(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
G03F 7/004

(11) 공개번호 특2002-0012206
(43) 공개일자 2002년02월15일

(21) 출원번호 10-2001-7014066
(22) 출원일자 2001년11월03일
번역문 제출일자 2001년11월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/11539
(86) 국제출원출원일자 2000년04월28일
(87) 국제공개번호 WO 2000/67072
(87) 국제공개일자 2000년11월09일

(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카연방, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그레나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 아이슬란드, 인도, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 유고슬라비아, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 60/132,373 1999년05월04일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
메리 이. 보울러
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자 파이링,앤드류,에드워드
미국19807델라웨어주윌밍톤벅리지드라이브7
펠드만,제랄드
미국19707델라웨어주호키신브래켄빌우즈시나몬드라이브16
샤트3세,프랑크,레오나드
미국19806델라웨어주윌밍톤델라웨어애비뉴2407

(74) 대리인 주성민
김영

심사청구 : 없음

(54) 플루오르화 중합체, 포토레지스트 및 마이크로리소그래피방법

요약

본 발명에서는 플루오르화 중합체, 포토레지스트 및 이들을 함께 마이크로리소그래피에 사용하는 방법이 기술된다. 이 중합체와 포토레지스트는 이들 물질에 높은 자외선 투명도 및 염기성 매질에서의 현상성을 동시에 부가하는 플루오로알콜 관능기를 포함한다. 본 발명의 물질은 특히 단파장, 예를 들면 157㎚에서 높은 자외선 투명도를 가지므로, 이러한 단파장에서의 리소그래피에 매우 유용하게 사용된다.

색인어
플루오르-함유 중합체, 포토레지스트, 마이크로리소그래피, 단파장, 투명도, 플루오로알콜 관능기, 광활성 성분, 에틸렌계 불포화 화합물

명세서

기술분야

본 발명은 광화상형성(photoimaging) 및 특히 반도체 소자의 생산에서 화상형성(imaging)을 위한 (포지티브형 또는 네가티브형) 포토레지스트의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 레지스트 및 잠재적으로는 많은 기타 용도에서 기본 수지로 유용한, (특히 단파장에서, 예를 들면 157㎚에서) 높은 자외선 투명도를 갖는 신규한 플루오르-함유 중합체 조성물에 관한 것이다.

배경기술

중합체 생성물은, 엘 에프 톰슨(L.F.Thompson), 씨 지 윌슨(C.G. Willson) 및 엠 제이 바우덴(M.J.Bowden)의 문헌 [Introduction to Microlithography, Second Edition, American Chemical Society, Washington, DC, 1994]에 기술된 것과 같이, 화상형성 및 감광 시스템, 및 특히 광화상형성 시스템의 성분으로서 사용된다. 이러한 시스템에서는, 광활성 성분을 함유하는 물질에 자외선광 또는 기타 전자기 방사선을 충돌시켜 상기 물질내에 물리적 또는 화학적 변화를 유도한다. 이렇게 해서 반도체 소자 제작에 유용한 화상로 가공될 수 있는, 유용한 또는 잠재적인 화상이 생성된다.

중합체 생성물 그 자체가 광활성일 수도 있지만, 일반적으로 감광성 조성물은 중합체 생성물 외에도 하나 이상의 광활성 성분을 함유한다. 전술된 톰슨 등의 문헌에 기술된 바와 같이, 전자기 방사선(예를 들면 자외선광)에 노출시, 광활성 성분은 감광성 조성물의 레올로지 상태, 용해도, 표면 특성, 굴절률, 색상, 전자기 특성 또는 기타 물리적 또는 화학적 특성을 변화시킨다.

반도체 소자에서 매우 미세한 형상(feature)을 서브마이크론 수준으로 화상형성시키는 경우, 원자외선 또는 극자외선(extreme ultraviolet)에서의 전자기 방사선이 필요하다. 포지티브형 레지스트가 일반적으로 반도체 제작에 사용된다. 노볼락 중합체 및 용해 억제제로서 디아조나프토퀴논을 사용하는 365㎚ 자외선에서의(I-라인) 리소그래피는 현재 확립된, 약 0.35 내지 0.30 마이크론의 분해능 한계를 갖는 칩(chip) 기술이다. 248㎚ 원자외선에서 p-하이드록시스티렌 중합체를 사용하는 리소그래피가 공지되어 있고 이는 0.35 내지 0.18㎛의 분해능 한계를 갖는다. 파장이 감소될 수록 분해능 한계가 감소되기 때문에(예를 들면 193㎚의 화상형성에서 분해능 한계는 0.18 내지 0.12 마이크론이고, 157㎚의 화상형성에서 분해능 한계는 약 0.07 마이크론이다), 보다 단파장에서의 미래의 포토리소그래피가 강하게 추진되고 있다. (아르곤 플루오르(ArF) 엑시머 레이저로부터 얻어지는) 193㎚ 노출 파장을 사용하는 포토리소그래피는

0.18 및 0.13㎛을 사용하는 미래의 극소 전자공학의 선두 주자이다. (플루오르 엑시머 레이저로부터 얻어지는) 157㎚ 노출 파장을 사용하는 포토리소그래피는, 이러한 매우 짧은 파장에서도 충분한 투명도 및 기타 필요한 성질을 갖는 적합한 물질을 찾을 수만 있다면, (193㎚ 이상으로) 보다 넓은 범위에서의 미래의 마이크로리소그래피의 선두 주자이다. 193㎚ 또는 보다 단파장에서의 전통적인 근자외선 및 원자외선 유기 포토레지스트는 불투명하기 때문에 이러한 단파장에서는 단일층 구성으로 사용되지 못한다.

193㎚에서의 화상형성에 적합한 몇몇 레지스트 조성물은 공지되어 있다. 예를 들면, 사이클로올레핀-말레산 무수물 교대 공중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물은 193㎚에서 반도체의 화상형성에 유용한 것으로 밝혀져 있다(에프 엠 호울리한(F.M.Houlihan) 등의 문헌[Macromolecules, 30, 6517 내지 6534 페이지(1997)]; 티 왈로우(T.Wallow) 등의 문헌[SPIE, Vol.2724, 355 내지 364 페이지]; 및 에프 엠 호울리한 등의 문헌[Journal of Photopolymer Science and Technology, 10, No.3, 511 내지 520 페이지(1997)]을 참조). 몇몇 간행물이 193㎚ 레지스트에 대해 집중 기술하고 있다(예를 들면 유 오코로아니안우(U. Okoroanyanwu) 등의 문헌[SPIE, Vol.3049, 92 내지 103 페이지]; 알 알렌(R.Allen) 등의 문헌[SPIE, Vol.2724, 334-343 페이지] ; 및 문헌[Semiconductor International, Sept. 1997, 74 내지 80 페이지]을 참조). 관능화된 노르보르넨의 첨가 중합체 및/또는 ROMP(개환 복분해(ring-opening metathesis) 중합)를 포함하는 조성물이 개시되어 있다(예를 들면 비 에프 굿리치(B.F.Goodrich)의 PCT WO 97/33198(9/12/97)을 참조). 노르보르나디엔의 단독중합체 및 말레산 무수물 공중합체 및 이들을 193㎚ 리소그래피에 사용하는 용도는 개시되어 있다(제이 니우(J. Niu) 및 제이 프레쳇(J.Frechet)의 문헌[Angew.Chem.Int.Ed., 37, No.5, (1998), 667 내지 670 페이지]을 참조). 193㎚ 리소그래피에 적합한, 플루오르화 알콜-치환된 폴리사이클릭 에틸렌계 불포화 공단량체와 이산화황의 공중합체가 보고되어 있다(에이치 이토(H. Ito) 등의 문헌[" Synthesis and Evaluation of Alicyclic Backbone Polymers for 193㎚ Lithography" , Chapter 16, ACS Symposium Series 706(Micro-and Nanopatterning Polymers, 208 내지 223 페이지(1998)]; 및 에이치 이토 등의 문헌[Abstract in Polymeric Materials Science and Engineering Division, American Chemical Society Meeting, Volume 77, Fall Meeting, September 8-11, 1997, Las Vegas, NV]을 참조). 이러한 교호 공중합체내에는 이산화황으로부터 유도된 반복 단위가 존재하기 때문에 이러한 중합체는 157㎚에서 지나치게 높은 흡광계수를 가지므로 157㎚ 리소그래피에는 적합하지 않다.

방향족 잔기에 결합된 플루오르화 알콜 관능기를 함유하는 포토레지스트가 개시되어 있다(케이 제이 프지빌라(K.J.Przybilla) 등의 문헌[" Hexafluoroacetone in Resist Chemistry: A Versatile New Concept for Materials for Deep UV Lithography" , SPIE Vol. 1672, (1992), 500 내지 512 페이지]을 참조). 이 레지스트는 248㎚ 리소그래피에는 적합하지만 이들에 함유된 방향족 관능기 때문에 193 또는 157㎚ 리소그래피에는 적합하지 않다(왜냐하면 이 파장에서는 방향족 레지스트 성분의 흡광계수가 지나치게 높기 때문이다).

157㎚에서의 화상형성에 적합한 레지스트 조성물은 현재 공지되어 있지 않다. 현재 157㎚ 레지스트가 존재하지 않는 주요 이유는 대부분 또는 모든 공지된 물질은 이 파장에서 흡광도가 너무 커서 157㎚ 레지스트 성분으로서 사용될 수 없다는 것이다.

플루오로올레핀 단량체와 사이클릭 불포화 단량체의 공중합체는 공지되어 있다(다이킨 인더스트리스 리미티드(Daikin Industries, Ltd.)의 미국 특허 제 5,177,166 호 및 미국 특허 제 5,229,473 호를 참조). 상기 특허에는 이러한 공중합체를 임의의 감광성 조성물에 사용하는 용도는 개시되어 있지 않다. 특정 플루오르화 올레핀과 특정 비닐 에스테르의 공중합체가 공지되어 있다. 예를 들면, TFE와 사이클로헥산카복실레이트, 비닐 에스테르의 공중합체가 기술되어 있다(다이니폰 잉크 앤드 케미칼스(Dainippon Ink and Chemicals)의 일본 특허 출원 JP 03281664를 참조). TFE와 비닐 에스테르(예를 들면 비닐 아세테이트)의 공중합체, 및 굴절률 화상형성(예를 들면 홀로그래피)용 감광성 조성물에서의 이들의 용도는 공지되어 있다(듀폰(DuPont)의 미국 특허 제 4,963,471 호를 참조).

플루오르화 알콜 공단량체와 다른 공단량체의 특정 공중합체는 미국 특허 제 3,444,148 호 및 JP 62186907 A2 특허 공보에 보고되어 있다. 이들 특허는 멤브레인 또는 기타 비-감광성 필름 또는 섬유에 관한 것이며, 이들중 어떤 것도 감광층(예를 들면 레지스트)에 플루오르화 알콜 공단량체를 사용하는 것에 대해서는 교시하지 않았다.

미국 특허 제 5,655,627 호에는 용매에 용해된 펜타플루오로프로필 메타크릴레이트-t-부틸 메타크릴레이트의 공중합체 레지스트 용액으로 실리콘 웨이퍼를 코팅시킨 후, 193㎚에 노출시키고 이산화탄소 임계 유체(critical fluid)로 현상함으로써 네가티브 레지스트 화상을 만드는 공정이 개시되어 있다.

193㎚, 및 특히 157㎚, 또는 이보다 더 짧은 파장에서도 높은 투명도 뿐만 아니라 우수한 플라즈마 식각 내성 및 접착성을 포함한 기타 적합한 중요 성질을 갖는, 상기 단파장에 사용하기 위한 다른 신규한 레지스트 조성물이 시급하다.

발명의 요약

몇몇 실시양태에서 본 발명은, (a) 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는, 157㎚의 파장에서 4.0μm^{-1} 미만의 흡광계수를 갖는 플루오르-함유 중합체; 및

(b) 하나 이상의 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트를 포함한다.

본 발명은 또한, (W) (a) 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는, 157㎚의 파장에서 4.0μm^{-1} 미만의 흡광계수를 갖는 플루오르-함유 중합체; (b) 하나 이상의 광활성 성분; 및 (c) 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포시키고;

(X) 용매가 실질적으로 제거되도록 포토레지스트 조성물을 건조시킴으로써 기판상에 포토레지스트층을 형성하고;

(Y) 포토레지스트층을 화상형성 방식으로(imagewise) 노출시킴으로써 화상형성 및 비-화상형성 영역을 형성하고;

(Z) 화상형성 및 비-화상형성 영역을 갖는 상기 노출된 포토레지스트층을 현상하여 기판상에 릴리프(relief) 화상을 형성함을 포함하는, 기판상에 포토레지스트 화상의 형성 방법이다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 사이클릭 또는 폴리사이클릭이고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 에틸렌계 불포화 탄소 원자와 공유결합된 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기로 이루어짐을 특징으로 하는, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 플루오르-함유 공중합체이다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 (a) 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 사이클릭 또는 폴리사이클릭이고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 에틸렌계 불포화 탄소 원자와 공유결합된 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기로 이루어짐을 특징으로 하는, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 플루오르-함유 공중합체; 및 (b) 하나 이상의 광활성 성분을 포함하고,

상기 플루오르-함유 공중합체가 포토레지스트를 365nm 미만의 파장을 갖는 자외선 방사선에 화상형성 방식으로 노출시키고 현상함으로써 릴리프 화상을 생성하기에 충분한 관능성을 갖는 포토레지스트이다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은, (W) (a) 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 사이클릭 또는 폴리사이클릭이고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 에틸렌계 불포화 탄소 원자와 공유결합된 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기로 이루어짐을 특징으로 하는, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 포토레지스트를 365nm 미만의 파장을 갖는 자외선 방사선에 화상형성 방식으로 노출시키고 현상함으로써 릴리프 화상을 생성하기에 충분한 관능성을 갖는 플루오르-함유 공중합체; (b) 하나 이상의 광활성 성분; 및 (c) 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포시키고;

(X) 용매가 실질적으로 제거되도록 포토레지스트 조성물을 건조시킴으로써 기판상에 포토레지스트층을 형성하고;

(Y) 포토레지스트층을 화상형성 방식으로 노출시킴으로써 화상형성 및 비-화상형성 영역을 형성하고;

(Z) 화상형성 및 비-화상형성 영역을 갖는 상기 노출된 포토레지스트층을 현상하여 기판상에 릴리프 화상을 형성함을 포함하는, 기판상에 포토레지스트 화상의 형성 방법이다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 (a) (i) 2개의 에틸렌계 불포화 탄소 원자와 공유결합된 3개 이상의 플루오르 원자를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위 및 (ii) 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기로 이루어진 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는,포토레지스트를 365nm 미만의 파장을 갖는 자외선 방사선에 화상형성 방식으로 노출시키고 현상함으로써 릴리프 화상을 생성하기에 충분한 관능성을 갖는 플루오르-함유 공중합체; 및

(b) 하나 이상의 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트이다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 (w) (a) (i) 탄소-탄소 이중결합을 형성하는 2개의 에틸렌계 불포화 탄소 원자와 공유결합된 3개 이상의 플루오르 원자를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위; 및 (ii) 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기로 이루어진 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 포토레지스트를 365nm 미만의 파장을 갖는 자외선 방사선에 화상형성 방식으로 노출시키고 현상함으로써 릴리프 화상을 생성하기에 충분한 관능성을 갖는 플루오르-함유 공중합체; (b) 하나 이상의 광활성 성분; 및 (c) 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포시키고;

(X) 용매가 실질적으로 제거되도록 포토레지스트 조성물을 건조시킴으로써 기판상에 포토레지스트층을 형성하고;

(Y) 포토레지스트층을 화상형성 방식으로 노출시킴으로써 화상형성 및 비-화상형성 영역을 형성하고;

(Z) 화상형성 및 비-화상형성 영역을 갖는 상기 노출된 포토레지스트층을 현상하여 기판상에 릴리프 화상을 형성함을 포함하는, 기판상에 포토레지스트 화상의 형성 방법이다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 (a) 화학식 $-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고; X는 황, 산소, 질소, 인, 기타 Va족 원소 및 기타 VIa족 원소로 이루어진 군에서 선택된다]를 갖는 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 포토레지스트를 365nm 미만의 파장을 갖는 자외선 방사선에 화상형성 방식으로 노출시키고 현상함으로써 릴리프 화상을 생성하기에 충분한 관능성을 갖는 플루오르-함유 공중합체; 및 (b) 하나 이상의 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트이다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 (W) (a) 화학식 $-XCH_2C(R_f)(R_f')$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고; X는 황, 산소, 질소, 인, 기타 Va족 원소 및 기타 VIa족 원소로 이루어진 군에서 선택된다]를 갖는 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 포토레지스트를 365nm 미만의 파장을 갖는 자외선 방사선에 화상형성 방식으로 노출시키고 현상함으로써 릴리프 화상을 생성하기에 충분한 관능성을 갖는 플루오르-함유 공중합체; (b) 하나 이상의 광활성 성분; 및 (c) 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포시키고;

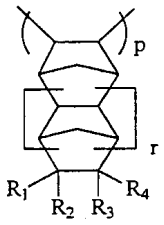
(X) 용매가 실질적으로 제거되도록 포토레지스트 조성물을 건조시킴으로써 기판상에 포토레지스트층을 형성하고;

(Y) 포토레지스트층을 화상형성 방식으로 노출시킴으로써 화상형성 및 비-화상형성 영역을 형성하고;

(Z) 화상형성 및 비-화상형성 영역을 갖는 상기 노출된 포토레지스트층을 현상하여 기판상에 릴리프 화상을 형성함을 포함하는, 기판상에 포토레지스트 화상의 형성 방법이다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 157㎚의 파장에서 4.0㎛$^{-1}$ 미만의 흡광계수를 갖는 플루오르-함유 중합체이다.

