



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월24일
(11) 등록번호 10-1193824
(24) 등록일자 2012년10월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 309/65 (2006.01) C07C 309/67 (2006.01)
C07C 309/73 (2006.01) C07C 309/75 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7003721
(22) 출원일자(국제) 2005년07월11일
심사청구일자 2010년07월09일
- (85) 번역문제출일자 2007년02월15일
(65) 공개번호 10-2007-0034115
(43) 공개일자 2007년03월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/053296
(87) 국제공개번호 WO 2006/008250
국제공개일자 2006년01월26일
- (30) 우선권주장
04103453.9 2004년07월20일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2004507777 A*
KR1020000063080 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
시바 홀딩 인크
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
- (72) 발명자
야마토 히토시
일본 효고켄 다카라즈카시 야마테다이니시 2-29-11
아사쿠라 도시카게
일본 오사카후 미노오시 미노오 4-16-46
힌터만 토비아스
스위스 체하-4051 바젤 슈타이넨포르슈타트 67
- (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 19 항

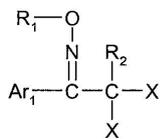
심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 옥심 유도체 및 잠산으로서의 이의 용도

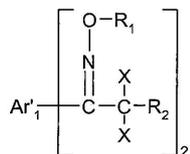
(57) 요약

본 발명은 화학식 I, II 또는 III의 광잠산 발생제 화합물에 관한 것이다.

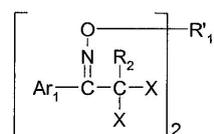
화학식 I



화학식 II



화학식 III



위의 화학식 I, II 및 III에서,

R₁은, 예를 들면, C₁-C₁₈알킬설포닐 또는 페닐설포닐, 페닐-C₁-C₃알킬설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는

페난트릴설포닐(이들은 모두 임의로 치환된다)이거나, R₁은 $\begin{matrix} X_1 \\ || \\ -P-R_9 \\ | \\ R_8 \end{matrix}$, $\begin{matrix} X_1 \\ || \\ -P-R_9 \\ | \\ X_2-R_{10} \end{matrix}$ 또는 $\begin{matrix} X_1 \\ || \\ -P-X_3-R_{11} \\ | \\ X_2-R_{10} \end{matrix}$ 의 그룹 이고,

X₁, X₂ 및 X₃는 각각 서로 독립적으로 O 또는 S이고,

R'₁은, 예를 들면, 페닐렌디설포닐, 나프틸렌디설포닐, 디페닐렌디설포닐 또는 옥시디페닐렌디설포닐(이들은 모두 임의로 치환된다)이고,

R₂는 할로겐 또는 C₁-C₁₀할로알킬이고,

X는 할로젠이고,

Ar₁은 예를 들면, 비페닐릴 또는 플루오레닐이거나, 치환된 나프틸이고,

Ar'₁은 임의로 치환된 헥테로아릴렌이고,

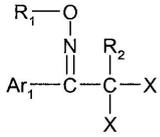
R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁는, 예를 들면, 할로겐에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C₁-C₆알킬이거나, R₈, R₉ 및 R₁₀은 C₁-C₄알킬 또는 할로겐에 의해 치환되거나 치환되지 않은 페닐이거나; R₁₀ 및 R₁₁은 함께 1,2-페닐렌이거나, C₁-C₄알킬 또는 할로겐에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₆알킬렌이다.

특허청구의 범위

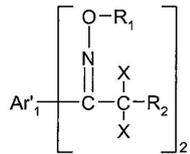
청구항 1

화학식 I, II 또는 III의 화합물.

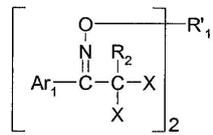
화학식 I



화학식 II



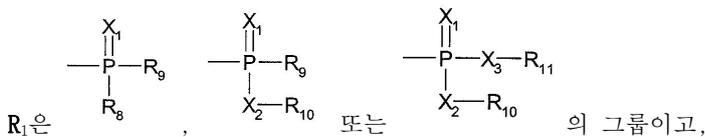
화학식 III



위의 화학식 I, II 및 III에서,

R_1 은 치환되지 않거나 하나 이상의 C_1-C_{18} 알킬 또는 OR_3 에 의해 치환된 C_1-C_{18} 알킬설포닐 또는 페닐설포닐이거나,

R_2 은 치환되지 않거나 하나 이상의 C_1-C_{18} 알킬에 의해 치환된 캄포틸설포닐, 페닐- C_1-C_3 알킬설포닐, C_3-C_{30} 사이클로알킬설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나,



X_1 , X_2 및 X_3 은 O이고,

R'_1 은 페닐렌디설포닐 또는 C_1-C_{12} 알킬렌디설포닐이고,

R_3 은 할로젠 또는 C_1-C_{10} 할로알킬이고,

X 는 할로젠이고,

Ar_1 은 치환되지 않거나 하나 이상의 C_1-C_{18} 알킬 또는 OR_3 에 의해 치환된 플루오레닐이거나,

Ar_1 은 하나 이상의 C_1-C_{18} 알킬, Ar_2 또는 OR_3 에 의해 치환된 비페닐릴 또는 나프틸이거나; 치환체 C_1-C_{18} 알킬은 비페닐릴 또는 나프틸 환의 탄소 원자 하나로부터 당해 환의 또 다른 탄소 원자 방향으로 알킬렌 브릿지를 형성할 수 있고,

Ar'_1 은 치환되지 않거나 하나 이상의 Ar_2 에 의해 치환된 헤테로아릴렌이고,

R_3 은 C_1-C_{18} 알킬이고,

Ar₂는 페닐이고,

R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은 서로 독립적으로 치환되지 않거나 할로겐에 의해 치환된 C₁-C₆알킬이거나,

R₈, R₉ 및 R₁₀은 치환되지 않거나 C₁-C₄알킬 또는 할로겐에 의해 치환된 페닐이거나,

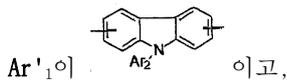
R₁₀ 및 R₁₁은 함께 치환되지 않거나 C₁-C₄알킬 또는 할로겐에 의해 치환된 1,2-페닐렌 또는 C₂-C₆알킬렌이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

Ar₁이 치환되지 않거나 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬 또는 OR₃에 의해 치환된 플루오레닐이거나,

Ar₁이 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬, Ar₂ 또는 OR₃에 의해 치환된 비페닐릴 또는 나프틸이거나, 치환체 C₁-C₁₈알킬이 비페닐릴 또는 나프틸 환의 탄소 원자 하나로부터 당해 환의 또 다른 탄소 원자 방향으로 알킬렌 브릿지를 형성할 수 있고,



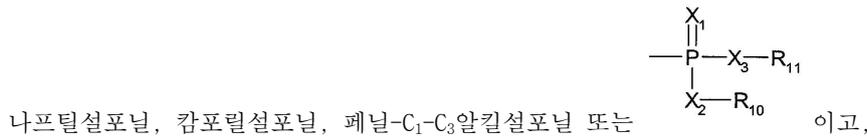
R₃이 C₁-C₁₂알킬이고,

Ar₂가 페닐인, 화학식 I, II 또는 III의 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

R₁이 치환되지 않거나 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬 또는 OR₃에 의해 치환된 C₁-C₁₈알킬설포닐 또는 페닐설포닐이거나,



X₁, X₂ 및 X₃이 O이고,

R'₁이 페닐렌디설포닐이고,

R₂가 할로겐 또는 C₁-C₁₀할로알킬이고,

X가 할로겐이고,

Ar₁이 플루오레닐이거나, Ar₂에 의해 치환된 비페닐릴이거나, C₁-C₁₈알킬에 의해 치환된 나프틸{여기서, 치환체 C₁-C₁₈알킬은 나프틸 환의 탄소 원자 하나로부터 당해 환의 또 다른 탄소 원자 방향으로 알킬렌 브릿지를 형성한다}이고,

Ar'₁이 치환되지 않거나 Ar₂에 의해 치환된 헤테로아릴렌이고,

R₃이 C₁-C₁₈알킬이고,

Ar₂가 페닐이고,

R₁₀ 및 R₁₁이 페닐인, 화학식 I, II 또는 III의 화합물.

청구항 4

산의 작용하에 경화되는 화합물 또는 산의 작용하에 용해도가 증가하는 화합물(a)과 감광성 산 공여체로서의 제

1항에 기재된 하나 이상의 화학식 I, II 또는 III의 화합물(b)을 포함하는, 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 포지티브 레지스트인, 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키는, 산 불안정성 그룹을 갖는 하나 이상의 중합체(a1), 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키는, 산 불안정성 그룹을 갖는 하나 이상의 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제(a2), 하나 이상의 알칼리 가용성 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물(a3), 또는 성분(a1), 성분(a2) 및 성분(a3) 중의 2개 또는 3개의 혼합물; 및 감광성 산 공여체로서의 제1항에 기재된 하나 이상의 화학식 I, II 또는 III의 화합물(b)을 포함하는, 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서, 네거티브 레지스트인, 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 결합제로서의 알칼리 가용성 수지(a4), 산에 의해 촉매되는 경우 자체적으로 또는 결합제와 함께, 또는 자체적으로 및 결합제와 함께 가교결합 반응이 수행되는 성분(a5) 및 감광성 산 공여체로서 제1항에 기재된 하나 이상의 화학식 I, II 또는 III의 화합물(b)을 포함하는, 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

청구항 9

제4항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 성분(a) 및 성분(b), 또는 성분(a1), 성분(a2), 성분(a3) 및 성분(b), 또는 성분(a4), 성분(a5) 및 성분(b) 이외에, 추가의 첨가제(c), 추가의 감광성 산 공여체 화합물(b1), 기타 광개시제(d), 증감제(e), 또는 성분(c), 성분(b1), 성분(d) 및 성분(e) 중의 둘 이상의 혼합물을 포함하는, 화학 증폭형 포토레지스트 조성물.

청구항 10

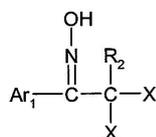
제4항에 기재된 조성물을 기판에 적용하는 단계(1),
 상기 조성물을 60 내지 160℃에서 적용후 베이킹하는 단계(2)
 파장 10 내지 1500nm의 광으로 영상 조사(image-wise irradiation)하는 단계(3),
 상기 조성물을 60 내지 160℃에서 임의로 노광후 베이킹하는 단계(4) 및
 용매 또는 수성 알칼리 현상액으로 현상하는 단계(5)를 포함하는, 포토레지스트의 제조방법.

청구항 11

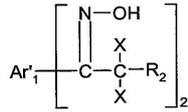
종래의 방법으로 수득된 화학식 Ia 또는 IIa의 상응하는 유리 옥심 화합물의 이성체 혼합물을 산으로 처리하는 단계(1) 및

생성된 유리 옥심 화합물의 단일 이성체를 화학식 V 또는 VI의 상응하는 산 할라이드 또는 산 무수물과 반응시키는 단계(2)를 포함하는, 제1항에 기재된 화학식 I, II 또는 III의 옥심 에스테르 화합물의 열 안정성 이성체를 제조하는 특정한 방법.

화학식 Ia



화학식 IIa



화학식 V

R₁Cl

화학식 VI

R₁-O-R₁

위의 화학식 Ia, IIa, V 및 VI에서,

R₁, R₂, Ar₁, Ar'₁ 및 X는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 12

산의 작용하에 경화되는 화합물 또는 산의 작용하에 용해도가 증가하는 화합물(a)과 감광성 산 공여체로서의 제1항에 기재된 하나 이상의 화학식 I, II 또는 III의 화합물(b)을 포함하는 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 조성물 중의 감광성 산 공여체로서 사용되거나 산의 작용하에 용해도가 증가하는 조성물 중의 용해 증강제로서 사용되는, 화학식 I, II 또는 III의 화합물.

청구항 14

제1항에 기재된 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 화합물에 가하는 단계 및 파장 10 내지 1500nm의 광을 영상 조사하거나 전면에 걸쳐서 조사하는 단계를 포함하는, 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 화합물의 가교결합방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 착색되거나 착색되지 않은 표면 피복물, 접착제, 적층용 접착제, 구조용 접착제, 감압 접착제, 인쇄 잉크, 인쇄판, 양각 인쇄판, 평판 인쇄판, 음각 인쇄판, 무가공(processless) 인쇄판, 스크린 인쇄 스텐실, 치과용 조성물, 컬러 필터, 스페이서, 전계발광 디스플레이 및 액정 디스플레이(LCD), 도파관, 광 스위치, 색 보정 시스템, 레지스트, 전자공학용 포토레지스트, 전기도금 레지스트, 액체 및 건식 필름용 에칭 레지스트, 뎀납 레지스트, UV 및 가시광 레이저 직접 화상화 시스템용 포토레지스트 물질, 인쇄 회로 기판의 순차적 빌드업 층에서의 유전체층 형성용 포토레지스트 물질, 이미지 기록 물질, 홀로그래피 이미지 기록용, 광 정보 저장용 또는 홀로그래피 데이터 저장용 이미지 기록 물질, 탈색 물질, 이미지 기록 물질용 탈색 물질, 마이크로캡슐을 사용하는 이미지 기록 물질, 자기 기록 물질, 미세기계 부품, 도금 마스크, 에칭 마스크, 유리 섬유 케이블 피복물 또는 마이크로전자공학용 회로의 제조시 감광성 산 공여체로서 사용되는, 화학식 I, II 또는 III의 화합물.

청구항 16

제14항에 있어서, 착색되거나 착색되지 않은 표면 피복물, 접착제, 적층용 접착제, 구조용 접착제, 감압 접착제, 인쇄 잉크, 인쇄판, 양각 인쇄판, 평판 인쇄판, 음각 인쇄판, 무가공 인쇄판, 스크린 인쇄 스텐실, 치과용 조성물, 컬러 필터, 스페이서, 전계발광 디스플레이 및 액정 디스플레이(LCD), 도파관, 광 스위치, 색 보정 시스템, 레지스트, 전자공학용 포토레지스트, 전기도금 레지스트, 액체 및 건식 필름용 에칭 레지스트, 뎀납 레지스트, UV 및 가시광 레이저 직접 화상화 시스템용 포토레지스트 물질, 인쇄 회로 기판의 순차적 빌드업 층에서의 유전체층 형성용 포토레지스트 물질, 이미지 기록 물질, 홀로그래피 이미지 기록용, 광 정보 저장용 또는 홀로그래피 데이터 저장용 이미지 기록 물질, 탈색 물질, 이미지 기록 물질용 탈색 물질, 마이크로캡슐을 사용하는 이미지 기록 물질, 자기 기록 물질, 미세기계 부품, 도금 마스크, 에칭 마스크, 유리 섬유 케이블 피복

물 또는 마이크로전자공학용 회로를 제조하기 위한, 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 화합물의 가교결합방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 컬러 필터 또는 화학 증폭형 레지스트 제조시 감광성 산 공여체로서 사용되는, 화학식 I, II 또는 III의 화합물.

청구항 18

제14항에 있어서, 컬러 필터 또는 화학 증폭형 레지스트를 제조하기 위한, 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 화합물의 가교결합방법.

청구항 19

제1항에 기재된 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 감광성 산 공여체로서 포함하는 감광성 수지 및 안료, 염료, 또는 안료와 염료의 혼합물을 포함하는 적색, 녹색 및 청색 화소 및 흑색 매트릭스를 투명 기판 위에 제공하고, 당해 기판 표면 또는 컬러 필터층 표면 위에 투명 전극을 제공함으로써 제조되는 컬러 필터.

명세서

[0001] 본 발명은 신규한 옥심 유도체; 이를 포함하는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물; 및 화학선 작용성 전자기 방사선(actinic electromagnetic radiation) 및 전자 빔 조사에 의해 활성화될 수 있는, 옥심 유도체의 잠산으로서의 용도에 관한 것이다.

[0002] 미국 특허 제4,540,598호에는 감광성 옥심 설포네이트 화합물, 예를 들면, 4-클로로- α -트리플루오로아세토페논 옥심 벤젠설포네이트를 포함하는 표면 피복 조성물 및 통상적인 산 경화성 수지가 기재되어 있다. 미국 특허 제4,736,055호에는 2,2,2-트리플루오로-1-페닐에탄온 옥심-0-(4-하이드록시페닐설포네이트)가 포지티브 포토레지스트에서 수지로 사용될 수 있는 중합체의 제조를 위한 성분으로서 기재되어 있다. 미국 특허 제5,627,011호 및 제5,759,740호에는 340 내지 390nm의 파장, 특히 수은 i선(365nm)의 방사 영역의 파장에 대하여 화학 증폭형 포지티브 및 네가티브 포토레지스트에서 잠산 촉매로서의 α -(4-톨루엔-설포닐옥시이미노)-4-메톡시벤질 시아나이드 및 α -(4-톨루엔-설포닐옥시이미노)-3-티에닐메틸 시아나이드의 용도가 기재되어 있다. 영국 공개특허공보 제2306958호에는 180 내지 600nm의 파장, 특히 파장 390nm 이상의 방사 영역에 대하여 포지티브 및 네가티브 포토레지스트에서 잠산 공여체로서의 옥심-설포네이트의 용도가 기재되어 있다. 미국 특허 제5,714,625호에는 비방향족 α -(알킬설포닐옥시이미노)-1-사이클로헥세닐아세토니트릴 및 α -(알킬설포닐옥시이미노)-1-사이클로펜테닐아세토니트릴이 기재되어 있다. 유럽 공개특허공보 제241423호에서는 농도 약 25%의 옥심 설포네이트 화합물이 비화학 증폭형 포지티브 레지스트에서 광잠산(photolabile acid) 발생제로서 사용된다. 문헌[참조: Chemical Abstracts No. 97:144503, 78:97752, Synthesis(1995), 553]에는 몇 가지 플루오로케톡심 설포네이트 화합물이 합성 연구를 위한 실험용 생성물로서 기재되어 있다. 미국 특허 제6,261,738호 및 국제 공개공보 제 WO 02/025376호에는 원자외선(Deep UV) 영역에서 사용하기에 특히 적합한 포지티브 및 네가티브 포토레지스트에서 잠산 공여체로서의 옥심 설포네이트 화합물이 기재되어 있다. 미국 특허 제4,566,901호에는 공격적인 제조체의 식물독성 작용으로부터 경작물을 보호하기 위한 해독제로서의 1-(4-클로로페닐)-1-트리클로로메틸설포닐옥시이미노-2,2,2-트리플루오로에탄, 1-페닐-1-트리클로로메틸설포닐옥시이미노-2,2,2-트리플루오로에탄, 1-(4-클로로페닐)-1-트리플루오로메틸설포닐옥시이미노-2,2,2-트리플루오로에탄 및 1-(4-클로로페닐)-1-클로로메틸설포닐옥시이미노-2,2,2-트리플루오로에탄이 기재되어 있다. 문헌[참조: J. Chem. Soc. Perkin Trans I (1989), 1172-1174]에는 몇 가지 플루오로케톡심 설포네이트 화합물이 디아지리딘(diaziridine)의 전구체로서 기재되어 있다.

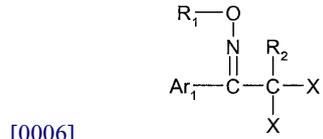
[0003] 당해 기술 분야에서는, 광, 자외선, X선 조사 또는 전자 빔에 의해 활성화된 후에 산을 촉매로 하는 각종 반응, 예를 들면, 중축합 반응, 산을 촉매로 하는 해중합 반응, 산을 촉매로 하는 친전자성 치환 반응 또는 산을 촉매로 하는 보호 그룹 제거 반응에서 촉매로서 사용될 수 있으며 열적으로 및 화학적으로 안정한 반응성 비이온 잠산 공여체가 필요하다. 특히, 원자외선 영역 뿐만 아니라 i선(365nm)과 같은 장파장 영역에서 안정성 및 감도가 매우 높은 잠산 촉매가 필요하다.

[0004] 놀랍게도, 아래에 기술한 바와 같은 특정한 옥심 유도체가, 원자외선 영역 및 i선에 대해 안정하며 매우 활성인 것으로 현재 밝혀졌다. 본 발명의 옥심 유도체는 화학 증폭형 포토레지스트 분야에서 위에서 언급한 산 촉매

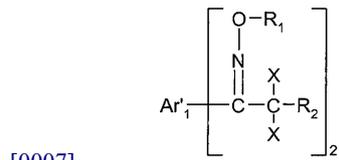
반응에 대한 촉매로서 특히 적합하다. 추가로, 본 발명의 옥심 유도체를 포함하는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물은 가공 과정에서의 높은 베이킹 온도에서도 안정하며, 높은 광속도를 제공한다.

[0005] 화학식 I, II 또는 III의 화합물은 본 발명의 목적에 적합하다.

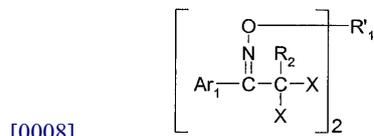
화학식 I



화학식 II



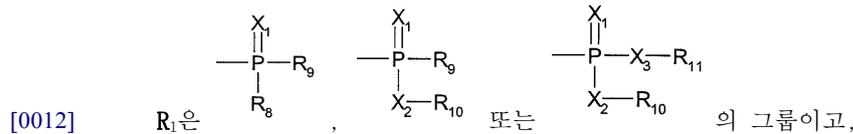
화학식 III



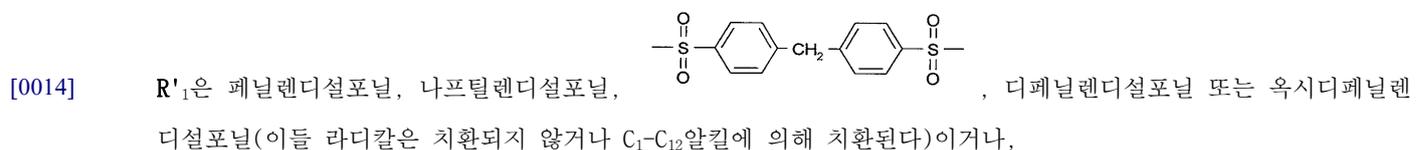
[0009] 위의 화학식 I, II 및 III에서,

[0010] R_1 은 하나 이상의 C_1 - C_{18} 알킬, 페닐- C_1 - C_3 알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬(당해 C_3 - C_{30} 사이클로알킬은 하나 이상의 O, S, NR_6 , O(CO) 또는 NR_6 (CO)에 의해 차단된다)에 의해 각각 임의로 치환된 C_1 - C_{18} 알킬설포닐 또는 페닐설포닐; 또는 NO_2 , CN, Ar_2 , (CO) R_7 , (CO) OR_3 , (CO) NR_4R_5 , O(CO) R_7 , O(CO) OR_3 , O(CO) NR_4R_5 , NR_6 (CO) R_7 , NR_6 (CO) OR_3 , OR_3 , NR_4R_5 , SR_6 , SOR_7 , SO_2R_7 및/또는 OSO_2R_7 에 의해 각각 치환된 C_1 - C_{18} 알킬설포닐 또는 페닐설포닐이거나,

[0011] R_1 은 하나 이상의 C_1 - C_{18} 알킬, 페닐- C_1 - C_3 알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬(당해 C_3 - C_{30} 사이클로알킬은 하나 이상의 O, S, NR_6 , O(CO) 또는 NR_6 (CO)에 의해 차단된다)에 의해 각각 임의로 치환된 캄포틸설포닐, 페닐- C_1 - C_3 알킬설포닐, C_3 - C_{30} 사이클로알킬설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐; 또는 할로젠, C_1 - C_{10} 할로알킬, NO_2 , CN, Ar_2 , (CO) R_7 , (CO) OR_3 , (CO) NR_4R_5 , O(CO) R_7 , O(CO) OR_3 , O(CO) NR_4R_5 , NR_6 (CO) R_7 , NR_6 (CO) OR_3 , OR_3 , NR_4R_5 , SR_6 , SOR_7 , SO_2R_7 및/또는 OSO_2R_7 에 의해 치환된 캄포틸설포닐, 페닐- C_1 - C_3 알킬설포닐, C_3 - C_{30} 사이클로알킬설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나,



[0013] X_1 , X_2 및 X_3 은 각각 서로 독립적으로 O 또는 S이고,



- [0015] R'_1 은 C_1 - C_{12} 알킬렌디설포닐이고,
- [0016] R_2 는 할로젠 또는 C_1 - C_{10} 할로알킬이고,
- [0017] X 는 할로젠이고,
- [0018] Ar_1 은 하나 이상의 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{10} 할로알킬, 페닐- C_1 - C_3 알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬(당해 C_3 - C_{30} 사이클로알킬은 하나 이상의 O, S, NR_6 , $O(CO)$ 또는 $NR_6(CO)$ 에 의해 차단된다)에 의해 임의로 치환된 플루오레닐; 또는 할로젠, NO_2 , CN, Ar_2 , $(CO)R_7$, $(CO)OR_3$, $(CO)NR_4R_5$, $O(CO)R_7$, $O(CO)OR_3$, $O(CO)NR_4R_5$, $NR_6(CO)R_7$, $NR_6(CO)OR_3$, OR_3 , NR_4R_5 , SR_6 , SOR_7 , SO_2R_7 및/또는 OSO_2R_7 에 의해 임의로 치환된 플루오레닐{여기서, 치환체 $(CO)R_7$, $(CO)OR_3$, $(CO)NR_4R_5$, $O(CO)R_7$, $O(CO)OR_3$, $O(CO)NR_4R_5$, $NR_6(CO)R_7$, $NR_6(CO)OR_3$, OR_3 , $-NR_4R_5$, SR_6 , SOR_7 , SO_2R_7 및/또는 OSO_2R_7 은 라디칼 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 및/또는 R_7 을 통하여 플루오레닐 환 상의 추가의 치환체 또는 플루오레닐 환의 탄소 원자 하나와 함께 5원, 6원 또는 7원 환을 임의로 형성하거나; 치환체 C_1 - C_{18} 알킬은 플루오레닐 환의 탄소 원자 하나로부터 또 다른 탄소 원자 방향으로 알킬렌 브릿지(당해 알킬렌 브릿지는 추가의 페닐 환과 임의로 축합된다)를 임의로 형성한다}이거나,
- [0019] Ar_1 은 하나 이상의 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{10} 할로알킬, 페닐- C_1 - C_3 알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬(당해 C_3 - C_{30} 사이클로알킬은 하나 이상의 O, S, NR_6 , $O(CO)$ 또는 $NR_6(CO)$ 에 의해 차단된다)에 의해 치환된 비페닐릴 또는 나프틸; 또는 할로젠, NO_2 , CN, Ar_2 , $(CO)R_7$, $(CO)OR_3$, $(CO)NR_4R_5$, $O(CO)R_7$, $O(CO)OR_3$, $O(CO)NR_4R_5$, $NR_6(CO)R_7$, $NR_6(CO)OR_3$, OR_3 , NR_4R_5 , SR_6 , SOR_7 , SO_2R_7 및/또는 OSO_2R_7 에 의해 치환된 비페닐릴 또는 나프틸{여기서, 치환체 $(CO)R_7$, $(CO)OR_3$, $(CO)NR_4R_5$, $O(CO)R_7$, $O(CO)OR_3$, $O(CO)NR_4R_5$, $NR_6(CO)R_7$, $NR_6(CO)OR_3$, OR_3 , NR_4R_5 , SR_6 , SOR_7 , SO_2R_7 및/또는 OSO_2R_7 은 라디칼 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 및/또는 R_7 을 통하여 비페닐릴 또는 나프틸 환 상의 추가의 치환체, 또는 비페닐릴 또는 나프틸 환의 탄소 원자 하나와 함께, 5원, 6원 또는 7원 환을 임의로 형성하거나; 치환체 C_1 - C_{18} 알킬은 비페닐릴 또는 나프틸 환의 탄소 원자 하나로부터 또 다른 탄소 원자 방향으로 알킬렌 브릿지(당해 알킬렌 브릿지는 추가의 페닐 환과 임의로 축합된다)를 임의로 형성한다}이고,
- [0020] 모든 라디칼 Ar_1 은 산의 작용으로 개열되는 -O-C- 결합 또는 -O-Si- 결합을 갖는 그룹에 의해 임의로 추가로 치환되고,
- [0021] Ar'_1 은 하나 이상의 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{10} 할로알킬, 페닐- C_1 - C_3 알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, NO_2 , CN, Ar_2 , $(CO)R_7$, $(CO)OR_3$, $(CO)NR_4R_5$, $O(CO)R_7$, $O(CO)OR_3$, $O(CO)NR_4R_5$, $NR_6(CO)R_7$, $NR_6(CO)OR_3$, OR_3 , NR_4R_5 , SR_6 , SOR_7 , SO_2R_7 및/또는 OSO_2R_7 에 의해 치환되거나 치환되지 않는 헤테로아릴렌이고, 모든 라디칼 Ar'_1 은 산의 작용으로 개열되는 -O-C- 결합 또는 -O-Si- 결합을 갖는 그룹에 의해 임의로 추가로 치환되고,
- [0022] R_3 은 페닐, 나프틸, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{10} 할로알킬, C_2 - C_{12} 알케닐, C_4 - C_{30} 사이클로알케닐이거나, 하나 이상의 O에 의해 차단된 C_2 - C_{18} 알킬이거나, 하나 이상의 O, S, NR_6 , $O(CO)$ 또는 $NR_6(CO)$ 에 의해 차단된 C_3 - C_{30} 사이클로알킬이거나, C_2 - C_{18} 알카노일, 벤조일, C_1 - C_{18} 알킬설포닐, 페닐설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐{여기서, R_3 에 대해 예시된 화합물은 모두 하나 이상의 Ar_2 , OH, C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{10} 할로알킬, 페닐- C_1 - C_3 알킬, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, NO_2 , CN, C_1 - C_{18} 알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, NR_4R_5 , C_1 - C_{12} 알킬티오, C_2 - C_{18} 알콕시카보닐, C_2 - C_{10} 할로알카노일, 할로벤조일, C_1 - C_{18} 알킬설포닐, 페닐설포닐, (4-메틸페닐)설포닐, C_1 - C_{18} 알킬설포닐옥시, 페닐설포닐옥시, (4-메틸페닐)설포닐옥시, C_2 - C_{18} 알카노일, C_2 - C_{18} 알카노일옥시, 벤조일 및/또는 벤조일옥시에 의해 임의로 치환된다}이거나,
- [0023] R_3 은 수소이고,
- [0024] R_4 및 R_5 는 각각 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, C_3 - C_{30} 사이클로알킬, C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{10} 할로알킬, C_2 - C_{12} 알케닐, C_4 - C_{30} 사이클로알케닐이거나, 하나 이상의 O에 의해 차단된 C_2 - C_{18} 알킬이거나, 하나 이상의 O, S, NR_6 , $O(CO)$ 또

