

명세서

발명의 명칭: 고분자 화합물 및 이를 포함하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 고분자 화합물 및 이를 포함하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 디바이스, 액정 디바이스 등의 각종 전자 디바이스에 있어서의 미세 구조의 제조에는, 리소그래피법이 많이 사용되고 있다. 그러나, 디바이스 구조의 미세화에 수반해, 리소그래피 공정에 있어서의 레지스트 패턴의 미세화가 요구되고 있다.
- [3] 현재는, 리소그래피법에 의해, 예를 들어, 최선단의 영역에서는, 선폭이 90nm 정도인 미세한 레지스트 패턴을 형성하는 것이 가능하게 되어 있다. 그러나, 앞으로는 더욱 미세한 패턴 형성이 요구된다.
- [4] 90nm 보다 미세한 패턴 형성을 달성하기 위해서는, 노광 장치와 그것에 대응하는 레지스트의 개발이 가장 중요한 부분이 된다. 노광 장치에 있어서는, F_2 엑시머 레이저, 극단 자외광(EUV), 전자선, X선, 연(軟) X선 등의 광원 파장의 단파장화나 렌즈의 개구수 (NA) 의 증대 등의 개발이 진행되고 있다.
- [5] 그러나, 광원 파장의 단파장화에는, 고액의 새로운 노광 장치가 필요하게 되고, 고 NA 화에서는, 해상도와 초점 심도 폭이 서로 모순 관계에 있기 때문에, 해상도를 올려도 초점 심도 폭이 저하된다는 문제가 있다.
- [6] 최근, 이러한 문제를 해결 가능하게 하는 리소그래피 기술로서, 액침 노광 방법이라는 방법이 보고되어 있다. 이 방법은, 노광시에, 렌즈와 기판 상의 레지스트막과의 사이의 적어도 레지스트막 상에 소정 두께의 순수 또는 불소계 불활성 액체 등의 액상 굴절률 매체 (굴절률 액체, 침지액)를 개재시키는 것이다. 이 방법에서는, 종래법에서는 공기나 질소 등의 불활성 가스가 충전되어 있던 노광 광로 공간을, 예를 들어 순수와 같은 굴절률 (n) 이 더욱 큰 액체로 치환함으로써, 동일한 노광 파장의 광원을 이용해도, 더욱 단파장인 광원을 이용한 경우나 고 NA 렌즈를 이용한 경우와 마찬가지로, 고해상성이 달성됨과 동시에 초점 심도 폭의 저하도 없다.
- [7] 이러한 액침 노광법에 의하면, 현존의 장치에 실장되어 있는 렌즈를 이용하여, 저비용으로, 보다 고해상성이 우수하고, 또한 초점 심도도 우수한 레지스트 패턴의 형성을 실현할 수 있기 때문에, 매우 주목받고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 일 측면은 액체 리소그래피 공정에서 높은 후퇴접촉각을 가지고,

용해성 및 레지스트의 라인 에지 러프니스(LER)가 향상되고, 소량을 사용해도 액침 노광 프로세스에 사용하기에 우수한 액침 노광 프로세스용 레지스트 모호막 조성물을 고분자 화합물을 제공하는 것이다.

[9] 본 발명의 다른 측면은 상기 고분자 화합물을 포함하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 모호막 조성물을 제공하는 것이다.

[10] 본 발명의 다른 측면은 상기 액침 노광 프로세스용 레지스트 모호막 조성물을 제공하는 것이다.

[11] 본 발명의 일 측면에 따르면,

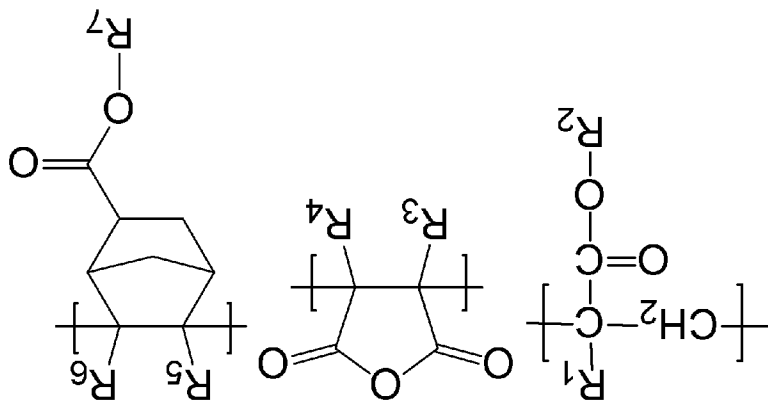
[12] 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 100 몰부;

[13] 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 10 내지 900 몰부; 및

[14] 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 10 내지 900 몰부를 포함하고,

[15] 1,000 내지 100,000의 중량평균분자량을 가지는 고분자 화합물이 제공된다:

[16] <화학식 1> <화학식 2> <화학식 3>



[18] 상기 화학식에서,

[19] R₁, R₃, R₄, R₅, 및 R₆은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 또는 치환

또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

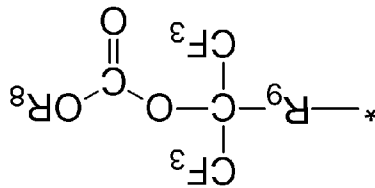
[20] R₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된

탄소수 1 내지 10의 고리형 알킬기이고, 이때 상기 알킬기 및 고리형 알킬기에

포함된 하나 이상의 수소가 하기 화학식 a로 표시되는 기로 치환될 수 있고,

[21] R₇은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기이다.

[22] <화학식 a>



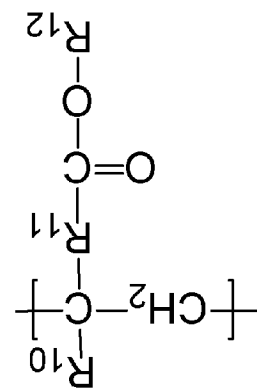
[24] 상기 화학식에서 R₈은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 25의

알킬기이고, R₉는 단순 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의

알킬렌기이고, *는 결합부위를 나타낸다.

- [25] 상기 고분자 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 10 내지 900 몰부 및 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 1 내지 100 몰부 중 하나 이상을 더 포함할 수 있다:

[26] <화학식 4>



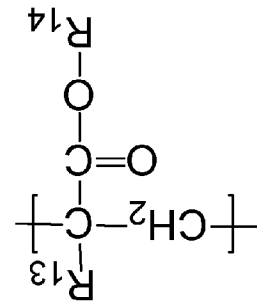
[28] 상기 화학식에 서,

[29] R_{10} 은 수소 원자(H), 할로 원자(F), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

[30] R_{11} 은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[31] R_{12} 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기이다.

[32] <화학식 5>



[34] 상기 화학식에 서,

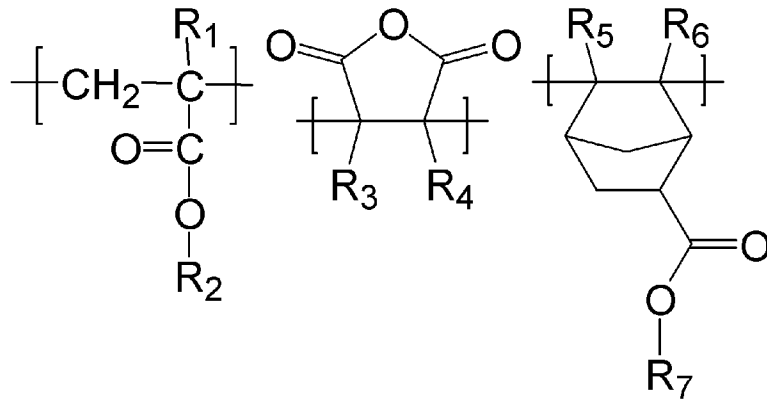
[35] R_{13} 은 수소 원자(H), 할로 원자(F), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

[36] R_{14} 은 하기 화학식 b로 표시되는 기이고,

[37] <화학식 b>

[38]





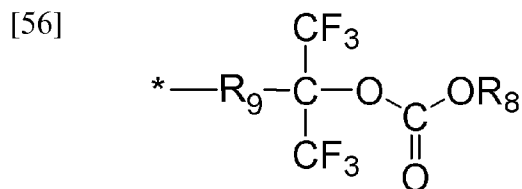
[51] 상기 화학식에서,

[52] R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

[53] R_2 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 고리형 알킬기이고, 이때 상기 알킬기 및 고리형 알킬기에 포함된 하나 이상의 수소가 하기 화학식 a로 표시되는 기로 치환될 수 있고,

[54] R_7 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기이다.

[55] <화학식 a>



[57] 상기 화학식에서 R_8 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기이고, R_9 는 단순 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, *는 결합부위를 나타낸다.

[58] 구체적으로는, 상기 R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기, 에틸기, 프로필기, 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 하나 이상의 히드록시기로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[59] 상기 R_2 , 즉 알킬기 및 고리형 알킬기는 바람직하게는 이들 기에 포함된 수소 중 1 내지 4개가 상기 화학식 a로 표시되는 기로 치환될 수 있다. 다만, R_2 가 메틸기와 같이 수소를 3개 포함하고 있는 경우에는 최대 3개의 수소가 상기 화학식 a로 표시되는 기로 치환될 수 있다.

[60] 또한, 상기 R_7 은 수소 원자, 하나 이상의 히드록시기로 치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 또는 하나 이상의 카르복실기로 치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기일 수 있다.

[61] 또한, 상기 R_8 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_9 는 단순 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있다.

- [62] 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위의 함량은, 예를 들면 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 100 몰부 기준으로 10 내지 900 몰부, 바람직하게는 50 내지 600 몰부, 더욱 바람직하게는 80 내지 300 몰부다. 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위의 함량이 10 몰부 미만인 경우에는 고분자 화합물의 알칼리 가용성이 저하될 수 있고, 레지스트 형상 유지에 악영향을 미칠 수 있고, 900 몰부 초과인 경우에는 후퇴 접촉각의 크기가 작아질 수 있고, 레지스트와의 인터믹싱을 초래할 수 있어 바람직하지 않다.

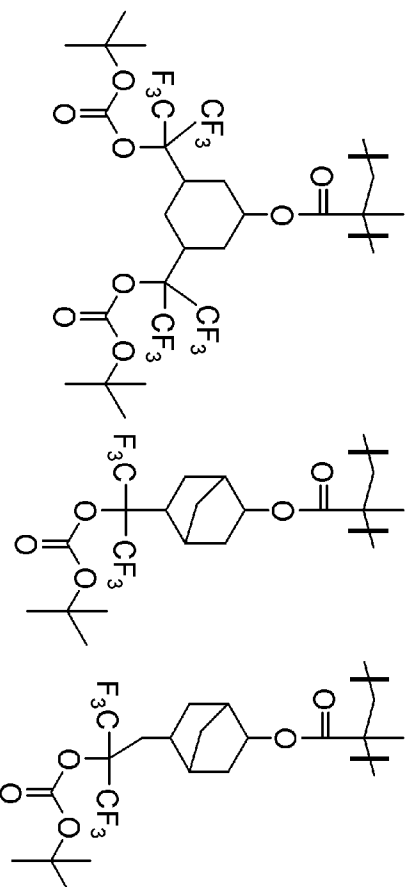
- [63] 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위의 함량은, 예를 들면 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 100 몰부 기준으로 10 내지 900 몰부, 바람직하게는 30 내지 600 몰부, 더욱 바람직하게는 50 내지 300 몰부이다. 이때, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위의 함량이 10 몰부 미만인 경우에는 고분자 화합물의 알칼리 가용성이 저하될 수 있고, 레지스트 형상 유지에 악영향을 미칠 수 있고, 900 몰부 초과인 경우에는 후퇴 접촉각의 크기가 작아질 수 있고, 레지스트와의 인터믹싱을 초래할 수 있어 바람직하지 않다.

- [64] 상기 고분자 화합물은 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 3,000 내지 50,000, 더 바람직하게는 5,000 내지 20,000의 중량평균분자량을 가진다. 이때, 상기 고분자 화합물의 중량평균분자량이 1,000 미만인 경우에는 레지스트 보호막의 형성 능력이 저하되고, 100,000 초과인 경우에는 고분자 화합물의 알칼리 가용성이 저하될 수 있고, 조성물의 점도가 상승하여 취급이 곤란할 수 있어 바람직하지 않다.

- [65] 또한, 고분자 화합물의 중량평균분자량(Mw)와 겔 투과크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 수평균 분자량(Mn)과의 비(Mw/Mn)인 고분자 분산 지수(PDI)는 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3이다.
- [66] 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 예로는 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-18 중 어느 하나로 표시될 수 있으나, 여기에 제한되지는 않는다:

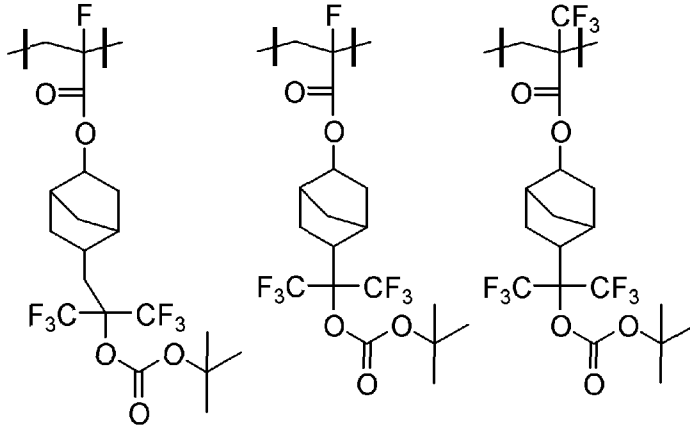
- [67] <화학식 1-1> <화학식 1-2> <화학식 1-3>

- [68]

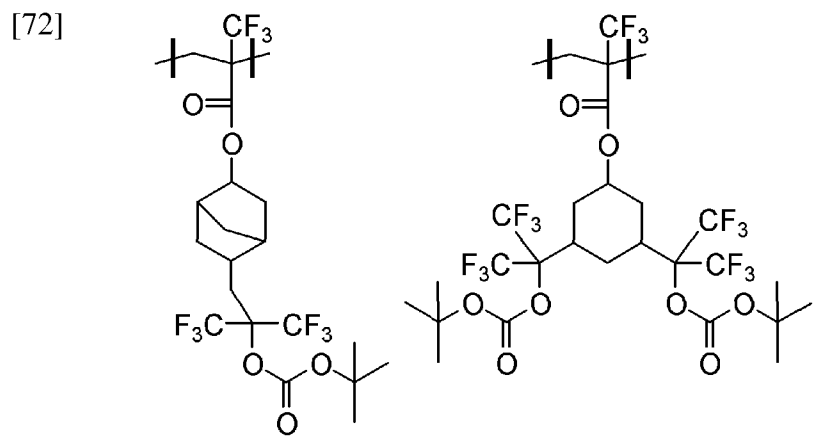


- [69] <화학식 1-4> <화학식 1-5> <화학식 1-6>

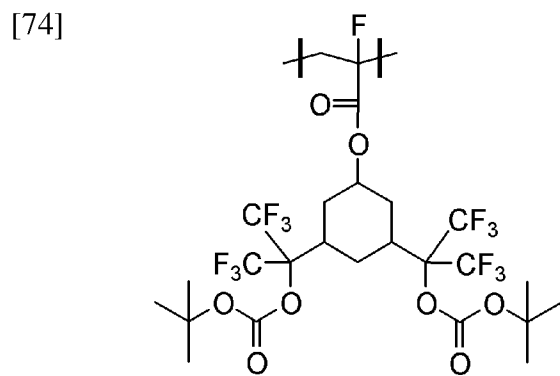
- [70]



