



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월28일

(11) 등록번호 10-1589776

(24) 등록일자 2016년01월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 36/20 (2006.01) G03F 7/09 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7002152
- (22) 출원일자(국제) 2009년07월16일
심사청구일자 2013년06월24일
- (85) 번역문제출일자 2011년01월27일
- (65) 공개번호 10-2011-0065438
- (43) 공개일자 2011년06월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/059160
- (87) 국제공개번호 WO 2010/025983
국제공개일자 2010년03월11일
- (30) 우선권주장
12/206,065 2008년09월08일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US4189323 A
US4284706 A
US4442197 A
US4603101 A

- (73) 특허권자
인터내셔널 비지네스 머신즈 코퍼레이션
미국 10504 뉴욕주 아몬크 뉴오차드 로드
- (72) 발명자
수리아쿠마란 라트남
미국 95120-6099 캘리포니아주 산 호세 엘마덴 리서치 센터 헤리 로드 650 아이비엠 코퍼레이션 엠디 17이/이1
트루용 호아
미국 95120-6099 캘리포니아주 산 호세 엘마덴 리서치 센터 헤리 로드 650 아이비엠 코퍼레이션 엠디 케이17/이1
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
허정훈

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 박지영

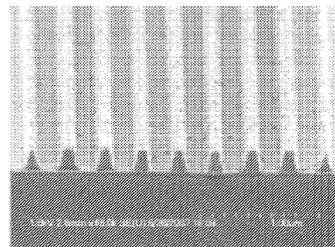
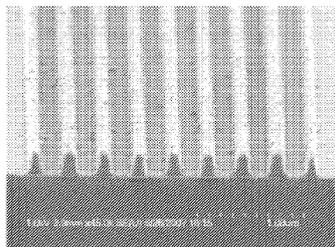
(54) 발명의 명칭 저 가스-방출성 포토레지스트 조성물

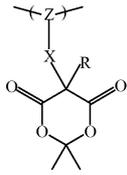
(57) 요약

포토레지스트 조성물에 사용하기 위한 중합체는 하기 구조식 II를 갖는 반복 단위를 포함한다:

(뒷면에 계속)

대표도





상기 식에서,

Z는 중합체 골격의 반복 단위를 나타내고, X는 알킬렌, 아릴렌, 아라알킬렌, 카보닐, 카복실, 카복시알킬렌, 옥시, 옥시알킬렌 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 연결 기이고, R은 수소, 알킬, 아릴 및 사이클로알킬 기로 구성된 군으로부터 선택되며, 단, X 및 R은 동일한 고리 시스템의 부분이 아니다.

또한, $6.5E+14$ 분자/cm²/s 미만의 가스-방출 속도를 갖는 포토레지스트 조성물의 양각 이미지를 패터닝하는 방법이 개시된다.

(72) 발명자

디피에트로 리차드 안토니

미국 95120-6099 캘리포니아주 산 호세 엘마덴 리서치 센터 해리 로드 650 아이비엠 코포레이션 엠디 케이17 디/3

스완슨 켈리 앤

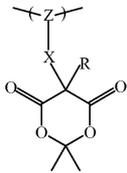
미국 95120-6099 캘리포니아주 산 호세 엘마덴 리서치 센터 해리 로드 650 아이비엠 코포레이션 엠디 이1

명세서

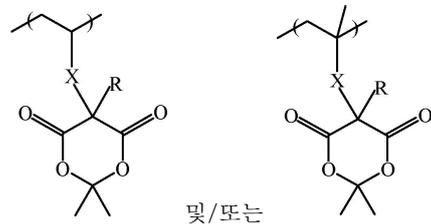
청구범위

청구항 1

하기 구조식을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체:



상기 식에서,



Z는 중합체 골격의 반복 단위를 나타내고, 상기 반복 단위는 및/또는 이며,

X는 알킬렌, 아릴렌, 아라알킬렌, 카보닐, 카복실, 카복시알킬렌, 옥시, 옥시알킬렌 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 연결 기이고,

R은 수소, 알킬, 아릴 및 사이클로알킬 기로 구성된 군으로부터 선택되며, 단, X 및 R은 동일한 고리 시스템의 부분이 아니다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

히드록시기로 치환된 아릴기, 히드록시기로 치환된 플루오로알킬기, 고리형 에스터기, 산 무수물기, 알코올 기, 설펜아마이드 기 및 산-불안정성(labile) 기로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 1종 이상의 추가적인 반복 단위를 추가로 포함하는, 중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 중합체가 1,000 내지 100,000 달톤(Dalton)의 분자량을 갖는, 중합체.

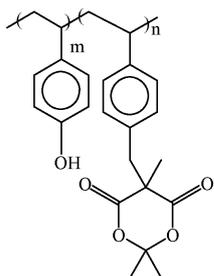
청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 반복 단위를 포함하는 중합체는 하기 구조식을 포함하는 공중합체인, 중합체:



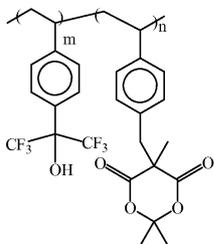
상기 식에서,

m:n의 비율은 (0 초과 내지 99.99 몰%) : (0.01 내지 100 몰% 미만) 이다.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 반복 단위를 포함하는 중합체는 하기 구조식을 포함하는 공중합체인, 중합체:



상기 식에서,

m:n의 비율은 (0 초과 내지 99.99 몰%) : (0.01 내지 100 몰% 미만) 이다.

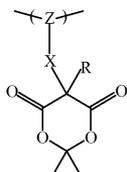
청구항 7

하기 구조식을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체;

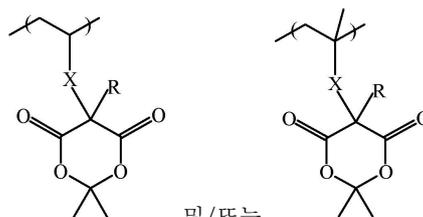
광산 발생제(photo-acid generator); 및

용매

를 포함하는 포토레지스트 조성물:



상기 식에서,



Z는 중합체 골격의 반복 단위를 나타내고, 상기 반복 단위는

X는 알킬렌, 아릴렌, 아라알킬렌, 카보닐, 카복실, 카복시알킬렌, 옥시, 옥시알킬렌 및 이들의 조합으로 구성된

군으로부터 선택된 연결 기이고,

R은 수소, 알킬, 아릴 및 사이클로알킬 기로 구성된 군으로부터 선택되며, 단, X 및 R은 동일한 고리 시스템의 부분이 아니다.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

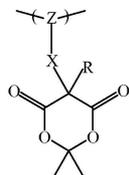
상기 광산 발생제가 상기 중합체의 0.5 내지 10 중량%의 양으로 존재하는, 포토레지스트 조성물.

청구항 9

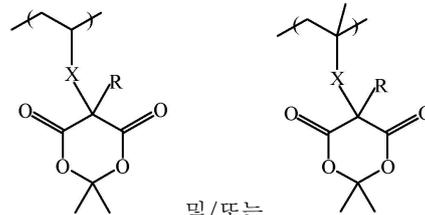
하기 구조식을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체, 광산 발생제 및 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판에 적용하여 포토레지스트 필름을 형성하는 단계;

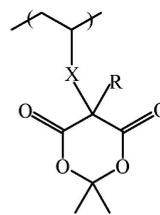
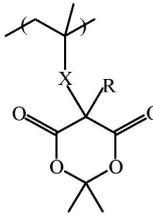
상기 필름을 복사선 공급원을 사용하여 복사선에 노광시키는 단계; 및

상기 포토레지스트 필름을 현상하여 양각(relief) 이미지를 형성하는 단계를 포함하는, 포토레지스트 필름에 양각 이미지를 형성하는 방법:



상기 식에서,



Z는 중합체 골격의 반복 단위를 나타내고, 상기 반복 단위는  및/또는  이며,

X는 알킬렌, 아릴렌, 아라알킬렌, 카보닐, 카복실, 카복시알킬렌, 옥시, 옥시알킬렌 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 연결 기이고,

R은 수소, 알킬, 아릴 및 사이클로알킬 기로 구성된 군으로부터 선택되며, 단, X 및 R은 동일한 고리 시스템의 부분이 아니다.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물이 6.5E+14 분자/cm²/s 미만의 가스-방출 속도(outgassing rate)를 갖는, 방법.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 포토레지스트 중합체 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 포토리쓰그래피 공정에 적합한 중합체 및 포토레지스트 조성물에 관한 것이며, 이때 상기 중합체는 멜드럼 산(Meldrum's acid)(즉, 2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-4,6-다이온)의 유도체에 기초한 반복 단위를 포함한다.

