(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0012347
(43) 공개일자 2025년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0382 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0092474
(22) 출원일자 2023년07월17일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
안찬재
경기도 수원시 영통구 센트럴타운로 76, 6118동 703호 (이의동, 광교e편한세상아파트)
김명웅
인천광역시 미추홀구 인하로 100 (용현동, 인하대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

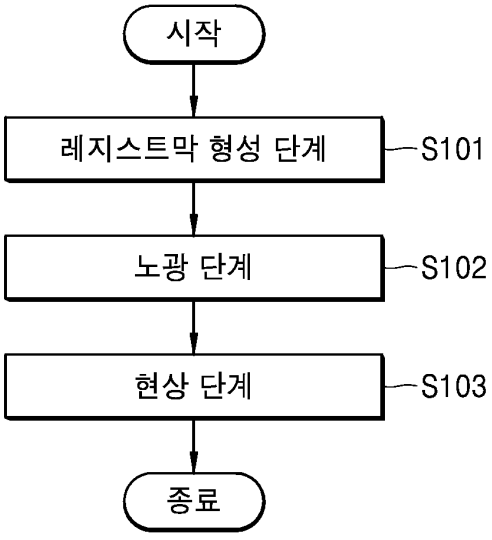
(54) 발명의 명칭 **레지스트 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법**

(57) 요 약

하기 화학식 1로 표시된 제1반복 단위를 포함한, 중합체; 광산 발생제 및 유기 용매를 포함한, 레지스트 조성물

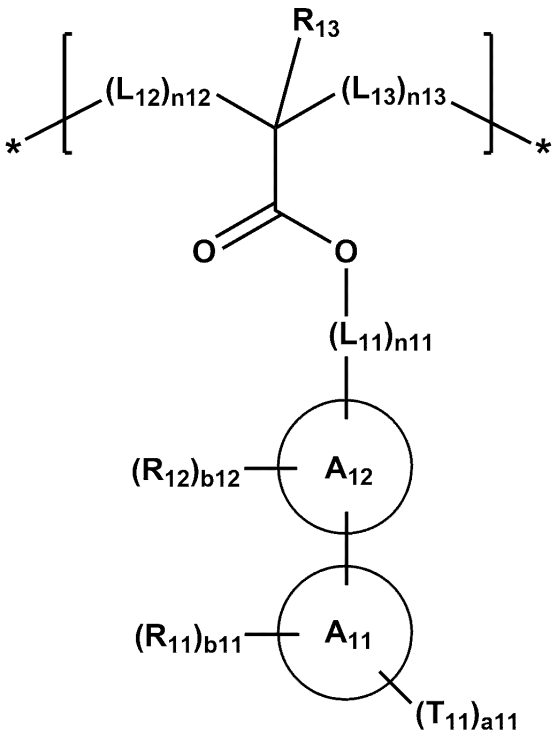
(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



및 상기 레지스트 조성물을 이용한 패턴 형성 방법이 제공된다:

<화학식 1>



상기 화학식 1에 대한 설명은 본 명세서에 기재된 바를 참조한다.

(52) CPC특허분류
G03F 7/2004 (2013.01)
G03F 7/32 (2013.01)

(72) 발명자
곽윤현
서울특별시 강남구 도산대로30길 16-2, 401호 (논현동)
고윤희
인천광역시 미추홀구 인하로 100 (용현동, 인하대학교)
김승준
인천광역시 미추홀구 인하로 100 (용현동, 인하대학교)

명 세 서

청구범위

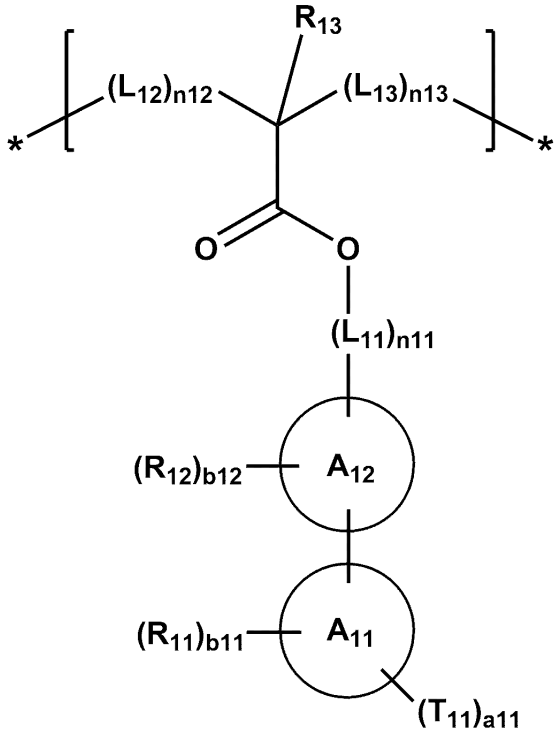
청구항 1

하기 화학식 1로 표시된 제1반복 단위를 포함한, 중합체;

광산 발생제 및

유기 용매를 포함한, 레지스트 조성물:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

L_{11} 내지 L_{13}은 서로 독립적으로, 단일 결합; O; S; C(=O); C(=O)O; OC(=O); C(=O)NH; NHC(=O); 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 2가 탄화수소기이고,

n11 내지 n13은 서로 독립적으로, 1 내지 4의 정수이고,

A_{11}은 C_6-C_{30}의 아릴 그룹 또는 C_1-C_{30}의 헤테로아릴 그룹이고,

A_{12}는 적어도 두 개의 산소(O)를 포함한 C_1-C_{30}의 2가 탄화수소기이고,

T_{11}은 니트로기 또는 C_1-C_{20}의 알콕시기이고,

a11은 1 내지 5의 정수이고,

R_{11} 내지 R_{13}은 서로 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 아미노기; 카르복실산기; 티올기; 에스테르 모이어티; 술폰산 에스테르 모이어티; 카보네이트 모이어티; 락톤 모이어티; 술톤 모이어티; 카르복실산 무수물 모이어티; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

b11 및 b12는 서로 독립적으로, 1 내지 10의 정수이고,

*은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

L_{11} 내지 L_{13}은 서로 독립적으로, 단일 결합; O; S; C(=O); C(=O)O; OC(=O); C(=O)NH; NHC(=O); 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30}의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 헤테로시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30}의 알케닐렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 시클로알케닐렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 헤테로시클로알케닐렌기; 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30}의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30}의 헤테로아릴렌기인, 레지스트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

A_{11}은 벤젠 그룹, 나프탈렌 그룹, 페난트렌 그룹, 안트라센 그룹, 파이렌 그룹, 크라이센 그룹, 또는 인덴 그룹인, 레지스트 조성물.

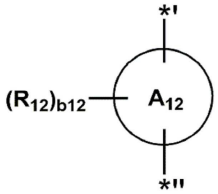
청구항 4

제1항에 있어서,

A_{12}는 고리 내에 아세탈(acetal) 구조를 포함한, 레지스트 조성물.

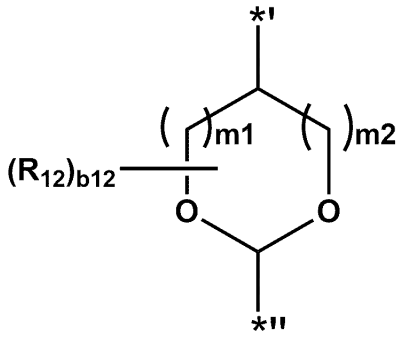
청구항 5

제1항에 있어서,



화학식 1 중 로 표시된 부분은 하기 화학식 1B로 표시된 그룹인, 레지스트 조성물:

<화학식 1B>



상기 화학식 1B 중,

m1 및 m2는 서로 독립적으로, 0 내지 5의 정수이고,

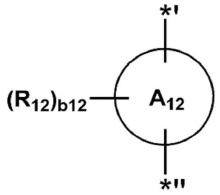
*'는 화학식 1 중 L_{11}과의 결합 사이트이고,

*''는 화학식 1 중 A_{11}과의 결합 사이트이고,

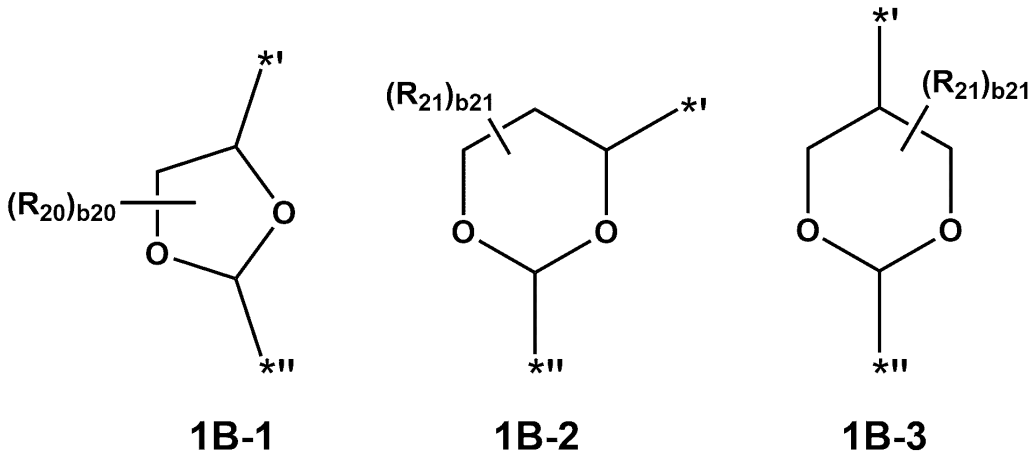
R_{12} 및 b12는 각각 화학식 1 중의 정의와 동일하다.

청구항 6

제1항에 있어서,



화학식 1 중 로 표시된 부분은 하기 화학식 1B-1 내지 1B-3 중 어느 하나로 표시된 그룹인, 레지스트 조성물:



1B-1 1B-2 1B-3

상기 화학식 1B-1 내지 1B-3 중,

R_{20} 및 R_{21}은 서로 독립적으로, 화학식 1 중 R_{12}에 대한 설명과 동일하고,

b20은 1 내지 4의 정수이고,

b21은 1 내지 6의 정수이고,

*'는 화학식 1 중 L_{11}과의 결합 사이트이고,

*''는 화학식 1 중 A_{11}과의 결합 사이트이다.

청구항 7

제1항에 있어서,

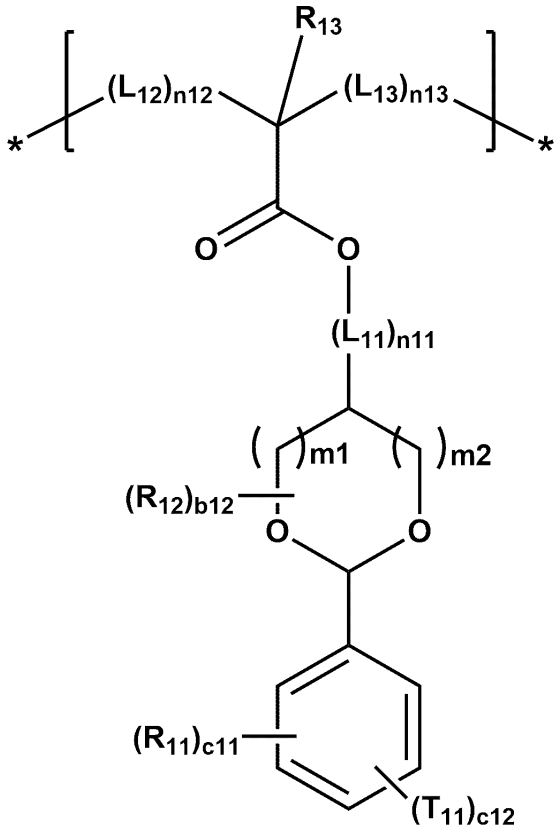
R_{11} 내지 R_{13}은 서로 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 아미노기; 카르복실산기; 티올기; 또는 중수소, 할로겐, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, 카르복실산기, 티올기, 에스테르 모이어티, 술폰산 에스테르 모이어티, 카보네이트 모이어티, 락톤 모이어티, 술톤 모이어티, 카르복실산 무수물 모이어티, C_1-C_{20}의 알킬기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{20}의 알콕시기, C_3-C_{20}의 시클로알킬기, C_3-C_{20}의 시클로알콕시기, C_6-C_{20}의 아릴기, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C_1-C_{20}의 알킬기, C_3-C_{20}의 시클로알킬기, 또는 C_6-C_{20}의 아릴기;인, 레지스트 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1반복 단위는 하기 화학식 1-1로 표시된, 레지스트 조성물:

<화학식 1-1>



상기 화학식 1-1 중,

m1 및 m2는 서로 독립적으로, 0 내지 5의 정수이고,

L_{11} 내지 L_{13}, n11 내지 n13, T_{11}, R_{11} 내지 R_{13}, 및 b12는 각각 상기 화학식 1 중의 정의와 동일하고,

c11 및 c12는 서로 독립적으로, 1 내지 4의 정수이고,

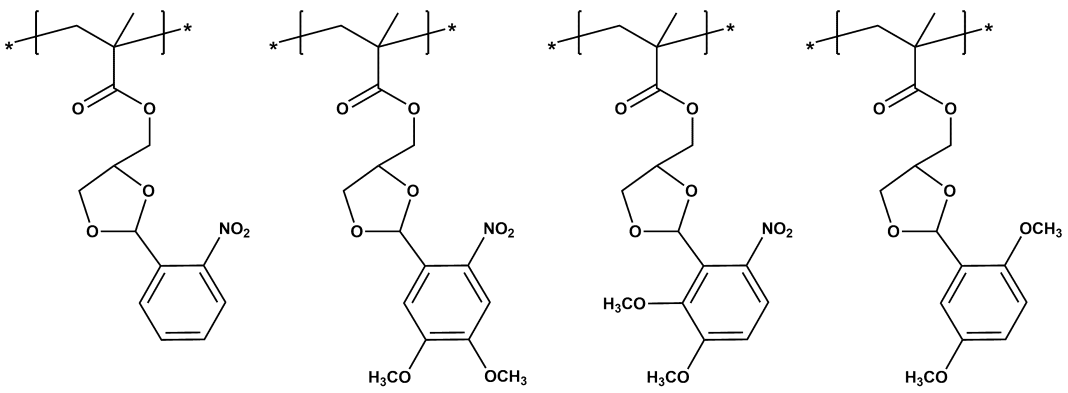
*은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1반복 단위는 하기 그룹 I 중에서 선택된, 레지스트 조성물:

<그룹 I>

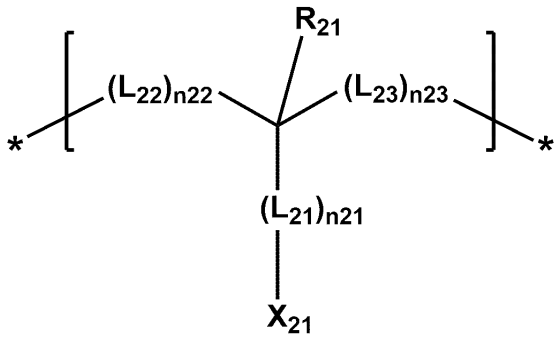


청구항 10

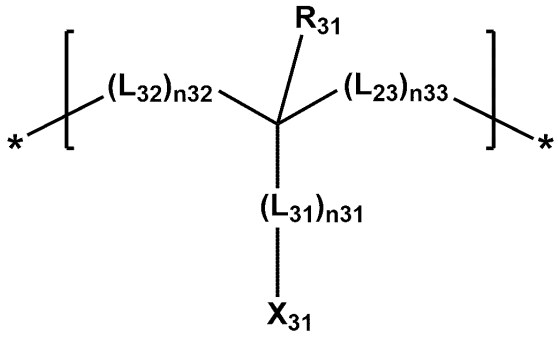
제1항에 있어서,

상기 중합체는 하기 화학식 2로 표시된 제2반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시된 제3반복 단위 중 적어도 하나를 더 포함한, 레지스트 조성물:

<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 2 및 3 중,

L_{21} 내지 L_{23} 및 L_{31} 내지 L_{33}은 각각 독립적으로, 단일 결합; O; S; C(=O); C(=O)O; OC(=O); C(=O)NH; NHC(=O); 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 2가 탄화수소기이고,

n21 내지 n23 및 n31 내지 n33은 각각 독립적으로, 1 내지 4의 정수이고,

R_{21} 및 R_{31}은 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 아미노기; 카르복실산기; 티올기; 에스테르 모이어티; 술폰산 에스테르 모이어티; 카보네이트 모이어티; 락톤 모이어티; 술톤 모이어티; 카르복실산 무수물 모이어티; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

X_{21}은 비-산 불안정성(non-acid labile) 그룹이고,

X_{31}은 산 불안정성(acid labile) 그룹이고,

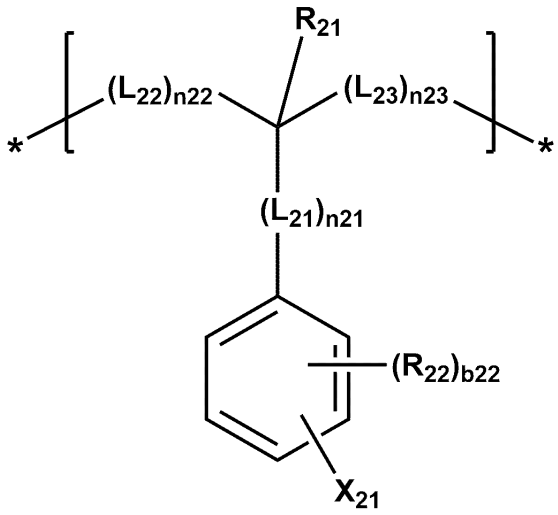
*은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제2반복 단위는 하기 화학식 2-1로 표시된, 레지스트 조성물:

