



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0086013
(43) 공개일자 2017년07월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/0048 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0090913(분할)
- (22) 출원일자 2017년07월18일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2009-0112093
원출원일자 2009년11월19일
심사청구일자 2014년11월19일
- (30) 우선권주장
61/199,660 2008년11월19일 미국(US)

- (71) 출원인
롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
- (72) 발명자
왕 더옌
미국 매사추세츠주 01749 허드슨 로렐 드라이브 68
쉬 청-바이
미국 매사추세츠주 01772 사우스보로 데이비스 로드 7
바클레이 조지 지.
미국 매사추세츠주 01522 체퍼슨 메인 스트리트 1566
- (74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 성분을 포함하는 조성물 및 포토리소그래피 공정**

(57) 요약

침지 리소그래피에 유용한 신규 포토레지스트 조성물이 제공된다. 본 발명의 바람직한 포토레지스트 조성물은 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 가지는 하나 이상의 물질을 포함한다. 본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 침지 리소그래피 처리동안 레지스트층과 접촉하는 침지 유체로 레지스트 물질이 침출하는 것을 감소시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/0046 (2013.01)

G03F 7/0382 (2013.01)

G03F 7/0392 (2013.01)

G03F 7/202 (2013.01)

G03F 7/2041 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) (i) 하나 이상의 수지,
- (ii) 광활성 성분 및
- (iii) 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유하는 하나 이상의 물질을 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판위에 도포하고,
- (b) 포토레지스트층을 포토레지스트 조성물의 활성화 조사선에 침지 노광시킴을 포함하는, 포토레지스트 조성물의 처리방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유하는 하나 이상의 물질이 하나 이상의 수지와 실질적으로 비혼합성인 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 하나 이상의 실질적으로 비혼합성인 물질이 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유한 수지를 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 하나 이상의 실질적으로 비혼합성인 수지가 헤테로-치환된 다환 카보사이클릭 아릴 그룹을 포함하는 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 하나 이상의 실질적으로 비혼합성인 수지가 하이드록실 나프틸 그룹을 포함하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 5 항중 어느 한항에 있어서, 하나 이상의 실질적으로 비혼합성인 물질이 하나 이상의 불소 그룹 또는 불소-치환 그룹을 포함하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 6 항중 어느 한항에 있어서, 하나 이상의 실질적으로 비혼합성인 물질이 수성 염기 용해 그룹 및/또는 하나 이상의 광산 불안정성 그룹을 포함하는 방법.

청구항 8

- (a) (i) 하나 이상의 수지,
- (ii) 광활성 성분 및
- (iii) 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유하는 하나 이상의 물질을 포함하는 포토레지스트 조성물을 기판위에 도포하고,
- (b) 포토레지스트층을 포토레지스트 조성물의 활성화 조사선에 침지 노광시킴을 포함하는, 포토레지스트 조성물의 처리방법.

청구항 9

- (i) 하나 이상의 수지,

(ii) 광활성 성분 및

(iii) 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유하는 하나 이상의 물질을 포함하는 포토레지스트 조성물의 코팅층이 기관위에 존재하는 코팅 기관 시스템.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 침지 리소그래피 유체가 포토레지스트 코팅층의 상면과 접촉하고/하거나, 시스템이 침지 포토리소그래피 노광 장비를 추가로 포함하는 시스템.

청구항 11

(i) 하나 이상의 수지,

(ii) 광활성 성분 및

(iii) 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유하고 하나 이상의 수지와 실질적으로 비혼합성이며 이와 상이한 하나 이상의 물질

을 포함하는 포토레지스트 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 침지 리소그래피 공정(immersion lithography processes)에 특히 유용한 신규 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 바람직한 포토레지스트 조성물은 헤테로 환 치환된(특히 하이드록실 또는 티오에 의해) 카보사이클릭 아릴 단위를 가지는 하나 이상의 물질을 포함한다. 바람직하게, 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 가지는 하나 이상의 물질은 레지스트의 수지 성분과 실질적으로 비혼합성이다. 본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 알칼리 수용액으로 현상 후에 결함 감소를 나타낼 수 있다.

배경 기술

[0002] 포토레지스트는 기관에 이미지를 전사하기 위해 사용되는 감광성 필름이다. 포토레지스트의 코팅층을 기관상에 형성한 다음, 포토레지스트층을 포토마스크 (photomask)를 통해 활성화 조사(activating radiation)원에 노광시킨다. 포토마스크는 활성화 조사선에 불투명한 영역 및 활성화 조사선에 투명한 다른 영역을 갖는다. 활성화 조사선에 노광되면 포토레지스트 코팅에서 광유도에 의한 화학적 변형이 일어나며 이로 인해 포토마스크 패턴이 포토레지스트 코팅 기관으로 전사된다. 노광후, 포토레지스트를 현상하여 기관의 선택적 처리를 가능케 하는 릴리프(relief) 이미지를 제공한다[참조: 미국 공개특허공보 제2006/0246373호 및 미국 특허 제7,244,542호].

[0003] 반도체 산업은 IC 장치의 복잡성이 평균 2년마다 두 배가 된다고 말한 무어의 법칙(Moore's Law)에 따라 성장하고 있다. 이것은 피쳐(feature) 크기가 점점 감소하고 있는 패턴 및 구조를 리소그래피적으로 전사시킬 것을 필요로 한다.

[0004] 현재 이용가능한 포토레지스트는 많은 응용에 적합하지만, 현재의 레지스트는 또한, 특히 고해상 서브-0.25 미크론 및 심지어 서브-0.1 미크론 피쳐의 형성과 같은 고성능 응용에서 상당한 결점을 나타낼 수 있기도 하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 신규한 포토레지스트 조성물 및 공정을 제공한다. 포토레지스트 조성물은 헤테로 환 치환된 다환 카보사이클릭 아릴 그룹, 예컨대 하이드록실 나프틸 그룹을 포함한 헤테로 환 치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유하는 하나 이상의 단위를 포함하는 물질을 포함한다.

과제의 해결 수단

[0006] 특히, 본 발명의 바람직한 포토레지스트는

[0007] (i) 하나 이상의 수지,

- [0008] (ii) 적절하게는 하나 이상의 광산 발생 화합물을 포함할 수 있는 광활성 성분 및
- [0009] (iii) 헤테로 환 치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유하는 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0010] 바람직하게, 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 포함하는 하나 이상의 물질은 레지스트의 하나 이상의 수지와 실질적으로 비혼합성이다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명에 따라 침지 리소그래피에 유용한 신규 포토레지스트 조성물이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 특히 바람직한 물질은 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹(들) 이외의 작용기를 포함할 수 있는 수지이며, 예를 들면, 이러한 바람직한 수지는 광산 불안정성 그룹, 및 플루오로 알콜, 예컨대 $-C(OH)(CF_3)_2$ 를 포함한 불소화 그룹을 포함할 수 있다. 중합된 아크릴레이트 그룹(광산 불안정성 부분 및/또는 불소화 부분을 포함하는 아크릴레이트 그룹 포함)을 포함하는 수지도 바람직하다.
- [0013] 특히 바람직한 본 발명의 포토레지스트는 포토레지스트 조성물로부터 형성된 레지스트 릴리프 이미지와 관련된 결함을 감소시킬 수 있다. 특정 측면에 있어서, 형성된 레지스트 릴리프 이미지의 라인 간 마이크로브릿징(micro-bridging)은 최소화되거나 일어나지 않을 수 있다.
- [0014] 본 원 명세서에 기술된 바와 같이, 하나 이상의 포토레지스트 수지와 실질적으로 비혼합성인 하나 이상의 물질은 포토레지스트에 첨가된 임의 물질일 수 있으며, 이에 의해, 수성 알칼리 현상 시에 결함이 감소될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 적합한 실질적으로 비혼합성인 물질로는 헤테로 환 치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 함유한 것 이외에도 규소 및/불소 치환을 포함하는 조성물을 들 수 있다.
- [0016] 화학증폭형 포토레지스트의 수지 성분에 사용되는 본 원 명세서에 기재된 그룹을 포함하여, 광산 불안정성 그룹, 예컨대 광산 불안정성 에스테르 그룹 또는 아세탈 그룹을 포함하는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 갖는 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)도 바람직하다.
- [0017] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 바람직한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 갖는 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)은 또한 포토레지스트 조성물을 제제화하는데 사용된 것과 동일한 유기 용매(들)에 용해될 것이다
- [0018] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 특히 바람직한 실질적으로 비혼합성인 물질은 또한 포토레지스트의 수지 성분의 하나 이상의 수지보다 표면 에너지가 낮고/낮거나 유체역학적 용적이 작을 것이다. 낮은 표면 에너지는 적용된 포토레지스트 코팅층의 상층 또는 상부으로의 실질적으로 비혼합성인 물질의 이동 또는 분리를 촉진시킬 수 있다. 게다가, 적용된 포토레지스트 코팅층의 상부 영역으로의 하나 이상의 실질적으로 비혼합성인 물질의 효과적인 이동(보다 높은 확산 계수)을 촉진시킬 수 있기 때문에, 상대적으로 작거나 높은 유체역학적 용적도 바람직할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 바람직한 실질적으로 비혼합성인 물질은 또한 포토레지스트 현상액 조성물(예를 들면, 0.26N 알칼리성 수용액, 예컨대 0.26N 테트라메틸수산화암모늄(TMAH) 수성 현상액)에 용해될 수 있을 것이다. 따라서, 상술한 광산 불안정성 그룹 이외에도, 다른 염기 수용액 용해 그룹, 예컨대 하이드록실, 플루오로알콜(예를 들면, $-CH(CF_3)_2$), 카복시 등이 실질적으로 비혼합성 물질에 포함될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 바람직한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 갖는 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)은 또한 $RS(=O)(X)NR'_2$ (여기서, R은 비수소 치환체, 특히 $-OH(-SO_3H)$ 를 제거하도록)이다)와 같은 그룹을 포함한 임의로 치환된 설포아미드 그룹, 임의로 치환된 C_{1-20} 알킬, 및 전자를 끄는 그룹, 예컨대 할로젠, 특히 플루오로 또는 할로 알킬, 예컨대 플루오로알킬, 예를 들면, F_3C- 를 포함할 수 있다. 화학식 $RS(=O)(X)NR'_2$ (여기서, X는 스페이서(예를 들면, 화학 결합 또는 1 내지 8개의 탄소 결합)이고, 각 R'은 독립적으로 상기 R에 대하여 정의된 그룹을 포함한 수소 또는 비수소 치환체, 예컨대 임의로 치환된 C_{1-20} 알킬이다. 이러한 설포아미드 그룹은 적절히 알킬 결합(예를 들면, C_{1-12} 알킬), 중합 아크릴레이트 그룹 또는 다른 부분에 존재할 수 있다.

