(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년04월12일
(11) 등록번호 10-0707525
(24) 등록일자 2007년04월06일

(21) 출원번호 10-2005-7003616
(22) 출원일자 2005년03월02일
심사청구일자 2005년08월11일
번역문 제출일자 2005년03월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/010688
국제출원일자 2003년08월28일

(65) 공개번호 10-2005-0074442
(43) 공개일자 2005년07월18일

(87) 국제공개번호 WO 2004/029719
국제공개일자 2004년04월08일

(30) 우선권주장 10/261,249 2002년09월30일 미국(US)

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오

인터내셔널 비지네스 머신즈 코포레이션
미국 10504 뉴욕주 아몬크 뉴오차드 로드

(72) 발명자
코자스테흐, 마흐모우드, 엠.
미국 뉴욕 12601, 포킵시, 마르시넬리 코트 5

첸, 쿠앙-정
미국 뉴욕 12603, 포킵시, 판네사 드라이브 19

바라나시, 푸쉬카라, 라오
미국 뉴욕 12603, 포킵시, 미스티 리지 서클 24

니시무라, 유키오
일본, 미에 510-0957, 요크카이시, 모리가야마 1-12-102

고바야시, 이치이
일본, 미에 510-0957, 요크카이시, 모리가야마 1-14-301

(74) 대리인
신영무
윤혜진

(56) 선행기술조사문헌
EP 1096317 A
US 6114422 A
JP 2002 220416 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이동욱

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 개선된 후반 노출 특성을 갖는 193㎚ 레지스트

(57) 요약

193㎚ 방사 및/또는 가능한 다른 방사로 이미지화될 수 있고 개선된 현상 특성 및 개선된 에치 저항성의 레지스트 구조를 형성하기 위해 현상될 수 있는 산-촉매화된 포지티브 레지스트 조성물은 리모트 산 불안정성 잔기를 함유하는 펜던트 기를 갖는 모노머성 유닛을 갖는 산-민감성 폴리머를 포함하는 이미징 폴리머 성분을 포함하는 레지스트 조성물의 사용으로 가능하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

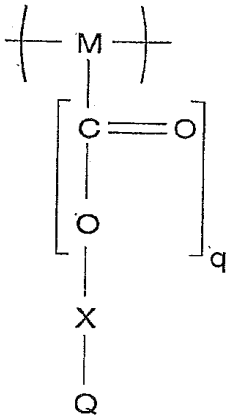
(a) 실리콘 없는 이미징 폴리머 성분, 및

(b) 방사 민감성 산 발생기를 포함하고,

상기 이미징 폴리머 성분은

(a) 하기 구조의 산 불안정성 잔기-함유 모노머성 유닛:

화학식 1



(여기서,

(i) X는 알킬렌 또는 알킬렌 에테르이고,

(ii) M은 에틸렌성 백본 잔기이고,

(iii) q는 0 또는 1과 동일하고, 및

(iv) Q는 t-부틸 에스테르, 메틸 시클로헥실 에스테르, 메틸 아다만틸 에스테르 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된 리모트 산 불안정성 잔기를 함유하는 기임);

(b) 알칼리성 수용액중의 용해를 촉진하는 플루오로알콜기들로부터 선택된 락톤 이외의 펜던트 극성 잔기를 갖는 아크릴성 모노머성 유닛; 및

(c) 노르보르넨락톤메타크릴레이트 모노머성 유닛을 갖는 산-민감성 폴리머를 포함하는 193㎚ 리소그래피 공정용 포지티브 레지스트 조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서, X는 3개 이상의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 스페이서인 레지스트 조성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, q는 1과 동일하고, 상기 알킬렌은 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 알킬렌 잔기를 포함하는 레지스트 조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 산 민감성 폴리머는 알칼리성 수용액중에서 레지스트의 용해를 억제하는 리모트 산 불안정성 잔기 이외에 산 불안정성 잔기를 함유하는 아크릴성 모노머성 유닛으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 모노머성 유닛을 더 포함하는 레지스트 조성물.

청구항 5.
삭제

청구항 6.
삭제

청구항 7.
삭제

청구항 8.
삭제

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

제 1항에 있어서, 상기 산-민감성 폴리머는 리모트 산 불안정성 잔기-함유 모노머성 유닛을 10몰% 이상 함유하는 레지스트 조성물.

청구항 16.

제 1항에 있어서, 상기 이미징 폴리머 성분은 리모트 산-불안정성 잔기를 갖지 않는 추가적인 산-민감성 폴리머를 더 포함하는 레지스트 조성물.

청구항 17.

제 16항에 있어서, 상기 이미징 폴리머 성분은 리모트 산-불안정성 잔기를 갖는 상기 산-민감성 폴리머를 10중량% 이상 포함하는 레지스트 조성물.

청구항 18.

제 1항에 있어서, 상기 레지스트 조성물은 상기 이미징 폴리머의 중량을 기준으로 상기 방사 민감성 산 발생기를 0.5중량% 이상 함유하는 레지스트 조성물.

청구항 19.

삭제

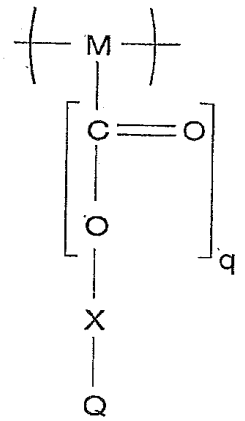
청구항 20.

(A) 기판에 물질층을 제공하는 단계;

(B) 상기 기판상에 레지스트층을 형성하기 위해, (a) 실리콘 없는 이미징 폴리머 성분, 및 (b) 방사 민감성 산 발생기를 포함하고, 상기 이미징 폴리머 성분은

(1) 하기 구조의 산 불안정성 잔기-함유 모노머성 유닛:

화학식 1



(여기서, (ⅰ) X는 알킬렌 또는 알킬렌 에테르이고,

(ii) M은 에틸렌성 백본 잔기이고,

(iii) q는 0 또는 1과 동일하고, 및

(iv) Q는 t-부틸 에스테르, 메틸 시클로헥실 에스테르, 메틸 아다만틸 에스테르 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된 리모트 산 불안정성 잔기를 함유하는 기임);

(2) 수성 알칼리성 용액중 용해를 촉진하는 플루오로알콜기로부터 선택된 락톤 이외의 펜던트 극성 잔기를 갖는 아크릴성 모노머성 유닛; 및

(3) 노르보르넨락톤메타크릴레이트 모노머성 유닛을 갖는 산-민감성 폴리머를 포함하는 레지스트 조성물을 상기 기판에 적용하는 단계;

(C) 상기 기판을 193㎚ 방사에 패턴식으로 노출시켜, 산이 상기 방사에 의해 상기 레지스트 층의 노출된 영역에서 상기 산 발생기에 의해 발생되는 단계;

(D) 상기 기판을 수성의 알칼리성 현상액에 접촉시켜, 패턴화된 레지스트 구조가 드러나도록 상기 레지스트 층의 노출된 영역이 상기 현상액에 의해 선택적으로 용해되는 단계; 및

(E) 상기 물질층으로 간격을 통한 레지스트 구조 패턴으로 에칭하는 것에 의해 상기 물질층에 상기 레지스트 구조 패턴을 전달하는 단계를 포함하고, 상기 물질은 반도체, 세라믹 및 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 기판상에 패턴화된 물질 구조를 형성하는 방법.

