



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월11일

(11) 등록번호 10-0756400

(24) 등록일자 2007년08월31일

(51) Int. Cl.

C07D 307/00(2006.01) C07D 307/93(2006.01)

G03F 7/004(2006.01) G03F 7/039(2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7006877(분할)

(22) 출원일자 2007년03월26일

심사청구일자 2007년03월26일

번역문제출일자 2007년03월26일

(65) 공개번호 10-2007-0038581

공개일자 2007년04월10일

(62) 원출원 특허 10-2005-7019871

원출원일자 2005년10월19일

심사청구일자 2005년10월19일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/004007

국제출원일자 2004년03월24일

(87) 국제공개번호 WO 2004/096786

국제공개일자 2004년11월11일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00120921 2003년04월25일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

J. Photopolm. Sci. Technol., 15, 655-666, 2002

J. Photopolm. Sci. Technol., 14, 603-611, 2001

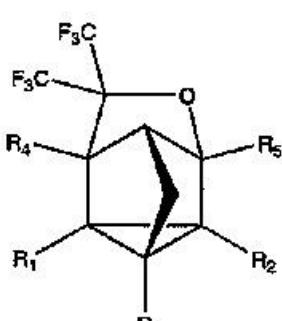
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 최원철

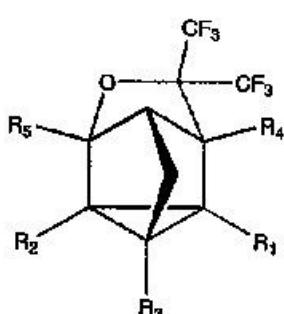
(54) 함불소 환상화합물, 함불소 중합성 단량체, 함불소고분자화합물 및 이를 이용한 레지스트 재료 및 패턴형 성방법

(57) 요 약

본 발명은 노르보르나디엔류와 헥사플루오로아세톤으로부터 유도되는 옥사시클로펜탄 또는 옥사시클로부탄 구조를 갖는 신규한 함불소 환상화합물에 관한 것이다. 상기 화합물은 하기 구조식(1) 또는 (2)로 표시되며, 나아가, 본 발명은 상기 함불소 환상화합물 또는 그 유도체를 이용하여 중합 또는 공중합된 함불소 고분자화합물에 관한 것이다. 상기와 같은 함불소 고분자화합물을 이용함으로써, 우수한 레지스트 재료 및 이를 이용한 미세 패턴 형성방법을 제공할 수 있다.



(1)



(2)

(72) 발명자

카와무라 카즈노리

일본국 350-1151 사이타마 카와고에-시, 이마푸쿠
나카다이, 2805센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 화
학연구센터 내

고바야시 사토루

일본국 350-1151 사이타마 카와고에-시, 이마푸쿠
나카다이, 2805센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 화
학연구센터 내

미야자와 사토루

일본국 350-1151 사이타마 카와고에-시, 이마푸쿠
나카다이, 2805센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 화
학연구센터 내

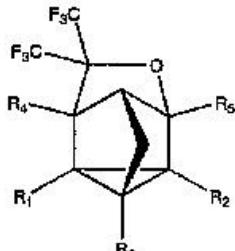
마에다 카즈히코

일본국 101-0054 도쿄 치요다-구, 간다니시키초 3
-쵸메, 7-1센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내

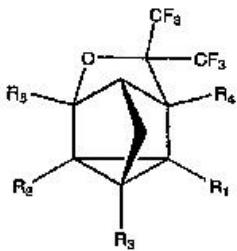
특허청구의 범위

청구항 1

하기 구조식(1) 또는 (2)로 표시되는 합불소 환상화합물.



(1)

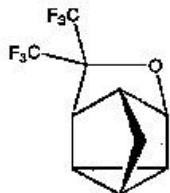


(2)

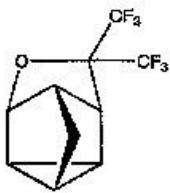
상기 구조식 (1), (2)에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 각각은 독립적으로 수소, 알킬기, 수산기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 카비놀기, 헥사플루오로카비놀기로 이루어지는 군에서 선택된다. 구조식 중에 포함되는 헥사플루오로카비놀기는 그 일부 또는 전부가 보호될 수 있고, 보호기로서는 탄소수 1 내지 25의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서, 불소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 카르보닐 결합 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

청구항 2

하기 구조식(3) 또는 (4)로 표시되는 합불소 환상화합물.



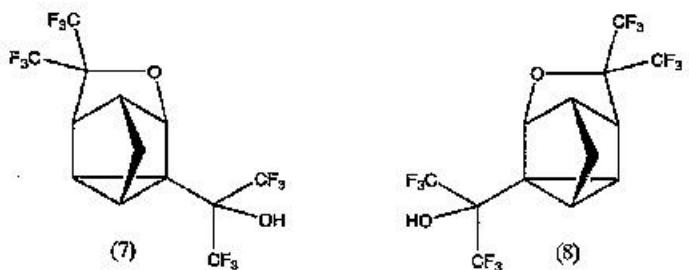
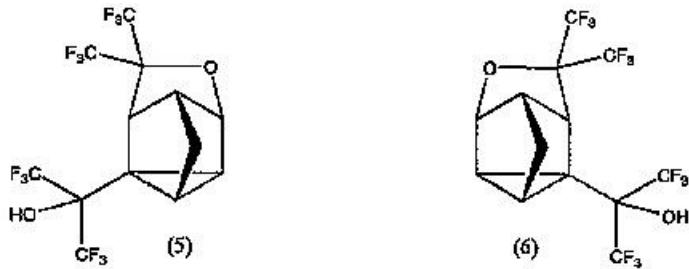
(3)



(4)

청구항 3

하기 구조식(5) 내지 (8) 중 어느 하나로 표시되는 함불소 환상화합물.



청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 함불소 환상화합물에 함유되는 헥사플루오로카비놀기의 일부 또는 전부가 산불안정기로 보호되는 함불소 환상화합물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 함불소 환상화합물을 이용하여 중합 또는 공중합에 의하여 제조되는 함불소 고분자화합물.

청구항 6

제5항의 함불소 고분자화합물을 이용하는 레지스트 재료.

청구항 7

제6항의 레지스트 재료를 이용하는 패턴 형성방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 신규한 함불소 환상화합물 및 이를 이용한 고분자화합물, 특히 최근에 활발하게 연구되고 있는 전공자외파장 영역의 레지스트 재료 및 패턴 형성방법에 관한 것이다.
- <2> 함불소 화합물은 불소가 가지는 발수성(撥水性), 발유성(撥油性), 저흡수성, 내열성, 내부식성, 투명성, 감광성, 저굴절률성, 저유전성 등의 특징으로부터 첨단 재료 분야를 중심으로 폭넓은 응용분야에서 사용 또는 개발이 계속되고 있다. 특히 각 파장에 있어서의 투명성 거동의 특징을 살린 경우, 코팅 분야에서 응용되고 있고, 저굴절률성과 가시광의 투명성을 응용한 반사 방지막, 고파장대(광통신 파장대)에서의 투명성을 응용한 광디바이스, 자외선 영역(특히 전공 자외파장역)에서의 투명성을 응용한 레지스트 재료 등의 분야에서 활발한 연구개발이 수행되고 있다. 이를 응용분야에 있어서 공통적인 고분자 설계로서는, 가능한 한 많은 불소를 도입함으로써 각 사용 파장에서의 투명성을 실현하면서, 기관과의 밀착성, 높은 유리 전이점(경도)을 실현시키

도록 하는 것이다. 그러나, 재료 설계로서 불소 함량을 높이는 연구에 의해 각 과장에서의 투명성을 높이는 것은 여러 가지로 제안되고 있지만, 불소 함유 단량체 그 자체에 친수성, 밀착성을 동시에 높이는 연구나 높은 유리전이온도(T_g)를 얻는 연구를 하고 있는 예는 적다. 최근 들어, 특히 진공 자외선 영역의 차세대 F_2 레지스트 분야에 있어서, 히드록실기 함유의 불소계 스티렌(T. H. Fedynyshyn, A. Cabral, et al, J. Photopolym. Sci. Technol., 15, 655-666(2002) 참조)과 히드록실기 함유의 불소계 노르보르넨 화합물(Ralph R. Dammel, Raj Sakamuri, et al, J. Photopolym. Sci. Technol., 14, 603-611(2001) 참조)이 발표됨으로써, 불소를 함유하고, 동시에 히드록실기의 극성을 공존시키는 안을 검토하게 되었다. 그러나, 아직 자외선에서의 투명성과 에칭 내성 간의 양립가능성이 불충분하여 개선되어야 할 요인이 많다. 또한, 중합 반응성에 대해서도 종래의 함불소 노르보르넨 화합물은 노르보르넨 환(環)에 직접 불소 원자, 트리플루오로메틸기 등의 전자흡인성기(electron-attracting group)를 가지므로, 중합가능성의 이중결합의 전자밀도가 저하된다. 따라서, 수율이 낮거나 재료로서 충분한 분자량을 얻을 수 없다는 고분자화합물의 합성 면에서도 문제가 있다. 따라서 이들 기존의 화합물이 발휘할 수 있는 기능은 반드시 충분한 것은 아니므로, 나아가 우수한 고분자화합물을 효율 좋게 제공할 수 있는 신규한 단량체 또는 그 원료의 창출이 요망되어 왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<3>

본 발명의 목적은 신규한 함불소 환상화합물, 함불소 중합성 단량체, 함불소 고분자화합물을 제공하고, 자외선 영역에서부터 근적외선 영역에 이르기까지의 폭넓은 과장 영역에서 높은 투명성을 가지며, 또 기판과의 높은 밀착성 및 성막성(film-forming property), 높은 에칭 내성을 겸비한 레지스트 재료, 이를 이용한 패턴 형성방법을 제공하는 것이다.