배경기술

[0001]

[0002] 국제 반도체 기술 로드맵(International Technology Roadmap for Semiconductor, ITRS)에 따르면, EUV 리소그래피는 32 nm 반-피치(half-pitch) 소자 제조에 대한 유력한 후보이다. 현재의 장비 및 레지스트 가용성에 있어서의 진척 부족이 이러한 주장에 의문을 제기하지만, EUV는 여전히 상기 리소그래피 세대에 대한 후보들 중 하나로 간주된다. EUV 레지스트의 문제 중 하나는, 상기 레지스트를 진공 하에서 고 에너지성 EUV 복사선으로 조사할 때 광학 제품을 오염시킬 수 있는 가스-방출성(outgassing)이다. EUV 가스-방출성은, 특정 레지스트에 대한 193 nm 및 157 nm에서의 가스-방출성보다 높은 것으로 입증되었다(문헌[W. D. Domke et al., Proc. SPIE 5753, 1066, 2005]). 세마테크(SEMATECH)는, 현재 입수가 가능한 프로토타입 EUV 장비에서 사용될 수 있는 레지스트에 대해 $6.5E+14$ 분자/cm²/초의 가스-방출 한계치를 설정하였다(문헌[K. R. Dean et al., Proc. SPIE, 6519, 6519IP-1, 2006]). 대량 생산(HVM) 장비가 사용될 수 있는 경우, 상기 한계치는 하향 조정될 것으로 예상된다. 또한, 종래 연구에 따르면, 화학증폭형 레지스트에서 가스-방출된 종들 대부분은 광산 발생제(photo-acid generator, PAG)의 분해 생성물과 보호기의 산-촉매 분해로부터 유래된다고 한다(문헌[M. M. Chauhan and P. J. Nealey, J. Vac. Sci. Technol. B, 18(6), 3402, 2000]). 그러나, 최근 보고서에 의하면, 가스-방출된 혼합물 중의 경질 탄화수소(약 100 amu 미만)가 EUV 광학 제품에 대해 사소한 위험을 제기하는 것을 시사하고 있다(문헌[J. Hollenshead et al., J. Vac. Sci. Technol. B 24(1), 64, 2006]).

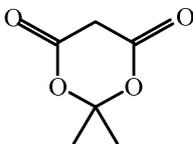
[0003] 따라서, 레지스트의 가스-방출 요건을 만족시키기 위해서는 포토레지스트 중합체뿐만 아니라 광산 발생제(PAG)의 가스-방출을 제어하는 것이 바람직하다.

[0004] 화학증폭형 레지스트에서, 50 nm 이하 구간에서 비교적 높은 분해능을 달성하기 위해서는 저 활성화 에너지(저 Ea) 보호기가 바람직하다(문헌[G. M. Wallraff et al., J. Vac. Sci. Technol. B 22(6), 3479, 2004]). 그러나, 일반적으로 저 활성화 에너지 보호기는 노광 중에 더 많은 가스-방출량을 제공하는 것으로 여겨진다. 따라서, 저 활성화 에너지 보호기로 간주되는 아세탈 및/또는 케탈 보호기가 또한 더 많은 가스-방출량을 제공할 것으로 예상된다. 그러나, 수분의 부재 하에서, 아세탈 및/또는 케탈 보호기는 광산의 존재 하에서도 탈보호시키지 않을 것이다. 이는 탈보호의 운동 역학적 조사에 의해 그리고 수분의 부재 하의 전자빔 및 248 nm 노광 조건 하에서 행해진 가스-방출 연구에 의해 밝혀졌다(문헌[G. M. Wallraff et al., J. Vac. Sci. Technol. B 22(6), 3479, 2004]). 아세탈 및/또는 케탈 레지스트 대부분은 저장 안정성이 부족하기 때문에 이들은 현재 업계에서 널리 사용되고 있지 않다.

발명의 내용

[0005] 본 발명에 따르면, 멜드림 산의 유도체에 기초한 반복 단위를 포함하는 중합체를 제공함으로써 종래 기술의 단점을 극복하고 추가적인 장점을 제공한다.

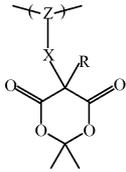
[0006] 다양한 실시양태에서, EUV, VUV E-빔 등의 적용과 같은 진보된 리소그래피 용도를 위한 포토레지스트 조성물에 사용하기에 적합한 중합체는 하기 구조식으로 표시된 멜드림 산(즉, 2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-4,6-다이온)의 유도체에 기초한 반복 단위를 포함한다:



[0007]

[0008] 멜드림 산은 락톤 및 케탈 작용기를 포함한다. 멜드림 산의 유도체에 기초한 반복 단위를 포함하는 중합체가 화학증폭형 레지스트 제형으로 사용되는 경우, 멜드림 산은 스위칭(switcing) 기로서 작용할 것이다. 승온에서, 광산(노광 중에 생성된) 및 수분의 존재 하에, 멜드림 산 기는 다이카복실산 및 아세톤을 생성할 것이다. 이는 레지스트 필름(초기에 불용성인)이 염기성 현상제(developer)에 가용성이도록 만들 것이다. 그러나, 멜드림 산의 유도체는 종래 레지스트 제형에 사용된 통상의 아세탈 및/또는 케탈보다 가수분해에 대해 더 안정하므로, 따라서 더 우수한 저장 안정성을 가질 것으로 예상된다. 또한, 멜드림 산 유도체의 탈보호 반응은 소정 당량의 물을 필요로 하기 때문에, EUV 및 E-빔 장비의 진공 조건 하에서의 노광 동안 어떠한 반응도 일어나지 않을 것으로 예상된다. 설사 챔버 내에 잔여 수증기로 인해 반응이 일부 있더라도, 유리되는 유일한 물질은 매우 소량의 아세톤이다.

[0009] 하나의 실시양태에서, 중합체는 하기 구조식을 갖는 반복 단위를 포함한다:

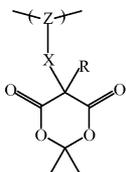


[0010]

[0011] 상기 식에서,

[0012] Z는 중합체 골격의 반복 단위를 나타내고, X는 알킬렌, 아릴렌, 아라알킬렌, 카보닐, 카복실, 카복시알킬렌, 옥시, 옥시알킬렌 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 연결 기이고, R은 수소, 알킬, 아릴 및 사이클로알킬 기로 구성된 군으로부터 선택되며, 단, X 및 R은 동일한 고리 시스템의 부분이 아니다.

[0013] 또 다른 실시양태에서, 포토레지스트 조성물은 하기 구조식을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체; 광산 발생제; 및 용매를 포함한다:

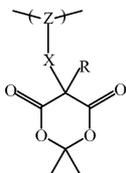


[0014]

[0015] 상기 식에서,

[0016] Z는 중합체 골격의 반복 단위를 나타내고, X는 알킬렌, 아릴렌, 아라알킬렌, 카보닐, 카복실, 카복시알킬렌, 옥시, 옥시알킬렌 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 연결 기이고, R은 수소, 알킬, 아릴 및 사이클로알킬 기로 구성된 군으로부터 선택되며, 단, X 및 R은 동일한 고리 시스템의 부분이 아니다.