청구항 21.

제 20항에 있어서, 상기 에칭은 반응성 이온 에칭을 포함하는 방법.

청구항 22.

제 20항에 있어서, 일종 이상의 중간층이 상기 물질층과 상기 레지스트층 사이에 제공되고, 단계(E)는 상기 중간층을 통해 에칭하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 23.

삭제

청구항 24.

제 20항에 있어서, 상기 기판은 단계(C) 및 (D) 사이에서 구워지는 것인 방법.

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

제 20항에 있어서, 상기 이미징 폴리머 성분은 리모트 산-불안정성 잔기를 갖지 않는 추가적인 산-민감성 폴리머를 더 포함하는 방법.

청구항 28.

제 27항에 있어서, 상기 이미징 폴리머 성분은 리모트 산-불안정성 잔기를 갖는 상기 산-민감성 폴리머를 10중량% 이상 포함하는 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 193㎚ 레지스트에 관한 것이다.

배경기술

마이크로전자공학 산업뿐만 아니라 미시적 구조(예를 들면, 마이크로기계, 자기저항 헤드, 등)의 구축(construction)을 포함하는 기타 산업에서는 구조적 피쳐(structural features)의 크기를 감소시키려는 계속적인 요구가 있다. 마이크로전자공학 산업에서의 요구는 마이크로전자 디바이스의 크기를 감소시키는 것이고/이거나 제공된 칩 크기에 대해 보다 많은 양의 회로를 제공하는 것이다.

보다 작은 디바이스를 생산하는 능력은 보다 작은 피쳐(features)와 간격(spacings)을 신뢰 있게 해상하는 리소그래피 기술 능력에 의해 제한된다. 광학 특성은 더 섬세한(finer) 해상을 얻는 능력이 리소그래피 패턴을 형성하는데 사용된 광선(또는 기타 방사)의 파장에 의해 일부 제한되게 하는 것이다. 따라서, 리소그래피 공정을 위한 보다 짧은 광선 파장을 사용하고자 하는 경향이 계속적으로 있어왔다. 최근 경향은 소위 I-라인 방사(350㎚)에서 248㎚ 방사로 이동되고 있다. 추가적인 크기의 감소를 위해, 193㎚ 방사의 사용 요구가 나타날 가능성이 크다. 불행하게도, 현재의 248㎚ 리소그래피 공정의 핵심인 포토레지스트 조성물은 보다 짧은 파장에서 사용하기에 전형적으로 적합하지 않다.

레지스트 조성물은 요구된 방사 파장에서 이미지 해상할 수 있는 바람직한 광학 특성을 가져야 함과 동시에, 레지스트 조성물은 또한 이미지를 패턴화된 레지스트에서 기저의(underlying) 기판층으로 전달할 수 있는 적합한 화학적 및 기계적 특성을 가져야 한다. 따라서, 패턴식 노출된 포지티브 레지스트는 요구되는 레지스트 구조를 얻기 위해 적합한 용해 반응(즉, 노출된 영역의 선택적 용해)을 할 수 있어야 한다. 수성 알칼리 현상액을 사용하는 리소그래피 분야에서 광범위한 경험에 따르면, 이런 일반적으로 사용되는 현상액에서 적절한 용해 행동(behavior)을 성취하는 것이 중요하다.

패턴화된 레지스트 구조(현상 후)는 패턴을 기저층에 전달하는데 충분히 저항적이어야 한다. 전형적으로, 패턴 전달은 습식 화학적 에칭(wet chemical etching) 또는 이온 에칭(ion etching)의 일부 형태에 의해 수행된다. 패턴화된 레지스트 층이 패턴 전달 에치 공정을 견디는 능력(즉, 레지스트 층의 에치 저항성)은 레지스트 조성물의 중요한 특징이다.

일부의 레지스트 조성물은 193㎚ 방사에 사용되기 위해 디자인되고 있지만, 이들 조성물은 하나 이상의 상기 언급된 영역에서의 성능 부족에 기인하여 보다 짧은 파장 이미징의 진정한 해상 이점을 제공하는데 자주 실패하고 있다. 예를 들면, 개선된 현상 특성(예를 들면, 해상도, 현상 속도, 대비, 수축, 등), 개선된 에치 저항성, 및 개선된 리소그래피 공정 윈도우를 보여주는 레지스트 조성물에 대한 요구가 있다. 특히, 개선된 노출량 범위(exposure dose latitude), 후반-노출 굽기에서의 변동에 대한 감소된 감도, 및 감소된 라인 에지 조도(line edge roughness)를 갖는 레지스트 조성물에 대한 요구가 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 (a) 우수한 노출량 범위, (b) 후반-노출 굽기에서의 변동에 대한 감소된 감도 및/또는 (c) 감소된 라인 에지 조도를 갖는 고해상 리소그래피 성능을 구현할 수 있는 레지스트 조성물을 제공한다. 본 발명의 레지스트는 바람직하게 193㎚

이미징 방사(및 또한 다른 이미징 방사도 가능)를 사용하여 이미지화될 수 있다. 본 발명의 레지스트 조성물은 리모트 산-불안정성 펜던트 잔기(remote acid-labile pendant moieties)를 갖는 산-민감성 폴리머를 포함하는 이미징 폴리머 성분의 존재를 특징으로 한다.

본 발명은 또한 레지스트 구조를 형성하기 위해 본 발명의 레지스트 조성물을 사용하는 리소그래피 방법 및 기저층에 패턴을 전달하는 레지스트 구조를 사용하는 방법을 제공한다. 본 발명의 리소그래피 방법은 바람직하게 193㎚ 자외선 방사 패턴식 노출의 사용을 특징으로 한다.

하나의 태양에서, 본 발명은 (a) 이미징 폴리머 성분, 및 (b) 방사-민감성 산 발생기를 포함하는 레지스트 조성물을 포함하고, 상기 이미징 폴리머 성분은 모노머성 유닛의 중합가능한 부위로부터 기 펜던트를 갖는 모노머성 유닛을 갖는 산-민감성 폴리머를 포함하고, 펜던트기는 리모트 산 불안정성 잔기를 함유한다. 리모트 산-불안정성 펜던트 잔기는 아크릴성 모노머성 유닛, 환식 올레핀 모노머성 유닛 또는 산-민감성 폴리머의 백본을 형성하는 기타 바람직한 모노머성 유닛으로부터 펜던트될 수 있다. 발생된 산의 부재에서, 리모트 산-불안정성 펜던트 잔기는 알칼리 수용액에서 레지스트의 용해를 바람직하게 억제한다. 바람직하게, 산-민감성 폴리머는 (i) 폴리머 백본의 환식 올레핀 모노머성 유닛(즉, 폴리머를 구성하는 모노머성 유닛의 중합가능한 부위), 및/또는 (ii) 폴리머를 구성하는 적어도 일부의 모노머성 유닛으로부터의 지환식 잔기 펜던트를 함유한다. 발생된 산의 부재에서, 산-민감성 폴리머는 레지스트가 포지티브 레지스트가 되도록 알칼리 수용액중에서 실질적으로 용해되지 않는 것이 바람직하다.

