



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101999900803926
Data Deposito	26/11/1999
Data Pubblicazione	26/05/2001

Priorità	98-51356
Nazione Priorità	KR
Data Deposito Priorità	

Priorità	99-5825
Nazione Priorità	KR
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	L		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		

Titolo

RETICOLANTE PER FOTORESIST E COMPOSIZIONE FOTORESIST COMPRENDENTE LO STESSO.

DESCRIZIONE

del brevetto per Invenzione Industriale di

HYUNDAI ELECTRONICS INDUSTRIES CO., LTD., di nazionalità coreana,

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

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

Campo dell'Invenzione

TC99A 001043

La presente invenzione si riferisce a nuovi agenti reticolanti ("reticolanti") per composizioni fotoresist negative utilizzabili nella regione dell'ultravioletto lontano dello spettro luminoso, un procedimento per la loro preparazione ed una composizione fotoresist negativa che le utilizza. Più specificamente, l'invenzione si riferisce a reticolanti per fotoresist che sono adatti a processi fotolitografici con l'impiego di KrF (248 nm), ArF (193 nm), raggi E, raggi ionici o EUV come fonti luminose per preparare un microcircuito o un elemento semiconduttore altamente integrato ed a composizioni fotoresist che li impiegano.

Sfondo dell'Invenzione

Recentemente, i fotoresist ad amplificazione chimica di tipo DUV (ultravioletto lontano) hanno dimostrato di essere utili per ottenere elevata sensibilità in procedimenti per la preparazione di micro-

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BM

circuiti nella fabbricazione di semiconduttori. Questi fotoresist vengono preparati miscelando un fotogeneratore di acido con macromolecole di matrice polimerica aventi strutture labili all'acido.

Secondo il meccanismo di reazione di tale fotoresist, il fotogeneratore di acido genera acido quando viene irradiato con raggi ultravioletti dalla fonte luminosa, e la catena principale o le catene laterali della macromolecola di matrice polimerica viene reticolata con l'acido generato formando una struttura reticolata. Quindi, la parte esposta alla luce non può venire disciolta con la soluzione di sviluppo e rimane invariata, formando in tal modo una immagine negativa di una maschera sul substrato. Nei procedimenti litografici, la risoluzione dipende dalla lunghezza d'onda della fonte luminosa, più corta è la lunghezza d'onda, più stretta è la traccia che può essere formata. Tuttavia, quando la lunghezza d'onda della fonte luminosa viene diminuita per formare una microtraccia [per esempio nel caso di impiego di una lunghezza d'onda di 193 nm oppure di luce EUV (estremamente ultravioletta)], si ha l'inconveniente che la lente del dispositivo di esposizione viene deformata dalla fonte luminosa, abbreviandone così la durata.

La melammina, un reticolante convenzionale, ha

CERBARO Ilva
Iscrizione Albo nr 426/BW

soltanto tre gruppi funzionali per reticolare con un acido. Inoltre, si deve generare una forte quantità di acido quando si usa melammina come reticolante, poiché l'acido viene consumato nella reazione di reticolazione. Come risultato, si richiede un'energia di esposizione luminosa superiore per tali agenti reticolanti.

Per superare gli inconvenienti descritti, si desiderano componenti del tipo ad amplificazione chimica che reticolano con una resina fotoresist ed impiegano una quantità minore di energia. Tuttavia, tali reticolanti del tipo ad amplificazione chimica non sono ancora stati sviluppati.

Inoltre, in un modello ad alta integrazione, si deve inzuppare con la soluzione di sviluppo il sito di reticolazione, per rigonfiare il sito reticolato. Quindi, per ottenere un modello con integrazione superiore, è necessaria l'incorporazione di un nuovo reticolante, che esegua la reticolazione in modo più elaborato.

La Figura 1 mostra una traccia di fotoresist formata usando una composizione di fotoresist che comprende un reticolante convenzionale (*J. Photopolymer Science and Technology*, Vol. 11, N. 3, 1998, 507-512). La traccia è una traccia di 0,225 μm otte-

nuta mediante un procedimento fotolitografico con l'impiego di una fonte luminosa a ArF ed un reticolante monomerico.

Come si può vedere dalla Figura 1, nella traccia di fotoresist convenzionale si verifica un rigonfiamento, cosicché è difficile ottenere una traccia con dimensione inferiore a 0,225 µm L/S.

SOMMARIO DELL' INVENZIONE

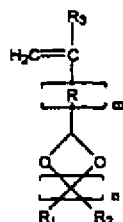
Lo scopo della presente invenzione consiste nel fornire un reticolante per fotoresist ed un procedimento per la sua preparazione.

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

Un altro scopo ancora dell'invenzione consiste nel fornire un elemento semiconduttore prodotto impiegando la composizione di fotoresist.

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

<Formula Chimica 1>



CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMJ

in cui R_1 , R_2 e R rappresentano individualmente un alchile C_{1-10} a catena lineare o ramificata, un estere C_{1-10} a catena lineare o ramificata, un chetone C_{1-10} a catena lineare o ramificata, un acido carbossilico C_{1-10} a catena lineare o ramificata, un acetale C_{1-10} a catena lineare o ramificata, un alchile C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrile, un estere C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrilico, un chetone C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrilico, un acido carbossilico C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrile ed un acetale C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrilico; R_3 rappresenta idrogeno o metile; m rappresenta 0 oppure 1 e n rappresenta un numero da 1 a 5.

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

BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

La Figura 1 mostra una traccia di fotoresist

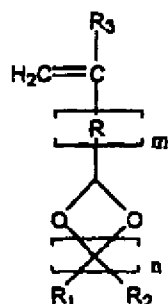
preparata impiegando un reticolante convenzionale.

Le Figure da 2 a 5 mostrano tracce di fotoresist preparate usando un reticolante secondo la presente invenzione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Gli inventori hanno condotto lunghi studi per raggiungere gli scopi dell'invenzione suddetti, ed hanno scoperto che un composto rappresentato dalla seguente Formula chimica 1 ha proprietà adatte per servire come monomero reticolante per un polimero fotoresist negativo.

<Formula Chimica 1>



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

CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BM)

ramificato avente almeno un gruppo ossidrile, un acido carbossilico C_{1-10} lineare o ramificato comprendente un gruppo ossidrile, un acetale C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile; R_3 rappresenta idrogeno o metile; m rappresenta 0 oppure 1 e n rappresenta un numero tra 1 e 5.

I polimeri reticolanti aventi unità ripetute derivate da composti della Formula chimica 1 reagiscono con una resina fotoresist avente gruppi ossidrilici in presenza di acido, inducendo una reazione di reticolazione tra i polimeri fotoresist.

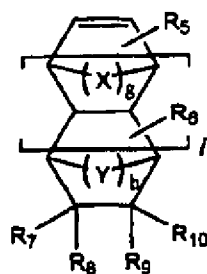
Il composto è un reticolante del tipo ad amplificazione chimica, e quindi si combina inoltre con la resina fotoresist per generare acido (H^+) per indurre la reticolazione a catena continua. La porzione esposta della resina fotoresist può venire reticolata ad alta densità durante la fase di post-cottura del procedimento di fabbricazione del semiconduttore, ottenendo in tal modo una traccia eccellente con bassa energia di esposizione.

Inoltre, i gruppi ossidrilici formati mediante apertura dell'anello durante il procedimento di reticolazione partecipano alla reazione di reticolazione, cosicché si può ottenere una reticolazione più efficiente, ed il fotoresist può venire reticolato con

una maggiore densità. Per conseguenza, la differenza di solubilità nella soluzione di sviluppo tra la porzione esposta e la porzione non esposta durante il processo di sviluppo diventa più pronunciata per cui si può ottenere una traccia avente un profilo eccellente.

