



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101999900803925
Data Deposito	26/11/1999
Data Pubblicazione	26/05/2001

Priorità	98-51355
Nazione Priorità	KR
Data Deposito Priorità	

Priorità	99-5823
Nazione Priorità	KR
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	L		

Titolo

RETICOLANTE PER FOTORESIST E COMPOSIZIONE FOTORESIST COMPRENDENTE LO STESSO.

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale
di HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.
di nazionalità coreana,

con sede a KYOUNGKI-DO (COREA DEL SUD),
SAN 136-1, AMI-RI, BUBAL-EUB, ICHON-SHI,

Inventori: JUNG Jae Chang, KONG Keun Kyu, KIM Myoung Soo,
KIM Hyoung Gi, KIM Hyeon Soo, BAIK Ki Ho, KIM Jim Soo

Campo dell'Invenzione

T 99A 001042

La presente invenzione si riferisce ad agenti reticolanti ("reticolanti") utilizzabili per composizioni fotoresist, ai loro polimeri ed a composizioni fotoresist che li comprendono. Più specificamente, l'invenzione si riferisce ad agenti reticolanti usati in fotoresist adatti per procedimenti fotolitografici con l'impiego di una fonte luminosa a KrF (248 nm), ArF (193 nm), raggi E, raggi ionici o EUV, per la preparazione di un microcircuito di un elemento a semiconduttore altamente integrato, e composizioni fotoresist che lo utilizzano.

ECCESTO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)

Sfondo dell'Invenzione

Recentemente, i fotoresist DUV (ultravioletto lontano) del tipo ad amplificazione chimica si sono dimostrati utili per ottenere alta sensibilità in

procedimenti per la preparazione di microcircuiti nella fabbricazione di semiconduttori. Questi fotore-sist vengono preparati miscelando un fotogeneratore di acido con macromolecole di matrice polimerica aventi strutture labili all'acido.

Secondo il meccanismo di reazione di tale foto-resist, il fotogeneratore di acido genera un acido quando viene irradiato dalla fonte luminosa, e la catena principale o la catena ramificata della macromolecola di matrice polimerica viene reticolata con l'acido generato per formare una struttura reticolata. Quindi, la porzione esposta alla luce non può venire disciolta nella soluzione di sviluppo e rimane invariata, formando in tal modo una immagine negativa di una maschera sul substrato. Nel procedimento litografico, la risoluzione dipende dalla lunghezza d'onda della fonte luminosa, più corta è la lunghezza d'onda, più sottile sarà la traccia che si può formare. Tuttavia, quando la lunghezza d'onda della fonte luminosa viene diminuita per formare una microtraccia [per esempio nel caso di impiego di una lunghezza d'onda di 193 nm oppure luce EUV (estremamente ultravioletta)], è svantaggioso il fatto che la lente del dispositivo di esposizione viene deformata dalla fonte luminosa, abbreviandone così la durata.

ECCElTlO MAURO
(iscritto all' Albo n. 8478)

La melammina, un reticolante convenzionale, ha un numero limitato (tre) di gruppi funzionali che possono formare un legame trasversale con un acido. Inoltre, una grande quantità di acido deve venire generata quando si usa melammina come reticolante, poiché l'acido viene consumato dalla reazione di reticolazione. Ne risulta che si richiede una elevata energia per l'esposizione luminosa per tali agenti di reticolazione.

Per superare gli inconvenienti suddescritti, sono desiderabili i composti del tipo ad amplificazione chimica che reticolano con una resina fotoresist e richiedono quantità minori di energia. Tuttavia, tali reticolanti del tipo ad amplificazione chimica non sono ancora stati sviluppati.

Inoltre, in una traccia ad alta integrazione, la soluzione di sviluppo può inzuppare il sito reticolato, rigonfiando il sito stesso. Quindi, per formare una traccia ad integrazione superiore, è necessaria l'incorporazione di un nuovo reticolante, che esegua la reticolazione in modo più elaborato.

La Figura 1 mostra una traccia di fotoresist che è stata formata con l'uso di una composizione fotoresist comprendente un reticolante convenzionale (*J. Photopolymer Science and Technology*, Vol. 11, N. 3,

ECCEITO MAURO
(iscritto all' Albo n. 8478)

1998, 507-512). La traccia è una traccia di $0,225\ \mu\text{m}$ L/S ottenuta mediante un processo fotolitografico che impiega come fonte luminosa ArF ed un reticolante monomero.

Come si può vedere dalla Figura 1, nel modello di fotoresist convenzionale si verifica un rigonfiamento, cosicché è difficile ottenere una traccia inferiore a $0,225\ \mu\text{m}$ L/S.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Lo scopo della presente invenzione consiste nel fornire un reticolante per fotoresist ed un procedimento per la sua preparazione.

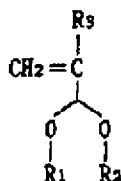
Un altro scopo della presente invenzione consiste nel fornire una composizione fotoresist comprendente il reticolante, ed un procedimento per la preparazione della composizione.

Un altro scopo ancora dell'invenzione consiste nel fornire un elemento semiconduttore fabbricato usando la composizione fotoresist.

Per raggiungere questi scopi, la presente invenzione fornisce un monomero reticolante che comprende un composto rappresentato dalla seguente Formula chimica 1:

<Formula chimica 1>

ECCElTO MAURO
(iscritto all'Albo n. 8478)



in cui R_1 e R_2 rappresentano individualmente alchile C_{1-10} lineare o ramificato, estere C_{1-10} lineare o ramificato, chetone C_{1-10} lineare o ramificato, acido carbossilico C_{1-10} lineare o ramificato, acetale C_{1-10} lineare o ramificato, alchile C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile, estere C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile, chetone C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile, acido carbossilico C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile e acetale C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile; e R_3 rappresenta idrogeno o metile.

Per raggiungere un altro scopo della presente invenzione, si fornisce una composizione fotoresist che comprende (i) un polimero per fotoresist, (ii) un reticolante per fotoresist come precedentemente descritto, (iii) un fotogeneratore di acido e (iv) un solvente organico.

BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

La Figura 1 mostra una traccia di fotoresist preparata usando un reticolante convenzionale.

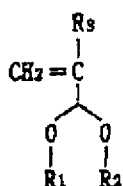
ECCETTO MAURO
 (iscritto all' Albo n. 847B)

Le Figure da 2 a 12 mostrano tracce di fotore-
sist preparate usando un reticolante secondo la pre-
sente invenzione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Gli inventori hanno condotto profondi studi per
ottenere gli scopi dell'invenzione suddescritti, ed
hanno scoperto che composti rappresentati dalla se-
guente Formula chimica 1 hanno proprietà adatte per
servire come monomeri reticolanti nella formazione di
polimeri fotore sist negativi.

<Formula chimica 1>



Nella formula, R₁ e R₂ rappresentano individual-
mente alchile C₁₋₁₀ lineare o ramificato, estere C₁₋₁₀
lineare o ramificato, chetone C₁₋₁₀ lineare o ramifi-
cato, acido carbossilico C₁₋₁₀ lineare o ramificato,
acetale C₁₋₁₀ lineare o ramificato, alchile C₁₋₁₀ linea-
re o ramificato comprendente almeno un gruppo ossi-
drile, estere C₁₋₁₀ lineare o ramificato comprendente
almeno un gruppo ossidrile, chetone C₁₋₁₀ lineare o
ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile,
acido carbossilico C₁₋₁₀ lineare o ramificato compren-
dente almeno un gruppo ossidrile e acetale C₁₋₁₀ li-

ECCEITO MAURO
(iscritto all' Albo n. 847B)

neare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrilico; e R_3 rappresenta idrogeno o metile.

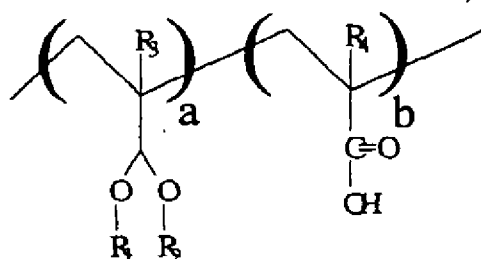
I polimeri reticolanti aventi unità ripetute derivate da composti di Formula chimica 1 reagiscono con la resina fotoresist avente gruppi ossidrilici in presenza di acido, per indurre una reazione di reticolazione tra i polimeri fotoresist. Il composto è un reticolante del tipo ad amplificazione chimica, e quindi si combina ulteriormente con la resina fotoresist per generare acido (H^+) per indurre una reticolazione a catena continua. In tal modo, la porzione esposta della resina fotoresist può venire reticolata ad alta densità durante la fase di post-cottura del procedimento di fabbricazione del semiconduttore, ottenendo così una traccia eccellente.