다른 태양에서, 본 발명은 기판상에 패턴화된 물질 구조를 형성하는 방법을 포함하고, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:

(A) 기판에 물질층을 제공하는 단계;

(B) 기판상에 레지스트층을 형성하기 위해 (a) 이미징 폴리머 성분, 및 (b) 방사 민감성 산 발생기를 포함하고, 상기 이미징 폴리머 성분이 모노머의 중합가능한 부위로부터의 기 펜던트를 갖는 모노머성 유닛을 갖는 산-민감성 폴리머를 포함하고, 상기 펜던트 기는 리모트 산-불안정성 잔기를 함유하는 것인 레지스트 조성물을 기판에 적용하는 단계;

(C) 상기 기판을 방사에 패턴식으로 노출시켜, 산이 상기 방사에 의해 상기 레지스트 층의 노출된 영역에서 상기 산 발생기에 의해 발생되는 단계;

(D) 상기 기판을 수성의 알칼리성 현상액에 접촉시켜, 패턴화된 레지스트 구조가 드러나도록 상기 레지스트층의 노출된 영역이 상기 현상액에 의해 선택적으로 용해되는 단계; 및

(E) 상기 물질층으로 간격을 통한 레지스트 구조 패턴으로 에칭하는 것으로 레지스트 구조 패턴을 상기 물질층에 전달하는 단계.

바람직하게, 상기 방법중의 (B) 단계에서 사용된 방사는 193㎚ 자외선 방사이다. 패턴화되는 물질은 유기 유전체, 반도체, 세라믹 및 금속으로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

본 발명의 이들 및 다른 태양은 이하에 보다 상세히 논의한다.

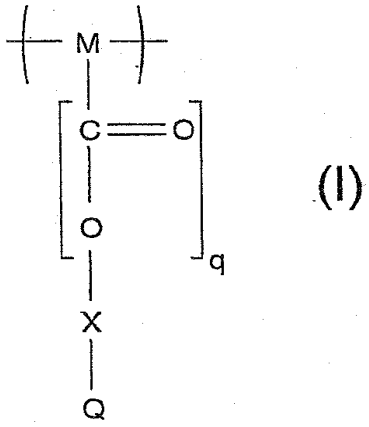
발명의 상세한 설명

본 발명은 (a) 우수한 노출량 범위, (b) 후반-노출 굽기에서의 변동에 대한 감소된 감도 및/또는 (c) 감소된 라인 에지 조도를 갖는 고해상 리소그래피 성능을 구현할 수 있는 레지스트 조성물을 제공한다. 본 발명의 레지스트는 바람직하게 193㎚ 이미징 방사(및 또한 다른 이미징 방사로도 가능)를 사용하여 이미지화될 수 있다. 본 발명의 레지스트 조성물은 리모트 산-불안정성 펜던트 잔기를 갖는 산-민감성 폴리머를 포함하는 이미징 폴리머 성분의 존재를 특징으로 한다.

본 발명은 또한 레지스트 구조를 형성하기 위하여 본 발명의 레지스트 조성물을 사용하는 리소그래피 방법 및 기저층에 패턴을 전달하기 위하여 레지스트 구조를 사용하는 방법을 제공한다. 본 발명의 리소그래피 방법은 바람직하게 193㎚ 자외선 방사 패턴식 노출의 사용을 특징으로 한다.

본 발명의 레지스트 조성물은 (a) 이미징 폴리머 성분, 및 (b) 방사-민감성 산 발생기를 포함하고, 상기 이미징 폴리머 성분은 펜던트 리모트 산 불안정성 기를 갖는 모노머성 유닛을 갖는 산-민감성 폴리머를 포함한다. 리모트 산 불안정성 기를 함유하는 바람직한 모노머성 유닛은 다음 구조로 표현될 수 있다:

화학식 1



(I)

여기서:

(i) X는 알킬렌 또는 알킬렌 에테르이고,

(ii) M은 환식 올레핀 및 에틸렌성 백본 잔기로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된 중합가능한 백본 잔기이고,

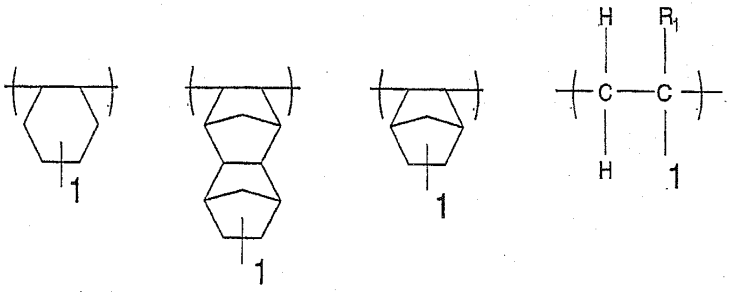
(iii) q는 0 또는 1과 동일하고, 및

(iv) Q는 리모트 산 불안정성 잔기를 함유하는 기이다.

상기 산-민감성 폴리머는 이하에 설명된 바와 같이 중합의 용이성에 기초하여 백본 유닛 M의 선택에 영향을 미칠 수 있는 다른 모노머성 유닛을 포함할 수도 있다. M의 선택에 관해 또 다른 고려할 점은 산-민감성 폴리머가 (i) 폴리머 백본중의 환식 올레핀 모노머성 유닛(즉, 폴리머를 구성하는 모노머성 유닛의 중합가능한 부위), 및/또는 (ii) 폴리머를 구성하는 모노머성 유닛으로부터의 지환식 잔기 펜던트를 함유하는 것에 대한 선호와 관련된다. 따라서, 환식 올레핀 중합가능한 잔기를 함유하는 폴리머중에서 다른 모노머성 유닛이 없고, 말단기 Q가 지환식 잔기를 함유하지 않는 경우, M은 환식 올레핀이 되는 것이 바람직하다. 그렇지 않다면, 산-민감성 폴리머는 일반적으로 M이 산-민감성 폴리머중의 다른 모노머 및 레지스트로서 조성물의 의도된 최종 용도와 조화될 수 있는 임의의 적합한 중합가능한 잔기로부터 선택되기 쉽다.

일부의 가능한 M 잔기 구조(Ⅱ)의 실예는 이하에 나타낸다:

화학식 2



(II)

여기서, 위치 1은 X 또는 카르복실 잔기에의 결합을 나타내고, R_1은 H, CN, CH_3 또는 CF_3로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이들 구조는 비-제한 실예로서 여겨진다고 이해되어야 한다. 모노머성 유닛의 성능과 얻어지는 폴리머가 나쁘게 영향을 받지 않는 이상, M 백본 잔기의 하나 이상의 수소는 예를 들면 C_1 내지 C_6 선형 또는 가지형 알킬로 치환되는 것이 가능하다.

X는 C_1-C_6 알킬렌 또는 비환식(acylic) R-O-R' 에테르가 바람직하고, 여기서 R 및 R'는 각각 선형 또는 가지형 C_1-C_6 알킬렌으로부터 독립적으로 선택된다. X가 에스테르기(즉, q가 1인 경우)의 일부인 경우, X는 C_1-C_3 알킬렌, 보다 바람직하게 C1 알킬렌이 바람직하다. q가 0인 경우, X는 C_4-C_6 알킬렌이 바람직하고, 보다 바람직하게는 선형 또는 가지형 C_4-C_6 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 C_4-C_6 선형 알킬렌이다.

