(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08F 232/08

(11) 공개번호 10-2004-0018342
(43) 공개일자 2004년03월03일

(21) 출원번호 10-2003-7012744
(22) 출원일자 2003년09월29일
번역문 제출일자 2003년09월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/009799
(87) 국제공개번호 WO 2002/79287
(86) 국제출원출원일자 2002년03월27일
(87) 국제공개일자 2002년10월10일

(30) 우선권주장 60/280,269 2001년03월30일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자 페이링,앤드류,이.
미국19807델라웨어주윌밍톤벅라이쥐드라이브7

샤드트,프랑크,엘.,3세
미국19806델라웨어주윌밍톤델라웨어애비뉴2407

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 미세석판인쇄를 위한 폴리시클릭 불소-함유 중합체 및포토레지스트

요약

본 발명은 폴리시클릭 불소-함유 중합체 및 포토레지스트, 및 극, 원 및 근 UV에서 미세석판인쇄를 위한 관련 방법에 관한 것이다. 폴리시클릭 불소-함유 중합체는 노르보르나디엔과 플루오르올레핀의 폴리시클릭 반응 생성물을 포함하는 반복 단위로부터 유래된다. 상기 중합체는 또한 하나 이상의 추가 단량체, 예를 들어 플루오르올레핀, 구체적으로 테트라플루오로에틸렌, 플루오로알콜 또는 아크릴산염으로부터 유래된 반복 단위도 함유할 수 있다.

색인어

폴리시클릭 불소-함유 중합체, 포토레지스트, 미세석판인쇄, 상형성

명세서

관련 출원

미국 가출원 제60/280,269호는 그 전문이 본원에 포함되는 것으로 한다.

기술분야

본 발명은 광상형성(photoimaging) 및 특히, 반도체 장치 제조시 상형성을 위한 포토레지스트(양각-작용 및(또는) 음각-작용)의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 레지스트 중의 기본 수지로서 및 잠재적으로는 다수의 다른 응용에 유용한 신규의 불소-함유 중합체 조성물에 관한 것이다.

배경기술

중합체 제품은 상형성 및 감광 시스템의 성분으로서 및, 특히 문헌[Introduction to Microlithography, Second Edition by L.F. Thompson, C.G. Willson, and M.J. Bowden, American Chemical Society, Washington, DC, 1994]에 기재되어 있는 바와 같은 광상형성 시스템에 사용된다. 상기 시스템에서는, 자외 (UV)선 또는 다른 전자기선이 광활성 성분을 함유하는 물질에 충돌하여 그 물질 내에 물리적 또는 화학적 변화를 유도한다. 이에 의해 반도체 장치 제조에 유용한 상으로 가공처리될 수 있는 유용하거나 잠재적인 상이 생성된다.

중합체 제품 그 자체가 광활성일 수도 있지만, 일반적으로 감광 조성물은 중합체 제품 외에 1종 이상의 광활성 성분을 함유한다. 전자기선(예를 들면, UV광)에 노광시, 광활성 성분은 상기한 톰슨(Thompson) 등의 문헌에 기재되어 있는 바와 같이 감광 조성물의 유동학적 상태, 용해도, 표면 특성, 굴절율, 색상, 전자기적 특성 또는 다른 상기 물리적 또는 화학적 특성을 변화시키도록 작용한다.

반도체 장치에서 미크론미만 수준의 매우 미세한 특징들을 상형성시키기 위해서는, 원 또는 극 자외선(UV) 내의 전자기선이 필요하다. 양각 작용 레지스트가 일반적으로 반도체 제조에 이용된다. 365 nm의 UV (I-선)에서 노볼락 중합체 및 디아조나프토퀴논을 용해 억제제로서 사용한 석판인쇄가 약 0.35 내지 0.30 미크론의 해상도 한계를 갖는 현재 확립된 칩 기술이다. 248 nm의 원 UV에서 p-히드록시스티렌 중합체를 사용한 석판인쇄가 공지되어 있으며 0.35 내지 0.18 nm의 해상도 한계를 갖는다. 파장이 감소됨에 따라 하부 해상도 한계가 감소되기 때문에 (즉, 193 nm 상형성의 경우 0.18 내지 0.12 미크론의 해상도 한계), 더욱 단파장에서의 미래 사진평판법이 강하게 추진되고 있다. 193 nm 노광 파장 (아르곤 불소 (ArF) 엑시머 레이저로부터 얻음)을 사용하는 사진평판법은 0.18 및 0.13 ㎛ 고안 방식을 사용하는 미래의 미세전자 제조에 유력한 후보이다. 157 nm 노광 파장(F_2 레이저원을 이용하여 얻음)을 사용하는 사진평판법은 0.100 ㎛ 이하의 고안 방식을 이용하는 미래의 미세전자 제조에 사용될 수 있다. 193 nm 또는 더욱 단파장에서의 전통 적인 근 및 원 UV 유기 포토레지스트의 불투명도는 이들 파장에서 단층 조직에 이들의 사용을 배제시킨다.

193 nm에서의 상형성에 적합한 일부 레지스트 조성물이 공지되어 있다. 예를 들어, 시클로올레핀-말레산 무수물 교대 공중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물이 193 nm에서의 반도체 상형성에 유용함이 나타난 바 있다 (문헌[see F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 30, pages 6517-6534 (1997); T. Wallow et al., SPIE, Vol. 2724, pages 355-364; and F. M. Houlihan et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, 10, No. 3, pages 511-520 (1997)]). 일부 문헌은 193 nm 레지스트에 집중되어 있다 (즉, 문헌[U. Okoroanyanwu et al, SPIE, Vol. 3049, pages 92-103; R. Allen et al., SPIE, Vol. 2724, pages 334-343; and Semiconductor International, Sept. 1997, pages 74-80]). 관능화된 노르보르넨의 부가 중합체 및(또는) ROMP (고리-개방 복분해 중합)을 포함하는 조성물이 개시된 바 있다 (예를 들어, 문헌[PCT WO 97/33198 (9/12/97) to B. F. Goodrich]). 노르보르나디엔의 단일중합체 및 말레산 무수물 공중합체 및 193 nm 석판인쇄에서 이들의 용도가 개시된 바 있다 (문헌[J. Niu and J. Frechet, Angew. Chem. Int. Ed., 37, No. 5, (1998), pages 667-670]).

플루오로올레핀 단량체와 특정 시클릭 불포화 단량체의 공중합체가 미국 특허 제5,177,166호 및 동 제5,229,473호에 기재되어 있으나, 어떠한 감광성 조성물에서의 상기 공중합체의 용도도 개시하지는 않는다.

시클릭 및 불소 둘 다를 함유하는 성질을 보유한 특정 단량체의 단일중합체 및 공중합체 뿐 아니라 광한정 (photodefinable) 불소-함유 중합체 필름에서의 성분으로서 이들의 응용이 기재되어 있으며, 문헌[Japanese Kokai No Hei 9 (1997)-43856]를 참조한다. 상기 문헌에는 포토레지스트 성분으로서 폴리시클릭 공단량체로 이루어진 단일중합체 또는 공중합체를 교시하지는 않았다. 또한, 상기 일본 공개에 개시된 조성물이 포토레지스트에 사용되어 180 nm 미만의 원 UV 파장에서 상형성할 수 있다고 교시하지 않는다.

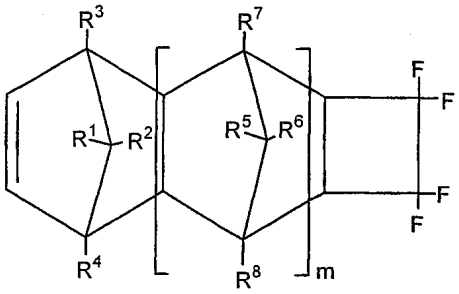
미국 특허 제5,655,627호에는 용매 중 펜타플루오로프로필 메트아크릴레이트-t-부틸 메트아크릴레이트의 공중합체 레지스트 용액으로 규소 웨이퍼를 코팅한 다음, 193 nm에 노광시키고 이산화탄소 임계 유체로 현상하여 음각 톤 레지스트 상을 생성하는 방법이 개시되어 있다.

이러한 단파장에서의 높은 투명도 뿐 아니라 양호한 플라즈마 에칭 내성 및 점착성을 비롯한 기타 적합한 주요 성질을 갖는, 193 nm 또는 더 낮은 파장, 및 특히 157 nm에서 사용하기 위한 레지스트 조성물에 대한 필요가 있다.

발명의 요약

본 발명은 하나 이상의 하기 화학식 1의 에틸렌성 불포화 폴리시클릭 화합물로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 불소-함유 중합체에 관한 것이다:

화학식 1



상기 식에서,

R 1 내지 R 8 은 동일하거나 상이하며, 각각은 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실기, 탄소 원자 1 내지 20개를 갖는 탄화수소기 또는 탄소 원자 1 내지 20개 및 하나 이상의 산소, 황 또는 질소 원자를 갖는 치환된 탄화수소기를 나타내고;

m은 0, 1 또는 2이다.

추가 실시양태에서, 본 발명은 비시클로-[2.2.1]헵타-1,5-디엔 및 플루오르올레핀, 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌의 중합 생성물을 포함하는 중합체에 관한 것이다.

