을 가지며, 용해성을 갖는 산성기를 갖지 않고, 산불안정성기로서 역할을 하는 신규인 불소계 환상 화합물이다.

[0058] <화학식 1>



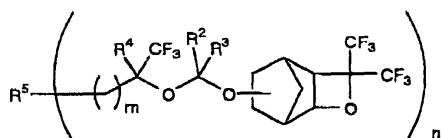
[0059]

[0060] 일반적으로 불소 함유량의 증가와 함께, 자외선 영역에서 근적외선 영역에 이르기까지의 폭 넓은 파장 영역에서의 투명성의 향상이 유발되는 것이 알려져 있지만, 한편 불소 함유량의 증가에 따라 기관과의 밀착성의 저하나, 막 형성성의 저하도 유기된다. 그러나, 화학식 1에 표시되는 화합물은 옥사시클로부탄 구조의 환내 산소 원자의 비공유 전자쌍이 환 바깥으로 돌출되어 있기 때문에, 기관과의 밀착성과 막 형성성을 높이고, 다환식 구조에 의해 에칭 내성을 향상시키며, 유리 전이점도 상승시키는 것을 가능하게 하였다.

[0061] 본 발명에 의한 화학식 1에 표시되는 화합물에서, R¹은 할로젠 원자를 나타내고, R², R³은 수소 또는 탄화수소기를 나타낸다. 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. 단, 투명성의 저하, 굴절률의 증가가 발생하기 때문에, 탄소수는 1 내지 5가 보다 바람직하다. 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등을 들 수 있다. 또한, 투명성 향상을 도모하기 위해서, 이들 관능기의 수소 원자의 일부 또는 모두가 불소 원자로 치환된 탄화수소기일 수도 있다.

[0062] 본 발명의 화학식 3으로 표시되는 화합물은 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 불소계 환상 화합물로부터 유도할 수 있다.

[0063] <화학식 3>



[0064]