는 $NR_6(CO)$ 에 의해 차단된 C_3-C_{30} 사이클로알킬이거나, C_2-C_{18} 알카노일, 벤조일, C_1-C_{18} 알킬설폰, 페닐설폰, 나프틸설폰, 안트라실설폰 또는 페난트릴설폰(여기서, R_4 및 R_5 에 대해 예시된 화합물은 모두 하나 이상의 Ar_2 , OH, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{10} 할로알킬, 페닐- C_1-C_3 알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, NO_2 , CN, C_1-C_{18} 알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, NR_4R_5 , C_1-C_{12} 알킬티오, C_2-C_{18} 알콕시카보닐, C_2-C_{10} 할로알카노일, 할로벤조일, C_1-C_{18} 알킬설폰, 페닐설폰, (4-메틸페닐)설폰, C_1-C_{18} 알킬설폰옥시, 페닐설폰옥시, (4-메틸페닐)설폰옥시, C_2-C_{18} 알카노일, C_2-C_{18} 알카노일옥시, 벤조일 및/또는 벤조일옥시에 의해 임의로 치환된다)이거나,

- [0025] R_4 및 R_5 는 각각 서로 독립적으로 수소가거나,
- [0026] R_4 및 R_5 는, 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께, 하나 이상의 O, NR_6 또는 CO에 의해 임의로 차단된 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하고,
- [0027] R_6 은 페닐, 나프틸, C_3-C_{30} 사이클로알킬, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{10} 할로알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_4-C_{30} 사이클로알케닐이거나, 하나 이상의 O에 의해 차단된 C_2-C_{18} 알킬이거나, 하나 이상의 O, S, NR_6 , O(CO) 또는 $NR_6(CO)$ 에 의해 차단된 C_3-C_{30} 사이클로알킬이거나, C_2-C_{18} 알카노일, 벤조일, C_1-C_{18} 알킬설폰, 페닐설폰, 나프틸설폰, 안트라실설폰 또는 페난트릴설폰(여기서, R_6 에 대해 예시된 화합물은 모두 하나 이상의 Ar_2 , OH, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{10} 할로알킬, 페닐- C_1-C_3 알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, NO_2 , CN, C_1-C_{18} 알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, NR_4R_5 , C_1-C_{12} 알킬티오, C_2-C_{18} 알콕시카보닐, C_2-C_{10} 할로알카노일, 할로벤조일, C_1-C_{18} 알킬설폰, 페닐설폰, (4-메틸페닐)설폰, C_1-C_{18} 알킬설폰옥시, 페닐설폰옥시, (4-메틸페닐)설폰옥시, C_2-C_{18} 알카노일, C_2-C_{18} 알카노일옥시, 벤조일 및/또는 벤조일옥시에 의해 임의로 치환된다)이거나,
- [0028] R_6 은 수소이고,
- [0029] R_7 은 페닐, 나프틸, C_3-C_{30} 사이클로알킬, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{10} 할로알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_4-C_{30} 사이클로알케닐이거나, 하나 이상의 O에 의해 차단된 C_2-C_{18} 알킬이거나, 하나 이상의 O, S, NR_6 , O(CO) 또는 $NR_6(CO)$ 에 의해 차단된 C_3-C_{30} 사이클로알킬(여기서, R_7 에 대해 예시된 화합물은 모두 하나 이상의 Ar_2 , OH, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{10} 할로알킬, 페닐- C_1-C_3 알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬, 할로젠, NO_2 , CN, C_1-C_{18} 알콕시, 페녹시, 페녹시카보닐, 페닐티오, 페닐티오카보닐, NR_4R_5 , C_1-C_{12} 알킬티오, C_2-C_{18} 알콕시카보닐, C_2-C_{10} 할로알카노일, 할로벤조일, C_1-C_{18} 알킬설폰, 페닐설폰, (4-메틸페닐)설폰, C_1-C_{18} 알킬설폰옥시, 페닐설폰옥시, (4-메틸페닐)설폰옥시, C_2-C_{18} 알카노일, C_2-C_{18} 알카노일옥시, 벤조일 및/또는 벤조일옥시에 의해 임의로 치환된다)이거나,
- [0030] R_7 은 수소이고,
- [0031] Ar_2 는 하나 이상의 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{10} 할로알킬, 페닐- C_1-C_3 알킬, C_3-C_{30} 사이클로알킬(당해 C_3-C_{30} 사이클로알킬은 하나 이상의 O, S, NR_6 , O(CO) 또는 $NR_6(CO)$ 에 의해 차단된다)에 의해 각각 치환된 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴; 또는 할로젠, NO_2 , CN, 페닐, (CO) R_7 , (CO)OR₃, (CO)NR₄R₅, O(CO)R₇, O(CO)OR₃, O(CO)NR₄R₅, NR₆(CO)R₇, NR₆(CO)OR₃, OR₃, NR₄R₅, SR₆, SOR₇, SO₂R₇ 및/또는 OSO₂R₇에 의해 각각 치환된 페닐, 나프틸, 안트라실, 페난트릴 또는 헤테로아릴(여기서, 치환체 (CO)R₇, (CO)OR₃, (CO)NR₄R₅, O(CO)R₇, O(CO)OR₃, O(CO)NR₄R₅, NR₆(CO)R₇, NR₆(CO)OR₃, OR₃, NR₄R₅, SR₆, SOR₇, SO₂R₇ 및/또는 OSO₂R₇은, 라디칼 R₃, R₄, R₅, R₆ 및/또는 R₇를 통하여, 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 안트라실, 페난트릴, 헤테로아릴 또는 플루오레닐 환 상의 추가의 치환체, 또는 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 안트라실, 페난트릴, 헤테로아릴 또는 플루오레닐 환의 탄소 원자 하나와 함께, 5원, 6원 또는 7원 환을 임의로 형성하거나; 치환체 C_1-C_{18} 알킬은 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 안트라실, 페난트릴, 헤테로아릴 또는 플루오레닐 환의 탄소 원자 하나로부터 이들 환의 또 다른 탄소 원자 방향으로 임의로 알킬렌 브릿지를 형성하며, 당해 알킬렌 브릿지는 추가의 페닐 환과 임의로 축합된다)이고,

- [0032] R_8, R_9, R_{10} 및 R_{11} 은 각각 서로 독립적으로 할로겐에 의해 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_6 알킬이거나,
- [0033] R_8, R_9 및 R_{10} 은 C_1-C_4 알킬 또는 할로겐에 의해 치환되거나 치환되지 않은 페닐이거나,
- [0034] R_{10} 및 R_{11} 은 함께 C_1-C_4 알킬 또는 할로겐에 의해 치환되거나 치환되지 않은 1,2-페닐렌 또는 C_2-C_6 알킬렌이다.
- [0035] 화학식 I, II 및 III의 화합물은 할로알킬 그룹을 함유하고 옥심 잔기와 인접한 비페닐릴, 나프틸, 플루오레닐 또는 헤테로아틸렌 그룹을 함유함을 특징으로 한다.

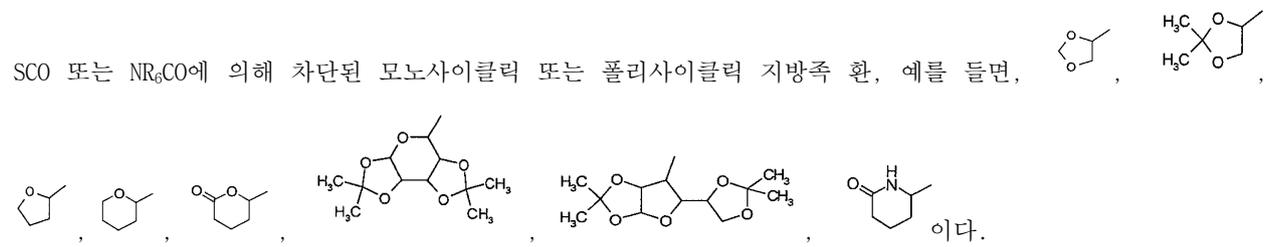
[0036] C_1-C_{18} 알킬은 직쇄 또는 측쇄이며, 예를 들면, C_1-C_{16} 알킬, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_8 알킬, C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_4 알킬이다. 이의 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 및 옥타데실, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬, 예를 들면, 메틸, 이소프로필 또는 부틸이 있다.

[0037] 하나 이상의 O에 의해 차단된 C_2-C_{18} 알킬은 불연속적인 O에 의해, 예를 들면, 1 내지 5회, 예를 들면, 1 내지 3회 또는 1 또는 2회 차단된다. 이에 따라 생성된 구조 단위로는, 예를 들면, $-O(CH_2)_2OH$, $-O(CH_2)_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$, $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ (여기서, y는 1 내지 5이다), $-(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ or $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 가 있다.

[0038] C_3-C_{30} 사이클로알킬은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 지방족 환, 예를 들면, 모노사이클릭, 비사이클릭 또는 트리사이클릭 지방족 환, 예를 들면, C_3-C_{20} 사이클로알킬, C_3-C_{18} 사이클로알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_3-C_{10} 사이클로알킬이다. 모노사이클릭 환의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 사이클로헵틸, 특히 사이클로펜틸 및 사이클로헥실이 있다. 폴리사이클릭 환의 예로는 퍼하이드로안트라실, 퍼하이드로페니아트릴(perhydrophenyl), 퍼하이드로나프틸, 퍼하이드로플루오레닐, 퍼하이드로크리세닐(perhydrchrysenyl), 퍼하이드로피세닐(perhydrpicenyl), 아다만틸, 비사이클로[1.1.1]펜틸, 비사이클로[4.2.2]데실, 비사이클로[2.2.2]옥틸, 비사이클로[3.3.2]데실, 비사이클로[4.3.2]운데실, 비사이클로[4.3.3]도데실, 비사이클로[3.3.3]운데실, 비사이클로[4.3.1]데실, 비사이클로[4.2.1]노닐, 비사이클로[3.3.1]노닐, 비사이클로[3.2.1]옥틸 등이 있다. 또한, "스피로"-사이클로알킬 화합물은 본원에 기재된 C_3-C_{30} 사이클로알킬의 정의에 포함되며, 예를 들면, 스피로[5.2]옥틸, 스피로[5.4]-데실, 스피로[5.5]운데실이 있다. 본 발명의 화합물에 관한 정의에 제시된 바와 같은 폴리사이클릭 사이클로알킬 그룹의 추가의 예에는 유럽 특허공보 제878738호(11 내지 12페이지)에 기재되어 있으며, 당해 문헌에서, 화학식 1 내지 46에는 "일(y1)"을 달성하기 위한 결합이 추가되어 있다. 이는 당해 기술분야의 숙련자에게 잘 알려져 있다.

[0039] 일반적으로, 지환족 환은 반복 구조 단위를 형성할 수 있다.

[0040] 하나 이상의 O, S, NR_6 , $O(CO)$ 또는 NR_6CO 에 의해 차단된 C_3-C_{30} 사이클로알킬은 하나 이상의 O, S, NR_6 , $O(CO)$,



[0041] C_2-C_{12} 알케닐 라디칼은 단일불포화 또는 다중불포화 직쇄 또는 측쇄일 수 있으며, 예를 들면, C_2-C_8 알케닐, C_2-C_6 알케닐 또는 C_2-C_4 알케닐이다. 이의 예로는 알릴, 메탈릴, 비닐, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 3-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 5-헥세닐 또는 7-옥테닐, 특히 알릴 또는 비닐이 있다.

[0042] C_4-C_{30} 사이클로알케닐은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 다중불포화 환, 예를 들면, 모노사이클릭, 비사이클릭 또는 트리사이클릭 다중불포화 환, 예를 들면, C_4-C_{20} 사이클로알케닐, C_4-C_{18} 사이클로알케닐, C_4-C_{12} 사이클로알케닐, C_4-C_{10} 사이클로알케닐이다. 사이클로알케닐의 예로는 사이클로부테닐, 사이클로펜테닐, 사이클로헥세닐 또

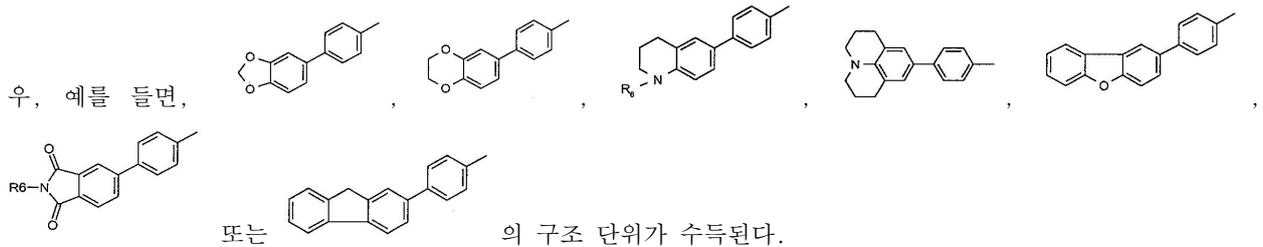
는 사이클로헥테닐, 특히 사이클로펜테닐 및 사이클로헥세닐이 있다.

[0043] C₂-C₆알킬렌은 직쇄 또는 측쇄 알킬렌이다. 이의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌이 있다.

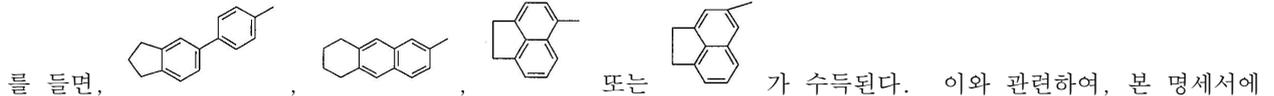
[0044] 치환된 페닐은 페닐 환에 1 내지 5개, 예를 들면, 1, 2 또는 3개, 특히 1 또는 2개의 치환체를 포함한다. 치환은 바람직하게는 페닐 환의 4-위치, 3,4-위치, 3,5-위치 또는 3,4,5-위치에 존재한다.

[0045] 라디칼 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 플루오레닐, 페난트릴, 안트라실 및 헤테로아릴이 하나 이상의 라디칼에 의해 치환되는 경우, 이들은, 예를 들면, 1 내지 5치환, 예를 들면, 1, 2 또는 3치환, 특히 1 또는 2치환된다.

[0046] Ar₁이 (CO)R₇, (CO)OR₃, (CO)NR₄R₅, O(CO)R₇, O(CO)OR₃, O(CO)NR₄R₅, NR₆(CO)R₇, NR₆(CO)OR₃, OR₃, NR₄R₅, SR₆, SOR₇, SO₂R₇ 및/또는 OSO₂R₇에 의해 치환된 비페닐릴, 나프틸 또는 플루오레닐 라디칼(여기서, 치환체 (CO)R₇, (CO)OR₃, (CO)NR₄R₅, O(CO)R₇, O(CO)OR₃, O(CO)NR₄R₅, NR₆(CO)R₇, NR₆(CO)OR₃, OR₃, NR₄R₅, SR₆, SOR₇, SO₂R₇ 및 OSO₂R₇은 라디칼 R₃, R₄, R₅, R₆ 및/또는 R₇을 통하여 비페닐릴, 나프틸 또는 플루오레닐 환 상의 추가의 치환체, 또는 비페닐릴, 나프틸 또는 플루오레닐 환의 탄소 원자 하나와 함께, 5원, 6원 또는 7원 환을 형성한다)인 경



[0047] Ar₁에서 치환체 C₁-C₁₈알킬이 비페닐릴, 나프틸 또는 플루오레닐 환의 탄소 원자 하나로부터 이들 환의 또 다른 탄소 원자 방향으로 알킬렌 브릿지를 형성하는 경우, 특히 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 브릿지가 형성되며, 예



따르는 정의는 측쇄 알킬렌 브릿지

도 포함된다. 알킬렌 브릿지가 추가의 페닐 환과 축합되는

경우, 예를 들면, 환

이 수득된다.

[0048] 캄포릴, 10-캄포릴은 캄포-10-일, 즉

이다.

[0049] C₂-C₁₈알카노일은, 예를 들면, C₂-C₁₂알카노일, C₂-C₈알카노일, C₂-C₆알카노일 또는 C₂-C₄알카노일이며, 이의 알킬 잔기는 직쇄 또는 측쇄이다. 이의 예로는 아세틸, 프로피오닐, 부타노일 또는 헥사노일, 특히 아세틸이 있다.

[0050] C₁-C₁₈알콕시는, 예를 들면, C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₈알콕시, C₁-C₆알콕시 또는 C₁-C₄알콕시이며, 직쇄 또는 측쇄이다. 이의 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, n-부톡시, t-부톡시, 옥틸옥시 및 도데실옥시가 있다.

[0051] C₁-C₁₂알킬티오에서, 알킬 잔기는, 예를 들면, 직쇄 또는 측쇄이다. 이의 예로는 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오 또는 부틸티오가 있다.

[0052] C₂-C₁₈알콕시카보닐은 (C₁-C₁₇알킬)-O-C(O)-이며, 여기서 C₁-C₁₇알킬은 직쇄 또는 측쇄이고 위에서 정의한 바와 같 으며 적절한 탄소수를 갖는다. 이의 예로는 C₂-C₁₀알콕시카보닐, C₂-C₈알콕시카보닐, C₂-C₆알콕시카보닐 또는 C₂-C₄알콕시카보닐, 예를 들면, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 부톡시카보닐 또는 펜톡시카보닐이 있다.

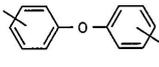
[0053] C₁-C₁₀할로알킬은, 예를 들면, 할로겐에 의해 일치환 또는 다치환된 C₁-C₈알킬, C₁-C₆알킬 또는 C₁-C₄알킬이며, 여기서 알킬 잔기는, 예를 들면, 위에서 정의한 바와 같다. 예를 들면, 1 내지 3개, 또는 1 또는 2개의 할로겐 치환체가 알킬 라디칼에 존재한다. 이의 예로는 클로로메틸, 트리클로로메틸, 트리플루오로메틸 또는 2-브로모프로필, 특히 트리플루오로메틸 또는 트리클로로메틸이 있다. C₁-C₁₀플루오로알킬이 바람직하다.

[0054] C₂-C₁₀할로알카노일은 (C₁-C₉할로알킬)-C(O)-이며, 여기서 C₁-C₉할로알킬은 위에서 정의한 바와 같으며 적절한 탄소수를 갖는다. 이의 예로는 클로로아세틸, 트리클로로아세틸, 트리플루오로아세틸, 펜타플루오로프로피오닐, 퍼플루오로옥타노일 또는 2-브로모프로피오닐, 특히 트리플루오로아세틸 또는 트리클로로아세틸이 있다.

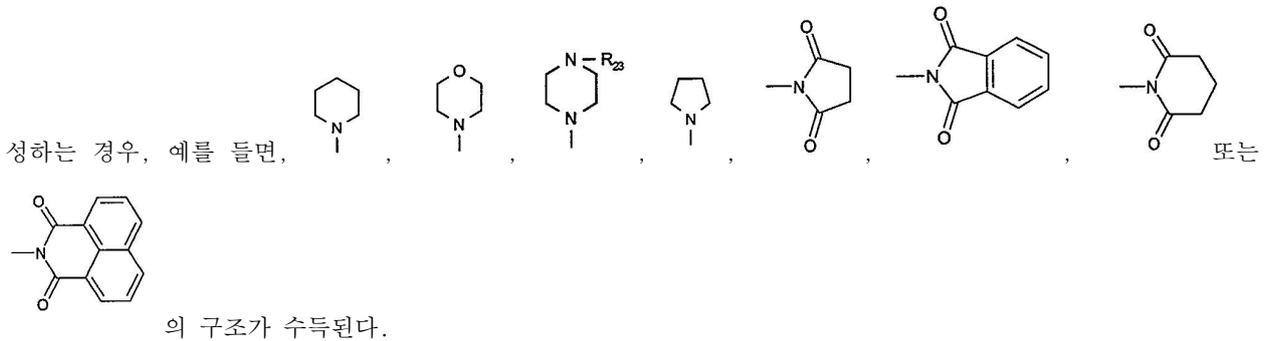
[0055] 할로벤조일은, 할로겐 및/또는 C₁-C₄할로알킬(당해 C₁-C₄-할로알킬은 위에서 정의한 바와 같다)에 의해 일치환 또는 다치환된 벤조일이다. 이의 예로는 펜타플루오로벤조일, 트리클로로벤조일, 트리플루오로메틸벤조일, 특히 펜타플루오로벤조일이 있다.

[0056] 할로겐은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 염소 또는 불소, 바람직하게는 불소이다.

[0057] 페닐-C₁-C₃알킬은, 예를 들면, 벤질, 2-페닐에틸, 3-페닐프로필, α-메틸벤질 또는 α, α-디메틸벤질, 특히 벤질이다.

[0058] 옥시디페닐렌은  이다.

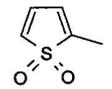
[0059] R₄ 및 R₅가, 이들에 결합된 질소 원자와 함께, O, NR₆ 또는 CO에 의해 임의로 차단된 5원, 6원 또는 7원 환을 형성하는 경우, 예를 들면,

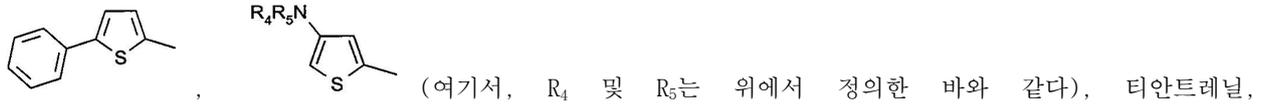


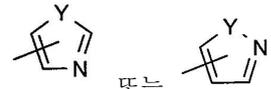
[0060] C₁-C₁₈알킬설포닐, 캄포릴설포닐, 페닐-C₁-C₃알킬설포닐 및 C₃-C₃₀할로알킬설포닐은 위에서 상세하게 기술한 바와 같이 설포닐 그룹(-SO₂-)에 결합한 상응하는 라디칼 C₁-C₁₈알킬, 캄포릴, 페닐-C₁-C₃알킬, C₃-C₃₀할로알킬을 의미한다. 따라서, 페닐설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 및 페난트릴설포닐은 설포닐 그룹에 결합한 이들에 상응하는 라디칼을 의미한다.

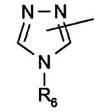
[0061] C₂-C₁₈알카노일옥시는 (C₁-C₁₇알킬)-C(O)-O-이며, 여기서 C₁-C₁₇알킬은 직쇄 또는 측쇄이고 위에서 정의한 바와 같으며 적절한 탄소수를 갖는다. 이의 예로는 C₂-C₁₀알카노일옥시, C₂-C₈알카노일옥시, C₂-C₆알카노일옥시 또는 C₂-C₄알카노일옥시, 예를 들면, 아세틸옥시, 에타노일옥시, 프로파노일옥시, 부타노일옥시 또는 헥사노일옥시가 있다.

[0062] C₁-C₁₈알킬설포닐옥시는 (C₁-C₁₈알킬)-S(O)₂-O-이며, 여기서 C₁-C₁₈알킬은 직쇄 또는 측쇄이고 위에서 정의한 바와 같으며 적절한 탄소수를 갖는다. 이의 예로는 C₁-C₁₀알킬설포닐옥시, C₁-C₈알킬설포닐옥시, C₁-C₆알킬설포닐옥시 또는 C₁-C₄알킬설포닐옥시, 예를 들면, 메탄설포닐옥시, 프로판설포닐옥시 또는 헥산설포닐옥시가 있다. 따라서, 페닐설포닐옥시 및 (4-메틸페닐)설포닐옥시는 -S(O)₂-O- 그룹에 결합된 상응하는 라디칼을 의미한다.

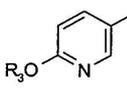
[0063] 본원에서, 용어 "헤테로아릴"은 치환되지 않거나 치환된 라디칼, 예를 들면, 3-티에닐, 2-티에닐, ,

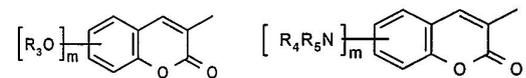


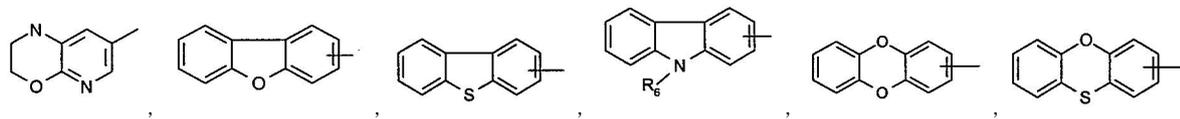
이소벤조푸라닐, 크산테닐, 페녹산티닐,  또는  [여기서, Y는 S, O 또는 NR₆(여기서, R₆은 위에서 정의한 바와 같다)이다]을 나타낸다. 이의 예로는 피라졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이소티아졸릴 또는 이속

사졸릴이 있다. 또한, 예를 들면, 푸릴, 피롤릴, 1,2,4-트리아졸릴, , 또는 융합된 방향족 그룹을 갖는 5원 환 헤테로사이클, 예를 들면, 벤즈이미다졸릴, 벤조티에닐, 벤조푸라닐, 벤족사졸릴 및 벤조티아졸릴이 포함된다.

