

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0052187 (43) 공개일자 2012년05월23일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G03F 7/26 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)	(71) 출원인 룸 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘. 씨. 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨 미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040	
(21) 출원번호 10-2011-0119155 (22) 출원일자 2011년11월15일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 왕데안 미국 매사추세츠 01749 허드슨 로렐 드라이브 68 류콩 미국 매사추세츠 01545 슈루즈버리 크랜브룩 로드 10 (뒷면에 계속)	
(30) 우선권주장 61/413,835 2010년11월15일 미국(US)	(74) 대리인 최규팔, 이은선	

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **염기-반응성 성분을 포함하는 조성물 및 포토리소그래피 공정**

(57) 요약

침지 리소그래피에 유용한 신규한 포토레지스트 조성물이 제공된다. 본 발명의 바람직한 포토레지스트 조성물은 염기 반응성 그룹 하나 이상과 (i) 상기 염기 반응성 그룹과는 상이한 극성 그룹 하나 이상, 및/또는 상기 염기 반응성 그룹 중 적어도 하나가 비-과불소화된 염기 반응성 그룹인 것을 포함하는 물질 하나 이상을 포함한다. 본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 침지 리소그래피 가공 중 레지스트 층과 접촉하는 침지액으로 레지스트 물질이 침출되는 것을 감소시킬 수 있다.

(72) 발명자

리밍키

미국 매사추세츠 01545 슈루즈버리 버치 브러시
로드 14

오준석

미국 매사추세츠 01760 나틱 누벨 웨이 511 10

슈 첵-바이

미국 매사추세츠 01772 사우스보로 데이비스 로드
7

강 도리스 에이치.

미국 매사추세츠 01545 슈루즈버리 브룩데일 씨클
23

커민스 클라크 에이치.

미국 미시간 48642 미들랜드 스틸워터 레인 5811

오버 마티아스 에스.

미국 미시간 48642 미들랜드 휘스퍼링 오크 씨클
5007

특허청구의 범위

청구항 1

- a) (i) 하나 이상의 수지,
(ii) 광활성 성분, 및

(iii) 상기 하나 이상의 수지와 상이하며 (A) 염기 반응성 그룹 하나 이상 및 (B) 상기 염기 반응성 그룹과 다른 극성 그룹 하나 이상을 포함하는 물질 하나 이상을 포함하는

포토레지스트 조성물을 기판에 도포하는 단계; 및

- b) 상기 도포된 포토레지스트 층을 포토레지스트 조성물에 대한 활성화 방사선에 침지 노광시키는 단계를 포함하는,

포토레지스트 조성물의 처리 방법.

청구항 2

- (a) (i) 하나 이상의 수지,
(ii) 광활성 성분, 및

(iii) 상기 하나 이상의 수지와 상이하며 염기 반응성 그룹을 하나 이상 포함하는 물질 하나 이상 [상기 염기 반응성 그룹 중 적어도 하나는 비-과불소화된 염기 반응성 그룹임]을 포함하는

포토레지스트 조성물을 기판에 도포하는 단계; 및

- (b) 상기 도포된 포토레지스트 층을 포토레지스트 조성물에 대한 활성화 방사선에 침지 노광시키는 단계를 포함하는,

포토레지스트 조성물의 처리 방법.

청구항 3

제1항 또는 2항에 있어서, 하나 이상의 물질 (iii)이 염기 반응성 그룹 하나 이상 외에 이와 다른 산 그룹을 하나 이상 포함하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 물질 (iii)이 염기 반응성 그룹 하나 이상 외에 이와 다른 히드록실, 시아노, 니트로, 술포노 또는 술포나이드 그룹 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 물질 (iii)이 염기 반응성 그룹 하나 이상 외에 이와 다른 포토에시드-불안정한 (photoacid-labile) 그룹을 하나 이상 포함하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 물질 (iii)이 수지를 포함하고, (A) 염기 반응성 그룹 하나 이상 및 (B) 상기 염기 반응성 그룹과 상이한 극성 그룹 하나 이상이 동일한 수지 반복 단위 상에 존재하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 물질 (iii)이 도포 중 포토레지스트 조성물 층의 상부 영역 쪽으로 이동하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 7항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 물질 (iii)이 수성 알칼리성 현상제와 반응하여 히드록시, 카복시 또는 술포산 그룹을 제공하는 그룹을 포함하고/하거나 하나 이상의 물질 (iii)이 불소 그룹 또는

불소-치환된 그룹을 하나 이상 포함하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 8항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 물질 (iii)이 수지인 방법.

청구항 10

제1항 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 물질 (iii)이 포토에시드-불안정한 그룹을 포함하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 10항 중 어느 한 항에 있어서, 노광된 포토레지스트 층을 수성 알칼리성 현상제로 현상시켜 하나 이상의 염기-반응성 그룹이 결합-파괴 반응을 하여 극성 그룹 하나 이상을 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 현상 전 포토레지스트 층의 물접촉 후진각 (water contact receding angle)이 40° 를 초과하고, 현상 후 포토레지스트 층의 물접촉 후진각이 30° 미만인 방법.

청구항 13

i) 하나 이상의 수지,

ii) 광활성 성분, 및

iii) 상기 하나 이상의 수지와 상이하며 (A) 염기 반응성 그룹 하나 이상, 및 (B) (a) 상기 염기 반응성 그룹과 상이한 극성 그룹 하나 이상, 또는 (b) 상기 염기 반응성 그룹 중 적어도 하나가 비-과불소화된 염기 반응성 그룹인 것을 포함하는 물질 하나 이상을 포함하는

포토레지스트 조성물의 코팅층을 위에 갖고 있는 기판을 포함하는

코팅된 기판 시스템.

청구항 14

제13항에 있어서, 1) 침지 리소그래피액 (immersion lithography fluid)이 포토레지스트 코팅층의 탑표면과 접촉하고/하거나, 2) 침지 리소그래피 노광 도구를 추가로 포함하는 시스템.

청구항 15

(i) 하나 이상의 수지,

(ii) 광활성 성분, 및

(iii) 상기 하나 이상의 수지와 상이하고, (A) 염기 반응성 그룹 하나 이상, 및 (B) (a) 상기 염기 반응성 그룹과 상이한 극성 그룹 하나 이상, 또는 (b) 상기 염기 반응성 그룹 중 적어도 하나가 비-과불소화된 염기 반응성 그룹인 것을 포함하는 물질 하나 이상을 포함하는

포토레지스트 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 출원은 2010년 11월 15일자로 출원된 미국 임시출원 제61/413,835호에 대해 35 U.S.C. § 119(e)하에 우선권을 주장하며, 이의 전문은 본 명세서에서 참고로 인용된다.

[0002] 본 발명은 침지 리소그래피 공정에 특히 유용한 신규한 포토레지스트 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 바람직한 포토레지스트 조성물은 염기-반응성 그룹, 즉, 레지스트 현상 단계 중 수성 알칼리성 포토레지스트 현상

액의 존재하에서 분해 반응을 수행할 수 있는 작용성 그룹을 갖는 물질을 하나 이상 포함한다.

배경 기술

- [0003] 포토레지스트는 화상을 기관으로 이동시키는데 사용되는 감광성 필름이다. 포토레지스트의 코팅층은 기관상에 형성되고 이어서 포토레지스트층이 활성화 방사선 공급원에 포토마스크를 통하여 노광된다. 포토마스크는 활성화 방사선에 불투명한 영역과 활성화 방사선에 투명한 영역을 갖는다. 활성화 방사선에 노광되면 포토레지스트 코팅의 광유발된 화학적 변형에 의해 포토마스크의 패턴이 포토레지스트 코팅된 기관으로 이동하게 된다. 노광에 따라, 포토레지스트가 현상되어 기관의 선택적 프로세싱을 허용하는 릴리프 화상이 제공된다. 참조: 미국 공개특허공보 2006/0246373 및 2009/0197204.
- [0004] 반도체 산업의 성장은 무어의 법칙 (Moore's law)으로 견인되는데, 이는 평균 2년 마다 IC 소자의 집적도가 2배가 된다고 제안한 것이다. 이는 피쳐 사이즈 (feature size)가 감소됨에 따라 패턴과 구조를 리소그래피식으로 이동시키는 것이 필수적으로 요구된다.
- [0005] 현재 유용한 포토레지스트는 수많은 용도에 적합하지만, 현재의 레지스트는 또한 특히 고성능 용도에서 확실한 단점을 나타낼 수 있다.
- [0006] 예를 들어, 수많은 포토레지스트가 "Blob Defects"로 알려진 현상 후 결함을 일으킬 수 있는데, 이는 포토레지스트 물질의 조각이 현상시 없어져야 할 기관 영역에 남아있는 것이다 (즉, 포지티브 레지스트의 경우, 노광된 레지스트 영역). 그러한 포토레지스트 조각은 후속되는 리소그래피 공정, 예를 들면, 에칭, 이온 주입 등에 방해가 될 수 있다. 참조: 예를 들어, 미국 특허 제6,420,101호. 또한, U.S. 2006/0246373; U.S. 20090197204; U.S. 20090311627; 및 미국 임시출원 제61/285754호 참조.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 따라서, Blob Defects와 같은 결함이 감소된 포토레지스트를 포함한, 신규의 포토레지스트를 개발할 필요가 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 이제, 본 발명자들은 새로운 포토레지스트 조성물과 공법을 제공한다. 본 발명의 포토레지스트 조성물은 염기-반응성 그룹 하나 이상을 포함하는 물질을 포함한다.
- [0009] 더욱 특히, 본 발명의 바람직한 포토레지스트는
- [0010] (i) 하나 이상의 수지;
- [0011] (ii) 포토에시드 발생제 (photoacid generator) 화합물 하나 이상을 적합하게 포함할 수 있는 광활성 성분, 및
- [0012] (iii) 염기-반응성 그룹 하나 이상을 포함하는 물질 하나 이상을 포함하며, 상기 염기-반응성 그룹이 노광 및 노광후 리소그래피 가공 단계 후 반응성임을 특징으로 한다. 바람직하게는, 상기 염기-반응성 그룹(들)은 수성 알칼리성 현상제 조성물, 예로서 0.26N 테트라메틸암모늄 히드록사이드 수성 현상제 조성물로 처리시 반응한다. 바람직하게는, 염기-반응성 그룹(들)을 포함하는 그러한 물질이 하나 이상의 수지와 실질적으로 비-혼합성이다.
- [0013] 하나의 양태로, 바람직한 염기 반응성 물질은 다수의 극성 그룹을 포함하며, 여기서 다수의 극성 그룹 중 적어도 하나가 염기 반응성 그룹이고 다수의 극성 그룹 중 적어도 하나가 염기 반응성이 아닐 수 있는 것 (즉, 염기의 존재하에서 결합 분해 반응을 하지 않는 것), 예로서 산 (예; 카복시 (-COOH); 술폰산 (-SO₃H), 히드록시 (-OH), 특히 플루오로 이외의 할로젠, 예로서 Br, Cl 또는 I; 시아노; 니트로; 술포노; 술폭사이드; 포토에시드-불안정한 에스테르 및 아세탈 그룹을 포함한 에스테르 및 아세탈 그룹; 등이다.
- [0014] 더욱 특히, 본 발명의 상기 태양의 양태 중 하나로, 바람직한 염기 반응성 물질은 (i) 염기 반응성 그룹 하나 이상 및 (ii) 산 그룹 하나 이상, 예로서 카복실산 (-COOH) 그룹 하나 이상, 술폰산 (-SO₃H) 그룹 또는 기타 산 그룹 하나 이상, 또는 기타 극성 그룹, 예로서 히드록시(-OH), 할로젠, 특히 플루오로 이외의 할로젠, 예로서 Br, Cl 또는 I; 시아노; 니트로; 술포노; 술폭사이드; 등을 포함할 수 있다. 염기-반응성 물질이 폴리