다른 추가 실시양태에서, 본 발명은 화학식 1의 불소-함유 중합체 및 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

또 다른 실시양태에서, 본 발명은 본 발명의 포토레지스트 조성물을 사용하여 기질 상에 포토레지스트 상을 제조하는 방법에 관한 것이다.

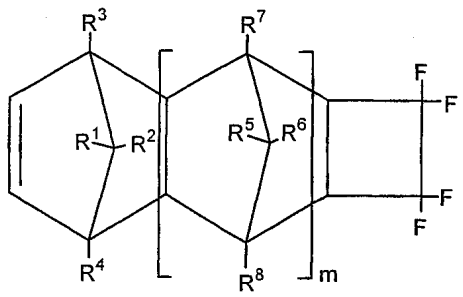
다른 실시양태에서, 본 발명은 기질이 포토레지스트 조성물로 코팅된 제조된 제품에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

불소 함유 중합체:

불소-함유 중합체는 하나 이상의 화학식 1의 에틸렌성 불포화 폴리시클릭 화합물로부터 유래된 반복 단위를 포함한다:

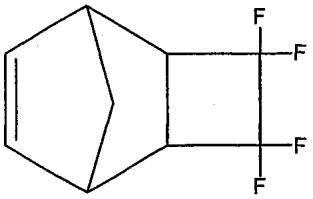
<화학식 1>



상기 식에서:

R^1 내지 R^8 은 동일하거나 상이하고, 각각은 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실기, 탄소 원자 1 내지 약 20개를 갖는 탄화수소기 또는 탄소 원자 1 내지 20개 및 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 헤테로원자 치환된 탄화수소기를 나타낸다. m의 값은 0, 1 또는 2이다. 탄화수소기는 직쇄 또는 분지쇄, 파라핀족 또는 올레핀족, 지방족고리 또는 방향족이다. 적합한 헤테로원자에는 산소, 질소 또는 황이 포함된다. 헤테로원자로서 산소를 함유하는 탄화수소기의 예에는 탄소 원자 1 내지 약 20개, 바람직하게는 탄소 원자 3 내지 약 14개를 함유하는 알킬 카르복실레이트기, 또는 탄소 원자 1 내지 약 20개를 함유하는 알콕시기가 있다. 탄화수소기가 알킬 카르복실레이트기인 경우, 이것은 2차 또는 3차 알킬 카르복실레이트기일 수 있는데, 상기 알킬 카르복실레이트는 1차 알킬 카르복실레이트기보다 더 용이하게 분해되므로 바람직하다. 더 낮은 파장에서 투명도를 위해 방향족 치환기의 범위를 제한하는 것이 유용할 수 있다. 전형적으로, 중합체는 방향족기가 없다.

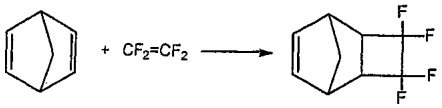
대표적이고 바람직한 에틸렌성 불포화 폴리시클릭 화합물은 하기 화학식의 3,3,4,4-테트라플루오로트리시클로[4.2.1.0 ^{2,5}]논-7-엔 (NB-TFE)이다:



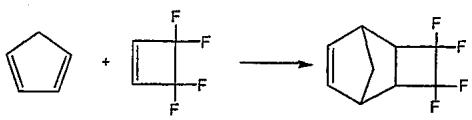
NB-TFE

화학식 1의 에틸렌성 불포화 폴리시클릭 화합물은 당업계에 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 한 방법에서는, 브라센 (Brasen)(미국 특허 제2,928,865호 (1960))에 의해 개시되고 하기 반응식 1에 설명된 바와 같이, 노르보르나디엔 또는 적절하게 선택된 유도체를 플루오르올레핀과 반응시킨다. 별법으로, 쇼즈다 (Shozda)와 푸트남 (Putnam)(문헌[Journal of Organic Chemistry, volume 27, pages 1557-1561 (1962)])에 의해 개시되고 하기 반응식 2에 설명된 바와 같이, 시클로펜타디엔 또는 적절하게 선택된 유도체를 3,3,4,4-테트라플루오로시클로부텐과 반응시킬 수 있다.

반응식 1



반응식 2



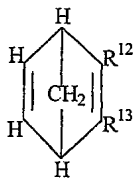
화학식 1의 화합물에서, 하나 이상의 폴리시클릭 공단량체 (즉, 2개 이상의 고리를 포함하는 공단량체, 예를 들어 노르보르넨)의 존재는 하기 1) 내지 3)의 3가지 주요 이유로 중요하다: 1) 폴리시클릭 단량체는 비교적 높은 탄소 대 수소 비 (C:H)를 가지므로, 일반적으로 양호한 플라즈마 에칭 내성을 갖는 상기 폴리시클릭 단량체의 반복단위를 포함하는 기본 중합체를 생성하게 하고; 2) 중합체가 폴리시클릭 단량체로부터 유래된 반복 단위를 갖는데, 바람직하게는 중합시에 완전히 포화될 수 있고 일반적으로는 양호한 투명도 특징을 갖게 하고; 3) 폴리시클릭 단량체로부터 제조된 중합체가 공정동안 개선된 치수 안정성을 위한 비교적 높은 유리 전이 온도를 갖게 한다. 폴리시클릭 공단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하고 높은 C:H 비를 갖는 중합체는 비교적 낮은 오니시 (Ohnishi) 수 (O.N.)를 갖는데,

$$O.N. = N/(N_C - N_O)$$

상기 식에서 N은 중합체의 반복 단위 중 원자 수이고, N_C 는 중합체의 반복 단위 중 탄소 원자 수이고, N_O 는 중합체 반복 단위 중 산소 원자 수이다. 오니시 등에 의한 문헌[J. Electrochem. Soc., Solid-State Sci. Technol., 130,143 (1983)]에서 발견된 실험식에서 중합체의 반응성 이온 에칭 (RIE) 속도가 오니시 수 (O. N.)의 선형 함수임이 언

급된다. 한 예로서, 폴리(노르보르넨)의 화학식은 $(C_7H_{10})_n$ 이고, O.N. = 17/7 = 2.42이다. 산소를 함유하는 비교적 작은 관능기 및 폴리시클릭 잔기를 갖는, 주로 탄소 및 수소를 포함하는 중합체는 비교적 낮은 O.N.를 가질 것이고, 오니시의 실험식에 따라 상응하는 낮은 (대략 선형 방식으로) RIE 속도를 가질 것이다.

화학식 1의 화합물을 형성하기 위해 사용될 수 있는 적합한 폴리시클릭 화합물은 미국 특허 제2,928,865호에 기재된 종류와 같은 비시클로-[2.2.1]헵타-2,5-디엔이고, 상기 문헌은 본원에 포함되는 것으로 한다. 사용될 수 있는 바람직한 시클릭 화합물은 하기 화학식의 비시클로[2.2.1]헵타-2,5-디엔이다.

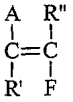


상기 식에서, R^{12} 및 R^{13} 은 수소, 탄소 6개 이하의 알킬기 또는 카르복실기, 또는 이들로 가수분해 가능한 기이다. 가수분해 가능한 R^1 및 R^2 기의 예에는 시아노, 에톡시카르보닐 및 디메틸카르바밀이 있다.

화학식 1의 화합물을 형성하기 위해 사용될 수 있는 적합한 플루오르올레핀은 미국 특허 제2,928,865호에 기재되어 있고, 상기 문헌은 본원에 포함되는 것으로 한다.

예를 들어, 더욱 일반적으로, 에틸렌성 불포화 탄소 원자에 공유적으로 부착된 하나 이상의 불소 원자를 함유하는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 화합물을 함유 하는 플루오로올레핀이 사용될 수 있다. 플루오로올레핀은 탄소 원자 2 내지 약 20개를 포함할 수 있고, 바람직하게는 올레핀 불포화가 말단 위치에 있다. 한 실시양태에서, 올레핀 결합의 말단 탄소는 하나 이상의 불소 원자에 결합되고, 올레핀 결합의 잔여 탄소 원자에서 한 쪽은 수소 원자, 불소, 염소 또는 브롬 원자, 또는 탄소 원자 약 10개 이상을 갖는 오메가-히드로퍼플루오로알킬기, 또는 탄소 원자 약 10개 이하를 갖는 퍼플루오로알킬기에 단독으로 결합되고, 반대 쪽은 수소 원자, 불소, 염소 또는 브롬 원자, 알킬기, 오메가 히드로퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알킬기, 또는 하나 이상의 불소, 염소 또는 브롬 원자를 함유하는 할로알킬기 및 탄소 원자 1 내지 약 10개를 함유하는 알킬, 플루오로알킬 또는 할로알킬기에 단독으로 결합된다.

더욱 특이적으로, 플루오로올레핀은 하기 화학식을 갖는다.



상기 식에서, A는 불소, 염소 브롬 원자, 탄소 원자 1 내지 약 10개를 갖는 오메가-히드로퍼플루오로알킬기, 또는 탄소 원자 1 내지 약 10개를 갖는 퍼플루오로알킬기 또는 탄소 원자 1 내지 약 10개를 갖는 퍼플루오로알콕실기이고; R' 및 R'은 각각 A와 동일하거나 상이하고 수소, 탄소 원자 1 내지 약 10개를 갖는 알킬기, 또는 하나 이상의 불소, 염소 또는 브롬 원자 및 탄소 원자 1 내지 10개를 함유하는 할로알킬기이거나, R' 및 R'가 함께 고리 구조를 형성한다.

