(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월09일
(11) 등록번호 10-1403897
(24) 등록일자 2014년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0005668
(22) 출원일자 2006년01월19일
심사청구일자 2011년01월19일
(65) 공개번호 10-2006-0084392
(43) 공개일자 2006년07월24일
(30) 우선권주장
60/645,471 2005년01월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010051626 A*
KR1020040012458 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨.
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
(72) 발명자
수 쳉-바이
미국 매사추세츠 01772 사우스보로 데이비스 로드 7
스즈키 야스히로
미국 매사추세츠 02139 캠브리지 매사추세츠 애비뉴 - 아파트먼트606 1008
(74) 대리인
이은선, 최규팔

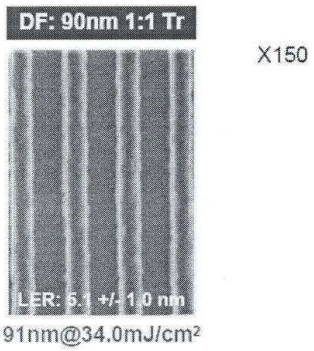
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **수지 블렌드를 포함하는 포토레지스트 조성물**

(57) 요 약

i) 헤테로 치환된(특히 하이드록시 또는 티오) 카보사이클릭 아릴 단위를 포함하는 제 1 수지 및 ii) 제 2 가교화 수지의 적어도 두 상이한 수지의 블렌드 및 광활성 성분을 함유하는 신규 포지티브 포토레지스트 조성물이 제공된다. 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 서브(sub)-200 nm, 예컨대 193 nm 조사선과 같은 단파장으로 이미지화될 수 있다.

대 표 도 - 도1a



특허청구의 범위

청구항 1

1) 광활성 성분; 및

2) i) 하이드록시 나프틸 그룹을 포함하는 제1수지, 및 ii) 상기 제1수지와 상이한, 가교화된 그룹을 포함하는 제2수지를 포함하는 수지 성분;을 포함하며,

상기 제1수지 및 제2수지가 각각, 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹 이외의 방향족 그룹을 함유하지 않거나 또는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹 이외의 방향족 그룹을 5 몰% 미만으로 함유하고, 상기 제1수지 및 제2수지 둘 모두가 포토애시드 불안정성(photoacid-labile) 삼급 알리사이클릭 탄화수소 에스테르 그룹을 포함하는,

포지티브(positive) 포토레지스트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1수지 및 제2수지 중 하나 또는 둘 모두가 중합 아크릴레이트 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 포토애시드 불안정성 그룹이 아다만틸 그룹인 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 4

1) 광활성 성분; 및

2) i) 하이드록시 나프틸 그룹을 포함하는 제1수지, 및 ii) 상기 제1수지와 상이한, 가교화된 그룹을 포함하는 제2수지를 포함하는 수지 성분;을 포함하며,

상기 제1수지 및 제2수지 중 하나 또는 둘 모두가 중합 아크릴레이트 단위를 포함하고, 상기 제1수지 및 제2수지 둘 모두가 포토애시드 불안정성(photoacid-labile) 삼급 알리사이클릭 탄화수소 에스테르 그룹을 포함하는,

포지티브(positive) 포토레지스트 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 제1수지 및 제2수지가, 하이드록시 나프틸 그룹 이외의 방향족 그룹을 함유하지 않거나 또는 하이드록시 나프틸 그룹 이외의 방향족 그룹을 5 몰% 미만으로 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 포토애시드 불안정성 그룹이 아다만틸 그룹인 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

청구항 7

a) 제1항 또는 제4항의 포지티브 포토레지스트 조성물의 코팅층을 기판상에 도포하는 단계; 및

b) 상기 포토레지스트 조성물 코팅층을 조사선에 노광하고, 노광된 포토레지스트 조성물 코팅층을 현상하는 단계;를 포함하는,

포토레지스트 릴리프 이미지를 제공하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제4항의 포지티브 포토레지스트 조성물에 의해 형성된 포토레지스트를 포함하는 기판을 포함하는 제품.

청구항 9

i) 하이드록시 나프틸 그룹을 포함하는 제1수지, 및

ii) 상기 제1수지와 상이한, 가교화된 그룹을 포함하는 제2수지를 포함하며,

상기 제1수지 및 제2수지가 각각, 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹 이외의 방향족 그룹을 함유하지 않거나 또는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹 이외의 방향족 그룹을 5 몰% 미만으로 함유하고, 상기 제1수지 및 제2수지 둘 모두가 포토애시드 불안정성(photoacid-labile) 삼급 알리사이클릭 탄화수소 에스테르 그룹을 포함하는,

수지 혼합물.

청구항 10

i) 하이드록시 나프틸 그룹을 포함하는 제1수지, 및

ii) 상기 제1수지와 상이한, 가교화된 그룹을 포함하는 제2수지를 포함하며,

상기 제1수지 및 제2수지 중 하나 또는 둘 모두가 중합 아크릴레이트 단위를 포함하고, 상기 제1수지 및 제2수지 둘 모두가 포토애시드 불안정성(photoacid-labile) 삼급 알리사이클릭 탄화수소 에스테르 그룹을 포함하는,

수지 혼합물.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0002] 본 발명은 i) 헤테로 치환된(특히 하이드록시 또는 티오) 카보사이클릭 아릴 단위를 포함하는 제 1 수지 및 ii) 제 2 가교화 수지의 적어도 두 상이한 수지의 블렌드 및 광활성 성분을 함유하는 신규 화학 증폭형 포지티브(chemically-amplified positive) 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 서브(sub)-200 nm, 예컨대 193 nm 조사선과 같은 단파장으로 이미지화될 수 있다.

[0003] 포토레지스트는 기판에 이미지를 전사하기 위해 사용되는 감광성 필름이다. 포토레지스트의 코팅층을 기판상에 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 처리를 가능케 하는 릴리프(relief) 이미지를 제공한다[참조: 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].

[0004] 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 ㎛) 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.

[0005] 리소그래피 성능을 향상시키기 위하여 수지 및 포토애시드(photoacid aicd) 발생제와 같은 신규 포토레지스트 성분이 연구되고 있다. 참조예: 매우 유용한 포토레지스트를 개시하고 있는 미국 특허 공보 제 2002/0012869 및 2004/0038150.

[0006] 그럼에도, 0.2 또는 0.1 미크론 미만의 치수를 갖는 선폭을 프린트하는 것과 같이, 고성능 응용예를 포함하여 포토레지스트의 리소그래피성을 향상시키기 위한 일환이 이어지고 있다. 이러한 고성능 응용예에서는 특히, 현상된 레지스트 이미지의 바람직하지 않은 에지 거칠기(roughness) 및 제한적인 초점 깊이 문제 등과 같은 난관

에 봉착할 수 있다(참조예: 미국 특허 공보 제 2004/0053511).

[0007] 따라서, 신규 포토레지스트 조성물이 요망된다. 약 0.2 미크론 이하의 치수를 갖는 이미지화된 레지스트 선폭을 형성하는 것과 같이, 고성능 응용에 우수한 해상도를 제공할 수 있는 새로운 포토레지스트 조성물이 특히 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0008] 본 발명은 i) 헤테로 치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 포함하는 제 1 수지 및 ii) 제 2 가교화 수지의 적어도 두 상이한 수지의 블렌드 및 광활성 성분을 함유하는 신규 화학 증폭형 포지티브 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

[0009] 놀랍게도, 본 발명자들은 본 발명의 바람직한 포토레지스트가 라인 에지 거칠기의 감소를 포함하여, 현저히 향상된 리소그래피(lithographic) 결과를 나타낼 수 있음을 발견하였다. 예를 들어, 이후 실시예 16의 결과를 참조하기 바란다.

