(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월01일
(11) 등록번호 10-0800397
(24) 등록일자 2008년01월28일

(51) Int. Cl.
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7017757
(22) 출원일자 2006년09월01일
심사청구일자 2006년09월01일
번역문제출일자 2006년09월01일
(65) 공개번호 10-2007-0007093
(43) 공개일자 2007년01월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/005113
국제출원일자 2005년03월22일
(87) 국제공개번호 WO 2005/098541
국제공개일자 2005년10월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00104885 2004년03월31일 일본(JP)
JP-P-2004-00201439 2004년07월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP8-305024A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
(72) 발명자
마에다, 카주히코
101-0054 일본국 도쿄, 치요다쿠, 칸다니시키초 3쵸메, 7-1샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내
코모리야, 하루히코
350-1151 일본국, 가와고에시, 이마푸쿠나카다이, 2805, 케미컬리서치 센터 오브 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
신동준

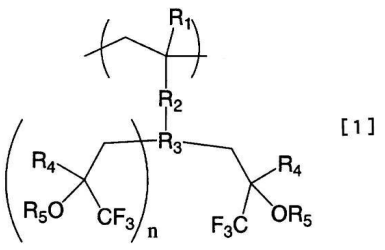
심사관 : 김광철

(54) 탑 코트 조성물

(57) 요 약

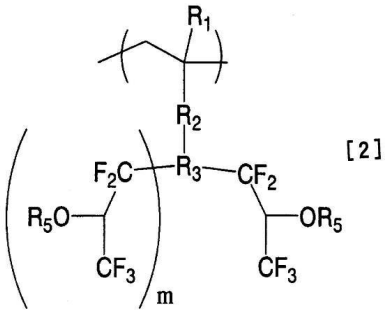
본 발명은 포토레지스트 상면에 도포되는 탑 코트 조성물로서, 상기 탑 코트 조성물은 하기 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 적어도 하나의 구조를 함유하는 고분자를 이용하는 것을 특징으로 하는 탑 코트 조성물에 관한 것이다. 상기 탑 코트 조성물은 탑 코트 조성물을 유기 용매에 용해시켜 제조할 수 있다. 상기 탑 코트 조성물과 탑 코트 조성물 용액은 액침 리소그래피에 이용가능하다.

화학식 1



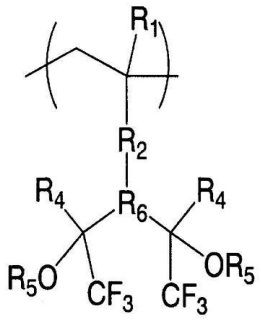
[1]

화학식 2



[2]

화학식 3



[3]

(72) 발명자

수미다, 시니치

350-1151 일본국, 가와고에시, 이마푸쿠나카다이, 2805, 케미컬리서치 센터 오브 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내

미야자와, 사토루

350-1151 일본국, 가와고에시, 이마푸쿠나카다이, 2805, 케미컬리서치 센터 오브 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내

우타니, 미치타카

350-1151 일본국, 가와고에시, 이마푸쿠나카다이, 2805, 케미컬리서치 센터 오브 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내

(56) 선행기술조사문헌

JP09-325500A

JP2004-83900A

JP2003-40840A

WO2002/66526A1

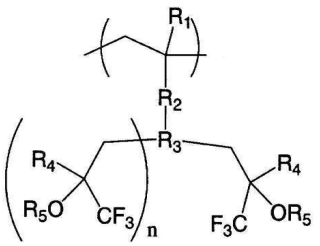
JP2005-29539A

특허청구의 범위

청구항 1

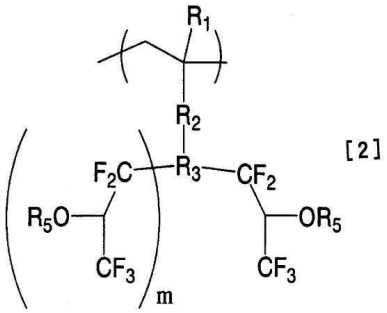
하기 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 적어도 하나의 구조를 함유하는 고분자를 이용하고, 포토레지스트 상면에 도포되는 것을 특징으로 하는 탑 코트 조성물.

화학식 1



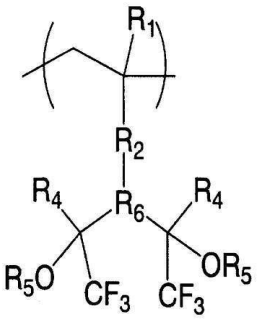
[1]

화학식 2



[2]

화학식 3



[3]

(여기서, R_1은 수소, 불소, 시아노기, 메틸기 또는 트리플르오르메틸기를 나타내고,

R_2는 O, (C=O)O, CH_2O 또는 단일 결합을 나타내고,

R_3는 CH기 또는 사이클로헥실 고리, 페닐 고리, 노르보넨 고리 또는 고리상 에테르를 나타내고, 또한 상기 사이클로헥실 고리, 페닐 고리, 노르보넨 고리 또는 고리상 에테르에서 어느 하나의 수소가 부분적으로 히드록시기 또는 할로겐으로 치환되고,

R_4는 메틸기 또는 트리플르오르메틸기를 나타내고,

R_5는 수소 또는 불소를 선택적으로 포함하는 보호기이고,

n은 1 또는 2이며,

m은 0 또는 1을 나타내고,

R_6은 지환기 또는 페닐기를 나타낸다.)

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 고분자가 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 적어도 2종 이상의 구조를 함유함으로써, 복수 구조를 동시에 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 탑 코트 조성물.

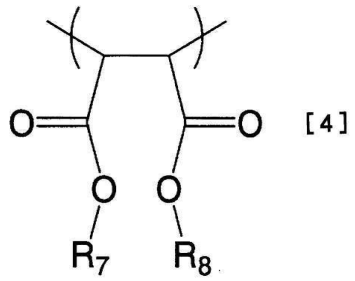
청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 고분자가 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 적어도 하나의 구조와 아크릴로니트릴을 함유하는 공중합체인 것을 특징으로 하는 상기 탑 코트 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 고분자가 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 적어도 하나의 구조와 하기 화학식 4로 표시되는 구조를 함유하는 공중합체인 것을 특징으로 하는 상기 탑 코트 조성물.

화학식 4



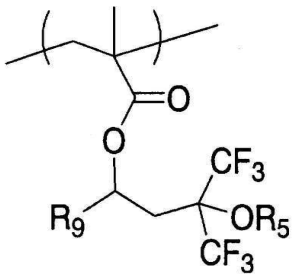
[4]

(여기서, R_7 및 R_8은 수소 또는 1-20개의 탄소수를 가진 고리 형태를 선택적으로 포함하는 알킬기이고, 불소, 히드록시기, 카르복시기, 에테르기, 에스테르기 및 플르오르카비놀기를 선택적으로 포함하며, 서로 같거나 다를 수 있다.)

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 고분자가 화학식 1, 2 또는 3으로 표시되는 적어도 하나의 구조와 하기 화학식 5로 표시되는 구조를 함유하는 공중합체인 것을 특징으로 하는 상기 탑 코트 조성물.

화학식 5



[5]

(여기서, R_5는 수소 또는 불소를 선택적으로 포함하는 보호기를 나타내고,

R_9는 지환기 또는 아릴기를 나타낸다.)

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 탑 코트 조성물을 유기 용매에 용해시킨 것으로 이루어진 탑 코트 조성물 용액.

청구항 7

제 6항에 있어서, 광 산 발생제(photoacid generator)를 더 포함하여 유기 용매에 용해시키는 것으로 이루어진 상기 탑 코트 조성물 용액.

청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 유기 용매가 탄소수 5-20개인 환형 또는 선형 탄화수소와, 탄소수 1-20개인 알코올과, 불소로 부분적으로 치환된 환형 또는 선형 탄화수소를 포함하는 그룹 중에서 하나 또는 적어도 2종 이상을 혼합한 용매인 것을 특징으로 하는 상기 탑 코트 조성물 용액.

청구항 9

제 6항에 있어서, 상기 유기 용매가 탄소수 5-20개인 탄화수소 50% 내지 99.9%와 탄소수 1-20개인 알코올 0.1% 내지 50%를 혼합하여 얻은 용매인 것을 특징으로 하는 상기 탑 코트 조성물 용액.

청구항 10

제 1항에 있어서, 액침 리소그래피에 이용되는 것을 특징으로 하는 상기 탑 코트 조성물.

청구항 11

제 6항에 있어서, 액침 리소그래피에 이용되는 것을 특징으로 하는 상기 탑 코트 조성물 용액.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 특정 불소 함유 구조를 포함하는 포토레지스트(photoresist) 탑 코트 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 불소계 화합물은 발수성, 발유성, 저흡수성, 내열성, 내후성, 내식성, 투명성, 감광성, 저굴절률성 및 저유전성 등의 특성 때문에, 광범위한 신소재의 적용 분야에서 개발되거나 이용되고 있다. 특히, 최근 불소계 화합물의 레지스트 재료는 F_2 및 ArF 등의 단파장 자외선에 매우 투명한 신물질로써 활발하게 연구되었다. 이러한 응용 분야에서 공통된 분자 설계는 불소 도입에 따른 각 사용파장에서의 투명성, 헥사플르오르이소프로판올(헥사플르오르카르비놀) 등과 같은 플르오르알코올의 산성특성을 이용한 감광성, 기판에 대한 응착력, 고경도 즉, 유리전이점 (Tg) 등의 제성능 실현에 기초하고 있다.