[0064]

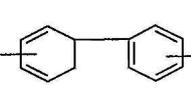
"헤테로아릴"의 다른 예로는 피리딜, 특히 3-피리딜,  (여기서, R₃은 위에서 정의한 바와 같다), 피리미디닐, 피라지닐, 1,3,5-트리아지닐, 2,4-디아지닐, 2,2-디아지닐, 2,3-디아지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퓨리닐, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 페녹사지닐 또는 페나지닐이 있다. 또한, 본원에

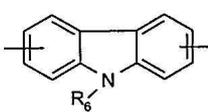
서, 용어 "헤테로아릴"은 라디칼 티옥산틸, 크산틸,  (여기서, m은 0 또는 1이고, R₃, R₄ 및 R₅는 위에서 정의한 바와 같다),



또는 안트라퀴노닐이 있다. 각각의 헤테로아릴은 위에서 또는 청구항 1에 기재된 치환체를 포함할 수 있다.

[0065]

페닐렌은  이다. 나프틸렌은  또는  이다. 디페닐렌은  이다.

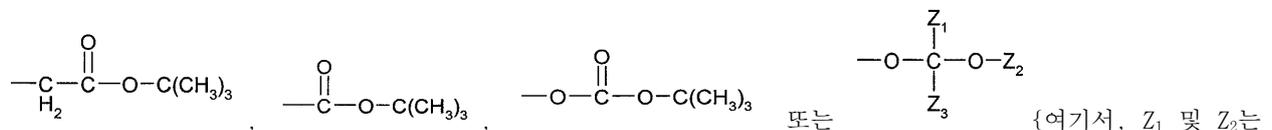
헤테로아릴렌은 위에서 기술한 헤테로아릴 환의 2가 라디칼, 예를 들면,  이다.

[0066]

산의 작용에 의해 개열(cleavage)되는 -O-C- 결합 또는 -O-Si- 결합을 갖고, 라디칼 Ar₁ 및 Ar'₁의 치환체인 그룹은, 산과의 반응 후에 알칼리 현상액 중에서의 화학식 I, II 또는 III의 화합물의 용해도를 증가시키는, 산 개열성 그룹이다. 이러한 효과는, 예를 들면, 미국 특허 제4,883,740호에 기재되어 있다.

[0067]

이러한 치환체로서 적합한 그룹의 예로는, 공지된 오르토에스테르, 트리틸 그룹, 벤질 그룹, 카복실산의 3급-부틸 에스테르, 페놀의 3급-부틸 카보네이트 또는 페놀의 실릴 에테르, 예를 들면, -OSi(CH₃)₃,



각각 서로 독립적으로 수소, C₁-C₅알킬, C₃-C₈사이클로알킬, 페닐-C₁-C₃알킬이거나, Z₁ 및 Z₂는 함께 C₂-C₅알킬렌이고, Z₃는 치환되지 않거나 할로겐에 의해 치환된 C₁-C₅알킬, 치환되지 않거나 할로겐에 의해 치환된 C₃-C₈사이

클로알킬, 또는 페닐-C₁-C₃알킬이거나, Z₁ 및 Z₂가 함께 C₂-C₅알킬렌이 아닌 경우, Z₃ 및 Z₂는 함께 -O-원자 또는 -S-원자에 의해 차단될 수 있는 C₂-C₅알킬렌일 수 있다)가 있다.

[0068] 청구항 및 명세서에서 용어 "및/또는" 또는 "또는/및"은 정의된 대체물(치환체)이 1개 존재할 수 있거나, 정의된 대체물(치환체)이 수개, 즉 상이한 대체물(치환체)의 혼합물이 존재할 수 있음을 의미한다.

[0069] 용어 "임의로 치환된"은 치환되지 않거나 치환된 상태를 의미한다.

[0070] 용어 "이상"은 1 또는 1 보다 큼, 예를 들면, 1 또는 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 2를 의미한다.

[0071] Ar₁이 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬, OR₃, 할로젠 및/또는 Ar₂에 의해 임의로 치환된 플루오레닐(여기서, 치환체 C₁-C₁₈알킬은 플루오레닐 환의 탄소 원자 하나로부터 당해 환의 또 다른 탄소 원자 방향으로 임의로 알킬렌 브릿지를 형성하며, 당해 알킬렌 브릿지는 추가의 페닐 환과 임의로 축합된다)이거나,

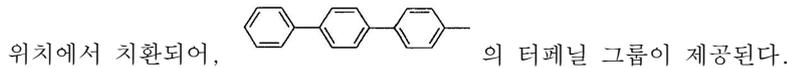
[0072] Ar₁이 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬, OR₃, 할로젠 및/또는 Ar₂에 의해 치환된 비페닐릴 또는 나프틸(여기서, 치환체 C₁-C₁₈알킬은 비페닐릴 또는 나프틸 환의 탄소 원자 하나로부터 당해 환의 또 다른 탄소 원자 방향으로 임의로 알킬렌 브릿지를 형성하며, 당해 알킬렌 브릿지는 추가의 페닐 환과 임의로 축합된다)이고,

[0073] Ar'₁이 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬, OR₃, 할로젠 및/또는 Ar₂에 의해 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴렌이고,

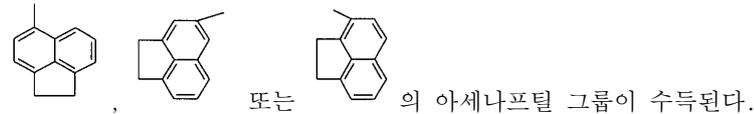
[0074] R₃이 C₁-C₁₂알킬이고,

[0075] Ar₂가 페닐인 화학식 I, II 및 III의 화합물이 흥미롭다.

[0076] 비페닐릴로서의 Ar₁은, 예를 들면, 치환된 비페닐릴, 특히 페닐에 의해 치환되고 위에서 정의한 바와 같은 하나 이상의 추가의 치환체에 의해 임의로 치환된 비페닐릴이다. 페닐에 의해 치환된 비페닐릴은 바람직하게는 4-

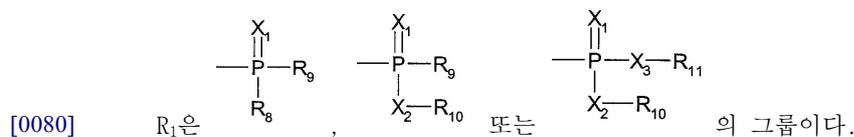


[0077] 나프틸로서의 Ar₁은 바람직하게는 C₁-C₁₈알킬로 치환된 나프틸이며, 여기서 치환체 C₁-C₁₈알킬은 나프틸 환의 탄소 원자 하나로부터 당해 환의 또 다른 탄소 원자 방향으로 임의로 알킬렌 브릿지를 형성하여, 예를 들면,



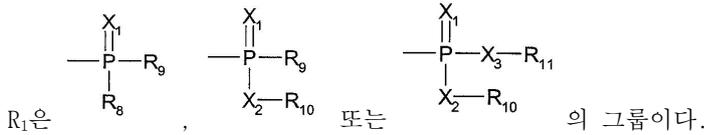
[0078] R₁은, 예를 들면, 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬, 페닐-C₁-C₃알킬, CN, Ar₂, (CO)R₇, (CO)OR₃, (CO)NR₄R₅, O(CO)R₇, O(CO)OR₃, O(CO)NR₄R₅, NR₆(CO)R₇, NR₆(CO)OR₃, OR₃, NR₄R₅, SR₆, SOR₇, SO₂R₇ 및/또는 OSO₂R₇에 의해 각각 임의로 치환된 C₁-C₁₈알킬설포닐 또는 페닐설포닐이거나,

[0079] R₁은 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬, 페닐-C₁-C₃알킬, CN, Ar₂, (CO)R₇, (CO)OR₃, (CO)NR₄R₅, O(CO)R₇, O(CO)OR₃, O(CO)NR₄R₅, NR₆(CO)R₇, NR₆(CO)OR₃, OR₃, NR₄R₅, SR₆, SOR₇, SO₂R₇ 및/또는 OSO₂R₇에 의해 각각 임의로 치환된 캄포릴설포닐, 페닐-C₁-C₃알킬설포닐, C₃-C₃₀사이클로알킬설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나,



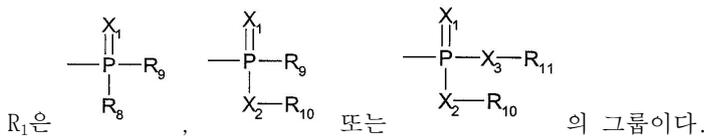
[0081] R₁은, 예를 들면, 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬, 페닐, (CO)R₇, (CO)OR₃, (CO)NR₄R₅, O(CO)R₇, O(CO)OR₃, O(CO)NR₄R₅, NR₆(CO)R₇, NR₆(CO)OR₃, OR₃, NR₄R₅, SR₆, SOR₇, SO₂R₇ 및/또는 OSO₂R₇에 의해 각각 임의로 치환된 C₁-C₁₈알킬설포닐 또는 페닐설포닐이거나, R₁은 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬, 페닐, (CO)R₇, (CO)OR₃, (CO)NR₄R₅, O(CO)R₇, O(CO)OR₃,

O(CO)NR₄R₅, NR₆(CO)R₇, NR₆(CO)OR₃, OR₃, NR₄R₅, SR₆, SO₂R₇, SO₂R₇ 및/또는 OSO₂R₇에 의해 각각 임의로 치환된 캄포틸설포닐, 페닐-C₁-C₃알킬설포닐, C₃-C₃₀사이클로알킬설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나,



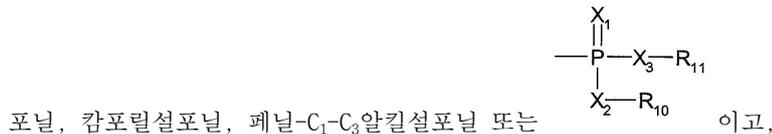
[0083] 추가로, R₁은 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬, OR₃, NR₄R₅, SR₆, SO₂R₇에 의해 각각 임의로 치환된 C₁-C₁₈알킬설포닐 또는 페닐설포닐이거나,

[0084] R₁은 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬, OR₃, NR₄R₅, SR₆, SO₂R₇에 의해 각각 임의로 치환된 캄포틸설포닐, 페닐-C₁-C₃알킬설포닐, C₃-C₃₀사이클로알킬설포닐, 나프틸설포닐, 안트라실설포닐 또는 페난트릴설포닐이거나,



[0086] 위에서 정의한 바와 같은 화학식 I 및 II의 화합물이 특히 바람직하다.

[0087] R₁이 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬 또는 OR₃에 의해 임의로 치환된 C₁-C₁₈알킬설포닐 또는 페닐설포닐이거나, 나프틸설포닐, 캄포틸설포닐, 페닐-C₁-C₃알킬설포닐 또는



[0088] X₁, X₂ 및 X₃이 0이고,

[0089] R'₁이 페닐렌디설포닐이고,

[0090] R₂가 할로겐 또는 C₁-C₁₀할로알킬이고,

[0091] X이 할로겐이고,

[0092] Ar₁이 플루오레닐이거나, Ar₂에 의해 치환된 비페닐틸이거나, C₁-C₁₈알킬에 의해 치환된 나프틸{여기서, 치환체 C₁-C₁₈알킬은 나프틸 환의 탄소 원자 하나로부터 당해 환의 또 다른 탄소 원자 방향으로 알킬렌 브릿지를 형성한다}이고,

[0093] Ar'₁이 Ar₂에 의해 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴렌이고,

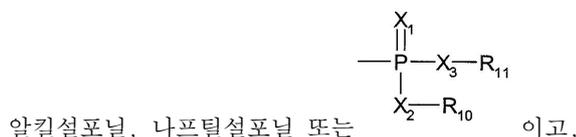
[0094] R₃이 C₁-C₁₈알킬이고,

[0095] Ar₂가 페닐이고,

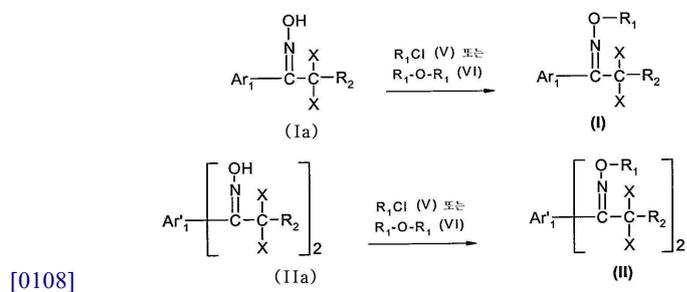
[0096] 중요한 기타 화합물은,

R₁₀ 및 R₁₁이 페닐인 화학식 I, II 및 III의 화합물이 흥미롭다.

[0097] R₁이 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬 또는 OR₃에 의해 임의로 치환된 C₁-C₁₈알킬설포닐 또는 페닐설포닐이거나, 페닐-C₁-C₃



- [0098] X_1 , X_2 및 X_3 이 각각 서로 독립적으로 0이고,
- [0099] R'_1 이 페닐렌디설포닐이고,
- [0100] R_2 가 할로젠 또는 C_1 - C_{10} 할로알킬이고,
- [0101] X 가 할로젠이고,
- [0102] Ar_1 이 $-Ar_2$ 에 의해 각각 임의로 치환된 비페닐릴 또는 플루오레닐이거나, C_1 - C_{18} 알킬에 의해 치환된 나프틸(여기서, 치환체 C_1 - C_{18} 알킬은 나프틸 환의 탄소 원자 하나로부터 당해 환의 또 다른 탄소 원자 방향으로 알킬렌 브릿지를 형성한다)이고,
- [0103] Ar'_1 이 Ar_2 에 의해 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴렌이고,
- [0104] R_3 이 C_1 - C_{18} 알킬이고,
- [0105] Ar_2 가 페닐이고,
- [0106] R_{10} 및 R_{11} 이 페닐인 화학식 I, II 및 III의 화합물이다.
- [0107] 화학식 I, II 및 III의 옥심 유도체는 일반적으로 문헌에 기재되어 있는 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면, 화학식 Ia 또는 IIa의 적절한 유리 옥심(여기서, R_1 은 H이다)을 목적하는 산 할라이드(예를 들면, 설펜산 할라이드) 또는 화학식 V 또는 화학식 VI의 산 무수물(예를 들면, R_1Cl 또는 R_1-O-R_1)과 반응시켜 제조할 수 있다.



- [0108]
- [0109] 위의 화학식 Ia, IIa, V 및 VI에서,
- [0110] R_1 , R_2 , X , Ar_1 및 Ar'_1 은 위에서 정의한 바와 같다.
- [0111] 이들 반응은 일반적으로 염기, 예를 들면, 트리에틸아민과 같은 피리딘 또는 3급 아민의 존재하에 불활성 용매, 예를 들면, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드, 테트라하이드로푸란(THF) 또는 디메틸포름아미드(DMF) 중에서 수행하거나, 옥심 염과 바람직한 산 클로라이드의 반응에 의해 수행한다. 이들 방법은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제48615호에 기재되어 있다. 옥심의 나트륨 염은, 예를 들면, 디메틸포름아미드 중에서 옥심을 나트륨 알코올레이트와 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 당해 반응은 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있으며, 일반적으로 -15 내지 $+50^\circ C$, 바람직하게는 0 내지 $20^\circ C$ 의 온도에서 수행된다.
- [0112] 출발 물질로서 필요한 옥심은 표준 화학 교과서[참조: J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992] 또는 논문[참조: S.R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, Vol. 3, Academic Press]에 기재되어 있는 각종 방법에 의해 수득할 수 있다.
- [0113] 가장 일반적인 방법 중의 하나는, 예를 들면, 에탄올 또는 수성 에탄올과 같은 극성 용매 중에서 케톤과 하이드록실아민 또는 이의 염을 반응시키는 것이다. 이와 같은 경우, 반응 혼합물의 pH를 조절하기 위해 아세트산나트륨과 같은 염기를 가한다. 반응 속도가 pH에 의존적임은 공지되어 있고, 염기는 반응 초기 또는 반응 중간에 지속적으로 첨가될 수 있다. 또한, 피리딘과 같은 염기성 용매는 염기 및/또는 용매 또는 공용매로 사용될 수 있다. 반응 온도는 일반적으로 혼합물의 환류 온도, 통상적으로 약 60 내지 $120^\circ C$ 이다.
- [0114] 옥심을 합성하는 또 다른 일반적인 방법은 "활성" 메틸렌 그룹을 아질산 또는 아질산 알킬로 니트로화시키는 것이다. 예를 들면, 문헌[참조: Organic Syntheses coll. Vol. VI(J. Wiley & Sons, New York, 1988), pp 199

and 840]에 기재된 바와 같은 알칼리성 조건과, 예를 들면, 문헌[참조: Organic Syntheses coll. vol V, pp 32 and 373, coll. vol. III, pp 191 and 513, coll. vol. II, pp. 202, 204 and 363]에 기재된 바와 같은 산성 조건 모두는 본 발명에 따르는 화합물을 위한 출발 물질로서 사용되는 옥심의 제조에 적합하다. 아질산은 일반적으로 아질산나트륨으로부터 생성된다. 아질산 알킬은, 예를 들면, 아질산 메틸, 아질산 에틸, 아질산 이소프로필, 아질산 부틸 또는 아질산 이소아밀일 수 있다.

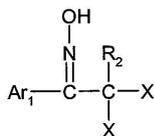
[0115] 기술된 합성법들은 화학식 I, II 및 III의 화합물의 이성체를 형성시킬 수 있다. 옥스이미노 그룹의 이중 결합은 시스 이성체(Z) 및 트랜스 이성체(E) 둘 다 또는 이들 기하 이성체의 혼합물로 존재할 수 있다. 본 발명에서는 각각의 기하 이성체 및 두 가지 기하 이성체의 임의의 혼합물이 모두 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 화학식 I, II 및 III의 화합물의 이성체의 혼합물에 관한 것이다.

[0116] 화학식 I, II 및 III의 화합물 각각의 기하 이성체(Z 및 E 형태) 및 두 가지 기하 이성체의 임의의 혼합물이 사용될 수 있지만, 특정 배열(임시로 E 형태로 지정된)의 화학식 I, II 및 III의 화합물이 다른 배열(임시로 Z 형태로 지정된)의 화합물보다 열적으로 더욱 안정하다는 사실이 밝혀졌다. 따라서, 본 발명의 화합물로서 열적으로 더욱 안정한 화학식 I, II 및 III의 단일 이성체(임시로 E 형태로 지정된)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0117] 출발 물질로서 필요한 옥심의 합성은 이성체 형태의 혼합물을 형성할 수 있다. 놀랍게도, 출발 물질로서 필요한 옥심의 이성체 형태의 혼합물은 산으로 처리되어 단일 이성체(임시로 Z 형태로 지정된)로 전환될 수 있음이 밝혀졌다. 출발 물질로서 단일 이성체(Z 형태)의 옥심을 사용하는 경우, 열적으로 더욱 안정한 화학식 I, II 및 III의 화합물의 단일 이성체가 수득된다. 따라서, 본 발명은 또한 상응하는 옥심의 이성체 혼합물을 산으로 처리하여 단일 이성체의 옥심으로 전환하고(1), 당해 단일 이성체의 옥심을 바람직한 산 할라이드 또는 산 무수물과 반응시켜(2), 열적으로 더욱 안정한 화학식 I, II 및 III의 화합물의 이성체를 합성하는 방법에 관한 것이다.

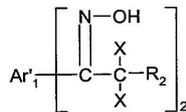
[0118] 따라서, 본 발명은 종래의 방법으로 수득된 화학식 Ia 또는 IIa의 상응하는 유리 옥심 화합물의 이성체 혼합물을 산으로 처리하는 단계(1) 및 생성된 유리 옥심 화합물의 단일 이성체를 화학식 V 또는 VI의 상응하는 산 할라이드 또는 산 무수물과 반응시키는 단계(2)를 포함하는, 화학식 I, II 및 III의 옥심 에스테르 화합물의 열 안정성 이성체를 제조하는 특정한 방법에 관한 것이다.

화학식 Ia



[0119]

화학식 IIa



[0120]

화학식 V

[0121] R_1Cl

화학식 VI

[0122] $\text{R}_1\text{-O-R}_1$

[0123] 위의 화학식 Ia 및 IIa에서,

[0124] R_1 , R_2 , Ar_1 , Ar'_1 및 X 는 위에서 정의한 바와 같다.

[0125] 옥심의 이성체 혼합물을 바람직한 단일 이성체로 전환하는 반응은 일반적으로 산, 예를 들면, 염산, 황산, 아세트산, 질산, 트리플루오로아세트산 또는 트리플루오로메탄설폰산의 존재하에 불활성 용매, 예를 들면, 메틸렌

클로라이드, 에틸 아세테이트, 톨루엔, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드 또는 아세트산 무수물 중에서 수행된다. 상기 전환 반응은 또한 산 용매, 예를 들면, 포름산, 아세트산 중에서, 임의로 염산, 황산, 질산, 트리플루오로아세트산 또는 트리플루오로메탄설폰산과 같은 다른 산의 존재하에 수행될 수 있다. 상기 반응들은 일반적으로 -15 내지 +120°C, 바람직하게는 0 내지 80°C, 더욱 바람직하게는 5 내지 40°C의 온도에서 수행된다. 당해 화합물은 당해 분야의 숙련가에게 공지된 방법, 예를 들면, 증류, 재결정화, 크로마토그래피로 분리된다.

- [0126] 출발 물질로서의 화학식 I' 및 II'의 옥심 화합물을 수득하는 종래의 방법에 대한 예들은 상기에 제공된다.
- [0127] 화학식 I, II 및 III의 화합물은 포토레지스트에서 감광성 산 공여체로서 사용될 수 있다. 포토레지스트 시스템은, 화학식 I, II 및 III의 화합물을 포함하는 시스템을 영상 조사(image-wise irradiation)하는 단계 및 현상하는 단계에 의해 제조될 수 있다.
- [0128] 따라서, 본 발명은 산의 작용하에 경화되는 화합물 또는 산의 작용하에 용해도가 증가하는 화합물(a)과 감광성 산 공여체로서의 하나 이상의 화학식 I, II 또는 III의 화합물(b)을 포함하는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.
- [0129] 화학 증폭형 포토레지스트는 조사에 민감한 성분이 포토레지스트의 하나 이상의 산 민감성 성분의 화학적 반응을 촉진시키는 촉매량의 산을 제공하는 포토레지스트 조성물로 이해된다. 그 결과, 포토레지스트의 조사된 영역과 조사되지 않은 영역 사이의 용해도 차이를 유발한다. 당해 공정의 촉매 성질로 인하여, 하나의 산 분자는, 임의의 제2 반응에 의해 고립되거나 파괴되지 않는 한, 반응성 중합체 매트릭스를 통해 하나의 반응 지점에서 다른 반응 지점으로 분산함에 따라 다중 지점에서 반응을 유발할 수 있다. 따라서, 저농도의 산은 포토레지스트의 노광 영역과 비노광 영역 사이의 용해도에서 큰 차이를 유발하기에 충분하다. 따라서, 저농도의 잠산 화합물만이 필요하다. 결과적으로, 광학 이미징에서 노광 파장에서 콘트라스트 및 투명도가 높은 포토레지스트를 제형화할 수 있고, 반대로 높은 감광도에서 급격한 수직 이미지 프로파일을 생성할 수 있다. 그러나, 당해 촉매 공정의 결과, 레지스트 보관 과정에서 또는 공정 과정에서 산을 생성하지 않도록, 잠산 촉매는 (조사되지 않는 한) 화학적 및 열적으로 매우 안정해야 하며, 거의 모든 공정에서 용해도 차이를 발생시키는 촉매 반응을 개시하거나 종료하기 위한 노광 후 베이킹 단계가 필요하다. 또한, 마이크로전자 제조 공정에 이들 레지스트를 사용할 때, 이를 방해하는 어떠한 입자도 생성되지 않도록 하기 위해, 액체 레지스트 제형 및 고체 레지스트 필름에서 잠산 촉매의 안정성도 우수해야 한다.
- [0130] 반면, 노광하에 잠산으로부터 생성되는 산의 농도만이 수성 알칼리 현상액에서 노광 영역의 용해도를 증가시키기 때문에, 화학적 증폭 메커니즘에 기초하지 않은 포지티브 포토레지스트는 고농도의 잠산을 함유해야 한다. 저농도의 산은 상기 포토레지스트의 용해 속도에 약간의 영향만을 미치고, 반응은 본원의 노광 후 베이킹 없이 전형적으로 진행되기 때문에, 잠산의 화학적 열적 안정성이 화학 증폭형 포지티브 포토레지스트에 대한 경우 보다 덜 요구된다. 이들 포토레지스트는 또한 노광 영역에서 수성 알칼리 현상액에 대한 충분한 용해도를 달성하기에 충분한 산을 생성하기 위해 훨씬 더 많은 피폭선량을 요구하고, 또한 상대적으로 낮은 광학 투명도를 야기하며(요구되는 잠산의 고농도 때문에), 또한 이로 인해 저해상도 및 경사진 이미지를 야기한다. 따라서, 비화학적 증폭 기술에 기초한 포토레지스트 조성물은 화학 증폭형 포토레지스트와 비교하여 감광성, 해상도 및 이미지 품질 측면에서 열등하다.
- [0131] 상기로부터, 잠산 촉매의 화학적 및 열적 안정성은 화학 증폭형 포토레지스트에 필수적이고, 비화학 증폭형 레지스트에서 작용하는 잠산은 상이한 산 확산 요구치, 산 농도 요구치, 및 열적 및 화학적 안정성 요구치 때문에 화학 증폭형 포토레지스트에 반드시 적용가능한 것은 아님이 명백하게 되었다.
- [0132] 포토레지스트의 조사된 영역과 조사되지 않은 영역에 있어서, 포토레지스트에 조사하는 동안 또는 조사한 후에 포토레지스트의 산 촉매 반응에 의한 용해도의 차이는 포토레지스트에 추가로 존재하는 성분에 따라 두 가지 유형일 수 있다. 본 발명에 따른 조성물이 조사 후에 수성 현상액에서 조성물의 용해도를 증가시키는 성분을 포함하는 경우, 포토레지스트는 포지티브이다.
- [0133] 따라서, 본 발명은 화학 증폭형 포지티브 포토레지스트에 관한 것이다.
- [0134] 반면에, 제형의 성분이 조사 후에 조성물의 용해도를 감소시키는 경우, 포토레지스트는 네가티브이다.
- [0135] 따라서, 본 발명은 화학 증폭형 네가티브 포토레지스트에 관한 것이다.
- [0136] 비노광 영역에서 레지스트 제형 중에 추가로 존재하는 알칼리 가용성 결합제 수지의 용해 속도를 감소시키고, 알칼리성 용액에서의 현상 후에 레지스트 필름이 비노광 영역에 잔존하도록, 비노광 영역에서 알칼리성 용액에

필수적으로 불용성이지만, 산의 존재하에 분해되거나 재배열 가능하여, 이로써 이의 반응 생성물이 수성 알칼리 현상액에서 가용성으로 되는 단량체성 또는 중합체성 화합물은 용해 억제제로서 이후에 언급된다.