Il reticolante per fotoresist secondo la presente invenzione può essere un omopolimero del composto rappresentato dalla Formula chimica 1; tuttavia, è più preferibile che il reticolante sia un copolimero di (i) il composto rappresentato dalla Formula chimica 1 e (ii) uno o più composti scelti dal gruppo costituito da acrilato, metacrilato ed anidride maleica, come secondo comonomero. In questo caso, il reticolante secondo la presente invenzione può essere rappresentato dalla seguente Formula chimica 2 o dal-

ECCEITO MAURO
(iscritto all' Albo n. 847B)

1a Formula chimica 3:

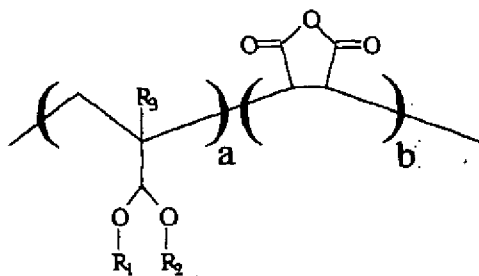
<Formula chimica 2>



in cui R_1 e R_2 rappresentano singolarmente alchile C_{1-10} lineare o ramificato, estere C_{1-10} lineare o ramificato, chetone C_{1-10} lineare o ramificato, acido carbossilico C_{1-10} lineare o ramificato, acetale C_{1-10} lineare o ramificato, alchile C_{1-10} lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrilico, estere C_{1-10} lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrilico, chetone C_{1-10} lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrilico, acido carbossilico C_{1-10} lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrilico, e acetale C_{1-10} lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrilico; R_3 e R_4 rappresentano singolarmente idrogeno o metile; e $a : b = 10 - 100\%$ molare : $0 - 90\%$ molare.

<Formula chimica 3>

ECCEITO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)



in cui R_1 e R_2 rappresentano singolarmente alchile C_{1-10} lineare o ramificato, estere C_{1-10} lineare o ramificato, chetone C_{1-10} lineare o ramificato, acido carbossilico C_{1-10} lineare o ramificato, acetale C_{1-10} lineare o ramificato, alchile C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrilico, estere C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrilico, chetone C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrilico, acido carbossilico C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrilico, e acetale C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrilico; R_3 rappresenta idrogeno o metile; e $a : b = 10-90\%$ molare : 10-90% molare.

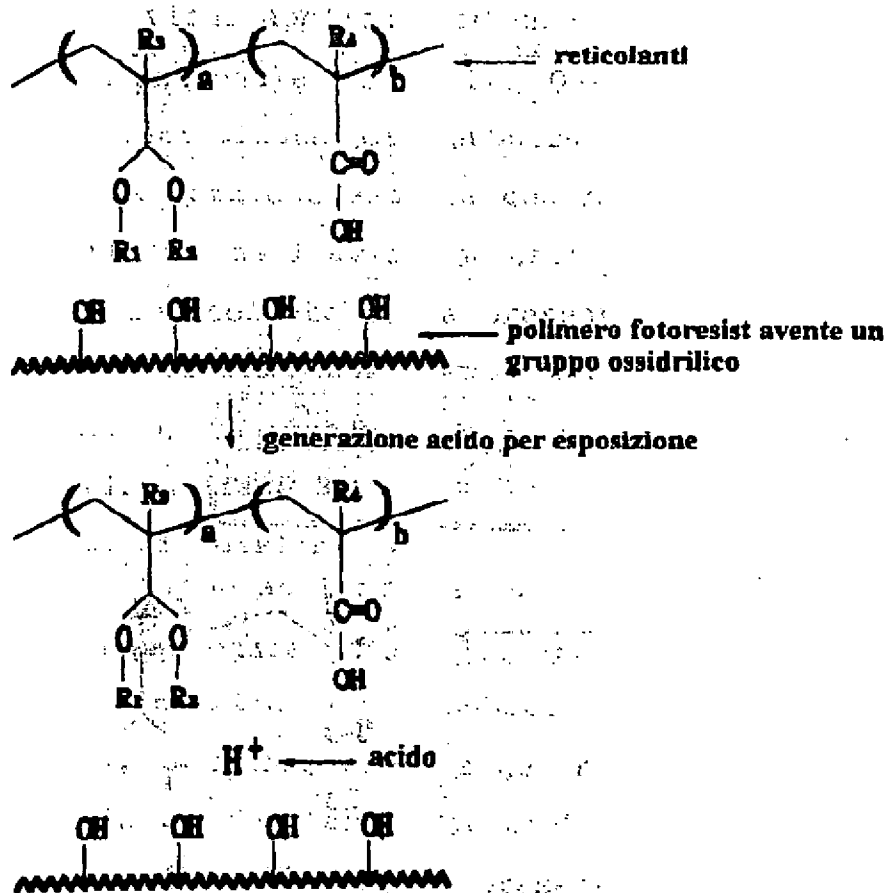
Il meccanismo di reazione dei reticolanti secondo la presente invenzione è descritto in quanto segue con riferimento allo schema di reazione presentato in seguito.

Anzitutto, un reticolante secondo la presente invenzione viene miscelato con una resina fotoresist, e la miscela viene applicata ad un substrato semicon-

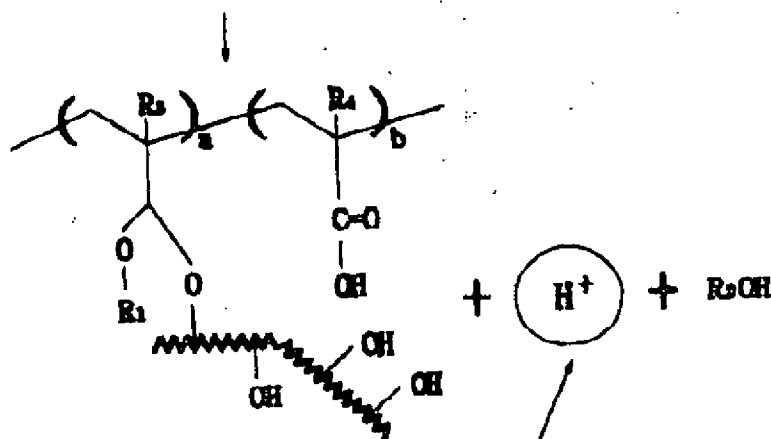
ECCEITO MAURO
(iscritto all' Albo n. 847B)

duttore convenzionale (fase 1). Quindi, quando una regione predeterminata del substrato viene esposta alla luce, la porzione esposta genera un acido (fase 2). Per effetto dell'acido generato dalla porzione esposta, il reticolante della presente invenzione ed il fotoresist si combinano e tale reticolazione genera altro acido, realizzando così una reticolazione a catena continua (fase 3).

<Schema di reazione 1>



ECCETTO MAURO
(Iscritto all'Albo n. 847B)



serve come catalizzatore poichè l'acido viene generato nuovamente dopo reticolazione (reticolazione del tipo ad amplificazione chimica)

Preparazione del reticolante

La preparazione dei polimeri reticolanti secondo la presente invenzione viene specificamente descritta negli Esempi 1 a 8 seguenti.

Negli Esempi 1 a 8, si impiega AIBN come iniziatore di polimerizzazione, ma in sua vece è possibile impiegare altri iniziatori di polimerizzazione radicalica come perossido di lauroile.

Negli esempi, si impiega tetraidrofurano come solvente di polimerizzazione, tuttavia è possibile impiegare in sua vece anche altri solventi come glicole propilenico, toluene, metiletere ed acetato.

Preparazione di composizioni fotoresist

Un procedimento per la preparazione di una com-

ECCElTO MAURO
(iscritto all' Albo n. 847B)

posizione fotoresist negativa usando un reticolante secondo l'invenzione è descritto in quanto segue:

poiché i reticolanti della presente invenzione sono reticolanti del tipo ad amplificazione chimica, le composizioni fotoresist della presente invenzione comprendono (i) una resina fotoresist negativa, (ii) un reticolante secondo la presente invenzione e (iii) un fotogeneratore di acido, insieme a (iv) un solvente organico in cui queste sostanze sono miscelate.

Come fotogeneratore di acido, si usano preferibilmente solfuri o composti del tipo onio. Per esempio, il fotogeneratore di acido può essere uno o più composti scelti dal gruppo costituito da difeniliioduro esafluorofosfato, difeniliioduro esafluoroarseniato, difeniliioduro esafluoroantimoniato, difenil-p-metossifeniltriflato, difenil-p-tolueniltriflato, difenil-p-isobutilfeniltriflato, difenil-p-terz-butilfeniltriflato, trifenilsolfonio esafluorofosfato, trifenilsolfonio esafluoroarseniato, trifenilsolfonio esafluoroantimoniato, trifenilsolfonio triflato e dibutilnaftilsolfonio triflato.

Come solvente organico si può usare cicloesano, metil 3-metossipropionato, etil 3-etossipropionato, propilenglicole metiletere acetato o altri solventi organici convenzionali.

