



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월16일  
(11) 등록번호 10-1015093  
(24) 등록일자 2011년02월09일

(51) Int. Cl.  
G03F 7/004 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2003-0034603  
(22) 출원일자 2003년05월30일  
심사청구일자 2008년05월30일  
(65) 공개번호 10-2004-0012458  
(43) 공개일자 2004년02월11일  
(30) 우선권주장  
60/384,330 2002년05월30일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP11084663 A\*  
JP13174995 A\*  
KR1019980064842 A  
KR100202763 B1  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
룸 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨  
미국 매사추세츠주 01752 말보로 포리스트 스트리트 455  
(72) 발명자  
바클레이 조지 지,  
미국 매사추세츠 01522 제퍼슨 메인 스트리트 1566  
배 영 씨,  
미국 매사추세츠 01605 워체스터 니잡 드라이브 8  
(74) 대리인  
최규팔, 이은선

전체 청구항 수 : 총 33 항

심사관 : 권도훈

(54) 신규 수치 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물

(57) 요약

헤테로 치환 단위를 가지는 카보사이클릭 아릴 단위를 포함하는 신규 수치 및 이를 함유하는 포토레지스트가 제공된다. 본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 193 nm 조사선과 같은 서브(sub)-200 nm로 효과적으로 이미지가화될 수 있으며 하이드록시 나프틸 단위를 함유하는 탈블록킹 수지를 포함한다.

대표도 - 도1

옥사이드 에칭 조건하에서 에칭 후 AFM 이미지

샘플	VN/EEMA	MVN/EEMA	HVN/EEMA	HVN/EFA
AFM 이미지				
Rq	5.46 nm	3.82 nm	0.37 nm	0.24 nm

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

a) 광활성 성분, 및 하이드록시 나프틸 그룹과 락톤 그룹을 함유하는 터폴리머 수지를 포함하는 포토레지스트 조성물의 코팅층을 기판상에 도포하는 단계; 및

b) 포토레지스트 조성물층을 193 nm의 파장을 가지는 활성화 조사선에 노광한 후, 노광된 포토레지스트 조성물 코팅층을 현상하는 단계;

를 포함하는, 포토레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 수지가 포토에시드(photoacid)-불안정성 그룹을 포함하는 방법.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서, 포토에시드-불안정성 그룹이 에스테르 또는 아세탈 그룹인 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 수지가 중합 아크릴레이트 단위를 포함하는 방법.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 중합 아크릴레이트 단위가 포토에시드-불안정성 에스테르 그룹을 포함하는 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 포토레지스트 조성물층이 실리콘 옥시나이트라이드 또는 실리콘 나이트라이드 층위에 존재하는 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 포토레지스트 조성물이 화학적 증폭형 포지티브 작용성(chemically-amplified positive-acting)인 방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 포토레지스트 조성물이 네거티브-작용성(negative-acting)인 방법.

**청구항 9**

광활성 성분, 및 하이드록시 나프틸 그룹과 락톤 그룹을 함유하는 터폴리머 수지를 포함하며,

여기서 수지는 하이드록시 나프틸 그룹 이외의 방향족 그룹을 함유하지 않거나 5 몰% 미만으로 함유하는 것을 특징으로 하는,

포토레지스트 조성물.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 수지가, 수지의 총 단위를 기준으로 하여 하이드록시 나프틸 그룹을 함유하는 단위를 50 몰% 이하로 포함하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 11**

제 9 항에 있어서, 수지가, 수지의 총 단위를 기준으로 하여 하이드록시 나프틸 그룹을 함유하는 단위를 40 몰% 이하로 포함하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 12**

제 9 항에 있어서, 수지가, 수지의 총 단위를 기준으로 하여 하이드록시 나프틸 그룹을 함유하는 단위를 30 몰% 이하로 포함하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 13**

제 9 항에 있어서, 수지가, 수지의 총 단위를 기준으로 하여 하이드록시 나프틸 그룹을 함유하는 단위를 20 몰% 이하로 포함하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 14**

제 9 항에 있어서, 수지가 포토에시드-불안정성 그룹을 포함하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서, 포토에시드-불안정성 그룹이 에스테르 또는 아세탈 그룹인 포토레지스트 조성물.

**청구항 16**

제 9 항에 있어서, 수지가 중합 아크릴레이트 단위를 포함하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 중합 아크릴레이트 단위가 포토에시드-불안정성 에스테르 그룹을 포함하는 포토레지스트 조성물.

**청구항 18**

제 9 항에 있어서, 화학적 증폭형 포지티브-작용성인 포토레지스트 조성물.

**청구항 19**

제 9 항에 있어서, 네거티브-작용성인 포토레지스트 조성물.

**청구항 20**

실리콘 옥시나이트라이드 또는 실리콘 나이트라이드 층; 및

실리콘 옥시나이트라이드 또는 실리콘 나이트라이드 층상에 제 9 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항의 포토레지스트 조성물의 코팅층;

을 포함하는 마이크로일렉트로닉 디바이스(microelectronic device) 기판.

**청구항 21**

제 9 내지 제 19 항 중 어느 한 항의 포토레지스트 조성물의 코팅층을 그 위에 가지는 기판을 포함하는 제품.

**청구항 22**

제 21 항에 있어서, 기판이 마이크로일렉트로닉 웨이퍼 기판인 제품.

**청구항 23**

하이드록시 나프틸 그룹과 락톤 그룹을 함유하며,

하이드록시 나프틸 그룹 이외의 방향족 그룹을 함유하지 않거나 5 몰% 미만으로 함유하는,

터폴리머.

**청구항 24**

제 23 항에 있어서, 터폴리머의 총 단위를 기준으로 하여 하이드록시 나프틸 그룹을 함유하는 단위를 50 몰% 이하로 포함하는 터폴리머.

**청구항 25**

제 23 항에 있어서, 터폴리머의 총 단위를 기준으로 하여 하이드록시 나프틸 그룹을 함유하는 단위를 40 몰% 이하로 포함하는 터폴리머.

**청구항 26**

제 23 항에 있어서, 터폴리머의 총 단위를 기준으로 하여 하이드록시 나프틸 그룹을 함유하는 단위를 30 몰% 이하로 포함하는 터폴리머.

**청구항 27**

제 23 항에 있어서, 터폴리머의 총 단위를 기준으로 하여 하이드록시 나프틸 그룹을 함유하는 단위를 20 몰% 이하로 포함하는 터폴리머.

**청구항 28**

제 23 항에 있어서, 포토에시드-불안정성 그룹을 포함하는 터폴리머.

**청구항 29**

제 28 항에 있어서, 포토에시드-불안정성 그룹이 에스테르 또는 아세탈 그룹인 터폴리머.

**청구항 30**

제 23 항에 있어서, 중합 아크릴레이트 단위를 포함하는 터폴리머.

**청구항 31**

제 30 항에 있어서, 중합 아크릴레이트 단위가 포토에시드-불안정성 에스테르 그룹을 포함하는 터폴리머.

**청구항 32**

제 23 항에 있어서, 중합 노보넨 그룹을 추가로 포함하는 터폴리머.

**청구항 33**

제 32 항에 있어서, 포토에시드-불안정성 그룹을 추가로 포함하는 터폴리머.

**청구항 34**

삭제

**청구항 35**

삭제

**청구항 36**

삭제

**청구항 37**

삭제

**청구항 38**

삭제

**청구항 39**

삭제

- 청구항 40
- 삭제
- 청구항 41
- 삭제
- 청구항 42
- 삭제
- 청구항 43
- 삭제
- 청구항 44
- 삭제
- 청구항 45
- 삭제
- 청구항 46
- 삭제
- 청구항 47
- 삭제
- 청구항 48
- 삭제
- 청구항 49
- 삭제
- 청구항 50
- 삭제
- 청구항 51
- 삭제
- 청구항 52
- 삭제
- 청구항 53
- 삭제
- 청구항 54
- 삭제
- 청구항 55
- 삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0003] 본 발명은 헤테로 치환체(특히 하이드록시 또는 티오)를 가지는 카보사이클릭 아릴 단위를 포함하는 신규 수지 및 이러한 수지를 함유하는 포토레지스트에 관한 것이다. 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 하이드록시 나프틸 그룹을 함유하는 수지를 포함한다.