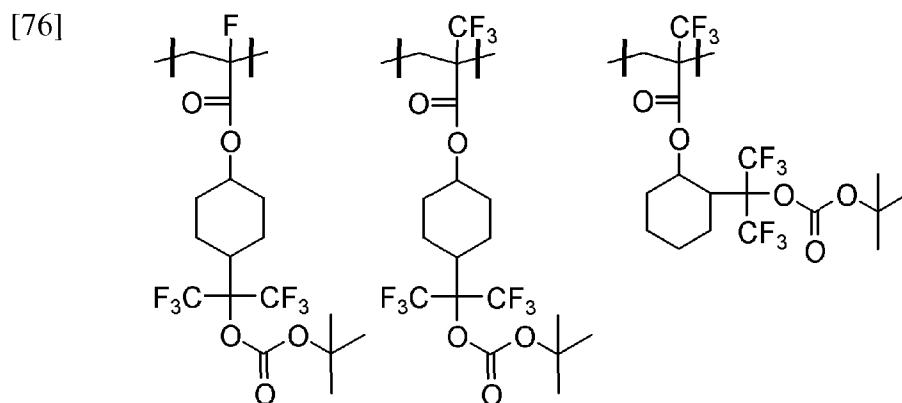
[71] <화학식 1-7> <화학식 1-8>



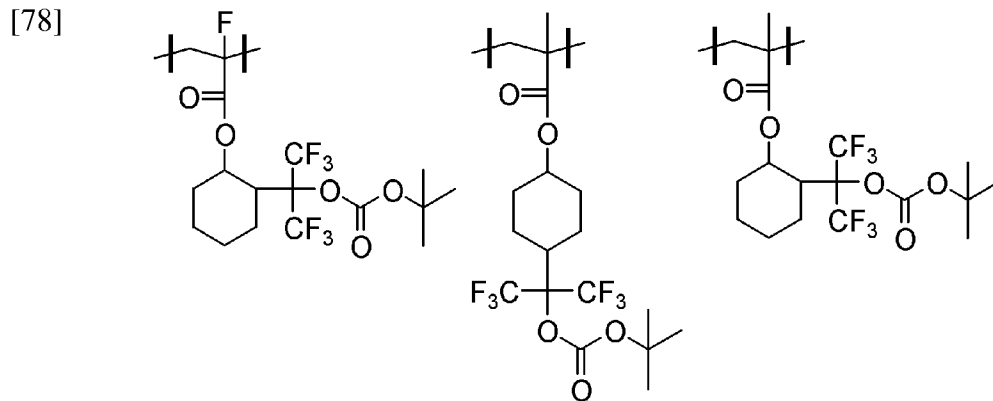
[73] <화학식 1-9>



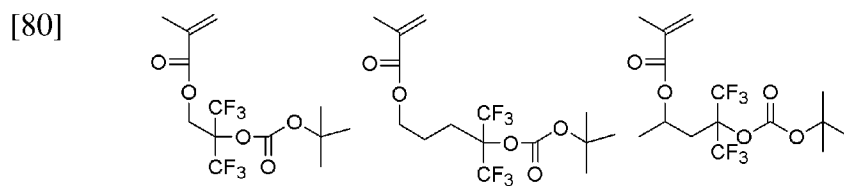
[75] <화학식 1-10> <화학식 1-11> <화학식 1-12>



[77] <화학식 1-13> <화학식 1-14> <화학식 1-15>



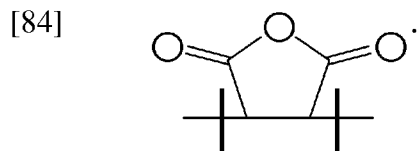
[79] <화학식 1-16> <화학식 1-17> <화학식 1-18>



[81]

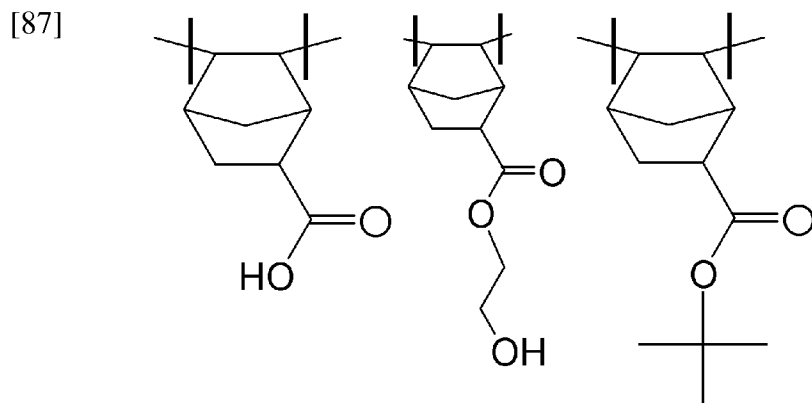
[82] 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위의 예로는 하기 화학식 2-1로 표시될 수 있으나, 여기에 제한되지는 않는다:

[83] <화학식 2-1>



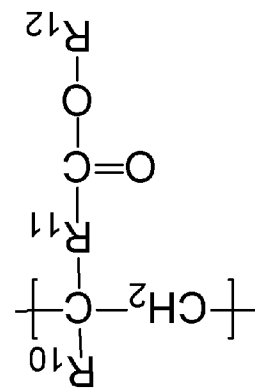
[85] 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위의 구체적인 예로는 하기 화학식 3-1내지 화학식 3-3 중 하나로 표시될 수 있으나, 여기에 제한되지는 않는다:

[86] <화학식 3-1> <화학식 3-2> <화학식 3-3>



[88] 상기 고분자 화합물은 전술한 바와 같이 화학식 1 내지 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 3원 공중합체일 수 있고, 또한 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 중 하나 이상을 더 포함하는 고분자 화합물, 즉 4원 또는 5원 공중합체일 수도 있다:

[89] <화학식 4>



[90]

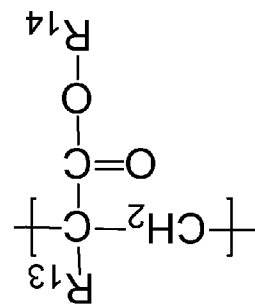
[91] 상기 화학식에 서,

[92] R_{10} 은 수소 원자(H), 할로 원자(F), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

[93] R_{11} 은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[94] R_{12} 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기이다.

[95] <화학식 5>



[96]

[97] 상기 화학식에 서,

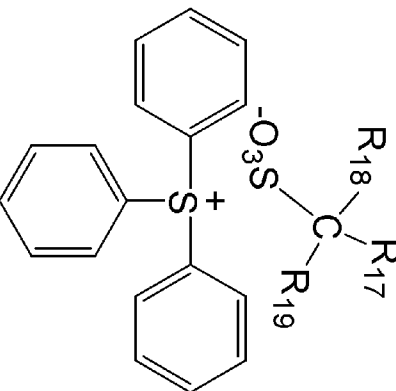
[98] R_{13} 은 수소 원자(H), 할로 원자(F), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

[99] R_{14} 은 상기 화학식 b로 표시되는 기이고,

[100] <화학식 b>

[101]

이고,



- [102] 상기 화학식에서 R_{15} 및 R_{17} 은 각각 독립적으로 단순 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{16} 은 단순 결합, $-O-$, 또는 $-COO-$ 이고, R_{18} 및 R_{19} 는 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, *는 결합부위를 나타낸다.

- [103] 구체적으로는, 상기 R_{10} 및 R_{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기, 에틸기, 프로필기, 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 하나 이상의 히드록시기로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

- [104] 또한, 상기 R_{12} 는 수소 원자, 하나 이상의 히드록시기로 치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 또는 하나 이상의 카르복실기로 치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기일 수 있고, 상기 R_{11} , R_{15} 및 R_{17} 은 단순 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있고, 상기 R_{16} 은 $-COO-$ 일 수 있고, R_{18} 및 R_{19} 는 불소 원자(F)일 수 있다.

- [105] 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위의 함량은, 예를 들면 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 100 몰부 기준으로 10 내지 900 몰부, 바람직하게는 30 내지 600 몰부, 더 바람직하게는 50 내지 300 몰부이다. 이때, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 고분자 화합물의 알칼리 수용성이 증가하여, 레지스트 현상 유지에 유리하고 높은 후퇴 접촉각을 유지할 수 있다.

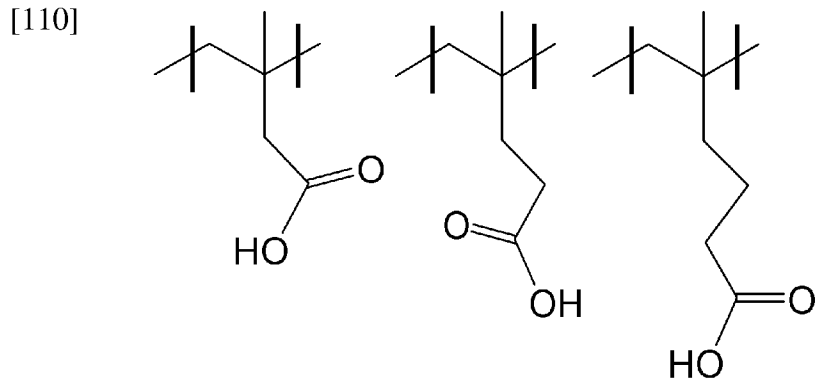
- [106] 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위의 함량은, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 100 몰부 기준으로 1 내지 100 몰부, 바람직하게는 1 내지 50 몰부, 더 바람직하게는 1 내지 30 몰부이다.

- [107] 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위는 방사선에 감응하여 산을 발생시킬 수 있는 감방사선 산발생 화합물을 측쇄기 말단에 결합하고 있는 구조를 가지고 있다. 따라서, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 열적 안정성이 향상되고 패턴 형상의 라인 에지 리프로니스가

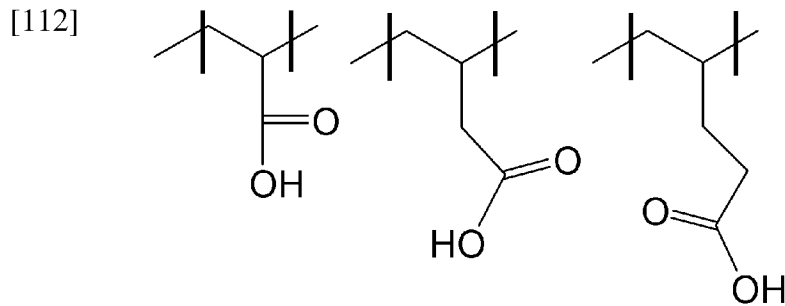
낮아져 균일한 레지스트 패턴 형성이 가능할 수 있다.

[108] 또한, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위의 예로는 하기 화학식 4-1 내지 화학식 4-12로 표시될 수 있으나, 여기에 제한되지는 않는다:

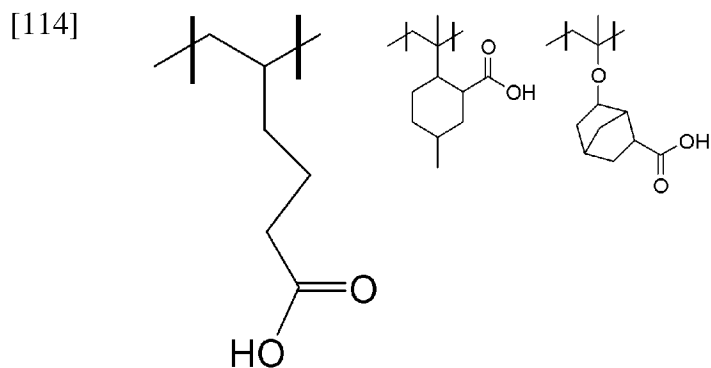
[109] <화학식 4-1> <화학식 4-2> <화학식 4-3>



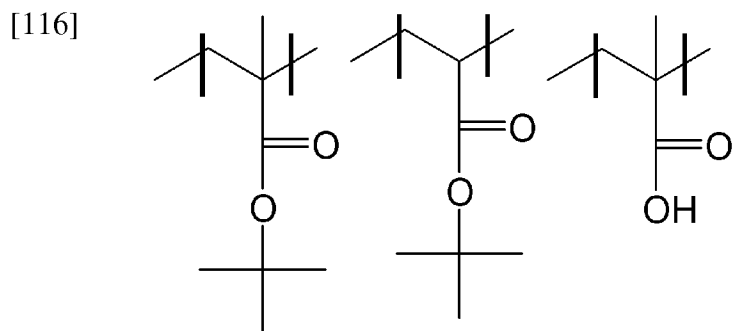
[111] <화학식 4-4> <화학식 4-5> <화학식 4-6>



[113] <화학식 4-7> <화학식 4-8> <화학식 4-9>



[115] <화학식 4-10> <화학식 4-11> <화학식 4-12>

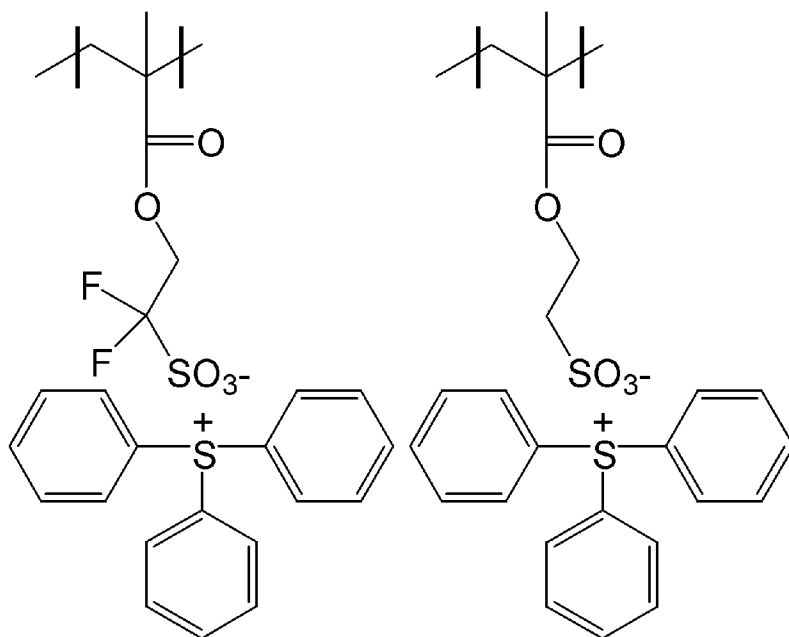


[117] 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위의 예로는 하기 화학식 5-1 내지 5-11로

표시될 수 있으나, 여기에 제한되지는 않는다:

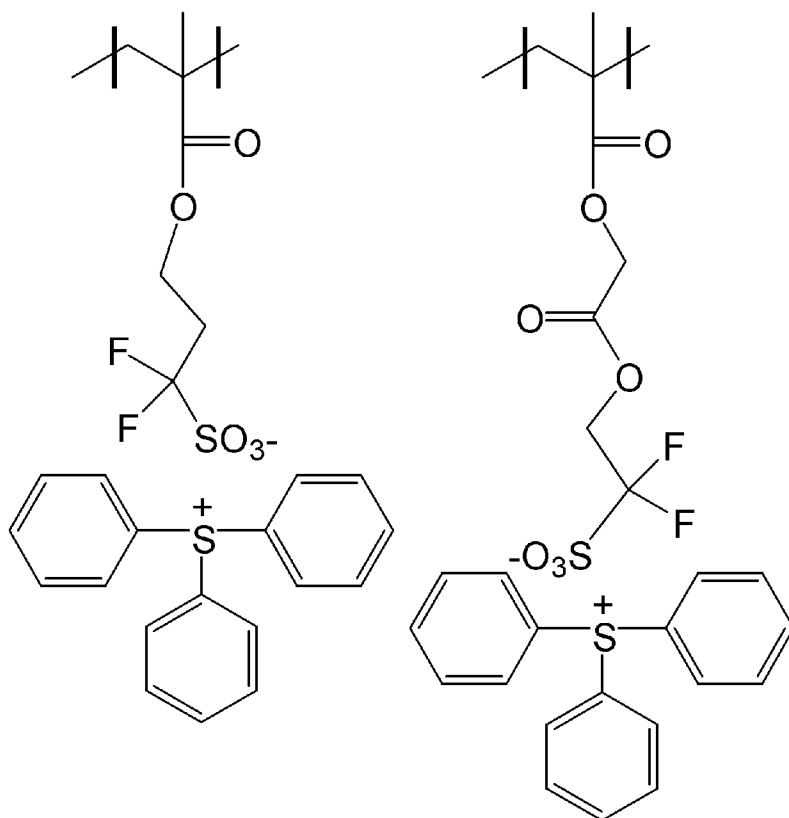
[118] <화학식 5-1> <화학식 5-2>

[119]