플루오로올레핀의 특이적 예에는 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필 렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 플루오르화비닐리덴, 플루오르화비닐, 퍼플루오로-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 퍼플루오로-(2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란), $CF_2=O(CF_2)_tCF=CF_2$ (여기서, t는 1 또는 2임) 및 $R_fOCF_2=CF_2$ (여기서, R_f 는 탄소 원자 1 내지 약 10개를 갖는 포화 플루오로알킬기임)가 포함되나 이에 제한되지는 않는다. 바람직한 플루오로올레핀은 테트라플루오로에틸렌이다.

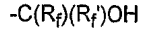
화학식 1의 화합물은 중합 반응에 의해 중합체를 형성하는 것으로 밝혀졌다. 중합체 분야의 업자들에게 잘 공지된 바와 같이, 에틸렌성 불포화 화합물은 자유 라디칼 중합을 거쳐 에틸렌성 불포화 화합물로부터 유래된 반복 단위를 갖는 중합체를 수득하게 한다. 자유 라디칼 중합 방법은 자유 라디칼 중합을 거치는 것으로 공지된 하나 이상의 다른 단량체를 임의로 함유할 수 있는 화학식 1로부터 유래된 중합체를 제조하는데 이용될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 자유 라디칼 중합은 에틸렌성 불포화 탄소 원자에 공유적으로 부착된 하나 이상의 불소 원자를 함유하는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 화합물로부터 유래된 추가 반복 단위와 화학식 1을 함유하는 중합체 제조에 이용될 수 있다. 모든 시클릭 공단량체로부터 유래된 반복 단위 만을 함유하고 에틸렌성 불포화 탄소 원자(들)에 부착된 하나 이상의 불소 원자(들)를 갖는 공단량체로부터 유래된 반복 단위가 완전히 결핍된 불소-함유 공중합체는 비닐-첨가 중합 및 고리-개방 복분해 중합 (ROMP)으로 제조될 수 있다. 니켈 및 팔라듐 촉매를 사용하는 비닐-첨가 중합은 하기 참고 문헌에 개시되어 있다: 1) 문헌[Okoroanyanwu U.; Shimokawa, T.; Byers, J. D.; Willson, C. G. J. MoL Catal. A: Chemical 1998,133,93]; 2) 문헌[PCT WO 97/33198 (9/12/97) assigned to B. F. Goodrich]; 3) 문헌[Reinmuth, A.; Mathew,

J. P.; Melia, J.; Risse, W. Macromol. Rapid Commun. 1996,17,173]; 및 4) 문헌[Breunig, S.; Risse, W. Makromol. Chem. 1992,193,2915]. 고리-개방 복분해 중합은 루테늄 및 이리듐 촉매를 사용하는 상기 문헌 1) 및 2)에; 또한 5) 문헌[Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. J. Am. Chem. Soc.1996,118,100]; 및 6) 문헌[Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. Angew. Chem. Int Ed. Engl. 1995,34,2039]에 개시되어 있다.

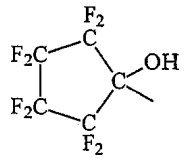
바람직하게는, 중합 반응이 반복 단위 2개 초과의 거대 분자를 형성하기 위해 수행된다. 바람직하게는, 본 발명의 중합체의 분자량 (Mn)이 2,000 초과, 바람직하게는 4,000 초과이다.

화학식 1의 화합물로부터 유래된 중합체는 추가로 플루오르올레핀으로부터 유래된 반복 단위를 포함할 수 있다. 적합한 플루오르올레핀에는 화학식 1의 화합물을 제조하는데 사용되는 상기 기재된 것들이 포함된다. 플루오르올레핀이 테트라플루오로에틸렌인 경우, 생성된 중합체가 포토레지스트 조성물 중에 사용된 경우에 높은 유리 전이 온도 및 157 nm에서 낮은 흡광도를 가질 수 있다.

본 발명의 중합체는 추가로 플루오로알콜기를 포함할 수 있다. 플루오로알콜기는 하기 구조를 갖는 플루오로알콜기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 화합물로부터 유래될 수 있다:

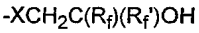


상기 식에서, R_f 및 R_f'는 탄소 원자 1 내지 약 10개를 갖는 동일하거나 상이한 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서, n은 2 내지 10임) 일 수 있다. 상기 플루오로알킬기는 R_f 및 R_f'로서 나타나는데, 이들은 부분적으로 플루오르화된 알킬기 또는 완전히 플루오르화된 알킬기 (즉, 퍼플루오로알킬기)일 수 있다. 광범위하게는, R_f 및 R_f'이 탄소 원자 1 내지 약 10개를 갖는 동일하거나 상이한 플루오로알킬기이고, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서, n은 2 내지 10임) 일 수 있다. 여기서, 용어 '함께'란 R_f와 R_f'가 별도의 불연속 플루오르화 알킬기가 아니라 하기 도시된 5원 고리의 경우에서와 같이 그들이 함께 고리 구조를 형성함을 나타낸다:



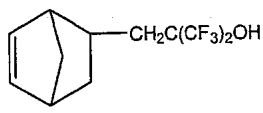
R_f 및 R_f'는 플루오로알콜 관능기의 히드록실 (-OH)에 산성도를 부여하기에 충분한 정도의 플루오르화가 존재하여, 히드록실 양성자가 수성 수산화나트륨 용액 또는 수산화테트라알킬암모늄 용액과 같은 염기성 매질 중에서 실질적으로 제거되도록 하는 것을 제외하고, 본 발명에 따라 제한 없이 부분적으로 플루오르화 알킬기일 수 있다. 본 발명에 따른 바람직한 경우에, 플루오로알콜 관능기의 플루오르화 알킬기 중 충분한 불소 치환이 존재하여, 히드록실기가 $5 < pKa < 11$과 같은 pKa 값을 갖도록 할 것이다:. 바람직하게는, R_f 및 R_f'가 독립적으로 탄소 원자 1 내지 5개를 갖는 퍼플루오로알킬이고, 가장 바람직하게는, R_f 및 R_f'가 모두 트리플루오로메틸 (CF_3)이다.

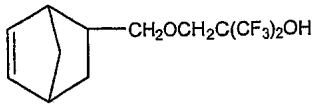
본 발명의 불소-함유 중합체가 플루오로알콜을 포함하는 경우, 플루오로알콜기는 하기 구조를 가질 수 있다:

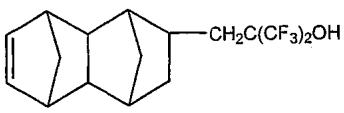


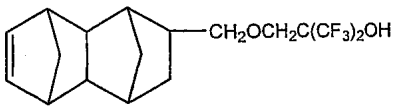
상기 식에서, R_f 및 R_f'는 상기 기재된 바와 같고, X는 원소 주기율 표 (CAS 버전)의 VA 및 VIA 족으로부터의 원소, 예를 들어 산소, 황, 질소 및 인이다. 산소가 X기로 바람직하다

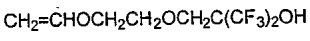
플루오로알콜 관능기를 함유하고 본 발명의 범주 내에 있는 대표적인 공단량체의 몇몇 예시적인 예를 하기에 나타냈으나 이에 제한되지는 않는다:

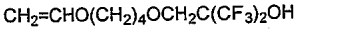


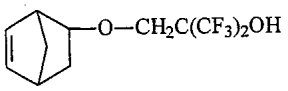


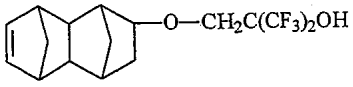




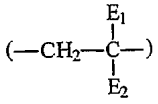








중합체는 추가로 하기 구조 단위의 하나 이상의 산-함유 단량체를 포함할 수 있다:

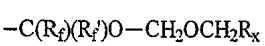


상기 식에서, E_1은 H 또는 C_1-C_{12} 알킬이고; E_2는 CO_2E_3, SO_3E 또는 다른 산성기이고; E 및 E_3은 H 또는 비치환 C_1-C_{12} 알킬 또는 헤테로원자 치환된 C_1-C_{12} 알킬이다. 적합한 헤테로원자는 산소, 질소, 황, 할로겐 또는 인 원자이다. 헤테로원자가 산소인 경우, 치환기는 히드록실-기를 함유할 수 있다. 알킬기는 탄소 원자 1 내지 약 12 및 바람직하게는 1 내지 약 8개를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 산기가 카르복실산이다. 바람직한 추가 단량체는 아크릴산염이다. ter-부틸 아크릴산염 및 2-메틸-2-아다만틸 아크릴산염과 같은 3차 알킬 아크릴산염은 상기 언급한 바와 같이 상 형성을 위해 산 민감성 관능기를 제공할 수 있다. 다른 아크릴산염, 예를 들어 아크릴산 및 아크릴산메틸은 중합체의 점착성 또는 용해도를 개선하기 위해 사용될 수 있다. 한 실시양태에서, tert-부틸 아크릴산염은 중합체 중에 혼입되어 산-불안정성 ter-부틸 에스테르기를 유도할 수 있다. 중합체에서 사용될 수 있는 카르복실 산기의 수준은 주어진 조성물에 대해 수성 알칼리 현상제 중 양호한 현상을 위해 필요로 하는 양을 최적화시킴으로써 결정된다.