- [0065] 화학식 3으로 표시되는 화합물에서 R^2 , R^3 은 화학식 1 또는 화학식 2에 포함되는 R^2 , R^3 으로서 예시된 것과 동일하고, R^4 , R^5 는 수소 또는 탄화수소기를 나타내며, 상기 탄화수소기는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 할로젠 원자, 산소 원자, 카르보닐 결합, 이중 결합을 포함할 수도 있다. 또한 R^5 는 임의의 고분자쇄에 결합하고 있을 수도 있다. 또한, n은 1 내지 5를, m은 0 내지 5를 나타낸다.
- [0066] 화학식 1 또는 2의 화합물을 갖는 화학식 3으로 표시되는 고분자 화합물을 합성하는 방법으로는 주로 2가지 방법을 들 수 있다. 제1 방법은 R^5 의 위치에 중합성 관능기를 가진 단량체를 도입하고, 그것의 중합 반응에 의해 화학식 1 또는 2의 구조를 도입한 고분자 화합물을 합성하는 방법이다. 제2 방법은 화학식 1 또는 2의 화합물을 고분자 화합물 중 카르복실산, 페놀, 헥사플루오로카르비놀, 불소 함유 환상 알코올기 등의 산성기와 반응시켜 고분자 화합물 중에 화학식 1 또는 2를 도입하는 방법이다.
- [0067] 우선 제1 방법에 대해서 설명한다. 중합 반응하여 고분자 재료로서 사용하는 경우, 치환기의 탄소수가 많아짐에 따라 입체 장애에 의한 중합성의 저하나, 투명성의 저하, 굴절률의 증가가 발생하기 때문에, R^4 는 탄소수 1 내지 5가 보다 바람직하다. 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기 등을 들 수 있고, 투명성을 향상시킬 목적으로 이들 관능기의 수소 원자의 일부 또는 모두가 불소 원자로 치환된 모노플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 등을 사용할 수도 있다. 또한, 산소 원자, 카르보닐 결합, 이중 결합을 포함할 수도 있다.
- [0068] R^5 에 사용할 수 있는 중합성 관능기를 예를 들면, 비닐기, 알릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 플루오로비닐기, 디플루오로비닐기, 트리플루오로비닐기, 디플루오로트리플루오로메틸비닐기, 트리플루오로알릴기, 퍼플루오로알릴기, 트리플루오로메틸아크릴로일기, 노닐플루오로부틸아크릴로일기, 비닐에테르기, 불소 함유 비닐에테르기, 알릴에테르기, 불소 함유 알릴에테르기, 스티릴기, 불소 함유 스티릴기, 노르보르닐기, 불소 함유 노르보르닐기, 실릴기 등을 들 수 있다. 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 트리플루오로메틸아크릴로일기, 비닐에테르기, 노르보르닐기는 그 중합 반응성의 높이, 다른 단량체와의 공중합 반응성의 높이로부터 바람직하게 사용할 수 있다. 관능기에 불소 원자를 갖는 것은 투명성이나 저굴절률성을 더욱 부여하기 위해서 적용된다.
- [0069] 제1 방법의 고분자 화합물이란, 상기 중합성 관능기를 갖는 화학식 3으로 표시한 화합물의 단독 중합, 또는 공중합시킨 고분자 화합물이다. 그 공중합 가능한 단량체는 공중합 반응성이 있으면 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로 예를 들면, 말레산 무수물, 아크릴산에스테르, 불소 함유 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 불소 함유 메타크릴산에스테르, 스티렌계 화합물, 불소 함유 스티렌계 화합물, 비닐에테르, 불소 함유 비닐에테르, 알릴에테르, 불소 함유 알릴에테르, 올레핀, 불소 함유 올레핀, 노르보르넨 화합물, 불소 함유 노르보르넨 화합물, 이산화 황, 비닐실란, 불소 함유 비닐술폰으로부터 선택된 1종류 이상의 단량체와의 공중합이 바람직하다.
- [0070] 이어서 본 발명에 사용할 수 있는 제2 방법에 대해서 설명한다. 제2 방법의 목적물은 화학식 3에 나타내는 R^5 가 임의의 고분자쇄에 결합한 화합물이다. 즉, 제2 방법에 사용할 수 있는 고분자 화합물은 산성기로서 작용하는 카르복실기, 페놀기, 헥사플루오로카르비놀기, 불소 함유 환상 알코올기 등을 미리 고분자 중에 부여시켜 두고, 해당 고분자 화합물을 유기 용매 용액 중에서 염기의 존재하에 화학식 1 또는 2의 화합물을 반응시켜 상술한 산성기를 보호하고, 목적으로 하는 고분자 화합물을 얻는 방법이다.
- [0071] 여기서 본 발명에 사용할 수 있는 산성기를 가진 고분자 화합물에 대해서 설명한다. 사용할 수 있는 중합성 단량체는 이미 열거한 산성기를 갖고 있으면 그 구조에는 제한되지 않지만, 구체적으로는 아크릴산, 메타크릴산, 불소 함유 아크릴산, 불소 함유 메타크릴산, 플루오로아크릴산, 트리플루오로메틸아크릴산, 노닐플루오로부틸아크릴산이나, 카르복실기 함유 노르보르넨류, 헥사플루오로카르비놀이나 그 밖의 불소 함유 알코올을 측쇄 말단에 가진 아크릴산에스테르, 불소 함유 아크릴산에스테르, 비닐에테르, 알릴에테르, 환상 올레핀, 스티렌, 노르보르넨류 등이다. 또한, 사용할 수 있는 공중합성 단량체로는 특별히 제한되지 않고, 제1 방법에서 사용할 수 있는 단량체 및 공중합 성분은 예외 없이 제2 방법의 단량체로서도 바람직하게 이용된다.
- [0072] 고분자 화합물 중 산불안정성기의 함유량은 고분자를 임의의 알칼리 용액에 불용화시키기 위해서 충분한 양만 포함되어 있을 수 있고, 구체적으로는 고분자의 산성기에 대하여 5 몰 % 내지 100 몰 %의 비율로 산불안정성기가 도입된 고분자 화합물을 사용할 수 있다.

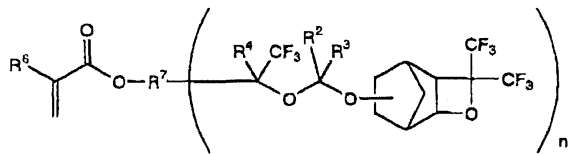
[0073] 본 반응에 사용되는 염기의 역할은 반응계 중에 발생하는 산을 포착하는 것이나, 고분자의 산성기에 작용시켜 알콕시드염을 생성시키는 것이다. 본 발명에는 무기 염기, 유기 염기 중 어느 것도 사용할 수 있고, 예를 들면 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 수소화나트륨, 나트륨메톡사이드, 나트륨에톡사이드, 나트륨 tert-부톡사이드, 칼륨 tert-부톡사이드 등의 무기 염기, 트리에틸아민, 디에틸아민, 피페리딘, 피롤리딘, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센 등의 유기 염기이다. 특히, 탄산칼륨, 수소화나트륨, 트리에틸아민, 디에틸아민이 사용되고, 고분자의 산성기 1 몰에 대하여 1 내지 10 몰, 바람직하게는 1 내지 3 몰 사용된다.