<3> 최근, 액침 리소그래피(immersion lithography)는 차세대 반도체 제조를 위한 리소그래피로서 급속하게 대두되고 있다. 특히, 업계 전체에서 ArF 엑시머(excimer) 레이저에 의한 노광(exposure) 기법의 수명을 연장하기 위한 수단으로 액침 리소그래피에 주목하고 있다. 상기 액침 리소그래피에서는 상기 포토레지스트 표면에 액체(예를 들면, 물)가 맞닿는다. 이로 인한 레지스트 팽윤, 레지스트내 액체 침투, 레지스트로부터의 화합물 용출 등과 같은 많은 문제점은 액침 리소그래피 성능을 향상하는 데 중요한 요인이 되었다.

<4> 이러한 문제점을 해결하는 수단으로, 포토레지스트 표면에 고분자 보호막을 코팅하는 방법이 보고되었다(하기 비특허 공개문헌 1 참조). 그러나, 현상액에서의 용해성이 부족하였다. 따라서, 재료가 최적화될 수준에 미치지 못하였다. 상기 고분자 보호막은 포토레지스트 막 상에 코팅될 보호막이다. 따라서, 이를 탑 코트 (top coat) 또는 커버 코트(cover coat)라고 칭한다.

<5> 비특허 공개문헌 1 : Mitsuru Sato, "TOK Resist & Material Development Status for Immersion Lithography", [online], SEMATECH, LITHO FORUM 28-29 JANUARY 2004 LOS ANGELS, CALIFORNIA, [Searched on March 29, 2004], Internet<http://www.sematech.org/resources/litho/meetings/forum/20040128/presentations/06_193_Sato_TOK.pdf>.

<6> 노광부와 비노광부 모두를 유사한 속도로 단시간 내에 현상액에 용해시켜 레지스트 막으로부터 물을 차단할 수 있도록 레지스트막을 코팅막으로 코팅함으로써, 탑 코트를 형성하는 방법이 필요하다. 이러한 경우에는, 물에

서의 팽윤이 적고, 하층 포토레지스트가 부식되지 않으며, 막의 굴절률을 조절할 수 있는 고분자 화합물이 요구된다.

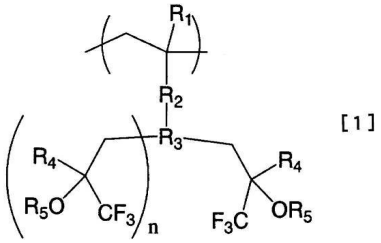
발명의 상세한 설명

<7> 따라서, 본 발명의 목적은 물에서의 팽윤 및 용해가 억제되고, 현상액에서 급속히 용해되는 탑 코트 조성물을 제공하는 것이다.

<8> 상기 목적을 달성하기 위해 실험을 반복한 결과, 본 발명자는 물에서의 팽윤과 용해가 억제되면서, 현상액에서 급속하게 용해되고, 우수한 응착력과 높은 유리 전이점(Tg)을 갖으며, 액침 리소그래피에 이용할 수 있는 신규한 탑 코트 조성물을 발견하였다.

<9> 본 발명에 따르면, 포토레지스트 상면에 하기 화학식 1, 2 또는 3으로 나타내는 구조를 적어도 하나 포함하는 고분자를 이용하여 도포되는 것을 특징으로 하는 탑 코트 조성물을 제공한다.

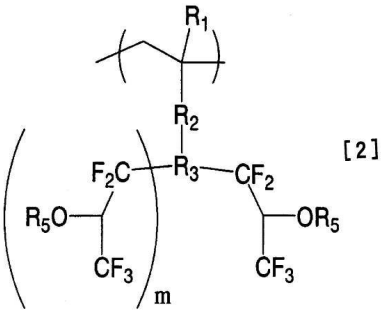
화학식 1



[1]

<10>

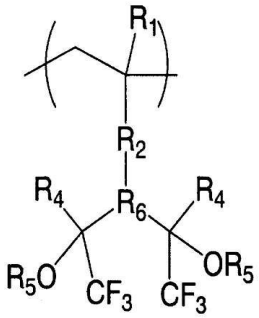
화학식 2



[2]

<11>

화학식 3



[3]

<12>

<13> 여기서, R_1은 수소, 불소, 시아노기, 메틸기 또는 트리플르오르메틸기를 나타내고, R_2는 O, (C=O)O, CH_2O 또는 단일 결합을 나타내고, R_3는 CH, 히드록시기, 사이클로헥실기, 페닐 고리, 노르보넨 고리 또는 고리형 에테르를 나타내고, 수소 는 할로겐으로 일부 치환될 수 있으며, R_4는 메틸기 또는 트리플르오르메틸기를 나타내고, R_5는

수소 또는 불소를 포함할 수 있는 보호기이고, n은 1 또는 2이며, m은 0 또는 1을 나타낸다. 또한, R_6은 지환기 또는 페닐기를 나타낸다.

<14> 본 발명은 동일한 단량체에 특정한 플르오르알코올기를 함유하는 구조의 고분자를 이용하여, 물에서의 팽윤과 용해를 억제하고 현상액에서 급속하게 용해되며, 우수한 응착력과 높은 유리 전이점(Tg)을 갖고, 액침 리소그래피에 이용하는 데 적합한 탑 코트 조성물을 제공한다.

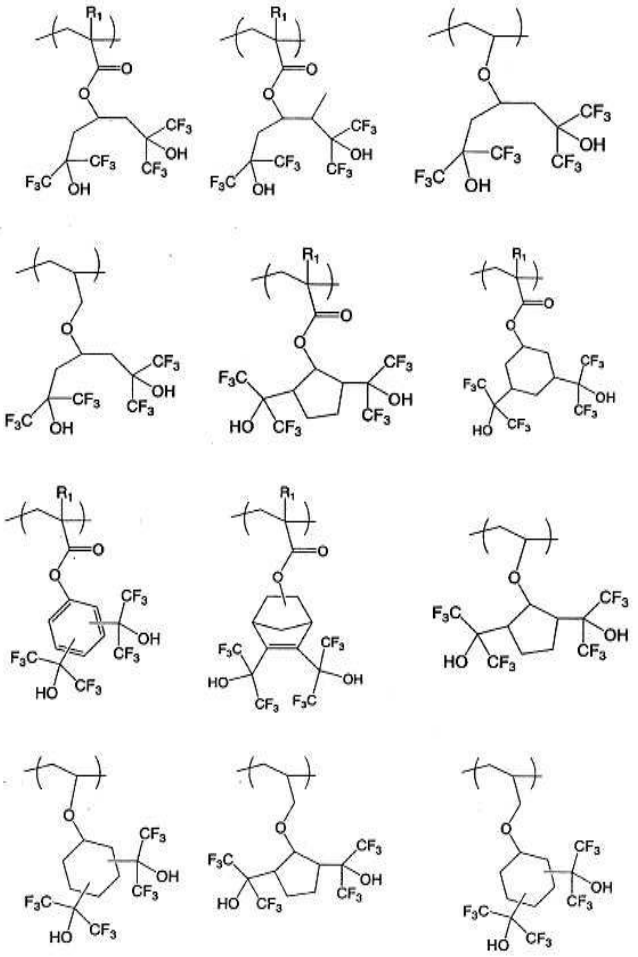
<15> 이하, 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다. 본 발명은 보호될 수 있는 트리플르오르메틸 알코올기, 헥사플르오르이소프로필 알코올기 및 펜타플르오르 알코올기로부터 선택된 플르오르카르비놀기를 하나 또는 다수 포함하는 고분자를 유기 용매에 용해시켜 얻은 코팅액인 액침 리소그래피용 탑 코트 조성물에 관한 것이다. 코팅 후 막은 물에는 용해되지 않고 알칼리 수용액인 현상액에는 용해될 수 있다. 이러한 경우에, 상기 플르오르카르비놀기는 주사슬에 직접 결합되거나, 사슬이나 고리형 결합을 통해 부여된 형태로 이용될 수 있다. 상기 플르오르카르비놀기의 구조에는 제한이 없다.

<16> 특히 바람직한 구조 단위로서, 화학식 1, 2 또는 3으로 나타낸 플르오르알코올기를 하나 또는 다수 포함하는 고분자를 포토레지스트 상면에 도포하는 방법을 이용한다.

<17> 화학식 1, 2 및 3으로 나타낸 단량체에 대한 중합 부분의 종류로는, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, αCF_3 아크릴레이트, αF 아크릴레이트, 비닐 에테르, 알릴 에테르, 치환된 올레핀 및 이의 유사체를 이용하는 것이 바람직하다.

<18> 화학식 1 또는 3은 바람직한 구조를 구체적으로 예시한 것에 불과할 뿐 이에 제한되는 것은 아니다.