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

<Formula chimica 2>



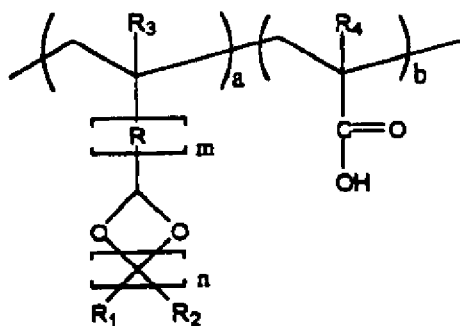
in cui X e Y rappresentano individualmente O, S o C; g e h rappresentano individualmente il numero 1 o 2; l è un numero tra 0 e 5; R5 e R6 rappresentano individualmente idrogeno o metile; R7, R8, R9 e R10

rappresentano individualmente un alchile C_{1-10} a catena lineare o ramificata, un estere C_{1-10} a catena lineare o ramificata, un chetone C_{1-10} a catena lineare o ramificata, un acido carbossilico C_{1-10} a catena lineare o ramificata, un acetale C_{1-10} a catena lineare o ramificata, una alchile C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrile, un estere C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrile, un chetone C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrile, un acido carbossilico C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrile, ed un acetale C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrile.

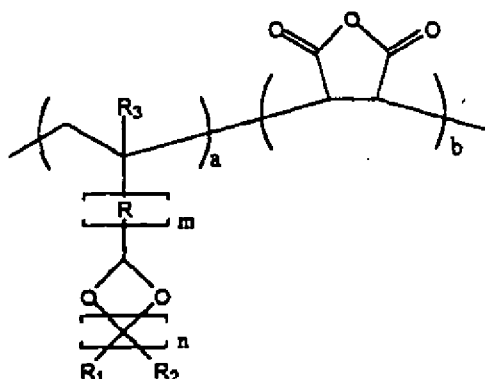
Un composto preferito corrispondente alla Formula chimica 2 è l'acido 5-norbornen-2-carbossilico.

Esempi di reticolanti secondo la presente invenzione sono rappresentati dalle seguenti Formule 3 a 5:

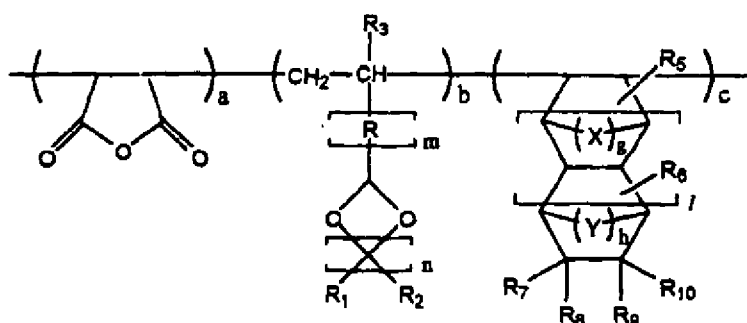
<Formula chimica 3>



<Formula chimica 4>



<Formula chimica 5>



Nelle Formule 3 a 5, X e Y rappresentano individualmente O, S o C; g e h rappresentano individualmente il numero 1 o 2; l è un numero da 0 a 5; m è numero che vale 0 oppure 1; n è un numero tra 1 e 5; R₃, R₅ e R₆ rappresentano individualmente idrogeno o metile; R₁, R₂, R₇, R₈, R₉, R₁₀ e R rappresentano individualmente un alchile C₁₋₁₀ a catena lineare o ramificata, un estere C₁₋₁₀ a catena lineare o ramificata, un chetone C₁₋₁₀ a catena lineare o ramificata, un acido carbossilico C₁₋₁₀ a catena lineare o ramificata, un acetale C₁₋₁₀ a catena lineare o ramificata, un

CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BM)

alchile C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrilico, un estere C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrilico, un chetone C_{1-10} a catena lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrili- co, un acido carbossilico C_{1-10} a catena lineare o ra- mificata comprendente almeno un gruppo ossidrilico, ed un acetale C_{1-10} a catena lineare o ramificata com- prendente almeno un gruppo ossidrilico, e a, b e c rappresentano individualmente il rapporto di polime- rizzazione di ciascun comonomero. Preferibilmente a : b = 10-100% molare : 0-90% molare nella Formula chi- mica 3; a : b = 10-90% molare : 10-90% molare nella Formula chimica 4; e a : b : c = 0-90% molare : 10-100% : 0-90% molare nella Formula chimica 5.

Il meccanismo di reazione per i reticolanti se- condo la presente invenzione è descritto con riferi- mento al seguente Schema di reazione 1.

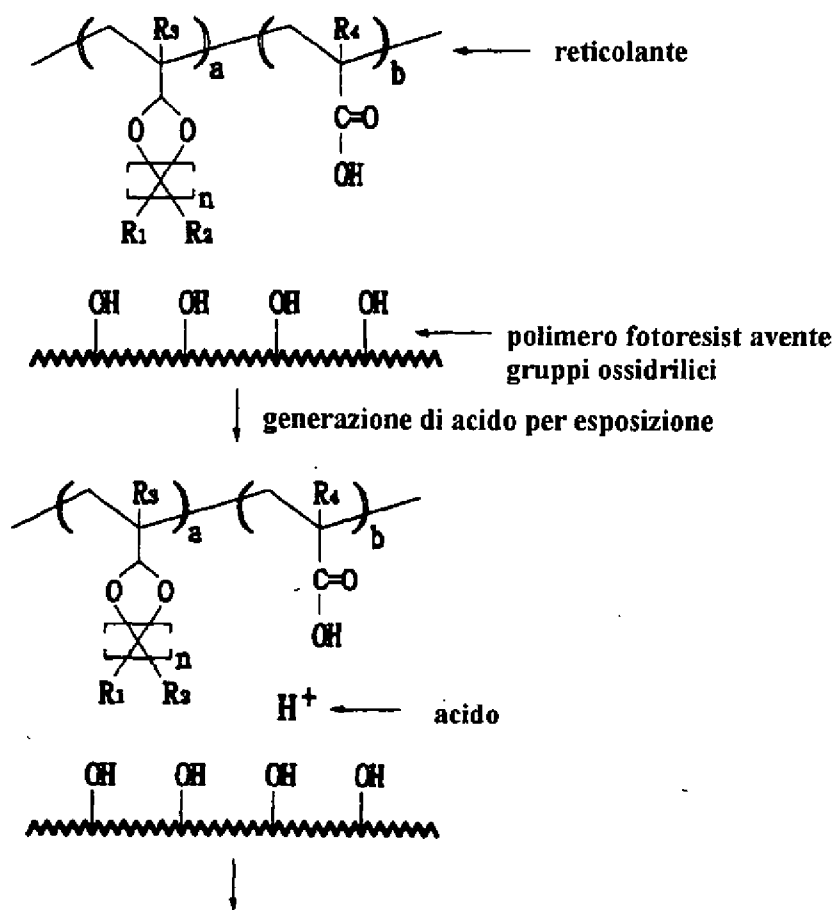
Anzitutto, si miscela un reticolante secondo la presente invenzione con una resina fotoresist, e la miscela viene applicata ad un substrato convenzionale per semiconduttore (fase 1). Quindi, quando una re- gione predeterminata del substrato viene esposta alla luce, la porzione esposta genera acido (fase 2). Per effetto dell'acido generato dalla porzione esposta,

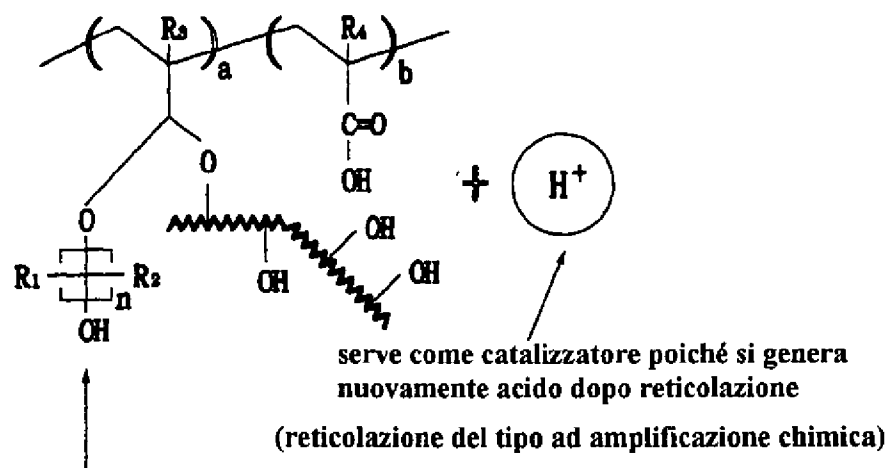
CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMI

il reticolante della presente invenzione ed il fotoresist si combinano e, come risultato di tale reticolazione, si genera altro acido. Poiché sul reticolante si forma un gruppo ossidrilico reticolabile, si realizza una reticolazione a catena continua (fase 3).