- [0021] 따라서, 본 원 명세서에서 언급한 "설폰아미드"는 설포노(SO_2) 부분이 질소에 직접 결합되고(예를 들면, 식 $\text{RS}(=\text{O})(\text{X})\text{NR}'_2$ 에서 X는 화학 결합이다), 설포노(SO_2) 부분이 설폰아미드 그룹의 질소로부터 1개, 2개, 또는 3개 이상의 원자(예컨대, 탄소 원자, 예를 들면, 식 $\text{RS}(=\text{O})(\text{X})\text{NR}'_2$ 에서 X는 $(-\text{CH}_2-)_{1-3}$ 이다)에 의해 간격을 두고 있는 경우를 포함하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0022] 본 발명의 특정 측면에 있어서, 설포노(SO_2) 부분이 설폰아미드 부분의 최인접 질소로부터 1개, 2개 또는 3개 이상의 원자에 의해 간격을 두고 있는 설폰아미드 그룹(들)을 포함하는 물질을 포함하는 포토레지스트 조성물이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 바람직한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 갖는 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)은 또한 예컨대, 알킬 그룹에 존재할 수 있는 카복시($-\text{COOH}$) 그룹, 예를 들면 $(-\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (여기서, n은 적절히 1 내지 20이다), 또는 예컨대, 아크릴산 또는 메타크릴산의 중합 또는 그룹 $(\text{CH}_3)_n(\text{CH}_m=\text{CH}_2)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{COOH}$ (여기서, n은 0 또는 1이고, m은 2 또는 3이며, p는 1 내지 12의 정수이다)에 의해 주어질 수 있는 중합 산 아크릴레이트 그룹을 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 적절한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 갖는 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)은 또한 입자 형태일 수 있다. 이러한 입자는 불연속 입자의 형태, 즉 분리 및 상이한 중합체 입자로서 중합되는 중합체를 포함할 수 있다. 이러한 중합체 입자는 전형적으로 선상 또는 래더 중합체, 예컨대 선상 또는 래더 실리콘 중합체와 상이한 하나 이상의 특성을 갖는다. 예를 들면, 이러한 중합체 입자는 규정 사이즈 및 저분자량 분포를 가질 수 있다. 특히, 바람직한 측면에서, 다수의 중합체 입자는 평균 입경(치수)이 약 5 내지 3000 Å, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 2000 Å, 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 1000 Å, 더욱 더 바람직하게는 약 10 내지 약 500 Å, 보다 더욱 바람직하게는 10 내지 50 또는 200 Å으로 본 발명의 포토레지스트에 사용될 수 있다. 다수의 용도를 위해서, 특히 바람직한 입자는 평균 입경이 약 200 미만 또는 100 Å이다.
- [0025] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 적절한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 갖는 추가의 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)은 실세스퀴옥산 물질, SiO_2 그룹을 갖는 물질 등을 포함하여, Si 함량을 가질 수 있다. 바람직한 구조를 함유하는 실질적으로 비혼합성인 물질은 또한 다면체 올리고머 실세스퀴옥산을 포함한다.
- [0026] 본 발명의 리소그래피 시스템의 바람직한 이미지화 파장은 248 nm와 같은 300 nm 미만의 파장 및 193 nm와 같은 200 nm 미만의 파장을 포함한다. 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 갖는 하나 이상의 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음) 이외에도, 특히 바람직한 본 발명의 포토레지스트는 광활성 성분(예를 들면, 하나 이상의 광산 발생 화합물), 및 하기 중에서 선택되는 하나 이상의 수지(수지는 하나 이상의 실질적으로 비혼합성 물질과 상이함)를 포함할 수 있다:
- [0027] 1) 특히 248 nm에서의 이미지화에 적합한 화학중폭형 포지티브 레지스트를 제공할 수 있는 산 불안정성 그룹을 포함하는 페놀 수지. 이러한 종류의 특히 바람직한 수지에는 다음 성분들이 포함된다: i) 비닐 페놀 및 알킬 아크릴레이트 중합 단위를 포함하는 중합체로서, 이때 중합된 알킬 아크릴레이트 단위는 광산의 존재하에 탈블록킹(deblocking) 반응을 거칠 수 있다. 광산-유도된 탈블록킹 반응을 거칠 수 있는 예시적인 알킬 아크릴레이트로는 t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 메틸아다만틸 아크릴레이트, 메틸 아다만틸 메타크릴레이트 및 본 원 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제6,042,997호 및 제5,492,793호에 있는 개시된 중합체와 같이, 광산-유도된 반응을 거칠 수 있는 다른 비사이클릭 알킬 및 알리사이클릭 아크릴레이트를 들 수 있다; ii) 본 원 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제6,042,997호에 개시된 중합체와 같이, 비닐 페놀, 하이드록시 또는 카복시 환 치환체를 포함하지 않는 임의로 치환된 비닐 페놀(예: 스티렌) 및 상기 중합체 i)와 관련하여 기재된 탈블록킹 그룹과 같은 알킬 아크릴레이트 중합 단위를 포함하는 중합체; 및 iii) 광산과 반응할 아세탈 또는 케탈 부분을 가지는 반복 단위 및, 임의로 페닐 또는 페놀 그룹과 같은 방향족 반복 단위를 포함하는 중합체(이러한 중합체는 본 원 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제5,929,176호 및 제6,090,526호에 개시되어 있다); 및 상기 i) 및/또는 ii) 및/또는 iii)의 블렌드;
- [0028] 2) 예를 들어, 본 원 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제4,983,492호; 제5,130,410호; 제5,216,111호 및 제5,529,880호에 기술되어 있고 디아조나프토퀸은 광활성 화합물과 함께 I-라인 및 G-라인 포토레지스트에 사용될 수 있는 폴리(비닐페닐) 및 노볼락 수지와 같은 산-불안정성 그룹을 갖지 않는 페놀 수지;

