



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0118587
(43) 공개일자 2017년10월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/38 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/038 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7015368
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월15일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년06월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/065691
- (87) 국제공개번호 WO 2016/086236
국제공개일자 2016년06월02일
- (30) 우선권주장
14/516,472 2014년10월16일 미국(US)

- (71) 출원인
로빈슨 알렉스 필립 그레이엄
영국 노스필드 비31 2엔비 번버리 로드 117
브라운, 알란
영국 4알에프 더블유알14 말번 월체스터셔이어 해
피 밸리 더 슈러버리
(뒷면에 계속)
- (72) 발명자
로빈슨 알렉스 필립 그레이엄
영국 노스필드 비31 2엔비 번버리 로드 117
프롬홀트 안드레아스
독일 테-07554 암 헤름스도르퍼 앵거 142
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
허용록

전체 청구항 수 : 총 20 항

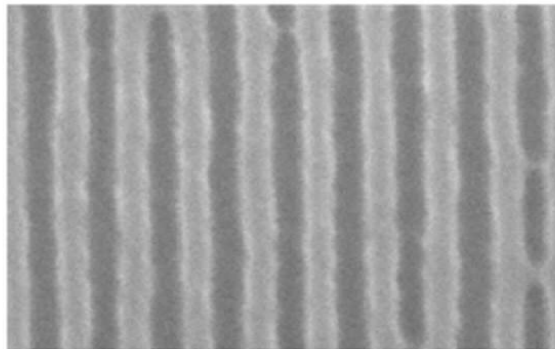
(54) 발명의 명칭 **2단계 포토레지스트 조성물 및 방법**

(57) 요약

본 발명은 신규한 2-단계 포토레지스트 조성물 및 공정에 관한 것이다. 공정은 1 단계에서 산-분해성기를 제거하는 단계 및 2 단계에서 잔류 물질을 그 자신 또는 첨가된 가교 시스템과 가교하는 단계를 포함한다. 레지스트 측매 사슬에 다단계 경로를 포함하면 저용량의 조사를 받아, 빌트인(built-in) 용량 의존 퀘처-유사체로서 효과적으로 작용하여 화학 구배를 향상시켜 해상도를 향상시키는 영역에서 화학 구배를 증가시킨다. 포토레지스트 조성물 및 방법은 예를 들면, 자외선 조사, 초극자외선 조사, 극자외선 조사, X-선 및 하전 입자선을 이용하는 미세 패턴 처리에 대하여 이상적이다. 듀얼 작용기 감광성 조성물 및 방법도 개시된다.

대표도 - 도1

피치 44 nm(22 nm 선): 31.2 mJ/cm²



(52) CPC특허분류

G03F 7/0382 (2013.01)

G03F 7/0384 (2013.01)

G03F 7/2024 (2013.01)

G03F 7/38 (2013.01)

(71) 출원인

라다, 톰

미국 엠에이 02143 소머빌 #1 비컨스트리트 32

프롬홀트 안드레아스

독일 데-07554 암 헤름스도르퍼 앵거 142

(72) 발명자

브라운, 알란

영국 4알에프 더블유알14 말번 월체스터셔이어 해
피 밸리 더 슈러버리

라다, 톰

미국 엠에이 02143 소머빌 #1 비컨스트리트 32

명세서

청구범위

청구항 1

- a. 산 분해성 이탈기에 부착된 가교성 작용기를 포함하는 적어도 하나의 중합체, 올리고머 또는 단량체,
- b. 적어도 하나의 가교 시스템, 및
- c. 적어도 하나의 산 발생제를 포함하는 2-단계 포토레지스트 조성물로서,

상기 산-분해성 이탈기는 산에 노광되는 경우 제거될 수 있어, 그 자신 및/또는 상기 가교 시스템과 가교할 수 있는 작용기를 제공하는 포토레지스트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산 분해성기는 3차 알콕시카르보닐기를 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 광산 발생제는 오늄염 화합물, 트리페닐술포늄염, 술포늄 이미드 화합물, 할로젠-함유 화합물, 술포늄 화합물, 술포네이트 에스테르 화합물, 퀴논-디아지드 화합물, 디아조메탄 화합물, 이오도늄염, 옥심 술포네이트, 또는 디카르복시이미딜 술포네이트를 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 가교 시스템은 산 민감성 단량체 또는 중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 가교 시스템은 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 아민, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 부톡시메틸기, 벤질옥시메틸기, 디메틸아미노 메틸기, 디에틸아미노 메틸기, 디부톡시메틸기, 디메틸올아미노 메틸기, 디에틸올아미노 메틸기, 디부틸올아미노 메틸기, 모르폴리노 메틸기, 아세톡시메틸기, 벤질옥시 메틸기, 포르밀기, 아세틸기, 비닐기 또는 이소프로페닐기 중 적어도 하나를 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 가교 시스템은 노블락 수지에 부착된 하나 이상의 글리시딜 에테르기를 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

광이미지는 처리시에 개선된 콘트라스트, 해상도 및/또는 선 가장자리 거칠기를 갖는 포토레지스트 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

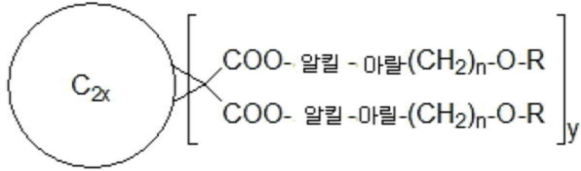
적어도 하나의 플러렌 물질을 더 포함하는 포토레지스트.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 적어도 하나의 폴리렌은

a. 일반식을 포함하는 적어도 하나의 메타노폴리렌을 포함하되:



x는 적어도 10이고, y는 1 내지 6이고, n은 0 내지 1이고, 알킬은 사슬에 치환된 0 내지 16 개의 헤테로원자들을 갖는 1 내지 16 개의 탄소 원자들의 분지쇄 또는 비분지쇄 치환 또는 미치환 2가 알킬 사슬이고, 아릴은 치환 또는 미치환 2가 페닐기, 2가 헤테로방향족기, 또는 2가 축합 방향족 또는 축합 헤테로방향족기이며, 각각의 R은 동일하거나 상이하며, H 또는 산분해성기인 포토레지스트 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 2가 알킬 사슬은 메틸렌, 에틸렌, 1,2-프로필렌 또는 1,3-프로필렌을 포함하며, 상기 2가 알킬 사슬은 선택적으로 불소 원자들을 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 11

a. 기판을 제공하는 단계,

b. 상기 제1항의 포토레지스트 조성물을 소기의 습윤 두께로 도포하는 단계,

c. 상기 코팅된 기판을 가열하여 실질적으로 건조된 코팅을 형성하여 소기의 두께를 얻는 단계,

d. 상기 코팅된 기판을 이미지방식으로 화학선 조사에 노광시키는 단계,

e. 선택적으로 상기 이미지방식으로 노광된 코팅된 기판을 가열하는 단계, 및

f. 수용성 또는 비수용성 현상제 조성물을 이용하여 상기 코팅의 미노광된 영역을 제거하는 단계를 포함하는, 기판 상에 패터닝된 레지스트 층을 형성하는 방법으로서,

상기 잔류 광이미지는 선택적으로 가열되는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 산 분해성기는 3차 알콕시카르보닐기를 포함하는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 적어도 하나의 광산 발생제는 오염염 화합물, 트리페닐술포늄염, 술포늄 이미드 화합물, 할로젠-함유 화합물, 술포늄 화합물, 술포네이트 에스테르 화합물, 퀴논-디아지드 화합물, 디아조메탄 화합물, 이오도늄염, 옥심 술포네이트, 또는 디카르복시이미드 술포네이트를 포함하는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 적어도 하나의 가교 시스템은 산 민감성 단량체 또는 중합체를 포함하는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 적어도 하나의 가교 시스템은 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 아민, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 부톡시메틸기, 벤질옥시메틸기, 디메틸아미노 메틸기, 디에틸아미노 메틸기, 디부톡시메틸기, 디메틸올아미노 메틸기, 디에틸올아미노 메틸기, 디부틸올아미노 메틸기, 모르폴리노 메틸기, 아세톡시메틸기, 벤질옥시메틸기, 포르밀기, 아세틸기, 비닐기 또는 이소프로페닐기 중 적어도 하나를 포함하는 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 적어도 하나의 가교 시스템은 노볼락 수지에 부착된 하나 이상의 글리시딜 에테르기를 포함하는 방법.

청구항 17

제11항에 있어서,

상기 광이미지는 처리시에 개선된 콘트라스트, 해상도 및/또는 선 가장자리 거칠기를 갖는 포토레지스트 조성물.

청구항 18

제11항에 있어서,

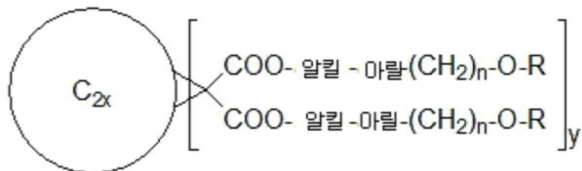
상기 포토레지스트 조성물은 적어도 하나의 풀러렌 물질을 더 포함하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 적어도 하나의 풀러렌은

a. 일반식을 포함하는 적어도 하나의 메타노풀러렌을 포함하되:



X는 적어도 10이고, y는 1 내지 6이고, n은 0 내지 1이고, 알킬은 사슬에 치환된 0 내지 16 개의 헤테로원자들을 갖는 1 내지 16 개의 탄소 원자들의 분지쇄 또는 비분지쇄 치환 또는 미치환 2가 알킬 사슬이고, 아릴은 치환 또는 미치환 2가 페닐기, 2가 헤테로방향족기, 또는 2가 축합 방향족 또는 축합 헤테로방향족기이며, 각각의 R은 동일하거나 상이하며, H 또는 산분해성기인 방법.

청구항 20

- a. 기판을 제공하는 단계,
- b. 상기 제1항의 포토레지스트 조성물을 소기의 습윤 두께로 도포하는 단계,
- c. 상기 코팅된 기판을 가열하여 실질적으로 건조된 코팅을 형성하여 소기의 두께를 얻는 단계,
- d. 상기 코팅된 기판을 이미지방식으로 화학선 조사에 노광시키는 단계,
- e. 선택적으로 상기 이미지방식으로 노광된 코팅된 기판을 가열하는 단계, 및
- f. 수용성 또는 비수용성 현상제 조성물을 이용하여 상기 코팅의 노광된 영역을 제거하는 단계,
- g. 상기 얻어진 패터닝된 물질을 이미지방식으로 노광하는 단계, 및
- h. 선택적으로 상기 이미지방식으로 노광된 패턴을 가열하고, 수용성 또는 비수용성 현상제 조성물을 이용하여

상기 코팅의 미노광된 영역을 제거하는 단계를 포함하는, 기판 상에 패터닝된 레지스트 층을 형성하는 방법으로서,

상기 잔류 패턴은 선택적으로 가열되는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련출원

[0002]

본 출원은 35 U.S.C. § 120 하에서 2014년 2월 24일에 출원된 미국 특허 출원 번호 제14/187,649 호의 분할출원이며 이의 이익을 주장한다.

[0003]

기술분야

[0004]

본 발명은 신규한 메타노플러렌 유도체, 이로부터 제조된 네가티브 타입의 포토레지스트 조성물 및 이를 이용하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 콘트라스트, 해상도 및/또는 선 가장자리 거칠기를 개선시키는 2-단계 레지스트 공정에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 플러렌 및/또는 화학적으로 증폭된 물질을 포함하는 듀얼 레지스트 공정에 관한 것이다. 유도체, 이의 포토레지스트 조성물 및/또는 방법은 예를 들면, 자외선 조사, 극자외선 조사, 초극자외선 조사, X-선 및 하전 입자선을 이용하는 미세 패턴 처리에 대하여 이상적이다.