- [0137] 본 발명은, 특정 양태로서, 산의 존재하에 분해되어, 노광 영역에서 수성 알칼리 현상액에 대한 레지스트 필름의 용해도를 증가시키는, 산 불안정성 그룹을 갖는 하나 이상의 중합체(a1) 및 하나 이상의 화학식 I, II 또는 III의 화합물(b)을 포함하는, 알칼리에 의해 현상 가능한 화학 증폭형 포지티브 포토레지스트 조성물을 포함한다.
- [0138] 본 발명의 추가의 양태는 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리 현상액에서 용해도를 증가시키는, 하나 이상의 산 불안정성 그룹을 갖는 하나 이상의 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제 및 하나 이상의 알칼리 가용성 중합체(a2) 및 하나 이상의 화학식 I, II 또는 III의 화합물(b)을 포함하는, 알칼리에 의해 현상 가능한 화학 증폭형 포지티브 포토레지스트 조성물이다.
- [0139] 본 발명의 또 다른 특정 양태는, 산의 존재하에 분해되어 노광 영역에서 수성 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키는, 산 불안정성 그룹을 갖는 하나 이상의 중합체(a1), 산의 존재하에 분해되어 노광 영역에서 수성 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키는, 산 불안정성 그룹을 갖는 하나 이상의 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제(a2), 비노광 영역에서 레지스트 필름을 수성 알칼리 현상액에서 필수적으로 불용성으로 유지시키는 농도를 갖는, 알칼리 가용성 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성의 화합물(a3) 및 하나 이상의 화학식 I, II 또는 III의 화합물(b)을 포함하는, 알칼리에 의해 현상 가능한 화학 증폭형 포지티브 포토레지스트 조성물에 있다.
- [0140] 따라서, 본 발명은 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키는, 산 불안정성 그룹을 갖는 하나 이상의 중합체(a1) 및/또는 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키는, 산 불안정성 그룹을 갖는 하나 이상의 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제(a2) 및/또는 알칼리 가용성 하나 이상의 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성 화합물(a3) 및 감광성 산 공여체로서의 하나 이상의 화학식 I, II 또는 III의 화합물(b)을 포함하는, 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.
- [0141] 당해 조성물은 성분(b)에 추가로 다른 감광성 산 공여체 및/또는 다른 첨가제(c)를 포함할 수 있다.
- [0142] 화학 증폭형 포지티브 레지스트 시스템은, 예를 들면, 문헌[참조: E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394 또는 C. G. Wilson, "Introduction to Microlithography, 2nd. Ed.; L. S. Thompson, C. G. Wilson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p. 139.]에 기재되어 있다.
- [0143] 방향족 하이드록시 그룹, 카복실 그룹, 케토 그룹 및 알데히드 그룹을 생성하기 위해 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키는 산 불안정성 그룹의 적절한 예로서는, 예를 들면, 알콕시알킬 에테르 그룹, 테트라하이드로푸라닐 에테르 그룹, 테트라하이드로피라닐 에테르 그룹, 3급-알킬 에스테르 그룹, 트리틸 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 알킬 카보네이트 그룹(예를 들면, 3급-부틸옥시카보닐옥시), 트리틸 에스테르 그룹, 실릴 에스테르 그룹, 알콕시메틸 에스테르 그룹, 쿠밀 에스테르 그룹, 아세탈 그룹, 케탈 그룹, 테트라하이드로피라닐 에스테르 그룹, 테트라푸라닐 에스테르 그룹, 3급 알킬 에테르 그룹, 3급 알킬 에스테르 그룹 등이 있다. 상기 그룹의 예는 알킬 에스테르, 예를 들면, 메틸 에스테르 및 3급-부틸 에스테르; 아세탈 에스테르, 예를 들면, 메톡시메틸 에스테르, 에톡시메틸 에테르, 1-에톡시에틸 에스테르, 1-이소부톡시에틸 에스테르, 1-이소프로폭시에틸 에스테르, 1-에톡시프로필 에스테르, 1-(2-메톡시에톡시)에틸 에스테르, 1-(2-아세톡시에톡시)에틸 에스테르, 1-[2-(1-아다만틸옥시)에톡시]에틸 에스테르, 1-[2-(1-아다만틸카보닐옥시)에톡시]에틸 에스테르, 테트라하이드로-2-푸릴 에스테르 및 테트라하이드로-2-피라닐 에스테르; 및 지환족 에스테르, 예를 들면, 이소보르닐 에스테르를 포함한다.
- [0144] 알칼리 현상액 내에 당해 중합체를 포함하는 레지스트 필름의 용해도를 증가시키기 위해 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 작용기를 갖고, 본 발명에 따른 포지티브 포토레지스트 내에 도입될 수 있는 중합체는 이의 주쇄 및/또는 측쇄, 바람직하게는 이의 측쇄에 산 불안정성 그룹을 가질 수 있다.
- [0145] 본 발명에서 사용하기에 적합하고, 산 불안정성 그룹을 갖는 중합체는 알칼리 가용성 그룹이 부분적으로 또는 완전히 각각의 산 불안정성 그룹으로 전환되는 중합체 유사 반응에 의해 수득될 수 있거나, 이미 결합된 산 불안정성 그룹을 갖는 단량체의 (공)중합반응, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제254853호, 제878738호, 제877293호, 일본 공개특허공보 제2-25850호, 제3-223860호 및 제4-251259호에 기재된 (공)중합반응에 의해 직접 수득될 수 있다.

[0146] 본 발명에서 바람직하게, 중합체 주쇄에 결합되고, 산 불안정성 그룹을 갖는 중합체는, 상대적으로 낮은 노광 후 베이킹 온도(일반적으로 실온 내지 110℃)에서 완전히 분해되는, 예를 들면, 실릴에테르 그룹, 아세탈 그룹, 케탈 그룹 및 알콕시알킬에스테르 그룹(소위 "저활성 에너지 차단 그룹")을 갖는 중합체와, 예를 들면, 3급-부틸에스테르 그룹, 3급-부틸옥시카보닐(TBOC) 또는 에스테르 결합의 산소 원자 옆에 2급 또는 3급 탄소원자를 함유하고, 산의 존재하에 차단 반응을 완성하기 위하여 더욱 높은 베이킹 온도(일반적으로, 110℃를 초과한다)를 필요로 하는 다른 에스테르 그룹(소위 "고활성 에너지 차단 그룹")을 갖는 중합체이다. 또한, 고활성화 에너지 차단 그룹뿐만 아니라 저활성화 에너지 차단 그룹이 모두 하나의 중합체 내에 존재하는 혼성 시스템이 사용될 수 있다. 또한, 각각 상이한 차단 그룹 화학을 활용한 중합체의 중합 블렌드들은 본 발명에 따른 포지티브 포토레지스트 조성물에 사용될 수 있다.

[0147] 산의 존재하에 분해되어 수성 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키는, 산 불안정성 그룹 함유 단량체(1) 및 알칼리성 용액에서의 용해도에 기여하는 그룹 및 산 불안정성 그룹이 부재하는 단량체(2) 및/또는 알칼리성 수용액에 대한 중합체의 용해도에 기여하는 단량체(3)를 포함하는 중합체 및 공중합체가, 산 불안정성 그룹 함유 중합체로서 바람직하다.

[0148] 유형(1)의 단량체의 예로는 비사이클릭 또는 사이클릭 2급 및 3급-알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면, t-부틸 아크릴레이트를 포함하는 부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트를 포함하는 부틸 메타크릴레이트, 3-옥소 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로피라닐 (메트)아크릴레이트, 2-메틸아다만틸 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 노보닐 (메트)아크릴레이트, (2-테트라하이드로피라닐)옥시노보닐알코올 아크릴레이트, (2-테트라하이드로피라닐)옥시메틸트리사이클로도데칸메탄올 메타크릴레이트, 트리메틸실릴메틸 (메트)아크릴레이트, (2-테트라하이드로피라닐)옥시노보닐알코올 아크릴레이트, (2-테트라하이드로-피라닐) 옥시메틸트리사이클로도데칸메탄올 메타크릴레이트, 트리메틸실릴메틸 (메트)아크릴레이트 o-/m-/p-(3-옥소사이클로헥실옥시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시)스티렌, o-/m-/p-테트라하이드로피라닐옥시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시스티렌, o-/m-/p-사이클로헥실옥시스티렌, o-/m-/p-노보닐옥시스티렌; 비사이클릭 또는 사이클릭 알콕시카보닐스티렌, 예를 들면, p-t-부톡시카보닐스티렌을 포함하는 o-/m-/p-부톡시카보닐스티렌, o-/m-/p-(3-옥소사이클로헥실옥시카보닐)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시카보닐)스티렌, o-/m-/p-테트라하이드로 피라닐옥시카보닐스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카보닐스티렌, o-/m-/p-사이클로헥실옥시카보닐스티렌, o-/m-/p-노보닐옥시카보닐스티렌; 비사이클릭 또는 사이클릭 알콕시카보닐옥시스티렌, 예를 들면, p-t-부톡시카보닐옥시 스티렌을 포함하는 o-/m-/p-부톡시카보닐옥시스티렌, o-/m-/p-(3-옥소사이클로헥실옥시카보닐옥시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에톡시카보닐옥시)스티렌, o-/m-/p-테트라하이드로피라닐옥시카보닐옥시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카보닐옥시스티렌, o-/m-/p-사이클로헥실옥시카보닐옥시스티렌, o-/m-/p-노보닐옥시카보닐옥시 스티렌; 비사이클릭 또는 사이클릭 알콕시카보닐알콕시스티렌, 예를 들면, o/m/p-부톡시카보닐메톡시스티렌, p-t-부톡시카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-(3-옥소사이클로헥실옥시카보닐메톡시)스티렌, o-/m-/p-(1-메틸-1-페닐에 톡시카보닐메톡시)스티렌, o-/m-/p-테트라하이드로피라닐옥시카보닐-메톡시스티렌, o-/m-/p-아다만틸옥시카보닐 메톡시스티렌, o-/m-/p-사이클로헥실옥시카보닐메톡시스티렌, o-/m-/p-노보닐옥시카보닐메톡시스티렌, 트리메틸 실록시스티렌, 디메틸(부틸)실록시스티렌; 불포화 알킬 아세테이트, 예를 들면, 프로페닐 아세테이트 및 이들의 유도체가 있다.

[0149] 낮은 활성화 에너지를 갖고 산 불안정성 그룹을 포함하는 유형(1)의 단량체로는, 예를 들면, p- 또는 m-(1-메톡 시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸프로폭시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시에 톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메틸프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시-1-메 킬프로폭시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-에톡시에톡시)-메틸스티렌, p-(1-에 톡시페닐에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-프로폭시 에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소-프로폭시-1-메틸에톡 시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소-프로폭시에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시-1-메틸프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시-1-메틸프로폭시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-이소프로폭시프로폭시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-부 톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-부톡시에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-이소부톡시-1-메틸에톡시)스티 렌, p- 또는 m-(1-3급-부톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-펜톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-

(1-이소-아밀옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-n-헥실옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-사이클로헥실옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-벤질옥시-1-메틸-에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-벤질옥시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-메톡시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)스티렌, p- 또는 m-(1-트리메틸실릴옥시-1-메틸에톡시)-메틸스티렌이 포함된다. 알콕시알킬에스테르 산 불안정성 그룹 함유 중합체의 다른 예는 미국 특허 제5,225,316호 및 유럽 특허공보 제829766호에 기재되어 있다. 아세탈 차단 그룹을 갖는 중합체의 예는 미국 특허 제5,670,299호, 유럽 특허공보 제780732호, 미국 특허 제5,627,006호, 미국 특허 제5,558,976호, 미국 특허 제5,558,971호, 미국 특허 제5,468,589호, 유럽 특허공보 제704762호, 유럽 특허공보 제762206호, 유럽 특허공보 제342498호, 유럽 특허공보 제553737호에 기재되어 있으며, 문헌[참조: ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, pp. 35-55(1995) and J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 10, No. 4(1997), pp. 571-578]에 기재되어 있다. 본 발명에 사용되는 중합체는 이에 한정되지 않는다.

[0150] 산 불안정성 그룹으로서 아세탈 그룹을 갖는 중합체에 관하여, 예를 들면, 문헌[참조: H.-T. Schacht P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz, and A. Medina, ACS Symp. Ser. 706(Micro- and Nanopatterning Polymers), p. 78-94, 1997; H.-T. Schacht N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth, and J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, (1996), 573-586]에 기술된 산 불안정성 가교결합을 도입할 수 있다. 이러한 가교결합 시스템은 포토레지스트 패턴의 열에 대한 내성의 표준값으로부터 바람직하다.

[0151] 고활성화 에너지를 갖고, 산 불안정성 그룹을 갖는 단량체는, 예를 들면, p-3급-부톡시카보닐옥시스티렌, 3급-부틸-아크릴레이트, 3급-부틸-메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸-메타크릴레이트 또는 이소보르닐-메타크릴레이트이다.

[0152] 특히, ArF 레지스트 기술에 적합한 유형(1)의 단량체는, 예를 들면, 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 2-n-부틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 2-n-부틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 및 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트를 포함한다. 산 불안정성 아다만틸 잔기를 포함하는 다른 단량체는 일본 공개특허공보 제2002-126553호, 제2002-338627호, 제2002-169290호, 제2002-241442호, 제2002-145954호, 제2002-275215호, 제2002-156750호, 제2002-268222호, 제2002-169292호, 제2002-162745호, 제2002-301161호, 국제 공개공보 제W002/06901A2호, 일본 공개특허공보 제2002-311590호, 제2002-182393호, 제2002-371114호 및 제2002-162745호에 기재되어 있다.

[0153] 특히, 산 불안정성 그룹을 갖는 올레핀은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제2002-308938호, 제2002-308869호, 제2002-206009호, 제2002-179624호 및 제2002-161116호에 기재된 ArF 레지스트 기술에 적합하다.

[0154] 유형(2)에 따르는 공단량체의 예로는 방향족 비닐 단량체, 예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌, 아세톡시스티렌, α-메틸나프틸렌 또는 아세나프틸렌; 비닐 지환족 화합물, 예를 들면, 비닐 노르보난, 비닐 아다만탄 또는 비닐 사이클로헥산; 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 비닐사이클로헥산, 비닐사이클로헥사놀 또는 이타콘산 무수물; 및 말레산 무수물이 있다.

[0155] 특히, ArF 레지스트 기술에 적합한 유형(2)에 따르는 공단량체로는, 예를 들면, α-아크릴로일옥시-γ-부티롤락톤, α-메타크릴로일옥시-γ-부티롤락톤, α-아크릴로일옥시-β,β-디메틸-γ-부티롤락톤, α-메타크릴로일옥시-β,β-디메틸-γ-부티롤락톤, α-아크릴로일옥시-α-메틸-γ-부티롤락톤, α-메타크릴로일옥시-α-메틸-γ-부티롤락톤, β-아크릴로일옥시-γ,β-메타크릴로일옥시-α-메틸-γ-부티롤락톤, 5-아크릴로일옥시-2,6-노보난카보락톤, 5-메타크릴로일옥시-2,6-노보난카보락톤, 2-노보넨, 메틸 5-노보넨-2-카복실레이트, 3급-부틸 5-노보넨-2-카복실레이트, 1-사이클로헥실-1-메틸에틸 5-노보넨-2-카복실레이트, 1-(4-메틸아시클로헥실)-1-메틸에틸 5-노보넨-2-카복실레이트, 1-메틸-1-(4-옥소사이클로헥실)에틸 5-노보넨-2-카복실레이트, 1-(1-아다만틸)-1-메틸에틸 5-노보넨-2-카복실레이트, 1-메틸사이클로헥실 5-노보넨-2-카복실레이트, 2-메틸-2-아다만틸 5-노보넨-2-카복실레이트, 2-에틸-2-아다만틸 5-노보넨-2-카복실레이트, 5-노보넨-2,3-디카복실산 무수물, 2(5H)-푸라논 및 3-비닐-γ-부티롤락톤이 포함된다.

[0156] 유형(3)에 따르는 공단량체의 예로는 비닐 방향족 화합물, 예를 들면, 하이드록시스티렌; 아크릴산 화합물, 예를 들면, 메타크릴산; 에틸카보닐옥시스티렌 및 이들의 유도체가 있다. 이들 중합체는, 예를 들면, 미국 특허 제5,827,634호, 제5,625,020호, 제5,492,793호, 제5,372,912호, 유럽 공개특허공보 제660187호, 미국 특허 제5,679,495호, 유럽 공개특허공보 제813113호 및 제831369호에 기재되어 있다. 추가의 예로는 크로톤산, 이소크로톤산, 3-부텐산, 아크릴산, 4-펜텐산, 프로피올산, 2-부티노산, 말레산, 푸마르산 및 아세틸렌카복실산이 있다.

다. 본 발명에서 사용되는 중합체는 이에 제한되지 않는다.

- [0157] 특히, ArF 레지스트 기술에 적합한 유형(3)에 따르는 공단량체로는, 예를 들면, 3-하이드록시-1-아다만틸 아크릴레이트, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 3,5-디하이드록시-1-아다만틸 아크릴레이트, 3,5-디하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시-5-노보넨, 5-노보넨-2-카복실산, 1-(4-하이드록시사이클로헥실)-1-메틸에틸 5-노보넨-2-카복실레이트, 2-하이드록시-1-에틸 5-노보넨-2-카복실레이트 또는 5-노보넨-2-메탄올이 있다.
- [0158] ArF 기술에 적합한 락톤 잔기를 포함하는 다른 단량체는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제2002-6502호, 제2002-145955호, 유럽 공개특허공보 제1127870A1호, 일본 공개특허공보 제2002-357905호, 제2002-296783호에 기재되어 있다. ArF 기술에 적합한 다른 올레핀은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제2002-351078호, 제2002-234918호, 제2002-251009호, 유럽 공개특허공보 제1127870A1호, 일본 공개특허공보 제2002-328475호, 제2002-278069호, 제2003-43689호, 제2002-202604호, 국제 공개공보 제W001/86353호, 일본 공개특허공보 제2002-23371호, 제2002-72484호, 제2002-202604호, 제2001-330959호, 제2002-3537호, 제2002-30114호, 제2002-278071호, 제2002-251011호, 제2003-122010호, 제2002-139837호, 제2003-195504호, 제2001-264984호, 제2002-278069호, 제2002-328475호, 미국 특허 제6,379,861호, 제6,599,677호, 제6,277,538호, 미국 공개특허공보 제2002/119391호, 제2003/78354호에 공개되어 있다.
- [0159] 중합체 중의 산 불안정성 단량체의 함량은 광범위할 수 있으며, 다른 공단량체의 함량 및 보호되지 않은 중합체의 알칼리성 용액에 대한 용해도에 의존한다. 일반적으로, 중합체 내에 산 불안정성 그룹을 갖는 단량체의 함량은 5 내지 60%이다. 당해 함량이 너무 적은 경우, 현상 속도가 너무 낮고, 노광 영역의 포토레지스트의 잔여물이 발생한다. 산 불안정성 단량체의 함량이 너무 많은 경우, 포토레지스트 패턴은 현상 후에 거의 소멸하지 않고(침식되지 않고), 더이상 용해될 수 없고/없거나 포토레지스트가 현상되는 동안 기관에 대한 접착성을 상실한다. 바람직하게는, 분자량 분산도는 약 3 이하, 더욱 바람직하게는 약 2 이하이고, 산 불안정성 그룹을 갖는 공중합체의 분자량은 약 3,000 내지 약 200,000, 더욱 바람직하게는 약 5,000 내지 50,000이다. 비페놀(non-phenol) 중합체, 예를 들면, 알킬 아크릴레이트, 예를 들면, t-부틸 아크릴레이트 또는 t-부틸-메타크릴레이트; 및 비닐 지환족 화합물, 예를 들면, 비닐 노르보나닐 또는 비닐 사이클로헥사놀 화합물은 또한 상기 자유라디칼 중합반응 또는 다른 공지된 방법에 의해 제조될 수 있고, 적절하게는 분자량이 약 8,000 내지 약 50,000 이고, 분자량 분산도가 약 3 이하일 것이다.
- [0160] 다른 공단량체가 중합체 등의 유리 전이 온도를 조절할 목적으로 적절한 함량으로 적절하게 첨가될 수 있다.
- [0161] 본 발명에서는 산 불안정성 그룹을 갖는 2 이상의 중합체의 혼합물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 아세탈 그룹 또는 테트라하이드로피라닐옥시 그룹처럼 매우 용이하게 분리되고, 산 불안정성 그룹을 갖는 중합체와, 예를 들면, 3급 알킬 에스테르 그룹처럼 덜 쉽게 분리되고 산 불안정성 그룹을 갖는 중합체의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 상이한 크기의 산 분해성 그룹은, 예를 들면, 3급-부틸-에스테르 그룹, 2-메틸-아다만틸 그룹 또는 1-에톡시-에톡시 그룹 및 테트라하이드로피라닐옥시 그룹과 같은, 상이한 산 분해성 그룹을 갖는 2개 이상의 중합체를 블렌딩시킴으로써 결합될 수 있다. 가교결합 되지 않은 수지 및 가교결합된 수지의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 본 발명에서 이들 중합체의 함량은 바람직하게는 모든 고체 성분의 총중량을 기준으로 30 내지 99중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 98중량%이다. 알칼리 가용성 수지 또는 산 불안정성 그룹을 갖지 않는 단량체성 또는 올리고머성 화합물은 알칼리 용해도를 조절하기 위해 당해 조성물에 추가로 포함될 수 있다.
- [0162] 상이한 산 불안정성 그룹을 갖는 중합체와의 중합체 블렌드의 예는 유럽 공개특허공보 제780732호, 제679951호 및 미국 특허 제5,817,444호에서 제공된다.
- [0163] 바람직하게는, 단량체성 및 올리고머성 용해 억제제(a2)가 본 발명에서 사용된다.
- [0164] 본 발명에서 사용하기 위해 산 불안정성 그룹을 갖는 단량체성 또는 올리고머성 용해 억제제는 분자 구조에 하나 이상의 산 불안정성 그룹을 갖고, 수성 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키기 위해 산의 존재하에 분해되는 화합물이다. 예로는 알콕시메틸 에테르 그룹, 테트라하이드로푸라닐 에테르 그룹, 테트라하이드로피라닐 에테르 그룹, 알콕시메틸 에테르 그룹, 트리틸 에테르 그룹, 실릴 에테르 그룹, 알킬 카보네이트 그룹, 트리틸 에스테르 그룹, 실릴 에스테르 그룹, 알콕시메틸 에스테르 그룹, 비닐 카바메이트 그룹, 3급 알킬 카바메이트 그룹, 트리틸 아미노 그룹, 쿠밀 에스테르 그룹, 아세탈 그룹, 케탈 그룹, 테트라하이드로피라닐 에스테르 그룹, 테트라푸라닐 에스테르 그룹, 3급 알킬 에테르 그룹 또는 3급 알킬 에스테르 그룹 등이 있다. 산에 의해 분해 가능하고, 본 발명에서 사용하기 위한 용해 억제 화합물의 분자량은 3,000 이하, 바람직하게는 100 내지

3,000, 더욱 바람직하게는 200 내지 2,500이다.

[0165] 산 불안정성 그룹을 갖는 단량체 및 올리고머성 용해 억제제의 예는 유럽 공개특허공보에서 화학식 I 내지 화학식 XVI로서 기술되어 있다. 산 불안정성 그룹을 갖는 다른 적절한 용해 억제제는 미국 특허 제5,356,752호, 제5,037,721, 제5,015,554호, 일본 공개특허공보 제1-289946호, 제1-289947호, 제2-2560호, 제3-128959호, 제3-158855호, 제3-179353호, 제3-191351호, 제3-200251호, 제3-200252호, 제3-200253호, 제3-200254호, 제3-200255호, 제3-259149호, 제3-279958호, 제3-279959호, 제4-1650호, 제4-1651호, 제11260호, 제4-12356호, 제4-123567호, 제1-289946호, 제3-128959호, 제3-158855호, 제3-179353호, 제3-191351호, 제3-200251호, 제3-200252호, 제3-200253호, 제3-200254호, 제3-200255호, 제3-259149호, 제3-279958호, 제3-279959호, 제4-1650호, 제4-1651호, 제11260호, 제4-12356호, 제4-12357호 및 일본 특허출원번호 제3-33229호, 제3-230790호, 제3-320438호, 제4-254157호, 제4-52732호, 제4-103215호, 제4-104542호, 제4-107885호, 제4-107889호, 제4-152195호, 제4-254157호, 제4-103215호, 제4-104542호, 제4-107885호, 제4-107889호 및 제4-152195호에 나타난다.

[0166] 당해 조성물은 또한 알칼리 가용성 중합체와의 배합물 또는 노광 후에 수성 현상액에서 레지스트 필름의 용해도를 증가시키는, 산 불안정성 그룹을 함유하는 중합체와의 배합물 또는 두 가지 모두의 유형의 중합체의 배합물로서, 중합체의 용해 억제제, 예를 들면, 폴리아세탈 화합물, 예를 들면, 미국 특허 제5,354,643호에 기술된 폴리아세탈 화합물; 또는 폴리-N,0-아세탈 화합물, 예를 들면, 미국 특허 제5,498,506호에 기술된 폴리-N,0-아세탈 화합물을 함유할 수 있다.

[0167] 산 불안정성 그룹을 갖는 용해 억제제가 화학식 I, II 또는 III의 설포산염 유도체, 알칼리 가용성 중합체 및/또는 산 불안정성 그룹을 갖는 중합체와의 배합물로서 본 발명에서 사용되는 경우, 용해 억제제의 함량은 포도 레지스트 조성물의 모든 고체 성분의 총중량에 기초하여 3 내지 55중량%, 바람직하게는 5 내지 45중량%, 가장 바람직하게는 10 내지 35중량%이다.

[0168] 알칼리 수용액에 가용성인 중합체(a3)가 본 발명에서 사용되는 경우 바람직하다. 이들 중합체의 예는 노블락 수지, 수소화 노블락 수지, 아세톤-피로갈롤 수지, 폴리(o-하이드록시스티렌), 폴리(m-하이드록시스티렌), 폴리(p-하이드록시스티렌), 수소화 폴리(하이드록시스티렌), 할로겐 치환되거나 알킬 치환된 폴리(하이드록시스티렌), 하이드록시스티렌/N 치환된 말레이미드 공중합체, o/p- 및 m/p-하이드록시스티렌 공중합체, 부분 o-알킬화 폴리(하이드록시스티렌)[예를 들면, 치환도가 하이드록시 그룹의 5 내지 30몰%인 o-메틸화, o-(1-메톡시)에틸화, o-(1-에톡시)에틸화, o-2-테트라하이드로피라닐화 및 o-(t-부톡시카보닐)메틸화 폴리(하이드록시스티렌)], o-아실화 폴리(하이드록시스티렌)[예를 들면, 치환도가 하이드록시 그룹의 5 내지 30 몰%인 o-아세틸화, o-(t-부톡시)카보닐화 폴리(하이드록시스티렌)], 스티렌/말레산 무수물 공중합체, 스티렌/하이드록시스티렌 공중합체, α-메틸스티렌/하이드록시스티렌 공중합체, 카복실화 메타크릴 수지 및 이들의 유도체이다. 폴리(메트)아크릴산 [예를 들면, 폴리(아크릴산)], (메트)아크릴산/(메트)아크릴레이트 공중합체[예를 들면, 아크릴산/메틸아크릴레이트 공중합체, 메타크릴산/메틸 메타크릴레이트 공중합체 또는 메타크릴산/메틸 메타크릴레이트/t-부틸 메타크릴레이트 공중합체], (메트)아크릴산/알켄 공중합체[예를 들면, 아크릴산/에틸렌 공중합체], (메트)아크릴산/(메트)-아크릴아미드 공중합체[예를 들면, 아크릴산/아크릴아미드 공중합체], (메트)아크릴산/비닐 클로라이드 공중합체[예를 들면, 아크릴산/비닐 클로라이드 공중합체], (메트)아크릴산/비닐 아세테이트 공중합체[예를 들면, 아크릴산/비닐 아세테이트 공중합체], 말레산/비닐 에테르 공중합체[예를 들면, 말레산/메틸 비닐 에테르 공중합체], 말레산 모노 에스테르/메틸 비닐 에스테르 공중합체[예를 들면, 말레산 모노 메틸 에스테르/메틸 비닐 에테르 공중합체], 말레산/(메트)아크릴산 공중합체[예를 들면, 말레산/아크릴산 공중합체 또는 말레산/메타크릴산 공중합체], 말레산/(메트)아크릴레이트 공중합체[예를 들면, 말레산/메틸아크릴레이트 공중합체], 말레산/비닐 클로라이드 공중합체, 말레산/비닐 아세테이트 공중합체 및 말레산/알켄 공중합체[예를 들면, 말레산/에틸렌 공중합체 및 말레산/1-클로로프로펜 공중합체]가 더욱 적합하다. 그러나, 본 발명에서 사용하기 위한 알칼리 가용성 중합체는 이들 예에 한정되지 않는다.

