(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.7
C08F 20/22
C08F 16/24
H01L 21/027

(11) 공개번호 10-2004-0106428
(43) 공개일자 2004년12월17일

(21) 출원번호 10-2004-7017510
(22) 출원일자 2004년10월29일
번역문 제출일자 2004년10월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/015247
(86) 국제출원출원일자 2003년11월28일
(87) 국제공개번호 WO 2004/050725
(87) 국제공개일자 2004년06월17일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00349167 2002년11월29일 일본(JP)

(71) 출원인 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤
일본국 가나가와껭 가와사끼시 나까하라구 나까마루꼬 150반찌

(72) 발명자 오가따도시유끼
일본 가나가와껭 가와사끼시 나까하라꾸 나까마루꼬 150 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이

엔도고따로
일본 가나가와껭 가와사끼시 나까하라꾸 나까마루꼬 150 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이

즈지히로미쯔
일본 가나가와껭 가와사끼시 나까하라꾸 나까마루꼬 150 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이

요시다마사아끼
일본 가나가와껭 가와사끼시 나까하라꾸 나까마루꼬 150 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이

하다히데오
일본 가나가와껭 가와사끼시 나까하라꾸 나까마루꼬 150 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이

다까스료이찌
일본 가나가와껭 가와사끼시 나까하라꾸 나까마루꼬 150 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이

사또미쯔루
일본 가나가와껭 가와사끼시 나까하라꾸 나까마루꼬 150 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 있음

(54) 고분자 화합물, 이러한 고분자 화합물을 함유하는레지스트 조성물 및 용해 제어제

요약

차세대의 미세가공용 포토레지스트 조성물에서의 사용을 위한 고 투명성을 가지는 고분자 화합물, 상기 고분자 화합물을 베이스 폴리머로서 사용하는 레지스트 조성물, 및 상기 고분자 화합물로 구성된 용해 제어제가 제공된다.

에칭 내성을 보장하기 위하여, 지환식기가 측쇄 부분으로 도입된다. 지환식기의 고리 상의 수소 원자는 고도로 플루오르화되어 157 nm 파장의 광에 대해 3.0 ㎛ $^{-1}$ 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성을 보장한다. 지환식기로서, 다환식기가 바람직하게 사용된다. 바람직하게는 고리 상의 모든 수소 원자를 불소 원자로 치환함에 의해, 즉 퍼플루오로지환식기를 형성함에 의해 수소 원자는 고도로 플루오르화된다. 상기 고분자 화합물을 베이스 폴리머로서 사용함에 의해 레지스트 조성물이 구성되고, 또한 용해 제어제가 상기 고분자 화합물로 구성된다.

명세서

기술분야

본 발명은, 예를 들어, 반도체 집적 회로의 리토그래픽 패터닝(lithographic patterning)에서의 사용을 위한 화학 증폭형 레지스트 조성물의 베이스 폴리머로서, 및 레지스트 조성물에 임의로 첨가되는 용해 제어제로서 사용되는, 산에 반응시 알칼리에서 가용화 또는 불용화되는 수지 화합물로서 적절한, 투명성이 탁월한 고분자 화합물에 관한 것이고, 또한 수지 성분으로서 상기 고분자 화합물을 사용하는 레지스트 조성물 및 용해 제어제에 관한 것이다.

배경기술

반도체 집적 회로 패턴의 미세화가, 광리토그래피(photolithography) 및 주변 기술의 진보에 의하여 달성되었다는 것은 과장이 아니다. 잘 공지되어 있는 바와 같이, 광리토그래피는 대략 하기의 두 기술에 의해 지지된다: 하나는 스테퍼(stepper)라고 불리는 축소 투영 노광 장치의 노광 파장 및 개구 수에 관한 기술이고, 다른 하나는 레지스트 특성, 주로 스테퍼에 의하여 마스크 패턴(mask pattern)이 그 위로 전사되는 포토레지스트(photoresist) 조성물의 해상성에 관한 기술이다. 상기 두 기술은, 차의 두 바퀴처럼, 서로 작용하여 반도체 집적 회로의 광 리토그래피 패턴 가공의 정확성을 향상시켰다.

스테퍼에서 사용되는 광원의 파장은, 회로 패턴의 고해상도화의 요청을 만족시키기 위하여 점점 짧아졌다. 약 0.5 ㎛의 레지스트 해상성을 얻기 위하여, 436 nm에서 주요 스펙트럼을 가지는, 수은 램프의 'g' 선이 사용되고, 약 0.5 내지 0.30 ㎛의 레지스트 해상성을 얻기 위하여, 365 nm에서 주요 스펙트럼을 가지는, 수은 램프의 'i' 선이 사용된다. 또한, 약 0.30 내지 0.15 ㎛의 레지스트 해상성을 얻기 위하여, 248 nm의 KrF 엑시머 레이저(eximer laser)가 사용된다. 약 0.15 ㎛ 이하의 레지스트 해상성을 얻기 위하여, 193 nm의 ArF 엑시머 레이저광이 사용된다. 추가의 미세화를 위하여, 157 nm의 F_2 엑시머 레이저광 및 126 nm의 Ar_2 엑시머 레이저광이 연구되었다.

반면, 포토레지스트 조성물을 고려하여, 유기 또는 무기 반사 방지막을 가지는 포토레지스트 조성물과 조명계 장치의 조합을 포함하는 각종 시도가 행해졌다. 상기 시도에 의해, KrF 엑시머 레이저광을 이용하는 리토그래피가 여전히 사용되고 있고 따라서 KrF 포토레지스트는 현재 그 수명을 연장하고 있다. 더 구체적으로, λ/2 이하, 약 110 nm의 파장을 가지는 KrF 포토레지스트 조성물이 개발되었다. 또한 ArF 엑시머 레이저광을 이용하는 리토그래피에서, 약 90 nm 노드 이하의 장래 디자인의 대량 생산을 위해 적합한 ArF 포토레지스트 조성물을 개발하는 것이 요구된다. 또한 F_2 엑시머 레이저광을 이용하는 리토그래피는, 그것이 장래의 약 65 nm 이하의 미세가공기술을 실현시킬 수 있기 때문에 주목을 받았다. 따라서, 포토레지스트 조성물의 개발은 F_2 엑시머 레이저광을 이용하는 리토그래피 미세가공기술을 충분히 달성하기 위해 진행되어 왔다.

공지된 바와 같이, 리토그래피에서, 목적하는 반도체 집적 회로의 음화 패턴 또는 양화 패턴을 가지는 마스크(mask)를 통해, 적층 반도체 기판 상에 도포된 포토레지스트 층에 단파장광이 조사된다(노광). 포토레지스트 층은 주성분으로서 감광성 중합체를 가지고, 이는 조사광과 반응하여 알칼리에서 불용화(네거티브) 또는 가용화(포지티브) 된다. 패턴 광 조사 후, 레지스트 층을, 노광에 의해 야기된 레지스트 층의 반응을 확실하게 하기 위하여 노광 후 가열(post exposure baking)시킨다. 이어서, 용해가능 부분을 제거하기 위하여 레지스트 층을 형성시킨다. 그 결과, 목적하는 회로 패턴을 정확하게 반사하는 포토레지스트 패턴 층이 적층 반도체 기판 상에 형성된다. 그 후, 일부 경우에서, 차후의 에칭 공정(etching step)에 대한 내성을 제공하기 위하여, 패턴화된 포토레지스트 층을 포스트 가열(post bake)시켜 충분히 경화한다. 에칭 공정에서, 패턴화된 포토레지스트 층을 마스크로서 사용하여, 적층 반도체 기판의 표면 층 또는 상부 층을 패턴을 따라 드라이-에칭한다.

따라서, 포토레지스트 조성물에 요구되는 가장 중요한 특성은 양호한 해상성을 제공하는 것이다. 이를 달성하기 위하여, 패터닝 광(노광광)은 레지스트 층의 표면 부분 뿐만 아니라 기판측의 저면 부분에까지 도달해야 하고, 이에 따라 광이 조사된 레지스트 층의 저면 부분에 충분히 도달하도록 해야 한다. 다시 말 해서, 레지스트 층은 '조사광에 대한 투명성'을 가져야 한다.