아세트산비닐과 같은 추가 극성 단량체도 또한 중합체 중에 혼입되어 수성 현상을 보조하거나 그렇지 않으면 중합체 성질을 개질할 수 있다.

중합체의 플루오로 알콜기 및(또는) 다른 산기는 플루오르화된 알콜기 및(또는) 다른 산기 (즉, 보호된 기)가 이러한 보호 형태인동안 그의 산성도를 나타내는 것으로부터 보호하는 보호기를 함유할 수 있다. 한 대표적인 예로서, tert-부틸기는 tert-부틸 에스테르에서 보호기이고, 이 보호기는 유리산을 보호한다. 탈보호 진행시에 (보호된 산을 유리산으로 전환), 에스테르는 상응하는 산으로 전환된다.

알파-알콕시알킬 에테르기는 플루오로알콜기에 대한 바람직한 보호기이며 포토레지스트 조성물에서 고도의 투명도를 유지하게 한다. 생성된 보호된 플루오로알콜기는 하기 구조를 갖는다:



상기 보호된 플루오로알콜에서, R_f 및 R_f'는 상기 기재된 바와 같고; R_x는 수소 또는 탄소 원자 1 내지 10개를 갖는 선형 또는 분지 알킬기이다. 보호된 산기에서 보호기로서 효과적인 알파알콕시알킬 에테르기의 예에는 메톡시 메틸 에테르 (MOM)가 있으나 이에 제한되지는 않는다. 상기 특정 보호기로 보호된 플루오로알콜을 클로로메틸메틸 에테르와 플루오로알콜의 반응으로 얻을 수 있다.

상기 기재된 임의의 한 추가 단량체는 본 발명의 중합체에 사용될 수 있다. 예를 들어, 본원에 기재된 플루오로알콜 관능기 (보호되거나 비보호됨)는 단독으로 사용될 수 있거나, 하나 이상의 다른 산기, 예를 들어 카르복실산 관능기 (비보호됨) 또는 카르복실산 관능기의 t-부틸 에스테르 (보호됨)와 함께 사용될 수 있다.

본 발명에서, 항상은 아니나 종종, 보호된 기를 갖는 성분은 조성물의 기본 중합체 수지에 혼입되는 보호된 산기를 갖

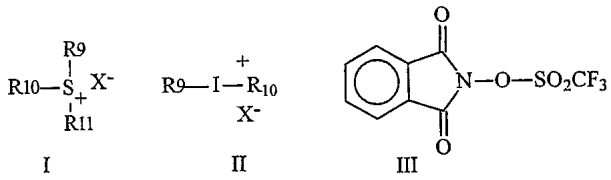
는 반복 단위이다. 빈번하게는, 보호된 산기가 본 발명의 중합체를 형성하기 위해 중합되는 하나 이상의 공단량체(들)에 존재한다. 별법으로, 본 발명에서, 중합체는 산-함유 공단량체와 중합으로 형성될 수 있고, 이후에 생성된 산-함유 중합체 중 산 관능기는 부분적으로 또는 전체적으로 적절한 방식으로 보호된 산기를 갖는 유도체로 전환될 수 있다.

포토레지스트 현상

본 발명의 불소-함유 중합체는 포토레지스트 조성물에서 유용함이 알려져 왔다.

본 발명의 포토레지스트 조성물은 하나 이상의 광활성 성분 (PAC)을 함유하여 현상 과정동안 화학선 방사에 노광시 산 또는 염기를 생성한다. 화학선 방사에 노광시 산이 발생되는 경우, PAC는 광산 (photoacid) 발생제 (PAG)로 명명된다. 화학선 방사에 노광시 염기가 발생되는 경우, PAC는 광염기 (photobase) 발생제 (PBG)로 명명된다.

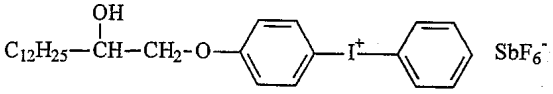
본 발명에 적합한 광산 발생제에는 1) 술포늄염 (화학식 I), 2) 요오도늄염 (화학식 II) 및 3) 히드록삼산 에스테르 (예를 들어 화학식 III)를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.



I II III

화학식 II 내지 IV에서, R_9 내지 R_{11} 은 독립적으로 치환 또는 비치환 C_6 내지 C_{20} 아릴 또는 치환 또는 비치환된 C_7-C_{40} 알킬아릴 또는 아르알킬이다. 대표적인 아릴기에는 페닐, 나프틸, 안트라센 및 요오도늄이 포함되나 이에 제한되지는 않는다. 적합한 헤테로원자 치환기에는 하나 이상의 산소 원자, 질소 원자, 할로겐 또는 황 원자가 포함되나 이에 제한되지는 않는다. 헤테로원자가 산소인 경우, 치환기는 히드록실 (-OH) 및 C_1-C_{20} 알킬옥시 (예를 들어, $C_{10}H_{21}O$)를 함유한다. 화학식 III 내지 IV에서 음이온 X^- 에는 SbF_6- (헥사플루오로안티모네이트), CF_3SO_3- (트리플루오로메틸술포네이트 = 트리플레이트) 및 $C_4F_9SO_3$- (퍼플루오로부틸술포네이트)가 포함되나 이에 제한되지는 않는다.

특히 유용한 요오도늄 광산 발생제는 하기 화학식을 갖는다:



현상을 위한 관능기

포토레지스트 조성물에서 사용하기 위해, 불소-함유 중합체는 포토레지스트가 현상가능하기에 충분한 관능기를 함유하여, 파장이 365 nm 이하인 자외선 방사에 상방식 (imagewise) 노광으로 릴리프 (relief) 상을 생성하도록 한다. 일부 바람직한 실시양태에서, 충분한 관능기는 상기 기재된 바와 같은 산 및(또는) 보호된 산기로부터 선택된다. 이러한 산 또는 보호된 산기는 파장이 365 nm 이하인 자외 선 방사에 충분히 노광시 포토레지스트의 노광된 부분은 염기성 용액 중 가용성인 반면 비노광 부분은 염기성 용액 중 불용성이라는 것이 밝혀졌다.

현상을 위하여, 불소-함유 중합체 내의 하나 이상의 기는 보호된 산기를 갖는 하나 이상의 성분을 함유해야 하는데, 광활성 화합물 (PAC), 친수성 산기 또는 염기기로부터 광분해적으로 발생된 산 또는 염기의 촉매작용으로 수득될 수 있다.

소정의 보호된 산기는 일반적으로 그것의 산 불안정성 성질에 따라 선택되어, 광산이 상방식 노광시 발생되는 경우, 산은 수성 조건 하에 현상에 필수적인 친수성 산기의 탈보호 및 생성을 촉매화할 것이다. 추가적으로, 불소-함유 중합체도 또한 보호되지 않은 산 관능기를 함유할 수 있다.

염기성 현상제의 예에는 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액 또는 수산화암모늄 용액이 포함되나 이에 제한되지는 않는다. 특히 염기성 현상제는 수성 알칼리 액체, 예를 들어 0.262 N 수산화테트라메틸암모늄 (일반적으로 120초 이하동안 25℃에서 현상시킴) 또는 1 중량% 탄산나트륨 (일반적으로 2분 이하동안 30℃에서 현상시킴)을 함유하는 완전 수성 용액이다.

수성 가공가능한 포토레지스트를 기질에 코팅시키거나 달리 도포하고 UV 광에 상방식 노광시키는 경우, 포토레지스트 조성물의 현상은 결합재가 충분한 산기 (예를 들어, 카르복실산기) 및(또는) 보호된 산기를 함유하도록 요구할 수 있는데, 이들은 포토레지스트 (또는 다른 광상형성가능한 코팅 조성물)가 수성 알칼리 현상제 중 가공가능하도록 노광시 부분적으로라도 탈보호된다.

중합체가 하나 이상의 보호된 산기를 갖는 본 발명의 한 실시양태에서, 중합 체는 광발생된 산에 노광시 친수성기로서 카르복실산을 생성한다. 상기 보호된 산기에는 A) 3차 양이온을 형성하거나 이들을 재배치할 수 있는 에스테르, B) 락톤의 에스테르, C) 아세탈 에스테르, D) β-시클릭 케톤 에스테르, E) α-시클릭 에테르 에스테르 및 F) MEEMA (메톡시 에톡시 에틸 메트아크릴산염), 및 분자내 이웃도움으로 쉽게 가수분해될 수 있는 다른 에스테르를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 범주 A)에서 일부 구체적인 예에는 t-부틸 에스테르, 2-메틸-2-아다만틸 에스테르 및 이소보르닐 에스테르가 있다. 범주 B)에서 일부 구체적인 예에는 γ-부티로락톤-3-일, γ-부티로락톤-2-일, 마발로닉 락톤, 3-메틸-γ-부티로락톤-3-일, 3-테트라히드로푸라닐 및 3-옥소시클로헥실이 있다. 범주 C)에서 일부 구체적인 예에는 2-테트라히드로피라닐, 2-테트라히드로푸라닐 및 2,3-프로필렌카르보네이트-1-일이 있다. 범주 C)에서 추가적인 예에는 비닐 에테르 첨가로부터의 각종 에스테르, 예를 들어 에톡시 에틸 비닐 에테르, 메톡시 에톡시 에틸 비닐 에테르 및 아세톡시 에톡시 에틸 비닐 에테르 등이 포함된다.