- [0029] 3) 193 nm와 같은 서브-200 nm 파장에서의 이미지화에 특히 적합한 화학증폭형 포지티브 레지스트를 제공할 수 있는 페닐 또는 다른 방향족 그룹을 실질적으로 또는 전혀 갖지 않는 수지. 특히 바람직한 이러한 종류의 수지는 다음을 포함한다: i) 본 원 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 제5,843,624호 및 제6,048,664호에 개시된 중합체와 같이, 임의로 치환된 노보넨과 같은 비방향족 사이클릭 올레핀(엔도사이클릭 이중 결합)의 중합 단위를 포함하는 중합체; ii) 본 원 명세서에 참고로 포함되는 미국 특허 6,057,083호, 유럽 공개 특허공보 제 01008913A호 및 제00930542A1호, 미국에 계류중인 특허출원 제09/143,462호에 개시된 중합체와 같이, 예를 들어 t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 메틸아다만틸 아크릴레이트, 메틸 아다만틸 메타크릴레이트 및 다른 비사이클릭 알킬 및 알리사이클릭 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트 단위를 포함하는 중합체; 및 iii) 본 원 명세서에 참고로 포함되는 유럽 공개 특허공보 제01008913A1호 및 미국 특허 제6,048,662호에 개시된 것과 같이, 중합 무수물 단위, 특히 중합 무수 말레산 및/또는 무수 이타콘산 단위를 포함하는 중합체; 및 상기 i) 및/또는 ii) 및/또는 iii)의 블렌드;
- [0030] 4) 헤테로 원자, 특히 산소 및/또는 황을 가지는 반복 단위(무수물 이외의 것, 즉 케토 환 원자를 포함하지 않는 단위)를 포함하고, 바람직하게는 방향족 단위를 실질적으로 또는 전혀 갖지 않는 수지. 바람직하게, 헤테로 알리사이클릭 단위는 수지 백본에 융합되며, 더 바람직하게, 상기 수지는 노보넨 그룹의 중합에 의해 제공되는 것과 같은 융합 탄소 알리사이클릭 단위 및/또는 무수 말레산 또는 무수 이타콘산의 중합에 의해 제공되는 것과 같은 무수물 단위를 포함한다. 이와 같은 수지는 제PCT/US01/14914호 및 미국 특허출원 제09/567,634호에 개시되어 있다.
- [0031] 5) 하부코팅층과 함께 사용될 수 있으며 폴리(실세스퀴옥산) 등을 비롯한 Si-치환을 갖는 수지. 이와 같은 수지는 미국 특허 제6,803,171호에 기술되어 있다.
- [0032] 6) 테트라플루오로에틸렌, 플루오로-스티렌 화합물과 같은 불소화된 방향족 그룹 및 헥사플루오로알콜 부분을 가지는 화합물 등의 중합에 의해 제공될 수 있는 불소 치환을 포함하는 수지(플루오로중합체). 이와 같은 수지의 예는 PCT/US99 /21912호에 개시되어 있다.
- [0033] 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 화학증폭형 포지티브 작용성 및 네거티브 작용성 포토레지스트 둘 다를 포함한다. 전형적으로, 바람직한 화학증폭형 포지티브 레지스트는 광산-불안정성 에스테르 또는 아세탈 그룹과 같은 광산-불안정성 그룹을 함유한 하나 이상의 수지를 포함한다.
- [0034] 본 발명은 또한 본 발명의 포토레지스트를 사용하여 포토레지스트 릴리프 이미지를 형성하는 방법 및 전자 장비를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 포토레지스트 조성물로 코팅된 기판을 포함하는 신규 제품도 제공한다.
- [0035] 그밖의 다른 본 발명의 측면이 이하에 기술된다.
- [0036] 상술된 바와 같이, 본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 수성 알칼리 현상 후에 결함이 감소될 수 있다. 이러한 결함에는 현상시 포토레지스트가 벗겨진 영역에 유기 잔사의 감소뿐 아니라 이미지 레지스트 라인 또는 다른 피처 간에 마이크로브릿징의 감소가 포함될 수 있다.
- [0037] 상술된 바와 같이, 레지스트 수지 성분과 실질적으로 비혼합성인 본 발명의 포토레지스트의 적합한 물질은 간단한 시험으로 용이하게 확인될 수 있다. 특히, 본 원 명세서에 언급된 바와 같이, 바람직한 실질적으로 비혼합성인 물질은 동일하지만 후보의 실질적으로 비혼합성인 물질(들)의 부재하에서 처리되는 동일한 포토레지스트 시스템과 유사한 포토레지스트에 비해 수성 알칼리 현상시에 결함 발생 또는 그 양을 감소시킬 것이다. 결함(또는 이의 부재)의 평가는 주사전자현미경을 통해 행해질 수 있다. 침지액 중의 포토레지스트 물질의 검출은 미국 공개특허공보 제2006/0246373호의 실시예 2에 기술된 바와 같이 행해질 수 있으며, 포토레지스트에 대한 노출 전 및 후 침지액의 질량 분광 분석을 포함한다. 이러한 분석에서, 침지액은 노출 중에 약 60초 동안 시험되는 포토레지스트 조성물 층과 직접 접촉한다. 바람직하게, 하나 이상의 실질적으로 비혼합성인 물질의 첨가는 실질적으로 비혼합성인 물질(들)을 사용하지 않는 동일한 포토레지스트에 비하여 침지액에 존재하는 포토레지스트 물질(다시, 질량 분광법으로 검출되는 유기물 또는 산)을 적어도 10 퍼센트 감소시키며, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 실질적으로 비혼합성인 물질은 실질적으로 비혼합성인 물질(들)을 함유하지 않는 동일한 포토레지스트에 비하여 침지액에 존재하는 포토레지스트 물질(다시 산 및/또는 유기물)을 적어도 20, 50, 또는 100, 200, 500 또는 1000% 감소시킨다.
- [0038] 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 미국 공개특허공보 제2006/0246373호의 실시예 2에 기술된 분석 방법에 준해 1.6×10^{-10} (몰/cm²/초) 미만의 광산 발생 물질이 노출 중 60초 동안 탈이온수나 다른 오버코팅 침지액에 용해

되도록 할 것이다.

- [0039] 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 바람직한 수 접촉각을 가질 수 있다. 본 원 명세서에 언급된 바와 같이, 수 접촉각, 이를 테면 정 접촉각(static angle), 후진각(receding angle), 전진 슬라이딩 각(advancing sliding angle), 현상액 정 접촉각(developer static angle)이 문헌[Burnett et al., J. Vac. Sci. Techn. B, 23(6), pages 2721-2727(November/December 2005)]에 개시된 방법에 따라 결정될 수 있다. 바람직한 포토레지스트(용매가 소프트-베이크(soft-bake)로 제거되는 스핀-코팅층으로 결정된 바)는 적어도 65°, 더욱 바람직하게는 적어도 70°의 후진각을 가질 것이다. 또한, 바람직한 실질적으로 비혼합성인 물질(용매가 소프트-베이크로 제거되는 스핀-코팅층으로 결정된 바)은 적어도 65°, 더욱 바람직하게는 적어도 70°의 후진각을 가질 것이다.
- [0040] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 특히 바람직한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위(이는 실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)을 갖는 물질에는 고차 중합체, 즉 공중합체, 삼원중합체, 사원중합체 및 오원중합체가 포함된다. 특히 바람직한 것은 헤테로 환 치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 포함하는 것 외에 불소 치환을 포함하는 중합체이다. 바람직한 불소 치환에는 퍼플루오로 그룹, 예를 들어 F₃C-, F₃CCF₂- 및 불소화 알콜, 예를 들어, (F₃C)₂C(OH)-이 포함된다.
- [0041] 수지에 도입하기에 바람직한 치환된 카보사이클릭 아릴 단위에는 나프틸 그룹뿐만 아니라 다른 치환된 카보사이클릭 아릴 부분, 이를 테면 헤테로-치환된 페닐, 안트라세닐, 아세나프틸, 페난트릴 등이 있다. 일반적으로, 헤테로-치환된 나프틸, 안트라세닐, 아세나프틸, 페난트릴 등과 같은 다중 융합 환(예를 들어, 2 또는 3개의 융합 환, 이중 적어도 하나는 카보사이클릭 아릴임)을 갖는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹이 바람직하다.
- [0042] 카보사이클릭 그룹은 각종 헤테로 치환체를 가질 수 있으며, 이 중에서는 산소- 및 황-함유 치환체가 일반적으로 바람직하다. 예를 들어, 본 발명의 수지의 바람직한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹에는 하나 이상의 하이드록시(-OH), 티오(-SH), 알콜(예를 들어, 하이드록시C₁₋₆알킬), 티오알킬(예를 들어, HSC₁₋₆알킬), 알카노일(예를 들어, C₁₋₆알카노일, 이를 테면 포르밀 또는 아실), 알킬설파이드, 이를 테면 C₁₋₆알킬설파이드, 카복실레이트(C₁₋₁₂에스테르 포함), C₁₋₈에테르를 포함하는 알킬 에테르 등을 가지는 아릴 그룹이 포함된다. 바람직하게는, 헤테로-함유 치환체의 적어도 한 헤테로 원자는 수소 치환체를 가진다(예를 들어, 하이드록시알콕시보다 바람직하다). 또한, 헤테로 그룹이 카보사이클릭 환에 직접 연결된 헤테로 원자(이를 테면 하이드록시 또는 티오 환 치환체)를 갖거나, 또는 헤테로 원자가 활성 탄소의 치환체, 이를 테면 -CH₂OH 또는 -CH₂SH의 환 치환체 또는 다른 1차 하이드록시 또는 티오 알킬인 것이 바람직하다.
- [0043] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 바람직한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 가지는 물질(이는 실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)은 또한 치환된 카보사이클릭 아릴 단위 외의 반복 단위, 특히 중합된 임의로 치환된 노보넨과 같은 임의로 치환된 사이클릭 올레핀(특히 탄소 알리사이클릭 또는 헤테로알리사이클릭 그룹) 또는 아크릴레이트의 중합에 의해 제공되는 것과 같은 비방향족 단위를 포함할 수 있다. 바람직하게, 수지 반복 단위 중 적어도 하나는 광산-불안정성 부분, 이를 테면 광산-불안정성 에스테르 또는 아세탈 부분을 함유한다. 193 nm에서 이미지화되는 포토레지스트에 사용하기 위하여, 특히 바람직한 실질적으로 비혼합성인 수지에는 하이드록시 나프틸 그룹 또는 다른 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹 이외의 어떠한 방향족 부분도 실질적으로 없다.
- [0044] 추가의 바람직한 중합체 단위는 무수 말레산 또는 무수 이타콘산과 같은 무수물의 중합에 의해 제공될 수 있거나; 또는 적절한 아크릴레이트의 중합에 의해 제공되는 바와 같은 락톤, 예를 들어, 아크릴옥시-노보넨-부티로 락톤 등으로 제공될 수 있다.
- [0045] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기 위한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 갖는 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있다)은 상대적으로 광범위량의 하이드록시 나프틸 단위 또는 다른 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 그룹을 적절하게 포함할 수 있다. 극소량의 하이드록시 나프틸 단위를 포함하는 수지를 사용하여 우수한 리소그래피 결과를 실현할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 포토레지스트에 사용하기 위한 수지(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있다)는 수지의 총 단위를 기준으로 약 50 또는 40 몰% 미만의 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위 또는 중합체의 총 단위를 기준으로 약 30, 20, 15 또는 10 몰% 미만의 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 적절히 포함할 수 있다. 실질적으로 비혼합성인 수지는 수지의 총 단위를 기준으로 약 0.5, 1, 2,