[0010] 바람직하게, 본 발명의 제 1 및 제 2 수지중 하나 또는 둘 모두는 헤테로 치환된 카보사이클릭 아릴 그룹이외의 방향족 그룹을 적어도 실질적으로 갖지 않는다. 본 발명의 포토레지스트는 바람직하게는 200 nm 미만, 특히 193 nm의 파장에서 이미지화된다.

[0011] 본 발명의 포토레지스트 및 블렌드의 바람직한 제 1 수지는 하이드록시-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹, 특히 하이드록시 나프틸 그룹을 포함한다. 본 발명의 포토레지스트 및 블렌드의 바람직한 제 2 수지는, 예를 들어 폴리머 사슬의 직접 결합에 의해 또는 다중 폴리머 부위 또는 사슬을 연결할 수 있는 별도의 가교화 성분을 사용하여 가교된다.

[0012] 본 발명의 수지는 적합하게는 추가의 반복 단위, 특히 임의로 치환된 중합 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, 제 1 및 제 2 수지의 적어도 하나는 포토애시드-불안정성 에스테르 또는 아세탈 부분과 같은 하나 이상의 포토애시드 불안정성 부분을 함유한다. 특히 바람직한 수지는 하이드록시 나프틸 그룹 또는 다른 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹 이외의 어떤 방향족 부분도 실질적으로 함유하지 않는다.

[0013] 추가의 바람직한 폴리머 단위는 무수 말레산 또는 무수 이타콘산과 같은 무수물을 중합하여 제공될 수 있거나, 적합한 아크릴레이트를 중합시켜 제공될 수 있는 바와 같은 감마부티로락톤 등의 락톤, 예를 들어 아크릴옥시-노보난-부티로락톤 등일 수 있다.

[0014] 본 발명의 포토레지스트는 하나 이상의 포토애시드 발생제 화합물(PAG)을 함유할 수 있는 광활성 성분을 포함할 것이다. 본 발명의 레지스트에 사용하기에 바람직한 PAG는 요오도늄 및 설포늄 화합물을 포함한 오늄 염 화합물; 이미도설포네이트 화합물, N-설포닐옥시이미드 화합물과 같은 비이온성 PAG; α,α-메틸렌디설폰, 디설폰하이드라진 및 디설포닐아민 염을 포함한 디아조설포닐 화합물 및 다른 설폰 PAG; 니트로벤질 화합물, 할로겐화, 특히 불소화 비이온성 PAG를 포함한다.

[0015] 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 고해상 릴리프 이미지를 형성하는 방법을 포함하여, 릴리프 이미지를 형성하는 방법을 포함한다. 이 방법에서, 바람직하게 본 발명의 레지스트 코팅층은 단파장 조사선, 특히 서브-200 nm 조사선, 특히 193 nm 조사선의 파장으로 이미지화된다. 본 발명은 또한 본 발명의 포토레지스트 및 릴리프 이미지가 코팅된 마이크로일레트로닉 웨이퍼(microelectronic wafer)와 같은 기판을 포함하는 제품을 포함한다. 본 발명은 또한 이러한 제품을 제조하는 방법을 제공한다. 또 다른 측면으로, 본 방명은 본 원에 개시된 수지의 블렌드를 제공한다.

[0016] 본 발명의 다른 측면이 이후 기술된다.

발명의 구성 및 작용

[0017] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 1) 광활성 성분; 및 2) i) 헤테로 치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 포함하

는 제 1 수지 및 ii) 가교화 그룹 또는 폴리머 사슬 또는 세그먼트를 포함하며 제 1 수지와 상이한 제 2 수지를 함유하는 수지 성분을 보유한 신규 포지티브 포토레지스트 조성물이 제공된다. 바람직하게, 본 발명의 제 1 및 제 2 수지중 하나 또는 둘 모두는 헤테로 치환된 카보사이클릭 아릴 그룹이외의 방향족 그룹을 실질적으로 갖지 않는다.

[0018] *제 1 수지 블렌드 멤버*:

[0019] 상술된 바와 같이, 본 발명의 레지스트 및 블렌드의 제 1 수지는 헤테로-치환된(특히 하이드록시 및 티오) 카보사이클릭 아릴 부분, 예를 들어 하이드록시 나프틸 그룹을 포함한다.

[0020] 본 원에서 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.

[0021] 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.

[0022] 수지에 도입하기에 바람직한 치환된 카보사이클릭 아릴 단위는 하나 이상의 하이드록시(-OH), 티오(-SH), 알콜(예를 들어 하이드록시C_{1-6} 알킬), 티오알킬(예를 들어, HSC_{1-6} 알킬), 알카노일(예를 들어 포르밀 또는 아실과 같은 C_{1-6} 알카노일), 알킬설파이드, 예를 들어 C_{1-6} 알킬설파이드, 카복실레이트(C_{1-12} 에스테르 포함), C_{1-8} 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 $-CH_2OH$ 또는 $-CH_2SH$의 환 치환체 또는 다른 일차 하이드록시 또는 티오 알킬인 것이 또한 바람직하다.

[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 헤테로

알리사이클릭 환 원자(전형적으로 두개의 인접한 환 원자)를 가진다. 중합하여 본 발명의 제 1 수지를 형성할 수 있는 적합한 헤테로알리사이클릭 모노머는 후술된다. 이러한 헤테로알리사이클릭 그룹은 또한 Barclay 등에 의한 미국 특허 제 6,680,159호에 기술되었다.

[0028] *제 2 수지 블렌드 멤버*:

[0029] 본 발명의 레지스트 및 블렌드의 제 2 수지는 폴리머 사슬 또는 부위 사이에 가교화를 제공하는 하나 이상의 작용기를 함유한다. 예를 들어, 본 발명의 폴리머는 폴리머 사슬 사이에서 가교화될 수 있는 알콜, 알데하이드, 에스테르, 알케닐 그룹, 케톤, 아민, 티올, 설파이드 등의 가교화 형태의 하나 이상의 그룹을 포함할 수 있다. 가교화 형태의 상기 그룹은 당업자들에게 자명하다. 예를 들어, 하이드록시 그룹은 에테르, 에스테르 등으로 존재할 수 있다. 설파이드는 티오에테르로 존재할 수 있다. 아민은 고차 아민, 예를 들어 삼차 아민으로 존재할 수 있다.

[0030] 따라서, 제 2 수지가 포토레지스트 조성물로 제제화되는 경우, 이는 가교화 형태, 즉 각각 동일하거나 상이한 반복 단위를 가지는 두개의 연장(예를 들어 적어도 30, 40 또는 50개를 초과한 반복 단위, 보다 전형적으로 100, 200 또는 300개를 초과한 반복 단위)의 폴리머 사슬이 결합을 통해 또는 직접적으로 연결되어(예를 들어, 1, 2 내지디 약 5, 10, 15, 20, 25 또는 30개 이상의 원자) 두 사슬 사이에 공유 결합을 형성하는 형태이다.

[0031] 가교화는 두 폴리머 부위 또는 사슬의 직접 결합에 의해, 또는 다중 폴리머 부위 또는 사슬을 연결할 수 있는 별도의 가교화 성분을 사용하여 가교된다.