[0004] 포토레지스트는 기판에 이미지를 전사하기 위해 사용되는 감광성 필름이다. 포토레지스트의 코팅층을 기판상

에 형성한 다음, 포토레지스트 층을 포토마스크 (photomask)를 통해 활성화 조사(activating radiation)원에 노광시킨다. 포토마스크는 활성화 조사선에 불투명한 영역 및 활성화 조사선에 투명한 다른 영역을 갖는다. 활성화 조사선에 노광되면 포토레지스트 코팅의 광유도된(photoinduced) 화학적 변형이 일어나며 이로 인해 포토마스크 패턴이 포토레지스트-코팅된 기판으로 전사된다. 노광후, 포토레지스트를 현상하여 기판의 선택적 처리가 가능한 릴리프(relief) 이미지를 제공한다.

[0005] 포토레지스트는 포지티브(positive)-작용성이거나 네거티브(negative)-작용성일 수 있다. 대부분의 네거티브-작용성 포토레지스트의 경우, 활성화 조사선에 노광된 코팅층 부분은 포토레지스트 조성물의 중합가능한 시약과 광활성 화합물의반응으로 중합되거나 가교결합된다. 그 결과, 노광된 코팅 부분은 비노광된 부분보다 현상액에 덜 용해된다. 포지티브-작용성 포토레지스트의 경우, 노광된 부분은 현상액에 보다 잘 용해되는 반면, 노광되지 않은 영역은 현상액에 비교적 덜 용해된 채로 존재한다. 포토레지스트 조성물이 문헌 [Deforest, Photoresist Materials and Processes, McGraw Hill Book Company, New York, ch.2, 1975] 및 [Moreau, Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials, Plenum Press, New York, ch.2 and 4]에 개시되어 있다.

[0006] 현재 시판중인 포토레지스트는 다양한 적용에 적합하지만, 이 레지스트는 또한 특히 고해상 서브-0.5 미크론 및 심지어 서브-0.25 미크론 선폭(feature)의 형성과 같은 고성능 적용예에 있어 심각한 결점을 나타낼 수 있다.

[0007] 결과적으로, 예를 들어 약 193 nm 파장과 같은 200 nm 미만의 노광 조사선을 포함한 단파장 조사선으로 광이미지화될 수 있는 포토레지스트에 관심이 모아지고 있다. 이러한 단 노광 파장을 사용함으로써 보다 작은 선폭을 형성시키는 것이 가능할 수 있다. 따라서, 193 nm 노광시 잘 분리된 이미지를 제공하는 포토레지스트는 지극히 작은(예를 들어 서브-0.25 μm) 선폭을 형성할 수 있으며, 이는 예를 들어 회로 밀도를 높이고 디바이스(device) 성능을 향상시키기 위하여 산업적으로 좀더 작은 크기의 회로 패턴을 끊임없이 갈망하는 욕구를 충족시킨다.

[0008] 실리콘 옥시나이트라이드(SiON) 층 및 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 코팅과 같은 다른 무기물이 반도체 디바이스 제조시 예컨대 예칭 중 단층 및 무기 반사방지층으로서 이용되고 있다(참조예: 미국 특허 제 6,124,217호; 6,153,504호 및 6,245,682호).

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

[0009] 본 발명자들은 본 발명에 이르러 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 그룹에 의해 치환된 카보사이클릭 아릴 단위, 특히 하나 이상의 산소 또는 황-함유 그룹에 의해 치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 가지는 반복 단위를 포함하는 신규 수지를 제공한다. 이러한 수지는 포토레지스트 조성물의 성분으로 특히 유용하다.

[0010] 놀랍게도, 본 발명자들은 이와 같은 치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 폴리머에 도입하여 폴리머를 함유하는 포토레지스트의 리소그래피(lithographic) 성능을 상당히 개선시킬 수 있음을 발견하였다. 특히, 본 발명자들은 포토레지스트에 하이드록시 나프틸과 같은 치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유하는 수지를 사용하여 현상된 릴리프 이미지의 평활성(smooth profile)을 상당히 향상(즉, 라인 에지 거칠기(line edge roughness)가 감소된)시킬 수 있음을 밝혀냈다. 이후 실시예의 비교 결과 참조.

[0011] 본 발명자들은 또한 본 발명의 포토레지스트가 SiON 층을 포함하여 무기 표면층에 부착될 수 있음을 발견하였다. 예를 들어, 이후 실시예 6의 결과 참조. 본 발명자들은 선행 포토레지스트가 이러한 무기 표면 코팅에 비교적 잘 부착되지 않아 패턴화 이미지의 해상도가 감소되는 것을 발견하였다.

[0012] 수지에 도입하기에 바람직한 치환된 카보사이클릭 아릴 단위는 나프틸 그룹뿐만 아니라 기타 치환된 카보사이클릭 아릴 부분, 예를 들어 헤테로-치환된 페닐, 안트라세닐, 아세나프틸, 페난트릴 등이다. 일반적으로, 다수의 융합 환(예컨대 2 또는 3개의 융합 환으로서, 이중 적어도 하나는 카보사이클릭 아릴이다)을 가지는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹, 예를 들어 헤테로-치환된 페닐, 안트라세닐, 아세나프틸, 페난트릴 등이 바람직하다.

[0013] 카보사이클릭 그룹은 다양한 헤테로-치환체를 가질 수 있으며, 산소- 및 황-함유 치환체가 일반적으로 바람직하다. 예를 들어, 본 발명의 수지의 바람직한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹은 하나 이상의 하이드록시(-OH), 티오(-SH), 알콜(예를 들어 하이드록시C<sub>1-6</sub> 알킬), 티오알킬(예를 들어, HSC<sub>1-6</sub> 알킬), 알카노일(예를 들

어 포르밀 또는 아실과 같은 C<sub>1-6</sub> 알카노일), 알킬설파이드, 예를 들어 C<sub>1-6</sub> 알킬설파이드, 카복실레이트(C<sub>1-12</sub> 에스테르 포함), C<sub>1-8</sub> 에테르를 포함한 알킬 에테르 등을 가지는 아릴 그룹을 포함한다. 바람직하게, 헤테로를 함유하는 치환체의 적어도 한 헤테로 원자는 수소 치환체(예를 들어 하이드록시가 알콕시보다 바람직하다)를 가진다. 헤테로 그룹이 카보사이클릭 환에 직접 결합된 헤테로 원자(예컨대 하이드록시 또는 티오 환 치환체)를 가지거나, 헤테로 원자가 활성화 탄소의 치환체, 예를 들어 -CH<sub>2</sub>OH 또는 -CH<sub>2</sub>SH의 환 치환체 또는 다른 일차 하이드록시 또는 티오 알킬인 것이 또한 바람직하다.

[0014] 본 발명의 바람직한 수지는 치환된 카보사이클릭 아릴 단위 이외에 반복 단위, 특히 임의로 치환된 노보넨과 같은 임의로 치환된 사이클릭 올레핀(특히 탄소 알리사이클릭 또는 헤테로알리사이클릭 그룹) 또는 아크릴레이트를 중합시켜 제공되는 바와 같은 비방향족 단위를 포함한다. 바람직하게, 포지티브-작용성 레지스트에 사용되는 수지의 경우, 수지 반복 단위의 적어도 하나는 포토에시드(photoacid)-불안정성 에스테르 또는 아세탈 부분과 같은 포토에시드 불안정성 부분을 함유한다. 특히 바람직한 수지는 하이드록시 나프틸 그룹 또는 다른 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹 이외의 어떤 방향족 부분도 실질적으로 함유하지 않는다.

[0015] 추가의 바람직한 폴리머 단위는 무수 말레산 또는 무수 이타콘산과 같은 무수물을 중합하여 제공될 수 있거나, 적합한 아크릴레이트를 중합시켜 제공되는 바와 같은 락톤, 예를 들어 아크릴옥시-노보넨-부티로락톤 등일 수 있다.