Q는 리모트 산 불안정성 잔기를 포함한다. 본 발명은 산 불안정성 잔기의 임의의 특이적 종으로 제한되지 않는다. 리모트 산 불안정성 잔기는 삼차 알킬(또는 시클로알킬) 에스테르(예를 들면, t-부틸, 메틸 시클로펜틸, 메틸 시클로헥실, 메틸 아다만틸, 등), 케탈 및 아세탈로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 부틸 지환식 잔기의 존재가 요구되는 경우, Q는 포화된 지환식 구조(예를 들면, 아다만틸)와 같은 하나 이상의 벌키 구성분을 포함하는 것이 바람직하다. Q는 바람직하게 불포화된 탄소-탄소 결합이 없는 것이다.

산-민감성 폴리머는 상기 설명된 리모트 산 불안정성 기-함유 모노머성 유닛의 호모폴리머이거나 또는 다른 추가적인 모노머성 유닛을 포함할 수 있다. 예를 들어, 산-민감성 폴리머는 하기의 것을 하나 이상 포함할 수 있다: (a) 알칼리 수용액중에서 레지스트의 용해를 억제하는 리모트 산 불안정성 잔기 이외에 산 불안정성 잔기를 함유하는 환식 올레핀 또는 아크릴성 모노머성 유닛, (b)알칼리 수용액중에서 용해를 촉진하는 극성 잔기를 갖는 환식 올레핀 또는 아크릴성 모노머성 유닛, (c) 공개된 것이 참조로써 본 명세서에 포함되는 미국 특허 제6,251,560호에서 설명된 바와 같은 펜던트 락톤 잔기를 갖는 환식 올레핀 모노머성 유닛, (d) (a) 내지 (c)에 속하지 않는 기타 환식 올레핀 또는 아크릴성 모노머성 유닛, 예를 들면, 펜던트 잔기를 갖지 않거나 또는 비극성 및 비-산 불안정성인 펜던트 잔기를 갖는 모노머성 유닛, (e) 말레이미드, 무수물(예를 들면, 말레산 무수물), 퓨말레이트, 및 아크릴로니트릴과 같은 리모트 산 불안정성 기-함유 모노머와 프리-라디칼 공중합가능한 비-(환식 올레핀), 비-아크릴성 모노머성 유닛, 및/또는 (f) 상기 리모트 산 불안정성 잔기-함유 모노머성 유닛과 부가중합 가능한 비-(환식 올레핀), 비-아크릴성 모노머성 유닛.

상기 언급된 바와 같이, 산-민감성 폴리머중에 함유될 수 있는 리모트 산 불안정성 기-함유 모노머의 M 및 임의의 기타 모노머는 이미징 폴리머 성분이 적어도 일부의 펜던트기중에서 환식 올레핀 백본 유닛 및/또는 지환식 잔기를 함유하도록 선택되는 것이 바람직하다.

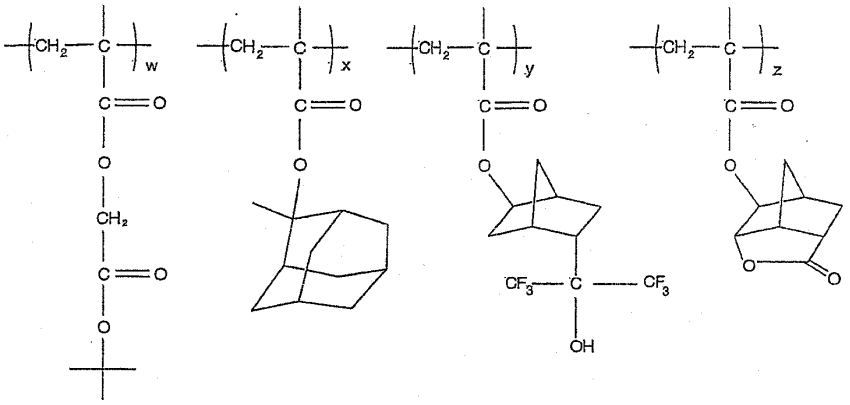
모노머성 유닛(a)에서, 바람직한 산-불안정성 보호 잔기는 삼차 알킬(또는 시클로알킬)에스테르(예를 들면, t-부틸, 메틸 시클로펜틸, 메틸 시클로헥실, 메틸 아다만틸), 에스테르 케탈 및 에스테르 아세탈로 이루어진 군에서 선택된다. 삼차 부틸 에스테르 및 메틸 시클로헥실 에스테르는 가장 바람직한 산-불안정성 보호 잔기이다. 요구되는 경우, 다른 보호 작용기를 갖는 모노머성 유닛(a)의 조합물이 사용될 수 있다. 모노머성 유닛(a)는 메틸 시클로펜틸 아크릴레이트인 것이 가장 바람직하다.

모노머성 유닛(b)에서, 산성의 극성 잔기는 바람직하게 약 13 이하의 pK_a를 갖는 것이 바람직하다. 바람직한 산성의 극성 잔기는 카르복실, 설폰아미딜, 플루오로알코올 및 기타 산성의 극성기로 이루어진 군에서 선택된 극성기를 함유한다. 바람직한 산성의 극성 잔기는 카르복실기이다. 요구되는 경우, 다른 산성의 극성 기능성기를 갖는 모노머성 유닛(b)의 조합은 사용될 수 있다.

일반적으로, 집적된 회로 구조 및 기타 미세 구조의 제작에 사용된 리소그래리 적용에서, 본 발명의 산-민감성 폴리머는 바람직하게 약 10몰% 이상, 보다 바람직하게는 약 10 내지 50몰%, 가장 바람직하게는 약 20 내지 40몰%의 리모트 산 불안정성 기-함유 모노머성 유닛을 포함하는 것이다. 그렇지 않다면, 산-민감성 폴리머중의 다른 구성분의 양은 193㎚ 이미징 방사를 이용하여 사용된 레지스트 제형물을 위한 폴리머중에서 밝혀진 것이 바람직하다(즉, 리모트 산 불안정성 기-함유 모노머성 유닛은 이들 폴리머중에서 산-불안정성 잔기-함유 모노머성 유닛의 적어도 일부, 예를 들어, 전체 산 불안정성 잔기-함유 모노머성 유닛의 20 내지 60몰% 정도 대신 사용된다). 따라서, 예를 들어, 공개된 내용이 참조로서 본 명세서에 포함되는 미국특허 제5,843,624호; 제6,124,074호; 제6,177,288호; 제6,251,560호 및 일본 공개 특허출원 제2001-356482A호(공개일 : 2001. 12. 26)에서 설명된 폴리머중에서, 산-불안정성 잔기를 함유하는 특정한 모노머성 유닛은 적어도 일부가 리모트 산 불안정성 기-함유 모노머성 유닛으로 교체될 수 있다. 본 발명은 임의의 특정 산-민감성 폴리머 또는 특정 레지스트 제형물중에서 리모트 산 불안정성 기-함유 모노머성 유닛의 사용으로 제한되지 않는다고 이해되어야 한다.

본 발명의 산-민감성 폴리머의 일부의 실예는 하기 (A) 내지 (D)에 의해 나타내어진다.