[0032] 예를 들어, 적합한 가교화제 성분은 호모- 및 헤테로이작용성 가교화제, 예컨대 불포화 화합물, 이를테면 알데하이드 및 다른 카보닐 화합물, 및 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 가지는 화합물을 포함한다. 보다 특히, 바람직한 가교화제 성분은 비닐 에테르 및 비스-말레이미드 화합물을 포함한다. 구체적으로, 비닐 에테르 화합물, 특히 비스-비닐 에테르 가교화제, 예컨대 1,4-부탄디비닐 에테르, 1,6-헥산디비닐 에테르, 1,4-사이클로헥산 디메탄올 디비닐 에테르, 비스-비닐에테르-에탄 에테르 등이 바람직하다. 이러한 비닐 에테르는 적합하게는 하이드록시 또는 카복시 부분을 가지는 폴리머, 예를 들어 페놀 단위를 함유하는 폴리머를 결합시키기 위해 사용된다.

[0033] 본 발명의 블렌드의 제 2 수지는 가교화 그룹 및 산 불안정성 그룹 이외이 다른 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 블렌드의 제 2 수지는 가교화 반응성일 수 있으나, 다른 폴리머 사슬과 결합하지 않고 존재하는 단위를 함유할 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리머는 사이클릭 올레핀(노보넨 화합물) 또는 아다만틸 아크릴레이트과 같은 알리사이클릭 아크릴레이트의 반응으로 제공될 수 있는 바와 같은 아다만틸 또는 다른 비사이클릭 그룹, 아크릴산, 메타크릴산 등의 반응으로 제공될 수 있는 바와 같은 산 단위를 함유할 수 있다. 다른 바람직한 폴리머 단위는 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴의 반응에 의해, 또는 시아노 치환된 중합 알리사이클릭 그룹, 예를 들어 아다만틸 환의 시아노 치환된 중합 아다만틸 아크릴레이트에 의해 제공될 수 있는 바와 같은 니트릴 단위를 포함한다.

[0034] *수지 성분(제 1 및 제 2 수지)*:

[0035] 상술된 바와 같이, 제 1 및 제 2 수지의 적어도 하나는 레지스트 코팅층의 노광 및 비노광 영역 간에 충분한 용해도 차를 제공할 수 있는 포토애시드-불안정성 에스테르 또는 아세탈 그룹과 같은 포토애시드-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, 본원에서 아크릴레이트 그룹 또는 화합물은 메타크릴레이트 화합물과 같은 치환된 아크릴레이트 화합물을 포함한다.

[0036] 제 1 및 제 2 수지에서, 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, 폴리머가 폴리머 및 광활성 성분(특히 하나 이상의 포토애시드 발생제)을 함유하는 포토레지스트내로 제제화되는 경우, 알리사이클릭 그룹은 포토레지스트의 코팅층이 활성화 조사선(예: 193 nm)에 노광시 발생되는 산에 노출되고 전형적으로 후-노광 열처리(예: 90, 100 또는 110 ℃에서 0.5, 1 분 또는 그 이상)시에 폴리머로부터 절단되거나 절단될 수 있다(즉, 폴리머에 대한 공유 결합이 절단된다).

[0037] 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_{1-6} 알킬에 의해 치환될 수 있으며, 따라서 메타크릴레이트를 포함한다.

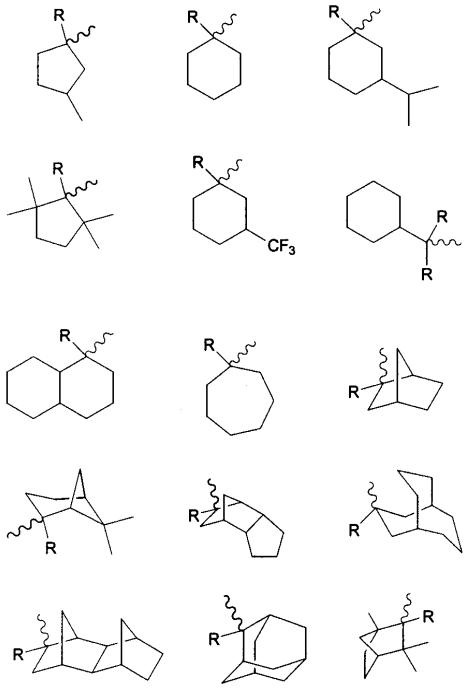
[0038] 포지티브-작용성 포토레지스트에 사용하는 경우, t-부틸 에스테르, 또는 삼급 알리사이클릭 그룹을 함유하는 에스테르와 같은 포토애시드-불안정성 에스테르 그룹을 가지는 제 1 및 제 2 수지가 종종 바람직하다. 이러한 포토애시드-불안정성 에스테르는 탄소 알리사이클릭, 헤테로알리사이클릭 또는 다른 폴리머 단위(예를 들어 이 경우 포토애시드-불안정성 그룹은 식 -C(=O)OR(여기에서, R은 t-부틸 또는 다른 비환식 알킬 그룹, 또는 삼급 알리사이클릭 그룹이다)를 가지며, 폴리머 단위에 직접 결합된다)로부터 직접 펜던트될 수 있거나, 에스테르 부분은 예를 들어 임의로 알킬렌 결합에 의해 헤테로알리사이클릭 또는 탄소 알리사이클릭 폴리머 단위로부터 떨어져 위치할 수 있다(예: $-(CH_2)_{1-8}C(=O)OR$, 여기에서 R은 t-부틸 또는 다른 비환식 알킬 그룹 또는 삼급 알리사이클릭 그룹이다).

[0039] 바람직한 포토애시드-불안정성 삼급 알리사이클릭 탄화수소 에스테르 부분은 아다만틸, 에틸펜실 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.

[0040] 본 발명에 따른 폴리머의 포토애시드 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.

[0041] 보다 특히, 포토애시드 불안정성 에스테르 그룹의 바람직한 알리사이클릭 그룹은 분자 부피가 적어도 약 125 또는 약 130 $Å^3$, 보다 바람직하게는 적어도 약 135, 140, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195 또는 200 $Å^3$일 것이다. 약 220 또는 250 $Å^3$ 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.

[0042] 포토애시드-불안정성 단위의 특히 바람직한 삼급 알리사이클릭 그룹은 하기의 것을 포함한다:



[0043]

[0044] 상기 식에서,

[0045] 파선은 에스테르 그룹의 카복실 산소에 대한 결합을 나타내며,

[0046] R은 적합하게는 임의로 치환된 알킬, 특히 메틸, 에틸 등과 같은 C_{1-8}알킬을 나타낸다.

[0047] 본 발명의 레지스트에 사용된 제 1 및 제 2 수지는 또한 상이한 포토애시드-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 포토애시드에 불안정한 다른 작용기, 예를 들어 아세탈, 케탈 및/또는 에테르를 함유할 수 있다.

[0048] 어느 경우에서나, 포지티브-작용성 레지스트의 사용을 위해, 본 발명의 폴리머는 바람직하게는 포토애시드-불안정성 그룹을 가지는 하나 이상의 반복 단위를 포함한다. 포토애시드 불안정성 그룹(들)이 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹 이외의 폴리머 단위 성분인 것이 일반적으로 바람직하다.

[0049] 상기 논의된 바와 같이, 본 발명의 블렌드의 바람직한 제 1 및 제 2 수지는 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.

[0050] 상기 논의된 바와 같이, 제 1 및 제 2 수지에 대해, 예를 들어 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 중합하여 제공될 수 있거나, 시아노 부위, 특히 시아노아다만틸 아크릴레이트(시아노 그룹이 아다만틸 환의 치환체인 경우)를 포함하는 아크릴레이트 그룹과 같이 시아노 치환된 다른 그룹에 의해 제공될 수 있는 시아노 부분을 포함하는 반복 단위가 또한 적합하다.

