(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
G03F 7/004

(11) 공개번호 특2003-0050737
(43) 공개일자 2003년06월25일

(21) 출원번호 10-2001-0081252
(22) 출원일자 2001년12월19일

(71) 출원인 삼성전자주식회사
경기도 수원시 팔달구 매탄3동 416번지

(72) 발명자 윤광섭
서울특별시중구인현동2가124-1

송기용
서울특별시송파구방이동89번지올림픽선수촌아파트117동1004호

최상준
서울특별시광진구구의3동223-1번지302호

우상균
경기도용인시수지읍삼성5차아파트523동1704호

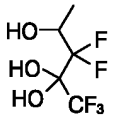
(74) 대리인 이영필
정상빈

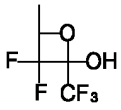
심사청구 : 있음

(54) 하이드레이트 구조를 가지는 플루오르 함유 감광성 폴리머및 이를 포함하는 레지스트 조성물

요약

하이드레이트 구조를 가지는 플루오르 함유 감광성 폴리머 및 이를 포함하는 레지스트 조성물에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 3,000 100,000의 중량 평균 분자량을 가지고, 다음 구조들 중에서 선택되는 어느 하나의 기(group)를 함유하는 반복 단위를 포함한다.





색인어

플루오르, 히드록시기, 하이드레이트 구조, 157nm

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

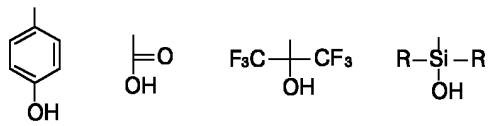
발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 감광성 폴리머 및 화학증폭형 레지스트 조성물에 관한 것으로, 특히 플루오르를 함유하는 감광성 폴리머 및 이를 포함하는 레지스트 조성물에 관한 것이다.

반도체 제조 공정이 복잡해지고 반도체 소자의 집적도가 증가함에 따라 미세한 패턴 형성이 요구된다. 더욱이, 반도체 소자의 용량이 1기가(Giga) 비트급 이상인 소자에 있어서, 디자인 룰이 0.1㎛ 이하인 패턴 사이즈가 요구되고, 그에 따라 기존의 KrF 엑시머 레이저(248nm)를 이용한 레지스트 재료를 사용하는 데 한계가 있다. 따라서, 새로운 에너지 노광원인 ArF 엑시머 레이저(193nm)를 이용한 리소그래피 기술이 등장하여 개발되었고 ArF 레지스트 조성물은 아크릴계 폴리머와, COMA (cycloolefin - maleic anhydride)계 두 가지가 중점적으로 연구되어 왔다.

최근, 패턴 사이즈를 더욱 줄이기 위하여 단파장을 발생시키는 F_2 (157nm) 엑시머 레이저를 이용하는 리소그래피에 대한 연구가 활발하다. 157nm의 단파장에서 기존의 KrF 또는 ArF용 레지스트들을 사용하면 이들의 투과도가 매우 낮아 157nm용 레지스트로 사용하기에 적합하지 않다. 따라서, 157nm용 레지스트를 제조하기 위하여 157nm에서 투명한 새로운 구조의 고분자가 요구된다. 현상액(developer)에 용해가 가능한 화학 성분의 구조는 화학식 1에 나타낸 바와 같이 페놀(phenol), 카르복시산(carboxylic acid), α-플루오로카본 치환된 알콜 (α-fluorocarbon substituted alcohol) 또는 히드록시실란(hydroxy silane) 구조를 가지는 것들이다.

화학식 1

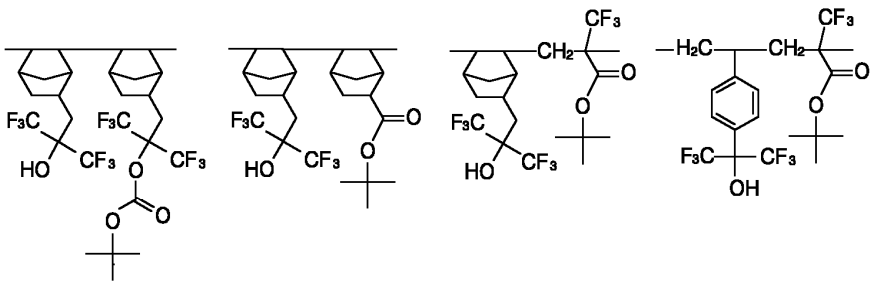


이 중에서 페놀과 카르복시산은 157nm에 대해 투과도가 현저히 낮다. 이에 반해, 다른 두 가지의 구조에 해당하는 α-플루오로카본 치환된 메탄올과 히드록시실란은 상대적으로 157nm 파장에 대해 높은 투과도를 나타내어 주 연구 대상이 되었다.

그러나, 최근의 연구에 따르면 페놀 및 카르복시산 유도체의 경우에도 플루오르를 적절히 치환시키면 투과율을 증가시킬 수 있고 콘트라스트(contrast) 증대에 효과적이기 때문에 157nm용 폴리머에 도입하고 있다. (Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 14, No. 4, 583-593, **2001** 및 Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 14, No. 4, 669-674, **2001** 참조)

화학식 2에는 종래의 레지스트 조성물을 제조하는 데 사용되었던 플루오르 치환된 구조를 가지는 감광성 폴리머들의 구조가 예시되어 있다.

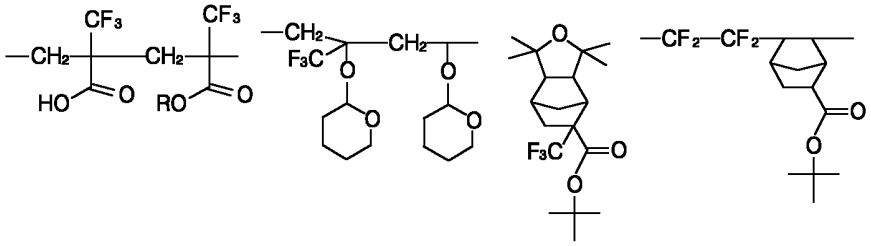
화학식 2



에스테르기를 가짐에도 불구하고 아크릴레이트 구조가 높은 투과도를 가지고 손쉽게 얻어진다는 장점 때문에 이 구조에 적절히 플루오로카본을 치환시킨 구조를 많이 이용하고 있다. 그 중에서도 특히, t-부틸 트리플루오로메틸 아크릴레이트 (t-butyl trifluoromethyl acrylate)가 콘트라스트를 향상시키기 위한 모노머로 많이 이용된다. 157nm에서 투과도가 낮은 방향족 탄화수소계 모노머의 경우도 헥사플루오로이소프로판올 (hexafluoroisopropanol) 치환된 스티렌 (styrene) 구조로 바꾸어 줌으로써 투과도를 높여 레지스트 재료로서 사용될 수 있다.

그 외에도, 화학식 3에 예시된 바와 같이, 아크릴레이트 타입의 폴리머, 카르보닐기를 가지지 않는 플루오르화된 비닐에테르 타입의 폴리머, 주 사슬에 고리 에테르(cyclic ether) 형태의 구조를 도입한 폴리머, 및 157 nm에서 높은 투과도를 제공할 수 있는 것으로 알려진 테트라플루오로에틸렌과 노르보르넨 유도체와의 공중합체로부터 얻어지는 레지스트 조성물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

화학식 3



화학식 3에서, R은 메틸기, t-부틸기, 아다만틸기, 트리플루오로메틸노르보르닐기, 헥사플루오로이소프로필기 등이 될 수 있다.