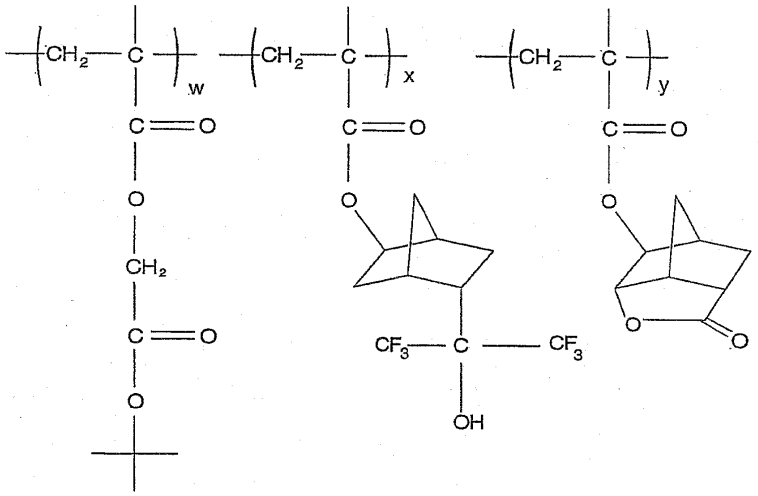
화학식 3



(A)

여기서 w, x 및 y는 약 20이 바람직하고, z는 약 40이다.

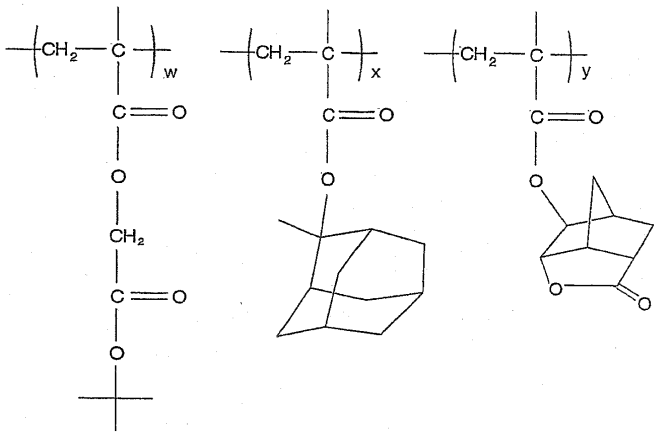
화학식 4



(B)

여기서, w, x 및 y는 각각 약 40, 20 및 40인 것이 바람직하다.

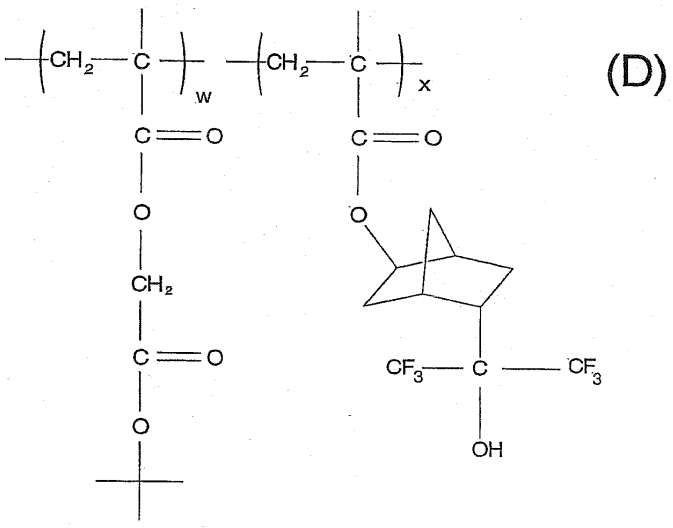
화학식 5



(C)

여기서, w, x 및 y는 각각 약 20, 20 및 60인 것이 바람직하다.

화학식 6



(D)

여기서, w 및 x는 각각 약 40 및 60인 것이 바람직하다.

본 발명은 이미징 폴리머 성분을 더 포함하고, 여기서 본 발명의 리모트 산 불안정성 잔기를 갖는 산-민감성 폴리머는 이하 실시예 4에서 도시된 바와 같은 또 다른 산 민감성 폴리머와 혼합된다. 이런 예에서, 본 발명의 산-민감성 폴리머는 바람직하게 10중량% 이상의 전체 이미징 폴리머 성분을 형성하고, 보다 바람직하게 15중량% 내지 85중량%을 형성한다. 본 발명은 또한 리모트 산 불안정성 잔기를 갖는 산-민감성 폴리머가 전체 이미징 폴리머 성분을 구성하는 조성물을 포함한다.

이미징 폴리머 성분에 부가적으로, 본 발명의 레지스트 조성물은 방사-민감성(광감성) 산 발생기를 포함한다. 본 발명은 임의의 특정 산 발생기 또는 산 발생기들의 조합물의 사용으로 제한되지 않고, 즉 본 발명의 이점은 이 분야의 공지된 다양한 산 발생기를 사용하여 성취될 수 있다는 것이다. 바람직한 산 발생기는 감소된 양(또는 바람직하게 0) 아릴 잔기를 포함하는 것이다. 아릴-함유 산 발생기가 사용되는 경우, 193㎚에서 산 발생기의 흡착 특성은 제형물중에 포함될 수 있는 산 발생기의 양을 제한할 수도 있다.

적합한 산 발생기의 실예는 (그러나 임의의 지적된 아릴 잔기의 하나 이상이 알킬로 치환되는 것이 바람직함) 트리아릴 설포니움 헥사플루오로안티모네이트, 디아릴아이오도니움 헥사플루오로안티모네이트, 헥사 플루오로알세네이트, 트리플레이트, 퍼플루오로알칸 설포네이트(예를 들면, 퍼플루오로메탄 설포네이트, 퍼플루오로부탄, 퍼플루오로헥산 설포네이트, 퍼플루오로옥탄 설포네이트 등.), 피로갈롤과 같은 치환된 아릴 설포네이트(예를 들면, 피로갈롤의 트리메실레이트 또는 피로갈롤의 트리스(설포네이트)), 히드록시이미드의 설포네이트 에스테르, N-설포닐옥시나프탈이미드(N-캄포설포닐옥시나프탈이미드, N-펜타플루오로벤젠설포닐옥시나프탈이미드), a-a' 비스-설포닐 디아조메탄, 나프토퀴논-4-디아지드, 알킬디설폰 및 등등을 포함한다.

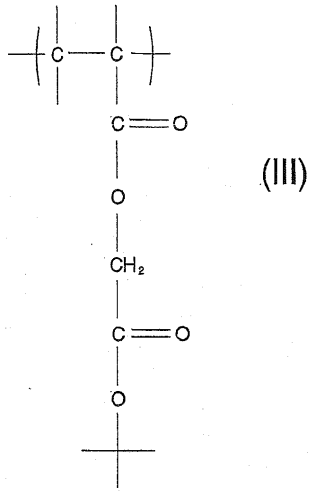
본 발명의 레지스트 조성물은 요구되는 기판에 이들을 적용하기 전에 용매를 전형적으로 포함할 것이다. 용매는 레지스트 조성물의 성능에 임의의 과도하게 나쁜 충격을 갖지 않고, 산-촉매화된 레지스트로 통상적으로 사용된 임의의 용매일 수 있다. 바람직한 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 시클로헥사논이다.