[0051] 본 발명의 블렌드의 바람직한 제 1 및 제 2 수지는 2, 3, 4 또는 5개의 상이한 반복 단위를 함유하며, 즉 코폴리머, 터폴리머, 테트라폴리머 및 펜타폴리머가 바람직하다. 적합하게, 수지 반복 단위의 하나 이상은 본 원에 개시된 알리사이클릭 그룹을 포함한다.

[0052] 상술된 바와 같이, 본 발명의 블렌드의 수지는 바람직하게는 193 nm에서 이미지화되는 포토레지스트에 사용되며, 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위 이외에 임의의 페닐 또는 또는 다른 방향족 그룹을 적어도 실질적으로 함유하지 않을 것이다. 예를 들어, 제 1 및 제 2 수지인 이러한 바람직한 수지는 예를 들어 하이드록시나프틸과 같은 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위 이외의 방향족 그룹을 약 5 몰% 미만, 보다 바람직하게는 약 2, 1 또는 0.5 몰%로 함유한다.

[0053] 언급된 바와 같이, 본 발명의 블렌드의 제 1 및 제 2 수지는 분자량이 적절히 달라질 수 있으며, 예를 들어 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.

[0054] 본 발명의 블렌드 또는 포토레지스트 조성물의 제 1 및 제 2 수지의 상대적인 양은 적절히 달라질 수 있다. 예를 들어, 제 1 및 제 2 수지는 10 대 90 내지 90 대 10, 보다 전형적으로 약 20 대 70 내지 약 70 대 30의 상대적인 중량비로 적절히 존재할 수 있다. 또한, 제 1:제 2 수지의 중량비가 40:60 내지 60:40인 것이 적합할 것이다. 적어도 특정의 레지스트 제제에 대해, 제 2 수지에 대해 중량 과량의 제 1 수지를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0055] 상기 언급된 바와 같이, 수지 단위를 포함하여 각종 그룹이 임의로 치환될 수 있다. 적합한 임의로 치환된 그룹은 하나 이상의 가능한 위치에서 하나 이상의 적합한 그룹, 예를 들어 할로겐(특히 F, Cl 또는 Br); C_{1-8} 알킬; C_{1-8} 알콕시; C_{2-8} 알케닐; C_{2-8} 알케닐 또는 알키닐; 페닐과 같은 아릴; 아실의 C_{1-6} 알카노일과 같은 알카노일 등에 의해 치환될 수 있다. 전형적으로, 치환 부위는 총 1, 2 또는 3개의 허용 위치에서 치환된다.

[0056] *블렌드 수지의 합성*:

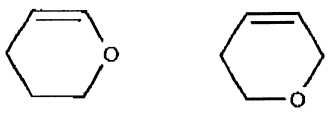
[0057] 본 발명의 레지스트의 블렌드 수지는 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 적합한 한 방법은, 예를 들면 상술된 각종 단위를 제공하도록 선택된 모노머를 래디칼 개시제의 존재하에 불활성 대기(예를 들어 N_2 또는 아르곤) 하에서, 및 약 70 ℃ 이상과 같은 승온(반응 온도는 반응 용매(용매가 사용된 경우)의 비점 및 사용한 특정 시약의 반응성에 따라 달라질 수 있다)에서 반응시키는 것과 같이, 자유 래디칼 중합을 포함할 수 있는 부가 반응이다. 적합한 반응 용매는 예를 들어 테트라하이드로푸란, 보다 적합하게는 할로겐화 용매, 이를테면 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 퍼설페이트가 또한 사용될 수 있다.

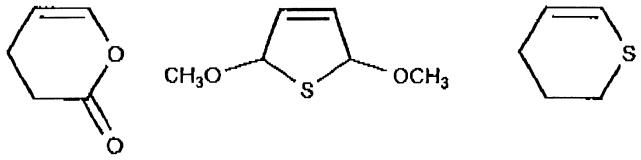
[0058] 바람직한 수지 합성은 이후 실시예에 기술되었다.

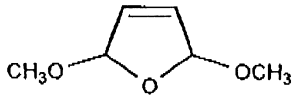
[0059] 블렌드의 제 1 수지에 대해, 비닐 치환체를 가지는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위가 본 발명의 제 1 수지를 형성하는데 바람직한 시약이다.

[0060] 본 발명의 폴리머를 제공하기 위해 반응시킬 수 있는 다른 모노머는 당업자들이 알 수 있다. 예를 들어, 포토애시드-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.

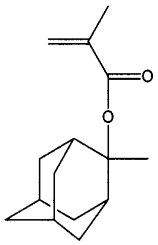
[0061] 중합하여 본 발명의 블렌드의 제 1 수지 및 제 2 수지 둘다를 제공할 수 있는 일부 적합한 비닐(엔도사이클릭 이중 결합) 헤테로사이클릭 모노머는 다음의 것을 포함한다:

[0062] 

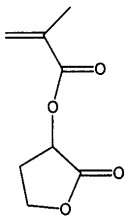
[0063] 

[0064] 

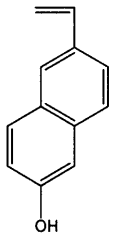
[0065] 중합하여 본 발명의 블렌드 및 포토레지스트의 제 1 수지를 형성할 수 있는 일부 특히 적합한 그룹은 다음의 것을 포함한다:

[0066] 

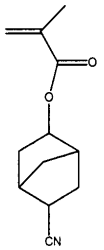
[0067] 2-메틸아크릴산 2-메틸아다만틸-2-일 에스테르(MAMA)

[0068] 

[0069] 2-메틸아크릴산 2-옥소-테트라하이드로푸란-3-일 에스테르(알파-GBLMA)

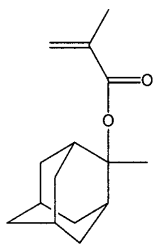
[0070] 

[0071] 6-하이드록시-2-비닐 나프탈렌(HVN)

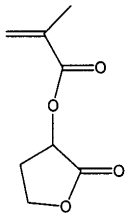
[0072] 

[0073] 2-메틸아크릴산 5-시아노비사이클로[2.2.1]헵트-2-일 에스테르(CNNMA)

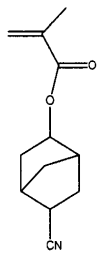
[0074] 중합하여 본 발명의 블렌드 및 포토레지스트의 제 2 수지를 형성할 수 있는 일부 특히 적합한 그룹은 다음의 것을 포함한다:

[0075] 

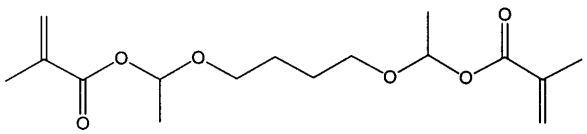
[0076] 2-메틸아크릴산 2-메틸아다만틸-2-일 에스테르(MAMA)

[0077] 

[0078] 2-메틸아크릴산 2-옥소-테트라하이드로푸란-3-일 에스테르(알파-GBLMA)

[0079] 

[0080] 2-메틸아크릴산 5-시아노비사이클로[2.2.1]헵트-2-일 에스테르(CNNMA)

[0081] 

[0082] 2-메틸아크릴산 1-{4-[1-(2-메틸아크릴로일옥시)에톡시]부톡시}에틸 에스테르(BDADMA)

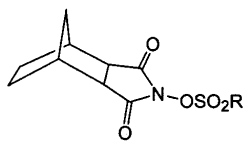
[0083] *포토레지스트 조성물*:

[0084] 화학적 증폭형 포지티브-작용성 포토레지스트 제제에 사용되는 본 발명의 수지 블렌드는 목적하는 레지스트 릴리프 이미지를 형성할 수 있기에 충분한 양의 광발생(photogenerated) 산 불안정성 에스테르 그룹을 함유한다. 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.