Nel seguente Schema di reazione 1, m della formula chimica 1 è 0:

<Schema di reazione 1>





Dopo reticolazione si rigenerano
gruppi ossidrilici reticolabili

Preparazione dei reticolanti

La preparazione dei polimeri reticolanti secondo la presente invenzione viene specificamente descritta negli Esempi 1 a 10 seguenti.

Preparazione di composizioni fotoresist e formazione di tracce fotoresist

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

Come fotogeneratore di acido, si usano preferibilmente composti di tipo solfuro o onio. Per esem-

pio, il fotogeneratore di acido può essere costituito da uno o più composti scelti dal gruppo formato da difenilioduro esafluorofosfato, difenilioduro esafluoroarseniato, difenilioduro esafluoroantimoniato, difenil-p-metossifeniltriflato, difenil-p-tolueniltriflato, difenil-p-isobutilfeniltriflato, difenil-p-terz-butilfeniltriflato, trifenilsolfonio esafluorofosfato, trifenilsolfonio esafluoroarseniato, trifenilsolfonio esafluoroantimoniato, trifenilsolfonio triflato e dibutilnaftilsolfonio triflato.

Come solvente organico si può usare cicloesano, metil-3-metossipropionato, etil-3-etossipropionato e/oppure propilenglicole metiletere acetato come solventi singoli o come miscela.

Una composizione fotoresist preparata secondo la presente invenzione viene applicata con il metodo centrifugo su una fetta di silicio per formare una pellicola sottile, e la pellicola viene "cotta moderatamente" in un forno o su una piastra calda da 70 a 200°C, più preferibilmente tra 100 e 170°C, per un tempo da 1 a 5 minuti. Quindi, la pellicola di fotoresist viene esposta alla luce usando un espositore ad ultravioletto lontano oppure un espositore a laser ad eccimeri, dopodiché viene "post-cotta" tra 10 e 200°C, più preferibilmente tra 100 e 200°C. Come fon-

te luminosa, si può usare ArF, KrF, raggi E, raggi X, EUV (estremamente ultravioletto), DUV (ultravioletto lontano) o simili. L'energia di esposizione è preferibilmente tra 0,1 e 100 mJ/cm².

La fetta di silicio esposta viene sviluppata impregnando la fetta in una soluzione di sviluppo alcalina, come una soluzione di TNAH al 2,38% in peso o al 2,5% in peso per un tempo predeterminato, preferibilmente per 1,5 minuti, onde ottenere una traccia ultramicroscopica.

I nuovi reticolanti secondo la presente invenzione, essendo reticolanti del tipo ad amplificazione chimica, hanno eccellente capacità di reticolazione con energia di esposizione minore. Una composizione fotoresist comprendente un reticolante secondo la presente invenzione ha elevata sensibilità ed eccellente reticolabilità con lunghezze d'onda di esposizione estremamente corte, specialmente alla lunghezza d'onda di ArF (193 nm), consentendo quindi di ottenere una microtraccia con un eccellente profilo.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELLA REALIZZAZIONE PREFERITA

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

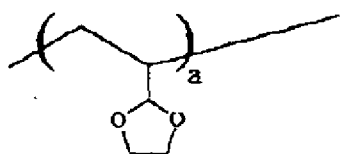
CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BWJ

Esempio 1

In un pallone da 200 ml si caricano acroleina (30 g), AIBN (0,6 g) e tetraidrofurano (75 g), quindi si fa reagire a 65°C sotto azoto o argon per 8 h. Completata la polimerizzazione, si precipita la poliacroleina da etiletere (resa: 60%).

La poliacroleina così ottenuta (20 g), etan-1,2-diolo (150 g), acido p-toluensolfonico (1 g) e benzene (200 g) vengono posti in un pallone a fondo tondo da 1000 ml, quindi si fanno reagire al ricadere con un separatore di acqua di Dean e Stark collegato al pallone, fino a quando non si forma più acqua. Completata la reazione il prodotto viene precipitato da acqua distillata, ottenendo il composto puro rappresentato dalla seguente Formula chimica 6a (resa: 45%).

<Formula chimica 6a>



Come catalizzatore di reazione, invece dell'acido p-toluensolfonico, si può impiegare un acido come acido trifluorometansolfonico, acido cloridrico o trifluoruro di boro eterato. Come solvente di reazione, in sostituzione del benzene si può impiegare un

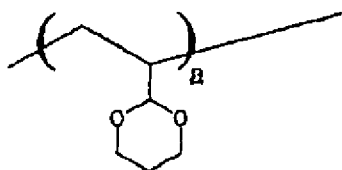
CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BW

solvente non carbonilico come tetraidrofurano.

Esempio 2

Si ripete la procedura dell'Esempio 1, ma impiegando propan-1,2-diolo (20 g) invece di etan-1,2-diolo per ottenere il composto rappresentato dalla Formula chimica 7a (resa: 45%).

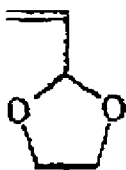
<Formula chimica 7a>



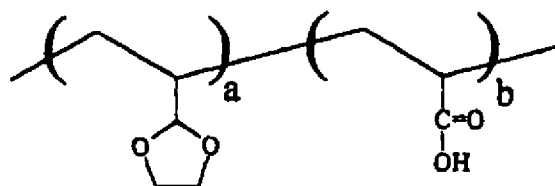
Esempio 3

In un pallone da 100 ml, si caricano 2-vinil-1,3-diossolano (0,1 moli) di composto di Formula chimica 1a, acido acrilico (0,06 moli), tetraidrofurano (20 g) e AIBN (0,2 g), e la miscela viene fatta reagire a 65°C sotto atmosfera di azoto o di argon per 8 h. Completata la polimerizzazione, i polimeri vengono precipitati da acqua distillata o etiletere, ottenendo il composto con Formula chimica 6 (resa: 60%).

<Formula chimica 1a>



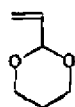
<Formula chimica 6>



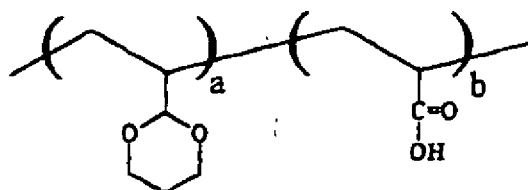
Esempio 4

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 3, impiegando 2-vinil-1,3-diossano (0,1 moli) di Formula chimica 1b, invece del 2-vinil-1,3-diossolano di Formula chimica 1a, per ottenere il composto rappresentato dalla Formula chimica 7 (resa: 55%).