<4>

본 발명자들은 상기의 과제를 해결하기 위해 예의검토를 거듭한 결과, 노르보르나디엔류와 헥사플루오로아세톤으로부터 유도되는 옥사시클로펜탄 또는 옥사시클로부탄 구조를 갖는 신규한 함불소 환상화합물을 발견하고, 이 불소계 환상화합물, 혹은 그 유도체를 이용하여 중합 또는 공중합된 함불소 고분자화합물을 합성하여, 높은 불소 함량을 가짐으로써 자외선 영역에서부터 근적외선 영역에 이르기까지의 폭넓은 과장 영역에서 높은 투명성을 가지고, 또 기판과의 높은 밀착성 및 성막성을 겸비하며, 다환식 구조를 가지게 함으로써 높은 에칭 내성을 갖는 레지스트 재료, 이를 이용한 패턴 형성방법을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

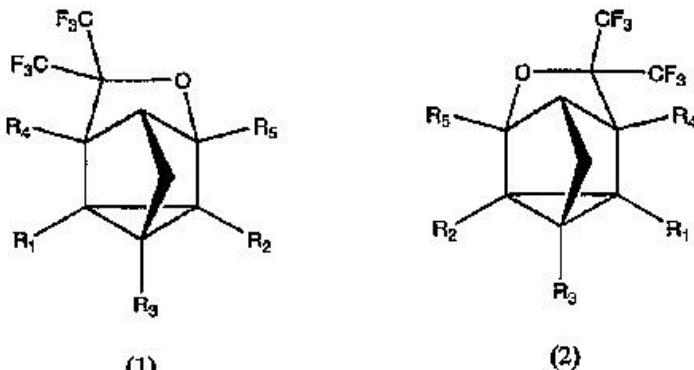
발명의 구성 및 작용

<5>

즉, 본 발명은 함불소 환상화합물, 함불소 중합성 단량체, 함불소 고분자화합물 및 이를 이용한 레지스트 재료 및 패턴 형성방법을 제공한다.

<6>

본 발명의 제 1의 특징에 의하면, 하기 구조식(1) 또는 (2)로 표시되는 함불소 환상화합물을 제공한다.

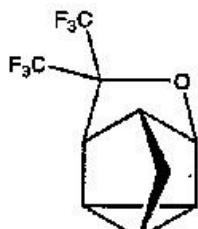


<7>

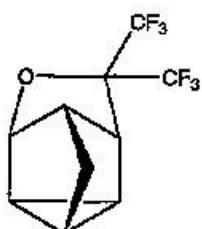
상기 구조식 (1), (2)에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 각각은 독립적으로 수소, 알킬기, 수산기, 할로겐 원자, 할로겐화알킬기, 카비놀기, 헥사플루오로카비놀기로 이루어지는 군에서 선택된다. 구조식 중에 포함되는 헥사플루오로카비놀기는 그 일부 또는 전부가 보호될 수 있고, 보호기로서는 탄소수 1~25의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서, 불소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 카르보닐 결합 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

<9>

본 발명의 제 2의 특징에 의하면, 하기 구조식(3) 또는 (4)로 표시되는 함불소 환상화합물을 제공한다.



(3)

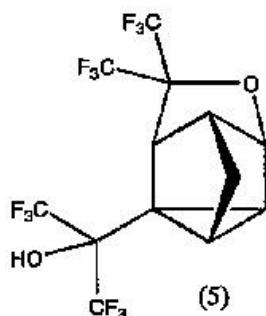


(4)

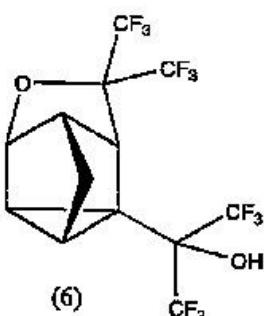
<10>

<11>

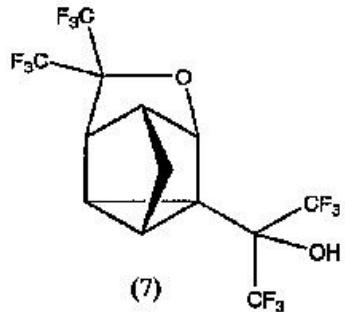
본 발명의 제 3의 특징에 의하면, 하기 구조식(5) ~ (8) 중 어느 하나로 표시되는 함불소 환상화합물을 제공한다.



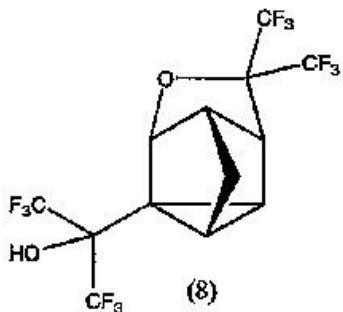
(5)



(6)



(7)

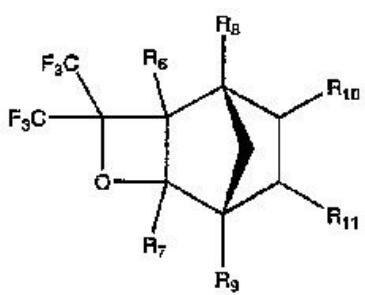


(8)

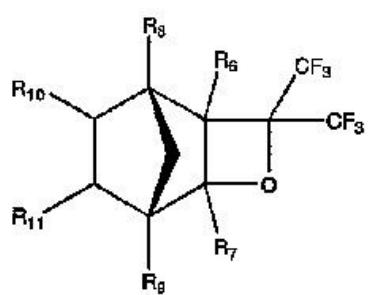
<12>

<13>

본 발명의 제 4의 특징에 의하면, 구조식(1) 내지 (8) 중 어느 하나로 표시되는 함불소 환상화합물로부터 유도되는 하기 구조식(9) 또는 (10)으로 표시되는 함불소 환상화합물을 제공한다.



(9)



(10)

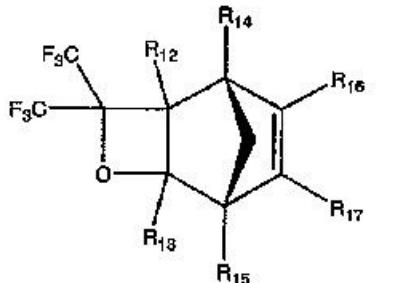
<14>

<15>

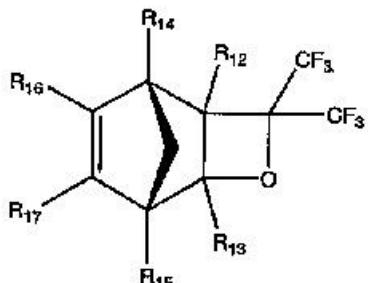
상기 구조식 (9), (10)에서, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ 각각은 독립적으로 수소, 알킬기, 할로겐화알킬기, 수산기, 알킬옥시기, 할로겐화알킬옥시기, 미캡토기, 알킬티오기, 할로겐화알킬티오기, 셀록시기, 알킬설포닐옥

시기, 할로겐화알킬설포닐옥시기, 알킬실릴기, 할로겐화알킬실릴기, 알콕시실릴기, 할로겐 원자, 아미노기, 알킬아미노기, 카비놀기, 헥사플루오로카비놀기로 이루어지는 군에서 선택된다. 상기에서 헥사플루오로카비놀기는 그 일부 또는 전부가 보호될 수 있고, 보호기로서는 탄소수 1~25의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서, 불소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 카르보닐 결합 중 적어도 하나를 포함할 수도 있다.

<16> 본 발명의 제 5의 특징에 의하면, 구조식(1) ~ (10) 중 어느 하나에 의해 표시되는 함불소 환상화합물로부터 유도되는 하기 구조식(11) 또는 (12)로 표시되는 함불소 환상화합물을 제공한다.



(11)



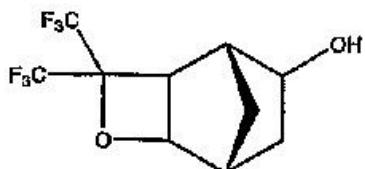
(12)

<17>

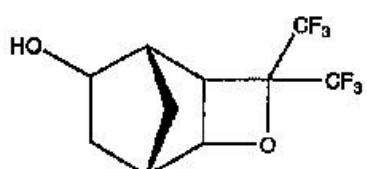
상기 구조식(11), (12)에서, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇ 각각은 독립적으로 수소, 알킬기, 할로겐화알킬기, 수산기, 알킬옥시기, 할로겐화알킬옥시기, 머캅토기, 알킬티오기, 할로겐화알킬티오기, 설포시기, 알킬설포닐옥시기, 할로겐화알킬설포닐옥시기, 알킬실릴기, 할로겐화알킬실릴기, 알콕시실릴기, 할로겐 원자, 아미노기, 알킬아미노기, 카비놀기, 헥사플루오로카비놀기를 나타낸다. 상기에서 헥사플루오로카비놀기는 그 일부 또는 전부가 보호될 수 있고, 보호기로서는 탄소수 1~25의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서, 불소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 카르보닐 결합 중 적어도 하나를 포함할 수도 있다.