ECCElTO MAURO
(iscritto all'Albo n. 8478)

Formazione di tracce fotoresist

La composizione fotoresist preparata secondo la presente invenzione viene applicata con il sistema centrifugo su una fetta di silicio per formare una pellicola sottile, e la pellicola viene "cotta moderatamente" in un forno o su una piastra calda tra 70 e 200°C, più preferibilmente tra 80 e 150°C per un tempo da 1 a 5 minuti. La pellicola di fotoresist viene quindi esposta alla luce usando un espositore ad ultravioletto lontano oppure un espositore laser a eccimeri, e quindi "post-cotta" tra 10 e 200°C, più preferibilmente tra 100 e 200°C. Come sorgente luminosa si può usare luce ArF, luce KrF, raggio E, raggi X, EUV (estremamente ultravioletto), DUV (ultravioletto lontano) o simili. L'energia di esposizione è preferibilmente da 0,1 a 100 mJ/cm².

La fetta di silicio esposta viene sviluppata impregnando la fetta in una soluzione di sviluppo alcalina come una soluzione di idrossido di tetrametilammonio al 2,38% in peso o al 2,5% in peso (TMAH) per un tempo predeterminato, preferibilmente per 1,5 minuti, per ottenere una traccia ultramicro (Figura 2).

Quando si prepara una composizione fotoresist usando il nuovo agente reticolante secondo la presente invenzione, la differenza di capacità di reticola-

ECCEITO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)

zione della resina fotoresist tra la porzione esposta e la porzione non esposta è pronunciata, ottenendo in tal modo una traccia di fotoresist avente un profilo migliore. Inoltre, i reticolanti secondo la presente invenzione possono fornire risultati sufficienti usando solo una piccola quantità di fotogeneratore di acido; poiché il reticolante è del tipo ad amplificazione chimica. Quindi, i problemi provocati dall'uso di una notevole quantità di fotogeneratore di acido possono essere evitati. La composizione fotoresist mostra eccellente sensibilità alla luce, quindi si può ottenere un'esposizione sufficiente usando bassa energia di irradiazione per l'esposizione. Per conseguenza, è adatta alla fotolitografia con l'impiego di una fonte luminosa a lunghezza d'onda estremamente corta, come ArF (193 nm).

Descrizione dettagliata della realizzazione preferita

L'invenzione viene descritta più dettagliatamente con riferimento agli esempi seguenti, ma si può notare che la presente invenzione non è limitata a questi esempi.

Esempio 1: Sintesi del poli(3,3-dimetossipropene)

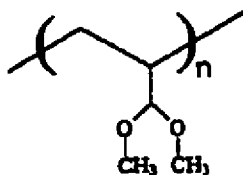
Acroleina (30 g) rappresentata dalla Formula chimica 4 seguente, AIBN (0,6 g) e tetraidrofurano

ECCElTO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)

La poliacroleina così ottenuta (20 g) e metanolo (200 g) vengono caricati in un pallone a fondo tondo da 500, ml e miscelati accuratamente. Si aggiunge quindi acido trifluorometansolfonico (0,5 g) e la miscela risultante viene riscaldata al ricadere a 80°C per 24 h, quindi neutralizzata a pH 7-8 usando soluzione di TMAH. La miscela di reazione viene poi concentrata usando un evaporatore rotante ed il residuo viene precipitato da acqua distillata. Il precipitato viene essiccato sotto vuoto ottenendo la resina di poli(3,3-dimetossipropene) corrispondente alla Formula chimica 5 (resa: 60%). Il composto con Formula chimica 5 viene confermato come tale dallo spettro NMR che evidenzia la scomparsa di un picco di aldeide a 8 e 9 ppm. Il peso molecolare del composto di Formula 5 è preferibilmente compreso tra 4.000 e 6.000.

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

ECCErroRE MAURO
Iscritto all' Albo n. 847B)



Nella formula, n rappresenta il numero di monomeri che partecipano alla omopolimerizzazione.

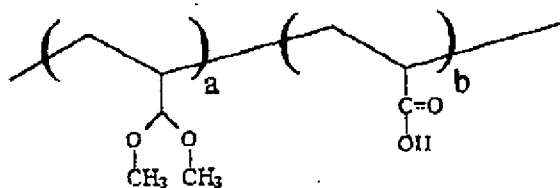
Esempio 2: Sintesi di poli(3,3-dimetossipropene/acido acrilico)

Acroleina di Formula 4 (30 g), acido acrilico (3 g), AIBN (0,66 g) e tetraidrofurano (80 g) vengono introdotti in un pallone da 200 ml e la miscela viene fatta reagire a 60°C sotto atmosfera di azoto o argon per 8 h. Completata la polimerizzazione, i polimeri vengono ottenuti per precipitazione da acqua (16 g, resa: 50%). I polimeri così ottenuti (16 g) e metanolo (300 g) vengono caricati in un pallone a fondo tondo e miscelati accuratamente. Si aggiunge acido trifluorometansolfonico (0,8 ml) e la miscela risultante viene riscaldata al ricadere a 80°C per 8 h, quindi neutralizzata a pH 7-8 usando soluzione di TMAH. La miscela di reazione viene poi concentrata usando un evaporatore rotante, e la soluzione risultante viene disciolta in cloroformio (300 g). La soluzione viene introdotta in un imbuto separatore, aggiungendo 300 g di acqua distillata. Lo strato di acqua distillata viene separato e concentrato per eva-

ECCEITO MAURO
(Iscritto all'Albo n. 847B)

porazione sotto pressione ridotta ottenendo la resina poli(3,3-dimetossipropene/acido acrilico) di Formula chimica 6 (resa: 70%, peso molecolare: 4000 a 7000).

<Formula chimica 6>

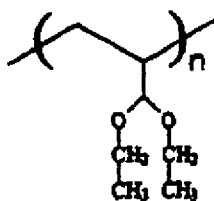


Nella formula, a e b rappresentano individualmente il rapporto di polimerizzazione di ciascuno dei comonomeri.

Esempio 3: Sintesi di poli(3,3-dietossipropene)

La procedura secondo l'Esempio 1 viene ripetuta usando etanolo invece di metanolo, per ottenere il composto rappresentato dalla Formula chimica 7, poli(3,3-dietossipropene) (resa: 67%).

<Formula chimica 7>



Nella formula, n rappresenta il numero di monomeri che partecipano alla omopolimerizzazione.

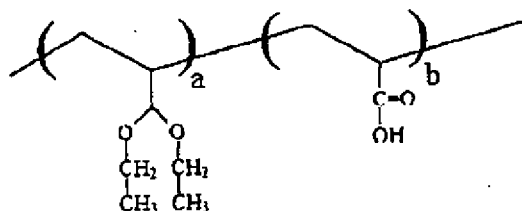
Esempio 4: Sintesi di poli(3,3-dietossipropene/acido acrilico)

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 2 usan-

ECCETTO MAURO
(iscritto all'Albo n. 8478)

do etanolo invece di metanolo, per ottenere il composto rappresentato dalla Formula chimica 8, poli(3,3-dietossipropene/acido acrilico) (resa: 67%).

<Formula chimica 8>



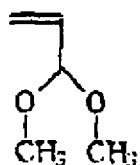
Nella formula, a e b rappresentano individualmente il rapporto di polimerizzazione di ciascuno dei comonomeri.

Esempio 5: Sintesi di poli(3,3-dimetossipropene/anidride maleica)

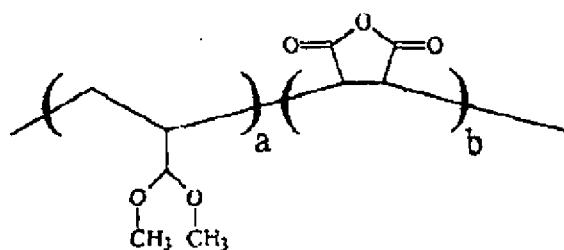
3,3-dimetossipropene corrispondente alla Formula chimica 9 (0,3 moli), anidride maleica (0,1 mole), AIBN (0,8 g) e tetraidrofurano (42 g) vengono caricati in un pallone da 100 ml e la miscela viene fatta reagire a 65°C sotto atmosfera di azoto o di argon per 8 h. Completata la polimerizzazione i polimeri vengono precipitati da etere etilico. Il polimero precipitato viene essiccato sotto vuoto ottenendo la resina pura rappresentata dalla seguente Formula chimica 10:

<Formula chimica 9>

ECCElTO MAURO
(Iscritto all' Albo n. 847B)



<Formula chimica 10>

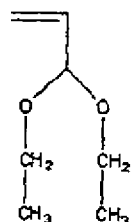


in cui a e b rappresentano individualmente il rapporto di polimerizzazione di ciascun comonomero.

