

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
G03F 7/039

(11) 공개번호 특1999-0044985
(43) 공개일자 1999년06월25일

(21) 출원번호	10-1998-0047058
(22) 출원일자	1998년11월04일
(30) 우선권주장	8/963,922 1997년11월04일 미국(US)
(71) 출원인	쉬플리 캄파니, 엘.엘.씨. 마티네즈 길러모
(72) 발명자	미국 매사추세츠주 01752 말보로 포리스트 스트리트 455 테일러 게리 엔 미국 매사추세츠주 01752 말보로 애플브리어 레인 803 즈만다 찰스 알 미국 매사추세츠주 01581 웨스트보로 크로스만 애비뉴 4
(74) 대리인	이병호

심사청구 : 없음

(54) 신규 중합체 및 감광성내식막 조성물

요약

본 발명은 신규 중합체, 및 이를 수지 결합제 성분으로서 함유하는 화학적으로 증폭된 포지티브-활성 감광성내식막 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 바람직한 중합체는 이의 산-불안정 잔기를 효과적으로 탈보호시키는데 요구되는 온도를 감소시킬 수 있는 하나 이상의 구조적 그룹을 포함한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규 중합체, 및 감광성내식막 조성물, 특히 화학적으로 증폭된 포지티브-작용 내식막에 대한 수지 결합제 성분으로서의 이의 용도에 관한 것이다.

감광성내식막은 상(image)을 기판으로 이동시키는데 사용되는 감광성막이다. 감광성내식막의 코팅층을 기판에 형성시킨 다음 감광성내식막의 층을 광마스크를 통해 활성화 방사선원에 노출시킨다. 광마스크는 활성화 방사선에 불투명한 영역과 활성화 방사선에 투명한 기타 영역을 지닌다. 활성화 방사선에 노출시켜 광유도 화학적 변형된 감광성내식막 코팅층을 제공하여, 광마스크의 패턴을 감광성내식막 코팅된 기판으로 이동시킨다. 노출시킨 후, 감광성내식막을 현상시켜 기판을 선택적으로 처리하도록 하는 릴리프 이미지(relief image)를 수득한다.

감광성내식막은 포지티브-작용이거나 네가티브-작용일 수 있다. 대부분의 네가티브-작용 감광성내식막의 경우, 활성화 방사선에 노출된 코팅층 부분은 감광성내식막 조성물의 광활성 화합물과 중합체성 시약간의 반응으로 중합되거나 가교결합된다. 결과적으로, 노출된 코팅 부분은 노출되지 않은 부분보다 현상액에 덜 가용성이다. 포지티브-작용 감광성내식막의 경우, 노출된 부분은 현상액에 보다 가용성인 반면, 노출되지 않은 부분은 상대적으로 현상액에 덜 가용성이다.

일반적으로, 감광성내식막 조성물은 적어도 수지 결합제 성분 및 광활성화제를 포함한다. 감광성내식막 조성물은 감광성내식막 조성물, 및 이의 제조 및 사용 방법을 제시하기 위해 본원에 참조로 인용된 문헌 [Deforest, *Photoresist Materials and Processes*, McGraw Hill Book Company, New York, ch. 2, 1975 and by Moreau, *Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials*, Plenum Press, New York, ch. 2 and 4]에 기술되어 있다.

보다 최근 들어, '화학적으로 증폭된' 내식막은 특히 서브-마이크론 이미지의 형성 및 기타 고성능 적용에 대해 더욱 관심이 증대되고 있다. 이러한 감광성내식막은 네가티브-작용 또는 포지티브-작용일 수 있고 일반적으로 광발생화 산의 단위당 다수의 가교결합 반응(네가티브-작용 내식막의 경우) 또는 탈보호 반응(포지티브-작용 내식막의 경우)을 포함한다. 포지티브 화학적 내식막의 경우에, 특정한 양이온성 광개시제는 감광성내식막 결합제로부터 부착된 특정 '차단'그룹의 분해 또는 감광성내식막 결합제 골격을 포함하는 특정 그룹의 분해를 유도하는데 사용되어 왔다. 예를 들면, 미국 특허 제5,075,199호, 제4,968,581호, 제4,883,740호, 제4,810,613호 및 제4,491,628호; 및 캐나다 특허 출원 제2,001,384호를 참조한다. 이러한 내식막 코팅층의 노출을 통한 차단 그룹의 분해시, 염기 가용성 관능기로, 예를 들면 카복실산 또는 이미드가 제공되는데, 이는 내식막 코팅층의 노출되거나 노출되지 않은 영역에 상이한 용해

성을 야기시킨다.

또한 최근에는 파장이 약 250nm 이하 또는 약 200nm 이하인, 약 248nm 및 193nm와 같은 노출 방사선을 포함하여, 단파장 방사선으로 광영상화될 수 있는 감광성내식막에 대한 관심이 증가되고 있다. 이러한 감광성내식막을 통해 보다 장파장의 노출에서 가능할 수 있을 경우보다 작은 형상을 형성할 수 있는 잠재력이 제공된다.

최근에 들어 이용가능한 감광성내식막이 다수의 적용에 대해 적합할 수 있는 반면, 현행 내식막은 또한 특히 고해상도의 서브-마이크론 및 반서브-마이크론 형상의 형성과 같은 고성능 적용에 있어서 상당한 단점을 나타낼 수 있다.

예를 들면, 다수의 현행 화학적으로 증폭된 포지티브 내식막은 목적하는 탈보호 반응을 수행하기 위해 상대적으로 강한 광발생화 산의 사용 및/또는 상대적으로 높은 온도로 노출후 굽기(post-exposure bake: PEB) 처리를 필요로 한다.

그러나, 대부분의 경우, 보다 약한 광산(photoacid)을 생성시키는 광산 발생제 및 상대적으로 낮은 PEB 온도(예: 110℃ 이하)를 사용하는 것이 매우 바람직할 수 있다. 예를 들면, 목적하는 탈보호 화학을 보다 약산으로 수행할 경우, 폭넓은 광산 발생제를 잠재적으로 사용할 수 있다. 더구나, 산업계는 균일성을 고려하여 감소된 노출후-굽기 온도의 사용을 지속적으로 도모하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 신규 감광성내식막 조성물, 특히 단파장, 구체적으로 193nm와 같은 200nm 이하의 파장에서도 효과적으로 영상화될 수 있는 포지티브 내식막 조성물을 제공하는 것이 요망되었다. 특히 보다 약한 광산을 생성시키는 광산 발생제를 사용하고 상대적으로 낮은 PEB 온도로 활성화될 수 있는 화학적으로 증폭된 신규 포지티브 감광성내식막 조성물을 제공하는 것이 요망되었다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 광발생화 산의 존재하에 탈보호 또는 분해 반응을 수행하는 산-불안정 잔기를 포함하는 반복 단위를 함유하는 신규 중합체를 제공한다. 또한 본 발명은 광활성 성분, 및 산-불안정 잔기를 갖는 상기 중합체를 포함하는 수지 결합제 성분을 포함하는 감광성내식막 조성물을 포함한다. 본 발명의 바람직한 감광성내식막은 248nm 및 193nm와 같은 300nm 이하의 파장 및 200nm 이하의 파장을 포함한, 깊은 자외선 파장으로 영상화된 화학적으로 증폭된 포지티브 내식막이다.