<화학식 2-1>



상기 화학식 2-1 중,

L_{21} 내지 L_{23}, n21 내지 n23, R_{21} 및 X_{21}에 대한 설명은 각각 화학식 2 중의 정의와 동일하고,

R_{22}는 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; C_1-C_{20}의 알콕시기; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{20}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기;이고,

b22는 1 내지 4의 정수이고,

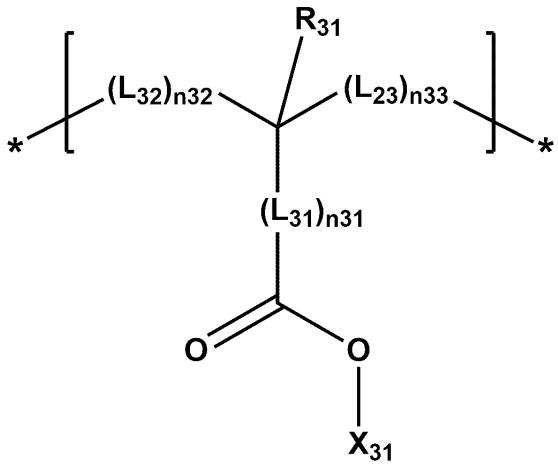
*은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 제3반복 단위는 하기 화학식 3-1로 표시된, 레지스트 조성물:

<화학식 3-1>



상기 화학식 3-1 중,

L_{31} 내지 L_{33}, n31 내지 n33 및 R_{31}은 각각 상기 화학식 3의 정의와 동일하고,

*은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 중합체는 상기 화학식 3으로 표시된 제3반복 단위를 포함하고,

상기 화학식 3으로 표시된 제4반복 단위를 더 포함하고,

상기 제3반복 단위와 상기 제4반복 단위는 서로 상이한, 레지스트 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 중합체는 상기 레지스트 조성물 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 80 중량부인, 레지스트 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 광산 발생제는 하기 화학식 7로 표시되는, 레지스트 조성물:

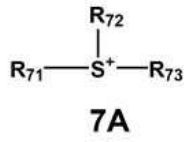
<화학식 7>

B_{71}^{+} A_{71}^{-}

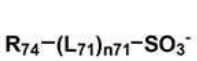
상기 화학식 7 중,

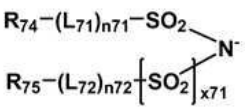
B_{71}^{+}는 하기 화학식 7A로 표시되고, A_{71}^{-}는 하기 화학식 7B 내지 7D 중 어느 하나로 표시되고,

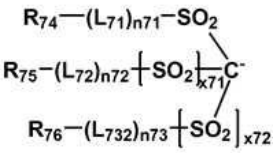
B_{71}^{+} 및 A_{71}^{-}은 선택적으로, 탄소-탄소 공유 결합을 통해 연결될 수 있고;



7A







7B 7C 7D

상기 화학식 7A 내지 7D 중,

L_{71} 내지 L_{73}은 각각 독립적으로, 단일 결합 또는 CRR'이고,

R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 히드록시기, C_1-C_{30}의 알킬기, C_1-C_{30}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{30}의 알콕시기, C_3-C_{30}의 시클로알킬기 또는 C_3-C_{30}의 시클로알콕시기이고,

n71 내지 n73은 각각 독립적으로, 1, 2 또는 3이고,

x71 및 x72는 각각 독립적으로, 0 또는 1이고,

R_{71} 내지 R_{73}는 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

R_{71} 내지 R_{73} 중 인접한 2개는 선택적으로 서로 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있고,

R_{74} 내지 R_{76}은 각각 독립적으로, 수소; 할로겐; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이다.

청구항 16

제1항에 있어서,

켄처를 더 포함한, 레지스트 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 켄처는 하기 화학식 8로 표시되는, 레지스트 조성물:

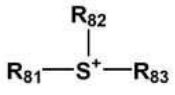
<화학식 8>

B_{81}^{+} A_{81}^{-}

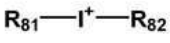
상기 화학식 8 중,

B_{81}^{+}는 하기 화학식 8A 내지 8C 중 어느 하나로 표시되고, A_{81}^{-}는 하기 화학식 8D 내지 8F 중 어느 하나로 표시되고,

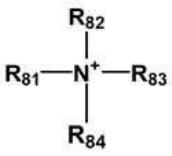
B_{81}^{+} 및 A_{81}^{-}은 선택적으로, 탄소-탄소 공유 결합을 통해 연결될 수 있고;



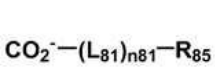
8A



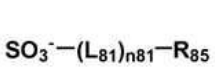
8B



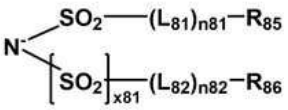
8C



8D



8E



8F

상기 화학식 8A 내지 8F 중,

L_{81} 및 L_{82}은 각각 독립적으로, 단일 결합 또는 CRR'이고,

R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 히드록시기, C_1-C_{30}의 알킬기, C_1-C_{30}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{30}의 알콕시기, C_3-C_{30}의 시클로알킬기 또는 C_3-C_{30}의 시클로알콕시기이고,

n81 및 n82는 각각 독립적으로, 1, 2 또는 3이고,

x81은 0 또는 1이고,

R_{81} 내지 R_{84}는 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

R_{81} 내지 R_{84} 중 인접한 2개는 선택적으로 서로 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있고,

R_{85} 및 R_{86}은 수소; 할로겐; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이다.

청구항 18

기판 상에 제1항의 레지스트 조성물을 도포하여 레지스트막을 형성하는 단계;

고에너지선으로 상기 레지스트막의 적어도 일부를 노광하는 단계; 및

현상액을 이용하여 노광된 레지스트막을 현상하는 단계를 포함하는, 패턴 형성 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 노광하는 단계는 자외선, 원자외선(DUV), 극자외선(EUV), X선, γ선, 전자선(EB) 및/또는 α선을 조사함으로써 수행되는, 패턴 형성 방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 노광하는 단계 중, 상기 중합체가 이온화되어 라디칼 양이온 및 전자가 생성되는, 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 레지스트 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 제조시, 미세 패턴을 형성하기 위해 빛에 반응하여 물성이 변화하는 레지스트를 사용하고 있다. 이 중, 화학증폭형 레지스트(chemically amplified resist)가 널리 사용되어 왔다. 화학증폭형 레지스트는 빛과 광산 발생제가 반응하여 형성된 산이 베이스 수지와 다시 반응하여 상기 베이스 수지의 현상액에 대한 용해도를 변화시킴으로써 패터닝이 가능하게 한다.

[0003] 특히, EUV와 같이 상대적으로 매우 높은 에너지를 갖는 고에너지선을 이용하는 경우, 같은 에너지의 빛을 조사하더라도 광자의 개수가 현저히 적다는 문제가 있다. 이에 따라, 적은 양을 사용하더라도 효과적으로 작용할 수 있고, 향상된 감도 및/또는 해상도를 제공할 수 있는 레지스트 조성물에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

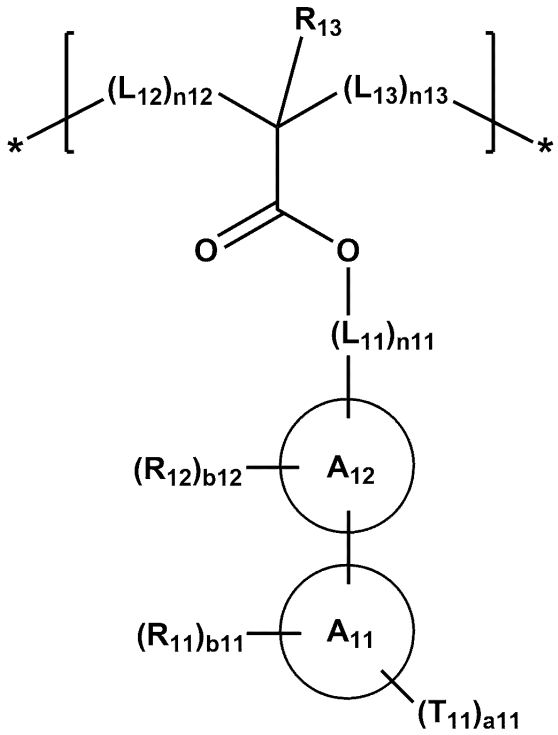
해결하려는 과제

[0004] 따라서, 본 발명의 일 실시예는 향상된 감도 및/또는 해상도를 제공할 수 있는 레지스트 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 측면에 따라, 하기 화학식 1로 표시되는 제1반복 단위를 포함하는, 중합체; 광산 발생제; 및 유기 용매를 포함하는, 레지스트 조성물이 제공된다.

[0006] <화학식 1>



[0007]

[0008] 상기 화학식 1 중,

[0009] L_{11} 내지 L_{13}은 서로 독립적으로, 단일 결합; O; S; C(=O); C(=O)O; OC(=O); C(=O)NH; NHC(=O); 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 2가 탄화수소기이고,

[0010] n11 내지 n13은 서로 독립적으로, 1 내지 4의 정수이고,

[0011] A_{11}은 C_6-C_{30}의 아릴 그룹 또는 C_1-C_{30}의 헤테로아릴 그룹이고,

[0012] A_{12}는 적어도 두 개의 산소(O)를 포함한 C_1-C_{30}의 2가 탄화수소기이고,

[0013] T_{11}은 니트로기 또는 C_1-C_{20}의 알콕시기이고,

[0014] a11은 1 내지 5의 정수이고,

[0015] R_{11} 내지 R_{13}은 서로 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 아미노기; 카르복실산기; 티올기; 에스테르 모이어티; 술폰산 에스테르 모이어티; 카보네이트 모이어티; 락톤 모이어티; 술톤 모이어티; 카르복실산 무수물 모이어티; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

[0016] b11 및 b12는 서로 독립적으로, 1 내지 10의 정수이고,

[0017] *은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0018] 다른 측면에 따라, 상술한 레지스트 조성물을 도포하여 레지스트막을 형성하는 단계; 고에너지선으로 상기 레지스트막의 적어도 일부를 노광하는 단계; 및 현상액을 이용하여 노광된 레지스트막을 현상하는 단계를 포함하는, 패턴 형성 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 실시예는 향상된 감도 및/또는 해상도를 제공할 수 있는 레지스트 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 패턴 형성 방법을 나타낸 순서도이다.

도 2a 내지 2c는 본 발명의 일 실시예에 따른 패턴 형성 방법을 나타낸 측단면도이다.

도 3a는 중합체 1에 대하여 노광시간에 따른 두께를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 3b는 중합체 2에 대하여 노광시간에 따른 두께를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 4a는 비교중합체 1에 대하여 노광시간에 따른 두께를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 4b는 비교중합체 2에 대하여 노광시간에 따른 두께를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0022] "제1", "제2", "제3" 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 하나의 구성 요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용되며, 구성 요소의 순서, 종류 등이 한정되는 것은 아니다.

[0023] 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상부" 나 "위에"있다고 기재된 것은 접촉하여 바로 위, 아래, 좌, 또는 우에 있는 것뿐만 아니라 비접촉으로 위, 아래, 좌, 또는 우에 있는 것도 포함할 수 있다.

[0024] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 값의 범위가 열거될 때마다, 그 범위는 명시적으로 기록된 것처럼 그 범위 내에 해당하는 모든 값을 포함하고, 범위의 경계를 추가로 포함한다. 따라서, "X 내지 Y"의 범위에는 X와 Y 사이의 모든 값이 포함되고, X 및 Y도 포함된다.

[0026] 본 명세서 중, "C_x-C_y"은 치환기를 구성하는 탄소의 개수가 x개 내지 y개임을 의미하는 것이다. 예를 들어, "C_1-C_6"는 치환기를 구성하는 탄소의 개수가 1개 내지 6개임을 의미하는 것이며, "C_6-C_{20}"는 치환기를 구성하는 탄소의 개수가 6개 내지 20개임을 의미하는 것이다.

[0027] 본 명세서 중, "1가 탄화수소기"는 탄소 및 수소를 포함하는 유기 화합물 또는 그 유도체로부터 유도되는 1가 잔기를 의미하며, 구체적인 예에는, 선형 또는 분지형 알킬기(예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 2-에틸헥실기 및 노닐기); 1가 포화고리지방족 탄화수소기(시클로알킬기)(예컨대 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로펜틸에틸기, 시클로펜틸부틸기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 시클로헥실부틸기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-아다만틸메틸기, 노르보르닐기, 노르보닐메틸기, 트리시클로데카닐기, 테트라시클로도데카닐기, 테트라시클로도데카닐메틸기, 및 디시클로헥실메틸기); 1가 불포화 지방족 탄화수소기(알케닐기, 알키닐기)(예컨대 알릴기); 1가 불포화고리지방족 탄화수소기(시클로알케닐기)(예컨대 3-시클로헥세닐); 아릴기(예컨대, 페닐기, 1-나프틸기, 및 2-나프틸기); 아릴알킬기(예컨대, 벤질기 및 디페닐메틸기); 헤테로원자 함유 1가 탄화수소기(예컨대, 테트라하이드로퓨라닐기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 메틸티오메틸기, 아세트아미드메틸기, 트리플루오로에틸기, (2-메톡시에톡시)메틸기, 아세톡시메틸기, 2-카르복시-1-시클로헥실기, 2-옥소프로필기, 4-옥소-1-아다만틸기, 및 3-옥소시클로헥실기), 또는 이들의 임의의 조합 등을 포함할 수 있다. 또한, 이들 기에서, 일부 수소는 헤테로 원자, 예컨대 산소, 황, 질소, 또는 할로겐 원자를 함유하는 모이어티에 의해 치환될 수 있거나, 또는 일부 탄소는 헤테로 원자, 예컨대 산소, 황, 또는 질소를 함유하는 모이어티에 의해 대체될 수 있으므로, 이들 기는 히드록시기, 시아노기, 카보닐기, 카르복실기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카보네이트, 락톤 고리, 술톤 고리, 카르복실산 무수물 모이어티 또는 할로알킬 모이어티를 함유할 수 있다.

[0028] 본 명세서 중, "2가 탄화수소기"는 2가 잔기로서, 상기 1가 탄화수소기의 어느 하나의 수소가 이웃한 원자와의 결합 사이트로 대체된 것을 의미한다. 2가 탄화수소기는 예를 들어, 선형 또는 분지형 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기, 이들의 일부 탄소가 헤테로 원자로 대체된 것들 등을 포함할 수 있다.

[0029] 본 명세서 중, "알킬기"는 선형 또는 분지형 포화 지방족 탄화수소 1가(monovalent) 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, ter-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 헥실기 등이 포함된다. 본 명세서 중, "알킬렌기"는 선형 또는 분지형 포화 지방족 탄화수소 2가 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기 등이 포함된다.

[0030] 본 명세서 중, "할로겐화 알킬기"는 알킬기의 하나 이상의 수소가 할로겐으로 치환된 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는, CF_3 등이 포함된다.

[0031] 본 명세서 중, "알콕시기"는 $-OA_{101}$의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 여기서 A_{101}은 알킬기이다. 이의 구체적인 예에는 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필옥시기 등이 포함된다.

[0032] 본 명세서 중, "알킬티오기"는 $-SA_{101}$의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 여기서 A_{101}은 알킬기이다.

[0033] 본 명세서 중, "할로겐화 알콕시기"는 알콕시기의 하나 이상의 수소가 할로겐으로 치환된 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는, $-OCF_3$ 등이 포함된다.

[0034] 본 명세서 중, "할로겐화 알킬티오기"는 알킬티오기의 하나 이상의 수소가 할로겐으로 치환된 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는, $-SCF_3$ 등이 포함된다.

[0035] 본 명세서 중, "시클로알킬기"는 1가 포화 탄화수소 시클릭 그룹을 의미하며, 이의 구체예는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등과 같은 모노시클릭 그룹과 노보닐기, 아다만틸기 등과 같은 다환축합시클릭 그룹을 포함한다. 본 명세서 중, "시클로알킬렌기"는 2가 포화 탄화수소 시클릭 그룹을 의미하며, 이의 구체예는 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 아다만틸렌기, 아다만틸메틸렌기, 노르보르닐렌기, 노르보닐메틸렌기, 트리시클로데카닐렌기, 테트라시클로도데카닐렌기, 테트라시클로도데카닐메틸렌기, 디시클로헥실메틸렌기 등을 포함한다.

[0036] 본 명세서 중, "시클로알콕시기"는 $-OA_{102}$의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 여기서 A_{102}은 시클로알킬기이다. 이의 구체적인 예에는 시클로프로폭시기, 시클로부톡시기 등을 포함한다.

[0037] 본 명세서 중, "시클로알킬티오기"는 $-SA_{102}$의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 여기서 A_{102}은 시클로알킬기이다.

[0038] 본 명세서 중, "헤테로시클로알킬기"는 상기 시클로알킬기의 일부 탄소가 헤테로 원자, 예컨대 산소, 황, 또는 질소를 함유하는 모이어티에 의해 대체된 것일 수 있고, 헤테로시클로알킬기는 구체적으로, 에테르 결합, 에스테르 결합, 술폰산 에스테르 결합, 카보네이트, 락톤 고리, 술톤 고리 또는 카르복실산 무수물 모이어티를 함유할 수 있다. 본 명세서 중, "헤테로시클로알킬렌기"는 상기 시클로알킬렌기의 일부 탄소가 헤테로 원자, 예컨대 산소, 황, 또는 질소를 함유하는 모이어티에 의해 대체된 것이다.

[0039] 본 명세서 중, "헤테로시클로알콕시기"는 $-OA_{103}$의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 여기서 A_{103}은 헤테로시클로알킬기이다.

[0040] 본 명세서 중, "알케닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 선형 또는 분지형 불포화 지방족 탄화수소 1가(monovalent) 그룹을 의미한다. 본 명세서 중, "알케닐렌기"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 선형 또는 분지형 불포화 지방족 탄화수소 2가(divalent) 그룹을 의미한다.

[0041] 본 명세서 중 "알케닐옥시기"는 $-OA_{104}$의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 여기서 A_{104}은 알케닐기이다.

[0042] 본 명세서 중, "시클로알케닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 1가의 불포화 탄화수소 시클릭 그룹을 의미한다. 본 명세서 중, "시클로알케닐렌기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2가의 불포화 탄화수소 시클릭 그룹을 의미한다.