3, 4, 5, 6, 7 또는 8 몰%의 하이드록시 나프틸 단위를 적절히 포함할 수 있다. 전형적으로, 수지는 총 수지 단위를 기준으로 적어도 약 1, 2, 3, 4 또는 5 몰%의 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위, 예컨대, 하이드록시 나프틸 단위를 포함할 것이다. 일반적으로 총 수지 단위를 기준으로 적어도 또는 최대 약 5, 10, 20, 30, 40 또는 45 개의 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위, 예컨대, 하이드록시 나프틸 단위를 포함하는 수지가 바람직하다.

[0046] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기 위한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 갖는 바람직한 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있다)은 193 nm에서 이미지화되며, 적절하게는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위 이외 어떤 페닐 또는 다른 방향족 그룹도 실질적으로 함유하지 않을 것이다. 예를 들어, 바람직한 중합체는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위 이외의 방향족 그룹을 약 5 몰% 미만, 더욱 바람직하게 약 1 또는 2 몰% 미만으로 포함한다.

[0047] 상술한 바와 같이, 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 물질의 다양한 부분, 수지 단위 및 본 발명의 포토레지스트의 다른 성분은 임의로 치환될 수 있다. "치환된" 치환체는 하나 이상의 가능한 위치, 전형적으로 1, 2, 또는 3 위치에서 하나 이상의 적절한 그룹, 예컨대, 할로겐 (특히 F, Cl 또는 Br); 시아노; C₁₋₈ 알킬; C₁₋₈ 알콕시; C₁₋₈ 알킬티오; C₁₋₈ 알킬설포닐; C₂₋₈ 알케닐; C₂₋₈ 알키닐; 하이드록실; 니트로; 알카노일, 예컨대, C₁₋₆ 알카노일, 예를 들어, 아실 등으로 치환될 수 있다.

[0048] 수지에 도입하기에 바람직한 치환된 카보사이클릭 아릴 단위는 하나 이상의 하이드록시(-OH), 티오(-SH), 알콜 (예를 들어, 하이드록시C₁₋₆알킬), 티오알킬(예를 들어, HSC₁₋₆알킬), 알카노일(예를 들어, C₁₋₆알카노일, 예컨대, 포르밀 또는 아실), 알킬설파이드, 예컨대, C₁₋₆알킬설파이드, 카복실레이트(C₁₋₁₂에스테르 포함), C₁₋₈에테르를 포함하는 알킬 에테르 등으로 치환된 나프틸 그룹이다. 바람직하게, 헤테로-함유 치환체의 적어도 한 헤테로 원자는 수소 치환체를 갖는다(예를 들어, 하이드록시가 알콕시 보다 바람직하다). 또한, 헤테로 그룹이 카보사이클릭 환에 직접 결합된 헤테로 원자(예컨대, 하이드록시 또는 티오 환 치환체)를 갖거나, 헤테로 원자가 활성 탄소의 치환체, 예컨대, -CH₂OH 또는 -CH₂SH 또는 다른 일차 하이드록시 또는 티오 알킬의 환 치환체인 것이 바람직하다.

[0049] 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있다)를 포함하는 수지는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 적합한 한 방법은, 예를 들면 상술된 각종 단위를 제공하도록 선택된 모노머를 래디칼 개시제의 존재하에 불활성 대기(예를 들어 N₂ 또는 아르곤)하에서, 및 약 70 °C 이상과 같은 승온(반응 온도는 반응 용매(용매가 사용된 경우)의 비점 및 사용한 특정 시약의 반응성에 따라 달라질 수 있다)에서 반응시키는 것과 같이, 자유 래디칼 중합을 포함할 수 있는 부가 반응이다. 적합한 반응 용매는 예를 들어 테트라하이드로푸란, 보다 적합하게는 할로겐화 용매, 이를테면 불소화 용매 또는 염소화 용매 등을 포함한다. 특정 시스템에 적합한 반응 온도는 본 발명의 설명에 기초하여 당업자들이 경험에 입각해 용이하게 결정할 수 있다. 각종 자유 래디칼 개시제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 아조-비스-2,4-디메틸펜탄니트릴과 같은 아조 화합물이 사용될 수 있다. 퍼옥사이드, 퍼에스테르, 퍼산 및 퍼설피이트가 또한 사용될 수 있다. 예시적인 바람직한 반응 조건 및 절차에 대해서는 이후 실시예를 참조할 수 있다.

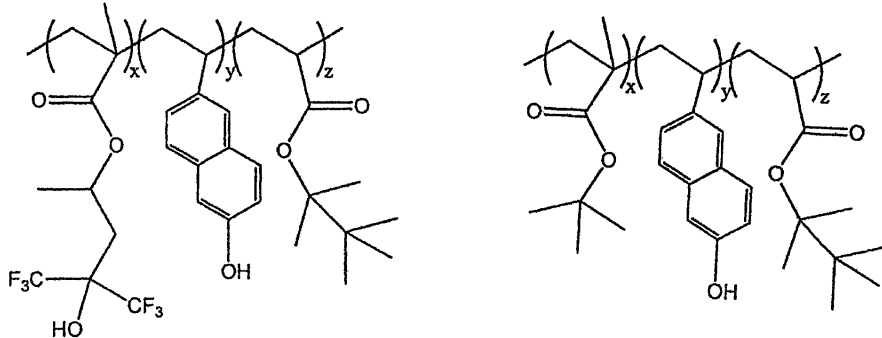
[0050] 본 발명의 수지에서 중합될 수 있는 바람직한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 시약의 합성은 미국 특허 제 7,244,542호의 실시예 1에 기재되어 있다. 일반적으로, 이러한 비닐 치환을 갖는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위가 본 발명의 수지를 형성하기에 바람직한 시약이다. 실질적으로 비혼합성인 수지에서 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 부분을 제공하는 추가의 바람직한 시약은 아크릴레이트 화합물, 예컨대, 1-(5-하이드록시나프틸)메타크릴레이트, 1-(5-하이드록시나프틸)아크릴레이트, 1-(5-하이드록시에틸나프틸)메타크릴레이트 및 1-(5-하이드록시에틸나프틸)아크릴레이트를 포함한다.

[0051] 본 발명의 실질적으로 비혼합성인 수지를 제공하도록 반응시킬 수 있는 다른 모노머는 본 명세서를 참조로 하여 당업자들이 확인할 수 있다. 예를 들어, 광산-불안정성 단위를 제공하기에 적절한 모노머는, 예를 들어, 에스테르 그룹의 카복시 산소 상에 적당한 그룹 치환(예를 들어, 삼차 알리사이클릭, t-부틸 등)을 포함하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함한다. 본 발명의 레지스트에 유용한 중합체를 합성하기 위한 삼차 알리사이클릭 그룹을 갖는 적절한 아크릴레이트 모노머가 또한 바클레이(Barclay) 등의 미국 특허 제6,306,554호에 개시되어 있다.