본 발명의 중합체는 바람직하게는 중합체의 산-불안정 잔기 탈보호의 온도 의존성을 감소시킬 수 있는 하나 이상의 구조적 그룹을 포함한다. 즉, 바람직한 중합체는 중합체의 산-불안정 이탈 그룹의 광산-유도된 분해와 함께 분자내 인접보조를 제공할 수 있는 잔기를 포함한다. 또한 인접 그룹 참여로 알려져 있는, 이러한 분자내 인접보조(anchorimeric assistance)는 전형적으로 중합체의 산 불안정 그룹의 탈보호 동안에 생성된 카르보 양이온 중간체의 안정화를 포함한다.

광산-유도된 분해 반응에서 분자내 인접보조를 제공할 수 있는 바람직한 중합체 잔기는, $-C(=O)O$ 아다만틸, $-C(=O)O$ 노르보르닐 또는 $-C(=O)O$ 사이클로헥실의 A값 뿐만 아니라 본 발명의 바람직한 중합체 잔기의 A값을 측정하기 위해 사용되는 동일 모델 화합물을 사용하여, $-C(=O)O$ 아다만틸, $-C(=O)O$ 노르보르닐 또는 $-C(=O)O$ 사이클로헥실의 펜던트 중합체 잔기에 의해 제공된 분자내 인접보조의 A값보다 큰 분자내 인접보조의 A값을 나타낼 수 있다. 분자내 인접보조의 A는 본원에서 하기 속도 상수 비에 의해 측정된 바와 같은 A값을 의미하는 것으로 정의된다:

$$A = (k - k_0) / k_0$$

상기식에서,

A값은 분자내 인접보조 측정치이고,

k 및 k_0 는 각각 시험 및 모델 화합물의 관찰된 속도 상수이다.

모델 화합물은 가능한한 시험 화합물에 구조적으로 유사한 것으로 선택된다. 따라서, 예를 들면 $-C(=O)O$ 아다만틸의 중합체 잔기에 대한 A값을 측정하기 위해, 아다만틸아크릴레이트의 축합 생성물은 시험 화합물일 수 있고 모델 화합물은 t-부틸아크릴레이트의 축합 생성물일 수 있고 아다만틸아크릴레이트 중합체의 시험 화합물과 거의 동일한 분자량(M_w) 및 분산도를 갖는다. 즉, 이어서 동일한 모델 화합물을 사용하여 고려되는 바람직한 중합체 잔기에 대한 A값을 측정할 수 있다. 분자내 인접보조값의 이러한 측정에 대해 논의는, 본원에 참조로 인용된 문헌[N.S. Isaacs, Physical organic chemistry, ch.13, 특히 이의 pp.646-650(2d edition, 1995, Longman Scientific & Technical, Essex, U.K.)]을 참조한다.

보다 구체적으로, 브릿지화 지환족 그룹의 에스테르를 함유하는 펜던트 광산-불안정 그룹은 특히 임의로 치환된 이소보르닐의 적합한, 특히 산-불안정 에스테르일 수 있다. 기타 적합한 브릿지화 산-불안정 에스테르는, 예를 들면 펜콜, 피네놀, 3,2,0 브릿지화-시스템 및 2,2,1-브릿지화 시스템의 에스테르를 포함한다. 또한 임의로 치환된 헤테로원자-함유 그룹의 에스테르, 특히 티오 및 옥소 이소보르닐 및 노르보르닐 유도체와 같은 브릿지화 헤테로지환족 그룹이 바람직하다. 또한 임의로 치환된 소환 지환족 그룹, 예를 들면 사이클로프로필메틸렌 및 사이클로부틸 에스테르와 같은 탄소수 3 또는 4의 임의로 치환된 사이클로알킬그룹의 에스테르인 산 불안정 그룹이 바람직하다. 또한 임의로 치환된 알케닐 에스테르, 특히 알릴-에스테르 및 '호모-알릴'-에스테르, 즉 화학식 $-(C=O)O(CH_2)_1$ 또는 $2-CH=CH_2$ 의 알케닐에스테르와 같이

유용한 위치에서 임의로 치환될 수 있는 것들이 바람직하다.

이론으로 제한하고자 하는 것은 아니나, 이러한 광산-불안정 에스테르는 중합체의 산 불안정 그룹의 광산-유도된 탈보호동안 생성된 카르보 양이온 중간체를 안정화시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 예를 들면, 이 소보르닐 그룹 및 헤테로지환족은 안정화된 비편재 카르보 양이온을 형성할 수 있다. 하기 반응식 1, 2 및 3을 참조한다. 소환 지환족 및 알케닐 에스테르는 탈보호 반응동안 안정화 알릴계 양이온을 형성할 수 있다. 하기 반응식 4를 참조한다.

본 발명의 바람직한 중합체는 페닐 또는 기타의 방향족 그룹이 실질적으로 비함유되어 있어, 특히 193nm 와 같은 200nm 이하의 단파장에서 노출시 증가된 투명성을 제공한다. 본원에서 언급한, 중합체가 페닐 또는 기타 방향족 그룹이 '실질적으로 비함유되었다'는 것은 중합체의 총중량을 기준으로 하여 중합체가 약 3 또는 4중량% 이하의 방향족 그룹을 가짐을 의미한다. 또한 중합체의 총중량을 기준으로 하여 약 1 또는 2중량% 이하의 방향족 그룹을 갖는 중합체가 보다 바람직하고, 방향족 그룹이 완전 비함유된 중합체가 보다 더 바람직하다.

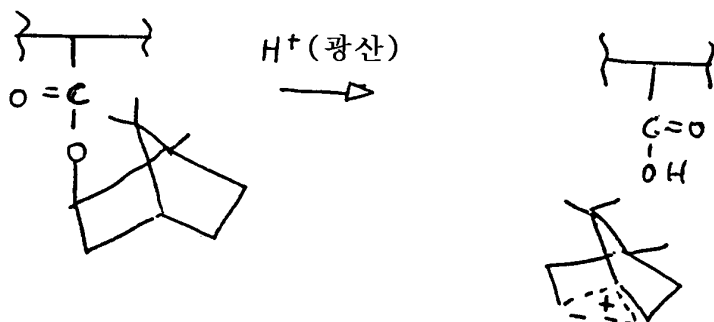
본 발명의 중합체는 적합하게는 상기 언급된 산-불안정 그룹 이외의 단위를 함유할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 중합체는 수지 결합제 성분으로서 중합체를 함유하는 감광성내식막의 전형적인 석판 인쇄 처리 하에 필수적으로 비반응성인 단위를 함유할 수 있다. 따라서, 예를 들면 본 발명의 중합체는 탄소수 5 내지 약 18의 지환족 그룹과 같은 치환되거나 비치환된 펜던트 지환족 그룹, 예를 들면 치환되거나 비치환된 이소보르닐, 노르보르닐, 2-메틸아다만틸, 사이클로헥실 등을 포함한다.