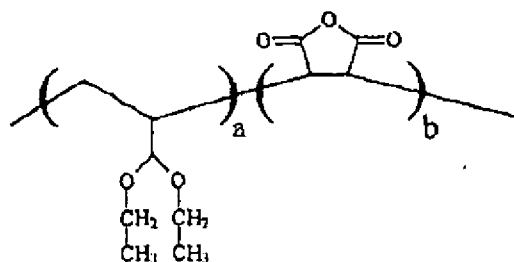
Esempio 6: Sintesi di poli(3,3-dietossipropene/anidride maleica)

La procedura secondo l'Esempio 5 viene ripetuta usando 3,3-dietossipropene (0,3 moli) corrispondente alla Formula chimica 11, invece del 3,3-dimetossipropene (0,3 moli) corrispondente alla Formula chimica 9, per ottenere il composto rappresentato dalla Formula chimica 12 (resa: 51%).

<Formula chimica 11>



<Formula chimica 12>

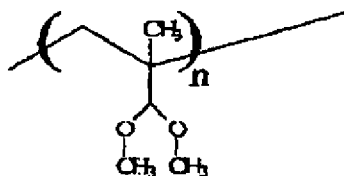


Nella formula, a e b rappresentano individualmente il rapporto di polimerizzazione di ciascuno dei comonomeri.

Esempio 7: Sintesi di poli(3,3-dimetossi-2-metilpropene)

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 1 usando però metacroleina invece di acroleina per ottenere il composto rappresentato dalla Formula chimica 13, cioè poli(3,3-dimetossi-2-metilpropene).

<Formula chimica 13>



Nella formula, n rappresenta il numero di monomeri che partecipano alla omopolimerizzazione.

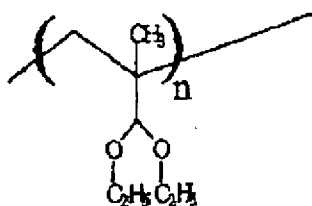
Esempio 8: Sintesi di poli(3,3-dietossi-2-metilpropene)

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 3 ma usando metacroleina invece di acroleina per ottenere il composto rappresentato dalla Formula chimica 14,

ECCEITO MAURO
(iscritto all' Albo n. 847B)

poli(3,3-dietossi-2-metilpropene).

<Formula chimica 14>

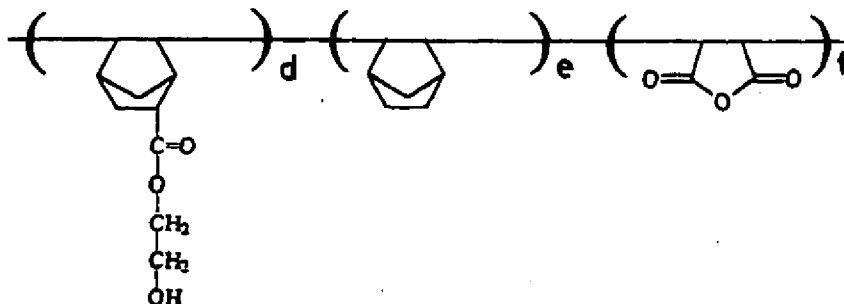


Nella formula, n rappresenta il numero di monomeri che partecipano alla omopolimerizzazione.

Esempio 9

(i) La resina fotoresist rappresentata dalla seguente Formula chimica 15, cioè poli(biciclo[2.2.1]ept-5-ene/2-idrossietilbiciclo[2.2.1]ept-5-ene 2-carbossilato/anidride maleica) (20 g), (ii) poli(3,3-dimetossipropene), reticolante ottenuto dall'Esempio 1 della presente invenzione, (5 g), e (iii) trifenil-solfonio triflato come fotogeneratore di acido (0,6 g) vengono disciolti in propilenglicole metiletere acetato (200 g) come solvente organico, per preparare una composizione fotoresist.

<Formula chimica 15>



ECCElTO MAURO
(Iscritto all' Albo n. 8478)

La composizione fotoresist così preparata viene applicata ad una fetta di silicio e cotta moderatamente a 110°C per 90 s, esposta alla luce usando un espositore ArF; post-cotta a 110°C per 90 s e quindi sviluppata con soluzione di sviluppo TMAH al 2,38% in peso. Come risultato si ottiene una traccia negativa ultramicro L/S di 0,13 µm, come si vede in Figura 3.

A questo punto l'energia impiegata è di 18 mJ/cm². La sensibilità di reticolazione della composizione fotoresist è eccellente all'energia di esposizione di tale intensità per un minuto. Come si può vedere nella Figura 1, non si osserva alcun rigonfiamento. I risultati sono dovuti alla reticolabilità eccellente della resina poli(3,3-dimetossipropene), al reticolante secondo la presente invenzione ed alla reticolazione intima che ne risulta. Quindi, la traccia ultramicro mostra un profilo eccellente.

Esempio 10

(i) La resina fotoresist rappresentata dalla Formula chimica 15, cioè poli(biciclo[2.2.1]ept-5-ene/2-idrossietilbiciclo[2.2.1]ept-5-ene 2-carbossilato/anidride maleica) (20 g), (ii) poli(3,3-dimetossipropene/acido acrilico), il reticolante ottenuto dall'Esempio 2 della presente invenzione (20 g), e (iii) trifenilsolfonio triflato come fotogeneratore

ECCElTO MAURO
(iscritto all' Albo n. 847B)

di acido (0,7 g) vengono disciolti in propilenglicole metiletere acetato (200 g) come solvente organico, per preparare una composizione fotoresist.

La composizione fotoresist così preparata viene applicata ad una fetta di silicio, quindi cotta moderatamente a 110°C per 90 s, esposta alla luce usando un espositore di ArF, post-cotta a 110°C per 90 s e quindi sviluppata con soluzione di sviluppo TMAH al 2,38% in peso, per ottenere una traccia negativa ultramicro L/S da 0,13 μm . A questo punto, sebbene l'energia di esposizione fosse molto debole (18 mJ/cm^2), come nell'Esempio 1, si ottiene una traccia ultramicro avente un profilo eccellente (Figura 4).

Esempio 11 - 16

Si ripetono le stesse procedure per i reticolanti ottenuti dall'Esempio 3 all'Esempio 8, e come risultato si ottengono eccellenti microtracce come nell'Esempio 9 e 10 (Figura 5 a Figura 10).

Esempio 17

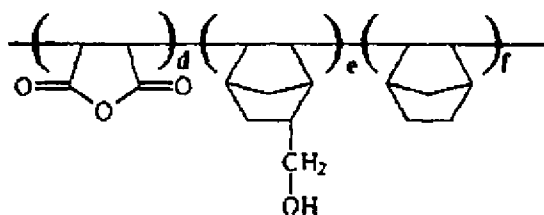
La resina fotoresist rappresentata dalla Formula chimica 16 (20 g), (ii) poli(3,3-dimetossipropene/acido acrilico), reticolante ottenuto dall'Esempio 2 della presente invenzione (10 g), e (iii) trifenilsolfonio triflato come fotogeneratore di acido (0,6 g) vengono disciolti in propilenglicole metiletere

ECCEITO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)

acetato (200 g) come solvente organico, per preparare una composizione fotoresist.

La composizione fotoresist così preparata viene applicata ad una fetta di silicio e cotta moderatamente a 110°C per 90 s, esposta alla luce usando come espositore ArF, post-cotta a 110°C per 90 s e quindi sviluppata con soluzione di sviluppo TMAH al 2,38% in peso, per ottenere una traccia negativa ultramicro L/S di 0,13 µm. A questo punto, sebbene l'energia impiegata fosse molto debole (15 mJ/cm²) come nell'Esempio 1, si ottiene una traccia ultramicro avente un eccellente profilo (Figura 11).

<Formula chimica 16>

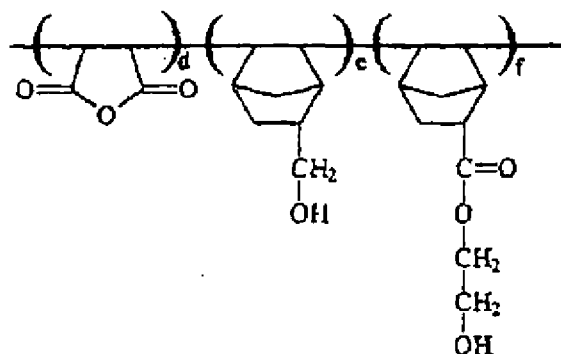


Esempio 18

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 17 ma usando la resina fotoresist di Formula chimica 17 anziché la resina di Formula chimica 16 per ottenere una traccia negativa ultramicro L/S da 0,18 µm (Figura 12).

<Formula chimica 17>

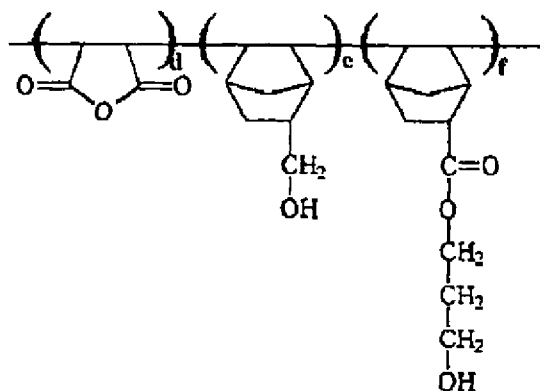
ECCEITO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)



Esempio 19

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 17 ma usando la resina fotoresist di Formula chimica 18 anziché la resina di Formula chimica 16 per ottenere una traccia negativa ultramicro L/S da 0,20 μm .