<Formula chimica 1b>



<Formula chimica 7>



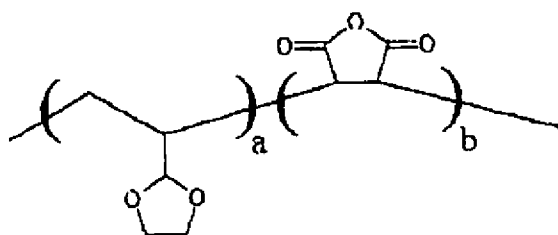
Esempio 5

In un pallone da 250 ml, si caricano 2-vinil-1,3-diossolano (0,3 moli) di Formula chimica 1a, anidride maleica (0,1 moli), AIBN (0,8 g) e tetraidrofurano (41 g), e si fa reagire la miscela a 65°C sotto atmosfera di azoto o di argon per 8 h. Completata la polimerizzazione i polimeri vengono precipitati da etiletere ed essiccati sotto vuoto per ottenere il composto puro con Formula chimica 8 (resa: 80%).

CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BM)

Come iniziatore di polimerizzazione si può usare un convenzionale iniziatore di polimerizzazione radicalica come perossido di lauroile, in sostituzione di AIBN (resa: 40%).

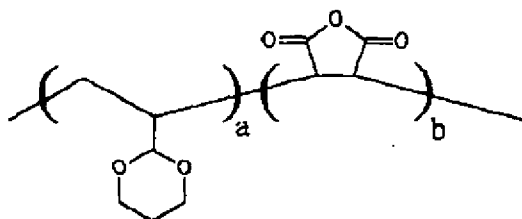
<Formula chimica 8>



Esempio 6

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 5, ma usando il 2-vinil-1,3-diossano (0,3 moli) di Formula chimica 1b anziché il 2-vinil-1,3-diossolano di Formula chimica 1a, per ottenere il composto rappresentato dalla Formula chimica 9 (resa: 42%).

<Formula chimica 9>



Esempio 7

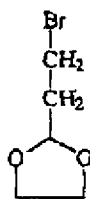
(Fase 1)

In un pallone da 200 ml si caricano 0,5 moli di acido acrilico e 200 ml di THF. Si aggiungono 0,12 moli di piridina e quindi 0,1 moli di 2-(2-bromo-

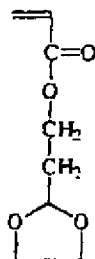
CERBARO Elena
(iscrittione Albo nr 426/BM)

etil)-1,3-diossolano corrispondente alla Formula chimica 20. La miscela viene fatta reagire per un tempo da 1 a 2 giorni. Completata la reazione si separano i sali solidi bianchi e si allontana il solvente raccogliendo il residuo che viene distillato sotto pressione ridotta ottenendo un monomero corrispondente alla Formula chimica 1c.

<Formula chimica 20>



<Formula chimica 1c>



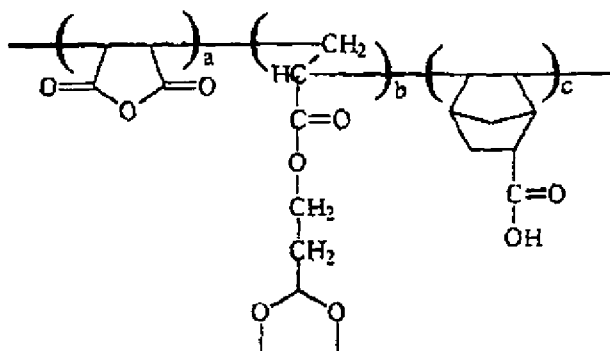
(Fase 2)

0,1 moli di monomero reticolante di Formula 1c (il primo monomero), da 0 a 0,1 moli di anidride maleica (il secondo monomero) e da 0 a 0,5 moli di acido 5-norbornen-2-carbossilico (il terzo monomero) vengono miscelate con 20 g di tetraidrofurano in presenza di 0,2 g di iniziatore di polimerizzazione, AIBN, in un pallone da 200 ml. La miscela viene fatta

CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BW)

reagire a 65°C sotto azoto o argon per 8 h. Completata la polimerizzazione, il polimero risultante viene precipitato con aggiunta di etere etilico o acqua distillata ottenendo il polimero corrispondente alla Formula chimica 10.

<Formula chimica 10>

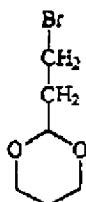


Esempio 8

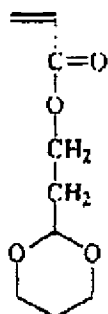
(Fase 1)

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 7 (Fase 1) ma usando 2-(2-bromoetil)-1,3-diossano corrispondente alla Formula chimica 21 anziché 2-(2-bromoetil)-1,3-diossolano corrispondente alla Formula chimica 20, per ottenere un monomero rappresentato dalla Formula chimica 1d.

<Formula chimica 21>



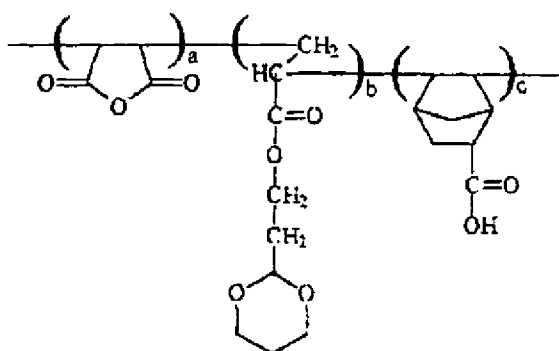
<Formula chimica 1d>



(Fase 2)

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 7 (Fase 2) usando un monomero con Formula chimica 1d invece del monomero con Formula chimica 1c per ottenere il polimero con Formula chimica 11.

<Formula chimica 11>



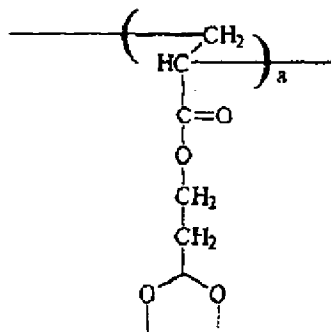
Esempio 9

In un pallone da 200 ml di caricano 0,1 moli di monomero reticolante di Formula 1c ottenuto dall'Esempio 7 (Fase 1), 0,2 g di AIBN e 20 g di tetraidrofurano. La miscela viene fatta reagire a 65°C sotto azoto o argon per 8 h. Completata la polimerizzazione, il polimero risultante viene precipitato mediante etere etilico o acqua distillata ottenendo

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BM

l'omopolimero reticolante corrisponde alla Formula chimica 12:

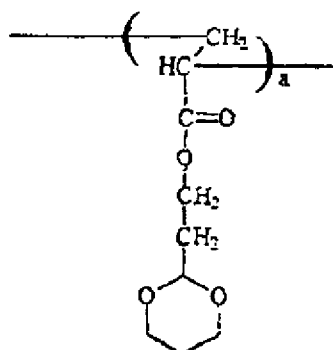
<Formula chimica 12>



Esempio 10

Si ripete la procedura dell'Esempio 9 usando il monomero con Formula chimica 1d ottenuto dall'Esempio 8 (Fase 1) invece del monomero con Formula chimica 1c, per ottenere l'omopolimero reticolante di Formula chimica 13.

<Formula chimica 13>



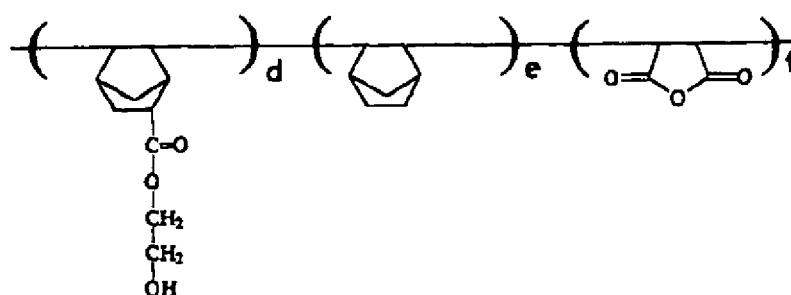
Esempio 11

(i) La resina fotoresist rappresentata dalla seguente Formula 14, che è poli(biciclo[2.2.1]ept-5-ene/2-idrossietilbiciclo[2.2.1]ept-5-ene 2-carbossi-

CRODAU Elettro
Isolazione Albo nr 426/BW

lato/anidride maleica) (20 g), (ii) il reticolante di Formula chimica 6a ottenuto dall'Esempio 1 precedente (5 g) e (iii) trifenilsolfonio triflato come fotogeneratore di acido (0,6 g) vengono disciolti in propilenglicole metiletere acetato (200 g) per preparare una composizione fotoresist.