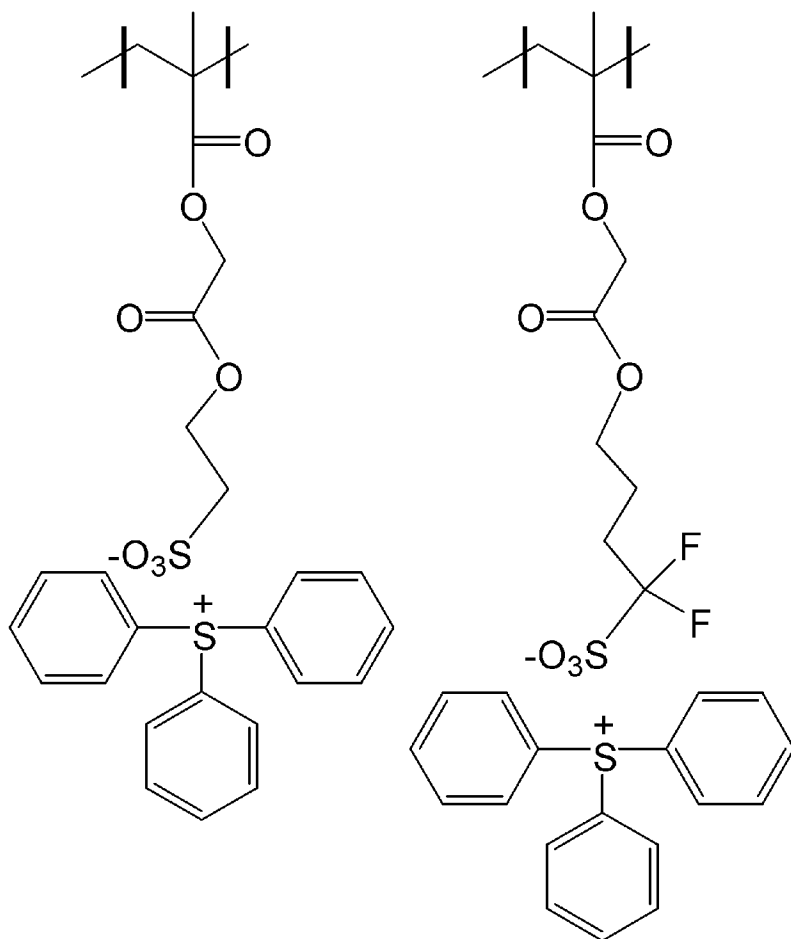
[120] <화학식 5-3> <화학식 5-4>

[121]

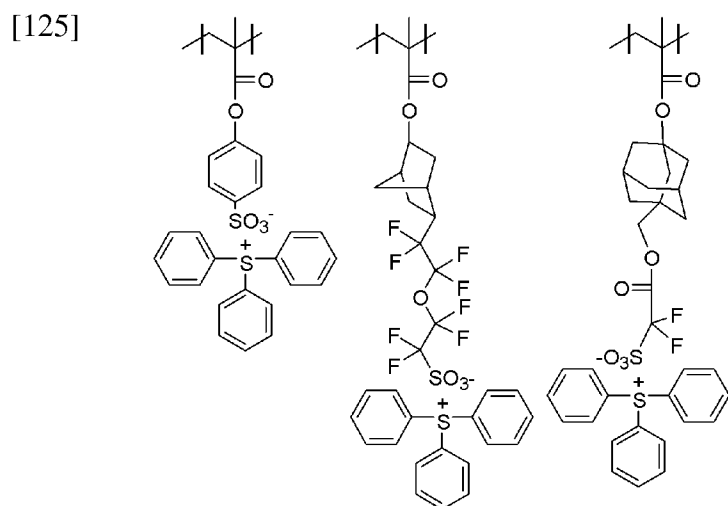


[122] <화학식 5-5> <화학식 5-6>

[123]

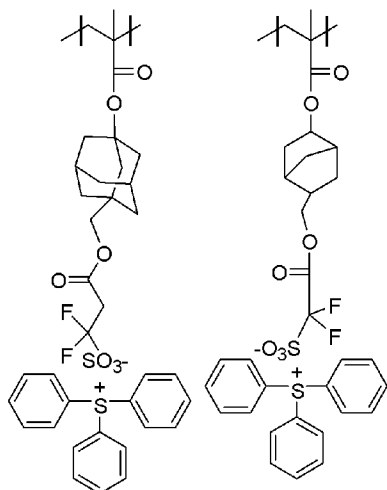


[124] <화학식 5-7> <화학식 5-8> <화학식 5-9>



[126] <화학식 5-10> <화학식 5-11>

[127]

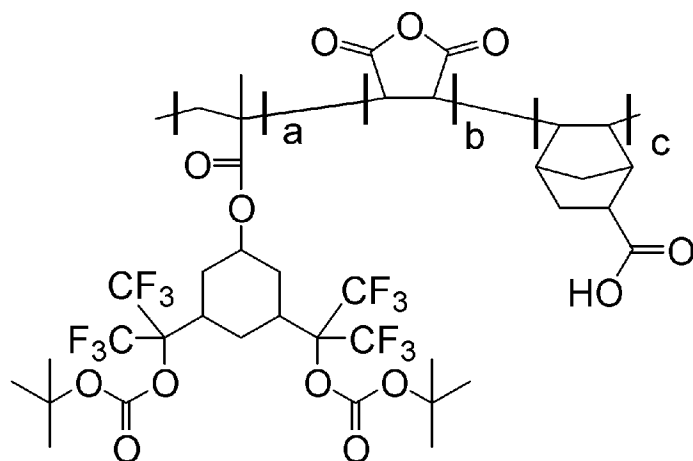


[128]

[129] 본 발명의 일 측면에 따른 고분자 화합물 (3원 공중합체)의 구체적인 예로는 하기 화학식 6 내지 화학식 11로 표시될 수 있다:

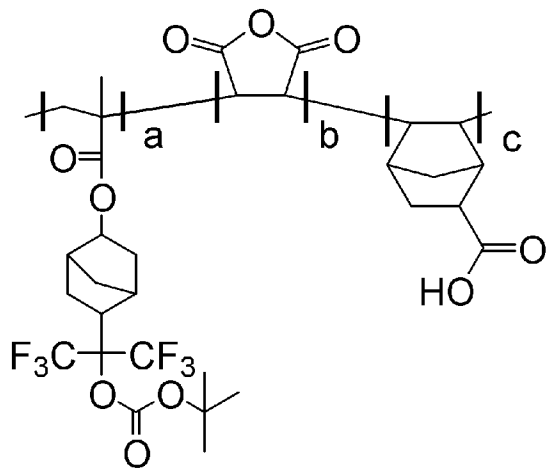
[130] <화학식 6>

[131]



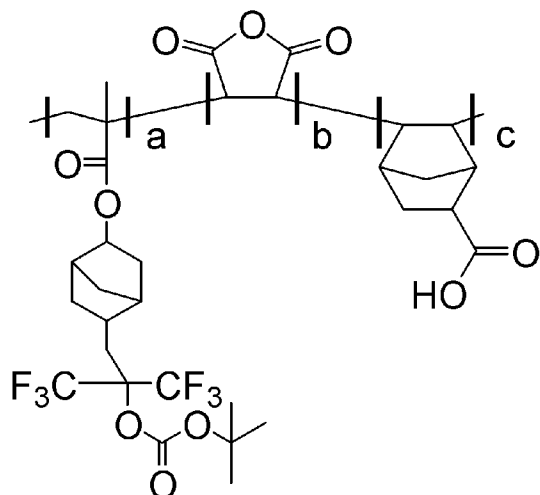
[132] <화학식 7>

[133]



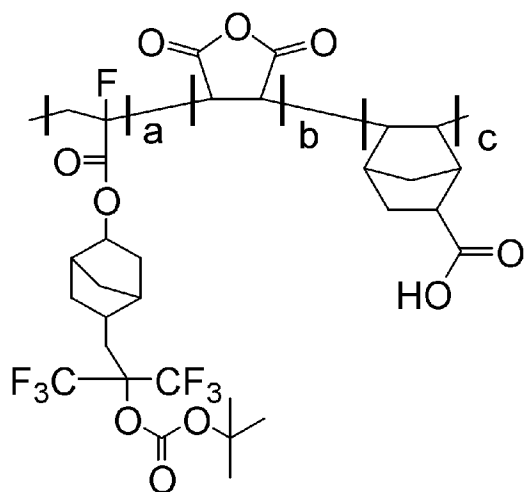
[134] <화학식 8>

[135]



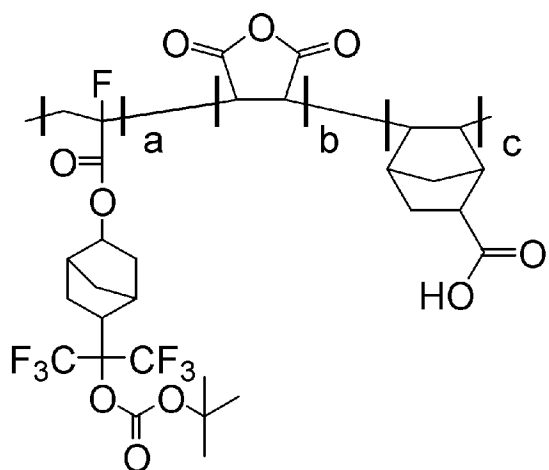
[136] <화학식 9>

[137]



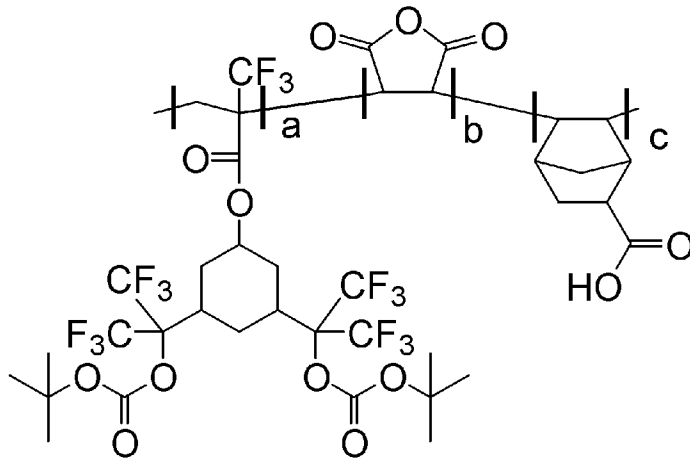
[138] <화학식 10>

[139]



[140] <화학식 11>

[141]



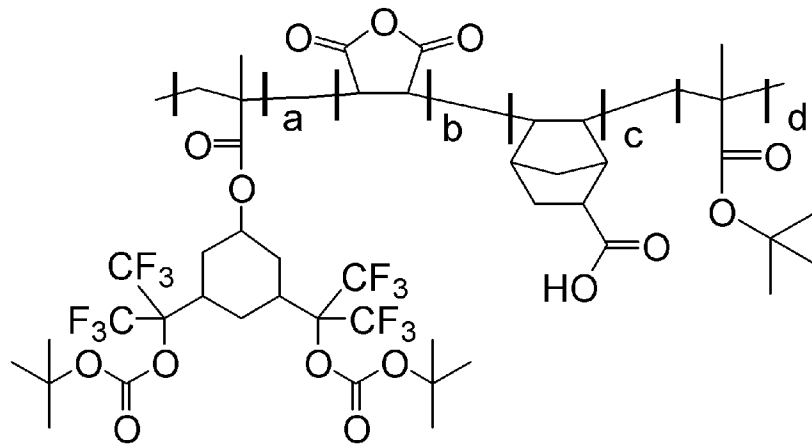
[142] 상기 화학식에서,

[143] a는 100 몰부이고, b는 10 내지 900 몰부이고, c는 10 내지 900 몰부다.

[144] 또한, 본 발명의 일 측면에 따른 고분자 화합물 (4원 또는 5원 공중합체)의 구체적인 예로는 하기 화학식 12 내지 화학식 20으로 표시될 수 있다. 이때, 하기 화학식 12 내지 20으로 표시되는 고분자 화합물은 반드시 반복 단위의 배열 순서대로만 구성된다는 의미가 아니고, 반복 단위가 랜덤하게 배열되는 랜덤 공중합체 형태의 고분자 화합물도 모두 포함하는 것임은 당업자에게 자명하다:

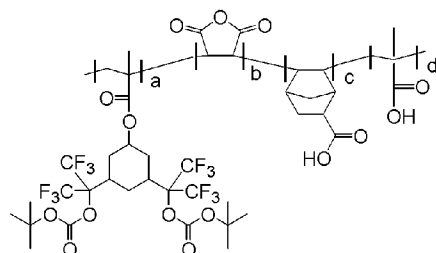
[145] <화학식 12>

[146]



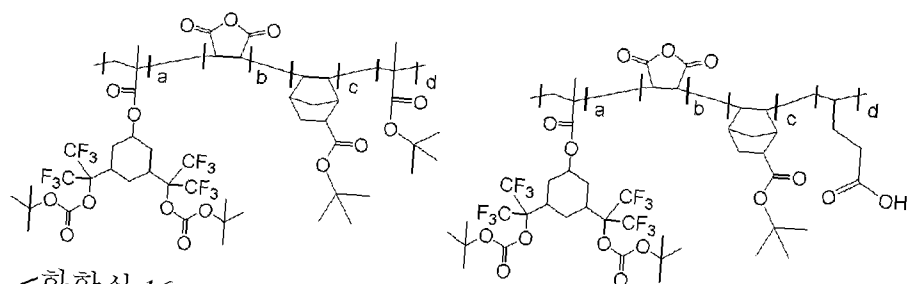
[147] <화학식 13>

[148]



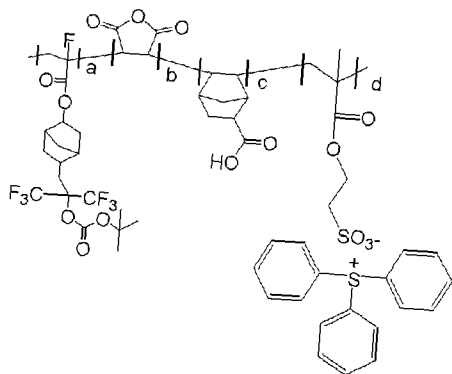
[149] <화학식 14> <화학식 15>

[150]



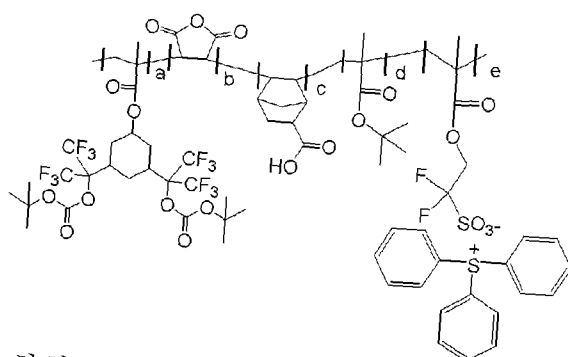
[151] <화학식 16>

[152]



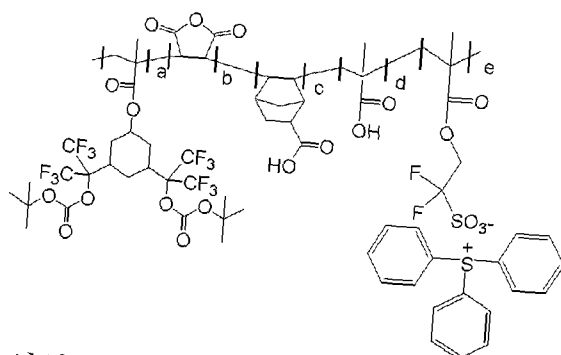
[153] <화학식 17>

[154]



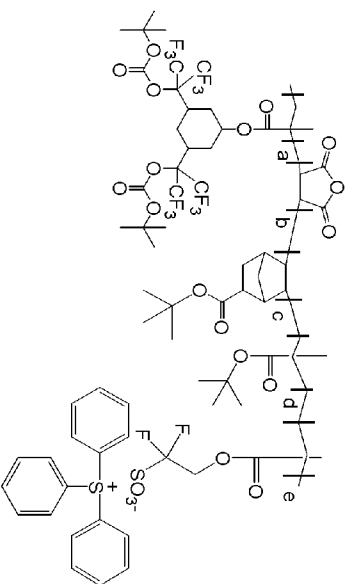
[155] <화학식 18>

[156]



[157] <화학식 19>

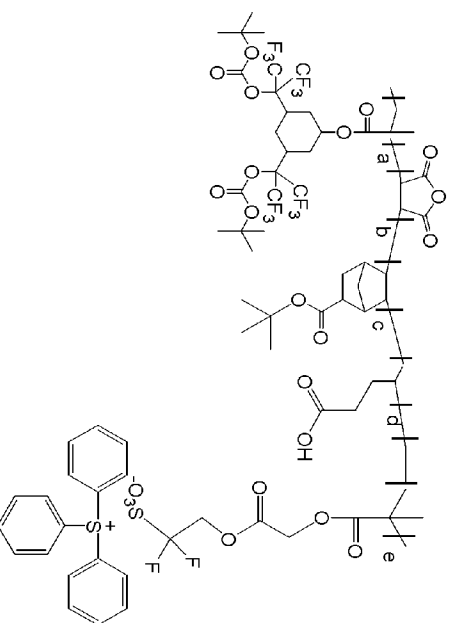
[158]



[159]

<화학식 20>

[160]



[161]

상기 화학식에서,

[162]

a는 100폴부이고, b는 10 내지 900 폴부이고, c는 10 내지 900 폴부이고, d는 10 내지 900 폴부이고, e는 1 내지 100 폴부이다.