<18>

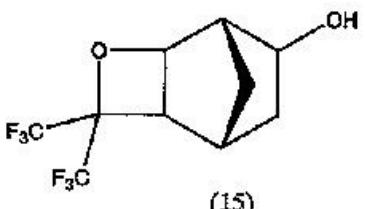
본 발명의 제 6의 특징에 의하면, 하기 구조식(13) ~ (16) 중 어느 하나로 표시되는 함불소 환상화합물을 제공한다.



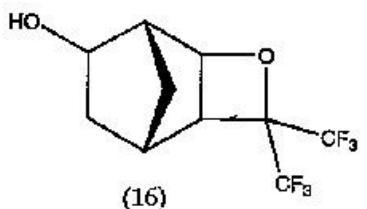
(13)



(14)



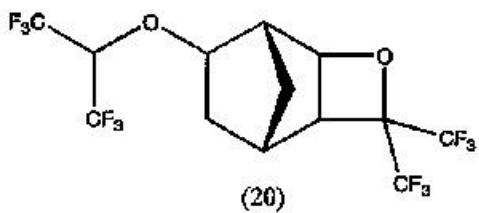
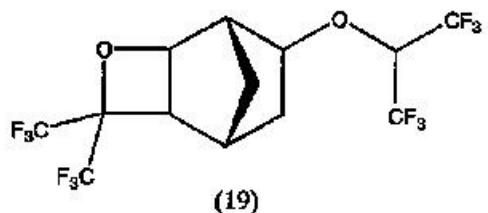
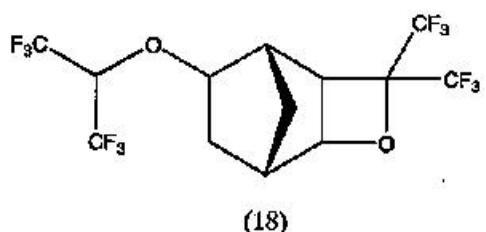
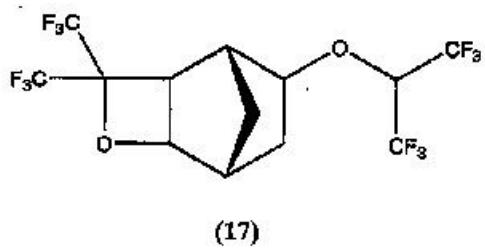
(15)



(16)

<20>

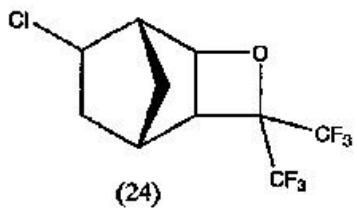
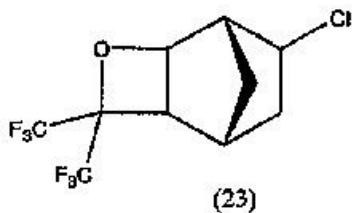
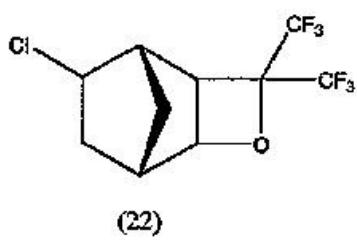
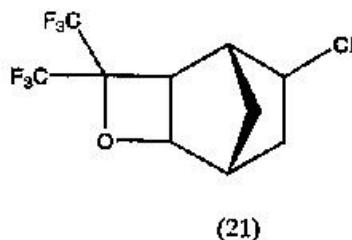
본 발명의 제 7의 특징에 의하면, 하기 구조식(17) ~ (20) 중 어느 하나로 표시되는 함불소 환상화합물을 제공한다.



<22>

<23>

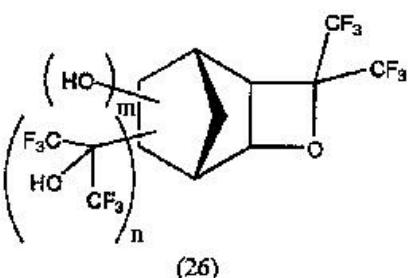
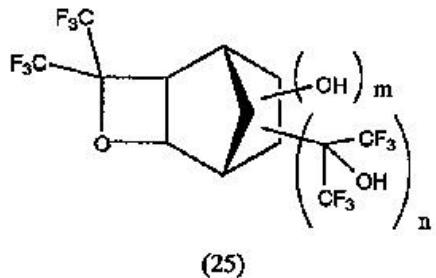
본 발명의 제 8의 특징에 의하면, 하기 구조식(21) ~ (24) 중 어느 하나로 표시되는 함불소 환상화합물을 제공한다.



<24>

<25>

본 발명의 제 9의 특징에 의하면, 하기 구조식(25) 또는 (26)으로 표시되는 수산기 또는 헥사플루오로카비놀기 를 적어도 1개 함유하는 함불소 환상화합물을 제공한다.



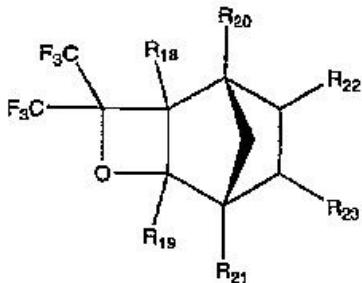
<26>

<27>

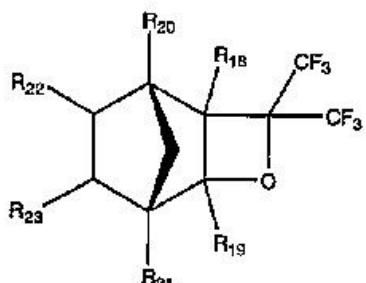
상기 구조식 (25), (26)에서, “ $m+n$ ”은 1 이상 4 이하의 정수를 나타낸다. 구조식 중에 포함되는 수산기, 헥사 플루오로카비놀기는 그 일부 또는 전부가 보호될 수 있으며, 보호기로서는 탄소수 1~25의 직쇄상, 분쇄상 (branched) 또는 환상의 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서, 불소 원자, 산소 원자, 질소

원자, 카르보닐 결합 중 적어도 하나를 포함할 수도 있다.

<28> 본 발명의 제 10의 특징에 의하면, 구조식(1) ~ (26) 중 어느 하나로 표시되는 함불소 환상화합물로부터 유도되는 하기 구조식(27) 또는 구조식(28)로 표시되는 함불소 중합성 단량체를 제공한다.



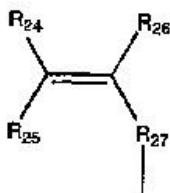
(27)



(28)

<29>

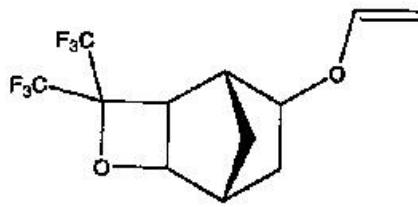
<30> 상기 구조식(27), (28)에서, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ 중 어느 하나가 구조식(29)로 표시되는 중합성기이고, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ 중 중합성기 이외의 작용기는 수소, 알킬기, 할로겐화알킬기, 수산기, 알킬옥시기, 할로겐화알킬옥시기, 머캅토기, 알킬티오기, 할로겐화알킬티오기, 설픽시기, 알킬설포닐옥시기, 할로겐화알킬설포닐옥시기, 알킬실릴기, 할로겐화알킬실릴기, 알록시실릴기, 할로겐 원자, 아미노기, 알킬아미노기, 카비놀기, 헥사플루오로카비놀기로 이루어지는 군에서 선택된다. 상기에서 구조식(27) 및 (28)에 함유되는 헥사플루오로카비놀기는 그 일부 또는 전부가 보호될 수 있고, 보호기로서는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서, 불소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 카르보닐 결합 중 적어도 하나를 포함할 수도 있다. 상기 구조식(29)에서, R₂₄, R₂₅, R₂₆ 각각은 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1~25의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 알킬기 또는 불소화된 알킬기이다. R₂₇은 단일 결합 또는 메틸렌기, 탄소수 2~20의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 알킬렌기, 탄소수 2~20의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 불소화된 알킬렌기, 산소 원자, 황 원자, -(C=O)O-, -O(C=O)-, 또는 디알킬실릴렌기를 나타낸다.



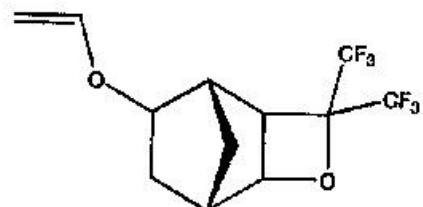
(29)

<31>

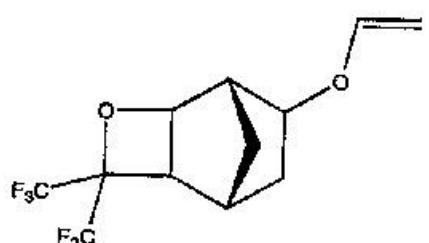
<32> 본 발명의 제 11의 특징에 의하면, 하기 구조식(30) ~ (33) 중 어느 하나로 표시되는 함불소 중합성 단량체를 제공한다.