머인 경우, 적합하게는 염기 반응성 부분과 염기 반응성이 아닌 추가의 극성 그룹이 동일한 폴리머 반복 단위에 존재할 수 있거나 (예, 중합되어 염기 반응성 수지를 형성하는 단독 모노머상에 두 그룹이 모두 존재할 수 있다), 염기 반응성 부분과 염기 반응성이 아닌 추가의 극성 그룹이 별개의 폴리머 반복 단위에 존재할 수 있다 (예, 중합되어 수지를 형성하는 별개의 모노머상에 별개의 그룹들이 존재할 수 있다).

[0015] 본 발명의 상기 태양의 추가의 양태로, 바람직한 염기 반응성 물질이 (i) 염기 반응성 그룹 하나 이상과 (ii) 산-불안정성 그룹 하나 이상, 예로서 포토에시드-불안정성 에스테르 부분 (예, t-부틸 에스테스) 또는 포토에시드-불안정성 아세탈 그룹 하나 이상을 포함한다. 상기 염기-반응성 물질이 폴리머인 경우, 적합하게는 염기 반응성 부분과 포토에시드-불안정성 그룹이 동일한 폴리머 반복 단위에 존재할 수 있거나 (예, 중합되어 염기 반응성 수지를 형성하는 단독 모노머상에 두 그룹 모두 존재할 수 있다), 염기 반응성 부분과 포토에시드-불안정성 그룹이 별개의 폴리머 반복 단위에 존재할 수 있다 (예, 중합되어 수지를 형성하는 별개의 모노머상에 별개의 그룹들이 존재할 수 있다).

[0016] 본 발명의 다른 태양으로, 바람직한 염기 반응성 물질이 적어도 하나의 불소화된 염기 반응성 그룹을 포함하지만, 그 그룹은 과불소화되지 않은 것이다. 더욱 특히, 그러한 염기 반응성 그룹은 (i) 플루오로-치환을 갖는 탄소 원자 하나 이상과 (ii) 플루오로-치환을 함유하지 않으며 적합하게는 다른 전자구인성 원자, 예로서 다른 할로 (Cl, Br), 니트로, 시아노 등이 없는 탄소 원자 하나 이상을 포함한다. 바람직하게는, 상기 염기-반응성 그룹 중 불소화된 부분은 염기, 특히 알칼리성 현상제 수용액과 반응시 염기 반응성 그룹의 분해 생성물이다.

[0017] 본 명세서에 언급된 바와 같이, 염기-반응성 그룹은 염기-반응성 그룹을 포함하는 포토레지스트의 현상 단계 이전에는 확실하게 반응하지 않는다 (예를 들어, 결합-파괴 반응을 하지 않는다). 따라서, 예를 들어, 염기-반응성 그룹은 노광전 소프트-베이킹, 노광 및 노광후 베이킹 단계 중에는 실질적으로 불활성이다. 본 명세서에서 언급되는 바와 같은 염기-반응성 그룹은 전형적으로 전형적인 포토레지스트 현상 조건, 예를 들어 0.26N 테트라부틸 암모늄 히드록사이드 현상제 조성물을 사용한 단독 퍼들 현상하에서 반응성이다.

[0018] 본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 포토레지스트 조성물로부터 형성된 레지스트 릴리프 화상과 관련한 결함이 감소될 수 있다.

[0019] 이론에 얽매려는 것은 아니지만, 본 발명의 포토레지스트는 염기-반응성 그룹의 반응 및 현상 단계 중 더욱 극성인 (친수성) 그룹이 생성되는 결과로서 포토레지스트 릴리프 화상의 더욱 친수성 표면을 제공함으로써 결함이 감소될 수 있다. 더욱 친수성인 표면을 제공함으로써, 현상 중 및 이후의 탈이온화 세정 단계 중 레지스트 릴리프 화상 위 및 주변에 물 비드의 형성이 사라진다. 또한, 물 비드 형성이 감소됨으로써 레지스트 조각이 물 비드내에 모여 현상시 벗겨진 기관 영역과 같은 원치않는 위치에 침착될 수 있는 Blob Defects를 포함한, 결함 발생이 감소될 수 있다.

[0020] 이에 대하여, 현상 후 본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 약 40° 미만, 더욱 바람직하게는 30° 미만, 더더욱 바람직하게는 25° 또는 20° 미만의 물접촉 후진각 (water contacting receding angles)을 나타낸다. 본 명세서에 언급되는 바와 같이, 후진각을 포함한 물 접촉각은 하기 문헌에 정의된 바와 같으며 문헌에 개시된 방법으로 측정할 수 있다: Burnett et al., *J. Vac. Sci. Techn. B*, 23(6), 2721-2727면 (Nov/Dec 2005).

[0021] 본 명세서에 언급되는 바와 같이, 하나 이상의 포토레지스트 수지와 실질적으로 비-혼합성인 물질 하나 이상은 수성 알칼리성 현상시 결함이 감소되는 포토레지스트에 첨가되는 물질 중 어느 하나일 수 있다.

[0022] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 적합한 실질적으로 비-혼합성인 물질로 염기-반응성 그룹 하나 이상을 포함하는 것 외에 규소 및/또는 불소 치환을 포함하는 조성물이 있다.

[0023] 포토에시드-불안정성 그룹, 예로서 화학적으로 증폭된 포토레지스트의 수지 성분에 사용되는, 본 명세서에 기재된 바와 같은 그룹을 포함하여, 포토에시드-불안정성 에스테르 또는 아세탈 그룹을 함유하는 실질적으로 비-혼합성인 물질이 또한 바람직하다.

[0024] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 바람직한 실질적으로 비-혼합성인 물질은 또한 포토레지스트 조성물을 제형화하는데 사용되는 동일한 유기 용매(들)에 가용성이다.

[0025] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 특히 바람직한 실질적으로 비-혼합성인 물질은 또한 포토레지스트의 수지 성분의 수지 하나 이상 보다 표면 에너지가 더 낮고(낮거나) 수력학 용적이 더 작다. 표면 에너지가 더 낮으면 실질적으로 비-혼합성인 물질이 도포된 포토레지스트 코팅층의 탑 또는 상부 영역으로 분리 또는 이동하는 것을 용이하게 할 수 있다. 또한, 수력학 용적이 상대적으로 더 작은 것이 도포된 포토레지스트 코팅층

의 상부 영역으로 실질적으로 비-혼합성인 물질 하나 이상이 효율적으로 이동 (더 높은 확산 계수)하는 것을 용이하게 할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0026] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 바람직한 실질적으로 비-혼합성인 물질은 또한 포토레지스트 현상제 조성물 (예, 0.26N 알칼리성 수용액)에 가용성이다. 따라서, 상기 논의된 바와 같은 포토에시드-불안정성 그룹 외에, 다른 수성 염기-가용화 그룹이 히드록실, 플루오로알코올 (예, $-C(OH)(CF_3)_2$), 카복시 등과 같은 실질적으로 비-혼합성인 물질에 포함될 수 있다.

[0027] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 적합한 실질적으로 비-혼합성인 물질은 또한 입자의 형태일 수 있다. 그러한 입자는 별개의 입자 형태로, 즉, 분리된 별도의 폴리머 입자로 중합되는 폴리머를 포함할 수 있다. 그러한 폴리머 입자는 전형적으로 선형 또는 래더 실리콘 폴리머와 같은 선형 또는 래더 폴리머와 상이한 특성을 하나 이상 갖는다. 예를 들어, 그러한 폴리머 입자는 한정된 크기와 낮은 분자량 분포를 가질 수 있다. 더욱 특히, 바람직한 태양으로, 평균 입도 (치수)가 약 5 내지 3000 Å, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 2000 Å, 더더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 1000 Å, 더욱더 바람직하게는 약 10 내지 약 500 Å, 더더욱더 바람직하게는 10 내지 50 또는 200 Å인 본 발명의 포토레지스트에 다수의 폴리머 입자가 사용될 수 있다. 수많은 용도에 있어서, 특히 바람직한 입자의 평균 입도는 약 200 또는 100 Å 미만이다.