플루오르화된 폴리머는 플루오르를 다량 함유할수록 157nm에서 우수한 투과도 특성을 제공할 수 있는 반면, 소수성(hydrophobicity)이 너무 강하여 하부 막질에 대한 접착 특성이 나빠진다. 따라서, 지금까지는 레지스트 재료로서 적합한 구조를 찾기가 어려웠다. 따라서, F_2 엑시머 레이저용 레지스트 재료로서 사용되기 위하여는 157nm에서 고투과도를 제공하면서 소수성에 따른 문제를 극복할 수 있는 구조를 가지는 폴리머가 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 F_2 (157nm) 엑시머 레이저 파장에 대하여 고투과율을 제공하는 동시에 하부 막질에 대하여 우수한 접착 특성을 제공할 수 있는 구조를 가지는 감광성 폴리머를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 일반적으로 사용되는 현상액을 사용하여 현상 가능하면서 F_2 (157nm) 엑시머 레이저 파장에 대하여 고투과율을 가지고, 하부 막질에 대한 접착 특성 및 친수성이 우수한 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

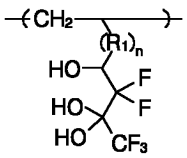
발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1 양태에 따른 감광성 폴리머는 3,000 100,000의 중량 평균 분자량을 가지고, 화학식 4의 구조들 중에서 선택되는 어느 하나의 기(group)를 함유하는 반복 단위를 포함한다.

화학식 4

본 발명에 따른 감광성 폴리머를 구성하는 상기 반복 단위는 화학식 5의 구조를 가질 수 있다.

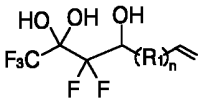
화학식 5



화학식 5에서, n은 0 또는 1이고, R_1은 치환 또는 비치환된 C_1 C_5의 탄화수소기이다.

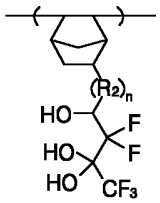
화학식 5의 반복 단위는 화학식 6의 모노머로부터 얻어질 수 있다.

화학식 6



또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머를 구성하는 상기 반복 단위는 화학식 7의 구조를 가질 수 있다.

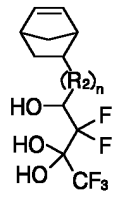
화학식 7



화학식 7에서, n은 0 또는 1이고, R_2는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5의 탄화수소기이다.

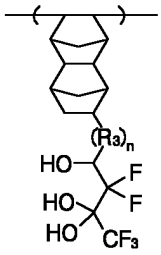
화학식 7의 반복 단위는 화학식 8의 모노머로부터 얻어질 수 있다.

화학식 8



또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머를 구성하는 상기 반복 단위는 화학식 9의 구조를 가질 수 있다.

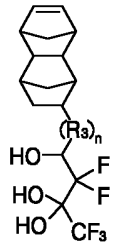
화학식 9



화학식 9에서, n은 0 또는 1이고, R_3 는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5 의 탄화수소기이다.

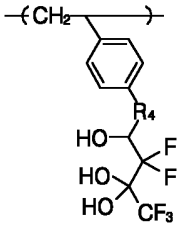
화학식 9의 반복 단위는 화학식 10의 모노머로부터 얻어질 수 있다.

화학식 10



또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머를 구성하는 상기 반복 단위는 화학식 11의 구조를 가질 수 있다.

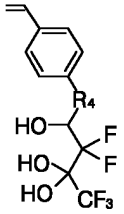
화학식 11



화학식 11에서, R_4 는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5 의 탄화수소기이다.

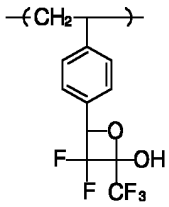
화학식 11의 반복 단위는 화학식 12의 모노머로부터 얻어질 수 있다.

화학식 12



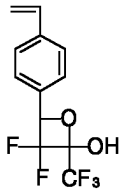
또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머를 구성하는 상기 반복 단위는 화학식 13의 구조를 가질 수 있다.

화학식 13



화학식 13의 반복 단위는 화학식 14의 모노머로부터 얻어질 수 있다.

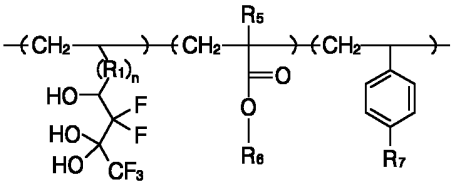
화학식 14



또한, 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴 리머는 3,000 100,000의 중량 평균 분자량을 가지고, (a) 화학식 4의 구조들 중에서 선택되는 어느 하나의 기(group)를 함유하는 제1 반복 단위와, (b) 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 무수 말레인산, 노르보르넨, 스티렌, 테트라플루오로 에틸렌 및 이산화황(sulfur dioxide) 유도체들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 제2 반복 단위를 포함한다.

본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴리머는 화학식 15의 구조를 포함할 수 있다.

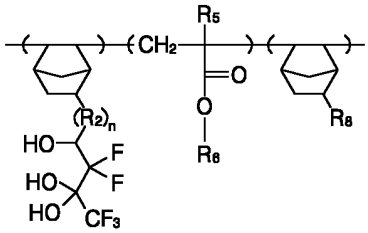
화학식 15



화학식 15에서, n은 0 또는 1이고, R_1은 치환 또는 비치환된 C_1 C_5의 탄화수소기이고, R_5는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20}의 탄화수소기이고, R_7은 수소 원자, 히드록시기, 니트릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12}의 알킬기, 또는 C_1 C_{12}의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기이다. 바람직하게는, R_6은 C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)이다. 특히 바람직하게는, R_6은 t-부틸기이다. 또한 바람직하게는, R_7은 C_3 C_{12}의 플루오르화된 알킬 알콜기이다. R_7은 C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 에스테르기를 포함할 수 있다. 예를 들면, R_7은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기, t-부톡시카르보닐옥시헥사플루오로이소프로필기 또는 2-히드록시트리플루오로이소프로필기일 수 있다.

또한, 본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴리머는 화학식 16의 구조를 포함할 수 있다.

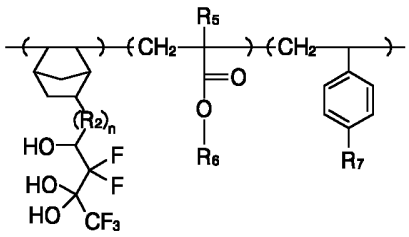
화학식 16



화학식 16에서, n은 0 또는 1이고, R_2는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5의 탄화수소기이고, R_5는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6는 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20}의 탄화수소기이고, R_8은 수소 원자, 히드록시기, 니트릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12}의 알킬기, 또는 C_1 C_{12}의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기이다. 바람직하게는, R_6은 C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)이다. 특히 바람직하게는, R_6은 t-부틸기이다. 또한 바람직하게는, R_8은 C_3 C_{10}의 플루오르화된 알킬 알콜기이다. 예를 들면, R_8은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기일 수 있다.