[0074] 용매로는 반응에 관여하지 않고, 고분자 화합물을 용해하는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있고, 벤젠, 톨루엔 등의 탄화수소류, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류, 디클로로메탄, 클로로포름 등의 할로젠화탄화수소류, 아세톤 등의 알킬케톤류, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, 헥사메틸인산트리아미드 등의 비양성자성 극성 용매 등을 예시할 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0075] 반응 온도는 특별히 한정되지 않지만, 통상, 0 °C에서 200 °C의 범위에서 반응이 가능하고, 바람직하게는 0 °C 내지 50 °C이다. 반응 후의 처리는 특별히 한정되지 않지만, 반응 용액을 물 또는 얼음물에 첨가한 후, 석출된 고분자를 유기 용매에 용해하고, 헥산 등의 용매로 재침전, 여과, 건조하여 목적물을 취출하는 방법이 가능하다.

[0076] 본 발명의 화학식 6으로 표시되는 불소계 환상 화합물은 화학식 1, 화학식 2 중 어느 하나에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 화합물이다.

[0077] <화학식 6>



[0078]

[0079] 화학식 6에서, R¹ 내지 R⁴는 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3에 예시한 것과 동일하고, R⁶은 수소, 불소 원자, 할로젠 원자, 알킬기 또는 할로젠화알킬기를 나타낸다. n은 1 내지 5를 나타낸다. R⁷은 메틸렌기, 메틴기 또는 화학식 7 내지 9로 표시되는 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 그 치환기로서 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. 화학식 7에서, m은 0 내지 5를 나타낸다.

[0080] <화학식 7>



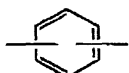
[0081]

[0082] <화학식 8>



[0083]

[0084] <화학식 9>



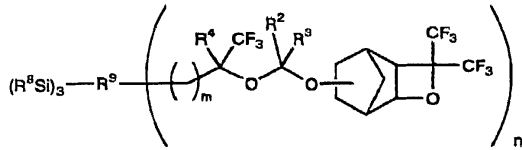
[0085]

[0086] R⁶으로서, 수소, 불소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기 등을 들 수 있고, 할로젠화알킬기로는 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 모두가 할로젠 원자로 치환된 관능기에서 모노플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 노닐플루오로부틸 등을 예시할 수 있다. R⁷로는, 메틸렌기, 메틴기, 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이지만, 투명성을 향상시키기 위해서 그 관능기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기일 수도 있다. 또한, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황

원자를 포함할 수도 있다.

[0087] 본 발명의 화학식 12로 표시되는 불소계 환상 화합물은 화학식 1, 화학식 2 중 어느 하나에 기재된 불소계 환상 화합물로부터 유도되는 화합물이다.

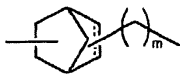
[0088] <화학식 12>



[0089]

[0090] 화학식 12에서, R¹ 내지 R⁴는 화학식 1, 화학식 2 또는 3에 예시한 것과 동일하고, R⁸은 할로겐 원자, 알콕시기를 나타낸다. n은 1 내지 5를, m은 0 내지 5를 나타낸다. R⁹은 화학식 7, 8로 표시되는 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 그 치환기로서 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자를 포함할 수도 있다. 화학식 7 중, m은 0 내지 5를 나타낸다.

[0091] <화학식 7>



[0092]

[0093] <화학식 8>



[0094]

[0095] R⁸로서, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자의 할로겐 원자와, 메톡시기, 에톡시기, n-프로피옥시기, iso-프로피옥시기, n-부톡시기 등의 알콕시기를 예시할 수 있다. R⁹로는, 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이지만, 투명성을 향상시키기 위해서, 그 관능기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 환식 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기일 수도 있다.

[0096] 이어서 본 발명에 의한 고분자 화합물에 대해서 설명한다. 본 발명의 고분자 화합물이란, 화학식 1 내지 14로 나타낸 불소 함유 환상 화합물을 단독 중합, 또는 공중합시킨 고분자 화합물이다.

[0097] 본 발명의 불소 함유 환상 화합물과 공중합 가능한 단량체는 공중합 반응성이 있으면 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로 예를 들면, 말레산 무수물, 아크릴산에스테르, 불소 함유 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 불소 함유 메타크릴산에스테르, 스티렌계 화합물, 불소 함유 스티렌계 화합물, 비닐에테르, 불소 함유 비닐에테르, 알릴에테르, 불소 함유 알릴에테르, 올레핀, 불소 함유 올레핀, 노르보르넨 화합물, 불소 함유 노르보르넨 화합물, 이산화황, 비닐실란, 불소 함유 비닐술폰으로부터 선택된 1종류 이상의 단량체와의 공중합이 바람직하다.