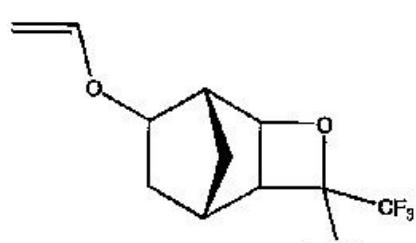
(30)



(31)



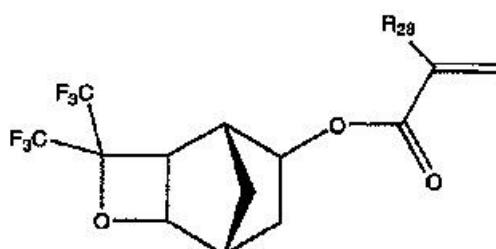
(32)



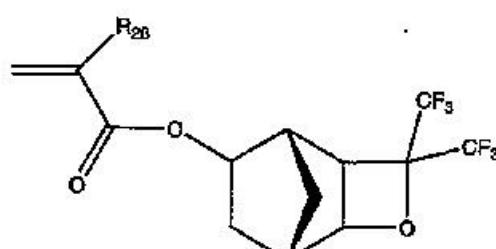
(33)

<33>

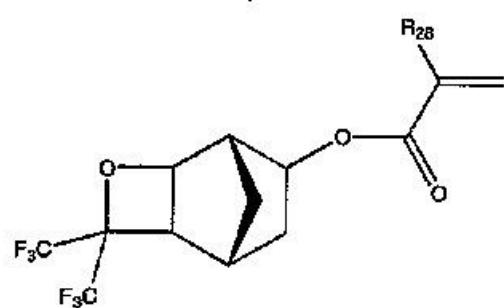
<34> 본 발명의 제 12의 특징에 의하면, 하기 구조식(34) ~ (37) 중 어느 하나로 표시되는 함불소 중합성 단량체를 제공한다.



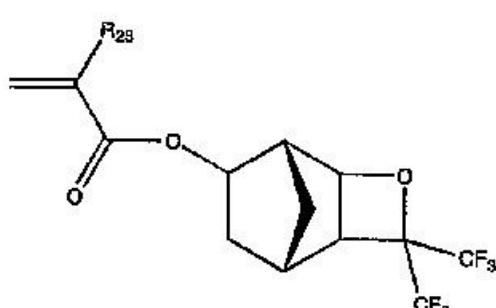
(34)



(35)



(36)

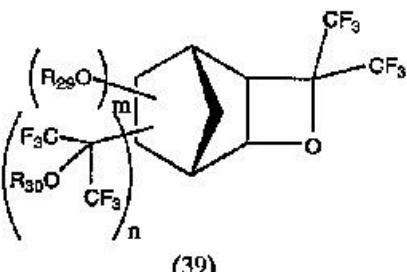
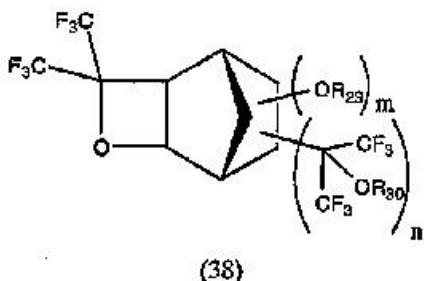


(37)

<35>

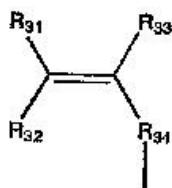
<36> 상기 구조식(34) ~ (37)에서, 각각의 R28은 독립적으로 수소, 메틸기, 불소 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.

<37> 본 발명의 제 13의 특징에 의하면, 하기 구조식(38) 또는 (39)로 표시되는 적어도 1개의 중합성기를 함유하는 함불소 환상화합물을 제공한다.



<38>

<39> 상기 구조식(38), (39)에서, “ $m+n$ ”은 1 이상 4 이하의 정수를 나타내고, R_{29} 및 R_{30} 중 적어도 하나는 구조식(40)으로 표시되는 중합성기이며, R_{29} 및 R_{30} 중 중합성기 이외의 기는 수소 또는 보호기를 나타낸다. 보호기로서는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기를 포함하는 기로서, 불소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 카르보닐 결합 중 적어도 하나를 포함할 수도 있다. 하기 구조식(40)에서, R_{31} , R_{32} , R_{33} 의 각각은 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1~25의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 알킬기 또는 불소화된 알킬기이다. R_{34} 는 단일 결합 또는 메틸렌기, 탄소수 2~20의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 알킬렌기, 탄소수 2~20의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 불소화된 알킬렌기, 카르보닐기, 디알킬실릴렌기를 나타낸다.



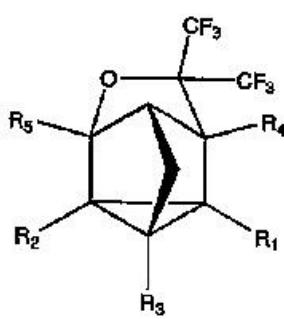
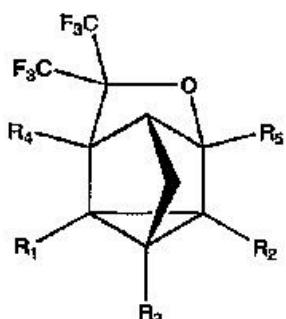
(40)

<40>

<41> 본 발명은 신규한 함불소 환상화합물, 함불소 중합성 단량체, 함불소 고분자화합물을 제공하고, 신규한 함불소 환상화합물을 이용하여 합성한 고분자화합물은 자외선 영역에서부터 근적외선 영역에 이르기까지의 폭넓은 파장 영역에서 높은 투명성을 가지고, 동시에 기관과의 높은 밀착성 및 성막성, 높은 에칭 내성을 겸비한 레지스트 재료에 적합하며, 특히 진공 자외파장 영역의 포토레지스트 재료에 적합하다. 더욱이, 이를 이용한 패턴 형성 방법은 고해상의 패턴 형상의 형성에 적합하다.

<42>

이하, 본 발명의 함불소 환상화합물에 대해서 설명한다. 본 발명의 구조식(1) 또는 (2)로 표시되는 화합물은 노르보르나디엔류와 헥사플루오로아세톤으로부터 유도되는 옥사시클로펜탄 구조를 갖는 신규한 함불소 환상화합물이다.



<43>

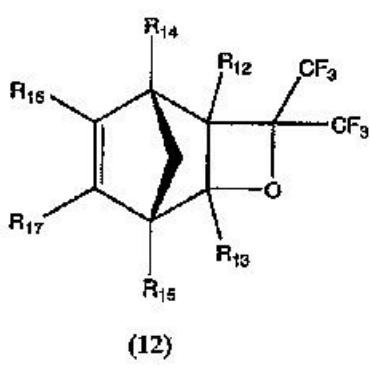
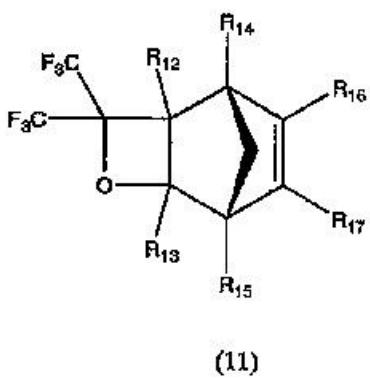
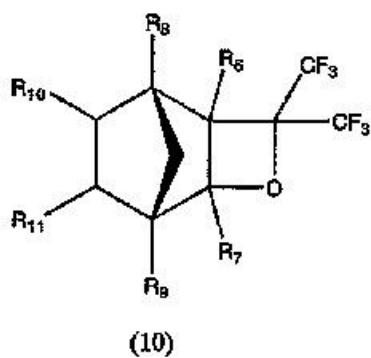
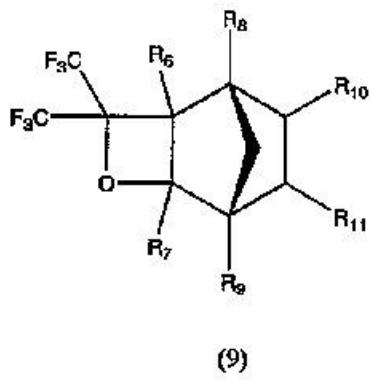
<44> 일반적으로, 불소 함유량의 증가와 함께 자외선 영역에서부터 근적외선 영역에 이르기까지의 폭넓은 파장 영역

에서의 투명성이 향상되고, 굴절률의 저하가 유발되는 것으로 알려져 있다. 반면에, 불소 함유량이 증가함으로써 기관과의 밀착성 및 성막성 역시 저하된다. 그러나, 구조식(1) 또는 (2)로 표시되는 화합물은 옥사시클로펜탄 구조를 가짐으로써, 이로부터 유도된 고분자화합물에 기관과의 높은 밀착성, 또한 높은 성막성을 겸비하는 것이 가능하게 되었다. 또한, 다환식의 골격은 레지스트 재료에서 필요한 애칭 내성에 기여한다.

<45> 본 발명에 의한 구조식(1) 또는 (2)로 표시되는 화합물에 있어서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 각각은 독립적으로 수소, 알킬기, 수산기, 할로겐 원자, 할로젠헤알킬기, 카비놀기 또는 헥사플루오로카비놀기를 나타낸다. 단, 중합 반응하여 고분자 재료로서 이용될 경우, 치환기의 탄소수가 많아짐에 따라 입체장해에 의한 중합성의 저하, 투명성의 저하, 굴절률의 증가가 일어나기 때문에 탄소수는 1~5가 보다 바람직하다. 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등을 들 수 있다. 또, 수소 원자의 일부 또는 모두가 불소 원자로 치환되는 것이 바람직하다. 헥사플루오로카비놀기는 불소 함유량이 많기 때문에 더욱 바람직하다.