<19>

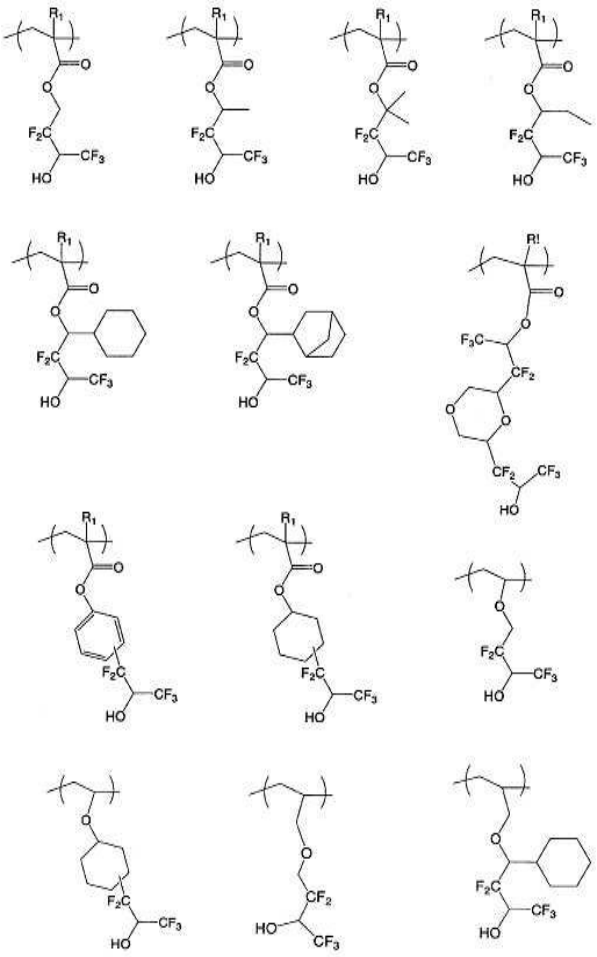


<20> 화학식 1 및 3의 구체적인 예시에서 나타낸, R_1은 H, F, CN, CH_3. CF_3 및 이의 유사체를 이용할 수 있다. 한편, 화학식 1의 R_3는 다양한 탄화수소기이고, 가지 또는 고리 구조일 수 있다. R_3의 수소 일부는 에테르기, 에스테르기, 히드록시기, 카르복실기, 할로겐, 니트릴기, 아미노기, 알킬기, 플르오르기 또는 이의 유사체로 치환될

수 있다. 이는 부분적으로 불포화 결합을 포함할 수 있다.

<21> R_3로 이용가능한 고리 구조의 예는 사이클로헥실, 페닐, 노르보난, 노르보넨, 고리형 에테르, 아다만탄 및 이의 유사체를 들 수 있다. 여기서는 헥사플르오르알코올 구조를 예를 들어 설명하였지만, 트리플르오르알코올 및 알코올 부분이 부분적으로 보호된 구조를 이용하는 것이 바람직하다.

<22> 한편, 화학식 2로 나타낸 구조를 구체적으로 설명한다.



<23>

<24> 본 발명에 따르면, 화학식 1, 2 또는 3의 단량체 구조를 포함한다면, 현상액에 공중합체를 용해시킬 수 있는 범위까지 또 다른 단량체를 임의적으로 공중합할 수 있다.

<25> 즉, 본 발명에서 이용가능한 공단량체는, 올레핀, 불소 함유 올레핀, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 불소 함유 아크릴산, 불소 함유 아크릴레이트, 불소 함유 메타크릴레이트, 노르보넨 화합물, 불소 함유 노르보넨 화합물, 스티렌 화합물, 불소 함유 스티렌 화합물, 비닐 에테르, 불소 함유 비닐 에테르, 사이클릭 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 불소 함유 비닐 에스테르, 알릴 에테르, 불소 함유 알릴 에테르, 아크릴로니트릴, 비닐 실란, 무수 말레인산, 비닐피롤리돈, 비닐술폰 및 비닐술폰산으로부터 선택된 적어도 하나의 단량체를 이용할 수 있다.

<26> 특히, 사용되는 파장에서의 공중합 반응성과 투명도를 고려하여, 아크릴산, 메타크릴산, 메타아크릴레이트, 불소 함유 아크릴레이트, 불소 함유 메타아크릴레이트, 노르보넨 화합물, 불소 함유 노르보넨 화합물, 비닐 에테르, 불소 함유 비닐 에테르, 사이클릭 비닐 에테르, 아크릴로니트릴, 무수 말레인산 및 이의 유사체를 바람직한 구조 단위로 이용할 수 있다.

<27> 상기 올레핀의 예로는 에틸렌, 프로필렌 및 이의 유사체를 들 수 있다. 상기 플르오르올레핀의 예로는 비닐 플로라이드, 비닐리덴 플로라이드, 트리플르오르에틸렌, 클로로트리플르오르에틸렌, 테트라플르오르에틸렌, 헥사플르오르프로필렌, 헥사플르오르부텐, 옥타플르오르사이클로펜텐 및 이의 유사체를 들 수 있다.

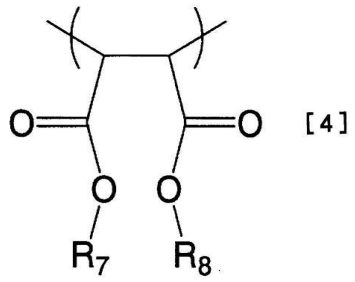
<28> 또한, 에스테르 측쇄에 있어서, 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트가 특정 제한 없이 사용될 수

있다. 공지된 화합물의 예를 들면, 메틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 2-히드록시프로필 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트 등의 아크릴산 또는 메타 아크릴산의 알킬 에스테르계; 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 테트라메틸렌 글리콜기를 포함하는 아크릴레이트계 또는 메타크릴레이트계; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드 및 디아세톤아크릴아미드 등의 불포화 아미드계; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 알콕시실란 함유 비닐 실란, 아크릴 에스테르계 또는 메타크릴 에스테르계, t-부틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 3-옥소사이클로헥실 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 아다만틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 알킬아다만틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 사이클로펜틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 하나 또는 두 개의 히드록시기를 갖는 사이클로펜틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 하나 또는 두 개의 히드록시기를 갖는 사이클로헥실 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 하나 또는 두 개의 히드록시기를 갖는 아다만틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 트리사이클로데카닐 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 부틸락톤, 노르보난 고리와 락톤 고리를 동시에 갖는 특수 락톤 고리를 포함하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 노르보난 고리가 직접 또는 간접 에스테르화되어 얻어진 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산 및 그 유사체 등이 있다. 상술한 다양한 고리형 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는 1차, 2차 및 3차 에스테르 중의 어느 것일 수 있다. 또한, 측쇄에 하나의 헥사플르오르카비놀기를 포함하는 구조의 아크릴레이트, 메타아크릴레이트, 노르보넨, 스티렌 및 이의 유사체를 이용할 수 있다. 또한, 측쇄에 술폰산, 카르복시산, 히드록시기 및 시아노기가 있는 다양한 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 노르보넨, 스티렌을 이용할 수도 있다. 게다가, α-시아노기를 포함하는 아크릴레이트계 화합물과 말레인산, 푸말산 및 무수 말레인산 등의 유사 화합물을 공중합할 수 있다.

<29> 특히, 낮은 굴절률의 성질을 갖는 불소와 혼합하여 굴절률을 임의의 값으로 조절하기 위해 아크릴로니트릴 공중합 공정을 이용하는 것이 바람직하다.

<30> 또한, 무수 말레인산을 공중합한 후, 하나 또는 두 개의 알코올을 이용하는 에스테르 반응으로부터 얻은 하기 화학식으로 나타낸 단량체를 이용하는 것이 바람직하다.

화학식 4

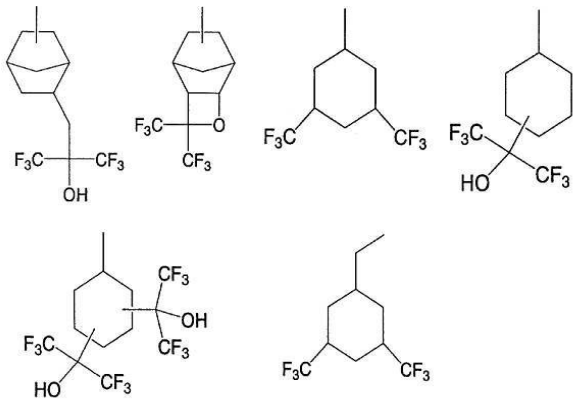


[4]

<31>

<32> 여기서, R_7 및 R_8은 수소 및 고리 형태를 선택적으로 포함하는 알킬기이고, 불소, 알코올 및 산소를 포함할 수 있다. 여기서, R_7 및 R_8은 같거나 다를 수 있다. 바람직하게는, R_7 및 R_8는 메틸기 및 에틸기 등의 알킬기, 트리플르오르에틸기 및 헥사플르오르기 등의 플르오르알킬기, 및 헥실기와 아다만틸기 등의 고리형 알킬기를 이용할 수 있다. 이들 중 일부는 할로겐, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기 및 니트릴기 등으로 제한 없이 치환될 수 있다.

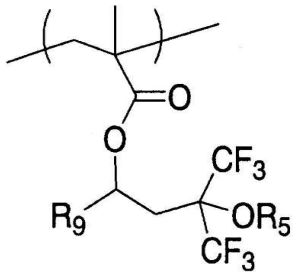
<33> 고리형 구조와 불소를 포함하는 한, 불소 함유 고리형 그룹은 특정한 제한 없이 R_7 및 R_8에 이용할 수 있다. 특히, 하기 구조는 바람직한 구조의 예를 나타낸다.