배경 기술

[0005]

주지된 바와 같이, IC, LSI 등과 같은 다양한 종류의 전자 또는 반도체 장치의 제조 공정은 반도체 실리콘 웨이퍼와 같은 기판 물질의 표면 상에 레지스트층의 미세 패터닝을 포함한다. 이 미세 패터닝 공정은 기판 표면이 포토티브 또는 네가티브 톤 포토레지스트 조성물로 균일하게 코팅되어 포토레지스트 조성물의 박층을 형성하고, 포토마스크를 통해 (자외선과 같은) 화학선으로 선택적으로 조사한 이후에 현상 처리하여 화학선에 각각 노광되거나 노광되지 않은 영역에 포토레지스트 층을 선택적으로 용해시켜, 기판 표면 상에 패터닝된 레지스트 층을 남게 하는 포토리소그래피법에 의하여 전통적으로 수행되어 왔다. 이렇게 얻어진 패터닝된 레지스트 층은 에칭과 같이 기판 표면 상에서의 이후 처리에서 마스크로 활용된다. 대략 나노미터 범위의 크기를 갖는 구조의 제조는 양자 구속 효과와 같은 신규한 현상을 활용한 전자 및 광학 장치의 실현을 가능하게 하고 성분 충전 밀도를 더 상승하도록 하기 때문에 상당한 관심을 끄는 분야이다. 그 결과, 레지스트 층은 종래 자외선보다 더 짧은 파장을 갖는 화학선을 이용해야만 달성될 수 있는 계속 증가하는 정밀함을 가질 것을 요구한다. 이에 따라, 종래 자외선 대신에, 전자빔(e-빔), 엑시머 레이저빔, EUV, BEUV 및 X-선은 단파장 화학선으로 이용되는 것이 현재 실정이다. 물론, 획득할 수 있는 최소 크기는 일차적으로 레지스트 물질 및 화학선의 파장의 성능에 의하여 결정된다. 적당한 레지스트 물질로서 다양한 물질들이 제안되었다. 중합체 가교를 기초로 한 네가티브 톤 레지스트의 경우에, 단일 중합체 분자의 대략적인 반경인 약 10 nm의 고유 해상도 한계가 있다.

[0006]

또한, 중합체 레지스트 물질에 "화학적 증폭"이라는 기법을 적용하는 것이 주지되어 있다. 화학적으로 증폭된 레지스트 물질은 일반적으로 에칭에 대한 물질의 저항성 및 이의 기계적 안정성과 같은 물성에 대하여 기여하는 노불락 수지와 같은 주요 중합체 성분 및 레지스트와 증감체에 원하는 물성을 부여하는 하나 이상의 추가적인 성분들이 있는 다성분 제형이다. 정의상으로, 화학적 증폭은 다중 레지스트 분자들의 노광을 유발하는 단일 조사 사건을 일으키는 증감체를 포함하는 촉매 공정을 통해 발생한다. 통상적인 일 예에서, 레지스트는 중합체 및 증감체로서 광산 발생제(PAG)를 포함한다. PAG는 조사의 존재하에 (빛 또는 e-빔) 양성자를 방출한다. 이후, 이 양성자는 중합체와 반응하여 중합체가 작용기를 상실하도록 한다. 공정에 있어서, 이후 다른 분자와 반응할 수 있는 제2 양성자가 발생된다. 반응의 속도는 예를 들면, 레지스트 필름을 가열하여 반응을 구동시킴으로써 제어될 수 있다. 가열한 이후에, 반응한 중합체 분자는 네가티브-톤 레지스트에 적당한 바와 같이, 제형의 잔류 성분들과 자유롭게 반응한다. 이와 같은 방식으로, 물질의 화학선 조사에 대한 감도는 소수의 조사 사건이 다수의 노광 사건을 일으킴에 따라 크게 증가된다.

[0007]

이와 같은 화학 증폭 구성에 있어서, 조사는 노광된 레지스트 물질의 가교를 일으켜서, 네가티브 톤 레지스트를 조성하게 된다. 중합체 레지스트 물질은 자가 가교할 수 있거나, 가교 분자가 포함될 수 있다. 중합체계 레지스트의 화학적 증폭은 미국 특허 번호 제5,968,712호, 제5,529,885호, 제5,981,139호 및 제6,607,870호에 개시되어 있다.

[0008]

다양한 메타노플러렌 유도체는 본 발명자들, Appl. Phys. Lett. 72 권, 페이지 1302 (1998), Appl. Phys.

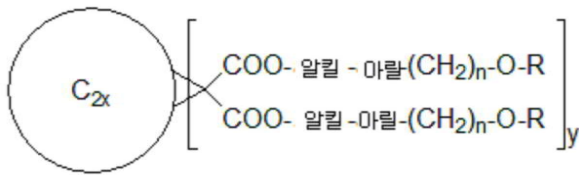
Lett. 312 권, 페이지 469 (1999), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 546 권, 페이지 219 (1999) 및 미국 특허 번호 제6,117,617호에 의해 유용한 e-빔 레지스트 물질인 것으로 밝혀졌다.

[0009] 인식할 수 있는 바와 같이, 현재와 미래의 수요의 요구사항을 충족시키기 위하여 점점 더 작은 반도체 장치의 제조를 가능하게 할 포토레지스트의 더욱 더 미세한 해상도를 얻는 것에 대한 지속적인 요구가 있다. 또한, 예를 들면, 에칭 저항성과 같이, 현재의 반도체 장치들을 조성하는데 이용되는 공정에 더 양호하게 견딜 수 있는 이러한 포토레지스트들과 연계하여 이용될 수 있는 물질을 조성하는 것이 바람직하다.

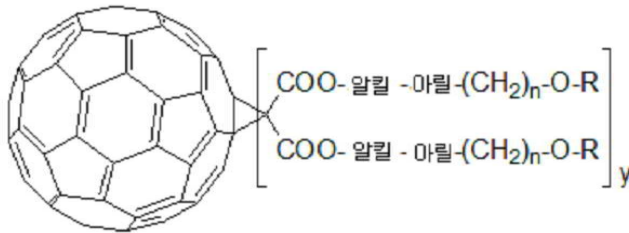
발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 제1 구현형태에 있어서, 일반식을 포함하는 메타노풀러렌이:



[0011] 개시되어 있으며, 여기서, C_{2x}는 x가 적어도 10인 풀러렌이고, y는 1 내지 6이고, n 은 0 내지 1이고, 알킬은 사슬에 치환된 하나 이상의 헤테로원자가 존재하거나 존재하지 않는 1 내지 16 개의 탄소를 갖는 분지쇄 또는 비분지쇄의 치환 또는 미치환 2가 알킬 사슬이고, 아릴은 치환 또는 미치환 2가 페닐기, 헤테로방향족기, 또는 축합 방향족 또는 축합 헤테로방향족기이며, R은 H 또는 산분해성기이다. 개시된 메타노풀러렌의 일 실시예는 일반식을 포함한다:



[0013] 제2 구현형태에 있어서, 상기 구현형태의 메타노풀러렌은 치환 또는 미치환 메틸렌, 에틸렌 또는 1,3-프로필렌기를 포함하는 2가 알킬기를 포함하며, 2가 아릴기는 치환 또는 미치환 페닐렌기를 포함한다.

[0015] 제3 구현형태에 있어서, 상기 모든 구현형태들의 메타노풀러렌은 H 또는 산분해성 알콕시카르보닐기로서 R을 포함한다.

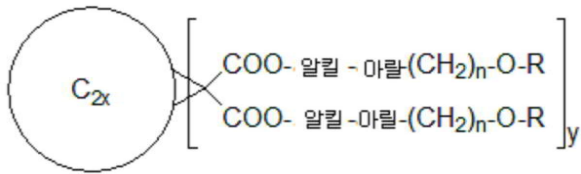
[0016] 제4 구현형태에 있어서, 상기 구현형태들의 메타노풀러렌은 2가 알킬기를 포함하고, 헤테로원자는 산소, 질소, 황 또는 황의 산화물 중 하나 이상이고/이거나 알킬 사슬은 불소 원자들로 치환될 수 있다.

[0017] 제5 구현형태에 있어서, 네가티브-톤 포토레지스트 조성물은 상기 구현형태들의 임의의 메타노풀러렌들 중 적어도 하나, 적어도 하나의 광산 발생제, 적어도 하나의 가교제 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 것으로 개시되어 있으며, 가교제는 처리시에 메타노풀러렌과 적어도 가교한다.

[0018] 제6 구현형태에 있어서, 상기 구현형태들의 네가티브-톤 포토레지스트 조성물이 개시되어 있으며, 적어도 하나의 광산 발생제는 오늄염 화합물, 술폰 이미드 화합물, 할로젠-함유 화합물, 술폰 화합물, 술폰네이트 에스테르 화합물, 퀴논-디아지드 화합물 또는 디아조메탄 화합물을 포함한다.

[0019] 제7 구현형태에 있어서, 상기 구현형태들 중 어느 하나의 네가티브-톤 포토레지스트 조성물이 개시되어 있으며, 적어도 하나의 가교제는 산 민감성 단량체 또는 중합체를 포함한다.

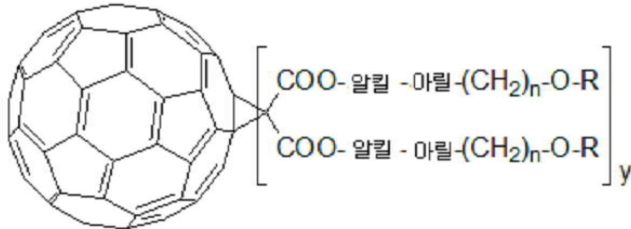
[0020] 제8 구현형태에 있어서, 상기 구현형태들 중 어느 하나의 네가티브-톤 포토레지스트 조성물이 개시되어 있으며, 일반식을 포함하는 적어도 하나의 메타노풀러렌도 포함된다:



[0021]

[0022]

여기서, x 는 적어도 10이고, y 는 1 내지 6이고, a 는 1 내지 10이고, R 은 H 또는 산분해성기이며, $-CH_2-CH_2-$ 기는 불소 원자들로 치환될 수 있다. 개시된 메타노풀러렌의 일 실시예는 일반식을 포함한다:



[0023]

[0024]

다른 구현형태들에 있어서, 상기 메타노풀러렌은 부분적으로만 폐쇄된 히드록시기들을 함유한다. 이 경우에, 상술한 바와 같이, 상기 구조들 중 R기들은 상이하고, 분자 중 R 기들 중 하나는 H인 반면에, 분자 중 다른 R기는 산분해성 기이다. 이 분자들을 얻기 위하여, 산분해성 기는 부분적으로만 가수분해된다. 이 하이브리드 메타노풀러렌 중의 H 기들의 양은 약 1%에서 약 90% 사이의 범위에 이른다.

[0025]

다른 구현형태에 있어서, 상기 언급된 네가티브-톤 조성물들 중 어느 하나를 이용하는 공정은 기판을 얻는 단계, 상기 구현형태들의 포토레지스트 조성물들 중 어느 하나를 원하는 습식 두께에 적용하는 단계, 코팅된 기판을 선택적으로 가열하여 용매의 대부분을 제거함으로써 원하는 두께를 얻는 단계, 코팅을 화학선 조사에 이미지 방식으로 노광시키는 단계, 코팅의 미노광 영역을 제거하는 단계 및 선택적으로는 잔류 코팅을 가열하는 단계를 포함하는 것으로 개시된다.

[0026]

또 다른 구현형태에 있어서, 상기 구현형태의 공정은 코팅의 미노광 영역을 제거하기 이전에 이미지 방식으로 노광된 코팅을 가열하는 단계 또는 코팅을 적외선 노광에 노광하는 단계를 더 포함하는 것으로 개시된다.