특히 바람직한 산성기에는 헥사플루오로이소프로판올-함유 단량체를 사용하여 혼입될 수 있는 헥사플루오로이소프로판올기가 있다. 일부 또는 모든 헥사플루오로이소프로판올기는 예를 들어 산-불안정한 알콕시메틸 에테르 또는 tert-부틸카르보네이트와 같이 보호될 수 있다.

광발생된 산 또는 염기에 노광시 친수성기로서 알콜을 생성하는 보호된 산기를 갖는 성분의 예에는 t-부톡시카르보닐 (t-BOC), t-부틸 에테르 및 3-시클로헥세닐 에테르가 포함되나 이에 제한되지는 않는다.

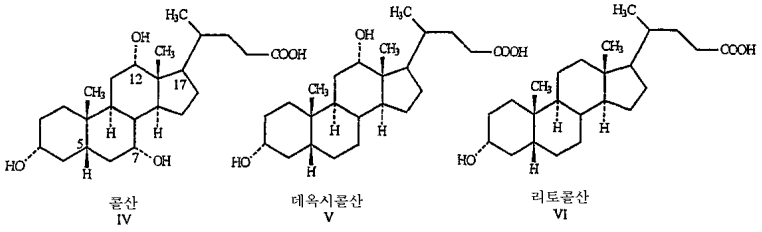
음각-작용 포토레지스트 층의 경우에서, 포토레지스트 층은 UV 방사에 비노광된 부분에서 현상동안 제거될 것이나, 임계 유체 또는 유기 용매를 사용하는 현상동안 노광된 부분에 실질적으로 영향을 미치지 않을 것이다.

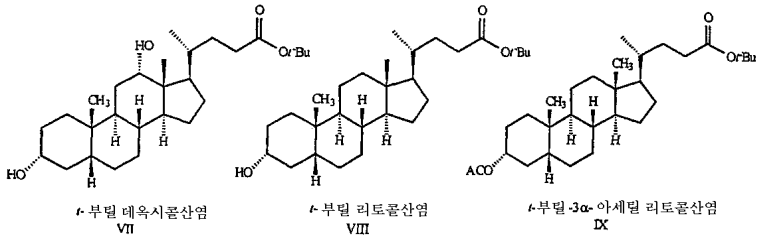
용해 억제제 및 부가제

다양한 용해 억제제가 본 발명의 포토레지스트 조성물 중에 사용될 수 있다. 이상적으로는, 원 및 극 UV 레지스트 (예를 들어, 193 nm 레지스트)에 대한 용해 억제제 (DI)는 레지스트 조성물의 용해 억제, 플라즈마 에칭 내성 및 접합 작용을 포함하고 소정의 DI 부가제를 포함하는 다수 재료의 필요를 만족시키기 위해 고안/선택되어야 한다. 일부 용해 억제 화합물은 또한 레지스트 조성물에서 가소제로서 작용할 수 있다.

다양한 담즙산염 에스테르 (즉, 콜산염 에스테르)는 본 발명의 조성물 중 DI로서 특히 유용하다. 담즙산염 에스테르는 심 UV에 대해 효과적인 용해 억제제로 공지되어 있으며, 1983에 레이치마니스 등 (Reichmanis et al)의 사용으로 시작되었다 (문헌[E. Reichmanis et al.,'The Effect of Substituents on the Photosensitivity of 2-Nitrobenzyl ester Deep UV Resists'; J. Electrochem. Soc. 1983, 130,1433-1437]). 담즙산염 에스테르는 이들의 천연 공급원으로부터의 입수가능성, 지방족고리 탄소 고함량의 함유 및 특히 전자기 스펙트럼의 심 및 진공 UV 영역 (또한 본질적으로는 원 및 극 UV 영역임)에서 투명도 (예를 들어, 전형적으로 이들은 193 nm에서 매우 투명함)를 비롯한 몇몇 이유 때문에 DI로서 매력적인 선택이다. 추가적으로, 담즙산염 에스테르는 또한 이들이 히드록실 치환 및 관 능화에 따라 소수성 내지 친수성 범위에서 광범위하게 융화성이도록 고안될 수 있으므로 매력적인 DI 선택이다.

본 발명에 대한 부가제 및(또는) 용해 억제제로서 적합한 대표적인 담즙산 및 담즙산 유도체에는 콜산 (IV), 데옥시콜산 (V), 리토콜산 (VI), t-부틸 데옥시콜산염 (VII), t-부틸 리토콜산염 (VIII) 및 t-부틸-3-α-아세틸 리토콜산염 (IX)이 포함되나 이에 제한되지는 않는다. 구조 VII 내지 IX의 화합물을 포함하는 담즙산 에스테르가 본 발명의 용해 억제제로 바람직하다.





본 발명은 용해 억제제로서 담즙산 에스테르 및 관련 화합물의 용도에만 제한되지 않는다. 다른 유형의 용해 억제제, 예를 들어 다양한 디아조나프토퀴논 (DNQ) 및 디아조코우마린 (DC)은 본 발명의 일부 응용에서 사용될 수 있다. 디아자나프토퀴논 및 디아조코우마린은 일반적으로 UV 광의 더 높은 파장 (예를 들어, 365 nm 및 아마도 248 nm)에서의 상형성을 위해 고안된 레지스트 조성물에서 적합 하다. 상기 용해 억제제는 일반적으로 193 nm 또는 더 낮은 파장의 UV 광으로의 상형성을 위해 고안된 레지스트 조성물에는 적합하지 않은데, 상기 화합물이 이 영역의 UV를 강하게 흡수하고 일반적으로 이러한 낮은 UV 파장에서의 대부분 도포에 대해 충분히 투명하지 않기 때문이다.

용매:

본 발명의 포토레지스트는 클로로벤젠, 메틸 에틸 케톤, 시클로헥사논 또는 프로필렌 글리콜 메틸 에틸 아세테이트와 같은 용매로 제제화될 수 있다. 용매는 클로로벤젠 및 메틸 에틸 케톤 또는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 및 시클로헥사논일 수 있다.

기타 성분

본 발명의 포토레지스트 조성물은 임의의 추가 성분을 함유할 수 있다. 가해질 수 있는 추가 성분의 예에는 염기, 계면활성제, 해상도 향상제, 정착제, 잔류물 환원제, 코팅 조제, 가소제 및 Tg (유리 전이 온도) 개질제를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.

가공 단계

미세석판인쇄를 위해, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 전형적으로 반도체 산업에 사용되는 미세전자 웨이퍼와 같은 적합한 기질에 도포된다. 그 예에는 규소 웨이퍼가 포함되나 이에 제한되지는 않는다. 이어서 용매를 건조시킨다.

상방식 노광

본 발명의 포토레지스트 조성물은 전자기 스펙트럼의 자외선 영역에서 및 특 히 365 nm 이하의 파장에 대해 감응성이다. 본 발명의 레지스트 조성물의 상방식 노광은 365 nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm 및 보다 낮은 파장을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는 많은 상이한 UV 파장에서 행해질 수 있다. 상방식 노광은 바람직하게는 248 nm, 193 nm, 157 nm 또는 보다 낮은 파장의 자외선으로 행하고, 더욱 바람직하게는 193 nm, 157 nm 또는 보다 낮은 파장의 자외선으로 행하고, 여전히 더욱 바람직하게는 157 nm 또는 보다 낮은 파장의 자외선으로 행한다. 상방식 노광은 레이저 또는 등가의 장치를 사용하여 디지털 방식으로, 또는 포토마스크의 사용으로 비-디지털 방식으로 행할 수 있다. 레이저를 이용한 디지털 방식 상형성이 바람직하다. 본 발명의 조성물의 디지털 방식 상형성에 적합한 레이저 장치로는 193 nm의 UV 출력을 갖는 아르곤-불소 엑시머 레이저, 248 nm의 UV 출력을 갖는 크립톤-불소 엑시머 레이저, 및 157 nm의 출력을 갖는 불소(F_2) 레이저를 들 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 상기 논의된 바와 같이, 상방식 노광에 보다 낮은 파장을 갖는 UV광의 사용이 보다 높은 해상도(보다 낮은 해상도 한계)와 일치하기 때문에, 보다 낮은 파장(예를 들면, 193 nm 또는 157 nm 또는 그 이하)을 사용하는 것이 일반적으로 보다 높은 파장(예를 들면, 248 nm 또는 그 이상)을 사용하는 것에 비하여 바람직하다. 구체적으로, 157 nm에서의 상형성이 상기 이유로 193 nm에성의 상형성보다 바람직하다.

본 발명의 포토레지스트는 365 nm (I-선), 248 nm (KrF 레이저) 및, 특히 193 nm (ArF 레이저) 및 157 nm (F2 레

이저) 미세석판인쇄에 유용하다. 이러한 포 토레지스트는 01.0 마이크로미터 미만의 범위에서 외형 크기의 상형성에 대해 허용되는 임계이다.