[0098] 본 발명에서 사용할 수 있는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르로는 에스테르 측쇄에 대해서 특별히 제한 없이 사용할 수 있지만, 공지된 화합물을 예를 들면, 메틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-프로필아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-헥실아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 등의 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬에스테르, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜기를 함유한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 또한 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드 등의 불포화 아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 알콕시실란 함유의 비닐실란, 알콕시실란 함유의 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르, tert-부틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 3-옥소시클로헥실아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 아다만틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 알킬아다만틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 시클로

헥실아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 트리시클로데카닐아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 락톤환이나 노르보르넨환 등의 환 구조를 가진 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산 등을 사용할 수 있다. 또한 α 위치에 시아노기를 함유한 상기 아크릴레이트류 화합물이나, 유사 화합물로서 말레산, 푸마르산, 말레산 무수물 등을 공중합할 수도 있다.

[0099] 또한, 본 발명에서 사용할 수 있는 불소 함유 아크릴산에스테르, 불소 함유 메타크릴산에스테르로는, 불소 원자 또는 불소 원자를 갖는 기가 아크릴의 α 위치에 함유한 단량체, 또는 에스테르 부위에 불소 원자를 함유한 치환기를 포함하는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르이며, α 위치와 에스테르부위 함께 불소를 함유한 불소 함유 화합물도 바람직하다. 또한 α 위치에 시아노기가 도입되어 있을 수도 있다. 예를 들면, α 위치에 불소가 도입된 단량체로는, 상술한 비불소계의 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르의 α 위치에 불소, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로에틸기, 노나플루오로-n-부틸기 등이 부여된 단량체가 바람직하게 이용되고, 그 경우의 에스테르 부위에는 반드시 불소를 함유할 필요는 없다. α -트리플루오로메틸아크릴산알킬에스테르를 공중합 성분으로서 사용한 경우에는, 중합체의 수율이 비교적 높으며, 얻어지는 중합체의 유기 용매에 대한 용해성이 양호하여 바람직하게 채용된다.

[0100] 한편, 그 에스테르 부위에 불소를 함유하는 단량체로는, 에스테르 부위에 퍼플루오로알킬기, 플루오로알킬기인 불소알킬기나, 에스테르 부위에 환상 구조와 불소 원자를 공존하는 단위이며, 그 환상 구조가 예를 들면 불소 원자, 트리플루오로메틸기, 헥사플루오로카르비놀기 등으로 치환된 불소 함유 벤젠환, 불소 함유 시클로펜탄환, 불소 함유 시클로헥산환, 불소 함유 시클로헥탄환 등을 갖는 단위 등을 갖는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르이다. 또한 에스테르 부위가 불소 함유의 t-부틸에스테르기인 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르 등도 사용할 수 있다. 이들 불소 함유의 관능기는 α 위치의 불소 함유 알킬기와 병용한 단량체를 사용할 수도 있다. 이러한 단위 중 특히 대표적인 것을 단량체의 형태로 예를 들면, 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필아크릴레이트, 헵타플루오로이소프로필아크릴레이트, 1,1-디히드로헵타플루오로-n-부틸아크릴레이트, 1,1,5-트리히드로옥타플루오로-n-헵틸아크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로트리데카플루오로-n-옥틸아크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로헵타데카플루오로-n-데실아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필메타크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필메타크릴레이트, 헵타플루오로이소프로필메타크릴레이트, 1,1-디히드로헵타플루오로-n-부틸메타크릴레이트, 1,1,5-트리히드로옥타플루오로-n-헵틸메타크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로트리데카플루오로-n-옥틸메타크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로헵타데카플루오로-n-데실메타크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실메틸아크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실메틸메타크릴레이트, 6-[3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필]비시클로[2.2.1]헵탈-2-일아크릴레이트, 6-[3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필]비시클로[2.2.1]헵탈-2-일 2-(트리플루오로메틸)아크릴레이트, 6-[3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필]비시클로[2.2.1]헵탈-2-일 메타크릴레이트, 1,4-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-히드록시이소프로필)시클로헥실아크릴레이트, 1,4-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-히드록시이소프로필)시클로헥실메타크릴레이트, 1,4-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-히드록시이소프로필)시클로헥실 2-트리플루오로메틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0101] 또한, 본 발명에 사용할 수 있는 스티렌계 화합물, 불소 함유 스티렌계 화합물로는 스티렌, 불소화 스티렌, 히드록시스티렌 등 이외에, 헥사플루오로카르비놀기나 그 수산기를 수식한 관능기가 1개 또는 복수개 결합한 화합물을 사용할 수 있다. 즉, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기로 수소를 치환한 스티렌 또는 히드록시스티렌, α 위치에 할로젠, 알킬기, 불소 함유 알킬기가 결합한 상기 스티렌, 퍼플루오로비닐기 함유의 스티렌 등이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0102] 또한, 비닐에테르, 불소 함유 비닐에테르, 알릴에테르, 불소 함유 알릴에테르로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 히드록시에틸기, 히드록시부틸기 등의 히드록실기를 함유할 수도 있는 알킬비닐에테르 또는 알킬알릴에테르 등을 사용할 수 있다. 또한, 시클로헥실기, 노르보르넨기, 방향환이나 그 환상 구조 내에 수소나 카르보닐 결합을 가진 환상형 비닐, 알릴에테르나, 상기 관능기의 수소의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 불소 함유 비닐에테르, 불소 함유 알릴에테르도 사용할 수 있다.