화학식 1



상기 식에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소기, 치환된 탄화수소기, 알콕시기, 카복실산, 카복실산 에스테르 또는 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_b 는 수소 또는 산-또는 염기-반응성(labile) 보호기이다]를 갖는 관능기이고;

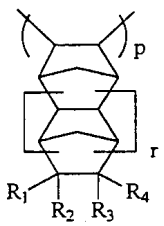
p는 중합체내의 반복 단위의 갯수이고;

r은 0 내지 4이고;

반복 단위들중 하나 이상은, R_1, R_2, R_3 및 R_4 중 하나 이상이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$ 를 함유하도록 하는 구조를 갖는다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 (a) 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 157㎚의 파장에서 4.0㎛$^{-1}$ 미만의 흡광계수를 갖는 플루오르-함유 중합체; 및 (b) 하나 이상의 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트이다.

< 화학식 1>



상기 식에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소기, 치환된 탄화수소기, 알콕시기, 카복실산, 카복실산 에스테르 또는 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$[식중, R_f 및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_b는 수소 또는 산-또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기이고;

p는 중합체내의 반복 단위의 갯수이고;

r은 0 내지 4이고;

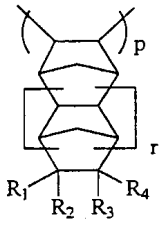
반복 단위들중 하나 이상은, R_1, R_2, R_3 및 R_4 중 하나 이상이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$를 함유하도록 하는 구조를 갖는다.

또다른 실시양태에서, 본 발명은 (W) (a) 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 157㎚의 파장에서 4.0μm^{-1} 미만의 흡광계수를 갖는 플루오르-함유 중합체; (b) 하나 이상의 광활성 성분; 및 (c) 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포시키고:

(X) 용매가 실질적으로 제거되도록 포토레지스트 조성물을 건조시킴으로써 기판상에 포토레지스트층을 형성하고;

(Y) 포토레지스트층을 화상형성 방식으로 노출시킴으로써 화상형성 및 비-화상형성 영역을 형성하고; (Z) 화상형성 및 비-화상형성 영역을 갖는 상기 노출된 포토레지스트층을 현상하여 기판상에 릴리프 화상을 형성함을 포함하는, 기판상에 포토레지스트 화상의 형성 방법이다.

< 화학식 1>



상기 식에서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소기, 치환된 탄화수소기, 알콕시기, 카복실산, 카복실산 에스테르 또는 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$[식중, R_f 및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_b는 수소 또는 산-또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기이고;

p는 중합체내의 반복 단위의 갯수이고;

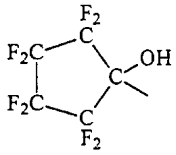
r은 0 내지 4이고;

반복 단위들중 하나 이상은, R_1, R_2, R_3 및 R_4 중 하나 이상이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$를 함유하도록 하는 구조를 갖는다.

바람직한 실시양태에 대한 상세한 설명

플루오르화 알콜 (공)중합체

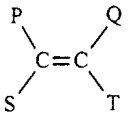
특정 플루오르-함유 중합체 또는 공중합체는 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 (다음에 논의될) 반복 단위를 포함한다. 이 플로오로알킬기는 R_f 및 R_f' 로 표시되며, 이것은 부분적으로 플루오르화된 알킬기이거나 완전히 플루오르화된 알킬기(즉 퍼플루오로알킬기)일 수 있다. 광의로는, R_f 및 R_f' 는 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다. (이 문장에서, " 함께 형성한다" 라는 말은 R_f 와 R_f' 가 분리된 개별적인 플루오르화 알킬기가 아니라, 이들이 함께 5원 고리의 경우의 아래에 예를 든 바와 같이 고리 구조를 형성함을 뜻한다.)



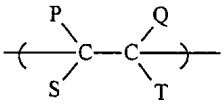
R_f 및 R_f' 는, 본 발명에 따라 제한없이, 부분적으로 플루오르화된 알킬기일 수 있지만, 단 플루오로알콜 관능기의 하이드록시기(-OH)가 수산화나트륨 수용액 또는 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 용액과 같은 염기성 매질내에서 실질적으로 제거되도록, 하이드록시기에 산성을 부여하기에 충분한 정도의 플루오르화가 존재해야 한다. 본 발명에 따른 바람직한 경우에서는, 하이드록시기가 5보다 크고 11보다 작은 pKa 값을 가질 정도로 플루오로알콜 관능기의 플루오르화 알킬기내에 충분한 플루오르 치환이 존재할 것이다. 바람직하게는, R_f 및 R_f' 는 독립적으로 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이고, 가장 바람직하게는 R_f 및 R_f' 는 둘다 트리플루오로메틸(CF_3)이다.

중합체 분야의 숙련자들에게 잘 공지된 바와 같이, 에틸렌계 불포화 화합물은 자유 라디칼 중합을 하여 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 갖는 중합체를 형성한다. 구체적으로는, 화학식 2의 구조를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물은 자유 라디칼 중합을 하여 화학식 3의 반복 단위를 갖는 중합체를 형성할 것이다.

화학식 2



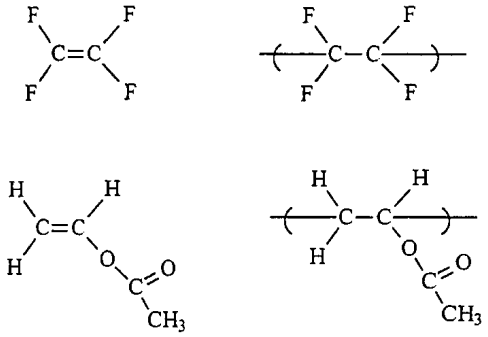
화학식 3



상기 식에서, P, Q, S 및 T는 독립적으로 동일하거나 상이하고, 예를 들면 플루오르, 수소, 염소 및 트리플루오로메틸일 수 있다.

하나의 에틸렌계 불포화 화합물만이 중합되는 경우, 그렇게 얻어진 중합체는 단독중합체이다. 2개 이상의 별개의 에틸렌계 불포화 화합물이 중합되는 경우, 그렇게 얻어진 중합체는 공중합체이다.

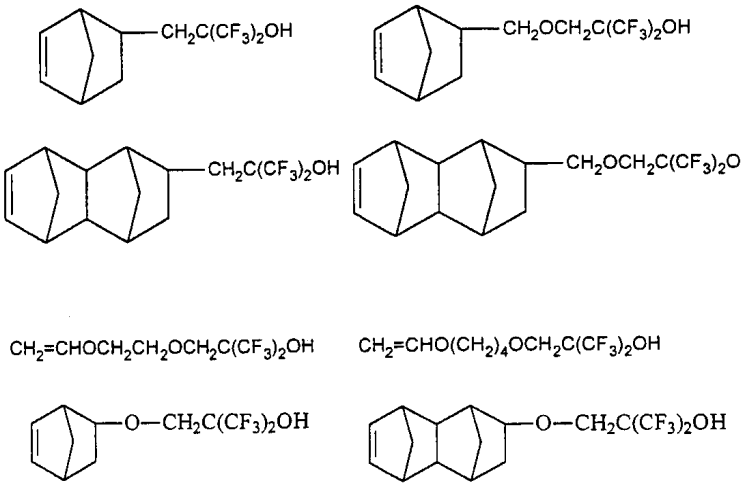
에틸렌계 불포화 화합물 및 그의 상응하는 반복 단위의 대표적인 예를 몇개 들어보자면 다음과 같다:



본 발명에 따른 플루오르-함유 공중합체는 각각 157㎚의 파장에서 4.0㎛$^{-1}$ 미만, 바람직하게는 3.5㎛$^{-1}$ 미만, 더욱 바람직하게는 3.0㎛$^{-1}$ 미만, 더욱 더 바람직하게는 2.5㎛$^{-1}$ 미만의 흡광계수를 갖는다.

본 발명의 플루오르화 중합체, 포토레지스트 및 방법에 있어서, 플루오로알콜 관능기는 화학식 $-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고; X는 산소, 황, 질소, 인, 기타 Va족 원소 및 기타 VIa족 원소로 이루어진 군에서 선택된다]를 갖는다. " 기타 Va족 원소" 및 " 기타 VIa족 원소" 란, 이미 언급된, 상기 족에 속하는 원소(즉 산소, 황, 질소, 인) 이외의 주기율표의 상기 족에 속하는 임의의 기타 원소를 뜻하는 것으로 이해하도록 한다. 바람직한 X기는 산소이다.

본 발명의 범위에 속하는, 플루오로알콜 관능기를 함유하는 대표적인 공단량체의 몇몇 예는 다음과 같지만 여기에만 국한되는 것은 아니다.



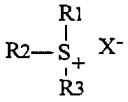
또한, 우선 교차결합된 후에 (강산에 노출되면) 분해될 수 있는 다양한 이관능성 화합물이 본 발명의 공중합체내 공단량체로서 유용하다. 예를 들면, 이관능성 공단량체인 NB-F-OMOMO-F-NB가 본 발명의 공중합체내 공단량체로서 바람직하지만, 여기에만 국한되는 것은 아니다. 본 발명의 포토레지스트 조성물의 공중합체 성분(들)내에 존재할 때, 이러한 이관능성 공단량체는 분자량이 보다 높고 약하게 교차결합된 공중합체를 형성할 수 있다. (다음에 설명되는 바와 같이 광화학적으로 강산을 생성시키는) 노출에 의해 이관능성 기가 분해됨으로써 분자량이 크게 감소하고, 이러한 인자가 크게 개선된 현상 및 화상형성 특성(예를 들면 개선된 콘트라스트)을 제공할 수 있기 때문에, 이관능성 단량체로 구성된 공중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물은 현상 및 화상형성 특성을 개선시킬 수 있다.

광활성 성분(Photoactive Component: PAC)

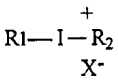
본 발명의 조성물은 통상적으로는, 화학선(actinic radiation)에 노출되면 산 또는 염기를 제공하는 화합물인 하나 이상의 광활성 성분(PAC)을 함유한다. 화학선에 노출시 산을 생성하는 경우, 이러한 PAC는 광산 발생제(photoacid generator: PAG)라고 칭해진다. 화학선에 노출시 염기를 생성하는 경우, 이러한 PAC는 광염기 발생제(photobase generator: PBG)라고 칭해진다.

본 발명에 적합한 광산 발생제는 (1) 설포늄염(호학식 I), (2) 요오도늄염(화학식 II) 및 (3) 하이드록삼산 에스테르(화학식 III)를 포함하지만 여기에만 국한되는 것은 아니다.

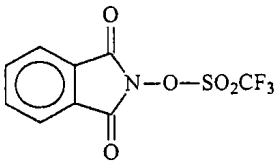
화학식 I



화학식 II



화학식 III



화학식 I 내지 II에서, R_1 내지 R_3 은 독립적으로, 치환되거나 치환되지 않은 아릴 또는 치환되거나 치환되지 않은 C_1 - C_{20} 알킬아릴(아르알킬)이다. 대표적인 아릴기는 페닐 및 나프틸을 포함하지만 여기에만 국한되는 것은 아니다. 적합한 치환체는 하이드록시(- OH) 및 C_1 - C_{20} 알킬옥시(예를 들면 $C_{10}H_{21}O$)를 포함하지만 여기에만 국한되는 것은 아니다. 화학식 I 및 II내의 음이온 X^- 는 SbF_6^- (헥사플루오로안티모네이트), $CF_3SO_3^-$ (트리플루오로메틸설포네이트=트리플레이트) 및 $C_4F_9SO_3^-$ (퍼플루오로부틸설포네이트)일 수 있지만 여기에만 국한되는 것은 아니다.

PAC 촉매에 의해 제거되는 보호기

본 발명의 레지스트 조성물의 플루오르-함유 공중합체는, 광활성 화합물(PAC)의 광분해에 의해 생성된 산 또는 염기의 촉매작용에 의해, 레지스트 코팅의 현상을 가능하게 하는 친수성 산기를 생성할 수 있는 보호된 산성 플루오르화 알콜기 및/또는 기타 산기를 갖는 하나 이상의 성분을 함유할 수 있다. 특정 보호된 산기는, 광산이 화상형성 방식으로의 노출에 의해 생성될 때, 이 산이 수성 조건하에서의 현상에 필요한 친수성 산기의 탈보호 및 생성을 촉진하도록, 통상적으로 그의 산-반응성을 기준으로 선택될 것이다. 또한, 플루오르-함유 공중합체는 보호되지 않은 산 관능기도 함유할 것이다.

광생성된 산에 노출되면 친수성 기로서 산성기를 생성하는 보호된 산성기를 갖는 성분의 예는 (A) 3차 양이온을 형성

하거나 3차 양이온으로 재배열될 수 있는 에스테르, (B) 락톤의 에스테르, (C) 아세탈 에스테르, (D) β-사이클릭 케톤 에스테르, (E) α-사이클릭 에테르 에스테르, (F) MEEMA(메톡시 에톡시 에틸 메타크릴레이트) 및 분자내 이웃 도움(anchimeric assistance)으로 인해 쉽게 가수분해되는 기타 에스테르, (G) 플루오르화 알콜 및 3차 지방족 알콜로부터 형성된 카보네이트를 포함하나, 여기에만 국한되는 것은 아니다. 카테고리(A)에 속하는 몇몇 구체적인 예는 t-부틸 에스테르, 2-메틸-2-아다만틸 에스테르 및 이소보르닐 에스테르이다. 카테고리(B)에 속하는 몇몇 구체적인 예는 γ-부티로락톤-3-일, γ-부티로락톤-2-일, 마발로닉 락톤, 3-메틸-γ-부티로락톤-3-일, 3-테트라하이드로푸라닐, 및 3-옥소사이클로헥실이다. 카테고리(C)에 속하는 몇몇 구체적인 예는 2-테트라하이드로피라닐, 2-테트라하이드로푸라닐 및 2,3-프로필렌카보네이트-1-일이다. 카테로리(C)에 속하는 추가적인 예는 에톡시 에틸 비닐 에테르, 메톡시 에톡시 에틸 비닐 에테르, 및 아세톡시 에톡시 에틸 비닐 에테르와 같은 비닐 에테르의 첨가로 인한 다양한 에스테르를 포함한다.

특정 보호된 플루오르화 알콜기 및/또는 기타 산기(앞에서 열거된 것과 같은 것)는, 플루오르화 알콜기 및/또는 기타 산기(즉 보호된 기)가 보호된 형태일 때 산성을 나타내지 못하게 하는 보호기를 함유한다. 예를 하나 들자면, 3차-부틸기는 3차-부틸 에스테르내의 보호기이며, 이 보호기는 유리 산을 보호한다. 탈보호(보호된 산이 유리 산으로 전환)시에는, 에스테르는 상응하는 산으로 전환된다.

알파-알콕시알킬 에테르기는 포토레지스트 조성물내에서 고도의 투명도를 유지하게 하는, 플루오로알콜기를 위한 보호기로서 바람직하다. 이렇게 보호된 플루오로알콜기는 화학식 $-C(R_f)(R_f')O-CH_2OCH_2R_5$ 를 갖는다. 이 보호된 플루오로알콜에서, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_5 는 수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기이다. 보호된 산기내의 보호기로서 효과적인 알파-알콕시알킬 에테르기의 예는 메톡시 메틸 에테르(MOM)를 포함하지만, 여기에만 국한되는 것은 아니다. 이 특정 보호기로 보호된 플루오로알콜을, (이후에 몇몇 실시예에서 예시된 바와 같이) 클로로메틸메틸 에테르와 플루오로알콜의 반응에 의해 얻을 수 있다.

본 발명의 (보호된 또는 비보호된) 플루오로알콜 관능기를 단독으로 사용하거나, (비보호된) 카복실산 관능기 및 (보호된) 카복실산 관능기의 t-부틸 에스테르와 같은 하나 이상의 기타 산기와 함께 사용할 수 있다.

본 발명에서는, 항상 그런 것은 아니지만, 종종, 보호된 기를 갖는 성분은 (앞에서 논의된 바와 같은) 조성물의 기본 공중합체 수지에 혼입된 보호된 산기를 갖는 반복 단위이다. 빈번하게는 보호된 산기는, 중합되어 본 발명의 특정 공중합체성 기본 수지를 형성하는 하나 이상의 공단량체내에 존재한다. 한편으로, 본 발명에서는, 공중합체성 기본 수지는 산-함유 공단량체와의 공중합에 의해 생성될 수 있고, 이어서 이 산-함유 공중합체내의 산 관능기는 적당한 수단에 의해, 보호된 산기를 갖는 유도체로 부분적으로 또는 완전히 전환될 수 있다.

용해 억제제 및 첨가제

다양한 용해 억제제가 본 발명에서 사용될 수 있다. 이상적으로는, 원자외선 및 극자외선 레지스트(예를 들면 193㎚ 레지스트)용 용해 억제제는 특정 용해 억제제를 포함하는 레지스트 조성물의 용해 억제, 플라즈마 식각 내성 및 접착성을 포함한 많은 요건을 충족시키도록 고안/선택되어야 한다. 몇몇 용해 억제 화합물은 레지스트 조성물내에서 가소제로서도 작용한다.

포지티브형 및 네가티브형 포토레지스트

본 발명의 포토레지스트는, 플루오로중합체내의 성분의 종류, 임의적 용해 억제제 및 교차결합제의 존재 유무 및 현상액(현상에 사용되는 용매)의 종류에 따라, 포지티브형 포토레지스트이거나 네가티브형 포토레지스트일 수 있다. 포지티브형 포토레지스트의 경우, 레지스트 중합체는 화상형성 또는 광조사된 영역에서 현상용 용매에 보다 가용성 및/또는 분산성으로 되는 반면에, 네가티브 포토레지스트의 경우, 레지스트 중합체는 화상형성 또는 광조사된 영역에서 덜 가용성 및/또는 분산성으로 된다. 본 발명의 바람직한 한 실시양태에서, 광조사에 의해, 앞에서 논의된 광활성 성분으로부터 산 또는 염기가 생성된다. 이 산 또는 염기는, 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_a$[식중, R_f 및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_a는 수소 또는 보호된 관능기이다]를 갖는 플루오로알콜 관능기 또는 보호된 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 플루오르-함유 중합체내에 존재하는 플루오로알콜 및 임의적인 기타 산성기로부터의 보호기의 제거를 촉진할 수 있다. 테트라메틸암모늄 하이드록사이드와 같은 수성 염기에서의 현상에 의해 포지티브형 화상이 형성되는 반면, (중간 내지 낮은 극성을 갖는) 유기 용매 또는 임계 유체에서의 현상에 의해서는 노출된 영역이 보존되고 노출되지 않은 영역은 제거되는 네가티브형 시스템이 형성된다. 포지티브형 포토레지스트가 바람직하다.