[0017] 또 다른 실시양태에서, 포토레지스트 필름에 양각 이미지를 형성하는 방법은, 하기 구조식을 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체, 광산 발생제 및 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판에 적용하여 상기 포토레지스트 필름을 형성하는 단계; 상기 필름을 복사선 공급원을 사용하여 복사선에 노광시키는 단계; 및 상기 포토레지스트 필름을 현상하여 상기 양각 이미지를 형성하는 단계를 포함한다:



[0018]

[0019] 상기 식에서,

[0020] Z는 중합체 골격의 반복 단위를 나타내고, X는 알킬렌, 아릴렌, 아라알킬렌, 카보닐, 카복실, 카복시알킬렌, 옥시, 옥시알킬렌 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 연결 기이고, R은 수소, 알킬, 아릴 및 사이클로알킬 기로 구성된 군으로부터 선택되며, 단, X 및 R은 동일한 고리 시스템의 부분이 아니다.

[0021] 본 발명에 의해, EUV 또는 VUV 리소그래피와 같은 진보된 리소그래피 용도에 적합한 중합체, 포토레지스트 조성물 및 이를 리소그래피 방식으로 처리하는 방법을 기술적으로 확인하였다. 광산 및 수분의 존재 하에, 초기에 불용성인 중합체는, 상기 케탈 작용기의 가수분해 결과로, 수성 염기에서 현상되는 경우에 가용성이 된다. 아세톤이 상기 가수분해 반응의 휘발성 부산물이다.

[0022] 추가적인 특징 및 이점은 본 발명의 기법을 통해 실현된다. 본 발명의 다른 실시양태 및 양태가 본원에 상술되며 본 발명의 일부로 간주된다. 본 발명의 이점 및 특징을 더 잘 이해하기 위해, 하기 상세한 설명 및 도면을 참조한다.

도면의 간단한 설명

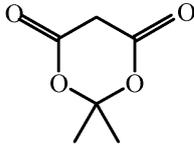
- [0023] 본 발명의 내용은 본원의 상세한 설명의 말미에서 특허청구범위에 구체적으로 언급되고 명백히 청구되어 있다. 본 발명의 상기 및 다른 목적, 특징 및 이점은 하기 상세한 설명을 첨부된 도면과 함께 참작하면 명백하다.
- 도 1은 본 발명에 따라 제조된 포토레지스트 조성물에 대해 다양한 노광-후 베이킹 온도에서의 콘트라스트 (contrast) 곡선을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명에 따라 제조되고 248 nm 노광 장비 상에서 이미지화된 패터닝된 포토레지스트 조성물의 주사 전자 현미경 사진이다.
- 도 3은 본 발명에 따라 제조된 포토레지스트 조성물의 EUV 노광 동안 가스-방출 분자들의 질량 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따라 제조되고 EUV 노광 장비 상에서 이미지화된 패터닝된 포토레지스트 조성물의 주사 전자 현미경 사진이다.
- 하기 상세한 설명은 본 발명의 바람직한 실시양태를 도면을 참조하여 예시하는 방식으로 이점 및 특징들과 더불어 설명한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명을 상세히 기술하기 전에, 달리 언급되지 않는 한, 본 발명은 특정 조성물, 성분 또는 공정 단계로 국한되지 않으며 다양할 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 본원에 사용되는 용어는 단지 특정 실시양태만을 기술하기 위한 것이며 본 발명을 한정하기 위한 것이 아님을 이해해야 한다.
- [0025] 문맥상 달리 명백히 언급되지 않는 한, 본원 명세서 및 특허청구범위에 사용된 단수형은 복수형을 포함함에 유념해야 한다. 그러므로, 예를 들어 "단량체"라는 용어는 하나의 단량체뿐만 아니라 동일하거나 다를 수 있는 둘 이상의 단량체들의 조합 또는 혼합물을 포함하고, "광산 발생제"라는 용어는 둘 이상의 광산 발생제의 조합 또는 혼합물뿐만 아니라 하나의 광산 발생제 등을 포함한다.
- [0026] 본 발명을 기술하고 청구함에 있어서, 하기 용어는 하기 개시된 정의에 따라 사용된다.
- [0027] 본원에 사용된 "알킬"이란 용어는 1 내지 24개, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자의 분지된 또는 미분지된 포화 탄화수소 기, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, t-부틸, 옥틸, 데실, 테트라데실, 헥사데실, 에이코실, 테트라코실 등뿐만 아니라 사이클로 알킬 기, 예컨대 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등을 지칭한다.
- [0028] 본원에 사용된 "알킬렌"이란 용어는 1 내지 24개, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 2작용성 포화된 분지된 또는 미분지된 탄화수소쇄, 예컨대 메틸렌(-CH₂-), 에틸렌(-CH₂-CH₂-), 프로필렌(-CH₂-CH₂-CH₂-), 2-메틸프로필렌(-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-), 헥실렌(-CH₂)₆-), 사이클로알킬렌 등을 지칭한다.
- [0029] 본원에 사용된 "아릴"이란 용어는 달리 명시되지 않는 한 1 내지 5개의 방향족 고리를 함유하는 방향족 잔기를 지칭한다. 1개 초과 방향족 고리를 함유하는 아릴 기의 경우, 상기 고리들은 융합 또는 연결될 수 있다. 아릴 기는 임의적으로 하나의 고리당 하나 이상의 불활성 비수소 치환체에 의해 치환되며, 적합한 불활성 비수소 치환체는 예를 들어 할로, 할로알킬(바람직하게는 할로-치환된 저급 알킬), 알킬(바람직하게는 저급 알킬), 알콕시(바람직하게는 저급 알콕시) 등을 포함한다. 달리 기재되지 않는 한, "아릴"이란 용어는 또한 헤테로방향족 잔기, 즉 방향족 헤테로사이클을 포함하는 것으로 의도된다. 일반적으로, 필수적인 것은 아니지만, 상기 헤테로원자는 질소, 산소 또는 황일 것이다.
- [0030] "중합체"란 용어는 연결된 단량체들을 포함하고 선형, 분지형 또는 가교결합형일 수 있는 화합물을 지칭할 때 사용된다. 중합체는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다.
- [0031] "광발생된 산(photogenerated acid)" 및 "광산(photo-acid)"이란 용어는 본 발명의 조성물이 복사선에 노출 시, 즉 조성물에 존재하는 복사선 민감성 광산 발생제에 의해, 발생하는 산을 지칭하는 것으로 본원에서 상호교환적으로 사용된다.
- [0032] 포토레지스트 조성물뿐만 아니라 상기 포토레지스트 조성물을 포토리소그래피 방식으로 처리하는 방법에 사용하기에 적합한 중합체가 본원에 개시된다. 상기 중합체는, 락톤 및 케탈 작용기를 포함하는, 하기 구조식 I로 표시된 멜드림 산(즉, 2,2-다이메틸-1,3-다이옥산-4,6-다이온)의 유도체에 기초한 단량체의 반복 단위를

포함한다.

[0033] [구조식 I]

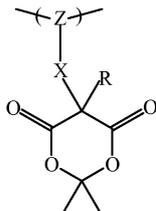


[0034]

[0035] 멜드럼 산의 유도체에 기초한 반복 단위를 포함하는 중합체가 화학증폭형 포토레지스트 제형에 사용되는 경우, 멜드럼 산의 유도체에 의해 제공된 락톤 및 케탈 작용기가 스위칭 기로서 작용할 것이다. 광산(노광 동안 발생된) 및 수분의 존재 하에 승온에서, 상기 멜드럼 산 기는 다이카복실산 및 아세톤을 생성할 것이다. 이는 초기에는 불용성인 상기 포토레지스트 필름을 염기성 현상제에서 가용성이 되도록 만들 것이다. 그러나, 멜드럼 산의 유도체는 현재의 저 에너지 포토레지스트 제형에 사용된 통상의 아세탈 및/또는 케탈보다 가수분해에 대해 더 안정한 것으로 밝혀졌고, 따라서 더 우수한 저장 안정성을 가질 것으로 예상된다. 또한, 멜드럼 산 유도체의 탈보호 반응은 소정 당량의 물을 필요로 하기 때문에, EUV 및 E-빔 리소그래피적 처리 장비의 진공 조건 하에서의 노광 동안 어떠한 반응도 일어나지 않을 것으로 예상된다. 설사 챔버 내에 잔여 수증기로 인해 일부 반응이 있더라도, 유리되는 유일한 물질은 매우 소량의 아세톤이다.