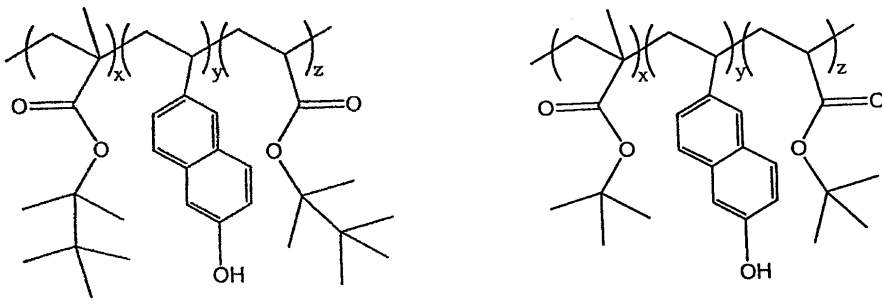
[0052] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기 위한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위 (실질적으로 비혼합성 물질일

수 있다)를 포함하는 수지는 중량 평균 분자량(Mw)이 바람직하게는 약 800 또는 1,000 내지 약 100,000, 더욱 바람직하게 약 2,000 내지 약 30,000, 더 더욱 바람직하게 약 2,000 내지 15,000 또는 20,000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)가 약 3 이하, 더욱 바람직하게 약 2 이하의 분자량 분포일 것이다. 본 발명의 수지의 분자량(Mw 또는 Mn)는 겔 투과 크로마토그래피로 적절히 결정된다.

[0053] 본 발명의 포토레지스트에서 사용하기에 특히 바람직한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있다)를 갖는 수지는 다음의 것을 포함한다:



[0054]



[0055]

[0056] 상술한 바와 같이, 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 적합한 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 가지는 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)은 Si-함유 물질을 포함한다. 특히 바람직한 실질적으로 비혼합성인 물질은 나노구조 조성물을 포함하고, 이는 하이브리드 플라스틱사(Hybrid Plastics)(미국 캘리포니아 파운틴 벨리 소재), 시그마/알드리히사(Sigma/Aldrich) 및 기타 공급처에서 상업적으로 입수할 수 있다. 이러한 물질은 유기 그룹으로 둘러싸인 Si-O 코어를 갖는 분자 실리카; 실라놀; 및 실세스퀴옥산 케이지 구조 화합물을 포함하고, 실리콘, 스티렌, 아크릴, 예를 들어 노보넨과 같은 알리사이클릭 등일 수 있는 중합체 및 수지를 포함할 수 있다.

[0057] 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 가지는 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)로 유용한 입자(유기 입자 포함)에는 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 가지는 Si를 함유한 불소화 물질을 포함한다. 이러한 입자는 상업적으로 입수할 수 있거나, 또는, 예를 들어, 하나 이상의 모노머를 가교제, 및 필요하다면 개시제 화합물과 함께 반응시켜 용이하게 합성될 수 있다. 반응 모노머는, 필요에 따라 치환체, 예를 들어, 불소, Si 그룹, 광산 불안정성 그룹, 예를 들어 광산 불안정성 에스테르 또는 아세탈, 알콜과 같은 다른 염기 용해성 그룹 등을 가질 수 있다. 다수의 상이한 모노머로 제조된 이러한 입자의 예시적인 합성에 대해서는 미국 공개특허공보 제2006/0246373호의 실시예 1을 참고하기 바라며, 여기에서는 모노머중 하나가 생성된 중합체 입자에 광산 불안정성 그룹을 제공한다.

[0058] 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 가지는 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)은 포토레지스트 조성물에 비교적 소량으로 존재하면서도 효과적인 결과를 제공할 수 있다. 예를 들어, 헤테로-치환된 카보사이클릭 아릴 단위를 가지는 하나 이상의 물질(실질적으로 비혼합성 물질일 수 있음)은 유체 포토레지스트 조성물의 총 중량에 대해 약 0.1 내지 20 중량%로 적절히 존재할 수 있다. 적절한 양은 또한 이후 실시예에서도 제공된다.

[0059] 본 발명의 특정 측면으로, 30 내지 60 질량%, 또는 심지어 20 질량%, 또는 최대 70 질량%의 불소 원자를 가지는 불소화 계면활성 물질을 포함하는 포토레지스트는 제외된다.

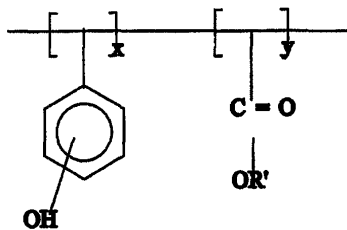
[0060] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 사용하기에 바람직한 포토레지스트는 포지티브 작용성 또는 네거티브 작용성

의 화학증폭형 포토레지스트, 즉 광산 촉진 가교 반응이 일어나 레지스트 코팅층의 노출된 영역을 노출되지 않은 영역보다 현상액에 덜 용해되도록 하는 네거티브 작용성 레지스트 조성물 및 하나 이상의 조성물 성분의 산 불안정성 그룹이 광산 촉진 탈보호 반응을 겪어 레지스트 코팅층의 노출된 영역이 노출되지 않은 영역보다 수성 현상액에 더 잘 용해되도록 하는 포지티브 작용성 레지스트 조성물을 포함한다. 많은 경우, 에스테르의 카복실 산소에 공유적으로 결합된 삼차 비사이클릭 알킬 탄소(예: t-부틸) 또는 삼차 알리사이클릭 탄소(예: 메틸아다만틸)를 함유한 에스테르 그룹이 본 발명의 포토레지스트에 사용되는 수지의 바람직한 광산 불안정성 그룹이다. 아세탈 광산 불안정성 그룹도 또한 바람직할 것이다.

[0061] 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 전형적으로 수지 성분 및 광활성 성분을 포함한다. 바람직하게, 수지는 레지스트 조성물에 알칼리 수성 현상성을 부여하는 작용기를 갖는다. 예를 들어, 하이드록실 또는 카복실레이트와 같은 극성 작용기를 가지는 수지 바인더가 바람직하다. 바람직하게, 수지 성분은 레지스트 조성물중에 레지스트를 알칼리 수용액에 현상되도록 하기에 충분한 양으로 사용된다.

[0062] 248 nm와 같이 200 nm보다 큰 파장에서의 이미지화를 위해, 페놀 수지가 일반적으로 바람직하다. 바람직한 페놀 수지는 촉매 존재하에 상응하는 모노머의 블록 중합, 에멀전 중합 또는 용액 중합으로 형성될 수 있는 폴리(비닐페놀)이다. 폴리비닐 페놀 수지를 제조하기에 유용한 비닐페놀은 예를 들어 시판 쿠마린 또는 치환 쿠마린을 가수분해한 후, 형성된 하이드록시 신남산을 탈카복실화하여 제조될 수 있다. 유용한 비닐페놀은 또한 상응하는 하이드록시 알킬 페놀을 탈수하거나, 치환되거나 비치환된 하이드록시벤즈알데하이드를 말론산과 반응시켜 얻은 하이드록시 신남산을 탈카복실화하여 제조할 수 있다. 이러한 비닐페놀로부터 제조된 바람직한 폴리비닐페놀 수지는 분자량이 약 2,000 내지 약 60,000 달톤이다.

[0063] 248 nm와 같이 200 nm보다 큰 파장에서의 이미지화를 위해서는, 광활성 성분과 함께, 페놀 및 비페놀 단위 둘다를 갖는 공중합체를 포함하는 수지 성분을 함유하는 화학증폭형 포토레지스트가 또한 바람직하다. 예를 들어, 이러한 공중합체의 한 바람직한 그룹은 공중합체의 비페놀 단위상에서만 산 불안정성 그룹, 특히 알킬아크릴레이트 광산-불안정성 그룹을 실질적으로, 반드시 또는 전적으로 가지며, 즉 페놀-알킬 아크릴레이트 공중합체이다. 특히 바람직한 공중합체 바인더중 하나는 다음 구조식의 반복 단위 x 및 y를 갖는다:



[0064] 상기 식에서, 하이드록실 그룹은 공중합체를 통해 오르토, 메타 또는 파라 위치에 존재하며, R'는 탄소원자수 1 내지 약 18, 보다 전형적으로는 탄소원자수 1 내지 약 6 내지 8의 치환되거나 비치환된 알킬이다. t-부틸이 일반적으로 바람직한 R' 그룹이다. R' 그룹은 예를 들어 하나 이상의 할로겐(특히 F, Cl 또는 Br), C₁₋₈ 알콕시, C₂₋₈ 알케닐 등에 의해 임의로 치환될 수 있다. 단위 x 및 y는 공중합체에서 규칙적으로 번갈아 위치할 수 있거나, 또는 중합체를 통해 불규칙하게 산재할 수 있다. 이러한 공중합체는 용이하게 형성시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 구조식의 수지의 경우, 비닐 페놀 및 치환되거나 비치환된 알킬 아크릴레이트(예: t-부틸아크릴레이트) 등을 당업계에 공지된 바와 같은 자유 라디칼 조건하에서 축합시킬 수 있다. 치환된 에스테르 부분, 즉 R'-O-C(=O)-, 아크릴레이트 단위 부분은 수지의 산 불안정성 그룹으로 제공되며, 수지를 함유한 포토레지스트 코팅층의 노광시 광산에 의해 절단될 것이다. 바람직하게, 공중합체는 약 3 또는 그 미만의 분자량 분포, 보다 바람직하게는 약 2 또는 그 미만의 분자량 분포와 함께 약 8,000 내지 약 50,000, 보다 바람직하게는 약 15,000 내지 약 30,000의 Mw를 가질 것이다. 비페놀성 수지, 예를 들어 t-부틸 아크릴레이트 또는 t-부틸 메타크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트 및 비닐 노보나닐 또는 비닐 사이클로헥산을 화합물과 같은 비닐 알리사이클릭의 공중합체가 또한 본 발명의 조성물에 수지 바인더로 사용될 수 있다. 이러한 공중합체는 또한 자유 라디칼 중합 또는 다른 공지된 방법으로 제조될 수 있으며, 적합하게는 약 8,000 내지 약 50,000의 Mw 및 약 3 또는 그 미만의 분자량 분포를 가질 것이다