[0043] 본 명세서 중 "시클로알케닐옥시기"는 $-OA_{105}$의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 여기서 A_{105}은 시클로알케닐

기이다.

[0044] 본 명세서 중, "헤테로시클로알케닐기"는 상기 시클로알케닐렌기의 일부 탄소가 헤테로 원자, 예컨대 산소, 황, 또는 질소를 함유하는 모이어티에 의해 대체된 것이다. 본 명세서 중, "헤테로시클로알케닐렌기"는 상기 시클로알케닐렌기의 일부 탄소가 헤테로 원자, 예컨대 산소, 황, 또는 질소를 함유하는 모이어티에 의해 대체된 것이다.

[0045] 본 명세서 중, "헤테로시클로알케닐옥시기"는 $-OA_{106}$의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 여기서 A_{106}은 헤테로시클로알케닐기이다.

[0046] 본 명세서 중, "알키닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는 선형 또는 분지형 불포화 지방족 탄화수소 1가(monovalent) 그룹을 의미한다.

[0047] 본 명세서 중, "알키닐옥시기"는 $-OA_{107}$의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 여기서 A_{107}은 알키닐기이다.

[0048] 본 명세서 중, "아릴기"는 카보사이클릭 방향족 시스템을 갖는 1가(monovalent) 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는 구체예는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기 등을 포함한다.

[0049] 본 명세서 중, "아릴옥시기"는 $-OA_{108}$의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 여기서 A_{108}은 아릴기이다.

[0050] 본 명세서 중, "헤테로아릴기"는 헤테로사이클릭 방향족 시스템을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는 피리디닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기 등을 포함한다. 본 명세서 중, "헤테로아릴렌기"는 헤테로사이클릭 방향족 시스템을 갖는 2가 그룹을 의미한다.

[0051] 본 명세서 중, "헤테로아릴옥시기"는 $-OA_{109}$의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 여기서 A_{109}은 헤테로아릴기이다.

[0052] 본 명세서 중, "치환기"는 중수소, 할로겐, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 카보닐기, 카르복실산기, 아미노기, 에테르 모이어티, 에스테르 모이어티, 술폰산 에스테르 모이어티, 카보네이트 모이어티, 아마이드 모이어티, 락톤 모이어티, 술톤 모이어티, 카르복실산 무수물 모이어티, C_1-C_{20}의 알킬기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{20}의 알콕시기, C_1-C_{20}의 알킬티오기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알콕시기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알킬티오기, C_3-C_{20}의 시클로알킬기, C_3-C_{20}의 시클로알콕시기, C_3-C_{20}의 시클로알킬티오기, C_6-C_{20}의 아릴기, C_6-C_{20}의 아릴옥시기, C_6-C_{20}의 아릴티오기, C_1-C_{20}의 헤테로아릴기, C_1-C_{20}의 헤테로아릴옥시기, 또는 C_1-C_{20}의 헤테로아릴티오기;

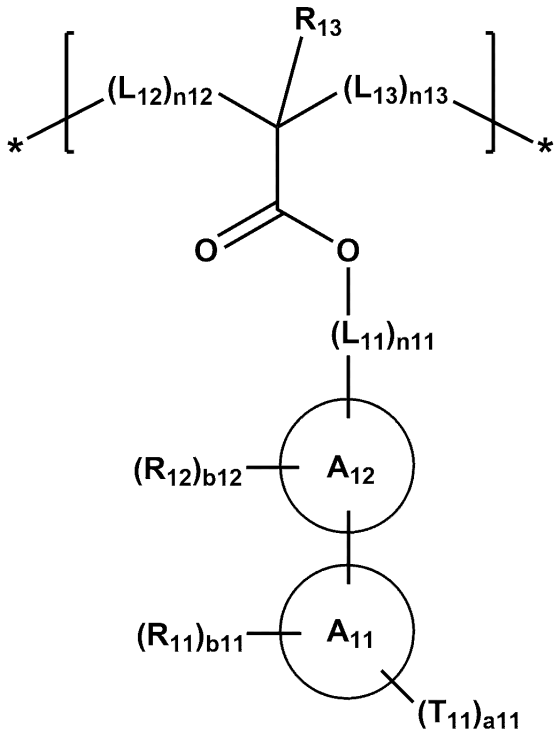
[0053] 중수소, 할로겐, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 카보닐기, 카르복실산기, 아미노기, 에테르 모이어티, 에스테르 모이어티, 술폰산 에스테르 모이어티, 카보네이트 모이어티, 아마이드 모이어티, 락톤 모이어티, 술톤 모이어티, 카르복실산 무수물 모이어티, C_1-C_{20}의 알킬기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{20}의 알콕시기, C_1-C_{20}의 알킬티오기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알콕시기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알킬티오기, C_3-C_{20}의 시클로알킬기, C_3-C_{20}의 시클로알콕시기, C_3-C_{20}의 시클로알킬티오기, C_6-C_{20}의 아릴기, C_6-C_{20}의 아릴옥시기, C_6-C_{20}의 아릴티오기, C_1-C_{20}의 헤테로아릴기, C_1-C_{20}의 헤테로아릴옥시기, C_1-C_{20}의 헤테로아릴티오기, 및 이들의 임의의 조합으로 치환된, C_1-C_{20}의 알킬기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{20}의 알콕시기, C_1-C_{20}의 알킬티오기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알콕시기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알킬티오기, C_3-C_{20}의 시클로알킬기, C_3-C_{20}의 시클로알콕시기, C_3-C_{20}의 시클로알킬티오기, C_6-C_{20}의 아릴기, C_6-C_{20}의 아릴옥시기, C_6-C_{20}의 아릴티오기, C_1-C_{20}의 헤테로아릴기, C_1-C_{20}의 헤테로아릴옥시기, 및 C_1-C_{20}의 헤테로아릴티오기; 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0054] 이하, 본 발명에 따른 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 도면을 참조하여 설명함에 있어 실질적으로 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다. 한편, 이하에 설명되는 실시예는 단지 예시적인 것에 불과하며, 이러한 실시예들로부터 다양한 변형이 가능하다.

[0055] **[중합체]**

[0056] 예시적인 실시예들에 따른 중합체는 하기 화학식 1로 표시된 제1반복 단위를 포함한다:

[0057] <화학식 1>



[0058]

[0059] 상기 화학식 1 중, L_{11} 내지 L_{13}은 서로 독립적으로, 단일 결합; O; S; C(=O); C(=O)O; OC(=O); C(=O)NH; NHC(=O); 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 2가 탄화수소기이다.

[0060] 일 구현예에 따르면, L_{11} 내지 L_{13}은 서로 독립적으로, 단일 결합; O; S; C(=O); C(=O)O; OC(=O); C(=O)NH; NHC(=O); 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30}의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 헤테로시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30}의 알케닐렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 시클로알케닐렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 헤테로시클로알케닐렌기; 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30}의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30}의 헤테로아릴렌기일 수 있다.

[0061] 일 구현예에 따르면, L_{11} 내지 L_{13}은 서로 독립적으로, 단일 결합; O; C(=O); C(=O)O; OC(=O); 또는 중수소, 할로겐, C_1-C_{10}의 알킬기, C_1-C_{10}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{10}의 알콕시기, 페닐기, 나프틸기 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C_1-C_{20}의 알킬렌기, C_3-C_{20}의 시클로알킬렌기, C_3-C_{20}의 헤테로시클로알킬렌기, 페닐렌기 또는 나프틸렌기;일 수 있다.

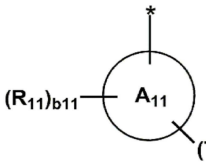
[0062] 상기 화학식 1 중, n11 내지 n13은 각각 L_{11} 내지 L_{13}의 반복 회수를 나타낸다. 상기 n11이 2 이상일 때, 2 이상의 L_{11}은 서로 같거나 상이할 수 있고, 상기 n12이 2 이상일 때, 2 이상의 L_{12}는 서로 같거나 상이할 수 있고, 상기 n13이 2 이상일 때, 2 이상의 L_{13}은 서로 같거나 상이할 수 있다.

[0063] 상기 화학식 1 중, n11 내지 n13은 서로 독립적으로, 1 내지 4의 정수이다.

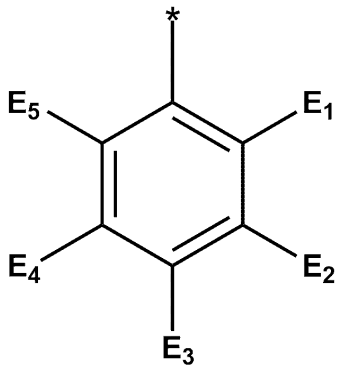
[0064] 일 구현예에 따르면, n11 내지 n13은 각각 1일 수 있다.

[0065] 상기 화학식 1 중, A_{11}은 C_6-C_{30}의 아릴 그룹 또는 C_1-C_{30}의 헤테로아릴 그룹이다.

[0066] 일 구현예에 따르면, A_{11}은 벤젠 그룹, 나프탈렌 그룹, 페난트렌 그룹, 안트라센 그룹, 파이렌 그룹, 크라이센 그룹, 또는 인덴 그룹일 수 있다.

[0067] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중  로 표시된 부분은 하기 화학식 1A로 표시된 그룹일 수 있다.

[0068] <화학식 1A>

[0069] 

[0070] 상기 화학식 1A 중,

[0071] E_1 내지 E_5는 서로 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 아미노기; 니트로기; 카르복실산기; 티올기; 에스테르 모이어티; 술폰산 에스테르 모이어티; 카보네이트 모이어티; 락톤 모이어티; 술톤 모이어티; 카르복실산 무수물 모이어티; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

[0072] E_1 내지 E_5 중 적어도 하나는 니트로기 또는 C_1-C_{20}의 알콕시기이고,

[0073] *은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0074] 예를 들어, 상기 화학식 1A 중,

[0075] i) E_1은 니트로기이고, E_2 내지 E_4는 각각 수소이거나;

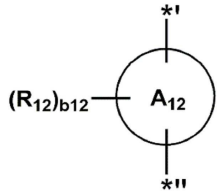
[0076] ii) E_1은 니트로기이고, E_2 및 E_5는 각각 수소이고, E_3 및 E_4는 서로 독립적으로 C_1-C_{10}의 알콕시기이거나;

[0077] iii) E_1은 니트로기이고, E_2 및 E_3는 각각 수소이고, E_4 및 E_5는 서로 독립적으로 C_1-C_{10}의 알콕시기이거나; 또는

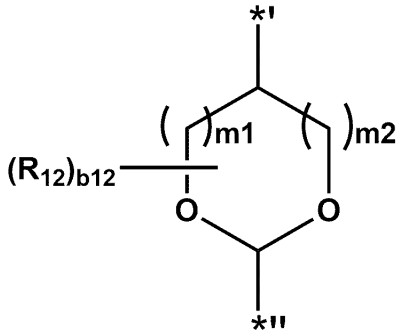
[0078] iv) E_1 및 E_4는 서로 독립적으로 C_1-C_{10}의 알콕시기이고, E_2, E_3 및 E_5는 각각 수소일 수 있다.

[0079] 상기 화학식 1 중, A_{12}는 적어도 두 개의 산소(O)를 포함한 C_1-C_{30}의 2가 탄화수소기이다.

[0080] 일 구현예에 따르면, A_{12}는 고리 내에 아세탈(acetal) 구조를 포함할 수 있다. 예를 들어, A_{12}는 1,3-다이옥세인(1,3-dioxane) 그룹 또는 1,3-다이옥소레인(1,3-dioxolane) 그룹일 수 있다.

[0081] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중  로 표시된 부분은 하기 화학식 1B로 표시된 그룹일 수 있다.

[0082] <화학식 1B>



[0083]

[0084] 상기 화학식 1B 중,

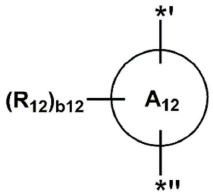
[0085] m1 및 m2는 서로 독립적으로, 0 내지 5의 정수이고,

[0086] *'는 화학식 1 중 L_{11}과의 결합 사이트이고,

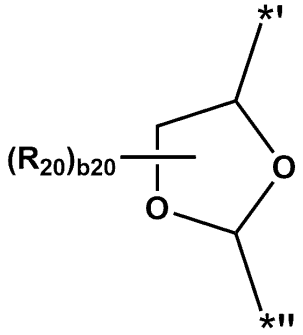
[0087] *''는 화학식 1 중 A_{11}과의 결합 사이트이고,

[0088] R_{12} 및 b12는 각각 화학식 1 중의 정의와 동일하다.

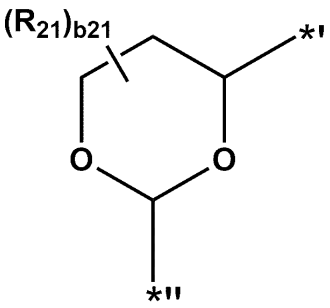
[0089] 예를 들어, 상기 화학식 1B 중 i) m1은 1이고, m2는 0이거나; ii) m1 및 m2는 각각 1이거나; 또는 iii) m1은 2이고, m2는 0일 수 있다.



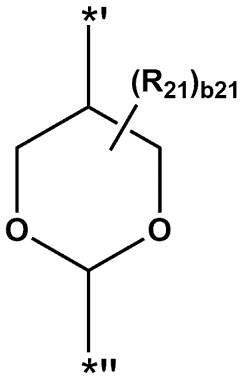
[0090] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중 로 표시된 부분은 하기 화학식 1B-1 내지 1B-3 중 어느 하나로 표시된 그룹일 수 있다.



1B-1



1B-2



1B-3

[0091]

[0092] 상기 화학식 1A-1 내지 1A-3 중,

[0093] R_{20} 및 R_{21}은 서로 독립적으로, 화학식 1 중 R_{12}에 대한 설명과 동일하고,

[0094] b20은 1 내지 4의 정수이고,

[0095] b21은 1 내지 6의 정수이고,

[0096] *'는 화학식 1 중 L_{11}과의 결합 사이트이고,

[0097] *''는 화학식 1 중 A_{11}과의 결합 사이트이다.

[0098] 상기 화학식 1 중, T_{11}은 니트로기 또는 C_1-C_{20}의 알콕시기이다.

[0099] 상기 화학식 1 중, a11은 1 내지 5의 정수이다. 상기 a11이 2 이상일 때, 2 이상의 T_{11}은 서로 같거나 상이할 수 있다.

[0100] 일 구현예에 따르면, a11은 1이고, T_{11}은 니트로기 또는 C_1-C_{20}의 알콕시기일 수 있다.

[0101] 일 구현예에 따르면, a11은 2이고, T_{11}은 C_1-C_{20}의 알콕시기일 수 있다.

[0102] 일 구현예에 따르면, a11은 3이고, 1개의 T_{11}은 니트로기이고, 2개의 T_{11}은 C_1-C_{20}의 알콕시기일 수 있다.

[0103] 상기 화학식 1 중, R_{11} 내지 R_{13}은 서로 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 아미노기; 카르복실산기; 티올기; 에스테르 모이어티; 술폰산 에스테르 모이어티; 카보네이트 모이어티; 락톤 모이어티; 술톤 모이어티; 카르복실산 무수물 모이어티; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이다.

[0104] 또한, 서로 인접한 복수의 R_{11} 중 2개는 선택적으로 서로 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있고, 서로 인접한 복수의 R_{12} 중 2개는 선택적으로 서로 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있다.

[0105] 일 구현예에 따르면, R_{11} 내지 R_{13}은 서로 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 아미노기; 카르복실산기; 티올기; 또는 중수소, 할로겐, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, 카르복실산기, 티올기, 에스테르 모이어티, 술폰산 에스테르 모이어티, 카보네이트 모이어티, 락톤 모이어티, 술톤 모이어티, 카르복실산 무수물 모이어티, C_1-C_{20}의 알킬기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{20}의 알콕시기, C_3-C_{20}의 시클로알킬기, C_3-C_{20}의 시클로알콕시기, C_6-C_{20}의 아릴기, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C_1-C_{20}의 알킬기, C_3-C_{20}의 시클로알킬기, 또는 C_6-C_{20}의 아릴기;일 수 있다.

[0106] 일 구현예에 따르면, R_{11}은 수소, 중수소, 할로겐, CH_3, CH_2F, CHF_2, CF_3, CH_2CH_3, $CHFCH_3$, $CHFCH_2F$, $CHFCHF_2$, $CHFCF_3$, CF_2CH_3, CF_2CH_2F, CF_2CHF_2 또는 CF_2CF_3일 수 있다.

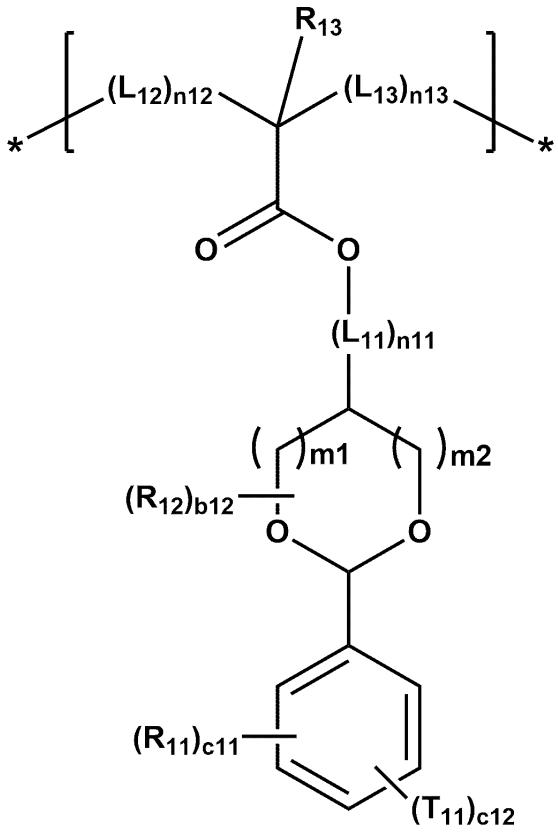
[0107] 일 구현예에 따르면, R_{12} 및 R_{13}은 서로 독립적으로, 수소 또는 중수소일 수 있다.