[0085] 본 발명의 포토레지스트는 일반적으로 광활성 성분, 및 상기 언급된 수지 블렌드를 가지는 수지 바인더 성분을 포함한다.

[0086] 수지 성분은 레지스트의 코팅층이 수성 알칼리 현상액으로 현상될 수 있도록 하기에 충분한 양으로 사용되어야 한다.

[0087] 본 발명의 레지스트 조성물은 또한 적합하게는 활성화 조사선에 노광시 레지스트의 코팅층에 잠상을 제공하기에 충분한 양으로 사용되는 하나 이상의 포토애시드 발생제(즉, "PAG")를 함유한다. 193 및 248 nm에서 이미지화하기에 바람직한 PAG는 하기 일반식의 화합물과 같은 이미도설포네이트를 포함한다:

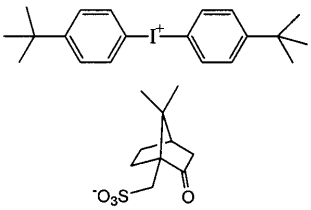
[0088] 

[0089] 상기 식에서,

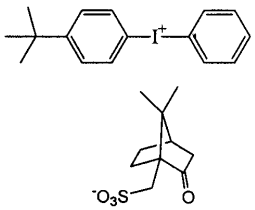
[0090] R은 캄포, 아다만탄, 알킬(예: C_{1-12} 알킬) 및 퍼플루오로(C_{1-12} 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬이며, 특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노난설포네이트 등이다. 특히 바람직한 PAG 는 N-[(퍼플루오로옥탄설포닐)옥시]-5-노보넨-2,3-디카복스이미드이다.

[0091] 설포네이트 화합물, 특히 설포네이트 염이 또한 적합한 PAG이다. 193 및 248 nm 이미지화에 적합한 두 제제는 하기 PAG 1 및 2이다:

1



2



[0092]

[0093] 상기와 같은 설포네이트 화합물은 상기 PAG 1의 합성이 설명되어 있는 유럽 특허 출원 제 96118111.2 호(공개번호 0783136)에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0094] 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.

[0095] 상기 언급된 설포네이트 음이온, 특히 퍼플루오로알킬 설포네이트, 예를 들어 퍼플루오로부탄 설포네이트와 같은 음이온과 복합화된 트리페닐 설포늄 PAG가 또한 바람직하다.

[0096] 다른 공지된 PAG가 또한 본 발명의 레지스트에 사용될 수 있다. 특히, 193 nm 이미지화의 경우, 투명도를 높이기 위하여 방향족 그룹, 예를 들어 상기 언급된 이미도설포네이트를 함유하지 않는 PAG가 바람직하다.

[0097] 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 이미지화되는 레지스트의 경우, 바람직한 첨가 염기는 테트라부틸암모늄 하이드록사이드의 락테이트 염뿐 아니라 트리이소프로판올, 디아자바이사이클로운데센 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.

[0098] 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.

[0099] 본 발명의 레지스트는 당업자들에 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 및 광활성 성분은 필름 코팅층을 제공하고 양질의 잠상 및 릴리프 이미지를 형성하기에 충분한 양으로 존재하여야 한다.

[0100] 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, 스피너 속도 및 스피닝에 필요한 시간에 기초해 목적하는 필름 두께를 제공하도록 조정될 수 있다.

[0101] 본 발명의 레지스트 조성물은 적합하게는 포토레지스트에 의한 코팅을 포함한 프로세스에 통상적으로 사용되는 기판에 적용된다. 예를 들어, 조성물은 마이크로프로세서 및 다른 집적회로 소자를 제조하기 위해 실리콘 웨이퍼, 또는 이산화규소로 코팅된 실리콘 웨이퍼상에 도포될 수 있다. 알루미늄-알루미늄 옥사이드, 갈륨 아르세나이드, 세라믹, 석영, 구리, 유리 기판 등이 또한 적절히 사용된다.

[0102] 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/㎠이다.

[0103] 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.

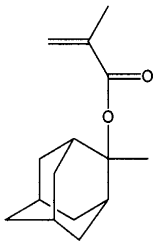
[0104] 노광후, 조성물의 필름층을 바람직하게는 약 70 내지 약 160 ℃의 온도 범위에서 베이킹한다. 그후, 필름을 현상한다. 극석 현상액, 바람직하게는 수성 기제 현상액, 예를 들어 테트라알킬 암모늄 하이드록사이드 용액, 바람직하게는 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드와 같은 사급 수산화암모늄 용액; 에틸 아민, n-프로필 아민, 디에틸 아민, 디-n-프로필 아민, 트리에틸 아민 또는 메틸디에틸 아민과 같은 여러 아민 용액; 디에탄올 아민 또는 트리에탄올 아민과 같은 알콜 아민; 피롤, 피리딘과 같은 사이클릭 아민 등을 사용하여 노광된 레지스트 필름을 포지티브 작용성으로 만든다. 일반적으로, 현상은 당 업계에 알려진 방법에 따라 수행된다.

[0105] 기판상의 포토레지스트 코팅을 현상한 다음, 예를 들어 레지스트가 벗겨진 기판 영역을 당 업계에 공지된 방법에 따라 화학적으로 에칭(etching)하거나 플레이팅(plating)함으로써 현상된 기판을 레지스트가 벗겨진 기판 영역상에서 선택적으로 처리할 수 있다. 마이크로일렉트로닉 기판, 예를 들어 이산화규소 웨이퍼를 제조하는 경우, 적합한 에칭제로는 가스 에칭제, 예를 들면 플라즈마 스트림으로서 적용되는 Cl_2 또는 CF_4/CHF_3 에칭제와 같은 염소 또는 불소-기제 에칭제 등의 할로겐 플라즈마 에칭제가 포함된다. 이러한 처리후, 레지스트를 공지된 스트립핑 방법을 이용하여 처리된 기판으로부터 제거할 수 있다.

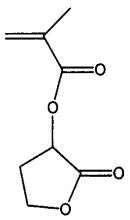
[0106] 본 원에 언급된 모든 문헌은 본 원에 참조하기 위하여 인용되었다. 하기 비제한적인 실시예가 본 발명을 설명한다.

[0107] 일반적인 코멘트:

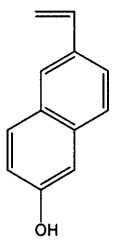
[0108] 이후 실시예에서, 하기 모노머 및 폴리머 단위가 사용되며, 도시된 단위 바로 밑에 기입된 바와 같이 그룹을 나타내는 약칭으로 표시된다.