다양하고 상이한 교차결합제가 본 발명의 네가티브형 방식에서 필수적 또는 임의적 광활성 성분으로서 사용될 수 있다(교차결합제는 레지스트가, 교차결합으로 인해 현상액에 불용성으로 됨을 포함하는 실시양태에서는 필수적이지만, 중간 내지 낮은 극성을 갖는 유기 용매 및 임계 유체에 불용성인, 노출 영역내에 형성된 극성기로 인해 현상액에 불용성으로 됨을 포함하는 바람직한 실시양태에서는 임의적이다). 적합한 가교결합제는 다양한 비스-아지드, 예를 들면 4,4'-디아지도디페닐 설파이드 및 3,3'-디아지도디페닐 설폰을 포함하나 여기에만 국한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 교차결합제를 함유하는 네가티브형 레지스트 조성물은 또한, 자외선 노출에 의해 생성되는 반응종(예를 들면 니트렌)과 반응하여, 현상액에 용해되거나 분산되지 않고 실질적으로 팽창하여, 결과적으로는 조성물에 네가티브형 특성을 부여하는 교차결합된 중합체를 생성시킬 수 있는 적합한 관능기(예를 들면 불포화 C=C 결합)를 함유한다.

기타 성분

본 발명의 조성물은 임의적인 추가 성분을 함유할 수 있다. 추가될 수 있는 추가적 성분의 예는 분해능 개선제(resolution enhancer), 접착 촉진제(adhesion promoter), 잔사 감소제(residue reducer), 코팅 보조제, 가소제 및 T_g(유리전이온도) 조절제를 포함하지만 여기에만 국한되는 것은 아니다.

처리 단계

화상형성 방식으로(imagewise)의 노출

본 발명의 포토레지스트 조성물은 전자기 스펙트럼의 자외선 영역 및 특히 365㎚ 이하의 파장에 민감하다. 본 발명의 레지스트 조성물의 화상형성 방식으로의 노출을 365㎚, 248㎚, 193㎚, 157㎚ 및 보다 짧은 파장을 포함하나 여기에만 국한되지는 않은 많은 상이한 자외선 파장에서 수행할 수 있다. 화상형성 방식으로의 노출을 바람직하게는 248㎚, 193㎚, 157㎚ 및 보다 짧은 파장의 자외선광을 사용하여 수행하고, 더욱 바람직하게는 193㎚, 157㎚ 및 보다 짧은 파장의 자외선광을 사용하여 수행하고, 가장 바람직하게는 157㎚ 이하의 파장의 자외선광을 사용하여 수행한다. 화상형성 방식으로의 노출을 레이저 또는 동등한 장치를 사용하여 디지탈 방식으로 수행하거나 포토마스크를 사용하여 비-디지탈 방식으로 수행할 수 있다. 레이저를 사용한 디지탈 화상형성이 바람직하다. 본 발명의 조성물의 디지탈 화상형성에 적합한 레이저 장치는 193㎚ 자외선 출력의 아르곤-플루오르 엑시머 레이저, 248㎚ 자외선 출력의 크립톤-플루오르 엑시머 레이저, 및 157㎚ 자외선 출력의 플루오르(F2) 레이저를 포함하나 여기에만 국한되는 것은 아니다. 전술된 바와 같이, 화상형성 방식으로의 노출에 보다 짧은 파장의 자외선광을 사용하면 보다 높은 분해능(보다 낮은 분해능 한계)를 얻을 수 있기 때문에, 보다 짧은 파장(예를 들면 193㎚ 또는 157㎚ 또는 그 미만)은 일반적으로 보다 긴 파장(예를 들면 248㎚ 이상)을 사용하는 것보다 바람직하다.

현상

본 발명의 레지스트 조성물내의 플루오르-함유 중합체는 자외선광에 화상형성 방식으로 노출된 후 현상가능하도록 충분한 관능성을 함유해야 한다. 바람직하게는, 관능기는, 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액 또는 수산화암모늄 용액과 같은 염기성 현상액을 사용한 수성 현상이 가능하도록, 산 또는 보호된 산이다. 본 발명의 레지스트 조성물내의 바람직한 플루오르-함유 중합체는, 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 하나 이상의 플루오로알콜-함유 단량체로 이루어진 산-함유 공중합체 또는 단독중합체이다. 산성 플루오로알콜기의 수준은 특정 조성물에 대해서, 수성 염기성 현상액에서의 우수한 현상에 필요한 최적의 양에 의해 결정된다.

수성 처리가능한 포토레지스트가 기판에 코팅 또는 도포되고 자외선광에 화상형성 방식으로 노출될 때, 포토레지스트 조성물의 현상에 있어서, 포토레지스트(또는 기타 광화상형성 가능한 코팅 조성물)를 수성 염기성 현상액에서 처리가능하도록, 결합제 물질이 산기(예를 들면 플루오로알콜기) 및/또는 노출시 적어도 부분적으로 탈보호되는 보호된 산기를 충분량으로 함유할 것이 요구된다. 포지티브형 포토레지스트층의 경우, (통상적으로 120초 이하 동안 25℃에서) 0.262N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 함유하는 완전 수용액과 같은 수성 염기성 액에 의해 현상되는 동안에, 포토레지스트층의 자외선 노출 부분은 제거될 것이지만, 노출되지 않은 부분은 실질적으로 아무 영향을 받지 않을 것이다. 네가티브 포토레지스트층의 경우, 임계 유체 또는 유기 용매를 사용한 현상 동안에, 포토레지스트층의 자외선에 노출되지 않은 부분은 현상 동안에 제거될 것이지만, 노출 부분은 실질적으로 아무 영향을 받지 않을 것이다.

본원에서 사용된 임계 유체는 그의 임계 온도에 가까운 온도 또는 그보다 높은 온도로 가열되고 그의 임계 압력에 가까운 압력 또는 그보다 높은 압력으로 가압된 하나 이상의 물질이다. 본 발명의 임계 유체는, 적어도 이 유체의 임계 온도보다 15℃ 낮은 온도보다 더 높은 온도 및 적어도 이 유체의 임계 압력보다 5기압 낮은 압력보다 더 높은 압력에 존재한다. 이산화탄소가 본 발명에서 임계 유체로서 사용될 수 있다. 다양한 유기 용매가 본 발명에서 현상액으로서 사용될 수도 있다. 여기에는 할로겐화 용매 및 비-할로겐화 용매가 포함되지만 여기에만 국한되는 것은 아니다. 할로겐화 용매가 바람직하며 플루오르화 용매가 더욱 바람직하다.

기판

본 발명에서 사용되는 기판은 예를 들면 규소, 이산화규소, 질화규소, 또는 반도체 제작에 사용되는 기타 다양한 물질일 수 있다.

용어풀이

분석/측정 용어

bs 폭넓은 단일선

δ 표시된 용매내에서 측정된 NMR 화학적 이동

g 그램

NMR 핵자기공명

^{1}H NMR 양성자 NMR

^{13}C NMR 탄소-13 NMR

^{19} F NMR 플루오르-19 NMR

s 단일선

sec. 초

m 다중선

㎖ 밀리리터

㎜ 밀리미터

T_g 유리전이온도

M_n 주어진 중합체의 수평균분자량

M_W 주어진 중합체의 중량평균분자량

$P=M_M/M_n$ 주어진 중합체의 다분산도

흡광계수 AC=A/b(여기서 A는 흡광도로서 Log_{10} (1/T)와 같고,

b는 마이크론으로 나타낸 필름 두께이고, T는 아래에

정의되는 바와 같은 투광도이다)

투광도 투광도 T는 샘플에 의해 투과되는 방사선 세기 대 샘

플에 입사되는 방사선 세기의 비이고, 특정 파장 λ(

예를 들면 ㎚)에 대해 측정된다.

화학물질/단량체

AdVether 1-아다만탄메틸 비닐 에테르

AA 아크릴산(미국 위스콘신주 밀워키 소재 알드리치 케

미칼 캄파니(Aldrich Chemical Co.))

AIBN 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(미국 위스콘신주

밀워키 소재 알드리치 케미칼 캄파니)

CFC-113 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄(미국 델라웨어주

윌밍톤 소재 이 아이 듀폰 드 네모아 앤드

캄파니(E.I. du Pont de Nemours and Company))

HFIBO 헥사플루오로이소부틸렌 에폭사이드

MAA 메타크릴산(미국 위스콘신주 밀워키 소재 알드리치

케미칼 캄파니)

MEK 2-부타논(미국 위스콘신주 밀워키 소재 알드리치

케미칼 캄파니)

NB 노르보르넨=비사이클로[2.2.1]헵트-2-엔

(미국 위스콘신주 밀워키 소재 알드리치 케미칼

캄파니)

퍼카독스(Perkadox,등록상표) 16N 디-(4-3차-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카

보네이트(미국 뉴욕주 버트 소재 노우리 케미칼

코포레이션(Noury Chemical Corp.))

PGMEA 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트

(미국 위스콘신주 밀워키 소재 알드리치 케미칼

캄파니)

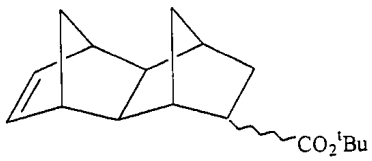
TBA 3차-부틸 아크릴레이트

TCB 트리클로로벤젠(미국 위스콘신주 밀워키 소재 알

드리치 케미칼 캄파니)

TCDD-CO2tBu 테트라사이클로도데세닐카복실산 3차-부틸 에스테

르 =



TFE 테트라플루오로에틸렌(미국 델라웨어주 윌밍톤 소

재 이 아이 듀폰 드 네모아 앤드 캄파니)

THF 테트라하이드로푸란(미국 위스콘신주 밀워키 소재

알드리치 케미칼 캄파니)

VAc 비닐 아세테이트(미국 위스콘신주 밀워키 소재 알

드리치 케미칼 캄파니)

바조(Vazo, 등록상표) 52 2,4-디메틸-2,2'-아조비스(펜탄니트릴)(미국

델라웨어주 윌밍톤 소재 이 아이 듀폰 드 네모아

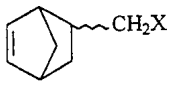
앤드 캄파니)

VOH 비닐 알콜

NB-Me-OH X=OH

NB-Me-F-OH X=$OCH_2C(CF_3)_2OH$

NB-Me-F-OMOM X=$OCH_2C(CF_3)_2OCH_2OCH_3$

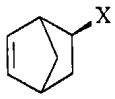


NB-OAc X=$OCOCH_3$

NB-OH X=OH

NB-F-OH X=$OCH_2C(CF_3)_2OH$

NB-F-OMOM X=$OCH_2C(CF_3)_2OCH_2OCH_3$



VE-F-OH CH_2=$CHOCH_2CH_2OCH_2C(CF_3)_2OH$

VE-F-OMOM CH_2=$CHOCH_2CH_2OCH_2C(CF_3)_2OCH_2OCH_3$

자외선

극자외선 10㎚ 내지 200㎚ 범위의 자외선내의 전자기 스펙트

럼 영역

원자외선 200㎚ 내지 300㎚ 범위의 자외선내의 전자기 스펙

트럼 영역

자외선 10㎚ 내지 390㎚ 범위의 전자기 스펙트럼의 자외

선 영역

근자외선 300㎚ 내지 390㎚ 범위의 자외선내의 전자기 스펙

트럼 영역

중합체

P(TFE/HEIP-Sub-2-OH-EVE) 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-헥사플루오로이소

프로판올-치환된-2-하이드록시에틸비닐에테르(테

트라플루오로에틸렌과 공단량체 2와의 공중합체)

P(TFE/NB/NB-HFIP) 폴리(테트라플루오로에틸렌-코-노르보르넨-코-5-

헥사플루오로이소프로판올-치환된-2-노르보르넨(

테트라플루오로에틸렌과 공단량체 1과 노르보르넨

의 공중합체)

실시예

달리 언급이 없는 한, 모든 온도는 섭씨로 표시되었으며, 모든 질량 측정 단위는 그램이며, 모든 백분율은 중량 기준이다.

달리 언급이 없는 한, 실시예에 기재된 구조내에 나타난 n은 중합체내의 반복 단위의 갯수를 나타낸다. 명세서 전반에 걸쳐 구조내에 나타난 p는 중합체내의 반복 단위의 갯수를 나타낸다.

고유 점도를, 일반적으로 35℃ 및 1% 농도에서, 표시된 용매중에서 캐논 오토 비스크 II 자동 점도 시스템(Cannon Auto Visc II automated viscosity system)(미국 팬실바니아주 16804 스테이트 칼리지, 캐논 인스트루먼트 캄파니(Cannon Instrument Company))를 사용하여 측정하고, 단위 dL/g으로 기록하였다. 유리전이온도(T_g)를, 20℃/분의 가열 속도를 사용하여 DSC(차등주사열계량법(differential scanning calorimetry))에 의해 결정하고, 데이타를 두번째 가열로부터 기록하였다. 사용된 DSC 장치는 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments) 제의 모델 DSC2910이다.

157㎚ 화상형성 감도를, 157㎚에서 작동하도록 된 람다-피식 콤펙스(Lambda-Physik Compex) 102 엑시머 레이저를 사용하여 평가하였다. 진공 자외선 투광도를, D2 광원이 장착된 맥퍼슨(McPherson) 분광계를 사용하여 측정하였다. 샘플을 CaF_2 기판상에 일정 두께로 스핀-코팅시키고, 투광에 대한 기판의 기여도를 스펙트럼 분리에 의해 거의 제거하였다.

더욱 구체적으로는 모든 흡광계수를, 다음에 열거된 방법을 사용하여 측정하였다.

1. 샘플을 우선 브레워 씨(Brewer Cee)(미국 미주리주 롤라) 스핀코터/핫플레이트 모델 100CB상에서, 실리콘 웨이퍼상에 스핀-코팅시켰다.

(a) 2 내지 4개의 실리콘 웨이퍼를 상이한 속도(예를 들면 2000, 3000, 4000, 6000rpm) 및 상이한 필름 두께로 스피닝시켰다. 이 코팅된 웨이퍼를 120℃에서 30분동안 베이킹(bake)시켰다. 이어서 이렇게 건조된 필름의 두께를 가어트너 사이언티픽(Gaertner Scientific)(미국 일리노이주 시카고) L116A 엘립소미터(Ellipsometer)(400 내지 1200Å 범위)에서 측정하였다. 이어서 이 데이타로부터, 분광계 측정을 위한 CaF_2 기판을 스피닝시킬 속도 2가지를 선택하였다.

(b) 2개의 CaF_2 기판(1″ 직경×0.80″ 두께)을 선택하고, 632 듀테리움 소스(Deuterium Source), 658 광전자증배관(photomultiplier) 및 키이쓸리 485 피코아미터(Keithley 485 picoammeter)를 사용하여, 맥퍼슨 분광계(미국 매사추세츠주 쳄스포드) 234/302 모노크로미터상에서 대조용 데이타 파일(file)로서 사용할 스펙트럼을 얻었다.

(c) (a)의 실리콘 웨이퍼 데이타로부터 선택한 2가지 속도(예를 들면 2000 및 4000rpm)로 CaF_2 대조용 기판상에 동일한 샘플을 원하는 필름 두께로 스피닝시켰다. 이어서 각각 120℃에서 30분동안 베이킹시키고 샘플 스펙트럼을 맥퍼슨 분광계상에서 수집한 후, 샘플 파일을 대조용 CaF_2 파일에 의해 분리하였다.

(d) 이렇게 얻은 흡광도 파일을, 그람스386(GRAMS386) 및 칼레이다그래프(KALEIDAGRAPH) 소프트웨어를 사용하여, 필름 두께에 대해 보정하여 (CaF_2 상 샘플 필름을 CaF_2 블랭크로 분리) 마이크론당 흡광도(abs/mic)를 얻었다.

" 클리어링 선량(clearing dose)" 이라는 용어는 주어진 포토레지스트 필름이 노출후 현상가능하게 하는데 요구되는 최소 노출 에너지 밀도(예를 들면 단위는 mJ/㎠)를 말한다.

NB-OAc 및 NB-OH를 포스너(Posner) 등의 문헌[Tetrahedron, vol.32, 2281 페이지(1976)] 및 데이비스(Davies) 등의 문헌[J.Chem.Soc.Perkin I, 433 페이지(1973)]에 기술된 바와 같이 제조하였다. 아델만(Adelman)의 문헌[J.Org.Chem., vol.33, 1400 내지 1410 페이지(1968)]에 기술된 바와 같이, 헥사플루오로아세톤을 프로필렌 또는 이소부틸렌과 반응시킴으로써 각각 단량체 $CH_2=CHCH_2C(CF_3)_2OH$ 및 $CH_2=C(CH_3)CH_2C(CF_3)_2OH$를 제조하였다. 이러한 제조 방법은 아래에 예시되어 있다. 테트라사이클로도데세닐카복실산 3차-부틸 에스테르를 혼슈 케미칼스(Honshu Chemicals)로부터 구입하였다. 중합 실험에서 사용된 알릴 팔라듐 착체 $[(\eta^3\text{-MeCHCHCH}_2)PdCl]_2$는 레인무쓰(Reinmuth) 등의 문헌[Macromol.Rapid Commun., vol.17, 173 페이지(1996)]에 기술되어 있다.

실시예 1

1,1-비스(트리플루오로메틸)에틸렌 옥사이드(HFIBO)의 제조

헥사플루오로이소부텐 $CH_2=C(CF_3)_2$ (25㎖, 40g)를, NaOCl의 용액(-5 내지 -3℃에서, 물 100㎖에 NaOH가 용해된 50 중량% 용액 50㎖내로 염소 15g을 발포시킴으로써 제조)을 함유하는 플라스크내에서 응축시키고, 상전이촉매(phase transfer catalyst)인 메틸 트리카프릴릴 암모늄 클로라이드 0.5g을 -2℃ 내지 2℃의 온도에서 격렬하게 교반시키면서 첨가하였다. 반응 혼합물을 이 온도에서 1시간 내지 1시간 30분동안 정치시켰다.