[163]

본 발명에 따른 화합물의 정의에서 사용된 각 치환기는 다음과 같이 정의될 수 있다.

[164]

상기 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기는 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 포화 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아틸, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기(-NH₂, -NH(R), -N(R')(R''), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 또는 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 20의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 6 내지 20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

[165]

상기 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬렌기는 오히려 탄소 및 수소로만

이루어지며, 불포화도가 없고, 1 내지 10개, 바람직하게는 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는, 직쇄 또는 측쇄 형의 2가 탄화수소 부위를 의미하며, 예를 들면, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 n -부틸렌 등이 있다. 상기 알킬렌기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[166] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전술한 고분자 화합물 및 용매를 포함하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 조성물이 제공된다.

[167] 상기 고분자 화합물의 함량은 예를 들면, 용매 100 중량부 기준으로 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 더 바람직하게는 1 내지 10 중량부일 수 있다. 이때, 상기 고분자 화합물의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 얻어지는 조성물이 레지스트 보호막을 형성하기에 적합한 점도를 가지게 되고, 보호막 두께 조정을 용이하게 할 수 있다.

[168] 상기 용매로서는, 예를 들면 1가 알코올류, 다가 알코올류, 다가 알코올의 알킬에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류, 에테르류, 환상 에테르류, 알칸류, 알콕시알칸류, 방향족 탄화수소류, 케톤류, 에스테르류 및 물 중에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

[169] 상기 1가 알코올류로서는, 예를 들면 1-부틸알코올, 2-부틸알코올, 이소부틸알코올, *tert*-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, *tert*-아밀알코올, 네오펜틸알코올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 시클로펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-디에틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-3-펜탄올, 시클로헥산올, 2,6-디메틸-4-헵탄올, 3,5,5-트리메틸-1-헥산올, 1-노난올, 1-데칸올, 메틸- n -옥틸카비놀, 에틸헵틸카비놀, 헥실프로필카비놀, 아밀부틸카비놀, 2-운데칸올, 3-운데칸올, 4-운데칸올, 5-운데칸올, 3,7-디메틸-1-옥탄올 등의 탄소수 4 내지 11의 1가 알코올 등을 들 수 있다.

[170] 상기 다가 알코올류로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-헵탄디올 등이 있고, 탄소수 4 내지 8의 2가 알코올이 바람직하다. 다가 알코올의 알킬에테르류로서는 에틸렌글리콜모노메탈에테르, 에틸렌글리콜모노에탈에테르, 디에틸렌글리콜모노메탈에테르, 디에틸렌글리콜모노에탈에테르, 디에틸렌글리콜에탈메탈에테르, 프로필렌글리콜모노에탈에테르, 디에틸렌글리콜에탈메탈에테르, 디에틸렌글리콜에탈아세테이트, 프로필렌글리콜에탈에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜에탈에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에탈에테르아세테이트 등을 들 수 있다.

[171] 상기 에테르류로서는, 예를 들면 디에탈에테르, 디프로필에테르,

디이소프로필에테르, 부틸메틸에테르, 부틸에틸에테르, 부틸프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, tert-부틸-메틸에테르, tert-부틸에틸에테르, tert-부틸프로필에테르, 디-tert-부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 시클로헥실메틸에테르, 시클로펜틸에틸에테르, 시클로헥실에틸에테르, 시클로헥실프로필에테르, 시클로펜틸-2-프로필에테르, 시클로헥실프로필에테르, 시클로헥실-2-프로필에테르, 시클로펜틸부틸에테르, 시클로펜틸-tert-부틸에테르, 시클로헥실부틸에테르, 시클로헥실-tert-부틸에테르, 등을 들 수 있다. 환상 에테르류로서는, 예를 들면 테트라하드로푸란, 디옥산 등을 들 수 있다.

[172] 상기 알칸류로서는, 예를 들면 데칸, 도데칸, 운데칸 등을 들 수 있다.

[173] 상기 알콕시알칸류는 탄소수가 3 내지 16인 디알콕시알칸, 트리알콕시알칸 또는 테트라알콕시알칸일 수 있다. 상기 알콕시 알칸류의 예로는 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 디부톡시메탄, 트리메톡시메탄, 트리에톡시메탄, 트리프로폭시메탄, 1,1-디메톡시메탄, 1,2-디메톡시메탄, 1,1-디에톡시메탄, 1,2-디에톡시메탄, 1,2-디부톡시프로판, 1,1,1-트리메톡시메탄, 1,1-디에톡시프로판, 2,2-디메톡시프로판, 2,2-디에톡시프로판, 1,1-디에톡시이소부탄, 1,5-디메톡시펜탄, 1,6-디메톡시헥산, 1,1-디메톡시옥탄, 1,1-디메톡시도데칸, 비스(2-에톡시에틸)에테르 및 비스(2-메톡시에틸)에테르 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[174] 방향족 탄화수소류로서는, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다.

케톤류로서는, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 디아세톤알코올 등을 들 수 있다. 에스테르류로서는, 예를 들면 아세트산에틸, 아세트산부틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산메틸, 2-히드록시아세트산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸을 들 수 있다.

[175] 이들 중에서도, 1가 알코올류, 에테르류, 환상 에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류, 고급 탄화수소류가 바람직하고, 탄소수 9 내지 11의 1가 알코올, 탄소수 4 내지 10의 알킬쇄를 갖는 알킬에테르가 더욱 바람직하다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[176] 본 발명의 일 구현예에 따른 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 조성물은 레지스트의 리소그래피 성능 등을 개선시키기 위하여 감광사선성 산발생 화합물 및 산 화합물 중 1 종 이상을 더 포함할 수 있다.

[177] 먼저, 상기 산발생 화합물로는 레지스트의 리소그래피 성능 등을 개선시키기 위해 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 비제한적인

예로는 술폰이미드 화합물, 오늄염 화합물, 술폰 화합물, 술폰산에스테르 화합물, 디아조메탄 화합물 등을 들 수 있다.

- [178] 산 화합물로서는, 예를 들면 카르복실산류, 술폰산류를 들 수 있고, 구체적인 예로는, 로페닐아세트산, 3,5-디플루오로페닐아세트산, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐아세트산, 3-플루오로-4-히드록시페닐아세트산, (2,5-디메톡시페닐)아세트산, 4-히드록시-3-니트로페닐아세트산, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐아세트산, 1-나프틸아세트산, 2-나프틸아세트산, (1-나프톡시)아세트산, (2-나프톡시)아세트산, 2-플루오로벤조산, 2-트리플루오로메틸벤조산, 2-니트로벤조산, 3-플루오로벤조산, 3-트리플루오로메틸벤조산, 3-메톡시벤조산, 4-플루오로벤조산, 4-트리플루오로메틸벤조산, 4-니트로벤조산, 3-플루오로-2-메틸벤조산, 2,3-디플루오로벤조산, 2,6-디플루오로벤조산, 2-플루오로-6-트리플루오로메틸벤조산, 2-플루오로-3-트리플루오로메틸벤조산, 2,6-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 2-메틸-6-니트로벤조산, 3-메틸-2-니트로벤조산, 2-메틸-3-니트로벤조산, 5-플루오로-2-메틸벤조산, 3-플루오로-4-메틸벤조산, 2,4-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 2,5-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 2,4-디플루오로벤조산, 3,4-디플루오로벤조산, 2-플루오로-4-트리플루오로메틸벤조산, 2,5-디플루오로벤조산, 3-플루오로-4-메톡시벤조산, 5-메틸-2-니트로벤조산, 4-메틸-3-니트로벤조산, 3-메틸-4-니트로벤조산, 2-메틸-5-니트로벤조산, 2-플루오로-5-니트로벤조산, 4-플루오로-3-니트로벤조산, 4-메톡시-3-니트로벤조산, 3-메톡시-4-니트로벤조산, 3-히드록시-4-니트로벤조산, 2-히드록시-5-니트로벤조산, 2,4-디니트로벤조산, 3,4-디니트로벤조산, 3,5-디플루오로벤조산, 3,5-비스(트리플루오로메틸)벤조산, 3,5-디니트로벤조산, 2,3,4-트리플루오로벤조산, 2,3,6-트리플루오로벤조산, 2,4,6-트리플루오로벤조산, 3,4,5-트리플루오로벤조산, 4-메틸-3,5-디니트로벤조산, 4-히드록시-3,5-디니트로벤조산, 3,5-디니트로살리실산, 2,4,5-트리플루오로벤조산, 2,3,4,5-테트라플루오로벤조산, 2,3,5,6-테트라플루오로벤조산, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-메틸벤조산, 펜타플루오로벤조산, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페녹시아세트산, 1-나프탈렌카르복실산, 2-나프탈렌카르복실산, 4-플루오로-1-나프탈렌카르복실산, 1-히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 2-히드록시-1-나프탈렌카르복실산, 3-히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 1,4-디히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 3,5-디히드록시-2-나프탈렌카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,3-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 타우린, 3-[(1,1-디메틸-2-히드록시에틸)아미노]-2-히드록시-1-프로판술폰산,

3-[비스(2-히드록시에틸)아미노]-2-히드록시-1-프로판술폰산,
 (1R)-(-)-10-캄포술폰산, (1S)-(+)-10-캄포술폰산, 트리플루오로메틸술폰산,
 퍼플루오로부탄술폰산, 퍼플루오로옥탄술폰산, (메틸아미노)술폰산,
 (부틸아미노)술폰산,
 1,1,2,2-테트라플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.12,5.17,10]도데칸-8-일)에탄술폰산,
 1,1-디플루오로-2-(테트라시클로[4.4.0.12,5.17,10]도데칸-8-일)에탄술폰산,
 도데실 벤젠 술폰산, 노나플루오로 부탄 술폰산, 1-나프토산,
 3-히드록시-2-나프토산, 락트산의 군에서 선택되는 1종 이상을 이용할 수 있다.

- [179] 산발생 화합물 및 산 화합물은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [180] 산발생 화합물 및 산 화합물의 함량은 고분자 화합물 100 중량부에 대하여, 0.001 내지 10 중량부, 0.003 내지 5 중량부, 0.005 내지 3 중량부이다. 상기 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 균일한 레지스트 패턴 형성이 가능하고, 라인 에지 러프니스를 향상시킬 수 있다.
- [181] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 기판 상에 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트막을 형성하는 단계; 상기 포토레지스트막에 상기 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 조성물을 도포하여 레지스트 보호막을 형성하는 단계; 상기 레지스트 보호막과 렌즈 사이에 액침 매체를 배치하는 단계; 및 상기 액침 매체와 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 상기 포토레지스트막과 레지스트 보호막에 방사선을 조사하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 포토레지스트 패턴의 형성 방법이 제공된다.
- [182] 먼저, 기판 상에 포토레지스트를 도포하여 포토레지스트막을 형성하는 단계에서, 기판은, 예를 들면 실리콘 웨이퍼, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼 등을 사용할 수 있다. 사용되는 포토레지스트는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 레지스트의 사용 목적에 따라 적절하게 선정할 수 있다.
- [183] 상기 포토레지스트막은, 포토레지스트막을 형성하기 위한 수지를 적당한 용매 내에 용해한 후, 필터로 여과하여 용액을 제조하고, 이 레지스트 용액을 적절한 도포 방법에 의해 기판 상에 도포하고, 예비 소성하여 용매를 휘발시킴으로써 형성한다.
- [184] 상기 포토레지스트막에 상기 레지스트 보호막 조성물을 이용하여 레지스트 보호막을 형성하는 단계는, 포토레지스트막 상에 본 발명의 레지스트 보호막 조성물을 도포하고, 통상적으로 재차 소성하는 단계를 포함한다. 이러한 단계는 포토레지스트막을 보호하고, 포토레지스트막으로부터 액체로 레지스트 내에 함유된 성분이 용출됨으로써 생기는 투영 노광 장치의 렌즈의 오염을 방지할 목적으로 레지스트 보호막을 형성하기 위함이다.
- [185] 보호막의 두께는 $\lambda/4n$ (λ 는 방사선의 파장, n 은 보호막의 굴절률)의 홀수배에 가까울수록, 레지스트막의 상층 계면에 있어서의 반사 억제 효과가 커진다. 이 때문에, 보호막의 두께를 이 값에 가깝게 하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에

있어서는, 레지스트 용액 도포 후의 예비 소성 및 보호막 조성물의 도포 후의 소성 중 어느 하나의 처리는, 공정 간략화를 위해 생략할 수도 있다.

- [186] 이후, 상기 레지스트 보호막과 렌즈 사이에 액침 매체를 배치하는 단계 및 상기 액침 매체와 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 상기 포토레지스트막과 레지스트 보호막에 방사선을 조사하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 단계는, 액침 노광을 행하여, 소정의 온도로 소성을 행한 후에 현상하는 단계이다.

- [187] 포토레지스트막 및 레지스트 보호막 사이에 채워지는 액침 매체는 pH를 조정할 수도 있고, 특히 순수가 바람직하다.

- [188] 액침 노광에 이용되는 방사선은, 사용되는 포토레지스트막 및 포토레지스트막과 액침용 레지스트 보호막과의 조합에 따라서, 예를 들면 가시광선; g선, i선 등의 자외선; 엑시머 레이저 등의 원자외선; 싱크로트론 방사선 등의 X선; 전자선 등의 하전 입자선과 같은 각종 방사선을 선택하여 사용할 수 있다. 특히 ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm) 또는 KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm)가 바람직하다.

- [189] 또한, 레지스트막의 해상도, 패턴 형상, 현상성 등을 향상시키기 위해서, 노광 후에 소성(이하, 「PEB」라고 함)을 행하는 것이 바람직하다. 그 소성 온도는, 사용되는 레지스트 등에 따라서 적절하게 조절되지만, 통상적으로 30 내지 200°C정도, 바람직하게는 50 내지 150°C이다.

- [190] 이어서, 포토레지스트막을 현상액으로 현상하고 세정하여, 원하는 레지스트 패턴을 형성한다. 이 경우, 본 발명의 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막은 별도 박리 공정을 거칠 필요는 없고, 현상 중 또는 현상 후의 세정 중에 완전히 제거된다. 이것이 본 발명의 중요한 특징의 하나이다.

- [191] 본 발명에 있어서의 레지스트 패턴의 형상에 있어서 사용되는 현상액으로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 테트라에틸암모늄하이드록시드, 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-온테센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-논란 등을 용해한 알칼리성 수용액을 들 수 있다. 또한, 이들 현상액에는, 수용성 유기 용매, 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 알코올류나, 계면활성제를 적량 첨가할 수도 있다. 상기 알칼리성 수용액을 이용하여 현상한 경우에는, 통상적으로 현상 후 수세한다.

발명의 효과

- [192] 본 발명의 일 측면에 따르면, 액체 리소그래피 공정에서 높은 후퇴접촉각을 가지고, 용해성 및 레지스트의 라인 에지 러프니스(LER)이 향상되고, 소량을 사용해도 액침 노광 프로세스에 사용하기에 우수한 액침 노광 프로세스용

레지스트 보호막 조성물용 고분자 화합물 및 이를 포함하는 레지스트 보호막 조성물을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[193] 이하, 제조에 및 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하지만, 이는 예시적인 것에 불과하며 본 발명이 하기 제조에 및 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

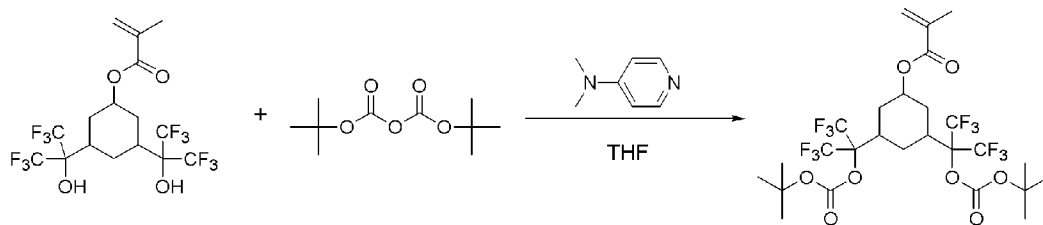
[194]

[195] [단량체 제조예 1] 화학식 1-1로 표시되는 반복단위의 단량체 제조

[196] 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 2L 3구(neck) 플라스크에 하기 헥사플루오르알코올기 등을 포함하는 단량체(MA-3,5-Bis(hexafluoro-2-hydroxy-2-propyl)cyclohexyl methacrylate) 160g(0.32mol), 디-tert-부틸 디카보네이트(di-tert-butyl dicarbonate) 150.49g(0.676mol), 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylaminopyridine: DMAP) 7.66g(0.061mol) 및 테트라하이드로퓨란(THF) 959g을 첨가한 후, 상온에서 20시간 동안 반응을 수행하였다. 반응이 완결된 후, 감압 하에서 테트라하이드로퓨란을 제거하여 하기 화학식 1-1로 표시되는 반복단위의 단량체 219g을 얻었다{수율 97.8%, NMR: CH₃(1.93, 1.40), CH₂(1.64, 1.36), CH(3.91, 2.01), H(6.15, 5.58)}.