또한, 본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴리머는 화학식 17의 구조를 포함할 수 있다.

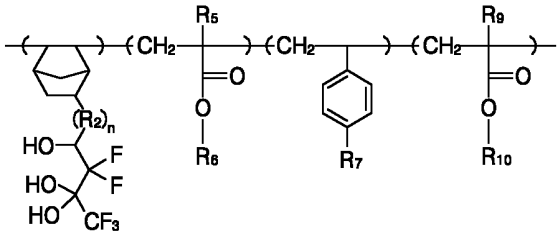
화학식 17



화학식 17에서, n은 0 또는 1이고, R_2는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5의 탄화수소기이고, R_5는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20}의 탄화수소기이고, R_7은 수소 원자, 히드록시기, 니트릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12}의 알킬기, 또는 C_1 C_{12}의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기이다. 바람직하게는, R_6은 C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)이다. 특히 바람직하게는, R_6은 t-부틸기이다. 또한 바람직하게는, R_7은 C_3 C_{12}의 플루오르화된 알킬 알콜기이다. 또한, R_7은 C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 에스테르기를 포함할 수 있다. 예를 들면, R_7은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기, t-부톡시카르보닐옥시헥사플루오로이소프로필기 또는 2-히드록시트리플루오로이소프로필기일 수 있다.

또한, 본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴리머는 화학식 18의 구조를 포함 할 수 있다.

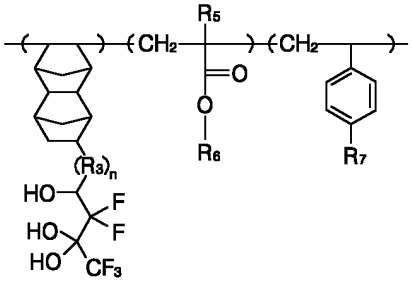
화학식 18



화학식 18에서, n은 0 또는 1이고, R_2는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5의 탄화수소기이고, R_5 및 R_9는 각각 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6 및 R_{10}은 각각 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20}의 탄화수소기이고, R_7은 수소 원자, 히드록시기, 니트릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12}의 알킬기, 또는 C_1 C_{12}의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기이다. 바람직하게는, R_6 및 R_{10} 중 적어도 하나는 C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)를 포함한다. 특히 바람직하게는, R_6 및 R_{10} 중 적어도 하나는 t-부틸기이다. 또한 바람직하게는, R_7은 C_3 C_{12}의 플루오르화된 알킬 알콜기이다. 또한, R_7은 C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 에스테르기를 포함할 수 있다. 예를 들면, R_7은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기, t-부톡시카르보닐옥시헥사플루오로이소프로필기 또는 2-히드록시트리플루오로이소프로필기일 수 있다.

또한, 본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴리머는 화학식 19의 구조를 포함 할 수 있다.

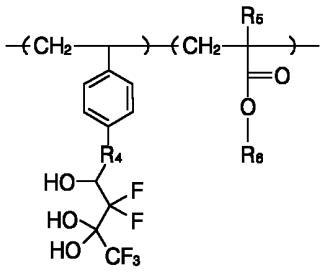
화학식 19



화학식 19에서, n은 0 또는 1이고, R_3는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5의 탄화수소기이고, R_5는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20}의 탄화수소기이고, R_7은 수소 원자, 히드록시기, 니트릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12}의 알킬기, 또는 C_1 C_{12}의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기이다. 바람직하게는, R_6은 C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)이다. 특히 바람직하게는, R_6은 t-부틸기이다. 또한 바람직하게는, R_7은 C_3 C_{12}의 플루오르화된 알킬 알콜기이다. R_7은 C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 에스테르기를 포함할 수 있다. 예를 들면, R_7은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기, t-부톡시카르보닐옥시헥사플루오로이소프로필기 또는 2-히드록시트리플루오로이소프로필기이다.

또한, 본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴리머는 화학식 20의 구조를 포함 할 수 있다.

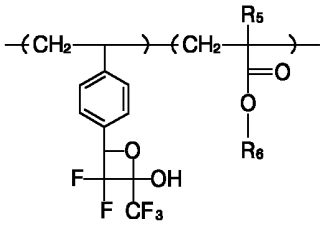
화학식 20



화학식 20에서, R_4는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5의 탄화수소기이고, R_5는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20}의 탄화수소기이다. 바람직하게는, R_6은 C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)이다. 특히 바람직하게는, R_6은 t-부틸기이다.

또한, 본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴리머는 화학식 21의 구조를 포함할 수 있다.

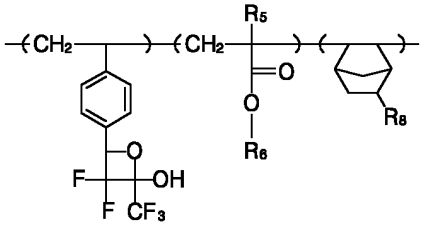
화학식 21



화학식 21에서, R_5는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20}의 탄화수소기이다. 바람직하게는, R_6은 C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)이다. 특히 바람직하게는, R_6은 t-부틸기이다.

또한, 본 발명의 제2 양태에 따른 감광성 폴리머는 화학식 22의 구조를 포함할 수 있다.

화학식 22



화학식 22에서, R_5는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20}의 탄화수소기이고, R_8은 수소 원자, 히드록시기, 니트릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12}의 알킬기, 또는 C_1 C_{12}의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기이다. 바람직하게는, C_4 C_{12}의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)이다. 특히 바람직하게는, R_6은 t-부틸기이다. 또한 바람직하게는, R_8은 C_3 C_{10}의 플루오르화된 알킬 알콜기이다. 예를 들면, R_8은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기일 수 있다.

상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 상기 정의된 구조들중 어느 하나의 구조를 가지는 감광성 폴리머와, PAG(photoacid generator)를 포함한다.

상기 PAG는 상기 감광성 폴리머의 총 중량을 기준으로 1 15 중량%의 양으로 포함된다. 상기 PAG는 트리아릴술포늄염 (triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄염 (diaryliodonium salts), 술포네이트 (sulfonates) 또는 그 혼합물로 이루어질 수 있다. 예를 들면, 상기 PAG는 트리페닐술포늄 트리플레이트 (triphenylsulfonium triflate), 트리페닐술포늄 안티모네이트 (triphenylsulfonium antimonate), 디페닐이오도늄 트리플레이트 (diphenyliodonium triflate), 디페닐이오도늄 안티모네이트 (diphenyliodonium antimonate), 메톡시디페닐이오도늄 트리플레이트 (methoxydiphenyliodonium triflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-t-butyldiphenyliodonium triflate), 2,6-디니트로벤질 술포네이트 (2,6-dinitrobenzyl sulfonates), 피로갈롤 트리스(알킬술포네이트) (pyrogallol tris(alkylsulfonates)), N-히드록시숙신이미드 트리플레이트 (N-hydroxysuccinimide triflate), 노르보르넨-디카르복스이미드-트리플레이트 (norbornene-dicarboximide-triflate), 트리페닐술포늄 노나플레이트 (triphenylsulfonium nonaflate), 디페닐이오도늄 노나플레이트 (diphenyliodonium nonaflate), 메톡시디페닐이오도늄 노나플레이트 (methoxydiphenyliodonium nonaflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 노나플레이트 (di-t-butyldiphenyliodonium nonaflate), N-히드록시숙신이미드 노나플레이트 (N- hydroxysuccinimide nonaflate), 노르보르넨-디카르복스이미드-노나플레이트 (norbornene-dicarboximide-nonaflate), 트리페닐술포늄 퍼플루오로옥탄술포네이트(PFOS) (triphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate), 디페닐이오도늄 PFOS (diphenyliodonium PFOS), 메톡시디페닐이오도늄 PFOS (methoxydiphenyliodonium PFOS), 디-t-부틸디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-t-butyldiphenyliodonium triflate), N-히드록시숙신이미드 PFOS (N-hydroxysuccinimide PFOS), 노르보르넨-디카르복스이미드 PFOS (norbornene-dicarboximide PFOS), 또는 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다.