[0036] 하나의 실시양태에서, 상기 중합체는 하기 구조식 II로 표시된 멜드럼 산의 유도체에 기초한 반복 단위를 하나 이상 포함한다:

[0037] [구조식 II]



[0038]

[0039] 상기 식에서,

[0040] Z는 중합체 골격의 반복 단위를 나타내고, X는 알킬렌, 아릴렌, 아라알킬렌, 카보닐, 카복실, 카복시알킬렌, 옥시, 옥시알킬렌 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 연결 기이고, R은 수소, 알킬, 아릴 및 사이클로알킬 기로 구성된 군으로부터 선택되며, 단, X 및 R은 동일한 고리 시스템의 부분이 아니다.

[0041] 구조식 II에 정의된 반복 단위를 포함하는 중합체는, 수성 염기 가용성 기 예컨대 페놀, 플루오로알코올 및/또는 극성 작용기 예컨대 락톤, 무수물, 알코올 기, 설펜아마이드 기, 다른 산 불안정성 기 등을 함유하는 공-단량체를 포함할 수 있다. 상이한 단량체성 단위들의 비는 제한적인 것으로 의도되지 않는다. 예를 들어, 하기 실시예 4는 폴리[4-하이드록시스타이렌-코-2,2-다이메틸-5-(4-비닐벤젠)-1,3-다이옥산-4,6-다이온] 공중합체의 합성을 상술한다. 이 실시예에 기술된 m:n의 비가 75:25였지만(여기서, n은 구조식 II에 의해 정의된 멜드럼 산의 유도체를 나타냄), 단량체 비를 달리함으로써 m:n의 비가 (0 초과 내지 99.99 몰%) : (0.01 내지 100 몰% 미만)인 공중합체를 획득할 수 있음은 상기 개시내용에 비추어 명백하다. 다른 실시양태에서, m:n 비는 (50 초과 100 몰% 미만) : (0 초과 내지 50 몰% 미만)이다. 또 다른 실시양태에서, m:n 비는 (60 초과 내지 90 몰% 미만) : (10 초과 내지 40 몰% 미만)이다. 유사하게, 상이한 단량체들의 개수는 제한적인 것으로 의도되지 않는다. 또한, 3원 공중합체 등과 같은 더 고차 중합체도 제조될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 중합체의 분자량은 1,000 내지 100,000 달톤이고, 다른 실시양태에서, 분자량은 5,000 내지 10,000 달톤이다.

[0042] 구조식 II의 구조를 갖는 단량체는 관련 텍스트 및 문헌에 기술된 방법을 사용하거나 또는 당해 분야 통상의 숙련자들에게 공지된 방법을 사용하여 용이하게 합성될 수 있다. 대표적인 단량체 및 중합체를 합성하는 방법은 실시예에 기술되어 있다.

[0043] 예를 들어, 구조식 II의 구조를 갖는 반복 단위를 포함하는 공중합체는 유리 라디칼 개시제를 사용하여 라디칼 공중합에 의해 제조될 수 있다. 라디칼 중합은 실시가 용이하고 경제적이며 레지스트 중합체의 제조에 매우 적합하다. 개시제는 임의의 통상적인 유리 라디칼-발생 중합 개시제일 수 있다. 적합한 개시제의 예는 퍼옥사이드

드 예컨대 0-t-아밀-0-(2-에틸헥실)모노퍼옥시카보네이트, 다이프로필퍼옥시다이카보네이트, 및 벤조일 퍼옥사이드(BPO) 뿐만 아니라 아조 화합물 예컨대 아조비스(아이스부티르나이트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(2-아미디노-프로판)다이하이드로클로라이드 및 2,2'-아조비스(아이스부티르아마이드) 2수화물을 포함한다. 상기 개시제는 일반적으로 상기 단량체들에 대해 약 0.2 내지 20 몰%의 양으로 상기 중합 혼합물에 존재한다.

[0044] 상기 중합체들은 겔 투과 크로마토그래피(GPC), 열 중량 분석(TGA), 시차 주사 열량계(DSC) 및 핵자기공명 분광법(NMR)에 의해 특성화될 수 있다.

[0045] 본 발명은 또한 구조식 II의 반복 단위, 광산 발생제 및 유기용매를 포함하는 포토레지스트 중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0046] 다양한 광산 발생제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 상기 포토레지스트 조성물에 사용되는 감광성 산 발생제는, 상기 포토레지스트 조성물의 다른 성분들과 상용성인, 포토레지스트 분야에 공지된 임의의 적합한 감광성 산 발생제일 수 있다. 바람직한 감광성 산 발생제(PAG)의 예는, 미국 특허 제 4,731,605 호에 개시된 바와 같은 α -(트라이플루오로메틸설포닐옥시)-바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복시이미드(MDT), 오늄 염, 방향족 다이아조늄 염, 설포늄 염, 다이아릴요오도늄 염, 및 N-하이드록시아마이드 또는 -이미드의 설포산 에스터를 포함한다. 또한, N-하이드록시-나프탈이미드(DDSN)의 도데칸 설포네이트와 같은 더 약한 산을 발생시키는 PAG가 사용될 수도 있다. PAG들의 조합물 역시 사용될 수 있다.

[0047] 일반적으로, 적합한 산 발생제는 높은 열 안정성(전형적으로 140°C보다 높은 온도에서)을 가지므로, 이들은 예비-노광 공정 동안 분해되지 않는다. MDT 및 DDSN 외에, 다른 적합한 PAG로는 다른 설포네이트 염뿐만 아니라 설포화된 에스터 및 설포닐옥시 케톤이 포함된다. 벤조인 토실레이트, t-부틸페닐 α -(p-톨루엔설포닐옥시)-아세테이트 및 t-부틸 α -(p-톨루엔설포닐옥시)-아세테이트를 비롯한 적합한 설포네이트 PAG의 개시에 대해서는 신타(Sinta) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,344,742 호 및 문헌[J. Photopolymer Science and Technology 4:337-340 (1991)] 참조.

[0048] 오늄 염은 또한 일반적으로 본 발명의 조성물의 바람직한 산 발생제이다. 약한 친핵성 음이온을 함유하는 오늄 염이 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 이와 같은 음이온의 예는 2 내지 5가 금속 또는 비금속, 예컨대 Sb, B, P 및 As의 할로겐 복합체 음이온이다. 적합한 오늄 염의 예는 아릴-다이아조늄 염, 할로늄 염, 방향족 설포늄 염 및 설포옥소늄 염 또는 셀레늄 염(예컨대, 트리아릴설포늄 및 다이아릴요오도늄 핵사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로아르세네이트, 및 트라이플루오로메탄설포네이트)이다. 바람직한 오늄 염의 예는 미국 특허 제 4,442,197 호, 제 4,603,101 호 및 제 4,624,912 호에서 확인할 수 있다.

[0049] 다른 유용한 산 발생제는 나이트로벤질 에스터족 및 s-트리아진 유도체를 포함한다. 적합한 s-트리아진 산 발생제는 예를 들어 미국 특허 제 4,189,323 호에 개시되어 있다.

[0050] 또 다른 적합한 산 발생제는 N-캠포설포닐옥시나프탈이미드; N-펜타플루오로페닐설포닐옥시나프탈이미드, 이온성 요오도늄 설포네이트(예컨대, 다이아릴 요오도늄(알킬 또는 아릴) 설포네이트 및 비스-(다이-t-부틸페닐)요오도늄 캠포닐설포네이트); 이온성 요오도늄 퍼플루오로알칸설포네이트(예컨대, 다이-(4-t-부틸페닐)요오도늄 펜타프루오로옥탄 설포네이트, "IPFOS"), 아릴(예컨대, 페닐 또는 벤질) 트라이플레이트, 및 이들의 유도체 및 유사체(예컨대, 트라이페닐설포늄 트라이플레이트 또는 비스-(t-부틸페닐)요오도늄 트라이플레이트), 피로갈롤 유도체(예컨대, 피로갈롤의 트라이메실레이트), 하이드록시이미드의 트라이플루오로메탄설포네이트 에스터, α , α' -비스-설포닐-다이아조메탄, 나이트로-치환된 벤질 알코올의 설포네이트 에스터, 나프토클린-4-다이아자이드 및 알킬 다이설포늄을 포함하나 이들에 국한되지 않는다.