[0016] 본 발명의 포토레지스트는 바람직하게는 광활성 성분으로 하나 이상의 포토에시드 발생제 화합물(PAG)을 함유한다. 본 발명의 레지스트에 사용하기에 바람직한 PAG는 요오도늄 및 설포늄 화합물을 포함한 오늄 염 화합물; 이미도설포네이트 화합물, N-설포닐옥시이미드 화합물과 같은 비이온성 PAG; α, α-메틸렌디설포, 디설포나이드 라진 및 디설포닐아민 염을 포함한 디아조설포닐 화합물 및 다른 설포 PAG; 니트로벤질 화합물, 할로겐화, 특히 불소화 비이온성 PAG를 포함한다.

[0017] 본 발명의 포토레지스트는 또한 수지 혼합물을 함유할 수 있으며, 이때 수지의 적어도 하나는 하이드록시 나프틸 단위 또는 다른 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 포함한다. 바람직하게, 수지 혼합물의 각 멤버는 하이드록시 나프틸 단위 또는 다른 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유한다.

[0018] 본 발명의 포토레지스트는 포지티브-작용성 및 네거티브-작용성 조성물 둘 다를 포함한다. 네거티브-작용성 조성물은 적합하게는 별도의 가교제 성분, 예를 들어 멜라민 또는 벤조구아나민 수지와 같은 아민계 물질을 포함한다.

[0019] 본 발명은 또한 각 라인이 약 0.40 미크론 이하, 또는 심지어 약 0.25, 0.20, 0.15 또는 0.10 미크론 또는 그 미만의 라인폭 및 수직 또는 본질적으로 수직인 측벽을 갖는 라인 패턴(밀집(dense) 또는 분리)과 같은 고해상도 릴리프 이미지를 형성하는 방법을 포함하여, 릴리프 이미지를 형성하는 방법을 제공한다. 이 방법에서, 바람직하게 본 발명의 레지스트 코팅층은 단파장 조사선, 특히 서브-200 nm 조사선, 특히 193 nm 조사선, 및 100 nm 미만의 파장을 갖는 고에너지 조사선, 및 EUV, 전자빔, 이온빔 또는 x-선과 같은 고 에너지 조사선으로 이미지화된다. 본 발명은 또한 본 발명의 포토레지스트 및 릴리프 이미지가 코팅된 마이크로일렉트로닉 웨이퍼(microelectronic wafer)와 같은 기판을 포함하는 제품을 제공한다. 본 발명은 또한 이러한 제품을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 다른 측면이 이후 기술된다.

### 발명의 구성 및 작용

[0020] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 헤테로-치환된(특히 하이드록시 및 티오) 카보사이클릭 아릴 부분, 예를 들어 하이드록시 나프틸 그룹을 포함하는 신규 수지가 제공된다. 이러한 수지는 현상된 릴리프 이미지의 라인 에지 거칠기가 감소된 것을 포함하여 포토레지스트 조성물의 리소그래피 성능을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 포토레지스트는 또한 하부 표면, 특히 SiON 및/또는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 함유하는 것과 같은 하부 무기 코팅층에 대한 부착성이 뛰어날 수 있다.

[0021] 본원에서 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹이란 카보사이클릭 그룹이 헤테로 원자, 특히 산소 또는 황을 포함하여 하나 이상, 전형적으로는 1, 2 또는 3개의 환 치환체를 가지는 것을 의미한다. 즉, "헤테로-치환된"이라는 것은 카보사이클릭 아릴 그룹의 환 치환체인 헤테로 원자를 하나 이상, 특히 산소 및/또는 황 원자를 하나 또는 두개 포함하는 부분을 의미한다.

- [0022] 본 원에서 하이드록시 나프틸 그룹 또는 다른 유사 용어는 적어도 하나의 하이드록시 환 치환체를 가지는 나프틸 그룹을 의미한다. 나프틸 그룹은 적합하게는, 나프틸 그룹이 단일 하이드록시 치환체를 가지는 것이 일반적으로 바람직하더라도, 복수개의 하이드록시 그룹, 예를 들어 2 또는 3개의 하이드록시 환 치환체를 가질 수 있다.
- [0023] 수지는 적합하게는 비교적 광범위한 양의 하이드록시 나프틸 단위 또는 다른 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유한다. 아주 소량의 하이드록시 나프틸 단위를 함유하는 수지를 사용하여 개선된 리소그래피 결과를 실현할 수 있다. 예를 들어, 수지는 적합하게는 수지의 총 단위를 기준으로 하여 약 50 또는 40 몰% 미만의 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위, 또는 심지어 폴리머의 총 단위를 기준으로 하여 약 30, 20, 15 또는 10 몰% 미만의 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 함유할 수 있다. 실제로, 수지는 적합하게는 수지의 총 단위를 기준으로 하여 약 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8 몰%의 하이드록시 나프틸 단위를 함유할 수 있다. 전형적으로, 수지는 수지의 총 단위를 기준으로 하여 적어도 약 1, 2, 3, 4 또는 5 몰%의 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위, 예를 들어 하이드록시 나프틸 단위를 함유할 것이다. 일반적으로, 수지가 수지의 총 단위를 기준으로 하여 적어도 약 10, 20, 30, 40 또는 45 몰% 또는 그 이하의 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위, 예를 들어 하이드록시 나프틸 단위를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0024] 상술한 바와 같이, 본 발명의 수지는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위 이외에 각종 다른 단위를 함유할 수 있다. 바람직한 추가의 단위는 중합 아크릴레이트 및 사이클릭 올레핀 그룹을 포함한다.
- [0025] 바람직한 중합 사이클릭 올레핀 그룹은 수지 주쇄에 펜던트(pendant) 또는 종종 바람직하게는 융합된 탄소 알리사이클릭 또는 헤테로알리사이클릭 그룹을 가지는 것을 포함한다.
- [0026] 폴리머 주쇄에 융합된 이들 바람직한 탄소 알리사이클릭 그룹(즉, 그룹이 탄소 환 멤버만을 가진다)은 폴리머 주쇄를 포함하는 적어도 두개의 탄소 알리사이클릭 멤버(전형적으로 두개의 인접한 탄소 환 원자)를 가진다. 바람직한 융합 탄소 알리사이클릭 그룹은 임의로 치환된 노보넨 그룹과 같은 사이클릭 올레핀(엔도사이클릭 이중결합) 화합물을 중합시켜 제공된다. 비닐 아다만틸 또는 이소보닐 그룹 등을 중합하여 다른 적합한 탄소 알리사이클릭 그룹이 제공될 수 있다.
- [0027] 수지 주쇄에 융합된 이들 바람직한 헤테로알리사이클릭 그룹(즉, 비방향족이며 적어도 하나의 환 N, O 또는 S 원자, 바람직하게는 하나 또는 두개의 O 또는 S 원자를 가진다)은 수지 주쇄의 일부로서 적어도 두개의 헤테로알리사이클릭 환 원자(전형적으로 두개의 인접한 환 원자)를 가진다.
- [0028] 융합 탄소 알리사이클릭 또는 헤테로알리사이클릭 그룹은 적합하게는 엔도사이클릭 이중결합을 가지는 사이클릭 모노머를 중합시켜 수지내로 도입할 수 있다. 적합하고 바람직한 헤테로알리사이클릭 및 탄소 알리사이클릭 수지 그룹이 또한 Barclay 등에 의한 미국 특허 제 6,306,554호에 기술되어 있다.
- [0029] 포지티브-작용성 포토레지스트에 사용되는 수지의 경우, 바람직하게 수지 또는 다른 레지스트 성분은 레지스트 코팅층의 노광 및 비노광 영역 간에 충분한 용해도 차를 제공할 수 있는 포토에시드-불안정성 에스테르 또는 아세탈 그룹과 같은 포토에시드-불안정성 그룹을 함유한다. 예를 들어, 수지는 적합하게는 중합 t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 메틸아다만틸 아크릴레이트 및/또는 메틸아다만틸 메타크릴레이트 단위 등을 함유할 수 있다. 달리 특별한 지시가 없으면, 본 원에서 아크릴레이트 그룹 또는 화합물은 메타크릴레이트 화합물과 같은 치환된 아크릴레이트 화합물을 포함한다.
- [0030] 바람직한 중합 아크릴레이트 그룹은 알리사이클릭 그룹을 포함할 수 있다. 본 원에서, 용어 수지의 "알리사이클릭 이탈 그룹"은 다음과 같은 의미를 갖는다: 폴리머에 공유적으로 결합된 알리사이클릭 그룹으로서, 이러한 폴리머가 폴리머 및 광활성 성분(특히 하나 이상의 포토에시드 발생제)을 함유하는 포토레지스트내로 제체화되는 경우, 알리사이클릭 그룹은 포토레지스트의 코팅층이 활성화 조사선(예: 193 nm)에 노광시 발생하는 산에 노출되고 전형적으로 후-노광 열처리(예: 90, 100 또는 110 °C에서 0.5, 1 분 또는 그 이상)시 폴리머로부터 절단되거나 절단될 수 있다(즉, 폴리머에 대한 공유 결합이 절단된다).
- [0031] 알리사이클릭 아크릴레이트 화합물은 에스테르 부분이 메틸 아다만틸 등과 같은 알리사이클릭 그룹인 비닐 에스테르를 함유한다. 이 비닐 그룹은 적합하게는, 특히 알파-비닐 탄소에서 예를 들어 C<sub>1-6</sub> 알킬에 의해 치환될 수 있으며, 따라서 메타크릴레이트를 포함한다.
- [0032] 포지티브-작용성 포토레지스트에 사용하는 경우, t-부틸 에스테르, 또는 삼급 알리사이클릭 그룹을 함유하는 에스테르와 같은 포토에시드-불안정성 에스테르 그룹을 가지는 수지가 종종 바람직하다. 이러한 포토에시드-불