이렇게 얻은 반응 혼합물을 진공중 반응기로부터 꺼내서 저온 트랩 (-78℃)에 수거하고 증류시켜 비등점 42℃/760mmHg인 액체 37.5g(수율 86%)을 얻었고, 이것은 1,1-비스(트리플루오로메틸)에틸렌 옥사이드로서 동정되었다.

^1H NMR (δ) 3.28(s). ^{19}F NMR(δ) 73.34(s). $^{13}C\{H\}$ NMR: 46.75(s), 54.99(sept, 37Hz), 126.76(q,275) IR(gas, major): 1404(s), 1388(s), 1220(s), 1083(s), 997(m), 871(m), 758(w), 690(m), 636(w)㎝$^{-1}$. $C_4H_2F_6O$에 대한 분석: 계산치: C,26.68, H, 1.12. 실측치: C, 27.64, H, 1.10.

실시예 2

$CH_2=CHOCH_2CH_2OCH_2C(CF_3)_2OH$(VE-F-OH)의 합성

기계적 교반기, 응축기 및 첨가 깔때기가 장착된 건조한 5ℓ 들이 둥근 바닥 플라스크를 질소로 플러싱시키고 여기에 9

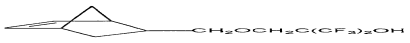
5% 소디움 하이드라이드 14.2g(0.59mol) 및 무수 DMF 400㎖를 채웠다. 이 혼합물을 10℃로 냉각시키고 2-하이드록시에틸비닐 에테르 41.6g(0.47mol)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 추가로 DMF 250㎖를 첨가하고 이 혼합물을 1시간 동안 교반하였다. 20 내지 23℃에서 1,1-비스(트리플루오로메틸)에틸렌 옥사이드(헥사플루오로-이소부틸렌 에폭사이드, HFIBO)(85g, 0.47mol)를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 이렇게 얻은 현탁액을 22시간동안 교반하였다. 이어서 이를 1목 플라스크에 옮기고 대부분의 DMF를 29℃ 및 0.1㎜에서 회전 증발기상에서 제거하였다. 잔사를 물 250㎖에 용해시키고, 10% 염산을 용액의 pH가 약 8이 될 때까지 조심스럽게 첨가하였다. 분리된 오일을 수거하고 물로 세척하고 무수 황산나트륨과 탄산칼륨의 혼합물상에서 건조시켰다. 혼합물을 여과하고, 여과액을 소량의 무수 탄산칼륨으로부터 50 내지 59℃ 및 0.5㎜에서 쿠겔로(Kugelrohr) 장치에서 증류시켜 오일 89g(71%)을 얻었고 이를 탄산칼륨상에서 저장하였다.

^{1}H NMR (δ, C_6D_6) 3.12(d,2H), 3.28(d,2H), 3.60(s,2H), 3.90(d,1H), 4.07(d,1H), 6.20(dd,1H). ^{19}F NMR (δ, C_6D_6) -76.89(s).

동일한 방법으로 제조된 또다른 샘플을 원소분석하였다.

$C_8H_{10}F_6O_3$에 대한 분석: 계산치: C,35.83, H, 3.76, F, 42.51. 실측치: C, 35.13, H, 3.92, F, 41.40.

실시예 3



의 합성

헥사플루오로이소프로판올-치환된 노르보르넨 NB-Me-F-OH

질소하에서, 기계적 교반기 및 응축기가 장착된 건조한 둥근 바닥 플라스크에 95% 소디움 하이드라이드 28.8g(1.2mol) 및 무수 DMF 400㎖를 채웠다. 5-노르보르넨-2-메탄올(NB-ME-OH, 108.6g, 0.875mol)을 실온에서 30분에 걸쳐 적가하였다. 이렇게 얻은 혼합물을 3시간동안 교반하였다. 1,1-비스(트리플루오로메틸)에틸렌 옥사이드(헥사플루오로이소부틸렌 에폭사이드, HFIBO)(173.2g, 0.96mol)를 2시간에 걸쳐 적가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 72시간동안 교반하였다. DMF를 45℃ 및 1㎜에서 회전 증발기상에서 증발시켰다. 잔사를 빙초산 30㎖를 함유하는 얼음물 300㎖로 희석시켰다. 보다 아래에 있는 층을 분리시키고 수성층을 메틸렌 클로라이드 2×25㎖로 추출하였다. 유기층을 합한 것을 물 3×100㎖로 세척하고, 무수 염화마그네슘상에서 건조시키고, 여과하고, 65 내지 87℃ 및 0.1㎜에서 쿠겔로 장치에서 진공중에서 증류시켰다. NMR 스펙트럼을 보면 생성물은 소량의 DMF로 오염되어 있으므로, 이를 헥산 100㎖에 용해시키고, 물 4×200㎖로 세척하고, 무수 황산마그네슘상에서 건조시키고, 여과하고, 70 내지 80℃ 및 0.1㎜에서 쿠겔로 장치에서 증류시켜 표제 생성물(헥사플루오로이소프로판올-치환된 노르보르넨) 233.9g(88%)을 얻었다. 또다른 방법으로는, 생성물을 12" 비그룩스(Vigreux) 칼럼을 통해 증류시켰을 때 0.1㎜에서 52 내지 53℃ 범위의 비등점을 나타내었다.

^{1}H NMR (δ, CD_2Cl_2) 0.5 내지 4.3(복잡한 다중선, 12H), 5.90, 6.19 및 6.26(m,2H). ^{19}F NMR(δ, CD_2Cl_2) -77.4(s).

동일한 방법으로 제조된 또다른 샘플을 원소분석하였다.

$C_{12}H_{14}F_6O_2$에 대한 분석: 계산치: C,47.37, H, 4.65, F, 37.47. 실측치: C, 46.15, H, 4.69, F, 37.96.

실시예 4

$CH_2=C(CH_3)CH_2C(CF_3)_2OH$의 제조

800㎖ 들이 압력 용기를 배기시키고, 약 -80℃로 냉각시키고, 헥사플루오로아세톤 100g(0.6mol)과 2-메틸프로펜 68g(1.2mol)을 채웠다. 혼합물을 실온에서 72시간동안 교반하였다. 용기를 약 10℃로 냉각시키고 서서히 대기압으로 배기시켰다. 액체 잔사를 소량의 메틸렌 클로라이드로 헹굼으로써 제거하였다. 이 혼합물을 약 200㎜에서 12" 비그룩스 칼럼을 통해 빠르게 증류시켜 조질 생성물 136g을 얻었다. 이것을 다른 반응에서 나온 동량의 생성물과 합하고 12" 비그룩스 칼럼을 통해 증류시켜 생성물 210g(79%)을 얻었다(200㎜에서 비등점 72℃).

^{1}H NMR (δ, C_6D_6) 1.51(s,3H), 2.30(s,2H), 2.57(bs,1H), 4.52(s,1H), 4.70(s,1H). ^{19}F NMR(δ, C_6D_6) -76.9(s).

실시예 5

$CH_2=CHOCH_2CH_2OCH_2C(CF_3)_2OH$와 테트라플루오로에틸렌의 공중합

200㎖ 들이 압력 용기에 $CH_2=CHOCH_2CH_2OCH_2C(CF_3)_2OH$ 53.6g(0.20mol), 3차-부탄올 75㎖, 탄산칼륨 0.2g 및 바조 52(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재 이 아이 듀폰 드 네모아 앤드 캄파니) 0.5g을 채웠다. 용기를 닫고, 드라이아이스에서 냉각시키고, 배기시키고 테트라플루오로에틸렌 30g(0.30mol)을 채웠다. 용기 내용물을 교반시키면서 50℃로 가열하고 18시간동안 정치시켜 압력이 346psi에서 196psi로 떨어지게 하였다. 용기를 실온으로 냉각시키고 배기시켰다. 점성 중합체 용액을 필요에 따라서는 아세톤으로 헹굼으로써 제거하였다. 용액이 균질해질때까지 용액을 교반하고 이를 블렌더내의 과량의 얼음물에 서서히 첨가하였다. 침전된 고체를 필터상에 수거하고 블렌더내에서 물로 세척하였다. 이를 44℃에서 진공 오븐에서 밤새 건조시켜 백색 해면질 고체 62.1g(74%)을 얻었다.

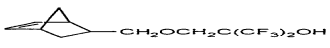
^{1}H NMR (δ, THF-d_8) 2.4-2.8(m,2H), 3.6-3.9(m,6H), 4.38(bs,1H), 6.6(s,1H). ^{19}F NMR(δ, THF-d_8) -77.2(s,CF_3기), -110 내지 -125(m, CF_2).

^{19}F 흡광 피크의 적분비로부터, 중합체 조성이 50.3몰%의 테트라플루오로에틸렌과 49.7 몰%의 비닐 에테르 공단량체로 이루어졌다고 결정되었다.

DSC: T_g11C. 고유점도(THF중 1%) 0.865. GPC: M_n=268400; M_w=477600; M_w/M_n=1.78. 분석: 실측치: C,32.45, H,2.40, F,47.95.

중합체는 물에는 불용성이었지만 수성 0.262N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드에는 용해되었다.

실시예 6

TFE와 노르보르넨과  의 공중합

200㎖ 들이 압력 용기에 노르보르넨 14.1g(0.15mol), 헥사플루오로이소프로판올-치환된 노르보르넨 45.6g(0.15mol), 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 75㎖및 퍼카독스 16N 1.2g을 채웠다. 용기를 닫고, 드라이아이스에서 냉각시키고, 배기시키고, 테트라플루오로에틸렌 45g(0.45mol)을 채웠다. 용기 내용물을 교반시키면서 50℃로 가열하고 18시간동안 정치시켰다. 용기를 실온으로 냉각시키고 배기시켰다. 중합체 용액을 과량의 헥산에 서서히 첨가하였다. 침전물을 약 50℃에서 진공 오븐에서 건조시켜 중합체 3.5g을 얻었다.

^{1}H NMR (δ, THF-d_8) 0.6-4.0(복잡한 패턴). ^{19}F NMR(δ, THF-d_8) -78.8(s,CF_3기), -100 내지 -125(m, CF_2).

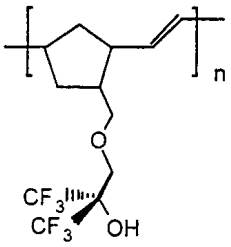
^{19}F 흡광 피크의 적분비로부터, 테트라플루오로에틸렌 단위 대 헥사플루오로이소프로판올-치환된 노르보르넨 반복 단위의 몰비는 1.76:1로 결정되었다.

GPC: M_n=6600; M_w=14100; M_w/M_n=2.13. DSC: T_g=106℃. 분석: 실측치: C,48.23, H,4.47, F,28.87.

실시예 7

개환 복분해에 의한  의 중합

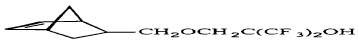
질소하에서, 헥사플루오로이소프로판올-치환된 노르보르넨 30.0g(0.099mol)을 메틸렌 클로라이드 30㎖에 용해시켰다. 이렇게 얻은 용액을 자석 교반 막대가 장착된 100㎖ 들이 둥근 바닥 플라스크내의 $Cl_2(PCy_3)_2Ru$=CHPh 0.81g (9.9×10^{-4} mol)에 첨가하였다. 반응 혼합물이 점성이 되감에 따라 발열 반응이 일어났다. 약 10분 후에는 이 반응물을 교반할 수 없었다. 반응 혼합물을 밤새 정치시키고, 이를 헥산에 침전시킨 후에 진공 오븐에서 건조시킴으로써 생성물 중합체를 단리시켰다. 복분해 중합체 24.7g을 수득하였다. 중합체의 ^{1}H NMR(아세톤-d^6)은 아래의 개환 구조와 일치하였다(아래 그림은 중합체의 입체규칙성(tacticity)과 관련된 정보를 제공하고자 하는 것은 아니다).



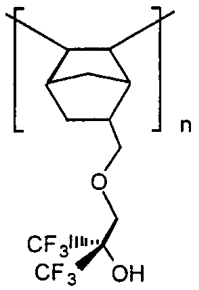
이 중합체는 수성 염기(0.262N 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드)에는 가용성인 것으로 관찰되었다.

$Cl_2(PCy_3)_2Ru$=CHPh는 미국 매사추세츠주 01950-4098 뉴뷰리포트 뮬리켄 웨이 7 소재 스트렘 케미칼스(Strem Chemicals)로부터 판매된다.

실시예 8

비닐 첨가에 의한  의 중합

질소하에서, 알릴 팔라듐 착체[(η^3-$MeCHCHCH_2$)PdCl]$_2$ 0.39g(0.99mmol)와 실버 헥사플루오로안티모네이트 0.68g(2.0mmol)를 클로로벤젠 90㎖에 현탁시켰다. 이 혼합물을 실온에서 20분동안 교반하였다. 이어서 이를 여과하여 침전된 AgCl을 제거하였다. 이 황금색 용액에 헥사플루오로이소프로판올-치환된 노르보르넨 30.0g(0.099mol)을 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이어서 반응 혼합물을 약 50㎖ 부피로 농축시키고, 이를 헥산에 침전시킨 후 진공 오븐에서 건조시킴으로써 중합체를 단리시켰다. 첨가 중합체 14.2g을 수득하였다. 중합체의 ^{1}H NMR(CD_2Cl_2)은 아래의 비닐 첨가 중합체와 일치하였다(아래 그림은 중합체의 입체규칙성과 관련된 정보를 제공하고자 하는 것은 아니다).



이 중합체는 수성 염기(0.262N 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드)에는 가용성인 것으로 관찰되었다.

상기 중합에서 사용된 팔라듐 착체는 레인무쓰 에이, 매튜 제이 피(Mathew,J.P.), 멜리아 제이(Melia,J) 및 리세 더블유(Risse W.)의 문헌[Macromol.Rapid Commun., vol.17, 173 페이지(1996)]에 기술되어 있다.

실시예 9

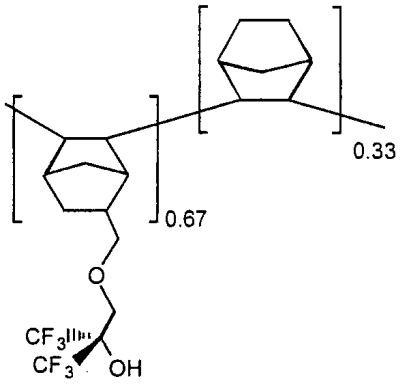
실시예 7로부터 얻은 폴리(헥사플루오로이소프로판올-치환된 노르보르넨)이 사이클로헥사논에 용해된 15(중량)% 용액 10.8g, 사이클로헥사논 2.3g, t-부틸 리토콜레이트 0.56g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 2.8g이 혼합된 용액을 밤새 자기적으로 교반시켰다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 5인치의 실리콘 웨이퍼, 타입 "P", 1.00 오리엔트(orient)에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)(Litho Tech Japan Co. Resist Development Analyzer)(Model-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.45μ 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 5000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다. 오리엘 모델-82421 솔라 시뮬레이터(ORIEL Model-82421 Solar Simulator)(1000와트)로부터의 광대역 자외선광을, 248㎚에서 에너지의 약 30%를 통과시키는 248㎚ 간섭필터를 통해 통과시킴으로써 얻은 248㎚ 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시켰다. 노출 시간은, 다양한 노출 선량을 허용하도록 중성 광학 밀도가 변화하는 18개의 위치를 갖는 마스크를 통했을 때 30초였다. 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다. 웨이퍼를 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-W, 2.38% TMAH 용액)에서 1분동안 현상하여 포지티브 화상을 얻었다.

실시예 10

비닐 첨가 중합에 의한  와  의 공중합

질소하에서, 알릴 팔라듐 착체[$(\eta^3\text{-MeCHCHCH}_2)\text{PdCl}]_2$ 0.125g(0.319mmol)와 실버 헥사플루오로안티모네이트 0.219g(0.637mmol)를 클로로벤젠 40㎖에 현탁시켰다. 이 혼합물을 실온에서 15분동안 교반하였다. 이어서 이를 여과하여 침전된 AgCl을 제거하였다. 이 황금색 용액에, 클로로벤젠 5㎖에 용해된 헥사플루오로이소프로판올-치환된 노르보르넨 6.46g(21.2mol) 및 노르보르넨 1.00g(10.62mmol)의 용액을 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이어서 반응 혼합물을 농축 건조시키고, 이 중합체를 헥산으로 세척하고, 진공 오븐에서 건조시켰다. 첨가 중합체 7.48g을 수득하였다. 중합체의 ^1H NMR(CD_2Cl_2)은 유사한 몰 조성을 갖는 아래의 랜덤 공중합체와 일치하였다(아래 그림은 중합체의 입체규칙성과 관련된 정보를 제공하고자 하는 것은 아니다).



실시예 11

실시예 10에 기술된 노르보르넨 플루오로알콜과 노르보르넨의 첨가 공중합체 2.18g, 사이클로헥사논 15.3g, t-부틸 리토콜레이트 0.76g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 1.8g이 혼합된 용액을 밤새 자기적으로 교반시켰다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 5인치의 실리콘 웨이퍼, 타입 " P" , 1.00 오리엔트에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.45μ 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 5000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다. 오리엘 모델-82421 솔라 시뮬레이터(1000 와트)로부터의 광대역 자외선광을, 248㎚에서 에너지의 약 30%를 통과시키는 248㎚ 간섭필터를 통해 통과시킴으로써 얻은 248㎚ 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시켰다. 노출 시간은, 다양한 노출 선량을 허용하도록 중성 광학 밀도가 변화하는 18개의 위치를 갖는 마스크를 통했을 때 30초였다. 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다. 웨이퍼를 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-W, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하여 포지티브 화상을 얻었다.