[0103] 또한, 비닐에스테르, 비닐실란, 올레핀, 불소 함유 올레핀, 노르보르넨 화합물, 불소 함유 노르보르넨 화합물이나 그 밖의 중합성 불포화 결합을 함유한 화합물이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

[0104] 올레핀으로는 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센 등을, 불소 함유 올레핀으로는 불화비닐, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌,

헥사플루오로이소부텐이나, 옥타플루오로시클로펜텐 등의 환상 올레핀 등을 예시할 수 있다.

- [0105] 노르보르넨 화합물, 불소 함유 노르보르넨 화합물은 단일핵 또는 복수개의 핵 구조를 갖는 노르보르넨 단량체이다. 이 때, 불소 함유 올레핀, 알릴알코올, 불소 함유 알릴 알코올, 호모알릴알코올, 불소 함유 호모알릴알코올이 아크릴산, α -플루오로아크릴산, α -트리플루오로메틸아크릴산, 메타크릴산, 본 명세서에서 기재된 모든 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 불소 함유 아크릴산에스테르 또는 불소 함유 메타크릴산에스테르, 2-(벤조일옥시)펜타플루오로프로판, 2-(메톡시메틸옥시)펜타플루오로프로펜, 2-(테트라히드록시피라닐옥시)펜타플루오로프로펜, 2-(벤조일옥시)트리플루오로에틸렌, 2-(메톡시메틸옥시)트리플루오로에틸렌 등의 불포화 화합물과, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔과의 디엘스-알더(Diels-Alder) 부가 반응에서 생성되는 노르보르넨 화합물이고, 3-(5-비시클로[2.2.1]헵텐-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)-2-프로판올 등을 예시할 수 있다. 또한, 이상의 공중합성 화합물은 단독 사용할 수도 있고, 2종 이상 병용할 수도 있다.
- [0106] 공중합 조성비로는 특별히 제한은 없지만, 본 발명의 불소 함유 화합물의 비율을 10 내지 100 mol % 사이에서 선택하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 30 내지 100 mol %이고, 30 mol % 미만이면 응용 분야의 과장 영역에 의해서는 충분한 투명성이나 막 형성성이 발현되지 않는다.
- [0107] 본 발명에 이러한 고분자 화합물의 중합 방법으로는, 일반적으로 사용되는 방법이면 특별히 제한되지 않지만, 라디칼 중합, 이온 중합 등이 바람직하고, 경우에 따라 배위 음이온 중합, 리빙 음이온 중합, 양이온 중합, 개환 복분해 (metathesis) 중합, 비닐렌 중합 등을 사용할 수도 있다.
- [0108] 라디칼 중합은 라디칼 중합 개시제 또는 라디칼 개시원의 존재하에 괴상 중합, 용액 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합 등의 공지된 중합 방법에 의해, 회분식, 반연속식 또는 연속식 중 어느 하나의 조작으로 행할 수도 있다.
- [0109] 라디칼 중합 개시제로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 아조계 화합물, 과산화물계 화합물, 산화환원계 화합물을 들 수 있고, 특히 아조비스이소부티로니트릴, t-부틸퍼옥시피발레이트, 디-t-부틸퍼옥시드, i-부틸퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, 숙신산퍼옥시드, 디신나밀퍼옥시드, 디-n-프로필퍼옥시디카르보네이트, t-부틸퍼옥시알릴 모노카르보네이트, 과산화벤조일, 과산화수소, 과황산암모늄 등이 바람직하다.
- [0110] 중합 반응에 사용하는 반응 용기는 특별히 한정되지 않는다. 중합 용매로는, 라디칼 중합을 저해하지 않는 것이 바람직하고, 대표적인 것으로는 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸 등의 에스테르계, 아세톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계, 톨루엔, 시클로헥산 등의 탄화수소계, 메탄올, 이소프로필 알코올, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 등의 알코올계 용제 등이 있다. 또한 물, 에테르계, 환상 에테르계, 프론계, 방향족계 등의 여러 가지 용매를 사용할 수도 있다. 이들 용제는 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합하여도 사용할 수 있다. 또한, 머캅탄과 같은 분자량 조정제를 병용할 수도 있다. 중합 반응의 반응 온도는 라디칼 중합 개시제 또는 라디칼 중합 개시원에 따라 적절하게 변경되고, 통상은 20 내지 200 °C가 바람직하며, 특히 30 내지 140 °C가 바람직하다.
- [0111] 한편, 개환 복분해 중합은 공촉매의 존재하에, IV, V, VI, VII속의 전이 금속 촉매를 사용할 수 있고, 용매 존재하에 공지된 방법을 사용할 수도 있다.
- [0112] 중합 촉매로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 Ti계, V계, Mo계, W계 촉매를 들 수 있고, 특히 염화티탄(IV), 염화바나듐(IV), 바나듐트리스아세틸아세토네이트, 바나듐비스아세틸아세토네이트디클로라이드, 염화몰리브덴(VI), 염화텅스텐(VI) 등이 바람직하다. 촉매량으로는, 사용 단량체에 대하여 10 mol % 내지 0.001 mol %, 바람직하게는 1 mol % 내지 0.01 mol %이다.
- [0113] 공촉매로는, 알킬알루미늄, 알킬주석 등을 들 수 있고, 특히 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-2-메틸부틸알루미늄, 트리-3-메틸부틸알루미늄, 트리-2-메틸펜틸알루미늄, 트리-3-메틸펜틸알루미늄, 트리-4-메틸펜틸알루미늄, 트리-2-메틸헥실알루미늄, 트리-3-메틸헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 등의 트리알킬알루미늄류, 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디이소프로필알루미늄클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드 등의 디알킬알루미늄할라이드류, 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디요다이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 이소프로필알루미늄디클로라이드, 부틸알루미늄디클로라이드, 이소부틸알루미늄디클로라이드 등의 모노알킬알루미늄할라이드류, 메틸알루미늄세스키클로라이드, 에틸알루미늄세스키클로라이드, 프로필알루미늄세스키클로라이드, 이소부틸알루미늄세스키클로라이드 등의 알킬알루미늄세스키클로라이드류 등의 알루미늄계나, 테트라-n-부틸주석, 테트라페닐주석, 트리페닐클로로주석 등을 예시할 수 있다. 공촉매량은 전이 금속 촉매에 대하여 몰비로, 100 당량 이하, 바람직하게는 30 당량 이하의 범위이다.
- [0114] 또한, 중합 용매로는 중합 반응을 저해하지 않을 수 있고, 대표적인 것으로 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠,