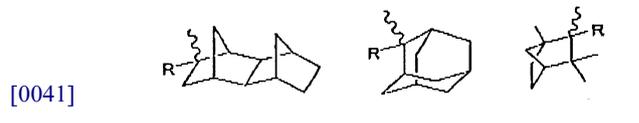
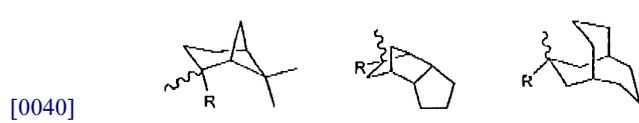
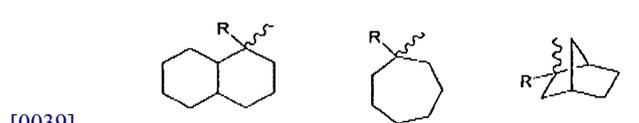
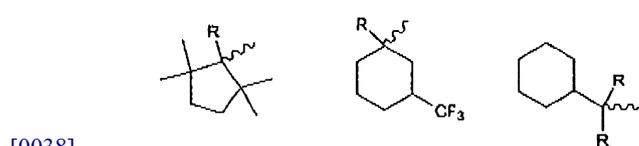
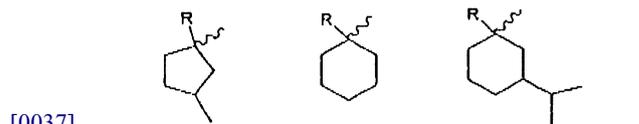
안정성 에스테르는 탄소 알리사이클릭, 헤테로알리사이클릭 또는 다른 폴리머 단위(예를 들어 이 경우 포토에시드-불안정성 그룹은 식  $-C(=O)OR$ (여기에서, R은 t-부틸 또는 다른 비환식 알킬 그룹, 또는 삼급 알리사이클릭 그룹이다)를 가지며, 폴리머 단위에 직접 결합된다)로부터 직접 쉐던트될 수 있거나, 에스테르 부분은 예를 들어 임의로 알킬렌 결합(예:  $-(CH_2)_n-C(=O)OR$ , 여기에서 R은 t-부틸 또는 다른 비환식 알킬 그룹 또는 삼급 알리사이클릭 그룹이다)에 의해 헤테로알리사이클릭 또는 탄소 알리사이클릭 폴리머 단위로부터 떨어져 위치할 수 있다. 이러한 포토에시드-불안정성 그룹은 또한 적합하게는 가능한 위치에서 불소 치환체를 포함할 수 있다.

[0033] 바람직한 포토에시드-불안정성 삼급 알리사이클릭 탄화수소 에스테르 부분은 아다만틸, 에틸헨실 또는 트리사이클로데카닐 부분과 같은 폴리사이클릭 그룹이다. 본 원에서 "삼급 알리사이클릭 에스테르 그룹" 또는 다른 유사한 용어는 삼급 알리사이클릭 환 탄소가 에스테르 산소에 공유적으로 결합된 것, 즉,  $-C(=O)O-TR'$ (여기에서 T는 알리사이클릭 그룹 R'의 삼급 환 탄소이다)을 의미한다. 적어도 많은 경우에 있어서, 바람직하게도 알리사이클릭 부분의 삼급 환 탄소는 이후 특히 바람직한 폴리머에 의해 예시되는 바와 같이, 에스테르 산소에 공유적으로 결합될 것이다. 그러나, 에스테르 산소에 결합된 삼급 탄소는 또한 알리사이클릭 환에 대해 엑소사이클릭일 수 있으며, 이때 알리사이클릭 환은 전형적으로 엑소사이클릭 삼급 탄소의 치환체중 하나이다. 전형적으로, 에스테르 산소에 결합된 삼급 탄소는 알리사이클릭 환 자체 및/또는 1 내지 약 12개, 보다 전형적으로는 1 내지 약 8개, 보다 더 전형적으로는 1, 2, 3 또는 4개의 탄소원자를 가지는 1, 2 또는 3개의 알킬 그룹에 의해 치환될 것이다. 알리사이클릭 그룹은 또한 바람직하게는 방향족 치환체를 함유하지 않을 것이다. 알리사이클릭 그룹은 적합하게는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭, 특히 비사이클릭 또는 트리사이클릭 그룹일 수 있다.

[0034] 본 발명에 따른 폴리머의 포토에시드 불안정성 에스테르 그룹의 바람직한 알리사이클릭 부분(예를 들어  $-C(=O)O-TR'$ 의 그룹 TR')은 부피가 다소 크다. 이러한 벌크 알리사이클릭 그룹은 본 발명의 코폴리머에 사용될 때 향상된 해상성을 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0035] 보다 특히, 포토에시드 불안정성 에스테르 그룹의 바람직한 알리사이클릭 그룹은 분자 부피가 적어도 약 125 또는 약  $130 \text{ \AA}^3$ , 보다 바람직하게는 적어도 약 135, 140, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195 또는  $200 \text{ \AA}^3$ 일 것이다. 약 220 또는  $250 \text{ \AA}^3$  보다 큰 알리사이클릭 그룹은 적어도 몇몇 응용예에 있어 덜 바람직할 수 있다. 본 원에서, 분자 부피는 최적의 화학 결합 길이 및 각을 제공하는, 표준 컴퓨터 모델링에 의해 측정된 부피 크기를 의미한다. 본 원에 언급된 분자 부피를 측정하기에 바람직한 컴퓨터 프로그램은 Tripos로부터 구입할 수 있는 Alchemy 2000이다. 컴퓨터에 기초하여 분자 크기를 측정하는 것에 대한 추가의 설명은 문헌 [T Omote et al, *Polymers for Advanced Technologies*, volume 4, pp. 277-287]을 참조 바람.