[0027]

또 다른 구현형태에 있어서, 상기 구현형태의 공정이 개시되며, 미노광 영역은 유기 용매 조성물로 처리함으로써 제거된다.

[0028]

또 다른 구현형태에 있어서, 상기 구현형태의 공정이 개시되며, 화학선 조사는 자외선, 극자외선, 초극자외선, 하전 입자빔 또는 전자빔이다.

[0029]

상기 모든 구현형태들에 있어서, 풀러렌은 둘 이상의 메타노풀러렌으로 치환될 수 있다.

[0030]

또 다른 구현형태에 있어서, 산 분해성 보호기들에 의하여 보호되는 가교성 물질들을 함유하는 네가티브 작용 감광성 조성물들이 본원에 개시되고 청구된다.

[0031]

또 다른 구현형태에 있어서, 산 분해성 보호기들에 의하여 보호되는 가교성 물질들을 함유하는 네가티브 작용 감광성 조성물들을 이용하는 2-단계 포토레지스트 공정들의 조성물 및 방법이 있다. 그러한 가교성 물질은 단량체, 올리고머 및 중합체를 포함하며, 산 발생제로부터 발생된 산은 제1 단계에서 중합체, 올리고머 또는 단량체로부터 산분해성 기를 제거한 이후에, 제2 단계에서 가교성 중합체, 올리고머 또는 단량체 단독 또는 조성물에 포함된 추가적인 가교 시스템과 함께 가교한다. 또 다른 구현형태에 있어서, 2-단계 포토레지스트 공정을 위한 조성물 및 방법이 있으며, 여기서 산 발생제로부터 발생된 산은 제1 단계에서 중합체, 올리고머 또는 단량체 및 존재한다면, 보호된 풀러렌으로부터 산-분해성기를 제거한 이후에, 제2 단계에서 조성물 내에서 그 자신 또는 존재한다면, 탈보호 중합체, 올리고머 또는 단량체 및 존재한다면, 추가적인 가교 시스템과 함께 가교한다.

[0032]

다른 구현형태에 있어서, 상기 조성물들을 이용하는 듀얼 포토레지스트 공정이 있으며, 레지스트는 노광되고 노광된 부분들은 적당한 현상제를 이용하여 제거된다. 잔류 물질은 다시 노광되고 가열되며, 미노광 부분은 적당한 현상제를 이용하여 제거된다.

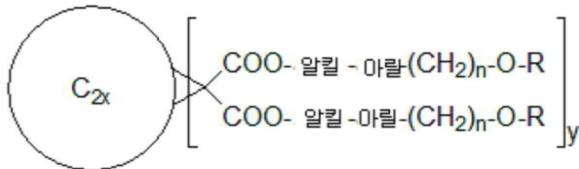
과제의 해결 수단

[0033] 달리 지시되지 않으면, 본원에 사용된 접속사 "및"은 포함하는 의도이며, 접속사 "또는"은 배제하는 의도가 아니다. 예를 들면, "또는, 대안적으로"라는 문구는 배제하는 의도이다.

[0034] 본원에 사용된 "가지고(having)", "함유하는(containing)", "포함하는(including)", "포함하는(comprising)" 등의 용어들은 진술된 요소들 또는 특징들의 존재를 나타내지만, 추가적인 요소들 또는 특징들을 배제하지 않는 개방형 용어이다. 관사, "하나(a)", "하나의(an)" 및 "상기(the)"는 문맥이 명백히 달리 지시하지 않는 한, 단수뿐만 아니라 복수를 포함하는 의도이다.

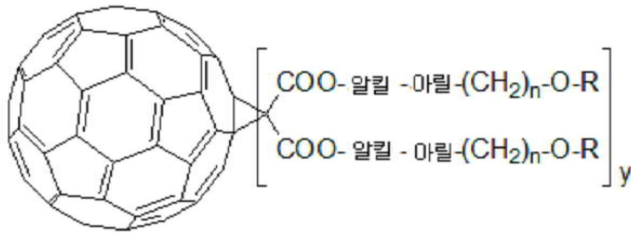
[0035] 본원에 사용된 "건조", "건조된" 및 "건조된 코팅"이라는 용어들은 8% 미만의 잔류 용매를 갖는 것을 의미한다.

[0036] 특허를 위한 현재 출원의 메타노풀러렌은 일반 제형이며:



[0037]

[0038] x는 예를 들면, 10, 25, 30, 35, 38, 39, 41, 42, 45 및 48과 같이 적어도 10이며, 예시적인 풀러렌 코어는 C_{20} , C_{50} , C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} 및 C_{96} 이다. y는 풀러렌 상의 메타노 치환기들의 개수를 나타내는 약 1 내지 약 6 사이이다. 업계에 주지된 바와 같이, 그러한 물질들의 제조로 종종 유용한 물질이 예를 들면, 치환의 혼합물의 평균을 나타내는 $y = 2.35$ 또는 5.1을 가질 수 있도록 치환 개수의 혼합물들이 생성된다. 이에, y는 치환기들의 절대치가 아닌 그 평균을 의미한다. 개시된 메타노풀러렌의 일 실시예는 일반식을 포함한다:



[0039]

[0040] 알킬기는 예를 들면, $CH_2\text{-}$, $\text{-CH}_2CH_2\text{-}$, $\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2CH_2CH_2\text{-}$, $\text{-CH}_2CH_2CH_2CH_2\text{-}$, 부틸렌 이성질체, 및 이들의 이성질체뿐만 아니라 헥사데실렌 이상의 고등 유사체와 같이, 사슬에 치환된 헤테로원자들이 존재하거나 존재하지 않는 1 내지 16 개의 탄소들의 분지쇄 또는 비분지쇄 2가 알킬 사슬일 수 있다. 본원에 사용된 알킬도 예를 들면, -CH=CH- , 또는 알킬닐기와 같은 올레핀기와 같은 사슬 내에 임의의 불포화를 포함한다. 언급된 바와 같이, 알킬기는 예를 들면, $\text{-(CH}_2CH_2\text{-O)}_z\text{-}$ 와 같은 O, N, S, S=O 또는 SO_2 등과 같이 부분 또는 사슬 등으로서 사슬에 치환된 헤테로원자들을 가질 수 있으며, z는 약 1 내지 약 16 또는 $\text{-(CH}_2CH_2NH\text{)}_w\text{-}$ 이고, 여기서, w는 약 1 내지 약 16 등이다. 예를 들면, $\text{-(CH}_2CH_2NR\text{)}_v\text{-}$ 와 같이, 고리 내에 헤테로원자들을 함유하는 분지쇄 알킬기들도 포함되며, 여기서, R은 R' 사슬에 치환된 헤테로원자들이 존재하거나 존재하지 않는 1 내지 16 개의 탄소들의 분지쇄 또는 비분지쇄 2가 알킬 사슬일 수 있다.

[0041] 아릴은 치환 또는 미치환 2가 방향족기이며, 그러한 방향족기는 예를 들면, 페닐렌($\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$), 예를 들면, 업계에 주지된 질소 헤테로사이클: 피리딘, 퀴놀린, 피롤, 인돌, 피라졸, 트리아진 및 다른 질소-함유 방향족 헤테로사이클과 같은 헤테로방향족기뿐만 아니라 예를 들면, 나프틸렌($\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{-}$), 안타세닐렌($\text{-C}_{14}\text{H}_8\text{-}$) 등과 같은 축합 2가 방향족기, 뿐만 아니라 예를 들면, 티오펜과 같은 황 함유 방향족 헤테로사이클뿐만 아니라 산소 헤테로사이클: 퓨란, 옥사졸 및 다른 산소-함유 방향족 헤테로사이클도 포함한다.

[0042] R은 H 또는 D 또는 예를 들면, 치환 메틸기, 1-치환 에틸기, 1-치환 알킬기, 실릴기, 게르밀기, 알콕시카르보닐기, 아실기 및 환상산-해리성기를 포함하는 산분해성기일 수 있다. 치환 메틸기는, 예를 들면, 메톡시메틸기, 메틸티오메틸기, 에톡시 메틸기, 에틸티오메틸기, 메톡시에톡시 메틸기, 벤질옥시메틸기, 벤질티오메틸기, 페나실기, 브로모페나실기, 메톡시페나실기, 메틸티오페나실기, α -메틸페나실기, 시클로프로필메틸기, 벤질기, 디페닐 메틸기, 트리페닐메틸기, 브로모벤질기, 니트로벤질기, 메톡시벤질기, 메틸티오벤질기, 에톡시 벤질기, 에틸티오벤질기, 피페로닐기, 메톡시카르보닐메틸기, 에톡시 카르보닐메틸기, N-프로폭시 카르보닐메틸기, 이소프

로폭시 카르보닐메틸기, N-부톡시카르보닐메틸기 및 t-부톡시카르보닐메틸기를 포함한다. 1-치환 에틸기는 예를 들면, 1-메톡시에틸기, 1-메틸티오에틸기, 1,1-디메톡시에틸기, 1-에톡시 에틸기, 1-에틸티오에틸기, 1,1-디에톡시 에틸기, 1-페녹시에틸기, 1-페닐티오에틸기, 1,1-디페녹시에틸기, 1-벤질옥시에틸기, 1-벤질티오에틸기, 1-시클로프로필에틸기, 1-페닐에틸기, 1,1-디페닐 에틸기, 1-메톡시카르보닐에틸기, 1-에톡시 카르보닐에틸기, 1-N-프로폭시 카르보닐에틸기, 1-이소프로폭시 카르보닐에틸기, 1-N-부톡시카르보닐에틸기 및 1-t-부톡시카르보닐에틸기를 포함한다. 1-치환 알킬기는 이소프로필기, sec-부틸기, t-부틸기, 1,1-디메틸프로필기, 1-메틸부틸기 및 1,1-디메틸부틸기를 포함한다.

[0043] 실릴산 분해성기는 예를 들면, 트리메틸 실릴기, 에틸디메틸실릴기, 메틸디에틸실릴기, 트리에틸실릴기, 이소프로필디메틸실릴기, 메틸다이소프로필실릴기, 트리아이소프로필실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 메틸다-t-부틸실릴기, 트리-t-부틸실릴기, 페닐디메틸실릴기, 메틸디페닐 실릴기 및 트리페닐실릴기를 포함한다. 게르밀기는 예를 들면, 트리메틸 게르밀기, 에틸디메틸게르밀기, 메틸디에틸게르밀기, 트리에틸게르밀기, 이소프로필디메틸게르밀기, 메틸다이소프로필게르밀기, 트리아이소프로필게르밀기, t-부틸디메틸게르밀기, 메틸다-t-부틸게르밀기, 트리-t-부틸게르밀기, 페닐디메틸게르밀기, 메틸디페닐 게르밀기 및 트리페닐게르밀기를 포함한다.

[0044] 알콕시카르보닐 산분해성 기는 메톡시카르보닐기, 에톡시 카르보닐기, 이소프로폭시 카르보닐기 및 t-부톡시카르보닐기를 포함한다. 아실산 분해성기는 예를 들면, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 헵타노일기, 헥사노일기, 발레릴기, 피발로일기, 이소발레릴기, 라우로일기, 미리스토일기, 팔미토일기, 스테아로일기, 옥사릴기, 말로닐기, 숙시닐기, 글루타릴기, 아디포일기, 피페로일기, 수베로일기, 아젤라오일기, 세바코일기, 아크릴릴기, 프로피오로일기, 메타크릴로일기, 크로토노일기, 올레오일기, 말레오일기, 푸마로일기, 메사코노일기, 캄포로일기, 벤조일기, 프탈로일기, 이소프탈로일기, 테레프탈로일기, 나프토일기, 톨루오일기, 히드로아트로포일기, 아트로포일기, 시나모일기, 푸로일기, 테노일기, 니코티노일기, 이소니코티노일기, p-톨루엔 술폰닐기 및 메실기를 포함한다.