<Formula chimica 18>

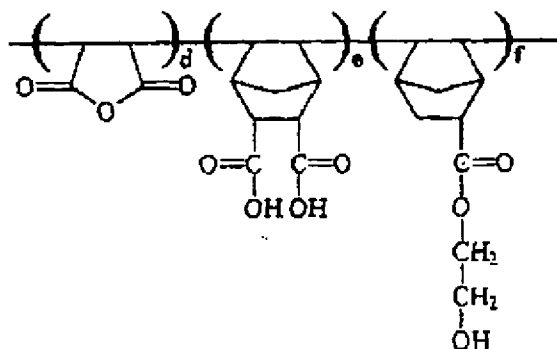


Esempio 20

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 17 ma usando la resina fotoresist di Formula chimica 19 anziché la resina di Formula 16, per ottenere una traccia negativa ultramicro L/S da 0,20 μm .

<Formula chimica 19>

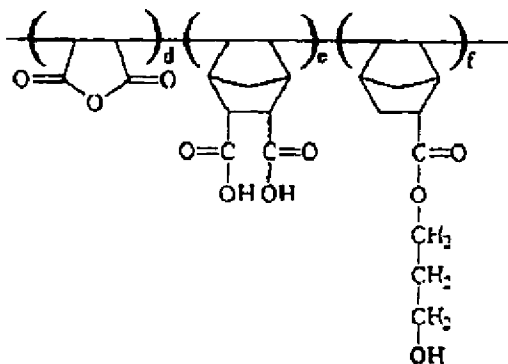
ECCEITO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)



Esempio 21

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 17 ma usando la resina fotoresist di Formula chimica 20 anziché la resina di Formula 16 per ottenere una traccia negativa ultramicro L/S da 0,20 μm .

<Formula chimica 20>

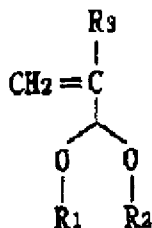


ECCEITO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)

RIVENDICAZIONI

1. Monomero reticolante per fotoresist comprendente un composto rappresentato dalla seguente Formula chimica 1:

<Formula chimica 1>



in cui R_1 e R_2 rappresentano individualmente alchile C_{1-10} lineare o ramificato, estere C_{1-10} lineare o ramificato, chetone C_{1-10} lineare o ramificato, acido carbossilico C_{1-10} lineare o ramificato, acetale C_{1-10} lineare o ramificato, alchile C_{1-10} lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrile, estere C_{1-10} lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrile, chetone C_{1-10} lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrile, acido carbossilico C_{1-10} lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrile, e acetale C_{1-10} lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrile; e R_3 rappresenta idrogeno o metile.

2. Reticolante per fotoresist comprendente un omopolimero o copolimero del composto rappresentato dalla Formula chimica 1.

3. Reticolante per fotoresist secondo la riven-

ECCElTO MAURO
(Iscritto all' Albo n. 8478)

dicazione 2, in cui il copolimero comprende inoltre uno o più composti scelti dal gruppo costituito da acido acrilico, acido metacrilico ed anidride maleica.

4. Reticolante per fotoresist secondo la rivendicazione 2, scelto dal gruppo costituito da poli(3,3-dimetossipropene); poli(3,3-dietossipropene); poli(3,3-dimetossipropene/acido acrilico); poli(3,3-dietossipropene/acido acrilico); poli(3,3-dimetossipropene/anidride maleica); poli(3,3-dietossipropene/anidride maleica); poli(3,3-dimetossi-2-metilpropene); e poli(3,3-dietossi-2-metilpropene).

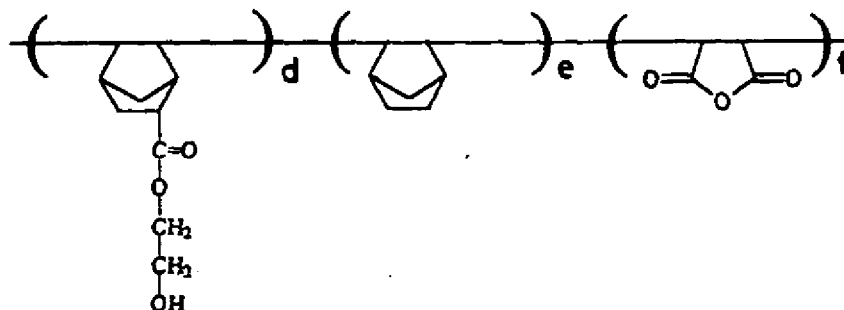
5. Composizione fotoresist che comprende (i) un polimero fotoresist, (ii) il reticolante secondo la rivendicazione 2, (iii) un fotogeneratore di acido e (iv) un solvente organico.

6. Composizione fotoresist secondo la rivendicazione 5, in cui il polimero fotoresist comprende gruppi ossidrilici.

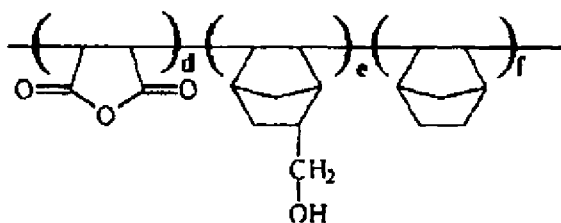
7. Composizione fotoresist secondo la rivendicazione 6, in cui il polimero fotoresist viene scelto dal gruppo costituito dai composti rappresentati dalle seguenti Formule chimiche 15 a 20:

<Formula chimica 15>

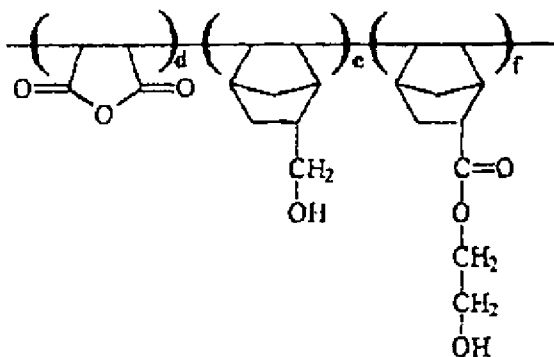
ECCEITO MAURO
(iscritto all' Albo n. 847B)



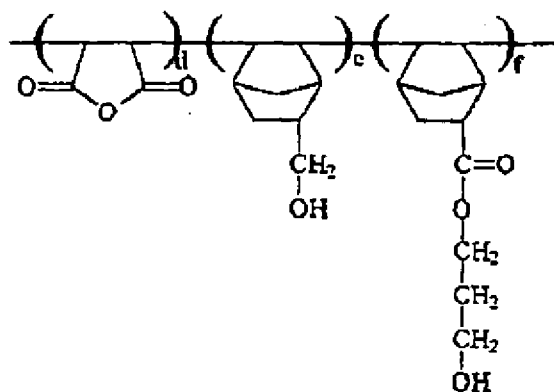
<Formula chimica 16>



<Formula chimica 17>

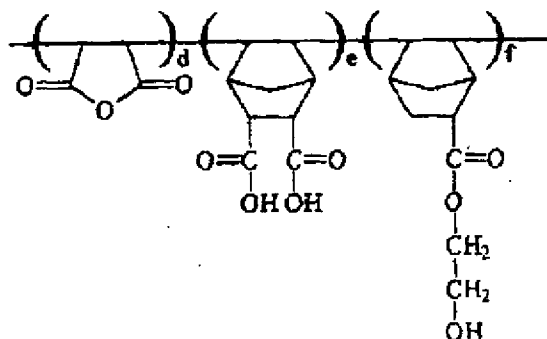


<Formula chimica 18>

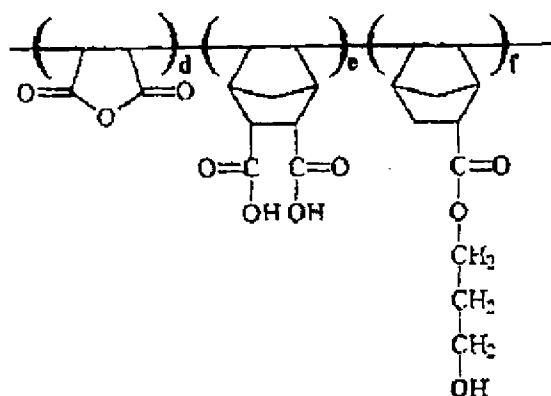


<Formula chimica 19>

ECCEITO MAURO
(iscritto all'Albo n. 8478)



<Formula chimica 20>



8. Composizione fotoresist secondo la rivendicazione 5, in cui il fotogeneratore di acido è uno o più composti scelti dal gruppo costituito da difeniliioduro esafluorofosfato, difeniliioduro esafluoroarseniato, difeniliioduro esafluoroantimoniato, difenil-p-metossifeniltriflato, difenil-p-tolueniltriflato, difenil-p-isobutilfeniltriflato, difenil-p-terz-butilfeniltriflato, trifenilsolfonio esafluorofosfato, trifenilsolfonio esafluoroarseniato, trifenilsolfonio esafluoroantimoniato, trifenilsolfonio triflato e dibutilnaftilsolfonio triflato.