[0036] 포토에시드-불안정성 단위의 특히 바람직한 삼급 알리사이클릭 그룹은 하기의 것을 포함한다:



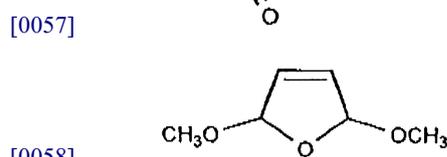
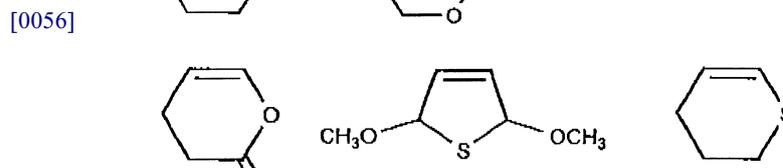
- [0042] 상기 식에서,
- [0043] 파선은 에스테르 그룹의 카복실 산소에 대한 결합을 나타내며,
- [0044] R은 적합하게는 임의로 치환된 알킬, 특히 메틸, 에틸 등과 같은 C<sub>1-8</sub>알킬을 나타낸다.
- [0045] 본 발명의 포토레지스트에 사용된 폴리머는 또한 상이한 포토에시드-불안정성 그룹을 함유할 수 있으며, 즉 폴리머는 상이한 에스테르 부분 치환체를 가지는 두개 이상의 에스테르 그룹을 함유할 수 있는데, 이때 예를 들어 하나의 에스테르는 알리사이클릭 부분을 가질 수 있고, 다른 에스테르는 t-부틸과 같은 비환식 부분을 가질 수 있거나, 폴리머는 에스테르 및 포토에시드에 불안정한 다른 작용기, 예를 들어 아세탈, 케탈 및/또는 에테르를 함유할 수 있다.
- [0046] 어느 경우에서나, 포지티브-작용성 레지스트의 사용을 위해, 본 발명의 폴리머는 바람직하게는 포토에시드-불안정성 그룹을 가지는 하나 이상의 반복 단위를 포함한다. 포토에시드 불안정성 그룹(들)이 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹 이외의 폴리머 단위 성분인 것이 일반적으로 바람직하다.
- [0047] 바람직한 폴리머는 또한 락톤 단위, 예를 들어 중합 아크릴레이트 부분인 락톤, 또는 다른 불포화 분자로부터 중합된 다른 락톤을 함유할 수 있다. 알파-부티로락톤 그룹을 함유하는 폴리머 단위가 적합하다. 예를 들어 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 중합하여 제공될 수 있는 시아노 부분을 포함하는 수지 반복 단위가 또한 적합하다.
- [0048] 본 발명의 바람직한 폴리머는 2, 3, 4 또는 5개의 상이한 반복 단위를 함유하며, 즉, 본 원에 개시된 하나 이상의 알리사이클릭 그룹을 함유하는 코폴리머, 터폴리머, 테트라폴리머 및 펜타폴리머가 바람직하다.
- [0049] 본 발명의 폴리머는 바람직하게는 193 nm에서 이미징화되는 포토레지스트에 사용되며, 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위 이외에 페닐 또는 또는 다른 방향족 그룹은 실질적으로 함유하지 않을 것이다. 예를 들어, 바람직한 폴리머는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위 이외의 방향족 그룹을 약 5 몰% 미만, 보다 바람직하게는 약 1 또는 2 몰%로 함유한다.
- [0050] 언급된 바와 같이, 수지 단위의 다양한 부분이 임의로 치환될 수 있다. "치환된" 치환체는 하나 이상의 가능한 위치, 전형적으로, 1, 2 또는 3개의 위치에서 하나 이상의 적합한 그룹, 예를 들어 할로겐(특히 F, Cl 또는 Br); 시아노; C<sub>1-8</sub> 알킬; C<sub>1-8</sub> 알콕시; C<sub>1-8</sub> 알킬티오; C<sub>1-8</sub> 알킬설포닐; C<sub>2-8</sub> 알케닐; C<sub>2-8</sub> 알키닐; 하이드록실; 니트로; C<sub>1-6</sub> 알카노일, 예를 들어 아실 등과 같은 알카노일 등에 의해 치환될 수 있다.
- [0051] 수지에 도입하기에 바람직한 치환된 카보사이클릭 아릴 단위는 하나 이상의 하이드록시(-OH), 티오(-SH), 알콜(예를 들어 하이드록시C<sub>1-6</sub> 알킬), 티오알킬(예를 들어, HSC<sub>1-6</sub> 알킬), 알카노일(예를 들어 포르밀 또는 아실과 같은 C<sub>1-6</sub> 알카노일), 알킬설파이드, 예를 들어 C<sub>1-6</sub> 알킬설파이드, 카복실레이트(C<sub>1-12</sub> 에스테르 포함), C<sub>1-8</sub> 에테르를 포함한 알킬 에테르 등에 의해 치환된 나프틸 그룹이다. 바람직하게, 헤테로-함유 치환체의 적어도 한 헤테로 원자는 수소 치환체(예를 들어 하이드록시가 알콕시보다 바람직하다)를 가진다. 헤테로 그룹이 카보사이클릭 환에 직접 결합된 헤테로 원자(하이드록시 또는 티오 환 치환체)를 가지거나, 헤테로 원자가 활성화 탄소의 치환체, 예를 들어 -CH<sub>2</sub>OH 또는 -CH<sub>2</sub>SH의 환 치환체 또는 다른 일차 하이드록시 또는 티오 알킬인 것이 또한 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 폴리머는 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 적합한 한 방법은, 예를 들면 상술된 각종 단위를 제공하도록 선택된 모노머를 래디칼 개시제의 존재하에 불활성 대기(예를 들어 N<sub>2</sub> 또는 아르곤)하에서, 및 약 70 °C 이상과 같은 승온(반응 온도는 반응 용매(용매가 사용된 경우)의 비점 및 사용한 특정 시약의 반응성에 따라 달라질 수 있다)에서 반응시키는 것과 같이, 자유 래디칼 중합을 포함할 수 있는 부가 반응이다. 적합한 반응 용매는 예를 들어 테트라하이드로푸란, 보다 적합하게는 할로겐화 용매, 예를 들어 불소화 용매 또는 염소화 용매 등을 포함한다. 특정 시스템에 적합한 반응 온도는 본 발명의 설명에 기초하여 당업자들이 경험에 입각해 용이하게 결정할 수 있다. 각종 자유 래디칼 개시제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 아조-비스-2,4-디메틸펜탄니트릴과 같은 아조 화합물이 사용될 수 있다. 퍼옥사이드, 퍼에스테르, 퍼산 및 퍼설파이트가 또한 사용될 수 있다. 바람직한 반응 조건 및 방법을 예시하는 이후 실시예 2를 참조 바람.
- [0053] 본 발명의 수지에서 중합될 수 있는 바람직한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 시약의 합성이 이후 실시예 1에 개시되었다. 일반적으로, 이러한 비닐 치환체를 가지는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위가 본 발명의

수지를 형성하기 위해 바람직한 시약이다.

[0054] 본 발명의 폴리머를 제공하기 위해 반응시킬 수 있는 다른 모노머는 당업자들이 알 수 있다. 예를 들어, 포토에시드-불안정성 단위를 제공하기 위해, 적합한 모노머는 예를 들어 에스테르 그룹의 카복시 산소상에 적합한 치환체 그룹(예를 들어 삼급 알리사이클릭, t-부틸 등)을 갖는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 포함한다.

본 발명의 레지스트에 유용한 폴리머를 합성하기 위해 적합한 삼급 알리사이클릭 그룹을 가지는 아크릴레이트 모노머가 Barclay 등에 의한 미국 특허 제 6,306,554호에 기술되어 있다. 융합된 언하이드라이드 폴리머 단위를 제공하기 위해서는 말레산 무수물이 바람직한 시약이다. 알파-부티로락톤과 같은 비닐 락톤이 또한 바람직한 시약이다.

[0055] 중합하여 본 발명의 폴리머를 제공할 수 있는 일부 적합한 비닐(엔도사이클릭 이중 결합) 헤테로사이클릭 모노머는 다음의 것을 포함한다:



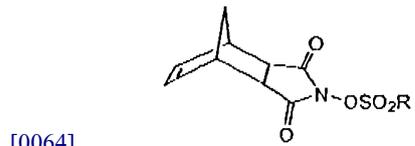
[0059] 바람직하게, 본 발명의 폴리머는 중량 평균 분자량(Mw)이 약 800 또는 1,000 내지 약 100,000, 더욱 바람직하게는 약 2,000 내지 약 30,000, 보다 더 바람직하게 약 2,000 내지 15,000 또는 20,000이며, 분자량 분포(Mw/Mn)는 약 3 이하, 더욱 바람직하게는 약 2 이하이다. 본 발명의 폴리머의 분자량(Mw 또는 Mn)은 적합하게는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다.