[0045] 환상산기는 예를 들면, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헥사닐기, 4-메톡시시클로헥실기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기, 테트라히드로티오피라닐기, 테트라히드로티오퍼라닐기, 3-브로모 테트라히드로피라닐기, 4-메톡시 테트라히드로피라닐기, 4-메톡시 테트라히드로티오피라닐기 및 3-테트라히드로티오펜-1,1-디옥시기를 포함한다.

[0046] 상기 구조에 있어서, n은 0 또는 1일 수 있다. n = 1인 경우에, 메타노플러렌은 처리되는 경우 가교 시스템과 가교하게 될 벤질 알코올을 함유한다. 추가적으로, 다른 구현형태에 있어서, 벤질 알코올이 본 발명의 산 분해성기로 보호되는 경우, 반응성 벤질 알코올은 탈보호되는 경우 언어질 것이며, 상기와 같이 처리되는 경우 가교 시스템과 가교될 것이다.

[0047] 플러렌은 예를 들면, 일정 용매에서의 용해도 또는 제형의 일정 성분들과의 상용성과 같이, 플러렌에 일정한 소기의 특성을 도입하는 다른 기들로 치환될 수도 있다. 플러렌은 예를 들면, 하기 실시예들에서 보는 과정과 같은 수많은 방법들 중 어느 하나에 의하여 제조될 수 있다.

[0048] 본 발명의 네가티브-톤 포토레지스트에 적당한 광산 발생제(PAG)는 오늄염 화합물, 술폰 이미드 화합물, 할로겐-함유 화합물, 술폰 화합물, 에스테르 술폰네이트 화합물, 퀴논 디아지드 화합물 및 디아조메탄 화합물을 포함한다. 이 광산 발생제의 구체적인 예는 하기에 표시되어 있다.

[0049] 오늄염 화합물의 예는 술폰늄염, 이오도늄염, 포스포늄염, 디아조늄염 및 피리디늄염을 포함한다. 오늄염 화합물의 구체적인 예는 디페닐(4-페닐티오페닐)술폰늄 헥사플루오로안티모네이트, 4,4'-비스[디페닐술폰니올페닐]술폰 피드 비스 헥사플루오로안티모네이트 및 이들의 조합, 트리페닐술폰늄 노나플루오로부탄술폰네이트, 트리페닐술폰늄 트리플루오로메탄술폰네이트, 트리페닐술폰늄 파이레네술폰네이트, 트리페닐술폰늄 도데실벤젠술폰네이트, 트리페닐술폰늄 p-톨루엔 술폰네이트, 트리페닐술폰늄 벤젠술폰네이트, 트리페닐술폰늄 10-캄포-술폰네이트, 트리페닐술폰늄 옥탄술폰네이트, 트리페닐술폰늄 2-트리플루오로메틸 벤젠술폰네이트, 트리페닐술폰늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리아릴술폰늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리아릴술폰늄 헥사플루오로포스페이트, 다른 테트라플루오로보레이트뿐만 아니라 트리아릴술폰늄 테트라플루오로보레이트, 트리페닐술폰늄 나프탈렌술폰네이트, 트리(4-히드록시페닐)술폰늄 노나플루오로부탄술폰네이트, 트리(4-히드록시페닐)술폰늄트리플루오로메탄술폰네이트, 트리(4-히드록시페닐)술폰늄 파이렌술폰네이트, 트리(4-히드록시페닐) 술폰늄도데실벤젠술폰네이트, 트리(4-히드록시페닐)술폰늄 p-톨루엔 술폰네이트, 트리(4-히드록시페닐)술폰늄 벤젠술폰네이트, 트리(4-히드록시페닐)술폰늄 10-캄포-술폰네이트, 트리(4-히드록시페닐)술폰늄 옥탄술폰네이트, 트리(4-히드록시페닐)술폰늄 2-트리플루오로메틸벤젠술폰네이트, 트리(4-히드록시페닐)술폰늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리(4-히드록시페닐)

술포늄 나프탈렌술포네이트, 디페닐이오도늄 노나플루오로부탄술포네이트, 디페닐이오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐이오도늄 파이렌술포네이트, 디페닐이오도늄 도데실벤젠술포네이트, 디페닐이오도늄 p-톨루엔 술포네이트, 디페닐이오도늄 벤젠술포네이트, 디페닐이오도늄 10-캄포-술포네이트, 디페닐이오도늄 옥탄술포네이트, 디페닐이오도늄 2-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)이오도늄 노나플루오로부탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)이오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)이오도늄 파이렌술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)이오도늄 도데실벤젠술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)이오도늄 p-톨루엔 술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)이오도늄 벤젠술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)이오도늄 10-캄포-술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)이오도늄 옥탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)이오도늄 2-트리플루오로메틸벤젠술포네이트, 4-히드록시-1-나프틸 테트라히드로티오페늄 트리플루오로메탄술포네이트 및 4,7-디히드록시-1-나프틸 테트라히드로티오페늄 트리플루오로메탄술포네이트를 포함한다.

[0050] 술포늄 이미드 화합물의 구체적인 예는 N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)숙신이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥시-2,3-디카르복시이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)나프틸이미드, N-(10-캄포-술포닐옥시)숙신이미드, N-(10-캄포-술포닐옥시)프탈이미드, N-(10-캄포-술포닐옥시)디페닐 말레이미드, N-(10-캄포-술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(10-캄포-술포닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(10-캄포-술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥시-2,3-디카르복시이미드, N-(10-캄포-술포닐옥시)나프틸이미드, N-(p-톨루엔 술포닐옥시)숙신이미드, N-(p-톨루엔 술포닐옥시)프탈이미드, N-(p-톨루엔 술포닐옥시)디페닐 말레이미드, N-(p-톨루엔 술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(p-톨루엔 술포닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(p-톨루엔 술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥시-2,3-디카르복시이미드, N-(p-톨루엔 술포닐옥시)나프틸이미드, N-(2-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시)숙신이미드, N-(2-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시)프탈이미드, N-(2-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시)디페닐 말레이미드, N-(2-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2-트리플루오로메틸벤젠술포닐옥시)나프틸이미드, N-(4-플루오로벤젠술포닐옥시)숙신이미드, N-(4-플루오로벤젠술포닐옥시)프탈이미드, N-(4-플루오로벤젠술포닐옥시)디페닐 말레이미드, N-(4-플루오로벤젠술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(4-플루오로벤젠술포닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(4-플루오로벤젠술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥시-2,3-디카르복시이미드, N-(4-플루오로벤젠술포닐옥시)나프틸이미드, N-(노나플루오로부틸술포닐옥시)숙신이미드, N-(노나플루오로부틸술포닐옥시)프탈이미드, N-(노나플루오로부틸술포닐옥시)디페닐 말레이미드, N-(노나플루오로부틸술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(노나플루오로부틸술포닐옥시)-7-옥사비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(노나플루오로부틸술포닐옥시)비시클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥시-2,3-디카르복시이미드 및 N-(노나플루오로부틸술포닐옥시)나프틸이미드를 포함한다.

[0051] 할로젠-함유 화합물의 예는 예를 들면, 할로알킬기-함유 탄화수소 화합물 및 할로알킬기-함유 헤테로사이클릭 화합물을 포함한다. 할로젠-함유 화합물의 구체적인 예는 페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아딘, 4-메톡시페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아딘 및 1-나프틸-비스(트리클로로메틸)-s-트리아딘과 같은 (폴리)트리클로로메틸-s-트리아딘 및 1,1-비스(4-클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄올을 포함한다.

[0052] 술포늄 화합물의 예는 예를 들면, β-케토술포늄 및 β-술포닐술포늄, 및 이들의 α-디아조 화합물을 포함한다. 술포늄 화합물의 구체적인 예는 페나실 페닐술포늄, 메시틸페나실 술포늄, 비스(페닐술포닐)메탄, 1,1-비스(페닐술포닐)시클로부탄, 1,1-비스(페닐술포닐)시클로헥산, 1,1-비스(페닐술포닐)시클로 헥산, 및 4-트리스페나실 술포늄을 포함한다.

[0053] 술포네이트 에스테르 화합물의 예는 알킬술포네이트 에스테르, 할로알킬 술포네이트 에스테르, 아릴 술포네이트 에스테르 및 이미노 술포네이트를 포함한다. 술포네이트 에스테르 화합물의 구체적인 예는 벤조인 토실레이트, 피로갈롤 트리스(트리플루오로메탄술포네이트), 피로갈롤 트리스(노나플루오로부탄술포네이트), 피로갈롤 메탄술포네이트 트리에스테르, 니트로벤질-9,10-디에톡시 안트라센-2-술포네이트, α-메틸올 벤조인 토실레이트, α-메틸올 벤조인 옥탄술포네이트, α-메틸올 벤조인 트리플루오로메탄술포네이트 및 α-메틸올 벤조인 도데실술포네이트를 포함한다.

[0054] 퀴닌 디아지드 화합물의 예는 1,2-벤조퀴논 디아지드-4-술포닐기, 1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술포닐기, 1,2-나프토퀴 퀴닌 디아지드-5-술포닐기 및 1,2-나프토퀴 퀴논 디아지드-6-술포닐기와 같은 1,2-퀴논 디아지드 술포닐기를 함유하는 화합물을 포함한다. 퀴논 디아지드 화합물의 구체적인 예는 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,4,6-트리히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2',3,4-테트라히드록시벤조페논, 3'-메톡시-2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2',3,4,4'-펜타히드록시벤조페논, 2,2',3,4,6'-펜타히드록시벤조페논, 2,3,3',4,4',5'-헥사히드록시벤조페논, 2,3',4,4',5',6'-헥사히드록시벤조페논과 같은 (폴리) 히드록시페닐아릴 케톤의 1,2-퀴논 디아지드술포네이트 에스테르; 비스(4-히드록시페닐) 메탄, 비스(2,4-디히드록시페닐) 메탄, 비스(2,3,4-트리히드록시페닐) 메탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐) 프로판, 2,2-비스(2,4-디히드록시페닐) 프로판 및 2,2-bis(2,3,4-트리히드록시페닐) 프로판과 같은 비스[(폴리) 히드록시페닐]알칸의 1,2-퀴논 디아지드 술포네이트 에스테르; 4,4'-디히드록시트리페닐메탄, 4,4',4"-트리히드록시트리페닐메탄, 2,2',5,5'-테트라메틸-2",4,4'-트리히드록시트리페닐메탄, 3,3',5,5'-테트라메틸-2",4,4'-트리히드록시트리페닐메탄, 4,4',5,5'-테트라메틸-2,2',2"-트리히드록시트리페닐메탄, 2,2',5,5'-테트라메틸-4,4',4"-트리히드록시트리페닐메탄, 1,1,1-트리스 (4-히드록시페닐) 에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-[4-{1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸}페닐] 에탄, 1,1,3-트리스 (2,5-디메틸-4-히드록시페닐) 프로판, 1,1,3-트리스 (2,5-디메틸-4-히드록시페닐) 부탄 및 1,3, 3-트리스 (2,5-디메틸-4-히드록시페닐) 부탄과 같은 (폴리) 히드록시트리페닐알칸의 1,2-퀴논 디아지드 술포네이트 에스테르; 및 2,4,4-트리메틸-2',4',7-트리히드록시-2-페닐플라반 및 2,4,4-트리메틸-2',4',5',6',7-펜타히드록시-2-페닐플라반과 같은 (폴리) 히드록시페닐플라반의 1,2-퀴논 디아지드 술포네이트 에스테르를 포함한다.

[0055] 디아조메탄 화합물의 구체적인 예는 비스(트리플루오로메틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(페닐술포닐) 디아조메탄, 비스(p-톨루엔 술포닐) 디아조메탄, 메틸술포닐-p-톨루엔 술포닐디아조메탄, 1-시클로헥실술포닐-1-(1,1-디메틸에틸술포닐)디아조메탄 및 비스(1,1-디메틸에틸술포닐)디아조메탄을 포함한다.