9. Composizione fotoresist secondo la rivendicazione 5, in cui il fotogeneratore di acido è uno o più composti scelti dal gruppo costituito da difeniliioduro esafluorofosfato, difeniliioduro esafluoroarseniato, difeniliioduro esafluoroantimoniato, difenil-p-metossifeniltriflato, difenil-p-tolueniltriflato, difenil-p-isobutilfeniltriflato, difenil-p-terz-butilfeniltriflato, trifenilsolfonio esafluorofosfato, trifenilsolfonio esafluoroarseniato, trifenilsolfonio esafluoroantimoniato, trifenilsolfonio triflato e dibutilnaftilsolfonio triflato.

cazione 5, in cui il solvente organico viene scelto dal gruppo costituito da cicloesanone, metil 3-metossipropionato, etil 3-etossipropionato e propilenglicole metiletere acetato.

10. Procedimento per la formazione di una traccia di fotoresist, che comprende le fasi di (a) applicare la composizione secondo la rivendicazione 5 su una fetta di silicio, (b) esporre la fetta di silicio alla luce impiegando un espositore e (c) sviluppare la fetta esposta.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui la fonte luminosa è scelta dal gruppo costituito da ArF (193 nm), KrF (248 nm), raggi E, raggi X, EUV e DUV (ultravioletto lontano).

12. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui la fase di sviluppo viene realizzata impiegando una soluzione di sviluppo alcalina.

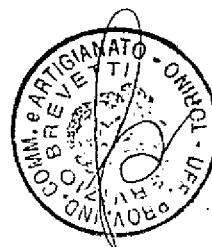
13. Procedimento secondo la rivendicazione 12, in cui la soluzione di sviluppo alcalina è una soluzione acquosa di TMAH al 2,38% in peso o al 2,5% in peso.

14. Elemento semiconduttore fabbricato mediante il procedimento secondo la rivendicazione 10.

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

EC CETTO MAURO
(Iscritto all' Albo n. 847B)

Mauro P. Ceccato



Caso 99-OPH-1736/P

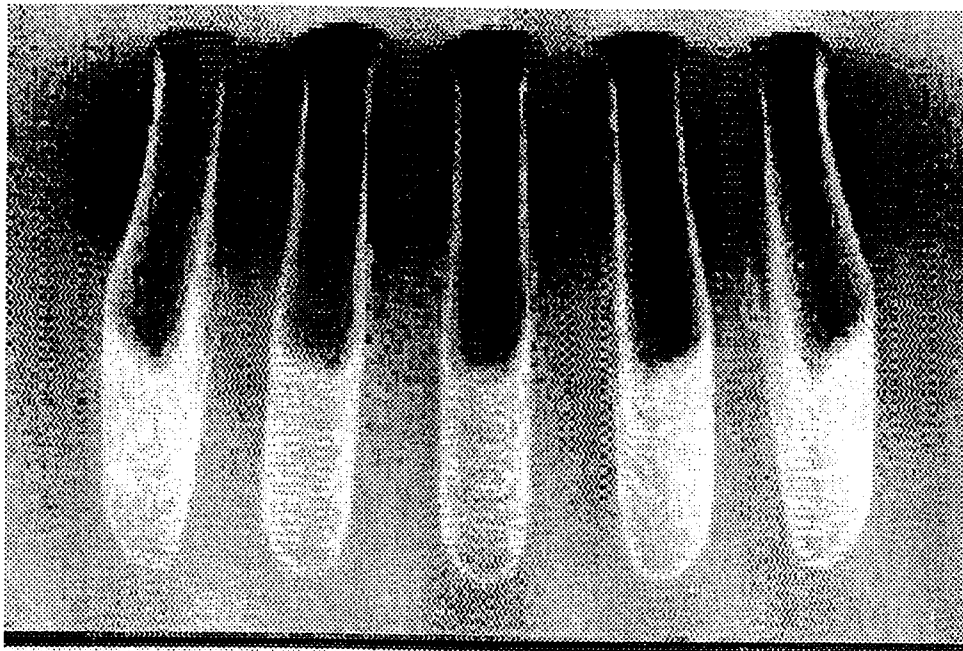
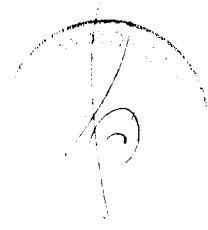