디클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소계, 헥산, 헵탄, 시클로헥산 등의 탄화수소계, 사염화탄소, 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄 등의 할로겐화탄화수소 등을 예시할 수 있다. 또한, 이들 용제는 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합하여도 사용할 수 있다. 반응 온도는 통상 -70 내지 200 °C가 바람직하고, 특히 -30 내지 60 °C가 바람직하다.

[0115] 비닐렌 중합은, 공축매 존재하에 철, 니켈, 로듐, 팔라듐, 백금 등의 VIII족의 전이 금속 촉매나, 지르코늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐 등의 IVB 내지 VIB족의 금속 촉매를 사용할 수 있고, 용매 존재하에 공지된 방법을 사용할 수도 있다.

[0116] 중합 촉매로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 특히 철(II)클로라이드, 철(III)클로라이드, 철(II)브로마이드, 철(III)브로마이드, 철(II)아세테이트, 철(III)아세틸아세토네이트, 페로센, 니켈로센, 니켈(II)아세테이트, 니켈브로마이드, 니켈클로라이드, 디클로로헥실니켈아세테이트, 니켈라테이트, 니켈옥시드, 니켈테트라플루오로보레이트, 비스(알릴)니켈, 비스(시클로펜타디에닐)니켈, 니켈(II)헥사플루오로아세틸아세토네이트테트라히드레이트, 니켈(II)트리플루오로아세틸아세토네이트디히드레이트, 니켈(II)아세틸아세토네이트테트라히드레이트, 염화로듐(III), 로듐트리스(트리페닐포스핀)트리클로라이드, 팔라듐(II)비스(트리플루오로아세테이트), 팔라듐(II)비스(아세틸아세토네이트), 팔라듐(II)2-에틸헥사노에이트, 팔라듐(II)브로마이드, 팔라듐(II)클로라이드, 팔라듐(II)요오다이드, 팔라듐(II)옥시드, 모노아세토니트릴트리스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)테트라플루오로보레이트, 테트라키스(아세토니트릴)팔라듐(II)테트라플루오로보레이트, 디클로로비스(아세토니트릴)팔라듐(II), 디클로로비스(벤조니트릴)팔라듐(II), 팔라듐아세틸아세토네이트, 팔라듐비스(아세토니트릴)디클로라이드, 팔라듐비스(디메틸술폭시드)디클로라이드, 팔라듐비스(트리에틸포스핀)히드로브로마이드 등의 VIII족의 전이 금속류나, 염화바나듐(IV), 바나듐트리아세틸아세토네이트, 바나듐비스아세틸아세토네이트디클로라이드, 트리메톡시(펜타메틸시클로펜타디에닐)티타늄(IV), 비스(시클로펜타디에닐)티타늄디클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드 등의 IVB 내지 VIB족의 전이 금속류가 바람직하다. 촉매량으로는, 사용 단량체에 대하여 10 mol % 내지 0.001 mol %, 바람직하게는 1 mol % 내지 0.01 mol %이다.