<Formula chimica 14>



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

L'energia impiegata per l'esposizione è di 18 mJ/cm². La sensibilità di reticolazione della composizione fotoresist è eccellente a tale energia di esposizione a bassa intensità e non si osserva il rigonfiamento che si vede nella Figura 1. Questi risul-

tati sono dovuti alla reticolabilità eccellente della resina poli(3,3-dimetossipropene) un reticolante secondo la presente invenzione, ed alla intima reticolazione che si ottiene da questo.

Esempio 12

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 11 ma usando il reticolante corrispondente alla Formula chimica 6b, ottenuto dall'Esempio 2, invece del reticolante ottenuto dall'Esempio 1, per formare una traccia di fotoresist. Si ottiene una traccia negativa ultramicro di 0,13 μm L/S (Figura 3).

Esempio 13

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 11 ma usando il reticolante corrispondente alla Formula chimica 6, ottenuto dall'Esempio 3, invece del reticolante ottenuto dall'Esempio 1, per creare una traccia di fotoresist. Si ottiene una traccia ultramicro negativa di 0,13 μm L/S.

Esempio 14

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 11, ma usando il reticolante corrispondente alla Formula chimica 7 ottenuto dall'Esempio 4, anziché il reticolante ottenuto dall'Esempio 1, per creare una traccia di fotoresist. Si ottiene una traccia ultramicro negativa di 0,13 μm L/S.

Esempio 15

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 11 ma usando il reticolante corrispondente alla Formula chimica 8 ottenuto dall'Esempio 5, anziché il reticolante ottenuto dall'Esempio 1, per creare una traccia di fotoresist. Si ottiene una traccia ultramicro negativa di 0,13 μm L/S (Figura 4).

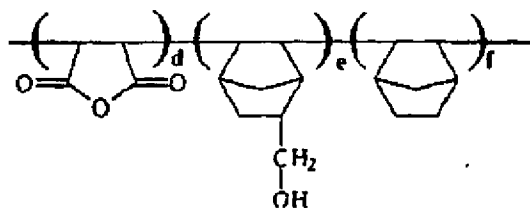
Esempio 16

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 11 ma usando il reticolante corrispondente alla Formula chimica 9 ottenuto dall'Esempio 6, anziché il reticolante ottenuto dall'Esempio 1, per creare una traccia di fotoresist. Si ottiene una traccia ultramicro negativa di 0,13 μm L/S (Figura 5).

Esempio 17

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 11 ma usando il reticolante corrispondente alla Formula chimica 10 ottenuto dall'Esempio 7 e resina fotoresist di Formula chimica 15, anziché il reticolante ottenuto dall'Esempio 1 e resina fotoresist di Formula chimica 14, per creare una traccia di fotoresist. Si ottiene una traccia ultramicro negativa di 0,13 μm L/S.

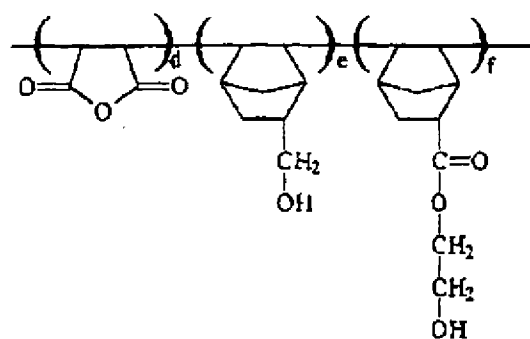
<Formula chimica 15>



Esempio 18

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 17 ma usando la resina fotoresist di Formula chimica 16 anziché la resina fotoresist di Formula chimica 15 per creare una traccia di fotoresist. Si ottiene una traccia ultramicro negativa di 0,20 μm L/S.

<Formula chimica 16>

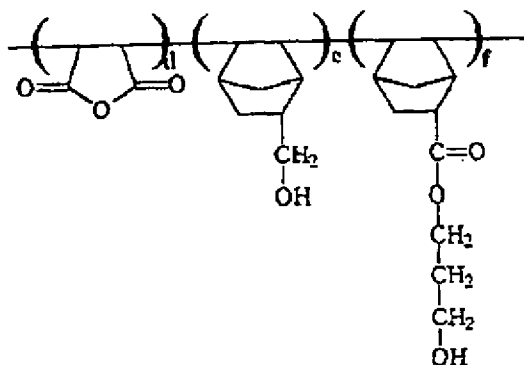


Esempio 19

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 17 ma usando la resina fotoresist di Formula chimica 17, anziché la resina fotoresist avente Formula chimica 15, per creare una traccia di fotoresist. Si ottiene una traccia ultramicro negativa di 0,20 μm L/S.

<Formula chimica 17>

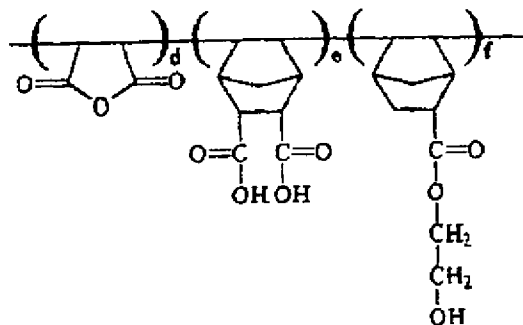
CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BM)



Esempio 20

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 17 ma usando la resina fotoresist di Formula chimica 18, invece della resina fotoresist di Formula 15, per formare una traccia di fotoresist. Si ottiene una traccia ultramicro negativa di 0,20 μm L/S.

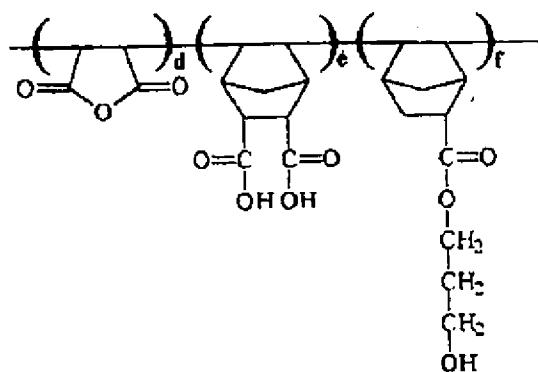
<Formula chimica 18>



Esempio 21

Si ripete la procedura secondo l'Esempio 17 ma usando la resina fotoresist di Formula chimica 19, anziché la resina fotoresist di Formula chimica 15, per creare una traccia di fotoresist. Si ottiene una traccia ultramicro negativa di 0,20 μm L/S.

<Formula chimica 19>

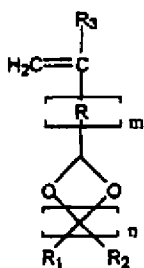


CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BW)

RIVENDICAZIONI

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

<Formula chimica 1>

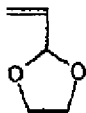


in cui R_1 , R_2 e R rappresentano individualmente un alchile C_{1-10} lineare o ramificato, un estere C_{1-10} lineare o ramificato, un chetone C_{1-10} lineare o ramificato, un acido carbossilico C_{1-10} lineare o ramificato, un acetale C_{1-10} lineare o ramificato, un alchile C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile, un estere C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile, un chetone C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile, un acido carbossilico C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile, un acetale C_{1-10} lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile; R_3 rappresenta idrogeno o metile; m rappresenta 0 oppure 1; e n rappresenta un numero tra 1 e 5.