[0028] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 적합한 추가의 실질적으로 비-혼합성인 물질은 실세스퀴옥산 물질, SiO_2 그룹을 갖는 물질 등을 포함하여, Si 성분을 가질 수 있다. 바람직한 실리콘을 함유하는, 실질적으로 비-혼합성인 물질은 또한 다면체 올리고머 실세스퀴옥산을 포함한다.

[0029] 본 발명의 리소그래피 시스템의 바람직한 화상화 파장으로 서브-300 nm 파장, 예를 들어, 248 nm, 및 서브-200 nm 파장, 예를 들어, 193 nm가 있다. 하나 이상의 실질적으로 비-혼합성인 물질 외에, 본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 광활성 성분 (예, 포토에시드 발생제 화합물 하나 이상) 및 다음으로부터 선택되는 수지 하나 이상을 함유할 수 있다:

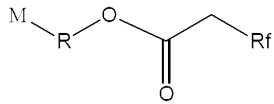
[0030] 1) 248 nm에서의 화상화에 특히 적합한 화학적으로 증폭된 포지티브 레지스트를 제공할 수 있는 산-불안정한 그룹을 함유하는 페놀계 수지. 이 부류의 특히 바람직한 수지에는 다음과 같은 것들이 있다: i) 비닐 페놀과 알킬 아크릴레이트의 중합 단위를 함유하는 중합체로, 여기서 중합된 알킬 아크릴레이트 단위는 포토에시드의 존재하에서 탈블록화 반응을 할 수 있다. 포토에시드-유발된 탈블록화 반응을 할 수 있는 알킬 아크릴레이트로는 예를 들어, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 메틸아다만틸 아크릴레이트, 메틸 아다만틸 메타크릴레이트, 및 본 명세서에서 참고로 인용되는 미국 특허 제6,042,997호 및 제5,492,793호에 기재된 폴리머와 같은, 포토에시드-유발된 반응을 할 수 있는 기타 비-환식 알킬 및 치환식 아크릴레이트가 있다; ii) 비닐 페놀, 히드록시 또는 카복시 환 치환체를 함유하지 않는 임의로 치환된 비닐 페닐 (예, 스티렌), 및 상기 폴리머 i)와 함께 기재된 탈블록화 그룹과 같은 알킬 아크릴레이트의 중합 단위를 함유하는 폴리머, 예로서 본 명세서에서 참고로 인용되는 미국 특허 제6,042,997호에 기재된 폴리머; 및 iii) 포토에시드와 반응하는 아세탈 또는 케탈 부분을 포함하는 반복 단위, 및 임의로 페닐 또는 페놀계 그룹과 같은 방향족 반복 단위를 함유하는 폴리머, 예로서 본 명세서에서 참고로 인용되는 미국 특허 제5,929,176호 및 제6,042,997호에 기재된 바 있는 폴리머, 뿐만 아니라 i) 및/또는 ii) 및/또는 iii)의 블렌드;

[0031] 2) 폴리(비닐페놀)과 같은 산-불안정한 그룹을 함유하지 않는 페놀계 수지 및 디아조나프토퀸은 광활성 화합물과 함께 I-라인 및 G-라인 포토레지스트에 사용될 수 있으며 미국 특허 4983492; 5130410; 5216111; 및 5529880에 기재된 노블락 수지;

[0032] 3) 서브-200 nm 파장, 예로서 193 nm에서의 화상화에 특히 적합한 화학적으로 증폭된 포지티브 레지스트를 제공할 수 있는 페닐 또는 기타 방향족 그룹이 실질적으로 또는 완전히 없는 수지. 이 부류의 특히 바람직한 수지로는 다음과 같은 것들이 있다: i) 임의로 치환된 노르보르넨과 같은 비-방향족 환식 올레핀 (내환식 이중 결합)의 중합 단위를 함유하는 폴리머, 예로서 본 명세서에서 참고로 인용되는 미국 특허 제5,843,624호 및 제6,048,664호에 기재된 폴리머; ii) 알킬 아크릴레이트 단위, 예를 들어, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 메틸아다만틸 아크릴레이트, 메틸 아다만틸 메타크릴레이트, 및 기타 비-환식 알킬 및 치환식 아크릴레이트를 함유하는 폴리머 (그러한 폴리머는 모두 본 명세서에서 참고로 인용되는, 미국 특허 제6,057,083호; 유럽 공개 특허원 EP01008913A1 및 EP00930542A1; 및 미국 특허 A6,136,501에 기재되어 있다), 및 iii) 중합된 무수물 단위, 특히 중합된 말레산 무수물 및/또는 이타콘산 무수물 단위를 함유하는 폴리머, 예로서 본 명세서에서 둘다 참고로 인용되는, 유럽 공개 특허원 EP01008913A1 및 미국 특허 제6,048,662호에

개시된 것과 같은 폴리머, 뿐만 아니라 i) 및/또는 ii) 및/또는 iii)의 블렌드;

- [0033] 4) 헤테로 원자, 특히 산소 및/또는 황을 함유하는 반복 단위를 함유하며 (그러나 무수물 외에, 즉, 본 단위는 케토 환 원자를 함유하지 않는다), 방향족 단위가 실질적으로 또는 완전히 없는 것이 바람직한 수지. 바람직하게는, 헤테로지환족 단위가 수지 주쇄에 융합되고, 또한, 수지가 노르보르넨 그룹의 중합반응에 의해 제공되는 바와 같은 융합된 탄소 지환족 단위 및/또는 말레산 무수물 또는 이타콘산 무수물의 중합반응에 의해 제공되는 바와 같은 무수물 단위를 포함하는 경우가 바람직하다. 그러한 수지가 PCT/US01/14914 및 미국 특허 제6,306,554호에 개시되어 있다.
- [0034] 5) 폴리(실세스퀴옥산) 등을 포함하여 Si- 치환을 함유하며 언더코팅된 층과 함께 사용될 수 있는 수지. 그러한 수지는 미국 특허 제6803171호에 개시되어 있다.
- [0035] 6) 불소 치환을 함유하는 수지 (플루오로폴리머), 예를 들어 테트라플루오로에틸렌, 불소화된 방향족 그룹, 예로서 플루오로-스티렌 화합물, 헥사플루오로알코올 부위를 포함하는 화합물 등의 중합반응에 의해 제공될 수 있는 것과 같은 수지. 그러한 수지의 일례가 예를 들어 PCT/US99/21912에 개시되어 있다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 화학적으로-중폭된 포지티브-활성화 및 네가티브-활성화 포토레지스트 둘 다 포함한다. 전형적으로 바람직한 화학적으로-중폭된 포지티브 레지스트는 포토에시드-불안정한 에스테르 또는 아세탈 그룹과 같은 포토에시드-불안정한 그룹을 포함하는 수지를 하나 이상 포함한다.
- [0037] 본 발명은 또한 포토레지스트 릴리프 화상을 형성시키는 방법 및 본 발명의 포토레지스트를 사용하여 전기 소자를 생산하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 포토레지스트 조성물로 코팅한 기판을 포함하는 신규 제품의 제조 방법을 제공한다.
- [0038] 본 발명의 다른 태양은 다음에 개시된다.
- [0039] 상기 논의된 바와 같이, 본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 수성 알칼리성 현상에 따른 결함이 감소될 수 있다.
- [0040] 논의된 바와 같이, 본 발명의 특히 바람직한 포토레지스트는 현상 후 약 40° 미만, 더욱 바람직하게는 30° 미만, 더더욱 바람직하게는 25° 또는 20° 미만의 물접촉 후진각을 나타낸다. 본 발명의 특정 태양으로, 현상 전에 (노광 후를 포함하여) 본 발명의 포토레지스트 조성물 코팅층은 30° 를 초과하는 물접촉 후진각, 예로서 40° 이상, 50° 이상, 또는 심지어 60° 이상의 물접촉 후진각을 나타낼 수 있다.
- [0041] 본 발명의 바람직한 포토레지스트에서는, 수성 알칼리성 현상제 조성물로 처리시 (예, 0.26N 테트라메틸암모늄 히드록사이드 단독 퍼들 모드), 포토레지스트 조성물 코팅층의 물접촉 후진각이 적어도 10, 15, 20, 30, 50, 60, 70 또는 80% 감소된다.
- [0042] 본 발명의 포토레지스트 조성물의 경우, 염기-반응성 그룹을 하나 이상 포함하는 바람직한 물질은 염기-반응성 그룹(들)을 포함하는 반복 단위 하나 이상을 포함하는 수지이다. 그러한 수지는 염기-반응성 그룹을 광범위하게 함유할 수 있는 것으로, 예를 들어, 수지의 반복 단위 총수의 약 1 내지 90%가 염기-반응성 그룹일 수 있는 것, 더욱 전형적으로는 수지의 반복 단위 총수의 약 1 내지 약 20, 30, 40, 50 또는 60% 까지 염기-반응성 그룹들이 포함될 수 있는 것이다.
- [0043] 본 발명의 레지스트의 성분의 바람직한 염기-반응성 그룹은 염기 (예로서 수성 알칼리성 현상제)로 처리시 하나 이상의 히드록시 그룹, 하나 이상의 카복실산 그룹, 하나 이상의 술폰산 그룹, 및/또는 레지스트 코팅층을 더욱 친수성으로 만드는 기타 극성 그룹 하나 이상을 제공할 수 있다.
- [0044] 더욱 특히, 그러한 그룹을 포함하는 바람직한 염기-반응성 그룹 및 모노머로는 다음과 같은 것들이 있다. 이해되어야 하는 바와 같이, 그러한 모노머는 중합되어 염기-가용성 그룹을 포함하는 수지를 제공할 수 있다. 상기 논의된 바와 같이, 하기 구조식에서, 염기-반응성 그룹을 갖는 모노머가 좌측에 그려져 있으며 염기와의 반응 (예를 들어, 히드록실 그룹을 제공하기 위하여) 후의 모노머는 우측에 그려져 있다.
- [0045] 단일 히드록시 그룹
- [0046] 바람직한 염기-반응성 그룹은 염기 (예로서 수성 알칼리성 현상제 조성물)로 처리시 단일 히드록실 그룹을 제공할 수 있는 부분을 포함한다. 더욱 상세하게, 그러한 염기-반응성 그룹을 포함하는 적합한 모노머는 다음 화학식 (I)의 것들을 포함한다:



(I)

[0047]

[0048]

상기 식에서

[0049]

M은 비닐 및 아크릴을 포함한 중합가능한 작용성 그룹이고,

[0050]

R은 카복실 결합을 갖거나 갖지 않는 알킬 스페이서 그룹 (예, C₁₋₂₀ 직쇄, 측쇄 또는 환식)이며,

[0051]

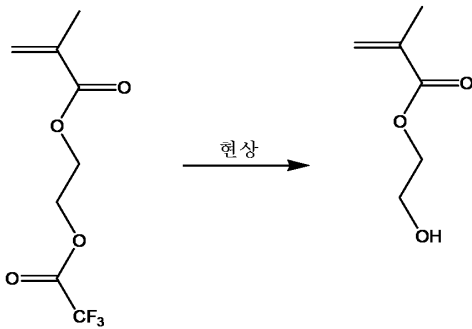
Rf는 적어도 알파 탄소 (카보닐 탄소 옆의 탄소)가 불소화되는 플루오로 또는 퍼플루오로 알킬 그룹 (예, 플루오로 원자를 1 내지 8개 갖는 C₁₋₂₀ 알킬)이다.