<34>

<35> 또한, 화학식 1, 2, 또는 3으로 나타낸 구조의 적어도 하나를 하기 화학식 5를 포함하는 구조와 공중합할 수 있다.

화학식 5



[5]

<36>

<37> 여기서, R_9는 지환기 또는 아릴기를 나타낸다. 바람직한 지환기의 예로는 사이클로펜탄 고리, 사이클로헥산 고리, 노르보난 고리, 아다만탄 고리 및 이의 유사체 등의 단환 또는 복환 구조를 들 수 있다. 수소 일부는 불소 및 기타 할로겐, 또는 알킬기 및 플르오르알킬기로 치환될 수 있다.

<38> 상기 불소 함유 아크릴레이트 및 불소 함유 메타크릴레이트는 아크릴의 α-위치 또는 에스테르 부분에 불소 원자를 함유하는 그룹을 포함하는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트이다. 예를 들면, α-위치에 불소 함유 알킬기가 도입된 단량체는 비-플르오르 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 α-위치에 트리플르오르메틸기, 트리플르오르에틸기, 노나플르오르-n-부틸기 또는 이의 유사체가 부여된 단량체이다. 한편, 이는 에스테르 부분의 일부 또는 전체가 불소로 치환되며 퍼플르오르알킬기 또는 불소 함유 알킬기를 가지는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트이거나, 환 구조와 불소가 에스테르 부분에 공존하는 단위이다. 상기 환 구조는 불소 또는 트리플르오르메틸기로 치환된 불소 함유 벤젠 고리, 불소 함유 사이클로펜탄 고리, 불소 함유 사이클로헥산 고리, 불소 함유 사이클로헵탄 고리 또는 이의 유사체다. 또한, 에스테르 부분이 불소 함유 t-부틸 에스테르기인 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 이용할 수도 있다. 이러한 단량체 단위의 대표적인 것을 예시하면, 2,2,2-트리플르오르에틸아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플르오르프로필아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플르오르이소프로필아크릴레이트, 헵타플르오르이소프로필아크릴레이트, 1,1-디히드로헵타플르오르-n-부틸아크릴레이트, 1,1,5-트리히드로옥타플르오르-n-펜틸아크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로트리데카플르오르-n-옥틸아크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로헵타데카플르오르-n-데실아크릴레이트, 2,2,2-트리플르오르에틸메타크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플르오르프로필메타크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플르오르이소프로필메타크릴레이트, 헵타플르오르이소프로필메타크릴레이트, 1,1-디히드로헵타플르오르-n-부틸메타크릴레이트, 1,1,5-트리히드로옥타플르오르-n-펜틸메타크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로트리데카플르오르-n-옥틸메타크릴레이트, 1,1,2,2-테트라히드로헵타데카플르오르-n-데실메타크릴레이트, 퍼플르오르사이클로헥실메틸아크릴레이트, 퍼플르오르사이클로헥실메틸메타크릴레이트 및 이의 유사체를 들 수 있다. 또한, 그것의 측쇄 말단에 트리플르오르카비놀기 또는 헥사플르오르카비놀기가 부여된 산성 단량체, 또는 산-반응성기 나 다른 관능기로 보호된 단량체를 구조적 제한 없이 이용할 수도 있다.

<39> 상기 노르보넨 화합물과 불소 함유 노르보넨 화합물은 단핵 또는 다핵 구조를 갖는 노르보넨 단량체이다. 이들도 역시 특정 제한 없이 공중합 가능하다.

<40> 또한, 스티렌계 화합물, 불소 함유 스티렌계 화합물, 비닐 에테르계, 불소 함유 비닐 에테르계, 알릴 에테르계, 비닐 에스테르계, 비닐 실란 및 이의 유사체를 이용할 수도 있다. 여기서, 상기 스티렌계 화합물과 불소 함유 스티렌계 화합물로는, 단일 또는 복수의 헥사플르오르카비놀과, 스티렌 또는 수소 대신 치환된 트리플르오르메틸기를 포함하는 히드록시스티렌을 결합하여 얻은 스티렌 화합물을 이용할 수 있다. 여기서, 상기 스티렌 또는 불소 함유 스티렌 화합물은 스티렌, 불소화된 스티렌, 히드록시스티렌 및 이의 유사체 외에도, 할로겐, 알킬기 또는 불소 함유 알킬기가 α-위치에 결합할 수 있다.

<41> 한편, 비닐 에테르계, 상기 불소 함유 비닐 에테르계 및 이의 유사체로는, 메틸기, 에틸기, 히드록시에틸기 및 히드록시부틸기 등의 히드록시기를 선택적으로 포함하는 알킬 비닐 에테르와, 이들의 환 구조에서 수소 및 카르보닐 결합을 포함하는 사이클로헥실 비닐 에테르 및 사이클릭 비닐 에테르와, 불포화 결합의 수소 대신 불소가 치환된 불소 함유 비닐 에테르 및 퍼플르오르 비닐 에테르를 이용할 수 있다. 비닐 에테르계, 비닐 에스테르계 및 비닐 실란계는 공지된 화합물이라면, 특별한 제한 없이 이용할 수 있다. 또한, 비닐 에테르 단량체 및 알릴 에테르 단량체 중에서, 트리플르오르 카비놀기 또는 헥사플르오르 카비놀기가 이들의 측쇄에 부여된 산성 단량체나, 산-반응성기 또는 다른 관능기로 보호된 단량체를 구조의 제한 없이 이용할 수 있다.

<42> 상기 공중합이 가능한 화합물은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다. 본 발명에 따르면, 화학식 1, 2, 또는 3의 공중합 조성비는 특별한 제한 없이 채택할 수 있지만, 현상액에서의 용해성 면에서 5% - 100% 이내의 범위를 선택하는 것이 바람직하다. 10% - 100% 이내의 범위를 선택하는 것이 보다 바람직하다.

<43> 본 발명에 따른 고분자 화합물의 중합 방법은 일반적인 방법을 특별한 제한 없이 이용할 수 있다. 라디칼 중합, 이온 중합 및 이와 유사한 방법이 바람직하다. 경우에 따라서는, 배위 음이온 중합, 리빙(living) 음이온 중합 및 이의 유사한 방법을 이용할 수도 있다. 여기서, 보다 일반적인 라디칼 중합을 설명하고자 한다.

<44> 즉, 상기 라디칼 중합은 라디칼 중합 개시제 또는 라디칼 개시원 존재 하에, 괴상 (bulk) 중합, 용액 중합, 현탁 중합, 유화 중합 등의 공지된 중합 방법을 회분식 (batch-wise), 반연속식 또는 연속식으로 수행할 수 있다.

<45> 상기 라디칼 중합 개시제는 특별히 제한되지 않는다. 아조 화합물, 과산화 화합물 및 레독스 화합물을 예로 들 수 있다. 특히, 아조비스부티로니트릴, t-부틸페록시피발레이트, 디-t-부틸페록사이드, i-부티릴페록사이드, 라우로일페록사이드, 숙신산 과산화물, 디신나밀페록사이드, 디-n-프로필페록시디카보네이트, t-부틸페록시알릴모노카보네이트, 과산화 벤조일, 과산화수소, 과황산암모늄 및 이의 유사체가 바람직하다. 또한, 상기 개시제(들) 말단에서 부분 또는 전체가 불소로 치환되는 히드록시기, 카르복시기 또는 술폰산기를 포함하는 것 또는 부분 또는 전체가 불소로 치환된 개시제를 이용할 수도 있다.

<46> 상기 중합 반응에 이용하는 반응기는 특별히 제한되지 않는다. 또한, 중합반응에 중합 용매를 이용할 수도 있다. 대표적인 중합 용매는 에틸 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트 등의 에스테르계 용매; 아세톤 및 메틸 이소부틸 케톤 등의 케톤계 용매; 톨루엔 및 사이클로헥산 등의 탄화수소계 용매; 및 이소프로필 알코올 및 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 등의 알코올계 용매이다. 또한, 물, 에테르, 고리형 에테르, 불화탄화수소 및 방향족 등의 다양한 용매를 이용할 수도 있다. 이러한 용매는 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다. 또한, 머캡탄 등의 분자량 조절제와 함께 이용할 수도 있다. 공중합의 반응 온도는 라디탈 중합 개시제 또는 라디칼 중합 개시원에 따라 알맞게 변경할 수 있다. 일반적으로, 0℃ - 200 ℃ 범위가 바람직하다. 30℃ - 140℃가 특히 바람직하다.

<47> 본 발명에 따른 고분자 화합물의 수득 용액 또는 분산의 매질인 유기 용매 또는 물을 제거하기 위해서는 통상적인 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 재침전 여과, 가열 증류 또는 이와 유사한 방법이 있다.

<48> 본 발명에서 얻을 고분자 화합물의 수평균 분자량은 1,000 - 100,000의 범위가 적합하고, 2,000 - 20,000의 범위가 바람직하다.