[0169] 특히 바람직한 알칼리 가용성 중합체(a3)는 노블락 수지, 폴리(o-하이드록시스티렌), 폴리(m-하이드록시스티렌), 폴리(p-하이드록시스티렌), 각각의 하이드록시스티렌 단량체[예를 들면, p-비닐사이클로헥사놀, 알킬-치환된 폴리(하이드록시스티렌), 부분 o- 또는 m-알킬화 폴리(하이드록시스티렌) 및 o- 또는 m-아크릴화 폴리(하이드록시스티렌)]의 공중합체, 스티렌/하이드록시스티렌 공중합체 및 α-메틸스티렌/하이드록시스티렌 공중합체이다. 노블락 수지는 주성분으로 주어진 하나 이상의 단량체와 하나 이상의 알데히드 화합물을 산 촉매 하에 추가로 축합시킴으로써 수득된다.

- [0170] 알칼리 가용성 수지를 제조하는데 유용한 단량체의 예는 페놀, 크레졸(즉, m-크레졸, p-크레졸 및 o-크레졸), 크실레놀(예를 들면, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 3,4-크실레놀 및 2,3-크실레놀), 알콕시페놀(예를 들면, p-메톡시페놀, m-메톡시페놀, 3,5-디메톡시페놀, 2-메톡시-4-메틸페놀, m-에톡시페놀, p-에톡시페놀, m-프로폭시페놀, p-프로폭시페놀, m-부톡시페놀 및 p-부톡시페놀), 디알킬페놀(예를 들면, 2-메틸-4-이소프로필페놀)과 같은 수소화 방향족 화합물 및 다른 수소화 방향족(예를 들면, m-클로로페놀, p-클로로페놀, o-클로로페놀, 디하이드록시비페닐, 비스페놀 A, 페닐페놀, 레소르시놀 및 나프톨을 포함한다. 이들 화합물은 단독으로 사용되거나 이들 중 2 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 노블락 수지를 위한 주된 단량체는 상기 예로 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0171] 노블락을 수득하기 위해 페놀 화합물을 중축합하기 위한 알데히드의 예로는 포름알데히드, p-포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 벤즈알데히드, 페닐아세트알데히드, α-페닐프로피온알데히드, β-페닐프로피온알데히드, o-하이드록시벤즈알데히드, m-하이드록시벤즈알데히드, p-하이드록시벤즈알데히드, o-클로로벤즈알데히드, m-클로로벤즈알데히드, p-클로로벤즈알데히드, o-니트로벤즈알데히드, m-니트로벤즈알데히드, o-메틸벤즈알데히드, m-메틸벤즈알데히드, p-메틸벤즈알데히드, p-에틸벤즈알데히드, p-n-부틸벤즈알데히드, 푸르푸랄, 클로로아세트알데히드 및 이들의 아세탈 유도체(예를 들면, 클로로아세트알데히드 디에틸 아세탈)가 있다. 포름알데히드가 바람직하다.
- [0172] 이들 알데히드는 단독으로 사용되거나 이들 중의 2 이상의 배합물로 사용될 수 있다. 산 촉매의 예는 염산, 황산, 포름산, 아세트산 및 옥살산을 포함한다.
- [0173] 이로 인해 수득한 노블락 수지의 중량 평균 분자량은 1,000 내지 30,000인 것이 바람직하다. 이의 중량 평균 분자량이 1,000 미만인 경우, 현상하는 동안 노광되지 않은 부분의 필름 감소가 증가하기 쉽다. 이의 중량 평균 분자량이 50,000을 초과하는 경우, 현상 속도가 너무 느려질 수 있다. 노블락 수지의 분자량은 2,000 내지 20,000인 것이 특히 바람직하다.
- [0174] 노블락 수지 이외에 알칼리 가용성 중합체로서 상기 나타낸 폴리(하이드록시스티렌), 이의 유도체 및 이의 공중합체는 각각 2,000 이상, 바람직하게는 4,000 내지 200,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 50,000의 중량 평균 분자량을 가진다. 개선된 열에 대한 내성을 갖는 중합체 필름을 수득하는 기준점으로부터, 중합체의 중량 평균 분자량은 5,000 이상인 것이 바람직하다.
- [0175] 본원에서의 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되고, 폴리스티렌을 기준으로 보정된 값을 의미한다.
- [0176] 본 발명에서, 알칼리 가용성 중합체는 이들 중의 2 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 알칼리 가용성 중합체와 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키기 위해 산의 작용에 의해 분해되는 그룹을 갖는 중합체의 혼합물이 사용되는 경우, 알칼리 가용성 중합체의 추가적인 함량은 포토레지스트 조성물(용매는 제외)의 총중량을 기준으로 바람직하게는 80중량% 이하, 더욱 바람직하게는 60중량% 이하, 가장 바람직하게는 40중량% 이하이다. 포토레지스트 패턴의 농도가 상당히 감소하고, 이로 인해 이미지가 불량하고, 해상도가 낮아지기 때문에, 80중량%를 초과하는 함량은 바람직하지 않다. 알칼리 가용성 중합체가 수성 알칼리 현상액에 대한 용해도를 증가시키기 위해 산의 작용에 의해 분해되는 그룹을 갖는 중합체의 부재하에 용해 억제제와 함께 사용되는 경우, 알칼리 가용성 중합체의 함량은 바람직하게는 40 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 85중량%, 가장 바람직하게는 60 내지 80중량%이다. 이의 함량이 40중량% 미만인 경우, 감광성 감소와 같은 바람직하지 못한 결과가 발생한다. 반면에, 이의 함량이 90중량%를 초과하는 경우, 포토레지스트 패턴은 필름 농도가 상당히 감소하고, 해상도가 불량하고 상 재생률이 감소한다.
- [0177] 본 발명에 따르는 포지티브 포토레지스트에서 화학식 I, II 또는 III(성분(b))의 설포네이트 유도체의 함량은 포토레지스트의 모든 고체 성분의 총중량을 기준으로 0.01 내지 20중량%인 경우 바람직하다.
- [0178] 중합체로부터 보호 그룹을 제거하는 원리에 따라 작동하는 화학 증폭형 시스템에서 본 발명에 따르는 설포네이트 유도체를 사용하면 일반적으로 포지티브 포토레지스트가 생성된다. 포지티브 포토레지스트는 특히, 고해상도 때문에, 다수의 활용에서 네가티브 포토레지스트보다 바람직하다. 그러나, 포지티브 포토레지스트의 고해상도의 이점을 네가티브 포토레지스트의 특성과 결합하기 위해 포지티브 감광성 메카니즘을 사용하여 네가티브 이미지를 형성하는 것이 또한 중요하다. 이는, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제361906호에 기재된 바와 같은 소위 상 반전 단계를 도입함으로써 달성될 수 있다. 이러한 목적으로, 현상 단계 전에 영상 조사된 레지스트 물질을, 예를 들면, 가스 상태의 염기로 처리함으로써, 생성된 산을 영상 중화시킨다. 이 후, 전체 영역에 대한

제2 조사 및 열적인 후처리를 수행하고, 네가티브 이미지를 통상적인 방식으로 현상한다.

- [0179] 본 발명에 따르는 화학식 I, II 또는 III의 화합물은 화상화(imaging) 단계를 위한 ArF 레지스트 기술, 즉 ArF 엑시머 레이저(193nm)를 사용한 기술에서 광잠산으로서 특히 적합하다. 본 기술은 특정한 중합체/공중합체의 사용을 필요로 한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제조방법은, 예를 들면, 문헌[참조: Proceeding of SPIE 2438, 474(1995); Proceeding of SPIE 3049, 44(1997); Proceeding of SPIE 3333, 144(1998); J. Photopolym. Sci. Technol. 14, 631(2001); Proceeding of SPIE 3333, 546(1998); J. Photopolym. Sci. Technol. 13, 601(2000); 일본 공개특허공보 제2001-242627호 ; 제2001- 290274호; 제2001-235863호; 제2001-228612호 ; Proceeding of SPIE 3333, 144(1998); 일본 공개특허공보 제2001-5184호, 미쯔비시 레이온(Mitsubishi Rayon)에 의해 리토막스 α -7K(Lithomax alpha-7K)로 시판되고 있는 제형; 일본 공개특허공보 제2001-272783호; 미국 특허출원번호 제09/413763호(1999.10.7에 출원됨); 유럽 공개특허공보 제1091249호; 일본 공개특허공보 제2000-292917호; 제2003-241385호; J. Photopolym. Sci. Technol. 14, 631(2001); Proceeding of SPIE 3333, 11(1998); ACS 1998 (텍사스 주립대학); 일본 공개특허공보 제2001-290274호; 제2001-235863호; 제228612호; Proceeding of SPIE 3999, 13(2000); 일본 공개특허공보 제2001-296663호; 미국 특허출원번호 제09/567814호(2000.5.9에 출원됨); 유럽 공개특허공보 제11282213호; Proceeding of SPIE 3049, 104(1997); J. Photopolym. Sci. Technol. 10, 521(1997); 일본 공개특허공보 제2001-290274호; 제2001-235863호; 제2001-228612호; Proceeding of SPIE 4345, 680(2001); J. Vac. Sci. Technol. B 16(6), p. 3716, 1998; Proceeding of SPIE 2724, 356(1996); Proceeding of SPIE 4345, 67(2001); Proceeding of SPIE 3333, 546(1998); Proceeding of SPIE 4345, 87(2001); Proceeding of SPIE 4345, 159(2001); Proceeding of SPIE 3049, 92(1997); Proceeding of SPIE 3049, 92(1997); Proceeding of SPIE 3049, 92(1997); Proceeding of SPIE 3999, 2(2000); Proceeding of SPIE 3999, 23(2000); Proceeding of SPIE 3999, 54(2000) 및 Proceeding of SPIE 4345, 119(2001)]에 공개되어 있다.
- [0180] 앞에서 언급한 공개 문헌에 기재된 제형들은 본원에서 참조로 인용된다. 본 발명의 화합물은 특히 이들 공개된 문헌에 기술된 모든 중합체/공중합체 및 조성물에서 광잠산으로 사용하기에 적합하다는 사실이 이해된다.
- [0181] 본 발명에 따르는 화학식 I, II 및 III의 화합물은 2중층 포토레지스트에서 잠산으로서 적합하다. 본 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 필요로 한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제조방법은, 예를 들면, 문헌[참조: Proc. SPIE 4345, 361-370(2001), Proc. SPIE 4345, 406-416(2001), 일본 공개특허공보 제2002-278073호, 제2002-30116호, 제2002-30118호, 제2002-72477호, 제2002-348332호, 제2003-207896호, 제2002-82437호, 미국 공개특허공보 제2003/65101호 및 제2003/64321호]에 공개되어 있다.
- [0182] 본 발명에 따르는 화학식 I, II 및 III의 화합물은 다중층 포토레지스트에서 광잠산으로서 적합하다. 본 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 필요로 한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제조방법은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제2003-177540호, 제2003-280207호, 제2003-149822호 및 제2003-177544호에 공개되어 있다.
- [0183] 미세공 패턴을 제작하기 위해, 열류 공정 또는 화학적 축소 기술, 소위 RELACS(resolution enhancement lithography assisted by chemical shrink) 공정이 화학 증폭형 포토레지스트에 적용된다. 본 발명에 따르는 화학식 I, II 및 III의 화합물은 열류 공정 또는 RELACS 공정을 위한 포토레지스트 내의 광잠산으로서 적합하다. 이들 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 필요로 한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제조방법은, 예를 들면, 문헌[참조: 일본 공개특허공보 제2003-167357호, 제2001-337457호, 제2003-66626호, 미국 공개특허공보 제2001/53496호, Processing of SPIE 5039, 789(2003), IEDM98, Dig., 333(1998) 및 Proceeding Silicon Technology 11, 12(1999)]에 공개되어 있다.
- [0184] 본 발명에 따르는 화학식 I, II 및 III의 화합물은 화상화 단계를 위한 F_2 감광 기술, 즉 F_2 엑시머 레이저(157 nm)를 사용한 기술에서 광잠산으로서 적합하다. 본 기술은 157nm에서 투명도가 높은 특정 중합체/공중합체의 사용을 필요로 한다. 본 활용에 적합한 중합체의 예로는, 예를 들면, 문헌[참조: Proc. SPIE 3999, 330-334(2000), Proc. SPIE 3999, 357-364(2000), Proc. SPIE 4345, 273-284(2001), Proc. SPIE 4345, 285-295(2001), Proc. SPIE 4345, 296-307(2001), Proc. SPIE 4345, 327-334(2001), Proc. SPIE 4345, 350-360(2001), Proc. SPIE 4345, 379-384(2001), Proc. SPIE 4345, 385-395(2001), Proc. SPIE 4345, 417-427(2001), Proc. SPIE 4345, 428-438(2001), Proc. SPIE 4345, 439-447(2001), Proc. SPIE 4345, 1048-1055(2001), Proc. SPIE 4345, 1066-1072(2001), Proc. SPIE 4690, 191-199(2002), Proc. SPIE 4690, 200-211(2002), Proc. SPIE 4690, 486-496(2002), Proc. SPIE 4690, 497-503(2002), Proc. SPIE 4690, 504-

511(2002), Proc. SPIE 4690, 522-532(2002), 미국 공개특허공보 제20020031718호, 제20020051938호, 제20020055060호, 제20020058199호, 제20020102490호, 제20020146639호, 제20030003379호, 제20030017404호, 국제 공개공보 제W02002021212호, 제W02002073316호, 제W02003006413호, 일본 공개특허공보 제2001-296662호, 제2001-350263호, 제2001-350264, 제2001-350265호, 제2001-356480호, 제2002-60475호, 제2002-90996호, 제2002-90997호, 제2002-155112호, 제2002-155118호, 제2002-155119호, 제2002-303982호, 제2002-327013호, 제2002-363222호, 제2003-2925호, 제2003-15301호, 제2003-2925호, 제2003-177539호, 제2003-192735호, 제2002-155115호, 제2003-241386호, 제2003-255544호, 미국 공개특허공보 제2003/36016호, 제2002/81499호]에 공개된 플루오로중합체이다. F₂ 포토레지스트에 적합한 다른 중합체는, 예를 들면, 문헌[참조: Proc. SPIE 3999, 365-374(2000), Proc. SPIE 3999, 423-430(2000), Proc. SPIE 4345, 319-326(2001), 미국 공개특허공보 제20020025495호, 일본 공개특허공보 제2001-296664호, 제2002-179795호, 제2003-20335호, 제2002-278073호, 제2002-55456호 및 제2002-348332호]에 기술된 실리콘 함유 중합체이다. 예를 들면, 일본 공개특허공보 제2002-196495호에 기술된 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위를 함유하는 중합체가 또한 F₂ 포토레지스트에 적합하다.

[0185] 본 발명에 따르는 화학식 I, II 및 III의 화합물은 화상화 단계를 위한 EUV 포토레지스트, 즉 극자외선(13nm)의 광원을 사용한 기술에서 광잠산으로서 적합하다. 본 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 필요로 한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제조방법은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제2002-55452호, 제2003-177537호, 제2003-280199호, 제2002-323758호 및 미국 공개특허공보 제2002/51932호에 공개되어 있다.

[0186] 본 발명에 따르는 화학식 I, II 및 III의 화합물은 화상화 단계를 위한 EB(전자 빔) 또는 X선 포토레지스트, 즉 EB(전자 빔) 또는 X선을 사용한 기술에서 광잠산으로서 적합하다. 본 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 필요로 한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제조방법은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제2002-99088호, 제2002-99089호, 제2002-99090호, 제2002-244297호, 제2003-5355호, 제2003-5356호, 제2003-162051호, 제2002-278068호, 제2002-333713호 및 제2002-31892호에 공개되어 있다.

[0187] 본 발명에 따르는 화학식 I, II 및 III의 화합물은 액침 리소그래피(immersion lithography)를 위한 화학 증폭형 레지스트에서 광잠산으로서 적합하다. 본 기술은 문헌[참조: Proceeding of SPIE 5040, 667(2003), Proceeding of SPIE 5040, 679(2003), Proceeding of SPIE 5040, 690(2003) 및 Proceeding of SPIE 5040, 724(2003)]에 기술되어 있는 바와 같이 광원과 포토레지스트 사이에 액체 매개물을 사용하여 포토레지스트 패턴의 최소 배선평을 감소시킨다.

[0188] 본 발명에 따르는 화학식 I, II 및 III의 화합물은 포지티브 및 네가티브 감광성 폴리이미드에서 광잠산으로서 적합하다. 본 기술은 특정 중합체/공중합체의 사용을 필요로 한다. 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제조방법은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제9-127697호, 제10-307393호, 제10-228110호, 제10-186664호, 제11-338154호, 제11-315141호, 제11-202489호, 제11-153866호, 제11-84653호, 제2000-241974호, 제2000-221681호, 제2000-34348호, 제2000-34347호, 제2000-34346호, 제2000-26603호, 제2001-290270호, 제2001-281440호, 제2001-264980호, 제2001-255657호, 제2001-214056호, 제2001-214055호, 제2001-166484호, 제2001-147533호, 제2001-125267호, 제2001-83704호, 제2001-66781호, 제2001-56559호, 제2001-33963호, 제2002-356555호, 제2002-356554호, 제2002-303977호, 제2002-284875호, 제2002-268221호, 제2002-162743호, 제2002-122993호, 제2002-99084호, 제2002-40658호, 제2002-37885호 및 제2003-26919호에 공개되어 있다.

[0189] 앞서 언급한 공개특허공보에 기재된 제형은 본원에서 참조로서 인용된다. 본 발명의 화합물은 특히 당해 공개특허공보에 기술된 모든 중합체/공중합체 및 조성물에서 광잠산으로 사용하기에 적합하다는 사실이 이해된다.

[0190] 특질상 네가티브 포토레지스트를 생성하는 산 민감성 성분은 특히 산, 예를 들면, 화학식 I, II 또는 III의 화합물에 조사하는 동안 형성된 산에 의해 촉진되는 경우, 화합물 그 자체 및/또는 조성물 내의 하나 이상의 추가 성분과 가교결합 반응을 수행할 수 있는 화합물이다. 본 유형의 화합물은, 예를 들면, 공지된 산 경화성 수지, 예를 들면, 아크릴수지, 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지 또는 이들의 혼합물이다. 아미노 수지, 페놀 수지 및 에폭시 수지가 매우 적합하다. 본 유형의 산 경화성 수지는 일반적으로 공지되어 있고, 예를 들면, 문헌[참조: "Ullmann's Encyclopedie der technischen Chemie"(Ullmanns Enceyclopedia of technical Chemistry), 4th Edition, Vol. 15(1978), p.613-628]에 기술되어 있다. 가교결합 성분의 농도는 일반적으로 네가티브 포토레지스트 조성물의 총 고체 함량을 기준으로 2 내지 40중량%, 바람직하게는 5 내지 30중량%이어야 한다.

[0191] 따라서, 본 발명은, 특정 양태로서, 결합제로서의 알칼리 가용성 수지(a4), 산에 의해 촉매되는 경우 자체적으

로 및/또는 결합제와 가교결합 반응을 수행하는 성분(a5) 및 감광성 산 공여체로서의 화학식 I, II 또는 III의 설포네이트 유도체(b)를 포함하는, 알칼리성 용액에 의해 현상 가능한 화학 증폭형 네가티브 포토레지스트를 포함한다.

- [0192] 당해 조성물은 성분(b)에 추가로 다른 감광성 산 공여체(b1), 다른 광개시제(d) 및/또는 다른 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0193] 아미노 수지, 예를 들면, 비에테르화 또는 에테르화 멜라민 수지, 우레아 수지, 구아니딘 수지 또는 뷰렛 수지, 특히 글리콜우릴 및 우론에 상응하는 메틸화 멜라민 수지 또는 부틸화 멜라민 수지는 산 경화성 수지로서 특히 바람직하다. 본원의 "수지"는 올리고머를 일반적으로 포함하는 종래 기술의 혼합물 및 순수한 고순도의 화합물 양쪽 모두를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. N-헥사(메톡시메틸) 멜라민, 테트라메톡시메틸 글루코틸 및 N,N'-디메톡시메틸우론은 가장 바람직한 산 경화성 수지이다.
- [0194] 네가티브 포토레지스트에서 화학식 I, II 또는 III의 화합물의 농도는 일반적으로 조성물의 총 고체 함량을 기준으로 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 20중량% 이하이다. 특히 1 내지 15중량%가 바람직하다.
- [0195] 경우에 따라, 네가티브 포토레지스트 조성물은 필름 형성 중합체성 결합제(a4)를 포함할 수 있다. 당해 결합제는 알칼리 가용성 페놀 수지인 것이 바람직하다. 예를 들면, 아세트알데히드 또는 푸르푸랄데히드, 특히 포름알데히드와 같은 알데히드로부터 유도된 노볼락 및 페놀이 당해 목적에 적합하며, 예를 들면, 치환되지 않은 페놀, 모노- 또는 디-클로로치환된 페놀(예를 들면, p-클로로페놀), C₁-C₉알킬에 의해 일치환 또는 이치환된 페놀(예를 들면, o-, m- 또는 p-크레졸), 각종 크실레놀, p-3급-부틸페놀, p-노닐페놀, p-페닐페놀, 레소시놀, 비스(4-하이드록시페닐)메탄 또는 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판이 적합하다. 에틸렌과 같이 불포화된 페놀에 기초한 단독중합체 및 공중합체, 예를 들면, 비닐- 및 1-프로페닐-치환된 페놀(예를 들면, p-비닐페놀 또는 p-(1-프로페닐)페놀)의 단독중합체 또는 에틸렌과 같이 불포화된 하나 이상의 재료(예를 들면, 스티렌)와 이들 페놀의 공중합체 또한 적합하다. 결합제의 함량은 일반적으로 30 내지 95중량% 또는 바람직하게는 40 내지 80중량%이어야 한다.
- [0196] 네가티브 레지스트 조성물은 조성물의 고체 성분을 기준으로 화학식 I, II 또는 III의 설포네이트 유도체(성분(b)) 0.5 내지 15중량%, 결합제로서의 페놀 수지(성분(a4))(예를 들면, 상기 언급된 페놀 수지 중의 하나) 40 내지 99중량% 및 가교결합제로서의 멜라민 수지(성분(a5)) 0.5 내지 30중량%를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 결합제로서 노볼락 또는 특히 폴리비닐 페놀의 경우, 특히 우수한 특성을 갖는 네가티브 포토레지스트가 수득된다.
- [0197] 설포네이트 유도체는 또한 네가티브 감광 시스템에서, 예를 들면, 폴리(글리시딜)메타크릴레이트의 산 촉매 가교결합을 위해 광화학적으로 활성화될 수 있는 산 발생제로서 사용될 수 있다. 당해 가교결합 반응은, 예를 들면, 문헌[참조: Chae et al. in Pollimo 1993, 17(3), 292]에 기술되어 있다.
- [0198] 네가티브 포토레지스트를 위해 본 발명에 따르는 화학식 I, II 및 III의 화합물을 사용한 적합한 제형 및 적합한 중합체/공중합체의 제조방법은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제2003-43688호, 제2003-114531호, 제2002-287359호, 제2001-255656호, 제2001-305727호, 제2003-233185호, 제2003-186195호 및 미국 특허 제6,576394호에 공개되어 있다.
- [0199] 포지티브 및 네가티브 포토레지스트 조성물은 화학식 I, II 또는 III의 감광성 산 공여체 화합물 이외에 추가의 감광성 산 공여체 화합물(b1), 추가의 첨가제(c), 다른 광개시제(d) 및/또는 증감제(e)를 포함할 수 있다.
- [0200] 따라서, 본 발명은 또한 위에서 언급한 바와 같이 성분(a) 및 성분(b), 또는 성분(a1), 성분(a2), 성분(a3) 및 성분(b), 또는 성분(a4), 성분(a5) 및 성분(b) 이외에 추가의 첨가제(c), 추가의 감광성 산 공여체 화합물(b1), 다른 광개시제(d) 및/또는 증감제(e)를 포함하는, 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.
- [0201] 포지티브 및 네가티브 포토레지스트에서 본 발명의 설포네이트 유도체는 또한 다른 공지된 광잠산(b1), 예를 들면, 오늄 염, 6-니트로벤질설포네이트, 비스설포닐 디아조메탄 화합물, 시아노 그룹 함유 옥심설포네이트 화합물 등과 함께 사용될 수 있다. 화학 증폭형 레지스트를 위한 공지된 광잠산의 예는 미국 특허 제5,731,364호, 제5,800,964호, 유럽 공개특허공보 제704762호, 미국 특허 제5,468,589호, 제5,558,971호, 제5,558,976호, 제6,004,724호, 영국 공개특허공보 제2348644호, 특히 유럽 공개특허공보 제794457호 및 제795786호에 기재되어 있다.
- [0202] 광잠산의 혼합물이 본 발명에 따르는 포토레지스트 조성물에 사용되는 경우, 혼합물에서 화학식 I, II 또는 III

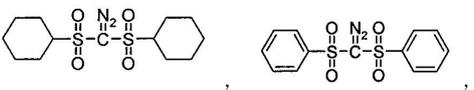
의 설포네이트 유도체와 다른 광잠산(b1)의 중량 비는 1:99 내지 99:1인 것이 바람직하다.

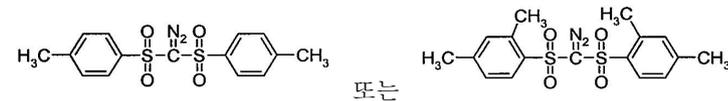
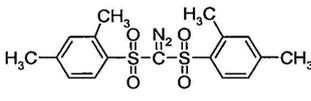
[0203] 화학식 I, II 또는 III의 화합물과의 혼합물에 사용하기 적합한 광잠산의 예는 오늄 염 화합물(1), 할로겐 함유 화합물(2), 설포네이트 화합물(4) 및 퀴논디아지드 화합물이 있다.