[0066] 본 발명의 포지티브-작용성 화학증폭형 포토레지스트에 사용하기 위한 산-불안정성 탈블록킹 그룹을 가지는 다른 바람직한 수지는 쉬플리 컴퍼니(Shipley Company)에 의한 유럽 공개특허공보 제0829766A2호(아세탈 수지 및 케탈 수지) 및 쉬플리 컴퍼니에 의한 유럽 공개특허공보 제0783136A2호 [1) 스티렌; 2) 하이드록시스티렌; 및

3) 산 불안정성 그룹, 특히 t-부틸 아크릴레이트 또는 t-부틸 메타크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트 산 불안정성 그룹의 단위를 포함하는 삼원중합체 및 다른 공중합체]에 개시되었다. 일반적으로, 산 민감성 에스테르, 카보네이트, 에테르, 이미드 등과 같은 다양한 산 불안정성 그룹을 가지는 수지가 적합할 것이다. 광산 불안정성 그룹은 보다 전형적으로 중합체 백본으로부터 펜던트될 것이나, 중합체 백본에 통합된 산 불안정성 그룹을 가지는 수지도 사용될 수 있다.

[0067] 상술된 바와 같이, 193 nm와 같은 서브-200 nm 파장에서의 이미지화를 위해, 페닐 또는 다른 방향족 그룹을 실질적으로, 본질적으로 또는 전혀 함유하지 않는 하나 이상의 중합체를 갖는 포토레지스트가 바람직하게 사용된다. 예를 들어, 서브-200 nm 이미지화의 경우, 바람직한 포토레지스트 중합체는 방향족 그룹을 약 5 몰% 미만, 보다 바람직하게는 약 1 또는 2 몰% 미만, 보다 더 바람직하게는 약 0.1, 0.02, 0.04 및 0.08 몰% 미만, 보다 더욱 더 바람직하게는 약 0.01 몰% 미만으로 함유한다. 특히 바람직한 중합체는 방향족 그룹을 전혀 함유하지 않는다. 방향족 그룹은 서브-200 nm 조사선을 강력히 흡수하며 따라서 이와 같은 단파장 조사선으로 이미지화되는 포토레지스트에 사용되는 중합체에 바람직하지 않다.

[0068] 방향족 그룹을 실질적으로 또는 전혀 함유하지 않고 서브-200 nm 이미지화용 포토레지스트를 제공하기 위해 본 발명의 PAG와 함께 제제화될 수 있는 적합한 중합체는 공개특허공보 제930542A1호 및 미국 특허 제6,692,888호 및 제6,680,159호에 기재되어 있다(모두 쉬플리 컴퍼니에 의함).

[0069] 방향족 그룹을 실질적으로 또는 전혀 함유하지 않는 적합한 중합체는 적합하게는 메틸아다만틸 아크릴레이트, 메틸아다만틸 메타크릴레이트, 에틸펜실 아크릴레이트, 에틸펜실 메타크릴레이트 등의 중합으로 제공될 수 있는 것과 같은 광산-불안정성 아크릴레이트 단위 등의 아크릴레이트 단위; 노보넨 화합물 또는 엔도사이클릭 탄소-탄소 이중결합을 가지는 다른 알리사이클릭 화합물의 중합으로 제공될 수 있는 것과 같은 융합 비방향족 알리사이클릭 그룹; 무수 말레산 및/또는 무수 이타콘산의 중합으로 제공될 수 있는 것과 같은 무수물 등을 함유한다.

[0070] 본 발명의 바람직한 네거티브-작용성 조성물은 산에 노출시 경화, 가교결합 또는 경질될 하나 이상의 물질(예: 가교제 성분, 이를테면 멜라민 수지와 같은 아민계 물질) 및 본 발명의 광활성 성분을 포함한다. 특히 바람직한 네거티브-작용성 조성물은 페놀 수지와 같은 수지 바인더, 가교제 성분 및 본 발명의 광활성 성분을 포함한다. 이러한 조성물 및 그의 용도가 태커리(Thackeray) 등의 유럽 공개특허공보 제0164248Ba호 및 제0232972B1 및 미국 특허 제5,128,232호에 개시되었다. 수지 바인더 성분에 사용하기에 바람직한 페놀 수지는 노블락 및 상술된 바와 같은 폴리(비닐페놀)을 포함한다. 바람직한 가교제는 멜라민, 글리콜우릴을 포함한 아민계 물질, 벤조구아나민계 물질 및 우레아계 물질을 포함한다. 멜라민-포름알데하이드 수지가 일반적으로 가장 바람직하다. 이러한 가교제는 상업적으로 입수가 가능하며, 사이텍(Cytec)에 의해 상품명 Cymel 300, 301 및 303으로 시판되는 멜라민 수지이다. 글리콜우릴 수지는 사이텍에 의해 상품명 Cymel 1170, 1171 및 1172로 시판되고 있으며, 우레아계 수지는 Beetle 60, 65 및 80 상품명으로 시판되고 있고, 벤조구아나민 수지는 Cymel 1123 및 1125로 시판되고 있다.

[0071] 193 nm와 같은 서브-200 nm 파장에서의 이미지화를 위해 바람직한 네거티브-작용성 포토레지스트는 쉬플리 컴퍼니에 의한 WO 03077029호에 기재되었다.

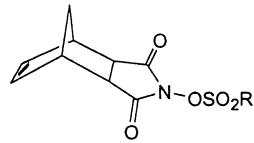
[0072] 본 발명의 포토레지스트는 또한 다른 물질도 함유할 수 있다. 예를 들어, 다른 임의적인 첨가제로는 화학선(actinic) 및 콘트라스트(contrast) 염료, 줄방지제(anti-striation agent), 가소제, 속도 향상제, 감광제(예를 들어 I-라인(즉 약 365 nm) 또는 G-라인 파장과 같은 장파장에서 본 발명의 PAG를 사용하기 위해) 등이 포함된다. 이러한 임의의 첨가제는, 예를 들어 레지스트의 건조 성분의 총 중량에 대해 5 내지 30 중량%의 양과 같이 비교적 고농도로 존재할 수 있는 충전제 및 염료를 제외하고는 전형적으로 포토레지스트 조성물중에 저 농도로 존재할 것이다.

[0073] 본 발명의 레지스트의 바람직한 임의적 첨가제는 현상된 레지스트 릴리프 이미지의 해상도를 높일 수 있는 첨가 염기, 예를 들어 카프로락탐이다. 첨가 염기는 비교적 소량으로, 예를 들면 PAG에 대해 약 1 내지 10 중량%, 보다 전형적으로 1 내지 약 5 중량%의 양으로 적절히 사용된다. 그밖의 다른 적합한 염기성 첨가제는 암모늄 설포네이트 염, 예를 들어 피페리디늄 p-톨루엔설포네이트 및 디사이클로헥실암모늄 p-톨루엔설포네이트; 알킬 아민, 예를 들어 트리프로필아민 및 도데실아민; 아릴 아민, 예를 들어 디페닐아민, 트리페닐아민, 아미노페놀, 2-(4-아미노페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판 등을 포함한다.

[0074] 본 발명의 레지스트의 수지 성분은 전형적으로 레지스트의 노광된 코팅층이 예를 들어 알칼리 수용액으로 현상될 수 있도록 하기에 충분한 양으로 사용된다. 보다 특히, 수지 바인더는 적합하게는 레지스트의 총 고체에 대

해 50 내지 약 90 중량%로 포함될 것이다. 광활성 성분은 레지스트의 코팅층에 잠상을 제공할 수 있도록 하기에 충분한 양으로 존재하여야 한다. 보다 구체적으로, 광활성 성분은 적합하게는 레지스트의 총 고체에 대해 약 1 내지 40 중량%의 양으로 존재할 것이다. 전형적으로, 보다 적은 양의 광활성 성분이 화학적 증폭형 레지스트에 적합할 것이다.