[197] [반응식 1]

[198]



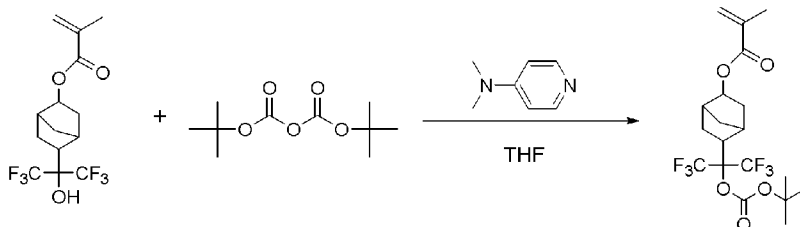
[199] (화학식 1-1)

[200] [단량체 제조예 2] 화학식 1-2로 표시되는 반복단위의 단량체 제조

[201] 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이, 2L 3구(neck) 플라스크에 하기 헥사플루오르알코올기 등을 포함하는 단량체 (t-Boc-1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-norbornane-methacrylate) 140g(0.404mol), 디-tert-부틸 디카보네이트(di-tert-butyl dicarbonate) 190.25g(0.854mol), 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylaminopyridine: DMAP) 9.68g(0.078mol) 및 테트라하이드로퓨란(THF) 1020g을 첨가한 후, 상온에서 20시간 동안 반응을 수행하였다. 반응이 완결된 후, 감압 하에서 테트라하이드로퓨란을 제거하여 하기 화학식 1-2로 표시되는 반복단위의 단량체 173g을 얻었다{수율 95.9%, NMR: CH₃(1.93, 1.40), CH₂(1.64, 1.36), CH(3.90, 2.03, 2.00, 1.43), H(6.15, 5.58)}.

[202] [반응식 2]

[203]

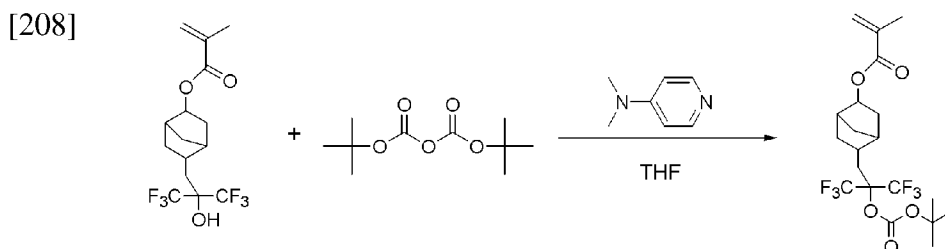


[204] (화학식 1-2)

[205] [단량체 제조예 3] 화학식 1-3로 표시되는 반복단위의 단량체 제조

[206] 하기 반응식 3에 나타낸 바와 같이, 2L 3구(neck) 플라스크에 하기 헥사플루오르알코올기 등을 포함하는 단량체(t-Boc-1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-norbornane-mathacrylate) 140g(0.389mol), 디-tert-부틸디카보네이트(di-tert-butyl dicarbonate) 182.84g(0.821mol), 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylaminopyridine: DMAP) 9.30g(0.075mol) 및 테트라하이드로퓨란(THF) 998g을 첨가한 후, 상온에서 20시간 동안 반응을 수행하였다. 반응이 완결된 후, 감압 하에서 테트라하이드로퓨란을 제거하여 하기 화학식 1-3으로 표시되는 반복단위의 단량체 175g을 얻었다{수율 97.8%, NMR: CH₃(1.93, 1.40), CH₂(1.64, 1.45, 1.43, 1.36), CH(3.91, 2.03, 1.41), H(6.15, 5.58)}.

[207] [반응식 3]



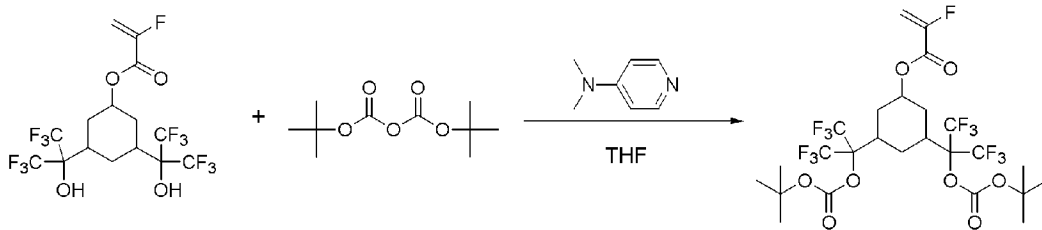
[209] (화학식 1-3)

[210] [단량체 제조예 4] 화학식 1-9로 표시되는 반복단위의 단량체 제조

[211] 하기 반응식 4에 나타낸 바와 같이, 2L 3구(neck) 플라스크에 하기 헥사플루오르알코올기 등을 포함하는 단량체(3,5-Bis(hexafluoro-2-hydroxy-2-propyl)cyclohexyl-2-fluoroacrylate) 150g(0.297mol), 디-tert-부틸디카보네이트(di-tert-butyl dicarbonate) 139.98g(0.629mol), 4-디메틸아미노피리딘(4-Dimethylaminopyridine: DMAP) 7.12g(0.057mol) 및 테트라하이드로퓨란(THF) 896g을 첨가한 후, 상온에서 20시간 동안 반응을 수행하였다. 반응이 완결된 후, 감압 하에서 테트라하이드로퓨란을 제거하여 하기 화학식 1-9로 표시되는 반복단위의 단량체 192g을 얻었다{수율 91.6%, NMR: CH₃(1.40), CH₂(1.64, 1.36), CH(3.91, 2.01), H(5.41)}.

[212] [반응식 4]

[213]



[214] (화학식 1-9)

[215] [실시예 1] 화학식 6으로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[216] 상기 화학식 1-1로 표시되는 반복단위의 단량체 84.06g(0.12mol), 상기 화학식 2-1으로 표시되는 반복단위의 단량체 23.53g(0.24mol), 상기 화학식 3-1로 표시되는 반복단위의 단량체 33.16g(0.24mol) 및 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 24.63g을 1000ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 용해시켰다. 반응물을 용해시킨 후, 반응온도를 70°C로 유지하고 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후 반응 생성물을 헵탄 6000ml에 침전시키고, 침전물을 40°C의 진공 오븐에서 24시간 건조하였다. 건조 후 다시 에테르(Ether)에 용해시키고 헵탄 5000ml에 재침전시켰다. 재침전된 중합체를 수집하고 40°C의 진공 오븐에서 24시간 건조시켜, 상기 화학식 6으로 표시되는 고분자 화합물(반복단위 함량: 몰%) 111g(수율: 78.9%, 중량평균분자량(Mw): 8710, PDI(polydispersity index): 2.34)을 얻었다.

[217] [실시예 2] 화학식 7로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[218] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-2] 78.12g (0.175mol), [화학식 2-1] 24.02g (0.245mol), [화학식 3-1] 38.68g (0.28mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 24.64g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 98g의 폴리머를 얻을 수 있었다. (수율:69.6%, Mw:9210, PDI:2.46)

[219] [실시예 3] 화학식 8로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[220] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-3] 80.57g (0.175mol), [화학식 2-1] 24.02g (0.245mol), [화학식 3-1] 38.68g (0.28mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 25.07g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 91g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:63.5%, Mw:8864, PDI:2.32)

[221] [실시예 4] 화학식 9로 표시되는 고분자 화합물의 제조

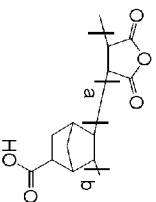
[222] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-4] 81.26g (0.175mol), [화학식 2-1] 24.02g (0.245mol), [화학식 3-1] 38.68g (0.28mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 25.20g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 102g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:70.8%, Mw:7322, PDI:2.54)

[223] [실시예 5] 화학식 10으로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[224] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-5] 81.26g (0.175mol), [화학식 2-1] 24.02g (0.245mol), [화학식 3-1] 38.68g (0.28mol),

- 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 24.77g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 108g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:77.3%, Mw:9050, PDI:2.69)
- [225] [실시예 6] 화학식 11로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [226] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-8] 75.45g (0.10mol), [화학식 2-1] 19.61g (0.20mol), [화학식 3-1] 27.63g (0.20mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 21.47g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 98g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:79.9%, Mw:8850, PDI:2.31)
- [227] [실시예 7] 화학식 12로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [228] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-1] 84.06g (0.12mol), [화학식 2-1] 17.65g (0.18mol), [화학식 3-1] 33.16g (0.24mol), [화학식 4-10] 8.53g (0.06mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 25.1g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 114g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:79.5%, Mw:8160, PDI:2.12)
- [229] [실시예 8] 화학식 13으로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [230] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-1] 84.06g (0.12mol), [화학식 2-1] 17.65g (0.18mol), [화학식 3-1] 33.16g (0.24mol), [화학식 4-12] 5.17g (0.06mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 24.51g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 72g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:51.4%, Mw:7850, PDI:2.62)
- [231] [실시예 9] 화학식 14로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [232] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-1] 96.32g (0.138mol), [화학식 2-1] 18.88g (0.193mol), [화학식 3-3] 32.05g (0.165mol), [화학식 4-10] 7.82g (0.055mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 27.14g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 95.8g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:61.8%, Mw:8924, PDI:2.15)
- [233] [실시예 10] 화학식 15로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [234] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-1] 77.06g (0.11mol), [화학식 2-1] 16.18g (0.165mol), [화학식 3-3] 32.05g (0.165mol), [화학식 4-6] 12.56g (0.11mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 24.12g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 89.6g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:65%, Mw:7925, PDI:2.21)
- [235] [실시예 11] 화학식 16으로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [236] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-4] 92.87g (0.2mol), [화학식 2-1] 12.26g (0.125mol), [화학식 3-1] 20.72g (0.15mol), [화학식 5-2] 11.41g (0.025mol) 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 24.02g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 95.4g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:69.5%, Mw:8672, PDI:2.14)
- [237] [실시예 12] 화학식 17로 표시되는 고분자 화합물의 제조

- [238] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-1] 78.46g (0.112mol), [화학식 2-1] 16.47g (0.168mol), [화학식 3-1] 20.89g (0.151mol), [화학식 4-10] 15.93g (0.112mol), [화학식 5-1] 8.28g(0.017mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 24.5g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 108.5g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:77.5%, Mw:8523, PDI:2.18)
- [239] [실시예 13] 화학식 18로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [240] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-1] 98.07g (0.14mol), [화학식 2-1] 9.81g (0.1mol), [화학식 3-1] 18.65g (0.135mol), [화학식 4-12] 9.47g (0.11mol), [화학식 5-1] 7.39g(0.015mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 25.09g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 105.6g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:73.6%, Mw:8920, PDI:2.21)
- [241] [실시예 14] 화학식 19로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [242] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-1] 77.06g (0.11mol), [화학식 2-1] 16.18g (0.165mol), [화학식 3-3] 28.85g (0.149mol), [화학식 4-10] 15.64g (0.11mol), [화학식 5-1] 8.13g(0.017mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 25.52g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 95.5g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:65.5%, Mw:8500, PDI:2.45)
- [243] [실시예 15] 화학식 20으로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [244] 상기 [실시예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-1] 75.66g (0.108mol), [화학식 2-1] 15.89g (0.162mol), [화학식 3-3] 31.47g (0.162mol), [화학식 4-6] 10.48g (0.092mol), [화학식 5-4] 8.92g (0.016mol) 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 24.92g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 89.6g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:64.7%, Mw:8944, PDI:2.02)
- [245] [비교예 1] 화학식 21로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [246] 상기 화학식 2-1으로 표시되는 반복단위의 단량체 34.32g(0.35mol), 상기 화학식 3-1로 표시되는 반복단위의 단량체 20.72g(0.15mol) 및 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 9.63g을 500ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 용해시켰다. 반응물을 용해시킨 후, 반응온도를 70°C로 유지하고 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후 반응 생성물을 헵탄 2500ml에 침전시키고, 침전물을 40°C의 진공 오븐에서 24시간 건조하였다. 건조 후 다시 에테르(Ether)에 용해시키고 헥산 1600ml에 재침전시켰다. 재침전된 중합체를 수집하고 40°C의 진공 오븐에서 24시간 건조시켜, 하기 화학식 21로 표시되는 고분자 화합물(반복단위 함량: 몰%) 36.7g(수율: 66.7%, 중량평균분자량(Mw): 7254, PDI: 2.37)을 얻었다.
- [247] <화학식 21>
- [248]



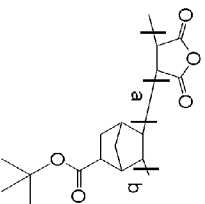
[249] [비 교 예 2] 화학식 22로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[250] 상기 [비 교 예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 2-1] 15.69g (0.16mol)과

[화학식 3-3] 46.62g (0.24mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 10.91g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 35.8g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:57.5%, Mw:7260, PDI:2.16)

[251] <화학식 22>

[252]



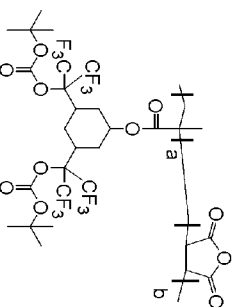
[253] [비 교 예 3] 화학식 23으로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[254] 상기 [비 교 예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-1] 54.64g (0.078mol)과

[화학식 2-1] 5.1g (0.052mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 10.45g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 21.8g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:49.5%, Mw:9210, PDI:2.55)

[255] <화학식 23>

[256]



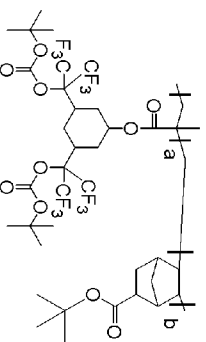
[257] [비 교 예 4] 화학식 24로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[258] 상기 [비 교 예 1]에서 사용한 시료 대신에 [화학식 1-1] 50.44g (0.072mol)과

[화학식 3-3] 9.32g (0.048mol), 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN) 개시제 10.46g을 사용한 것을 제외하고는 같은 방법으로 25.7g의 폴리머를 얻을 수 있었다.(수율:53.9%, Mw:8845, PDI:2.40)

[259] <화학식 24>

[260]



[261] 전술한 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 4의 중합 조건에 대해서 하기 표 1로

나타내었다.

[262] 표 1

[Table 1]

	사용 단량체의 화학식	폴리머 비율(몰부)	반응 용매	수율(%)	MW	PDI
실시예 1	1-1, 2-1, 3-1	20/40/40	THF	78.9	8710	2.34
실시예 2	1-2, 2-1, 3-1	25/35/40	THF	69.6	9210	2.46
실시예 3	1-3, 2-1, 3-1	25/35/40	THF	63.5	8864	2.32
실시예 4	1-4, 2-1, 3-1	25/35/40	THF	70.8	7322	2.54
실시예 5	1-5, 2-1, 3-1	25/35/40	THF	76.3	9050	2.69
실시예 6	1-8, 2-1, 3-1	20/40/40	THF	79.9	8850	2.31
실시예 7	1-1, 2-1, 3-1, 4-10	20/30/40/10	THF	79.5	8160	2.12
실시예 8	1-1, 2-1, 3-1, 4-12	20/30/40/10	THF	51.4	7850	2.62
실시예 9	1-1, 2-1, 3-3, 4-10	25/35/30/10	THF	61.8	8924	2.15
실시예 10	1-1, 2-1, 3-3, 4-6	20/30/30/20	THF	65	7925	2.21
실시예 11	1-4, 2-1, 3-1, 5-2	40/30/5/25	THF	69.5	8672	2.14
실시예 12	1-1, 2-1, 3-1, 4-10, 5-1	20/30/27/20/3	THF	77.5	8523	2.18
실시예 13	1-1, 2-1, 3-1, 4-12, 5-1	28/27/22/20/3	THF	73.6	8920	2.21
실시예 14	1-1, 2-1, 3-3, 4-10, 5-1	20/30/27/20/3	THF	65.5	8500	2.45
실시예 15	1-1, 2-1, 3-3, 4-6, 5-4	20/30/30/17/3	THF	64.7	8944	2.02
비교예	2-1, 3-1	70/30	THF	66.7	7254	2.37

1						
비) ㄱㄴ예	2-1, 3-3	40/60	THF	57.5	7260	2.16
2						
비) ㄱㄴ예	1-1, 2-1	40/60	THF	49.5	9210	2.55
3						
비) ㄱㄴ예	1-1, 3-3	40/60	THF	53.9	8845	2.40
4						

[263]

[실시예 16 내지 34 및 비교예 5 내지 8] 레지스트 보호막의 제조

[264]

실리콘(Si) 기판에 포토레지스트 용액(제품명: DHA-3606, 제조사:

[265]

(주)동진쎄미켐)을 도포하고, 110°C에서 60초간 베이킹하여 150nm의 레지스트막(포토레지스트층)을 형성시켰다. 상기 레지스트막 위에, 상기 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 고분자 화합물 3종량%를 4-메틸-2-펜탄올과 디이소아일에테르의 혼합용매(5:5) 97중량%에 용해시킨 레지스트 보호막 형성용 조성물을 스핀코팅으로 도포하고, 90°C에서 60초간 베이킹하여 각각 50nm의 레지스트 보호막을 형성하였다.