본 발명의 조성물은 소량의 보조적 성분, 예를 들면, 이 분야에서 잘 알려진 바와 같은 염료/감광제, 염기성 첨가제, 벌키 소수성 첨가제 등을 더 포함할 수 있다. 바람직한 염기성 첨가제는 레지스트의 성능에 과도한 충격을 주지 않으면서 미량의 산을 소거하는 약 염기이다. 바람직한 염기성 첨가제는 (지방족 또는 지환족) 삼차 알킬 아민, 방향족 아민, 또는 t-알킬 암모니움 히드록사이드, 예를 들면, t-부틸 암모니움 히드록사이드(TBAH)이다. 바람직한 벌키 소수성 첨가제는 공개된 것이 참조로서 본 명세서에 포함되는 미국 특허 제6,124,074호에 설명된 것과 같은 비스아크릴레이트 첨가제이다.

본 발명의 레지스트 조성물은 조성물중의 이미징 폴리머의 전체 중량에 기초하여 약 0.5 내지 20중량%(보다 바람직하게 약 3 내지 15중량%) 산 발생기를 포함하는 것이 바람직하다. 용매가 존재하는 경우, 전체 조성물은 약 50 내지 90중량% 용매를 함유하는 것이 바람직하다. 조성물은 상기 염기성 첨가제를 이미징 폴리머의 전체 중량에 기초하여 약 1중량% 이하로 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용된 리모트 산 불안정성 기-함유 모노머 및 기타 모노머는 공지된 기술로 합성될 수 있다. 예를 들면, M은 에틸렌성 잔기이고, 이하의 리모트 산 불안정성 기-함유 모노머 구조(Ⅲ)은 상업적으로 입수될 수 있다:

화학식 7



(III)

여기서, 리모트 산 불안정성 기-함유 폴리머는 에틸렌성 백본을 갖고, 프리 라디칼 중합을 사용하는 중합 공정의 실예는 이하의 실시예 1 및 2에 설명된다.

본 발명은 본 발명에 사용된 이미징 폴리머를 합성하는 임의의 특정 방법으로 제한되지 않는다. 바람직하게, 이미징 폴리머는 부가 중합 또는 프리 라디칼 중합에 의해 형성된다. 환식 올레핀 폴리머 및 기타 폴리머에 대한 다른 적합한 기술의 실예는 공개된 것이 참조로서 본 명세서에 포함되는 미국 특허 제5,468,819호, 제5,705,503호, 제5,843,624호 및 제6,048,664호에 기재되어 있다. 본 발명의 이미징 폴리머는 중량 평균 분자량이 바람직하게 약 5,000 내지 100,000이고, 보다 바람직하게 약 10,000 내지 50,000이다. 본 발명의 리모트 산 불안정성 기-함유 모노머의 견지에서 설명하면, 본 발명은 리모트 산 불안정성 기가 중합 후에 폴리머상에 형성되어지는 이미징 폴리머를 또한 포함한다고 이해되어야 한다.

본 발명의 레지스트 조성물은 이미징 폴리머, 산 발생기 및 임의의 기타 요구되는 성분을 통상적인 방법을 사용하여 조합하는 것으로 제조될 수 있다. 리소그래피 공정에 사용되어지는 레지스트 조성물은 일반적으로 현저한 양의 용매를 가질 것이다.

본 발명의 레지스트 조성물은 특히 반도체 기판상에서의 집적 회로의 제작에 사용된 리소그래피 공정에 유용하다. 상기 조성물은 특히 193㎚ UV 방사를 사용하는 리소그래피 공정에 유용하다. 다른 방사(예를 들면, 미드(mid)-UV, 248㎚ 딥(deep) UV, x-레이 또는 e-빔)의 사용이 요구되는 경우, 본 발명의 조성물은 조성물에 적절한 염료 또는 감광제의 첨가(필요한 경우)에 의해 조절될 수 있다. 반도체를 위한 리소그래피에서 본 발명의 레지스트 조성물의 일반적인 사용은 이하에 설명되어 진다.

반도체 리소그래피 적용은 일반적으로 반도체 기판상의 물질층으로 패턴의 전달을 포함한다. 반도체 기판의 물질층은 유기 유전체, 금속, 세라믹, 반도체 또는 제조 공정의 단계에 따른 기타 물질 및 최종 제품을 위해 정해진 요구된 물질로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 많은 실예에서, 반반사(antireflect) 코팅(ARC)은 레지스트 층이 적용되기 전에 물질층위에 적용된다. ARC 층은 산 촉매화된 레지스트와 상용될 수 있는 임의의 통상적인 ARC일 수 있다.

전형적으로, 용매-함유 레지스트 조성물은 요구된 반도체 기판상에 스핀 코팅 또는 기타 기술을 이용하여 적용된다. 레지스트 코팅을 갖는 기판은 이어서 가열(전반-노출 굽기)되어 용매를 제거하고 레지스트 층의 부착성을 개선시킨다. 적용된 층의 두께는 두께가 바람직하게 실직적으로 균일하고, 레지스트 층이 리소그래피 패턴을 기저 기판 물질층으로 전달하는 후속 공정(전형적으로 반응성 이온 에칭)을 견디기에 충분하다면 가능한 얇은 것이 바람직하다. 전반-노출 굽기 단계는 약 10초 내지 15분 동안, 바람직하게는 약 15초 내지 1분 동안 실시되는 것이 바람직하다. 상기 전반-노출 굽기 온도는 레지스트의 유리 전이 온도에 의존하여 다양해질 수 있다. 바람직하게, 전반-노출 굽기는 적어도 20℃ 이하 Tg 온도에서 수행된다.

용매 제거 후에, 레지스트층은 이어서 요구된 방사(예를 들면, 193㎚ 자외선 방사)에 패턴식 노출된다. 전자 빔과 같은 스캐닝 입자 빔이 사용되는 경우, 패턴식 노출은 빔이 기판을 가로질러 스캐닝하고, 선택적으로 빔을 요구된 패턴으로 적용하는 것으로 성취된다. 보다 전형적으로, 웨이브와 같은 방사가 193㎚ 자외선 방사와 같은 것을 형성하는 경우, 패턴식 노출은 레지스트 층위에 위치되는 마스크를 통해 실행된다. 193㎚ UV 방사에서, 전체 노출 에너지는 약 100mJ/㎠ 또는 그 이하, 보다 바람직하게는 약 50mJ/㎠ 또는 그 이하(예를 들면, 15 내지 30 mJ/㎠)인 것이다.

요구된 패턴식 노출 후, 레지스트층은 산-촉매화된 반응을 추가적으로 완결시키고 및 노출된 패턴의 대비를 강화시키기 위해 구워진다. 후반-노출 굽기는 바람직하게 약 100 내지 175℃에서, 보다 바람직하게는 약 125 내지 160℃에서 실시되는 것이다. 후반-노출 굽기는 약 30초 내지 5분 동안 실시되는 것이 바람직하다.

후반-노출 굽기 후, 요구된 패턴을 갖는 레지스트 구조는 레지스트층을 방사에 노출된 레지스트 영역을 선택적으로 용해하는 알칼리성 용액과 접촉하는 것으로 얻어진다(현상된다). 바람직한 알칼리성 용액(현상액)은 테트라메틸 암모니움 히드록사이드의 수용액이다. 바람직하게, 본 발명의 레지스트 조성물은 통상적으로 0.26N 알칼리성 수용액으로 현상될 수 있다. 본 발명의 레지스트 조성물은 0.14N 또는 0.21N 또는 기타 알칼리성 수용액을 사용하여 또한 현상될 수 있다. 기판상에 얻어지는 레지스트 구조는 임의의 잔류 현상 용매를 제거하기 위해 전형적으로 건조된다. 본 발명의 레지스트 조성물은 일반적으로 생성물 레지스트 구조가 고 에치 저항성을 갖는 것을 특징으로 한다. 일부의 예에서, 이 분야에 공지된 방법을 사용하는 후반-실릴화 기술을 사용하여 레지스트 구조의 에치 저항성을 더 강화하는 것이 가능할 것이다. 본 발명의 조성물은 리소그래피 특징을 재생산할 수 있다.