또한 본 발명은 각각의 라인이 필수적으로 수직 측면이고 라인의 폭이 약 400nm 이하 또는 약 250 또는 200nm 이하인 라인 형태와 같은 고해상도 릴리프 이미지의 형성 방법을 포함하여, 릴리프 이미지의 형성 방법을 제공한다. 또한 본 발명은 마이크로전자 웨이퍼와 같은 기판, 또는 액정 디스플레이 또는 본 발명의 감광성내식막 및 릴리프 이미지로 코팅된 기타 평판 디스플레이 기판을 포함하는 제조품을 제공한다. 본 발명의 기타 양상은 본원에 기술되어 있다.

상기 언급한 바와 같이, 본 발명의 중합체는 일반적으로 광발생화 산의 존재하에 탈보호 반응을 수행하는 산-불안정 잔기를 포함하는 반복 단위를 포함한다. 반복 단위는 산-불안정 잔기의 효과적인 탈보호를 위해 요구되는 온도를 감소시킬 수 있는 구조적 그룹을 함유한다.

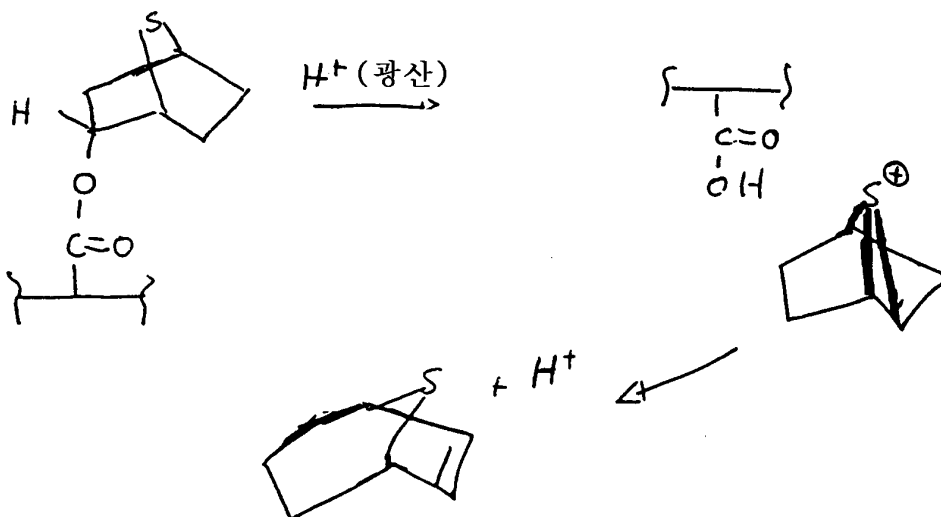
보다 특히, 바람직한 중합체는 탈보호 반응동안 생성된 카르보 양이온 중간체를 안정화시킬 수 있는 브릿지화 지환족 그룹의 에스테르를 포함한다. 이소보르닐 메트아크릴레이트 단위가 특히 바람직하다. 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니나, 이러한 이소보르닐 단위는 하기 반응식 1에서 예시된 바와 같이, 탈보호 반응동안 비편재 카르보 양이온을 포함한 중간체를 형성하는 것으로 여겨진다:

반응식 1

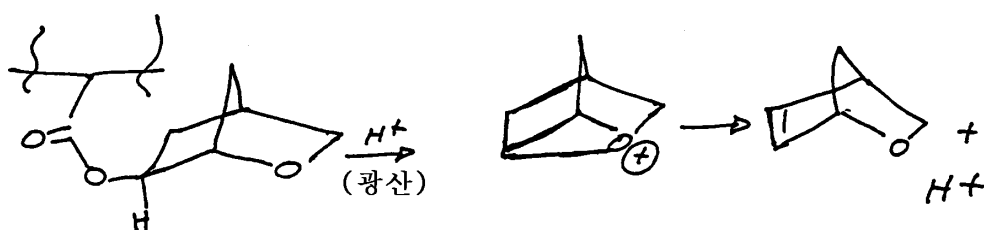


또한 헤테로원자-함유 지환족 그룹, 특히 하기 반응식 2 및 3에서 제시된 티오노르보르닐 및 옥소노르보르닐 유도체에 의해 예시된 바와 같은 브릿지화 헤테로지환족 그룹의 에스테르가 바람직하다. 즉, 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니나, 반응식 2에서 예시된 바와 같은 티오 유도체는 안정화 설포늄 이온 유도체를 형성할 수 있는 것으로 여겨지고, 반응식 3에서 예시된 바와 같은 옥소 유도체는 안정화 옥소늄 이온 중간체를 형성할 수 있는 것으로 여겨진다. 또한 기하학적 관계가 필수적일 수 있는 것으로 사료될 수 있는데, 예를 들면 티오노르보르닐 그룹은 광산-유도된 분해 반응을 촉진시키기 위해 반응식 2에 제시된 엔도형이어야 한다.

반응식 2

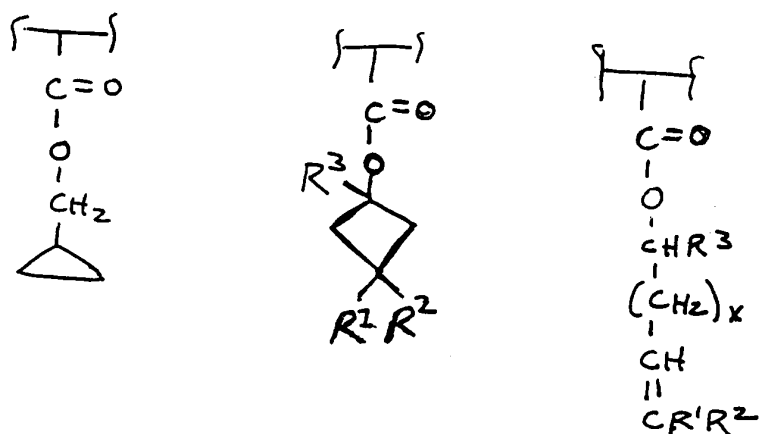


반응식 3



또한 소환 지환족 그룹, 특히 탄소수 3 또는 4의 사이클로알킬의 에스테르, 즉, 사이클로프로필메틸렌 및 사이클로부틸 에스테르가 바람직하다. 알케닐 에스테르가 또한 바람직하다. 이러한 지환족 및 알케닐 그룹은 하기 반응식 4에서 제시된 그룹에 의해 예증된다.