[266]

여기서 레지스트 보호막에 사용한 첨가제로는 실시예 31과 실시예 32에서는 도테실 벤젠 술폰산, 실시예 33와 실시예 34에서는 도테실 벤젠 술폰산과 노나플루오로 부탄 술폰산을 1 대 1의 중량 비율로 각각 혼합하여 사용하였다.

[267]

구체적으로 사용된 고분자 화합물의 종류 및 첨가제의 함량에 대해서는 하기 표 2에 나타내었다.

[268]

[실시예 35 내지 37] 레지스트 보호막의 제조

[269]

실리콘(Si) 기판에 포토레지스트 용액(제품명: DHA-3606, 제조사:

(주)동진쎄미켐)을 도포하고, 110°C에서 60초간 베이킹하여 150nm의 레지스트막(포토레지스트층)을 형성시켰다. 상기 레지스트막 위에, 각각 상기 실시예 9에서 제조된 고분자 화합물 3종량%를 4-메틸-2-펜탄올과 1,1-디에톡시 프로판의 혼합용매(7:3) 97중량%에 용해시킨 레지스트 보호막 형성용 조성물 (실시예 35), 상기 실시예 9에서 제조된 고분자 화합물 3종량%를 디이소아일에테르와 4-히드록시-4-메틸-2-펜탄올의 혼합용매(9:1) 97중량%에 용해시킨 레지스트 보호막 형성용 조성물 (실시예 36), 및 상기 실시예 14에서 제조된 고분자 화합물 3종량%를 디이소아일에테르, 2,6-디메틸-4-헵탄올과 2-에틸-1,3-헥산디올 혼합용매(7:2:1) 97중량%에 용해시킨 레지스트 보호막 형성용 조성물 (실시예 37)을 스핀코팅으로 도포하고, 90°C에서 60초간 베이킹하여 각각 50nm의 레지스트 보호막을 형성하였다.

[270]

여기서 레지스트 보호막에 사용한 첨가제로는 실시예 35, 실시예 36, 실시예 37에서 도테실 벤젠 술폰산을 사용하였다.

[271] 구체적으로 사용된 고분자 화합물의 종류 및 첨가제의 함량에 대해서는 하기 표 2에 나타내었다.

[272]

[273] [비교예 9]실리콘(Si) 기판에 포토레지스트 용액(제품명: DHA-3606, 제조사: (주)동진세미켐)을 도포하고, 110°C에서 60초간 베이킹하여 150nm의 레지스트막(포토레지스트층)을 형성시키고, 추가적으로 레지스트 보호막을 형성하지는 않았다.

[274]

[275] 레지스트 보호막의 평가

[276] (1) 접촉각 평가

[277] 접촉각 평가를 위하여, 접촉각 장비(장치명: DSA-100, 제조사: KRUSS)를 이용하여 논문(Burnett et al., J. Vac. Sci. Techn. B, 23(6), Pages 2721-2727 (Nov/Dec 2005))에 개시된 일반적인 방법에 따라, 레지스트 보호막을 형성시킨 웨이퍼의 후퇴 접촉각(receding contact angle), 전진 접촉각(advancing contact angle)을 평가하였다.

[278]

[279] (2) 굴절을 평가

[280] 굴절률(n) 측정은 상기 각각의 레지스트 보호막에 대하여, 엘립소미터(Ellipsometer, 장치명: VUV-303, 제조사: J.A Woollam)를 이용하여 193nm 파장에서의 보호막 굴절률(n)을 구하였다.

[281]

[282] (3) 레지스트 보호막 두께의 변동 관찰

[283] 액침 노광을 재현하기 위한 실험으로서, 탈이온수(DI) 전후 (탈이온수에 액침시키기 전과 후)의 레지스트 보호막 두께 변화를 관찰하기 위하여, 상기 각각의 레지스트 보호막을 형성시킨 웨이퍼(기판)를 순수로 1분간 세정 후 레지스트 보호막 두께의 변동을 관찰하였다.

[284]

[285] (4) 레지스트 패턴의 선폭 변화 측정

[286] 레지스트 보호막 현상 후 레지스트 패턴의 선폭 변화를 조사하기 위한 실험으로서, 해상도 70nm 동일 라인 및 스페이스 패턴형성을 얻은후 선폭 변화를 측정하였다.

[287]

[288] (5) TMAH 현상 후 막 두께 측정

[289] 액침 노광후 레지스트 보호막의 제거성을 파악하기 위한 실험으로서, 두께 100 nm의 레지스트 보호막을 형성한 후 현상액 2.38%

테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액을 10초간 현상을 행하고 이에 대한 레지스트 보호막 두께를 측정하여 제거성을 파악하였다.

[290] 상기 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[291] 丑 2

[Table 2]

	고분자 화합물	첨가제 함 량(ppm)	후퇴 접촉 각 (°)	전진 접촉 각 (°)	굴절 률(n)	DI 전후 막 두께 변화 (nm)	TMAH 현상후 막 두께 (nm)	선폭변 화 (nm)
실시 예16	실시예1	0	74	95	1.58	0	0	8.2
실시 예17	실시예2	0	71	91	1.56	0	0	8.3
실시 예18	실시예3	0	72	93	1.57	0	0	8.2
실시 예19	실시예4	0	72	92	1.57	0	0	8.5
실시 예20	실시예5	0	71	90	1.55	0	0	8.5
실시 예21	실시예6	0	75	95	1.59	0	0	8.2
실시 예22	실시예7	0	79	97	1.57	0	0	8.4
실시 예23	실시예8	0	70	91	1.58	0	0	8.6
실시 예24	실시예9	0	81	98	1.57	0	50	8.1
실시 예25	실시예10	0	78	96	1.55	0	0	8.5
실시 예26	실시예12	0	79	97	1.60	0	0	7.1
실시 예27	실시예13	0	70	91	1.61	0	0	7.5
실시 예28	실시예14	0	81	98	1.62	0	40	7.2
실시 예29	실시예11	0	74	93	1.58	0	0	7.9
실시	실시예15	0	78	96	1.55	0	0	7.2

예30								
실시 예31	실시예9	500	81	98	1.57	0	0	7.2
실시 예32	실시예10	500	78	96	1.55	0	0	7.6
실시 예33	실시예12	500	79	97	1.60	0	0	7.0
실시 예34	실시예14	500	81	98	1.62	0	0	6.8
실시 예35	실시예9	500	81	98	1.58	0	0	7.2
실시 예36	실시예9	500	82	98	1.56	0	0	7.0
실시 예37	실시예14	500	80	98	1.63	0	0	6.9
비교 예5	비교예1	0	52	81	1.57	0	80	-
비교 예6	비교예2	0	61	88	1.58	0	95	-
비교 예7	비교예3	0	76	96	1.57	0	100	-
비교 예8	비교예4	0	79	98	1.59	0	100	-
비교 예9	보호막없음	첨가제가 추가될 보호막 자체가 없음	52	80	1.69	보호막 없어 평가 불가	보호막 없어 평가 불가	10.1

[292] (선향변화에서의 "-"는 고분자가 용매에 용해되지 않아 실험이 불가하였음을 의미함)

[293] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 및 2에서 제조된 고분자 화합물을 사용하여 형성된 레지스트 보호막(실시예 16 내지 34)의 후퇴 접촉각은 71 내지 81°로서, 비교예 1 내지 4에서 제조된 고분자 화합물을 사용하여 형성된 레지스트 보호막(비교예 5 내지 8)에 비하여, 후퇴 접촉각이 상승하고 전진 접촉각이

증가하여 발수성이 우수함을 알 수 있다.

- [294] 또한, 노광후 현상시 di-tert-부틸 디카르보네이트에 고리형 올레핀 말레산 무수물을 도입한 중합체는 대체적으로 레지스트 보호막의 제거성이 높은 편이지만 첨가제를 사용함으로써 현상시 레지스트 보호막의 제거성이 더욱 상승했음을 알 수 있다. 그리고 첨가제를 사용한 경우라도 접촉각에는 영향을 주지 않고 있어, 이는 레지스트 보호막으로서 문제가 없음을 확인해 주고 있다. 산발생 화합물(PAG, photoacid generator)을 레지스트 보호막 중합체 구조에 결합시킴으로써 패턴형상의 라인 에지 러프니스(LER)가 낮아져 균일한 레지스트 패턴을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

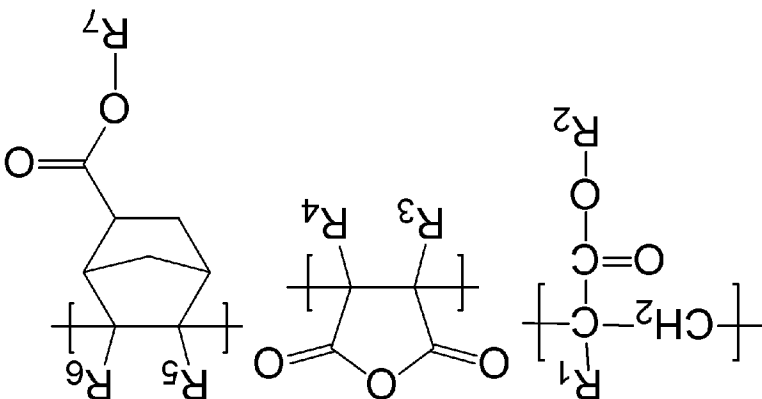
[295]

청구 범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 100 물부;
 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 10 내지 900 물부; 및
 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 10 내지 900 물부를
 포함하고,
 1,000 내지 100,000의 중량평균분자량을 가지는 고분자 화합물:

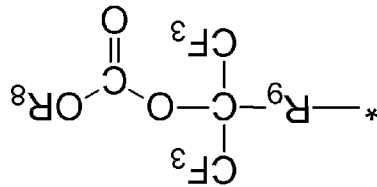
<화학식 1> <화학식 2> <화학식 3>



상기 화학식에서,

R_1, R_3, R_4, R_5 , 및 R_6 은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,
 R_2 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 고리형 알킬기이고, 이때 상기 알킬기 및 고리형 알킬기에 포함될 하나 이상의 수소가 하기 화학식 a로 표시되는 기로 치환될 수 있고,
 R_7 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기이다.

<화학식 a>



상기 화학식에서 R_8 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기이고, R_9 는 단순 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, *는 결합부위를 나타낸다.

제1항에 있어서,

상기 R_1, R_3, R_4, R_5 , 및 R_6 은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기, 에틸기, 프로필기, 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 하나 이상의 히드록시기로 치환된

[청구항 2]

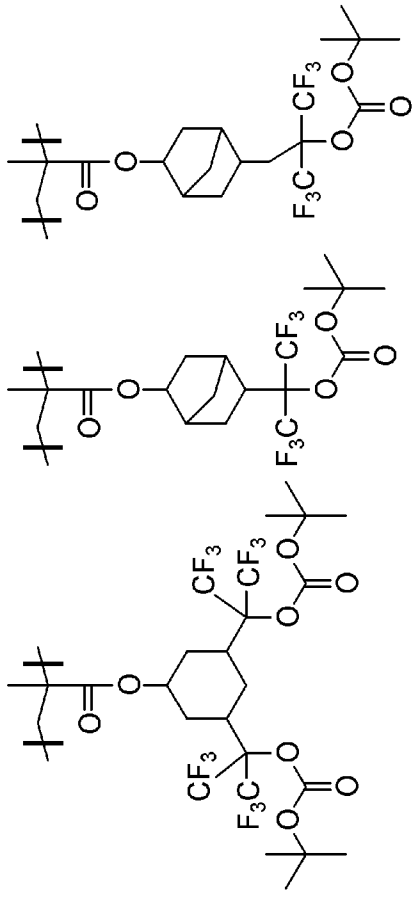
탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,
 상기 R_2 에 포함된 1 내지 4개의 수소가 상기 화학식 a로 표시되는
 기로 치환되고,
 상기 R_7 은 수소 원자, 하나 이상의 히드록시기로 치환된 탄소수 1
 내지 25의 알킬기, 또는 하나 이상의 카르복실기로 치환된 탄소수
 1 내지 25의 알킬기이고,
 상기 R_8 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의
 알킬기이고, R_9 는 단순 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1
 내지 5의 알킬렌기인 고분자 화합물.

[청구항 3]

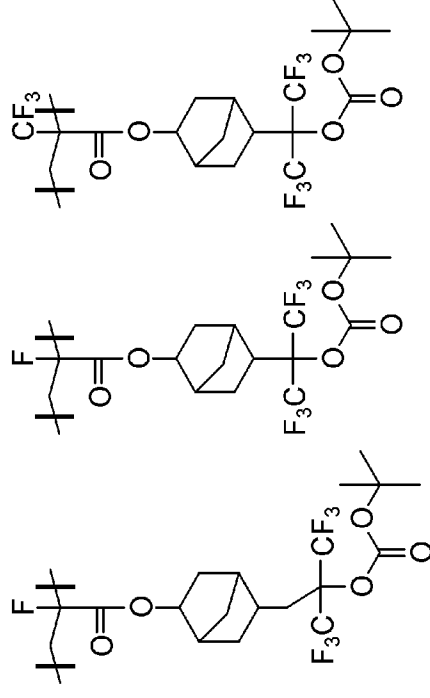
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 1-1 내지
 화학식 1-18 중 어느 하나로 표시되는 고분자 화합물:

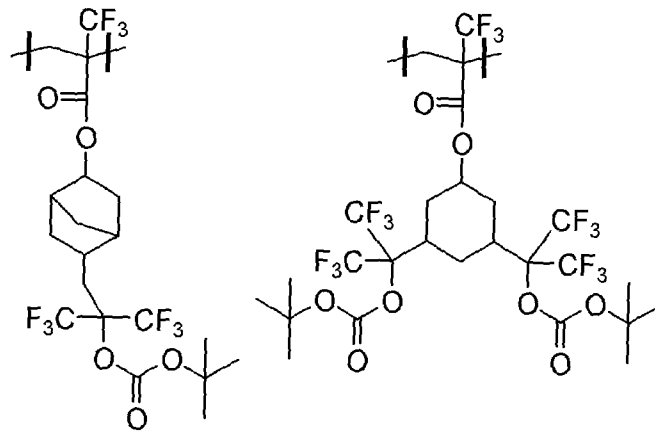
<화학식 1-1> <화학식 1-2> <화학식 1-3>



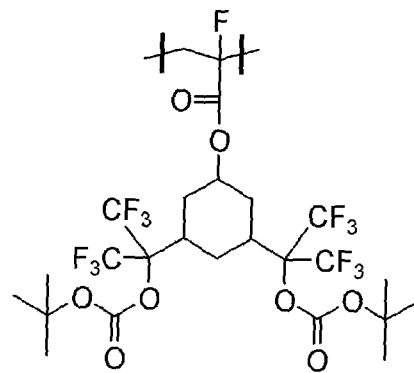
<화학식 1-4> <화학식 1-5> <화학식 1-6>



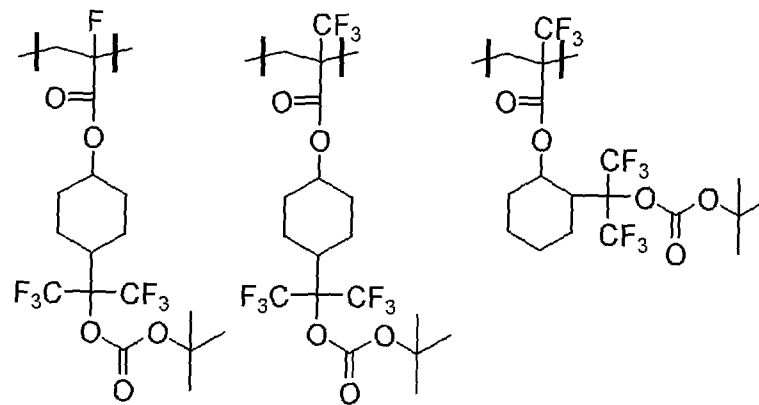
<화학식 1-7> <화학식 1-8>



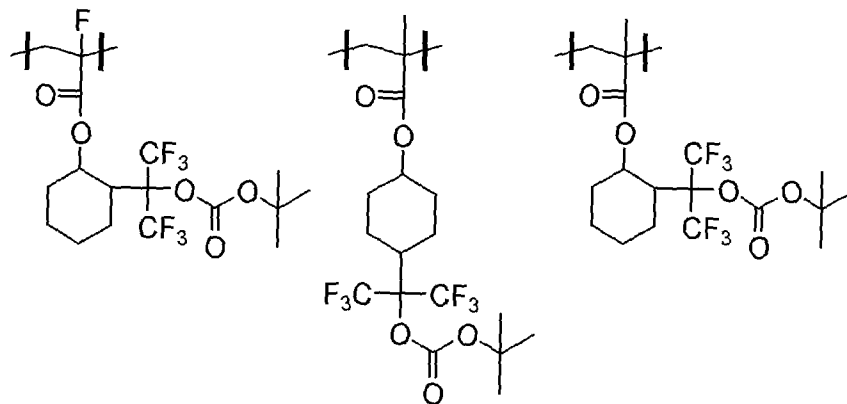
<화학식 1-9>



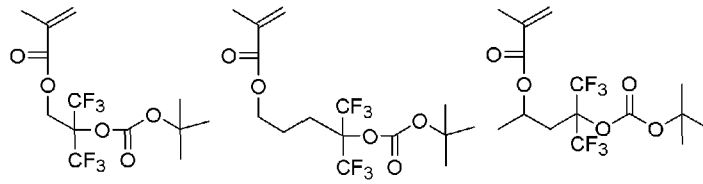
<화학식 1-10> <화학식 1-11> <화학식 1-12>



<화학식 1-13> <화학식 1-14> <화학식 1-15>



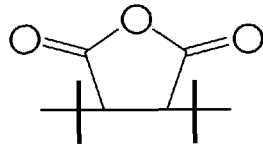
<화학식 1-16> <화학식 1-17> <화학식 1-18>



[청구항 4]