실시예 12

NB-Me-F-OMOM의 합성

자석 교반기, 첨가 깔때기, 열전쌍 및 질소 주입구가 장착된 건조한 둥근 바닥 플라스크에 95% 소디움 하이드라이드 4.05g(0.16mol) 및 THF 300㎖를 채웠다. 이 혼합물을 0℃로 냉각시키고 THF 30㎖에 NB-Me-F-OH(실시예 3에서 얻은 생성물) 46.0g(0.151mol)가 용해된 용액을 적가하여 열방출점(exotherm)이 8℃에 이르게 하였다. 첨가를 완결한 후, 이 균질한 용액을 5℃에서 1시간동안 교반하였다. THF 20㎖에 클로로메틸 메틸 에테르(알드리치 케미칼 캄파니) 12.0㎖(0.158mol)가 용해된 용액을 적가하여 열방출점이 10℃에 이르게 하였다. 이 혼합물을 실온에서 3시간동안 교반하는 동안에 침전이 형성되었다. 이 혼합물을 여과하고 고체를 THF 4×20㎖로 헹구었다. 여과액과 세척액을 합한 것을 회전 증발기상에서 농축시켜 오일을 얻었다. 40 내지 50℃ 및 0.13토르에서 쿠겔로 장치에서 오일을 증류시켜 표제 생성물 43.2g(82%)을 얻었다.

^{1}H NMR (δ, $CDCl_3$) 0.4-3.3(m,9H), 3.45(3,3H), 3.80-4.10(m,2H), 5.00-5.20(m,2H), 5.85-6.00(m,1H), 6.10-6.20(m,1H). ^{19}F NMR(δ, $CDCl_3$) -74.6(s).

동일한 방법으로 제조된 또다른 샘플을 원소분석하였다.

$C_{14}H_{18}F_6O_3$에 대한 분석: 계산치: C,48.27, H, 5.22, F, 32.73. 실측치: C, 48.54, H, 5.57, F, 29.96.

실시예 13

NB-F-OH의 합성

기계적 교반기, 첨가 깔때기 및 질소 주입구가 장착된 건조한 둥근 바닥 플라스크를 질소로 세정하고 95% 소디움 하이드라이드 19.7g(0.78mol) 및 무수 DMF 500㎖를 채웠다. 교반된 혼합물을 5℃로 냉각하고 엑소-5-노르보르넨-2-올 80.1g(0.728mol)을 적가하여 온도를 15℃ 미만으로 유지하였다. 이 혼합물을 30분동안 교반하였다. HFIBO(131g, 0.728mol)를 실온에서 적가하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 메탄올 40㎖를 첨가하고 대부분의 DMF를 감압하에서 회전 증발기상에서 제거하였다. 잔사를 물 200㎖로 처리하고 pH가 약 8.0이 될 때까지 빙초산을 첨가하였다. 이 수성 혼합물을 에테르 3×150㎖로 추출하였다. 에테르 추출물을 합한 것을 물 3×150㎖ 및 염수 150㎖로 세척하고, 무수 황산나트륨상에서 건조시키고, 회전 증발기상에서 농축시켜 오일을 얻었다. 30 내지 60℃의 포트 온도 및 0.15 내지 0.20 토르에서 쿠겔로 증류시켜 생성물 190.1g(90%)을 얻었다.

^{1}H NMR (δ, CD_2Cl_2) 1.10-1.30(m,1H), 1.50(d,1H), 1.55-1.65(m,1H), 1.70(s,1H), 1.75(d,1H), 2.70(s,1H), 2.85(s,1H), 3.90(d,1H), 5.95(s,1H), 6.25(s,1H).

동일한 방법으로 제조된 또다른 샘플을 원소분석하였다.

$C_{11}H_{12}F_6O_2$에 대한 분석: 계산치: C,45.53, H, 4.17, F, 39.28. 실측치: C, 44.98, H, 4.22, F, 38.25.

실시예 14

NB-F-OMOM의 합성

자석 교반기, 첨가 깔때기, 열전쌍 및 질소 주입구가 장착된 건조한 둥근 바닥 플라스크에 95% 소디움 하이드라이드 5.05g(0.2mol) 및 THF 200㎖를 채웠다. 혼합물을 0℃로 냉각시키고 NB-F-OH 55.7g(0.192mol)을 적가하여 H_2를 방출시키고 열방출점이 6℃에 이르게 하였다. 이 혼합물을 2시간동안 교반하여 황색의 균질한 용액을 얻었다. 클로로메틸 메틸 에테르(알드리치 케미칼 캄파니) 15.2㎖(0.2mol)를 적가하였다. 이 혼합물을 밤새 교반시켜 침전이 형성되게 하였다. 이 혼합물을 여과하고 고체를 THF 3×50㎖로 헹구었다. 여과액과 세척액을 합한 것을 회전 증발기상에서 농축시켜 황색 오일을 얻었다. 이 오일을 30 내지 47℃ 및 0.13토르에서 쿠겔로 장치에서 증류시켜, 소량의 초류물(初溜物, foreshot)을 얻은 후, 생성물 47.1g(73%)을 얻었다.

^{1}H NMR (δ, $CDCl_3$) 1.40(m,1H), 1.58(m,2H), 1.68(m,1H), 2.78(s,1H), 2.90(s,1H), 3.45(s,3H), 3.50(m,1H), 4.08(dd,1H), 5.08(s,2H), 5.96(m,1H), 6.11(m,1H). ^{19}F NMR(δ, $CDCl_3$) -76.8(s).

동일한 방법으로 제조된 또다른 샘플을 원소분석하였다.

$C_{13}H_{16}F_6O_3$에 대한 분석: 계산치: C,46.71, H, 4.82, F, 34.10. 실측치: C, 46.26, H, 5.03, F, 32.01.

실시예 15

VE-F-OMOM의 합성

기계적 교반기, 열전쌍, 첨가 깔때기 및 질소 주입구가 장착된 둥근 바닥 플라스크를 질소로 세정하고 무수 THF 300㎖ 및 95% 소디움 하이드라이드 13.1g(0.52mol)을 채웠다. 2-하이드록시에틸비닐 에테르(45.4g, 0.5mol)를 적가하여 반응 온도가 35℃를 초과하지 않게 하였다. 필요하다면 이 슬러리에 추가량의 THF를 첨가하여 교반을 더 쉽게 하였다. 실온에서 1시간동안 교반한 후, 혼합물을 약 0℃로 냉각시키고 HFIBO(93.9g, 0.52mol)를 적가하였다. 열방출점이 약 40℃인 것이 관찰되었으며 반응 혼합물은 균질한 용액이 되었다. 이를 실온에서 밤새 교반하였다. 용액을 0℃로 냉각시키고 클로로메틸메틸 에테르(41.8g, 0.52mol)를 적가하여 열방출점이 5℃가 되게 하고 침전이 생성되게 하였다. 이 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이 혼합물을 여과하고 고체를 THF 100㎖로 세척하였다. 여과액과 세척액을 합한 것을 회전 증발기상에서 농축시켜 오일을 얻고, 이를 30℃ 및 0.13토르에서 쿠겔로 장치에서 증류시켰다. 이 증류물을, 용출액으로서 9/1 헥산/에틸 아세테이트를 사용하여 플래쉬 크로마토그래피시킴으로써 정제하였다. 오일로서 생성물 82.3g(53%)을 단리해내었다.

^{1}H NMR (δ, $CDCl_3$) 3.44(s,3H), 3.75(m,2H), 3.85(m,2H), 4.04(dd,1H), 4.17(s,2H), 4.20(dd,1H), 5.10(s,2H), 6.50(dd,1H). ^{19}F NMR(δ, $CDCl_3$) -74.4.

동일한 방법으로 제조된 또다른 샘플을 원소분석하였다.

$C_{10}H_{14}F_6O_4$에 대한 분석: 계산치: C,38.47, H, 4.52, F, 36.51. 실측치: C, 38.47, H, 4.69, F, 33.92.

실시예 16

VE-F-OH와 3차-부틸 아크릴레이트와 TFE의 삼원공중합체(terpolymer)

200㎖ 들이 압력 용기에 VE-F-OH 32.2g(0.12mol), 3차-부틸 아크릴레이트 5.12g(0.04mol), 3차-부탄올 40㎖, 메틸 아세테이트 30㎖, 탄산칼륨 0.5g 및 바조 52(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재 이 아이 듀폰 드 네모아 앤드 캄파니) 0.4g을 채웠다. 용기를 닫고, 드라이아이스에서 냉각시키고, 배기시키고 TFE 24g(0.24mol)을 채웠다. 용기 내용물을 교반시키면서 50℃로 가열하고 18시간동안 정치시켜 압력이 277psi에서 202psi로 떨어지게 하였다. 용기를 실온으로 냉각시키고 배기시켰다. 점성 중합체 용액을 필요에 따라서는 아세톤으로 헹구고 여과함으로써 제거하였다. 여과액을 블렌더내의 과량의 얼음물에 서서히 첨가하였다. 침전된 중합체를 여과하고, 물로 세척하고, 55℃에서 진공 오븐에서 건조시켜 표제 화합물 41.6g을 얻었다.

^{1}H NMR (δ, THF-d_8) 1.45(s) 및 1.3-2.0(적분=32)(t-부틸 아크릴레이트), 2.6(m), 3.7(s), 3.8(s) 및 4.35(m)(적분=60.8)(VE-F-OH). ^{19}F NMR(δ, THF-d_8) -110 내지 -125(m, 적분=60.7, CF_2), -75.8(s, 적분=100).

^{1}H 및 ^{19}F NMR 스펙트럼으로부터, 중합체는 다음과 같은 유도된 반복 단위를 함유하는 것으로 계산되었다: TFE로부터 유도된 반복 단위 43몰%, VE-F-OH로부터 유도된 반복 단위 40몰% 및 3차-부틸 아크릴레이트로부터 유도된 반복 단위 17 몰%. GPC: M_n=109200, M_w=362900, M_w/M_n=3.32. DSC: T_g=17.5℃. 분석: 실측치: C,36.25, H, 3.45, F,45.73. 스핀-코팅을 위해 사이클로헥사논중 중합체의 5중량% 용액을 만들고, 필름 샘플을 스핀-코팅시켰고, 157㎚에서 흡광계수는 필름 두께 137㎚에서 2.26μm^{-1} 인 것으로 결정되었는데, 이는 고도의 투명도를 가짐을 보여준다.

실시예 17

VE-F-OH와 3차-부틸 아크릴레이트와 TFE의 저분자량 삼원공중합체

VE-F-OH 40.2g(0.15mol), 3차-부틸 아크릴레이트 6.4g(0.05mol), 3차-부탄올 50㎖, 이소프로판올 25㎖, 탄산칼륨 0.5g, 바조 52 0.5g 및 TFE 30g을 사용하여, 실시예 16의 과정을 수행하였다. 이소프로판올은 사슬이동제(chain transfer agent)로서 작용한다. 다음과 같은 유도된 반복 단위를 함유하는 중합체 32.2g을 단리해내었다: NMR 분석에 의해, TFE로부터 유도된 반복 단위 38몰%, VE-F-OH로부터 유도된 반복 단위 41몰% 및 3차-부틸 아크릴레이트로부터 유도된 반복 단위 21몰%. GPC: M_n=3900, M_w=11600, M_w/M_n=2.96. 분석: 실측치: C,36.87, H,3.73, F,42.97.

실시예 18

노르보르넨과 VE-F-OH와 3차-부틸 아크릴레이트와 TFE의 삼원공중합체

200㎖ 들이 압력 용기에 노르보르넨 14.1g(0.15mol), VE-F-OH 20.1g(0.075mol), 3차-부틸 아크릴레이트 9.6g(0.075mol), 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 50㎖, 3차-부탄올 25㎖, 탄산칼륨 0.5g 및 퍼카독스 16N 1.2g을 채웠다. 용기를 닫고, 드라이아이스에서 냉각시키고, 배기시키고 테트라플루오로에틸렌 45g(0.45mol)을 채웠다. 용기 내용물을 교반시키면서 50℃로 가열하고 18시간동안 정치시켰다. 용기를 실온으로 냉각시키고 배기시켰다. 중합체 용액을 아세톤으로 헹굼으로써 제거하였다. 용액을 회전 증발기상에서 농축시켰다. 잔사를 THF에 용해시키고 과량의 얼음물에서 침전시켰다. 고체를 단리시키고, THF에 용해시키고, 과량의 50% 메탄올 수용액에 침전시켰다. 고체를 단리시키고, 진공 오븐에서 건조시켜 중합체 29.4g을 얻었다.

GPC: M_n=11600, M_w=21900, M_w/M_n=1.89. DSC: T_g=46℃. 분석: 실측치: C,51.29, H,5.88, F,26.98. 스핀-코팅을 위해 2-헵타논중 중합체의 5중량% 용액을 만들고, 필름 샘플을 스핀-코팅시켰고, 157㎚에서 흡광계수는 필름 두께 78.6㎚에서 3.19μm^{-1} 이고 필름 두께 62.5㎚에서 3.26μm^{-1} 것으로 결정되었다.

실시예 19

노르보르넨과 NB-F-OH와 TFE의 삼원공중합체

200㎖ 들이 압력 용기에 노르보르넨 18.8g(0.20mol), NB-F-OH 29.0g(0.10mol), 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 75㎖ 및 퍼카독스 16N 1.2g을 채웠다. 용기를 닫고, 드라이아이스에서 냉각시키고, 배기시키고 TFE 45g(0.45mol)을 채웠다. 용기 내용물을 교반시키면서 50℃로 가열하고 18시간동안 정치시켰다. 용기를 실온으로 냉각시키고 배기시켰다. 중합체 용액을 교반과 동시에 10배 과량의 메탄올에 서서히 첨가하였다. 침전물을 여과하고, 메탄올로 세척하고, 75℃에서 진공 오븐에서 건조시켜 표제 중합체 13.9g을 얻었다.

^{19}F NMR(δ, THF-d_8) -75.7(s, CF_3기), -95 내지 -125(m,CF_2)

이 피크들의 적분비로부터, 중합체는 TFE로부터 유도된 반복 단위 대 NB-F-OH로부터 유도된 반복 단위의 몰비를 4.2:1로 갖는 것으로 계산되었다.

^{13}C NMR(δ, CD_2Cl_2) 20-45(적분=448.63), 64(적분=14.65), 74-86(적분=31.92), 114-128(적분=149.56).

탄소 스펙트럼의 적분비로부터, 중합체는 다음과 같은 유도된 반복 단위를 함유하는 것으로 계산되었다: 테트라플루오로에틸렌으로부터 유도된 반복 단위 47몰%, 노르보르넨으로부터 유도된 반복 단위 40몰% 및 NB-F-OH로부터 유도된 반복 단위 12몰%. GPC: M_n=7300, M_w=11000, M_w/M_n=1.51. DSC: T_g=157℃. 분석: 실측치: C,51.47, H,4.76, F,38.07.

실시예 20

VE-F-OMOM과 TFE의 공중합체

200㎖ 들이 압력 용기에 VE-F-OMOM 49.9g(0.16mol), 3차-부탄올 75㎖, 탄산칼륨 0.5g 및 바조 52(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재 이 아이 듀폰 드 네모아 앤드 캄파니) 0.4g을 채웠다. 용기를 닫고, 드라이아이스에서 냉각시키고, 배기시키고 테트라플루오로에틸렌 24g(0.24mol)을 채웠다. 용기 내용물을 교반시키면서 50℃로 가열하고 18시간동안 정치시켜 압력이 288psi에서 178psi로 떨어지게 하였다. 용기를 실온으로 냉각시키고 배기시켰다. 점성 중합체 용액을 필요에 따라서는 아세톤으로 헹굼으로써 제거하였다. THF(120㎖)를 첨가하고 이 혼합물을 균질해질때까지 교반하였다. 중합체 용액을 11배 과량의 헥산에 서서히 첨가하였다. 침전된 고체를 필터상에 수거하고 공기 건조시키고 70℃에서 진공 오븐에서 밤새 건조시켜 탄성 고체 44.7g(60%)을 얻었다.

^{1}H NMR(δ, THF-d_8) 2.58(m,2H), 3.40(s,3H), 3.67(s,2H), 3.68(s,2H), 4.17(s,2H), 4.37(m,1H), 5.08(s,2H). ^{19}F NMR(δ, THF-d_8) -73.8(s,CF_3기), -105 내지 -125(m, CF_2).

^{19}F 흡광 피크의 적분비로부터, 중합체는 다음과 같은 유도된 반복 단위를 함유하는 것으로 계산되었다: TFE로부터 유도된 반복 단위 51몰%, VE-F-OMOM으로부터 유도된 반복 단위 49몰%. DSC: T_g=-21℃. GPC: M_n=82800, M_w=304800, M_w/M_n=3.68. 분석: 실측치: C,35.56, H,3.51, F,45.61.

실시예 21

노르보르넨과 NB-F-OMOM과 TFE의 삼원공중합체

200㎖ 들이 압력 용기에 노르보르넨 18.8g(0.20mol), NB-F-OH 33.8g(0.10mol), 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 75㎖ 및 퍼카독스 16N 1.2g을 채웠다. 용기를 닫고, 드라이아이스에서 냉각시키고, 배기시키고 TFE 45g(0.45mol)을 채웠다. 용기 내용물을 교반시키면서 50℃로 가열하고 18시간동안 정치시켰다. 용기를 실온에서 냉각시키고 배기시켰다. 중합체 용액을 교반과 동시에 10배 과량의 메탄올에 서서히 첨가하였다. 침전물을 여과하고, 메탄올로 세척하고, 75℃에서 진공 오븐에서 건조시켜 표제 중합체 21.9g을 얻었다.

^{1}H NMR(δ, $CDCl_3$) 1.0-3.0(m), 3.45, 4.0 및 5.0 피크(NB-F-OMOM 단량체로부터 유래된 8H에 할당됨).

^{19}F NMR(δ, $CDCl_3$) -74(CF_3) 및 -95 내지 -125(CF_2)

NMR 스펙트럼의 적분값으로부터, 중합체는 다음과 같은 유도된 반복 단위를 함유하는 것으로 계산되었다: TFE로부터 유도된 반복 단위 46몰%, 노르보르넨으로부터 유도된 반복 단위 41몰% 및 NB-F-OMOM으로부터 유도된 반복 단위 13몰%. GPC: M_n=5600, M_w=8400, M_w/M_n=1.51. DSC: T_g=127℃. 분석: 실측치: C,50.01, H,4.35, F,38.89.