<46> 또한, 구조식(1) 또는 (2) 중에 헥사플루오로카비놀기가 함유된 경우에는 그 일부 또는 전부가 보호되는 것이 바람직하고, 보호기로서는 탄소수 1~25의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기이고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-프로필기, iso-프로필기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, sec-펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 에틸헥실기, 노르보르넬기, 아다만틸기, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 에티닐기, 페닐기, 벤질기, 4-메톡시벤질기 등을 예시할 수 있고, 상기 관능기의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것이 바람직하다. 또한, 산소 원자를 포함하는 것으로서 알콕시카르보닐기, 아세탈기, 아실기 등을 예시할 수 있으며, 알콕시카르보닐기로서는 tert-부톡시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐기, 메톡시카르보닐기, i-프로록시카르보닐기 등을 예시할 수 있다. 아세탈기로서는 메톡시메틸기, 메톡시에톡시메틸기, 에톡시에틸기, 부톡시에틸기, 시클로헥실옥시에틸기, 벤질옥시에틸기, 페네틸옥시에틸기, 에톡시프로필기, 벤질옥시프로필기, 페네틸옥시프로필기, 에톡시부틸기, 에톡시이소부틸기의 쇄상의 에테르 및 테트라하이드로푸라닐기, 테트라하이드로파라닐기 등의 환상에테르를 들 수 있다. 아실기로서는 아세틸기, 프로파이닐기, 부티릴기, 헵타노일기, 옥사노일기, 발레릴기, 피바로일기, 이소발레릴기, 라우릴로일기, 밀리스토일기, 팔미토일기, 스테아로일기, 옥살릴기, 말로닐기, 숙시닐기, 글루타릴기, 아디포일기, 피페로일기, 스베로일기, 아제라오일기, 세바코일기, 아크릴로일기, 프로파이로일기, 메타크릴로일기, 클로토노일기, 올레오일기, 말레오일기, 푸마로일기, 메사코노일기, 캄포로일기, 벤조일기, 프탈로일기, 이소프탈로일기, 테레프탈로일기, 나프토일기, 톨오일기, 히드로아트로포일기, 아트로포일기, 신나모일기, 푸로일기, 테노일기, 니코티노일기, 이소니코티노일기 등을 들 수가 있다. 더욱이, 상기 치환기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것을 사용할 수도 있다.

<47> 본 발명의 구조식(9) ~ (12)로 표시되는 화합물은 옥사시클로부탄 구조를 갖는 함불소 환상화합물이다. 이들 화합물은 구조식(1) ~ (8)로 표시되는 불소계 환상화합물로부터 유도할 수 있다.

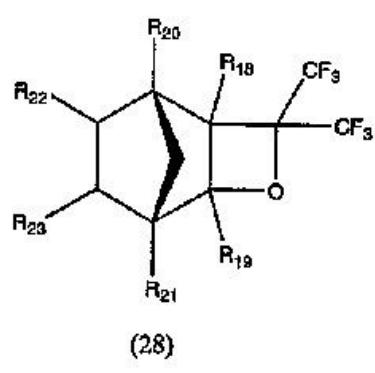
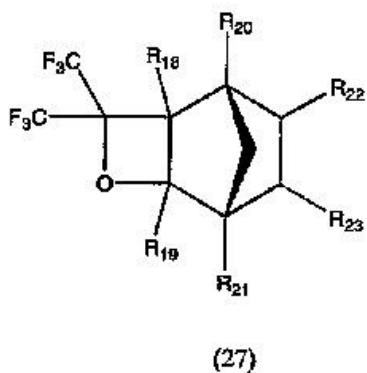


<48>

<49> 이들 화합물은 상술한 구조식(1) 또는 (2)로 기재된 화합물과 마찬가지로 분자 내에 많은 불소를 함유하고, 또한 동시에 옥사시클로부탄 구조를 가짐으로써 폭넓은 파장 영역에서 투명성이 높고, 기판과의 밀착성도 우수하다. 이 효과는 옥사시클로부탄 환의 산소 상의 비공유 전자쌍이 분자의 외측을 향하고 있기 때문으로 추측된다. 노르보르난 또는 노르보르넨과 옥사시클로부탄으로 이루어지는 글격은 레지스트 재료에 필요한 애칭 내성에 기여한다. 또한, 구조식(9), (10), (11) 및 (12)에서, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇ 각각은 독립적으로 수소, 알킬기, 할로겐화알킬기, 수산기, 알킬옥시기, 할로겐화알킬옥시기, 머캅토기, 알킬티오기, 할로겐화알킬티오기, 설픰시기, 알킬설픰옥시기, 할로겐화알킬설픰옥시기, 알킬실릴기, 할로겐화알킬실릴기, 알콕시실릴기, 할로겐 원자, 아미노기, 알킬아미노기, 카비놀기, 헥사플루오로카비놀기로 이루어지는 군에서 선택된다. 상기에서 헥사플루오로카비놀기는 그 일부 또는 전부가 보호되는 것이 바람직하고, 보호기로서는 탄소수 1~25의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기이고, 구조식(1) 또는 (2)에 함유된 헥사플루오로카비놀기의 보호기로서 예시한 것과 동일하다.

<50>

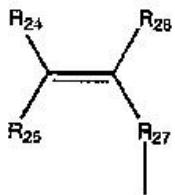
본 발명의 구조식(27), (28)로 표시되는 화합물은 함불소 중합성 단량체이다. 이들 화합물은 구조식(1) ~ (26)으로 표시되는 함불소 환상화합물로부터 유도될 수가 있다.



<51>

<52> 상기 구조식(28), (29)에서, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ 중 어느 하나는 구조식(29)로 표시되는 중합성기이고,

R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} 중 중합성기 이외의 기는 수소, 알킬기, 할로겐화알킬기, 수산기, 알킬옥시기, 할로겐화알킬옥시기, 머캅토기, 알킬티오기, 할로겐화알킬티오기, 설폭시기, 알킬설포닐옥시기, 할로겐화알킬설포닐옥시기, 알킬실릴기, 할로겐화알킬실릴기, 알콕시실릴기, 할로겐 원자, 아미노기, 알킬아미노기, 카비놀기 및 헥사플루오로카비놀기로 이루어지는 군에서 선택된다. 상기 구조식(27), (28)에 포함되는 헥사플루오로카비놀기는 그 일부 또는 전부가 보호되는 것이 바람직하고, 보호기로서는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기를 함유하는 기로서, 불소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 카르보닐 결합을 적어도 하나를 함유하는 것이 바람직하다. 구조식(29)에서, R_{24} , R_{25} , R_{26} 각각은 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 탄소수 1~25의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 알킬기 또는 불소화된 알킬기이다. R_{27} 은 단일 결합 또는 메틸렌기, 탄소수 2~20의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 알킬렌기, 탄소수 2~20의 직쇄상, 분쇄상(branched) 또는 환상의 불소화된 알킬렌기, 산소 원자, 황 원자, $-(C=O)O-$, $-O(C=O)-$ 또는 디알킬실릴렌기를 나타낸다.



(29)

<53>

<54>

중합성기를 예시한다면, 비닐기, 알릴기, 아크릴로일기, 폴루오로비닐기, 디플루오로비닐기, 트리플루오로비닐기, 디플루오로트리플루오로메틸비닐기, 트리플루오로알릴기, 퍼플루오로알릴기, 트리플루오로메틸아크릴로일기, 노닐플루오로부틸아크릴로일기, 비닐에테르기, 함불소비닐에테르기, 알릴에테르기, 함불소알릴에테르기 등을 들 수 있다. 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 트리플루오로메틸아크릴로일기 및 비닐에테르기는 그 중합 반응성이 크고, 다른 모노머와의 공중합 반응성이 크기 때문에 바람직하게 이용될 수 있다. 관능기에 불소 원자를 갖는 것은 투명성이나 저굴절률성을 더욱 부여하기 위하여 적용된다.

<55>

본 발명에 사용할 수 있는 산 불안정성기로는, 광산(光酸) 발생제나 가수분해 등의 효과로 탈리가 일어나는 작용기라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있는데, 구체적인 예를 든다면, 알콕시카르보닐기, 아세탈기, 실릴기, 아실기 등을 들 수가 있다. 알콕시카르보닐기로는 tert-부톡시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, i-프로록시카르보닐기 등을 예시할 수 있다. 아세탈기로는 메톡시메틸기, 에톡시에틸기, 부톡시에틸기, 시클로헥실옥시에틸기, 벤질옥시에틸기, 펜에틸옥시에틸기, 에톡시프로필기, 벤질옥시프로필기, 펜에틸옥시프로필기, 에톡시부틸기, 에톡시이소부틸기 등을 들 수 있다. 또한 수산기에 대해서 비닐에테르를 부가시킨 아세탈기를 사용할 수도 있다. 실릴기로는 예를 들어, 트리메틸실릴기, 에틸디메틸실릴기, 메틸디에틸실릴기, 트리에틸실릴기, i-프로필디메틸실릴기, 메틸디-i-프로필실릴기, 트리-i-프로필실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 메틸디-t-부틸실릴기, 트리-t-부틸실릴기, 페닐디메틸실릴기, 메틸디페닐실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수가 있다. 아실기로는 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 헤파노일기, 헥사노일기, 발레릴기, 피바로일기, 이소발레릴기, 라우릴로일기, 밀리스토일기, 팔미토일기, 스테아로일기, 옥살릴기, 말로닐기, 속시닐기, 글루타릴기, 아디포일기, 피페로일기, 스베로일기, 아제라오일기, 세바코일기, 아크릴로일기, 프로피오로일기, 메타크릴로일기, 클로토노일기, 올레오일기, 말레오일기, 푸마로일기, 메사코노일기, 캄포로일기, 벤조일기, 프탈로일기, 이소프탈로일기, 테레프탈로일기, 나프토일기, 톨루오일기, 히드로아트로포일기, 아트로포일기, 신나모일기, 푸로일기, 테노일기, 니코티노일기, 이소니코티노일기 등을 들 수가 있다. 더욱이, 이들 산 불안정성기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것을 사용할 수도 있다.