제1항에 있어서,
상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 2-1로
표시되는 고분자 화합물:

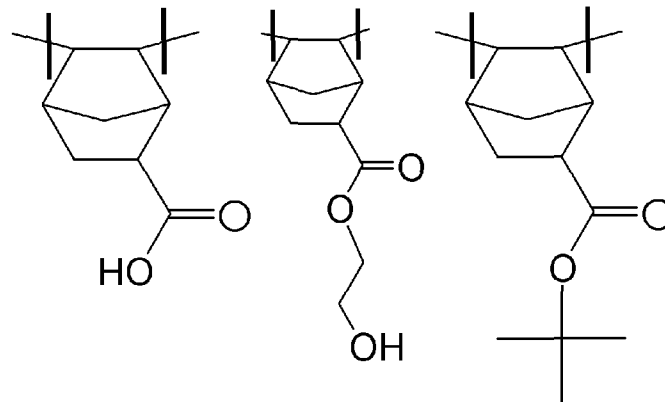
<화학식 2-1>



[청구항 5]

제1항에 있어서,
상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 3-1 내지
화학식 3-3 중 하나로 표시되는 고분자 화합물:

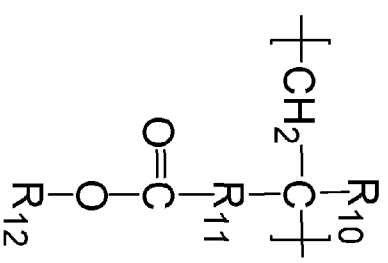
<화학식 3-1> <화학식 3-2> <화학식 3-3>



[청구항 6]

제1항에 있어서,
하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 1 내지 900 몰부 및 하기
화학식 5로 표시되는 반복 단위 10 내지 100 몰부 중 하나 이상을
더 포함하는 고분자 화합물:

<화학식 4>



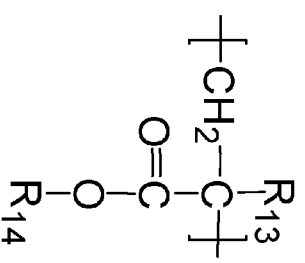
상기 화학식에서,

R₁₀은 수소 원자(H), 불소 원자(F), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

R₁₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

R₁₂는 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기이다.

<화학식 5>

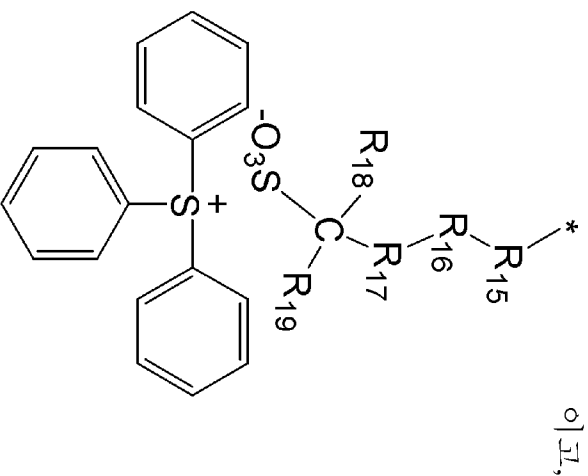


상기 화학식에서,

R₁₃은 수소 원자(H), 불소 원자(F), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

R₁₄는 하기 화학식 b로 표시되는 기이고,

<화학식 b>



이고,

상기 화학식에서 R_{15} 및 R_{17} 은 각각 독립적으로 단순 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{16} 은 단순 결합, -O-, 또는 -COO-이고, R_{18} 및 R_{19} 는 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, *는 결합부위를 나타낸다.

[청구항 8]

상기 R_{10} 및 R_{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기, 에틸기, 프로필기, 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 하나 이상의 히드록시기로 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

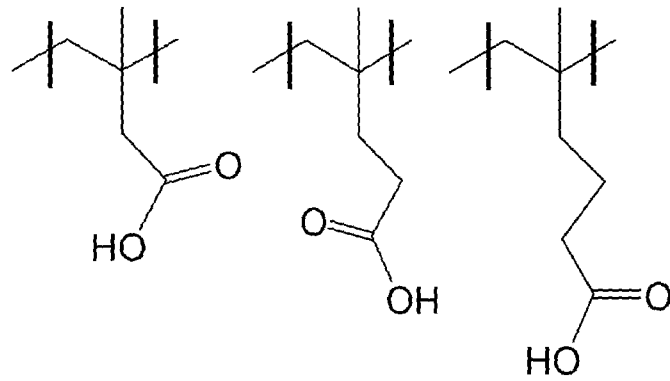
상기 R_{12} 는 수소 원자, 하나 이상의 히드록시기로 치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 또는 하나 이상의 카르복실기로 치환된 탄소수 1 내지 25의 알킬기일 수 있고,

상기 R_{11} , R_{15} 및 R_{17} 은 단순 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있고, 상기 R_{16} 은 -COO-일 수 있고, R_{18} 및 R_{19} 는 불소 원자(F)인 고분자 화합물.

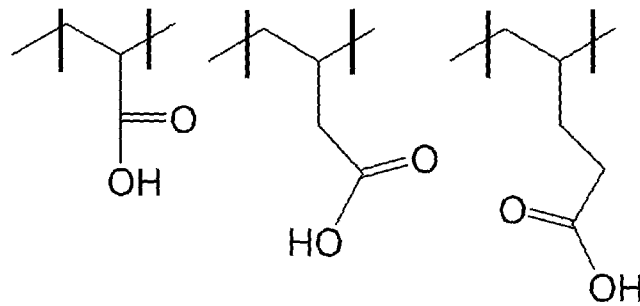
제6항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 4-1 내지 화학식 4-12로 표시되는 고분자 화합물:

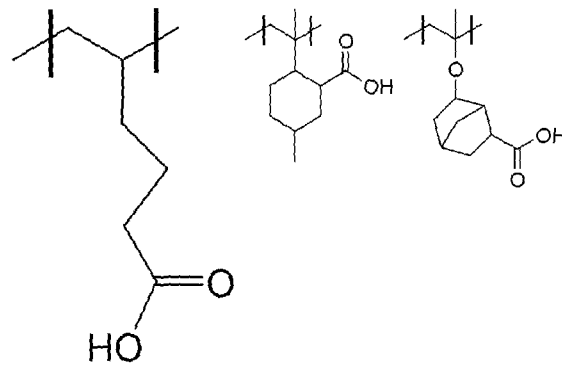
<화학식 4-1> <화학식 4-2> <화학식 4-3>



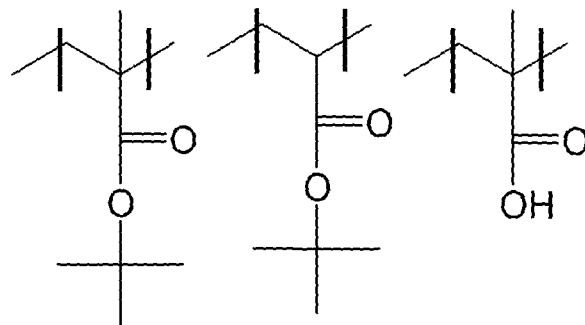
<화학식 4-4> <화학식 4-5> <화학식 4-6>



<화학식 4-7> <화학식 4-8> <화학식 4-9>

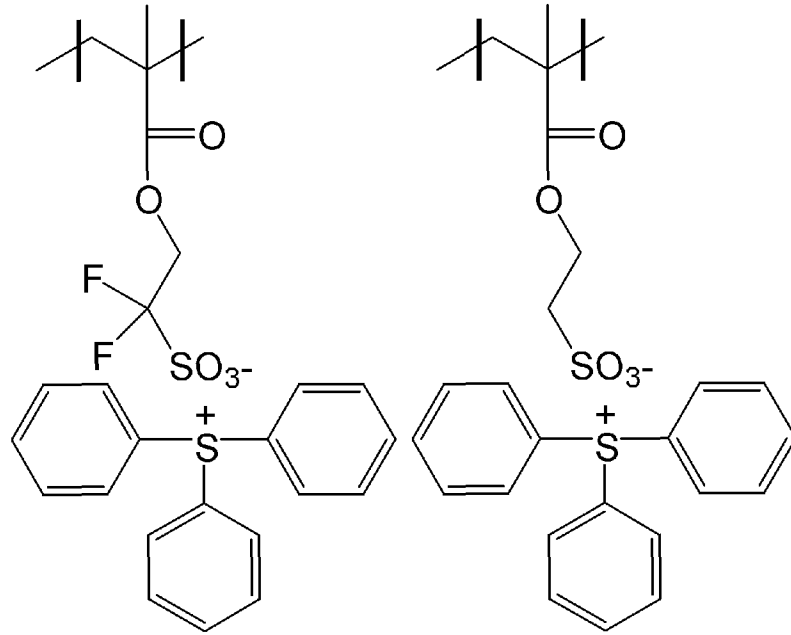


<화학식 4-10> <화학식 4-11> <화학식 4-12>

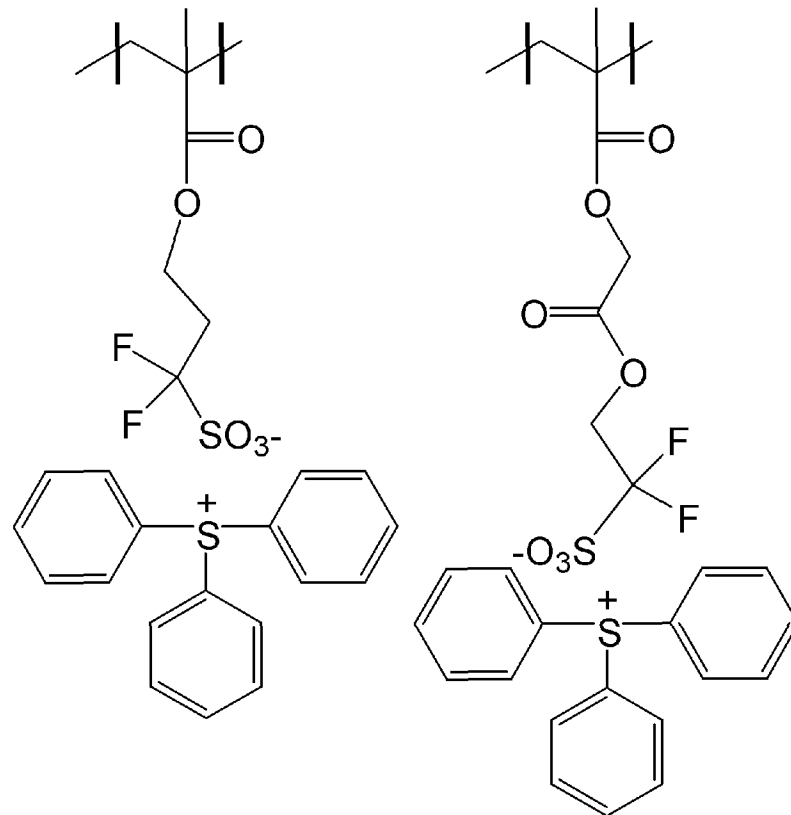


[청구항 9]

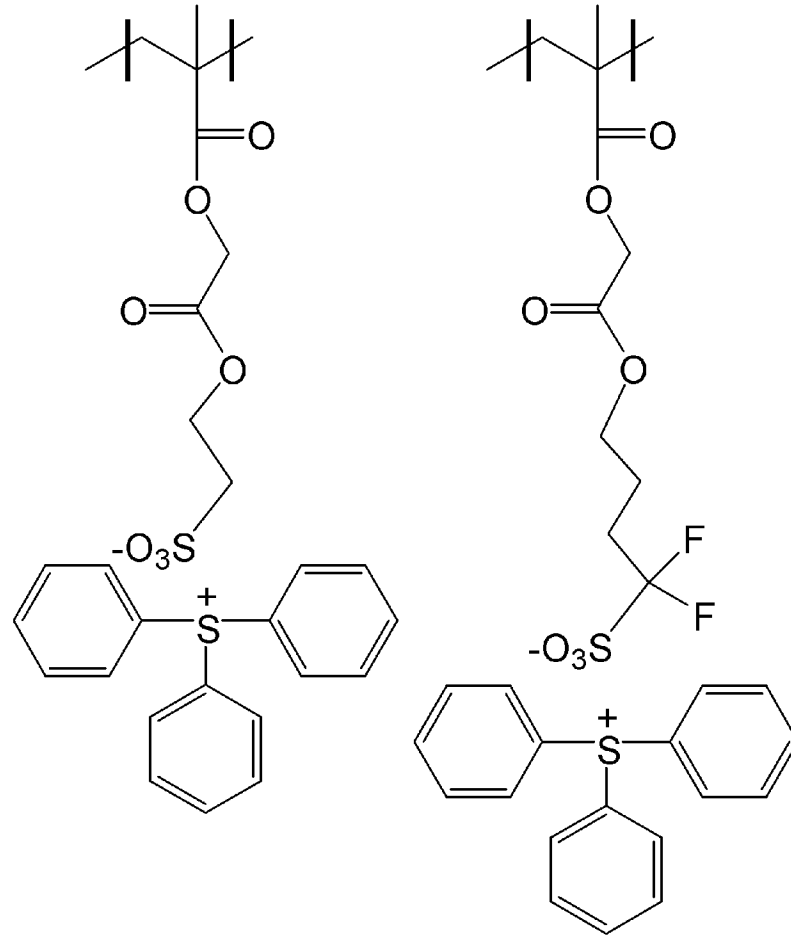
제6항에 있어서,
 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 5-1 내지
 화학식 5-11로 표시되는 고분자 화합물:
 <화학식 5-1> <화학식 5-2>