용어

화학물질/단량체

CFC-113 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄

DMF 디메틸포름아미드

TFE 테트라플루오로에틸렌

(이. 아이. 듀 폰 드 네모아 엔드 컴파니 (E. I. du Pont de Nemours and Company), 윌밍톤 (Wilmington), DE)

NB 노르보르넨 = 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔

알드리치 케미칼 코포레이트 (Aldrich Chemical Co.), 밀워키 (Milwaukee), WI

NB-TFE 3,3,4,4-테트라플루오로-트리시클로[4.2.1.0 ^{2,5}]논- 7-엔, CAS # 3802-76-4

THF 테트라히드로푸란

알드리치 케미칼 코포레이트, 밀워키, WI

페르카독스 (Perkadox: 등록상표) 16 N

디-(4-tert-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트

노우리 케미칼 코포레이트 (Noury Chemical Corp.), 부르트 (Burt), NY

HFIBO 헥사플루오로이소부틸렌 에폭시드

TBA Tert-부틸 아크릴산염

일반

극 UV 10 나노미터 내지 200 나노미터 범위인 자외선의 전자기 스펙트럼 영역

원 UV 200 나노미터 내지 300 나노미터 범위인 자외선의 전자기 스펙트럼 영역

UV 10 나노미터 내지 390 나노미터 범위인 자외선의 전자기 스펙트럼 영역

근 UV 300 나노미터 내지 390 나노미터 범위인 자외선의 전자기 스펙트럼 영역

M_n 주어진 중합체의 수-평균 분자량

M_w 주어진 중합체의 중량-평균 분자량

$P = M_w / M_n$ 주어진 중합체의 다분산도

흡광 계수 AC = A/b, 여기서 A (흡광도) = Log_{10} (1/T) (여기 서, T = 하기에 정의되는 바와 같은 투과도)이고, b = 필름 두께 (미크론)이다.

투과도 투과도 (T) = 샘플 상에 광력 투사에 대한 샘플에 의해 투과된 광력의 비이고, 특이적 파장 μ에 대 해 측정된다.

Tg 유리 전이 온도

실시예

모든 온도는 섭씨 온도이고, 모든 질량 측정은 그램이고, 몰 퍼센트인 중합체 조성물을 제외한 모든 퍼센트는 질량 퍼센트이다.

유리 전이 온도 (Tg)는 가열 속도 20℃/분을 이용하여 DSC (차동 주사 열량측정법 (differential scanning calorimetry))로 측정하고, 데이타는 2차 가열로부터 얻었다. 사용된 DSC 기구는 TA 인스트루먼츠 (Instruments)(윌밍톤, DE)에서 제작된 모델 DSC2910이다.

실시예

비교예 1A: TFE/노르보르넨 공중합체 :

400 mL 들이 스테인레스 스틸 압력 용기에 120 mL의 CFC-113 중 노르보르넨 33 g (0.35 mol)의 용액을 채웠다. 페르카독스 (등록상표) 16 N (1.20 g)을 가하였다. 용기를 닫고 질소로 퍼징하고 냉각시키고 비우고, TFE 40 g (0.40 mol)을 채웠다. 용기를 진탕하면서 50℃로 가열하고 18시간동안 내부 압력을 200 psi에서 167 psi로 강하시키며 유지하였다. 용기를 냉각시키고 배기시키고, 액체 내용물을 추가 CFC-113을 사용하여 회수하고 헹구었다. 중합체를 과량 메탄올 중에서 CFC-113 용액을 침전시켜 단리하였다. 백색 고체를 여과하고 약 65℃의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 단리된 수득량은 백색 중합체 29.7 g (41%)이었다; GPC (MEK) M_w 10000, M_n 2900, M_w/M_n 3.57. 분석 실측치: C, 54.60; H, 5.05; F, 31.21. % C로부터, 중합체의 조성물이 TFE 52 몰% 및 노르보르넨 48 몰%로서 계산되었다.

비교예 1B : TFE/노르보르넨 공중합체:

다른 TFE/노르보르넨 공중합체의 샘플을 비교예 1A의 절차에 의해 노르보르넨 47 g (0.5 mol), 120 mL의 CFC-113, 페르카독스 (등록상표) 16N 1.6 g 및 TFE 50 g (0.50 mol)을 사용하여 40℃에서 18시간동안 중합시켜 제조하였다. 백색 중합체 19.7 g (20%)을 단리하였다; GPC (MEK) M_w 10600, M_n 3700; M_w/M_n 2.89; Inh. Visc. 0.0195 (MEK). 분석 실측치: C, 58.33; H, 5.63; F, 33.13. % C 분석으로부터, 중합체의 조성물이 TFE 46 몰% 및 노르보르넨 54 몰%으로서 계산되었다. 이것의 유리 전이 온도가 DSC에 의해 152℃로 밝혀졌고, 157 nm에서 이것의 흡광도는 1.3 μm^{-1} 로 밝혀짐으로써, 이 공중합체가 하기 실시예 1의 중합체에 비해 더 낮은 유리 전이 온도 및 내부 투명도를 가짐을 입증하였다.

하기 실시예에 사용되는 NB-TFE 단량체의 제조:

NB-TFE 단량체를 U.S. 제2,928,865호의 실시예 1에 기재된 바와 실질적으로 동일한 방법으로 테트라플루오로에틸렌 (1 당량)과 노르보르나디엔 (1.25 당량)을 180℃에서 8시간동안 밀봉된 금속 압력 용기에서 반응시켜 제조하였다. 생성물을 회전 띠 증류로 정제하여 트리시클릭 공단량체 (45 mmHg에서 비점 67℃를 가짐) 순수 부분을 수득하였다.

실시예 1: 단량체 TFE 및 NB-TFE로부터 중합체의 합성

200 mL 들이 스테인레스 스틸 압력 용기에 NB-TFE 46.1 g, 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 75 mL 및 페르카독스 (등록상표) 16N 개시제 1.0 g을 채웠다. 용기를 닫고 드라이아이스에서 냉각시키고 비우고, 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 36 g를 채웠다. 그후에 용기를 50℃에서 18시간동안 그 내용물과 함께 교반하였다. 용기를 실온으로 냉각시키고 1 기압으로 배기시켰다. 반투명 겔형 용액을 추가 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄을 사용하여 용기로부터 수거하고 헹구었다. 매스를 공기-건조시켰다. 중합체를 테트라히드로푸란 중에 용해시키고 과량의 메탄올 중에서 침전시켰다. 고체를 85℃의 진공 오븐에서 건조시켜 백색 중합체 18.0 g을 얻었다; GPC (MEK) M_n 9400, M_w 13100; M_w/M_n 1.40; Tg 228℃(DSC). 분석 실측치: C, 46.26; H, 2.90; F, 49.80. ^{19}F NMR-95 내지 -122 (다중선, TFE으로부터 4F 및 NB-TFE로부터 2F), -124.4 (dd, NBF-OH로부터 2F). 스펙트럼의 적분으로부터, 중합체 조성물이 TFE 53% 및 NB-TFE 47%로 되어있음이 계산되었다. 157 nm에서 흡광도는 88.4 및 102.9 nm 두께의 회전 캐스트 필름 상에서 측정하여 0.69 μm^{-1} 였다.

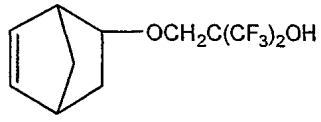
실시예 2: 단량체 TFE, 노르보르넨 및 NB-TFE로부터 중합체 합성:

실시예 1의 절차를 따라 노르보르넨 11.3 g, NB-TFE 23.0 g, 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 75 mL, 페르카독스 (등록상표) 16N 1.0 g 및 TFE 36 g을 사용 하였다. 중합으로 얻은 투명 용액을 과량 메탄올에 가하였다. 침전된

중합체를 테트라히드로푸란 중 용해시키고 과량 메탄올에 상기 용액을 가함으로써 침전시켰다. 건조시킨 후에, 백색 중합체 21.2 g을 얻었다; GPC (MEK) M_n 6000, M_w 10500; M_w/M_n 1.73; Tg 166℃(DSC). 분석 실측치: C, 53.07; H, 4.48; F, 41.80. ^{19}F NMR-95 내지 -122 (다중선, TFE로부터 4F 및 NB-TFE로부터 2F), -124.4 (dd, NBF-OH로부터 2F). 스펙트럼의 적분으로부터, 중합체 중 TFE 대 NB-TFE의 비는 74:26로 밝혀졌다.

실시예 3: 단량체 TFE, NB-F-OH 및 NB-TFE로부터 중합체 합성:

하기 단량체 NB-F-OH를 다음 절차를 이용하여 제조하였다:



NB-F-OH

기계식 교반기, 첨가 깔대기 및 질소 주입기가 장치된 건조된 둥근 바닥 플라스크를 질소로 씻어내고, 95% 수소화 나트륨 19.7 g (0.78 mol) 및 무수 DMF 500 mL를 채웠다. 교반된 혼합물을 5℃로 냉각시키고, 엑소-5-노르보르넨-2-올 80.1 g (0.728 mol)을 적가하여 온도를 15℃ 미만으로 유지하도록 하였다. 생성된 혼합물을 1시간동안 교반하였다. HFIBO (131 g, 0.728 mol)(2001년 11월 11일에 간행된 PCT 국제 출원 WO 00/66575 A2의 실시예 1의 절차에 기재된 바와 같이 제조됨)를 실온에서 적가하였다. 생성된 혼합물 밤새 실온에서 교반하였다. 메탄올 (40 mL) 을 가하고, 대부분의 DMF를 회전 증발기 상에서 감압하에 제거하였다. 잔류물을 물 200 mL로 처리하고, pH가 약 8.0이 될 때까지 빙초산을 가하였다. 수성 혼합물을 에테르 3 X 150 mL로 추출하였다. 합한 에테르 추출물을 물 3 X 150 mL 및 염수 150 mL로 새척하고 무수 황산나트륨 상에서 건조시키고 회전 증발기에서 오일로 농축시켰다. 0.15 내지 0.20 torr 및 용기 온도 30 내지 60℃에서 쿠겔로르 (Kugelrohr) 증류시켜 생성물 190.1 (90%)을 얻었다. ^{1}H NMR (δ, CD_2Cl_2) 1.10-1.30 (m, 1H), 1.50 (d, 1H), 1.55-1.65 (m, 1H), 1.70 (s, 1H), 1.75 (d, 1H), 2.70 (s, 1H), 2.85 (s, 1H), 3.90 (d, 1H), 5.95 (s, 1H), 6.25 (s, 1H). 동일한 방식으로 제조된 다른 샘플을 원소 분석하였다. $C_{11}H_{12}F_6O_2$에 대한 이론치: C, 45.53; H, 4.17; F, 39.28. 실측치: C, 44.98; H, 4.22; F, 38.25.