FIG. 1

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

EC CETTO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Eccetto



T 099A 00 62

Caso 99-OPH-1736/P

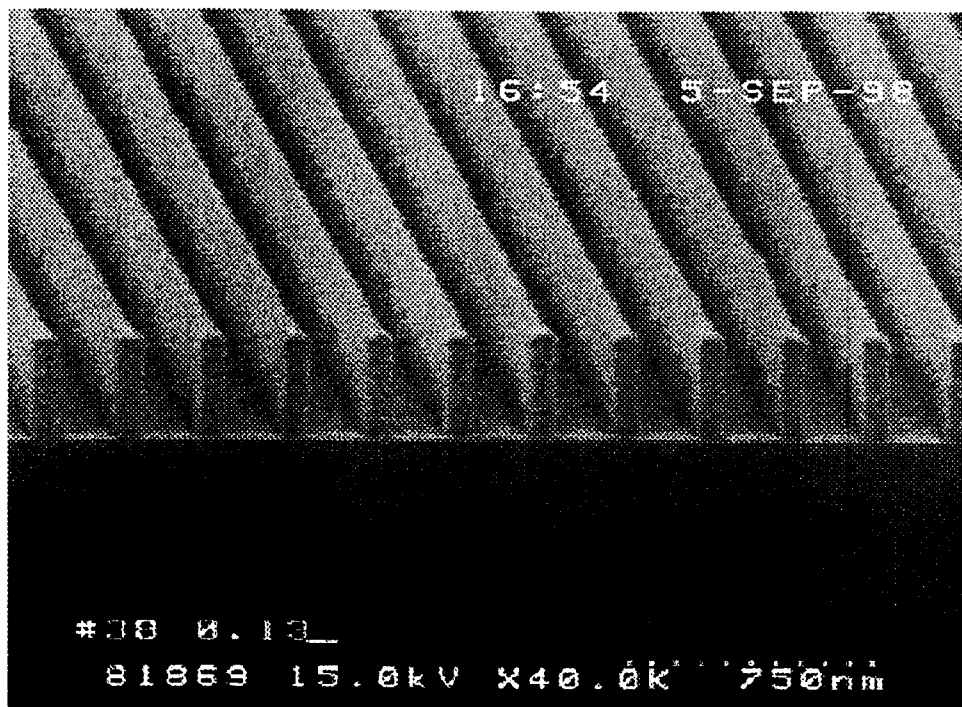


FIG. 2

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

ECCESTO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Secchi



1994

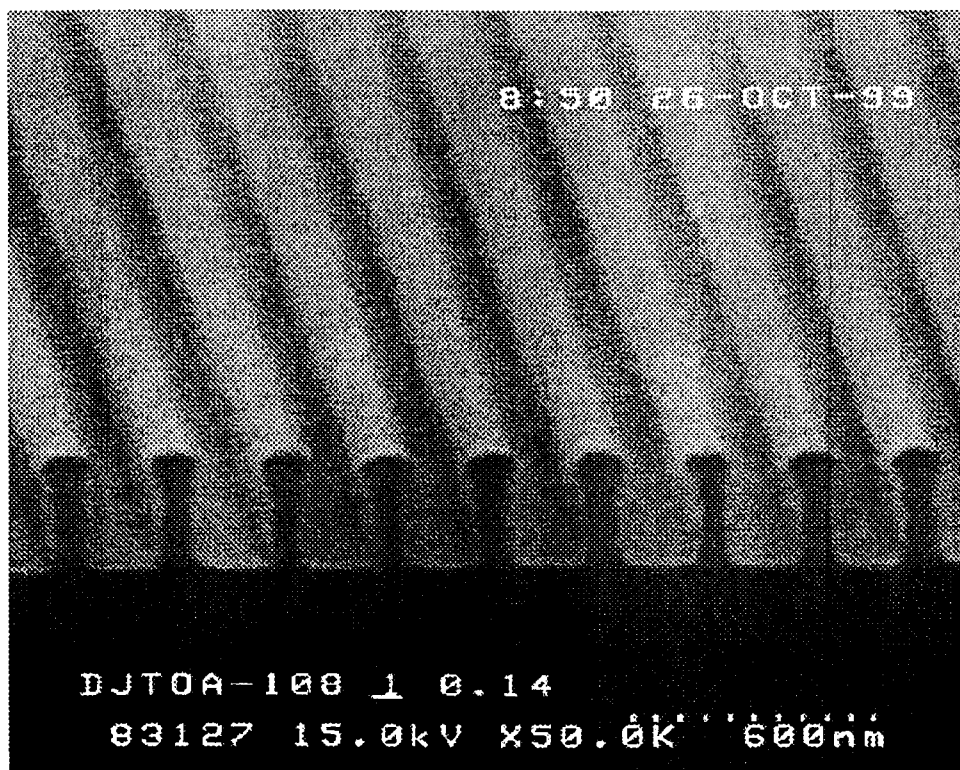


FIG. 3

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

ECCEITO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Eccetto

Caso 99-OPH-1736/P

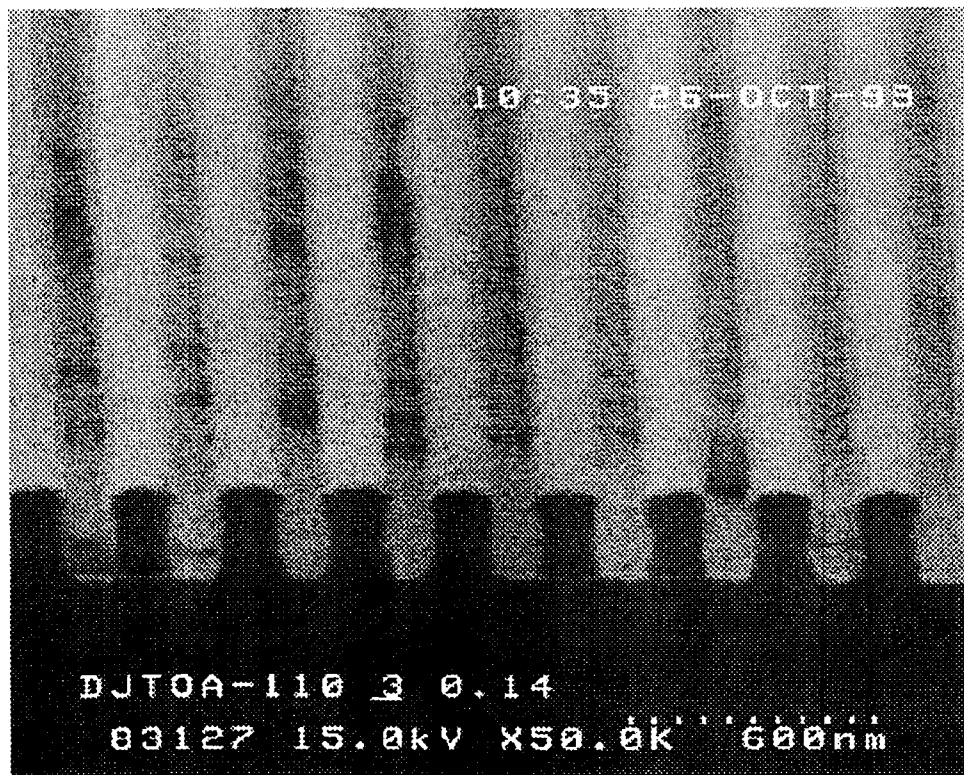


FIG. 4

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

ECCEtto MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Eccetto

T 99A 00-42

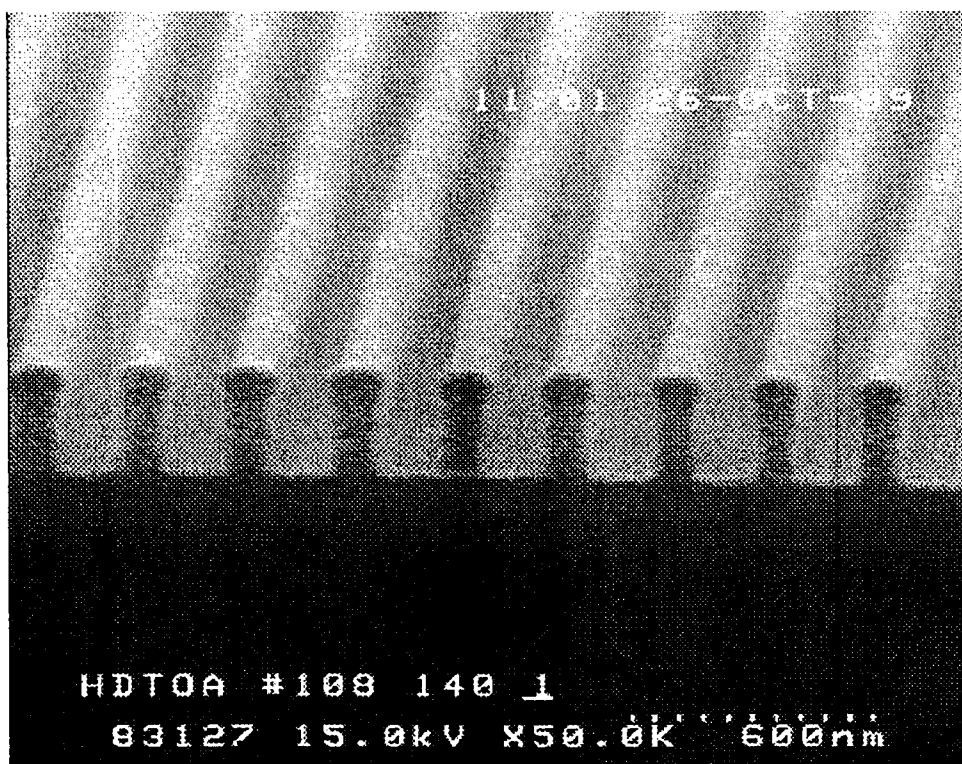


FIG. 5

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

ECCESTO MAURO
(Iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Eccetto

[Handwritten signature]