[0060] 화학적 증폭형 포지티브-작용성 포토레지스트 제제에 사용되는 본 발명의 폴리머는 목적하는 레지스트 릴리프 이미지를 형성할 수 있기에 충분한 양의 광발생(photogenerated) 산 불안정성 에스테르 그룹을 함유하여야 한다. 예를 들어, 상기 산 불안정성 에스테르 그룹의 적합한 양은 폴리머 총 단위의 적어도 1 몰%, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 7 몰%, 보다 더 전형적으로는 약 3 내지 30, 40, 50 또는 60 몰%일 것이다.

[0061] 본 발명의 포토레지스트는 일반적으로 광활성 성분, 및 상기 언급된 폴리머를 가지는 수지 바인더 성분을 포함한다.

[0062] 수지 성분은 레지스트의 코팅층이 수성 알칼리 현상액으로 현상될 수 있도록 하기에 충분한 양으로 사용되어야 한다.

[0063] 본 발명의 레지스트 조성물은 또한 적합하게는 활성화 조사선에 노광시 레지스트의 코팅층에 잠상을 제공하기에 충분한 양으로 사용되는 하나 이상의 포토에시드 발생제(즉, "PAG")를 함유한다. 193 및 248 nm에서 이미지화 하기에 바람직한 PAG는 하기 일반식의 화합물과 같은 이미도설포네이트를 포함한다:



[0065] 상기 식에서,

[0066] R은 캄포, 아다만탄, 알킬(예: C<sub>1-12</sub> 알킬) 및 퍼플루오로(C<sub>1-12</sub> 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬이며, 특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노난설포네이트 등이다. 특히 바람직한 PAG는 N-[(퍼플루오로옥탄설포닐)옥시]-5-노보넨-2,3-디카복스이미드이다.

[0067] 설포네이트 화합물, 특히 설포네이트 염이 또한 적합한 PAG이다. 193 및 248 nm 이미징화에 적합한 두 제제는 하기 PAG 1 및 2이다:



[0068] 상기와 같은 설포네이트 화합물은 상기 PAG 1의 합성이 설명되어 있는 유럽 특허 출원 제 96118111.2 호(공개 번호 0783136)에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0069] 상기와 같은 설포네이트 화합물은 상기 PAG 1의 합성이 설명되어 있는 유럽 특허 출원 제 96118111.2 호(공개 번호 0783136)에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0070] 상기 예시된 캄포설포네이트 그룹 이외의 음이온과 복합화된 상기 두 요오도늄 화합물이 또한 적합하다. 특히, 바람직한 음이온은 식  $RSO_3^-$  (여기에서, R은 아다만탄, 알킬(예:  $C_{1-12}$  알킬) 및 퍼플루오로( $C_{1-12}$  알킬)과 같은 퍼플루오로알킬이다)(특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노난설포네이트 등이다)의 것을 포함한다.

[0071] 상기 언급된 설포네이트 음이온, 특히 퍼플루오로알킬 설포네이트, 예를 들어 퍼플루오로부탄 설포네이트와 같은 음이온과 복합화된 트리페닐 설포늄 PAG가 또한 바람직하다.

[0072] 다른 공지된 PAG가 또한 본 발명의 레지스트에 사용될 수 있다. 특히, 193 nm 이미징화의 경우, 투명도를 높이기 위하여 방향족 그룹, 예를 들어 상기 언급된 이미도설포네이트를 함유하지 않는 PAG가 바람직하다.

[0073] 본 발명의 레지스트의 바람직한 임의 첨가제는 현상된 레지스트 릴리프 이미지의 해상도를 높일 수 있는 첨가 염기, 특히 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 (TBAH) 또는 테트라부틸암모늄 락테이트이다. 193 nm에서 이미징되는 레지스트의 경우, 바람직한 첨가 염기는 테트라부틸암모늄 하이드록사이드의 락테이트 염뿐 아니라 트리아이소프로판올, 디아자바이사이클로노넨 또는 디아자바이사이클로노넨과 같은 다른 다양한 아민이다. 첨가 염기는 적합하게는 비교적 소량으로, 예를 들면 총 고체에 대해 약 0.03 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

[0074] 상술한 바와 같이, 네거티브-작용성 포토레지스트는 적합하게는 광활성 성분 및 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 가지는 수지 이외에 가교제 성분을 함유할 것이다. 적합한 가교제 성분은 아민계 물질, 예를 들어 멜라민 또는 벤조구아나민 수지를 포함할 수 있다.

[0075] 본 발명의 포토레지스트는 또한 다른 임의적 물질을 함유할 수 있다. 예를 들어, 다른 임의적 첨가제에는 줄 방지제(anti-striation agent), 가소제, 속도 향상제 등이 포함된다. 이러한 임의적 첨가제는 전형적으로 예를 들면 레지스트의 건조 성분의 총 중량에 대해 약 5 내지 30 중량%의 양으로, 비교적 고농도로 존재할 수 있는 충전제 및 염료를 제외하고는 포토레지스트 조성물중에 저 농도로 존재할 것이다.

[0076] 본 발명의 레지스트는 당업자들에게 의해 용이하게 제조될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 포토레지스트 성분을 적합한 용매, 예를 들면 2-헵타논, 사이클로헥사논, 에틸 락테이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 3-에톡시에틸 프로피오네이트중에 용해시켜 제조할 수 있다. 전형적으로, 조성물의 고체 함량은 포토레지스트 조성물의 총 중량에 대해 약 5 내지 35 중량%로 변한다. 수지 바인더 및 광활성 성분은 필름 코팅층을 제공하고 양질의 잠상 및 릴리프 이미지를 형성하기에 충분한 양으로 존재하여야 한다.

[0077] 본 발명의 조성물은 일반적으로 공지된 방법에 따라 사용된다. 본 발명의 액체 코팅 조성물은 스피닝(spinning), 디핑(dipping), 롤러 코팅(roller coating) 또는 다른 통상적인 코팅 기술에 의해 기판에 적용된다. 스핀 코팅시, 코팅 용액의 고체 함량은 사용된 특정 스피닝 장치, 용액의 점도, 스핀너 속도 및 스피닝에 필요한 시간에 기초해 목적하는 필름 두께를 제공하도록 조정될 수 있다.

[0078] 본 발명의 레지스트 조성물은 적합하게는 포토레지스트에 의한 코팅을 포함한 프로세스에서 통상적으로 사용되는 기판에 적용된다. 예를 들어, 조성물은 마이크로프로세서 및 다른 집적회로 소자를 제조하기 위해 실리콘 웨이퍼, 또는 이산화규소로 코팅된 실리콘 웨이퍼상에 도포될 수 있다.

[0079] 표면상에 포토레지스트를 코팅한 후, 가열 건조시켜 바람직하게는 포토레지스트 코팅이 끈적이지 않을 때까지

용매를 제거한다. 그후, 통상적인 방법으로 마스크를 통해 이미지화한다. 노광은 포토레지스트 시스템의 광활성 성분을 효과적으로 활성화시켜 레지스트 코팅층에 패턴화된 이미지를 제공하면 충분하고, 보다 구체적으로 노광 에너지는 전형적으로 노광 도구 및 포토레지스트 조성물의 성분에 따라 약 1 내지 100 mJ/cm<sup>2</sup>이다.

[0080] 상술한 바와 같이, 본 발명의 레지스트 조성물의 코팅층은 바람직하게는 단 노광 파장, 특히 서브-300 nm 및 서브-200 nm 노광 파장에 의해 광활성화된다. 상술한 바와 같이, 193 nm가 특히 바람직한 노광 파장이다. 248 nm 조사선에 의한 노광이 또한 바람직하다. 그러나, 본 발명의 레지스트 조성물은 또한 장파장에서 적절히 이미지화될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 수지는 필요에 따라 적절한 PAG 및 증감제와 함께 제제화될 수 있으며, 장파장, 예를 들어 248 nm 또는 365 nm에서 이미지화될 수 있다.