<56>

산 불안정성을 사용하는 목적은 그 산 불안정성기에 의한 포지티브형 감광성 및 파장 300nm 이하의 원적외선, 엑시머레이저, X선 등의 고에너지선 또는 전자선의 노광 후의 알칼리수용액에의 용해성을 발현시키는 것이고, 그 관능기에 불소 원자를 갖는 것은 투명성을, 환상 구조를 포함하는 것은 예칭 내성이나 고 유리 전이점 등의 특징을 더욱 부가시키기 위해서이며, 본 발명의 응용분야에 따라 적절히 사용할 수 있다.

<57>

이어서, 본 발명에 의한 고분자화합물에 대해 설명한다. 본 발명의 고분자화합물이란, 구조식(1) ~ (39)로 표시되는 함불소 환상화합물을 단독 중합, 혹은 공중합시킨 고분자화합물이다.

<58> 본 발명의 함불소 환상화합물과 공중합 가능한 단량체를 구체적으로 예시하면 적어도, 무수말레인산, 아크릴산 에스테르, 함불소 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 함불소 메타크릴산에스테르, 스티렌계 화합물, 함불소 스티렌계 화합물, 비닐에테르, 함불소 비닐에테르, 알릴에테르, 함불소 알릴에테르, 올레핀, 함불소 올레핀, 노르보르넨 화합물, 함불소 노르보르넨 화합물, 이산화황, 비닐실란을 들 수 있다. 이들로부터 선택된 1종류 이상의 단량체와의 공중합이 바람직하다.

<59> 본 발명에서 사용할 수 있는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르는 에스테르 측쇄에 대해서 특별히 제한하지 않고 사용할 수 있지만, 공지의 화합물을 예시한다면, 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, 더욱이 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸롤아크릴아미드, N-메틸롤메타크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드 등의 불포화아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 알콕시실란 함유의 비닐실란이나 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르, tert-부틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 3-옥소시클로헥실아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 아다만틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 알킬아다만틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 트리시클로데카닐아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 락тон화이나 노르보르넨화 등의 환 구조를 가진 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산 등을 사용할 수 있다. 더욱이, α 위에 시아노기를 함유한 상기 아크릴레이트류 화합물이나, 유사 화합물로서 말레인산, 푸말산, 무수말레인산 등을 공중합하는 것도 가능하다.

<60> 또한, 본 발명에서 사용할 수 있는 함불소 아크릴산에스테르, 함불소 메타크릴산에스테르는 불소 원자 또는 불소 원자를 가지는 기가 아크릴의 α 위에 함유된 단량체, 또는 에스테르 부위에 불소 원자를 함유한 치환기로 이루어지는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르로서, α 위치와 에스테르부 모두 불소를 함유한 함불소 화합물도 바람직하다. 더욱이 α 위치에 시아노기가 도입되어 있어도 바람직하다. 예를 들면, α 위에 함불소 알킬기가 도입된 단량체로는 상술한 비 불소계의 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르의 α 위치에 트리플루오로메틸기, 트리플루오로에틸기, 노나플루오로-n-부틸기 등이 부여된 단량체가 매우 적합하게 채용되며, 그 경우의 에스테르 부위에는 반드시 불소를 함유할 필요는 없다. α -트리플루오로메틸아크릴산알킬에스테르를 공중합성분으로서 사용한 경우에는, 중합체의 수율이 비교적 높고, 또한 얻어지는 폴리머의 유기 용매에 대한 용해성이 양호하여 바람직하게 채용된다.

<61> 한편, 그 에스테르 부위에 불소를 함유하는 단량체로는 에스테르 부위로서 퍼플루오로알킬기, 플루오로알킬기인 불소알킬기, 또한 에스테르 부위에 환상 구조와 불소 원자를 공존하는 단위로서, 그 환상 구조의 예로는, 불소원자, 트리플루오로메틸기, 헥사플루오로카비놀기 등으로 치환된 함불소 벤젠환, 함불소 시클로펜탄환, 함불소 시클로헥산환, 함불소 시클로헵탄환 등을 가지는 단위 등을 갖는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르이다. 또한 에스테르 부위가 함불소의 t-부틸에스테르기인 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르 등도 사용 가능하다. 이들 함불소의 관능기는 α 위치의 함불소 알킬기와 병용한 단량체를 사용할 수 있다. 그와 같은 단위 중 특히 대표적인 것을 단량체의 형태로 예시한다면, 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필아크릴레이트, 헵타플루오로이소프로필아크릴레이트, 1,1-디히드로-2-(트리플루오로메틸)프로필]비시클로[2.2.1]헵틸-2-일아크릴레이트, 6-[3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필]비시클로[2.2.1]헵틸-2-일-2-(트리플루오로메틸)아크릴레이트, 6-[3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필]비시클로[2.2.1]헵틸-2-일-2-(트리플루오로메틸)메타크릴레이트, 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-펜틸메타크릴레이트, 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]헵틸-2-일아크릴레이트, 6-[3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필]비시클로[2.2.1]헵틸-2-일-2-(트리플루오로메틸)아크릴레이트, 6-[3,3,3-트리플루오로-2-히드록시-2-(트리플루오로메틸)프로필]비시클로[2.2.1]헵틸-2-일-2-(트리플루오로메틸)메타크릴레이트, 1,4-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-히드록시이소프로필)시클로헥실아크릴레이트, 1,4-비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오

로 - 2 -히드록시이소프로필)시클로헥실메타크릴레이트 ,
1,4-비스(1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-히드록시이소프로필)시클로헥실2-트리플루오로메틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<62> 더욱이, 본 발명에 사용할 수 있는 스티렌계 화합물, 함불소 스티렌계 화합물로는 스티렌, 불소화스티렌, 히드록시스티렌 등 외에, 헥사플루오로카비놀기나 그 수산기를 수식한 관능기가 하나 또는 복수개 결합한 화합물을 사용할 수 있다. 즉, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기로 수소를 치환한 스티렌 또는 히드록시스티렌, α 위치에 할로겐, 알킬기, 함불소 알킬기가 결합한 상기 스티렌, 퍼플루오로비닐기 함유의 스티렌 등이 바람직하게 사용할 수 있다.

<63> 또한, 비닐에테르, 함불소 비닐에테르, 알릴에테르, 및 함불소 알릴에테르로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 히드록시에틸기, 히드록시부틸기 등의 히드록실기를 함유할 수 있는 알킬비닐에테르 혹은 알킬알릴에테르 등을 사용할 수 있다. 또한, 시클로헥실기, 노르보르넬기, 방향환이나 그 환상 구조 내에 수소나 카르보닐 결합을 가진 환상형 비닐, 알릴에테르나 상기 관능기의 수소의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 함불소 비닐에테르, 함불소 알릴에테르도 사용할 수 있다.

<64> 또, 비닐에스테르, 비닐실란, 올레핀, 함불소 올레핀, 노르보르넨 화합물, 함불소 노르보르넨 화합물이나 그 외의 중합성 불포화 결합을 함유한 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하다.

<65> 올레핀으로는 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센 등을, 함불소 올레핀으로는 비닐플로라이드, 비닐리덴플로라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 헥사플루오로이소부텐 등을 예시할 수 있다.

<66> 노르보르넨 화합물, 함불소 노르보르넨 화합물은 1핵 또는 복수의 핵 구조를 갖는 노르보르넨 단량체이다. 이때, 함불소 올레핀, 알릴알콜, 함불소 알릴알콜, 호모알릴알콜, 함불소 호모알릴알콜이 아크릴산, α -플루오로아크릴산, α -트리플루오로메틸아크릴산, 메타크릴산, 본 명세서에서 기재한 모든 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 함불소 아크릴산에스테르 또는 함불소 메타크릴산에스테르, 2-(벤조일옥시)펜타플루오로프로판, 2-(메톡시에톡시메틸옥시)펜타플루오로프로펜, 2-(테트라히드록시페라닐옥시)펜타플루오로프로펜, 2-(벤조일옥시)트리플루오로에틸렌, 2-(메톡시메틸옥시)트리플루오로에틸렌 등의 불포화 화합물과, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔과의 Diels-Alder 부가 반응에서 생성되는 노르보르넨 화합물이며, 3-(5-비시클로[2.2.1]헵텐-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)-2-프로판올 등을 예시할 수 있다. 또, 이상의 공중합성 화합물은 단독 사용이어도 좋고 2종 이상의 병용이어도 좋다.

<67> 본 발명의 중합 또는 공중합에 있어서, 공단량체에 대한 본 발명의 함불소 화합물의 비에 특별히 제한되지 않지만, 10~100% 사이에서 선택하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 30~100%이고, 30% 미만에서는 응용분야의 과장역에 따라서 충분한 투명성이나 성막성이 발현되지 않는다.

<68> 본 발명과 관련된 고분자화합물의 중합 방법으로는 일반적으로 사용되는 방법이라면 특별히 제한되지 않지만, 라디칼 중합, 이온 중합 등이 바람직하고, 경우에 따라 배위 아니온 중합(coordinated anionic polymerization), 리빙 아니온 중합(living anionic polymerization), 카티온 중합(cationic polymerization), 개환 메타세시스 중합(ring-opening metathesis), 비닐렌 중합 등을 사용할 수 있다.