반응식 4



상기 반응식에서,

R^1 , R^2 및 R^3 그룹은 적합하게는, 예를 들면 독립적으로 수소; C_{1-6} 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1-3} 알킬, 특히 메틸 또는 에틸과 같은 임의로 치환된 알킬 등일 수 있고,

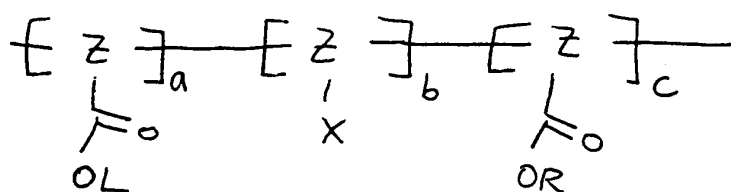
x는 0 또는 1일 수 있다.

이론으로 제한하고자 하는 것은 아니나, 상기 반응식 4에서 제시된 그룹은 산 불안정 그룹과 광발생화 산의 반응중에 단일 안정화 알릴게 양이온 중간체를 형성하여, 탈보호 반응에 영향을 미치는데 요구되는 에너지를 감소시키고 반응 속도를 향상시키는 것으로 여겨진다.

언급된 바와 같이, 본 발명의 중합체는 상기-거론된 산 불안정 에스테르 외에 적합하게는 기타의 단위를 함유할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 중합체는 수지 결합제 성분으로서 중합체를 함유하는 감광성내식막의 전형적인 석판 인쇄 처리하에 필수적으로 비반응성인 단위를 함유할 수 있다. 따라서, 예를 들면 본 발명의 중합체는 적합하게는 탄소수 5 내지 약 18의 지환족 그룹과 같은 치환되거나 비치환된 펜던트 지환족 그룹, 예를 들면 치환되거나 비치환된 이소보르닐, 노르보르닐, 2-메틸아다만틸, 사이클로헥실 등을 포함할 수 있다. 상기 거론된 바와 같이, 단파장 방사선(예: 193nm와 같은 약 200nm 이하)으로 이미징화된 감광성내식막에 사용되는 중합체에 대해, 방향족 그룹은 내식막의 투명성을 감소시키기 때문에 덜 바람직하다. 본 발명의 중합체는 또한 펜던트 니트릴 그룹과 같은 기타 펜던트 그룹의 단위를 포함할 수 있다. 본 발명의 중합체는 또한 알킬 에스테르와 같은 기타 산 불안정 그룹, 예를 들면 t-부틸 옥시 카보닐 그룹 또는 사이클로헥실카보닐 그룹, 또는 미국 특허 제5,258,257호(Sinta 등)에 기술된 바와 같은 아세테이트형 산 불안정 그룹을 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 본 발명의 적합한 공중합체는 하기 화학식 1의 화합물을 포함한다.

화학식 1



상기식에서,

L은 상기 거론된 바와 같은, 임의로 치환된 이소보르닐, 펜틸, 피네닐, 3,2,0 브릿지화-시스템, 2,2,1-브릿지화 시스템, 헤테로지환족(예: 1 내지 3개의 환 원자를 갖고 상기 반응식 2 및 3에서 예시된 그룹과 같은 1 내지 3개의 환 원자를 가짐), 소환 지환족 또는 알케닐(예: $-(CH_2)_1$ 또는 $2-CH=CH_2$)과 같은 광산-불안정 그룹의 안정화 부분이고,

X는 니트릴; 이소보르닐, 노르보르닐, 아다만틸, 사이클로헥실 또는 사이클로헥사논과 같은 전형적으로 탄소수 3 내지 약 8의 임의로 치환된 지환족; 테트라하이드로피라닐, 테트라하이드로푸라닐 등과 같은 임의로 치환된 헤테로지환족; 전형적으로 탄소수 1 내지 약 10의 임의로 치환된 알킬 등이고,

R은 바람직하게는 탄소수 1 내지 약 20, 보다 바람직하게는 1 내지 약 15의 임의로 치환된 알킬; 바람직하게는 탄소수 2 내지 약 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 약 15의 임의로 치환된 알케닐; 바람직하게는 탄소수 2 내지 약 20, 보다 바람직하게는 2 내지 약 15의 임의로 치환된 알킬; 바람직하게는 탄소수 1 내지 약 20, 보다 바람직하게는 1 내지 약 8의 임의로 치환된 알카노일; 또는 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로피라닐, 피페리디닐 또는 피롤리디닐과 같은 1 내지 3원환이고 헤테로원자수 1 내지 약 3의 임의로 치환된 헤테로사이클릭 등이고,

Z는 중합체 단위간의 브릿지 그룹, 예를 들면 바람직하게는 탄소수 1 내지 약 6, 보다 전형적으로는 탄소수 1 내지 약 3의 알킬렌이고 탄소수 1 내지 약 3의 알킬, 할로겐 등에 의해 임의로 치환되고,

a, b 및 c는 개별적인 중합체 단위의 몰 비 또는 %이다.

전형적으로, a는 1 내지 100%이고, b 및 c는 각각 독립적으로 0 내지 약 99%로 다양하다. 전형적으로, 본 발명의 공중합체는 L 그룹을 갖는 단위 약 2 내지 3몰% 이상, 보다 전형적으로는 이러한 단위 5몰% 이상을 함유할 수 있다.

화학식 1의 바람직한 중합체는 단지 중합체 단위만이, a+b+c가 약 100%인 화학식에서 언급된 일반적인 구조에 상응하는 화합물을 포함한다. 그러나, 바람직한 공중합체는 또한 이러한 몰 분획의 합이 100 이하일 수 있는 부가적인 단위를 포함할 수 있다.

상기-언급된 임의로 치환된 그룹(치환된 그룹 L, R, Z, R^1 , R^2 및 R^3 잔기 포함)은 하나 이상의 유용한 위치에서 할로겐(특히 F, Cl 또는 Br); C_{1-12} 알킬; C_{1-12} 알콕시; C_{2-12} 알케닐; C_{2-12} 알킬닐; 페닐과 같은 아릴; 알카노일, 예를 들면 아실과 같은 C_{1-12} 알카노일; 니트로; 시아노 등과 같은 하나 이상의 적합한 그룹에 의해 치환될 수 있다. 전형적으로 치환된 잔기는 1, 2 또는 3곳의 유용한 위치에서 치환된다.

상기 화학식에서, 적합하게는 Z 그룹은 바람직하게는 탄소수 1 내지 약 10, 보다 전형적으로는 탄소수 1 내지 약 6, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 약 3의 치환되거나 비치환된 알킬렌일 수 있고 탄소수 1 내지 약 3의 알킬에 의해 임의로 치환될 수 있거나, Z는 바람직하게는 탄소수 2 내지 약 10의 치환되거나 비치환된 알케닐 또는 알킬닐이고 탄소수 1 내지 약 3의 알킬에 의해 임의로 치환될 수 있다. 바람직한 Z 그룹은 에틸과 같은 C_{1-3} 알킬에 의해 임의로 치환된 에틸렌을 포함한다.