[0075] 본 발명의 레지스트 조성물은 또한 활성화 조사전에 노광시 레지스트의 코팅층에 잠상을 제공하기에 충분한 양으로 적절히 사용되는 광산 발생제(즉, "PAG")를 함유한다. 193 nm 및 248 nm에서 이미지화하는데 바람직한 PAG는 하기 식의 화합물과 같은 이미도설포네이트를 포함한다:



[0076]

상기 식에서,

[0077]

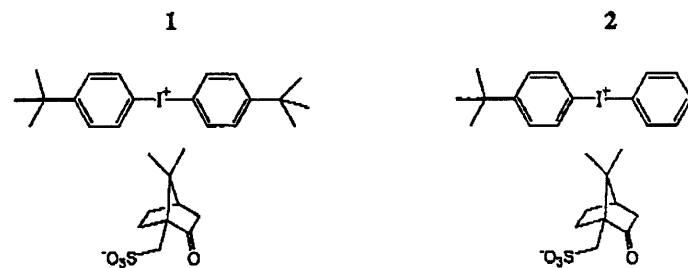
[0078] R은 캄포, 아다만탄, 알킬(예: C₁₋₁₂ 알킬) 및 퍼플루오로(C₁₋₁₂ 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬이며, 특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노난설포네이트 등이다.

[0079]

특히 바람직한 PAG 는 N-[(퍼플루오로옥탄설포닐)옥시]-5-노보넨-2,3-디카복시미드이다.

[0080]

설포네이트 화합물이 또한 적합한 PAG, 특히 설포네이트 염이다. 193 nm 및 248 nm에서 이미지화하는데 적합한 두 제제는 하기 PAG 1 및 2이다:



[0081]

[0083] 상기와 같은 설포네이트 화합물은 상기 PAG 1의 합성이 설명되어 있는 유럽 특허출원 제96118111.2호(공개번호 제0783136호)에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0084]

상기 예시된 캄포설포네이트 그룹 이외의 음이온과 복합화된 상기 두 요오도늄 화합물이 또한 적합하다. 특히, 바람직한 음이온은 식 RSO₃⁻(여기에서, R은 아다만탄, 알킬(예: C₁₋₁₂ 알킬) 및 퍼플루오로(C₁₋₁₂ 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬, 특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노난설포네이트 등이다)의 것을 포함한다.

[0085]

다른 공지된 PAG가 또한 본 발명에 따른 포토레지스트에 사용될 수 있다. 특히 193 nm에서 이미지화하는 경우, 투명성을 향상시키기 위해 일반적으로 방향족 그룹, 예를 들어 상기 언급된 이미도설포네이트를 함유하지 않는 PAG가 바람직하다.

[0086]

본 발명의 포토레지스트는 또한 다른 임의의 물질을 함유할 수 있다. 예를 들어, 다른 임의적인 첨가제로는 줄 방지제, 가스제, 속도 향상제 등이 포함된다. 이러한 임의적 첨가제는, 예를 들어 레지스트의 건조 성분의 총 중량에 대해 5 내지 30 중량%의 양과 같이 비교적 고농도로 존재할 수 있는 충전제 및 염료를 제외하고는 전형적으로 포토레지스트 조성물중에 저 농도로 존재할 것이다.

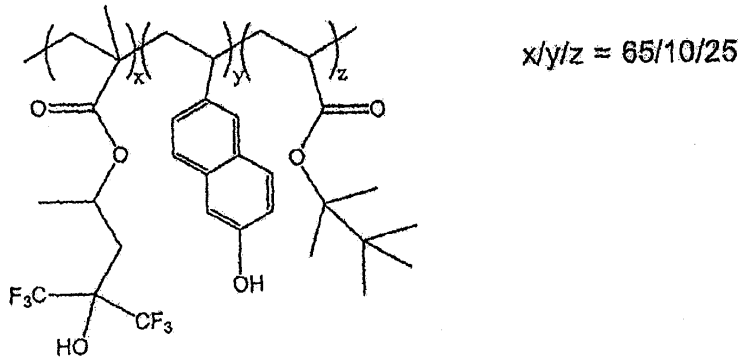
[0087]

본 발명에 따라 사용되는 포토레지스트는 일반적으로 공지된 방법에 따라 제조된다. 예를 들어, 본 발명의 레지스트는 포토레지스트 성분을 적합한 용매, 예를 들어 글리콜 에테르(예: 2-메톡시에틸 에테르(디글덤), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르); 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 락테이트(예: 에틸 락테이트 또는 메틸 락테이트, 여기에서 에틸 락테이트가 바람직하다); 프로피오네이트, 특히 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트 및 에틸 에톡시 프로피오네이트; 셀로졸브(Cellosolve) 에스테르(예: 메틸 셀로졸브 아세테이트); 방향족 탄화수소(예: 톨루엔 또는 크실렌); 또는 케톤(예: 메틸에틸 케톤, 사이클로헥산 및 2-헵타논)에 용해시켜 코팅 조성물로서 제조될 수 있다. 전형적으로, 포토레지스트의 고체 성

본은 포토레지스트 조성물의 총 중량에 대해 5 내지 35 중량%로 변한다. 이들 용매의 혼합물이 또한 적합하다.

- [0088] 액체 포토레지스트 조성물은 스피닝(spinning), 딥핑(dipping), 롤러 코팅(roller coating) 또는 다른 공지 코팅 기술로 기판에 적용될 수 있다. 스피닝 코팅에 의해 적용되는 경우, 코팅 용액의 고체 함량은 사용된 특정 스피닝 장치, 용액의 점도, 스피너 속도 및 스피닝에 필요한 시간에 의거해 목적하는 필름 두께를 제공하도록 조정될 수 있다.
- [0089] 본 발명에 따라 사용되는 포토레지스트 조성물은 포토레지스트에 의한 코팅을 포함한 방법에 통상적으로 사용되는 기판에 적절히 도포된다. 예를 들어, 조성물은 실리콘 웨이퍼 또는 마이크로프로세서 및 다른 집적회로 소자 제조용의 이산화규소로 코팅된 실리콘 웨이퍼상에 도포될 수 있다. 알루미늄-알루미늄 옥사이드, 갈륨 아르세나이드, 세라믹, 석영, 구리, 유리 기판 등이 또한 적절히 사용될 수 있다. 포토레지스트는 또한 반사방지층, 특히 유기 반사방지층상에 적절히 도포될 수 있다.
- [0090] 표면상에 포토레지스트를 코팅한 후, 가열 건조시켜 바람직하게는 포토레지스트 코팅이 끈적이지 않을 때까지 용매를 제거할 수 있다.
- [0091] 그후, 포토레지스트층(존재할 경우 배리어 조성물층이 오버코팅된)을 침지 리소그래피 시스템에 노출하는데, 즉 여기에서는 노광 장비(특히 투영 렌즈)와 포토레지스트 코팅 기판 사이의 공간이 침지액, 예를 들어 물 또는 굴절율이 개선된 유체를 제공할 수 있는 황산세슘과 같은 하나 이상의 첨가제와 혼합된 물로 점유된다. 바람직하게, 침지액(예: 물)은 버블 방지를 위해 처리되며, 예를 들어 물이 나노버블을 방지를 위해 탈가스화된다.
- [0092] 본 원 명세서에서 "침지 노출" 또는 다른 유사한 용어는 노광 장비(exposure tool)와 코팅된 포토레지스트 조성물 층 사이에 삽입된 유체층(예로, 물 또는 첨가제를 함유한 물)으로 노출이 수행되는 것을 가리킨다.
- [0093] 다음으로, 포토레지스트 조성물 층을 노광 장비와 포토레지스트 조성물 성분에 따라, 전형적으로 약 1 내지 100 mJ/cm² 범위의 노광 에너지를 갖는 활성화 조사선에 노광시켜 적절히 패터닝시킨다. 본 원 명세서에서 포토레지스트를 활성화시키는 조사선에 포토레지스트를 노광시킨다는 것은 조사선이 예컨대 광활성 성분(예를 들어, 광산 발생 화합물로부터 광산 생성)의 반응 유발에 의해, 포토레지스트에 잠상을 형성할 수 있음을 의미한다.
- [0094] 상술한 바와 같이, 포토레지스트 조성물은 바람직하게는 단 노광 파장, 특히 서브-400 nm, 서브-300 및 서브-200 nm 노광 파장, 특히 바람직하게는 I-라인(365 nm), 248 nm 및 193 nm뿐 아니라 EUV 및 157 nm의 노광 파장으로 광활성화된다.
- [0095] 노광후, 조성물의 필름층을 바람직하게는 약 70 내지 약 160 °C의 온도 범위에서 베이킹한다. 그후, 필름을 바람직하게는 수성 기체 현상액, 예를 들어 테트라알킬 암모늄 하이드록사이드 용액, 바람직하게는 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드와 같은 사급 수산화암모늄 용액; 에틸 아민, n-프로필 아민, 디에틸 아민, 디-n-프로필 아민, 트리에틸 아민 또는 메틸디에틸 아민과 같은 여러 아민 용액; 디에탄올 아민 또는 트리에탄올 아민과 같은 알콜 아민; 피롤, 피리딘과 같은 사이클릭 아민 등으로 처리하여 현상한다. 일반적으로, 현상은 당 업계에 알려진 방법에 따라 수행된다.
- [0096] 기판상의 포토레지스트 코팅을 현상한 다음, 예를 들어 레지스트가 벗겨진 기판 영역을 당 업계에 공지된 방법에 따라 화학적으로 에칭(etching)하거나 플레이팅(plating)함으로써, 현상된 기판에 대해 레지스트가 벗겨진 기판 영역을 선택적으로 처리할 수 있다. 마이크로일렉트로닉 기판, 예를 들어 이산화규소 웨이퍼를 제조하는 경우, 적합한 에칭제로는 가스 에칭제, 예를 들면 플라즈마 스트림으로서 적용되는 Cl₂ 또는 CF₄/CHF₃ 에칭제와 같은 염소 또는 불소-기체 에칭제 등의 할로겐 플라즈마 에칭제가 포함된다. 이러한 처리후, 레지스트를 공지된 스트립핑 방법을 이용하여 처리된 기판으로부터 제거할 수 있다.
- [0097] 하기 비제한적인 실시예가 본 발명을 설명한다. 본 원 명세서에 언급된 모든 문헌은 본 원 명세서에 참조로 인용되었다.
- [0099] **실시예 1: 하이드록시 나프틸 수지 제조**