[0108] 상기 화학식 1 중, b11 및 b12는 서로 독립적으로, 1 내지 10의 정수이다.

[0109] 상기 화학식 1 중, *은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0110] 일 구현예에 따르면, 상기 제1반복 단위는 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다.

[0111] <화학식 1-1>



[0112]

[0113] 상기 화학식 1-1 중,

[0114] m1 및 m2는 서로 독립적으로, 0 내지 5의 정수이고,

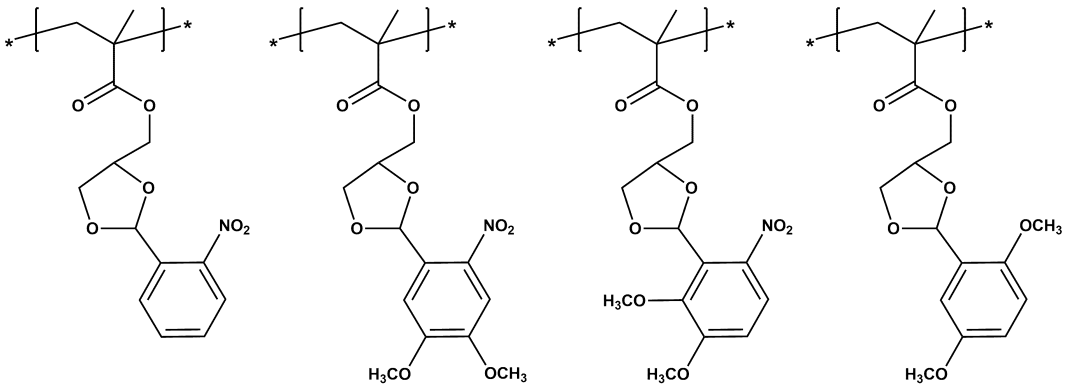
[0115] L_{11} 내지 L_{13}, n11 내지 n13, T_{11}, R_{11} 내지 R_{13}, 및 b12는 각각 상기 화학식 1 중의 정의와 동일하고,

[0116] c11 및 c12는 서로 독립적으로, 1 내지 4의 정수이고,

[0117] *은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0118] 일 구현예에 따르면, 상기 제1반복 단위는 하기 그룹 I 중에서 선택될 수 있다.

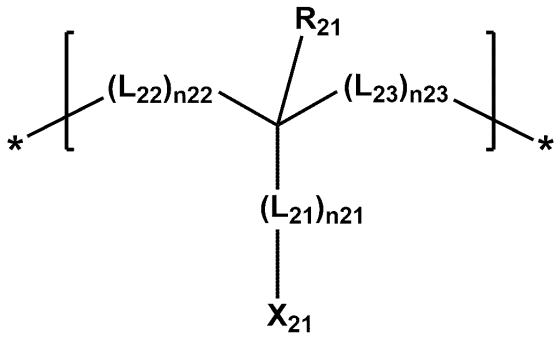
[0119] <그룹 I>



[0120]

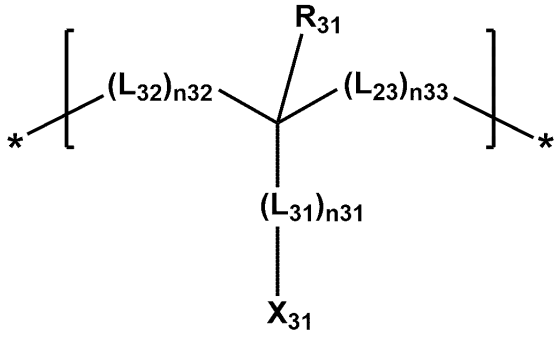
[0121] 일 구현예에 따르면, 상기 중합체는 하기 화학식 2로 표시된 제2반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시된 제3반복 단위 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[0122] <화학식 2>



[0123]

[0124] <화학식 3>



[0125]

[0126] 상기 화학식 2 및 3 중,

[0127] L_{21} 내지 L_{23} 및 L_{31} 내지 L_{33}은 각각 독립적으로, 단일 결합; O; S; C(=O); C(=O)O; OC(=O); C(=O)NH; NHC(=O); 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 2가 탄화수소기이고,

[0128] n21 내지 n23 및 n31 내지 n33은 각각 독립적으로, 1 내지 4의 정수이고,

[0129] R_{21} 및 R_{31}은 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 아미노기; 카르복실산기; 티올기; 에스테르 모이어티; 술폰산 에스테르 모이어티; 카보네이트 모이어티; 락톤 모이어티; 술톤 모이어티; 카르복실산 무수물 모이어티; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

[0130] X_{21}은 비-산 불안정성(non-acid labile) 그룹이고,

[0131] X_{31}은 산 불안정성(acid labile) 그룹이고,

[0132] *은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0133] 일 구현예에 따르면, L_{21} 내지 L_{23} 및 L_{31} 내지 L_{33}은 서로 독립적으로, 단일 결합; O; S; C(=O); C(=O)O; OC(=O); C(=O)NH; NHC(=O); 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30}의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 헤테로시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30}의 알케닐렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 시클로알케닐렌기; 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30}의 헤테로시클로알케닐렌기; 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30}의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30}의 헤테로아릴렌기일 수 있다.

[0134] 일 구현예에 따르면, L_{21} 내지 L_{23} 및 L_{31} 내지 L_{33}은 단일 결합; O; C(=O); C(=O)O; OC(=O); 또는 중수소, 할로겐, C_1-C_{10}의 알킬기, C_1-C_{10}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{10}의 알콕시기, 페닐기, 나프틸기 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C_1-C_{20}의 알킬렌기, C_3-C_{20}의 시클로알킬렌기, C_3-C_{20}의 헤테로시클로알킬렌기, 페닐렌기 또는 나프틸렌기;일 수 있다.

[0135] 상기 화학식 2 및 3 중, n21 내지 n23 및 n31 내지 n33은 각각 L_{21} 내지 L_{23} 및 L_{31} 내지 L_{33}의 반복 회수를 의미한다.

[0136] 상기 n21이 2 이상일 때, 2 이상의 L_{21}은 서로 같거나 상이할 수 있고, 상기 n22가 2 이상일 때, 2 이상의 L_{22}는 서로 같거나 상이할 수 있고, 상기 n23이 2 이상일 때, 2 이상의 L_{23}은 서로 같거나 상이할 수 있다. 상기 n31이 2 이상일 때, 2 이상의 L_{31}은 서로 같거나 상이할 수 있고, 상기 n32가 2 이상일 때, 2 이상의 L_{32}는 서로 같거나 상이할 수 있고, n33이 2 이상일 때, 2 이상의 L_{33}은 서로 같거나 상이할 수 있다.

[0137] 일 구현예에 따르면, 상기 R_{21} 및 R_{31}은 서로 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 아미노기; 카르복실산기; 티올기; 또는 중수소, 할로겐, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, 카르복실산기, 티올기, 에스테르 모이어티, 술폰산 에스테르 모이어티, 카보네이트 모이어티, 락톤 모이어티, 술톤 모이어티, 카르복실산 무수물 모이어티, C_1-C_{20}의 알킬기, C_1-C_{20}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{20}의 알콕시기, C_3-C_{20}의 시클로알킬기, C_3-C_{20}의 시클로알콕시기, C_6-C_{20}의 아릴기, 또는 이의 임의의 조합으로 치환 또는 비치환된, C_1-C_{20}의 알킬기, C_3-C_{20}의 시클로알킬기, 또는 C_6-C_{20}의 아릴기;일 수 있다.

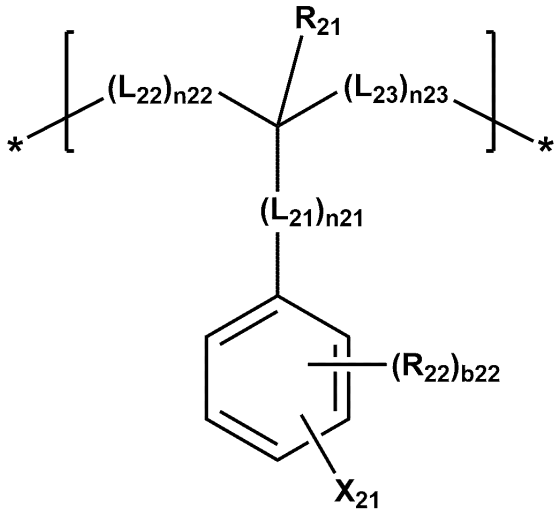
[0138] 예를 들어, 상기 R_{21} 및 R_{31}은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로겐, CH_3, CH_2F, CHF_2, CF_3, CH_2CH_3, $CHFCH_3$, $CHFCH_2F$, $CHFCHF_2$, $CHFCF_3$, CF_2CH_3, CF_2CH_2F, CF_2CHF_2 또는 CF_2CF_3일 수 있다.

[0139] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 2 중 X_{21}은 수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 카르복실산기; 티올기; 아미노기; 또는 할로겐, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 카르복실산기, O, C=O, C(=O)O, OC(=O), S(=O)O, OS(=O), 락톤 모이어티, 술톤 모이어티 및 카르복실산 무수물 모이어티 중에서 선택된 하나 이상의 극성 모이어티를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기일 수 있다.

[0140] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 2 중 X_{21}은 수소; 히드록시기; 또는 O를 함유하는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기일 수 있다.

[0141] 일 구현예에 따르면, 상기 제2반복 단위는 하기 화학식 2-1로 표시될 수 있다.

[0142] <화학식 2-1>



[0143]

[0144] 상기 화학식 2-1 중,

[0145] L_{21} 내지 L_{23}, n21 내지 n23, R_{21} 및 X_{21}에 대한 설명은 각각 화학식 2 중의 정의와 동일하고,

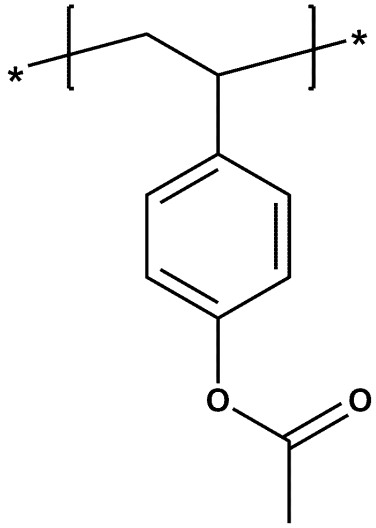
[0146] R_{22}는 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; C_1-C_{20}의 알콕시기; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{20}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기;이고,

[0147] b22는 1 내지 4의 정수이고,

[0148] *은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

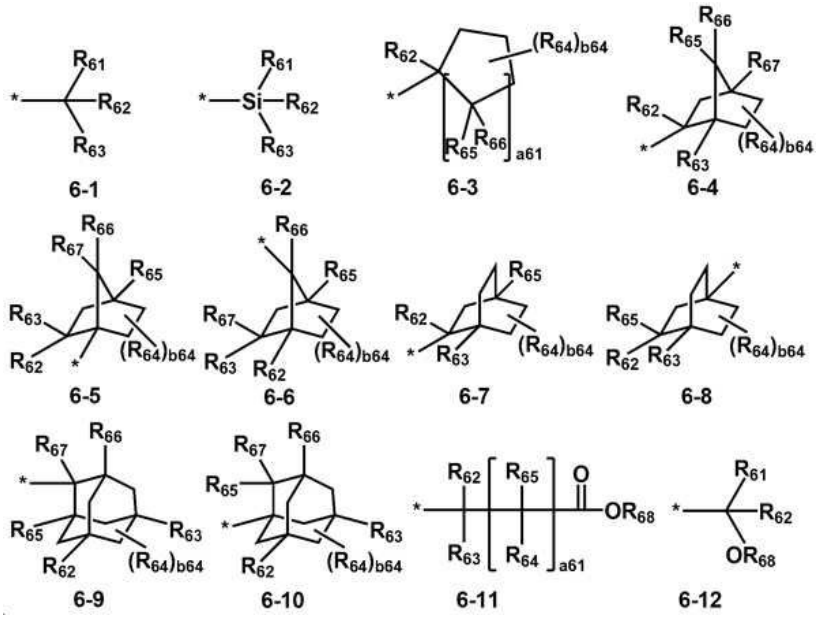
[0149] 일 구현예에 따르면, 상기 제2반복 단위는 하기 그룹 II 중에서 선택될 수 있다.

[0150] <그룹 II>



[0151]

[0152] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 3 중, X_{31}은 하기 화학식 6-1 내지 6-12 중 어느 하나로 표시된 그룹일 수 있다.



[0153]

[0154] 상기 화학식 6-1 내지 6-12 중,

[0155] a61은 0 내지 6의 정수 중에서 선택되고,

[0156] R_{61} 내지 R_{67}은 각각 독립적으로, 수소이거나, 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{20}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

[0157] R_{68}은 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{20}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

[0158] R_{61} 내지 R_{68} 중 인접한 2개의 기는 선택적으로 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

[0159] b64는 0 내지 6의 정수 중에서 선택되고,

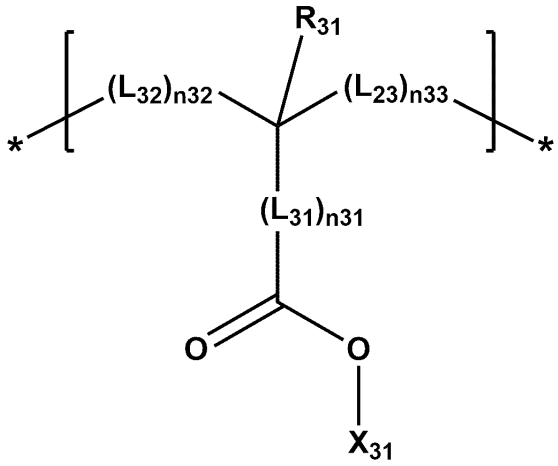
[0160] *는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0161] 예를 들어, 상기 화학식 3 중 X_{31}은 화학식 6-4 내지 6-10 중에서 선택될 수 있다.

[0162] 예를 들어, 상기 화학식 3 중 R_{61} 내지 R_{68} 중 인접한 2개의 기는 선택적으로 서로 결합하여 고리를 형성할 때, 산소(O), 카복실기(C=O), 에스테르기(COO) 등의 연결기를 통하여 고리를 형성할 수 있다.

[0163] 일 구현예에 따르면, 상기 제3반복 단위는 하기 화학식 3-1로 표시될 수 있다.

[0164] <화학식 3-1>

[0165] 

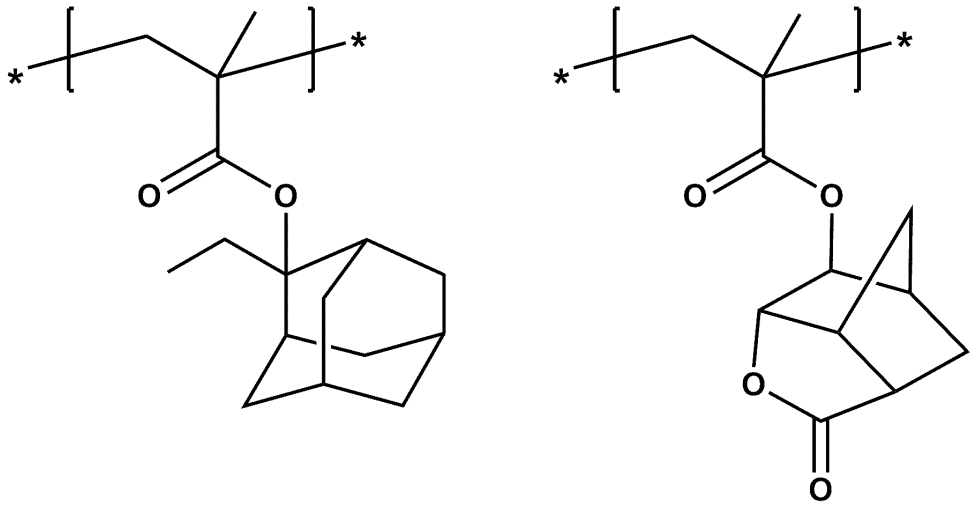
[0166] 상기 화학식 3-1 중,

[0167] L_{31} 내지 L_{33}, n31 내지 n33 및 R_{31}은 각각 상기 화학식 3의 정의와 동일하고,

[0168] *은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0169] 일 구현예에 따르면, 상기 제3반복 단위는 하기 그룹 III 중에서 선택될 수 있다.

[0170] <그룹 III>

[0171] 

[0172] 다른 구현예에 따르면, 상기 중합체는 상기 화학식 3으로 표시된 제3반복 단위를 포함하고, 상기 화학식 3으로 표시된 제4반복 단위를 더 포함하고, 상기 제3반복 단위와 상기 제4반복 단위는 서로 상이할 수 있다.

[0173] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 중합체는 상기 화학식 2로 표시된 제2반복 단위, 상기 화학식 3으로 표시된 제3반복 단위, 상기 화학식 3으로 표시된 제4반복 단위를 포함하고, 상기 제3반복 단위와 상기 제4반복 단위는 서로 상이할 수 있다.

[0174] 일 구현예에 따르면, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위를 1 내지 100 몰%, 구체적으로, 5 내지 100 몰%, 특히, 10 내지 100 몰% 포함할 수 있다.

[0175] 예를 들어, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위로 이루어질(consist of) 수 있다.

[0176] 일 구현예에 따르면, 상기 중합체는 상기 제2반복 단위를 0 내지 99 몰%, 구체적으로, 1 내지 99 몰%, 더욱 구체적으로, 10 내지 90 몰% 포함할 수 있다.

[0177] 일 구현예에 따르면, 상기 중합체는 상기 제3반복 단위를 0 내지 99 몰%, 구체적으로, 1 내지 99 몰%, 더욱 구체적으로, 10 내지 90 몰% 포함할 수 있다.

[0178] 일 구현예에 따르면, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위 및 상기 제2반복 단위로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위를 1 내지 99 몰%, 구체적으로, 10 내지 90 몰% 포함하고, 상기 제2반복 단위를 1 내지 99 몰%, 구체적으로, 10 내지 90 몰% 포함할 수 있다.

