



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년02월23일  
 (11) 등록번호 10-1831685  
 (24) 등록일자 2018년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 G03F 7/004 (2006.01) C07C 215/00 (2006.01)  
 H01L 21/027 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0007432  
 (22) 출원일자 2011년01월25일  
 심사청구일자 2016년01월21일  
 (65) 공개번호 10-2011-0087238  
 (43) 공개일자 2011년08월02일  
 (30) 우선권주장  
 61/336,762 2010년01월25일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2001194776 A\*  
 JP2006343704 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨  
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455  
 (72) 발명자  
 류 콩  
 미국 매사추세츠 01545 슈루즈버리 크랜브룩 로드 10  
 우 춘이  
 미국 매사추세츠 01545 슈루즈버리 베스스 로드 7  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인한성, 이은선

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김현숙

(54) 발명의 명칭 **질소-함유 화합물을 포함하는 포토레지스트**

**(57) 요약**

다수의 하이드록실 부분을 포함하는 신규 질소-함유 화합물 및 이러한 질소-함유 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물이 제공된다. 바람직한 질소-함유 화합물은 1) 다수의 하이드록실 치환체 (즉, 2 이상) 및 2) 하나 이상의 광산-불안정성 그룹을 포함한다.

**대표도** - 도1

1A



1B



(72) 발명자

**포레르스 게르하르트**

미국 매사추세츠 02494 니드햄 에블린 로드 49

**프로코포워즈 그레고리 피.**

미국 매사추세츠 01609 워체스터 웨스트 힐 테라스  
4

**슈 쉐-바이**

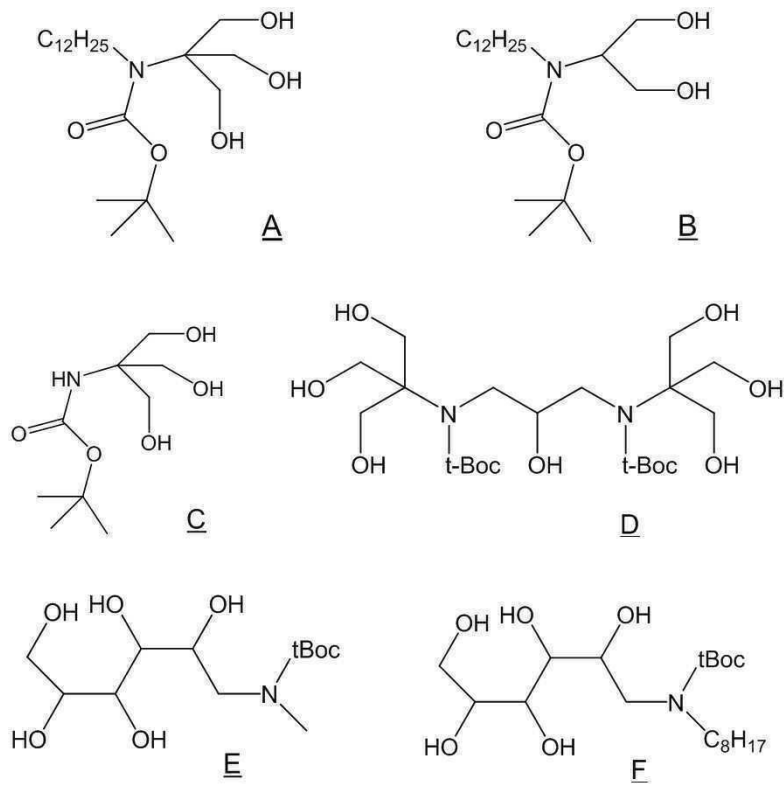
미국 매사추세츠 01772 사우스보로 데이비스 로드  
7

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 하나 이상의 수지;
  - (b) 하나 이상의 광산 발생제 화합물; 및
  - (c) 하기 구조 중 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 질소-함유 화합물;
- 을 포함하는, 포토레지스트 조성물:



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

**청구항 8**

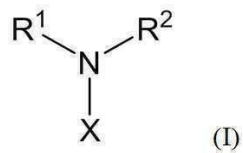
- (a) 제1항에 따른 포토레지스트 조성물의 코팅층을 기판에 적용하고;
- (b) 상기 포토레지스트 코팅층을 패턴화된 활성화 조사(activating radiation)에 노광시키고, 상기 노광된 포토레지스트 층을 현상하여 릴리프 이미지를 제공하는 것을 포함하는, 포토레지스트 릴리프 이미지의 형성방법.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

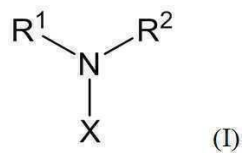
- (a) 하나 이상의 수지;
  - (b) 하나 이상의 광산 발생제 화합물; 및
  - (c) 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 질소-함유 화합물;
- 을 포함하는, 포토레지스트 조성물:



상기 식에서,  
 $R^1$  및  $R^2$ 는 동일하거나 상이하고,  $R^1$  및  $R^2$  중 적어도 하나는 수소가 아니며,  
 여기서,  $R^1$ 이 적어도 2개의 하이드록실 그룹을 포함하고,  
 $X$ 는 광산-불안정성 그룹을 포함한다.

**청구항 11**

- (a) 하나 이상의 수지;
  - (b) 하나 이상의 광산 발생제 화합물; 및
  - (c) 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 질소-함유 화합물;
- 을 포함하는, 포토레지스트 조성물:

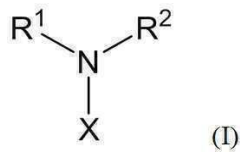


상기 식에서,  
 $R^1$  및  $R^2$ 는 동일하거나 상이하고,  $R^1$  및  $R^2$  중 적어도 하나는 수소가 아니며,  
 여기서,  $R^2$ 가 적어도 2개의 하이드록실 그룹을 포함하고,  
 $X$ 는 광산-불안정성 그룹을 포함한다.

**청구항 12**

- (a) 하나 이상의 수지;

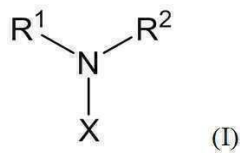
- (b) 하나 이상의 광산 발생제 화합물; 및
  - (c) 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 질소-함유 화합물;
- 을 포함하는, 포토레지스트 조성물:



상기 식에서,  
 $R^1$ 이 수소이고,  
 $R^2$ 가 적어도 2개의 하이드록실 그룹을 포함하는 비-수소 그룹이고,  
 $X$ 는 광산-불안정성 그룹을 포함한다.

**청구항 13**

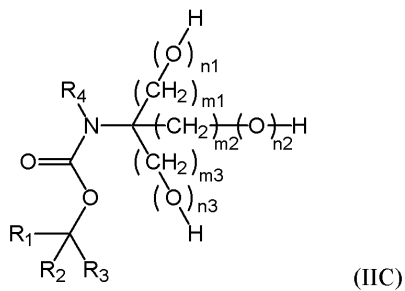
- (a) 하나 이상의 수지;
  - (b) 하나 이상의 광산 발생제 화합물; 및
  - (c) 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 질소-함유 화합물;
- 을 포함하는, 포토레지스트 조성물:



상기 식에서,  
 $R^1$  및  $R^2$ 가 함께 취해져 적어도 2개의 하이드록실 그룹을 포함하는 환형 구조를 형성하고,  
 $X$ 는 광산-불안정성 그룹을 포함한다.