화학식에서, 알킬, 알케닐 및 알킬닐은 각각 달리 구체화하지 않는한, 환형이거나 직쇄 또는 측쇄의 비환

형체일 수 있다. 예시적인 사이클릭 그룹은 사이클로헥실, 이소보르닐, 노르보르닐, 아다만틸 등을 포함한다. 화학식 1의 적합한 헤테로사이클릭 L 그룹은 상기 반응식 2 및 3에서 언급된 티오노르보르닐 및 옥소노르보르닐과 같은 환원으로서 N, O 또는 S원자, 특히 O 또는 S원자를 함유하는 이소보르닐, 노르보르닐, 아다만틸 등을 포함한다. 본 발명의 특정한 바람직한 양태에서, 본 발명의 중합체는 일반적으로 탄소수 5 내지 약 20의 지환족 그룹을 필수적으로 함유하는 산-불안정 그룹(상기 정의된 화학식 1과 관련하여 L 포함)을 포함하는 화합물을 포함하나, 단 아다만틸, 노르보르닐, 사이클로헥실 및/또는 트리사이클릭[5.2.1.0] 데칸 스켈톤을 제외한다.

본 발명의 중합체는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 적합한 방법은 자유 라디칼 중합, 예를 들면 상기 거론된 바와 같은 다양한 단위를 제공하기 위해 라디칼 개시제의 존재하에 불활성 대기(예: N_2 또는 아르곤)하에서 약 50°C 이상과 같은 승압에서의 다수의 단량체 반응에 의한 것으로, 반응 온도는 사용된 특정 시약의 반응도 및 반응 용매(용매가 사용된 경우)의 비등점에 따라 다양할 수 있다. 예를 들면, 이소보르닐 에스테르 중합체의 합성에 대해, 이소보르닐 메트아크릴레이트 또는 이소보르닐 아크릴레이트는 자유 라디칼 조건하, 예를 들면 2,2'-아조비스이소부티로니트릴과 같은 자유 라디칼 개시제의 존재하에 이소프로판올을 환류시켜 중합될 수 있다. 2,2,1-브릿지화 시스템의 에스테르를 함유하는 중합체의 합성에 대해, 중합에 적합한 단량체는 (1-옥시비사이클로 2,2,1 헵타닐)-4-메트아크릴레이트 및 (7-티아비사이클로 2,2,1 헵타닐)2-메트아크릴레이트를 포함한다. 부가적인 단량체(예를 들면, 지환족 그룹을 함유하는 단량체, 니트릴 그룹을 함유하는 단량체, 또는 t-부틸과 같은 기타 산 불안정 그룹 또는 기타 알킬 아크릴레이트 단위를 함유하는 단량체)를 공중합시켜 목적하는 중합체를 수득할 수 있다. 이러한 기타 단량체는, 예를 들면 임의로 치환된 비닐아다만탄, 비닐이소보르닐, 비닐노르보르닐, 이소보르닐메트아크릴레이트, 아다만틸메트아크릴레이트, 옥소사이클로헥실 메트아크릴레이트, 메트아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메트아크릴레이트, 메트아크릴산, 무수이타콘산 등을 포함한다.

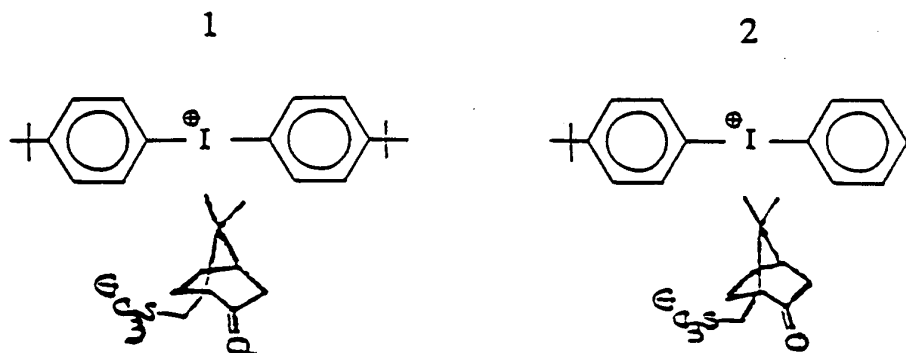
특정한 시스템에 대한 자유 라디칼 중합을 수행하기에 적합한 반응 온도는 본원을 기준으로 하여 당해 기술 분야의 숙련인들에 의해 경험적으로 신속하게 측정될 수 있다. 필요할 경우, 반응 용매를 사용할 수 있다. 적합한 용매는 아세톤과 같은 케톤, 프로판올 및 부탄올과 같은 알콜, 벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 용매 및 테트라하이드로푸란과 같은 에테르를 포함한다. 디메틸설폭사이드 및 디메틸포름아미드가 또한 적합하다. 중합 반응이 또한 적절히 수행될 수 있다. 다양한 자유 라디칼 개시제를 사용하여 본 발명의 중합체를 제조할 수 있다. 예를 들면, 아조 화합물은 2,2'-아조비스-2,4-디메틸-펜탄니트릴, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 및 1,1'-아조비스(사이클로헥산카보니트릴)과 같이 사용될 수 있다. 과산화물, 과산에스테르, 과산 및 과황산을 또한 사용할 수 있다. 예증적인 조건에 따르는 실시예를 참조한다.

바람직하게는 본 발명의 중합체는 약 3 이하의 분자량 분포(Mw/Mn), 보다 바람직하게는 약 2 이하의 분자량 분포를 갖는, 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000 내지 약 100,000, 보다 바람직하게는 약 2,000 내지 약 30,000일 수 있다. 본 발명의 중합체의 분자량(Mw이거나 Mn)은 적합하게는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다.

상기 거론된 바와 같이, 본 발명의 중합체는 화학적으로 중폭된 포지티브 내식막에서 수지 결합제 성분으로서 매우 유용하다. 본 발명의 감광성내식막은 일반적으로 광활성 성분, 및 상기 중합체를 함유하는 수지 결합제 성분을 포함한다.

수지 결합제 성분은 내식막의 코팅층을 알칼리성 현상액으로 현상하기에 충분한 양으로 사용될 수 있다.