[0179] 일 구현예에 따르면, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위 및 상기 제3반복 단위로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위를 1 내지 99 몰%, 구체적으로, 10 내지 90 몰% 포함하고, 상기 제3반복 단위를 1 내지 99 몰%, 구체적으로, 10 내지 90 몰% 포함할 수 있다.

[0180] 일 구현예에 따르면, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위, 상기 제2반복 단위 및 상기 제3반복 단위로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위를 1 내지 98 몰%, 구체적으로, 5 내지 90 몰% 포함하고, 상기 제2반복 단위를 1 내지 98 몰%, 구체적으로, 5 내지 90 몰% 포함하고, 상기 제3반복 단위를 1 내지 98 몰%, 구체적으로, 5 내지 90 몰% 포함할 수 있다.

[0181] 일 구현예에 따르면, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위, 상기 제3반복 단위 및 상기 제4반복 단위로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위를 1 내지 98 몰%, 구체적으로, 5 내지 90 몰% 포함하고, 상기 제3반복 단위를 1 내지 98 몰%, 구체적으로, 5 내지 90 몰% 포함하고, 상기 제4반복 단위를 1 내지 98 몰%, 구체적으로, 5 내지 90 몰% 포함할 수 있다.

[0182] 일 구현예에 따르면, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위, 상기 제2반복 단위, 상기 제3반복 단위 및 상기 제4반복 단위로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체는 상기 제1반복 단위를 1 내지 98 몰%, 구체적으로, 5 내지 90 몰% 포함하고, 상기 제2반복 단위를 1 내지 98 몰%, 구체적으로, 5 내지 90 몰% 포함하고, 상기 제3반복 단위를 1 내지 98 몰%, 구체적으로, 5 내지 90 몰% 포함하고, 상기 제4반복 단위를 1 내지 98 몰%, 구체적으로, 5 내지 90 몰% 포함할 수 있다.

[0183] 상기 중합체는 테트라하이드로퓨란 용제 및 폴리스티렌을 표준 물질로서 사용하는 겔투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000 내지 500,000, 구체적으로, 3,000 내지 100,000, 더욱 구체적으로, 5,000 내지 50,000일 수 있다.

[0184] 상기 중합체의 다분산 지수(PDI: Mw/Mn)는 1.0 내지 3.0, 구체적으로, 1.0 내지 2.5일 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 이물질이 패턴 상에 잔류할 가능성이 낮아지거나, 또는 패턴 프로 파일의 열화를 최소화할 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트 조성물이 미세 패턴을 형성하는데 더 적합해질 수 있다

[0185] 통상적으로, EUV(13.5nm)는 ArF 이머젼(immersion) 광원과 비교하여 낮은 광자수를 갖기 때문에, 노광량(exposure dose)이 낮을수록 EUV 광원에 의해 노광된 영역과 노광되지 않은 비노광 영역 간의 경계 영역에 노이즈가 현저히 증가한다. EUV 광원에 의한 리소그래피 공정의 경우, 이를 보완하기 위해서는 동일한 광량의 다른 광원에 의한 리소그래피 공정과 비교하여 더 많은 함량의 광산 발생제를 사용해야 한다. 그러나 레지스트 조성물이 고함량의 광산 발생제를 포함하는 경우 베이스 수지의 유리전이온도(Tg)가 변할 수 있고, 열 안정성이 저하될 수 있다. 또한, EUV 광원에 의한 리소그래피 공정 중에 잔존하는 광산 발생제로 인해 형성된 레지스트 패턴들의 해상도가 저하될 수 있다.

[0186] 상기 화학식 1로 표시되는 제1반복 단위를 포함하는 중합체는 고에너지선, 특히 EUV 광원에 의해 전자를 생성할 수 있는 반면, 광산발생제는 EUV 광원을 직접 흡수할 수 없다. 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 제1반복 단위를 포함하는 중합체는 고에너지선에 의해 이온화되어 라디칼 양이온 및 전자가 생성할 수 있다. 이어서, 상기 전자가 주위 분자들에 의해 에너지의 일부를 잃게 된 후에, 광산 발생제와 반응하고, 상기 광산 발생제로부터 산이 생성될 수 있다.

[0187] 즉, 상기 화학식 1로 표시된 제1반복 단위를 포함한 중합체는 노광 단계에서 빛에 의해 발생한 산(acid)에 의해서 중합체의 극성(polarity)가 변할 뿐만 아니라 빛에 의해서도 직접적으로 중합체의 극성이 변할 수 있으므로, 빛에 대한 민감도(sensitivity)가 상당히 높다. 따라서, 이를 포함하는 레지스트 조성물은 상대적으로 적은 광

량에서도 산이 생성될 수 있어, 이로부터 얻어진 레지스트 패턴들의 해상도가 향상될 수 있다.

[0188] **[레지스트 조성물]**

[0189] 다른 측면에 따르면, 상술한 중합체, 광산 발생제, 광분해켄처, 첨가제 및 유기 용매를 포함하는 레지스트 조성물이 제공된다. 상기 레지스트 조성물은 향상된 향상된 현상성 및/또는 향상된 해상도 등의 특성을 가질 수 있다.

[0190] 상기 레지스트 조성물은 고에너지선의 노광에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화한다. 상기 레지스트 조성물은 레지스트막 노광부가 용해 제거되어 포지티브형 레지스트 패턴을 형성하는 포지티브형 레지스트 조성물일 수도 있고, 레지스트막 미노광부가 용해 제거되어 네가티브형 레지스트 패턴을 형성하는 네가티브형 레지스트 조성물일 수도 있다. 또한, 일 실시예에 따른 레지스트 조성물은 레지스트 패턴 형성시의 현상 처리에 알칼리 현상액을 이용하는 알칼리 현상 프로세스용일 수도 있고, 그 현상 처리에 유기 용매를 포함하는 현상액(이하, 유기 현상액이라고도 함)을 이용하는 용제 현상 프로세스용일 수도 있다.

[0191] 상기 중합체는 상기 레지스트 조성물 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 80 중량부로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체의 함량은 상기 레지스트 조성물 100 중량부당 0.05 중량부 내지 70 중량부, 0.1 중량부 내지 50 중량부, 0.5 중량부 내지 40 중량부, 1 중량부 내지 20 중량부, 또는 2 중량부 내지 10 중량부일 수 있다.

[0192] 상술한 범위를 만족하면, 적절한 수준으로 증감제 기능이 발휘되고, 임의의 성능 손실, 예컨대 감도의 저하 및/또는 용해성 부족으로 인한 이물 입자의 형성이 저감될 수 있다.

[0193] 중합체는 상술한 바와 같으므로, 이하에서는 광산 발생제, 유기 용매 및 필요에 따라 함유되는 켄처, 베이스 수지 등의 임의 성분에 대해 설명한다.

[0194] <광산 발생제>

[0195] 상기 광산 발생제는 고에너지선, 예컨대, UV, DUV, EB, EUV, X 선, α선, γ선 등에 노광시 산을 발생시킬 수 있는 임의의 화합물일 수 있다.

[0196] 상기 광산 발생제는 술포늄염, 요오드늄염, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0197] 일 실시예에 있어서, 상기 광산 발생제는 하기 화학식 7로 표시될 수 있다:

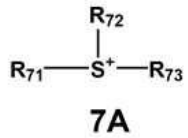
[0198] <화학식 7>

[0199] B_{71}^{+} A_{71}^{-}

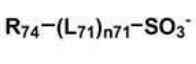
[0200] 상기 화학식 7 중,

[0201] B_{71}^{+}는 하기 화학식 7A로 표시되고, A_{71}^{-}는 하기 화학식 7B 내지 7D 중 어느 하나로 표시되고,

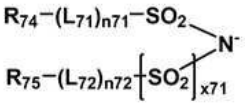
[0202] B_{71}^{+} 및 A_{71}^{-}은 선택적으로, 탄소-탄소 공유 결합을 통해 연결될 수 있고;



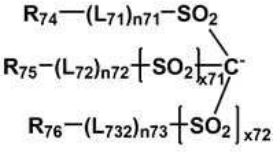
7A



7B



7C



7D

[0203]

[0204] 상기 화학식 7A 내지 7D 중,

[0205] L_{71} 내지 L_{73}은 각각 독립적으로, 단일 결합 또는 CRR'이고,

[0206] R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 히드록시기, C_1-C_{30}의 알킬기, C_1-C_{30}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{30}의 알콕시기, C_3-C_{30}의 시클로알킬기 또는 C_3-C_{30}의 시클로알콕시기이고,

[0207] n71 내지 n73은 각각 독립적으로, 1, 2 또는 3이고,

[0208] x71 및 x72는 각각 독립적으로, 0 또는 1이고,

[0209] R_{71} 내지 R_{73}는 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

[0210] R_{71} 내지 R_{73} 중 인접한 2개는 선택적으로 서로 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있고,

[0211] R_{74} 내지 R_{76}은 각각 독립적으로, 수소; 할로겐; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이다.

[0212] 예를 들어, 상기 화학식 7 중, B_{71}^{+}는 상기 화학식 7A로 표시되고, A_{71}^{-}는 상기 화학식 7B로 표시될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 7A 중, R_{71} 내지 R_{73}는 각각 페닐기일 수 있다.

[0213] 상기 광산 발생제는 상기 폴리머 100 중량부에 대하여 0.01 내지 40 중량부, 0.1 내지 40 중량부, 0.1 내지 20 중량부 포함될 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 적절한 해상성이 달성될 수 있고, 현상 후 또는 스트리핑 도중의 이물질 입자와 관련된 문제가 저감될 수 있다.

[0214] 상기 광산 발생제는 1종이 사용될 수도 있고, 서로 상이한 2종 이상이 혼합되어 사용될 수도 있다.

[0215] <유기 용매>

[0216] 상기 레지스트 조성물에 포함되는 유기 용매는 폴리머, 광산 발생제 및 필요에 따라 함유되는 켄처 등의 임의 성분 등을 용해 또는 분산 가능한 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 상기 유기 용매는 1종이 사용될 수도 있고, 서로 다른 2 종 이상이 조합되어 사용될 수도 있다. 또한, 물과 유기 용매가 혼합된 혼합 용매를 사용할 수도 있다.

[0217] 유기 용매의 예로는, 예컨대, 알콜계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 아미드계 용매, 에스테르계 용매, 술폭시드계 용매, 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.

[0218] 보다 구체적으로 알콜계 용매로는, 예컨대, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, 2-메틸부탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시 부탄올, n-헥산올, 2-메틸펜탄올, sec-헥산올, 2-에틸부탄올, 4-메틸-2-펜탄올(MIBC), sec-헵탄올, 3-헵탄올, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, sec-옥탄올, n-노닐알콜, 2,6-디메틸-4-헵탄올, n-데칸올, sec-운데실 알콜, 트리메틸노닐 알콜, sec-테트라데실 알콜, sec-헵타데실 알콜, 퍼퓨릴(furfuryl) 알콜, 페놀, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 3,3,5-트리메틸시클로헥산올, 벤질 알콜, 디아세톤 알코올 등의 모노알콜계 용매; 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-부틸렌 글리콜, 2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,5-헥산디올, 2,4-헵탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 등의 다가 알콜계 용매; 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노프로필에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 에틸렌글리콜 모노헥실에테르, 에틸렌글리콜 모노페닐에테르, 에틸렌글리콜 모노-2-에틸부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노헥실 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르 등의 다가 알콜 함유 에테르계 용매 등을 들 수 있다.

[0219] 에테르계 용매로는, 예컨대, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르 등의 디알킬에테르계 용매; 테트라히드로퓨란, 테트라히드로피란 등의 환상 에테르계 용매; 디페닐에테르, 아니솔 등의 방향환 함유 에테르계 용매 등을 들 수 있다.

[0220] 케톤계 용매로는, 예컨대, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-펜틸케톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 2-헵타논, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디이소부틸케톤, 트리메틸노나논 등의 쇄상 케톤계 용매; 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 메틸시클로헥사논 등의 환상 케톤계 용매; 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 아세트페논 등을 들 수 있다.

[0221] 아미드계 용매로는, 예컨대, N,N'-디메틸이미다졸리디논, N-메틸-2-피롤리돈 등의 환상 아미드계 용매; N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드 등의 쇄상 아미드계 용매 등을 들 수 있다.

[0222] 에스테르계 용매로는, 예컨대, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, sec-부틸 아세테이트, T-부틸 아세테이트, n-펜틸 아세테이트, 이소펜틸 아세테이트, sec-펜틸 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 메틸펜틸 아세테이트, 2-에틸부틸 아세테이트, 2-에틸헥실 아세테이트, 벤질 아세테이트, 시클로헥실 아세테이트, 메틸시클로헥실 아세테이트, n-노닐 아세테이트 등의 아세테이트 에스테르계 용매; 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노-n-부틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트 등의 다가 알콜 함유 에테르카르복실레이트계 용매; γ-부티로락톤, δ-발레로락톤 등의 락톤계 용매; 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 등의 카보네이트계 용매; 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, n-부틸 락테이트, n-아밀 락테이트 등의 락테이트 에스테르계 용매; 글리콜디아세테이트, 메톡시트리글리콜 아세테이트, 프로피온산 에틸, 프로피온산 n-부틸, 프로피온산 이소아밀, 디에틸옥살레이트, 디-n-부틸옥살레이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 말론산 디에틸, 프탈산 디메틸, 프탈산 디에틸 등을 들 수 있다.

[0223] 술폭시드계 용매로는, 예컨대, 디메틸술폭시드, 디에틸술폭시드 등을 들 수 있다.

[0224] 탄화수소계 용매로는, 예컨대, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, 2,2,4-트리메틸 펜탄, n-옥탄, 이소옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 메틸에틸벤젠, n-프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 디에틸벤젠, 이소부틸벤젠, 트리에틸벤젠, 디이소프로필벤젠, n-아밀나프탈렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.

[0225] 구체적으로, 상기 유기 용매는 알콜계 용매, 아미드계 용매, 에스테르계 용매, 술폭시드계 용매 및 이들의 임의의 조합 중에서 선택될 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 에틸 락테이트, 디메틸술폭시드 및 이들의 임의의 조합 중에서 선택될 수 있다.

[0226] 한편, 상기 유기 용매는 아세탈 형태의 산 불안정성 기가 사용되는 경우, 아세탈의 탈보호 반응을 가속화하기 위해서 고비점의 알코올, 예컨대 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세롤, 1,4-부탄디올, 또는 1,3-부탄디올이 더 첨가될 수 있다.

[0227] 상기 유기 용매는 상기 폴리머 100 중량부에 대하여, 200 내지 5,000 중량부, 500 내지 4,000 중량부, 또는 1,000 내지 3,000 중량부 사용될 수 있다.

[0228] <켄처>

[0229] 상기 레지스트 조성물은 켄처를 더 포함할 수 있다.

[0230] 상기 켄처는 광산 발생제로부터 발생하는 산보다 산성도가 약산 산을 발생시키는 염일 수 있다.

[0231] 상기 켄처는 암모늄염, 설포늄염, 요오드늄염, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0232] 일 실시예에 있어서, 상기 켄처는 하기 화학식 8로 표시될 수 있다:

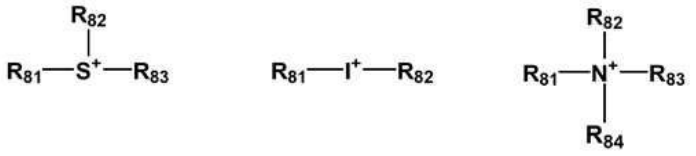
[0233] <화학식 8>

[0234] $B_{81}^{+}\ A_{81}^{-}$

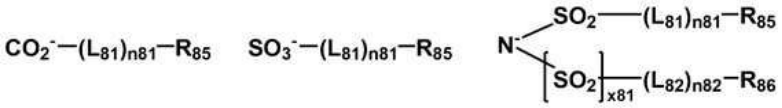
[0235] 상기 화학식 8 중,

[0236] B_{81}^{+}는 하기 화학식 8A 내지 8C 중 어느 하나로 표시되고, A_{81}^{-}는 하기 화학식 8D 내지 8F 중 어느 하나로 표시되고,

[0237] B_{81}^{+} 및 A_{81}^{-}은 선택적으로, 탄소-탄소 공유 결합을 통해 연결될 수 있고;



8A 8B 8C



8D 8E 8F

[0238]

[0239] 상기 화학식 8A 내지 8F 중,

[0240] L_{81} 및 L_{82}은 각각 독립적으로, 단일 결합 또는 CRR'이고,

[0241] R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 히드록시기, C_1-C_{30}의 알킬기, C_1-C_{30}의 할로겐화 알킬기, C_1-C_{30}의 알콕시기, C_3-C_{30}의 시클로알킬기 또는 C_3-C_{30}의 시클로알콕시기이고,

[0242] n81 및 n82는 각각 독립적으로, 1, 2 또는 3이고,

[0243] x81은 0 또는 1이고,

[0244] R_{81} 내지 R_{84}는 각각 독립적으로, 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

[0245] R_{81} 내지 R_{84} 중 인접한 2개는 선택적으로 서로 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있고,

[0246] R_{85} 및 R_{86}은 수소; 할로겐; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이다.

[0247] 상기 켄처는 상기 폴리머 100 중량부에 대하여 0 내지 10 중량부, 0.05 내지 5 중량부, 또는 0.1 내지 3 중량부 포함될 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 적절한 해상성이 달성될 수 있고, 현상 후 또는 스트리핑 도중의 이물질 입자와 관련된 문제가 저감될 수 있다.

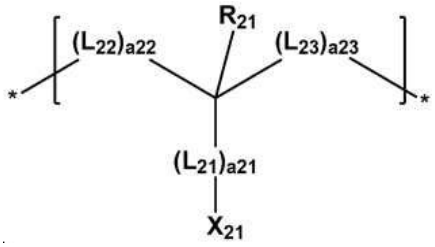
[0248] 상기 켄처는 1종이 사용될 수도 있고, 서로 상이한 2종 이상이 혼합되어 사용될 수도 있다.

[0249] <베이스 수지>

[0250] 상기 레지스트 조성물은 상기 중합체와 상이한 베이스 수지를 더 포함할 수 있다.