실시예 4: 단량체 TFE, NB-F-OH 및 NB-TFE로부터 중합체의 합성:

실시예 1의 절차에 따라 NB-F-OH 52.3 g, NB-TFE 11.5 g, 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 75 mL, 페르카독스 (등록상표) 16N 1.0 g 및 TFE 36 g을 사용하였다. 중합으로 얻은 투명한 용액을 과량의 헥산에 가하였다. 침전된 중합체를 진공 오븐에서 건조시켜 백색 중합체 12.0 g을 얻었다; GPC (MEK) M_n 4800, M_w 6900; M_w/M_n 1.45; Tg 149℃(DSC). 분석 실측치: C, 42.10; H, 3.42; F, 45.22. ^{19}F NMR-75.6 (s, NB-F-OH로부터 6F),-95 내지 -122 (다중선, TFE로부터 4F 및 NB-TFE로부터 2F),-124.4 (dd, NB-TFE로부터 2F). 스펙트럼의 적분으로부터, 중합체 조성물이 TFE 45%, NB-F-OH 47% 및 NB-TFE 8%로 되어 있음이 계산되었다. 157 nm에서 흡광도는 291.2 및 235.1 nm 두께의 회전 캐스트 필름에 대한 측정으로 0.84 μm^{-1} 로 밝혀졌다.

실시예 5: 단량체 TFE, NB-F-OH, NB-TFE 및 tert-부틸 아크릴산염으로부터 중합체의 합성:

실시예 1의 절차에 따라 NB-F-OH 40.0 g, NB-TFE 5.8 g, tert-부틸 아크릴산염 1.54 g, 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 75 mL, 페르카독스 (등록상표) 16N 0.6 g 및 TFE 42 g을 사용하였다. 중합으로 얻은 투명한 용액을 과량 헥산에 가하였다. 침전된 중합체를 진공 오븐에서 건조시켜 백색 중합체 12.0 g을 얻었다; GPC (MEK) M_n 6200, M_w 9500; M_w/M_n 1.53; Tg 146℃(DSC). 분석 실측치: C, 44.36; H, 4.00; F, 40.16. ^{19}F NMR-75.6 (s, NB-F-OH으로부터 6F),-95 내지 -122 (다중선, TFE로부터 4F 및 NB-TFE로부터 2F), -124.4 (dd, NB-F-OH로부터 2F). 이것의 ^{13}C NMR 스펙트럼 분석으로부터, 중합체 조성물이 TFE 41%, NB-F-OH 39%, NB-TFE 5% 및 ter-부틸 아크릴산염 16%로 되어있음이 계산되었다. 157 nm에서 흡광도는 101.9 및 88.7 nm 두께의 회전 캐스트 필름에 대한 측정으로부터 1.73 μm^{-1} 로 밝혀졌다.

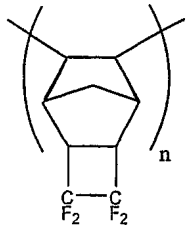
실시예 6. 단량체 TFE, NB-F-OH, NB-F-O-MOM 및 NB-TFE로부터 중합체의 합성 .

실시예 1의 절차에 따라 NB-F-OH 34.8 g, NB-F-O-MOM (NB-F-OH의 메톡시 메 틸 에테르 보호된 버전, 염기 존재 하에 NB-F-OH과 클로로메틸 메틸 에테르의 반응으로 제조됨) 30.1 g, NB-TFE 5.8 g, 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄 75 mL, 페르카독스 (등록상표) 16N 1.0 g 및 TFE 36 g을 사용하였다. 중합으로 얻어진 투명한 용액을 과량의 헥산에 가하였다. 침전된 중합체를 진공 오븐에서 건조시켜 백색 중합체 10.4 g을 얻었다; GPC (MEK) M_n 5100, M_w 6900; M_w/M_n 1.35; Tg 121℃(DSC). 분석 실측치: C, 41.91; H, 3.50; F, 41.86. ^{19}F NMR-75.6 (s, NB-F-OH로부터 6F), -73.8 (s, NB-F-OMOM로부터 6F), -95 내지 -122 (다중선, TFE로부터 4F 및 NB-TFE로부터 2F), -124.4 (dd, NB-F-OH로부터 2F). ^{13}C NMR 스펙트럼의 적분으로부터, 중합체 조성물이 TFE 49%,

NB-F-OH 26%, NB-F-O-MOM 19% 및 NB-TFE 6%로 되어 있음이 계산되었다. 157 nm에서 흡광도는 100.2 및 87.2 nm 두께의 회전 캐스트 필름에 대한 측정으로부터 1.11 μm^{-1} 로 밝혀졌다.

실시예 7. 단량체 NB-TFE로부터 단일중합체 합성.

질소 하에, $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PdCl]_2$ (0.338 g, 0.862 mmol) 및 $AgSbF_6$ (0.596 g, 17.2 mmol)을 클로로벤젠 20 mL 중에 용해시켰다. 생성된 혼합물을 실온에서 40분동안 교반하고, 그 시간동안 반응 혼합물로부터 AgCl이 침전되었다. 반응 혼합물을 여과하고, 여액을 클로로벤젠 100 mL 중 NB-TFE (16.56 g, 86.2 mmol) 용액에 가하였다. 생성된 용액을 실온에서 6일동안 교반하고, 그후에 폴리(NB-TFE)를 헥산 (500 mL) 중에 침전시켜 단리한 다음 여과하고 진공하에 건조시켰다. 폴리(NB- TFE)의 수득량 = 6.4 g. 분광 데이타는 하기 서술된 비닐 첨가 중합체와 일치하였다:



불소 NMR에는 1:1 비의 2개의 다중선이 나타났다: ^{19}F NMR (아세톤-d_6) - 111.9 (다중선), -125.3 (다중선). GPC: M_n = 9340; M_w = 24425; M_w/M_n = 2.62. 2-헵타논 중 5 중량% 용액을 회전-코팅을 위해 제조하고, 필름 샘플(들)을 회전 코팅하고, 157 nm에서 흡광 계수를 측정하여 하기 결과를 얻었다: 157 nm에서의 흡광도 = 2.63 μm^{-1} . 157 nm에서 폴리(NB-TFE)에 대해 측정된 흡광도는 폴리(노르보르넨) 자체에 대해 보고된 것보다 몇 등급 낮았다: 폴리(노르보르넨)에 대해, 157 nm에서의 흡광도 = 6.1 μm^{-1} (문헌[R. R. Kunz, T. M. Bloomstein, D. E. Hardy, R. B. Goodman, D. K. Downs, and J. E. Curtin, 'Outlook for 157-nm resist design', in Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 3678 (Pt. 1, Advances in Resist Technology and 방법ing XVI), pages 13-23, 1999] 참조).

실시예 8. 폴리(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tert-부틸 아크릴산염)를 사용한 상형성.

하기 제제를 제조하고 밤새 자기 교반하였다:

성분 중량 (gm)

실시예 5에서 제조된 바와 같은

폴리(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tBA)

(41/39/5/16, ^{13}C NMR으로 분석된 바와 같음), 0.483

2-헵타논 4.268

0.45μ PTFE 주사기 필터로 여과한

2-헵타논 중 용해된 트리페닐술포늄 노나플레이트의

6.82 중량% 용액 0.249

4 인치 직경 유형 'P', <100> 배향, 규소 웨이퍼 상에서 브루어 사이언스 인크. (Brewer Science Inc.)의 모델-100CB 회전 코팅기/열판 결합기를 이용하여 회전 코팅을 수행하였다. 현상을 리토 테크 제펜 코. (Litho Tech Japan Co.) 레지스트 현상 분석기 (모델-790) 상에서 수행하였다.

헥사메틸이디실라잔 (HMDS) 프라이머 5 mL를 증착시키고 5000 rpm에서 10초동안 회전시켜 웨이퍼를 제조하였다. 이어서, 상기 용액 1 내지 3 ml를 0.45 μm PTFE 주사기 필터를 통해 여과한 후에, 증착시키고 3000 rpm에서 60초동안 회전시키고 120°C에서 60초동안 베이킹하였다.