본 발명에 따른 레지스트 조성물은 유기 염기를 더 포함할 수 있다. 상기 유기 염기는 상기 감광성 폴리머의 총 중량을 기준으로 0.01 2.0 중량%의 양으로 포함된다. 상기 유기 염기는 3차 아민(tertiary amine)으로 이루어지는 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이루어질 수 있다. 예를 들면, 상기 유기 염기는 트리에틸아민 (triethylamine), 트리이소부틸아민 (triisobutylamine), 트리이소옥틸아민 (triiooctylamine), 트리이소데실아민 (triisodecylamine), 디에탄올아민 (diethanolamine), 트리에탄올아민 (triethanolamine) 또는 그 혼합물로 이루어질 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 30 200 ppm의 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

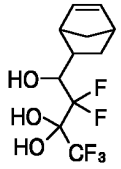
또한, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 0.1 50 중량%의 용해 억제제(dissolution inhibitor)를 더 포함할 수 있 다.

본 발명에 따른 감광성 폴리머는 플루오르 원자를 상대적으로 많이 함유하면서 히드록시기와 같은 친수성기를 다량 함유하고 있는 하이드레이트(hydrate) 구조를 가지고 있다. 따라서, 본 발명에 따른 감광성 폴리머로부터 얻어지는 레지스트 조성물은 하부 막질에 대하여 우수한 접착력을 제공할 수 있고, F_2 (157nm) 엑시머 레이저 파장에 대하여 고투과율을 가질 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 약 120 180℃ 범위 내의 적절한 유리 전이 온도를 가지고 있으며, 그로부터 얻어지는 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 일반적으로 사용되는 현상액을 사용하여 현상 가능하다. 따라서, 본 발명에 따른 레지스트 조성물을 F_2 (157nm) 엑시머 레이저를 이용하는 포토리소그래피 공정에 적용할 때 매우 우수한 리소그래피 퍼포먼스를 나타냄으로써, 향후 차세대 반도체 소자를 제조하는 데 있어서 매우 유용하게 사용될 수 있다.

다음에, 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세히 설명한다.

합성예 1

모노머의 합성

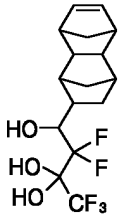


건조한 THF(tetrahydrofuran) 350mL에 헥사플루오로이소프로필 알콜 70g을 용해시켜 얻은 용액에 2.5M n-부틸리튬 350mL를 -70℃의 온도 및 질소 분위기 조건 하에서 30분 동안 적하하였다. 그 후, -70℃의 온도하에서 10분 동안 교반한 후 0℃의 아이스배스(ice bath)를 이용하여 용액의 온도를 올렸다. 그리고, 다시 1시간 동안 교반하였다. 얻어진 용액에 5-노르보르넨-2-카르복스알데히드 53g을 30분 동안 적하하고, 0℃에서 2시간 동안 교반하였다. 1M 염산 수용액 450mL를 넣어 중화시킨 후, 유기층을 분리하였다. 유기층은 500mL의 에틸아세테이트를 이용하여 희석하고, 500mL의 포화 NaCl 수용액으로 씻어냈다. 수용액층은 500mL의 에틸아세테이트를 이용하여 추출하였다. 모아진 유기층은 무수 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후, 에틸아세테이트는 감압하에서 증류해내고, 에틸아세테이트 및 헥산이 1:3의 부피비로 혼합된 용액을 용매로 하여 칼럼 크로마토그라피를 이용하여 분리하였다. 그 후, 용매를 제거한 상태

에서 저온에서 방치하여 재결정함으로써 1-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일-2,2,4,4,4-펜타플루오로-부탄-1,3,3-트리올을 합성하였다. (수율 51%)

합성예 2

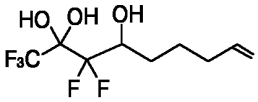
모노머의 합성



5-노르보르넨-2-카르복스알데히드 대신 8-알데히도테트라시클로 [4.4.0.1 $^{2.5}$ .1 $^{7.10}$] 도데크-3-엔을 사용한 것을 제외하고, 합성예 1에서와 같은 방법 을 이용하여 테트라시클로[4.4.0.1 $^{2.5}$ .1 $^{7.10}$]도데크-3-엔일-2,2,4,4,4-펜타플루오로-부탄-1,3,3-트리올을 합성하였다. (수율 58%)

합성예 3

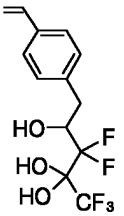
모노머의 합성



5-노르보르넨-2-카르복스알데히드 대신 펜트-4-엔알를 사용한 것을 제외하고, 합성예 1에서와 같은 방법을 이용하여 1,1,1,3,3-펜타플루오로-논-8-엔-2,2,4-트리올을 합성하였다. (수율 78%)

합성예 4

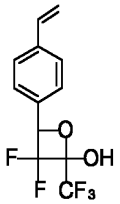
모노머의 합성



5-노르보르넨-2-카르복스알데히드 대신 (4-비닐-페닐)-아세트알데히드를 사용한 것을 제외하고, 합성예 1에서와 같은 방법을 이용하여 1,1,1,3,3-펜타플루오로-5-(4-비닐-페닐)-펜탄-2,2,4-트리올을 합성하였다. (수율 75%)

합성예 5

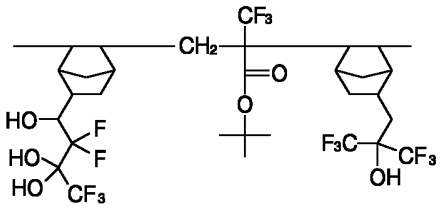
모노머의 합성



5-노르보르넨-2-카르복스알데히드 대신 4-비닐벤즈알데히드를 사용한 것을 제외하고, 합성예 1에서와 같은 방법을 이용하여 2-트리플루오로메틸-2-히드록시-3,3-디플루오로-4-페닐옥시에탄을 합성하였다. (수율 71%)

실시예 1

폴리머의 합성

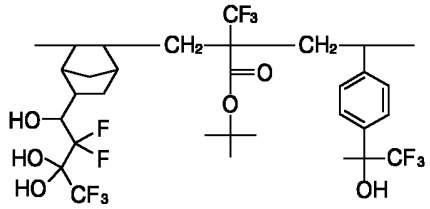


1-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일-2,2,4,4,4-펜타플루로오-부탄-1,3,3-트리올 2.9g, 2-트리플루오로메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르 4g, 2-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-프로판-2-올 2.8g, 1,6-헥산디올 디비닐에테르 0.34g, 및 AIBN(azobisisobutyronitrile) 0.6g을 65℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얻어진 결과물을 과량의 헥산 용액에 2회 침전시키고 여과하였다. 그 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 말려서 원하는 구조를 가지는 폴리머를 회수하였다. (수율 58%)

이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 15,400이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 13.4이었다.