[0081] 노광후, 조성물의 필름층을 바람직하게는 약 70 내지 약 160 °C의 온도 범위에서 베이킹한다. 그후, 필름을 현상한다. 극성 현상액, 바람직하게는 수성 기제 현상액, 예를 들어 테트라알킬 암모늄 하이드록사이드 용액, 바람직하게는 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드와 같은 사급 수산화암모늄 용액; 에틸 아민, n-프로필 아민, 디에틸 아민, 디-n-프로필 아민, 트리에틸 아민 또는 메틸디에틸 아민과 같은 여러 아민 용액; 디에탄올 아민 또는 트리에탄올 아민과 같은 알콜 아민; 피롤, 피리딘과 같은 사이클릭 아민 등을 사용하여 노광된 레지스트 필름을 포지티브 작용성으로 만든다. 일반적으로, 현상은 당 업계에 알려진 방법에 따라 수행된다.

[0082] 기관상의 포토레지스트 코팅을 현상한 다음, 예를 들어 레지스트가 벗겨진 기관 영역을 당 업계에 공지된 방법에 따라 화학적으로 에칭(etching)하거나 플레이팅(plating)함으로써 현상된 기관을 레지스트가 벗겨진 기관 영역상에서 선택적으로 처리할 수 있다. 마이크로일렉트로닉 기관, 예를 들어 이산화규소 웨이퍼를 제조하는 경우, 적합한 에칭제로는 가스 에칭제, 예를 들면 플라즈마 스트림으로서 적용되는 Cl<sub>2</sub> 또는 CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub> 에칭제와 같은 염소 또는 불소-기제 에칭제 등의 할로젠 플라즈마 에칭제가 포함된다. 이러한 처리후, 레지스트를 공지된 스트립핑 방법을 이용하여 처리된 기관으로부터 제거할 수 있다.

[0083] 본 원에 언급된 모든 문헌은 본 원에 참조하기 위하여 인용되었다. 하기 비제한적인 실시예가 본 발명을 설명한다.

[0084] **실시예 1: 6-하이드록시-2-비닐나프탈렌(HVN)의 합성**

[0085] 6-하이드록시-2-나프탈알데하이드로부터 출발하여 세개의 반응 단계로 6-하이드록시-2-비닐나프탈렌(HVN)을 합성하였다. 제 1 단계에서, 6-하이드록시-2-나프탈알데하이드(HNAL)를 에틸 비닐 에테르로 보호하여 6-(1-에톡시 에톡시)-2-나프탈알데하이드(EENAL)를 수득하였다. 그후, EENAL를 위티그(Wittig) 반응시켜 6-(1-에톡시 에톡시)-2-비닐나프탈렌을 수득하였다. 마지막으로, 이것을 피리디늄 p-톨루엔설포네이트를 사용하여 탈보호하여 6-하이드록시-2-비닐나프탈렌(HVN)을 수득하였다.

[0086] 6-(1-에톡시 에톡시)-2-나프탈알데하이드.

[0087] 자석 교반기, 부가 깔때기 및 환류 응축기가 장착된 500 ml 삼목 플라스크에 HNAL 25 g(0.1462 몰) 및 에틸 아세테이트 300 ml를 도입하였다. 실온에서 3 시간동안 교반한 후에도 6-하이드록시-2-나프탈알데하이드는 완전히 용해되지 않았다. 여기에 PPTS 3.30 g(0.0131 몰)을 가하고, 용액 혼합물을 70 °C로 가열하였다. 이 온도에서, 에틸 비닐 에테르 21 g(0.2912 몰)을 적가하였으며, 수적의 에틸 비닐 에테르 첨가시 반응 혼합물이 균질해졌다. 에틸 비닐 에테르의 첨가 종료후, 반응 온도를 실온으로 감온시키고, 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)에 의해 정제하여 순수한 6-(1-에톡시 에톡시)-2-나프탈알데하이드 26 g(수율: 73%)을 수득하였다.

[0088] 6-(1-에톡시 에톡시)-2-비닐나프탈렌.

[0089] 오버헤드(overhead) 자석 교반기가 장착된 1 l 삼목 플라스크에 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드 45 g(0.126 몰)을 질소 분위기하에 가하였다. 여기에 무수 THF 300 ml 및 포타슘 t-부톡사이드 16.02 g(0.1428 몰)을 가하였다. 1 시간동안 교반한 후, THF 50 ml에 용해시킨 6-(1-에톡시 에톡시)-2-나프탈알데하이드 20 g(0.0819 몰)을 캐놀라를 사용해서 적가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 밤새 교반한 후, 탈이온수(200 ml)를 시린지를 통해 가하고, 상을 분리하였다. 수성상을 에테르(2 × 100 ml)로 추출하고, 추출물을 합해 MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조시켰다. 여과 및 농축후, 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 40/60 ~ 10/90)에 의해 정제하여 순수한 6-(1-에톡시 에톡시)-2-비닐나프탈렌 19.12 g(수율: 96%)을 수득하였다.

[0090] 6-하이드록시-2-비닐나프탈렌.

[0091] 6-(1-에톡시 에톡시)-2-비닐나프탈렌 18 g(0.0743 몰)을 에탄올 80 ml에 용해시켰다. 여기에 피리디늄 p-톨루엔설퍼네이트 1.6 g(0.0064 몰)을 가하였다. 반응 혼합물을 50 °C에서 교반하였다. 3 시간후, TLC 분석(실리카, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)으로 반응이 종료되었음을 확인하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 용매를 감압하에서 제거하였다. 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)에 의해 정제하여 순수한 6-하이드록시-2-비닐나프탈렌 11.15 g(수율: 62%)을 수득하였다.

[0092] **실시예 2: HVN/MADA/NLA 터폴리머(6-하이드록시-2-비닐나프탈렌(HVN); 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트(MADA) 및 아크릴옥시-노보난-부티로락톤(NLA)의 중합 단위로 구성된 폴리머)의 합성**

[0093] HVN 1.66 g, 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트(MADA) 4.29 g, 아크릴옥시-노보난-부티로락톤(NLA) 4.05 g 및 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트) 0.2242 g을 THF 30 ml에 용해시켰다. 이 혼합물에 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시키고, 75 °C로 유지되는 오일조에 놓아 중합을 개시시켰다. 12 시간동안 중합후, 중합 혼합물을 헥산/이소프로판올 80/20 v/v 혼합물로 침전시켰다. 헥산/이소프로판올 50/50 v/v 혼합물로 이차 침전시켰다. 여과후, 약간의 황색을 띠는 분말을 수득하고, 이를 50 °C, 진공 오븐중에서 밤새 건조시켜 HVN/MADA/NLA 터폴리머 9 g(수율: 90%)을 수득하였다.

[0094] 유사한 방식으로 다른 코폴리머를 제조하고, 결과를 다음에 요약하여 나타내었다. MVN은 1-메틸-2-비닐나프탈렌이다.

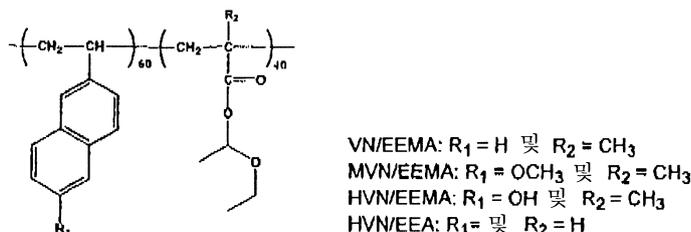
코폴리머	조성	수율	Mw	Mw/Mn	193mm에서 OD
VN/EEMA	60/40	62%	9,160	1.39	3.8
MVN/EEMA	60/40	76%	12,114	1.62	-
IIVN/EEMA	60/40	73%	15,085	1.61	3.2
HVN/EEA	60/40	90%	19,900	2.03	-
HVN/NLA/MADA	20/40/40	90%	16,200	3.64	1.1

[0095]

[0096] **실시예 3:**

[0097] 2-비닐나프탈렌(VN)이 60 몰%인 VN과 1-에톡시 에틸 메타크릴레이트(EEMA)의 코폴리머를 제조하였다. 이 코폴리머를 Si 웨이퍼상에 스핀 코팅하고, 옥사이드 에칭 조건(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/CO/O<sub>2</sub>; 1,500W; 45mT)하에 60 초간 에칭한 후, 표면 거칠기를 원자간력 현미경기술(AFM)을 이용하여 측정하였다. 이 코폴리머는 5.46 nm의 rms 거칠기(Rq)를 나타내었다.