[0204] 오늄 염 화합물(1)의 예로는 요오도늄 염, 설퍼늄 염, 포스포늄 염, 디아조늄 염, 피리디늄 염)이 있다. 디페닐요오도늄 트리플레이트, 디페닐요오도늄 피렌설포네이트, 디페닐요오도늄 도데실벤젠설포네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄 나프탈렌설포네이트, (하이드록시페닐)벤질메틸설포늄 톨루엔설포네이트 등이 바람직하고, 요오도늄 양이온은 4-메틸페닐-4'-이소부틸페닐요오도늄 또는 4-메틸페닐-4'-이소프로필페닐요오도늄일 수 있다. 트리페닐설포늄 트리플레이트, 디페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트가 특히 바람직하다. 다른 예는 일본 공개특허공보 제2002-229192호, 제2003-140332호, 제2002-128755호, 제2003-35948호, 제2003-149800호, 제2002-6480호, 제2002-116546호, 제2002-156750호, 미국 특허 제6,458,506호, 제5,554,664호, 미국 공개특허공보 제2003/27061호에 기술되어 있다.

[0205] 할로겐 함유 화합물(2)의 예로는 할로알킬 그룹 함유 헤테로사이클릭 화합물, 할로알킬 그룹 함유 탄화수소 화합물 등이 있다. 페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 메토지페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 또는 나프틸-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등과 같은 (트리클로로메틸)-s-트리아진 유도체; 및 1,1-비스(4-클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄 등이 바람직하다.

[0206] 예를 들면, 화학식
$$R_a-S(=O)_2-C(N_2)=S(=O)_2-R_b$$
 의 설포네이트 화합물(3)(여기서, R_a 및 R_b는 서로 독립적으로 알킬, 사이클로알킬

또는 아릴이고, 이들은 각각 하나 이상의 치환체, 예를 들면, ,

 또는  를 포함할 수 있다)은, 예를 들면, 미국 공개

특허공보 제2002/0172886호, 일본 공개특허공보 제2003-192665호, 미국 공개특허공보 제2002/9663호에 기재되어 있다. 추가의 예로는 β-케토설포네이트, β-설포닐설포네이트 및 이의 α-디아조 유도체 등이 있다. 페닐설포닐설포네이트, 메틸페닐설포닐설포네이트, 비스(페닐설포닐)메탄 또는 비스(페닐설포닐)디아조메탄이 바람직하다.

[0207] 설포네이트 화합물(4)의 예로는 알킬설포닐산 에스테르, 할로알킬설포닐산 에스테르, 아릴설포닐산 에스테르, 이미노 설포네이트 또는 이미노설포네이트 등이 있다. 이미노설포네이트 화합물, 예를 들면, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)석신이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)나프틸이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)나프틸이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)-7-옥사비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)-7-옥사비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵탄-5,6-옥시-2,3-디카복시이미드, N-(캄파닐설포닐옥시)석신이미드, N-(캄파닐설포닐옥시)프탈이미드, N-(캄파닐설포닐옥시)나프틸이미드, N-(캄파닐설포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(캄파닐설포닐옥시)비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시이미드, N-(캄파닐설포닐옥시)-7-옥사비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시이미드, N-(캄파닐설포닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵탄-5,6-옥시-2,3-디카복시이미드, N-(4-메틸페닐설포닐옥시)석신이미드, N-(4-메틸페닐설포닐옥시)프탈이미드, N-(4-메틸페닐설포닐옥시)석신이미드, N-(4-메틸페닐설포닐옥시)프탈이미드, N-(4-메틸페닐설포닐옥시)나프틸이미드, N-(4-메틸페닐설포닐옥시)나프틸이미드, N-(4-메틸페닐설포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(4-메틸페닐설포닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시이미드, N-(4-메틸페닐설포닐옥시)-7-옥사비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시이미드, N-(4-메틸페닐설포닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵탄-5,6-옥시-2,3-디카복시이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설포닐옥시)석신이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설포닐옥시)나프틸이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설포닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설포닐옥시)-7-옥사비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시이미드 또는 N-(2-트리플루오로메틸페닐설포닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵탄-5,6-옥시-2,3-디카복시이미드 등

이 바람직하다.

[0208] 다른 적합한 설포네이트 화합물, 예를 들면, 벤조인 토실레이트, 피로갈롤 트리스트리플레이트, 피로갈롤로메탄 설포산 트리에스테르, 니트로벤질-9,10-디에티옥시안트라센-2-설포네이트, α -(4-톨루엔-설포닐옥시이미노)-벤질 시아나이드, α -(4-톨루엔-설포닐옥시이미노)-4-메톡시벤질 시아나이드, α -(4-톨루엔-설포닐옥시이미노)-2-티에닐메틸 시아나이드, α -(메탄설포닐옥시이미노)-1-사이클로헥세닐아세토니트릴, α -(부틸설포닐옥시이미노)-1-사이클로헥세닐아세토니트릴, (4-메틸설포닐옥시이미노-사이클로헥사-2,5-디에닐리덴)-페닐-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-페닐-아세토니트릴, (5-프로필설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-프로필설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-(p-톨루엔설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-(10-캄포설포닐옥시이미노)-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, (5-메틸설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-클로로페닐)-아세토니트릴, 2,2,2-트리플루오로-1-{4-(3-[4-(2,2,2-트리플루오로-1-(1-프로판설포닐옥시이미노)-에틸]-페녹시)프로폭시)-페닐}-에타논 옥심 1-프로판설포네이트, 2,2,2-트리플루오로-1-{4-(3-[4-(2,2,2-트리플루오로-1-(1-p-톨루엔설포닐옥시이미노)-에틸]-페녹시)-프로폭시)-페닐}-에타논 옥심 1-p-톨루엔설포네이트 등이 바람직하다.

[0209] 본 발명의 방사선 민감성 수지 조성물에서, 피로갈롤메탄설포산 트리에스테르, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(캄파닐설포닐옥시)나프틸이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐설포닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)-비사이클로-[2,2,1]-헵트-5-엔-2,3-디카복시미드, N-(캄파닐설포닐옥시)나프틸이미드 및 N-(2-트리플루오로메틸페닐설포닐옥시)프탈이미드 등을 포함하는 설포네이트 화합물이 특히 바람직하다.

[0210] 퀴논디아지드 화합물(5)의 예로는 폴리하이드록시 화합물의 1,2-퀴논디아지드설포산 에스테르 화합물이 있다. 1,2-퀴논디아지드설포닐 그룹, 예를 들면, 1,2-벤조퀴논디아지드-4-설포닐 그룹, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설포닐 그룹, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설포닐 그룹 및 1,2-나프토퀴논디아지드-6-설포닐 그룹 등을 갖는 화합물이 바람직하다. 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설포닐 그룹 또는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설포닐 그룹을 갖는 화합물이 특히 바람직하다. (폴리)하이드록시페닐 아릴 케톤, 예를 들면, 2,3,4-트리하이드록시벤조페논, 2,4,6-트리하이드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',3,4-테트라하이드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',3,4,4'-펜타하이드록시벤조페논, 2,2',3,2,6'-펜타하이드록시벤조페논, 2,3,3',4,4',5'-헥사하이드록시벤조페논 또는 2,3',4,4',5',6'-헥사하이드록시벤조페논 등의 1,2-퀴논디아지드설포산 에스테르; 비스-[(폴리)하이드록시페닐]알칸, 예를 들면, 비스(4-하이드록시페닐)에탄, 비스(2,4-디하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(2,4-디하이드록시페닐)프로판 또는 2,2-비스-(2,3,4-트리하이드록시페닐)프로판 등의 1,2-퀴논디아지드설포산 에스테르; (폴리)하이드록시페닐알칸, 예를 들면, 4,4'-디하이드록시트리페닐메탄, 4,4',4"-트리하이드록시트리페닐메탄, 4,4',5,5'-테트라메틸-2,2',2"-트리하이드록시트리페닐메탄, 2,2,5,5'-테트라메틸-4,4',4"-트리하이드록시트리페닐메탄, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐에탄 또는 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-(4-[1-(하이드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐)에탄 등의 1,2-퀴논디아지드설포산 에스테르; 및 (폴리)하이드록시페닐플라반, 예를 들면, 2,4,4-트리메틸-2',4',7-트리하이드록시-2-페닐플라반 또는 2,4,4-트리메틸-2',4',5',6,7-펜타하이드록시-2-페닐플라반 등의 1,2-퀴논디아지드설포산 에스테르가 특히 적합하다.

[0211] 본 발명에 따르는 화합물과 혼합하여 사용하기에 적합한 광잠산의 다른 예는 일본 공개특허공보 제2003-43678호, 제2003-5372호, 제2003-43677호, 제2002-357904호 및 제2002-229192호에 기술되어 있다.

[0212] 본 발명의 포지티브 및 네가티브 포토레지스트 조성물은 당해 기술분야의 숙련자에게 공지된 통상의 함량으로 포토레지스트에서 일반적으로 사용되는 하나 이상의 첨가제, 예를 들면, 염료, 안료, 가스제, 계면활성제, 유동성 향상제, 습윤제, 접착 촉진제, 요변성제, 착색제, 충전제, 용해 촉진제, 산 증폭제, 감광제 및 염기성 유기 화합물을 임의로 함유할 수 있다. 본 발명의 포토레지스트 조성물에 사용될 수 있는 염기성 유기 화합물의 추가의 예는 페놀보다 더욱 강한 염기성인 화합물, 특히 질소 함유 염기성 화합물이다. 이들 화합물은, 예를 들면, 테트라알킬암모늄과 같이 이온성일 수 있거나 비이온성일 수 있다. 염기성 유기 화합물은 분자당 2개 이상의 질소 원자를 갖고, 상이한 화학적 성질을 갖는 질소 함유 염기성 화합물인 것이 바람직하다. 하나 이상의 치환된 또는 치환되지 않은 아미노 그룹 및 하나 이상의 질소 함유 환 구조를 모두 함유하는 화합물 및 하나 이상의 알킬아미노 그룹을 갖는 화합물이 특히 바람직하다. 당해 바람직한 화합물의 예는 구아니딘, 아미노피리딘, 아미노 알킬피리딘, 아미노피롤리딘, 인다졸, 이미다졸, 피라졸, 피라진, 피리미딘, 퓨린, 이미다졸린, 피

라졸린, 피페라진, 아미노모르폴린 및 아미노알킬모르폴린을 포함한다. 치환되지 않은 화합물 또는 이들의 치환된 유도체가 모두 적합하다. 바람직한 치환체는 아미노, 아미노알킬 그룹, 알킬아미노 그룹, 아미노아릴 그룹, 아릴아미노 그룹, 알킬 그룹, 알콕시 그룹, 아실 그룹, 아실록시 그룹, 아릴 그룹, 아릴록시 그룹, 니트로, 하이드록시 및 시아노를 포함한다. 특히 바람직한 염기성 유기 화합물의 특정 예는 구아니딘, 1,1-디메틸구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 2-아미노피리딘, 3-아미노피리딘, 4-아미노피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-디에틸아미노피리딘, 2-(아미노메틸)피리딘, 2-아미노-3-메틸피리딘, 2-아미노-4-메틸피리딘, 2-아미노-5-메틸피리딘, 2-아미노-6-메틸피리딘, 3-아미노에틸피리딘, 4-아미노에틸피리딘, 3-아미노피롤리딘, 피페라진, N-피페리디노피페리딘, 2-이미이모피페리딘, 1-(2-아미노에틸)피롤리딘, 피라졸, 3-아미노-5-메틸피라졸, 5-아미노-3-메틸-1-p-톨릴피라졸, 피라진, 2-(아미노메틸)-5-메틸피라진, 피리미딘, 2,4-디아미노피리미딘, 4,6-디하이드록시피리미딘, 2-피라졸린, 3-피라졸린, N-아미노모르폴린 및 N-(2-아미노에틸)모르폴린을 포함한다.

[0213] 적합한 염기성 유기 화합물의 다른 예는 독일 공개특허공보 제4408318호, 미국 특허 제5,609,989호, 제5,556,734호, 유럽 공개특허공보 제762207호, 독일 공개특허공보 제4306069호, 유럽 공개특허공보 제611998호, 제813113호, 제611998호, 미국 특허 제5,498,530호, 일본 공개특허공보 제2003-43677호, 제2003-43678호, 제2002-226470호, 제2002-363146호, 제2002-363148호, 제2002-363152호, 제2003-98672호, 제2003-122013호 및 제2002-341522호에 기술되어 있다. 그러나, 본 발명에서 적합한 염기성 유기 화합물은 이들 예에 제한되는 것은 아니다.

[0214] 질소 함유 염기성 화합물은 단독으로 사용되거나 이들 중의 2 이상의 배합물로 사용될 수 있다. 질소 함유 염기성 화합물의 첨가된 함량은 일반적으로 감광성 수지 조성물(용매는 제외) 100중량부당 0.001 내지 10중량부, 바람직하게는 0.01 내지 5중량부이다. 이들의 함량이 0.001중량부 미만인 경우, 본 발명의 효과가 수득될 수 없다. 한편, 이들의 함량이 10중량부를 초과하는 경우, 노광되지 않은 부분에서의 감도가 감소하고, 현상도가 손상되기 쉽다.

[0215] 당해 조성물은, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제710885호, 미국 특허 제5,663,035호, 제5,595,855호, 제5,525,453호 및 유럽 공개특허공보 제611998호에 기술된 바와 같은 화학선 작용성 방사하에 분해되는 염기성 유기 화합물("자살 염기")을 추가로 함유할 수 있다.

[0216] 본 발명의 조성물에 적합한 염료(c)의 예는 오일 가용성 염료 및 염기성 염료이고, 예를 들면, 오일 옐로우(Oil Yellow) #101, 오일 옐로우 #103, 오일 핑크(Oil Pink) #312, 오일 그린 BG, 오일 블루 BOS, 오일 블루 #603, 오일 블랙 BY, 오일 블랙 BS, 오일 블랙 T-505[상기 모든 염료는 일본에 소재한 오리엔트 케미칼 인더스트리즈 리미티드(Orient Chemical Industries Ltd.)에서 제조된다], 크리스탈 바이올렛(CI42555), 메틸 바이올렛(CI 42535), 로다민 B(CI 45170B), 말라카이트 그린(CI 42000) 및 메틸렌 블루(CI52015)이다.

[0217] 분광 증감제(e)가 극자외선보다 더 긴 파장의 영역에서의 흡수를 나타내는 광잠산을 증감시키기 위해 추가로 첨가될 수 있고, 본 발명의 포토레지스트 조성물은, 예를 들면, i선 또는 g선 방사에 의해 민감성일 수 있다. 적합한 분광 증감제의 예는 벤조페논, p,p'-테트라메틸디아미노벤조페논, p,p'-테트라에틸에틸아미노벤조페논, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 안트라논, 피렌, 페틸렌, 페노티아진, 벤질, 아크리딘 오렌지, 벤조플라빈, 세토플라빈 T(cetoflavin T), 9,10-디페닐안트라센, 9-플루오렌, 아세토페논, 페난트렌, 2-니트로플루오렌, 5-니트로아세나프텐, 벤조퀴논, 2-클로로-4-니트로아닐린, N-아세틸-p-니트로아닐린, p-니트로아닐린, N-아세틸-4-니트로-1-나프틸아민, 피크라미드, 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-3급-부틸안트라퀴논, 1,2-벤잔트라퀴논, 3-메틸-1,3-디아자-1,9-벤잔트라퀴논, 디벤잘아세톤, 1,2-나프토퀴논, 3-아실쿠마린 유도체, 3,3'-카보닐-비스(5,7-디메톡시카보닐쿠마린), 3-(아로일메틸렌)티아졸린, 에오신, 로다민, 에리트로신 및 코로넨을 포함한다. 그러나, 적합한 분광 증감제는 이들 예에 제한되지 않는다.

[0218] 이들 분광 증감제는 또한 광원으로부터 방출되는 극자외선을 흡수하기 위한 광 흡수체로서 사용될 수 있다. 당해 경우에, 광 흡수체는 기관으로부터의 광 반사를 감소시키고, 레지스트 필름 내의 다중 반사의 영향을 감소시켜, 정상파의 효과를 감소시킨다.

[0219] 이와 같은 화합물의 특정한 예는 다음과 같다.

[0220] 1. 티오크산톤

[0221] 티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤, 2-도데실티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 1-메톡시-카보닐티오크산톤, 2-에톡시카보닐티오크산톤, 3-

(2-메톡시에톡시카보닐)-티오크산톤, 4-부톡시카보닐티오크산톤, 3-부톡시카보닐-7-메틸티오크산톤, 1-시아노-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-클로로티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-에톡시티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-아미노티오크산톤, 1-에톡시카보닐-3-페닐설푸릴티오크산톤, 3,4-디-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시카보닐]-티오크산톤, 1,3-디메틸-2-하이드록시-9H-티오크산톤-9-온 2-에틸헥실에테르, 1-에톡시카보닐-3-(1-메틸-1-모르폴리노에틸)-티오크산톤, 2-메틸-6-디메톡시메틸-티오크산톤, 2-메틸-6-(1,1-디메톡시벤질)-티오크산톤, 2-모르폴리노메틸티오크산톤, 2-메틸-6-모르폴리노메틸티오크산톤, N-알릴티오크산톤-3,4-디카복스이미드, N-옥틸티오크산톤-3,4-디카복스이미드, N-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-티오크산톤-3,4-디카복스이미드, 1-페녹시티오크산톤, 6-에톡시카보닐-2-메톡시티오크산톤, 6-에톡시카보닐-2-메틸티오크산톤, 티오크산톤-2-카복시산 폴리에틸렌글리콜 에스테르, 2-하이드록시-3-(3,4-디메틸-9-옥소-9H-티오크산톤-2-일옥시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드;

[0222] 2. 벤조페논

[0223] 벤조페논, 4-페닐 벤조페논, 4-메톡시 벤조페논, 4,4'-디메톡시 벤조페논, 4,4'-디메틸 벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논 4,4'-비스(디메틸아미노)-벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(메틸에틸아미노)-벤조페논, 4,4'-비스(p-이소프로필페녹시)벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 3-메틸-4'-페닐벤조페논, 2,4,6-트리메틸-4'-페닐-벤조페논, 4-(4-메틸티오펜일)-벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시 벤조페논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 4-(2-하이드록시에틸티오)-벤조페논, 4-(4-톨릴티오)-벤조페논, 1-[4-(4-벤조일-페닐설푸닐)-페닐]-2-메틸-2-(톨루엔-4-설폰일)-프로판-1-온, 4-벤조일-N,N,N-트리메틸벤젠메탄아미늄 클로라이드, 2-하이드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로라이드 모노하이드레이트, 4-(13-아크릴로일-1,4,7,10,13-펜타옥사트리데실)-벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에틸-벤젠메탄아미늄 클로라이드;

[0224] 3. 쿠마린

[0225] 쿠마린 1, 쿠마린 2, 쿠마린 6, 쿠마린 7, 쿠마린 30, 쿠마린 102, 쿠마린 106, 쿠마린 138, 쿠마린 152, 쿠마린 153, 쿠마린 307, 쿠마린 314, 쿠마린 314T, 쿠마린 334, 쿠마린 337, 쿠마린 500, 3-벤조일 쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디프로폭시쿠마린, 3-벤조일-6,8-디클로로쿠마린, 3-벤조일-6-클로로-쿠마린, 3,3'-카보닐-비스[5,7-디(프로폭시)-쿠마린], 3,3'-카보닐-비스(7-메톡시쿠마린), 3,3'-카보닐-비스(7-디에틸아미노-쿠마린), 3-이소부티로일쿠마린, 3-벤조일-5,7-디메톡시-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디에톡시-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디부톡시쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(메톡시에톡시)-쿠마린, 3-벤조일-5,7-디(알릴옥시)쿠마린, 3-벤조일-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤조일-7-디에틸아미노쿠마린, 3-이소부티로일-7-디메틸아미노쿠마린, 5,7-디메톡시-3-(1-나프토일)-쿠마린, 5,7-디에톡시-3-(1-나프토일)-쿠마린, 3-벤조일벤조[f]쿠마린, 7-디에틸아미노-3-티에노일쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디메톡시쿠마린, 3-(4-시아노벤조일)-5,7-디프로폭시쿠마린, 7-디메틸아미노-3-페닐쿠마린, 7-디에틸아미노-3-페닐쿠마린, JP 09-179299-A 및 JP 09-325209-A에 기재되어 있는 쿠마린 유도체, 예를 들면, 7-[(4-클로로-6-(디에틸아미노)-S-트리아진-2-일)아미노]-3-페닐쿠마린;

[0226] 4. 3-(아로일메틸렌)-티아졸린

[0227] 3-메틸-2-벤조일메틸렌-베타-나프토티아졸린, 3-메틸-2-벤조일메틸렌-벤조티아졸린, 3-에틸-2-프로피오닐메틸렌-베타-나프토티아졸린;

[0228] 5. 로다닌

[0229] 4-디메틸아미노벤잘로다닌, 4-디에틸아미노벤잘로다닌, 3-에틸-5-(3-옥틸-2-벤조티아졸리닐리덴)-로다닌, 로다닌 유도체, JP 08-305019A에 기재되어 있는 화학식 [1], [2], [7];

[0230] 6. 기타 화합물

[0231] 아세트페논, 3-메톡시아세트페논, 4-페닐아세트페논, 벤질, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤질, 2-아세틸나프탈렌, 2-나프탈데히드, 단실산 유도체, 9,10-안트라퀴논, 안트라센, 피렌, 아미노피렌, 페릴렌, 페난트렌, 페난트렌 퀴논, 9-플루오렌온, 디벤조수베론, 커큐민, 크산톤, 티오미홀러(thiomichler) 케톤, α-(4-디메틸아미노벤질리덴) 케톤, 예를 들면, 2,5-비스(4-디에틸아미노벤질리덴)사이클로펜탄온, 2-(4-디메틸아미노-벤질리덴)-인단-1-온, 3-(4-디메틸아미노-페닐)-1-인단-5-일-프로페논, 3-페닐티오프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)프탈이미드, N-메틸-3,5-디(에틸티오)-프탈이미드, 페노티아진, 메틸페노티아진, 아민, 예를 들면, N-페닐글리신, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 부톡시에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 4-디메틸아미노아세트페논, 트리에탄올아민,

메틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-(디메틸아미노)에틸 벤조에이트, 폴리(프로필렌글리콜)-4-(디메틸아미노)벤조에이트, 피로메텐, 예를 들면, 1,3,5,7,9-펜타메틸 피로메텐 BF₂ 착물, 2,8-디에틸-1,3,5,7,9-펜타메틸 피로메텐 BF₂ 착물, 2,8-디에틸-5-페닐-1,3,7,9-테트라메틸 피로메텐 BF₂ 착물, 9,10-비스(페닐에틸닐)-1,8-디메톡시안트라센, 벤조[1,2,3-kl:4,5,6-k'l']디크산텐.

[0232] 적합한 추가의 첨가제(c)는 산 형성을 촉진시키거나 산 농도를 증가시키는 "산 증폭제" 화합물이다. 당해 화합물은 또한 포지티브 또는 네가티브 포토레지스트에서 또는 화상화 시스템뿐만 아니라 모든 피복 분야에서 본 발명에 따르는 화학식 I, II 또는 III의 설포네이트 유도체와의 배합물로 사용될 수 있다. 산 증폭제는, 예를 들면, 문헌[참조: Arimitsu, K. et al. J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 43; Kudo, K. et al. J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 45; Ichimura, K. et al. Chem. Letters 1995, pp 551]에 기술되어 있다.

[0233] 해상도, 패턴 프로파일, 공정 자유도, 가장자리 선 거칠기, 안정성과 같은 수치 성능을 개선시키기 위한 다른 첨가제(c)는 일본 공개특허공보 제2002-122992호, 제2002-303986호, 제2002-278071호, 제2003-57827호, 제2003-140348호, 제2002-6495호, 제2002-23374호, 제2002-90987호, 제2002-91004호, 제2002-131913호, 제2002-131916호, 제2002-214768호, 제2001-318464호, 제2001-330947호, 제2003-57815호, 제2003-280200호, 제2002-287362호 및 제2001-343750호에 기술되어 있다. 당해 화합물은 또한 포지티브 또는 네가티브 포토레지스트에서 본 발명에 따르는 화학식 I, II 또는 III의 설포네이트 유도체와의 배합물로 사용될 수 있다.

[0234] 일반적으로, 본 발명의 포토레지스트 조성물을 기판에 사용하기 위해, 당해 조성물은 적합한 용매에 용해된다. 이들 용매의 바람직한 예는 에틸렌 디클로라이드, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 2-헥타논, γ-부티로락톤, 메틸 에틸 케톤, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 2-메톡시에틸 아세테이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 2-에톡시에탄올, 디에틸 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 에톡시프로피오네이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 프로필 피루베이트, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 설폭사이드, N-메틸 피롤리돈 및 테트라하이드로푸란을 포함한다. 이들 용매는 단독으로 사용되거나 혼합물로 사용될 수 있다. 당해 용매의 바람직한 예로는 에스테르(예를 들면, 2-메톡시에틸 아세테이트), 에틸렌 글리콜모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 에틸 에톡시프로피오네이트 및 에틸 락테이트가 있다. 본 발명에 따르는 화학식 I, II 또는 III의 설포네이트 유도체가 상기 용매와의 우수한 혼용성 및 상기 용매에 대한 더 큰 용해도를 갖기 때문에, 상기 용매를 사용하는 것이 유익하다.

[0235] 계면활성제를 당해 용매에 가할 수 있다. 적합한 계면활성제의 예는 비이온성 계면활성제, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르(예를 들면, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 아세틸 에테르 및 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르), 폴리옥시에틸렌 알킬아릴 에테르(예를 들면, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르), 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 블록 공중합체, 소르비탄/지방산 에스테르(예를 들면, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레이트 및 소르비탄 트리올레이트); 불소 화학적 계면활성제, 예를 들면, F-top EF301, EF303 및 EF352[제조원: 뉴 아키타 케미칼 캄파니(New Akita Chemical Company), 일본에 소재], 메가팩(Megafac) F171 및 F17.3[제조원: 다이니폰 잉크 앤드 케미칼스, 인코포레이티드(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), 일본에 소재], 플루오레드(Fluorad) FC 430 및 FC431[제조원: 스미토모 3엠 리미티드(Sumitomo 3M Ltd.), 일본에 소재], 아사히 가드(Asahi Guard) AG710 및 서플론(Surflon) S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 및 SC106[제조원: 아사히 그래스 콜, 리미티드(Asahi Grass Col, Ltd.), 일본에 소재]; 오가노실록산 중합체 KP341[제조원: 신-에쓰 케미칼 캄파니 리미티드(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 일본에 소재] 및 아크릴 또는 메타크릴 (공)중합체 폴리-플로우(Poly-flow) Now.75 및 NO.95[제조원: 교에이사 케미칼 캄파니 리미티드(Kyoeisha Chemical Co., Ltd.), 일본에 소재]를 포함한다. 다른 예는 일본 공개특허공보 제2001-318459호 및 제2002-6483호에 기술되어 있다. 계면활성제의 첨가량은 일반적으로 본 발명의 조성물의 고체 성분 100중량부 당 2중량부 이하, 바람직하게는 0.5중량부 이하이다. 당해 계면활성제는 단독으로 가하거나 이들 중 2개 이상의 배합물로 가할 수 있다.

[0236] 당해 용액은 공지된 피복 방법, 예를 들면, 스핀 코팅, 액침, 나이프 코팅, 커튼 푸어링(curtain pouring) 기술, 브러싱(brushing), 분무 및 롤러 코팅에 의해 기판에 균일하게 피복된다. 또한, 감광층을 일시적이고, 유연한 지지대에 피복한 후에 피복물을 이송(적층)함으로써 최종 기판을 피복하는 것이 가능하다.