**청구항 14**

- (a) 하나 이상의 수지;
  - (b) 하나 이상의 광산 발생제 화합물; 및
  - (c) 하기 화학식 (IIC)에 해당하는 하나 이상의 질소-함유 화합물;
- 을 포함하는, 포토레지스트 조성물:



상기 식에서,  
 $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 는 각각 독립적으로 임의로 치환된 탄소원자수 1 내지 30의 직쇄, 분지형 또는 환형 그룹을

나타내고;

R<sub>4</sub>는 수소 또는 탄소원자수 1 내지 30의 직쇄, 분지형 또는 환형 그룹을 나타내며;

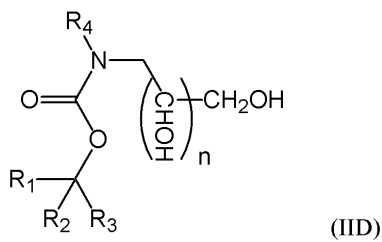
m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> 및 m<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 0 내지 30의 정수를 나타내고;

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> 및 n<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타내며;

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> 및 n<sub>3</sub> 중 적어도 2개는 1이다.

**청구항 15**

- (a) 하나 이상의 수지;
  - (b) 하나 이상의 광산 발생제 화합물; 및
  - (c) 하기 화학식 (IID)에 해당하는 하나 이상의 질소-함유 화합물;
- 을 포함하는, 포토레지스트 조성물:



상기 식에서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 탄소원자수 1 내지 30의 직쇄, 분지형 또는 환형 그룹을 나타내고;

R<sub>4</sub>는 수소 또는 임의로 치환된 탄소원자수 1 내지 30의 직쇄, 분지형 또는 환형 그룹을 나타내며;

n은 1 내지 30의 정수이다.

**청구항 16**

- (a) 제10항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 포토레지스트 조성물의 코팅층을 기판에 적용하고;
- (b) 상기 포토레지스트 코팅층을 패턴화된 활성화 조사(activating radiation)에 노광시키고, 상기 노광된 포토레지스트 층을 현상하여 릴리프 이미지를 제공하는 것을 포함하는, 포토레지스트 릴리프 이미지의 형성방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 다수의 하이드록실 부분을 포함하는 신규 질소-함유 화합물 및 이러한 질소-함유 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 바람직한 질소-함유 화합물은 1) 다수의 하이드록실 치환체 (즉, 2 이상) 및 2) 하나 이상의 광산-불안정성(photoacid-labile) 그룹을 포함한다.

**배경 기술**

[0002] 포토레지스트는 기판에 이미지를 전달하는데 사용되는 감광성 필름이다. 이들은 네거티브 또는 포지티브 이미지를 형성한다. 포토레지스트가 기판 상에 코팅된 다음, 코팅이 패턴화된 포토마스크를 통해 자외선과 같은 활성화 에너지 공급원에 노광되어 포토레지스트 코팅에 잠상을 형성한다. 포토마스크는 하부 기판에 전달되도록 의도된 이미지를 한정하는 활성화 조사선에 불투과성인 영역 및 투과성인 영역을 가진다.

[0003] 공지 포토레지스트는 기존의 많은 상용화 응용에 충분한 해상도와 크기를 가지는 피처(feature)를 제공할 수 있다. 그러나, 많은 다른 응용을 위해서, 서브미크론 치수의 고해상 이미지를 제공할 수 있는 새로운 포토레지스트가 요망된다.

[0004] 기능성에 관련한 성능을 향상시킬 목적으로 포토레지스트 조성물의 구성을 변경하기 위한 다양한 시도가 있어

왔다. 이중에서도, 포토레지스트 조성물에 사용하기 위한 각종 염기성 화합물이 보고되었다. 미국 특허 제 6607870호 및 7379548호를 참조바람.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 일 측면으로, 본 발명자들은 포지티브-작용성 또는 네거티브-작용성 포토레지스트 조성물에 사용하기 위한, 신규 질소-함유 화합물을 제공한다. 본 발명의 포토레지스트는 하나 이상의 질소-함유 화합물 (질소-함유 성분) 외에, 하나 이상의 수지 (수지 성분) 및 하나 이상의 광산 발생제 화합물 (광산 발생제 또는 PAG 성분)을 포함한다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 포토레지스트에 사용하에 바람직한 본 발명의 질소-함유 화합물은 1) 2 이상의 하이드록실 치환체 및 2) 하나 이상의 광산-불안정성 그룹을 포함할 수 있다. 전형적인 광산-불안정성 그룹은 포토레지스트의 리소그래피 공정 동안에 (예를 들면, 포토레지스트층의 노광후 베이킹동안) 노광-발생 산의 존재시 포토레지스트층에서 결합 파괴를 거칠 수 있다.

**발명의 효과**

[0007] 놀랍게도, 본 발명자들은 화학증폭형 포토레지스트 조성물을 비롯하여, 포토레지스트 조성물에 본 원에 기재된 질소-함유 화합물을 사용하게 되면 레지스트의 토폴로지 이미지(예를 들면, 미세 라인)의 해상도를 상당히 향상시킬 수 있음을 발견하였다. 특히, 본 발명자들은 질소-함유 화합물상에 제2 (또는 2 초과) 하이드록실 그룹을 포함시키게 되면, 질소-함유 화합물이 단 하나의 하이드록실 부분을 가진다는 것만을 제외하고는 본 발명의 멀티-하이드록시 질소-함유 화합물을 함유하는 포토레지스트와 동일한 비교 포토레지스트에 비해 현저히 향상된 리소그래피 성과를 부여할 수 있다는 것을 발견하였다. 이후 실시예 5 및 6을 참조바람.

**도면의 간단한 설명**

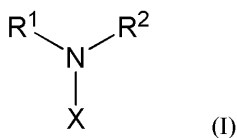
[0008] 도 1A 및 1B는 이후 실시예 5의 결과를 나타내는 SEM이다.  
 도 2A 및 2B는 이후 실시예 6의 결과를 나타내는 SEM이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0009] 이론적인 결부없이, 본 원에 기재된 질소-함유 화합물은 포토레지스트에서 퀸처 요소(quencher element)로 작용할 수 있고, (포지티브-작용성 레지스트의 경우) 광발생산이 노광 영역에서 비노광 영역으로 이동 (확산)하는 것을 제한할 수 있다(상기 이동은 레지스트층에서 패터화된 이미지의 해상성을 저해할 수 있다).

[0010] 포토레지스트에 사용하기에 바람직한 본 발명의 질소-함유 화합물은 폴리머 또는 비폴리머일 수 있으며, 비중합 물질이 많은 용도에 바람직하다. 바람직한 질소-함유 화합물은 분자량이 비교적 낮으며, 예를 들면, 그 분자량은 3000 미만, 또는 심지어는 2500, 2000, 1500, 1000, 800 또는 500 미만이다.