잘 공지되어 있는 바와 같이, 전술한 리토그래피 미세화에 대한 요구를 만족시키기 위하여, 화학 증폭형 레지스트 조성물이 최근 주로 사용되었다. 화학 증폭형 레지스트 조성물은, 산에 대해 고 반응성인 기를 가지는 하나 이상의 고분자 화합물, 노광시 산을 발생시키는 산 발생제, 및 이를 용해하는 용매를 포함한다. 레지스트 조성물의 도포막이 패터닝 광에 노출되는 경우, 노광 부분에 존재하는 산 발생제로부터 산이 방출되고, 노광 부분에 존재하는 베이스 폴리머(상기 고분자 화합물)와 반응한다. 포지티브형 레지스트 조성물에서, 보호기(또한 산-해리성 용해 억제기로도 불림)가 산의 촉매적 작용에 의하여 베이스 폴리머로부터 탈리되기 때문에, 베이스 폴리머가 알칼리에서 가용성이 된다. 따라서, 잠상(latent image)을 가지는 레지스트 층이 알칼리 현상액을 사용함에 의해 부분적으로 현상되는 경우, 마스크 패턴으로의 포지티브형 레지스트 패턴이 수득될 수 있다. 반면, 현상액에서 가용성인 고분자 화합물을 사용하는 네거티브형 레지스트 조성물에서, 노광 부분은 산의 촉매적 작용에 의하여 현상액에서 불용성이 된다. 화학 증폭형 레지스트 조성물에 대해, 용해 제어제로서 작용하는 또다른 고분자 화합물이 임의로 첨가될 수 있다. 용해 제어제는 5,000 또는 3,000 이하의 상대적으로 저 분자량을 가지는 고분자이다. 산 발생제로부터 발생하는 산에 의해 보호기가 탈리되는 용해 제어제는, 알칼리 현상액에서 이의 용해성을 증가시킨다. 다시 말해서, 용해 제어제는 불용부로서 잔류하는 레지스트 막의 부분(미노광부)가 알칼리 현상액에서 용해되는 것을 억제하고, 동시에 알칼리 현상액 에 의한 가용부(노광부)의 용해를 가속화시킨다.

화학 증폭형 레지스트 조성물의 이에 노광되는 광에 대한 투명성을 개선하기 위하여, 베이스 폴리머 및 용해 제어제로서 작용하는 임의로 첨가되는 중합체는 노광광에 대한 고 투명성을 나타내는 고분자 화합물로 구성되어야 한다.

차세대 스테퍼의 광원인 F_2 엑시머 레이저광에 의해 리토그래피에서 사용될 베이스 폴리머와 같은 수지 성분 및 수지 조성물의 용해 제어제는 F_2 엑시머 레이저 광의 주요 스펙트럼(157 nm)에 대해 고 투명성을 가져야 한다. 157 nm의 파장을 가지는 광에 대한 레지스트 막의 목적하는 투명성은 예를 들어 문헌 [M. K. Crawford et al., 'New material for 157 nanometers Photoresists: Characterization and Properties', Proceedings of SPIE, Vol. 3999 (2000), pp357 to 364]에 개시된다. 상기 문헌은, 충분한 패턴 전사 해상성을 수득하기 위하여, 레지스트 막(두께에 있어서 정상화됨)의 흡수 계수(광자 정수가) 3.0 (μm^{-1}) 이하이어야 한다는 것을 보여준다.

반면, 통상의 레지스트 재료는 157 nm의 파장을 가지는 광을 흡수한다. 다시 말해서, 통상의 레지스트 재료의 157 nm의 파장을 가지는 조사광에 대한 투명성은 낮다. 이는 통상의 레지스트 재료에 기초하여 차세대 레지스트 조성물을 수득하는 것이 불가능하다는 것을 의미한다.

전술한 바와 같이, 포토레지스트 조성물을 제공하는 기술 분야에 있어서, 157 nm의 파장을 가지는 광에 대해 고 투명성을 가지는 고분자 화합물을 개발하기 위한 조사가 이루어졌다. 현재까지는, 불소(F) 및 규소(Si)가 고분자 화합물에 도입되어, 157 nm의 파장에서 주요 스펙트럼을 가지는 조사광에 대한 투명성을 달성하였다. 이에 기초하여, 투명성 뿐만 아니라 양호한 레지스트 성능, 예를 들어 노광 후 현상성을 결정하는 알칼리 용해성, 패턴 전사 해상성, 및 에칭 내성을 가지는 신규한 중합체가 개발되었다. 그러나, 드라이-에칭 내성과 같은 다른 특성을 유지하면서, 조사광에 대한 투명성을 목적하는 수준 이상으로 향상시키기 위하여, 얼마나 많은 비율의 불소 및 규소가 도입되어야 하는지, 어느 부분의 중합체에 이들이 도입되어야 하는지, 및 어떤 성분의 중합체에 이들이 도입되어야 하는지가 아직까지 명백하지 않다.

ArF 엑시머 레이저 광에 대한 투명성을 가지는 레지스트 조성물에 대한 베이스 폴리머로서, 하기의 중합체가 통상적으로 공지되어 있다: 예를 들어, 일본 공개 특허 공보 제 2001-174993호에 개시된, 지환식기 구조 및 이에 연결된 δ-락톤 구조를 가지는 아크릴산 에스테르 단량체 및 안드로스테론 유도체의 공중합체; 예를 들어, 일본 특허 공개 공보 제 2001-328964호에 개시된, α위치에 전자-흡인 치환기를 가지는 아크릴산 및 시클로펜타디엔 또는 디시클로펜타디엔을 Diels-Alder 반응시켜 다환식 불포화 카르복실산을 수득한 후, 불포화카르복실산의 히드록실기의 수소 원자를 산 해리성 용해 억제기로 치환함에 의해 수득되는 다환식 불포화 탄화수소 유도체의 중합체; 예를 들어, 일본 특허 공개 공보 제 2002-196495호에 개시된, 지환식 고리에 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 지환식 탄화수소로부터 유도된 중합성 단위 및 (메타)아크릴로니트릴로부터 유도된 중합성 단위를 가지는 공중합체; 예를 들어, 일본 특허 공개 공보 제 2002-278069호에 개시된, 중합성 단위로서 비닐기에 결합된 락톤 구조를 가지는 단량체를 가지는 중합체 ;예를 들어, 일본 특허 공개 공보 제2002-293840호에 개시된, α위치에 불소 원자를 가지는 아크릴산 에스테르 단량체 및 비닐 에테르 유도체의 공중합체. 일본 특허 공개 공보 제 2001-174993호에 개시된 공중합체에서, 불소 원자가 투명성을 개선하기 위해 도입되지 않는다. 일본 특허 공개 공보 제 2001-328964호에 개시된 중합체에서, 불소는 중합성 단위 또는 측쇄 고리에 일부 도입된다; 그러나, 불소 도입과 투명성 사이의 관계는 명백하지 않다. 일본 특허 공개 공보 제 2002-196495호에 개시된 공중합체에서, 불소는 측쇄 고리의 말단 보호기의 일부에 도입된다; 그러나 불소 도입과 투명성 사이의 관계는 명백하지 않다. 일본 특허 공개 공보 제 2002-278069호에 개시된 중합체에서, 불소는 투명성을 개선하기 위해 도입되지 않는다. 일본 특허 공개 공보 제 2002-293840호에 개시된 공중합체에서,

측쇄 고리 상의 수소 원자의 일부 또는 약 절반이 불소 원자로 치환된 공중합체가 예시된다; 그러나, 치환과 투명성 사이의 관계는 명백하지 않다.

전술한 바와 같이, 200 nm 이하의 파장을 가지는 조사광에 대한 투명성을 개선하기 위한 각종 고분자 화합물이 현재까지 제시되었다. 그러나, 드라이-에칭 내성과 같은 다른 특성을 유지하면서, 조사광에 대한 투명성을 목적하는 수준 이상으로 향상시키기 위하여, 어떤 화학식의 중합체에 불소가 도입되어야 하는지, 중합체 분자의 어느 부분에 불소가 도입되어야 하는지, 얼마나 많은 비율의 불소가 도입되어야 아직까지 명백하지 않다.

발명의 상세한 설명

[발명의 개시]

본 발명은 상기 문제를 해결하기 위한 것이다. 본 발명의 목적은 차세대의 미소가공용 포토레지스트 조성물에서의 용도를 위한 고 투명성을 가지는 고분자 화합물, 및 상기 고분자 화합물을 가지는 레지스트 조성물 및 용해 제어제를 제공하는 것이고, 더 구체적으로는 157 nm의 파장을 가지는 조사광에 대하여 3.0 ㎛ $^{-1}$ 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성을 가지는 고분자 화합물, 베이스 폴리머로서 상기 고분자 화합물을 포함하는 레지스트 화합물 및 상기 고분자 화합물로 이루어진 용해 제어제를 제공하는 것이다.