- [0237] 기관(피복된 기관)의 피복량(피복 두께) 및 성질은 바람직한 활용 분야 따라 가변적이다. 피복 두께 범위는 주로 약 0.01 내지 100 μ m 이상의 범위가 포함될 수 있다.
- [0238] 피복 공정 후, 일반적으로 용매는 가열에 의해 제거되고, 기관 위에 포토레지스트의 층이 형성된다. 건조 온도는 물론 포토레지스트의 임의의 성분이 반응하거나 분해되는 온도보다 낮아야 한다. 일반적으로, 건조 온도는 60 내지 160 $^{\circ}$ C이다.
- [0239] 감광 피복을 영상 조사한다. "영상 조사(imagewise irradiation)"는 화학선 작용성 방사선을 사용하여 예정된 패턴으로 조사하는 것, 즉 예정된 패턴을 함유하는 마스크, 예를 들면, 투명 마스크, 크롬 마스크 또는 레티클을 통하여 조사하는 것, 및 포토레지스트 표면에 직접 조사하는 레이저 빔 또는 전자 빔을 사용하여 조사(예를 들면, 컴퓨터의 제어하에 조사함)하는 것을 모두 포함하며, 그 결과 이미지가 형성된다. 패턴을 형성하는 또 다른 방법은, 예를 들면, 홀로그래피용으로 사용된 바와 같이 2개의 빔 또는 이미지의 간섭에 의한 방법이다. 또한, 디지털 이미지를 생성하기 위해 픽셀마다 처리될 수 있는 액정으로 제조된 마스크를 사용하는 것이 가능하고, 이는, 예를 들면, 문헌[참조: A. Bertsch; J.Y. Jezequel; J.C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107 pp. 275-281 및 K. P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, pp. 34-37]에 기술되어 있다.
- [0240] 조사 및, 필요한 경우, 열처리 후에, 조성물의 조사된 영역(포지티브 포토레지스트의 경우) 또는 조사되지 않은 영역(네가티브 포토레지스트의 경우)은 수성 현상액을 사용하여 그 자체로서 공지된 방식으로 제거된다.
- [0241] 촉매 반응 및 이로 인한 수성 현상액 내의 레지스트 피복물의 조사된 영역과 조사되지 않은 영역 사이의 충분한 용해도 차이의 발생을 촉진시키기 위해, 피복물은 현상 전에 가열되는 것이 바람직하다. 가열은 또한 조사하는 동안 수행되거나 개시될 수 있다. 가열 온도는 60 내지 160 $^{\circ}$ C인 것이 바람직하다. 가열 시간은 가열 방법에 의존하고, 필요한 경우, 최적의 시간은 당해 기술분야의 숙련가 및 몇 가지 통상의 실험에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 일반적으로 수초 내지 수분이다. 예를 들면, 핫플레이트가 사용되는 경우 10 내지 30초가 매우 적합하고, 대류 오븐이 사용되는 경우, 1 내지 30분이 매우 적합하다. 포토레지스트 상의 조사되지 않은 영역에 존재하는 본 발명에 따르는 잠산 공여체는 이러한 공정 조건하에 안정한 것이 중요하다.
- [0242] 조사 후에 수성 현상액에 더욱 가용성인 피복물 부분은 제거된 후, 피복물은 현상된다. 필요한 경우, 가공 조각의 약간의 교반, 수성 현상액 수조에서 피복물의 온화한 브러싱 또는 분무 현상은 당해 공정 단계를 촉진할 수 있다. 예를 들면, 레지스트 기술에서 통상적인 수성 알칼리 현상액이 현상을 위해 사용될 수 있다. 상기 수성 현상액은, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 상응하는 탄산염, 탄산수소, 규산염 또는 메타규산염을 포함하지만, 암모니아 또는 아민[예를 들면, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸 디에틸아민, 알칸올아민(예를 들면, 디메틸 에탄올아민 또는 트리에탄올아민) 또는 4급 암모늄 하이드록사이드(예를 들면, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 또는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드)]과 같은 금속을 함유하지 않은 염기인 경우 바람직하다. 수성 현상액은 일반적으로 0.5N 이하이지만, 일반적으로 사용하기 전에 적절한 방식으로 희석된다. 예를 들면, 약 0.1 내지 0.3N의 용액이 매우 적합하다. 수성 현상액의 선택은 광경화성 표면 피복물의 성질, 특히 사용된 결합제 또는 생성된 광분해 생성물의 성질에 의존한다. 현상 수용액은, 필요한 경우, 상대적으로 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 또한 포함할 수 있다. 현상 유액에 가할 수 있는 유기 용매는, 예를 들면, 사이클로헥산, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤, 이소프로판올 및 이들 용매 중의 2개 이상의 혼합물이다. 일반적인 수성/유기 현상 시스템은 부틸셀로솔브(ButylcellosolveTM)/물에 기초한다.
- [0243] 또한, 본 발명은 위에서 기술한 조성물을 기관에 적용하는 단계(1), 상기 조성물을 60 내지 160 $^{\circ}$ C에서 피복후 베이킹하는 단계(2), 파장 10 내지 1500nm의 광으로 영상 조사하는 단계(3), 임의로 상기 조성물을 60 내지 160 $^{\circ}$ C에서 노광후 베이킹하는 단계(4) 및 용매 또는 수성 알칼리 현상액으로 현상하는 단계(5)를 포함하는, 포토레지스트의 제조방법에 관한 것이다.
- [0244] 영상 조사는 파장 150 내지 450nm, 특히 190 내지 260nm의 단색광 또는 다색광에 의해 수행되는 경우가 바람직하다.
- [0245] 포토레지스트 조성물은 모든 기관에서 사용될 수 있고, 당해 기술분야의 숙련가에게 공지된 모든 노광 기술로 사용될 수 있다. 예를 들면, 실리콘, 갈륨 비소, 게르마늄, 인듐 안티몬과 같은 반도체 기관이 사용될 수 있고, 나아가 이산화규소, 질화규소, 질화티탄, 실록산과 같은 산화물 또는 질화물 층으로 피복된 기관; 금속 기관 및 알루미늄, 구리, 텅스텐 등과 같은 금속에 의해 피복된 기관이 사용될 수 있다. 당해 기관은 또한 포

트레이지스트로 피복하기 전에 중합체 재료, 예를 들면, 중합체 재료로 제조된 반사 방지성 유기 피복물, 절연층 및 절연 피복물로 피복될 수 있다.

- [0246] 포토레지스트 층은 직접 조사, 즉 레이저 빔 또는 단계 및 반복 방식 또는 스캐닝 방식의 프로젝션 리소그래피에 의한 직접 조사와 같은 모든 통상의 기술에 의해 또는 마스크를 통한 접촉 인쇄에 의해 노광될 수 있다.
- [0247] 프로젝션 리소그래피의 경우, 간섭, 부분 간섭 또는 비간섭 조사와 같은 광범위한 광학적 조건이 사용될 수 있다. 이는 광이 렌즈 중심을 제외한 임의의 영역만을 통과하는 비축 조명 기술, 예를 들면, 환상 조명 및 사중극형 조명을 포함한다.
- [0248] 패턴을 반복하기 위해 사용되는 마스크는 경질 마스크 또는 연질 마스크일 수 있다. 당해 마스크는 투명, 반투명 및 불투명 패턴을 포함할 수 있다. 패턴 크기는 또한 투사 광학의 해상도 한계 이하이고, 임의의 방식으로 마스크를 통과한 후의 조사의 공중 이미지, 조사의 강도 및 위상 변조를 조절하기 위해 마스크 위에 위치한 패턴을 포함할 수 있다. 이는 위상 반전 마스크(phase shift mask) 및 망판 위상 반전 마스크(half-tone phase shift mask)를 포함한다.
- [0249] 포토레지스트 조성물의 패턴화 공정은 임의의 바람직한 기하학적 형태 및 모양, 예를 들면, 조밀하고 분리된 선, 접촉 구멍, 홈 또는 점 등의 패턴을 생성하기 위해 사용될 수 있다.
- [0250] 본 발명에 따르는 포토레지스트는 우수한 리소그래픽 특성, 특히 고감도 및 상 방사를 위한 고 레지스트 투명도를 가진다.
- [0251] 본 발명에 따르는 조성물을 사용할 수 있는 분야는 전자공학용 포토레지스트(예를 들면, 에칭 레지스트, 이온 주입 레지스트, 전기도금 레지스트, 납땜 레지스트, 집적 회로의 제조 또는 박막 트랜지스터(TFT) 레지스트)로서의 사용, 인쇄판의 제조(예를 들면, 오프셋 인쇄판 또는 스크린 인쇄 등사판), 성형품의 에칭 또는 각종 분야, 예를 들면, 문헌[참조: J. Photochem. Photobio. A, 158, 163(2003), Chem. Mater. 14, 3656(2002)]에 기술된 3D 광 정보 기억장치를 위해 사용되는 스테레오리소그래피 또는 홀로그래피 기술에서의 사용이다. 본 발명에 따르는 조성물은 또한 내부 금속 절연층, 완충층, 반도체 소자의 부동태화 피복물을 제조하는데 적합하고, 광전자공학용 도파관을 제작하는데 적합하다. MEMS(마이크로 전자 기계 시스템) 분야의 경우, 본 발명에 따르는 조성물은 에칭한 포토레지스트, 재료 분해용 주형 및 소자 자체의 3차원 물체로서 사용될 수 있다. 따라서, 피복 기관 및 공정 조건은 다양하다. 이의 예는 미국 특허 제6,391,523호에 기술되어 있다.
- [0252] 위에서 기술한 중감제 화합물과 배합된 본 발명에 따르는 화학식 I, II 또는 III의 화합물은 홀로그래피 데이터 저장(HDS: holographic data storage)에 사용할 수 있으며, 이의 예가 국제 공개공보 제WO 03-021358호에 기재되어 있다.
- [0253] 본 발명에 따르는 조성물은, 특히 영상 조사에 의해 이미지가 적용되는 금속(예를 들면, Ni, Fe, Zn, Mg, Co 또는 특히 Cu 및 Al) 및 또한 Si, 산화규소 또는 질화규소를 피복하기 위해, 필름의 형태의 나무, 직물, 종이, 세라믹, 유리, 플라스틱(예를 들면, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로스 아세테이트)을 포함하는 모든 유형의 기관용 피복 조성물로서 매우 적합하다.
- [0254] 본 발명은 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 조성물에서의 잠산 공여체 및/또는 용해도가 산의 작용하에 증가하는 조성물에서의 용해 촉진제로서의 화학식 I, II 또는 III의 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0255] 추가로, 본 발명은 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 상기 언급한 화합물에 가하는 단계 및 영상 조사하거나 파장 10 내지 1500nm의 광으로 전체 영역을 조사하는 단계를 포함하는, 산의 작용하에 가교결합될 수 있는 화합물을 가교결합시키는 방법에 관한 것이다.
- [0256] 또한, 본 발명은 착색되거나 착색되지 않은 표면 피복물, 접착제, 적층용 접착제, 구조용 접착제, 감압(感壓) 접착제, 인쇄 잉크, 인쇄판, 양각 인쇄판, 평판 인쇄판, 음각 인쇄판, 무가공(processless) 인쇄판, 스크린 인쇄 스텐실, 치과용 조성물, 컬러 필터, 스페이서, 전계발광 디스플레이 및 액정 디스플레이(LCD), 도파관, 광 스위치, 색 보정 시스템, 레지스트, 전자공학용 포토레지스트, 전기도금 레지스트, 액체 및 건식 필름용 에칭 레지스트, 땀납 레지스트, UV 및 가시광 레이저 직접 화상화 시스템용 포토레지스트 물질, 인쇄 회로 기관의 순차적 빌드업 층에서의 유전체층 형성용 포토레지스트 물질, 이미지 기록 물질, 홀로그래피 이미지 기록용, 광 정보 저장용 또는 홀로그래피 데이터 저장용 이미지 기록 물질, 탈색 물질, 이미지 기록 물질용 탈색 물질, 마이크로캡슐을 사용하는 이미지 기록 물질, 자기 기록 물질, 미세기계 부품, 도금 마스크, 에칭 마스크, 유리 섬유 케이블 피복물 및 마이크로전자공학용 회로의 제조시 감광성 산 공여체로서의 화학식 I, II 또는 III의 화합

물의 용도; 및 착색되거나 착색되지 않은 표면 피복물, 접착제, 적층용 접착제, 구조용 접착제, 감압 접착제, 인쇄 잉크, 인쇄판, 양각 인쇄판, 평판 인쇄판, 음각 인쇄판, 무가공 인쇄판, 스크린 인쇄 스텐실, 치과용 조성물, 컬러 필터, 스페이서, 전계발광 디스플레이 및 액정 디스플레이(LCD), 도파관, 광 스위치, 색 보정 시스템, 레지스트, 전자공학용 포토레지스트, 전기도금 레지스트, 액체 및 건식 필름용 에칭 레지스트, 뱀납 레지스트, UV 및 가시광 레이저 직접 화상화 시스템용 포토레지스트 물질, 인쇄 회로 기판의 순차적 빌드업 층에서의 유전체층 형성용 포토레지스트 물질, 이미지 기록 물질, 홀로그래피 이미지 기록용, 광 정보 저장용 또는 홀로그래피 데이터 저장용 이미지 기록 물질, 탈색 물질, 이미지 기록 물질용 탈색 물질, 마이크로캡슐을 사용하는 이미지 기록 물질, 자기 기록 물질, 미세기계 부품, 도금 마스크, 에칭 마스크, 유리 섬유 케이블 피복물 및 마이크로전자공학용 회로의 제조방법에 관한 것이다.

[0257] 또한, 본 발명은 컬러 필터 또는 화학 증폭형 레지스트 물질의 제조시 감광성 산 공여체로서의 화학식 I, II 또는 III의 화합물의 용도; 및 컬러 필터 또는 화학 증폭형 레지스트 물질의 제조방법에 관한 것이다.

[0258] 추가로 본 발명은 제1항에 따르는 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 감광성 산 공여체로서 포함하는 감광성 수지 및 안료 및/또는 염료를 포함하는 적색, 녹색 및 청색 화소 및 흑색 매트릭스를 투명 기판 위에 제공하고, 당해 기판 표면 또는 컬러 필터층 표면 위에 투명 전극을 제공함으로써 제조되는 컬러 필터에 관한 것이다.

[0259] 당해 분야의 숙련가는 색채 화소뿐만 아니라 흑색 매트릭스를 제공하는 적합한 안료 또는 염료뿐만 아니라, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제9-203806호, 제10-282650호, 제10-333334호, 제11-194494호, 제10-203037호 및 제2003-5371호에 나타난 바와 같은 상응하는 적합한 수지에 대해 인식하고 있다.

[0260] 이미 상기에서 언급한 바와 같이, 광가교결합 가능한 조성물에서, 설포네이트 유도체는 잠재적 경화 촉매로서 작용한다. 즉, 광이 조사되는 경우, 설포네이트 유도체는 가교결합 반응을 촉진시키는 산을 방출한다. 또한, 방사에 의해 방출된 산은, 예를 들면, 중합체 구조로부터 적합한 산 민감성 보호 그룹의 제거 또는 중합체 주쇄에 산 민감성 그룹을 함유하는 중합체의 분해를 촉진시킬 수 있다. 다른 활용은, 예를 들면, pH 또는 예를 들면, 산 민감성 보호 그룹에 의해 보호되는 안료의 용해도의 변화에 기초한 색채 변화 시스템이다.

[0261] 본 발명에 따르는 설포네이트 유도체는 당해 화합물이 색채를 변화시키는 착색제와 함께 사용되고, pH가, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제(평)4-328552호 또는 미국 특허 제5,237,059호에 기술된 바와 같이 변화할 때, 소위 "출력" 이미지를 생성하기 위해 또한 사용될 수 있다. 당해 색채 변화 시스템은 유럽 공개특허공보 제199672호에 따라 열 또는 방사에 민감한 모니터 제품에 또한 사용될 수 있다.

[0262] 색채 변화 이외에, 가용성 안료 분자(예를 들면, 유럽 공개특허공보 제648770호, 제648817호 및 제742255호에 기술된 바와 같다)의 산 촉매 탈보호 반응 동안, 안료 결정이 침전될 수 있고, 이는, 잠재적 안료 전구체의 색채가 침전된 안료 결정의 색채와 상이할 때, 유럽 공개특허공보 제654711에 기술된 바와 같은 컬러 필터 또는 출력 이미지의 생성 및 반응 지시약 활용에서 사용될 수 있다.

[0263] pH 민감성 염료 또는 잠재적 안료와 설포네이트 유도체를 배합하여 사용하는 조성물은 감마선, 전자 빔, 자외선 또는 가시광선과 같은 전자기 방사선용 반응 지시약 또는 간단한 일회용 방사선량계로 사용될 수 있다. 특히, 자외선 또는 적외선과 같이 육안으로 식별할 수 없는 광의 경우에, 당해 방사선량계가 중요하다.

[0264] 최종적으로, 수성 알칼리 현상액에 제한적으로 가용성인 설포네이트 유도체는 광에 의해 유리 산으로 전환시킴으로써 당해 수성 현상액 내에서 가용성으로 되고, 적합한 필름 형성 수지와 배합하여 용해 촉진제로서 사용될 수 있다.

[0265] 산 촉매 및 이로 인한 본 발명의 화학식 I, II 또는 III의 잠산에 의해 가교결합될 수 있는 수지는, 예를 들면, 다가 알코올, 하이드록시 그룹 함유 아크릴 수지, 하이드록시 그룹 함유 폴리에스테르 수지, 부분적으로 가수분해된 폴리비닐아세탈 또는 폴리비닐 알코올과 다가 아세탈 유도체의 혼합물이다. 일정한 조건하에, 예를 들면, 아세탈 관능화된 수지의 산 촉매 자가 축합도 또한 가능하다.

[0266] 적합한 산 경화성 수지는 일반적으로 아미노플라스트 수지 또는 페놀 레졸 수지와 같이 경화가 산 촉매에 의해 촉진될 수 있는 모든 수지이다. 이들 수지는, 예를 들면, 멜라민 수지, 우레아 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지 및 알키드 수지, 특히 아크릴, 폴리에스테르 또는 알키드 수지와 멜라민 수지의 혼합물이다. 또한, 아크릴 개질된 폴리에스테르 및 아크릴 개질된 알키드 수지와 같은 개질된 표면 피복 수지를 포함한다. 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지 및 알키드 수지에 의해 피복된 각각의 유형의 수지의 예는, 예를 들면, 문헌[참조: Wagner, Sarx, Lackkunstharze(Munich, 1971), pp. 86-123 and pp. 229-238; Ullmann, Encyclopadieder techn. Chemie, 4th Ed., Vol. 15(1978), pp. 613-628; Ullmann's Encyclopedia of

Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, p. 360 ff., Vol. A19, p. 371 ff.]에 기술되어 있다.

- [0267] 피복 용도에서, 표면 피복물은 바람직하게는 아미노 수지를 포함한다. 이들의 예로는 에테르화 또는 비에테르화 멜라민 수지, 에테르화 또는 비에테르화 우레아 수지, 에테르화 또는 비에테르화 구아니딘 수지 또는 에테르화 또는 비에테르화 뷰렛 수지가 있다. 산 촉매는 에테르화 아미노 수지[예를 들면, 메틸화 또는 부틸화 멜라민 수지(예를 들면, N-메톡시메틸-멜라민 또는 N-부톡시메틸-멜라민) 또는 메틸화/부틸화 글리콜우릴]를 포함하는 표면 피복물의 경화에 특히 중요하다. 다른 수지 조성물의 예로는 다가 알코올, 하이드록시 그룹 함유 아크릴 수지, 하이드록시 그룹 함유 폴리에스테르 수지, 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 알코올과 다가 디하이드로프로판 유도체(예를 들면, 3,4-디하이드로-2H-피란-2-카복실산의 유도체)의 혼합물이 있다. 폴리실록산은 또한 산 촉매를 사용하여 가교결합될 수 있다. 이들 실록산 그룹 함유 수지는, 예를 들면, 산 촉매 가수분해에 의한 자가 축합을 수행하거나 수지의 제2 성분(예를 들면, 다가 알코올, 하이드록시 그룹 함유 아크릴 수지, 하이드록시 그룹 함유 폴리에스테르 수지, 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 알코올)과 가교결합될 수 있다. 폴리실록산의 축합의 당해 유형은, 예를 들면, 문헌[참조: J.J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science, Vol. 5, p. 593, Pergamon Press, Oxford, 1989]에 기술되어 있다. 표면 피복물의 제조에 적합한 다른 양이온 중합가능한 재료는 에틸렌과 같이 양이온의 메카니즘에 의해 중합가능한 불포화 화합물[예를 들면, 비닐 에테르(메틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르 또는 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르), 사이클릭 비닐 에테르(예를 들면, 3,4-디하이드로-2-포르밀-2H-피란(이량체성 아크롤레인) 또는 2-하이드록시메틸-3,4-디하이드로-2H-피란의 3,4-디하이드로-2H-피란-2-카복실산 에스테르), 비닐 에스테르(예를 들면, 비닐 아세테이트 또는 비닐 스테아레이트), 모노올레핀 및 디올레핀(예를 들면, α-메틸스티렌, N-비닐피롤리돈 또는 N-비닐카바졸)]이다.
- [0268] 특정 목적을 위해, 중합가능한 불포화 그룹을 함유하는 단량체성 또는 올리고머성 성분을 갖는 수지 혼합물이 사용된다. 당해 표면 피복물은 또한 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 사용하여 경화될 수 있다. 당해 공정에서, 라디칼 중합 개시제 또는 광개시제가 추가로 사용될 수 있다. 라디칼 중합 개시제는 열처리하는 동안 불포화 그룹의 중합반응을 개시하고, 광개시제는 자외선을 조사하는 동안 불포화 그룹의 중합반응을 개시한다.
- [0269] 산의 작용하에 경화되는 화합물 또는 산의 작용하에 용해도가 증가하는 화합물(a)과 위에서 기술한 바와 같은 감광성 산 공여체로서의 하나 이상의 화학식 I, II 또는 III의 화합물(b)을 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0270] 일반적으로, 화학식 I, II 또는 III의 화합물은 조성물에 0.1 내지 30중량%, 예를 들면, 0.5 내지 10중량%, 특히 1 내지 5중량%의 양으로 각각 가한다.
- [0271] 본 발명에 따르면, 화학식 I, II 또는 III의 화합물은 추가의 감광성 산 공여체 화합물(b1), 추가의 광개시제(d), 증감제(sensitizer)(e) 및/또는 첨가제(c)와 함께 사용할 수 있다.
- [0272] 적합한 감광성 산 공여체 화합물(b1), 증감제(e) 및 첨가제(c)는 위에 기재되어 있다.
- [0273] 추가의 광개시제(d)의 예에는 라디칼 광개시제, 예를 들면, 벤조페논, 아세토페논 유도체, 예를 들면, α-하이드록시사이클로알킬-페닐 케톤, 디알콕시아세토페논, α-하이드록시아세토페논, α-아미노아세토페논, 4-아로일-1,3-디-옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 페닐글리옥살레이트, 이량체성 페닐글리옥살레이트, 모노아실포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드 또는 티타노센이 있다. 특히 적합한 추가의 광개시제의 예에는 1-(4-도데실-벤조일)-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-(4-이소프로필-벤조일)-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판온(DAROCUR® 1173), 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(IRGACURE® 2959), 1-[4-(아크릴로일옥시-에톡시)-벤조일]-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 2-하이드록시-1-(4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐)-2-메틸-프로판-1-온(IRGACURE® 127), 2-하이드록시-1-(4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-페녹시]-페닐)-2-메틸-프로판-1-온, 디페닐 케톤, 페닐-1-하이드록시-사이클로-헥실 케톤 (IRGACURE® 184), (4-모르폴리노-벤조일)-1-벤질-1-디메틸-아미노-프로판(IRGACURE® 369), (4-모르폴리노-벤조일)-1-(4-메틸벤질)-1-디메틸-아미노-프로판(IRGACURE® 379), 1-(3,4-디메톡시-페닐)-2-벤질-2-디메틸-아미노-부탄-1-온, (4-(2-하이드록시에틸)아미노-벤조일)-1-벤질-1-디메틸아미노프로판, (4-메틸-티오-벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노-에탄(IRGACURE® 907), 벤질 디메틸 케탈 (IRGACURE® 651), 비스(사이클로-펜타디에닐)-비스(2,6-디플루오로-3-피릴-페닐)-티타늄, 옥소-페닐-아세트산 2-(2-하이드록시-에톡시)-에틸 에스테르, 옥소-페닐-아세트산 1-메틸-2-[2-(2-옥소-2-페닐-아세톡시)-프로폭시]-에틸 에스테르(IRGACURE® 754), 2,4,6-트

리메틸-벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드(DAROCUR®TPO), 2,4,6-트리메틸-벤조일-페닐-에톡시-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시-벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜틸)-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸-벤조일)-2,4-디펜틸 옥시-페닐-포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸-벤조일)-페닐-포스핀 옥사이드(IRGACURE®819), 옥심-에스테르, 예를 들면, 1,2-옥탄디온 1-[4-(페닐티오)페닐]-2-(0-벤조일옥심)(IRGACURE®OXE01), 에탄온 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심)(IRGACURE®OXE02), 9H-티오키산텐-2-카복스알데히드 9-옥소-2-(0-아세틸옥심)이 있다. 추가의 적합한 추가의 광개시제에는 미국 특허 제4,950,581호(컬럼 20, 35행 내지 컬럼 21, 35행)에 기재된 것이 있다. 다른 예에는 트리할로메틸트리아진 유도체 또는 헥사-아릴-비스-이미다졸릴 화합물이 있다. 추가의 광개시제의 추가의 예에는, 예를 들면, 미국 특허 제4,772,530호, 유럽 특허 공보 제775706, 영국 특허공보 제2307474, 영국 특허공보 제2307473호 및 영국 특허공보 제2304472에 기재된 봉산업 화합물이 있다. 봉산업 화합물은 바람직하게는, 예를 들면, 양이온 염료(dye cation)과 같은 전자 수용체 화합물 또는 티오키산톤 유도체와 배합하여 사용할 수 있다.

[0274] 추가의 광개시제의 추가의 예로는 퍼옥사이드 화합물, 예를 들면, 벤조일 퍼옥사이드(기타 적합한 퍼옥사이드가 미국 특허 제4,950,581호(컬럼 19, 17 내지 25행)에 기재되어 있다); 또는 양이온성 광개시제, 예를 들면, 방향족 설포늄 또는 요오드 염, 예를 들면, 미국 특허 제4,950,581호(컬럼 18, 60행 내지 컬럼 19, 10행)에 기재되어 있는 양이온성 광개시제; 또는 사이클로펜타디에닐-아렌-철(II) 착물 염, 예를 들면, (n^6 -이소프로필벤젠)-(n^5 -사이클로-펜타디에닐)-철(II) 헥사플루오로포스페이트가 있다.

[0275] 표면 피복물은 유기 용매 또는 물 중의 표면 피복 수치 용액 또는 분산액이지만, 용매가 존재하지 않을 수도 있다. 용매 함량이 적은 표면 피복물, 소위 "고농도 표면 피복물" 및 분말 피복 조성물이 특히 중요하다. 표면 피복물은, 예를 들면, 자동차 산업에서 다중층 피복물용 마무리 래커로서 사용되는 것처럼, 투명한 래커일 수 있다. 표면 피복물은 또한 안료 및/또는 충전제를 포함할 수 있고, 이들은 무기 또는 유기 화합물이고, 금속 효과를 위한 금속 분말일 수 있다.