[0011] 포토레지스트에 사용하기에 특히 바람직한 본 발명의 질소-함유 화합물은 하기 화학식 (I)의 질소-함유 화합물을 포함한다:



[0012]  
 [0013] 상기 식에서,  
 [0014] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이하고,  
 [0015] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>의 적어도 하나는 수소가 아니며,

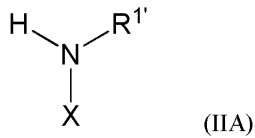
[0016]  $R^1$  및  $R^2$ 는 함께 적어도 2개의 하이드록실 그룹을 포함할 수 있거나 (즉,  $R^1$ 은 적어도 2개의 하이드록실 그룹을 포함할 수 있고;  $R^2$ 는 적어도 2개의 하이드록실 그룹을 포함할 수 있거나;  $R^1$ 은 적어도 1개의 하이드록실 그룹을 포함할 수 있고,  $R^2$ 는 적어도 1개의 하이드록실 그룹을 포함할 수 있다), 또는

[0017]  $R^1$  및  $R^2$ 는 함께 취해져 환을 형성할 수 있고, 여기서  $R^1/R^2$  환 (그의 치환체 포함)은 적어도 2개의 하이드록시 그룹을 포함하며;

[0018] X는 광산-불안정성 그룹, 예컨대 광산-불안정성 에스테르 또는 아세탈 그룹을 포함한다.

[0019] 바람직한  $R^1$  및  $R^2$  그룹은 수소 및 임의로 치환된 알킬, 카보사이클릭 아릴 (예를 들면, 페닐, 나프틸) 등을 포함하며, 이들 부분은 하이드록실 치환 (예를 들면, 탄소원자수 1 내지 20의 하이드록시알킬)을 포함한다.  $R^1$  및  $R^2$ 가 질소와 함께 함께, 사이클릭 구조를 형성하는 경우, 이 사이클릭 구조는 2 이상의 하이드록실 그룹을 포함한다.

[0020] 바람직한 특정 구체예에 있어,  $R^1$  또는  $R^2$ 는 수소이고, 비수소 그룹은 적어도 2개의 하이드록실 그룹, 예컨대 하기 화학식 (IIA)의 질소-함유 화합물을 포함한다:

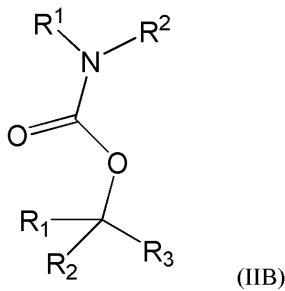


[0021] 상기 식에서,  
 [0022] 상기 식에서,

[0023]  $R^1$ 은 적어도 2개의 하이드록시 그룹을 가지는 비수소 치환체, 예컨대 2 이상의 하이드록실 그룹을 가지는  $C_{1-25}$ 알킬 등이며;

[0024] X는 상기 화학식 (I)에 정의된 바와 같으며, 즉, 광산-불안정성 그룹, 예컨대 광산-불안정성 에스테르 또는 아세탈 그룹이다.

[0025] 추가의 바람직한 구체예에 있어서, 바람직한 질소-함유 화합물은 광산-불안정성 에스테르 그룹, 예컨대 하기 화학식 (IIB)의 화합물을 포함한다:

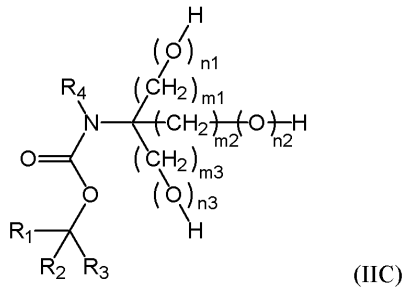


[0026] 상기 식에서,  
 [0027] 상기 식에서,

[0028]  $R^1$  및  $R^2$ 는 화학식 (I)에 정의된 바와 같고;

[0029]  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 는 각각 독립적으로 임의로 치환된 탄소원자수 1 내지 30의 직쇄, 분지형 또는 환형 그룹을 나타낸다.

[0030] 추가의 바람직한 질소-함유 화합물은 하기 화학식 (IIC)의 화합물을 포함한다:



[0031]

[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

상기 식에서,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 임의로 치환된 탄소원자수 1 내지 30의 직쇄, 분지형 또는 환형 그룹을 나타내고;

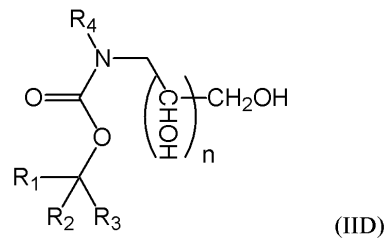
R<sub>4</sub>는 수소 또는 탄소원자수 1 내지 30의 직쇄, 분지형 또는 환형 그룹을 나타내며;

m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> 및 m<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 0 내지 30의 정수를 나타내고;

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> 및 n<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타내며;

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> 및 n<sub>3</sub>중 적어도 2개는 1이다.

추가의 바람직한 질소-함유 화합물은 화학식 (IID)의 화합물을 포함한다:



[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

[0043]

[0044]

[0045]

상기 식에서,

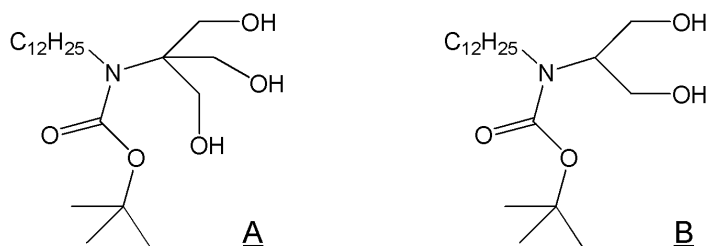
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 탄소원자수 1 내지 30의 직쇄, 분지형 또는 환형 그룹을 나타내고;

R<sub>4</sub>는 수소 또는 임의로 치환된 탄소원자수 1 내지 30의 직쇄, 분지형 또는 환형 그룹을 나타내며;

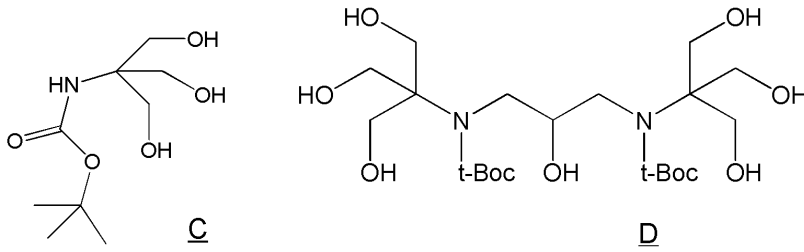
n은 1 내지 30의 정수를 나타내고;

n은 양의 정수, 예를 들어 1 내지 20이다.

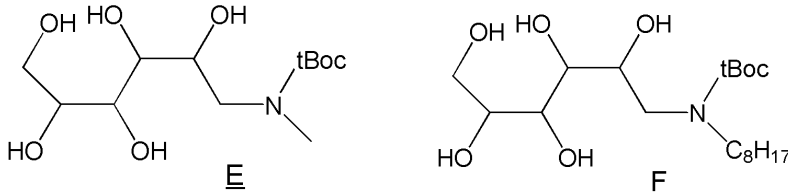
포토레지스트에 사용하기에 특히 바람직한 예시적인 질소-함유 화합물은 하기 구조 A, B, C, D, E 및 F를 포함한다. 이해할 수 있는 바와 같이, 하기 구조뿐 아니라 본 원 모든 부분에서, "t-BOC"는 -(C=O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 부분을 가리킨다:



[0046]



[0047]



[0048]

[0049]

바람직하게, 본 발명의 질소-함유 화합물은 포지티브-작용성 또는 네거티브-작용성 화학증폭형 포토레지스트, 즉 광산-촉진 가교반응이 진행되어 레지스트 코팅층의 노광 영역이 비노광 영역보다 현상제에 보다 덜 가용성이 되도록 하는 네거티브-작용성 레지스트 조성물 및 하나 이상의 조성물 성분의 산 불안정성 그룹이 광산-촉진 탈보호 반응을 겪어 레지스트 코팅층의 노광 영역이 비노광 영역보다 수성 현상제에 더 가용성이 되도록 하는 포지티브-작용성 레지스트 조성물에 사용된다. 에스테르의 카복실 산소에 공유결합된 삼차 비사이클릭 알킬 탄소 또는 삼차 알리사이클릭 탄소를 가지는 에스테르 그룹이 일반적으로 본 발명의 포토레지스트에 사용되는 수지의 바람직한 광산 불안정성 그룹이다. 아세탈 그룹이 또한 적합한 광산 불안정성 그룹이다.