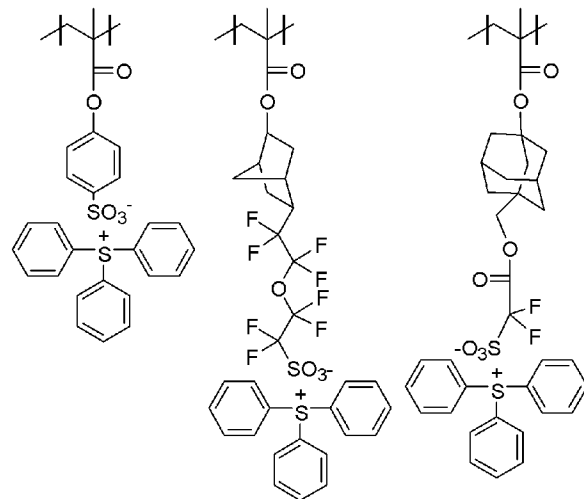
<화학식 5-3> <화학식 5-4>



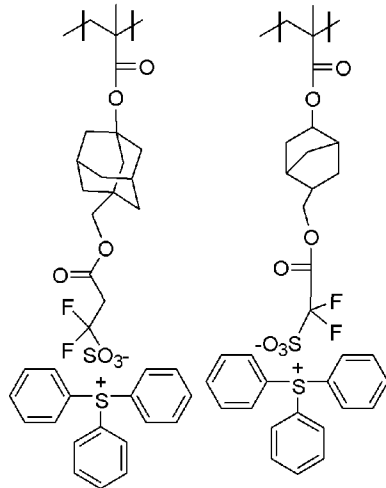
<화학식 5-5> <화학식 5-6>



<화학식 5-7> <화학식 5-8> <화학식 5-9>



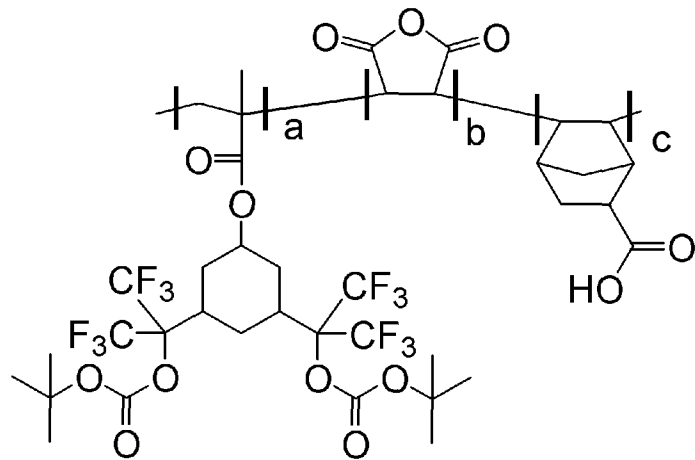
<화학식 5-10> <화학식 5-11>



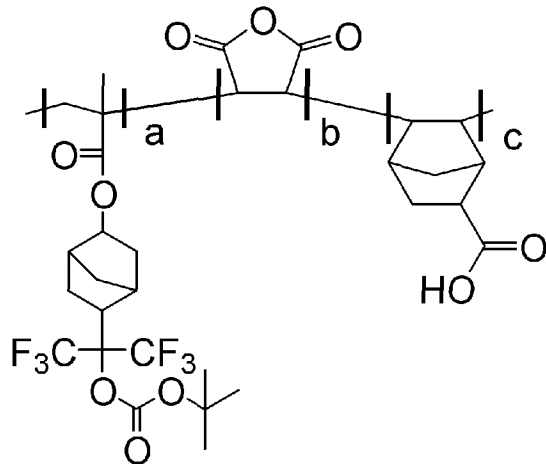
[청구항 10]

제1항에 있어서,
 상기 고분자 화합물이 하기 화학식 6 내지 화학식 11로 표시되는
 고분자 화합물:

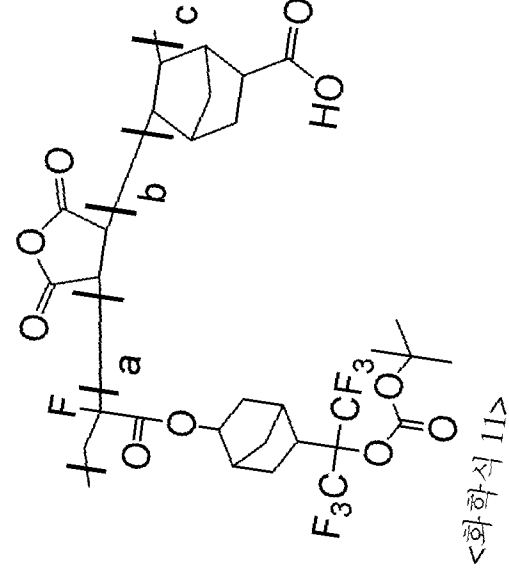
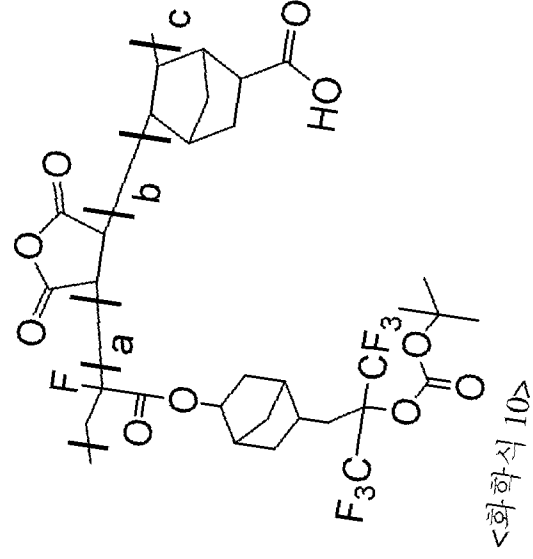
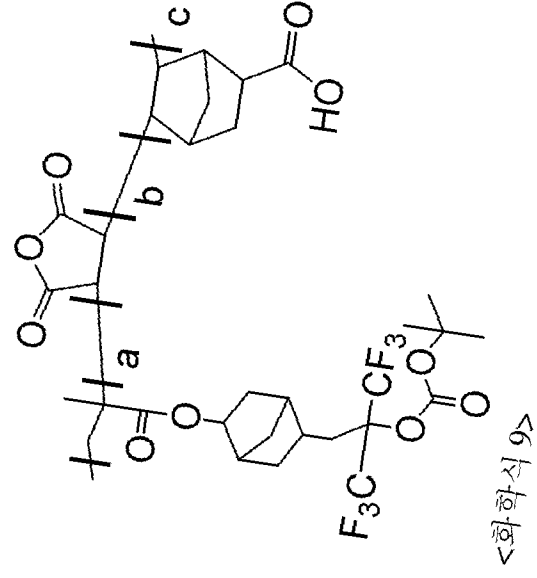
<화학식 6>

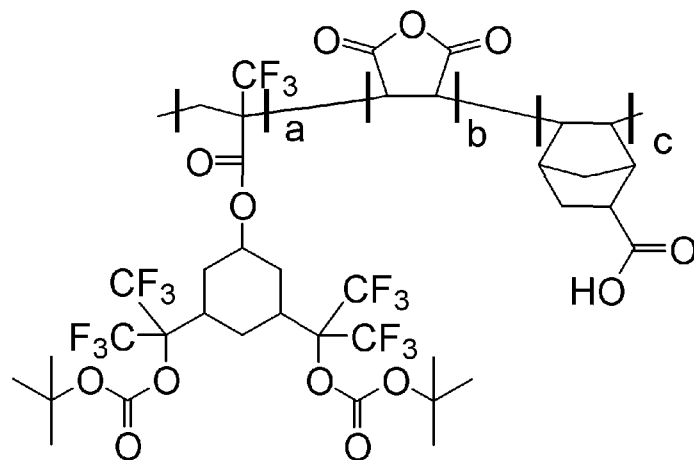


<화학식 7>



<화학식 8>





상기 화학식에서,

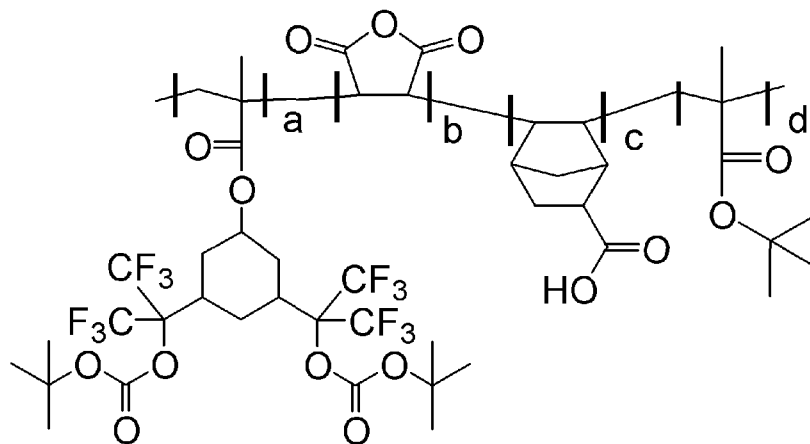
a는 100 몰부이고, b는 10 내지 900 몰부이고, c는 10 내지 900 몰부이다.

[청구항 11]

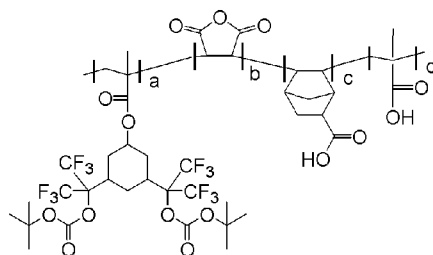
제6항에 있어서,

상기 고분자 화합물이 하기 화학식 12 내지 화학식 20으로 표시되는 고분자 화합물:

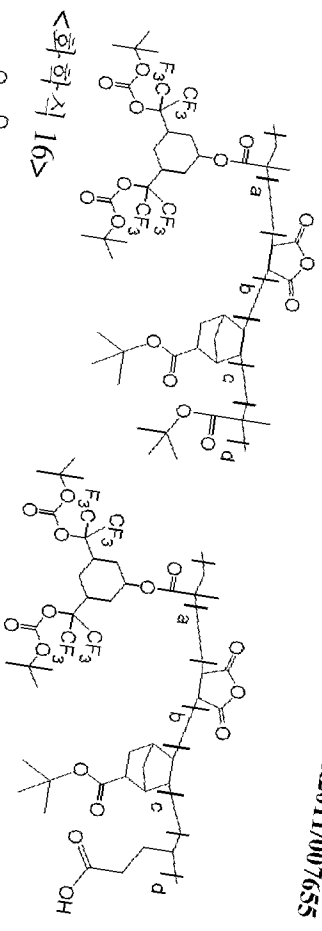
<화학식 12>



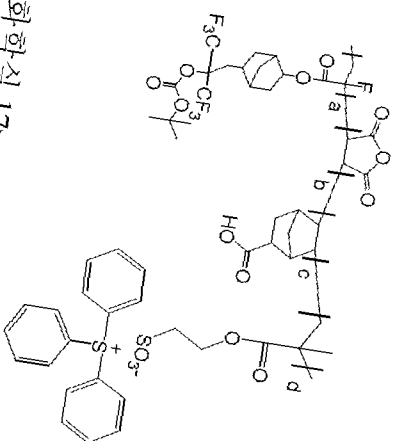
<화학식 13>



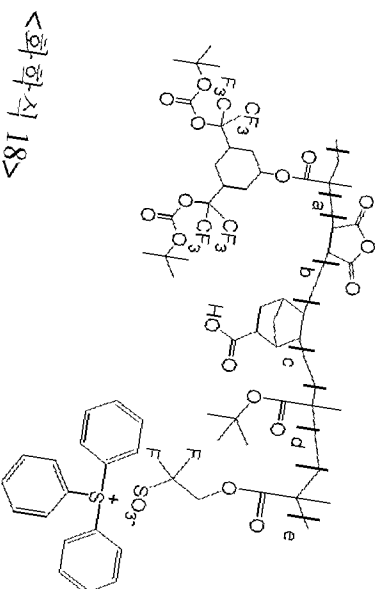
<화학식 14> <화학식 15>



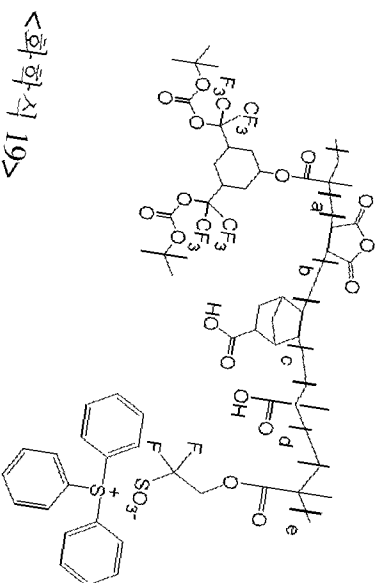
<화학식 16>



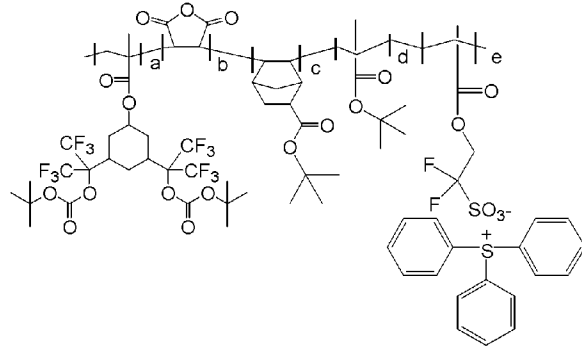
<화학식 17>



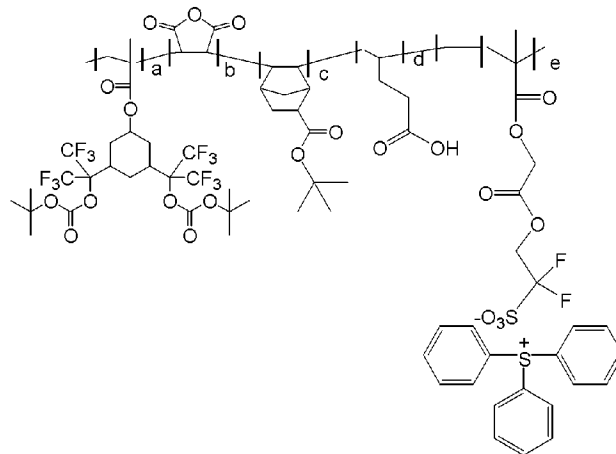
<화학식 18>



<화학식 19>



<화학식 20>



상기 화학식에서,

a는 100 몰부이고, b는 10 내지 900 몰부이고, c는 10 내지 900 몰부이고, d는 10 내지 900 몰부이고, e는 1 내지 100몰부이다.

[청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 고분자 화합물 및 용매를 포함하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 조성물.

[청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 고분자 화합물의 함량이 용매 100 중량부 기준으로 1 내지 20 중량부인 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 조성물.

[청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 용매가 1가 알코올류, 다가 알코올류, 다가 알코올의 알킬에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류, 에테르류, 환상 에테르류, 알칸류, 알콕시알칸류, 방향족 탄화수소류, 케톤류, 에스테르류, 및 물로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상인 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 조성물.

[청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 1가 알코올류가 탄소수 9 내지 11의 1가 알코올인 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 조성물.

[청구항 16] 제14항에 있어서, 상기 다가 알코올류가 탄소수 4 내지 8의 2가 알코올인 액침 노광

[청구항 17]

프로세스용 레지스트 보호막 조성물.
제 14항에 있어서,
상기 알콕시알칸류가 탄소수가 3 내지 16인 디알콕시알칸,
트리알콕시알칸 또는 테트라알콕시알칸인 액침 노광 프로세스용
레지스트 보호막 조성물.

[청구항 18]

제 14항에 있어서,
상기 알콕시알칸류가 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 디부톡시메탄,
트리메톡시메탄, 트리에톡시메탄, 트리프로톡시메탄,
1,2-디에톡시메탄, 1,1-디에톡시메탄, 1,1-디메톡시메탄,
1,2-디메톡시메탄, 1,2-디부톡시메탄, 1,1,1-트리메톡시메탄,
1,1-디에톡시프로판, 2,2-디메톡시프로판, 2,2-디에톡시프로판,
1,1-디에톡시이소부탄, 1,5-디메톡시펜탄, 1,6-디메톡시헥산,
1,1-디메톡시옥탄, 1,1-디메톡시도데칸, 비스(2-에톡시에틸)에테르
및 비스(2-메톡시에틸)에테르 중에서 선택된 1종 이상의 액침 노광
프로세스용 레지스트 보호막 조성물.

[청구항 19]

제 12항에 있어서,
감방사선성 산발생 화합물 및 산 화합물 중 1 종 이상을 더
포함하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 조성물.

[청구항 20]

제 19항에 있어서,
상기 산발생 화합물 및 산 화합물 중 1 종 이상의 함량은 고분자
화합물 100 중량부에 대하여 0.001 내지 10 중량부인 액침 노광
프로세스용 레지스트 보호막 조성물.

[청구항 21]

기판 상에 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트막을
형성하는 단계;
상기 포토레지스트막에 제 12항에 따른 액침 노광 프로세스용
레지스트 보호막 조성물을 도포하여 레지스트 보호막을 형성하는
단계;
상기 레지스트 보호막과 렌즈 사이에 액침 매체를 배치하는 단계;
및
상기 액침 매체와 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 상기
포토레지스트막과 레지스트 보호막에 방사선을 조사하고,
현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함하는
포토레지스트 패턴의 형성 방법.