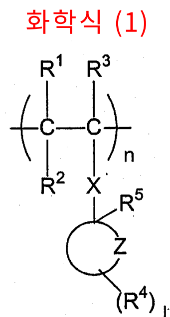
본 발명자들은 전술한 문제를 해결하기 위해 철저한 연구를 수행하였다. 그 결과, 이들은 157 nm의 파장을 가지는 조사광에 대해 3.0 ㎛ $^{-1}$ 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성은, 지환식기를 고분자의 측쇄부 내로 도입하고, 이에 따라 에칭 내성을 보장하고, 동시에 지환식기의 고리 상의 수소 원자 수의 절반 이상을 불소 원자로 치환시킴에 의해 수득될 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 이들은 다환식기가 지환식기로서 바람직하게 사용되고 고도의 불소 치환은 고리 상의 모든 수소 원자를 불소 원자로 치환함에 의해, 즉 퍼플루오로지환식기를 형성함에 의해 바람직하게 달성된다는 것을 발견하였다.

본 발명의 목적은 고분자 화합물을 제공하는 것이다. 본 발명에 따른 고분자 화합물은 측쇄에 지환식기를 가지는 중합성 단위를 가지고, 상기 지환식기가 고도로 플루오르화되고, 157 nm의 파장을 가지는 광에 대해 3.0 ㎛ $^{-1}$ 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성을 가지는 것으로 특징지어진다.

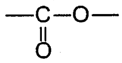
본 발명의 또다른 목적은 레지스트 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 레지스트 조성물은 전술한 고분자 화합물을 포함한다. 레지스트 조성물은 고분자 화합물을 베이스 폴리머로서 함유하거나, 임의로 첨가되는 용해 제어제로서 함유하거나, 이들 모두를 함유할 수 있다. 그러나, 고분자 화합물이 레지스트 조성물의 베이스 폴리머로서 사용되는 경우, 고분자 화합물은 1,000 내지 20,000, 바람직하게는 3,000 내지 20,000의 중량-평균 분자량을 가진다. 용해 제어제로서 사용되는 경우, 고분자 화합물은 1,000 내지 5,000의 중량 평균 분자량을 가진다.

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 고분자 화합물은 측쇄에 지환식기를 가지는 중합성 단위를 가지고, 상기 지환식기는 고도로 플루오르화되고, 157 nm의 파장을 가지는 광에 대해 3.0 ㎛ $^{-1}$ 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성을 가지는 것으로 특징지어진다. 상기 고분자 화합물은 하기 화학식 (1)로 표시된다:

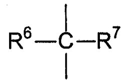
화학식 (1)



[상기 식 중, n은 정수이고; X는 하기 카르복실산의 에스테르기:



에테르기(-O-), $-CH_2-O-$, 또는 하기 알킬리덴기:



이고,

원으로 둘러싸인 Z는 고도로 플루오르화된 지환식기이고, 바람직하게는 다환식기이고; R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 및 R^7 는 독립적으로, 수소 원자, 저급 알킬기, 불소 원자, 및 플루오르화된 저급 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고; l 은 0 내지 3의 정수이며; R^4 는 히드록실기임].

상기 화학식(1)에서, 원으로 싸인 Z로 표시되는 지환식기는 바람직하게는 삼환성 지환식 탄화수소기로서의 아다만틸기이다. 지환식기의 고리 상의 수소 원자가 대부분 플루오르화되는 것이 바람직하고, 지환식기가 퍼플루오로아다만틸기인 것이 더 바람직하다.

[본 발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 고분자 화합물은 지환식기를 측쇄에 가지는 중합성 단위를 가지고, 여기서 상기 지환식기는 고도로 플루오르화되고, 157 nm 파장의 조사광에 대해 3.0 μm^{-1} 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성을 가진다.

상기 구조에서, 고리 상의 모든 수소 원자가 플루오르화된 지환식기가 바람직하다. 그러나, 수소 원자 이외의 친수성 치환기(예를 들어, 수산기)가 고리 상에 존재하는 경우, 치환기는 플루오르화되지 않는다. 또한, 지환식기는 바람직하게는 다환식기이다.

지환식기는 친수성기를 포함할 수 있다. 친수성기의 존재 때문에, 고분자 화합물이 레지스트 조성물의 베이스 폴리머 및 용해 제어제로서 사용되는 경우, 기판에 대한 레지스트 막 및 레지스트 패턴의 밀착 성향이 개선될 수 있다.

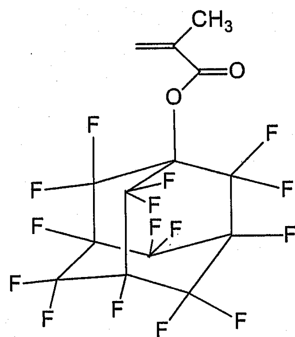
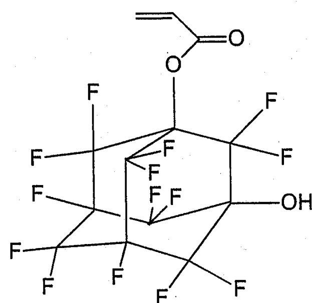
지환식기로서, ArF 레지스트의 지환식기가 사용될 수 있다. 특히, 다환식기로서 공지된 모든 다환식기가 사용될 수 있다. 다환식기의 예는, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 및 테트라시클로알칸으로부터 단일한 수소 원자를 제거함에 의해 수득되는 기, 더 구체적으로는, 아다만탄, 노르보난, 이소보난, 트리시클로데칸, 및 테트라시클로도데칸과 같은 폴리시클로알칸으로부터 단일한 수소 원자를 제거함에 의해 수득되는 기를 포함한다. 그 중에서도, 아다만틸기, 노르보닐기, 및 테트라시클로데카닐기가 산업적 관점에서 바람직하다. 특히, 아다만틸기가 바람직하다. 아다만틸기는 300 nm 파장 이하의 광 뿐만아니라, 300 nm 파장 이상의 광에 대해서도 고 투명성을 나타내고, 따라서 레지스트 조성물에서 더 광범위하고 바람직하게 사용된다.

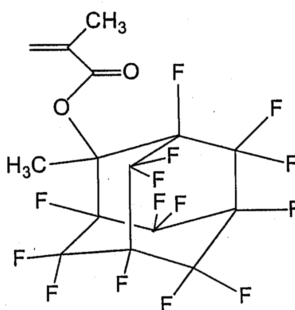
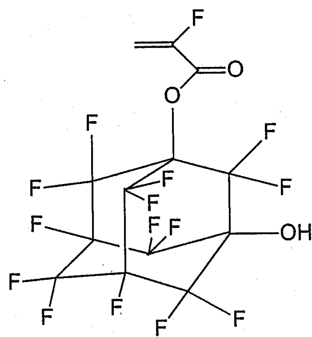
상기 중합성 단위로서, 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르, 비닐 에테르, 또는 알릴 에테르와 같은 에틸렌성 이중 결합의 절단에 의해 유도되는 단위가 바람직하게 사용될 수 있다.

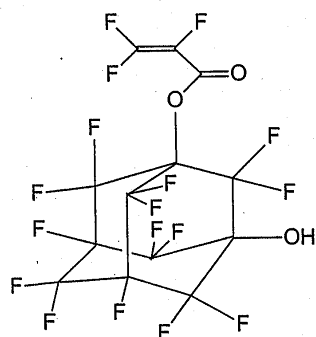
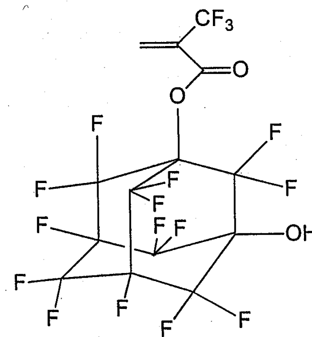
또한, 본 발명에 따른 고분자 화합물은 바람직하게는 공중합체이고; 다시 말해서, 제 2의 중합성 단위를 가질 수 있다. 제 2의 중합성 단위가 포함되는 경우, 산에 대한 감수성을 가지는 치환기가 제 2의 중합성 단위에 결합될 수 있다. 이의 의해, 알칼리 가용화 또는 알칼리 불용화가, 이에 따라 제 2의 중합성 단위에 부여되는 고분자 화합물의 산 촉매 작용에 의해 조절될 수 있고, 따라서 산 촉매에 대한 감수성을 설정하는 데 있어서 자유도를 개선한다. 더 구체적으로, 제 2의 중합성 단위는 산 해리성기 및 산에서 불용기일 수 있다.