[0109] 

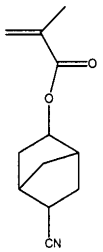
[0110] 2-메틸아크릴산 2-메틸아다만틸-2-일 에스테르(MAMA)

[0111] 

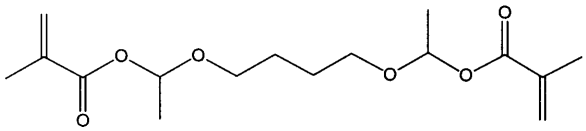
[0112] 2-메틸아크릴산 2-옥소-테트라하이드로푸란-3-일 에스테르(알파-GBLMA)

[0113] 

[0114] 6-하이드록시-2-비닐 나프탈렌(HVN)

[0115] 

[0116] 2-메틸아크릴산 5-시아노비사이클로[2.2.1]헵트-2-일 에스테르(CNNMA)

[0117] 

[0118] 2-메틸아크릴산 1-{4-[1-(2-메틸아크릴로일옥시)에톡시]부톡시}에틸 에스테르(BDADMA)

[0119] **실시예 1: 6-하이드록시-2-비닐나프탈렌(HVN)의 합성**

[0120] 6-하이드록시-2-나프트알데하이드로부터 출발하여 세개의 반응 단계로 6-하이드록시-2-비닐나프탈렌(HVN)을 합성하였다. 제 1 단계에서, 6-하이드록시-2-나프트알데하이드(HNAL)를 에틸 비닐 에테르로 보호하여 6-(1-에톡시 에톡시)-2-나프트알데하이드(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.

[0121] 6-(1-에톡시 에톡시)-2-나프트알데하이드.

[0122] 자석 교반기, 부가 깔때기 및 환류 컨덴서가 장착된 500 ㎖ 삼목 플라스크에 HNAL 25 g(0.1462 몰) 및 에틸 아세테이트 300 ㎖를 도입하였다. 실온에서 3 시간동안 교반한 후에도 6-하이드록시-2-나프트알데하이드는 완전히 용해되지 않았다. 여기에 PPTS 3.30 g(0.0131 몰)을 가하고, 용액 혼합물을 70 ℃로 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_2Cl_2)에 의해 정제하여 순수한 6-(1-에톡시 에톡시)-2-나프트알데하이드 26 g(수율: 73%)을 수득하였다.

[0123] 6-(1-에톡시 에톡시)-2-비닐나프탈렌.

[0124] 오버헤드(overhead) 자석 교반기가 장착된 1 ℓ 삼목 플라스크에 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드 45 g(0.126 몰)을 질소 분위기하에 가하였다. 여기에 무수 THF 300 ㎖ 및 포타슘 t-부톡사이드 16.02 g(0.1428 몰)을 가하였다. 1 시간동안 교반한 후, THF 50 ㎖에 용해시킨 6-(1-에톡시 에톡시)-2-나프트알데하이드 20 g(0.0819 몰)을 캐뉼라를 사용해서 적가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 밤새 교반한 후, 탈이온수(200 ㎖)를 시린지를 통해 가하고, 상을 분리하였다. 수성상을 에테르(2 ×100 ㎖)로 추출하고, 추출물을 합해 $MgSO_4$ 상에서 건조시켰다. 여과 및 농축후, 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산/CH_2Cl_2 40/60 ~ 10/90)에 의해 정제하여 순수한 6-(1-에톡시 에톡시)-2-비닐나프탈렌 19.12 g(수율: 96%)을 수득하였다.

[0125] 6-하이드록시-2-비닐나프탈렌.

[0126] 6-(1-에톡시 에톡시)-2-비닐나프탈렌 18 g(0.0743 몰)을 에탄올 80 ㎖에 용해시켰다. 여기에 피리디늄 p-톨루엔설포네이트 1.6 g(0.0064 몰)을 가하였다. 반응 혼합물을 50 ℃에서 교반하였다. 3 시간후, TLC 분석(실리카, CH_2Cl_2)으로 반응이 종료되었음을 확인하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 용매를 감압하에서 제거하였다. 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, CH_2Cl_2)에 의해 정제하여 순수한 6-하이드록시-2-비닐나프

탈렌 11.15 g(수율: 62%)을 수득하였다.

[0127] **실시예 2**:

[0128] 2-메틸-아크릴산 1-{4-[1-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에톡시]-부톡시}-에틸 에스테르(BDADMA)의 합성

[0129] 1L 플라스크에서, 21.33 g의 (4-비닐옥시-부톡시)-에탄(0.15 mol) 및 34.44 g의 메타크릴산을 500 g의 메틸렌 클로라이드와 혼합하였다. 여기에 3.8 g의 피리디늄 *p*-톨루엔설포네이트(0.03 mol)를 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 질소 분위기하에 교반하였다. 5 시간 교반후, 반응 혼합물을 반포화 염수로 2회 세척하고, $MgSO_4$상에서 건조시켰다. 용매 증발후, 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산/CH_2Cl_2 혼합물)에 의해 정제하여 26 g의 순수한 2-메틸-아크릴산 1-{4-[1-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에톡시]-부톡시}-에틸 에스테르(BDADMA)(수율: 73%)를 수득하였다.

[0130] **실시예 3**:

[0131] MAMA/α-GBLMA/HVN 45/35/20 터폴리머 합성

[0132] 10.60 g의 2-메틸-아크릴산 2-메틸-아다만틸-2-일 에스테르(MAMA), 5.98 g의 2-메틸-아크릴산 2-옥소-테트라하이드로푸란-3-일 에스테르(α-GBLMA) 및 3.42 g의 6-하이드록시-2-비닐 나프탈렌(HVN)을 20 g의 테트라하이드로푸란(THF)에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 혼합물을 탈기시켰다. 1.16 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 10 g의 THF에 용해시키고, 질소 유입구 및 컨덴서가 장착된 150 mL 플라스크에 도입하였다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, V601 용액을 함유하는 반응기를 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시킨 다음, 모노머 용액을 0.222 mL/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 모노머 공급을 3 시간동안 수행하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 75 °C에서 1 시간동안 더 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(공급 3 시간과 교반 1 시간)후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 1L의 이소프로필 알콜에서 침전시켰다. 여과후, 폴리머를 50 °C, 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜 16.4 g의 코폴리머(Mw = 14,300 및 Mw/Mn = 1.8)를 수득하였다.

[0133] **실시예 4**:

[0134] MAMA/α-GBLMA/HVN 45/40/15 터폴리머 합성

[0135] 10.60 g의 MAMA, 6.84 g의 α-GBLMA 및 2.57 g의 HVN을 20 g의 THF에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 혼합물을 탈기시켰다. 1.16 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 10 g의 THF에 용해시키고, 질소 유입구 및 컨덴서가 장착된 150 mL 플라스크에 도입하였다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, V601 용액을 함유하는 반응기를 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시킨 다음, 모노머 용액을 0.222 mL/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 모노머 공급을 3 시간동안 수행하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 75 °C에서 1 시간동안 더 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(공급 3 시간과 교반 1 시간)후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 1L의 이소프로필 알콜에서 침전시켰다. 여과후, 폴리머를 50 °C, 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜 16.1 g의 코폴리머(Mw = 14,250 및 Mw/Mn = 1.9)를 수득하였다.

[0136] **실시예 5**:

[0137] MAMA/α-GBLMA/HVN 45/45/10 터폴리머 합성

[0138] 10.60 g의 MAMA, 7.69 g의 α-GBLMA 및 1.71 g의 HVN을 20 g의 THF에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 혼합물을 탈기시켰다. 1.16 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 10 g의 THF에 용해시키고, 질소 유입구 및 컨덴서가 장착된 150 mL 플라스크에 도입하였다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, V601 용액을 함유하는 반응기를 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시킨 다음, 모노머 용액을 0.222 mL/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 모노머 공급을 3 시간동안 수행하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 75 °C에서 1 시간

동안 더 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(공급 3 시간과 교반 1 시간)후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 1L의 이소프로필 알콜에서 침전시켰다. 여과후, 폴리머를 50 °C, 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜 16.9 g의 코폴리머(Mw = 14,040 및 Mw/Mn = 1.8)를 수득하였다.