[0100] 하기 구조의 하이드록시 나프틸 삼원중합체 수지를 후술하는 바와 같이 제조하였다:



[0101]

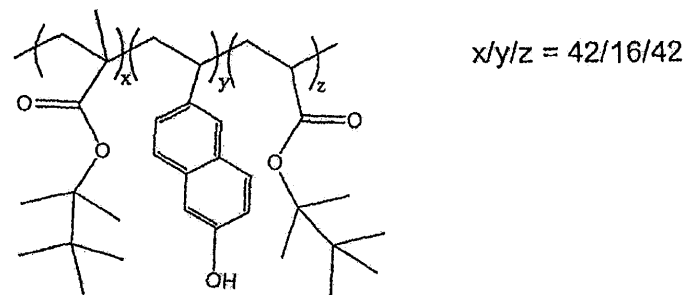
[0103] 1. 반응기: 20 g의 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)를 자석 교반바가 있는 100 ml 플라스크에 가하고, 플라스크를 85 °C 배스에서 교반하면서 환류 응축시켰다. 반응기를 무수 질소로 퍼징하였다.

[0104] 2. 모노머/개시제 용액: 6.5 g의 4,4,4-트리플루오로-3-하이드록시-1-메틸-3-(트리플루오로메틸)부틸-2-메타크릴레이트, 1.0 g의 하이드록시 비닐 나프탈렌 및 2.5 g의 2,3,3-트리메틸 아크릴레이트를 적절한 바이얼에 무게를 달아 투입하였다. 이어서, 바이얼에 10.0 g의 PGMEA를 가하였다. 바이얼을 진탕하여 모든 모노머를 용해시킨 뒤, 바이얼을 빙조에 두어 모노머 용액을 0 °C로 냉각시켰다. 그 다음, 모노머 바이얼에 0.3 g의 t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트(Triganox 23 개시제, 누리 케미컬사(Noury Chemicals) 제품)를 가하고, 바이얼을 진탕하여 개시제를 용해시켰다. 모노머/개시제 용액을 빙조에 두었다.

[0105] 3. 중합: 모노머/개시제 바이얼을 빙조에 유지하면서 적절한 공급 펌프를 이용하여 모노머/개시제 용액을 반응기에 90 분내로 투입하였다. 모노머/개시제 용액 투입 후, 반응기를 85 °C에서 교반하면서 3 시간 더 유지하였다. 이어서, 반응기를 방치하여 실온으로 냉각되도록 하였다. 반응기로부터 얻은 중합체의 농도는 일반적으로 23 내지 25%이고, Mw는 10,000 내지 12,000이었다.

[0107] 실시예 2: 추가의 하이드록시 나프틸 수지 제조

[0108] 하기 구조의 하이드록시 나프틸 삼원중합체 수지를 후술하는 바와 같이 제조하였다:



[0109]

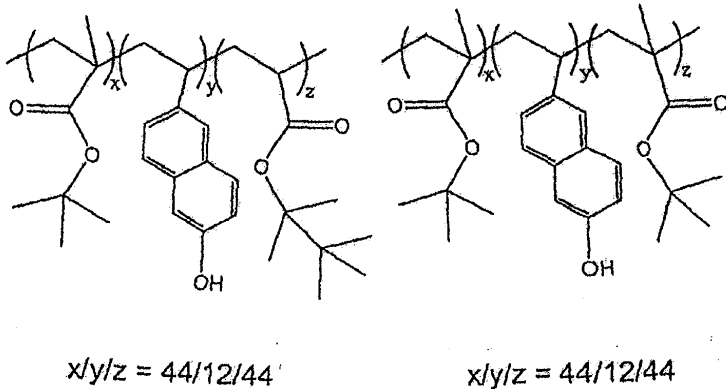
[0111] 1. 반응기: 20 g의 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)를 자석 교반바가 있는 100 ml 플라스크에 가하고, 플라스크를 85 °C 배스에서 교반하면서 환류 응축시켰다. 반응기를 무수 질소로 퍼징하였다.

[0112] 2. 모노머/개시제 용액: 4.2 g의 2,3,3-트리메틸 메타크릴레이트, 1.6 g의 하이드록시 비닐 나프탈렌 및 4.2 g의 2,3,3-트리메틸 아크릴레이트를 적절한 바이얼에 무게를 달아 투입하였다. 이어서, 바이얼에 10.0 g의 PGMEA를 가하였다. 바이얼을 진탕하여 모든 모노머를 용해시킨 뒤, 바이얼을 빙조에 두어 모노머 용액을 0 °C로 냉각시켰다. 그 다음, 모노머 바이얼에 0.3 g의 t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트(Triganox 23 개시제, 누리 케미컬사(Noury Chemicals) 제품)를 가하고, 바이얼을 진탕하여 개시제를 용해시켰다. 모노머/개시제 용액을 빙조에 두었다.

[0113] 3. 중합: 모노머/개시제 바이얼을 빙조에 유지하면서 적절한 공급 펌프를 이용하여 모노머/개시제 용액을 반응기에 90 분내로 투입하였다. 모노머/개시제 용액 투입 후, 반응기를 85 °C에서 교반하면서 3 시간 더 유지하였다. 이어서, 반응기를 방치하여 실온으로 냉각되도록 하였다. 반응기로부터 얻은 중합체의 농도는 일반적으로 23 내지 25%이고, Mw는 10,000 내지 12,000이었다.

[0115] 실시예 3: 추가의 하이드록시 나프틸 카복시 수지 제조

[0116] 하기 구조의 하이드록시 나프틸 수지를 실시예 1과 유사하게 제조하였다:



[0117]

[0119] 실시예 4: 포토레지스트 제조 및 처리

[0120] 하기 물질들을 지정된 양으로 혼합하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다:

[0121] 1. 수지 성분: 포토레지스트 조성물의 총 중량을 기준으로 6.79 중량% 양의 (2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트/베타-하이드록시-감마-부티로락톤 메타크릴레이트/시아노-노보닐 메타크릴레이트)의 삼원중합체;

[0122] 2. 광산 발생 화합물: 포토레지스트 조성물의 총량을 기준으로 0.284 중량% 양의 t-부틸 페닐 테트라메틸렌 설펜 퍼플루오로부탄설포네이트;

[0123] 3. 염기 첨가제: 포토레지스트 조성물의 총량을 기준으로 0.017 중량% 양의 N-알킬 카프로락탐;

[0124] 4. 계면활성제: 포토레지스트 조성물의 총량을 기준으로 0.0071 중량% 양의 R08(불소-함유 계면활성제, 다이니폰 잉크 케미칼 주식회사(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)로부터 구입);

[0125] 5. 실질적으로 비혼합성인 첨가제: 포토레지스트 조성물의 총량을 기준으로 0.213 중량% 양의 상기 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조된 실시예 1의 중합체;

[0126] 6. 용매 성분: 약 90 퍼센트의 유체 조성물을 제공하기 위한 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트.

[0127] 상기 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼상에 스핀 코팅하고, 진공 핫플레이트에서 건조시켜 소프트-플레이트를 제거한 다음에, 건조된 포토레지스트층과 직접 접촉하는 수성 침지액을 이용하여 침지 리소그래피 공정에 노출시켰다. 이러한 침지 시스템에서, 포토레지스트층을 24.1 mJ/cm²의 선량으로 패틴화된 193 nm 조사선에 노광시켰다.

[0128] 그 다음에, 포토레지스트층을 노광후 베이킹하여(예컨대, 약 120 °C에서), 0.26N 알칼리 현상 수용액으로 현상시켰다.

[0129] 노광후 베이킹한 후, 현상 전에 레지스트 성분의 침출을 평가하기 위해, 침지액을 LC/질량 분광법에 의해 레지스트 및 이의 광분해 부산물 중의 광산에 대하여 평가하였다(60초 시험 침출 시간).