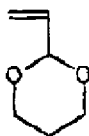
2. Monomero reticolante per fotoresist secondo

la rivendicazione 1, scelto dal gruppo costituito dai composti rappresentati dalle seguenti Formule chimiche 1a a 1d.

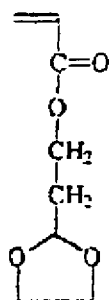
<Formula chimica 1a>



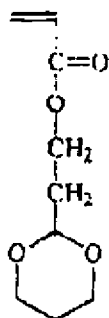
<Formula chimica 1b>



<Formula chimica 1c>



<Formula chimica 1d>

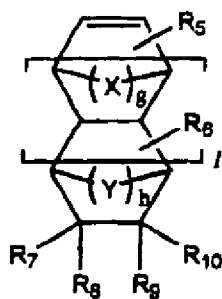


3. Reticolante per fotoresist comprendente un omopolimero o copolimero del composto rappresentato dalla Formula chimica 1.

4. Reticolante per fotoresist secondo la rivendicazione 3, in cui il copolimero comprende inoltre unità ripetute derivate da uno o più composti scelti dal gruppo costituito da acido acrilico, acido metacrilico ed anidride maleica.

5. Reticolante per fotoresist secondo la rivendicazione 4, in cui il copolimero comprende inoltre unità ripetute derivate dal composto rappresentato dalla seguente Formula chimica 2:

<Formula chimica 2>



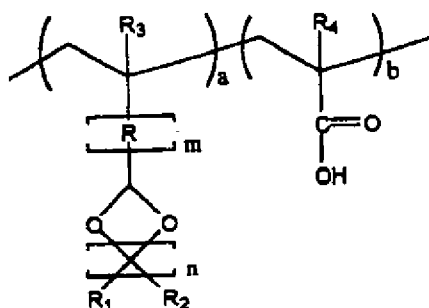
in cui X e Y rappresentano individualmente O, S o C; g e h rappresentano individualmente il numero 1 o 2; l è un numero da 0 a 5; R₅ e R₆ rappresentano individualmente idrogeno o metile; R₇, R₈, R₉ e R₁₀ rappresentano individualmente alchile C₁₋₁₀ lineare o ramificato, estere C₁₋₁₀ lineare o ramificato, chetone C₁₋₁₀ lineare o ramificato, un acido carbossilico C₁₋₁₀ lineare o ramificato, C₁₋₁₀ acetale lineare o ramificato, alchile C₁₋₁₀ lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrilico, estere C₁₋₁₀ lineare o ramificato

avente almeno un gruppo ossidrile, chetone C₁₋₁₀ lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidrili-
co, acido carbossilico C₁₋₁₀ lineare o ramificato
avente almeno un gruppo ossidrile, ed acetale C₁₋₁₀
lineare o ramificato avente almeno un gruppo ossidri-
le.

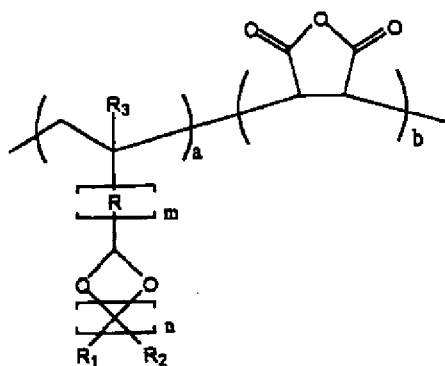
6. Reticolante per fotoresist secondo la riven-
dicazione 5, in cui il composto con Formula chimica 2
è acido 5-norbornen-2-carbossilico.

7. Reticolante per fotoresist secondo la riven-
dicazione 3, in cui il reticolante viene scelto dal
gruppo costituito dai composti rappresentati da cia-
scuna delle seguenti Formule chimiche 3, 4 e 5:

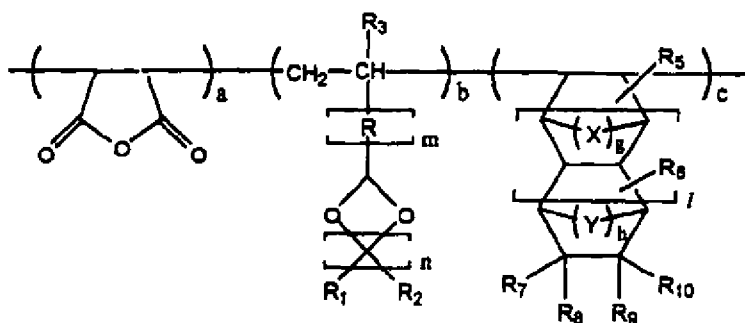
<Formula chimica 3>



<Formula chimica 4>



<Formula chimica 5>

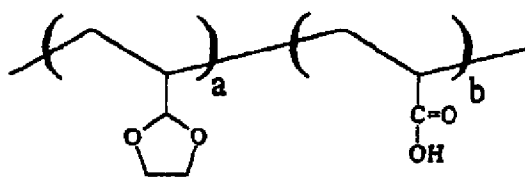


in cui X e Y rappresentano individualmente O, S oppure C; g e h rappresentano individualmente un numero che vale 1 o 2; l è un numero tra 0 e 5; m è numero che vale 0 oppure 1; n è un numero tra 1 e 5; R₃, R₅ e R₆ rappresentano individualmente idrogeno o metile; R₁, R₂, R₇, R₈, R₉, R₁₀ e R rappresentano individualmente alchile C₁₋₁₀ lineare o ramificato, estere C₁₋₁₀ lineare o ramificato, C₁₋₁₀ chetone lineare o ramificato, acido carbossilico C₁₋₁₀ lineare o ramificato, acetale C₁₋₁₀ lineare o ramificata, alchile C₁₋₁₀ lineare o ramificato, comprendente almeno un gruppo ossidrile, estere C₁₋₁₀ lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrile, chetone C₁₋₁₀ linea-

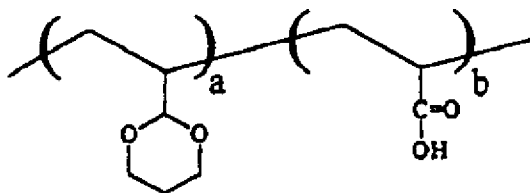
re o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrilico, acido carbossilico C₁₋₁₀ lineare o ramificato comprendente almeno un gruppo ossidrilico, ed acetale C₁₋₁₀ lineare o ramificata comprendente almeno un gruppo ossidrilico; e a, b e c rappresentano individualmente il rapporto di polimerizzazione di ciascun comonomero, e precisamente a : b = 10-100 moli% : 0-90 moli% nella Formula chimica 3; a : b = 10-90 moli% : 10-90 moli% nella Formula chimica 4; e a : b : c = 0-90 moli% : 10-100 moli% : 0-90 moli% nella Formula chimica 5.