[0251] 상기 베이스 수지는 하기 화학식 20로 표시되는, 산 불안정성 기를 함유하는 반복 단위를 포함할 수 있다:

[0252] <화학식 20>



[0253]

[0254] 상기 화학식 20 중,

[0255] L_{21} 내지 L_{23}은 각각 독립적으로, 단일 결합; O; S; C(=O); C(=O)O; OC(=O); C(=O)NH; NHC(=O); 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 2가 탄화수소기이고,

[0256] a21 내지 a23은 각각 독립적으로, 1 내지 4의 정수이고,

[0257] R_{21}는 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 아미노기; 카르복실산기; 티올기; 에스테르 모이어티; 술폰산 에스테르 모이어티; 카보네이트 모이어티; 락톤 모이어티; 술톤 모이어티; 카르복실산 무수물 모이어티; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

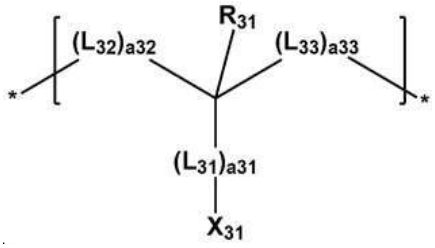
[0258] X_{21}은 산 불안정성 기(acid labile group)이고,

[0259] *은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0260] 상기 화학식 20으로 표시되는 반복 단위를 포함하는 베이스 수지는, 산의 작용 하에서 분해되어 카르복실기를 생성하고, 이로써 알칼리 가용성으로 전환된다.

[0261] 상기 베이스 수지는 상기 화학식 20으로 표시되는 반복 단위 외에, 하기 화학식 30으로 표시되는 반복 단위를 더 포함할 수 있다:

[0262] <화학식 30>



[0263]

[0264] 상기 화학식 30 중,

[0265] L_{31} 내지 L_{33}은 각각 독립적으로, 단일 결합; O; S; C(=O); C(=O)O; OC(=O); C(=O)NH; NHC(=O); 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 2가 탄화수소기이고,

[0266] a31 내지 a33은 각각 독립적으로, 1 내지 4의 정수이고,

[0267] R_{31}는 수소; 중수소; 할로겐; 시아노기; 히드록시기; 아미노기; 카르복실산기; 티올기; 에스테르 모이어티; 술폰산 에스테르 모이어티; 카보네이트 모이어티; 락톤 모이어티; 술톤 모이어티; 카르복실산 무수물 모이어티; 또는 헤테로 원자를 선택적으로 함유할 수 있는 C_1-C_{30}의 선형, 분지형 또는 환형 1가 탄화수소기이고,

[0268] X_{31}은 비-산 불안정성 기(non-acid labile group)이고,

[0269] *은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0270] 예를 들어, ArF 리소그래피 공정에서는 X_{31}이 락톤 고리를 극성 모이어티로서 함유할 수 있고, KrF, EB 및 EUV 리소그래피 공정에서는 X_{31}이 페놀일 수 있다.

[0271] 일 실시예에 있어서, 상기 베이스 수지는 음이온 및/또는 양이온을 포함하는 모이어티를 더 포함할 수도 있다. 예를 들어, 상기 베이스 수지는 광산 발생제 및/또는 켄처가 측쇄에 결합하도록 유도된 모이어티를 더 포함할 수도 있다.

[0272] 상기 베이스 수지는 테트라하이드로퓨란 용제 및 폴리스티렌을 표준 물질로서 사용하는 겔투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000 내지 500,000, 구체적으로, 3,000 내지 100,000일 수 있다.

[0273] 상기 베이스 수지의 다분산 지수(PDI: Mw/Mn)는 1.0 내지 3.0, 구체적으로, 1.0 내지 2.0일 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 이물질이 패턴 상에 잔류할 가능성이 낮아지거나, 또는 패턴 프로 파일의 열화를 최소화할 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트 조성물이 미세 패턴을 형성하는데 더 적합해질 수 있다.

[0274] 상기 베이스 수지는 임의의 적절한 방법에 의해 제조될 수 있고, 예를 들어, 불포화 결합 함유 모노머(들)를 유기 용제에 용해시킨 후, 라디칼 개시제 하에서 열중합함으로써 제조될 수 있다.

[0275] 상기 베이스 수지에 있어서, 각 모노머로부터 유래된 각 반복 단위의 몰 분율(몰%)은 하기와 같으나, 이에 한정되지 않는다:

[0276] i) 상기 화학식 20로 표시되는 반복 단위를 1 내지 60 몰%, 구체적으로, 5 내지 50 몰%, 더욱 구체적으로, 10 내지 50 몰% 포함;

[0277] ii) 상기 화학식 30로 표시되는 반복 단위를 40 내지 99 몰%, 구체적으로, 50 내지 95 몰%, 더욱 구체적으로, 50 내지 90 몰% 포함.

[0278] 상기 베이스 수지는 단독 중합체이거나, 조성, 중량 평균 분자량 및/또는 다분산 지수가 상이한 2 종 이상의 중합체의 혼합물을 포함할 수도 있다.

[0279] <임의 성분>

[0280] 상기 레지스트 조성물은 필요에 따라, 계면활성제, 가교제, 레벨링제, 착색제 또는 이들의 임의의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0281] 상기 레지스트 조성물은 도포성, 현상성 등을 향상시키기 위하여 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 계면 활성제의 구체예로는, 예컨대, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 n-옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 n-노닐페닐 에테르, 폴리에틸렌글리콜 디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜 디스테아레이트 등의 비이온계 계면 활성제 등을 들 수 있다. 계면 활성제는 시판품을 이용할 수도 있고, 합성품을 이용할 수도 있다. 계면 활성제의 시판품의 예로는, 예컨대, KP341(신에츠 화학공업 주식회사 제품), 폴리플로우 No.75, 폴리플로우 No.95(이상, 교에이샤 화학 주식회사 제품), 에프톱 EF301, 에프톱 EF303, 에프톱 EF352(이상, 미스비시 메트리얼 전자화성 주식회사 제품), MEGAFACE(등록상표) F171, MEGAFACE F173, R40, R41, R43(이상, DIC 주식회사 제품), Fluorad(등록상표) FC430, Fluorad FC431(이상, 3M사 제품), AsahiGuard AG710(AGC 주식회사 제품), Surflon(등록상표) S-382, Surflon SC-101, Surflon SC-102, Surflon SC-103, Surflon SC-104, Surflon SC-105, Surflon SC-106(이상, AGC 세이미 케미칼 주식회사 제품) 등을 들 수 있다.

[0282] 상기 계면활성제는 상기 폴리머 100 중량부에 대하여, 0 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.

[0283] 상기 계면활성제는 1종이 사용될 수도 있고, 서로 상이한 2종 이상이 혼합되어 사용될 수도 있다.

[0284] 상기 레지스트 조성물의 제조 방법은, 특별히 제한되지 않으며, 예컨대, 폴리머, 광산 발생제 및 필요에 따라 첨가되는 임의 성분을 유기 용매 중에서 혼합하는 방법을 사용할 수 있다. 혼합시의 온도나 시간은 특별히 제한되지 않는다. 필요에 따라 혼합 후에 여과를 실시할 수 있다.

[0285] **[패턴 형성 방법]**

[0286] 이하에서는, 도 1 및 2를 참조하여 예시적인 실시예들에 따른 따른 패턴 형성 방법을 더욱 상세하게 설명한다. 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 패턴 형성 방법을 나타낸 순서도이고, 도 2A 내지 도 2C는 예시적인 실시예들에 따른 패턴 형성 방법을 나타낸 측단면도이다. 이하에서는 네거티브톤 레지스트 조성물을 이용한 패턴 형성 방법을 일 예시로서 구체적으로 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0287] 도 1을 참조하면, 패턴 형성 방법은 레지스트 조성물을 도포하여 레지스트막을 형성하는 단계(S101), 고에너지선으로 상기 레지스트막의 적어도 일부를 노광하는 단계(S102) 및 현상액을 이용하여 노광된 레지스트막을 현상

하는 단계(S103)를 포함한다. 상기 단계들은 필요에 따라 생략될 수도 있고, 순서를 바꾸어 수행될 수도 있다.

[0288] 먼저 기판(100)을 준비한다. 기판(100)은 예를 들면, 실리콘 기판, 게르마늄 기판 등과 같은 반도체 기판, 유리, 석영, 세라믹, 구리 등을 사용할 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 기판(100)은 GaP, GaAs, GaSb 등과 같은 III -V족 화합물을 포함할 수도 있다.

[0289] 기판(100)에 레지스트 조성물을 원하는 두께로 구체적으로 코팅 방법에 의해 도포하여 레지스트막(110)을 형성할 수 있다. 필요에 따라, 상기 레지스트막(110)에 잔존하는 유기 용매를 제거하기 위하여 가열(프리베이크(PB) 또는 포스트 어닐링 베이크(PAB)라고 함)할 수도 있다.

[0290] 코팅 방법은 스핀 코팅, 딥핑, 롤러 코팅 또는 다른 일반적인 코팅 방법을 사용할 수 있다. 이들 중에서 특히 스핀 코팅을 사용할 수 있고, 레지스트 조성물의 점도, 농도 및/또는 스핀 속도를 조절하여 원하는 두께의 레지스트막(110)을 형성할 수 있다. 구체적으로, 레지스트막(110)의 두께는 10 nm 내지 300 nm일 수 있다. 더욱 구체적으로, 레지스트막(110)의 두께는 30 nm 내지 200 nm일 수 있다.

[0291] 프리베이크의 온도의 하한은 60℃ 이상, 구체적으로, 80℃ 이상일 수 있다. 또한, 프리베이크의 온도의 상한은, 150℃ 이하, 구체적으로 140℃ 이하일 수 있다. 프리베이크의 시간의 하한은 5초 이상, 구체적으로 10초 이상일 수 있다. 프리베이크의 시간의 상한은 600초 이하, 구체적으로 300초 이하일 수 있다.

[0292] 기판(100)에 레지스트 조성물을 도포하기 전에, 기판(100) 상에 식각 대상막(미도시)을 더 형성할 수도 있다. 상기 식각 대상막은 레지스트 패턴으로부터 이미지가 전사되어 소정의 패턴으로 변환되는 층을 의미할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 식각 대상막은 예를 들어, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 실리콘 산질화물과 같은 절연 물질을 포함하도록 형성될 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 상기 식각 대상막은 금속, 금속 질화물, 금속 실리사이드, 금속 실리사이드 질화막과 같은 도전 물질을 포함하도록 형성될 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 상기 식각 대상막은 폴리 실리콘과 같은 반도체 물질을 포함하도록 형성될 수 있다.

[0293] 일 실시예에 있어서, 레지스트의 효율을 최대한 발휘할 수 있도록 기판(100) 상에 반사 방지막을 더 형성할 수도 있다. 상기 반사 방지막은 유기계 또는 무기계 반사 방지막일 수 있다.

[0294] 일 실시예에 있어서, 공정 중에 포함되는 알칼리성 불순물 등의 영향을 저감시키기 위하여 레지스트막(100) 상에 보호막을 더 마련할 수도 있다. 또한, 액침 노광을 실시하는 경우에는, 액침 매체와 레지스트막(100)과의 직접적인 접촉을 피하기 위해, 예컨대, 레지스트막(100) 상에 액침용 보호막을 설치할 수도 있다.

[0295] 다음으로, 고에너지선으로 레지스트막(110)의 적어도 일부를 노광할 수 있다. 예를 들어, 마스크(120)를 통과한 고에너지선이 레지스트막(110)의 적어도 일부에 조사될 수 있다. 이로 인해, 레지스트막(110)은 노광부(111)와 비노광부(112)를 가질 수 있다.

[0296] 상기 노광하는 단계 중, 상기 폴리머가 이온화되어 라디칼 양이온 및 전자가 생성될 수 있다.

[0297] 이 노광은 경우에 따라서는, 물 등의 액체를 매체로 하여, 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 고에너지선을 조사함으로써 수행된다. 상기 고에너지선으로는, 예컨대, 자외선, 원자외선, 초자외선(EUV, 파장 13.5 nm), X선, γ선 등의 전자파; 전자선(EB), α선 등의 하전 입자선 등을 들 수 있다. 이들 고에너지선을 조사하는 것을 총칭하여 "노광"이라고 할 수 있다.

[0298] 노광 광원으로는, KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm), F_2 엑시머 레이저(파장 157 nm)와 같은 자외 영역의 레이저 광을 방사하는 것, 고체 레이저 광원(YAG 또는 반도체 레이저 등)으로부터의 레이저 광을 파장 변환하여 원자외 영역 또는 진공자외 영역의 고조파 레이저 광을 방사하는 것, 전자선이나 초자외선(EUV)을 조사하는 것 등 다양한 것을 이용할 수 있다. 노광시, 통상 원하는 패턴에 해당하는 마스크를 통해 노광이 행해지나, 노광 광원이 전자선인 경우는 마스크를 이용하지 않고 직접 묘화에 의해 노광할 수도 있다.

[0299] 고에너지선 적산선량은, 예컨대, 고에너지선으로서 초자외선을 사용하는 경우, 적산선량은 2000 mJ/cm^2 이하, 구체적으로 500 mJ/cm^2 이하일 수 있다. 또한, 고에너지선으로서 전자선을 사용하는 경우, 적산선량은 5000 $\mu C/cm^2$ 이하, 구체적으로, 1000 $\mu C/cm^2$ 이하일 수 있다.

[0300] 또한, 노광 후에 포스트 익스포저 베이크(PEB)를 수행할 수 있다. PEB의 온도의 하한은 50℃ 이상, 구체적으로 80℃ 이상일 수 있다. PEB의 온도의 상한은 180℃ 이하, 구체적으로 130℃ 이하일 수 있다. PEB 시간의 하한은,

5초 이상, 구체적으로, 10초 이상일 수 있다. PEB의 시간의 상한은 600초 이하, 구체적으로, 300초 이하일 수 있다.

[0301] 다음으로, 현상액을 이용하여 노광된 레지스트막(110)을 현상할 수 있다. 노광부(111)는 현상액에 의해 씻겨 나가지 않고 남아있고, 비노광부(112)는 현상액에 의해서 씻겨 나갈 수 있다.

[0302] 현상액으로는, 알칼리 현상액, 유기 용매를 포함하는 현상액(이하, "유기 현상액"이라고도 함) 등을 들 수 있다. 현상 방법으로는, 디핑법, 퍼들법, 스프레이법, 다이나믹 투여법 등을 들 수 있다. 현상 온도는, 예컨대, 5℃ 이상 내지 60℃ 이하일 수 있고, 현상 시간은, 예컨대, 5초 이상 내지 300초 이하일 수 있다.

[0303] 알칼리 현상액으로는, 예컨대, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산나트륨, 규산 나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필 아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸 암모늄 수산화물(TMAH), 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]-7-운데센(DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨(DBN) 등의 알칼리성 화합물의 1종 이상을 용해한 알칼리성 수용액 등을 들 수 있다. 알칼리 현상액에는, 계면 활성제가 더 포함될 수도 있다.

[0304] 알칼리 현상액 중의 알칼리성 화합물 함유량의 하한은 0.1 질량% 이상일 수 있고, 구체적으로, 0.5 질량% 이상, 더욱 구체적으로, 1 질량% 이상일 수 있다. 또한, 알칼리 현상액 중의 알칼리성 화합물의 함유량의 상한은 20 질량% 이하일 수 있고, 구체적으로, 10 질량% 이하, 더욱 구체적으로, 5 질량% 이하일 수 있다.

[0305] 현상 후 레지스트 패턴을 초순수로 세정하고, 이어서, 기판 및 패턴 상에 남은 물을 제거할 수 있다.

[0306] 유기 현상액에 포함되는 유기 용매로서, 예컨대, 상기 [레지스트 조성물]의 <유기 용매>의 파트에서 예시한 유기 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0307] 유기 현상액에 있어서의 유기 용매 함유량의 하한으로는, 80 질량% 이상, 구체적으로, 90 질량% 이상, 더욱 구체적으로, 95 질량% 이상, 특히 99 질량% 이상일 수 있다.

[0308] 유기 현상액에는 계면 활성제가 포함될 수도 있다. 또한, 유기 현상액에는 미량의 수분이 포함될 수도 있다. 또한, 현상시, 유기 현상액과는 다른 종류의 용제로 치환함으로써, 현상을 정지할 수도 있다.

[0309] 현상 후의 레지스트 패턴을 더 세정할 수 있다. 세정액으로는 초순수, 린스액 등을 사용할 수 있다. 린스액으로는, 레지스트 패턴을 용해하지 않는 것이라면 특별히 제한은 없으며, 일반적인 유기 용매를 포함하는 용액을 사용할 수 있다. 예를 들어 린스액은 알콜계 용매 또는 에스테르계 용매일 수 있다. 세정 후에, 기판 및 패턴 상에 남은 린스액을 제거할 수 있다. 또한, 초순수를 사용하였을 때는, 기판 및 패턴 상에 남은 물을 제거할 수 있다.

[0310] 또한, 현상액은 1종 단독, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0311] 상술한 바와 같이 레지스트 패턴을 형성한 후, 에칭함으로써 패턴 배선 기판을 얻을 수 있다. 에칭의 방법은 플라스마 가스를 사용하는 드라이 에칭, 및 알칼리 용액, 염화 제2동 용액, 염화 제2철 용액 등에 의한 웨트 에칭 등 공지된 방법으로 실시할 수 있다.

[0312] 레지스트 패턴을 형성한 후, 도금을 실시할 수도 있다. 도금법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 동 도금, 땜납 도금, 니켈 도금, 금 도금 등이 있다.