실시예 2

폴리머의 합성

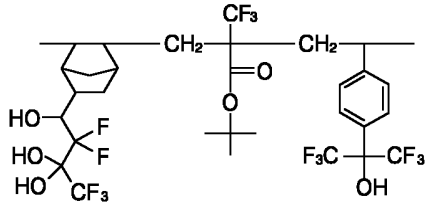


1-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일-2,2,4,4,4-펜타플루오로-부탄-1,3,3-트리올 2.1g, 2-트리플루오로메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르 3g, 1,1,1-트리플루오로-2-(4-비닐-페닐)-프로판-2-올 1.5g, 및 AIBN 0.42g을 디가싱(degassing)하고, 65℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얻어진 결과물을 과량의 헥산 용액에 2회 침전시키고 여과하였다. 그 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 말려서 원하는 구조의 폴리머를 회수하였다. (수율 72%)

이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 22,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.5이었다.

실시예 3

폴리머의 합성

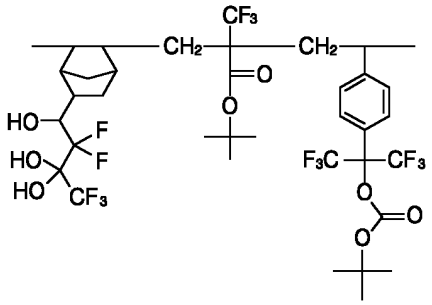


1-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일-2,2,4,4,4-펜타플루오로-부탄-1,3,3-트리올 2.7g, 2-트리플루오로메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르 1.8g, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(4-비닐-페닐)-프로판-2-올 2.5g, 및 AIBN 0.24g을 디가싱하고, 65℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얻어진 결과물을 과량의 헥산 용액에 2회 침전시키고 여과하였다. 그 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 말려서 원하는 구조의 폴리머를 회수하였다. (수율 71%)

이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 29,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.7이었다.

실시예 4

폴리머의 합성

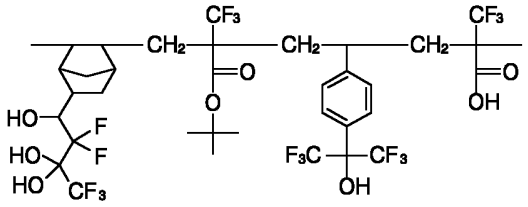


1-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일-2,2,4,4,4-펜타플루오로-부탄-1,3,3-트리 올 2.1g, 2-트리플루오로메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르 3g, 탄산 t-부틸 에스테르 2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-(4-비닐-페닐)-에틸 에스테르 2.4g, 및 AIBN 0.42g을 디가싱하고, 65℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얻어진 결과물을 과량의 헥산 용액에 2회 침전시키고 여과하였다. 그 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 말려서 원하는 구조의 폴리머를 회수하였다. (수율 66%)

이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 28,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.7이었다.

실시예 5

폴리머의 합성

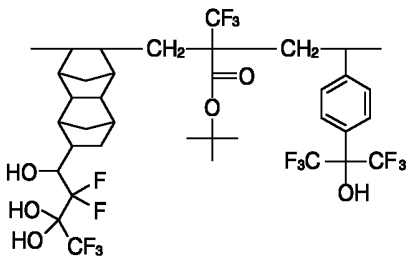


1-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일-2,2,4,4,4-펜타플루오로-부탄-1,3,3-트리올 3.5g, 2-트리플루오로메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르 2.4g, 탄산 t-부틸 에스테르 2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-(4-비닐-페닐)-에틸 에스테르 3.2g, 트리플루오로메타크릴산 0.15g, 및 AIBN 0.48g을 디가싱하고, 65℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얻어진 결과물을 과량의 헥산 용액에 2회 침전시키고 여과하였다. 그 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 말려서 원하는 구조의 폴리머를 회수하였다. (수율 65%)

이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자(Mw)량은 26,900이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.52이었다.

실시예 6

폴리머의 합성

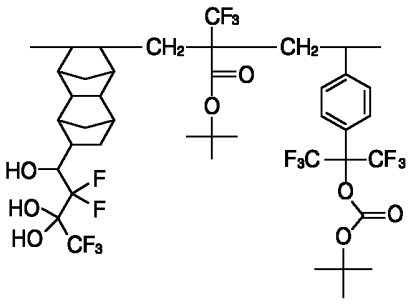


테트라시클로[4.4.0.1 $^{2.5}$ .1 $^{7.10}$]도데크-3-엔일-2,2,4,4,4-펜타플루오로-부탄-1,3,3-트리올 2.6g, 2-트리플루오로메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르 3g, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(4-비닐-페닐)-프로판-2-올 2g, 및 AIBN 0.42g을 디가싱하고 65℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 그 후 얻어진 결과물을 과량의 헥산 용액에 2회 침전시키고 여과하였다. 그 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 말려서 원하는 구조의 폴리머를 회수하였다. (수율 61%)

이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 27,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.8이었다.

실시예 7

폴리머의 합성

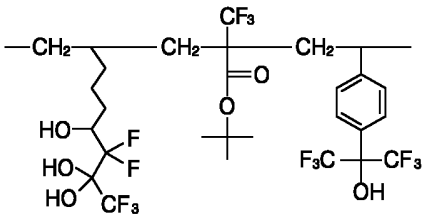


테트라시클로[4.4.0.1 $^{2.5}$ .1 $^{7.10}$]도데크-3-엔일-2,2,4,4,4-펜타플루오로-부탄-1,3,3-트리올 2.6g, 2-트리플루오로메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르 3g, 탄산 t-부틸 에스테르 2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-(4-비닐-페닐)-에틸 에스테르 2.4g, 및 AIBN 0.42g을 디가싱하고, 65℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얻어진 결과물을 과량의 헥산 용액에 2회 침전시키고 여과하였다. 그 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 말려서 원하는 구조의 폴리머를 회수하였다. (수율 56%)

이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 24,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.9이었다.

실시예 8

폴리머의 합성

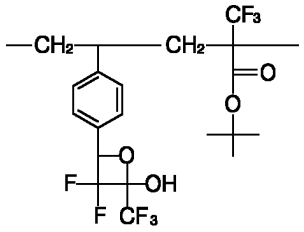


1,1,1,3,3-펜타플루오로-논-8-엔-2,2,4-트리올 3.9g, 2-트리플루오로메틸- 아크릴산 t-부틸 에스테르 3g, 1,1,1-트리플루오로-2-(4-비닐-페닐)-프로판-2-올 4.0g, 및 AIBN 0.36g을 디가싱하고, 65℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얻어진 결과물을 과량의 헥산 용액에 2회 침전시키고 여과하였다. 그 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 말려서 원하는 구조의 폴리머를 회수하였다. (수율 58%)

이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 27,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.1이었다.