[0052]

상기 화학식 (I)의 모노머의 예로는 하기 모노머 1 내지 6이 있다. 상기 논의된 바와 같이, 하기 구조식에서, 염기-반응성 그룹을 갖는 모노머가 좌측에 그려져 있으며 염기와의 반응 후 히드록실 그룹을 제공하는 모노머는 우측에 그려져 있다.

[0053]

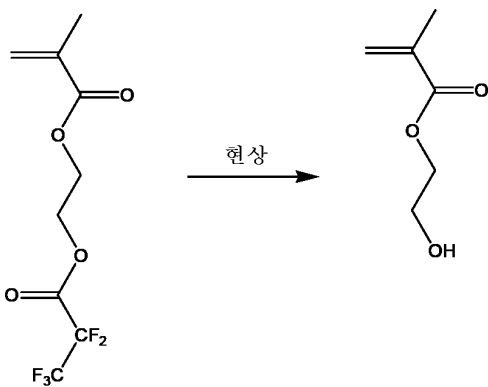
모노머-1



[0054]

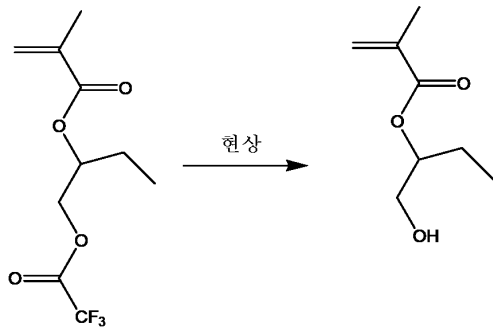
[0055]

모노머-2



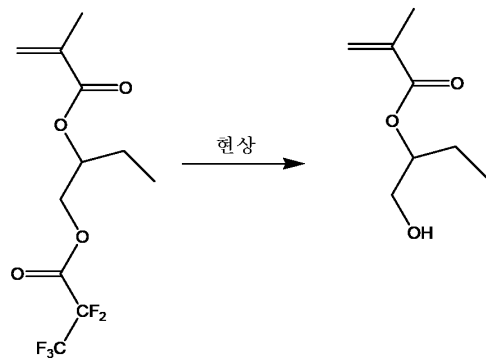
[0056]

[0057] 모노머-3



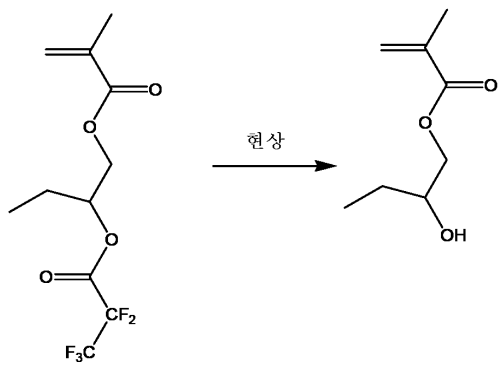
[0058]

[0059] 모노머-4



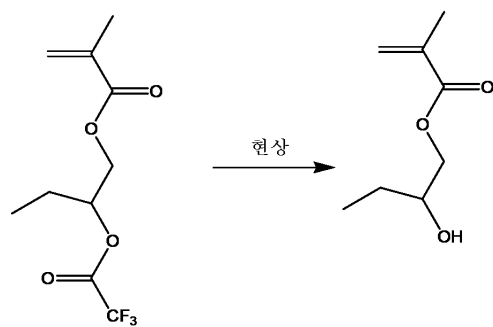
[0060]

[0061] 모노머-5



[0062]

[0063] 모노머-6

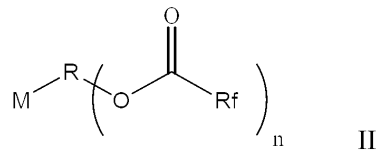


[0064]

[0065] 다수의 히드록시 그룹

[0066] 추가의 바람직한 염기-반응성 그룹은 염기 (예로서 수성 알칼리성 현상제 조성물)로 처리시 다수의 히드록실 그룹을 제공할 수 있는 부분을 포함한다. 더욱 상세하게, 그러한 염기-반응성 그룹을 포함하는 적합한 모노

머는 다음 화학식 (II)의 것들을 포함한다:



[0067]

[0068]

상기 식에서

[0069]

M은 비닐 및 아크릴을 포함한 중합가능한 작용성 그룹이고,

[0070]

R은 카복실 결합을 갖거나 갖지 않는 알킬 스페이서 그룹 (예, C₁₋₂₀ 직쇄, 측쇄 또는 환식)이며,

[0071]

Rf는 적어도 알파 탄소 (카보닐 탄소 옆의 탄소)가 불소화되는 플루오로 또는 퍼플루오로 알킬 그룹 (예, 플루오로 원자를 1 내지 8개 갖는 C₁₋₂₀ 알킬)이고,

[0072]

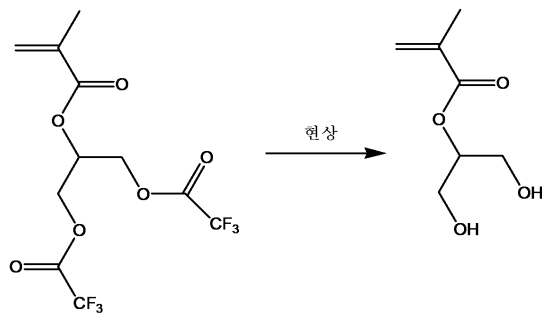
n은 2와 같거나 그 이상의 정수이다.

[0073]

상기 화학식 (II)의 모노머의 예로는 하기 모노머 7 내지 9가 있다. 하기 구조식에서, 염기-반응성 그룹을 갖는 모노머가 좌측에 그려져 있으며 염기와의 반응 후 히드록실 그룹을 제공하는 모노머는 우측에 그려져 있다.

[0074]

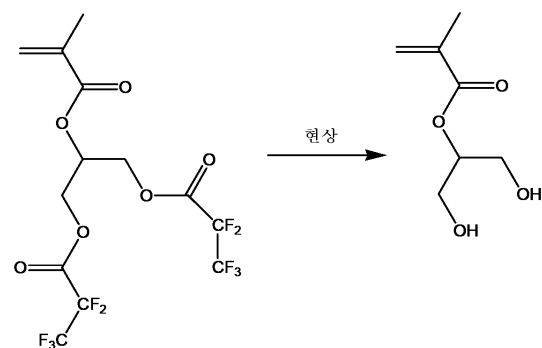
모노머-7



[0075]

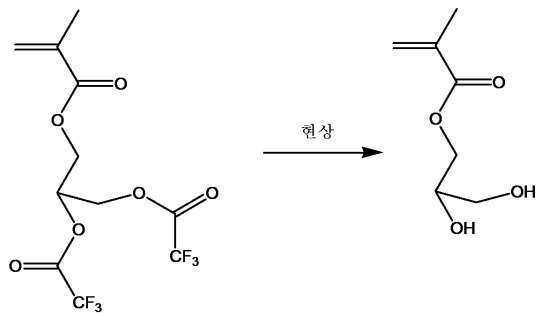
[0076]

모노머-8



[0077]

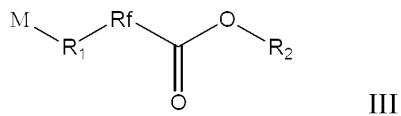
[0078] 모노머-9



[0079]

[0080] 카복실산 그룹으로의 스위칭

[0081] 추가의 바람직한 염기-반응성 그룹은 염기 (예로서 수성 알칼리성 현상제 조성물)로 처리시 하나 이상의 카복실산 그룹을 제공할 수 있는 부분을 포함한다. 더욱 상세하게, 그러한 염기-반응성 그룹을 포함하는 적합한 모노머는 다음 화학식 (III)의 것들을 포함한다:



[0082]

[0083] 상기 식에서

[0084] M은 비닐 및 아크릴을 포함한 중합가능한 작용성 그룹이고,

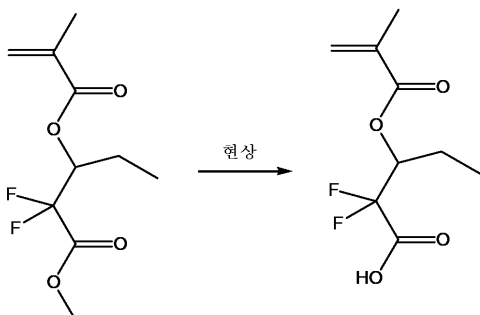
[0085] R1은 카복실 결합을 갖거나 갖지 않는 알킬 스페이서 그룹 (예, C₁₋₂₀ 직쇄, 측쇄 또는 환식)이며,

[0086] Rf는 적어도 알파 탄소 (카보닐 탄소 옆의 탄소)가 불소화되는 플루오로 또는 퍼플루오로 알킬 그룹 (예, 플루오로 원자를 1 내지 8개 갖는 C₁₋₂₀ 알킬)이고,

[0087] R2는 알킬 그룹 (예, C₁₋₂₀ 직쇄, 측쇄 또는 환식)이다.