또한, 제 2의 중합성 단위로서, 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로부터 유도되는 중합성 단위 및 테트라플루오로에틸렌과 같은 에틸렌성 이중 결합의 절단에 의해 유도되는 중합성 단위가 바람직하게 사용될 수 있다.

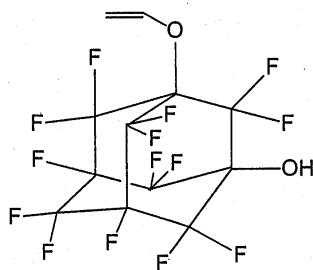
중합성 단위로서 바람직하게 사용되는 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로서, 하기 구조를 가지는 화합물이 언급될 수 있다.

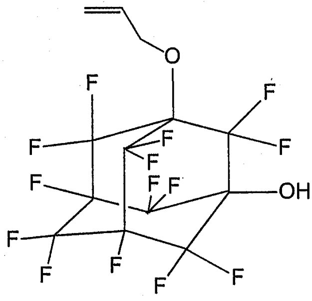



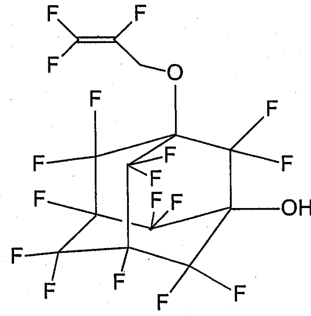



또한, 중합성 단위로서 바람직하게 사용되는 비닐 에테르로서, 예를 들어, 하기 구조를 가지는 화합물이 언급될 수 있다.



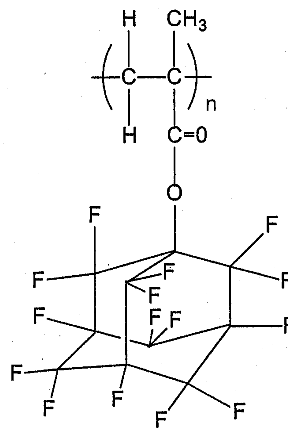
중합성 단위로서 바람직하게 사용되는 알릴 에테르로서, 하기 구조를 가지는 기가 언급될 수 있다.



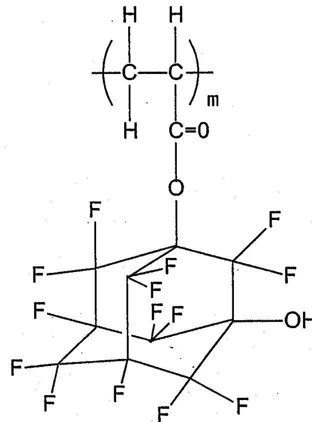


지환식기로서 적합한 아다만틸기를 포함하는 중합성 단위를 가지는 중합체의 구체예는 하기 화학식 (2)에 의해 표시되는 중합성 단위를 가지는 1-퍼플루오로아다만틸 메타크릴레이트 및 하기 화학식 (3)으로 표시되는 중합성 단위를 가지는 3-히드록시-1-퍼플루오로아다만틸 아크릴레이트로부터 유도되는 중합성 단위를 가지는 중합체를 포함한다. 하기 화학식 중 m 및 n은 정수이다.

화학식 (2)



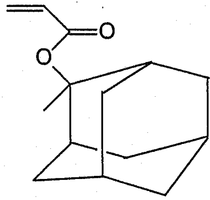
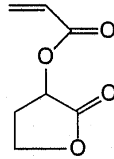
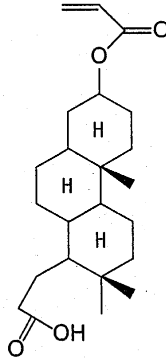
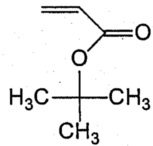
화학식 (3)



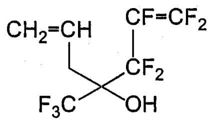
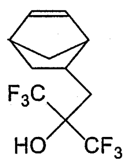
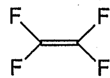
1-퍼플루오로아다만틸 메타크릴레이트 및 3-히드록시-1-퍼플루오로아다만틸 아크릴레이트는, 예로서 하기의 합성법에 의해 일반적으로 수득될 수 있다. 1 당량의 1-히드록시퍼플루오로아다만탄 또는 퍼플루오로아다만탄디올 및 1.2 당량의 트리에틸아민을 디에틸 에테르에 용해한 후, 1 당량의 아크릴산 클로라이드 또는 메타크릴산 클로라이드를 생성되는 용액에 빙냉하에 천천히 적하한다. 반응의 완결 후, 물을 반응 용액에 첨가하고 디에틸 에테르로 추출한다. 수득되는 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조한다. 황산마그네슘을 여과 제거한 후, 수득되는 디테틸 에테르 용액을

농축하고, 칼럼-크로마토그래피로 분리하여 1-퍼플루오로아다만틸 (메타)아크릴레이트 또는 3-히드록시-1-퍼플루오로아다만틸 (메타)아크릴레이트를 수득한다. 상기 단량체가 수득된다면, 각각의 단량체를 단위로서 가지는 고분자화합물은 아조비스이소부티론니트릴(AIBN)과 같은 공지된 중합 개시제를 사용하여 라디칼 중합 방법 등에 의해 수득될 수 있다.

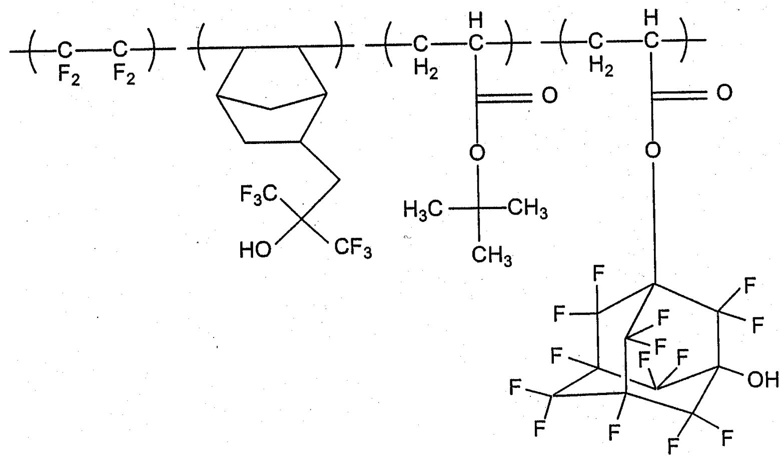
또한, 제 2의 중합성 단위로서, 바람직한 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로부터 유도되는 중합성 단위를 가지는 화합물의 예로서, 하기 구조를 가지는 기가 언급될 수 있다.

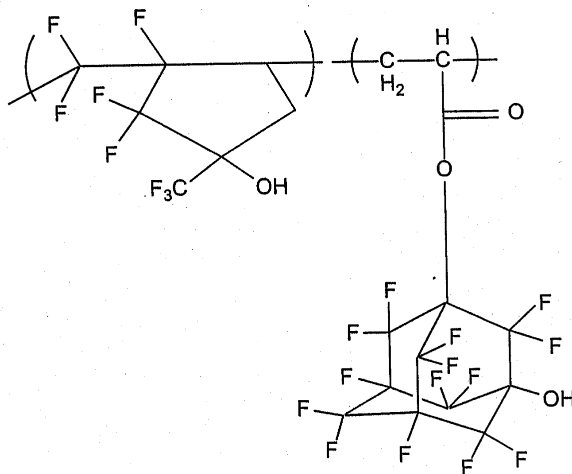





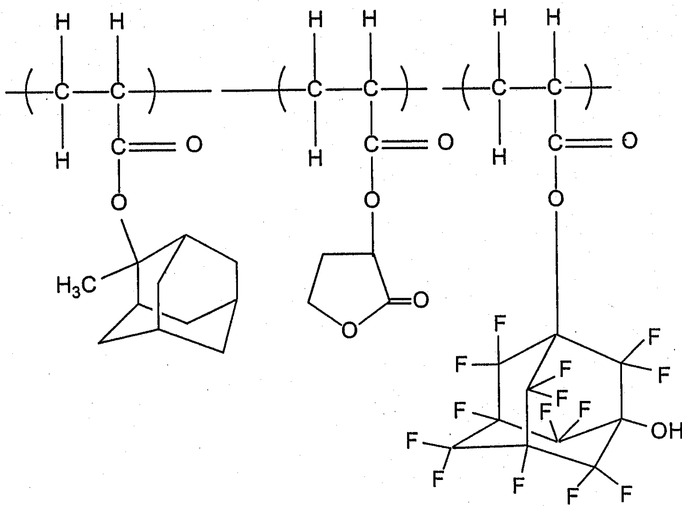
또한, 제 2의 중합성 단위로서 적절한, 또다른 비닐성 이중 결합의 절단에 의해 유도되는 중합성 단위를 가지는 화합물로서, 하기 구조를 가지는 화합물이 언급될 수 있다.