8. Reticolante per fotoresist secondo la rivendicazione 7, scelto dal gruppo costituito dai composti rappresentati da ciascuna delle seguenti Formule chimiche 6 a 13:

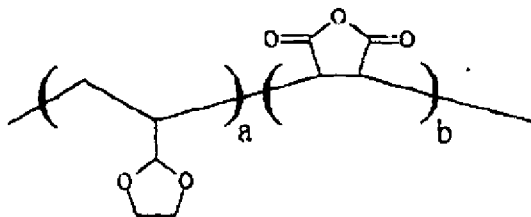
<Formula chimica 6>



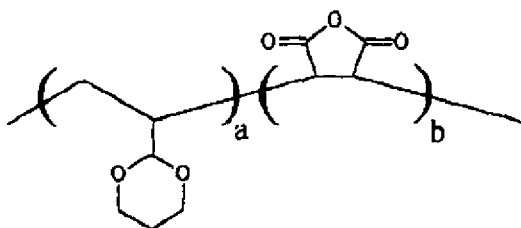
<Formula chimica 7>



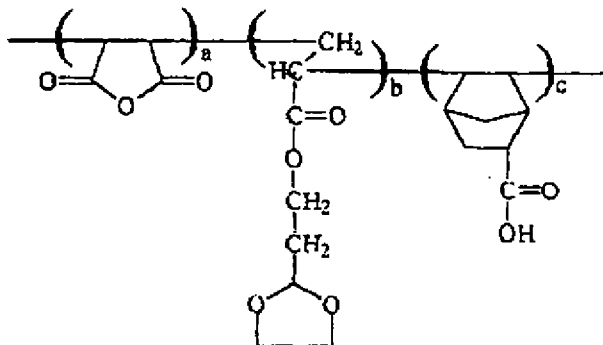
<Formula chimica 8>



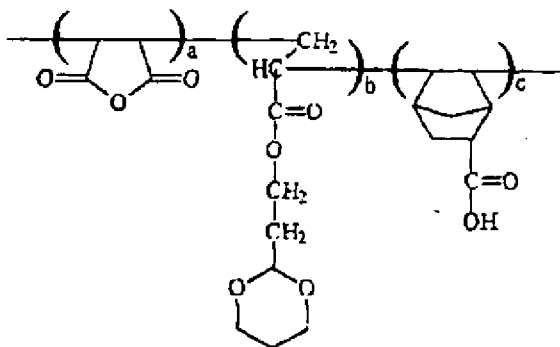
<Formula chimica 9>



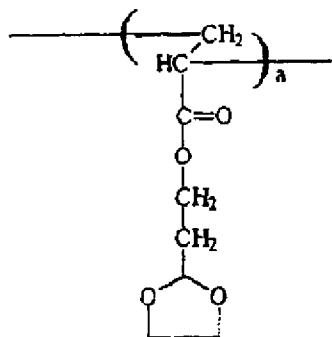
<Formula chimica 10>



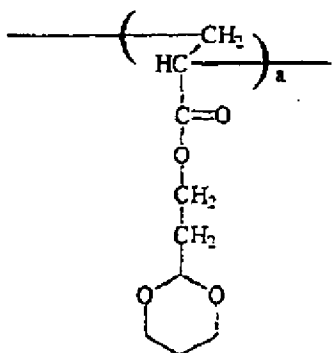
<Formula chimica 11>



<Formula chimica 12>



<Formula chimica 13>

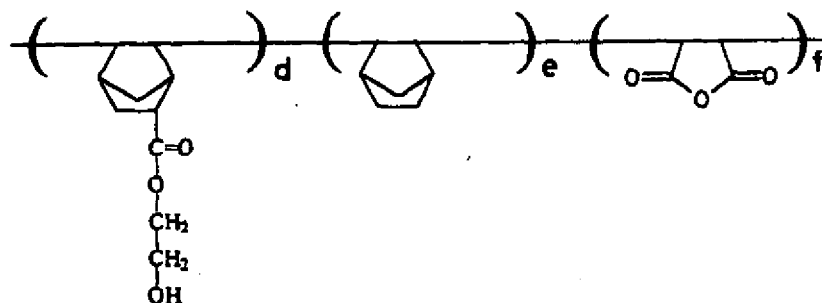


9. Composizione fotoresist che comprende (i) un reticolante secondo la rivendicazione 3, (ii) un polimero fotoresist, (iii) un fotogeneratore di acido e (iv) un solvente organico.

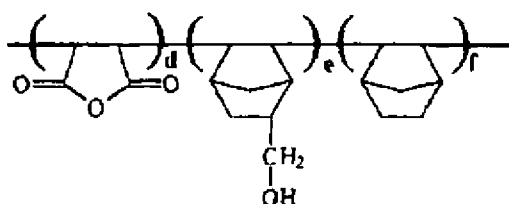
10. Composizione fotoresist secondo la rivendicazione 9, in cui il polimero per fotoresist comprende gruppi ossidrilici.

11. Composizione fotoresist secondo la rivendicazione 10, in cui il polimero per fotoresist è scelto dal gruppo costituito da composti rappresentati dalle seguenti Formule chimiche 14 a 19