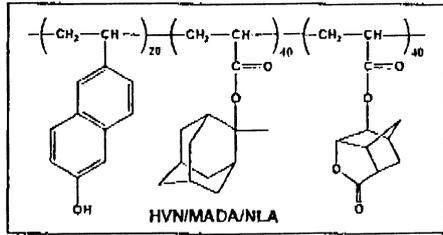
[0098] 그후, 하기 성분을 사용하여 추가의 폴리머 그룹을 제조하고, 옥사이드 에칭 조건하에서 에칭후 표면 거칠기를 조사하였다.



[0099]

[0100] 이들 코폴리머를 필름 두께 약 500 nm의 Si 웨이퍼상에 스핀 코팅한 후, 옥사이드 에칭 조건하에서 60 초간 에칭하였다. 이러한 조건하에서, 두께가 약 50 내지 100 nm 손실된 것으로 관찰되었다. 부분적으로 에칭된 웨이퍼를 AFM으로 조사하여 에칭후 거칠기에 대한 치환체의 효과를 알아보았다. 결과를 도 1에 나타내었다.

[0101] **실시예 4:**



[0102]

[0103] HVN/MADA/NLA(20/40/40) 터폴리머를 제조하고, 그의 리소그래피 성능을 평가하였다. HVN/MADA/NLA(20/40/40)의 Tg는 147 °C인 것으로 측정되었으며, 이는 50/50 MADA/NLA(Tg = 115 °C)의 것보다 상당히 높은 수치이다.

[0104] 20 몰% HVN을 MADA/NLA 코폴리머에 도입하면 193 nm에서의 흡광도가 약간 증가하지만(1.10 μm<sup>-1</sup>), 생성된 터폴리머는 원 MADA/NLA 코폴리머에 비해 뛰어난 에칭후 평활성 뿐만 아니라 리소그래피 성능을 나타낸다. AFM을 이용하여 HVN/MADA/NLA의 에칭후 거칠기를 측정하고, 결과를 아크릴 193 nm 레지스트(MAMA/BLM) 및 페놀/t-부틸 아크릴레이트 코폴리머를 함유하는 레지스트와 함께 도 2에 나타내었다.

**발명의 효과**

[0105] **실시예 5:**

[0106] PAG로서 2.32% TBPTMSPFBuS 및 염기로서 0.18% N-알릴 카프로락탐을 사용하여 HVN/MADA/NLA(20/40/40) 터폴리머의 리소그래피 성능을 테스트하였다. 도 3은 공정 또는 제제의 최적화없이 상이한 필름 두께를 이용하여 얻어진 1:1.5 라인/스페이스 패턴의 단면 SEM 이미지를 나타낸다. 이로부터 적절한 흡광 레지스트(OD 약 1.1 μm<sup>-1</sup>)를 사용하는 경우에도 레지스트 두께가 감소되었을 때 직선 측벽 프로파일을 얻을 수 있음이 명백히 입증되었다.

[0107] HVN/MADA/NLA(20/40/40) 터폴리머 레지스트가 또한 동일한 제제 및 공정 조건을 이용하여 T = 100 nm에서 테스트되었다. 도 4에 도시된 바와 같이, 최적화없이도 1:1 라인/스페이스 패턴은 130 nm에까지 용이하게 분할되었다.

[0108] **실시예 6:**

[0109] HVN/MADA/NLA(10/50/40) 코폴리머를 또한 합성하고, 3% 설펜 PAG 및 0.18% N-알릴 카프로락탐과 제제화하였다. 유기 반사방지 하부층 및 무기(SiON) 하부층 기관 둘 다에 대해 리소그래피 성능을 테스트하고, 그 결과를 도 5에 비교하여 나타내었다. HVN/MADA/NLA를 기본으로 하는 레지스트가 무기 기관, SiON에 대해 부착성이 뛰어난 것을 주목하기 바란다.

[0110] **실시예 7: 본 발명의 포토레지스트의 제조**

[0111] 하기 성분(여기에서 양은 고체(용매를 제외한 모든 성분)에 대한 중량%로서 표시되며, 레지스트는 85 중량% 유기체 제제로 제제화된다)들을 혼합하여 본 발명의 레지스트를 제조하였다:

[0112] 성분양

[0113]	수지	밸런스
[0114]	PAG	5
[0115]	염기성 첨가제	0.3
[0116]	계면활성제	0.1

- [0117] 용매 85% 제제가 되도록 하는 양
- [0118] 상기 레지스트에서, 수지는 상기 실시예 5의 폴리머이다. PAG는 트리페닐설폰늄 퍼플루오로부탄 설포네이트이다. 염기성 첨가제는 테트라부틸암모늄 락테이트이다. 계면활성제는 R08이다. 용매는 에틸 락테이트이다.
- [0119] 제제화된 레지스트 조성물을 HMDS 증기 프라임된(vapor primed) 4 인치 실리콘 웨이퍼상에 스핀 코팅하고, 120 °C에서 90 초간 진공 열판을 통해 소프트베이킹하였다. 레지스트 코팅층을 포토마스크를 통해 193 nm에 노광시킨 후, 노광된 코팅층을 100 °C에서 후노광 베이킹하였다. 그후, 이미지화된 레지스트층을 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액으로 처리하여 현상하였다.
- [0120] 상기 언급된 본 발명의 내용은 단지 설명만을 목적으로 하며, 이후 청구범위에 기술된 본 발명의 정신 또는 영역을 벗어남이 없이 변형 및 수정될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0001] 도 1 및 2는 이후 실시예 3 및 4의 옥사이드 에칭 결과를 나타낸다.
- [0002] 도 3, 4 및 5는 이후 실시예 5 및 6의 포토레지스트의 주사 전자현미경 사진(SEM)을 나타낸다.

**도면**

**도면1**

옥사이드 에칭 조건하에서 에칭 후 AFM 이미지

샘플	VN/EEMA	MVN/EEMA	HVN/EEMA	HVN/EFA
AFM 이미지				
Rq	5.46 nm	3.82 nm	0.37 nm	0.24 nm

**도면2**

옥사이드 에칭 조건하에서 에칭 후 AFM 이미지

샘플	MAMA/BLM*	HVN/MADA/NIA	t-부틸아크릴레이트/페놀
AFM 이미지			
Rq	7.4	3.38 nm	2.18 nm

BLM : 베타-부티로락톤 메타크릴레이트

도면3

HVN/MADA/NLA를 기본으로 한 레지스트의 리소그래피 성능

	140 nm	130 nm	120 nm
T = 200 nm E = 26.2 mJ/cm <sup>2</sup>			
T = 250 nm E = 29.8 mJ/cm <sup>2</sup>			
T = 300 nm E = 29.8 mJ/cm <sup>2</sup>			

\* SB 및 PEB 둘다 120℃에서 60초간

\*\* ISI 193 마이크로스테퍼 (0.60NA, 0.70σ )

도면4

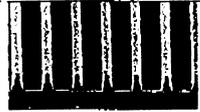
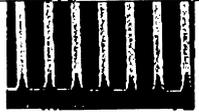
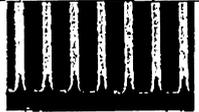
T=100nm에서 HVN/MADA/NLA 레지스트로 얻은 SEM 이미지

	160 nm	150 nm	140 nm	130 nm
1:1 33 mJ/cm <sup>2</sup>				
1:1.5 24 mJ/cm <sup>2</sup>				
Iso 24 mJ/cm <sup>2</sup>				

\*\* ISI 193 마이크로스테퍼 (0.60NA, 0.70σ )

도면5

T=250nm에서 HVN/MADA/NLA(10/50/40)레지스트로 얻은 SEM 이미지

	150 nm	140 nm	130 nm	120 nm
AR19 47.2 mJ/cm <sup>2</sup>				
SiON 47.2 mJ/cm <sup>2</sup>				

\*\* ISI 193 마이크로스테퍼 (0.60NA, 0.70σ )