스핀-코팅을 위해 2-헵타논중 중합체의 5중량% 용액을 만들고, 필름 샘플을 스핀-코팅시켰고, 157㎚에서 흡광계수는 필름 두께 76.9㎚에서 1.62㎛$^{-1}$ 이고 필름 두께 44.8㎚에서 1.92㎛$^{-1}$ 것으로 결정되었는데, 이는 중합체가 고도의 투명도를 가짐을 보여준다.

실시예 22

NB-F-OH와 TFE의 공중합체

200㎖ 들이 압력 용기에 NB-F-OH 58.0g(0.20mol), 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 75㎖ 및 퍼카독스 16N 0.8g을 채웠다. 용기를 닫고, 드라이아이스에서 냉각시키고, 배기시키고 TFE 30g(0.30mol)을 채웠다. 용기 내용물을 교반시키면서 50℃로 가열하고 18시간동안 정치시켰다. 용기를 실온으로 냉각시키고 배기시켰다. 중합체 용액을 교반과 동시에 10배 과량의 헥산에 서서히 첨가하였다. 침전물을 여과하고, 100℃에서 진공 오븐에서 건조시켜 표제 중합체 7.1g을 얻었다.

^{1}H NMR(δ, THF-d_8) 1.0-3.0(m, 8H), 3.3-4.1(m,3H), 6.8(m,1H)

^{19}F NMR(δ, THF-d_8) -75.6(s,CF_3), -95 내지 -125(m,CF_2). DSC: T_g=142℃. 분석: 실측치: C,42.13, H, 3.62, F,45.14.

중합체를 0.26M 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드에 용해시켰다. 스핀-코팅을 위해 2-헵타논중 중합체의 5중량% 용액을 만들고, 필름 샘플을 스핀-코팅시켰고, 157㎚에서 흡광계수는 필름 두께 67.5㎚에서 1.27㎛$^{-1}$ 이고 필름 두께 52.3㎚에서 1.40㎛$^{-1}$ 것으로 결정되었는데, 이는 중합체가 고도의 투명도를 가짐을 보여준다.

실시예 23

NB-F-OH와 NB-F-OMOM과 TFE의 삼원공중합체

200㎖ 들이 압력 용기에 NB-F-OH 29.0g(0.10mol), NB-F-OMOM 33.4g(0.10mol), 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 75㎖ 및 퍼카독스 16N 0.8g을 채웠다. 용기를 닫고, 드라이아이스에서 냉각시키고, 배기시키고 TFE 30g(0.30mol)을 채웠다. 용기 내용물을 교반시키면서 50℃로 가열하고 18시간동안 정치시켰다. 용기를 실온으로 냉각시키고 배기시켰다. 중합체 용액을 교반과 동시에 10배 과량의 헥산에 서서히 첨가하였다. 침전물을 여과하고, 100℃에서 진공 오븐에서 건조시켜 표제 중합체 7.2g을 얻었다.

^{1}H NMR(δ, THF-d_8) 1.0-3.0(m), 3.3-4.1(m), 5.0(s), 6.8(m,1H)

^{19}F NMR(δ, THF-d_8) -73.8(s,CF_3), -75.7(s,CF_3), -95 내지 -125(m,CF_2).

^{19}F NMR 스펙트럼의 적분값으로부터, 중합체는 다음과 같은 유도된 반복 단위를 함유하는 것으로 계산되었다: NB-F-OH로부터 유도된 반복 단위 27몰%, NB-F-OMOM으로부터 유도된 반복 단위 27몰% 및 TFE로부터 유도된 반복 단위 46몰%. 실시예 22의 중합체와는 대조적으로, 본 중합체는 0.26M 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드에 불용성인 것으로 밝혀졌다. 스핀-코팅을 위해 2-헵타논중 중합체의 5중량% 용액을 만들고, 필름 샘플을 스핀-코팅시켰고, 157㎚에서 흡광계수는 필름 두께 69.2㎚에서 2.40㎛$^{-1}$ 이고 필름 두께 54.9㎚에서 2.17㎛$^{-1}$ 것으로 결정되었다.

실시예 24

노르보르넨과 $CH_2=CHCH_2C(CF_3)_2OH$와 TFE의 삼원공중합체

200㎖ 들이 압력 용기에 노르보르넨 18.6g(0.20mol), $CH_2=CHCH_2C(CF_3)_2OH$ 20.8g(0.10mol), 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 80㎖ 및 퍼카독스 16N 1.2g을 채웠다. 용기를 닫고, 드라이아이스에서 냉각시키고, 배기시키고 TFE 45g(0.45mol)을 채웠다. 용기 내용물을 교반시키면서 50℃로 가열하고 18시간동안 정치시켰다. 용기를 실온으로 냉각시키고 배기시켰다. 용기 내용물을 과량의 메탄올에 서서히 첨가하였다. 침전물을 메탄올로 세척하고, 진공 오븐에서 건조시켜 중합체 6.7g을 얻었다.

^{19}F NMR(δ, THF-d_8) -75 내지 -79(CF_3) 및 -95 내지 -125(CF_2)

이 스펙트럼의 적분값으로부터, 중합체는 TFE로부터 유도된 반복 단위 대 $CH_2=CHCH_2C(CF_3)_2OH$로부터 유도된 반복 단위의 몰비를 1:0.19로 갖는 것으로 계산되었다.

DSC: T_g=132℃. GPC: M_n=5400, M_w=8200, M_w/M_n=1.52. 분석: 실측치: C,50.62, H,4.61, F,42.76.

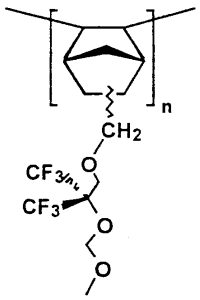
실시예 25

NB-Me-F-OMOM의 단독중합체

본 실시예는 메톡시 메틸 에테르-보호된 노르보르넨 플루오로알콜을 단독중합하여 수성 염기 현상액에 불용성이고 157㎚에서 우수한 투명도를 갖는(흡광계수가 4㎛$^{-1}$ 미만) 중합체를 제조하는 것을 보여준다. 질소하에서, 알릴 팔라듐 착체[$(\eta^3$-$MeCHCHCH_2)PdCl]_2$ 0.045g(0.11mmol) 및 실버 헥사플루오로안티모네이트 0.08g(0.23mmol)을 클로로벤젠 20㎖에 현탁시켰다. 이 혼합물을 실온에서 30분동안 교반하였다. 이어서 이를 여과하여 침전된 AgCl을 제거하였다. 이 용액을 NB-Me-F-OMOM 4.0g(11.5mmol)에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 2일동안 교반하였다. 이어서 반응 혼합물을 농축 건조시켰다. 조질 생성물을 아세톤에 용해시켜 4중량%의 용액을 만들고, 0.2㎛ 나일론 필터를 통해 여과하였다. 이어서 아세톤 여과액을 농축 건조시켜 첨가 중합체 2.19g을 얻었다.

GPC: M_n=8253, M_w=15073, M_w/M_n=1.83. 분석: 실측치: C,47.83, H,5.34, F,30.31.

본 중합체의 ^1H(아세톤-d_6) 및 $^{13}C(CD_2Cl_2)$ NMR 스펙트럼은 아래의 포화된 비닐 첨가 중합체와 일치하였다.



이 중합체는 0.26N 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드에는 불용성이지만, 케톤을 포함한 유기 용매에는 가용성인 것으로 밝혀졌다. 스핀-코팅을 위해 2-헵타논중 중합체의 5중량% 용액을 만들고, 필름 샘플을 스핀-코팅시켰고, 157㎚에서 흡광계수를 상이한 2개의 필름 두께에서 측정하였다. 그 결과는 다음과 같았다: 필름 두께 537Å에서 3.67㎛$^{-1}$, 필름 두께 644Å에서 3.63㎛$^{-1}$.

실시예 26

NB-Me-F-OH와 NB-Me-F-OMOM의 공중합체

본 실시예는 보호되지 않은 노르보르넨 플루오로알콜과 메톡시 메틸 에테르-보호된 노르보르넨 플루오로알콜(공급 몰비=75/25)을 공중합하여 수성 염기 현상액에 불용성인 공중합체를 제조하는 것을 보여준다. 질소하에서, 알릴 팔라듐 착체[$(\eta^3$-$MeCHCHCH_2)PdCl]_2$ 0.24g(0.61mmol) 및 실버 헥사플루오로안티모네이트 0.43g(1.2mmol)을 클로로벤젠 30㎖에 현탁시켰다. 이 혼합물을 실온에서 30분동안 교반하였다. 이어서 이를 여과하여 침전된 AgCl을 제거하였다. 이 용액을 NB-Me-F-OMOM 5.33g(15.3mmol)과 NB-Me-F-OH 14.0g(46.0mmol)과 클로로벤젠(80㎖ 미만)의 혼합물에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 3일동안 교반하였다. 이어서 이를 헥산에서 침전시킴으로써 조질 생성물 중합체를 단리시켰다. 이 물질을 아세톤에 용해시켜 4중량%의 용액을 만들고, 0.2㎛ 나일론 필터를 통해 여과하였다. 이어서 아세톤 여과액을 농축 건조시켜 첨가 공중합체 9.6g을 얻었다.

GPC: M_n=13119, M_w=17916, M_w/M_n=1.37. 분석: 실측치: C,47.30, H,4.76, F,33.77. ^{19}F NMR(δ, THF-d_8) -74.8[$(CF_3)_2COCH_2OMe$], -77.8[$(CF_3)_2COH$].

^{1}H(CD_2Cl_2) 및^{13}C(CD_2Cl_2) NMR 스펙트럼은 랜덤 포화된 비닐 첨가 공중합체와 일치하였다.^{19}F 및^{13}C NMR 흡광 피크들의 적분값으로부터, 중합체는 NB-Me-F-OH로부터 유도된 반복 단위 79몰% 및 NB-Me-F-OMOM으로부터 유도된 반복 단위 21몰%를 함유하는 것으로 결정되었다. 이 중합체는 0.26N 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드에는 불용성이지만, 케톤을 포함한 유기 용매에는 가용성인 것으로 밝혀졌다. 스핀-코팅을 위해 2-헵타논중 중합체의 5중량% 용액을 만들고, 필름 샘플을 스핀-코팅시켰고, 157㎚에서 흡광계수를 상이한 2개의 필름 두께에서 측정하였다. 그 결과는 다음과 같았다: 필름 두께 562Å에서 3.45㎛$^{-1}$,필름 두께 699Å에서 3.29㎛$^{-1}$.

실시예 27

NB-Me-F-OH와 NB-Me-F-OMOM의 공중합체

본 실시예는 보호되지 않은 노르보르넨 플루오로알콜과 메톡시 메틸 에테르-보호된 노르보르넨 플루오로알콜(공급 몰비=80/20)을 공중합하여 수성 염기 현상액에 불용성인 공중합체를 제조하는 것을 보여준다. 질소하에서, 알릴 팔라듐 착체[(η^3-MeCHCHCH$_2$)PdCl]$_2$ 0.24g(0.61mmol) 및 실버 헥사플루오로안티모네이트 0.43g(1.2mmol)을 클로로벤젠 30㎖에 현탁시켰다. 이 혼합물을 실온에서 30분동안 교반하였다. 이어서 이를 여과하여 침전된 AgCl을 제거하였다. 이 용액을 NB-Me-F-OMOM 4.3g(12.3mmol)과 NB-Me-F-OH 15.0g(49.0mmol)과 클로로벤젠(80㎖ 미만)의 혼합물에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 1일동안 교반하였다. 이어서 이를 헥산에서 침전시킴으로써 조질 생성물 중합체를 단리시켰다. 이 물질을 아세톤에 용해시켜 4중량%의 용액을 만들고, 0.2㎛ 나일론 필터를 통해 여과하였다. 이어서 아세톤 여과액을 농축 건조시켜 첨가 공중합체 6.3g을 얻었다.

GPC: M_n=9838, M_w=19384, M_w/M_n=1.97. 분석: 실측치: C,46.38, H,4.27, F,31.98. ^{19}F NMR(δ, THF-d_8) -74.8[$(CF_3)_2COCH_2OMe$], -77.8[$(CF_3)_2COH$].

^{1}H NMR(아세톤-d_6) 및^{13}C NMR(CD_2Cl_2) 스펙트럼은 랜덤 포화된 비닐 첨가 공중합체와 일치하였다.^{19}F NMR 흡광 피크들의 적분값으로부터, 중합체는 NB-Me-F-OH로부터 유도된 반복 단위 80몰% 및 NB-Me-F-OMOM으로부터 유도된 반복 단위 20몰%를 함유하는 것으로 결정되었다. 정량적^{13}C NMR은 NB-Me-F-OH로부터 유도된 반복 단위 85몰% 및 NB-Me-F-OMOM으로부터 유도된 반복 단위 15몰%를 함유하는 중합체와 일치하였다. 이 중합체는 0.26N 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드에는 불용성이지만, 케톤을 포함한 유기 용매에는 가용성인 것으로 밝혀졌다.

실시예 28

NB-Me-F-OH와 NB-Me-F-OMOM의 공중합체

본 실시예는 보호되지 않은 노르보르넨 플루오로알콜과 메톡시 메틸 에테르-보호된 노르보르넨 플루오로알콜(공급 몰비=85/15)을 공중합하여 수성 염기 현상액에 거의 불용성인 공중합체를 제조하는 것을 보여준다. 질소하에서, 알릴 팔라듐 착체[(η^3-MeCHCHCH$_2$)PdCl]$_2$ 0.24g(0.61mmol) 및 실버 헥사플루오로안티모네이트 0.43g(1.2mmol)을 클로로벤젠 30㎖에 현탁시켰다. 이 혼합물을 상온에서 30분동안 교반하였다. 이어서 이를 여과하여 침전된 AgCl을 제거하였다. 이 용액을 NB-Me-F-OMOM 3.2g(9.2mmol)과 NB-Me-F-OH 15.8g(52.0mmol)과 클로로벤젠(80㎖ 미만)의 혼합물에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 2일동안 교반하였다. 이어서 반응 혼합물을 농축 건조시켰다. 조질 생성물을 헥산으로 세척하고, 아세톤에 용해시켜 4중량%의 용액을 만들고, 0.2㎛ 나일론 필터를 통해 여과하였다. 이어서 아세톤 여과액을 농축 건조시켜 첨가 중합체 9.0g을 얻었다.

GPC: M_n=12636, M_w=18889, M_w/M_n=1.49. 분석: 실측치: C,46.12, H,4.68, F,35.79. ^{19}F NMR(δ, THF-d_8) -74.8[$(CF_3)_2COCH_2OMe$], -77.9[$(CF_3)_2COH$].

$^{1}H(CD_2Cl_2)$ 및 $^{13}C(CD_2Cl_2)$ NMR 스펙트럼은 랜덤 포화된 비닐 첨가 공중합체와 일치하였다. ^{19}F NMR 흡광 피크들의 적분값으로부터, 중합체는 NB-Me-F-OH로부터 유도된 반복 단위 84몰% 및 NB-Me-F-OMOM으로부터 유도된 반복 단위 16몰%를 함유하는 것으로 결정되었다. 정량적 ^{13}C NMR은 NB-Me-F-OH로부터 유도된 반복 단위 89몰% 및 NB-Me-F-OMOM으로부터 유도된 반복 단위 11몰%를 함유하는 중합체와 일치하였다. 이 중합체는 0.26N 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드에는 거의 불용성이지만, 케톤을 포함한 유기 용매에는 가용성인 것으로 밝혀졌다. 스핀-코팅을 위해 2-헵타논중 중합체의 5중량% 용액을 만들고, 필름 샘플을 스핀-코팅시켰고, 157㎚에서 흡광계수를 상이한 2개의 필름 두께에서 측정하였다. 그 결과는 다음과 같았다: 필름 두께 580Å에서 3.37㎛$^{-1}$, 필름 두께 703Å에서 2.97㎛$^{-1}$.

실시예 29

NB-Me-F-OH와 NB-Me-F-OMOM의 공중합체

본 실시예는 보호되지 않은 노르보르넨 플루오로알콜과 메톡시 메틸 에테르-보호된 노르보르넨 플루오로알콜(공급 몰비=90/10)을 공중합하여 수성 염기 현상액에 불용성인 공중합체를 제조하는 것을 보여준다. 질소하에서, 알릴 팔라듐 착체$[(\eta^3\text{-MeCHCHCH}_2)PdCl]_2$ 0.25g(0.64mmol) 및 실버 헥사플루오로안티모네이트 0.44g(1.27mmol)을 클로로벤젠 30㎖에 현탁시켰다. 이 혼합물을 실온에서 30분동안 교반하였다. 이어서 이를 여과하여 침전된 AgCl을 제거하였다. 이 용액을 NB-Me-F-OMOM 2.2g(6.4mmol)과 NB-Me-F-OH 17.5g(57.6mmol)과 클로로벤젠(80㎖ 미만)의 혼합물에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 3일동안 교반하였다. 이어서 이를 헥산에서 침전시킴으로써 조질 생성물 중합체를 단리시켰다. 이 물질을 아세톤에 용해시켜 4중량%의 용액을 만들고, 0.2㎛ 나일론 필터를 통해 여과하였다. 이어서 아세톤 여과액을 농축 건조시켜 첨가 공중합체 9.4g을 얻었다.

GPC: M_n=11079, M_w=19457, M_w/M_n=1.76. 분석: 실측치: C,46.14, H,4.70, F,33.75.

이 공중합체의 $^{1}H(CD_2Cl_2)$ 및 ^{13}C NMR(CD_2Cl_2) 스펙트럼은 랜덤 포화된 비닐 첨가 중합체와 일치하였다. ^{19}F NMR 흡광 피크들의 적분값으로부터, 중합체는 NB-Me-F-OH로부터 유도된 반복 단위 89몰% 및 NB-Me-F-OMOM으로부터 유도된 반복 단위 11몰%를 함유하는 것으로 결정되었다. 정량적 ^{13}C NMR은 NB-Me-F-OH로부터 유도된 반복 단위 92몰% 및 NB-Me-F-OMOM으로부터 유도된 반복 단위 8몰%를 함유하는 중합체와 일치하였다. 이 중합체는 0.26N 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드에 가용성인 것으로 밝혀졌다.