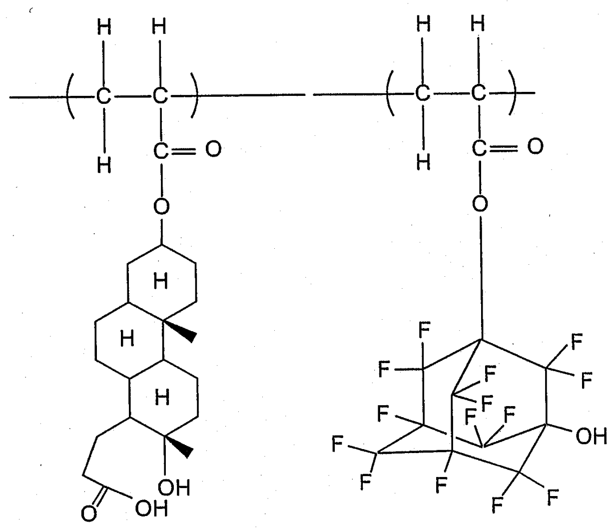




상기에 부가하여, 일본 특허 공개 공보 제 2002-90997호에 개시된, 불소-함유 단환식 중합성 단위가 사용될 수 있다. 일본 특허 공개 공보 제 2002-90997호에 개시된 불소-함유 단환식 중합체는, CH_2=CH-Y-CH=CH_2 로 표시되는 화합물, 또는 이의 유도체로 이루어진, 디엔계 단량체 (a)의 단량체 단위와 불소-함유 비닐 단량체 (b)의 단량체 단위 사이의 환화 반응을 통해 형성된 환형 구조; 및 불소-함유 비닐 단량체로부터 유도된 보호된 산성 기의 반복 단위를 포함하는 것이다. 전술한 화학식에서, Y는 메틸렌기 또는 산소 원자를 나타낸다. (a)의 유도체의 예는 알킬기 치환기 및 수산기 치환기를 가지며, 여기서 알킬기 치환체는 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬기인 화합물을 포함한다. 상기 제 2의 중합성 단위는, 이들이 포지티브형 레지스트로서 사용되는 경우 산 해리성 용해 억제기를 가져야 하고, 반면 이들이 네거티브형 레지스트로서 사용되는 경우 불용기를 가져야 한다. 또한. 기판과 레지스트 패턴 사이의 밀착성을 높이기 위하여, γ-부티로락톤기를 가지는 중합성 단위가 사용될 수 있다. 투명성을 추가로 개선하기 위하여, 테트라플루오로에틸렌과 같은 본 발명의 화합물이 사용될 수 있다. 필요하다면, 상기 화합물은 2종 이상의 성분의 배합물로 적절히 사용되어, 3원, 4원, 또는 5원 공중합체를 수득할 수 있다. 본 발명에 따른 고분자 화합물 구조의 구체 예는 하기와 같다:









또한, 산 해리성 용해 억제기로서, 그것이 화학 증폭형 포지티브형 레지스트에서 산 해리성 용해 억제기로서 제시되는 한, 모든 기가 사용될 수 있고; 그러나, 특히 제 3급 알킬기로 형성된 것이 사용될 수 있다. 제 3급 알킬기의 구체예는, tert-부틸기 및 tert-아밀기 등과 같은 쇄형 알킬기로 형성된 기, 및 2-메틸-2-아다만틸기, 및 2-에틸-2-아다만틸기 등과 같은 환형 알킬기 및 쇄형 알킬기로 형성된 기를 포함한다.

또한, 산에서의 불용기로서, 산의 작용에 의해 그로부터 락톤이 생성될 수 있는, 일본 특허 공개 공보 제 2001-174993호에 개시된, δ-히드록시카르본산과 같은 히드록시카르본산이 언급될 수 있다.

본 발명에 따른 고분자 화합물은 전술한 바와 같이 고도로 플루오르화된 지환식기를 가지는 중합성 단위를 포함하고, 더 바람직하게는, 중합성 단위 및 제 2의 중합성 단위를 포함한다. 고분자 화합물은 화학 증폭형 레지스트의 베이스 폴리머로서 뿐만 아니라 용해 제어제로서 사용될 수 있다. 고분자 화합물이 포지티브형 레지스트용 베이스 폴리머로서 사용되는 경우에서와 같이, 고분자 화합물이 용해 제어제로서 사용되는 경우, 이는 약 2,000 내지 5,000의 중량 평균 분자량을 가지는 산 해리성 용해 억제기를 포함해야 한다. 용해 제어제는 본 발명에 따른 고분자 화합물 및 다른 공지된 베이스 폴리머와 배합되어 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 고분자 화합물은 공지된 중합 방법에 의해, 일반적으로 라디칼 중합 반응에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 고분자 화합물은 요구량의 단량체를 용매, 예를 들어, 테트라히드로푸란, 에틸 아세테이트, 메틸이소부틸케톤 또는 메틸에틸케톤 등에 용해시키고, 생성되는 용액에 라디칼 중합 개시제를 첨가하며, 그 후 가열함에 의해 제조된다. 중합 개시제의 예는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)(사용 온도: 60 내지 90℃), 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸 발레로니트릴(사용 온도: 45 내지 70℃), 2,2'-아조비스-(2-메틸이소 부티로니트릴(사용 온도: 60 내지 95℃), tert-부틸퍼록토에이트(사용 온도: 75 내지 100℃), 1,1'-아조비스 -(시클로헥산-1-카르보니트릴)(사용 온도: 80 내지 110℃), 및 1-[(1-디아조-1-메틸에틸)아조]포름아미드(사용 온도: 95 내지 120℃) 등을 포함하고, 이들은 단독으로 또는 혼합되어 사용될 수 있다. 특히, AIBN이 일반적 중합 개시제로서 바람직하게 사용된다.

그 후, 그리하여 수득된 고분자 화합물을 포함하는 반응 용액을 다량의 빈용매, 예를 들어 이소프로판올, 메탄올, 물, n-헵탄, 또는 n-헥산 등에 적하하여, 고분자 화합물을 침전시킨다. 그 후, 수득되는 침전물을 여과하고 건조하여 본 발명에 다른 고분자 화합물(수지)를 수득한다. 비록 일부 경우에서는 필요하지 않지만, 상기 침전 단계는 반응 용액 중 잔류하는 미반응 단량체 및 중합 개시제를 제거하기 위해 유효하다. 미반응 단량체 및 중합 개시제가 있는 그대로 잔류하는 경우, 이들은 레지스트의 성능에 악영향을 미칠 수 있고, 따라서 이들을 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 레지스트 조성물을 제조하기 위하여, 산 발생제로서 작용하는 성분이 조성물 내에서 함께 혼합되어야 한다.

본 발명에 따른 레지스트 조성물에서 사용되는 산 발생제로서, 그것이 화학 증폭형 레지스트에서의 사용을 위한 공지된 산 발생제로부터 적절히 선택되는 한, 모든 성분이 사용될 수 있다.

산 발생제의 예는 오늄 염, 예를 들어 비페닐 요오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, (4-메톡시페닐)페닐 이도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 비스(p-tert-부틸페닐)이도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐 술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, (4-메톡시페닐)디페닐 술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, (4-메틸페 닐)디페닐 술포늄 노나플루오로부탄술포네이트, (p-tert-부틸페닐)디페닐 술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐 이도늄 노나플루오로부탄술포네이트, 비스(t-tert-부틸페닐)이도늄 노나플루오로부탄술포네이트, 및 트리페닐술포늄 노나플루오로부탄술포네이트 등을 포함한다. 이 중에서도, 플루오로알킬술포네이트 이온을 음이온으로서 포함하는 오늄 염이 바람직하다.