[0056] 본 발명의 조성물은 상기 언급된 광산 발생제 중 하나 이상을 함유할 수 있다.

[0057] 본 발명에 적당한 가교 시스템은 메타노폴러렌이 예를 들면, 알킬 -OH 기와 같은 페놀 또는 유사기로 치환되는 경우, 또는 메타노폴러렌이 탈보호되어 페놀 또는 유사기를 제공하는 경우, 가교 시스템이 페놀 또는 유사기 상에 위치한 -OH 기와 반응하도록 공정 도중에 메타노폴러렌과 가교할 수 있는 화합물을 구성한다. 이론에 구속되지 않으며, 화학선 조사에 의해서 노광에 의하여 발생된 산은 메타노폴러렌의 산-분해성기와 반응할 뿐만 아니라 가교 시스템의 그 자체 및 메타노폴러렌과의 반응을 보조하는 것으로 생각된다. 가교 시스템의 예는 메타노폴러렌의 페놀 또는 유사기와 가교 반응성을 갖는 적어도 하나의 유형의 치환된 기를 포함하는 화합물을 포함한다. 이 가교 시스템의 구체적인 예는 글리시딜 에테르기, 글리시딜 에스테르기, 글리시딜 아미노기, 메톡시메틸기, 에톡시 메틸기, 벤질옥시메틸기, 디메틸아미노 메틸기, 디에틸아미노 메틸기, 디메틸올 아미노 메틸기, 디에틸올 아미노 메틸기, 모르폴리노 메틸기, 아세톡시메틸기, 벤질옥시 메틸기, 포르밀기, 아세틸기, 비닐기 및 이소프로페닐기를 포함한다.

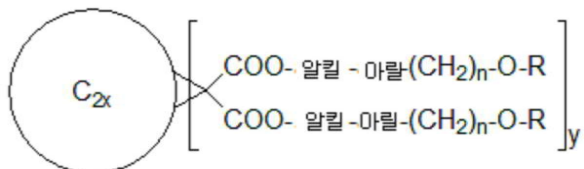
[0058] 상기 가교 치환된 기를 갖는 가교 시스템의 예는 예를 들면, 비스페놀 A-계 에폭시 화합물, 비스페놀 F-계 에폭시 화합물, 비스페놀 S-계 에폭시 화합물, 노블락 수지-계 에폭시 화합물, 레졸 수지-계 에폭시 화합물, 폴리(히드록시스티렌)-계 에폭시 화합물, 메틸올기-함유 멜라민 화합물, 메틸올기-함유 벤조구아나민 화합물, 메틸올기-함유 요소 화합물, 메틸올기-함유 페놀 화합물, 알콕시알킬기-함유 멜라민 화합물, 알콕시알킬기-함유 벤조구아나민 화합물, 알콕시알킬기-함유 요소 화합물, 알콕시알킬기-함유 페놀 화합물, 카르복시메틸기-함유 멜라민 수지, 카르복시 메틸기-함유 벤조구아나민 수지, 카르복시메틸기-함유 요소 수지, 카르복시메틸기-함유 페놀 수지, 카르복시메틸기-함유 멜라민 화합물, 카르복시메틸기-함유 벤조구아나민 화합물, 카르복시메틸기-함유 요소 화합물, 및 카르복시메틸기-함유 페놀 화합물, 메틸올기-함유 페놀 화합물, 메톡시메틸기-함유 멜라민 화합물, 메톡시메틸기-함유 페놀 화합물, 메톡시메틸기-함유 글리콜-우릴 화합물, 메톡시메틸기-함유 요소 화합물 및 아세톡시메틸기-함유 페놀 화합물을 포함한다. 메톡시메틸기-함유 멜라민 화합물은 예를 들면, CYMEL300, CYMEL301, CYMEL303, CYMEL305(미쓰이 사이아나미드 사(Mitsui Cyanamid) 제조)와 같이 상용이고, 메톡시메틸기-함유 글리콜-우릴 화합물은 예를 들면, CYMEL117 4(미쓰이 사이아나미드 사 제조)와 같이 상용이며, 메톡시메틸기-함유 요소 화합물은 예를 들면, MX290(산와 화학 사 (Sanwa Chemicals) 제조)와 같이 상용이다.

[0059] 본 발명에 적당한 용매의 예는 에테르, 에스테르, 에테르에스테르, 케톤 및 케톤에스테르 및 더 구체적으로는, 에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 디에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르, 프로필렌 글리콜 디알킬 에테르, 아세테이트 에스테르, 히드록시아세테이트 에스테르, 락테이트 에스테르, 에틸렌 글리콜

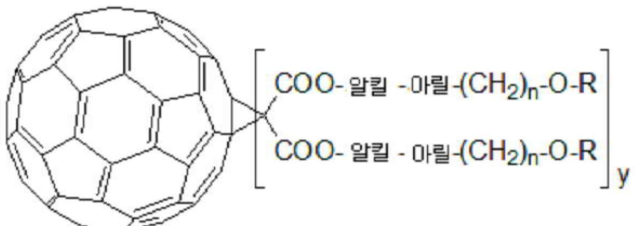
모노알킬에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노알킬에테르 아세테이트, 알콕시아세테이트 에스테르, (비-)사이클릭 케톤, 아세토아세테이트 에스테르, 피루베이트 에스테르 및 프로피오네이트 에스테르를 포함한다. 이 용매의 구체적인 예는 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필에테르아세테이트, 이소프로페닐 아세테이트, 이소프로페닐 프로피오네이트, 메틸에틸 케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-히드록시프로피오네이트 에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피오네이트 에틸, 에톡시 아세테이트 에틸, 히드록시아세테이트 에틸, 2-히드록시-3-메틸 메틸부티레이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 프로피오네이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 부틸레이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시 프로피오네이트, 3-에톡시 프로피오네이트 메틸 및 3-에톡시 프로피오네이트 에틸을 포함한다. 상기 언급된 용매는 독립적으로 또는 2 이상의 유형의 혼합물로서 이용될 수 있다. 또한, 벤질에틸 에테르, 디헥실 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 아세토닐아세톤, 이소홀론, 카프로산, 카프르산, 1-옥탄올, 1-노나놀, 벤질 알코올, 벤질 아세테이트, 에틸 벤조에이트, 디에틸 옥살레이트, 디에틸 말레이트, γ -부티로락톤, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 및 페닐셀로솔브 아세테이트와 같은 적어도 한 유형의 고비등점 용매는 상기 언급된 용매에 첨가될 수 있다.

[0060] 포토레지스트 제형에 다양한 첨가제들이 첨가되어 코팅 업계에 주지된 다른 물질뿐만 아니라 예를 들면, 산이 코팅의 비노광 영역으로 이동하는 것을 지연시키는 산 확산 제어제, 기관의 코팅을 개선시키는 계면활성제, 코팅의 기관으로의 접착을 개선시키는 접착 촉진제 및 광노광 동안에 포토레지스트 코팅의 광감성을 개선시키는 증감제, 및 소포제 및 공기 방출제와 같은 포토레지스트의 일정한 바람직한 특성을 제공할 수 있다.

[0061] 다른 구현형태들에 있어서, 다른 메타노풀러렌들이 첨가되어 화학선 조사에 대한 개선된 감도와 같은 다양한 소기의 물성을 제공하거나 선 가장자리 거칠기가 개선되도록 한다. 그러한 메타노풀러렌의 예는 하기를 포함하며:



[0062] 여기서, x , y 및 R 이 기재되어 있으며, R 은 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_a$ 와 함께 카르복실 에스테르 구조를 제공하는 카르복실산 유도체를 포함할 수 있다. $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})$ 기는 불소 원자들로 치환될 수 있다. A 는 약 1 내지 약 10일 수 있다. 개시된 메타노풀러렌의 더 구체적인 예는 일반식을 포함한다:



[0064] 본 발명의 조성물의 성분은 중량/중량을 기준으로 다음과 같은 범위에 포함된다: 약 1% 내지 약 65%의 메타노풀러렌, 약 10% 내지 약 80%의 가교 시스템, 약 0.5% 내지 약 50%의 광산 발생제. 조성물의 퍼센트 고체는 약 0.001% 내지 약 25%에 이를 수 있다.

[0065] 다른 구현형태들에 있어서, 상기 메타노풀러렌은 부분적으로만 폐쇄된 히드록시기들을 함유한다. 이 경우에, 상술한 바와 같이, 상기 구조들 중 R기들은 상이하고, 분자 중 R 기들 중 하나는 H인 반면에, 분자 중 다른 R기는 산분해성 기이다. 이 분자들을 얻기 위하여, 산분해성 기는 부분적으로만 가수분해된다. 이 하이브리드 메타노풀러렌 중의 H 기들의 양은 약 1%에서 약 90% 사이의 범위에 이른다.

[0067] 포토레지스트 조성물은 실리콘 웨이퍼 또는 이산화규소, 알루미늄, 산화 알루미늄, 구리, 니켈, 다수의 반도체

물질들 또는 질화물 중 어느 하나 또는 반도체 업계에 주지된 다른 기관과 같은 기관 또는 그 위에 예를 들면, 기저층 항-반사막 등과 같은 유기막을 갖는 기관 상에 코팅될 수 있다. 포토레지스트 조성물은 스핀 코팅, 커튼 코팅, 슬롯 코팅, 딥 코팅, 롤러 코팅, 블레이드 코팅 등과 같은 공정에 의하여 도포된다. 코팅 이후에, 용매는 코팅이 적절하게 노광될 수 있는 수준으로 제거된다. 일부 경우에 있어서, 잔류 5% 용매는 코팅 내에 잔류할 수 있는 반면에, 다른 경우에 있어서, 1% 미만이 요구된다. 건조는 핫 플레이트 가열, 대류 가열, 적외선 가열 등에 의하여 달성될 수 있다. 코팅은 소기의 패턴을 함유하는 마크를 통해 이미징방식으로 노광된다.

[0068] 기술된 포토레지스트 조성물에 적당한 조사는 예를 들면, 수은 램프(254 nm), KrF 엑시머 레이저(248 nm) 및 ArF 엑시머 레이저(193 nm)의 휘선 스펙트럼과 같은 자외선(UV), 플라즈마 방전 및 가속기 광원으로부터 13.5 nm와 같은 극자외선 (EUV), 6.7 nm 노광과 같은 초극자외선(BEUV), 가속기 조사와 같은 X-선을 포함한다. 이온 빔 리소그래피 및 전자빔과 같은 하전 입자선도 이용될 수 있다.

[0069] 노광 이후에, 노광된 코팅된 기관은 선택적으로 노광 후 구워져서 예를 들면, 약 30 내지 약 200°C로 약 10 내지 약 600 초 동안 가열과 같이 광산 발생제의 반응을 향상시킬 수 있다. 이는 핫 플레이트 가열, 대류 가열, 적외선 가열 등에 의하여 달성될 수 있다. 가열은 예를 들면, 약 2 내지 약 5 밀리초 동안 CO₂ 레이저 펄스와 같은 레이저 가열 공정에 의하여 수행될 수도 있다. 양쪽 가열 공정은 직렬로 조합될 수 있다.

[0070] 전면 노광 공정은 패턴 노광 이후에 적용되어 이후 경화를 보조할 수 있다. 결과에 따르면 전면 노광은 선 가장자리 거칠기의 감소뿐만 아니라 네가티브-톤 레지스트의 현상 이후에 패턴 붕괴를 감소시키거나 제거하게 된다. 예를 들면, 532 nm 연속파 레이저는 사전에 1 내지 2 초 동안 노광된 레지스트를 노광시킨 이후에 습식 현상하게 된다. 전면 공정은 가열 단계가 후속하거나 후속하지 않을 수 있다.