[0051] 다른 적합한 광산 발생제는 문헌[Reichmanis et al. (1991), *Chemistry of Materials* 3:395] 및 야마치카(Yamachika) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,679,495 호에 개시되어 있다. 본 발명의 조성물 및 방법과 조합하기에 유용한 추가로 적합한 산 발생제는 당해 분야 숙련자들에게 잘 알려져 있고/있거나 관련 문헌에 기술되어 있다.

[0052] 용매의 선택은 여러 요소들에 의해 지배를 받으며, 예를 들어 레지스트 성분들의 가용성 및 혼화성, 코팅 공정, 및 안전 및 환경 규제를 포함하나 이들에 국한되지 않는다. 또한, 다른 레지스트 성분들에 대해 불활성인 것이 바람직하다. 또한, 용매는 필름의 균일한 코팅을 허용할 뿐만 아니라 적용-후 베이킹 공정 동안 잔류 용매가 상당히 감소 또는 완전 제거될 수 있도록 적절한 휘발성을 갖는 것이 바람직하다. 앞서 인용된 문헌[Introduction to Microlithography, Eds. Thompson et al.] 참조. 상기 성분들 외에, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 일반적으로, 전체 조성물이 기판 표면에 균일하게 적용되어 무-결점 코팅을 형성할 수 있도록, 다

른 성분들을 용해시키는 캐스팅(casting) 용매를 포함한다. 상기 포토레지스트 조성물이 다층 이미지화 공정에 사용되는 경우, 층 포토레지스트 이미지화에 사용되는 용매는 바람직하게는 하위층 물질에 대한 용매는 아니며, 그렇지 않은 경우, 원치않는 상호혼합이 일어날 수 있다. 적합한 캐스팅 용매의 예는 에톡시에틸프로피오네이트(EEP); EEP와 γ -부티로락톤(GBL)의 조합; PGMEA; 및 에틸 락테이트를 포함한다. 본 발명은 임의의 특정 용매의 선택에 국한되지 않는다. 용매는 일반적으로 에터-, 에스터-, 하이드록실-, 및 케톤-함유 화합물, 또는 이들 화합물의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 적합한 용매의 예는 사이클로펜탄온; 사이클로헥산온; 락테이트 에스터 예컨대 에틸 락테이트; 알킬렌 글리콜 알킬 에터 에스터 예컨대 프로필렌 글리콜 메틸 에터 아세테이트; 알킬렌 글리콜 모노알킬 에스터 예컨대 메틸 셀로솔브; 부틸 아세테이트; 2-에톡시에탄올; 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트를 포함한다. 바람직한 용매는 PGMEA, EEP 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0053] 상기 용매 리스트는 단지 예시적인 것이고 포괄적인 것으로 보아선 안 되며 또한 용매 선택을 여하한 방식으로든 본 발명을 제한하기 위한 것으로 간주해서도 안 된다. 당해 분야 숙련자들은 임의의 개수의 용매 또는 용매 혼합물이 사용될 수 있음을 알고 있을 것이다. 상기 레지스트 제형 총 중량의 50% 초과는 전형적으로 용매로 구성되며, 바람직하게는 80%를 초과한다.

[0054] 상기 포토레지스트 중합체는 조성물에 포함된 고형분의 약 99 중량% 이하를 차지하고, 상기 광산 발생제는 조성물에 함유된 고형분의 약 0.5 내지 10 중량%를 차지한다. 다른 성분들 및 첨가제들이 존재할 수도 있다.

[0055] 예를 들어, 양성 포토레지스트 조성물은 용해 억제제를 포함할 수 있고, 음성 포토레지스트 조성물은 가교결합제를 포함할 수 있다. 용해 억제제 및 가교결합제가 존재하는 경우, 이들은 전형적으로 총 고형분의 약 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 30 중량% 범위로 존재할 것이다.

[0056] 적합한 용해 억제제는 당해 분야 숙련자들에게 공지되어 있고/있거나 관련 문헌에 기재되어 있을 것이다. 바람직한 용해 억제제는 레지스트 조성물 및 상기 레지스트 조성물(예컨대, 프로필렌 글리콜 메틸 에터 아세테이트 또는 "PGMEA")의 용액을 제조하는 데 사용된 용매 모두에 높은 용해도를 갖고, 강한 용해 억제력을 나타내고, 고 노광 용해 속도를 가지고, 해당 과정에서 실질적으로 투명하고, Tg에 대한 조절자 역할을 하고 강한 에칭 저항성을 나타내며, 우수한 열 안정성(즉, 약 140°C 또는 그보다 높은 온도에서의 안정성)을 나타낸다. 적합한 용해 억제제는 비스페놀 A 유도체 및 카보네이트 유도체, 예를 들어 비스페놀 A 유도체(이때, 하나 또는 둘 다의 하이드록실 잔기는 t-부톡시 치환체 또는 이들의 유도체 예컨대 t-부톡시카보닐 또는 t-부톡시카보닐메틸 기로 전환됨); 플루오르화된 비스페놀 A 유도체 예컨대 CF₃-비스페놀 A-OCH₂(CO)-O-tBu(t-부톡시카보닐메틸 기에 의해 보호된 6F-비스페놀 A); 노말 또는 분지된 쇠 아세탈 기 예컨대 1-에톡시에틸, 1-프로폭시에틸, 1-n-부톡시에틸, 1-아이소부톡시-에틸, 1-t-부틸옥시에틸 및 1-t-아밀옥시에틸 기; 환형 아세탈 기 예컨대 테트라하이드로푸란일, 테트라하이드로피란일 및 2-메톡시테트라하이드로피란일 기; 및 안드로스탄-17-알킬카복실레이트 및 이들의 유사체(이때, 17-위치에서의 17-알킬카복실레이트는 전형적으로 저급 알킬일)를 포함하나 이들에 국한되지 않는다. 이와 같은 화합물의 예는 콜산, 우르소콜산 및 리소콜산의 저급 알킬 에스터 예컨대 메틸 콜레이트, 메틸 리소콜레이트, 메틸 우르소콜레이트, t-부틸 콜레이트, t-부틸 리소콜레이트, t-부틸 우르소콜레이트 등(예컨대, 앞서 인용된 문헌[Allen et al. (1995) J. Photopolym. Sci. Technol.] 참조); 이와 같은 화합물의 하이드록시-치환된 유사체(전개 문헌); 1 내지 3개의 C₁ 내지 C₄ 플루오로알킬 카보닐옥시 치환체 예컨대 t-부틸 트라이플루오로아세틸리소콜레이트에 의해 치환된 안드로스탄-17-알킬카복실레이트(예컨대, 알렌(Allen) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,580,694 호 참조)를 포함한다.

[0057] 다른 통상의 첨가제는 제형화된 레지스트의 광학 밀도를 조정하는 데 사용될 수 있는 염료; 및 복사선을 흡수해서 이를 광산 발생제에 전달함으로써 광산 발생제의 활성을 증대시키는 감광제를 포함한다. 예를 들면, 방향족 예컨대 작용화된 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 바이페닐렌, 인덴, 나프탈렌, 안트라센, 쿠마린, 안트라퀴논, 다른 방향족 케톤, 및 임의의 이들의 유도체 및 유사체를 포함한다.

[0058] 다양한 염기성을 갖는 다양한 화합물이 안정제 및 산-확산 제어용 첨가제로서 사용될 수 있다. 이들은 질소계 화합물 예컨대 지방족 1급, 2급 및 3급 아민; 환형 아민 예컨대 피페리딘; 피리미딘; 모폴린; 방향족 헤테로고리 화합물 예컨대 피리딘; 피리미딘; 퓨린; 이민 예컨대 다이아자바이사이클로오데센; 구아니딘; 이미드; 아마이드 등을 포함할 수 있다. 또한, 암모늄 염 예를 들어 알콕사이드(예컨대, 하이드록사이드, 페놀레이트, 카복실레이트, 아릴 및 알킬 설포네이트, 설포아마이드 등)의 암모늄, 1급, 2급, 3급 및 4급 알킬- 및 아릴암모늄 염이 사용될 수 있다. 또한, 다른 양이온성 질소계 화합물 예를 들어 피리디늄 염, 및 알콕사이드(예컨대, 하이드록사이드, 페놀레이트, 카복실레이트, 아릴 및 알킬 설포네이트, 설포아마이드 등)와 같은 음이온을 갖는 다른 헤테로고리형 질소계 화합물의 염이 사용될 수 있다. 계면활성제가 코팅 균일성을 개선하는 데 사용될 수

있으며, 다양한 범위의 이온성 및 비-이온성, 단량체성, 올리고머성 및 중합체성 종들을 포함한다.