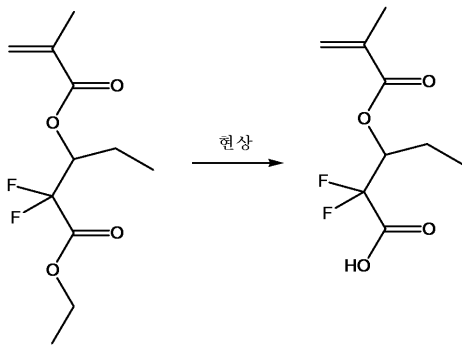
[0088] 상기 화학식 (III)의 모노머의 예로는 하기 모노머 10 및 11이 있다. 하기 구조식에서, 염기-반응성 그룹을 갖는 모노머가 좌측에 그려져 있으며 염기와의 반응 후 히드록실 그룹을 제공하는 모노머는 우측에 그려져 있다.

[0089] 모노머-10



[0090]

[0091] 모노머-11



[0092]

[0093] 상기 논의된 바와 같이, 레지스트 수지 성분과 실질적으로 비-혼합성인 본 발명의 포토레지스트의 적합한 물질은 단순한 시험으로 용이하게 확인할 수 있다. 특히, 본 명세서에서 언급된 바와 같이, 바람직한 실질적으로 비-혼합성인 물질은 동일한 방법으로 가공되지만, 실질적으로 비-혼합성인 후보 물질(들)의 부재하에서 가공된 동일한 포토레지스트 시스템과 비교하여 필적할만한 포토레지스트에 비해 수성 알칼리성 현상시 결합의 발생 또는 양이 감소된다. 결합 (또는 이의 부재)의 평가는 주사전자현미경을 통하여 수행할 수 있다. 침지액 중 포토레지스트 물질의 검출은 미국 특허 공보 2006/0246373의 실시예 2에 기재된 바와 같이 수행할 수 있으며 포토레지스트에 노출 전 및 후 침지액의 질량 분광학 분석을 포함한다. 그러한 분석에서는, 침지액을 직접 시험된 포토레지스트 조성물 층과 약 60초간 노광 중에 접촉시킨다. 바람직하게는, 하나 이상의 실질적으로 비-혼합성인 물질을 첨가함으로써 그러한 실질적으로 비-혼합성인 물질을 사용하지 않는 동일한 포토레지스트와 비교하여 침지액에 있는 포토레지스트 물질 (다시, 질량 분광학으로 검출되는 바와 같은 산 또는 유기물질)을 적어도 10% 감소시키며, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 실질적으로 비-혼합성인 물질이 실질적으로 비-혼합성인 물질(들)을 함유하지 않는 동일한 포토레지스트와 비교하여 침지액에 있는 포토레지스트 물질 (다시, 산 및/또는 유기물질)을 적어도 20, 50, 또는 100, 200, 500, 또는 1000% 감소시킨다.

[0094] 특히 바람직한 실질적으로 비-혼합성인 물질은 고급 폴리머, 예를 들어, 코폴리머, 테르폴리머, 테트라폴리머 및 펜타폴리머를 포함한다. 카복시 치환 외에 불소 치환을 포함하는 폴리머가 특히 바람직하다. 바람직한 플루오로 치환은 퍼플루오로 그룹, 예를 들어, F₃C-, F₃CCF₂-, 및 불소화된 알코올, 예를 들어, (F₃C)₂C(OH)-를 포함한다.

[0095] 상기 논의된 바와 같이, 적합한 실질적으로 비-혼합성인 물질은 Si-함유 물질을 포함한다. 특히 바람직한 실질적으로 비-혼합성인 물질은 나노구조 조성물로, 이는 Hybrid Plastics (Fountain Valley, California), Sigma/Aldrich, 및 기타와 같은 그룹으로 부터 상업적으로 입수가능하다. 그러한 물질들은 유기 그룹; 실라놀; 및 실세스퀴옥산 케이지-구조의 화합물을 포함하는 폴리머 및 수지로 뒤덮인 Si-O 코어를 갖는 분자 실리카를 포함할 수 있으며 실리콘, 스티렌계, 아크릴계, 노르보르넨과 같은 지환족계 및 기타의 것들일 수 있다.

[0096] 실질적으로 비-혼합성인 물질로서 유용한 입자 (유기 입자 포함)는 카복시 치환을 갖는 Si-함유 및 불소화된 물질을 포함한다. 그러한 입자는 상업적으로 입수가능하거나, 예를 들어, 하나 이상의 모노머를 가교결합제 및 경우에 따라 개시제 화합물과 함께 반응시켜 용이하게 합성할 수 있다. 반응한 모노머는 경우에 따라, 치환체, 예를 들어, 불소, Si 그룹, 포토에시드-불안정한 그룹, 예로서 포토에시드-불안정한 에스테르 또는 아세탈, 기타 염기-가용화 그룹, 예로서 알코올 등을 가질 수 있다. 다수의 별개의 모노머 (여기서 모노머 중 하나는 생성된 폴리머 입자에 포토에시드-불안정한 그룹을 제공한다)에 의해 생산된 그러한 입자의 합성 예의 경우 미국 특허 공보 2006/0246373의 실시예 1을 참조한다.

[0097] 실질적으로 비-혼합성인 물질(들)은 포토레지스트 조성물에 상대적으로 적은 양으로 존재하여 효과적인 결과를 제공할 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 실질적으로 비-혼합성인 물질은 유체 포토레지스트 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 20 중량% 존재하는 것이 적합할 수 있다. 적합한 양은 또한 다음의 실시예에 제공된다.

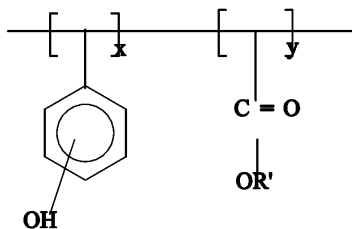
[0098] 상기 논의된 바와 같이, 본 발명에 따라서 사용하기에 바람직한 포토레지스트는 포지티브-작용성 또는 네가티브-작용성의 화학적으로 증폭된 포토레지스트, 즉, 노출되지 않는 영역 보다 레지스트의 코팅층의 노출된 영역이 현상제에서의 가용성이 작아지도록 만드는 포토에시드-촉진된 가교결합 반응을 하는 네가티브-작용성 레지스트 조성물, 및 노출되지 않는 영역 보다 레지스트의 코팅층의 노출된 영역이 현상제에서의 가용성이 더

커지도록 만드는 하나 이상의 조성물 성분 중 산 불안정한 그룹의 포토에시드-촉진된 탈보호 반응을 하는 포지티브-작용성 레지스트 조성물을 포함한다. 에스테르의 카복실 산소에 공유결합되어 있는 3급 비-환식 알킬 탄소 (예, t-부틸) 또는 3급 지환족 탄소 (예, 메틸아다만틸)를 함유하는 에스테르 그룹이 흔히 바람직한 본 발명의 포토레지스트에 사용되는 수지의 포토에시드-불안정한 그룹이다. 아세탈 포토에시드-불안정한 그룹이 또한 바람직하다.

[0099] 본 발명의 바람직한 포토레지스트는 전형적으로 수지 성분과 광활성 성분을 포함한다. 바람직하게는 수지가 레지스트 조성물에 알칼리성 수성 현상성을 부여하는 작용성 그룹을 갖는다. 예를 들어, 히드록실 또는 카복실레이트와 같이 극성 작용성 그룹을 포함하는 수지 바인더가 바람직하다. 바람직하게는, 수지 성분이 레지스트 조성물에 레지스트를 알칼리성 수용액을 사용하여 현상가능하도록 만들기 위해 충분한 양으로 사용된다.

[0100] 200 nm 이상의 파장, 예를 들어 248 nm에서의 화상화의 경우, 페놀계 수지가 전형적으로 바람직하다. 바람직한 페놀계 수지는 폴리(비닐페놀)로, 이는 촉매의 존재하에서 상응하는 모노머의 블럭 중합, 유화 중합 또는 용액 중합에 의해 형성될 수 있다. 폴리비닐 페놀 수지의 생산에 유용한 비닐페놀은 예를 들어, 상업적으로 입수가능한 쿠마린 또는 치환된 쿠마린의 가수분해에 이어, 생성된 히드록시 신남산을 탈카복실화시켜 제조할 수 있다. 유용한 비닐페놀은 또한 상응하는 히드록시 알킬 페놀의 탈수에 의해 또는 치환 또는 비치환된 히드록시벤즈알데히드와 말론산의 반응으로부터 생성된 히드록시 신남산의 탈카복실화에 의해 제조될 수 있다. 그러한 비닐페놀로부터 제조된 바람직한 폴리비닐페놀 수지의 분자량 범위는 약 2,000 내지 약 60,000 달톤이다.