[0276] 또한, 표면 피복물은 표면 피복 기술에서 일반적으로 사용되는 특정한 첨가제, 예를 들면, 유동성 향상제, 요변성제, 균전제, 소포제, 습윤제, 접착 촉진제, 광안정제, 산화방지제 또는 증감제를 소량 포함할 수 있다.

[0277] UV 흡수제, 예를 들면, 하이드록시페닐-벤조트리아졸, 하이드록시페닐-벤조-페논, 옥살산 아마이드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 타입 UV 흡수제를 광안정제로서 본 발명에 따르는 조성물에 가할 수 있다. 입체 장애 아민(HALS)을 가하거나 가하지 않고, 개별적인 화합물 또는 이들 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0278] UV 흡수제 및 광안정제의 예는 다음과 같다.

[0279] 1. 2-(2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조-트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-t-부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-2급-부틸-5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥틸옥시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-아미-2'-하이드록시페닐)-벤조-트리아졸, 2-(3',5'-비스-(a,a-디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸; 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸-헥실옥시)-카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시-카보닐에틸)페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실-옥시)-카보닐-에틸]-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조-트리아졸 및 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-벤조-트리아졸의 혼합물; 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일-페놀]; 2-[3'-3급-부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시-페닐]-벤조-트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300의 에스테르교환반응 생성물; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂(여기서, R은 3'-3급-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조-트리아졸-2-일-페닐이다).

[0280] 2. 2-하이드록시벤조페논, 예를 들면, 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 또는 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

[0281] 3. 치환되지 않거나 치환된 벤조산의 에스테르, 예를 들면, 4-3급-부틸-페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트,

옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-3급-부틸-벤조일)-레조르시놀, 벤조일레조르시놀, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 2,4-디-3급-부틸페닐 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 헥사데실 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-벤조산 옥타데실 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 2-메틸-4,6-디-3급-부틸-페닐 에스테르.

[0282] 4. 아크릴레이트, 예를 들면, a-시아노-b,b-디페닐아크릴산 에틸 에스테르 또는 이소옥틸 에스테르, a-카보-메톡시-신남산 메틸 에스테르, a-시아노-b-메틸-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르 or 부틸 에스테르, a-카보메톡시-p-메톡시-신남산 메틸 에스테르, N-(b-카보-메톡시-b-시아노비닐)-2-메틸-인돌린.

[0283] 5. 입체 장애 아민, 예를 들면, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딜)석시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)세바케이트, n-부틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질-말론산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) 에스테르, 1-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 석신산의 축합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸-렌디-아민과 4-3급-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진의 축합물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라오에이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸-피페라진온), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질) 말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,-6,6-테트라메틸-피페리딜)석시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-헥사-메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노-프로필아미노)에탄의 축합물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸-아미노-1,2,2,6,6-펜타-메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필-아미노)에탄의 축합물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-피롤리딘-2,5-디온.

[0284] 6. 옥살산 디아미드, 예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시-옥사닐라이드, 2,2'-디에톡시-옥사닐라이드, 2,2'-디옥틸-옥시-5,5'-디-3급-부틸-옥사닐라이드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급-부틸-옥사닐라이드, 2-에톡시-2'-에틸-옥사닐라이드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸-옥사닐라이드; 이들과 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급-부틸-옥사닐라이드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시-이치환된 옥사닐라이드의 혼합물, 및 o- 및 p-에톡시-이치환된 옥사닐라이드의 혼합물.

[0285] 7. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시-페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸--페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-도데실-/트리데실-옥시-(2-하이드록시프로필)옥시-2-하이드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

[0286] 8. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐 알킬 포스파이트, 페닐 디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐) 포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스-이소데실옥시-펜타-에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-3급-부틸-페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스-(2,4-디-3급-부틸-페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디벤조-[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12-메틸-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트.

[0287] 광안정제는 또한, 예를 들면, 인접한 표면 피복층에 가해져 당해 인접한 표면 피복층으로부터 보호될 소부 래커 (stoving lacquer)의 층으로 점차적으로 확산될 수 있다. 인접한 표면 피복층은 소부 래커 또는 소부 래커 위

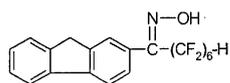
의 마무리 래커 아래의 전처리제일 수 있다.

- [0288] 또한, 예를 들면, 조사 시간을 감소시키고/시키거나 다른 광원을 사용하기 위해 분광 민감도를 변화하거나 증가시키는 감광제를 당해 수지에 첨가할 수 있다. 감광제의 예로는 방향족 케톤 또는 방향족 알데히드(예를 들면, 미국 특허 제4,017,652호에 기술된 바와 같다), 3-아실-쿠마린(예를 들면, 미국 특허 제4,366,228호, 유럽 공개특허공보 제738928호 또는 제22188호에 기술된 바와 같다), 케토-쿠마린(예를 들면, 미국 특허 제5,534,633호, 유럽 공개특허공보 제538997호 또는 일본 공개특허공보 제8272095호에 기술된 바와 같다), 스티릴-쿠마닐(예를 들면, 유럽 공개특허공보 제624580호에 기술된 바와 같다), 3-(아로일메틸렌)-티아졸린, 티옥산톤, 축합된 방향족 화합물(예를 들면, 페릴렌), 방향족 아민(예를 들면, 미국 특허 제4,069,954호 또는 국제 공개공보 제W096/41237호에 기술된 바와 같다), 양이온 및 기본 착색제[예를 들면, 미국 특허 제4,026,705호에 기술된 바와 같은 양이온 및 기본 착색제로, 예를 들면, 에오신, 로다닌 및 에리트로신 착색제뿐만 아니라 염료 및 안료(예를 들면, 일본 공개특허공보 제8320551호, 유럽 공개특허공보 제747771호, 일본 공개특허공보 제7036179호, 유럽 공개특허공보 제619520호, 제5027432호, 제5301910호, 제4014083호, 제4294148호, 유럽 공개특허공보 제359431호, 제103294호, 미국 특허 제4,282,309호, 유럽 공개특허공보 제39025호, 제5274호, 제727713호, 제726497호 또는 독일 공개특허공보 제2027467호에 기술된 바와 같다)]가 있다.
- [0289] 통상의 다른 첨가제는 특정 용도에 따라 형광 증백제, 충전제, 안료, 착색제, 습윤제, 유동성 향상제 또는 접착 촉진제이다.
- [0290] 두껍고 착색된 피복물을 경화시키는 경우, 미국 특허 제5,013,768호에 기술된 바와 같은 미세 유리 구슬 또는 분말 유리 섬유를 가하는 것이 적합하다.
- [0291] 설포네이트 유도체는 또한, 예를 들면, 혼성 시스템에서 사용될 수 있다. 이들 시스템은 2개의 상이한 반응 메카니즘에 의해 완전히 경화된 제형을 기초로 한다. 이들의 예는 산 촉매 가교결합 반응 또는 중합 반응을 수행할 수 있는 성분을 포함하지만, 또한 추가로 제2 메카니즘에 의해 가교결합하는 성분을 포함하는 시스템이다. 제2 메카니즘의 예는 라디칼 완전 경화, 산화적 가교결합 또는 습기에 의해 개시되는 가교결합이다. 제2 경화 메카니즘은, 필요한 경우 적합한 촉매에 의해 순수하게 열적으로 개시될 수 있거나, 또한 제2 광개시제를 사용하여 광에 의해 개시될 수 있다. 적합한 추가의 광개시제는 위에서 기술한 바와 같다.
- [0292] 당해 조성물이 라디칼에 의해 가교결합 가능한 성분을 포함하는 경우, 특히 착색된 조성물(예를 들면, 티탄 디옥사이드로 착색된 조성물)의 경화 공정은, 열적 조건하에 라디칼을 형성하는 성분[예를 들면, 아조 화합물(예를 들면, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조설파이드 또는 펜타자디엔) 또는 퍼옥시 화합물(예를 들면, 유럽 공개특허공보 제245639호에 기술된 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드와 같은 하이드로퍼옥사이드 또는 퍼옥시카보네이트)]을 첨가하여 보조할 수 있다. 코발트 염과 같은 산화 환원 개시제의 첨가는 공기 중의 산소와의 산화적 가교결합에 의해 경화를 보조할 수 있다.
- [0293] 표면 피복물은 당해 기술분야에서의 통상의 방법 중의 하나, 예를 들면, 분무, 날염 또는 액침에 의해 적용될 수 있다. 적합한 표면 피복물이 사용되는 경우, 예를 들면, 양극 전착에 의한 전기적 활용 또한 가능하다. 건조 후, 표면 피복 필름은 조사된다. 필요한 경우, 표면 피복 필름은 열처리에 의해 완전히 경화된다.
- [0294] 화학식 I, II 또는 III의 화합물은 또한 복합체로부터 제조된 성형품을 경화시키는데 사용될 수 있다. 복합체는 광경화 조성물이 주입된 자체 지지 매트릭스 재료(예를 들면, 유리 섬유)로 이루어진다.
- [0295] 설포네이트 유도체가 표면 처리 및 유리, 알루미늄 및 철 표면의 세척에 적합하고, 조성물 내에서 광에 의해 활성화될 수 있는 산 발생제로서 사용될 수 있다는 사실은 유럽 공개특허공보 제592139호로부터 공지되어 있다. 유기실란 시스템에서 상기 화합물을 사용하면, 유리 산을 사용하여 획득되는 조성물보다 현저하게 우수한 저장 안정성을 갖는 조성물을 획득한다. 화학식 I, II 또는 III의 화합물은 또한 본 활용에 적합하다.
- [0296] 본 발명의 설포네이트 유도체는 또한 포토리소그래피를 사용하여 필요한 특성을 갖는 상태로 산 유도 전이를 수행하는 중합체를 형성하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 설포네이트 유도체는, 예를 들면, 문헌[참조: M.L. Renak; C. Bazan; D. Roitman; Advanced materials 1997, 9, 392]에 기술된 바와 같이 방사성 공액 중합체에 패턴을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 이와 같이 패턴화된 방사성 중합체는 디스플레이 및 데이터 저장 매체를 제작하기 위해 사용될 수 있는 미세단계 패턴화된 발광 다이오드(LED)를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 유사한 방법으로, 폴리이미드의 전구체(예를 들면, 수성 현상액 내에서 용해도를 변화시키는 산 불안정성 보호 그룹을 갖는 폴리이미드 전구체)는 마이크로 칩 및 인쇄된 회로 기판을 제작하는데 보호용 피복물, 절연층 및 완충층으로 작용할 수 있는 패턴화된 폴리이미드 층을 형성하기 위해 조사될 수 있다.

- [0297] 본 발명의 제형은, 집적 회로의 제작시 인쇄 회로 기판, 응력 완충층을 위한 연속적인 빌드업 시스템에서 사용되는 경우, 공형 피복물, 광에 의해 이미지를 형성하는 절연층 및 절연 재료로서 또한 사용될 수 있다.
- [0298] 예를 들면, 폴리아닐린과 같은 공액 중합체는 양성자 혼입에 의해 반도체 상태에서 도체상태로 전환될 수 있음이 공지되어 있다. 본 발명의 설포네이트 유도체는 또한 절연 재료(비노광 영역) 내에 삽입된 전도성 구조(노광 영역)를 형성하기 위해 상기 공액 중합체를 포함하는 영상 조사 조성물에 사용될 수 있다. 이들 재료는 전기 장치 및 전자 장치의 제조시 가선 및 접속 부품으로써 사용될 수 있다.
- [0299] 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는 조성물을 위한 적합한 광원은 파장이 약 150 내지 1,500nm, 예를 들면, 180 내지 1,000nm, 바람직하게는 190 내지 700nm인 광 뿐만 아니라 전자 빔 및 X선과 같은 고에너지 전자기 방사선을 방출하는 방사원이다. 점광원 및 평평한 방사기(램프 용단)가 모두 적합하다. 예로는 탄소 아크 램프, 제논 아크 램프, 임의로 금속 할로겐화물이 혼입된 중압, 고압 및 저압 수은 램프(금속 할로겐화물 램프), 초단파 여기된 금속 진공 램프, 엑시머 램프, 초화학선의 형광 튜브, 형광 램프, 아르곤 필라멘트 램프, 전자 플래시 램프, 사진 투광원, 싱크로트론(syncrotron) 및 레이저 플라즈마에 의해 생성된 전자 빔 및 X선 빔이 있다. 광원과 조사될 본 발명에 따르는 기판과의 거리는 특정 용도 및 광원의 유형 및/또는 강도에 따라 다양할 수 있고, 예를 들면, 2 내지 150cm이다. 적합한 광원은, 필요한 경우, 다른 파장의 방사선이 여과될 수 있는, 특히 수은 진공 램프, 특히 중압 및 고압 수은 램프이다. 이는 특히 상대적으로 단파장의 방사의 경우에 그러하다. 그러나, 적합한 파장의 범위에서 방출할 수 있는 저에너지 램프(예를 들면, 형광 튜브)를 사용하는 것이 또한 가능하다. 이들의 예로는 필립스(Philips) TL03 램프이다. 사용될 수 있는 광원의 또 다른 유형은 좁은 띠 광원 또는 넓은 띠(백색광) 광원으로서 전체 스펙트럼을 통해 상이한 파장으로 방출하는 발광 다이오드(LED)이다. 엑시머 레이저(예를 들면, 248nm에서의 방사를 위한 Kr-F 레이저, 193nm의 Ar-F 레이저 또는 157nm의 F₂ 레이저)와 같은 레이저 광원이 또한 적합하다. 가시광선 및 적외선 범위의 레이저도 또한 사용될 수 있다. 파장이 365, 405 및 436nm인 수은 i, h 및 g선의 방사가 특히 적합하다. 추가의 EUV(Extreme UV: 극자외선) 또한 광원으로서 적합하다. 적합한 레이저빔 광원은, 예를 들면, 파장이 454, 458, 466, 472, 478, 488 및 514nm인 아르곤 이온 레이저이다. 1064nm에서 방사하는 Nd-YAG-레이저와 이의 두번째 및 세번째 조화 레이저(각각 532 및 355nm)도 또한 사용될 수 있다. 442nm에서 방사하는 헬륨/카드뮴 레이저 또는 자외선 영역에서 방사하는 레이저도 또한 적합하다. 조사의 유형에 따라, 포지티브 또는 네가티브 포토레지스트를 생성하기 위해 광중합 피복물과 접촉한 광마스크를 사용하는 것이 반드시 필수적인 것은 아니고, 조절된 레이저 빔은 피복물 위에 직접 조사될 수 있다. 본 목적을 위해, 본 발명에 따르는 고민감성 재료가 매우 유리하고, 상대적으로 낮은 강도에서 높은 조사 속도를 가능하게 한다. 조사시에, 표면 피복물의 조사된 영역에서 당해 조성물 내의 설포네이트 유도체는 산을 형성하기 위해 분해된다.
- [0300] 고강도 조사와 본 발명에 따르는 화합물에 의한 통상의 자외선 경화와는 반대로, 상대적으로 낮은 강도의 조사에 의해 활성화된다. 당해 조사는, 예를 들면, 일광(태양광) 및 일광에 상당하는 광원을 포함한다. 일광은 분광 조성물 및 강도에 따라 자외선 경화에서 일반적으로 사용된 인공 광원의 광과 상이하다. 본 발명에 따르는 화합물의 흡수 특성은 경화용 천연 광원으로서 일광을 사용하는데 적합하다. 본 발명에 따르는 화합물을 활성화하기 위해 사용될 수 있는 일광에 상응하는 인공 광원은 임의의 형광 램프(예를 들면, 필립스 TL05 특정 형광 램프 또는 필립스 TL09 특정 형광 램프)와 같이 강도가 낮은 방사기로서 이해되어야 한다. 높은 일광을 함유하는 램프 또는 일광 그 자체는 특히 지축 건조 방식으로 표면 피복물 층의 표면을 충분히 경화시킬 수 있다. 당해 경우에, 고가의 경화 장치가 불필요하고, 당해 조성물은 특히 외부 처리를 위해 사용될 수 있다. 일광 또는 일광에 상응하는 광원에 의한 경화는 에너지 절약 방법이고, 외부 활용에서 휘발성 유기 성분의 방출을 억제한다. 평평한 성분에 적합한 컨베이어 벨트 방법과는 반대로, 일광 경화는 또한 정지되거나 고정된 제품 및 구조상의 외부 처리에 사용될 수 있다.
- [0301] 경화되는 표면 피복물은 일광 또는 일광에 상응하는 광원에 직접 노출될 수 있다. 그러나, 경화는 또한 투명층(예를 들면, 한 장의 유리 또는 한 판의 플라스틱) 아래에서 일어날 수 있다.
- [0302] 다음 실시예는 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 발명의 상세한 설명 및 청구의 범위에 나타난 부 및 백분율은, 별도의 언급이 없는 한, 중량 기준이다. 탄소수 3 이상의 알킬 라디칼은, 특정 이성체에 대한 언급 없이 나타나는 경우, n-이성체를 의미한다.

실시예

(CDCl₃)으로 이의 구조를 확인한다. δ [ppm]: 4.00(s,2H), 6.07(tt,1H), 7.41-7.48(m,2H), 7.60-7.65(m,1H), 7.87-7.92(m,2H), 8.13(d,1H), 8.25(s,1H).

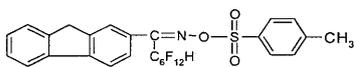


2.2:

[0313]

[0314]

실시예 2.1의 화합물 130g(0.26mol)을 에탄올(500ml)에 용해시킨다. 당해 용액에 하이드록실암모늄 클로라이드 43.9g(0.63mol) 및 피리딘 124.8g(1.58mol)을 가한다. 당해 반응 혼합물을 밤새 환류시키고, 회전 증발기에서 용매를 증류 제거한다. 잔류물을 물 속에 붓고, CH₂Cl₂로 추출한다. 유기 상을 1N HCl, 물 및 염수로 세척하고, MgSO₄로 건조시킨다. MgSO₄를 여과 제거한 후에, 1M HCl/CH₃CO₂H(260ml)를 당해 용액에 가하고, 실온에서 밤새 교반한다. 당해 반응 혼합물을 물과 염수로 세척하고, MgSO₄로 건조시키고, 농축시켰다. 잔류물을 톨루엔으로부터 재결정화시켜 정제하여, 실시예 2.2의 표제 화합물 114g(0.22mol; 86%)을 베이지색 고형물로 수득한다. 융점 120 내지 121°C. ¹H-NMR 스펙트럼(CDCl₃)으로 이의 구조를 확인한다. δ [ppm]: 3.93(s,2H), 6.03(tt,1H), 7.31-7.43(m,3H), 7.53-7.58(m,2H), 7.80(d,1H), 7.84(d,1H). 당해 스펙트럼은 해당 화합물이 단일 이성체임을 보여주며, 이는 E-배위로서 임시로 지정된다.



2.3:

[0315]

[0316]

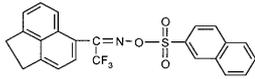
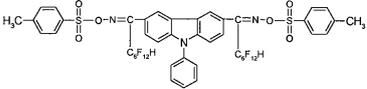
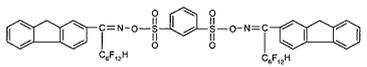
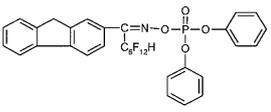
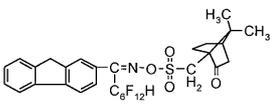
실시예 2.2의 화합물 2.0g(3.49mmol)을 CH₂Cl₂(15ml)에 용해시키고, 빙욕에서 냉각시킨다. 당해 용액에 트리에틸아민 0.44g(4.32mmol)을 가하고, CH₂Cl₂(5ml)에 용해된 p-톨루엔설포닐 클로라이드 1.12g(5.89mmol)을 가한다. 당해 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하고, 빙수에 붓고, CH₂Cl₂로 추출한다. 유기 상을 1N HCl과 물로 세척하고, MgSO₄로 건조시키고, 농축시켰다. 잔류물을 2-프로판올로부터 재결정화시켜 정제하여, 실시예 2.3의 표제 화합물 2.04g(3.07mmol; 78%)을 옅은 황색 고형물로 수득한다(융점 167 내지 168°C). ¹H-NMR 및 ¹⁹F-스펙트럼(CDCl₃)으로 이의 구조를 확인한다. δ [ppm]: 2.43(s,3H), 3.95(s,2H), 6.03(tt,1H), 7.30(d,1H), 7.35-7.44(m,4H), 7.47(s,1H), 7.58(d,1H), 7.80-7.90(m,4H), -137.45(d,2F), -129.90(s,2F), -123.88(s,2F), -121.55(s,2F), -120.29(s,2F), -109.57(s,2F). 당해 스펙트럼은 해당 화합물이 단일 이성체임을 보여주며, 이는 E-배위로서 임시로 지정된다.

[0317]

실시예 3 내지 12:

[0318]

상응하는 용리액을 사용하여 실시예 1 또는 2의 방법에 따라 실시예 3 내지 12의 화합물을 수득한다. 중간물 및 생성물의 구조 및 물리적 데이터는 표 1에 정리되어 있다.

실시예	구조	정제 / 물리적 특성
8		톨루엔으로부터의 재결정화 ¹ H-NMR 및 ¹⁹ F-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]: 3.44(s,4H), 6.89-6.94(m,1H), 7.30-7.36(m,4H), 7.7.66-7.77(m,2H), 7.89(d,1H), 7.99(d,1H), 8.02-8.07(m,2H), 8.57(s,1H), -68.52(s,3F), 임시로 E-배위로 지정됨 백색 고형물, 용점: 180 내지 181°C
9		크로마토그래피 (에틸 아세테이트:헥산 = 1:3) ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]: 2.48(s,6H), 6.04(tt,2H), 7.36-7.41(m,6H), 7.44(d,2H), 7.52-7.59(m,3H), 7.67(t,2H), 7.88(d,4H), 8.04(s,2H), 임시로 E-배위로 지정됨 백색 고형물, 용점: 56 내지 59°C
10		3급-부틸 메틸 에테르로부터의 재결정화 ¹ H-NMR 및 ¹⁹ F-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]: 3.92(s,4H), 6.02(tt,2H), 7.30(d,2H), 7.34-7.43(m,4H), 7.46(s,2H), 7.56(d,2H), 7.77-7.89(m,5H), 8.35(d,2H), 8.58(s,1H), -137.52(d,4F), -129.81(s,4F), -123.84(s,4F), -121.55(s,4F), -120.19(s,4F), -109.62(s,4F), 임시로 E-배위로 지정됨 백색 고형물, 용점: 149 내지 150°C
11		크로마토그래피 (에틸 아세테이트:헥산 = 1:3) ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]: 3.90(s,2H), 6.03(tt,1H), 7.17-7.44(m,14H), 7.59(d,1H), 7.81(t,2H), 임시로 E-배위로 지정됨 황색 수지
12		크로마토그래피 (에틸 아세테이트:헥산 = 1:7) ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]: 0.92(s,3H), 1.12(s,3H), 1.40-1.47(m,1H), 1.65-1.74(m,1H), 1.93-2.16(m,3H), 2.32-2.45(m,2H), 3.36(d,1H), 3.84(d,1H), 3.97(s,2H), 6.06(tt,1H), 7.35-7.46(m,3H), 7.56-7.60(m,2H), 7.83(d,1H), 7.88(d,1H), 임시로 E-배위로 지정됨 황색 수지

[0320]

[0321]

실시예 13:

[0322]

수지 결합제 A[p-하이드록시-스티렌 62몰%와 p-(1-에톡시에톡시)-스티렌 38몰%의 공중합체, 일본에 소재한 닛소(Nisso)에서 제공한 VP8000(Mw: 11900)로부터 유도됨] 50.00부,

[0323]

수지 결합제 B[m-크레졸 노블락 수지, Mw 6592; 일본에 소재하는 아사히 오가닉 케미칼스 인더스트리 캄파니(Asahi Organic Chemicals Industry Co.)에서 제공한 EP0010A] 50.00부,

[0324]

프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)[일본에 소재하는 도쿄 가세이(Tokyo Kasei) 제공] 400.00부 및

[0325]

시험 대상 광산 발생제 4.00부를 혼합하여, 화학 증폭형 포지티브 레지스트 제형을 제조한다.

[0326]

레지스트 제형을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅하고, 그 위에 하단부 반사방지 피막(XHRiC-11)[일본에 소재하는 닛산 케미칼 인더스트리즈(Nissan Chemical Industries) 제공]을 미리 피복하고, 90°C 핫플레이트 위에서 60초 동안 소프트베이킹하여, 두께 1000nm의 필름을 수득한다. 우시오(Ushio) 고압 수은 램프 HB-25106AP 및 마스크 정렬기 Canon PLA-501F를 사용하여, 협대역 간섭 필터 및 다중밀도(multidensity) 석영 마스크를 통하여, 당해 레지스트 필름을 파장 365nm의 i선 방사에 노광시킨다. 이들 샘플을 90°C 핫플레이트 위에서 60초 동안 노광후(post exposure) 베이킹하고 현상한다. 레지스트 필름을 2.38% 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드 수성 현상액(NMD-3, TOK 제공) 중에 60초 동안 액침 현상하여 완전히 제거하기에 충분한 노광량인 제거 노광량(dose to clear)(E₀)을, 수득한 콘트라스트 곡선으로부터 측정한다. 요구되는 노광량이 적을수록 레지스트 제형의 감도는 증가한다.

표 2

실시예의 화합물	제거 노광량 (E ₀) [mJ/cm ²]
1	2.7
2	14.2
3	4.6
9	0.9

[0327]

[0328] 실시예 14:

[0329] 수지 결합제[p-하이드록시-스티렌 61몰%와 t-부틸 아크릴레이트 39몰%의 공중합체, Mw 19460; ^{RTM} Maruzen MARUKA LYNCUR PHS/TBA, 일본에 소개하는 마루젠 오일 캄파니(Maruzen Oil Company) 제공] 100.00부,

[0330] 균전제(FC-430, 3M 제공) 0.05부,

[0331] 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)(일본에 소개하는 도쿄 가세이 제공) 500.00부 및

[0332] 시험 대상 광산 발생제 4.0부를 혼합하여, 화학 증폭형 포지티브 레지스트 제형을 제조한다.

[0333] 레지스트 제형을 헥사메틸 디메틸실란 처리된 실리콘 웨이퍼 위에 3000rpm으로 45초 동안 스핀 코팅하고, 120℃ 핫플레이트 위에서 60초 동안 소프트베이킹하여 두께 800nm의 필름을 수득한다. 우시오 고압 수은 램프 UXM-501MD 및 마스크 정렬기 Canon PLA-521을 사용하여, 협대역 간섭 필터 및 다중밀도 석영 마스크를 통하여, 레지스트 필름을 파장 254nm의 원자외선 방사에 노광시킨다. 이들 샘플을 120℃ 핫플레이트 위에서 60초 동안 노광 후 베이킹하고, 현상한다. 노광 강도는 우시오(Ushio)에서 제조한 Unimeter UIT-150로 측정한다. 레지스트 필름을 1.79% 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드 수성 현상액 중에 60초 동안 액침 현상하여 완전히 제거하기에 충분한 노광량인 제거 노광량(E₀)을, 수득한 콘트라스트 곡선으로부터 측정한다. 요구되는 노광량이 적을수록 레지스트 제형의 감도는 증가한다. 그 결과는 표 3에 정리되어 있으며, 당해 조성물은 포지티브 포토레지스트의 제조에 적합한 것으로 밝혀졌다.

표 3

실시예의 화합물	제거 노광량 (E ₀) [mJ/cm ²]
1	1.2
2	0.81
3	1.4
4	1.1
5	3.2
6	1.3
7	1.2
8	1.6
9	2.0
10	4.7

[0334]