[0050]

본 발명의 포토레지스트의 바람직한 이미지화 파장은 서브-300 nm 파장, 예컨대 248 nm 파장, 및 서브-200 nm, 예컨대 193 nm 파장 및 EUV이다.

[0051]

본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 이미지화에 유효한 양의 본 원에 기술된 바와 같은 하나 이상의 PAG 및 질소-함유 화합물과 다음 그룹 중에서 선택되는 수지를 함유한다:

[0052]

1) 248 nm에서 이미지화하는데 특히 적합한 화학증폭형 포지티브 레지스트를 제공할 수 있는 산-불안정성 그룹을 함유하는 페놀성 수지. 이 부류의 특히 바람직한 수지는 다음을 포함한다: i) 비닐 페놀 및 알킬 아크릴레이트의 중합 단위를 함유하는 폴리머로서, 여기서 중합된 알킬 아크릴레이트 단위는 광산의 존재하에 탈블로킹 반응을 거칠 수 있다. 광산-유도 탈블로킹 반응을 거칠 수 있는 전형적인 알킬 아크릴레이트로는, 예를 들어 t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 메틸아다만틸 아크릴레이트, 메틸 아다만틸 메타크릴레이트, 및 광산-유도 반응을 거칠 수 있는 다른 비사이클릭 알킬 및 알리사이클릭 아크릴레이트, 이를테면 본 원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 6,042,997호 및 5,492,793호에 기술된 바와 같은 폴리머; ii) 비닐 페놀, 하이드록시 또는 카복시 환 치환체를 함유하지 않는 임의로 치환된 비닐 페닐(예: 스티렌), 및 상기 i)의 폴리머에 대해 기재된 탈블로킹 그룹과 같은 알킬 아크릴레이트의 중합 단위를 함유하는 폴리머, 이를테면 본 원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 6,042,997호에 기재된 폴리머; 및 iii) 광산과 반응할 아세탈 또는 케탈 부분을 포함하는 반복 단위, 및 임의로 페닐 또는 페놀 그룹과 같은 방향족 반복 단위를 가지는 폴리머;

[0053]

2) 페닐 또는 193 nm와 같은 서브-200 nm 파장에서 이미지화하는데 특히 적합한 화학증폭형 포지티브 레지스트를 제공할 수 있는 다른 방향족 그룹을 실질적으로 또는 전혀 함유하지 않는 수지. 이 부류의 특히 바람직한 수지는 다음을 포함한다: i) 임의로 치환된 노보넨과 같은 비방향족 사이클릭 올레핀(엔도사이클릭 이중 결합)의 중합 단위를 함유하는 폴리머, 이를테면 본 원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 5,843,624호에 기재된 폴리머; ii) 예를 들어 t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 메틸 아다만틸 아크릴레이트, 메틸 아다만틸 메타크릴레이트, 및 다른 비사이클릭 알킬 및 알리사이클릭 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트 단위를 함유하는 폴리머(이러한 폴리머는 미국 특허 제 6,057,083호에 기재되어 있음). 바람직한 측면에 있어서 이러한 유형의 폴리머는 하이드록시나프틸과 같은 특정의 방향족 그룹을 함유할 수 있다.

[0054]

본 발명의 레지스트는 또한 상이한 PAG의 혼합물, 전형적으로 2 또는 3개의 상이한 PAG, 더욱 전형적으로는 총 2개의 상이한 PAG로 구성된 혼합물을 포함할 수 있다.

[0055]

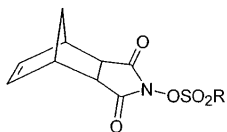
본 발명은 또한 서브-0.2 또는 서브-0.1 미크론 치수와 같이 서브-0.25 미크론 치수 또는 그 미만의 고해상 패턴화 포토레지스트 이미지(예: 실질적으로 수직 측벽을 가지는 패턴화선)를 형성하는 것을 포함하여, 본 발명의

포토레지스트의 릴리프 이미지를 형성하는 방법을 제공한다.