본 발명의 내식막 조성물은 또한 활성 방사선에 노출시 내식막의 코팅층에 잠상을 생성하기에 충분한 양으로 적합하게 사용되는 광산 발생제(즉, 'PAG')를 포함한다. 통상적으로, 설포네이트 화합물, 특히 설포네이트 염이 바람직한 PAGs이다. 특히 구체적으로 바람직한 2가지 시약은 하기 PAGS 1 및 2이다:



이러한 설포네이트 화합물을 유럽 특허원 제96118111.2호(공개 번호 제0783136호)에 기술된 바와 같이 제조할 수 있다. 간략하게는, PAG 1은 요오드화칼륨, t-부틸벤젠 및 무수아세트산을 빙욕 냉각시키면서 혼합물에 적가된 황산과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이어서 반응 혼합물을 실온에서 약 22시간 동안 교반하고, 물을 약 5 내지 10°C로 냉각시키면서 첨가한 다음 핵산으로 세정한다. 이어서 디알릴요오드늄 하이드로겐설포네이트 수용액을 5 내지 10°C로 냉각시킨 다음 (+/-)-10-캄포설포산을 첨가하고 수산화암모늄으로 중화시킨다. 상기 설포네이트 PAG 2를 동일한 절차에 의해 제조할 수 있으나, 단 거의 동물의 t-부틸 벤젠 및 벤젠을 일단계에서 무수아세트산 및 KIO_3 와 함께 반복시킨다.

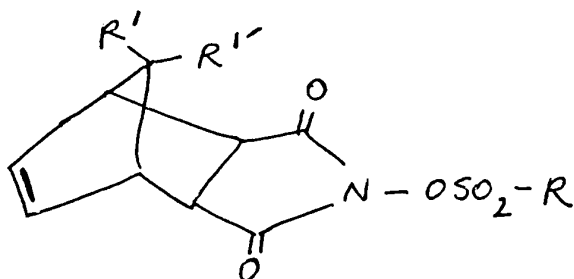
또한 상기 캄포설포네이트 그룹보다는 기타 카운터 음이온과 착화된 상기 2가지 요오드늄 화합물이 바람직하다. 특히, 바람직한 카운터 음이온은 화학식 RSO_3^- 의 화합물을 포함하는데, 여기서 R은 아다만탄, 알킬(예: C_{1-12} 알킬) 및 퍼플루오로(C_{1-12} 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬, 특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플

루오로노닐설포네이트 등의 퍼플루오로 카운터 음이온이다.

기타 적합한 설포네이트 PAGs는 설포화 에스테르 및 설포닐옥시 케톤을 포함한다. 벤조인 토실레이트, t-부틸페닐 α -(p-톨루엔설포닐옥시)-아세테이트 및 t-부틸 α -(p-톨루엔설포닐옥시)-아세테이트를 포함하여, 적합한 설포네이트 PAGs에 대한 기술로 문헌[*J. of Photopolymer Science and Technology*, 4(3):337-340(1991)]을 참조한다. 바람직한 설포네이트 PAGs는 또한 미국 특허 제5,344,742호(Sinta 등)에 기술되어 있다.

또한 바람직한 PAGs는 하기 화학식 2의 화합물과 같은 이미도설포네이트를 포함한다.

화학식 2



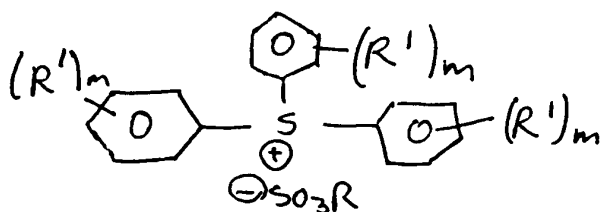
상기식에서,

R^1 및 R^1 은 각각 서로 독립적으로 수소 또는 C_{1-12} 알킬, 보다 바람직하게는 수소 또는 메틸이고,

R은 상기 정의한 바와 같이 캄포어, 아다만탄, 알킬(예: C_{1-12} 알킬) 및 퍼플루오로(C_{1-12} 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬, 특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노닐설포네이트 등의 퍼플루오로 반대 음이온이다.

또한 본 발명의 감광성내식막에 사용하기에 바람직한 PAGs는 하기 화학식 3의 화합물을 포함한 트리페닐설포늄염이다.

화학식 3



상기식에서,

R^1 은 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-12} 알킬이고,

m은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, 바람직하게는 m은 0, 1 또는 2이고,

R은 상기 정의한 바와 같이 캄포어, 아다만탄, 알킬(예: C_{1-12} 알킬) 및 퍼플루오로(C_{1-12} 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬, 특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노닐설포네이트 등의 퍼플루오로 카운터 음이온이다.

기타 공지된 PAGs는 또한 본 발명의 내식막에 사용될 수 있다.

바람직한 임의의 첨가제는 첨가된 염기, 특히 수산화테트라부틸암모늄(TBAH) 또는 TBAH의 락테이트염으로, 이는 현상된 내식막 릴리프 이미지의 해상도를 강화시킬 수 있다. 첨가된 염기는 적당하게는 광활성 성분(PAG)과 관련하여 상대적으로 소량, 예를 들면 약 0.01 내지 5중량%로 사용된다.

본 발명의 감광성내식막은 또한 항광조제, 가소제, 속도 강화제 등과 같은 임의의 기타 물질을 함유할 수 있다. 이러한 임의의 첨가제는 전형적으로 예를 들어 내식막의 건조 성분의 총중량의 약 5 내지 30중량%의 양과 같이 상대적으로 고농도로 존재할 수 있는 충전제 및 염료를 제외한 감광성내식막 조성물에 보다 저농도로 존재할 수 있다.

본 발명의 조성물은 당해 기술 분야의 숙련인들에 의해 신속하게 제조될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 감광성내식막 조성물은 감광성내식막 성분을, 예를 들면 에틸 락테이트; 2-메톡시에틸 에테르(디글림), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르와 같

은 글리콜 에테르; 및 3-에톡시 에틸 프로피오네이트와 같은 적합한 용매에 용해시킴으로써 제조될 수 있다. 전형적으로, 조성물의 고체 함량은 감광성내식막 조성물의 총중량의 약 5 내지 35중량%로 다양하다. 수지 결합제 및 PAG 성분은 막 코팅층 및 우수한 질의 잠복성 릴리프 이미지의 형성을 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 내식막 성분의 예증적인 바람직한 양에 대한 하기 실시예를 참조하길 바란다.

본 발명의 조성물은 통상적으로 공지된 공정에 따라 사용된다. 본 발명의 액체 코팅 조성물은 방사, 침지, 회전식 코팅 또는 기타 통상적인 코팅 기술에 의한 것과 같이 기판에 적용된다. 방사 코팅시, 코팅 용액의 고체 함량은 특정 방사 사용 장치, 용액의 점성, 회전기의 속도 및 방사에 허용되는 시간을 기준으로 하여 목적하는 막 두께를 제공하도록 조정될 수 있다.

본 발명의 내식막 조성물을 적합하게는 감광성내식막으로 코팅됨을 포함하는 방법에 통상적으로 사용되는 기판에 적용한다. 예를 들면, 조성물은 마이크로프로세서 및 기타 집적회로 부품의 제조를 위한 규소 또는 이산화규소 웨이퍼상에 적용될 수 있다. 산화알루미늄-알루미늄, 갈륨 아세나이드, 세라믹, 석영 또는 구리 기판을 또한 사용할 수 있다. 액정 디스플레이 및 기타 평판 디스플레이 적용물에 사용되는 기판은 또한 적합하게는 예를 들어 유리 기판, 이동 주석 산화물 코팅된 기판 등을 사용할 수 있다.