[0139] **실시예 6:**

[0140] MAMA/α-GBLMA/HVN 40/45/15 터폴리머 합성

[0141] 9.57 g의 MAMA, 7.82 g의 α-GBLMA 및 2.61 g의 HVN을 20 g의 THF에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 혼합물을 탈기시켰다. 1.18 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 10 g의 THF에 용해시키고, 질소 유입구 및 컨덴서가 장착된 150 mL 플라스크에 도입하였다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, V601 용액을 함유하는 반응기를 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시킨 다음, 모노머 용액을 0.222 mL/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 모노머 공급을 3 시간동안 수행하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 75 °C에서 1 시간 동안 더 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(공급 3 시간과 교반 1 시간)후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 1L의 이소프로필 알콜에서 침전시켰다. 여과후, 폴리머를 50 °C, 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜 16.6 g의 코폴리머(Mw = 13,590 및 Mw/Mn = 1.8)를 수득하였다.

[0142] **실시예 7:**

[0143] MAMA/α-GBLMA/HVN 40/50/10 터폴리머 합성

[0144] 9.57 g의 MAMA, 8.69 g의 α-GBLMA 및 1.74 g의 HVN을 20 g의 THF에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 혼합물을 탈기시켰다. 1.18 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 10 g의 THF에 용해시키고, 질소 유입구 및 컨덴서가 장착된 150 mL 플라스크에 도입하였다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, V601 용액을 함유하는 반응기를 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시킨 다음, 모노머 용액을 0.222 mL/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 모노머 공급을 3 시간동안 수행하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 75 °C에서 1 시간 동안 더 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(공급 3 시간과 교반 1 시간)후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 1L의 이소프로필 알콜에서 침전시켰다. 여과후, 폴리머를 50 °C, 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜 16.1 g의 코폴리머(Mw = 13,120 및 Mw/Mn = 1.8)를 수득하였다.

[0145] **실시예 8:**

[0146] MAMA/α-GBLMA/HVN 35/45/20 터폴리머 합성

[0147] 8.51 g의 MAMA, 7.95 g의 α-GBLMA 및 3.53 g의 HVN을 20 g의 THF에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 혼합물을 탈기시켰다. 1.20 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 10 g의 THF에 용해시키고, 질소 유입구 및 컨덴서가 장착된 150 mL 플라스크에 도입하였다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, V601 용액을 함유하는 반응기를 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시킨 다음, 모노머 용액을 0.222 mL/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 모노머 공급을 3 시간동안 수행하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 75 °C에서 1 시간 동안 더 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(공급 3 시간과 교반 1 시간)후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 1L의 이소프로필 알콜에서 침전시켰다. 여과후, 폴리머를 50 °C, 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜 17.4 g의 코폴리머(Mw = 14,540 및 Mw/Mn = 1.9)를 수득하였다.

[0148] **실시예 9:**

[0149] MAMA/α-GBLMA/HVN 35/50/15 터폴리머 합성

[0150] 8.51 g의 MAMA, 8.83 g의 α-GBLMA 및 2.65 g의 HVN을 20 g의 THF에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 혼합물을 탈기시켰다. 1.20 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 10 g의 THF에 용해시키고, 질소 유입구 및 컨덴서가 장착된 150 mL 플라스크에 도입하였다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, V601 용액

을 함유하는 반응기를 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시킨 다음, 모노머 용액을 0.222 mL/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 모노머 공급을 3 시간동안 수행하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 75 °C에서 1 시간동안 더 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(공급 3 시간과 교반 1 시간)후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 1L의 이소프로필 알콜에서 침전시켰다. 여과후, 폴리머를 50 °C, 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜 15.9 g의 코폴리머(Mw = 14,040 및 Mw/Mn = 1.9)를 수득하였다.

[0151] **실시예 10**:

[0152] MAMA/α-GBLMA/HVN 35/55/10 터폴리머 합성

[0153] 8.51 g의 MAMA, 9.72 g의 α-GBLMA 및 1.77 g의 HVN을 20 g의 THF에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 혼합물을 탈기시켰다. 1.20 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 10 g의 THF에 용해시키고, 질소 유입구 및 컨덴서가 장착된 150 mL 플라스크에 도입하였다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, V601 용액을 함유하는 반응기를 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시킨 다음, 모노머 용액을 0.222 mL/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 모노머 공급을 3 시간동안 수행하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 75 °C에서 1 시간동안 더 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(공급 3 시간과 교반 1 시간)후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 1L의 이소프로필 알콜에서 침전시켰다. 여과후, 폴리머를 50 °C, 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜 16.0 g의 코폴리머(Mw = 13,990 및 Mw/Mn = 1.9)를 수득하였다.

[0154] **실시예 11**:

[0155] MAMA/α-GBLMA/CNNMA/BDADMA 40/40/10/10 터폴리머 합성

[0156] 17.54 g의 MAMA, 12.74 g의 α-GBLMA, 3.84 g의 2-메틸-아크릴산 5-시아노-비사이클로[2.2.1]헵트-2-일 에스테르(CNNMA) 및 5.88 g의 2-메틸-아크릴산 1-{4-1-(2-메틸-아크릴로일옥시)에톡시]부톡시}에틸 에스테르(BDADMA)를 40 g의 THF에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 혼합물을 탈기시켰다. 3.02 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 20 g의 THF에 용해시키고, 질소 유입구 및 컨덴서가 장착된 250 mL 플라스크에 도입하였다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, V601 용액을 함유하는 반응기를 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시킨 다음, 모노머 용액을 0.444 mL/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 모노머 공급을 3 시간동안 수행하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 75 °C에서 1 시간동안 더 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(공급 3 시간과 교반 1 시간)후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 1L의 이소프로필 알콜에서 침전시켰다. 여과후, 폴리머를 50 °C, 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜 33.4 g의 코폴리머(Mw = 10,990 및 Mw/Mn = 2.1)를 수득하였다.

[0157] **실시예 12**:

[0158] MAMA/α-GBLMA/CNNMA/BDADMA 36/36/18/10 터폴리머 합성

[0159] 15.77 g의 MAMA, 11.45 g의 α-GBLMA, 6.95 g의 CNNMA 및 5.88 g의 BDADMA를 40 g의 THF에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 혼합물을 탈기시켰다. 3.01 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 20 g의 THF에 용해시키고, 질소 유입구 및 컨덴서가 장착된 250 mL 플라스크에 도입하였다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, V601 용액을 함유하는 반응기를 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시킨 다음, 모노머 용액을 0.444 mL/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 모노머 공급을 3 시간동안 수행하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 75 °C에서 1 시간동안 더 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(공급 3 시간과 교반 1 시간)후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 1L의 이소프로필 알콜에서 침전시켰다. 여과후, 폴리머를 50 °C, 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜 33.4 g의 코폴리머(Mw = 10,720 및 Mw/Mn = 2.0)를 수득하였다.

[0160] **실시예 13**:

[0161] MAMA/α-GBLMA/CNNMA/BDADMA 32/32/26/10 터폴리머 합성

[0162] 14.00 g의 MAMA, 10.17 g의 α-GBLMA, 9.96 g의 CNNMA 및 5.87 g의 BDADMA를 40 g의 THF에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 혼합물을 탈기시켰다. 3.01 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 20 g의 THF에 용해시키고, 질소 유입구 및 컨덴서가 장착된 250 mL 플라스크에 도입하였다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, V601 용액을 함유하는 반응기를 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시킨 다음, 모노머 용액을 0.444 mL/분의 속도로 반응기에 공급하였다. 모노머 공급을 3 시간동안 수행하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 75 °C에서 1 시간동안 더 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(공급 3 시간과 교반 1 시간)후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 1L의 이소프로필 알콜에서 침전시켰다. 여과후, 폴리머를 50 °C, 진공 오븐에서 48 시간동안 건조시켜 33.4 g의 코폴리머(Mw = 10,800 및 Mw/Mn = 2.1)를 수득하였다.