실시예 9

폴리머의 합성

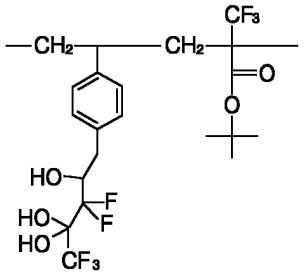


2-트리플루오로메틸-2-히드록시-3,3-디플루로오 4-페닐옥시에탄 2.8g, 2-트리플루오로메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르 2g, 및 AIBN 0.16g을 에틸아세테이트 5g에 녹인 후, 디가싱하고, 65℃에서 24시간 동안 중합하였다.

이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자(Mw)량은 25,200이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.6이었다.

실시예 10

폴리머의 합성

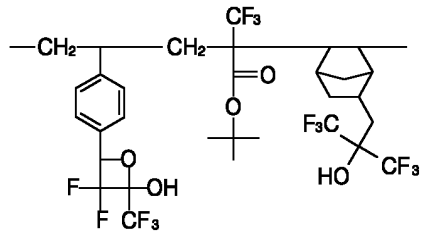


1,1,1,3,3-펜타플루오로-5-(4-비닐-페닐)-펜탄-2,2,4-트리올 4.6g, 2-트리플루오로메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르 3g, 및 AIBN 0.24g을 에틸아세테이트 5g에 녹인 후, 디가싱하고, 65℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얻어진 결과물을 과량의 헥산 용액에 2회 침전시키고 여과하였다. 그 후, 진공 오븐 내에서 24시간 동안 말려서 원하는 구조의 폴리머를 회수하였다. (수율 71%)

이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 28,000이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.4이었다.

실시예 11

폴리머의 합성



2-트리플루오로메틸-2-히드록시-3,3-디플루오로 4-페닐옥시에탄 2.8g, 2-트리플루오로메틸-아크릴산 t-부틸 에스테르 2g, 2-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메 틸-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-프로판-2-올 1.3g, 및 AIBN 0.24g을 에틸아세테이트 3g에 녹인 후, 디가싱하고, 65℃에서 24시간 동안 중합하였다.

이 때, 얻어진 생성물의 중량 평균 분자(Mw)량은 26,400이었고, 다분산도(Mw/Mn)는 2.3이었다.

실시예 12

레지스트 조성물의 제조

실시예 1 내지 실시예 11에서 얻어진 폴리머 1.0g씩을 각각 PAG(photoacid generator)인 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트(트리플레이트) 0.05g 및 유기 염기인 트리이소데실아민 5mg과 함께, 시클로헥사논(15g)의 혼합 용액에 넣어 완전히 녹인 후, 각각 0.2㎛ 멤브레인 필터를 이용하여 걸러서 각각의 레지스트 조성물들을 얻었다. 이들 레지스트 조성물을 유기 ARC(Anti-Reflective Coating) 처리된 Si 웨이퍼상에 각각 약 0.15 ㎛의 두께로 코팅하였다.

그 후, 상기 레지스트 조성물이 코팅된 각각의 웨이퍼를 100 ~ 140℃의 온도에서 60초 동안 소프트 베이킹하고, F_2 엑시머 레이저 스테퍼(NA = 0.6)를 이용하여 노광한 후, 110 ~ 140℃의 온도에서 60초 동안 PEB(post-exposure bake)를 실시하였다.

그 후, 2.38 중량% TMAH(tetramethylammonium hydroxide) 용액을 사용하여 약 30초 동안 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다.

그 결과, 노광 도즈량을 각각 약 5 60 mJ/cm^2 으로 하였을 때 0.08 0.23 ㎛ 라인 앤드 스페이스 패턴(lines and spaces pattern)이 얻어지는 것을 확인하였다.

평가예

pKa값의 평가

본 발명에 따른 폴리머의 반복 단위를 형성하는 모노머 유니트가 일반적으로 널리 사용되는 현상액에 용해 가능한 구조인지 확인하기 위하여 pKa값을 평가하였다.

먼저, 하이드레이트(hydrate)가 현상액에 용해 가능한 구조인지 확인하기 위하여 여러가지 구조의 모노머들에 대하여 pKa값을 평가하여, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

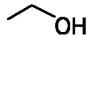
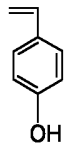
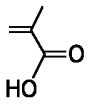
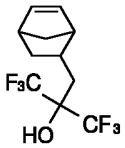
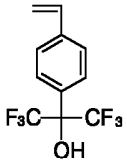
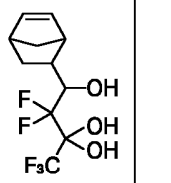
모노머 1	모노머 2	모노머 3	모노머 4	모노머 5	모노머 6
					
pKa=15.24	pKa=9.97	pKa=4.58	pKa=9.67	pKa=8.96	pKa=8.33

표 1에 나타낸 바와 같이, KrF용 레지스트 조성물 제조에 사용되는 비닐 페놀(표 1의 모노머 2)의 pKa값은 9.97이었고, ArF용 레지스트 조성물 제조에 사용되는 메틸메타카르본산 구조(표 1의 모노머 3)는 4.58의 산성도를 나타내었다. 헥사플루오로이소프로판올의 경우(표 1의 모노머 4 및 모노머 5)는 치환기에 따라서 약 간의 차이가 있으나 페놀에서 얻어진 값과 유사한 9.67 및 8.96의 값을 각각 나타내었다. 모노머 4 및 모노머 5에서 상기와 같은 정도의 산성도가 얻어지는 이유는 히드록시기의 알파 탄소 위치에 존재하는 트리플루오로메틸이 매우 강한 전자끄는기(electron withdrawing group)로 작용하여 -OH 기로부터 H^+ 의 이온을 쉽게 발생토록 하기 때문이다.

본 발명에 따른 폴리머의 반복 단위를 형성하는 모노머(표 1의 모노머 6)는 상대적으로 낮은 pKa값인 8.33을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터, 본 발명에 따른 폴리머는 염기성인 현상액에 더 잘 반응할 수 있다는 것을 예상할 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 감광성 폴리머는 플루오르 원자를 상대적으로 많이 함유하면서 히드록시기와 같은 친수성기를 다량 함유하고 있는 하이드레이트(hydrate) 구조를 가지고 있다. 특히, 3개의 히드록시기를 가지는 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 이로부터 얻어지는 레지스트 조성물의 친수성을 증가시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 감광성 폴리머로부터 얻어지는 레지스트 조성물은 하부 막질에 대하여 우수한 접착력을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머에는 플루오르 원자가 다수 포함되어 있으므로 F_2 (157nm) 엑시머 레이저 파장에 대하여 고투과율을 가질

수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 레지스트 조성물로 이루어지는 레지스트막으로부터 라인 패턴을 형성하였을 때 라인 에지 러프니스(line edge roughness) 특성이 향상된다.