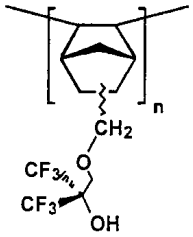
실시예 30

NB-Me-F-OH의 단독중합체

본 실시예는 보호되지 않은 노르보르넨 플루오로알콜을 단독중합하여 수성 염기 현상액에 가용성이고 157㎚에서 탁월한 투명도를 갖는 중합체를 제조하는 것을 보여준다. 질소하에서, 알릴 팔라듐 착체$[(\eta^3\text{-MeCHCHCH}_2)PdCl]_2$ 0.19g(0.49mmol) 및 실버 헥사플루오로안티모네이트 0.34g(0.98mmol)을 클로로벤젠 40㎖에 현탁시켰다. 이 혼합물을 실온에서 30분동안 교반하였다. 이어서 이를 여과하여 침전된 AgCl을 제거하고, 클로로벤젠 10㎖를 추가로 첨가하였다. 이 용액을 NB-Me-F-OH 15.0g(49.0mmol)에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 3일동안 교반하였다. 이어서 이를 헥산에서 침전시킴으로써 조질 생성물 중합체를 단리시켰다. 이 물질을 아세톤에 용해시켜 10중량%의 용액을 만들고, 0.2㎛ 테플론(Teflon, 등록상표) 필터를 통해 여과하였다. 이어서 아세톤 여과액을 농축 건조시켜 첨가 공중합체 7.8g을 얻었다.

GPC: M_n=10352, M_w=19741, M_w/M_n=1.91. 분석: 실측치: C,46.28, H,4.81, F,34.22.

본 중합체의 ^{1}H NMR(CD_2Cl_2) 스펙트럼은 아래의 포화된 비닐 첨가 중합체와 일치하였다.

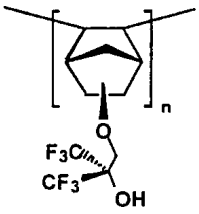


이 중합체는 0.26N 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 및 케톤을 포함한 유기 용매에 가용성인 것으로 밝혀졌다. 스핀-코팅을 위해 2-헵타논중 중합체의 5중량% 용액을 만들고, 필름 샘플을 스핀-코팅시켰고, 157㎚에서 흡광계수를 상이한 2개의 필름 두께에서 측정하였다. 그 결과는 다음과 같았다: 필름 두께 484Å에서 2.80㎛$^{-1}$,필름 두께 564Å에서 3.00㎛$^{-1}$. 이 단독중합체의 플라즈마 식각 속도를 측정하였는데, 산소 플라즈마에서 1.16×노볼락(Novolak) 제어 속도로 식각하는 것으로 밝혀졌다. HBr/Cl 플라즈마를 사용한 폴리실리콘 식각에서, 단독중합체는 1.1×파라-하이드록시스티렌-기재 DUV(248㎚) 레지스트 속도로 식각하는 것으로 밝혀졌다.

실시예 31

NB-F-OH의 단독중합체

실시예 30에 기술된 것과 유사한 방법을 사용하여, 100% 엑소 노르보르넨 플루오로알콜 NB-F-OH를 32% 수율로 중합하였다. 중합체의^{1}H NMR(아세톤-d_6) 스펙트럼은 아래의 포화된 비닐 첨가 중합체와 일치하였다.



GPC: M_n=13975, M_w=183026, M_w/M_n=13.1.

이 물질은 0.26N 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드에 가용성인 것으로 밝혀졌다. 이 중합체의 필름 샘플을 스핀-코팅에 의해 제조하였다. 이 중합체의 157㎚에서의 흡광계수를 상이한 2개의 필름 두께에서 측정하였다. 그 결과는 다음과 같았다: 필름 두께 1144Å에서 2.35㎛$^{-1}$,필름 두께 883Å에서 2.47㎛$^{-1}$.

실시예 32

NB-Me-F-OH와 NB-Me-OH와 TCDD-CO_2tBu의 삼원공중합체

본 실시예는 157㎚에서 적당한 투명도를 유지하면서도 특정량의 에스테르-함유 공단량체를 플루오로알콜 공중합체내로 혼입시킬 수 있음을 보여준다. 질소하에서, 알릴 팔라듐 착체[(η^3-$MeCHCHCH_2$)$PdCl]_2$ 0.37g(0.94mmol) 및 실버 헥사플루오로안티모네이트 0.65g(1.9mmol)을 클로로벤젠 40㎖에 현탁시켰다. 이 혼합물을 실온에서 30분동안 교반하였다. 이어서 이를 여과하여 침전된 AgCl을 제거하였다. 이 용액을 NB-Me-F-OH 1.17g(9.4mmol)과 NB-Me-F-OH 20.0g(65.7mmol)과 테트라사이클로도데세닐카복실산 3차-부틸 에스테르 4.9g(18.8mmol)의 혼합물에 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 2일동안 교반하였다. 이를 헥산 600㎖에서 침전시킴으로써 조질 생성물 중합체를 단리시켰다. 이 물질을 아세톤에 용해시켜 4중량%의 용액을 만들고, 0.2㎛ 나일론 필터를 통해 여과하였다. 이어서 아세톤 여과액을 농축 건조시켜 첨가 공중합체 8.9g을 얻었다.

GPC: M_n=10396, M_w=17948, M_w/M_n=1.73. 분석: 실측치: C,52.68, H,5.62, F,25.87.

이 중합체의 ^{13}C NMR(아세톤-d_6)은 랜덤 포화된 비닐 첨가 공중합체와 일치하였고, 그 반복 단위의 조성은 NB-Me-F-OH로부터 유도된 반복 단위 53몰%, TCDD-CO_2tBu로부터 유도된 반복 단위 20몰% 및 NB-Me-OH로부터 유도된 반복 단위 27몰%였다. 이 중합체의 스핀-코팅된 필름에 대한 157㎚에서의 흡광계수를 상이한 2개의 필름 두께에서 측정하였다. 그 결과는 다음과 같았다: 필름 두께 605Å에서 3.71㎛$^{-1}$,필름 두께 519Å에서 3.77㎛$^{-1}$.

실시예 33

실시예 22에 기술된 바와 같은 TFE/NB-F-OH 공중합체(공급 몰비=60/40) 0.312g, 2-헵타논 1.800g, 사이클로헥사논 1.648g, t-부틸 리토콜레이트 0.080g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 0.160g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시켰다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를 0.2㎛ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 3000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

오리엘 모델-82421 솔라 시뮬레이터(1000와트)로부터의 광대역 자외선광을, 248㎚에서 에너지의 약 30%를 통과시키는 248㎚ 간섭필터를 통해 통과시킴으로써 얻은 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 248㎚ 화상형성을 수행하였다. 노출 시간은 30초였고, 20.5mJ/㎠의 무감쇠 선량(unattenuated dose)을 제공하였다. 다양한 노출 선량을 허용하도록 중성 광학 밀도가 변화하는 18개의 위치를 갖는 마스크를 사용하였다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 이 시험으로 클리어링 선량이 약 12mJ/㎠인 포지티브 화상을 얻었다.

실시예 34

실시예 23에 기술된 바와 같은 TFE/NB-F-OH/NB-F-OMOM 공중합체(공급 몰비=60/20/20) 0.312g, 2-헵타논 1.801g, 사이클로헥사논 1.648g, t-부틸 리토콜레이트 0.080g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 0.160g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시켰다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를 0.2㎛ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 3000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

오리엘 모델-82421 솔라 시뮬레이터(1000와트)로부터의 광대역 자외선광을, 248㎚에서 에너지의 약 30%를 통과시키는 248㎚ 간섭필터를 통해 통과시킴으로써 얻은 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 248㎚ 화상형성을 수행하였다. 노출 시간은 60초였고, 41mJ/㎠의 무감쇠 선량을 제공하였다. 다양한 노출 선량을 허용하도록 중성 광학 밀도가 변화하는 18개의 위치를 갖는 마스크를 사용하였다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 이 시험으로 클리어링 선량이 약 23mJ/㎠인 포지티브 화상을 얻었다.

실시예 35

실시예 26에 기술된 바와 같은 NB-Me-F-OH/NB-Me-F-OMOM 공중합체(공급 몰비=75/25) 0.702g, 사이클로헥사논 4.758g, t-부틸 리토콜레이트 0.180g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 0.360g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시켰다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.2㎛ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 3000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

오리엘 모델-82421 솔라 시뮬레이터(1000와트)로부터의 광대역 자외선광을, 248㎚에서 에너지의 약 30%를 통과시키는 248㎚ 간섭필터를 통해 통과시킴으로써 얻은 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 248㎚ 화상형성을 수행하였다. 노출 시간은 30초였고, 20.5mJ/㎠의 무감쇠 선량을 제공하였다. 다양한 노출 선량을 허용하도록 중성 광학 밀도가 변화하는 18개의 위치를 갖는 마스크를 사용하였다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 이 시험으로 클리어링 선량이 약 4.3mJ/㎠인 포지티브 화상을 얻었다.

실시예 36

실시예 27에 기술된 바와 같은 NB-Me-F-OH/NB-Me-F-OMOM 공중합체(공급 몰비=80/20) 0.769g, 사이클로헥사논 4.758g, t-부틸 리토콜레이트 0.113g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 0.360g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시켰다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.2μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 3000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

오리엘 모델-82421 솔라 시뮬레이터(1000와트)로부터의 광대역 자외선광을, 248㎚에서 에너지의 약 30%를 통과시키는 248㎚ 간섭필터를 통해 통과시킴으로써 얻은 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 248㎚ 화상형성을 수행하였다. 노출 시간은 60초였고, 41mJ/㎠의 무감쇠 선량을 제공하였다. 다양한 노출 선량을 허용하도록 중성 광학 밀도가 변화하는 18개의 위치를 갖는 마스크를 사용하였다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 이 시험으로 클리어링 선량이 약 5.5mJ/㎠인 포지티브 화상을 얻었다.

실시예 37

실시예 28에 기술된 바와 같은 NB-Me-F-OH/NB-Me-F-OMOM 공중합체(공급 몰비=85/15) 0.769g, 사이클로헥사논 4.758g, t-부틸 리토콜레이트 0.113g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 0.360g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시켰다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.2μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 3000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

오리엘 모델-82421 솔라 시뮬레이터(1000와트)로부터의 광대역 자외선광을, 248㎚에서 에너지의 약 30%를 통과시키는 248㎚ 간섭필터를 통해 통과시킴으로써 얻은 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 248㎚ 화상형성을 수행하였다. 노출 시간은 60초였고, 41mJ/㎠의 무감쇠 선량을 제공하였다. 다양한 노출 선량을 허용하도록 중성 광학 밀도가 변화하는 18개의 위치를 갖는 마스크를 사용하였다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 이 시험으로 클리어링 선량이 약 25mJ/㎠인 포지티브 화상을 얻었다.

실시예 38

실시예 29에 기술된 바와 같은 NB-Me-F-OH/NB-Me-F-OMOM 공중합체(공급 몰비=90/10) 0.468g, 사이클로헥사논 5.172g, t-부틸 리토콜레이트 0.120g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 0.240g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시켰다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.45㎛ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 3000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

오리엘 모델-82421 솔라 시뮬레이터(1000와트)로부터의 광대역 자외선광을, 248㎚에서 에너지의 약 30%를 통과시키는 248㎚ 간섭필터를 통해 통과시킴으로써 얻은 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 248㎚ 화상형성을 수행하였다. 노출 시간은 30초였고, 20.5mJ/㎠의 무감쇠 선량을 제공하였다. 다양한 노출 선량을 허용하도록 중성 광학 밀도가 변화하는 18개의 위치를 갖는 마스크를 사용하였다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 이 시험으로 클리어링 선량이 약 20.5mJ/㎠인 포지티브 화상을 얻었다.

실시예 39

실시예 22에 기술된 바와 같은 TFE/NB-F-OH 공중합체(공급 몰비=60/40) 0.312g, 2-헵타논 1.800g, 사이클로헥사논 1.648g, t-부틸 리토콜레이트 0.080g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 0.160g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시켰다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 5000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

157㎚에서 작동하도록 된 람다-피식 콤펙스 102 엑시머 레이저로부터의 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 오픈 프레임(open frame) 157㎚ 화상형성을 수행하였다. 웨이퍼상의 특정 스폿(spot)을 노출시키는데 사용되는 레이저 펄스의 수를 변화시킴으로써 화상형성 선량을 조절하였다. 8개의 스폿을 3.0mJ/㎠ 내지 190mJ/㎠의 선량으로써 화상형성시켰다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 포지티브 화상을 제공하는 최소 선량은 24mJ/㎠였다. 네가티브 화상을 제공하는 최소 선량은 190mJ/㎠이었다. (선량이 클수록, 광산 발생제를 함유하는 포토레지스트의 자외선 노출시 생성되는 라디칼로 인한 교차결합을 포함하는 다양한 메카니즘에 의해, 네가티브 화상형성을 할 수 있다)

실시예 40

실시예 23에 기술된 바와 같은 TFE/NB-F-OH/NB-F-OMOM 공중합체(공급 몰비=60/20/20) 0.460g, 2-헵타논 5.120g, t-부틸 리토콜레이트 0.120g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 노나플레이트가 2-헵타논에 용해된 6.82(중량)% 용액 0.300g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시켰다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 5000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

157㎚에서 작동하도록 된 람다-피식 콤펙스 102 엑시머 레이저로부터의 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 오픈 프레임 157㎚ 화상형성을 수행하였다. 웨이퍼상의 특정 스폿을 노출시키는데 사용되는 레이저 펄스의 수를 변화시킴으로써 화상형성 선량을 조절하였다. 8개의 스폿을 3.0mJ/㎠ 내지 190mJ/㎠의 선량으로써 화상형성시켰다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 포지티브 화상을 제공하는 최소 선량은 50mJ/㎠였다. 네가티브 화상을 제공하는 최소 선량은 190mJ/㎠이었다.

실시예 41

실시예 26에 기술된 바와 같은 NB-Me-F-OH/NB-Me-F-OMOM 공중합체(공급 몰비=75/25) 0.769g, 사이클로헥사논 4.758g, t-부틸 리토콜레이트 0.113g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 0.360g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시키고, 고체 함량이 12%가 되도록 사이클로헥사논으로 희석하였다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 5000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

157㎚에서 작동하도록 된 람다-피식 콤펙스 102 엑시머 레이저로부터의 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 오픈 프레임 157㎚ 화상형성을 수행하였다. 웨이퍼상의 특정 스폿을 노출시키는데 사용되는 레이저 펄스의 수를 변화시킴으로써 화상형성 선량을 조절하였다. 8개의 스폿을 4mJ/㎠ 내지 128mJ/㎠의 선량으로써 화상형성시켰다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 포지티브 화상을 제공하는 최소 선량은 15mJ/㎠였다. 네가티브 화상을 제공하는 최소 선량은 50mJ/㎠이었다.

실시예 42

실시예 27에 기술된 바와 같은 NB-Me-F-OH/NB-Me-F-OMOM 공중합체(공급 몰비=80/20) 0.769g, 사이클로헥사논 4.758g, t-부틸 리토콜레이트 0.113g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 0.360g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시키고, 고체 함량이 12%가 되도록 사이클로헥사논으로 희석하였다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.20㎛ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 3000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

157㎚에서 작동하도록 된 람다-피식 콤펙스 102 엑시머 레이저로부터의 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 오픈 프레임 157㎚ 화상형성을 수행하였다. 웨이퍼상의 특정 스폿을 노출시키는데 사용되는 레이저 펄스의 수를 변화시킴으로써 화상형성 선량을 조절하였다. 6개의 스폿을 1.25mJ/㎠ 내지 300mJ/㎠의 선량으로써 화상형성시켰다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 포지티브 화상을 제공하는 최소 선량은 11mJ/㎠였다. 네가티브 화상을 제공하는 최소 선량은 100mJ/㎠이었다.

실시예 43

실시예 28에 기술된 바와 같은 NB-Me-F-OH/NB-Me-F-OMOM 공중합체(공급 몰비=85/15) 0.307g, 사이클로헥사논 2.470g, t-부틸 리토콜레이트 0.045g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 0.181g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시

켰다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.20㎛ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 3000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

157㎚에서 작동하도록 된 람다-피식 콤펙스 102 엑시머 레이저로부터의 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 오픈 프레임 157㎚ 화상형성을 수행하였다. 웨이퍼상의 특정 스폿을 노출시키는데 사용되는 레이저 펄스의 수를 변화시킴으로써 화상형성 선량을 조절하였다. 7개의 스폿을 2.7mJ/㎠ 내지 180mJ/㎠의 선량으로써 화상형성시켰다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 포지티브 화상을 제공하는 최소 선량은 43mJ/㎠였다. 네가티브 화상을 제공하는 최소 선량은 180mJ/㎠이었다.

실시예 44

실시예 29에 기술된 바와 같은 NB-Me-F-OH/NB-Me-F-OMOM 공중합체(공급 몰비=90/10) 0.769g, 사이클로헥사논 4.758g, t-부틸 리토콜레이트 0.113g, 및 0.45μ PTFE 시린지 필터를 통해 여과된, 트리페닐설포늄 트리플레이트가 사이클로헥사논에 용해된 5(중량)% 용액 0.360g이 혼합된 용액을 제조하고, 이를 밤새 자기적으로 교반시키고, 고체 함량이 12%가 되도록 사이클로헥사논으로 희석하였다. 브레워 사이언스 인코포레이티드 모델-100CB 복합 스핀코터/핫플레이트를 사용하여 직경 4인치의 타입 "P", <100> 오리엔테이션 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅시켰다. 리토 테크 재팬 캄파니 레지스트 디벨로프먼트 애널라이저(모델-790)에서 현상을 수행하였다.