[0101] 200 nm 이상의 파장, 예를 들어 248 nm에서의 화상화에 광활성 성분과, 페놀계 및 비-페놀계 단위를 둘다 함유하는 코폴리머를 포함하는 수지 성분을 혼합물로 포함하는 화학적으로 증폭된 포토레지스트가 또한 바람직하다. 예를 들어, 그러한 코폴리머의 바람직한 그룹 중 하나는 실질적으로, 필수적으로 또는 완전히 코폴리머, 특히 알킬아크릴레이트 포토에시드-불안정한 그룹, 즉, 페놀계-알킬 아크릴레이트 코폴리머의 비-페놀계 단위상에만 산 불안정한 그룹을 갖는다. 특히 바람직한 코폴리머 바인더 중 하나는 다음식의 반복 단위 x와 y를 갖는다:



[0102]

[0103] 여기에서, 히드록실 그룹은 코폴리머를 통하여 오르토, 메타 또는 파라 위치에 존재하며, R'는 탄소수 1 내지 약 18, 더욱 전형적으로는 탄소수 1 내지 약 6 내지 8인 치환 또는 비치환된 알킬이다. 3급-부틸이 일반적으로 바람직한 R' 그룹이다. R' 그룹은 예를 들어, 하나 이상의 할로젠 (특히, F, Cl 또는 Br), C₁₋₈ 알콕시, C₂₋₈ 알케닐 등으로 임의로 치환될 수 있다. 상기 단위 x와 y는 코폴리머에서 규칙적으로 교차될 수 있거나, 폴리머를 통하여 랜덤하게 개재될 수 있다. 그러한 코폴리머는 용이하게 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 식의 수지의 경우, 비닐 페놀 및 치환 또는 비치환된 알킬 아크릴레이트, 예로서 t-부틸아크릴레이트 등을 당해 분야에 공지된 바와 같은 자유 라디칼 조건하에서 축합시킬 수 있다. 상기 치환된 에스테르 부분, 즉, R'-O-C(=O)-, 아크릴레이트 단위의 잔기는 수지의 산 불안정한 그룹으로 작용하여 이 수지를 함유하는 포토레지스트의 코팅층의 노광시 포토에시드 유발된 분해를 수행한다. 바람직하게는 상기 코폴리머의 M_n가 약 8,000 내지 약 50,000, 더욱 바람직하게는 약 15,000 내지 약 30,000이고 분자량 분포가 약 3 이하, 더욱 바람직하게는 분자량 분포가 약 2 이하이다. 비-페놀계 수지, 예를 들어 t-부틸아크릴레이트 또는 t-부틸메타크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트와 비닐 지환족, 예로서 비닐 노르보르나닐 또는 비닐 사이클로헥사놀 화합물의 코폴리머가 또한 본 발명의 조성물에서 수지 바인더로서 사용될 수 있다. 그러한 코폴리머는 또한 자유 라디칼 중합반응 또는 기타 공지의 공법으로 제조할 수 있으며 적합하게는 M_n가 약 8,000 내지 약 50,000이고, 분자량 분포가 약 3 이하이다.

[0104] 본 발명의 포지티브-작용성의 화학적으로-증폭된 포토레지스트에 사용하기에 바람직한, 산-불안정한 탈블록화 그룹을 갖는 다른 수지가 Shipley Company의 유럽 특허원 0829766A2에 개시되어 있다 [1] 스티렌; 2) 히드록시스티렌; 및 3) 산 불안정한 그룹, 특히 t-부틸아크릴레이트 또는 t-부틸메타크릴레이트와 같은 알킬 아크릴

레이트 산 불안정 그룹의 단위를 포함하는 테르폴리머 및 기타 코폴리머]. 일반적으로, 다양한 산 불안정 그룹을 갖는 수지, 예로서 산 감응성 에스테르, 카보네이트, 에테르, 이미드 등이 적합하다. 폴리머 주쇄에 필수적인 산 불안정한 그룹을 갖는 수지가 또한 사용될 수 있지만, 포토에시드 불안정 그룹이 폴리머 주쇄로부터 더욱 전형적으로 펜던트될 수 있다.

[0105] 상기 논의된 바와 같이, 193 nm와 같이 서브-200 nm 파장에서의 화상화의 경우, 바람직하게는 실질적으로, 필수적으로 또는 완전하게 페닐 또는 기타 방향족 그룹이 없는 폴리머 하나 이상을 함유하는 포토레지스트가 사용된다. 예를 들어, 서브-200 nm 화상화의 경우, 바람직한 포토레지스트 폴리머는 방향족 그룹을 약 5 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 방향족 그룹을 약 1 또는 2 몰% 미만, 더더욱 바람직하게는 방향족 그룹을 약 0.1, 0.02, 0.04 및 0.08 몰% 미만으로, 더욱더 바람직하게는 방향족 그룹을 약 0.01 몰% 미만으로 함유한다. 특히 바람직한 폴리머는 방향족 그룹이 전혀 없는 것이다. 방향족 그룹은 서브-200 nm 방사선을 크게 흡수하며 따라서 그러한 단파장 방사선을 사용하여 화상화되는 포토레지스트에 사용되는 폴리머에 바람직하지 못하다.

[0106] 방향족 그룹이 실질적으로 또는 전혀 없으며 서브-200 nm 화상화용 포토레지스트를 제공하기 위하여 본 발명의 PAG와 조합할 수 있는 적합한 폴리머가 유러 특허원 EP930542A1 및 미국 특허 제6,692,888호 및 제 6,680,159호에 개시되어 있으며, 이들은 모두 Shipley Company의 것이다.

[0107] 방향족 그룹이 실질적으로 또는 전혀 없는 적합한 폴리머는 메틸아다만틸아크릴레이트, 메틸아다만틸메타크릴레이트, 에틸펜칠아크릴레이트, 에틸펜칠메타크릴레이트 등의 중합에 의해 제공될 수 있는 것과 같은 포토에시드-불안정한 아크릴레이트 단위와 같은 아크릴레이트 단위; 노르보르넨 화합물 또는 환내 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기타 지환족 화합물의 중합에 의해 제공될 수 있는 것과 같은 융합된 비-방향족 지환족 그룹; 말레산 무수물 및/또는 이타콘산 무수물의 중합에 의해 제공될 수 있는 것과 같은 무수물; 등을 적합하게 함유한다.

[0108] 본 발명의 바람직한 네가티브-작용성 조성물은 산, 및 본 발명의 광활성 성분에 노출시 경화, 가교결합 또는 고화되는 물질 (예로서 가교결합 성분, 예를 들어, 멜라민 수지와 같은 아민-기재 물질) 하나 이상을 포함한다. 특히 바람직한 네가티브 작용성 조성물은 페놀계 수지와 같은 수지 바인더, 가교결합제 성분 및 본 발명의 광활성 성분을 포함한다. 그러한 조성물 및 이의 용도가 유럽 특허원 0164248 및 0232972 및 Thackeray et al의 미국 특허 제5,128,232호에 개시되어 있다. 수지 바인더 성분으로서 사용하기에 바람직한 페놀계 수지로는 상기 논의된 바와 같은 노볼락 및 폴리(비닐페놀)이 있다. 바람직한 가교결합제로는 멜라민을 포함하여, 아민-기재 물질, 글리콜우릴, 벤조구아나민-기재 물질 및 우레아-기재 물질이 있다. 멜라민-포름알데히드 수지가 일반적으로 가장 바람직하다. 그러한 가교결합제는 상업적으로 입수가능하며, 예를 들어, American Cyanamid에 의해 상표명 Cymel 300, 301 및 303으로 판매되는 멜라민 수지가 있다. 글리콜우릴 수지는 American Cyanamid에 의해 상표명 Cymel 1170, 1171, 1172로 판매되며, 우레아-기재 수지는 상표명 Beetle 60, 65 및 80으로 판매되고, 벤조구아나민 수지는 Cymel 1123 및 1125로 판매된다.

[0109] 193 nm와 같은 서브-200 nm 파장에서의 화상화의 경우, 바람직한 네가티브-작용성 포토레지스트가 Shipley Company의 WO 03077029에 개시되어 있다.

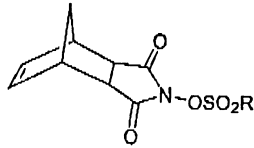
[0110] 본 발명의 포토레지스트는 또한 다른 물질을 함유할 수 있다. 예를 들어, 기타 임의의 첨가제로는 악틴계 및 콘트라스트 염료, 줄무늬 억제제, 가소제, 속도 인핸서, 감광제 (예, I-라인 (즉, 365 nm) 또는 G-라인 파장에서와 같이 더 긴 파장에서 본 발명의 PAG를 사용할 경우) 등을 포함한다. 그러한 임의의 첨가제는 전형적으로, 예를 들어, 레지스트의 무수 성분의 총 중량의 5 내지 30 중량%의 양과 같이 상대적으로 큰 농도로 존재할 수 있는 필러 및 염료를 제외하고 포토레지스트 조성물 중에 적은 농도로 존재한다.

[0111] 본 발명의 레지스트의 바람직한 임의의 첨가제는 현상된 레지스트 릴리프 화상의 해상도를 향상시킬 수 있는, 첨가된 염기, 예를 들면, 카프로락탐이다. 첨가된 염기는 PAG와 비교해서 상대적으로 작은 양으로, 예를 들어 약 1 내지 10 중량%, 더욱 전형적으로는 1 내지 약 5 중량%의 양으로 적합하게 사용된다. 기타 적합한 염기성 첨가제로는 암모늄 술포네이트염, 예로서 피페리디늄 p-톨루엔술포네이트 및 디사이클로헥실암모늄 p-톨루엔술포네이트; 알킬 아민, 예로서 트리프로필아민 및 도데실아민; 아릴 아민, 예로서 디페닐아민, 트리페닐아민, 아미노페놀, 2-(4-아미노페닐)-2-(4-히드록시페닐)프로판 등이 있다.

[0112] 본 발명의 레지스트의 수지 성분은 전형적으로 레지스트의 노출된 코팅층이 알칼리성 수용액과 같은 것을 사용하여 현상될 수 있도록 하기에 충분한 양으로 사용된다. 더욱 특히, 수지 바인더가 레지스트 전체 고형분의 50 내지 약 90 중량%를 차지하는 것이 적합하다. 광활성 성분은 레지스트의 코팅층에 잠상이 발생되도록 하기에 충분한 양으로 존재하여야 한다. 더욱 상세하게, 광활성 성분은 레지스트 전체 고형분의 약 1 내지

40 중량%의 양으로 존재하는 것이 적합하다. 전형적으로, 광활성 성분의 양이 더 적은 것이 화학적으로 증폭된 레지스트의 경우 적합하다.