[0071] 미노광 영역은 현상제를 이용하여 이후 제거된다. 이러한 현상제는 알칼리 수용액과 같은 수용액뿐만 아니라 유기 용매를 포함한다. 유기 용매가 이용되어 미노광 영역을 제거하는 경우, 일반적으로 용매는 포토레지스트 조성물을 제조하는데 이용되었던 용매보다 덜 침투적이다. 알칼리 현상 수용액의 예는 예를 들면, 약 2 내지 약 5 중량%와 같이 약 1 내지 약 10 중량%의 농도의 알칼리 금속 수산화물, 암모니아수, 알킬아민, 알카놀아민, 헥테로시클릭아민, 테트라알킬 암모늄 수산화물, 콜린 및 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데칸, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨과 같은 알칼리 화합물의 적어도 일 유형을 포함한다. 메탄올 및 에탄올과 같은 수용성 유기 용매 및 계면활성제는 소기의 현상 특성 및 공정 매개변수에 따라, 알칼리 수용액에 적정량이 첨가될 수도 있다.

[0072] 현상 이후에, 최종 굽기 단계가 포함되어 현재 노광되고 현상된 패턴의 경화를 더 향상시킬 수 있다. 가열 공정은 예를 들면, 약 30 내지 약 600°C의 약 10 내지 약 120초 동안일 수 있으며, 핫 플레이트 가열, 대류 가열, 적외선 가열 등에 의하여 수행될 수 있다.

[0073] 본 발명의 네가티브 작용 감광성 조성물은 산 분해성 보호기에 의하여 보호되는 가교성 물질을 함유한다. 그러한 가교성 물질은 단량체, 올리고머 및 중합체를 포함한다. 그러한 중합체는 예를 들면, 페놀성 수지, 크레졸-포름알데히드 수지, 카르복실산 함유 수지 및 히드록시기 함유 수지를 포함한다. 이러한 수지의 반응성 부위는 상기 열거된 산 분해성 보호기에 의하여 보호된다. 조성물은 상기 열거된 바와 같이 광산 발생제, 가교성 물질의 반응성 부위가 탈보호되는 경우 가교성 물질과 가교하는 가교 시스템과 같은 보호된 가교성 물질 및 다른 물질을 함유한다. 예를 들면, 습윤제, 레벨링제, 착색제, 감광제 등과 같이, 감광성 코팅 내에 일반적으로 존재하는 조성물 내에 다른 물질이 존재할 수도 있다. 이에, 조성물의 성분들은 용매에 부가혼합되고 기관 상에 코팅되며, 적당한 건조 상태로 건조된다. 코팅은 화학선 조사에 노광되어 광산 발생제의 일부를 산으로 변환시키며, 산은 반응하여 보호된 가교성 물질을 탈보호한다. 가교성 물질은 단독으로 또는 광산발생된 산의 보조로 그 자신 또는 조성물 내에 존재한다면 가교 시스템과 가교한다. 미노광된 영역은 이제 현상제로 제거되어 이미지를 남겨놓을 수 있다.

[0074] 예를 들면, 폴리(4-*tert*-부톡시카르보닐옥시스티렌)(PBOCST)은 산 발생제로부터 산이 발생되는 경우 광분해 또는 열적 수단 중 어느 하나에 의하여 가교할 수 있는 재료가 되는 상기에 기재된 바와 같은 산 분해성기에 의해 보호되는 중합체이며, 중합체는 탈보호되어 폴리(4-히드록시스티렌) PHOST를 제공한다. 상기 언급된 것들, 예를 들면, 헥사메톡시메틸멜라민(HMMM) 가교제 시스템, 폴리[(*o*-크레실 글리시딜 에테르)-*co*-포름알데히드] 등과 같은 다른 가교 시스템이 포함되어, 이후 이미 언급된 PHOST와 같은 탈보호된 중합체, 올리고머 또는 단량체와 가교할 수 있다. 그러므로, 이 방법에 있어서, 산이 발생되고, 주위 온도에서 또는 열 보조 단계 중 어느 하나로 보호된 중합체를 탈보호하고, 현재 탈보호된 중합체는 다시 주위 온도에서 또는 열 보조 단계로 그 자체와 또는 포함된 가교 시스템 중 어느 하나와 가교하게 된다. 발생된 산은 탈보호된 중합체, 올리고머 및/또는 단량체의 가교 시스템과의 가교를 보조할 수도 있다. 이에, 산이 일부러라도 발생되지 않는 영역은 거의 또는 전혀 가교

된 물질을 함유하지 않으며, 상기 기재된 것들과 같은 적절한 현상제로 용해될 수 있다. 이 포토레지스트 공정은 제1 단계는 발생된 산에 의한 보호기의 제거이며, 제2 단계는 탈보호된 중합체의 그 자신 및/또는 포함된 가교 시스템과 가교하여 현상제 물질에 실질적으로 내성인 조성물을 제공하게 되는 "2-단계"로 명칭될 수 있다. 이론에 구속되지 않으면서, 가교 시스템은 PAG가 산을 일단 생성하면 그 자신과 가교하기 시작하여 경화 공정을 개시할 수 있다고 생각된다.

[0075] 상기 기재된 가교성 시스템뿐만 아니라 보호된 물질, 상기 기재된 바와 같이 산-분해성 보호기에 의하여 보호되는 그러한 중합체, 올리고머 또는 단량체를 본원에 개시된 포토레지스트 조성물로 포함하게 되면 생성된 광이미지의 콘트라스트, 해상도 및/또는 선 가장자리 거칠기를 향상시킨다는 것도 알게 되었다. 다시 이론에 구속되지 않으면서, 상기 기재된 것과 같은 광산 발생 시스템에 있어서, 발생된 산은 화학선 조사에 노광되지 않은 영역으로 이동할 수 있다는 것으로 생각된다. 추가적으로, 미광 화학선 조사(stray actinic radiation)는 노광될 것을 원하지 않는 부분을 노광시킬 수 있다. 양쪽의 경우에 있어서, 산은 가교가 개시할 것을 유발할 수 있으며, 현상제 내에 낮은 용해도를 갖는 광제품을 유발하여, 낮은 콘트라스트, 낮은 해상도 및/또는 높은 선 가장자리 거칠기의 바람직하지 않은 효과를 유발하게 될 수 있다. 바람직하지 않은 영역 내에 발생된 산은 보호된 물질에 의하여 포획될 수 있다. 이에, 레지스트 조성물 내에 산 분해성 물질의 포함은 "제산제"로서 작용하며, 원하지 않는 현상제 내성 물질 방지를 보조한다. 통상적인 "제산제"는 소기의 노광 영역 내에 유용한 산의 양을 감소시켜, 광속을 감소시킬 수 있는 질소-계 물질이다. 본 시스템은 제산제로 작용하는 보호된 물질의 독특한 거동을 활용하였으며; 동일한 물질이 광경화에 대하여 역할을 하는 것처럼 제산의 역할을 한다. 이에, 제산 메커니즘은 비경쟁 반응이다.

[0076] 상기 기재된 포토레지스트는 "듀얼(dual)" 레지스트로서 유용성도 갖는다. 본 발명의 코팅되고 건조된 레지스트 조성물은 UV, DUV, EUV, e-빔 등과 같은 화학선 조사에 패턴식으로 노광된다. 발생된 산은 이후 현상제 내에서 용해될 수 있는 산-분해성기에 의하여 보호되는 물질을 탈보호한다. 예를 들면, 산-분해성기가 PHOST와 같은 페닐성 물질을 보호하면, 탈보호된 물질은 단독으로 또는 예를 들면, 현상을 보조하기 위해 첨가된 계면활성제, 유화 물질 또는 용매와 같은 추가적인 성분과 함께 수계 현상제 내에서 가용성일 수 있다. 이에, 화학선 조사에 노광되었던 영역은 제거되고 포지티브 이미지가 얻어진다. 노광되지 않은 얻어진 이미지 또는 패턴은 이제 예를 들면, UV, DUV, EUV, e-빔 등과 같은 화학선 조사에 다시 패턴식으로 노광될 수 있다. 이미지 또는 패턴은 이제 가열되어 가교를 유발한다. 미노광된 영역은 이제 적당한 현상제로 제거되어 이미지를 남겨놓는다. 이에, 화학선 조사에 노광되지 않았던 영역은 제거되고 네가티브 이미지가 생성된다. 본 발명에서 레지스트의 다재함은 단독 목적의 레지스트에 적당하지 않은 응용을 가능하게 한다는 것을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

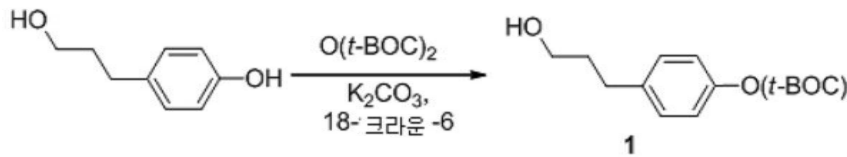
- [0077] 도 1은 실시예 1로부터 얻은 해상도를 보여주는 SEM을 보여준다.
- 도 2는 실시예 2로부터 얻은 해상도를 보여주는 SEM을 보여준다.
- 도 3은 실시예 3으로부터 얻은 해상도를 보여주는 SEM을 보여준다.
- 도 4는 실시예 4로부터 얻은 해상도를 보여주는 SEM을 보여준다.
- 도 5는 실시예 5로부터 얻은 해상도를 보여주는 SEM을 보여준다.
- 도 6은 실시예 6으로부터 얻은 해상도를 보여주는 SEM을 보여준다.
- 도 7은 실시예 7로부터 얻은 해상도를 보여주는 SEM을 보여준다.
- 도 8은 실시예 8로부터 얻은 해상도를 보여주는 SEM을 보여준다.
- 도 9는 실시예 9로부터 얻은 해상도를 보여주는 SEM을 보여준다.
- 도 10은 실시예 10으로부터 얻은 해상도를 보여주는 SEM을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0078] 실시예:

[0079] 합성예 A:

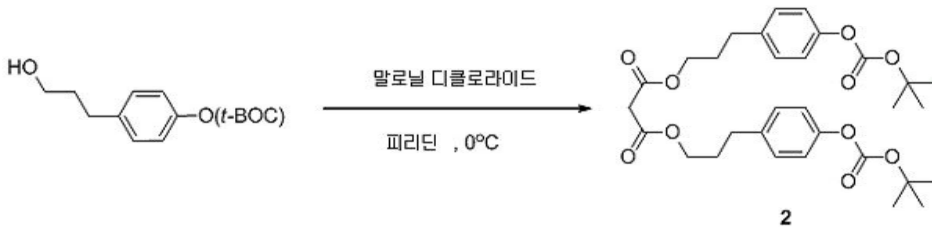
[0080] 메타노풀러렌 I: [3-(4-*t*-부톡시카르보닐)페닐-1-프로필 말로네이트]-메타노-[60]풀러렌.