감광성내식막을 표면에 코팅시킨 다음, 용매를 제거하기 위해 바람직하게는 감광성내식막 코팅의 점착성이 소실될 때까지 가열하여 건조시킨다. 이후에, 통상적인 방법으로 차폐물을 통해 영상화시킨다. 노출은 내식막 코팅층에 패턴화된 이미지를 형성시키기 위해 감광성내식막 시스템의 광활성 성분을 효과적으로 활성화시키기 위해 충분하고, 보다 구체적으로 노출 에너지는 노출 기구 및 감광성내식막 조성물의 성분에 따라 전형적으로 약 1 내지 300mJ/cm²이다.

본 발명의 내식막 조성물의 코팅층은 바람직하게는 낮은 자외선 범위, 즉 350nm 이하, 보다 전형적으로 약 300nm 이하, 전형적으로 약 150 내지 300 또는 450nm 범위의 노출 파장에 의해 광활성화된다. 특히 바람직한 노출 파장은 약 248nm이다. 상기 거론된 바와 같이, 본 발명의 중합체는 또한 193nm와 같은 약 200nm 이하의 파장에서 영상화된 내식막에 유용할 수 있다.

노출 후에, 조성물의 막층을 바람직하게는 약 70℃ 내지 약 160℃의 온도 범위에서 굽는다. 이후에, 필름을 현상시킨다. 노출된 내식막 필름은 극성 현상제, 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 나트륨 실리케이트, 나트륨 메타실리케이트; 테트라-알킬 수산화암모늄 용액과 같은 4급 수산화암모늄 용액; 에틸 아민, n-프로필 아민, 디에틸 아민, 디-n-프로필 아민, 트리에틸 아민 또는 메틸디에틸 아민과 같은 다양한 아민 용액; 디에탄올 아민 또는 트리에탄올 아민과 같은 알콜아민; 피롤, 피리딘 등과 같은 사이클릭 아민에 의해 예시되는 무기 알칼리와 같은 수성계 현상제를 사용함으로써 포지티브로 작용할 수 있다. 통상적으로, 현상은 당해 기술 분야에 확인된 공정에 따른다.

감광성내식막 코팅을 기판에 현상시킨 후, 현상된 기판을 내식막이 부재하는 부분, 예를 들면 당해 기술 분야에 공지된 공정에 따라 내식막이 부재하는 화학적 에칭 또는 플레이팅 기판 부분에 선택적으로 처리할 수 있다. 마이크로전자 기판의 제조, 예를 들면 이산화규소 웨이퍼의 제조에 적합한 부식제는 기체 부식제, 예를 들면 플라스마 스트림으로 적용되는 CF₄ 또는 CF₄/CHF₃ 부식제와 같은 염소 또는 불소계 부식제를 포함한다. 이러한 처리 후, 내식막을 공지된 박리 공정을 사용하여 처리된 기판으로부터 제거할 수 있다.

본원에 언급된 모든 문서는 본원에 참조로 충분히 도입되어 있다. 하기 비제한적인 실시예는 본 발명의 예증이다.

실시예 1: 중합체 합성

500mL 3구 환저 플라스크를 테트라하이드로푸란 150g과 함께 하기 표 1에 기술된 바와 같은 단량체로 충전시키고 등압 적가 깔때기, 냉각수화 환류 응축기 및 적가 깔때기와 플라스크상의 고무 섀타로 장착시킨다. 환류 응축기의 상부에 오일 발포제를 장착시켜 공기의 역류를 방지한다. 충전된 단량체를 용액을 통해 15분 동안 무수 질소를 발포시킴으로써 퍼징시킨다. 적가 깔때기를 테트라하이드로푸란 100g 및 (17mmol) 펜타니트릴 4.2g, 2,4-디메틸, 2,2'-아조비스 개시제로 충전시키고 상기과 같이 무수 질소로 퍼징시킨다. 일단 질소 퍼징을 수행한 후에 단량체 혼합물을 환류로 가열시켜 개시제 용액을 20분에 걸쳐 서서히 첨가한다. 전 용액을 환류에서 14시간 동안 정치시킨다. 제조된 중합체 용액을 헥산에 침전시키고 고 표준 방법에 따라 건조시킨다.

[표 1]

단량체	충전량(g)	충전 몰수
이소보르닐 메트아크릴레이트	40	0.18
엑소(7-티아비사이클로 2,2,1 헵타닐)2-메트아크릴레이트	30	0.15
무수 이타콘산	15	0.13
메트아크릴산	5	0.06
메트아크릴로니트릴	10	0.15

실시예 2: 중합체 합성

동일한 반응을 실시예 1에서와 같이 수행하나, 단 하기 표 2에 제시된 단량체 전하는 예외다.

[표 2]

단량체	충전량(g)	충전 몰수
이소보르닐 메트아크릴레이트	40	0.18
엔도(1-옥시비사이클로 2,2,1 헵타닐)4-메트아크릴레이트	30	0.16
무수 이타콘산	15	0.13
메트아크릴산	5	0.06
메트아크릴로니트릴	10	0.15

실시에 3: 감광성내식막의 제조 및 처리

본 발명의 감광성내식막 조성물을 하기 성분을 내식막 조성물의 총중량을 기준으로한 중량%로 표현된 양으로 혼합하여 제조한다.

내식막 성분 양(중량%)

수지 결합제	15
광산 발생제	4
에틸 락테이트	81

수지 결합제는 상기 실시예 1에서 형성된 공중합체이고 광산 발생제는 디-(4-t-부틸페닐)요오드늄(+/-)-10-캄포어 설포네이트(상기 PAG 1)이다.

감광성내식막 조성물은 HMDS 증기 프라이밍된 4인치의 노출된 규소 웨이퍼로 회전코팅하고 120℃에서 60초 동안 진공 온판을 통해 약하게 굽는다. 내식막 코팅층을 193nm에서 광마스크를 통해 노출시킨 다음, 규소 웨이퍼를 약 110℃에서 노출후 굽는다(PEB). 웨이퍼를 0.26N 수산화테트라메틸암모늄 수용액으로 처리하여 릴리프 이미지를 수득한다.

본 발명에 대한 상기 기술은 단지 이의 예증일 뿐이고, 하기 특허청구범위에 제시된 바와 같은 본 발명의 속성 또는 범주를 벗어나지 않으면서 변형 또는 개질시킬 수 있는 것으로 사료된다.