레지스트 구조로부터 패턴은 이어서 기저 기판의 물질(예를 들면, 세라믹, 금속 또는 반도체)에 전달될 수 있다. 전형적으로 전달은 반응성 이온 에칭 또는 일부의 다른 에칭 기술에 의해 성취된다. 반응성 이온 에칭이라는 면에서, 레지스트 층의 에치 저항성은 특히 중요하다. 따라서, 본 발명의 조성물과 얻어지는 레지스트 구조는 집적된 회로 디바이스의 디자인에 사용될 수 있는 바와 같은 금속 와이어링 라인(metal wiring lines), 콘텍트(contact)와 비아(via)를 위한 홀 또는 절연 섹션(예를 들면, 다마스크 트렌치(damascene trenches) 또는 샬로 트렌치 단리(shallow trenches isolation)), 캐패시터 구조를 위한 트렌치, 등과 같은 패턴화된 물질층 구조를 형성하기 위해 사용될 수 있다.

이들(세라믹, 금속 또는 반도체) 특징을 제조하기 위한 공정은 일반적으로 패턴화되어지는 물질층 또는 기판의 섹션을 준비하는 단계, 레지스트층을 물질층 또는 섹션에 적용시키는 단계, 레지스트를 방사에 패턴식으로 노출시키는 단계, 패턴을 노출된 레지스트를 용매와 접촉시키는 것으로 현상하는 단계, 레지스트층을 밑에 깔고 있는 층을 패턴화된 물질층 또는 기판 영역을 형성하기 위해 간격을 두는 패턴으로 에칭하는 단계, 및 임의의 잔류 레지스트를 기판으로부터 제거하는 단계를 포함한다. 일부의 예에서, 하드 마스크가 추가의 기저 물질층 또는 섹션으로 패턴의 전달을 촉진하기 위해 레지스트층 밑에 사용될 수 있다. 이런 공정의 실예는 공개된 것이 참조로서 본 명세서에 포함되는 미국 특허 제4,855,017호; 제5,362,663호; 제5,429,710호; 제5,562,801호; 제5,618,751호; 제5,744,376호; 제5,801,094호 및 제5,821,169호에 설명되어 있다. 패턴식 전달 공정의 다른 예는 공개된 것인 참조로서 본 명세서에 포함되는 문헌["Semiconductor Lithography, Principles, Practices, and Materials" by Wayne Moreau, Plenum Press, (1988)의 Chapter 12 및 13]에 설명되어 있다. 본 발명이 임의의 특정 리소그래피 기술 또는 디바이스 구조로 제한되는 것은 아니라고 이해되어야 한다.

실시예

합성 실시예 1

t-부틸-2-메타크릴로일옥시아세테이트(C1-tBE) 모노머의 합성

메타크릴산(8.06g, 0.10몰), t-부틸 브로모아세테이트(19.50g, 0.10몰) 및 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운도크-7-엔, DBU(15.20g, 0.10몰) 및 150㎖ 톨루엔을 컨덴서, 질소 입구, 온도계 및 마그네틱 교반 막대가 장착된 500㎖ 삼목 플라스크에서 합쳤다. 반응 혼합물을 1시간동안 실온에서 교반하였다. 반응을 90℃하 N_2 흐름의 블랭킷하에서 밤새 진행시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 염을 여과를 통해 제거하였다. $MgSO_4$ 에서 밤새 건조시키기 전에 톨루엔 용액을 75㎖의 포화된 NaCl 용액과 2×75㎖ DI-물로 각각 세척하였다. 고형물을 여과해내고, 톨루엔을 회전응축기(rotary evaporator "rotavap")에서 제거하였다. 오일류 잔류물을 감압하에서 최종의 투명한 액체로 증류시켰다.

합성 실시예 2

C1-tBE : NLM 코폴리머

T-부틸-2-메타크릴로일옥시아세테이트, "C1-tBE"(7.5g, 0.037몰), 노르보르넨락톤메타크릴레이트, "NLM"(12.48g, 0.056몰), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 개시제(0.90g, 6.00% 전체 몰), 95㎖의 테트라히드로퓨란 및 50㎖의 에틸 아세테이트를 컨덴셔, 온도계, 질소 입구 및 마그네틱 교반 막대가 장착된 250㎖ 삼목 둥근 바닥 플라스트에서 합쳤다. 반응 용액을 실온에서 교반하고, 가열 맨틀을 켜기 전에 1시간 동안 N_2 흐름으로 버블화하였다. 중합을 N_2 흐름의 블랭킷으로 14시간 동안 70℃에서 수행하였다. 상기 용액을 냉각하고, 1200㎖ 교반 메탄올에 적가하였다. 혼합물을 여과 전에 밤새 교반하였다. 여과기상에 수집된 코폴리머를 65℃하 진공오븐하에서 최종 건조시키기 전 몇시간 동안 공기 건조시켰다. 수율은 89%였다. C^{13} NMR은 폴리머의 조성이 37:63(C1-tBE : NLM)임을 확인하였다. GPC는 Mw가 17,000인 것으로 나타났다. TGA에 의한 중량 손실 %는 10.25%였다.

합성 실시예 3

C1-tBE : NLM : MAdMA 터폴리머의 합성

T-부틸-2-메타크릴로일옥시아세테이트, "C1-tBE"(1.38g, 0.074몰), 메틸아다만틸메타크릴레이트, "MAdMA"(1.76g, 0.0074몰) 노르보르넨락톤메타크릴레이트, "NLM"(5.88g, 0.0224몰), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 개시제(0.40g, 6.75% 전체 몰), 40㎖의 테트라히드로퓨란 및 20㎖의 에틸 아세테이트를 컨덴셔, 온도계, 질소 입구 및 마그네틱 교반 막대가 장착된 250㎖ 삼목 둥근 바닥 플라스트에서 합쳤다. 혼합물을 실온에서 교반하고, 가열 맨틀을 켜기 전에 45분 동안 N_2 흐름으로 버블화하였다. 반응을 N_2 흐름의 블랭킷으로 14시간 동안 70℃에서 수행하였다. 이어서, 상기 용액을 실온으로 냉각하고, 500㎖ 교반 메탄올에 적가하였다. 얻어진 슬러리를 여과 전에 밤새 교반하였다. 고형물을 여과기로부터 수집하고, 5시간 동안 공기 건조시켰다. 최종 건조는 65℃하 진공 오븐하에서 수행하였다. 수율은 86%였다. 폴리머는 C^{13} NMR을 사용하여 18 : 19 : 63 (C1-tBE : MAdMA : NLM)이고, GPC 분자량이 10500임을 특징으로 하였다.