[0059] 유사하게, 다양한 소포체가 코팅 결함을 막기 위해 사용될 수 있다. 접착 촉진제가 또한 사용될 수 있고 다양한 화합물이 이러한 기능을 제공하는 데 사용될 수 있다. 다양한 단량체성, 올리고머성 및 중합체성 가소제(예컨대, 올리고- 및 폴리에틸렌글리콜 에터, 지환족 에스터, 및 비-산 반응성 스테로이드-유도된 물질)가 필요에 따라 가소제로서 사용될 수 있다. 그러나, 전술된 부류의 화합물들 또는 구체적인 화합물들 어느 것도 포괄적 및/또는 제한적인 것으로 의도되지 않는다. 당해 분야 숙련자는 이들 통상적인 첨가제들이 수행하는 유형의 기능을 실시하는 데 사용될 수 있는 폭 넓은 범위의 상업적으로 입수가능한 제품들을 알고 있을 것이다.

[0060] 포토레지스트 패턴을 리소그래피 방식으로 형성하는 데 유용한 복사선 공급원 또는 조사선 공급원의 예는 VUV(157 nm), ArF(193 nm), KrF(248 nm), EUV(13 nm), E-빔, X-선 및 이온 빔을 포함하나 이들에 국한되지 않는다. 바람직하게는, 상기 조사 에너지는 약 1 내지 약 100 mJ/cm² 범위이다.

[0061] 본 발명은 또한 전술된 포토레지스트 조성물을 사용하여 제조되는 반도체 소자를 제공한다.

[0062] 하기 실시예에서는, 달리 기재되지 않는 한, 부(part)는 중량부이고, 온도는 °C이고, 압력은 대기압 또는 근 대기압이다. 또한, 모든 출발 물질은 상업적으로 구입가능하거나 또는 공지의 절차를 사용하여 합성되었다. 4-(2-하이드록시헥사플루오로-2-프로필)스타이렌 단량체는 센트럴 글래스 캄파니(Central Glass Company)로부터 구입하였다.

[0063] 적절한 경우, 하기의 기법 및 장치가 실시예에서 사용되었다: ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼은 아방스(Avance) 400 분광기 상에서 실온에서 얻었다. 정량적 ¹³C NMR은 아방스 400 분광기 상에서 이완제로서 Cr(acac)₃을 사용하여 역-관문(inverse-gated) ¹H-디커플링 모드에서 아세톤-d₆에서 실온에서 실시되었다. 중합체 조성 분석의 경우, ¹⁹F NMR(379 MHz) 스펙트럼이 또한 브루커 아방스(Bruker Avance) 400 분광기를 사용하여 얻어졌다. 열-중력 분석(TGA)은 TA 인스트루먼트 Hi-Res TGA 2950 써모그래비메트릭 애널라이저(Thermogravimetric Analyzer) 상에서 N₂에서 5°C/분의 가열 속도로 수행되었다. 시차 주사 열량계(DSC)는 TA 인스트루먼트 DSC 2920 조정된 시차 주사 열량계 상에서 10°C/분의 가열 속도로 수행되었다. 분자량은 폴리스타이렌 표준시료에 대해 워터스 모델(Waters Model) 150 크로마토그래프 상에서 테트라하이드로퓨란(THF)에서 측정되었다. IR 스펙트럼은 KBr 플레이트 위의 필름 캐스트 상에서 니콜렛(Nicolet) 510 FT-IR 분광기 상에서 기록되었다. 필름 두께는 나노메트릭스 인코레이티드(Nanometrics Inc.)의 나노스펙(NanoSpec) 6100 또는 텐코(Tencor)의 알파-스텝 2000에서 측정되었다. 수정진동자 마이크로밸런스(QCM)를 사용하여 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액(CD-26)에서 레지스트 필름의 용해 동역학을 연구하였다.

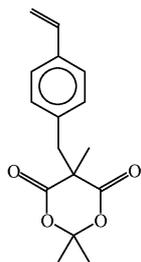
[0064] 193 nm 노광은 0.60 NA를 갖는 ISI 미나-스텝퍼 상에서 수행되었다. 248 nm 노광은 ASML 0.60 NA 스텝퍼 상에서 수행되었다. E-빔 노광은 레이카(Leica) 100 kV 노광 장비 상에서 수행되었다. EUV 노광은 캘리포니아주 버클리에 소재한 로렌스 버클리 내셔널 래버러토리(Lawrence Berkeley National Laboratory)에서 프로토타입 EUV 장비 상에서 수행되었다.

[0065] 하기 실시예는 단지 예시적인 목적으로 제공되며 본 발명의 범위를 한정하기 위한 것은 아니다. 수치(예컨대, 수량, 온도 등)에 관해서는 정확성을 기하였지만, 오차 및 편차 가능성은 감안해야 한다.

[0066] 실시예 1

[0067] 2,2-다이메틸-5-(4-비닐벤질)-1,3-다이옥산-4,6-다이온(VBMA)의 합성

[0068] [구조식 III]



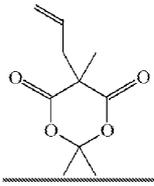
[0069]

[0070] 교반봉, 열우물(thermowell), 및 질소 라인과 연결된 응축기가 구비된 500 mL 3-목 환저 플라스크에, 10.0 g(0.0632 몰)의 2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-4,6-다이온, 10.6 g(0.0632 몰)의 p-(클로로메틸)스타이렌, 35 g(0.2528 몰)의 칼륨 카보네이트 및 200 mL의 아세톤을 첨가하였다. 약 1 g의 페노티아진을 안정제로서 첨가하였다. 혼합물을 밤새 교반하면서 환류시켰고, 이때 이를 냉각시키고 200 mL의 에틸 아세테이트로 희석하고 셀라이트(Celite) 층을 통해 여과하였다. 여과물을 물과 염수로 세척하고 나트륨 설페이트 무수물로 밤새 건조하였다. 현탁액을 여과하고 그 여과물을 회전 증발기에서 증발하였더니 연갈색으로 되었고, 이를 동시에 결정화하였다. 상기 결정을 수집하고 35-65 석유 에터로 세척하여 상기 구조식 III으로 표시된 2,2-다이메틸-5-(4-비닐벤질)-1,3-다이옥산-4,6-다이온을 3.5 g 수득하였다.

[0071] 실시예 2

[0072] 2,2-다이메틸-5-알릴-1,3-다이옥산-4,6-다이온(ALMMA)의 합성

[0073] [구조식 IV]



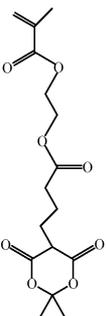
[0074]

[0075] 교반봉, 열우물, 및 질소 라인과 연결된 응축기가 구비된 500 mL 3-목 환저 플라스크에, 10.0 g(0.0632 몰)의 2,2,5-트라이메틸-1,3-다이옥산-4,6-다이온, 7.7 g(0.0632 몰)의 알릴 브로마이드, 21 g(0.152 몰)의 칼륨 카보네이트 및 200 mL의 아세톤을 첨가하였다. 혼합물을 밤새 교반하면서 환류시켰고, 이때 이를 냉각시키고 200 mL의 에틸 에터로 희석하고 셀라이트/활성탄을 통해 여과하였다. 여과물을 물과 염수로 세척하고 나트륨 설페이트 무수물로 밤새 건조하였다. 현탁액을 여과하고 그 여과물을 회전 증발기에서 증발하여 구조식 IV로 표시된 2,2-다이메틸-5-알릴-1,3-다이옥산-4,6-다이온 화합물을 투명 무색 오일(11 g)로서 수득하였다.