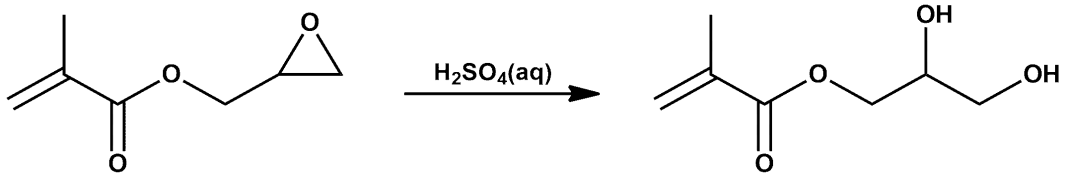
[0313] 에칭 후의 잔존 레지스트 패턴은 유기 용매로 박리할 수 있다. 이러한 유기 용매의 예로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, PGMEA(프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트), PGME(프로필렌 글리콜 모노메틸에테르), EL(유산 에틸) 등을 들 수 있다. 박리 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 침지 방법, 스프레이 방식 등을 들 수 있다. 또한, 레지스트 패턴이 형성된 배선 기판은 다층 배선 기판일 수도 있고, 소직경 관통공을 가지고 있을 수도 있다.

[0314] 일 실시예에 있어서, 배선 기판은 레지스트 패턴 형성 후, 금속을 진공 중에서 증착하고, 그 후 레지스트 패턴을 용액으로 녹이는 방법, 즉 리프트 오프법에 의해 형성할 수도 있다.

[0315] 본 발명을 이하의 실시예 및 비교예를 이용하여 더욱 상세히 설명하겠지만, 본 발명의 기술적 범위가 이하의 실시예에만 제한되는 것은 아니다.

[0316] **[실시예]**

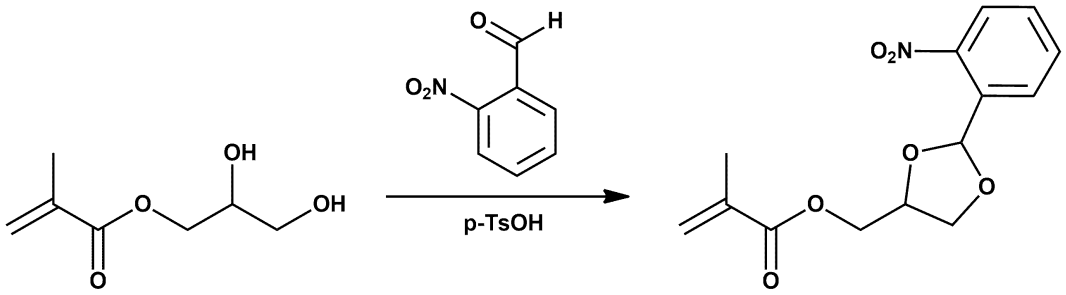
[0317] **합성예 1. 2,3-dihydroxypropyl methacrylate 합성**

[0318] 

[0319] Glycidyl methacrylate 14.49 g을 25 mL THF와 섞은 용액을 ice bath에 위치시켜 차갑게 만들어 준 뒤, 2 M H_2SO_4 수용액 125 Ml를 한 방울씩 적가하고, 상온에서 7시간 동안 교반하였다.

[0320] THF 용매를 evaporator를 이용하여 제거한 후, DCM(dichloromethane) 100 mL를 넣어 추출하는 과정을 5차례 반복하여 유기층 용액 500 mL를 얻은 후, Na_2SO_4를 이용하여 유기층의 잔류 수분을 제거 하고, 필터페이퍼를 이용하여 여과액을 얻은 후, evaporator를 이용해 용매를 제거하였다.

[0321] **합성예 2. 2,3-(2-Nitrobenzylidenedioxy)propyl methacrylate(NBDPMA) 합성**

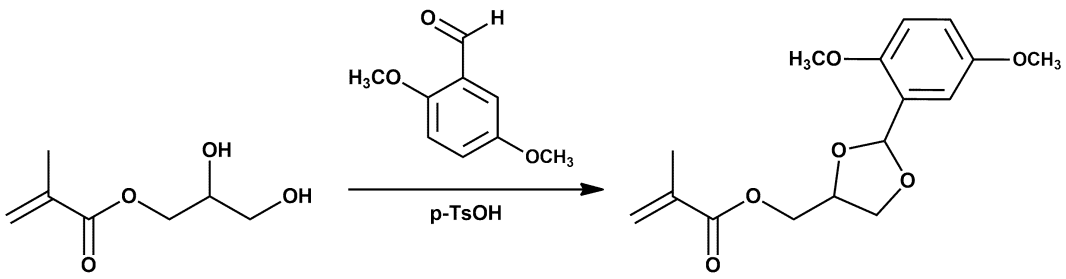
[0322] 

[0323] p-toluenesulfonic acid, cyclohexane 150 mL, ortho-nitrobenzaldehyde, 2,3-dihydroxypropyl methacrylate를 순서대로 250 mL 둥근바닥 플라스크에 넣은 후, 100℃ oil bath에서 15시간 동안 dean-stark apparatus를 이용해 reflux하며 교반하였다.

[0324] 15시간 후, evaporator를 이용해 용매를 제거하고, 120 mL ethyl acetate를 이용해 반응 혼합물을 용해시킨 후, 60mL 포화 $NaHCO_3$ 수용액으로 3차례, 60 mL 증류수 1차례, 60 mL Brine을 이용해 추출하였다.

[0325] 이후, Na_2SO_4를 이용해 유기층의 잔류 수분을 제거한 후, filter paper를 이용해 여과액만을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축시킨 후, 2:8 부피비의 EA/Hexane 용액을 이용해 column chromatography를 진행하여 생성물을 획득하였다.

[0326] **합성예 3. 2,5-Dimethoxybenzylidenedioxypropyl Methacrylate(DMBPMA) 합성**

[0327] 

[0328] p-toluenesulfonic acid, cyclohexane 80 mL, 2.5-dimethoxy benzaldehyde, 2,3-dihydroxypropyl methacrylate를 순서대로 250 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고, 2. 100 ° C oil bath에서 15시간 동안 dean-stark apparatus를 이용해 reflux하며 교반하였다.

[0329] 15시간 후, evaporator를 이용해 용매를 제거하고, 120 mL ethyl acetate를 이용해 반응 혼합물을 용해시킨 후, 60 mL 포화 $NaHCO_3$ 수용액으로 3차례, 60 mL 증류수 1차례, 60 mL Brine을 이용해 추출하였다.

[0330] 이후, Na_2SO_4를 이용해 유기층의 잔류 수분을 제거한 후, filter paper를 이용해 여과액만을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축시킨 후, 2:8 부피비의 EA/Hexane 용액을 이용해 column chromatography를 진행하여 생성물을 얻었

다.

[0331] **실시예 1. 중합체 1의 합성**

[0332] 1. 중합체 1-1의 합성

[0333] Acetoxy styrene, EAMA(2-ethyl-2-adamantyl methacrylate), NBDPMA, OMF(2-oxohexahydro-2H-3,5-methanocyclopenta[b]furan-6-yl methacrylate), V601(CAS : 2589-57-3), PGME(propylene glycol methyl ether)를 20mL 바이알에 넣고, 85 ° C oil bath에서 3시간동안 교반하였다. 3시간 후 반응액을 소량의 THF로 묽힌 후 methanol에 침전시키고, 얻어진 흰색 고체를 진공여과하여 모으고 30 ° C 진공오븐에서 건조하였다.

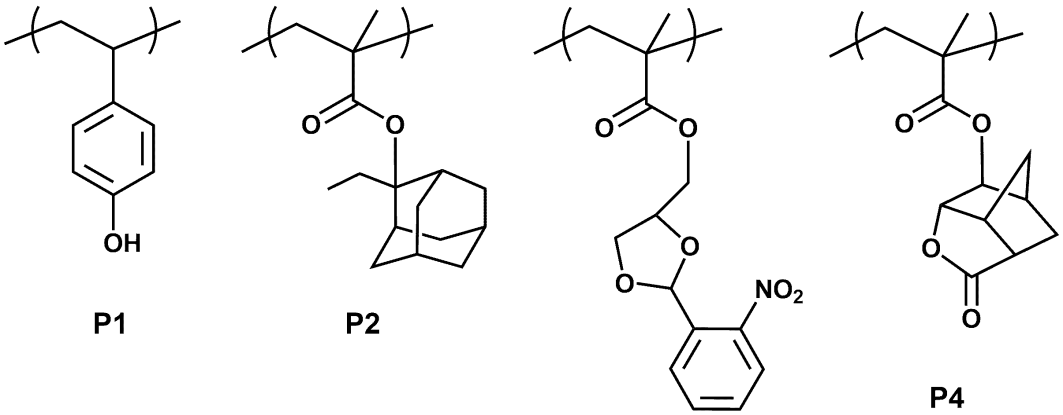
[0334] 2. 중합체 1-2의 합성

[0335] 만들어진 고분자와 28% 수산화암모늄 수용액(공중합체 내 아세틸기의 70몰 당량), 메탄올(공중합체 0.1 g 당 1mL)을 혼합한 후 상온에서 하루 동안 교반하였다. 이후, Evaporator로 용매를 제거하고, THF로 묽힌 후, 다시 evaporator로 THF를 제거하였으며, 상기 과정을 용액이 투명해질 때까지 반복하였다.

[0336] 이후, 얻어진 공중합체를 ethyl acetate에 용해시킨 후 증류수로 3회 추출하고, 수집된 유기층에서 Na_2SO_4로 잔류 수분을 제거한 후, filter paper를 이용해 여과액만을 얻은 후, Evaporator를 이용하여 ethyl acetate를 제거하였다.

[0337] 3. 중합체 1의 합성

[0338] 얻어진 샘플을 THF(공중합체 0.10 g 당 20mL), 시트르산 수용액 (시트르산 9.60g + 증류수 500 mL)과 혼합한 후 상온에서 하루동안 교반하였다. 이후, 반응액을 ethyl acetate와 증류수로 3번 추출하고, 수집된 유기층에서 Na_2SO_4로 잔류 수분을 제거한 후, filter paper를 이용해 여과액만을 얻은 후, Evaporator를 이용하여 ethyl acetate를 제거하였다. 생성된 샘플을 THF에 묽힌 후, 용액을 증류수에 침전시키고, 백색 고체를 진공여과하여 모은 후 80 ° C 진공오븐에서 건조하여, 하기 화학식 P1으로 표시된 반복단위, 하기 화학식 P2로 표시된 반복단위, 하기 화학식 P3으로 표시된 반복단위 및 화학식 P4로 표시된 반복단위를 포함한 중합체 1을 얻었다.



P1 P2 P3 P4

[0339]

[0340] **실시예 2. 중합체 2의 합성**

[0341] 1. 중합체 2-1의 합성

[0342] Acetoxy styrene, EAMA, DMBPMA, OMF, V601, PGME를 20mL 바이알에 넣고, 85 ° C oil bath에서 3시간동안 교반하였다. 3시간 후 반응액을 소량의 THF로 묽힌 후 methanol에 침전시키고, 얻어진 흰색 고체를 진공여과하여 모으고 30 ° C 진공오븐에서 건조하였다.

[0343] 2. 중합체 2-2의 합성

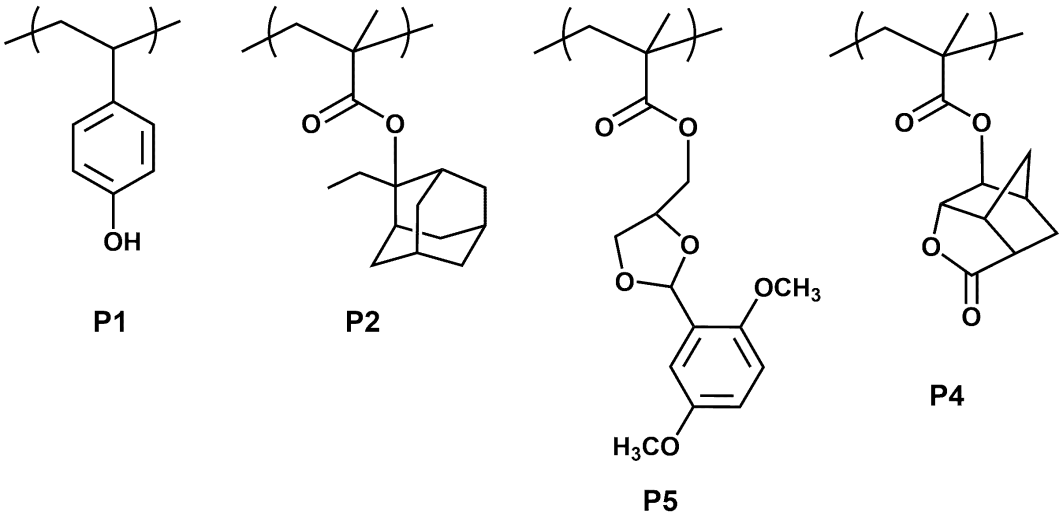
[0344] 만들어진 고분자와 28% 수산화암모늄 수용액(공중합체 내 아세틸기의 70몰 당량), 메탄올(공중합체 0.1 g 당 1mL)을 혼합한 후 상온에서 하루동안 교반하였다. 이후, Evaporator로 용매를 제거하고, THF로 묽힌 후, 다시 evaporator로 THF를 제거하였으며, 이 과정을 용액이 투명해질 때까지 반복하였다.

[0345] 이후, 얻어진 공중합체를 ethyl acetate에 용해시킨 후 증류수로 3회 추출하고, 수집된 유기층에서 Na_2SO_4로 잔

류 수분을 제거한 후, filter paper를 이용해 여과액만을 얻은 후, Evaporator를 이용하여 ethyl acetate를 제거한다.

[0346] 3. 중합체 2의 합성

[0347] 얻어진 샘플을 THF(공중합체 0.10 g 당 20mL), 시트르산 수용액 (시트르산 9.60g + 증류수 500 mL)과 혼합한 후 상온에서 하루동안 교반하였다. 이후, 반응액을 ethyl acetate와 증류수로 3번 추출하고, 수집된 유기층에서 Na_2SO_4로 잔류 수분을 제거한 후, filter paper를 이용해 여과액만을 얻은 후, Evaporator를 이용하여 ethyl acetate를 제거하였다. 이후, 생성된 샘플을 THF에 묽힌 후, 용액을 증류수에 침전시키고, 백색 고체를 진공여과하여 모은 후 80 ° C 진공오븐에서 건조하여 하기 화학식 P1으로 표시된 반복단위, 하기 화학식 P2로 표시된 반복단위, 하기 화학식 P4로 표시된 반복단위 및 화학식 P5로 표시된 반복단위를 포함한 중합체 2를 얻었다.

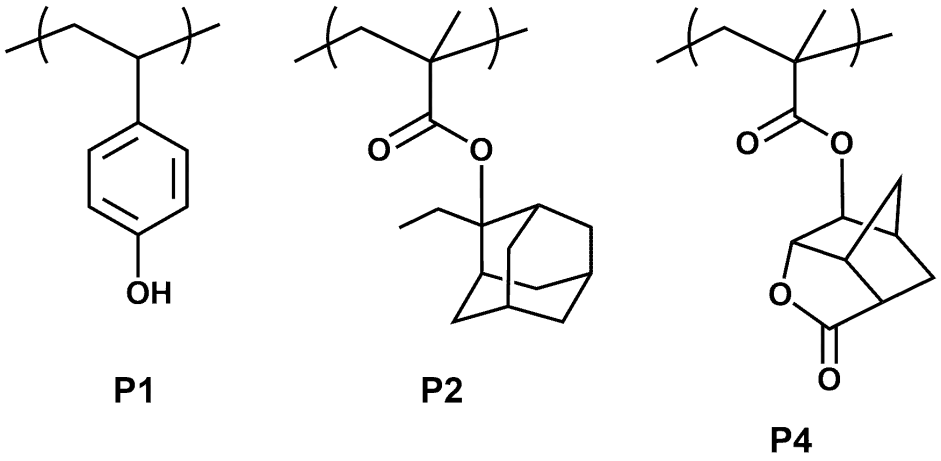


P1 P2 P4 P5

[0348]

[0349] **비교예 1 및 2. 비교중합체 1 및 2의 합성**

[0350] NBDPMA를 사용하지 않고, 각 단량체의 비율을 다르게 했다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 하기 화학식 P1으로 표시된 반복단위, 하기 화학식 P2로 표시된 반복단위 및 하기 화학식 P4로 표시된 반복단위를 포함한 비교중합체 1 및 2를 합성하였다.