발명의 효과

본 발명에 따른 신규 감광성내식막 조성물, 특히 포지티브 내식막 조성물은 단파장, 구체적으로 193nm와 같은 200nm 이하의 파장에서 효과적으로 영상화될 수 있다. 특히 화학적으로 증폭된 신규 포지티브 감광성내식막 조성물은 보다 약한 광산을 제조하는 광산 발생제를 사용하고 상대적으로 낮은 PEB 온도로 활성화될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

광산(photoacid) 발생제 화합물, 및 실질적으로 방향족 그룹을 함유하지 않고, 임의로 치환된 이소보르닐 그룹, 임의로 치환된 펜킬, 임의로 치환된 피네닐, 임의로 치환된 3,2,0 브릿지화-시스템, 임의로 치환된 2,2,1-브릿지화 시스템, 임의로 치환된 헤테로지환족 그룹, 3 또는 4개의 환 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 사이클로알킬 그룹 또는 임의로 치환된 알케닐 그룹을 함유하는 펜던트(pendant) 산-불안정 그룹을 함유하는 중합체를 포함하는 포지티브-작용 감광성내식막 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 산-불안정 그룹이 임의로 치환된 이소보르닐 그룹을 포함하는 감광성내식막 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 산-불안정 그룹이, 광발생화 산과 반응시 분해되어 안정화된 비편재 양이온성 중간체를 형성하게 되는 임의로 치환된 헤테로지환족 그룹을 포함하는 감광성내식막 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 산-불안정 그룹이 3 또는 4개의 환 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 사이클로알킬 그룹을 포함하는 감광성내식막 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 산-불안정 그룹이 임의로 치환된 알케닐 그룹을 포함하는 감광성내식막 조성물.

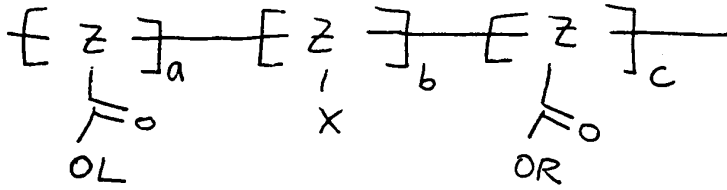
청구항 6

제5항에 있어서, 알케닐 그룹이 화학식 $-(CH_2)_1$ 또는 $2-CH=CH_2$ 의 화합물이고 유용한 위치에서 임의로 치환될 수 있는 감광성내식막 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 중합체가 화학식 1에 상응하는 반복 단위를 포함하는 감광성내식막 조성물.

화학식 1



상기식에서,

L은 임의로 치환된 이소보르닐 그룹, 임의로 치환된 펜킬, 임의로 치환된 피네닐, 임의로 치환된 3,2,0 브릿지화-시스템, 임의로 치환된 2,2,1-브릿지화 시스템, 임의로 치환된 헤테로지환족 그룹, 3 또는 4개의 환 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 사이클로알킬 그룹 또는 임의로 치환된 알케닐 그룹이고,

X는 니트릴, 임의로 치환된 지환족 그룹, 임의로 치환된 헤테로지환족 그룹, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐 또는 임의로 치환된 알키닐이고,

R은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 알카노일, 또는 1 내지 3개의 환 원자를 갖고 1 내지 약 3개의 헤테로 원자를 갖는 임의로 치환되거나 비치환된 헤테로사이클릭 그룹이고,

Z는 중합체 단위간의 브릿지 그룹이고,

a, b 및 c는 개별적인 중합체 단위의 몰%이다.

청구항 8

광산 발생제 화합물, 및 실질적으로 방향족 그룹을 함유하지 않으며 화학식 $-C(=O)O$ 아다만틸, $-C(=O)O$ 노르보르닐 또는 $-C(=O)O$ 사이클로헥실의 펜던트 중합체 잔기에 의해 제공되는 분자내 인접보조(anchorimeric assistance) A값보다 큰 분자내 인접보조 A값을 갖는 펜던트 산-불안정 그룹을 함유하는 중합체를 포함하는 포지티브-작용 감광성내식막 조성물.

청구항 9

a) 제1항에 따른 감광성내식막 조성물의 코팅층을 기판에 적용시키고,

b) 감광성내식막 코팅층을 노출 및 현상시켜 포지티브 톤의 릴리프 이미지를 수득함을 포함하는, 포지티브 감광성내식막 릴리프 이미지의 형성 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 감광성내식막 코팅층을 약 250nm 이하의 파장인 방사선으로 노출시키는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 감광성내식막 코팅층을 약 200nm 이하의 파장인 방사선으로 노출시키는 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 감광성내식막을 약 248nm 또는 193nm의 파장인 방사선으로 노출시키는 방법.

청구항 13

a) 제8항에 따른 감광성내식막 조성물의 코팅층을 기판에 적용시키고,

b) 감광성내식막 코팅층을 노출 및 현상시켜 포지티브 톤의 릴리프 이미지를 수득함을 포함하는, 포지티브 감광성내식막 릴리프 이미지의 형성 방법.

청구항 14

제1항에 따른 감광성내식막 조성물이 코팅된 기판을 포함하는 제조품.

청구항 15

제14항에 있어서, 기판이 마이크로전자 웨이퍼 또는 평판 디스플레이 기판인 제조품.

청구항 16

제8항에 따른 감광성내식막 조성물이 코팅된 기판을 포함하는 제조품.

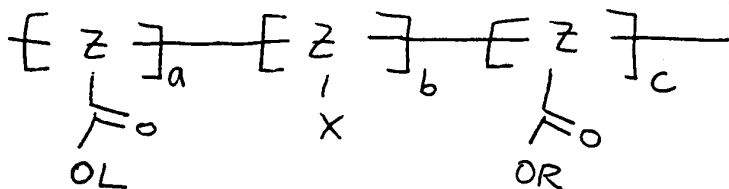
청구항 17

제16항에 있어서, 기판이 마이크로전자 웨이퍼 또는 평판 디스플레이 기판인 제조품.

청구항 18

하기 화학식 1에 상응하는 반복 단위를 포함하는 중합체.

화학식 1



상기식에서,

L은 임의로 치환된 이소보르닐 그룹, 임의로 치환된 펜틸, 임의로 치환된 피네닐, 임의로 치환된 3,2,0 브릿지화-시스템, 임의로 치환된 2,2,1-브릿지화 시스템, 임의로 치환된 헤테로지환족 그룹, 3 또는 4개의 환 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 사이클로알킬 그룹 또는 임의로 치환된 알케닐 그룹이고,

X는 니트릴, 임의로 치환된 지환족 그룹, 임의로 치환된 헤테로지환족 그룹, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐 또는 임의로 치환된 알키닐이고,

R은 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 알카노일, 또는 1 내지 3개의 환 원자를 갖고 1 내지 약 3개의 헤테로 원자를 갖는 임의로 치환된 헤테로사이클릭 그룹이고,

Z는 중합체 단위간의 브릿지 그룹이고,

a, b 및 c는 개별적인 중합체 단위의 몰%이다.