- [0056] 본 발명은 또한 본 발명의 포토레지스트 및 릴리프 이미지가 위에 코팅되어 있는 마이크로일렉트로닉 웨이퍼 또는 평판 디스플레이 기판과 같은 기판을 포함하는 제품을 제공한다. 본 발명의 그밖의 다른 측면이 이후 설명된다.
- [0057] 본 발명의 포토레지스트는 하나 이상의 하이드록실 질소-함유 화합물을 광범위한 양으로 포함할 수 있다. 첨가되는 하이드록시 질소-함유 성분은 비교적 소량, 예를 들면 PAG에 대해 약 0.5 내지 10 또는 15 중량%, 더욱 전형적으로는 1 내지 약 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 중량%의 양으로 적절히 사용된다.
- [0058] 본 원에 기재된 질소-함유 화합물은 용이하게 합성될 수 있다. 예를 들어, 질소-함유 폴리올 화합물을 반응시켜 펜던트된 광산-불안정성 에스테르 또는 아세탈 그룹을 제공할 수 있다. 이후 실시예 1 및 2의 합성을 참조바람. 목적하는 질소-함유 화합물을 형성하기 위한 대다수의 시약들은 상업적으로 구입이 가능하다.
- [0059] 본 원에 명시된 바와 같이, 본 발명의 질소-함유 화합물의 다양한 치환체 그룹은 임의로 치환될 수 있다. 치환되는 부분은 예를 들어, 할로젠, 예컨대 F, Cl, Br 및/또는 I, 니트로, 시아노, 설포노, 알킬, 예컨대 C<sub>1-16</sub> 알킬(바람직하게는 C<sub>1-8</sub> 알킬), 할로알킬, 예컨대 플루오로알킬(예컨대 트리플루오로메틸) 및 퍼할로알킬, 예컨대 퍼플루오로C<sub>1-4</sub>알킬, 알콕시, 예컨대 하나 이상의 산소 연결을 갖는 C<sub>1-16</sub> 알콕시(바람직하게는 C<sub>1-8</sub> 알콕시), 알케닐, 예컨대 C<sub>2-12</sub> 알케닐(바람직하게는 C<sub>2-8</sub> 알케닐), 알키닐, 예컨대 C<sub>2-12</sub> 알키닐(바람직하게는 C<sub>2-8</sub> 알키닐), 아릴, 예컨대 페닐 또는 나프틸 및 치환된 아릴, 예컨대 할로, 알콕시, 알케닐, 알키닐 및/또는 알킬 치환 아릴, 바람직하게는 상응하는 그룹에 대해 상기 언급된 탄소원자 수를 갖는 것에 의해 하나 이상의 치환가능한 위치에서 적절히 치환된다. 바람직한 치환된 아릴 그룹은 치환된 페닐, 안트라세닐 및 나프틸을 포함한다.
- [0060] 본 원에 사용된 알킬, 알케닐 및 알키닐이란 용어는 달리 변경되지 않는 한 사이클릭 및 비사이클릭 그룹을 둘 다 일컫는 것이며, 물론 사이클릭 그룹은 적어도 세 개의 탄소 환 멤버를 포함할 것이다. 본 발명의 화합물의 알케닐 및 알키닐 그룹은 하나 이상의 불포화된 연결, 전형적으로 1 내지 약 3 또는 4개의 불포화 연결을 가진다. 또한, 본 원에 사용된 알케닐 및 알키닐이란 용어는 사이클릭 및 비사이클릭 그룹을 둘 다 일컫는 것이며, 직쇄 또는 분지형 비사이클릭 그룹이 일반적으로 더욱 바람직하다. 본 발명의 PAG 화합물의 알콕시 그룹은 하나 이상의 산소 연결, 전형적으로 1 내지 약 5 또는 6개의 산소 연결을 가진다. 본 발명의 PAG의 알킬티오 그룹은 하나 이상의 티오에테르 연결, 전형적으로 1 내지 약 5 또는 6개의 티오에테르 연결을 가진다. 본 발명의 PAG 화합물의 알킬설피닐 그룹은 하나 이상의 설피닐(SO) 연결, 전형적으로 1 내지 약 5 또는 6개의 설피닐연결을 가진다. 본 발명의 PAG 화합물의 알킬설포닐 그룹은 하나 이상의 설포닐(SO<sub>2</sub>) 연결, 전형적으로 1 내지 약 5 또는 6개의 설포닐 연결을 가진다. 본 발명의 PAG 화합물의 바람직한 알킬아미노 그룹은 하나 이상의 1차, 2차 및/또는 3차 아민 그룹, 바람직하게는 1 내지 약 3 또는 4개의 아민 그룹을 가진 것을 포함한다. 적절한 알카노일 그룹은 하나 이상의 카보닐 그룹, 전형적으로 1 내지 약 4 또는 5개의 카보닐 그룹을 가진다. 알콕시, 알킬티오, 알킬설피닐, 알킬설포닐, 알카노일 및 다른 그룹들은 적절하게 직선형 또는 분지형일 수 있다. 본 원에 사용된 카보사이클릭 아릴이란 1 내지 3개의 개별 또는 융합 고리와 6 내지 약 18개의 탄소 환 멤버를 갖고, 예컨대 페닐, 나프틸, 비페닐, 아세나프틸, 펜안트라실 등을 포함할 수 있는 비-헤테로 방향족 그룹을 일컫는다. 대개는 페닐 및 나프틸이 바람직하다. 적절한 헤테로 방향족 또는 헤테로 아릴 그룹은 1 내지 3개의 환, 각각의 환에 3 내지 8개의 환 멤버 및 1 내지 약 3개의 헤테로 원자(N, O 또는 S)를 가질 것이다. 특히 적절한 헤테로 방향족 또는 헤테로 아릴 그룹은 예컨대 쿠마리닐, 퀴놀리닐, 피리디닐, 피라지닐, 피림디닐, 푸릴, 피롤릴, 티엔닐, 티아졸릴, 옥사졸릴을 포함한다.
- [0061] 상기한 바와 같이, 본 발명의 포토레지스트는 전형적으로 수지 바인더 및 상기한 바와 같은 본 발명의 광활성 성분을 포함한다. 레지스트 조성물에 알칼리 수성 현상성을 부여하는 작용기를 가진 수지 바인더가 바람직하다. 예를 들어, 극성 작용기, 예컨대 하이드록실 또는 카복실레이트를 포함하는 수지 바인더가 바람직하다. 바람직하게는 레지스트를 수성 알칼리 용액으로 현상가능하도록 하는데 충분한 수지 바인더를 레지스트 조성물에 사용한다.
- [0062] 바람직하게는, 본 발명의 광산 발생제 화합물은 화학증폭형 포지티브성 레지스트에 사용된다. 이러한 다수의 레지스트 조성물들이 예컨대, 미국 특허 제4,968,581호, 제4,883,740호, 제4,810,613호 및 제4,491,628호, 및 캐나다 특허출원 제2,001,384호에 설명되어 있으며, 그 내용은 화학증폭형 포지티브성 레지스트의 제조 및 사용에 관한 교시로서 본원에서 모두 참조로서 통합된다. 본 발명에 따라, 상기 레지스트 조성물은 조사선 감광성 성분

인 본 발명의 광활성 성분의 치환에 의해 변경된다.

- [0063] 또한 본 발명의 PAG는 하나 이상의 광산-불안정 그룹을 함유하고 페닐 그룹이 실질적으로, 본질적으로 또는 전혀 없는 폴리머와 함께 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 포토레지스트 조성물은 200 nm 아래의(서브-200 nm) 조사선, 예컨대 193 nm 조사선으로 이미화하는데 특히 유용하다. 상기 언급된 바와 같이, 이러한 유형의 수지는 바람직한 측면으로 하이드록시 나프틸과 같은 특정의 방향족 그룹을 포함한다.
- [0064] 예를 들어, 바람직한 폴리머는 약 5 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 약 1 또는 2 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.1, 0.02, 0.04 및 0.08 몰% 미만, 더 더욱 바람직하게는 약 0.01 몰% 미만의 방향족 그룹을 함유한다. 특히 바람직한 폴리머는 방향족 그룹이 전혀 없는 것이다. 방향족 그룹은 서브-200 nm 조사선을 고도로 흡수할 수 있어, 그러한 단파장 조사선으로 이미화되는 포토레지스트에 사용되는 폴리머용으로 바람직하지 않다.
- [0065] 방향족 그룹이 실질적으로 또는 전혀 없고, 본 발명의 PAG와 함께 제제화되어 서브-200 nm 이미징용 포토레지스트를 제공할 수 있는 적절한 폴리머가 쉬플리 사(Shipley Company)의 유럽출원 EP930542A1호에 개시되어 있다.
- [0066] 방향족 그룹이 실질적으로 또는 전혀 없는 적절한 폴리머는 아크릴레이트 단위, 예컨대 메틸아다만틸아크릴레이트, 메틸아다만틸메타크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 에틸헥실메타크릴레이트 등의 중합에 의해 제공되는 것과 같은 광산-불안정 아크릴레이트 단위; 노보넨 화합물 또는 엔도사이클릭 탄소-탄소 이중결합을 가진 기타 알리사이클릭 화합물의 중합에 의해 제공되는 것과 같은 융합 비-방향족 알리사이클릭 그룹; 말레산 무수물의 중합에 의해 제공되는 것과 같은 무수물 등을 적절히 함유한다.
- [0067] 본 발명의 바람직한 네거티브 작용성 조성물은 산에 노출시 경화, 가교 또는 굳게 되는 물질의 혼합물 및 본 발명의 광활성 성분을 포함한다.
- [0068] 특히 바람직한 네거티브 작용성 조성물은 페놀성 수지와 같은 수지 바인더, 가교제 성분 및 본 발명의 광활성 성분을 포함한다. 상기 조성물 및 그의 용도는 유럽 특허 출원 제0164248호 및 제0232972 및 미국 특허 제 5,128,232호(Thackeray 등)에 개시되어 있다. 수지 바인더 성분으로 사용하기에 바람직한 페놀성 수지에는 예를 들어 상기 언급한 바와 같은 노볼락 및 폴리(비닐페놀)이 포함된다. 바람직한 가교제에는 아민계 물질, 예를 들어 멜라민, 글리콜우릴, 벤조구아나민계 물질 및 우레아계 물질이 포함된다. 멜라민-포름알데히드 수지가 보통은 가장 바람직하다. 상기 가교제는 아메리칸 시아나미드(American Cyanamid)에 의해 상표명 Cymel 300, 301 및 303으로 시판되고 있는 멜라민 수지이다. 글리콜우릴 수지는 상표명 Cymel 1170, 1171, 1172로 시판되고 있으며, 우레아계 수지는 상표명 Beetle 60, 65 및 80으로 시판되고 있고, 벤조구아나민 수지는 상표명 Cymel 1123 및 1125로 시판되고 있다.
- [0069] 상술한 바와 같이, 본 발명에 사용하기 위한 포토레지스트는 또한 활성화 조사선에 노광시 레지스트의 코팅층에 잠상을 제공하기에 충분한 양으로 적절히 사용되는 광산 발생제(즉, "PAG")를 포함한다. 193 nm 및 248 nm 이미지에 바람직한 PAG는 하기 화학식의 화합물과 같은 이미도설포네이트를 포함한다:



- [0070] 상기 식에서,
- [0071] R은 캄포, 아다만탄, 알킬(예: C<sub>1-12</sub> 알킬) 및 플루오로(C<sub>1-18</sub> 알킬)과 같은 플루오로알킬, 예를 들면 RCF<sub>2</sub>-(여기에서, R은 임의로 치환된 아다만틸임)이다.
- [0072] R은 캄포, 아다만탄, 알킬(예: C<sub>1-12</sub> 알킬) 및 플루오로(C<sub>1-18</sub> 알킬)과 같은 플루오로알킬, 예를 들면 RCF<sub>2</sub>-(여기에서, R은 임의로 치환된 아다만틸임)이다.
- [0073] 상기 언급된 설포네이트 음이온과 같은 음이온과 복합화된 트리페닐 설포늄 PAG, 특히 퍼플루오로부탄 설포네이트와 같은 퍼플루오로알킬 설포네이트도 바람직하다.
- [0074] 그밖의 다른 공지된 PAG가 또한 본 발명의 레지스트에 사용될 수 있다. 특히 193 nm 이미화를 위해서는, 투명성 향상을 위해 일반적으로 상기 언급된 이미도설포네이트와 같이 방향족 그룹을 함유하지 않는 PAG가 바람직하다.
- [0075] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 적합한 기타 광산 발생제로는 예를 들면, 오늄 염, 예를 들어, 트리페닐 설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, (p-tert-부톡시페닐)디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리스(p-tert-부톡시페닐)설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄 p-톨루엔설포네이트; 니트로벤질 유도체,

예를 들어, 2-니트로벤질 p-톨루엔설포네이트, 2,6-디니트로벤질 p-톨루엔설포네이트 및 2,4-디니트로벤질 p-톨루엔설포네이트; 설포산 에스테르, 예를 들어, 1,2,3-트리스(메탄설포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄설포닐옥시)벤젠 및 1,2,3-트리스(p-톨루엔설포닐옥시)벤젠; 디아조메탄 유도체, 예를 들어, 비스(벤젠설포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설포닐)디아조메탄; 글리옥심 유도체, 예를 들어, 비스-O-(p-톨루엔설포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심 및 비스-O-(n-부탄설포닐)- $\alpha$ -디메틸글리옥심; N-하이드록시이미드 화합물의 설포산 에스테르 유도체, 예를 들어, N-하이드록시숙신이미드 메탄설포산 에스테르, N-하이드록시숙신이미드 트리플루오로메탄설포산 에스테르; 및 할로젠-함유 트리아진 화합물, 예를 들어, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진 및 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진이 포함된다. 하나 이상의 이들 PAG가 사용될 수 있다.

[0076] 본 발명의 포토레지스트는 또한 다른 물질도 함유할 수 있다. 예를 들어, 다른 임의의 첨가제에는 광선 염료(actinic dye) 및 조영제(contrast dye), 줄방지제(anti-striation agents), 가스제, 가속제(speed enhancers), 감광제가 포함된다. 이러한 임의의 첨가제는 전형적으로 비교적 고농도, 예를 들어, 레지스트 건조 성분 총 중량의 5 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 충전제 및 염료를 제외하고, 포토레지스트 조성물에 소량으로 존재할 것이다.

[0077] 본 발명에 따른 레지스트의 수지 바인더 성분은 전형적으로 노광된 레지스트 코팅층을 수성 알칼리 용액 등으로 현상가능하도록 하기에 충분한 양으로 사용된다. 더욱 특히, 수지 바인더는 적합하게는 총 레지스트 고체의 50 내지 약 90 중량%로 적절히 포함될 것이다. 광활성 성분은 레지스트의 코팅층에 잠상이 생성되도록 하기에 충분한 양으로 존재하여야 한다. 보다 구체적으로, 광활성 성분은 총 레지스트 고체에 대해 약 1 내지 40중량%의 양으로 적절히 존재할 것이다. 전형적으로, 보다 적은 양의 광활성 성분이 화학증폭형 레지스트에 적합할 것이다.

[0078] 본 발명의 포토레지스트는 일반적으로 이러한 포토레지스트 제조에 사용되는 선행 광활성 화합물이 본 발명의 PAG로 대체되는 것을 제외하고는, 공지된 절차에 따라 제조된다. 예를 들어, 본 발명의 레지스트는 포토레지스트 성분을 적합한 용매, 예를 들어 글리콜 에테르(예를 들어, 2-메톡시 에테르(디글림), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르; 락테이트, 예를 들어, 에틸 락테이트 또는 메틸 락테이트[에틸 락테이트가 바람직함]; 프로피오네이트, 특히 메틸 프로피오네이트 및 에틸 프로피오네이트; 셀로솔브 에스테르, 예를 들어 메틸 셀로솔브 에스테르; 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔 또는 크실렌; 또는 케톤, 예를 들어 메틸에틸 케톤, 사이클로헥사논 및 2-헵타논에 용해시킴으로서 제조된다. 전형적으로, 포토레지스트의 고체 함량은 포토레지스트 조성물의 총 고체에 대해 5 내지 35 중량%로 변한다.