<49> 본 발명에서는, 유기 용매나, 알칼리 수용액 또는 물과 유기 용매를 혼합한 용액에 조성물 고분자를 용해시킨 후 탑 코트 조성물 용액 내에 형성된 조성물 고분자를 탑 코팅에 이용한다. 용매는 하층 레지스트 막을 부식시키지 않고, 레지스트 막으로부터 첨가제와 유사물을 추출하지 않으며, 스핀 코팅에 적합한 70℃ - 170℃의 비등점 범위를 갖는 것을 선택하는 것이 바람직하다.

<50> 상기 하층 레지스트 막을 부식시키지 않고 레지스트 막으로부터 첨가제를 추출하지 않는 유기 용매는 하층 레지스트 막의 조성물에 따라 달라진다. 예를 들면, 다양한 탄화수소계 용매, 알코올계, 에테르계, 에스테르계, 불

소 함유 용매 및 이의 유사물이 있다.

<51> 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 및 이의 유사체 등의 알칸족 탄화수소 용매와, 지환족 탄화수소계 용매와, (노르말, 이소 및 t-) 부탄올, 메틸 에틸 카비놀, 펜탄올, 아밀 알코올, 헥실 알코올, 헵틸 알코올 및 이의 유사체 등의 탄화수소성 알코올이 바람직하며, 부분적으로 불소가 치환된 탄화수소 용매가 보다 바람직하다. 특히, 탄화수소 용매의 일부가 불소로 치환됨에 따라, 수소(들) 일부가 불소(들)로 치환된 알칸족 탄화수소계 용매, 지환족 탄화수소 용매 및 탄화수소성 알코올을 사용할 수 있다. 불소를 이용하여, 고분자 화합물을 효과적으로 용해시킬 수 있고 하층 레지스트 막을 손상시키지 않으면서 코팅을 수행할 수 있다.

<52> 상기 용매 중에서, 비등점과 관련하여 특정 탄소수를 갖는 탄화수소와 탄화수소성 알코올이 바람직하다. 탄소수가 지나치게 적으면, 비등점은 70℃보다 낮아진다. 탄소수가 지나치게 많으면, 비등점은 170℃를 초과한다. 이는 스핀 코팅에 적합하지 않다.

<53> 따라서, 5-20개의 탄소수를 갖는 알칸족 또는 지환족 탄화수소, 1-20개의 탄소수를 갖는 탄화수소성 알코올, 상기 탄화수소 또는 탄화수소성 알코올의 일부가 불소로 치환된 용매를 포함하는 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합 용매가 바람직하다.

<54> 5-10개의 탄소수를 갖는 알칸족 또는 지환족 탄화수소, 1-10개의 탄소수를 갖는 탄화수소성 알코올 및 상기 탄화수소 또는 탄화수소성 알코올의 일부가 불소로 치환된 용매를 포함하는 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합 용매가 바람직하다.

<55> 스핀 코팅에 적합한 비등점을 부여하는 탄화수소와 탄화수소성 알코올의 조성비에 대해서는, 5-20개의 탄소수를 갖는 탄화수소 50% - 99.9%와, 1-20개의 탄소수를 갖는 탄화수소성 알코올 0.1% - 50%를 혼합하여 얻은 용매가 바람직하다.

<56> 5-10개의 탄소수를 갖는 탄화수소 50% - 99.9%와, 1-10개의 탄소수를 갖는 탄화수소성 알코올 0.1% - 50%를 혼합하여 얻은 용매가 보다 바람직하다.

<57> 또한, 하층으로부터의 추출이 있는 경우에는, 이를 최소화하기 위해 탑 코트에 산 발생제 및 소광제(Quencher) 등의 첨가제를 탑 코트에 미리 첨가할 수 있다. 특히, 본 발명에서 산 발생제를 첨가하는 경우에는, 액침 리소그래피에서 하층 레지스트의 해상도가 증진되는 이점이 있다.

<58> 또한, 물의 팽윤 및 침투를 막는 소수성 첨가제와, 현상액내 용해도를 촉진하는 산 첨가제 및 이의 유사물을 이용하는 것이 바람직하다.

<59> 본 발명에 따른 상기 탑 코트 조성물은 하층 레지스트 타입의 종류에 관계없이 이용할 수 있다. 즉, 하층 레지스트가 네가티브 타입 (negative type), 포지티브 타입 (positive type) 및 복합형 타입 (complex type) 등 어떠한 레지스트 시스템이더라도 바람직하게 이용할 수 있다. 게다가, 최근 반도체의 미세화에 대응한 193 nm ArF 엑시머 레이저, 157 nm 진공 자외선 영역의 F_2 레이저, 전자선 및 X-선과 같은 활성 에너지선 등의 다양한 광원에 제한되지 않고 이용할 수 있다. 특히, 본 발명의 탑 코트는 액침 리소그래피에 이용할 수 있다.

<60> 즉, 액침 리소그래피를 이용하는 소자를 생산하는 데 본 발명을 이용할 경우에는, 우선 레지스트 조성물 용액을 스피너를 이용하여 실리콘 웨이퍼와 반도체 생성 기판 등의 지지체에 도포한 후, 건조하여 감광층을 형성하고, 상기 감광층 표면에 스피너로 본 발명의 고분자에 의한 탑 코트를 형성한 후, 건조하고 물 이나 이의 유사물에서 액침하고, 원하는 마스크 패턴을 통해 레이저 광을 조사한다. 그 후에, 탑 코트 조성물을 가열하고, 0.1 - 10 wt% 수산화 테트라메틸암모늄 용액과 같은 알칼리성 용액 등의 현상액을 이용하여 현상한다. 이것으로써, 1회의 현상 처리 공정으로 상기 탑 코트는 완전히 용해되고, 이와 동시에 레지스트 막의 노광부도 역시 용해되어, 원-스텝 (one-step) 현상에 의한 하나의 레지스트 패턴만이 남는다.

실 시 예

<61> 본 발명은 하기 실시예를 참고하여 보다 상세하게 설명되지만, 본 발명은 이에 제한되는 것은 아니다.

<62> 실시예 1-13 및 27은 탑 코트 조성물에 대한 고분자 화합물 합성에 대한 것이다.

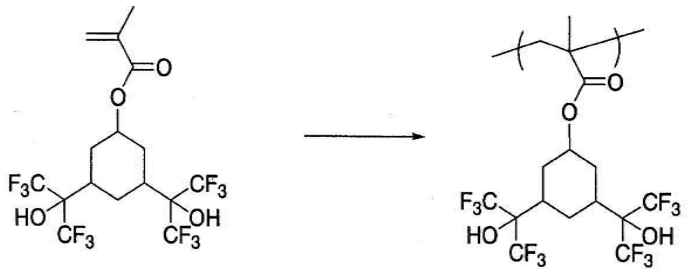
<63> 실시예 13-24 및 28-31은 상기 고분자 화합물을 용매에 용해시켜 얻은 탑 코트 조성물 용액의 제조에 대한 것이다.

<64> 실시예 25는 포토레지스트 막 상에 탑 코트 막을 코팅하는 공정에 대한 것이다. 실시예 26 및 32는 포토레지스

트 막 상에 탑 코트 막을 코팅하고 현상하는 공정에 대한 것이다.

<65> 또한, 참조예는 레지스트 조성물과 레지스트 막의 합성에 대한 것이고, 마지막으로 비교예는 탑 코트 조성물이 없는 시스템에서의 현상(development)에 대한 것이다.

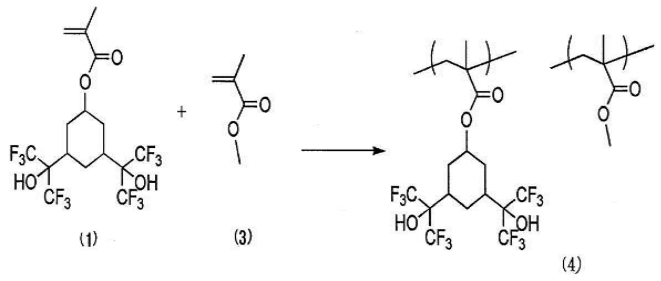
<66> **실시예 1 : 고분자 화합물 (2)의 합성**



<67>

<68> 상기 화합물 (1) (50 g), 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) (0.8 g), n-도데실머캅탄 (1.0 g) 및 메틸 에틸 케톤 (200 ml)를 환류 냉각기와 교반기가 부착된 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 채운 후, 상기 플라스크 내부를 질소로 교체하였다. 상기 혼합물을 75℃의 오일 배쓰 (oil bath)에서 가열하고, 18시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후, 상기 반응 용액을 n-헥산 (1,600 ml)에 첨가하고 교반하였다. 수득한 침전물을 여과하고 추출하였다. 이를 50℃에서 20시간 동안 건조하여 백색 고체의 고분자 화합물 (2) (22 g)을 얻었다. GPC (표준물질: 폴리스티렌)을 이용하여 분자량을 결정하였다. 상기 중합 반응은 표 1에 나타내었고, 이 결과는 표 2에 나타내었다.