산 발생제 성분으로서, 1종 산 발생제가 단독으로 사용될 수 있고, 또는 2종 이상의 산 발생제가 혼합되어 사용될 수 있다.

사용되는 산 발생제의 양은 100 중량부의 베이스 폴리머의 양에 대하여, 0.5 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부이다. 양이 0.5 중량부 미만인 경우, 패턴 형성이 충분히 실행되지 않는다. 반면, 양이 30 중량부를 초과하는 경우, 균일한 용액이 거의 수득되지 않고, 보존 안정성이 감소되는 원인이 된다.

본 발명에 따른 레지스트 조성물은 베이스 폴리머 및 산 발생제, 및 임의로, 용해 제어제 및 임의의 성분(후술됨)을 유기 용매에 용해시킴에 의해 제조될 수 있다.

유기 용매로서, 그것이 균일한 용액을 제조하기 위해 전술한 각 성분을 용해시킬 수 있는 한 모든 유기 용매가 사용될 수 있고, 화학 증폭형 레지스트에서의 사용을 위한 공지된 용매로부터 적절히 선택될 수 있으며, 1종으로 또는 2종 이상의 용매와의 혼합물로서 사용될 수 있다.

유기 용매의 예는 케톤, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸 케톤, 시클로헥사논, 메틸이소아밀 케톤, 및 2-헵타논 등; 폴리알콜 및 이의 유도체, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노아세테이트, 디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노아세테이트, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노아세테이트, 디프로필렌 글리콜, 및 디프로필렌 글리콜 모노아세테이트 등의 모노메틸 에테르, 모노에틸 에테르, 모노프로필 에테르, 모노부틸 에테르 또는 모노페닐 에테르 등; 환형 에테르, 예를 들어 디옥산; 및 에스테르, 예를 들어 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 메틸 메톡시프로피오네이트, 및 에틸 에톡시프로피오네이트 등을 포함한다. 상기 유기 용매는 1 종으로, 또는 2 종 이상의 성분과 혼합되어 사용될 수 있다.

이 중에서도, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME)가 바람직하게 사용된다. 또한, 상기 용매가 수산기를 가지는 극성 용매 및 락톤, 예를 들어 에틸 락테이트(EL) 및, γ-부티로 락톤 등과 혼합되는 것이 바람직하다. 이는 레지스트 조성물의 보존 안정성이 향상될 수 있기 때문이다.

본 발명에 따른 레지스트 조성물은 시간에 따른 레지스트 패턴을 안정화시키고 보존성을 안정화시키기 위하여, 공지된 아민 화합물, 바람직하게는, 제 2 급 저급 지방족 아민 또는 제 3 급 저급 지방족 아민을 임의의 성분으로서 함유할 수 있다.

용어 '저급 지방족 아민'은 탄소수 5 이하의 알킬 및 알킬알콜을 언급한다. 제 2 급 및 제 3 급 아민의 예는 트리메틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 디-n- 프로필아민, 트리-n-프로필아민, 트리펜틸아민, 디에탄올아민, 및 트리에탄올아민 등을 포함한다. 이 중에서도, 특히 트리에탄올아민과 같은 알칸올아민이 바람직하다.

상기 아민은 1 종으로 또는 2 종 이상의 성분과 혼합되어 사용될 수 있다. 상기 아민은 베이스 폴리머 성분의 양에 대하여 0.01 내지 1 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 레지스트 조성물 내로, 원한다면 혼화성 첨가제를 추가로 첨가할 수 있다. 상기 혼화성 첨가제의 예는, 레지스트 막의 성능을 향상시키기 위한 부가적 수지, 도포성을 향상시키기 위한 계면활성제, 용해 제어제, 가소제, 안정제, 착색제, 및 헐레이션(halation) 방지제 등을 포함한다.

(패턴 형성 방법)

레지스트 패턴의 형성 방법은 하기에 기술될 것이다.

먼저, 본 발명에 따른 레지스트 조성물을 스피너(spinner) 등에 의해 규소 웨이퍼(wafer)와 같은 기판 상에 도포하고, 예비가열(prebaking)한다. 이어서, 노광 장치에 의해 목적하는 마스크 패턴을 통하여 레지스트 조성물의 도포막을 선별적으로 노광시키고, 그 후 노광후 가열(PEB)시킨다. 이어서, 도포막을 알칼리 현상액으로 형성시키고 순수로 헹군다. 일련의 조작에 의하여, 레지스트 조성물의 도포막을 마스크 패턴에 따라서 패턴화하여, 레지스트 패턴을 수득한다.

노광의 파장은 특별히 제한되지 않는다. ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저, F_2 엑시머 레이저, 극 자외선(EUV) 광, 진공 자외선(VUV) 광, 전자선, 및 X-선 및 연 X-선과 같은 방사선 등이 사용될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 F_2 엑시머 레이저에 반응하여 유효하게 작용한다.

유기계 또는 무기계로 형성된 반사방지막은 기판 및 레지스트 조성물의 도포막 사이에서 형성될 수 있다.

본 발명에 따른 고분자 화합물은 측쇄에 지환식기를 가지는 고도로 플루오르화된 중합성 단위를 가지는 단독중합체 또는 제 2의 중합성 단위를 가지는 공중합체일 수 있다. 공중합체의 경우에, 제 1의 중합성 단위의 양은 5 내지 40 몰%, 바람직하게는 10 내지 35 몰%의 범위 이내에 위치할 수 있고, 반면 제 2의 중합성 중합체의 양은 60 내지 95 몰%, 바람직하게는 65 내지 90 몰%의 범위 이내에 위치할 수 있다. 제 2의 중합성 단위는 2종 이상의 성분과 혼합되어 사용될 수 있다.

실시예

본 발명은 예로서 설명될 것이고, 이는 본 발명을 더 바람직하게 예시하기 위해 사용된 반면, 본 발명을 한정하려는 것이 아니다.

(수지 합성예 1)

먼저, 5.0 g의 1-퍼플루오로아다만틸 메타크릴레이트를 20 mL의 테트라히드로푸란에 용해하였고, 추가로 0.1 g의 아조비스이소부티로니트릴을 첨가하였다. 70°C에서 5시간 동안 가열환류한 후, 생성되는 용액을 500 mL의 메탄올에 적하하였 다. 침전되는 수지를 여과 제거하고, 감압 하에 건조하여 백색 분말 수지를 수득하였다. 수지는 전술한 화학식 (2)로 표시되는 중합성 단위를 가지는 고분자 화합물이었다. 수지의 수율은 1 g 이었다. 수지의 중량-평균 분자량 (Mw)은 8,000이었고, 분산도 (Mw/Mn)는 1.6 이었다. 이후, 수지는 수지 1로서 언급될 것이다.

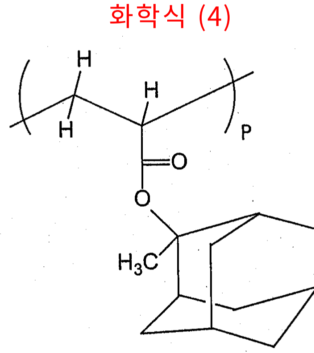
(수지 합성예 2)

먼저, 10.0 g의 3-히드록시-1-퍼플루오로아다만틸 아크릴레이트를 50 mL의 테트라히드로푸란에 용해하였고, 추가로 0.1 g의 아조비스이소부티로니트릴을 첨가하였다. 70°C에서 5시간 동안 가열환류한 후, 생성되는 용액을 1 L의 n-헵탄에 적하하였다. 침전되는 수지를 여과 제거하고, 감압 하에 건조하여 수지를 수득하였다. 수지는 전술한 화학식 (3)로 표시되는 중합성 단위를 가지는 고분자 화합물이었다. 수지의 수율은 5.1 g 이었다. 수지의 중량-평균 분자량 (Mw)은 4,800이었고, 분산도 (Mw/Mn)는 1.28 이었다. 이후, 수지는 수지 2로서 언급될 것이다.