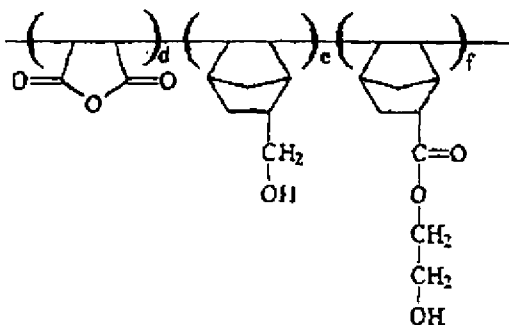
<Formula chimica 14>



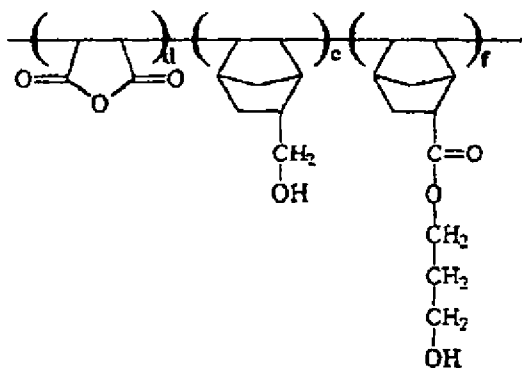
<Formula chimica 15>



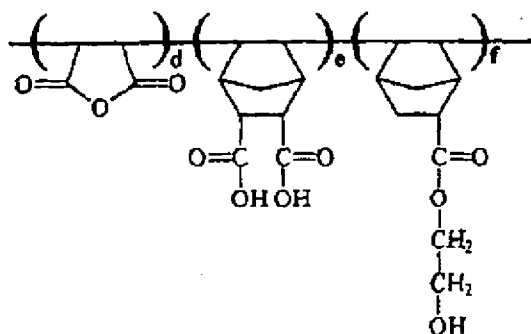
<Formula chimica 16>



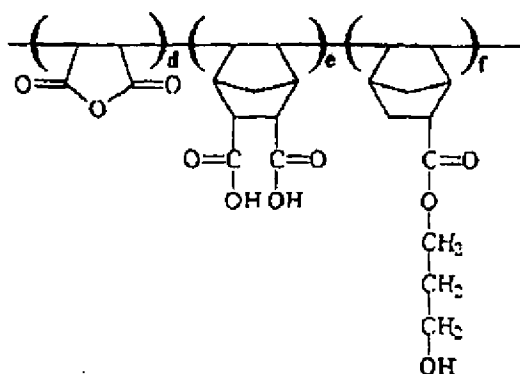
<Formula chimica 17>



<Formula chimica 18>



<Formula chimica 19>



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

13. Composizione fotoresist secondo la rivendicazione 9, in cui il solvente organico è scelto dal

CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMI

CERBARO Elend

CERBARO Elend

CERBARO Elend

CERBARO Elend

CERBARO Elend

CERBARO Elend

CERBARO Elend



T 99A 000043

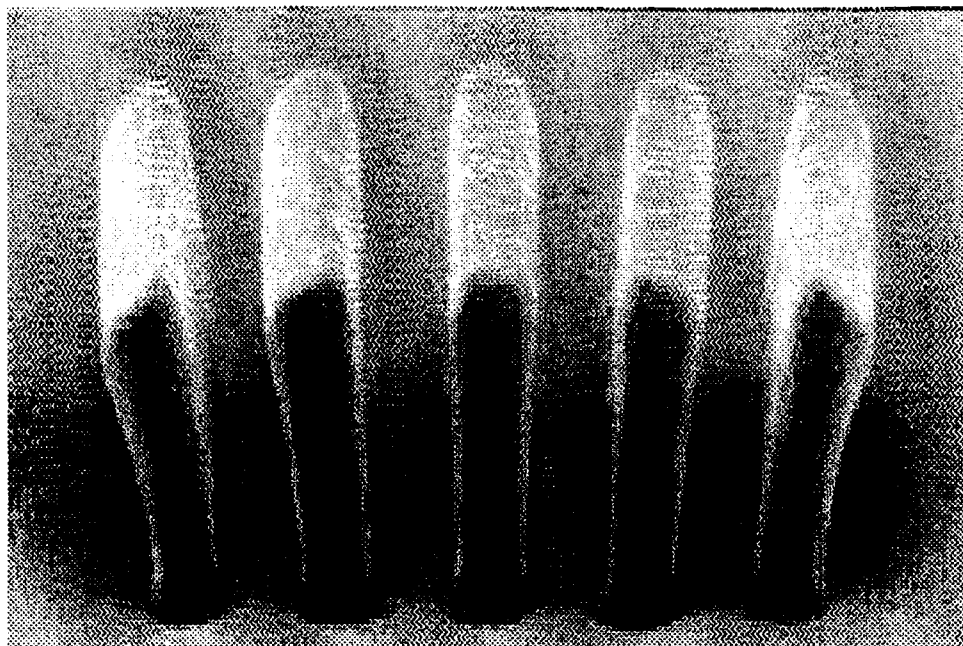


Fig. 1

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

Elena Cerbaro
CERBARO Elena
Iscrizione Albo nr 426/BMI

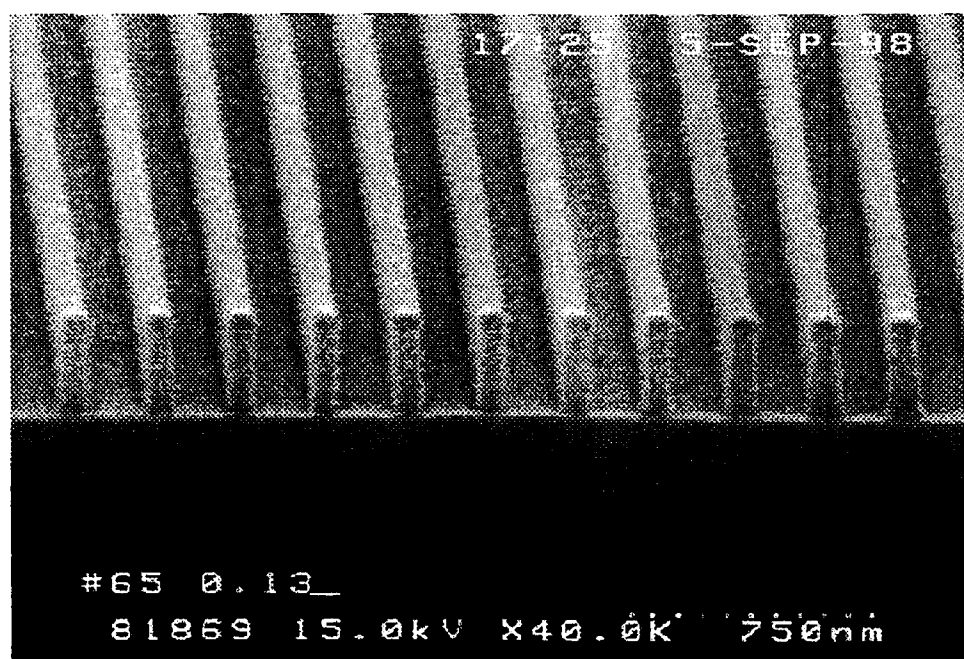


Fig. 2

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

Milano
 C.A. 101010
 Iscrizione Albo nr 426/BMV

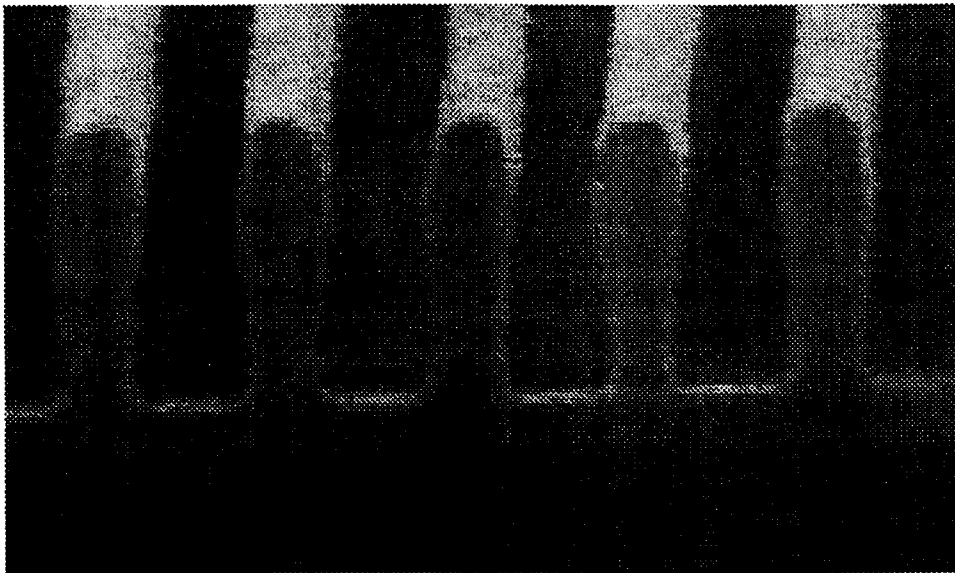


Fig. 3

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

Elena Cerbaro
CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BM)





Fig. 4

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

Alma Elena
CERBARO Elena
(iscrizione Albo nr 426/BM)

12

100-000-13

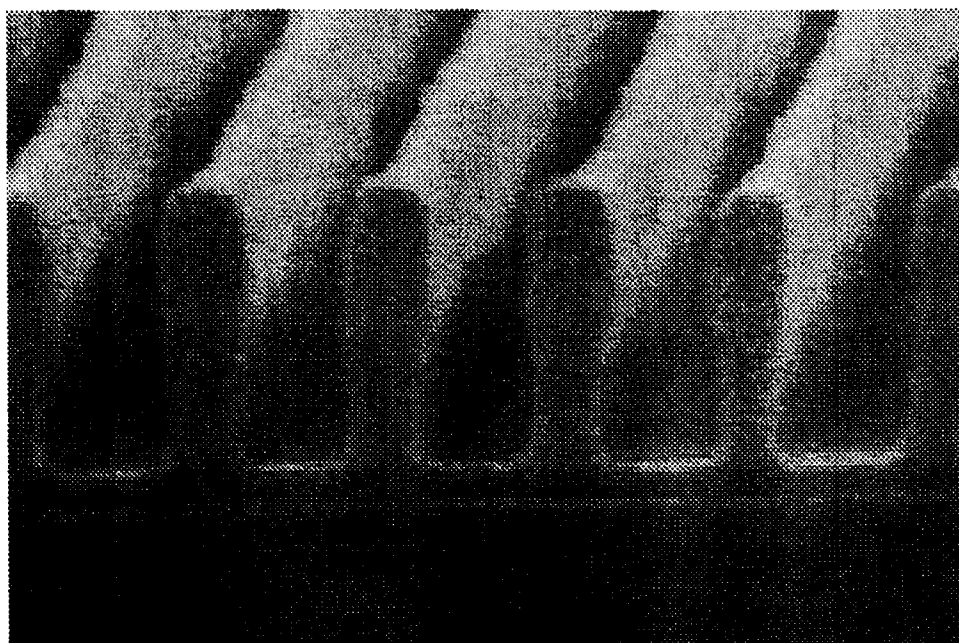


Fig. 5

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

Elena Elena
GERBARO Elena
iscrizione Albo nr 426/BMI