[0117] 공축매로는 알킬알루미늄옥산, 알킬알루미늄 등을 들 수 있고, 특히 메틸알루미늄옥산(MAO)이나, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-2-메틸부틸알루미늄, 트리-3-메틸부틸알루미늄, 트리-2-메틸펜틸알루미늄, 트리-3-메틸펜틸알루미늄, 트리-4-메틸펜틸알루미늄, 트리-2-메틸헥실알루미늄, 트리-3-메틸헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 등의 트리알킬알루미늄류, 디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디이소프로필알루미늄클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드 등의 디알킬알루미늄할라이드류, 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디요오다이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 이소프로필알루미늄디클로라이드, 부틸알루미늄디클로라이드, 이소부틸알루미늄디클로라이드 등의 모노알킬알루미늄할라이드류, 메틸알루미늄세스키클로라이드, 에틸알루미늄세스키클로라이드, 프로필알루미늄세스키클로라이드, 이소부틸알루미늄세스키클로라이드 등의 알킬알루미늄세스키클로라이드류 등을 예시할 수 있다. 공축매량은 메틸알루미늄옥산의 경우, Al 환산으로 50 내지 500 당량, 그 밖에 알킬알루미늄의 경우, 전이 금속 촉매에 대하여 몰비로, 100 당량 이하, 바람직하게는 30 당량 이하의 범위이다.

[0118] 또한, 중합 용매로는 중합 반응을 저해하지 않을 수 있고, 대표적인 것으로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소계, 헥산, 헵탄, 시클로헥산 등의 탄화수소계, 사염화탄소, 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄 등의 할로겐화탄화수소계, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, N-시클로헥실피롤리돈 등을 예시할 수 있다. 또한, 이들 용제는 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합하여도 사용할 수 있다. 반응 온도는 통상 -70 내지 200 °C가 바람직하고, 특히 -40 내지 80 °C가 바람직하다.

[0119] 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명에 이러한 고분자 화합물의 용액 또는 분산액으로부터, 매질인 유기 용매 또는 물을 제거하는 방법으로는, 공지된 방법을 모두 이용할 수 있지만, 예를 들면 재침전 여과 또는 감압하에서의 가열 유출 등의 방법이 있다.

[0120] 본 발명의 고분자 화합물의 수 평균 분자량으로는, 통상 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 3,000 내지 50,000의 범위가 적절하다.

[0121] 이어서 본 발명에 의한 응용 분야에 대해서 기술한다. 본 발명은 코팅 용도를 기본으로 하고 있고, 통상은 본 발명의 고분자 화합물을 유기 용매에 용해시켜 막 형성시킴으로써 응용에 제공한다. 따라서, 사용하는 유기 용매로는 고분자 화합물이 가용이면 특별히 제한되지 않지만, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 메틸이소아밀

케톤, 2-헵타논 등의 케톤류나 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 모노아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 모노아세테이트, 디프로필렌글리콜 또는 디프로필렌글리콜 모노아세테이트의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 또는 모노페닐에테르 등의 다가 알코올류 및 그 유도체나, 디옥산과 같은 환식 에테르류나 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸 등의 에스테르류, 크실렌, 톨루엔 등의 방향족계 용매, 프론, 대체 프론, 퍼플루오로 화합물, 헥사플루오로이소프로필 알코올 등의 불소계 용제, 도포성을 높일 목적으로 고비점 약용제인 터펜계의 석유 나프타(naphtha) 용매나 파라핀계 용매 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0122] 본 발명에 의한 레지스트 재료로는, 산의 작용에 의해 알칼리 수용액에 대한 용해성이 변화하는 용해 억제제와 고분자 화합물 모두를 함유하는 것, 또는 고분자 화합물에 용해 억제제가 조립된 것이고, 이들은 특히 포지티브형 레지스트 재료로서 바람직하고, 최근 반도체의 미세화에 대응한 248 nmKrF 또는 193 nmArF 엑시머 레이저 또는 157 nm로 대표되는 진공 자외 영역의 F₂ 레이저용 포지티브형 레지스트, 전자빔 레지스트, X선용 레지스트로서도 바람직하다. 즉, 산의 작용에 의해 알칼리성 수용액에 대한 용해성이 변화하는 용해 억제제는 헥사플루오로카르비닐기의 1개 이상이 산불안정기가 되도록한 것이지만, 그 구조는 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 일반적인 산불안정기로는 상술한 산불안정기이고, 산에 의해서 절단되는 관능기이다. 이러한 용해 억제제를 사용한 고분자 화합물은 활성 에너지선이 조사되기 전에는 알칼리성 수용액에 불용 또는 난용이며, 활성 에너지선을 조사함으로써 산 발생제로부터 발생한 산에 의해 가수분해되어 알칼리성 수용액에 대하여 용해성을 나타낸 바와 같이 된다.