[0163] **실시예 14**:

[0164] 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)

[0165] 1.66 g의 HVN, 4.29 g의 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트(MADA), 4.05 g의 아크릴옥시-노보난-부티로락톤(NLA) 및 0.2242 g의 V601(디메틸-2,2-아조디이소부티레이트)를 30 mL의 THF에 용해시켰다. 질소를 20 분간 버블링하여 탈기시킨 후, 75 °C로 유지되는 오일조에 위치시켜 중합을 개시시켰다. 12 시간 중합후, 중합 혼합물을 80/20 v/v 헥산/이소프로판올 혼합물에서 침전시켰다. 50/50 v/v 헥산/이소프로판올 혼합물에서 이차 침전을 수행하였다. 여과후, 다소 황색을 띠는 분말을 수득하고, 50 °C, 진공 오븐에서 밤새 건조시켜 9 g의 HVN/MADA/NLA 터폴리머(수율: 90%)를 수득하였다.

[0166] 유사한 방법을 이용하여 다른 코폴리머를 제조하고, 결과를 하기 표에 요약하여 나타내었다. MVN은 2-비닐-6-메톡시나프탈렌이다. EEMA는 1-에톡시 에틸 메타크릴레이트이다. EEA는 1-에톡시 에틸 아크릴레이트이다.

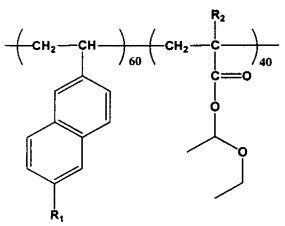
[0167]

코폴리머	조성	수율	Mw	Mw/Mn	193 nm에서 OD
VN/EEMA	60/40	62%	9,160	1.39	3.8
MVN/EEMA	60/40	76%	12,114	1.62	-
HVN/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

[0168] **실시예 15:**

[0169] 2-비닐나프탈렌(VN)이 60 몰%인 1-에톡시 에틸 메타크릴레이트(EEMA)와 VN의 코폴리머를 제조하였다. 이 코폴리머를 Si 웨이퍼상에 스핀 코팅하고, 옥사이드 에칭 조건(C_4F_8/Ar/CO/O_2; 1,500 W; 45 mT)하에 60 초간 에칭한 후, 표면 거칠기를 원자간력 현미경기술(AFM)을 이용하여 측정하였다. 이 코폴리머는 5.46 nm의 rms 거칠기(Rq)를 나타내었다.

[0170] 그후, 하기 성분을 사용하여 추가의 폴리머 그룹을 제조하고, 옥사이드 에칭 조건하에서 에칭후 표면 거칠기를 조사하였다.

[0171] 

VN/EEMA: R_1 = H 및 R_2 = CH_3
MVN/EEMA: R_1 = OCH_3 및 R_2 = CH_3
HVN/EEMA: R_1 = OH 및 R_2 = CH_3
HVN/EEA: R_1= 및 R_2 = H

발명의 효과

[0172] **실시예 16:**

[0173] 포토레지스트 제조 및 리소그래피 처리

[0174] 하기 성분들을 기재된 양으로 혼합하여 본 발명의 포토레지스트 조성물을 제조하였다(여기에서, 양은 고체(용매를 제외한 모든 성분)의 중량 퍼센트로 나타내어지며, 포토레지스트 조성물은 8.2 중량% 고체(나머지는 에틸 락테이트 및 용매)로 제제화된다).

[0175] 폴리머: 60% MAMA/ α-GBLMA/CNNMA/BDADMA(36/36/18/10)

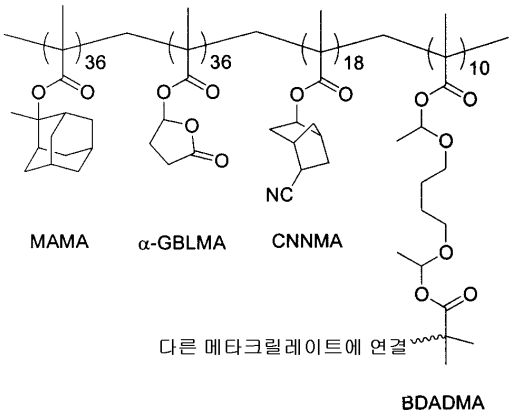
[0176] 40% MAMA/ α-GBLMA/HVN

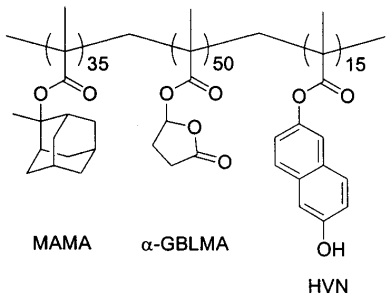
[0177] PAG: 5% t-부틸(페닐트리메틸렌)설포늄-퍼플루오로부틸설포네이트 염

[0178] 염기: 0.2% 디에틸도세닐아미드

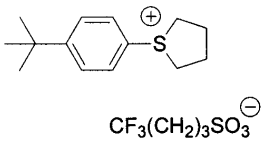
[0179] 0.315% n-알릴-카프로락톤

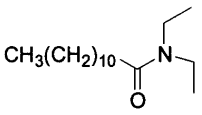
[0180] 용매: 에틸 락테이트

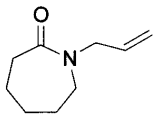




[0181]







[0182] 제제화된 레지스트 조성물을 가교화된 유기 반사방지층위의 실리콘 웨이퍼상에 스핀 코팅하고, 도포된 포토레지스트층을 110 ℃에서 90 초간 진공 열판을 통해 소프트베이킹하여 210 nm의 건조층 두께를 제공하였다. 레지스트 코팅층을 193 nm에서 포토마스크를 통해 34.0 mJ/cm^2 용량(노광: ASML/1100; 조명: 0.75 NA, 085/0.55σ 환형; 마스크: 6% ATTPSM, 90 nm 1:1 L/S(BF) 및 트렌치(Trench)(DF))으로 노광하였다. 노광된 코팅층을 110 ℃에서 90 초동안 후노광 베이킹하였다. 그후, 이미지화된 레지스트층을 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액으로 처리하여 현상하였다.

[0183] 도 1a 및 1b는 현상된 이미지(라인 폭 90 nm)의 주사 전자현미경 사진을 나타낸다. 도면에서 보는 바와 같이 현상된 라인의 라인 에지 거칠기가 뛰어났다.

[0184] 상기 언급된 본 발명의 내용은 단지 설명만을 목적으로 하며, 이후 청구범위에 기술된 본 발명의 취지 또는 영

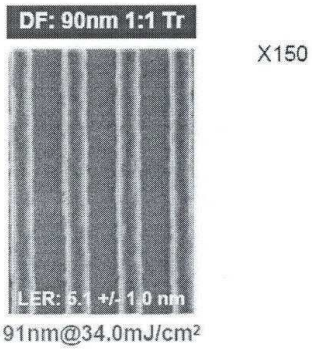
역을 벗어남이 없이 변형 및 수정될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1a 및 1b는 이후 실시예 16의 현상된 포토레지스트 이미지의 주사 전자현미경 사진(SEM)을 나타낸다.

도면

도면1a



도면1b