[0076] 실시예 3

[0077] 4-(2,2-다이메틸-4,6-다이옥소-[1,3]-다이옥신-5-일)-부티르산 2-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에틸 에스터의 합성

[0078] [구조식 V]



[0079]

[0080] 온도계, 질소/진공 주입구, 및 다이클로로메탄(50 mL) 중의 다이사이클로헥실카보다이이미드(DCC)(4.74 g, 23 mmol)의 용액을 함유하는 부가 플라스크가 구비된 250 mL 3-목 환저 플라스크에, 모노(2-메틸아크릴로일옥시)에틸 숙시네이트(3.9 mL, 20 mL), 맬드럼 산(3.20 g, 22 mmol), 4-다이메틸아미노피리딘(3.85 g, 32 mmol) 및 페노티아진(46 mg)을 다이클로로메탄(100 mL)에 용해시켰다. 상기 시스템을 질소로 탈산소화시키고, 반응 플라스크를 산/아세톤에서 냉각시키고, DCC 용액을 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 반응은 밤새 냉각 욕조에서 진행되었다. 백색 침전물이 여과되었다. 여과물을 10% 수성 KHSO₄(100 mL×3) 및 염수(100 mL)로 세척하고 MgSO₄로 건조하고 여과하고 4-(2,2-다이메틸-4,6-다이옥소-[1,3]-다이옥신-5-일리덴)-4-하이드록시-부티르산 2-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에틸 에스터 용액을 상기 아세트시보로하이드라이드 환원에 직접 사용하였다.

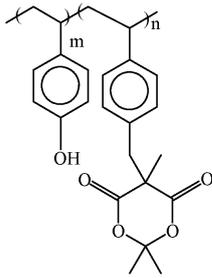
[0081] 상기 4-(2,2-다이메틸-4,6-다이옥소-[1,3]-다이옥신-5-일리덴)-4-하이드록시-부티르산 2-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에틸 에스터 용액을 얼음/아세톤 욕조에서 냉각하고 아세트산(13.5 mL)을 첨가하였다. 이어서, 나트륨 보로하이드라이드(NaBH₄)(1.85 g, 50 mmol)를 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 반응을

밤새 냉장 욕조에서 유지하고 염수(100 mL×2) 및 물(100 mL×2)로 세척하고 MgSO₄로 건조하고 여과하였다. 페노티아진의 또 다른 부분(46 mg)을 첨가하고, 그 용액을 진공 하에 농축하고, 에틸 아세테이트에 흡수하고, 여과하고, 헥산을 첨가하여 재결정화함으로써 3.91 g의 옅은 황색 고체 2 로트(lot)(57% 수율)의 상기 구조식 V로 표시된 4-(2,2-다이메틸-4,6-다이옥소-[1,3]-다이옥산-5-일)-부티르산 2-(2-메틸-아크릴로일옥시)-에틸 에스터를 수득하였다.

[0082] 실시예 4

[0083] 폴리[4-하이드록시스타이렌-코-2,2-다이메틸-5-(4-비닐벤질)-1,3-다이옥산-4,6-다이온]; 폴리(4HS-코-VBMA)(75:25)의 합성

[0084] [구조식 VI]



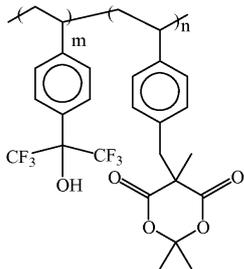
[0085]

[0086] 응축기 및 질소 주입구가 구비된 환저 플라스크에, 4-하이드록시스타이렌(테트라하이드로푸란 중의 72% 용액 2.50 g, 0.015 몰), 2,2-다이메틸-5-(4-비닐벤질)-1,3-다이옥산-4,6-다이온(VBMA)(1.37 g, 0.005 몰) 및 8.9 g의 테트라하이드로푸란을 넣었다. 이 용액에 2,2'-아조비스(아이스부티로나이트릴)(AIBN)(0.131 g, 0.0008 몰)을 첨가하고 용해될 때까지 교반하였다. 이어서, 용액을 4회 진공/질소 퍼지를 사용하여 가스-방출하였다. 이어서, 내용물을 가열하여 18시간 동안 환류하였다. 그 후, 용액을 헥산(300 mL) 내로 적가하였다. 침전된 중합체를 여과하고(프릿), 헥산(50 mL)으로 2회 세척하고, 3시간 동안 흡입 건조하였다. 이어서, 이 중합체를 각각 아세톤으로부터 DI 수 및 HFE-7100로 2회 재침전시켰다. 최종 중합체를 500°C에서 진공 하에 건조하였다. 수율: 1.86 g, Mw=6,508; PDI=1.58.

[0087] 실시예 5

[0088] 폴리[4-(2-하이드록시헥사플루오로-2-프로필)스타이렌-코-2,2-다이메틸-5-(4-비닐벤질)-1,3-다이옥산-4,6-다이온]; 폴리(4HFA-ST-코-VBMA)(65:35)의 합성

[0089] [구조식 VII]



[0090]

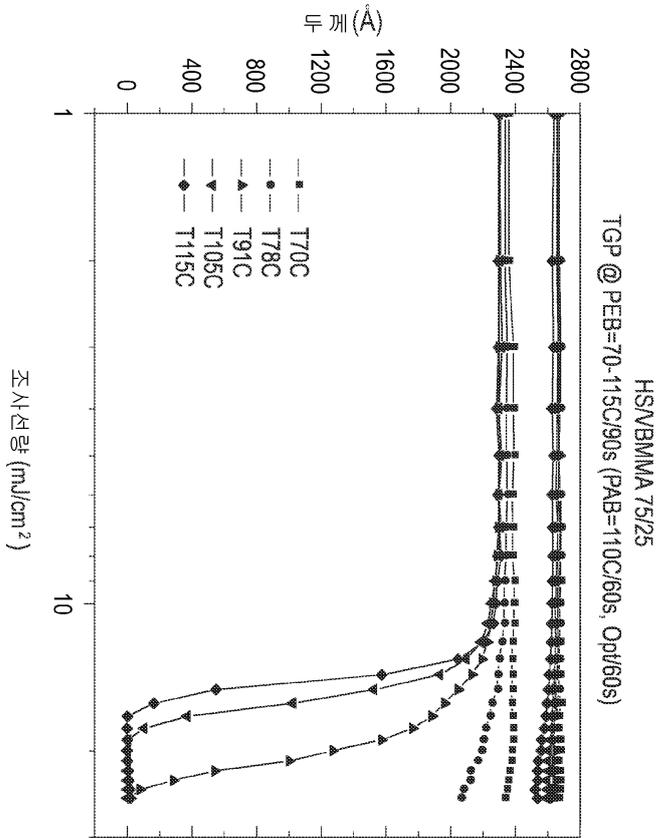
[0091] 응축기 및 질소 주입구가 구비된 환저 플라스크에, 4-(2-하이드록시헥사플루오로-2-프로필)스타이렌(4HFA-ST)(1.40 g, 0.0052 몰), 2,2-다이메틸-5-(4-비닐벤질)-1,3-다이옥산-4,6-다이온(VBMA)(0.77 g, 0.0028 몰) 및 6.6 g의 테트라하이드로푸란을 넣었다. 이 용액에 2,2'-아조비스(아이스부티로나이트릴)(AIBN)(0.052 g, 0.00032 몰) 및 1-도데칸티올(0.048 g, 0.00024 몰)을 첨가하고 용해될 때까지 교반하였다. 이어서, 용액을 4회 진공/질소 퍼지를 사용하여 가스-방출하였다. 이어서, 내용물을 가열하여 18시간 동안 환류하였다. 그 후, 용액을 헥산(200 mL) 내로 적가하였다. 침전된 중합체를 여과하고(프릿), 헥산(50 mL)으로 2회 세척하고, 상기 중합체를 500°C에서 진공 하에 건조하였다. 수율: 1.58 g, Mw=10,480; PDI=1.84.