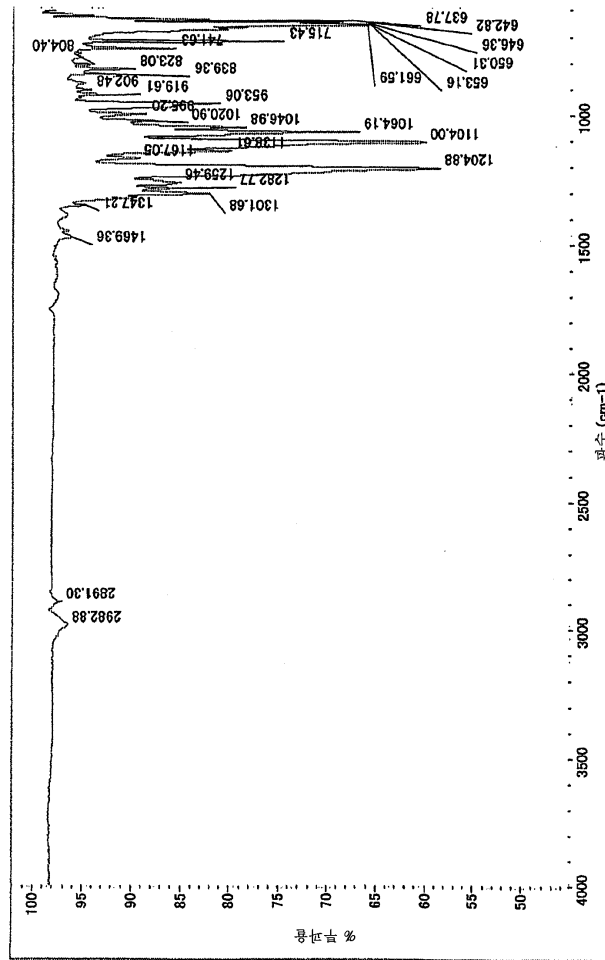
[0123] 본 발명 조성물에 사용되는 광산 발생제에 대해서는 특별히 제한은 없고, 화학 증폭형 레지스트의 산 발생제로서 사용되는 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 이러한 산 발생제의 예로는, 비스ulf포닐디아조메탄류, 니트로벤질 유도체류, 오늄염류, 할로겐 함유 트리아진 화합물류, 시아노기 함유 옥심술포네이트 화합물류, 그 밖의 옥심술포네이트 화합물 등을 들 수 있다. 이들 산 발생제는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있으며, 그 함유량은 고분자 화합물 100 중량부에 대하여, 통상 0.5 내지 20 중량부의 범위에서 선택된다. 이 양이 0.5 중량부 미만이면 상 형성성이 불충분하고, 20 중량부를 초과하면 균일한 용액이 형성되기 어려우며, 보존 안정성이 저하하는 경향이 나타난다.

[0124] 본 발명의 레지스트의 사용 방법으로는, 종래의 포토레지스트 기술의 레지스트 패턴 형성 방법이 사용되지만, 바람직하게 행하기 위해서는, 우선 실리콘 웨이퍼와 같은 지지체 상에 레지스트 조성물의 용액을 스핀너 등으로 도포하고, 건조시켜 감광층을 형성시키고, 이것에 노광 장치 등에 의해 엑시머 레이저광을 원하는 마스크 패턴을 통하여 조사한 후, 가열한다. 계속해서 이것을 현상액, 예를 들면 0.1 내지 10 중량 % 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액과 같은 알칼리성 수용액 등을 사용하여 현상 처리한다. 이 형성 방법으로 마스크 패턴에 충실한 패턴을 얻을 수 있다.

[0125] 본 발명의 응용 분야는, 추가로 원하는 경우에 따라 혼화성이 있는 첨가물, 예를 들면 부가적 수지, 억제제, 가소제, 안정제, 착색제, 계면활성제, 증점제, 레벨링제, 소포제, 상용화제, 밀착제, 산화 방지제 등의 여러 가지 첨가제를 함유시킬 수 있다.

도면

도면1



도면2