합성 실시예 4

C1-tBE : NLM : NB-HFAMA 터폴리머의 합성

T-부틸-2-메타크릴로일옥시아세테이트, "C1-tBE"(5.58g, 0.0030몰), 노르보르넨헥사플루오로알코올메타크릴레이트, "NB-HFAMA"(5.22g, 0.015몰), 노르보르넨락톤메타크릴레이트, "NLM"(6.66g, 0.030몰), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 개시제(0.86g, 0.005몰), 84㎖의 테트라히드로퓨란 및 46㎖의 에틸 아세테이트를 컨덴셔, 온도계, 질소 입구 및 마그네틱 교반 막대가 장착된 250㎖ 삼목 둥근 바닥 플라스트에서 합쳤다. 반응 혼합물을 교반하고, 가열 맨틀을 켜기 전에 1시간 동안 실온에서 N_2 흐름으로 버블화하였다. 중합을 N_2 흐름의 블랭킷하 14시간 동안 70℃에서 수행하였다. 상기 반응 용액을 실온으로 냉각하고, 1ℓ의 교반 헥산에 적가하였다. 얻어진 슬러리를 여과 전에 밤새 교반하였다. 폴리머를 65℃하 진공 오븐중에서 24시간 동안 최종 건조시키기 전 수시간 동안 여과기상에서 공기 건조시켰다. 수율은 94%였다. 터폴리머는 C^{13} NMR을 사용하여 41 : 40 : 19 (C1-tBE : NLM : NB-HFAMA)임을 특징으로 하였다.

레지스트 실시예 1

11중량% 고형물 함량의 용액을 만들기 위해 20 몰% c1-TBE-MA, 20 몰% 메틸 아다만틸 메타크릴레이트 및 60 몰% NLM을 포함하는 터폴리머를 디(t-부틸페닐)아이오도니움 퍼플루오로옥탄 설포네이트 5중량%(터폴리머의 중량을 기준) 및 1-t-부틸옥시카르보닐 2-페닐 벤즈이미다졸 0.11중량%(터폴리머의 중량을 기준)을 갖는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)중에서 용해시켰다. 얻어진 용액을 0.2㎛ 여과기를 통해 여과해내었다. 이어서 얻어진 용액을 82㎚ 두께 바닥 반반사 코팅(ARC - 시플레이 컴파니(Shipley Company)로부터의 "AR19")으로 예비코팅된 8인치 실리콘 웨이퍼상에 스핀코팅하였다. 레지스트 코팅된 웨이퍼를 이어서 130℃에서 60초 동안 굽고, 이어서 ASML 스테퍼(0.75NA)위의 ArF(193㎚ 파장) 이미징 방사에 노출시켰다. 노출된 레지스트를 이어서 130℃에서 90초 동안 구웠다. 이미지를 싱글 스프레이 퍼들(puddle) 현상 공정을 사용하여 60초 동안 0.263N TMAH 현상액(Moses Lake's AD-10)으로 현상하였다. 이들 공정 조건하에서, 245㎚ 피치상의 80㎚ 라인이 해상되었다.

레지스트 실시예 2

11중량% 고형물 함량의 용액을 만들기 위해 40 몰% c1-TBE-MA, 15 몰% NBHFA-MA 및 60 몰% NLM을 포함하는 터폴리머를 BNBS 퍼플루오로옥탄 설포네이트 8중량% 및 2,6-디이소프로필 아닐린 0.26중량%을 갖는 PGMEA중에서 용해시켰다. 얻어진 용액을 0.2㎛ 여과기를 통해 여과해내었다. 이어서 얻어진 레지스트 제형물을 82㎚ 두께 바닥 ARC (시플레이 컴파니(Shipley Company)로부터의 "AR19")으로 예비코팅된 8인치 실리콘 웨이퍼상에 스핀코팅하였다. 레지스트 코팅된 웨이퍼를 이어서 130℃에서 60초 동안 굽고, 이어서 ASML 스테퍼(0.75NA)위의 ArF(193㎚ 파장) 이미징 방사에 노출시켰다. 노출된 레지스트를 이어서 130℃에서 90초 동안 구웠다. 이미지를 싱글 스프레이 퍼들(puddle) 현상 공정을 사용하여 60초 동안 0.263N TMAH 현상액(Moses Lake's AD-10)으로 현상하였다. 이들 공정 조건하에서, 1:1 피치상의 90㎚ 네스트된 라인이 해상되었다.

레지스트 실시예 3

13중량% 고형물 함량의 용액을 만들기 위해 40 몰% c1-TBE-MA 및 60 몰% NLM을 포함하는 코폴리머를 4-n-부톡시-1-나프틸테트라히드로티오페니움 퍼플루오로옥탄 설포네이트 5중량% 및 1-t-부틸옥시카르보닐 2-페닐 벤즈이미다졸 0.2중량%을 갖는 PGMEA중에서 용해시켰다. 얻어진 용액을 0.2㎛ 여과기를 통해 여과해내었다. 이어서 얻어진 레지스트 제형물을 82㎚ 두께 바닥 ARC (시플레이 컴파니(Shipley Company)로부터의 "AR19")으로 예비코팅된 8인치 실리콘 웨이퍼상에 스핀코팅하였다. 레지스트 코팅된 웨이퍼를 이어서 130℃에서 60초 동안 굽고, 이어서 ASML 스테퍼(0.75NA) 위의 ArF(193㎚ 파장) 이미징 방사에 노출시켰다. 노출된 레지스트를이어서 130℃에서 90초 동안 구웠다. 이미지를 싱글 스프레이 퍼들(puddle) 현상 공정을 사용하여 60초 동안 0.263N TMAH 현상액(Moses Lake's AD-10)으로 현상하였다. 이들 공정 조건하에서, 420㎚ 피치상에서 100㎚ 라인이 해상되었다.

레지스트 실시예 4

40몰% 메틸 아다만틸 메타크릴레이트 40몰% 및 NML 60몰%의 코폴리머 85중량%와 블렌딩한 40 몰% c1-TBE-MA 및 60 몰% NLM의 코폴리머 15중량%를 PGMEA 95% 및 g-부티로락톤 5%의 혼합 용매중에서 용해시키고, 이어서 4-n-부톡시-1-나프틸테트라히드로티오페니움 퍼플루오로옥탄 설포네이트 8중량%, 2,6-디이소프로필 아닐린 0.26중량% 및 카보-t-부톡시메틸 디옥시클로레이트 5중량%와 혼합시켜 11중량% 고형물 함량의 용액을 제조하였다. 얻어진 용액을 0.2㎛ 여과기를 통해 여과해내었다. 이어서 얻어진 용액을 82㎚ 두께 바닥 ARC (시플레이 컴파니(Shipley Company)로부터의 "AR19")으로 예비코팅된 8인치 실리콘 웨이퍼상에 스핀코팅하였다. 레지스트 코팅된 웨이퍼를 이어서 130℃에서 60초동안 굽고, 이어서 ASML 스테퍼(0.75NA)위의 ArF(193㎚ 파장) 이미징 방사에 노출시켰다. 노출된 레지스트를 이어서 130℃에서 90초 동안 구웠다. 이미지를 싱글 스프레이 퍼들(puddle) 현상 공정을 사용하여 60초 동안 0.263N TMAH 현상액(Moses Lake's AD-10)으로 현상하였다. 이들 공정 조건하에서, 245㎚ 피치상에서 80㎚ 라인이 해상되었다.