<69> **실시예 2 : 고분자 조성물 (4)의 합성**

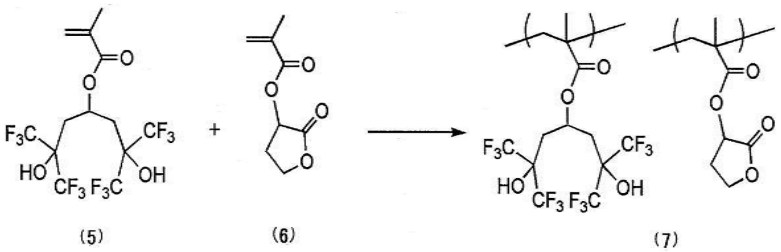


<70>

<71> 실시예 1에서와 유사한 방법으로, 화합물 (1)과 화합물 (3)의 공중합 반응을 수행하여, 고분자 화합물 (4)을 얻었다. 상기 공중합 반응은 표 1에 나타내었다. 상기 수득한 고분자 화합물은 표 2에 나타내었다.

<72>

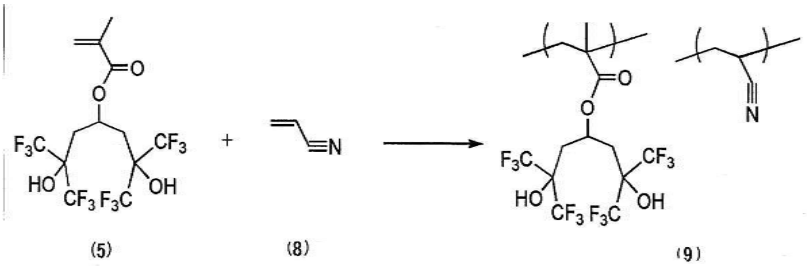
<73> **실시예 3 : 고분자 화합물 (7)의 합성**



<74>

<75> 실시예 1에서와 유사한 방법으로, 화합물 (5)과 화합물 (6)의 공중합 반응을 수행하여, 고분자 화합물 (7)을 얻었다. 상기 중합 반응은 표 1에 나타내었다. 상기 수득한 고분자 화합물은 표 2에 나타내었다.

<76> **실시예 4 : 고분자 화합물 (9)의 합성**

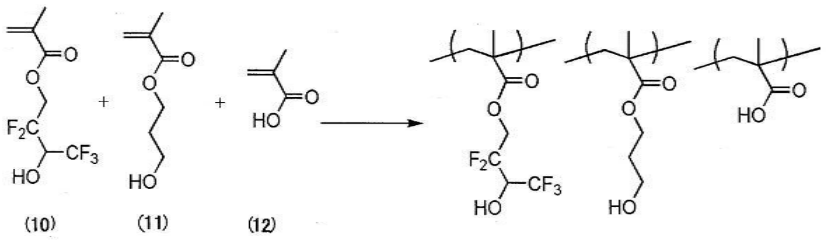


(5) (8) (9)

<77>

<78> 실시예 1에서와 유사한 방법으로, 화합물 (5)과 화합물 (8)의 공중합 반응을 수행하여, 고분자 화합물 (9)를 얻었다. 상기 중합 반응은 표 1에 나타내었다. 상기 수득한 고분자 화합물은 표 2에 나타내었다.

<79> **실시예 5 : 고분자 화합물 (13)의 합성**

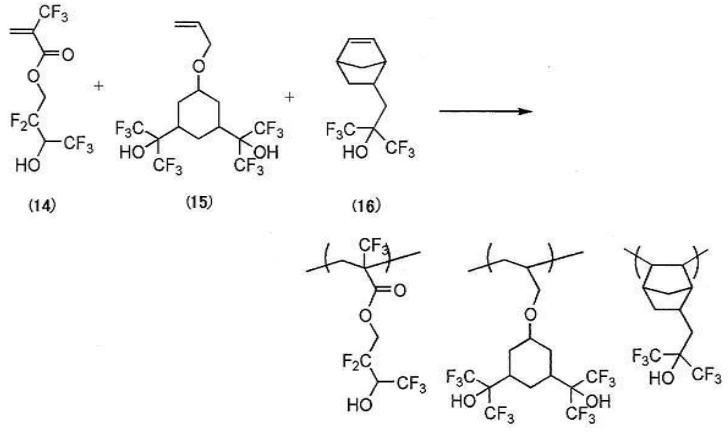


(10) (11) (12) (13)

<80>

<81> 실시예 1에서와 유사한 방법으로, 화합물 (10), 화합물 (11) 및 화합물 (12)의 공중합 반응을 수행하여, 고분자 화합물 (13)을 얻었다. 상기 중합 반응은 표 1에 나타내었다. 상기 수득한 고분자 화합물은 표 2에 나타내었다.

<82> **실시예 6 : 고분자 화합물 (17)의 합성**

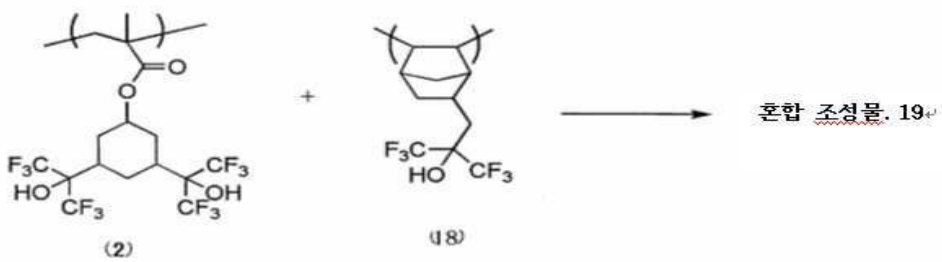


(14) (15) (16) (17)

<83>

<84> 실시예 1에서와 유사한 방법으로, 화합물 (14), 화합물 (15) 및 화합물 (16)의 공중합 반응을 수행하여, 고분자 화합물 (17)을 얻었다. 상기 중합 반응은 표 1에 나타내었다. 상기 수득한 고분자 조성물은 표 2에 나타내었다.

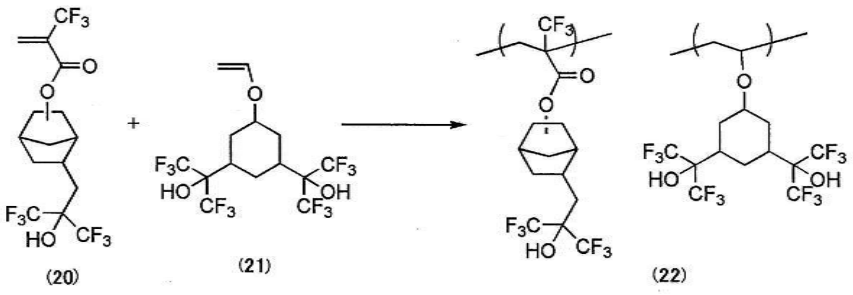
<85> **실시예 7 : 혼합 조성물 (19)의 제조**



(2) (18)

<86> 실시예 1에서 합성된 고분자 화합물 (2) (9.0g)을 교반기가 장착된 300 ml 원뿔형 플라스크에 넣은 후, 탈수 테트라히드로푸란 (200 ml)를 첨가하여 용해시켰다. 상기 혼합물에 고분자 화합물 (18) (중량 평균 분자량 (Mw) = 9,500; 분산도(Mw/Mn) = 2.10; 9.0 g)을 첨가하여 용해시켰다. 그 후에, 상기 용액을 n-핵산 (1,600 ml)에 첨가하고 교반하였다. 수득한 침전물을 여과하고 추출하였다. 이를 50℃에서 22시간 동안 건조하여 백색 고체의 고분자 화합물 (19) (16.1g)을 얻었다.

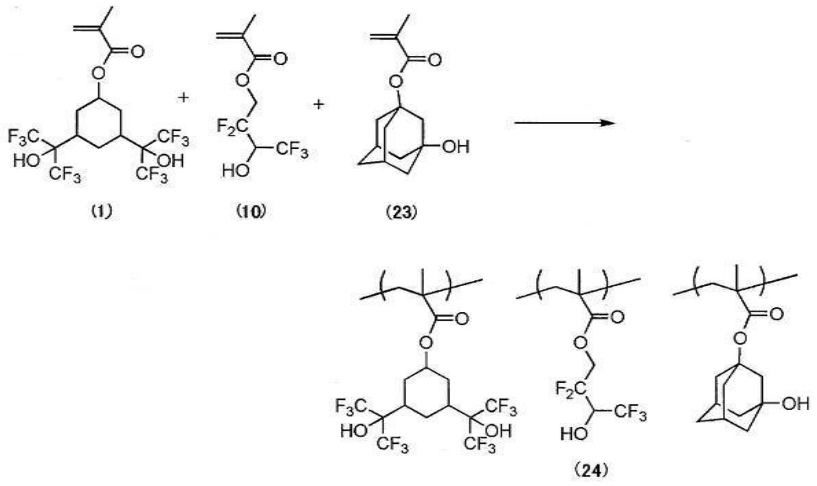
<87> **실시예 8 : 고분자 화합물(22)의 합성**



<88>

<89> 실시예 1에서와 유사한 방법으로, 화합물 (20) 및 화합물 (21)의 공중합 반응을 수행하여, 고분자 화합물 (22)를 얻었다. 상기 중합 반응은 표 1에 나타내었다. 상기 수득한 고분자 화합물은 표 2에 나타내었다.