[0081]

[0082] 3-(4-*t*-부톡시카르보닐)페닐-1-프로판올 (1)의 합성:

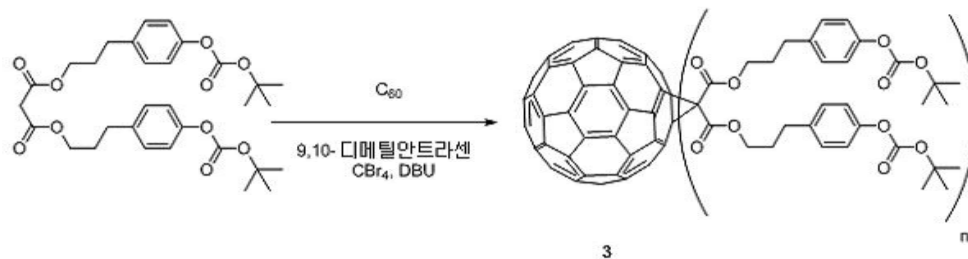
[0083] 250 ml 둥근 바닥 플라스크에 3-(4-히드록시페닐)-1-프로판올(10 g, 65.7 mmol), 디클로로메탄(75 ml) 및 디-*tert*-부틸디카르보네이트(14.36 g, 65.7 mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 질소 하에서 교반하였고 얼음조 내에서 0℃까지 냉각하였다. 디클로로메탄에 용해된 탄산 칼륨(24.37 g, 176 mmol) 및 18-크라운-6(0.90 g, 3.4 mmol)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 교반하고 실온까지 하룻밤 동안 승온하였다. 미정제 반응 혼합물을 실리카 겔을 통해 여과하고 에틸 아세테이트로 행켰다. 얻어진 용매를 증발시키고, 잔류물을 용리액으로서 에틸 아세테이트:헥산(40%)을 구비한 실리카 겔 상에서 플래쉬 칼럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 3번째 분율을 조합하고 용매를 제거하여 황색 오일로서 1을 15.7 g(수율: 95%) 생성하였다. 생성물을 ¹H NMR 및 MS로 특징하였다.



[0084]

[0085] 3-(4-*t*-부톡시카르보닐)페닐-1-프로필 말로네이트 (2)의 합성:

[0086] 디클로로메탄(275 ml)를 500 ml 둥근 바닥 플라스크 내의 1(13.71 g, 54.4 mmol)에 첨가하였다. 여기에 교반하면서 피리딘(5.72 g, 72.35 mmol, 1.33 당량)을 첨가하고 용액을 질소 하 얼음조에서 0℃까지 냉각하였다. 말로닐 디클로라이드(디클로로메탄 용액 내에서 2.65 ml, 27.2 mmol)을 적하하였다. 말로닐 디클로라이드의 첨가를 완료시에 최초 맑은 용액은 어두운 홍색이 되었다. 혼합물을 교반하고 실온까지 하룻밤 동안 승온하였는데, 그 동안에 색상은 어두운 청색/녹색이 되었다. 혼합물을 에틸 아세테이트를 구비한 실리카 겔을 통해 여과하였다. 여과액을 증발시키고, 잔류물을 용리액으로서 에틸 아세테이트를 이용하여 실리카 겔 상에서 플래쉬 칼럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 분율들을 수거하고 용매를 제거하여 황색 오일로서 2를 생성하였다(9.56 g, 61% 수율). 생성물을 ¹H 및 MS로 특징하였다.



[0087]

[0088] [3-(4-*t*-부톡시카르보닐)페닐-1-프로필 말로네이트]-메타노-[60]풀러렌(3)의 합성:

[0089] 둥근 바닥 플라스크에 [60]풀러렌(1 당량), 9,10-디메틸안세트라센(22 당량) 및 톨루엔을 첨가하였다. 얻어진 용액을 N₂ 하에서 1 시간 동안 교반하여 풀러렌을 완전히 용해시켰다. 카본 테트라브로마이드(22 당량) 및 2(22 당량)를 용액에 첨가하였다. 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔(108 당량)을 적하하였고, 얻어진 혼합물을 실온에서 하룻밤 동안 교반하였으며, 최초 자주색 용액은 어두운 홍색이 되었다. 미정제 혼합물을 톨루엔을 구비한 실리카 겔을 통해 부어 미반응 [60]풀러렌을 제거하였고, 이후 디클로로메탄:에틸 아세테이트:메탄올(2:2:1)로 행귀 미정제 생성물을 함유하는 홍색/갈색 밴드를 제거하였다. 용매를 증발시켰고, 얻어진 잔류물 3(어두운 흑색/갈색 오일)을 얻었으며 ¹H NMR 및 MALDI MS로 특징하였다. 3 내의 주요 성분은 다중-부가물 풀러

렌(n = 4 내지 6)이다.

[0090] **합성예 B:**

[0091] **메타노풀러렌 II: (3-페놀-1-프로필 말로네이트)-메타노-[60]풀러렌.**



[0092]

[0093] **(3-페놀-1-프로필 말로네이트)-메타노-[60]풀러렌(4)의 합성:**

[0094] 50 ml 둥근 바닥 플라스크에 3을 디클로로메탄(10 ml)에 용해시켰으며 질소 하에서 교반하였다. 트리플릭산(0.1 몰%)를 첨가하였고 4 시간 동안 교반하였다. 용매를 진공 하에서 제거하고, 얻어진 잔류물 4를 얻었으며 ¹H NMR 및 MALDI MS에 의하여 특징하였다.

[0095] **((3-페놀-1-프로필)(3-(4-t-부톡시카르보닐)-페닐-1-프로필) 말로네이트)메타노-[60]풀러렌의 합성:**

[0096] 50 ml 둥근 바닥 플라스크에 3을 디클로로메탄(10 ml)에 용해시켰으며 질소 하에서 교반하였다. 트리플릭산(0.1 mol%)을 첨가하고 0.5 시간 동안 교반하여 4-t-부톡시카르보닐기를 부분적으로 가수분해하였다. 용매를 진공 하에서 제거하고, 얻어진 잔류물 4를 얻었으며 ¹H NMR 및 MALDI MS에 의하여 특징하였다.

[0097] **조성예 1:**

[0098] 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME) 100 ml에 메타노풀러렌 I 0.25 g, 폴리[(o-크레실 글리시딜 에테르)-코-포름알데히드] 0.50 g 및 트리페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트 0.25 g을 첨가하였고 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 조성물을 실리콘 웨이퍼에 도포하였고, 500 rpm에서 5 초 동안 스핀 코팅한 이후에 2000 rpm에서 60 초 동안 스핀 코팅하였다. 이후, 코팅된 웨이퍼를 핫 플레이트 상 75°C에서 5 분 동안 가열하여 대략 25 nm의 막을 생성하였다. 웨이퍼를 31.2 mJ/cm²에서 13 내지 14 nm의 파장으로 가속기 계열 EUV 광에 이미징방식으로 노광하였고, 90°C에서 3 분 동안 후 노광 굽기하였다. 미노광된 영역을 모노클로로벤젠 및 이소프로필 알코올의 50:50 블렌드 내에서 20 초 동안 퍼들 현상으로 제거한 이후에 이소프로필 알코올로 린스하였다. 도 1은 실시예 1의 얻어진 22 nm 선들과 공간들을 도시한다.

[0099] **조성예 2:**

[0100] 실시예 1을 반복하였지만, PGME 150 ml를 이용하여 고체 함량을 감소시켰다. 얻어진 필름 두께는 18 nm였고, 노광은 21. 2 mJ/cm²였다. 도 2는 실시예 2의 얻어진 18 nm 선들과 공간들을 도시한다.

[0101] **조성예 3:**

[0102] 메타노풀러렌 I 대신에 메타노풀러렌 II를 이용하여 실시예 1을 반복하였다. 48 mJ/cm² 노광 용량을 이용하였다. 도 3은 실시예 3의 얻어진 25 nm 선들과 공간들을 도시한다.

[0103] **조성예 4:**

[0104] 13 내지 14 nm 노광 대신에 E-빔 노광을 이용하여 실시예 1을 반복하였다. 영역 용량 시험은 30 keV에서 90 μC/cm²의 감도를 수립하였다. 고해상도 패터닝을 위하여, 575 pC/cm의 선용량을 50 nm의 공칭 반-피치(nominal half-pitch), 약 30 nm 공간의 약 20nm의 주어진 선에서 적용하였다. 도 4는 실시예 4의 얻어진 선들과 공간들을 도시한다.

[0105] **조성예 5:**

[0106] 13 내지 14 nm 노광 대신에 30 keV에서 90 μC/cm²의 E-빔 노광을 이용하여 실시예 3을 반복하였다. 고해상도 패터닝을 위하여, 575 pC/cm의 선용량을 50 nm의 공칭 반-피치, 약 30 nm 공간의 약 20nm의 주어진 선에서 적용하였다. 도 5는 실시예 5의 얻어진 선들과 공간들을 도시한다.

[0107] **조성예 6:**

- [0108] 메타노플러렌 I 0.125 g 및 아세트산으로 봉쇄한 테트라에틸렌 글리콜 에스테르를 갖는 메타노플러렌 0.125 g을 이용하여 실시예 1의 제형을 반복하여 아세테이트 에스테르를 제공하였다. 조성물을 실리콘 웨이퍼에 도포하였고, 500 rpm에서 5 초 동안 스핀 코팅한 이후에 2000 rpm에서 60 초 동안 스핀 코팅하였다. 이후, 코팅된 웨이퍼를 핫 플레이트 상 75°C에서 5 분 동안 가열하여 대략 25 nm의 막을 생성하였다. 웨이퍼를 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 E-빔 조사에 이미지방식으로 노광하였고, 90°C에서 3 분 동안 후 노광 굽기하였다. 고해상도 패턴링을 위하여, 600 pC/cm의 선용량을 50 nm의 공칭 반-피치, 약 30 nm 공간의 약 20nm의 주어진 선에서 적용하였다. 미노광된 영역을 모노클로로벤젠 및 이소프로필 알코올의 50:50 블렌드 내에서 20 초 동안 퍼들 현상으로 제거한 이후에 이소프로필 알코올로 린스하였다. 도 6는 실시예 6의 얻어진 선들과 공간들을 도시한다.
- [0109] **조성예 7:**
- [0110] 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME) 100 ml에 폴리히드록시스티렌 0.50 g, 폴리[(o-크레실 글리시딜 에테르)-코-포름알데히드] 1.00 g 및 트리페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트 0.50 g을 첨가하였고 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 조성물을 실리콘 웨이퍼에 도포하였고, 500 rpm에서 5 초 동안 스핀 코팅한 이후에 2000 rpm에서 60 초 동안 스핀 코팅하였다. 이후, 코팅된 웨이퍼를 핫 플레이트 상 70°C에서 5 분 동안 가열하여 대략 80 nm의 막을 생성하였다. 웨이퍼를 30 keV E-빔에 이미지방식으로 노광하였고, 90°C에서 2 분 동안 후 노광 굽기하였다. 미노광된 영역을 모노클로로벤젠 및 이소프로필 알코올의 50:50 블렌드 내에서 20 초 동안 퍼들 현상으로 제거한 이후에 이소프로필 알코올로 린스하였다. 118 pC/cm의 선 용량을 적용하여, 약 20 nm의 고립된 선을 제공하였다. 도 7은 실시예 7의 얻어진 선을 도시한다.
- [0111] **조성예 8:**
- [0112] 폴리히드록시스티렌 대신에 t-BOC로 95.5% 보호된 0.5% 폴리히드록시스티렌을 이용하여 실시예 7을 반복하였다. 118 pC/cm의 선 용량을 적용하여, 약 22 nm의 고립된 선을 제공하였다. 도 8은 실시예 8의 얻어진 선을 도시한다.
- [0113] **조성예 9:**
- [0114] 에틸 락테이트 100 ml에 폴리히드록시스티렌 0.25 g, 폴리[(o-크레실 글리시딜 에테르)-코-포름알데히드] 0.50 g 및 트리페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트 0.25 g을 첨가하였고 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 조성물을 실리콘 웨이퍼에 도포하였고, 500 rpm에서 5 초 동안 스핀 코팅한 이후에 1200 rpm에서 80 초 동안 스핀 코팅하였다. 이후, 코팅된 웨이퍼를 핫 플레이트 상 70°C에서 5 분 동안 가열하여 대략 30 nm의 막을 생성하였다. 웨이퍼를 30 keV E-빔에 이미지방식으로 노광하였고, 110°C에서 2 분 동안 후 노광 굽기하였다. 미노광된 영역을 모노클로로벤젠 및 이소프로필 알코올의 50:50 블렌드 내에서 20 초 동안 퍼들 현상으로 제거한 이후에 이소프로필 알코올로 린스하였다. 88 pC/cm의 선용량을 25 nm의 공칭 반-피치, 약 30 nm 공간의 약 20nm의 주어진 선에서 적용하였다. 도 9는 실시예 9의 얻어진 선들과 공간들을 도시한다.
- [0115] **조성예 10:**
- [0116] 폴리히드록시스티렌 대신에 t-BOC로 95.5% 보호된 0.25% 폴리히드록시스티렌을 이용하여 실시예 9를 반복하였다. 117 pC/cm의 선용량을 25 nm의 공칭 반-피치, 약 30 nm 공간의 약 20nm의 주어진 선에서 적용하였다. 도 10는 실시예 10의 얻어진 선들과 공간들을 도시한다.
- [0117] **조성예 11:**
- [0118] 에틸 락테이트 100 ml에 폴리(4-tert-부톡시카르보닐옥시스티렌) 0.25 g, 폴리[(o-크레실 글리시딜 에테르)-코-포름알데히드] 0.50 g 및 트리페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트 0.25 g을 첨가하였고 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 조성물을 실리콘 웨이퍼에 도포하였고, 4000 rpm에서 1 분 동안 스핀 코팅하였으며, 핫 플레이트 상 75°C에서 5 분 동안 가열하여 대략 25 내지 30 nm의 막을 생성하였다. 웨이퍼를 20 keV E-빔을 이용하여 이미지방식으로 노광하였고, 160°C에서 2 분 동안 후 노광 굽기하였다. 미노광된 영역을 모노클로로벤젠 및 이소프로필 알코올의 50:50 블렌드 내에서 20 초 동안 퍼들 현상으로 제거한 이후에 이소프로필 알코올로 린스하였다. 9.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 선용량을 30 nm의 공칭 반-피치, 약 15.9nm의 주어진 선에서 적용하였다.
- [0119] **조성예 12:**
- [0120] 13.5 nm의 파장의 EUV 노광을 이용하여 실시예 11을 반복하였다. 시료를 90°C에서 3 분 동안 후 노광 가열한 이후에, 실시예 11에서와 같이 현상하였다. 10 mJ/cm² 미만의 노광 용량은 우수한 선 품질의 44 및 36 nm의 피치