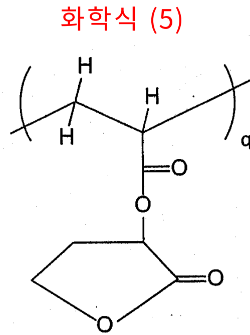
(수지 합성예 3)

먼저, 4.40 g의 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 3.12 g의 γ-부티로락톤 아크릴레이트, 및 4.74 g의 3-히드록시퍼플루오로아다만틸 아크릴레이트를 50 mL의 테트라히드로푸란에 용해하였고, 추가로 0.61 g의 아조비스이소부티로니트릴을 첨가하였다. 70°C에서 5시간 동안 가열환류한 후, 생성되는 용액을 1 L의 n-헵탄에 적하하였다. 침전되는 수지를 여과 제거하고, 감압 하에 건조하여 수지를 수득하였다. 수지는 하기 화학식 (4), (5) 및 전술한 화학식 (3)으로 각각 표시되는 3 종의 중합성 단위를 가지는 고분자 화합물이었다. 수지의 수율은 7.0 g이었다. 수지의 중량-평균 분자량 (Mw)은 5,100이었고, 분산도 (Mw/Mn)는 2.37 이었다. 이후, 수지는 수지 3으로서 언급될 것이다. 하기 화학식 (4) 및 (5)에서, p 및 q는 정수이다. 수득되는 고분자 화합물은 포지티브형 레지스트의 베이스 폴리머 및 용해제어제로서 유용하다.

화학식 (4)



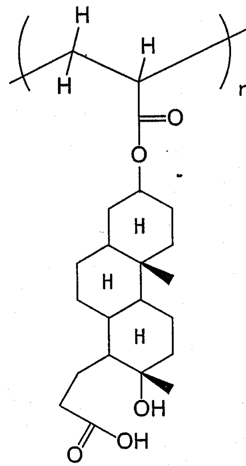
화학식 (5)



(수지 합성예 4)

먼저, 2.8 g의 락톤 단량체 및 2.4 g의 3-히드록시 퍼플루오로아다만틸 아크릴레이트를 90 mL의 테트라히드로푸란에 용해시켰고, 추가로 0.15 g의 아조비스이소부티로니트롤을 첨가하였다. 70°C에서 5시간 동안 가열환류한 후, 생성되는 용액을 1 L의 n-헵탄에 적하하였다. 생성되는 고형물을 여과하였고, 40°C에서 3시간 동안 진공 하에 건조하였다. 3.0 g의 수득되는 수지를 100 mL의 테트라히드로푸란에 용해하였고, 110 g의 테트라메틸 암모늄 히드록시드(TMAH)를 첨가하였다. 용액 혼합물을 실온에서 6 시간 동안 교반한 후, 혼합물을 0.04N의 HCl로 중화하였다. 가수분해된 수지를 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 순수로 세정하였고, 1 L의 n-헵탄에 적하하였다. 침전된 수지를 여과 제거하였고, 30°C에서 2 시간 동안 진공 하에 건조하여 수지를 수득하였다. 수지는 하기 화학식 (6) 및 전술한 화학식(3)으로 각각 표시되는 2종의 중합성 단위를 가지는 고분자 화합물이었다. 수지의 수율은 1.5 g이었다. 수지의 중량-평균 분자량 (Mw)은 1,200이었고, 분산도 (Mw/Mn)는 1.79 이었다. 이후, 수지는 수지 4로서 언급될 것이다. 하기 화학식 (6)에서, r은 정수이다. 수득되는 고분자 화합물은 네거티브형 레지스트의 베이스 폴리머로서 유용하다.

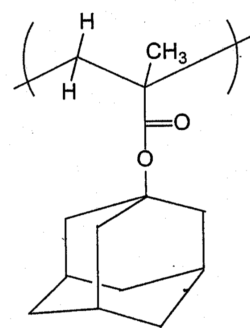
화학식 (6)



(비교 수지 합성예 1)

먼저, 10.0 g의 1-아다만틸 메타크릴레이트를 50 mL의 테트라히드로푸란에 용해하였고, 추가로 0.5 g의 아조비스이소부티로니트릴을 첨가하였다. 70℃에서 5시간 동안 가열환류한 후, 생성되는 용액을 1 L의 메탄올에 적하하였다. 침전되는 수지를 여과 제거하고, 감압 하에 건조하여 수지를 수득하였다. 수지는 하기 화학식 (7)로 표시되는 중합성 단위를 가지는 고분자 화합물이었다. 수지의 수율은 8.0 g 이었다. 수지의 중량-평균 분자량 (Mw)은 6,000이었고, 분산도 (Mw/Mn)는 1.5 이었다. 이후, 수지는 비교 수지 1로서 언급될 것이다.

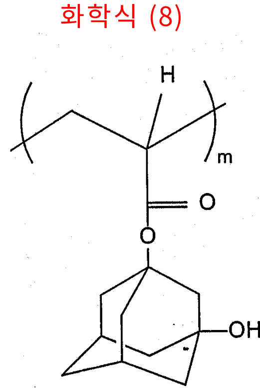
화학식 (7)



(비교 수지 합성예 2)

먼저, 10.0 g의 3-히드록시-1-아다만틸 아크릴레이트를 50 mL의 테트라히드로푸란에 용해하였고, 추가로 0.5 g의 아조비스이소부티로니트릴을 첨가하였다. 70℃에서 5시간 동안 가열환류한 후, 생성되는 용액을 1 L의 메탄올에 적하하였다. 침전되는 수지를 여과 제거하고, 감압 하에 건조하여 백색 분말 수지를 수득하였다. 수지는 하기 화학식 (8)로 표시되는 중합성 단위를 가지는 고분자 화합물이었다. 수지의 수율은 8.0 g 이었다. 수지의 중량-평균 분자량 (Mw)은 6,100이었고, 분산도 (Mw/Mn)는 2.8 이었다. 이후, 수지는 비교 수지 2로서 언급될 것이다.

화학식 (8)



(실시예 1)

수지의 투명성(흡수 계수)의 측정

수지 1 및 비교 수지 1을 각각 톨루엔 내에 용해하였다. 수지 2 및 비교 수지 2를 각각 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME) 내에 용해하였다. 상기 4종의 수지 용액을 각각 불화마그네슘 웨이퍼 상에 최종 막 두께(건조 후) 0.1 ㎛로 도포하였다. 도포막을 130℃에서 60초 동안 각각 디렉트 핫 플레이트(direct hot plate) 상에 예비가열(pre bake)하여 4종의 수지막을 형성하였다. 그리하여 제조된 각각의 수지막을, 진공 자외선 분광광도계(JASCO Corporation 사제)에 의해 157 nm 및 193 nm의 파장을 가지는 광에 대한 투명성(흡수 계수)을 측정하였다. 결과는 하기 표 1에 제시된다.

[표 1]

	흡수 계수(abs/㎛)	
	157 nm 파장	193 nm 파장
수지 1	2.42	0.20
수지 2	2.66	0.21
비교 수지 1	6.52	0.32
비교 수지 2	6.91	0.31

상기 표 1에서 명백하듯이, 본 발명에 따른 고분자 화합물은 157 nm 파장의 F_2 엑시머 레이저 광에 대해 상당히 높은 투명성을 가지고, 반면 통상의 고분자 화합물은 거의 투명성을 가지지 않았다. 따라서, 본 고분자 화합물은 차세대 수지 조성물의 베이스 폴리머 및 용해 제어제를 구성하는 중합체로서 적합하게 사용된다는 것이 발견되었다.

(실시예 2)

ArF 레이저에 노광된 포지티브형 레지스트의 해상성 측정

3-히드록시-1-퍼플루오로아다만틸 아크릴레이트를 중합성 단위로서 포함하는 수지 3을 베이스 폴리머로서 사용하였고, 산 발생제로서 트리페닐술포늄 퍼플루오로부탄술포네이트(TPS-PFBS) 및 켄처(quencher)로서 트리에탄올아민을, 하기에 보여지는 바와 같이 용매로서 사용되는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 내에 첨가하여, 포지티브형 레지스트 조성물을 제조하였다.

수지 3 100 중량부

산 발생제: TPS-PFBS 2.5 중량부

켄처: 트리에탄올아민 0.2 중량부

용매: PGMEA 900 중량부

포지티브형 레지스트 막이 포지티브형 레지스트 조성물로 구성되었고, ArF 엑시머 레이저 광에 노광되는 경우 해상성을 평가하였다. 측정된 해상력 및 노광량이 하기 표 2에 제시된다.

(실시예 3)

ArF 레이저에 노광된 네거티브형 레지스트의 해상성 평가

3-히드록시-1-퍼플루오로아다만틸 아크릴레이트를 중합성 단위로서 포함하는 수지 4를 베이스 폴리머로서 사용하였고, 산 발생제로서 트리페닐술포늄 퍼플루오로메탄술포네이트(TPS-PFMS) 및 트리페닐술포늄 퍼플루오로부탄술포네이트(TPS-PFBS), 및 켄처(quencher)로서 4-페닐피리딘을, 하기에 보여지는 바와 같이 용매로서의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME) 및 순수에 첨가하여, 네거티브형 레지스트 조성물을 제조하였다.