헥사메틸디실라잔(HMDS) 프라이머 6㎖를 침착시키고 1000rpm에서 5초동안 스피닝시킨 후 3500rpm에서 10초동안 스피닝시킴으로써 웨이퍼를 제조하였다. 이어서 상기 용액 6㎖를, 0.20㎛ PTFE 시린지 필터를 통해 여과한 후, 침착시키고 3000rpm에서 60초동안 스피닝시키고 120℃에서 60초동안 베이킹시켰다.

157㎚에서 작동하도록 된 람다-피식 콤펙스 102 엑시머 레이저로부터의 광에 상기 코팅된 웨이퍼를 노출시킴으로써 오픈 프레임 157㎚ 화상형성을 수행하였다. 웨이퍼상의 특정 스폿을 노출시키는데 사용되는 레이저 펄스의 수를 변화시킴으로써 화상형성 선량을 조절하였다. 8개의 스폿을 2.5mJ/㎠ 내지 160mJ/㎠의 선량으로써 화상형성시켰다. 노출후, 노출된 웨이퍼를 120℃에서 120초동안 베이킹시켰다.

이 웨이퍼를 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(ONKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액)에서 현상하였다. 포지티브 화상을 제공하는 최소 선량은 20mJ/㎠였다. 네가티브 화상을 제공하는 최소 선량은 160mJ/㎠이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 157㎚의 파장에서 4.0μm^{-1} 미만의 흡광계수를 갖는 플루오르-함유 중합체; 및

(b) 하나 이상의 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 추가로 용해 억제제를 포함하는 포토레지스트.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 플루오르-함유 중합체가 157㎚의 파장에서 3.0㎛$^{-1}$ 미만의 흡광계수를 갖는 포토레지스트.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 플루오르-함유 중합체가 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_a$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_a 는 산-또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하는 포토레지스트.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 플루오르-함유 중합체내의 R_a 가 $CH_2OCH_2R_5$ 이고, R_5 은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인 포토레지스트.

청구항 6.

(W) (a) 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 157㎚의 파장에서 4.0㎛$^{-1}$ 미만의 흡광계수를 갖는 플루오르-함유 중합체; (b) 하나 이상의 광활성 성분; 및 (c) 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포시키고;

(X) 용매가 실질적으로 제거되도록 포토레지스트 조성물을 건조시킴으로써 기판상에 포토레지스트층을 형성하고;

(Y) 포토레지스트층을 화상형성 방식으로 노출시킴으로써 화상형성 및 비-화상형성 영역을 형성하고;

(Z) 화상형성 및 비-화상형성 영역을 갖는 상기 노출된 포토레지스트층을 현상하여 기판상에 릴리프(relief) 화상을 형성함을 포함하는, 기판상에 포토레지스트 화상의 형성 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 화상형성 방식으로의 노출을 157㎚ 파장의 자외선 방사선을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 8.

제 6 항에 있어서, 화상형성 방식으로의 노출을 193㎚ 파장의 자외선 방사선을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 9.

제 6 항에 있어서, 광 노출된 영역내의 포토레지스트 조성물이, 365㎚ 이하 파장의 패턴화된 자외선 방사선에 노출시 수성 염기 현상액에 가용성이 되는 것인 방법.

청구항 10.

제 6 항에 있어서, 플루오르-함유 중합체가 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_a$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_a 는 산-불안정성 또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 플루오르-함유 중합체내의 R_a 가 $CH_2OCH_2R_5$ 이고, R_5 은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인 방법.

청구항 12.

하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 사이클릭 또는 폴리사이클릭이고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 에틸렌계 불포화 탄소 원자와 공유결합된 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기로 이루어짐을 특징으로 하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 플루오르-함유 공중합체.

청구항 13.

제 12 항에 있어서, 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_a$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_a 는 산-불안정성 또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하는 공중합체.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, R_a 가 $CH_2OCH_2R_5$ 이고, R_5 은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인 공중합체.

청구항 15.

제 12 항에 있어서, 에틸렌계 불포화 탄소 원자와 공유결합된 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하는 에틸렌계 불포화 화합물이 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌 및 $R_fOCF=CF_2$ (식중, R_f 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 포화된 플루오로알킬기이다)로 이루어진 군에서 선택된 공중합체.

청구항 16.

(a) 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 사이클릭 또는 폴리사이클릭이고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 에틸렌계 불포화 탄소 원자와 공유결합된 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기로 이루어짐을 특징으로 하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 포토레지스트를 365nm 미만의 파장을 갖는 자외선 방사선에 화상형성 방식으로 노출시키고 현상함으로써 릴리프 화상을 생성하기에 충분한 관능성을 갖는 플루오르-함유 공중합체; 및

(b) 하나 이상의 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 추가로 용해 억제제를 포함하는 포토레지스트.

청구항 18.

제 16 항에 있어서, 플루오르-함유 공중합체가 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_a$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_a 는 산- 또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하는 포토레지스트.

청구항 19.

제 18 항에 있어서, R_a 가 $CH_2OCH_2R_5$ 이고, R_5 은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인 포토레지스트.

청구항 20.

(W) (a) 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 사이클릭 또는 폴리사이클릭이고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 에틸렌계 불포화 탄소 원자와 공유결합된 하나 이상의 플루오르 원자를 함유하고, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기로 이루어짐을 특징으로 하는, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 포토레지스트를 365nm 미만의 파장을 갖는 자외선 방사선에 화상형성 방식으로 노출시키고 현상함으로써 릴리프 화상을 생성하기에 충분한 관능성을 갖는 플루오르-함유 공중합체; (b) 하나 이상의 광활성 성분; 및 (c) 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포시키고;

(X) 용매가 실질적으로 제거되도록 포토레지스트 조성물을 건조시킴으로써 기판상에 포토레지스트층을 형성하고;

(Y) 포토레지스트층을 화상형성 방식으로 노출시킴으로써 화상형성 및 비-화상형성 영역을 형성하고;

(Z) 화상형성 및 비-화상형성 영역을 갖는 상기 노출된 포토레지스트층을 현상하여 기판상에 릴리프 화상을 형성함을 포함하는, 기판상에 포토레지스트 화상의 형성 방법.

청구항 21.

제 20 항에 있어서, 화상형성 방식으로의 노출을 157㎚ 파장의 자외선 방사선을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 22.

제 20 항에 있어서, 화상형성 방식으로의 노출을 193㎚ 파장의 자외선 방사선을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 23.

제 20 항에 있어서, 광 노출된 영역내의 포토레지스트 조성물이, 365㎚ 이하 파장의 패턴화된 자외선 방사선에 노출시 수성 염기 현상액에 가용성이 되는 것인 방법.

청구항 24.

제 20 항에 있어서, 플루오르-함유 공중합체가 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_a$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_a 는 산- 또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하는 방법.

청구항 25.

제 24 항에 있어서, R_a가 $CH_2OCH_2R_5$이고, R_5은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인 방법.

청구항 26.

(a) 2개의 에틸렌계 불포화 탄소 원자와 공유결합된 3개 이상의 플루오르 원자를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위, 및 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 포토레지스트를 365nm 미만의 파장을 갖는 자외선 방사선에 화상형성 방식으로 노출시키고 현상함으로써 릴리프 화상을 생성하기에 충분한 관능성을 갖는 플루오르-함유 공중합체; 및

(b) 하나 이상의 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트.

청구항 27.

제 26 항에 있어서, 추가로 용해 억제제를 포함하는 포토레지스트.

청구항 28.

제 26 항에 있어서, 플루오르-함유 공중합체가 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_a$ [식중, R_f및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_a는 산-또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하는 포토레지스트.

청구항 29.

제 28 항에 있어서, R_a가 $CH_2OCH_2R_5$이고, R_5은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인 포토레지스트.

청구항 30.

(W) (a) 2개의 에틸렌계 불포화 탄소 원자와 공유결합된 3개 이상의 플루오르 원자를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위, 및 화학식 $-C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성한다]를 갖는 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 플루오르-함유 공중합체; (b) 하나 이상의 광활성 성분; 및 (c) 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포시키고;

(X) 용매가 실질적으로 제거되도록 포토레지스트 조성물을 건조시킴으로써 기판상에 포토레지스트층을 형성하고;

(Y) 포토레지스트층을 화상형성 방식으로 노출시킴으로써 화상형성 및 비-화상형성 영역을 형성하고;

(Z) 화상형성 및 비-화상형성 영역을 갖는 상기 노출된 포토레지스트층을 현상하여 기판상에 릴리프 화상을 형성함을 포함하는, 기판상에 포토레지스트 화상의 형성 방법.

청구항 31.

제 30 항에 있어서, 화상형성 방식으로의 노출을 157㎚ 파장의 자외선 방사선을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 32.

제 30 항에 있어서, 화상형성 방식으로의 노출을 193㎚ 파장의 자외선 방사선을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 33.

제 30 항에 있어서, 광 노출된 영역내의 포토레지스트 조성물이, 365㎚ 이하의 파장의 패턴화된 자외선 방사선에 노출시 수성 염기 현상액에 가용성인 방법.

청구항 34.

제 30 항에 있어서, 플루오르-함유 공중합체가 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_a$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_a 는 산-또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 35.

제 34 항에 있어서, R_a 가 $CH_2OCH_2R_5$ 이고, R_5 은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인 방법.

청구항 36.

(a) 화학식 $-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고; X는 황, 산소, 질소, 인, 기타 Va족 원소 및 기타 VIa족 원소로 이루어진 군에서 선택된다]를 갖는 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 포토레지스트를 365nm 미만의 파장을 갖는 자외선 방사선에 화상형성 방식으로 노출시키고 현상함으로써 릴리프 화상을 생성하기에 충분한 관능성을 갖는 플루오르-함유 공중합체; 및 (b) 하나 이상의 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트.

청구항 37.

제 36 항에 있어서, 추가로 용해 억제제를 포함하는 포토레지스트.

청구항 38.

제 36 항에 있어서, 플루오르-함유 중합체가 화학식 $-XCH_2C(R_f)(R_f')OR_a$ [식중, R_f 및 R_f' 은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_a 는 산-또는 염기-반응성 보호기이고, X는 황, 산소, 질소, 인, 기타 Va족 원소 및 기타 VIa족 원소로 이루어진 군에서 선택된다]를 갖는 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하는 포토레지스트.

청구항 39.

제 38 항에 있어서, R_a 가 $CH_2OCH_2R_5$ 이고, R_5 은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인 포토레지스트.

청구항 40.

제 36 항에 있어서, 플루오르-함유 중합체가 157㎚ 파장에서 3.0㎛$^{-1}$ 미만의 흡광계수를 갖는 포토레지스트.

청구항 41.

(W) (a) 화학식 -$XCH_2C(R_f)(R_f')OH$ [식중, R_f및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, X는 황, 산소, 질소, 인, 기타 Va족 원소 및 기타 VIa족 원소로 이루어진 군에서 선택된다]를 갖는 플루오로알콜 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 포함하고, 포토레지스트를 365nm 미만의 파장을 갖는 자외선 방사선에 화상형성 방식으로 노출시키고 현상함으로써 릴리프 화상을 생성하기에 충분한 관능성을 갖는 플루오르-함유 공중합체; (b) 하나 이상의 광활성 성분; (c) 하나 이상의 광활성 성분; 및 (d) 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포시키고;

(X) 용매가 실질적으로 제거되도록 포토레지스트 조성물을 건조시킴으로써 기판상에 포토레지스트층을 형성하고;

(Y) 포토레지스트층을 화상형성 방식으로 노출시킴으로써 화상형성 및 비-화상형성 영역을 형성하고;

(Z) 화상형성 및 비-화상형성 영역을 갖는 상기 노출된 포토레지스트층을 현상하여 기판상에 릴리프 화상을 형성함을 포함하는, 기판상에 포토레지스트 화상의 형성 방법.

청구항 42.

제 41 항에 있어서, 화상형성 방식으로의 노출을 157㎚ 파장의 자외선 방사선을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 43.

제 41 항에 있어서, 화상형성 방식으로의 노출을 193㎚ 파장의 자외선 방사선을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 44.

제 41 항에 있어서, 광 노출된 영역내의 포토레지스트 조성물이, 365㎚ 이하의 파장의 패턴화된 자외선 방사선에 노출시 수성 염기 현상액에 가용성이 되는 것인 방법.

청구항 45.

제 41 항에 있어서, 플루오르-함유 중합체가 화학식 -$C(R_f)(R_f')OR_a$ [식중, R_f및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_a는 산- 또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함하는 것인 방법.

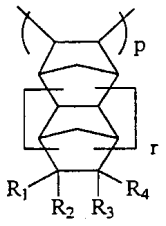
청구항 46.

제 45 항에 있어서, R_a가 $CH_2OCH_2R_5$이고, R_5은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인 방법.

청구항 47.

하기 화학식 1의 구조를 갖고, 157㎚의 파장에서 4.0㎛$^{-1}$ 미만의 흡광계수를 갖는 플루오르-함유 중합체.

< 화학식 1>



상기 식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소기, 치환된 탄화수소기, 알콕시기, 카복실산, 카복실산 에스테르 또는 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$[식중, R_f 및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_b는 수소 또는 산-불안정 또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기이고;

p는 중합체내의 반복 단위의 갯수이고;

r은 0 내지 4이고;

반복 단위들중 하나 이상은, R_1, R_2, R_3 및 R_4 중 하나 이상이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$를 함유하도록 하는 구조를 갖는다.

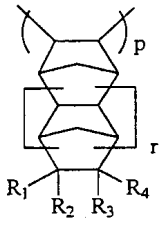
청구항 48.

제 47 항에 있어서, R_b가 $CH_2OCH_2R_5$이고, R_5은 수소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기인 플루오르-함유 중합체.

청구항 49.

(a) 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 157㎚의 파장에서 4.0μm^{-1} 미만의 흡광계수를 갖는 플루오르-함유 중합체; 및 (b) 하나 이상의 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트.

< 화학식 1>



상기 식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소기, 치환된 탄화수소기, 알콕시기, 카복실산, 카복실산 에스테르 또는 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$[식중, R_f 및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_b는 수소 또는 산-불안정 또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기이고;

p는 중합체내의 반복 단위의 갯수이고;

r은 0 내지 4이고;

반복 단위들중 하나 이상은, R_1, R_2, R_3 및 R_4 중 하나 이상이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$를 함유하도록 하는 구조를 갖는다.

청구항 50.

제 49 항에 있어서, 추가로 용해 억제제를 포함하는 포토레지스트.

청구항 51.

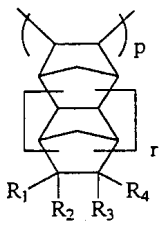
(w) (a) 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 157㎚의 파장에서 4.0㎛$^{-1}$ 미만의 흡광계수를 갖는 플루오르-함유 중합체; (b) 하나 이상의 광활성 성분; 및 (c) 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판상에 도포시키고:

(X) 용매가 실질적으로 제거되도록 포토레지스트 조성물을 건조시킴으로써 기판상에 포토레지스트층을 형성하고;

(Y) 포토레지스트층을 화상형성 방식으로 노출시킴으로써 화상형성 및 비-화상형성 영역을 형성하고;

(Z) 화상형성 및 비-화상형성 영역을 갖는 상기 노출된 포토레지스트층을 현상하여 기판상에 릴리프 화상을 형성함을 포함하는, 기판상에 포토레지스트 화상의 형성 방법:

< 화학식 1>



상기 식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소기, 치환된 탄화수소기, 알콕시기, 카복실산, 카복실산 에스테르 또는 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$[식중, R_f 및 R_f'은 동일하거나 상이한, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$(여기서 n은 2 내지 10이다)을 형성하고, R_b는 수소 또는 산-또는 염기-반응성 보호기이다]를 갖는 관능기이고;

p는 중합체내의 반복 단위의 갯수이고;

r은 0 내지 4이고;

반복 단위들중 하나 이상은, R_1, R_2, R_3 및 R_4 중 하나 이상이 화학식 $-C(R_f)(R_f')OR_b$를 함유하도록 하는 구조를 갖는다.

청구항 52.

제 51 항에 있어서, 화상형성 방식으로의 노출을 157㎚ 파장의 자외선 방사선을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 53.

제 51 항에 있어서, 화상형성 방식으로의 노출을 193㎚ 파장의 자외선 방사선을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 54.

제 51 항에 있어서, 광 노출된 영역내의 포토레지스트 조성물이, 365㎚ 이하의 파장의 패턴화된 자외선 방사선에 노출시 수성 염기 현상액에 가용성이 되는 것인 방법.

청구항 55.

제 20 항에 있어서, 플루오르-함유 중합체의 관능성이 플루오로알콜, 카복실산 및 보호된 산기로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 56.

제 12 항에 있어서, R_f 및 R_f' 가 CF_3 인 플루오르-함유 중합체.

청구항 57.

제 6 항에 있어서, 노출된 층을 수성 염기성 현상액으로 현상하는 방법.

청구항 58.

제 6 항에 있어서, 현상 단계를 임계 유체, 할로겐화 유기 용매 및 비-할로겐화 유기 용매로 이루어진 군에서 선택된 현상액을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 59.

제 58 항에 있어서, 임계 유체가 이산화탄소인 방법.

청구항 60.

제 58 항에 있어서, 할로겐화 용매가 플루오로카본 화합물인 방법.

청구항 61.

제 6 항에 있어서, R_f 및 R_f' 가 CF_3 인 방법.

청구항 62.

제 1 항에 있어서, 포지티브형 레지스트인 포토레지스트.

청구항 63.

제 62 항에 있어서, 추가로 하나 이상의 보호된 관능기를 포함하는 포토레지스트.

청구항 64.

제 63 항에 있어서, 하나 이상의 보호된 관능기의 관능기가 산성 관능기 및 염기성 관능기로 이루어진 군에서 선택되는 포토레지스트.

청구항 65.

제 64 항에 있어서, 보호된 관능기의 관능기가 카복실산 및 플루오로알콜로 이루어진 군에서 선택되는 포토레지스트.

청구항 66.

제 1 항에 있어서, R_f 및 R_f' 가 CF_3 인 포토레지스트.