해상도를 제공하였다.

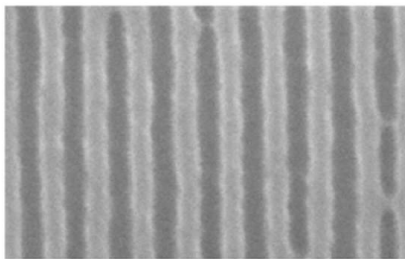
[0121] **조성예 13:**

[0122] 에틸 락테이트 100 ml에 폴리(4-*tert*-부톡시카르보닐옥시스티렌) 1.00 g, 헥사메톡시메틸멜라민 1.00 g 및 트리페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트 0.25 g을 첨가하였고 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 조성물을 실리콘 웨이퍼에 도포하였고, 4000 rpm에서 1 분 동안 스핀 코팅하였으며, 핫 플레이트 상 75℃에서 5 분 동안 가열하여 대략 30 nm의 막을 생성하였다. 웨이퍼를 30 keV E-빔에 이미지방식으로 노광하였고, 140℃에서 2 분 동안 후 노광 굽기하였다. 미노광된 영역을 모노클로로벤젠 및 이소프로필 알코올의 50:50 블렌드 내에서 20 초 동안 퍼들 현상으로 제거한 이후에 이소프로필 알코올로 린스하였다. 7.8 pC/cm의 선용량을 25 nm의 공칭 반-피치, 약 30 nm 공간의 약 20nm의 주어진 선에서 적용하였다.

도면

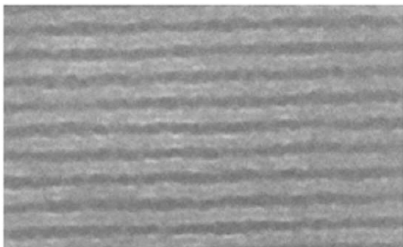
도면1

피치 44 nm(22 nm 선): 31.2 mJ/cm²



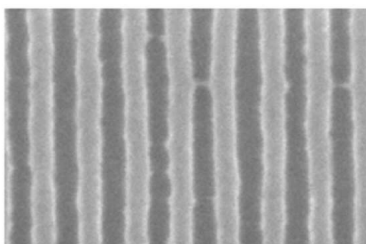
도면2

피치 36 nm(18 nm 선): 21.2 mJ/cm²



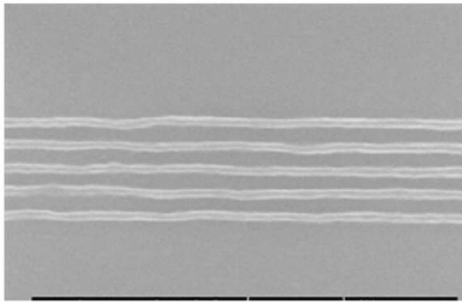
도면3

피치 50(25 nm 선): 48 mJ/cm²



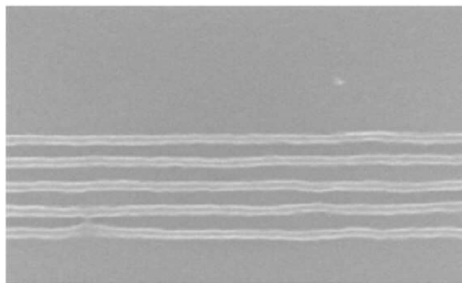
도면4

575 pC/cm의 선용량



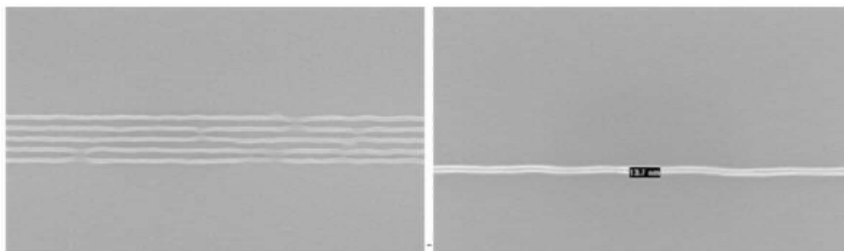
도면5

575 pC/cm의 선용량



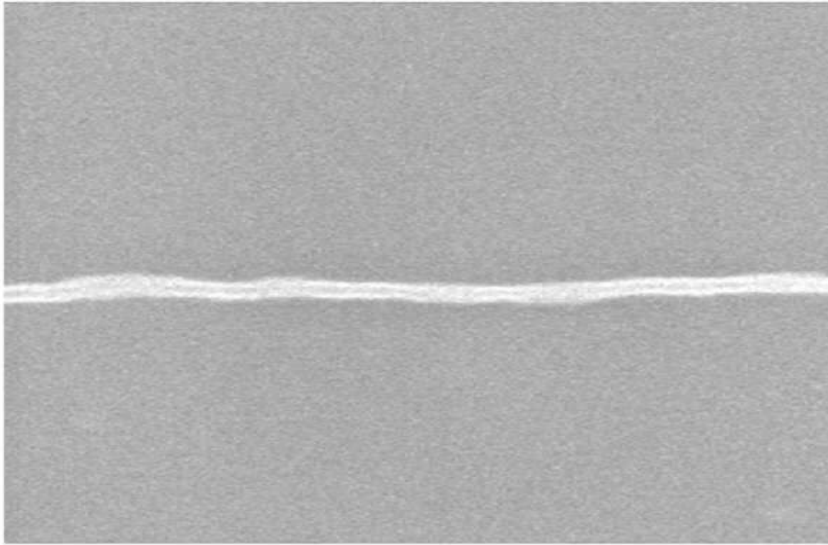
도면6

600 pC/cm의 선용량



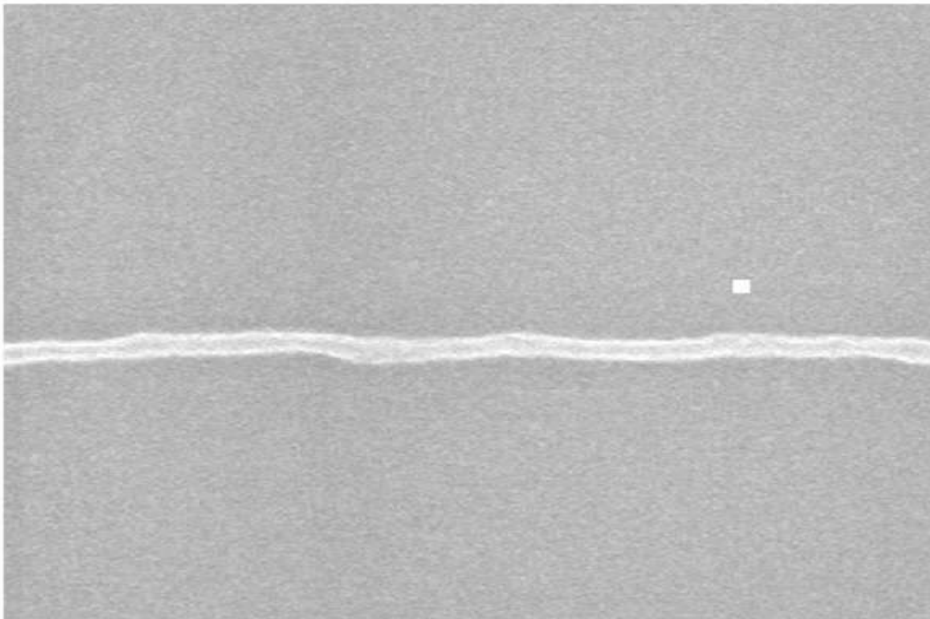
도면7

118 pC/cm의 선용량



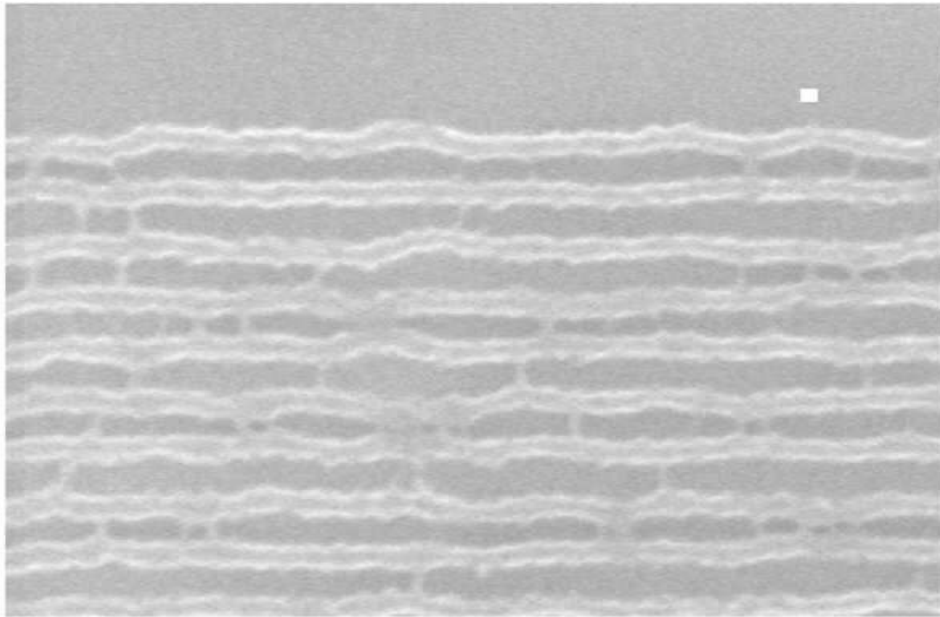
도면8

118 pC/cm의 선용량



도면9

88 pC/cm의 선용량



도면10

117 pC/cm의 선용량