[0079] 본 발명의 포토레지스트는 공지된 절차에 따라 사용될 수 있다. 본 발명의 포토레지스트가 건조 필름으로 적용될 수 있을지라도, 이는 바람직하게는 기관상에 액체 코팅 조성물로서 적용되며, 바람직하게는 코팅층이 끈적이지 않을 때까지 가열 건조시켜 용매를 제거하며, 포토마스크를 통해 활성화 조사선에 노광시킨 다음, 임의로 노광 후 베이킹하여 레지스트 코팅층의 노광 및 비노광 영역 사이에 용해도 차를 발생시킨 후, 바람직하게는 알칼리 수성 현상액으로 현상하여 릴리프 이미지를 형성한다. 본 발명의 레지스트가 적용되고 가공되는 기관은 적합하게는 마이크로일렉트로닉 웨이퍼와 같은 포토레지스트 관련 공정에 사용되는 임의의 기관일 수 있다. 예를 들어, 기관은 실리콘, 이산화규소 또는 알루미늄-알루미늄 옥사이드 마이크로일렉트로닉 웨이퍼일 수 있다. 갈륨 아르세나이드, 세라믹, 석영 또는 구리 기관도 사용될 수 있다. 액정 디스플레이 및 다른 평판 디스플레이 용도에 사용되는 기관, 예를 들면 유리 기관, 인듐틴 옥사이드 코팅 기관 등이 또한 적절히 사용된다. 액체 코팅 레지스트 조성물은 스피닝(spinning), 딥핑(dipping) 또는 롤러 코팅과 같은 임의의 표준 수단으로 적용될 수 있다. 레지스트 코팅층에 패턴 이미지를 생성하기 위해, 노광 에너지는 조사선 감지 시스템의 광활성 성분을 효과적으로 활성화시키기 위해 충분해야 한다. 적절한 노광 에너지는 일반적으로 약 1 내지 300 mJ/cm<sup>2</sup>이다. 상술한 바와 같이, 바람직한 노광 파장은 193 nm 등의 서브-200 nm를 포함한다. 적절한 노광 후 베이킹 온도는 약 50 °C 이상, 보다 구체적으로 약 50 내지 140 °C이다. 산-경화 네거티브 작용성 레지스트의 경우에는, 필요에 따라 현상시 형성된 릴리프 이미지를 더 경화시키기 위해 약 100 내지 150 °C 온도에서 수분 이상 동안 현상 후 베이킹을 이용할 수 있다. 현상 및 임의의 현상 후 경화 후에, 현상으로 노출된 기관 표면을 선택적으로, 예를 들면 업계에 공지된 방법에 따라 포토레지스트의 노출된 기관 영역을 화학적으로 에칭하거나 플레이팅 처리할 수 있다. 적절한 에칭제에는 플루오르화수소산 에칭 용액 및 산소 플라즈마 에칭 등의 플라즈마 가스 에칭이 포함된다.

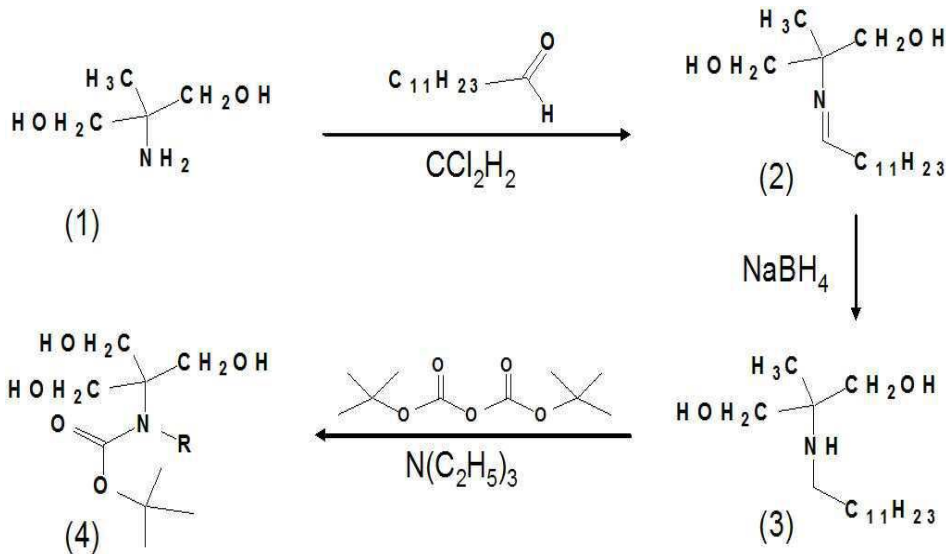
[0080] 하기 비제한적인 실시예로 본 발명을 좀 더 상세히 설명하기로 하겠다.

[0081] 실시예 1: 질소-함유 화합물 (반응식 A의 화합물 4)의 합성:

[0082] 표제 화합물 (반응식 A의 화합물 4)의 합성을 하기 반응식 A에서 설명한다. 각 단계에 대한 상세한 합성과정을 아래에 설명한다.

[0083] 반응식 A

[0084] 반응 1



[0085]

[0086] 단계 1: 화합물 (2)의 합성

[0087] 2-아미노-2-메틸-프로판-1,3-디올 5 부 및 도데카날 8.5 부를 90/10 메틸렌 클로라이드 20 부 및 15 부에 분리하여 용해시켰다. 도데카날 용액을 실온에서 교반하면서 2-아미노-2-메틸프로판-1,3-디올 용액에 가하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반하고, 정제없이 다음 단계에 사용하였다.

[0088] 단계 2: 화합물 (3)의 합성

[0089] 상기 혼합물을 아이스 베쓰에서 냉각시켰다. 소듐 보로하이드라이드 3.8 부를 50/50 메틸렌 클로라이드/메탄올 20 부에 용해시키고, 상기 혼합물에 천천히 가하였다. 얻어진 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 화합물 3을 노말 수성 후처리(normal aqueous workup)에 의해 분리하고, 용매를 제거하였다.

[0090] 단계 3: 화합물 (4)의 합성

[0091] 화합물 (3) 9.3 부 및 디-tert-부틸 카보네이트 9.7 부를 에틸 아세테이트 40 부에 용해시키고, 질소-함유 트리 에탄올 6.8 부로 처리하였다. 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 화합물 4를 이동상으로 에틸 아세테이트를 사용하여 실리카겔 크로마토그래피를 통해 분리하였다.

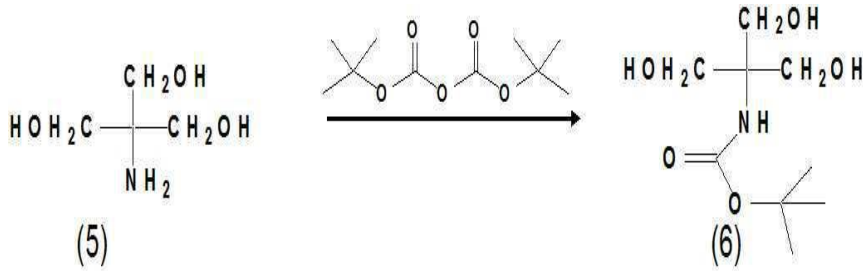
[0092] 실시예 2: 질소-함유 화합물 (반응식 B의 화합물 6)의 합성

[0093] 표제 화합물 (반응식 B의 화합물 6)의 합성을 하기 반응식 B에서 설명한다.

[0094] 각 단계에 대한 상세한 합성과정을 아래에 설명한다.

[0095] 반응식 B

[0096] 반응 2



[0097]

[0098] 화합물 (6)의 합성

[0099] 2-아미노-2-하이드록시메틸-프로판-1,3-디올 5 부를 1:1 메탄올/tert-부탄올 혼합 용매 70 부에 용해시켰다. 디-tert-부틸 카보네이트 6.4 부를 tert-부탄올 50 부에 용해시켰다. 디-tert-부틸 카보네이트/tert-부탄올 용액을 2-아미노-2-하이드록시메틸-프로판-1,3-디올/1:1 메탄올/tert-부탄올 용액에 실온에서 천천히 가하고, 밤새 교반을 계속하였다. 용매를 제거하였다. 에틸 아세테이트로 재결정화시켰다.