<69> 라디칼 중합은 라디칼 중합 개시제 혹은 라디칼 개시원의 존재 하에서 괴상(塊狀) 중합, 용액 중합, 혼탁 중합 또는 유화(乳化) 중합 등의 공지의 중합 방법에 따라 회분식, 반연속식 또는 연속식 중 어느 하나의 조작으로 수행하는 것이 바람직하다.

<70> 라디칼 중합 개시제로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예로서 아조계 화합물, 과산화물계 화합물, 산화환원(redox) 화합물을 들 수 있고, 특히 아조비스이소부티로니트릴, t-부틸페옥시페발레이트, 디-t-부틸페옥시드, i-부티릴페옥시드, 라우로일페옥시드, 숙신산페옥시드, 디신나밀페옥시드, 디-n-프로필페옥시디카보네이트, t-부틸페옥시알릴모노카보네이트, 과산화벤조일, 과산화수소, 과황산암모늄 등이 바람직하다.

<71> *중합 반응에 이용되는 반응 용기는 특별히 한정되지 않는다. 또한, 중합 반응에 있어서 중합 용매를 이용해도 좋다. 중합 용매로는 라디칼 중합을 저해하지 않는 것이 바람직하고, 대표적인 것으로서는 초산에틸, 초산 n-부틸 등의 에스테르계, 아세톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계, 톨루엔, 시클로헥산 등의 탄화수소계, 메탄올, 이소프로필알콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 알콜계 용제 등이 있다. 또한 물, 에테르계, 환상 에테르계, 푸른계(fluorohydrocarbons), 방향족계 등의 여러 가지 용매를 사용하는 것도 가능하다. 이들 용제는 단독으로 혹은 2종류 이상을 혼합해서 사용할 수도 있다. 또한, 머캅탄과 같은 분자량 조정제를 병용해도 좋다. 공중(共

重) 반응의 반응 온도는 라디칼 중합 개시제 혹은 라디칼 중합 개시원에 따라 적절히 변경되며, 통상은 20~200°C가 바람직하고, 특히 30~140°C가 바람직하다.

<72> 한편, 개환 메타세시스 중합은 공촉매 존재하에서 주기율표의 4~7족의 전이금속 촉매를 사용할 수 있고, 용매 존재하에서 공지의 방법을 이용할 수 있다.

<73> 중합 촉매로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예로서 Ti계, V계, Mo계, W계 촉매를 들 수 있고, 특히 염화 티탄(IV), 염화바나듐(IV), 바나듐트리스아세틸아세토네이트, 바나듐비스아세틸아세토네이트디클로라이드, 염화 몰리브덴(VI), 염화텅스텐(VI) 등이 바람직하다. 촉매량은 사용 모노머에 대해서 10mol% 내지 0.001mol%, 바람직하게는 1mol% 내지 0.01mol%이다.

<74> 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, 에틸알루미늄디아이오다이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 이소프로필알루미늄디클로라이드, 부틸알루미늄디클로라이드, 이소부틸알루미늄디클로라이드 등의 모노알킬 알루미늄할라이드류, 메틸알루미늄세스키클로라이드, 에틸알루미늄세스키클로라이드, 프로필알루미늄세스키클로라이드, 이소부틸알루미늄세스키클로라이드 등의 알킬알루미늄세스키클로라이드류; 등의 알루미늄계나, 테트라-n-부틸주석, 테트라페닐주석, 트리페닐클로로주석 등을 예시할 수 있다. 공촉매량은 전이금속 촉매에 대해서 몰비로 100당량 이하, 바람직하게는 30당량 이하의 범위이다.

<75> 또한, 중합 용매로서는 중합 반응을 저해하지 않아야 하고, 대표적인 것으로서 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소계, 헥산, 헬탄, 시클로헥산 등의 탄화수소계, 사염화탄소, 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄 등의 할로겐화탄화수소 등을 예시할 수 있다. 또한, 이들 용제는 단독으로 혹은 2종류 이상을 혼합해서 사용할 수도 있다. 반응 온도는 통상은 -70~200°C가 바람직하고, 특히 -30~60°C가 바람직하다.

<76> 비닐렌 중합은 공촉매 존재하에서 철, 니켈, 로듐, 파라듐, 백금 등의 주기율표의 8~10족의 전이금속 촉매나, 지르코늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐 등의 주기율표의 4~6족의 금속촉매를 이용하는 것이 바람직하고, 용매 존재하에서 공지의 방법을 이용할 수 있다.

<77> 중합 촉매는 특별히 한정되는 것은 아니지만 예로서 특히, 염화철(II), 염화철(III), 브롬화철(II), 브롬화철(III), 초산철(II), 철(III)아세틸아세토네이트, 폐로센, 니켈로센, 초산니켈(II), 브롬화니켈, 염화니켈, 디클로로헥실니켈아세테이트, 유산니켈, 산화니켈, 니켈테트라플루오로보레이트, 비스(알릴)니켈, 비스(시클로펜타디에닐)니켈, 니켈(II)헥사플루오로아세틸아세토네이트트라하이드레이트, 니켈(II)트리플루오로아세틸아세토네이트디하이드레이트, 니켈(II)아세틸아세토네이트트라하이드레이트, 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)아이오다이드, 팔라듐(II)옥사이드, 모노아세토니트릴트리스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)테트라플루오로보레이트, 테트라키스(아세토니트릴)팔라듐(II)테트라플루오로보레이트, 디클로로비스(아세토니트릴)팔라듐(II), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II), 디클로로비스(벤조니트릴)팔라듐(II), 팔라듐아세틸아세토네이트, 팔라듐비스(아세토니트릴)디클로라이드, 팔라듐비스(디메틸설록사이드)디클로라이드, 플라티늄비스(트리에틸포스핀)하이드로브로마이드 등의 주기율표의 8~10족의 전이금속 화합물류나, 염화바나듐(IV), 바나듐트리스아세틸아세토네이트, 바나듐비스아세틸아세토네이트디클로라이드, 트리메톡시(펜타메틸시클로펜타디에닐)티타늄(IV), 비스(시클로펜타디에닐)티타늄디클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드 등의 주기율표 4~6족의 전이금속 화합물류가 바람직하다. 촉매량은 사용 모노머에 대해서 10mol% 내지 0.001mol%이고, 바람직하게는 1mol% 내지 0.01mol%이다.

<78> 공촉매로는 알킬알루미늄, 알킬알루미늄 등을 들 수 있고, 특히 메틸알루미늄(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, 디이소

부틸알루미늄클로라이드 등의 디알킬알루미늄할라이드류; 메틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디아이오다이드, 프로필알루미늄디클로라이드, 이소프로필알루미늄디클로라이드, 부틸알루미늄디클로라이드, 이소부틸알루미늄디클로라이드 등의 모노알킬알루미늄할라이드류, 메틸알루미늄세스키클로라이드, 에틸알루미늄세스키클로라이드, 프로필알루미늄세스키클로라이드, 이소부틸알루미늄세스키클로라이드 등의 알킬알루미늄세스키클로라이드류; 등을 예시할 수 있다. 공촉매량은 메틸알루미늄산의 경우, Al 환산으로 50 내지 500 당량, 그 외의 알킬알루미늄의 경우, 전이금속 촉매 1당량에 대해서 100당량 이하, 바람직하게는 30당량 이하의 범위이다.

<79> 또한, 중합 용매로는 중합 반응을 저해하지 않아야 하고, 대표적인 것으로서 벤젠, 툴루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 방향족탄화수소계, 헥산, 헵탄, 시클로헥산 등의 탄화수소계, 사염화탄소, 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄 등의 할로겐화탄화수소계, 디메틸포름아미드, N-메틸파롤리돈, N-시클로헥실파롤리돈 등을 예시할 수 있다. 또한, 이들 용제는 단독으로 혹은 2종류 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 반응 온도는 통상은 $-70\sim+200^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, 특히 $-40\sim+80^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하다.

<80> 이와 같이 해서 얻어진 본 발명과 관련된 고분자화합물의 용액 또는 분산액으로부터 매질인 유기용매 또는 물을 제거하는 방법은 공지의 방법 중 어느 것이라도 이용할 수 있지만, 예를 든다면 재침전 여과 또는 감압 하에서의 가열 증류 등의 방법이 있다.

<81> 본 발명의 고분자화합물의 수(數)평균 분자량은 통상 1,000~100,000, 바람직하게는 3,000~50,000의 범위가 적절하다.

<82> 이어서 본 발명에 의한 응용분야에 대해서 기술한다. 본 발명은 코팅 용도를 기본으로 하고 있고, 통상은 본 발명의 고분자화합물을 유기용매에 용해시켜 성막시킴으로써 응용한다. 따라서, 사용하는 유기용매는 고분자화합물이 가용(可溶)한다면, 특별히 제한되지 않지만 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 메틸이소아밀케톤, 2-헵탄온 등의 케톤류나 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 디프로필렌글리콜 또는 디프로필렌글리콜모노아세테이트의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 또는 모노페닐에테르 등의 다가 알콜류 및 그 유도체나, 디옥산과 같은 환식 에테르류나 유산메틸, 유산에틸, 초산메틸, 초산에틸, 초산부틸, 피르빈산메틸, 피르빈산에틸, 메톡시프로파온산메틸, 에톡시프로파온산에틸 등의 에스테르류, 크실렌, 툴루엔 등의 방향족계 용매, 프레온(freon), 대체 프레온, 퍼플루오로화합물, 헥사플루오로이소프로필알콜 등의 함불소 용제, 도포성을 높일 목적으로 고(高)비점 약(弱)용제인 터펜계의 석유 나프타 용매나 파라핀계 용매 등이 사용 가능하다. 이들은 단독으로 사용하는 것이 바람직하고, 2종 이상 혼합 사용하는 것도 바람직하다.