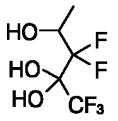
또한, 본 발명에 따른 감광성 폴리머는 약 120 180℃ 범위 내의 적절한 유리 전이 온도를 가지고 있다. 따라서, 본 발명에 따른 감광성 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물로 이루어진 레지스트막은 베이킹 공정시 충분한 어닐링 효과(annealing effect)를 받는다. 따라서, 상기 레지스트막 내의 자유 체적(free volume)이 감소될 수 있다. 따라서, PED(post-exposure delay)시에도 레지스트막의 주위 분위기에 대한 안정성이 향상된다. 또한, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 일반적으로 사용되는 현상액을 사용하여 현상 가능하다. 따라서, 본 발명에 따른 레지스트 조성물을 F_2 (157nm) 엑시머 레이저를 이용하는 포토리소그래피 공정에 적용할 때 매우 우수한 리소그래피 퍼포먼스를 나타냄으로써, 향후 차세대 반도체 소자를 제조하는 데 있어서 매우 유용하게 사용될 수 있다.

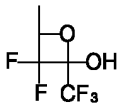
이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

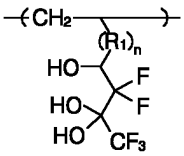
3,000 100,000의 중량 평균 분자량을 가지고, 다음 구조들 중에서 선택되는 어느 하나의 기(group)를 함유하는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.





청구항 2.

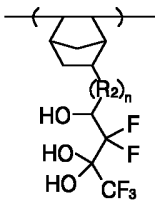
제1항에 있어서, 상기 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, n은 0 또는 1이고, R_1 은 치환 또는 비치환된 C_1 C_5 의 탄화수소기임.

청구항 3.

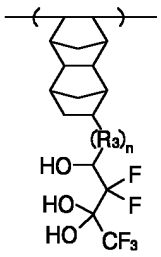
제1항에 있어서, 상기 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, n은 0 또는 1이고, R_2 는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5 의 탄화수소기임.

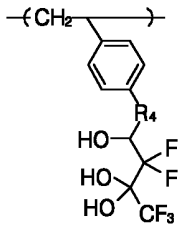
청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



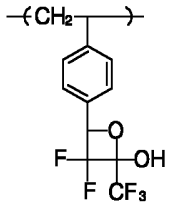
식중, n은 0 또는 1이고, R $_3$ 는 치환 또는 비치환된 C $_1$ C $_5$ 의 탄화수소기임.

청구항 5.
제1항에 있어서, 상기 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



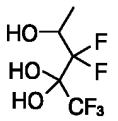
식중, R $_4$ 는 치환 또는 비치환된 C $_1$ C $_5$ 의 탄화수소기임.

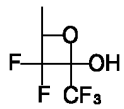
청구항 6.
제1항에 있어서, 상기 반복 단위는 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



청구항 7.
3,000 100,000의 중량 평균 분자량을 가지고,

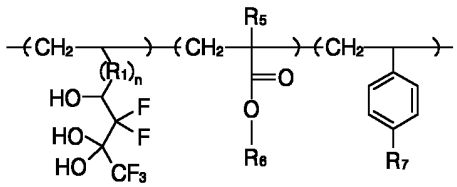
(a) 다음 구조들 중에서 선택되는 어느 하나의 기(group)를 함유하는 제1 반복 단위와,





(b) 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 무수 말레인산, 노르보르넨, 스티렌, 테트라플루오로 에틸렌 및 이산화황(sulfur dioxide) 유도체들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 제2 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 8.
제7항에 있어서, 다음 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, n은 0 또는 1이고, R_1 은 치환 또는 비치환된 C_1 C_5 의 탄화수소기이고, R_5 는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20} 의 탄화수소기이고, R_7 은 수소 원자, 히드록시기, 니트릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12} 의 알킬기, 또는 C_1 C_{12} 의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기임.

청구항 9.
제8항에 있어서, R_6 은 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

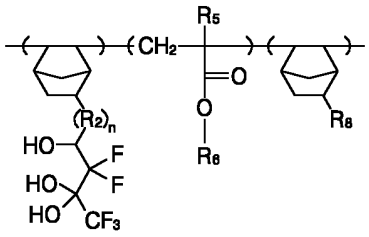
청구항 10.
제9항에 있어서, R_6 은 t-부틸기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 11.
제8항에 있어서, R_7 은 C_3 C_{12} 의 플루오르화된 알킬 알콜기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 12.
제8항에 있어서, R_7 은 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 에스테르기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 13.
제8항에 있어서, R_7 은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기, t-부톡시카르보닐옥시헥사플루오로이소프로필기 또는 2-히드록시트리플루오로이소프로필기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 14.
제7항에 있어서, 다음 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, n은 0 또는 1이고, R_2 는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5 의 탄화수소기이고, R_5 는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6 는 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20} 의 탄화수소기이고, R_8 은 수소 원자, 히드록시기, 니트릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12} 의 알킬기, 또는 C_1 C_{12} 의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기임.

청구항 15.
제14항에 있어서, R_6 은 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

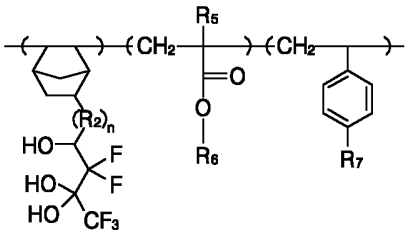
청구항 16.
제15항에 있어서, R_6 은 t-부틸기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 17.
제14항에 있어서, R_8 은 C_3 C_{10} 의 플루오르화된 알킬 알콜기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 18.

제8항에 있어서, R_8 은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 19.
제7항에 있어서, 다음 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, n은 0 또는 1이고, R_2 는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5 의 탄화수소기이고, R_5 는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20} 의 탄화수소기이고, R_7 은 수소 원자, 히드록시기, 니트릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12} 의 알킬기, 또는 C_1 C_{12} 의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기임.

청구항 20.
제19항에 있어서, R_6 은 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

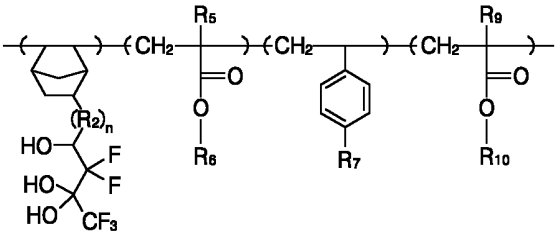
청구항 21.
제20항에 있어서, R_6 은 t-부틸기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 22.
제19항에 있어서, R_7 은 C_3 C_{10} 의 플루오르화된 알킬 알콜기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 23.
제19항에 있어서, R_7 은 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 에스테르기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 24.
제19항에 있어서, R_7 은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기, t-부톡시카르보닐옥시헥사플루오로이소프로필기 또는 2-히드록시트리플루오로이소프로필기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 25.
제7항에 있어서, 다음 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, n은 0 또는 1이고, R_2 는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5 의 탄화수소기이고, R_5 및 R_9 는 각각 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6 및 R_{10} 은 각각 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20} 의 탄화수소기이고, R_7 은 수소 원자, 히드록시기, 니트릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12} 의 알킬기, 또는 C_1 C_{12} 의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기임.