- [0113] 본 발명에서 사용하기 위한 포토레지스트는 또한 활성화 방사선에 노출시 레지스트의 코팅층에 잠상을 발생시키는 데 충분한 양으로 사용되는 것이 적합한 포토에시드 발생제 (즉, "PAG")를 포함한다. 193 nm 및 248 nm에서의 화상화에 바람직한 PAGs로는 다음식의 화합물과 같은 이미도술포네이트가 있다:



[0114]

- [0115] 여기에서 R은 캄포, 아다만탄, 알킬(예, C₁₋₁₂ 알킬) 및 플루오로알킬, 예로서 플루오로(C₁₋₁₈ 알킬), 예를 들어 RCF₂-이고, 이때 R은 임의로 치환된 아다만틸이다.

- [0116] 상기 언급한 술포네이트 음이온과 같은 음이온, 특히 퍼플루오로부탄 술포네이트와 같은 퍼플루오로알킬 술포네이트와 착화된, 트리페닐 술포늄 PAG가 또한 바람직하다.

- [0117] 기타 공지된 PAGs가 또한 본 발명의 레지스트에 사용될 수 있다. 특히 193 nm에서의 화상화의 경우, 향상된 투명도를 제공하기 위해서는, 상기 언급한 이미도술포네이트와 같이, 방향족 그룹을 함유하지 않는 PAGs가 일반적으로 바람직하다.

- [0118] 본 발명의 포토레지스트에 사용하기에 적합한 기타 포토에시드 발생제로는 예를 들어 다음과 같은 것들이 있다: 오늄염, 예를 들어, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, (p-3급-부톡시페닐)디페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(p-3급-부톡시페닐)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트; 니트로벤질 유도체, 예를 들어, 2-니트로벤질 p-톨루엔술포네이트, 2,6-디니트로벤질 p-톨루엔술포네이트, 및 2,4-디니트로벤질 p-톨루엔술포네이트; 술포산 에스테르, 예를 들어, 1,2,3-트리스(메탄술포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄술포닐옥시)벤젠, 및 1,2,3-트리스(p-톨루엔술포닐옥시)벤젠; 디아조메탄 유도체, 예를 들어, 비스(벤젠술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄; 글리옥심 유도체, 예를 들어, 비스-O-(p-톨루엔술포닐)-α-디메틸글리옥심, 및 비스-O-(n-부탄술포닐)-α-디메틸글리옥심; N-히드록시이미드 화합물의 술포산 에스테르 유도체, 예를 들어, N-히드록시숙신이미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 트리플루오로메탄술포산 에스테르; 및 할로젠-함유 트리아진 화합물, 예를 들어, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 및 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진. 그러한 PAGs 중 하나 이상이 사용될 수 있다.

- [0119] 본 발명에 따라서 사용되는 포토레지스트의 바람직한 임의의 첨가제는 첨가된 염기, 특히 테트라메틸암모늄 히드록사이드 (TBAH), 또는 테트라메틸암모늄 락테이트로, 이는 현상된 레지스트 필립트 화상의 해상도를 향상시킬 수 있다. 193 nm에서 화상화되는 레지스트의 경우, 바람직한 첨가된 염기는 테트라메틸암모늄 히드록사이드의 락테이트염 뿐만 아니라 트리아이소프로판올, 디아자비사이클로 운테센 또는 디아자비사이클로노넨과 같은 여러 가지 기타 아민이다. 첨가된 염기는 상대적으로 적은 양으로, 예를 들어, 전체 고형분에 대해서 약 0.03 내지 5 중량%의 양으로 사용하는 것이 적합하다.

- [0120] 본 발명에 따라서 사용되는 포토레지스트는 또한 기타 임의의 물질을 함유할 수 있다. 예를 들어, 기타 임의의 물질로는 줄무늬 방지제, 가소제, 속도 인핸서 등을 포함할 수 있다. 그러한 임의의 첨가제는 전형적으로, 예를 들어, 레지스트의 무수 성분의 총 중량의 약 5 내지 30 중량%의 양과 같이 상대적으로 큰 농도로 존재할 수 있는 필러 및 염료를 제외하고 포토레지스트 조성물 중에 적은 농도로 존재한다.

- [0121] 본 발명에 따라서 사용되는 포토레지스트는 일반적으로 공지된 공법에 따라서 제조한다. 예를 들어, 본 발명의 레지스트는 포토레지스트의 성분을 적합한 용매, 예를 들어, 2-메톡시에틸 에테르 (디글림), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르와 같은 글리콜 에테르; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 에틸 락테이트 또는 메틸 락테이트와 같은 락테이트 (에틸 락테이트가 바람직하다); 프로피오네이트, 특히 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트 및 에틸 에톡시 프로피오네이트; 메틸 셀로솔브 아세테이트와 같은 셀로솔브 에스테르; 톨루엔 또는 자일렌과 같은 방향족 탄화수소; 또는 메틸에틸 케톤, 사이클로헥산 및 2-헵타논과 같은 케톤에 용해시켜 코팅 조성물로 제조할 수 있다. 전형적으로 포토레지스트의 고형분 함량은 포토레지스트 조성물의 총 중량의 5 내지 35 중량% 사이에서 변화된다. 그러한 용매의 블

렌드가 또한 적합하다.

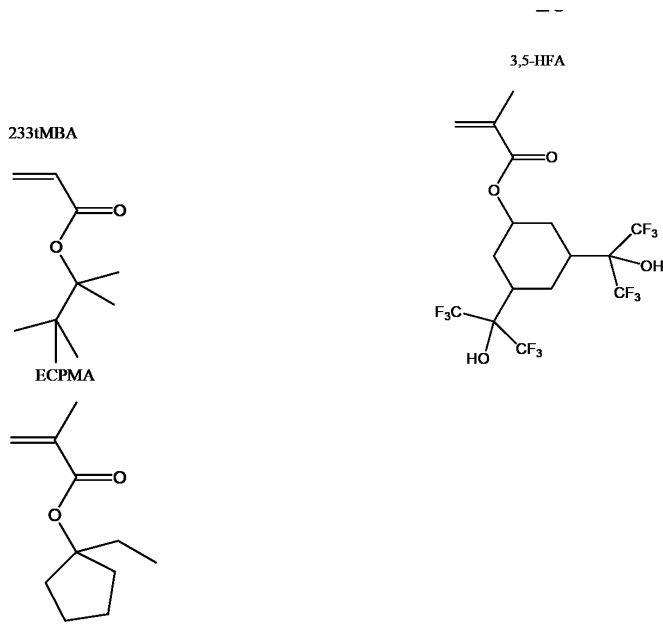
- [0122] 액체 포토레지스트 조성물을 스피닝, 딥핑, 롤러 코팅 또는 기타 통상의 코팅 기술로 기판에 도포할 수 있다. 스핀 코팅일 경우, 코팅 용액 중 고형분 함량을 조절하여 이용되는 특정 스피닝 장비를 기준으로 하여 목적하는 필름 두께, 용액의 점도, 스피너의 속도 및 스피닝시키는 시간의 양을 제공할 수 있다.
- [0123] 본 발명에 따라서 사용되는 포토레지스트 조성물은 포토레지스트로 코팅시키는 것을 포함하는 공정에서 통상적으로 사용되는 기판에 도포하는 것이 적합하다. 예를 들어, 조성물을 실리콘 웨이퍼 또는 마이크로프로세서 및 기타 집적 회로 성분의 제조를 위하여 이산화규소로 코팅시킨 실리콘 웨이퍼 위에 도포할 수 있다. 알루미늄-산화알루미늄, 갈륨 아세나이드, 세라믹, 석영, 구리, 글래스 기판 등이 또한 적합하게 사용된다. 포토레지스트는 또한 반사방지층, 특히 유기 반사방지층 위에 적합하게 도포될 수 있다.
- [0124] 기판 위에 포토레지스트를 코팅한 다음, 가열하여 건조시킴으로써 바람직하게는 포토레지스트 코팅이택 프리가 될 때 까지 용매를 제거할 수 있다.
- [0125] 이어서 포토레지스트 층 (존재할 경우, 오버코팅된 방벽 조성물 층을 갖는)은 침지 리소그래피 시스템에 노출되고, 즉, 노광 장비 (특히 프로젝션 렌즈)와 포토레지스트 코팅된 기판 사이의 공간이 물 또는 유체의 향상된 굴절율을 제공할 수 있는 황산세슘과 같은 첨가제 하나 이상과 혼합된 물과 같은 침지액으로 차게 된다. 바람직하게는 침지액 (예, 물)을 처리하여 버블을 피하고, 예를 들어 물을 탈기시켜 나노버블을 피할 수 있다.
- [0126] 본 명세서에서 언급된 "침지 노광" 또는 기타 유사한 용어는 노광이 노광 도구와 코팅된 포토레지스트 조성물 층 사이에 끼어있는 유체층 (예, 물 또는 첨가제가 포함된 물)으로 수행되는 것을 나타낸다.
- [0127] 이어서 포토레지스트 조성물 층은 노광 장비와 포토레지스트 조성물의 성분에 따라, 전형적으로 약 1 내지 100 mJ/cm² 범위의 노광 에너지를 갖는 활성화 방사선에 노광시 적합하게 패턴화된다. 본 명세서에서 포토레지스트 조성물을 포토레지스트에 대해 활성화시키는 방사선에 노광시키는 것에 대한 언급은 방사선이 광활성 성분의 반응 (예, 포토에시드 발생제 화합물로부터 포토에시드를 생산)을 일으키는 것과 같이 포토레지스트에 잠상을 형성시킬 수 있음을 나타낸다.
- [0128] 상기 논의된 바와 같이, 포토레지스트 조성물은 짧은 노광 파장, 특히 서브-400 nm, 서브-300 및 서브-200 nm 노광 파장에 의해 활성화되는 것이 바람직하며, I-라인 (365 nm), 248 nm 및 193 nm가 특히 바람직한 노광 파장일 뿐만 아니라 EUV이다.
- [0129] 노광에 이어, 조성물의 필름층을 약 70 °C 내지 약 160 °C 범위의 온도에서 베이킹시키는 것이 바람직하다. 이후, 상기 필름을 바람직하게는 테트라-알킬 암모늄 히드록사이드 용액과 같은 4급 암모늄 히드록사이드 용액; 다양한 아민 용액, 바람직하게는 0.26N 테트라메틸암모늄 히드록사이드, 예로서 에틸 아민, n-프로필 아민, 디에틸 아민, 디-n-프로필 아민, 트리에틸 아민, 또는 메틸디에틸 아민; 알코올 아민, 예로서 디에탄올 아민 또는 트리에탄올 아민; 환식 아민, 예로서 피롤, 피리딘 등과 같은 수성 기재 현상제로 처리하여 현상한다. 일반적으로, 현상은 당해 분야에서 인정되는 공법에 따른다.
- [0130] 기판 상의 포토레지스트 코팅을 현상시킨 다음, 현상된 기판을 레지스트의 벗겨진 영역상에서, 예를 들어 화학적으로 에칭시키거나 당해 분야에 공지된 공법에 따라서 레지스트의 벗겨진 기판 영역을 도금하여 선택적으로 가공할 수 있다. 마이크로전자 기판의 제조, 예를 들어, 이산화규소 웨이퍼의 제조의 경우, 적합한 에칭제는 가스 에칭제, 예를 들면, 염소 또는 불소-기체 에칭제와 같은 할로젠 플라즈마 에칭제, 예로서 플라즈마 스트림으로 도포되는 Cl₂ 또는 CF₄/CHF₃ 에칭제가 있다. 그러한 가공 후, 공지된 스트리핑 공법을 사용하여 레지스트를 상기 가공된 기판으로부터 제거할 수 있다.