<83> 본 발명에 의한 레지스트 재료는 산의 작용에 의해 알칼리성 수용액에 대하여 용해성이 변화하는 용해액제제와 고분자화합물의 쌍방을 함유하는 것, 또는 고분자화합물에 용해액제제가 도입된 것이며, 이들은 특히 포지티브형 레지스트 재료로서 매우 적합하며, 최근의 반도체의 미세화에 대응한 248nmKrF 또는 193nmArF 엑시머레이저 또는 157nm로 대표되는 진공 자외영역의 F_2 레이저용 포지티브형 레지스트, 전자빔 레지스트, X선용의 레지스트로 매우 적합하다. 즉, 산의 작용에 의해 알칼리성 수용액에 대하여 용해성이 변화하는 용해액제제는 헥사플루오로카비놀기의 적어도 하나가 산 불안정기가 되도록 한 것이지만, 그 구조는 특별히 제한되지 않고 사용 가능하다. 일반적인 산 불안정기는 전술한 산 불안정기이며 산에 의해 절단되는 관능기이다. 이와 같은 용해액제제를 이용한 고분자화합물은 활성에너지선이 조사(��射)되기 전에는 알칼리성 수용액에 불용 또는 난용으로서, 활성에너지선을 조사함으로써 산 발생제로부터 발생한 산에 의해 가수분해되어 알칼리성 수용액에 대해서 용해성을 나타내게 된다.

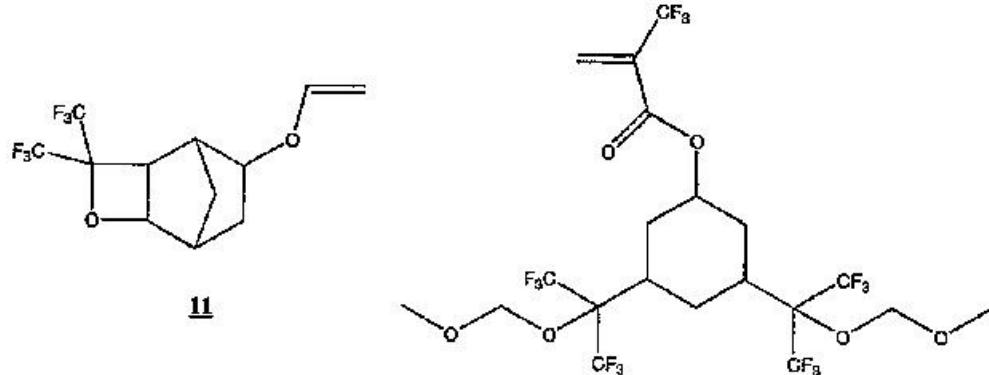
<84> 본 발명 조성물에 이용되는 광산 발생제에 대해서는 특별히 제한은 없고, 화학증폭형 레지스트의 산 발생제로서 이용되는 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수가 있다. 이와 같은 산 발생제의 예로는 비스설포닐디아조메탄류, 니트로벤질 유도체류, 오니움(onium)염류, 할로겐 함유 트리아진 화합물류, 시아노기 함유 옥심설포네이트 화합물류, 그 외의 옥심설포네이트 화합물 등을 들 수 있다. 상기 산 발생제는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋으며, 또한 그 함유량은 고분자화합물 100중량부에 대해서 통상 0.5~20중량부의 범위에서 선택된다. 이 양이 0.5중량부 미만이면 상(像) 형성 성질이 불충분하고, 20중량부를 초과하면 균일한 용액이 형성되기 어려우며, 보존안정성이 저하하는 경향이 보인다.

<85> 본 발명의 레지스트의 사용 방법은 종래의 포토레지스트 기술의 레지스트 패턴 형성방법이 이용되지만, 더욱 바람직하게는 우선, 실리콘 웨이퍼와 같은 지지체 위에 레지스트 조성물의 용액을 스플너 등으로 도포하고, 건조시켜 감광층을 형성시키며, 여기에 노광 장치 등에 의해 엑시머 레이저광을 소망의 마스크 패턴을 개재하여 조

사하고 가열한다. 이어서 이것을 현상액, 예를 들면 0.1~10중량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액과 같은 알칼리성 수용액 등을 이용하여 현상 처리한다. 이 형성 방법으로 마스크 패턴에 충실한 패턴을 얻을 수 있다.

<86> 더 나아가 본 발명의 응용분야는 필요에 따라 혼화성이 있는 첨가물, 예를 들면 부가적 수지, 켄처(quencher), 가소제, 안정제, 착색제, 계면활성제, 중점제, 레벨링제, 소포제, 상용화제, 밀착제, 산화방지제 등의 여러 가지 첨가제를 함유할 수 있다.

<87> 이어서, 본 발명을 실시예에 의해 더 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 실시예에 한정되는 것은 아니다.



<88>

TFMA-3,5-HFA-CHOH-MOM

<89> 환류냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에 질소 기류하에서 화합물(11)(3.0g), TFMA-3,5-HFA-CHOH-MOM(6.3g), 초산 n-부틸(18.6g), AIBN(150mg)을 넣고, 60°C의 오일배스에서 가열하고 20시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, n-헥산(400mL)에 투입하여 교반하고, 생성된 침전을 여과하여 취하였다. 이것을 50°C에서 18시간 동안 진공 건조시켜 백색 고체의 폴리머(폴리머-8)(6.6g)를 얻었다. 구조는 NMR로 확인하였다. 또한, 분자량에 관하여 (M_w, M_w/M_n)은 겔 여과 크로마토그래피(GPC, 표준 폴리스티렌)로부터 구하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	원료 모노머	생성 모노머(수량)	분자량 Mw(Mw/Mn)
9	화합물 <u>12</u> (10.0g)	폴리머- <u>1</u> (8.9g)	33,000(1.5)
10	화합물 <u>12</u> (7.2g) 메틸아다만틸메타크릴레이트(2.8g)	폴리머- <u>2</u> (8.0g)	26,000(1.5)
11	화합물 <u>12</u> (6.4g) 메틸아다만틸메타크릴레이트(2.6g) 무수말레인산(1.0g)	폴리머- <u>3</u> (7.3g)	20,100(1.4)
12	화합물 <u>11</u> (3.5g) a 트리플루오로메틸아크릴산 t-부틸(2.5g)	폴리머- <u>4</u> (5.3g)	51,900(1.7)
13	화합물 <u>11</u> (4.0g) 메타크릴로니트릴(0.3g) a 트리플루오로메틸아크릴산 t-부틸(1.7g)	폴리머- <u>5</u> (4.8g)	32,000(1.6)
14	화합물 <u>11</u> (3.0g) a 트리플루오로메틸아크릴산 t-부틸(4.8g) 3,5-HFA-ST(6.5g)	폴리머- <u>6</u> (7.7g)	27,000(1.6)
15	화합물 <u>11</u> (3.0g) a 트리플루오로메틸아크릴산 t-부틸(4.8g) 옥타플루오로시클로펜텐(3.2g)	폴리머- <u>7</u> (4.3g)	14,000(1.5)
16	화합물 <u>11</u> (3.0g) TFMA-3,5-HFA-CHOH-MOM(6.3g)	폴리머- <u>8</u> (6.6g)	19,000(1.4)

<91> [실시예 17]

<92> 실시예 9 ~ 16의 고분자화합물을 프로필렌글리콜메틸아세테이트에 용해시키고, 고형분 14%로 되도록 조정하였다. 더욱이, 고분자화합물 100중량부에 대해서, 산 발생제로서 미도리 화학제품의 트리페닐설포늄트리플레이트(TPS105)를 2중량부가 되도록 용해시키고, 2종류의 레지스트 용액을 조정하였다. 이들을 스피ن코트하고 막 두께 100 나노미터의 광 투과율을 광장 157nm로써 측정한 바, 실시예 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16에 대해서 각각 52%, 38%, 35%, 50%, 55%, 57%, 72%, 67%이었고, 진공 자외역의 광장에서 높은 투명성을 발현하였다.

<93> 이어서, 모든 레지스트 용액을 공극 $0.2 \mu\text{m}$ 의 멤브레인 필터로 여과한 후, 각 조성물 용액을 실리콘 웨이퍼 상에 스피ن코트하여 막 두께 250 나노미터의 레지스트막을 얻었다. 120°C 에서 예열(preliminary baking)을 수행한 후, 포토마스크를 개재하여 248nm 자외선에서의 노광하여, 130°C 에서 후처리(post exposure baking)하였다. 그 후, 2.38중량%의 테트라메틸암모늄히드록시드수용액을 이용하여 23°C 에서 1분간 현상하였다. 이 결과, 모든 레지스트 용액으로부터 고해상의 패턴 형상이 얻어졌고, 기판과의 밀착 불량 결함, 성막 불량 결함, 현상 결함, 애칭 내성 불량 결함도 거의 보이지 않았다.

발명의 효과

<94> 본 발명은 노르보르나디엔류와 헥사플루오로아세톤으로부터 유도되는 옥사시클로펜탄 또는 옥사시클로부탄 구조를 갖는 신규한 함불소 환상화합물을 제공하였고, 나아가, 본 발명은 상기 함불소 환상화합물 또는 그 유도체를 이용하여 중합 또는 공중합된 함불소 고분자화합물을 제공하고, 이로부터 우수한 레지스트 재료 및 이를 이용한 미세 패턴 형성방법을 제공하였다.

<95> 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변

형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.