[0092] 실시예 6

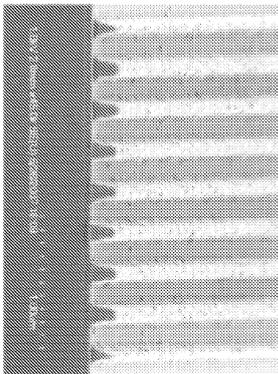
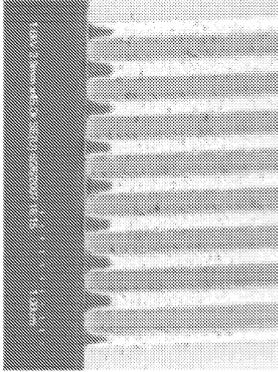
- [0093] 폴리(4HS-코-VBMA)(75:25)-계 포토레지스트 조성물
- [0094] 실시예 4에 따라 제조된 중합체 1.0 g, 2종의 설포늄 광산 발생제(PAG)의 혼합물 50 mg 및 유기 염기 3.3 mg을 7.3 g의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에터 아세테이트(PGMEA)에 용해시켰다. 이 용액을 0.2 마이크로미터 주사기 필터를 통해 여과하였다.
- [0095] 실시예 6의 포토레지스트 조성물을 적용-후 베이킹 온도 110℃에서 60초 동안 다중 규소 웨이퍼 상으로 스핀 코팅하였다. 도 1은 다양한 노광-후 온도에서 90초 동안 포토레지스트 조성물에 대한 콘트라스트 곡선을 나타낸 그래프이다. 노광 함수로서의 두께는 상이한 노광-후 베이킹 온도에 대해 측정되었다.
- [0096] 또한, 실시예 6의 포토레지스트 조성물을 62 nm의 반사방지 코팅(브류어 사이언스(Brewer Science) DUV-42P)으로 코팅된 규소 웨이퍼 상으로 267 nm의 두께로 스핀 코팅하고 ASML 248-nm 스텝퍼, 0.60 NA를 사용하여 이미지화하였다. 상기 포토레지스트 조성물을 110℃에서 60초 동안 적용-후 베이킹하고, 108℃에서 60초 동안 노광-후 베이킹하고, 0.26 N 수성 TMAH 용액에서 현상하였다. 도 2는 150 nm 및 160 nm 특징부 크기에서 상기 패터닝된 포토레지스트 조성물에 대한 1:1 줄 간격 쌍의 주사 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다.
- [0097] 실시예 7
- [0098] EUV 노광에 대한 폴리(4HS-코-VBMA)(75:25)-계 포토레지스트 조성물
- [0099] 실시예 4에 따라 제조된 중합체 0.25 g, 2종의 설포늄 광산 발생제(PAG)의 혼합물 15.0 mg 및 유기 염기 0.825 mg을 4.1 g의 PGMEA에 용해시켰다. 이 용액을 0.2 마이크로미터 주사기 필터를 통해 여과하였다.
- [0100] EUV 노광 동안 상기 포토레지스트 조성물의 가스-방출을 분석하였다. 실험은 알바니(Albany) 대학에서 세마테크-노쓰(SEMATECH-North)에서 EUV 레지스트 테스트 센터에서 수행하였다. 100 nm의 두께를 갖는 레지스트 필름을 독립 EUV 복사선 공급원으로부터 56 mJ/cm²(2×EO)의 EUV 복사선에 노출시켰다. 이를 100℃에서 60초 동안 베이킹하였다. 가스-방출 속도는 사중극자 질량 분석계(QMS)에 의해 결정 시 해당 질량을 합산하여 결정하였다. 이러한 레지스트에 대해 수득된 값은 2.04E+14 분자/cm²/s이었다. 이는 세마테크에 의해 설정된 한계치 6.5E+14 분자/cm²/s보다 작다.
- [0101] 도 3은 제시된 질량 스펙트럼을 나타낸 그래프로써, 이는 상기 중합체로부터 나오는 아세톤 외 다른 어떠한 단편도 없음을 분명히 나타내고 있다. 모든 다른 단편들은 광산 발생제로 인한 것일 수 있다.
- [0102] 도 4는 패터닝된 포토레지스트 조성물의 주사 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다. 실시예 7과 유사한 포토레지스트 조성물을 이미 62 nm의 반사 방지 코팅(브류어 사이언스 DUV-42P))으로 코팅된 규소 웨이퍼 상으로 105 nm의 두께로 스핀 코팅하고 67.38 mJ의 조사선량으로 EUV 프로토타입 장비를 사용하여 이미지화하였다. 상기 포토레지스트 조성물을 110℃에서 60초 동안 적용-후 베이킹하고, 100℃에서 60초 동안 노광-후 베이킹하고, 0.26 N 수성 TMAH 용액에서 현상하였다.
- [0103] 본원에서 상기 중합체는 유리하게는 하기의 특성을 갖는다:
- [0104] a) 상기 보호기는 진공 조건 하에서 이미지화 장비 내에서는 탈보호시키지 않는다;
- [0105] b) 노광 중에 탈보호되는 경우, 상기 단편들은 어떤 방식으로 상기 중합체에 부착되어 가스-방출되지 않는다;
- [0106] c) 상기 단편들은 100 원자질량단위(amu) 미만의 분자량을 갖는 경질 탄화수소이다.
- [0107] 본 발명에 대한 바람직한 실시양태를 기술하였지만, 당해 분야 숙련자들은 현재 및 장차 하기 특허청구범위 내에서 다양한 개선 및 개량이 가능함을 알 수 있을 것이다. 이들 특허청구범위는 처음 기술된 발명을 적절히 보호하기 위한 것으로 해석되어야 한다.

도면

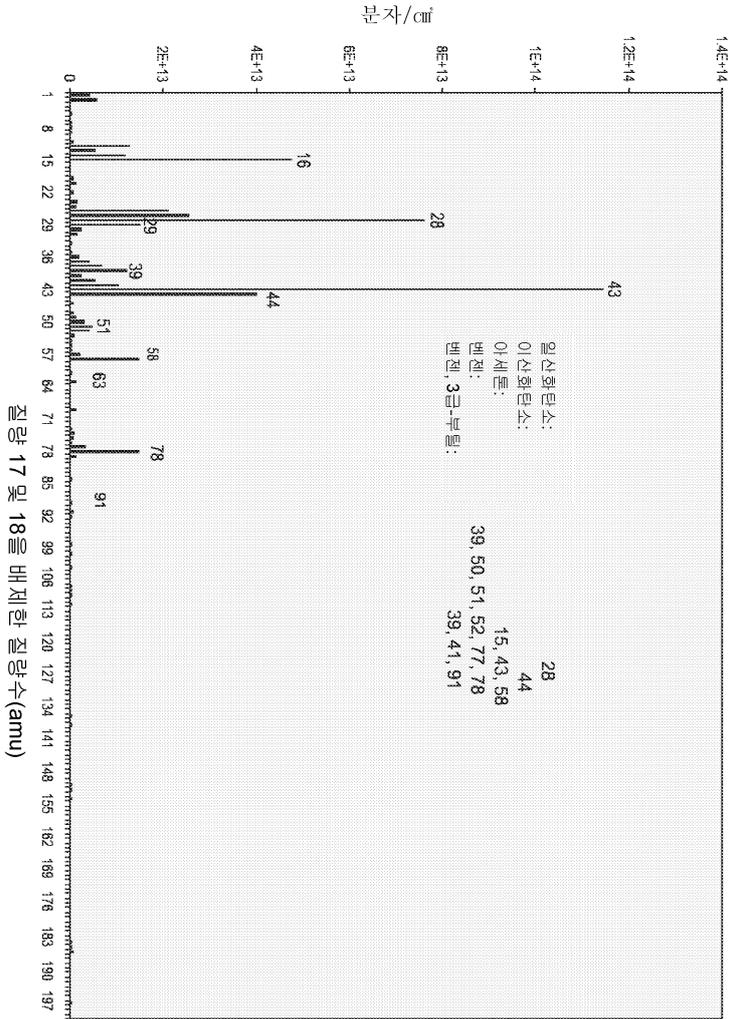
도면1



도면2



도면3



도면4