수지 4 100 중량부

산 발생제: TPS-PFMS 1.0 중량부

산 발생제: TPS-PFBS 0.68 중량부

켄처: 4-페닐피리딘 0.2 중량부

용매: PGME 1,000 중량부

순수 80 중량부

네거티브형 레지스트 막이 네거티브형 레지스트 조성물로 구성되었고, ArF 엑시머 레이저 광에 노광되는 경우 해상성을 평가하였다. 측정된 해상력 및 노광량이 하기 표 2에 제시된다. 표 2에서, PB는 노광 전 수행되는 예비 가열 처리(Pre Bake)를 나타내고, PEB는 노광 후 수행되는 가열 처리(Post Exposure Bake)를 나타낸다.

[표 2]

	레지스트 막 두께 (nm)	PB/PEB 온도 (°C)	ArF 노광 해상력(nm)	ArF 노광 감도(mJ/cm ^{2})
실시예 2	300	130/130	160	18
실시예 3	250	100/120	160	17

상기 표 2에서 보여지는 바와 같이, 본 발명의 고분자 화합물을 함유하는 본 발명에 따른 레지스트 조성물은 탁월한 해상력 및 노광 감도를 가진다. 베이스 폴리머로서 사용되는 본 발명의 고분자 화합물의 ArF 엑시머 레이저 광에 대한 탁월한 투명성이 상기 특성에 기여하는 것으로 발견된다. 이로부터, F_2 엑시머 레이저가 사용되는 경우 동일한 결과가 얻어질 수 있다는 것이 명백하다.

전술한 실시예에서, 본 발명에 따른 고분자 화합물은 레지스트 조성물의 베이스 폴리머로서 사용된다. 그러나, 작은 중량-평균 분자량을 가지도록 고분자 화합물이 제어될 수 있고, 레지스트 조성물에 임의로 첨가되는 용해 제어제로서 사용될 수 있다는 것이 또한 명백하다.

산업상 이용 가능성

전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 고분자 화합물, 상기 고분자 화합물을 포함하는 레지스트 조성물 및 용해 제어제는 차세대 미세가공용 포토레지스트 조성물에서 유용하고, 특히 157 nm의 파장의 F_2 엑시머 레이저 광을 사용하는 미

세가공 패턴을 형성하기 위한 재료로서 적합하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

지환식기를 측쇄에 가지는 중합성 단위를 포함하는 고분자 화합물로서,

상기 지환식기가 고도로 플루오르화되고, 157 nm 파장의 광에 대해 3.0 μm^{-1} 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성을 가지는 고분자 화합물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 지환식기의 고리 상의 모든 수소 원자가 플루오르화되는 고분자 화합물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 지환식기가 다환식기인 고분자 화합물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 지환식기가 고리 상에 친수성기를 가지는 고분자 화합물.

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 다환식기가 아다만틸기인 고분자 화합물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 중합성 단위가 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로부터 유도되는 단위인 고분자 화합물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 중합성 단위가 비닐 에테르로부터 유도되는 단위인 고분 자 화합물.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 제 2의 중합성 단위를 추가로 함유하는 고분자 화합물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 제 2의 중합성 단위가 산 해리성기를 가지는 고분자 화합물.

청구항 10.

제 8 항에 있어서, 제 2의 중합성 기가 산에 불용기를 가지는 고분자 화합물.

청구항 11.

제 8 항에 있어서, 제 2의 중합성 기가 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르로부터 유도되는 중합성 단위인 고분자 화합물.

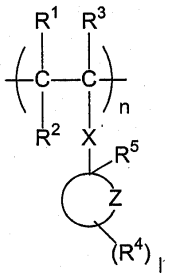
청구항 12.

제 8 항에 있어서, 제 2의 중합성 단위가 비닐 이중 결합으로부터 유도되는 중합성 단위인 고분자 화합물.

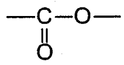
청구항 13.

하기 화학식 (1)로 표시되는 중합성 단위를 가지고, 157 nm 파장의 광에 대해 3.0 μm^{-1} 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성을 가지는 고분자 화합물:

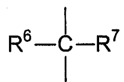
[화학식 1]



[상기 식 중, n은 정수이고; X는 하기 카르복실산의 에스테르기:



에테르기(-O-), $-CH_2-O-$, 또는 하기 알킬리덴기:



이고,

원으로 둘러싸인 Z는 고도로 플루오르화된 지환식기이고; R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 및 R^7 는 독립적으로, 수소 원자, 저급 알킬기, 불소 원자, 및 플루오르화된 저급 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고; l 은 0 내지 3 의 정수이며; R^4 는 히드록실기임].

청구항 14.
제 13 항에 있어서, 지환식기가 다환식기인 고분자 화합물.

청구항 15.
제 14 항에 있어서, 다환식기가 아다만틸기인 고분자 화합물.

청구항 16.
제 15 항에 있어서, 아다만틸기가 퍼플루오로아다만틸기인 고분자 화합물.

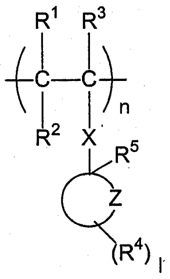
청구항 17.
지환식기를 측쇄에 가지는 중합성 단위를 갖는 고분자 화합물을 포함하는 레지스트 조성물로서, 상기 지환식기가 고도로 플루오르화되고, 157 nm 파장의 광에 대해 3.0 μm^{-1} 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성을 가지는 레지스트 조성물.

청구항 18.
제 17 항에 있어서, 베이스 폴리머로서 상기 고분자 화합물을 포함하는 레지스트 조성물.

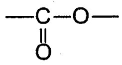
청구항 19.
제 17 항에 있어서, 용해 제어제로서 상기 고분자 화합물을 포함하는 레지스트 조성물.

청구항 20.
하기 화학식 (1)로 표시되는 중합성 단위를 가지고, 157 nm 파장의 광에 대해 3.0 μm^{-1} 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성을 가지는 고분자 화합물을 포함하는 레지스트 조성물:

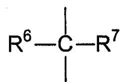
[화학식 1]



[상기 식 중, n은 정수이고; X는 하기 카르복실산의 에스테르기:



에테르기(-O-), $-CH_2-O-$, 또는 하기 알킬리덴기:



이고,

원으로 둘러싸인 Z는 고도로 플루오르화된 지환식기이고; R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 및 R^7 는 독립적으로, 수소 원자, 저급 알킬기, 불소 원자, 및 플루오르화된 저급 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고; l 은 0 내지 3의 정수이며; R^4 는 히드록실기임].

청구항 21.

제 20 항에 있어서, 베이스 폴리머로서 상기 고분자 화합물을 포함하는 레지 스트 조성물.

청구항 22.

제 20 항에 있어서, 용해 제어제로서 상기 고분자 화합물을 포함하는 레지스트 조성물.

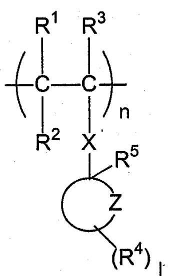
청구항 23.

지환식기를 측쇄에 가지는 중합성 단위를 가지는 고분자 화합물을 포함하는 레지스트 용해 제어제로서, 상기 지환식기가 고도로 플루오르화되고, 157 nm 파장의 광에 대해 3.0 μm^{-1} 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성을 가지는 레지스트 용해 제어제.

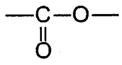
청구항 24.

하기 화학식 (1)로 표시되고, 157 nm 파장의 광에 대해 3.0 μm^{-1} 이하의 흡수 계수로 표시되는 투명성을 가지는 고분자 화합물을 포함하는 레지스트 용해 제어제:

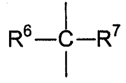
[화학식 1]



[상기 식 중, n은 정수이고; X는 하기 카르복실산의 에스테르기:



에테르기(-O-), $-CH_2-O-$, 또는 하기 알킬리덴기:



이고,

원으로 둘러싸인 Z는 고도로 플루오르화된 지환식기이고; R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 및 R^7 는 독립적으로, 수소 원자, 저급 알킬기, 불소 원자, 및 플루오르화된 저급 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이고; l 은 0 내지 3 의 정수이며; R^4 는 히드록실기임].