청구항 26.
제25항에 있어서, R_6 및 R_{10} 중 적어도 하나는 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

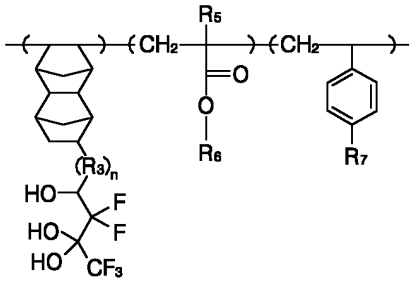
청구항 27.
제26항에 있어서, R_6 및 R_{10} 중 적어도 하나는 t-부틸기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 28.
제25항에 있어서, R_7 은 C_3 C_{10} 의 플루오르화된 알킬 알콜기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 29.
제25항에 있어서, R_7 은 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 에스테르기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 30.
제25항에 있어서, R_7 은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기, t-부톡시카르보닐옥시헥사플루오로이소프로필기 또는 2-히드록시트리플루오로이소프로필기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 31.
제7항에 있어서, 다음 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, n은 0 또는 1이고, R_3 는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5 의 탄화수소기이고, R_5 는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20} 의 탄화수소기이고, R_7 은 수소 원자, 히드록시기, 니트 릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12} 의 알킬기, 또는 C_1 C_{12} 의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기임.

청구항 32.
제31항에 있어서, R_6 은 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

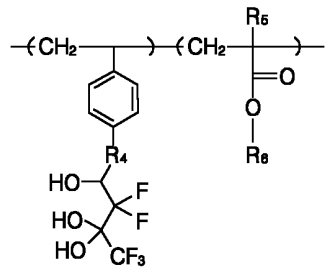
청구항 33.
제32항에 있어서, R_6 은 t-부틸기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 34.
제31항에 있어서, R_7 은 C_3 C_{10} 의 플루오르화된 알킬 알콜기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 35.
제31항에 있어서, R_7 은 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 에스테르기를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 36.
제31항에 있어서, R_7 은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기, t-부톡시카르보닐옥시헥사플루오로이소프로필기 또는 2-히드록시트리플루오로이소프로필기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 37.
제7항에 있어서, 다음 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

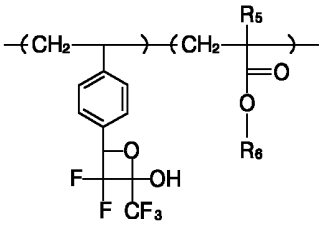


식중, R_4 는 치환 또는 비치환된 C_1 C_5 의 탄화수소기이고, R_5 는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20} 의 탄화수소기임.

청구항 38.
제37항에 있어서, R_6 은 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 39.
제38항에 있어서, R_6 은 t-부틸기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 40.
제7항에 있어서, 다음 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

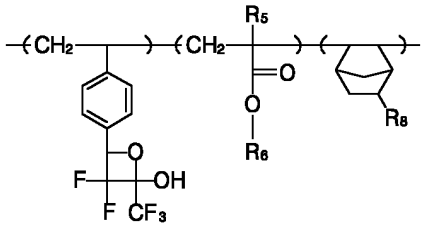


식중, R_5 는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20} 의 탄화수소기임.

청구항 41.
제40항에 있어서, R_6 은 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 42.
제41항에 있어서, R_6 은 t-부틸기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 43.
제7항에 있어서, 다음 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.



식중, R_5 는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, R_6 은 수소 원 자, 또는 치환 또는 비치환된 C_1 C_{20} 의 탄화수소기이고, R_8 은 수소 원자, 히드록시기, 니트릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 C_{12} 의 알킬기, 또는 C_1 C_{12} 의 플루오르화된 알킬기, 알콕시기 또는 에스테르기임.

청구항 44.

제43항에 있어서, R_6 은 C_4 C_{12} 의 산에 의해 분해 가능한 기(acid-labile group)인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 45.
제44항에 있어서, R_6 은 t-부틸기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 46.
제43항에 있어서, R_8 은 C_3 C_{10} 의 플루오르화된 알킬 알콜기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 47.
제43항에 있어서, R_8 은 2-히드록시헥사플루오로이소프로필기인 것을 특징으로 하는 감광성 폴리머.

청구항 48.
(a) 제1항 내지 제47항중 어느 한 항에 따른 감광성 폴리머와,

(b) PAG(photoacid generator)를 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 49.
제48항에 있어서, 상기 PAG는 상기 감광성 폴리머의 총 중량을 기준으로 1 15 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 50.
제48항에 있어서, 상기 PAG는 트리아릴술포늄염 (triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄염 (diaryliodonium salts), 술포네이트 (sulfonates) 또는 그 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 51.
제48항에 있어서, 상기 PAG는 트리페닐술포늄 트리플레이트 (triphenylsulfonium triflate), 트리페닐술포늄 안티모네이트 (triphenylsulfonium antimonate), 디페닐이오도늄 트리플레이트 (diphenyliodonium triflate), 디페닐이오도늄 안티모네이트 (diphenyliodonium antimonate), 메톡시디페닐이오도늄 트리플레이트 (methoxydiphenyliodonium triflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-t-butyldiphenyliodonium triflate), 2,6-디니트로벤질 술포네이트 (2,6-dinitrobenzyl sulfonates), 피로갈롤 트리스(알킬술포네이트) (pyrogallol tris(alkylsulfonates)), N-히드록시숙신이미드 트리플레이트 (N-hydroxysuccinimide triflate), 노르보르넨-디카르복스이미드-트리플레이트 (norbornene-dicarboximide-triflate), 트리페닐술포늄 노나플레이트 (triphenylsulfonium nonaflate), 디페닐이오도늄 노나플레이트 (diphenyliodonium nonaflate), 메톡시디페닐이오도늄 노나플레이트 (methoxydiphenyliodonium nonaflate), 디-t-부틸디페닐이오도늄 노나플레이트 (di-t-butyldiphenyliodonium nonaflate), N-히드록시숙신이미드 노나플레이트 (N-hydroxysuccinimide nonaflate), 노르보르넨-디카르복스이미드-노나플레이트 (norbornene-dicarboximide-nonaflate), 트리페닐술포늄 퍼플루오로옥탄술포네이트(PFOS) (triphenylsulfonium perfluorooctanesulfonate), 디페닐이오도늄 PFOS (diphenyliodonium PFOS), 메톡시디페닐이오도늄 PFOS (methoxydiphenyliodonium PFOS), 디-t-부틸디페닐이오도늄 트리플레이트 (di-t-butyldiphenyliodonium triflate), N-히드록시숙신이미드 PFOS (N-hydroxysuccinimide PFOS), 노르보르넨-디카르복스이미드 PFOS (norbornene-dicarboximide PFOS), 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 52.
제48항에 있어서, 유기 염기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 53.
제52항에 있어서, 상기 유기 염기는 상기 감광성 폴리머의 총 중량을 기준으로 0.01 2.0 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 54.
제52항에 있어서, 상기 유기 염기는 3차 아민(tertiary amine)으로 이루어지는 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 레 지스트 조성물.

청구항 55.
제52항에 있어서, 상기 유기 염기는 트리에틸아민 (triethylamine), 트리이소부틸아민 (triisobutylamine), 트리이소옥틸아민 (triiooctylamine), 트리이소데실아민 (triisodecylamine), 디에탄올아민 (diethanolamine), 트리에탄올아민 (triethanolamine) 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 56.
제48항에 있어서, 30 200 ppm의 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 57.
제48항에 있어서, 상기 감광성 폴리머의 중량을 기준으로 0.1 50 중량%의 용해 억제제(dissolution inhibitor)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.