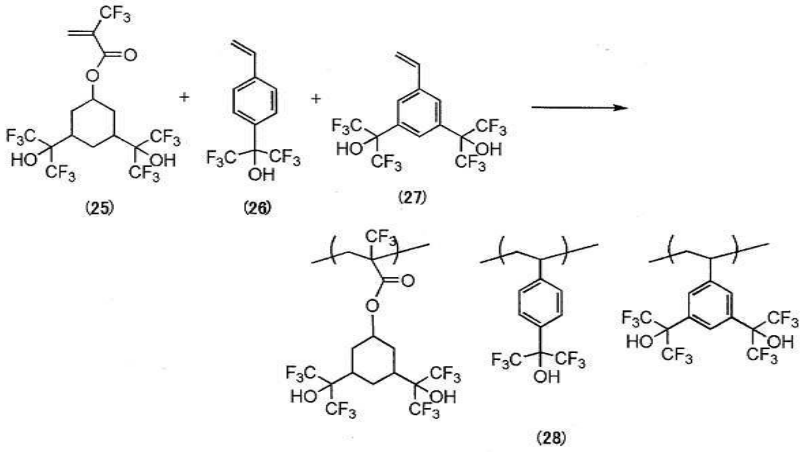
<90> **실시예 9 : 고분자 화합물 (24)의 합성**



<91>

<92> 실시예 1에서와 유사한 방법으로, 화합물 (1), 화합물 (10) 및 화합물 (23)의 공중합 반응을 수행하여, 고분자 화합물 (24)를 얻었다. 상기 중합 반응은 표 1에 나타내었다. 상기 수득한 고분자 화합물은 표 2에 나타내었다.

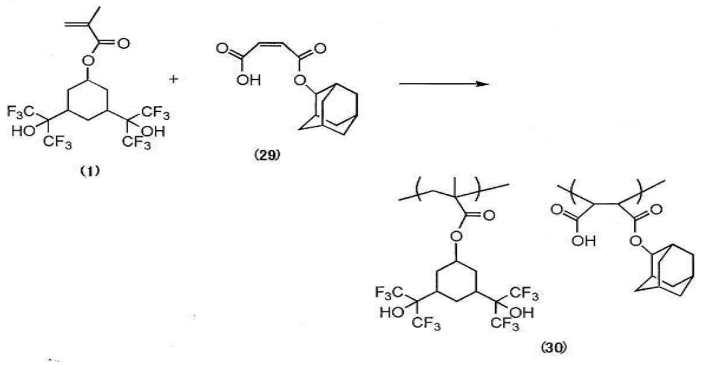
<93> **실시예 10 : 고분자 화합물(28)의 합성**



<94>

<95> 실시예 1에서와 유사한 방법으로, 화합물 (25), 화합물 (26) 및 화합물 (27)의 공중합 반응을 수행하여, 고분자 화합물 (28)을 얻었다. 상기 중합 반응은 표 1에 나타내었다. 상기 수득한 고분자 조성물은 표 2에 나타내었다.

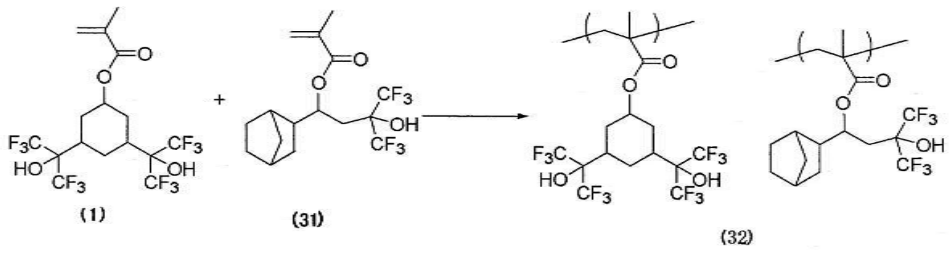
<96> **실시예 11 : 고분자 화합물 (30)의 합성**



<97>

<98> 실시예 1에서와 유사한 방법으로, 화합물 (1) 및 화합물 (29)의 공중합 반응을 수행하여, 고분자 화합물 (30)을 얻었다. 상기 중합 반응은 표 1에 나타내었다. 상기 수득한 고분자 조성물은 표 2에 나타내었다.

<99> **실시예 12 : 고분자 화합물 (32)의 합성**



<100>

<101> 반응 완료 후에, 메탄올과 물의 혼합 용매 (중량비 8:2; 800 ml)로 재침전하여 정화하는 것만을 제외하고, 실시예 1에서와 유사한 방법으로 수행하였다. 이것으로써, 상기 화합물 (1) 및 화합물 (31)의 중합 반응을 수행하여, 고분자 화합물 (32)을 얻었다. 상기 중합 반응은 표 1에 나타내었다. 상기 수득한 고분자 조성물은 표 2에 나타내었다.

표 1

<102> **중합 반응**

실시예	단량체	AIBN	n-도데실-머캅탄	메틸에틸케톤	중합조건 온도/시간
1	화합물(1): 50.0g	0.8g	1.0g	200ml	75℃/18 hr
2	화합물(1): 30.0g 화합물(3): 6.0g	1.0g	1.2g	150ml	77℃/22 hr
3	화합물(5): 12.0g 화합물(6): 4.4g	0.4g	0.5g	60ml	75℃/18 hr
4	화합물(5): 21.0g 화합물(8): 2.4g	0.8g	0.9g	100ml	75℃/16 hr
5	화합물(10):15.0g 화합물(11): 5.2g 화합물(12): 2.1g	1.0g	1.2g	100ml	77℃/15 hr
6	화합물(14):12.0g 화합물(15):18.8g 화합물(16):10.9g	1.0g	0.1g	120ml	75℃/18 hr
8	화합물(20):28.0g 화합물(21):24.4g	1.0g	0.1g	200ml	75℃/18 hr
9	화합물(1): 22.0g 화합물(10): 4.4g 화합물(23): 5.2g	0.7g	0.9g	130ml	75℃/17 hr
10	화합물(25):14.0g 화합물(26): 5.1g 화합물(27): 8.3g	0.5g	0.1g	100ml	75℃/17 hr
11	화합물(1): 15.0g 화합물(29): 7.5g	0.5g	0.3g	90ml	75℃/17 hr
12	화합물(1): 10.0g 화합물(31): 3.3g	0.4g	0	30ml	75℃/17 hr

표 2

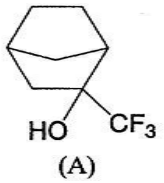
<103> **고분자 화합물**

실시예	고분자 조성물	수득량	질량평균분자량 (Mw)	분산도 (Mw/Mn)
1	고분자 화합물(2)	22.0g	6,400	1.62
2	고분자 화합물(4)	27.3g	8,200	2.11
3	고분자 화합물(7)	8.8g	4,900	1.72
4	고분자 화합물(9)	12.7g	6,600	2.00
5	고분자 화합물(13)	16.9g	8,600	1.90
6	고분자 화합물(17)	15.0g	6,000	1.65
8	고분자 화합물(22)	33.2g	7,100	1.70
9	고분자 화합물(24)	22.1g	9,300	1.98
10	고분자 화합물(28)	15.7g	8,100	1.66
11	고분자 화합물(30)	9.2g	5,500	1.72
12	고분자 화합물(32)	7.1g	6,700	1.66

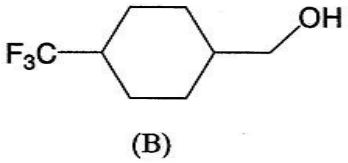
<104> **실시예 13-24**

<105> 실시예 1-12로부터 얻은 고분자 화합물을 표 3에 나타낸 조합으로 각 용매에서 용해하여 고형분이 3%가 되었을 때, 모든 경우에서 균일한 투명 고분자 용액 (탑 코트 조성물 용액)을 얻었다. 여기서, 하기 용매 (A), (B), (C)는 일부 불소화 용매로 이용하였다. 실시예 20에서는 80% t-부탄올과 20% 헥산의 혼합 용매를 이용하였다.

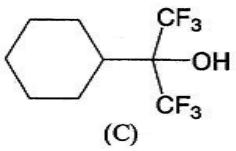
실시예 24에서는 95% n-헵탄과 20% n-헥실 알코올의 혼합 용매를 이용하였다.



(A)



(B)



(C)

<106>

<107> 그 후, 각 고분자 용액을 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀-코팅한 후, 110℃에서 베이킹하여, 균일한 탑 코트 막을 얻었다. 이러한 탑 코트 막을 2.38 wt% 수산화 테트라메틸암모늄 용액에서 액침하였다. 이것으로써, 상기 탑 코트 막은 즉시 용해되었고, 막은 사라졌다.

<108> 또한, 수득한 탑 코트 막을 30분 동안 증류수에서 액침하면, 팽윤과 용해는 특별히 나타나지 않았다.