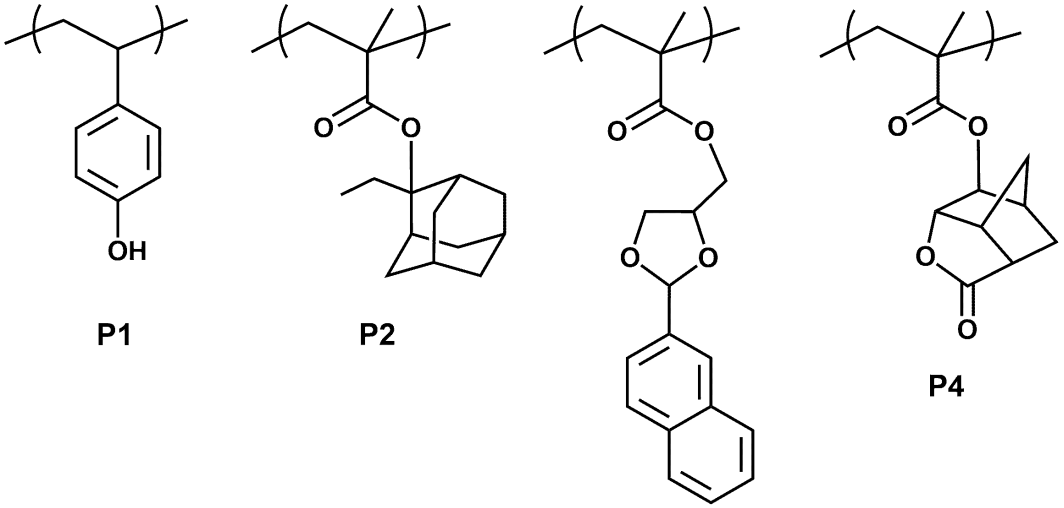


P1 P2 P4

[0351]

[0352] **비교예 3. 비교중합체 3의 합성**

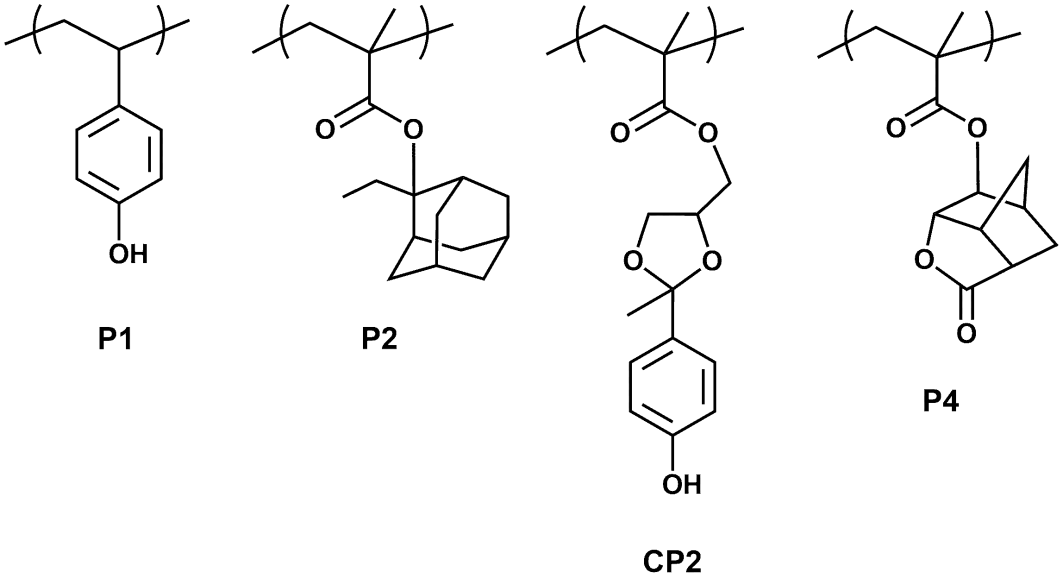
[0353] NBDPMA 대신 NDMA((2-(naphthalene-2-yl)-1,3-dioxolan-4-yl)methyl methacraylate)를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 하기 화학식 P1으로 표시된 반복단위, 하기 화학식 P2로 표시된 반복단위, 하기 화학식 CP1으로 표시된 반복단위 및 하기 화학식 P4로 표시된 반복단위를 포함한 비교중합체 3을 합성하였다.



[0354]

[0355] **비교예 4. 비교중합체 4의 합성**

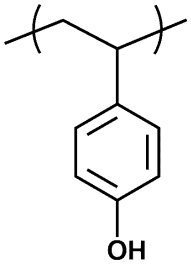
[0356] NBDPMA 대신 MPHMA((2-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl methacrylate)를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 하기 화학식 P1으로 표시된 반복단위, 하기 화학식 P2로 표시된 반복단위, 하기 화학식 CP2로 표시된 반복단위 및 하기 화학식 P4로 표시된 반복단위를 포함한 비교중합체 4를 합성하였다.



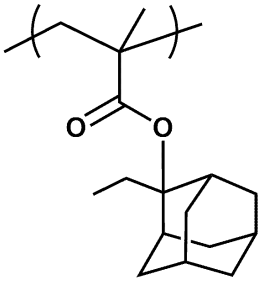
[0357]

[0358] **비교예 5. 비교중합체 5의 합성**

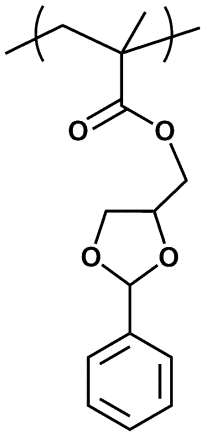
[0359] NBDPMA 대신 PMA((2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl methacrylate)를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 하기 화학식 P1으로 표시된 반복단위, 하기 화학식 P2로 표시된 반복단위, 하기 화학식 CP3으로 표시된 반복단위 및 하기 화학식 P4로 표시된 반복단위를 포함한 비교중합체 5를 합성하였다.



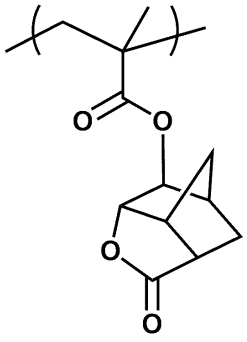
P1



P2



CP3



P4

[0360]

[0361] 하기 표 1은 중합체 1, 2 및 비교중합체 1 내지 5의 분자량, PDI, 수율을 나타낸 것이고, 하기 표 2는 중합체 1, 2 및 비교중합체 1 내지 5의 원료비를 나타낸 것이다. 표 1의 분자량은 Gel Permeation Chromatography를 이용하여 측정하였으며, Polystyrene Standard, 용매는 THF를 사용하였다. 표 2의 원료비는 H-NMR을 이용하여 분석하였다.

표 1

[0362]

	M_n^{GPC} (g/mol)	M_W^{GPC} (g/mol)	PDI	공중합체 수율(%)
중합체 1	6,800	14,800	2.16	66.1(1g scale)
중합체 2	5,700	10,100	1.79	24.7(0.5g scale)
비교중합체 1	6,313	11,549	1.83	80.2(1g scale)
비교중합체 2	6,842	11,605	1.70	81.6(1g scale)
비교중합체 3	6,734	12,045	1.78	76.5(1g scale)
비교중합체 4	7,105	11,489	1.62	61.2(1g scale)
비교중합체 5	6,869	12,445	1.81	84.2(1g scale)

표 2

[0363]

	Acetoxy styrene	EAMA	사용 원료 / 비율	OMF
중합체 1	5	2	NBDPMA / 1	2
중합체 2	5	2	DMBPMA / 1	2
비교중합체 1	6	2	0	2
비교중합체 2	5	3	0	2
비교중합체 3	5	2	NDMA / 1	2
비교중합체 4	5	2	MPHMA / 1	2
비교중합체 5	5	2	PMA / 1	2

[0364] **평가예 1**

[0365] 하기 표 3의 평가 방법에 따라 중합체 1, 2 및 비교중합체 1 내지 5의 용해 속도 및 현상 후 잔류 두께 비율을 측정하고, 그 결과를 하기 표 4, 표 5 및 도 3A, 3B, 4A 및 4B에 나타내었다. 하기 표 4 중 DR^{PAB}는 PAB 후 용해 속도를 나타낸 것이고, DR^{PEB}는 PEB 후 용해 속도를 나타낸 것이다.

표 3

[0366]

1. 중합체 0.5g에 PGMEA 용매 4.5g 및 PAG 25g을 첨가하여 제조한 용액을 0.1um 시린지필터를 이용하여 이물질을 제거하고 실리콘 웨이퍼 위에 스핀코팅(5000 rpm, 50 sec)하였다. 2. 스핀코팅된 웨이퍼를 110℃ 핫플레이트 위에 1.5분간 처리하여 건조하였다(PAB). 3. I-라인 노광기(365nm)를 이용해 32 mJ/cm^{2}으로 노광하고 90℃에서 1분간 Post exposure bake(PEB)를 진행하였다. 4. PAB 또는 PEB가 완료된 샘플을 nBA에 1분간 침지하여 두께 변화를 측정한 후 시간으로 나누어 용해속도(Dissolution rate)을 측정하였다.

[0367]



PAG

표 4

[0368]

	DR^{PAB} (nm/sec)	DR^{PEB} (nm/sec)
중합체 1	3.20	≈ 0
중합체 2	2.85	≈ 0
비교중합체 1	2.98	2.04
비교중합체 2	5.20	0.84
비교중합체 3	6.12	1.02
비교중합체 4	3.63	0.98
비교중합체 5	1.24	0.78

[0369] 상기 표 4를 참조하면, 중합체 1, 2는 PEB 단계 후 용해 속도가 낮아 포토레지스트로서의 성능이 우수할 것임을 예상할 수 있다.

표 5

[0370]

	현상 후 잔류 두께 비율 (%)
중합체 1	90.5
중합체 2	96.6
비교중합체 1	57.1
비교중합체 2	85.8
비교중합체 3	63.2
비교중합체 4	74.6
비교중합체 5	84.6

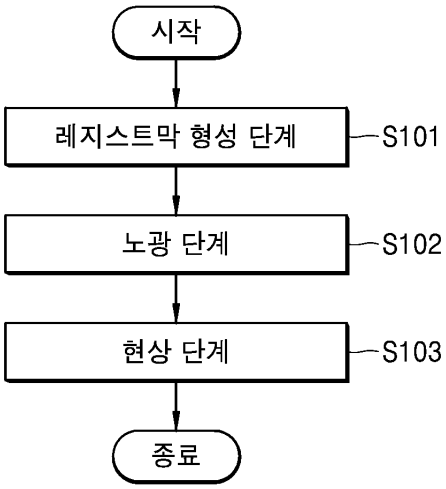
[0371] (※ 표 5 중, 현상 후 잔류 두께 비율은 32 mJ/cm^{2}의 광을 조사하고, 열처리 단계(PEC)를 거친 후, 60초의 현상(develop)을 진행한 후 남은 필름 두께의 비율을 나타낸 것임.)

[0372] 도 3A 및 3B는 각각 중합체 1 및 2에 대하여 노광시간에 따른 두께를 측정한 결과를 나타낸 도면이고, 도 4A 및 4B는 각각 비교중합체예 1 및 2에 대하여 노광시간에 따른 두께를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

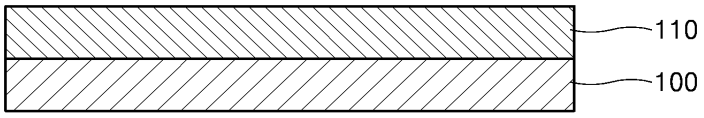
[0373] 상기 표 5와 도 3A, 3B, 4A 및 4B를 참조하면, 중합체 1 및 2는 비교중합체 1 및 2와 비교하여 노광 후 두께의 감소가 작으며, 높은 균일성을 나타냄을 확인할 수 있다.

도면

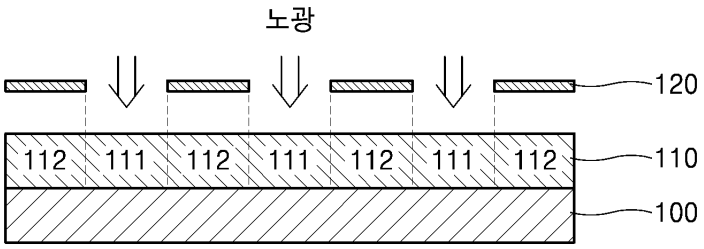
도면1



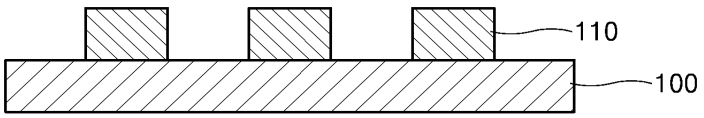
도면2a



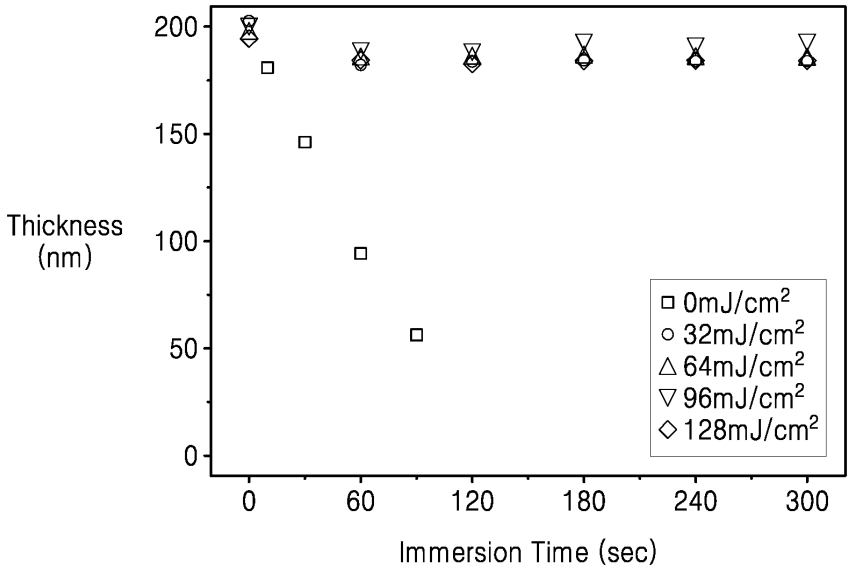
도면2b



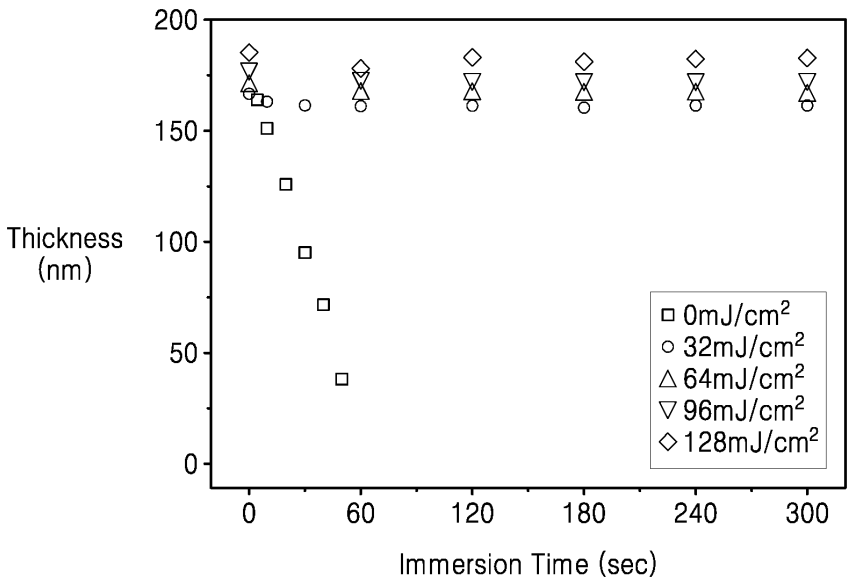
도면2c



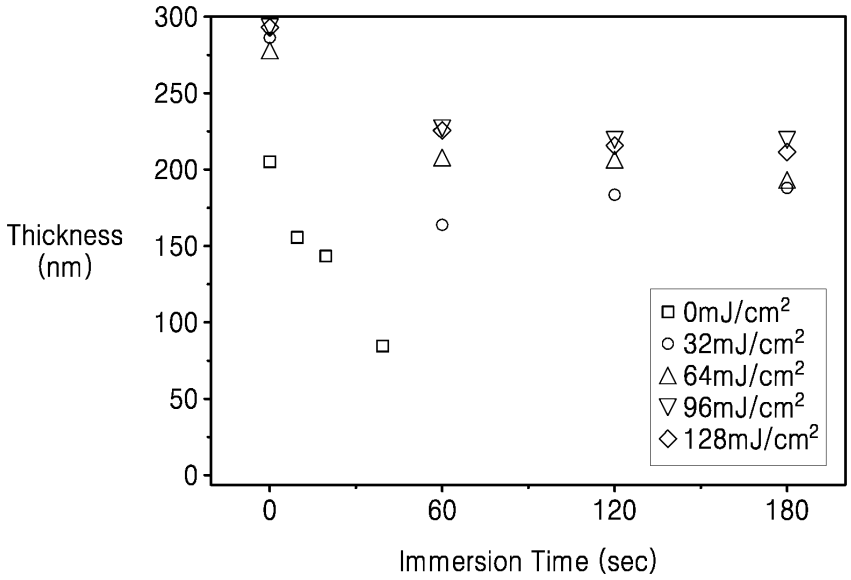
도면3a


Thickness
(nm)
200
150
100
50
0
0
60
120
180
240
300
Immersion Time (sec)
0mJ/cm2
32mJ/cm2
64mJ/cm2
96mJ/cm2
128mJ/cm2

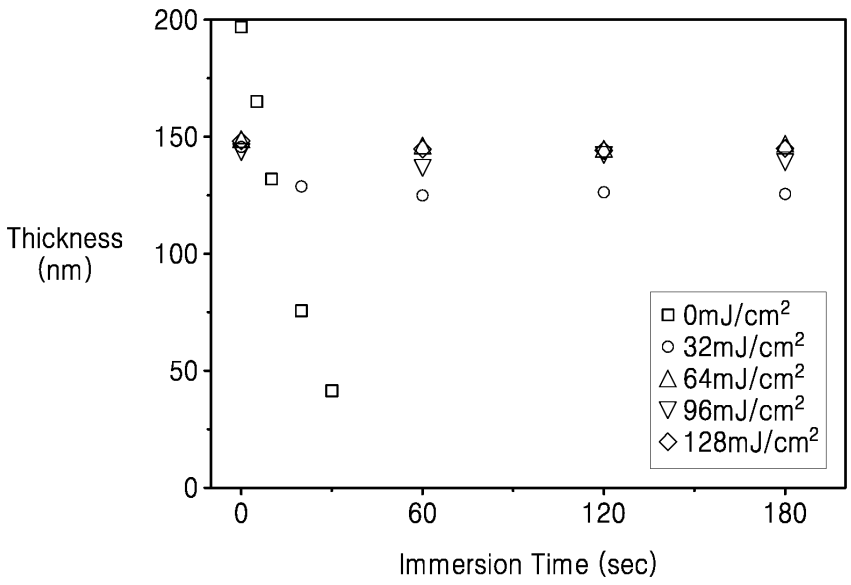
도면3b


Thickness
(nm)
200
150
100
50
0
0
60
120
180
240
300
Immersion Time (sec)
0mJ/cm2
32mJ/cm2
64mJ/cm2
96mJ/cm2
128mJ/cm2

도면4a


Thickness
(nm)
300
250
200
150
100
50
0
0
60
120
180
Immersion Time (sec)
0mJ/cm2
32mJ/cm2
64mJ/cm2
96mJ/cm2
128mJ/cm2

도면4b


Thickness
(nm)
200
150
100
50
0
0
60
120
180
Immersion Time (sec)
0mJ/cm2
32mJ/cm2
64mJ/cm2
96mJ/cm2
128mJ/cm2