1990 001042

Caso 99-OPH-1736/P

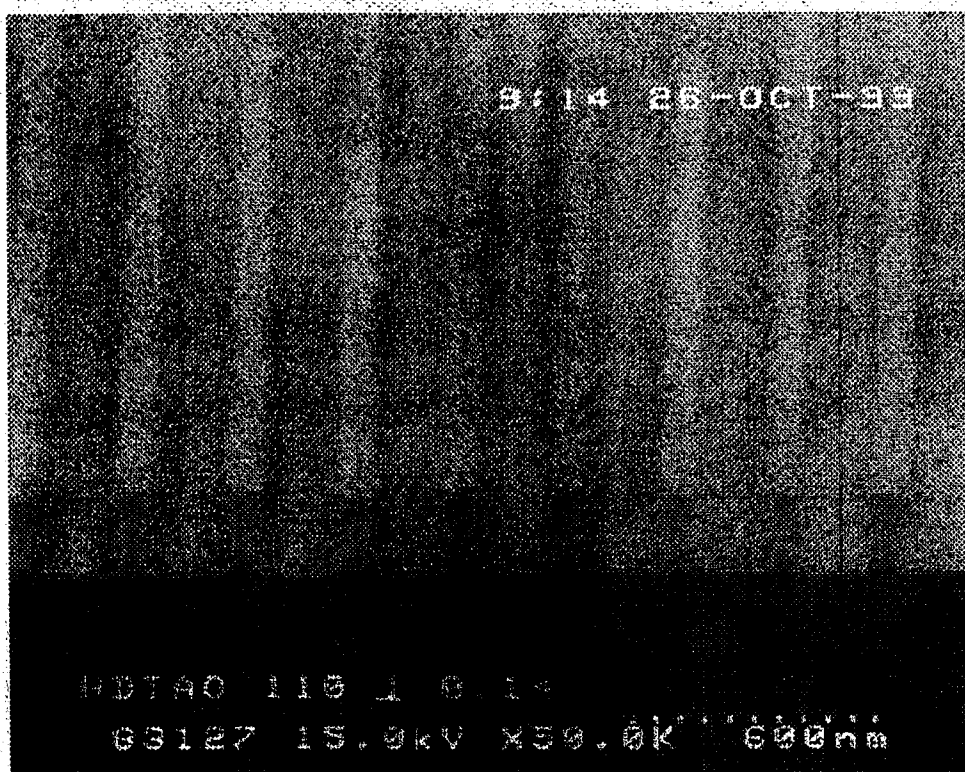


FIG. 6

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

ECETTO MAURO
(Iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Eccetto

12

T 99A 82

Caso 99-OPH-1736/P

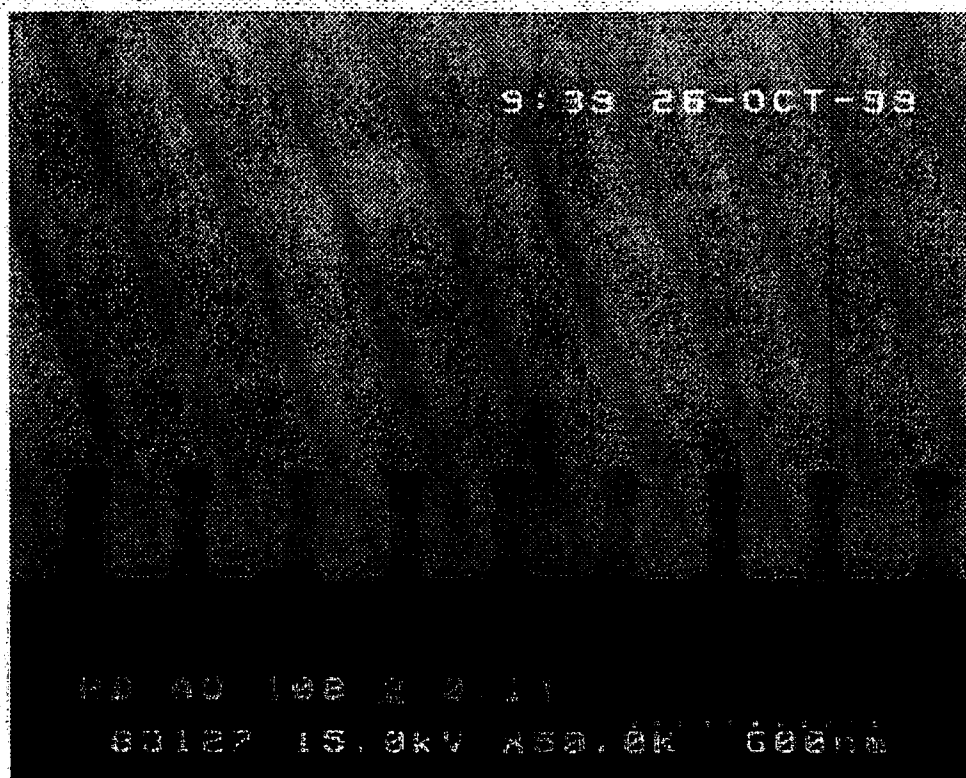


FIG. 7

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

ECCECIC MAURO
(Iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Eccentrico

(Handwritten mark)

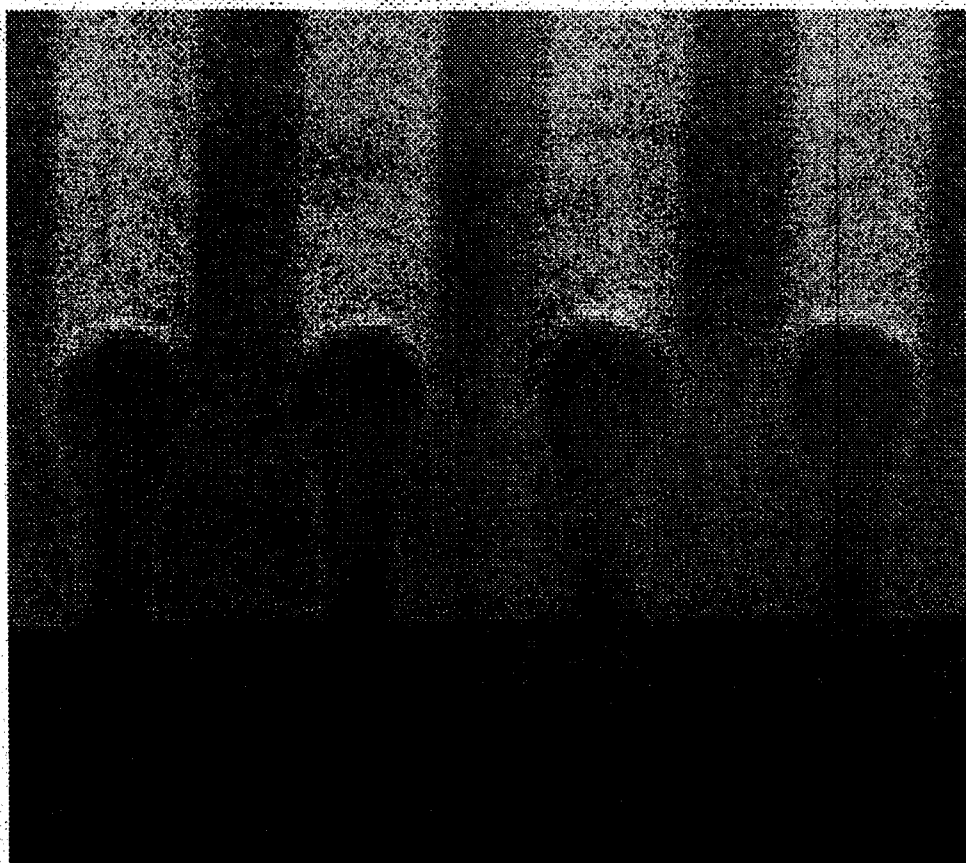


FIG. 8

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

ECETTO MAURO
(iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Eccetto





FIG. 9

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

EC CETTO MAURO
(Iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Eccetto

62
Caso 99-OPH-1736/P



FIG. 10

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

ECCEITO MAURO
(Iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Enrico

62

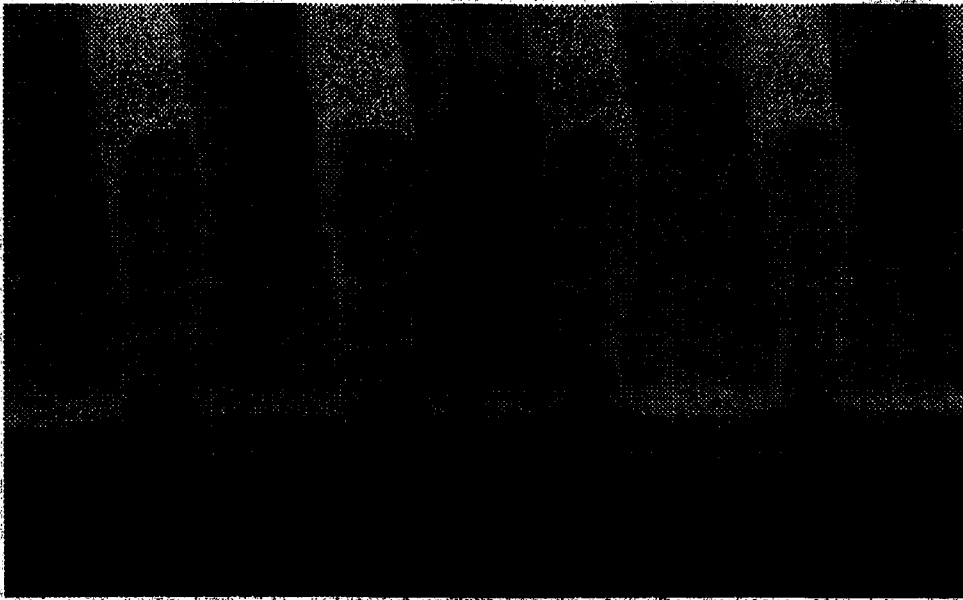


FIG. 11

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

ECCESTO MAURO
(Iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Eccesto

12

Caso 99-OPH-1736/P

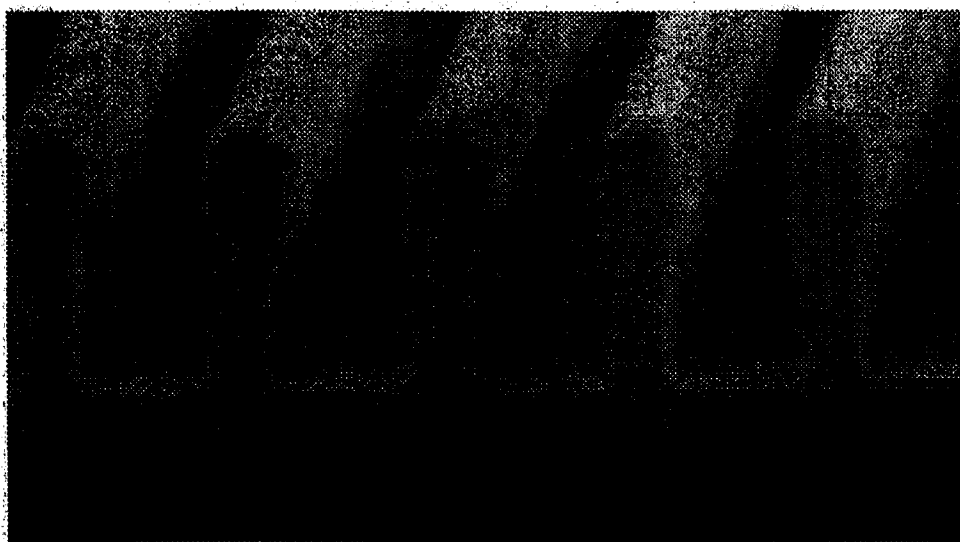


FIG. 12

p.i.: HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD.

ECCEITO MAURO
(Iscritto all'Albo n. 847B)

Mauro Eccetto

12