표 3

<109> **탑 코트 조성물 용액의 제조**

실시예	고분자 화합물	용매	용해도	현상액 용해도
13	고분자 화합물 (2)	아밀 알코올	양호	양호
14	고분자 화합물 (4)	이소부탄올	양호	양호
15	고분자 화합물 (7)	헥실 알코올	양호	양호
16	고분자 화합물 (9)	용매 (A)	양호	양호
17	고분자 화합물(13)	용매 (B)	양호	양호
18	고분자 화합물(17)	아밀 알코올	양호	양호
19	실시예 7의 혼합 조성물	용매 (C)	양호	양호
20	고분자 화합물(22)	용매 (C)	양호	양호
21	고분자 화합물(24)	t-부탄올 80 헥산 20	양호	양호
22	고분자 화합물(28)	용매 (B)	양호	양호
23	고분자 화합물(30)	사이클로헥산올	양호	양호
24	고분자 화합물(32)	n-헵탄 95 n-헥실 알코올 5	양호	양호

<110> **실시예 25**

<111> 하기 참조예에서 얻은 포토레지스트 막 상에 실시예 13-24에서 얻은 표 3의 상기 고분자 용액 (탑 코트 조성물 용액)을 40 nm 두께로 스핀-코팅한 후, 110℃에서 베이킹하여 상기 레지스트 막 상에 균일한 탑 코트 막을 얻었다. 이러한 2중층의 막을 2.38 wt% 수산화 테트라메틸암모늄 용액에서 액침하였다. 이것으로써, 상층 막인 탑 코트 층만이 즉시 용해되었고, 초기의 포토레지스트 막만 남았다.

<112>

<113> **실시예 26**

<114> 하기 참조예에서 얻은 포토레지스트 막 상에 실시예 13-24에서 얻은 표 3의 상기 고분자 용액 (탑 코트 조성물 용액)을 40 nm 두께로 스핀-코팅하고, 110℃에서 베이킹하여 2중층의 막을 얻은 후, 순수로 1 mm를 피복하였다. 고압 수은 램프를 이용하여 포토마스크를 통해 물 표면 상부를 자외선 노광한 후, 증류수를 제거하고 130℃에서 사후 노광 베이킹를 수행하였다. 2.38 wt% 수산화 테트라메틸암모늄 용액을 이용하여 1분 동안 23℃에서 현상하였다. 그 결과, 모든 경우에서, 상기 탑 코트 막 전체가 용해되었고, 레지스트막의 노광부는 동시에 용해되었으며, 기판의 비노광부만이 직사각형 패턴 형태로 남았다.

<115> **실시예 27**

<116> 상기 화합물 (1) (150 g), 퍼부틸 PV (일본 유지사(NOF CORPORATION)에서 제조된 t-부틸페록시피발레이트계 개

시제) (3.01 g), n-도데실머캅탄 (1.21 g) 및 메틸 에틸 케톤 (600 g)을 환류 냉각기와 교반기가 부착된 1,000 ml 둥근 바닥 플라스크에 채운 후, 상기 플라스크 내부를 질소로 교체하였다. 상기 혼합물을 내부 온도가 68℃가 되도록 가열하고, 18시간 동안 교반하였다. 반응 후에, 반응 용액을 n-헥산 (10,000 ml)에 첨가한 후 교반하였다. 결과로 얻은 침전물을 여과하였다. 상기 침전물을 50℃에서 20시간 동안 진공건조하여 백색 고체의 중합성 화합물 (2) (120 g)을 얻었다. GPC (표준물질: 폴리스티렌)을 이용하여 분자량을 결정하였다 (질량-평균 분자량 (Mw) = 10,600; 분산도 (Mw/Mn) = 1.57).

<117> **실시예 28-31**

<118> 실시예 27에서 얻은 상기 중합성 화합물 (2)를 고형분이 2.5 wt% 되도록표 4에 나타낸 조합의 각 용매에 용해하였다. 실시예 28에서는, 95 wt% n-헵탄 및 5 wt% n-헥실 알코올의 혼합 용매를 이용하였다. 실시예 29에서는, 96 wt% n-데칸 및 4 wt% 1-옥탄올의 혼합 용매를 이용하였다. 실시예 30에서는, 95 wt% n-데칸 및 5 wt% 2-옥탄올의 혼합 용매를 이용하였다. 실시예 31에서는, 디-n-부틸 에테르를 이용하였다. 모든 경우에서, 균일하고 투명한 고분자 용액 (탑 코트 조성물 용액)을 얻었다.

<119> 그 후에, 각 고분자 용액 (탑 코트 조성물 용액)을 실리콘 웨이퍼 상에서 스핀-코팅한 후에, 110℃에서 베이킹하여 균일한 탑 코트 막을 얻었다. 상기 탑 코트 막을 2.38 wt% 수산화 테트라메틸암모늄 용액에서 액침하였다. 이것으로써, 상기 탑 코트 막은 즉시 용해되었고, 막은 사라졌다.

<120> 또한, 수득한 탑 코트 막을 순수에 30분 동안 침지하였다. 이때, 팽윤이나 용해는 모두 일어나지 않았다.

표 4

<121>

실시예	고분자 화합물	용매	용해성	현상액 용해성
28	고분자 화합물 (2)	n-헵탄 95 n-헥실 알코올 5	양호	양호
29	고분자 화합물 (2)	n-데칸 96 1-옥탄올 4	양호	양호
30	고분자 화합물 (2)	n-데칸 95 2-옥탄올 5	양호	양호
31	고분자 화합물 (2)	디-n-부틸 에테르	양호	양호

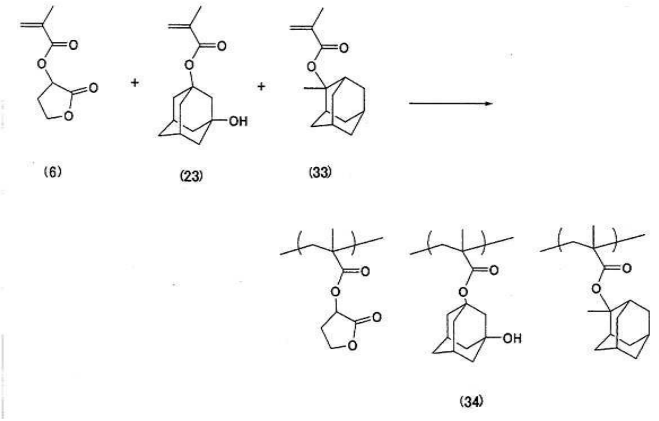
<122> **실시예 32**

<123> 하기 참조예에서 얻은 포토레지스트 막 상에 실시예 28-31에서 얻은 표 4의 상기 고분자 용액 (탑 코트 조성물 용액)을 40 nm 두께로 스핀-코팅한 후, 110℃에서 베이킹하여 상기 레지스트 막 상에 균일한 탑 코트 막을 얻었다. 상기 탑 코트 막을 2.38 wt% 수산화 테트라메틸암모늄 용액에서 액침하였다. 이 결과로써, 상층인 탑 코트 층은 즉시 용해되었고, 초기 포토레지스트 막만이 남았다.

<124> **실시예 33**

<125> 하기 참조예에서 얻은 포토레지스트 막 상에서 실시예 28-31에서 얻은 표 4의 상기 고분자 용액 (탑 코트 조성물 용액)을 40 nm 두께로 스핀-코팅한 후, 110℃에서 베이킹하여 2중층의 막을 얻은 후, 순수로 1 mm 두께로 피복하였다. 고압 수은 램프를 이용하여 포토마스크를 통해 물 표면의 상부를 자외선 노광한 후, 순수를 제거하고 130℃에서 사후 노광 베이킹를 수행하였다. 2.38 wt% 수산화 테트라메틸암모늄 용액을 이용하여 1분 동안 23℃에서 현상하였다. 그 결과, 모든 경우에서, 상기 탑 코트 조성물 전체가 용해되었고, 이와 동시에 레지스트막의 노광부는 용해되었으며, 기판의 비노광부만 직사각형 패턴 형태로 남았다.

<126> **참조예 :** 레지스트 조성물 및 레지스트 막 합성



<127>

<128> 실시예 1과 유사한 방법으로, 상기 화합물 (6), 상기 화합물 (23) 및 상기 화합물 (33)의 세 가지 성분을 공중합 반응시켜 ArF 엑시머 레이저에 적합한 하기 고분자 화합물 (34)을 얻었다.

<129> 그 후에, 상기 고분자 화합물 (34)를 고체 함량이 12 wt%가 되도록 프로필렌 글리콜 메틸 아세테이트에 용해하였다. 또한, 산 발생제로써 미도리 화학(Midori Kagaku Co., Ltd.)에서 제조된 트리페닐술포니움 트리플레이트(TPS105)를 상기 고분자 조성물 (34) 100 중량부 기준으로 2 중량부가 되도록 용해하여, 레지스트 용액을 제조하였다. 상기 레지스트 용액을 스핀-코팅한 후, 110℃에서 베이킹하여 레지스트 막을 얻었다.

<130> **비교예 : 탑 코트 막을 이용하지 않은 시스템에서의 현상 (Development)**

<131> 상기 참조예에서 얻은 레지스트 막을 1 ㎜ 두께로 순수를 이용하여 피복하였다. 고압 수은 램프를 이용하여 포토마스크를 통해 물 표면의 상부를 자외선 노광한 후, 순수를 제거하고 130℃에서 사후 노광 베이킹을 수행하였다. 2.38 wt% 수산화 테트라메틸암모늄 용액을 이용하여 1분 동안 23℃에서 현상하였다. 그 결과, 용해된 노광부를 포함하는 레지스트 패턴이 남았다. 형상은 T-탑이었고, 직사각형 패턴이 아니었다.

산업상 이용 가능성

<132> 본 발명은 물에서의 팽윤과 용해가 억제되면서, 현상액에서 급속하게 용해되고, 우수한 응착력과 높은 유리 전이점(Tg)을 갖으며, 액침 리소그래피에 이용할 수 있는 신규한 탑 코트 조성물을 제공하였다.