발명의 효과

- [0131] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 침지 리소그래피 공정에 특히 유용하다.
- [0132] 본 명세서에 언급된 모든 문헌은 본 명세서에서 참고로 인용된다. 다음의 비-제한 실시예는 본 발명의 설명이다. 여기에 언급된 모든 문헌은 전문 참고로 인용된다.
- [0133] 실시예에 대한 일반적인 언급:
- [0134] 다음 실시예에서, 모노머 1 내지 11 중 어느 하나에 대한 언급은 보호된 형태의 상기-표시된 모노머 구조식을

포함한다 (즉, 이 구조식은 알칼리성 현상제로 후-처리한 것을 나타내기 전).

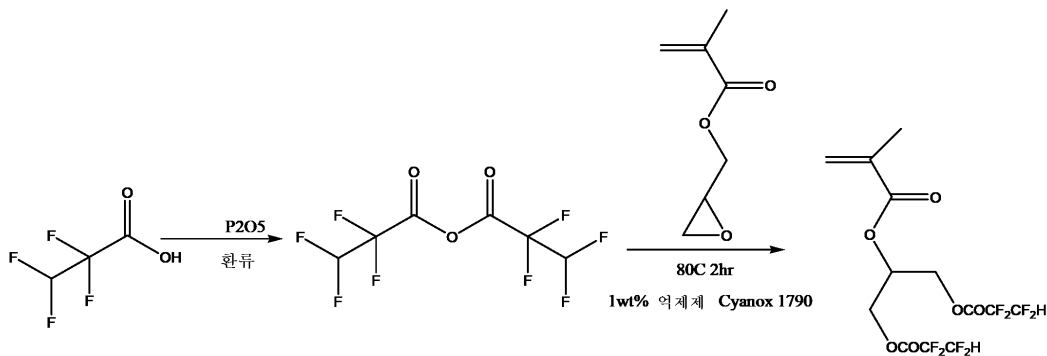
다음 실시예에서, 2233tMBA, 3,5-HFA 및 ECPMA의 모노머에 대한 언급은 다음 구조식을 표시한다:



하기 실시예 3의 표에서, 물접촉 각도는 θ_s - 정적 접촉 각도; θ_r - 후진 각도; 및 θ_a - 전진 각도로 정의되며 다음 문헌에 개시된 바와 같은 공법으로 측정할 수 있다: Burnett et al., *J. Vac. Sci. Techn. B*, 23(6), 2721-2727면 (Nov/Dec 2005).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예 1: 모노머 합성



단계 1

표 1

성분	MW (g)	그램	밀리몰	몰비
TFPA(2,2,3,3-테트라플루오로프로피온산)	146	10	68.50	1
오산화인	141.94	7.00	49.32	0.72

1) 25 mL 3N-RB 플라스크에 오산화인 5 g과 함께, 10 g의 2,2,3,3-테트라플루오로프로피온산을 가한다. 상기 혼합물을 2시간 동안 환류 온도로 가열한다 (오일욕 133 °C).

2) F-NMR를 체크하고 산이 무수물로 90%+ 전환된 것을 확인한 후 (무수물은 흡습성이며 NMR 용매 중의 물과 반응하여 전환비를 저하시킨다), 반응 플라스크를 냉각시킨다.

3) 추가 2 g의 오산화인을 상기 혼합물에 가한 다음, 진공 증류법을 사용하여 54-56 °C/28 Torr 분획을 수거

하고, NMR은 6.55 g의 순수한 생성물이 수득되었음을 나타내는데, 수율은 63%이다.

단계 2

표 2

성분	Mw (g)	그램	밀리몰	몰비
TFPAA (2,2,3,3-테트라플루오로프로피온산 무수물), F-NMR에 의한 순도 90%	274.07	6.55	21.50	1.1
GMA (글리시딜 메타크릴레이트)	142.25	2.78	19.60	1
Cyanox 1790 억제제	699	0.06	0.009	0.004

1) 25 mL 3N-RB 플라스크에 6.55 g의 2,2,3,3-테트라플루오로프로피온산 무수물, 2.78 g의 글리시딜 메타크릴레이트를 30 mg의 Cyanox 1790 억제제와 함께 가한다.

2) 상기 반응 플라스크를 80 °C에서 2시간 동안 교반시킨다. H-NMR을 사용하여 GMA 피크가 남아있지 않음을 검출한 후, 반응 혼합물을 냉각시킨다.

3) 추가 30 mg의 Cyanox 1790 억제제를 혼합물에 가하고, 직접 정제를 위하여 진공 증류시켜 96-97 °C/0.7 Torr 분획 7.2 g을 수거한다.

실시예 2: 폴리머 합성: 94/6 GMA-2233TFP/ECPMA

다음은 표제 폴리머 60 g 배치를 제조하는 예이다.

1) 반응기의 준비

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 30 g을 자기 교반기 및 가열 조절 써모커플이 장착되어 있는 250 mL 3-목, 환저 플라스크에 채운다. 교반시키면서 용액의 온도를 97 °C로 만든다.

2) 모노머/개시제 용액의 제조

적합한 용기에, 56.4 g의 GMA-2233 TFP 모노머, 3.6 g의 ECPMA 모노머 및 30 g의 SURF를 가한다. 용기를 진탕시켜 모든 성분을 혼합한 다음 병육중에 이를 놓는다.

개시제 1.8 g을 칭량하여 상기 용기에 가한다. 용기를 진탕시켜 개시제를 용해시킨 다음 병육중에 이를 다시 놓는다.

3) 모노머/개시제 용액의 공급

상기 모노머/개시제 용액을 공급 속도 250 μ l/13초 (또는 19.2 μ l/초)로 상기 반응기에 공급한다.

공급 후, 반응기의 온도를 97 °C에서 추가로 2 내지 3시간 동안 계속 유지한 다음, 반응기를 자연적으로 실온으로 냉각시킨다.

실시예 3: 포토레지스트 제조 및 가공

포토레지스트 조성물은 다음 물질을 명기된 양으로 혼합하여 제조한다:

1. 수지 성분: 포토레지스트 조성물의 전체 중량을 기준으로 6.79 중량%의 양으로 (2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트/베타-히드록시-감마-부티로락톤 메타크릴레이트/시아노-노르보르닐 메타크릴레이트)의 테르폴리머;

2. 포토에시드 발생제 화합물: 포토레지스트 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.284 중량%의 양으로 t-부틸 페닐 테트라메틸렌 술포늄 퍼플루오로부탄술포네이트;

3. 염기 첨가제: 포토레지스트 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.017 중량%의 양으로 N-알킬 카프로락탐;

4. 실질적으로 비-혼합성인 첨가제: 포토레지스트 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.213 중량%의 양으로 상기 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된 실시예 2의 폴리머.

5. 용매 성분: 90% 유체 조성물을 제공하기 위한 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트.

- [0167] 상기 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼 상에 스핀-코팅시키고, 진공 열판 상에서 건조시켜 소프트-플레이트를 제거한 다음 건조된 포토레지스트 층을 직접 수성 침지액과 접촉시키는 침지 리소그래피 공정으로 노광시킨다. 상기 침지 시스템에서, 포토레지스트 층을 24.1 mJ/cm^2 의 투여량으로 패턴화 193 nm 방사선에 노광시킨다.
- [0168] 이어서 포토레지스트 층을 후-노광 베이킹시켜 (약 120°C 에서와 같이) 0.26N 알칼리성 현상제 수용액으로 현상시킨다.
- [0169] 후-노광 베이킹 후 및 현상 전 레지스트 성분의 침출을 평가하기 위하여, 침지액을 레지스트 층의 포토에시드 및 이의 광분해 부산물에 대해 LC/질량 분광학 (시험된 60초 침출 시간)으로 평가한다.
- [0170] 실시예 4: 염기 분해성 그룹을 포함하는 추가적인 수지의 합성
- [0171] A. 모노머와 개시제 혼합물: $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CF}_3$ (제1 모노머) 7.00 g 및 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (제2 모노머) 4.80 g, Trignox-23 (개시제) 0.42 g 및 PGMEA (용매) 17.0 g 을 공급 바이알로 칭량한다.
- [0172] B. 반응기: 반응기 중의 PGMEA 30 g을 85°C 에서 유지한다.
- [0173] C. A를 B로 공급: A를 B로 일정한 공급 속도로 120 분간 공급한다.
- [0174] D. 유지 온도: A를 B로 공급한 후, 반응기의 온도를 추가 2시간 동안 85°C 에서 유지시킨 다음, 반응기의 온도가 실온으로 자연적으로 냉각되도록 한다.
- [0175] 반응기로부터 염기-반응성 그룹을 갖는 상기 수지를 추가 정제없이 포토레지스트 조성물에 사용할 수 있다.