[0100] 실시예 3: 포토레지스트 제조 및 리소그래피 공정

[0101] 하기 성분을 레지스트 조성물 총 중량에 대한 중량%로 표현된 양으로 혼합하여 본 발명의 포토레지스트를 제조하였다:

레지스트 성분	양 (중량%)
[0102] 수지 바인더	15
[0103] 광산 발생제	4
[0104] 질소-함유 화합물	0.5
[0105] 용매	81

[0107] 수지 바인더는 터폴리머 (2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트/베타-하이드록시-감마-부티로락톤 메타크릴레이트/시아노-노보닐 메타크릴레이트)이다. 광산 발생제는 화합물 t-부틸 페닐 테트라메틸렌 설포늄 퍼플루오로부탄설포네이트이다. 질소-함유 화합물은 실시예 1에서의 상기 반응식 A의 화합물 4이고, 상기 실시예 1에서 제조된 바와 같다. 용매 성분은 사이클로헥산 및 에틸 락테이트와 혼합된 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트이다. 수지, PAG 및 질소-함유 화합물 성분을 용매 성분에서 혼합하였다.

[0108] 제제화된 레지스트 조성물을 HMDS 증기 프라임된(HMDS vapor primed) 4 인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀코팅하고, 진공 핫플레이트(vacuum hotplate)를 통해 90℃에서 60초 동안 소프트 베이크하였다. 레지스트 코팅층을 포토마스크를 통해 193 nm에서 노광시킨 다음, 노광된 코팅층을 110℃에서 노광후 베이크하였다. 이어서, 코팅된 웨이퍼를 0.26N 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액으로 처리하여 이미지화된 레지스트 층을 현상하였다.

[0109] 실시예 4: 포토레지스트 제조 및 리소그래피 공정

[0110] 하기 성분을 레지스트 조성물 총 중량에 대한 중량%로 표현된 양으로 혼합하여 본 발명의 포토레지스트를 제조하였다:

레지스트 성분	양 (중량%)
[0111] 수지 바인더	15
[0112] 광산 발생제	4
[0113] 질소-함유 화합물	0.5
[0114] 용매	81

[0115] 수지 바인더는 터폴리머 (2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트/베타-하이드록시-감마-부티로락톤 메타크릴레이트/시아노-노보닐 메타크릴레이트)이다. 광산 발생제는 화합물 t-부틸 페닐 테트라메틸렌 설포늄 퍼플루오로부탄설포

포네이트이다. 질소-함유 화합물은 실시예 2에서의 상기 반응식 B의 화합물 6이고, 상기 실시예 2에서 제조된 바와 같다. 용매 성분은 사이클로헥사논 및 에틸 락테이트와 혼합된 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트이다. 수지, PAG 및 질소-함유 화합물 성분을 용매 성분에서 혼합하였다.

[0117] 제제화된 레지스트 조성물을 HMDS 증기 프라임된 4 인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀코팅하고, 진공 핫플레이트를 통해 90℃에서 60초 동안 소프트 베이킹하였다. 레지스트 코팅층을 포토마스크를 통해 193 nm에서 노광시킨 다음, 노광된 코팅층을 110℃에서 노광후 베이킹하였다. 이어서, 코팅된 웨이퍼를 0.26N 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액으로 처리하여 이미지화된 레지스트 층을 현상하였다.

[0118] 실시예 5: 리소그래피 결과 (비교 데이터 포함)

[0119] 실시예 3의 제제에 따른 포토레지스트 (포토레지스트 1)를 300 mm 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 유기 바닥 반사방지층 상에 스핀코팅하였다. 포토레지스트 1 층을 소프트 베이킹하여 건조된 층 두께를 제공하였다. 이어서, 포토레지스트 위에 유기 탑 코트를 적용하였다. 그 다음에, 포토레지스트 1 층을 패턴식으로 193 nm (ASML 1900i; 1.3NA CQUAD 40° 0.98/0/78σ XY Polarization)에서 이머전(immersion) 노광시켰다. 노광한 다음, 이미지화된 포토레지스트 1 층을 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수성 현상액으로 현상하였다. 얻어진 현상된 포토레지스트 1의 SEM(주사전자현미경)을 도 1A에 나타내었다.

[0120] 질소-함유 화합물이 하나의 하이드록실 그룹을 함유하는 것만을 제외하고 실시예 1의 제제에 따른 비교 포토레지스트 (비교 포토레지스트 1)를 300 mm 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 유기 바닥 반사방지층 상에 스핀코팅하였다. 비교 포토레지스트 1 층을 소프트 베이킹하여 건조된 층 두께를 제공하였다. 이어서, 포토레지스트 위에 유기 탑 코트를 적용하였다. 그 다음에, 비교 포토레지스트 1 층을 패턴식으로 193 nm (ASML 1900i; 1.3NA CQUAD 40° 0.98/0/78σ XY Polarization)에서 이머전 노광시켰다. 노광한 다음, 이미지화된 비교 포토레지스트 1 층을 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수성 현상액으로 현상하였다. 얻어진 현상된 비교 포토레지스트 1의 SEM을 도 1B에 나타내었다. 도 1A 및 1B에서 보듯이, 포토레지스트 1은 비교 포토레지스트 1에 비해 현저히 향상된 해상도 (더욱 곧고 규칙적인 프린트 라인)를 지닌 릴리프 이미지를 제공하였다.

[0121] 실시예 6: 리소그래피 결과 (비교 데이터 포함)

[0122] 실시예 4의 제제에 따른 포토레지스트 (포토레지스트 2)를 300 mm 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 유기 바닥 반사방지층 상에 스핀코팅하였다. 포토레지스트 2 층을 소프트 베이킹하여 건조된 층 두께를 제공하였다. 이어서, 포토레지스트 위에 유기 탑 코트를 적용하였다. 그 다음에, 포토레지스트 2 층을 패턴식으로 193 nm (ASML 1900i; 1.3NA CQUAD 40° 0.98/0/78σ XY Polarization)에서 이머전 노광시켰다. 노광한 다음, 이미지화된 포토레지스트 2 층을 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수성 현상액으로 현상하였다. 얻어진 현상된 포토레지스트 2의 SEM을 도 2A에 나타내었다.

[0123] 질소-함유 화합물이 하나의 하이드록실 그룹을 함유하는 것을 제외하고는 실시예 4의 제제에 따른 비교 포토레지스트 (비교 포토레지스트 2)를 300 mm 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 유기 바닥 반사방지층 상에 스핀코팅하였다. 비교 포토레지스트 2 층을 소프트 베이킹하여 건조된 층 두께를 제공하였다. 이어서, 포토레지스트 위에 유기 탑 코트를 적용하였다. 그 다음에, 비교 포토레지스트 2 층을 패턴식으로 193 nm (ASML 1900i; 1.3NA CQUAD 40° 0.98/0/78σ XY Polarization)에서 이머전 노광시켰다. 노광한 다음, 이미지화된 비교 포토레지스트 2 층을 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수성 현상액으로 현상하였다. 얻어진 현상된 비교 포토레지스트 2의 SEM을 도 2B에 나타내었다. 도 2A 및 2B에서 보듯이, 포토레지스트 2는 비교 포토레지스트 2에 비해 현저히 향상된 해상도 (더욱 곧고 규칙적인 프린트 라인)를 지닌 릴리프 이미지를 제공하였다.

도면

도면1

1A

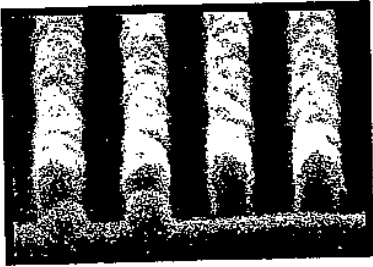


1B



도면2

2A



2B