ORIEL 모델-82421 솔라 시뮬레이터(Solar Simulator)(1000 와트)로부터의 광대역 UV광을 248 nm에서 에너지의 약 30%를 통과시키는 248 nm 간섭 필터를 통과시켜 얻은 빛에 코팅된 웨이퍼를 노광시켜 248 nm 상형성을 수행하였다. 노광 시간 은 180초이었고, 123 mJ/cm ^{2} 의 감쇠되지 않는 선량을 제공하였다. 가변 중성 광학 밀도를 갖는 18개의 위치를 갖는 마스크를 사용하여, 광범위의 다양한 노광 선량을 발생시켰다. 노광 후에, 노광된 웨이퍼를 120℃에서 120초 동안 베이킹하였다. 웨이퍼를 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH) 수용액(OHKA NMD-3, 2.38% TMAH 용액) 중에서 60초 동안 현상시켜, 약 26 mJ/cm ^{2} 의 투명 선량으로 양각 상 패턴을 제공하였다.

실시예 9. 폴리(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tert-부틸 아크릴산염)을 사용한 상형성.

하기 제제를 제조하고 밤새 자기 교반하였다:

성분 중량 (gm)

실시예 5에서 제조된 바와 같은

폴리(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tBA)

(41/39/5/16, ^{13}C NMR로 분석됨) 0.433

2-헵타논 4.268

Tert-부틸 리토콜산염 0.050

0.45μ PTFE 주사기 필터로 여과한

2-헵타논 중 용해된 트리페닐술포늄 노나플레이트의

6.82 중량% 용액 0.249

실시예 8과 같이 공정을 수행하였다. 양각 상 패턴을 약 10 mJ/cm ^{2} 의 투명 선량으로 얻었다.

실시예 10. 폴리 (TFE/NB-F-OH/NB-F-O-MOM/NB-TFE)을 사용한 상형성.

하기 제제를 제조하고 밤새 자기 교반하였다:

성분 중량 (gm)

실시예 6에서 제조된 바와 같은

폴리(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/NB-F-OMOM)

(49/26/6/19, ^{13}C NMR로 분석됨), 0.483

2-헵타논 4.268

0.45μ PTFE 주사기 필터로 여과한

2-헵타논 중 용해된 트리페닐술포늄 노나플레이트의

6.82 중량% 용액 0.249

노광시간이 30초이고, 20.5 mJ/cm ^{2} 의 감쇄되지 않은 선량을 제공하고 노광후 베이킹 온도를 100℃로 제공하는 것을 제외하고는, 실시예 8과 같이 가공을 수행하였다. 양각 상 패턴은 부분 투명으로 보이는 약 4.3 mJ/cm ^{2} 의 선량으로 얻었다.

실시예 11. 폴리(TFE/NB-F-OH/NB-F-O-MOM/NB-TFE)을 사용한 상형성.

하기 제제를 제조하고 밤새 자기 교반하였다:

성분 중량 (gm)

실시예 6에서 제조된 바와 같은

폴리(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/NB-F-OMOM)

(49/26/6/19, ^{13}C NMR로 분석됨), 0.408

2-헵타논 4.268

Tert-부틸 리토콜산염 0.075

0.45μ PTFE 주사기 필터로 여과한

2-헵타논 중 용해된 트리페닐술포늄 노나플레이트의

6.82 중량% 용액 0.249

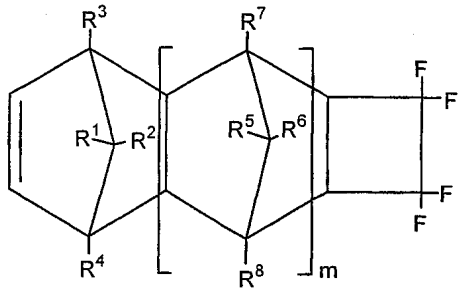
실시예 8과 같이 가공을 수행하였다. 양각 패턴을 약 34 mJ/cm ^{2} 의 투명 선량으로 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 화학식 1의 에틸렌성 불포화 폴리시클릭 화합물로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 불소-함유 중합체.

<화학식 1>



상기 식에서,

R ^{1} 내지 R ^{8} 은 동일하거나 상이하고, 각각은 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실기, 탄소 원자 1 내지 약 20개를 갖는 탄화수소기 또는 탄소 원자 1 내지 20개 및 하나 이상의 산소, 황 또는 질소 원자를 갖는 치환된 탄화수소기를 나타내고;

m의 값은 0, 1 또는 2이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, R ^{1} 내지 R ^{8} 이 각각 수소 원자이고, m이 0인 불소-함유 중합체.

청구항 3.

제1항에 있어서, 플루오로올레핀으로부터 유래된 반복 단위를 추가로 포함하는 불소-함유 중합체.

청구항 4.

제3항에 있어서, 플루오로올레핀이 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 플루오르화비닐리덴, 플루오르화비닐, 퍼플루오로-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 퍼플루오로-(2-메틸

렌-4-메틸-1,3-디옥솔란, $CF_2=CFO(CF_2)_tCF=CF_2$ (여기서, t는 1 또는 2 임) 또는 $R_fOCF=CF_2$ (여기서, R_f는 탄소 원자 1 내지 10개를 갖는 포화 플루오로알킬기임)인 불소-함유 중합체.

청구항 5.

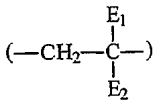
제1항에 있어서, 하기 구조를 갖는 플루오로알콜기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 화합물로부터 유래되는 플루오로알킬기를 추가로 포함하는 불소-함유 중합체.

$-C(R_f)(R_f')OH$

상기 식에서, R_f 및 R_f'는 탄소 원자 1 내지 약 10개를 갖는 동일하거나 상이한 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서, n은 2 내지 10임)이고, 이러한 플루오로알킬기는 R_f 및 R_f'로서 나타나는데, 이들은 부분적으로 플루오르화된 알킬기 또는 완전히 플루오르화된 알킬기 (즉, 퍼플루오로알킬기)일 수 있다.

청구항 6.

제1항에 있어서, 하기 화학식의 산-함유 단량체를 추가로 포함하는 불소-함유 중합체.

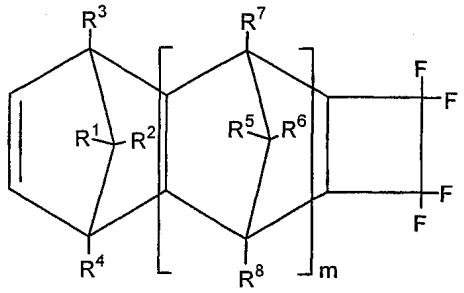


상기 식에서, E_1은 H 또는 C_1-C_{12} 알킬이고; E_2는 CO_2E_3, SO_3E 또는 다른 산성기이고; E 및 E_3은 H 또는 비치환 C_1-C_{12} 알킬 또는 헤테로원자 치환된 C_1-C_{12} 알킬이다.

청구항 7.

(I) 하나 이상의 화학식 1의 에틸렌성 불포화 폴리시클릭 화합물로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 불소-함유 중합체

<화학식 1>



(상기 식에서,

R^1 내지 R^8은 동일하거나 상이하고, 각각은 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복 실기, 탄소 원자 1 내지 약 20개를 갖는 탄화수소기 또는 탄소 원자 1 내지 20개 및 하나 이상의 산소, 황 또는 질소 원자를 갖는 치환된 탄화수소기를 나타내고;

m의 값은 0, 1 또는 2임) 및

(II) 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트.

청구항 8.

제7항에 있어서, R^1 내지 R^8이 각각 수소 원자이고, m이 0인 8인 포토레지스트.

청구항 9.

제7항에 있어서, 불소-함유 중합체가 플루오로올레핀을 추가로 포함하는 포토레지스트.

청구항 10.

제9항에 있어서, 플루오로올레핀이 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 플루오르화비닐리덴, 플루오르화비닐, 퍼플루오로-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 퍼플루오로-(2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란, $CF_2=CFO(CF_2)_tCF=CF_2$ (여기서, t는 1 또는 2 임) 또는 $R_fOCF=CF_2$ (여기서, R_f 는 탄소 원자 1 내지 10개를 갖는 포화 플루오로알킬기임)인 포토레지스트.

청구항 11.

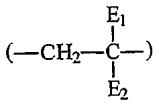
제7항에 있어서, 불소-함유 중합체가 하기 구조를 갖는 플루오로알콜기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 화합물로부터 유래되는 플루오로알킬기를 추 가로 포함하는 포토레지스트.

$-C(R_f)(R_f')OH$

상기 식에서, R_f 및 R_f'는 탄소 원자 1 내지 약 10개를 갖는 동일하거나 상이한 플루오로알킬기이거나, 함께 $(CF_2)_n$ (여기서, n은 2 내지 10임)이고, 이러한 플루오로알킬기는 R_f 및 R_f'로서 나타나는데, 이들은 부분적으로 플루오르화된 알킬기 또는 완전히 플루오르화된 알킬기 (즉, 퍼플루오로알킬기)일 수 있다.

청구항 12.

제7항에 있어서, 불소-함유 중합체가 하기 화학식의 산-함유 단량체를 추가로 포함하는 포토레지스트.



상기 식에서, E_1 은 H 또는 C_1-C_{12} 알킬이고; E_2 는 CO_2E_3, SO_3E 또는 다른 산성기이고; E 및 E_3 은 H 또는 비치환 C_1-C_{12} 알킬 또는 헤테로원자 치환된 C_1-C_{12} 알킬이다.

청구항 13.

제7항에 있어서, 용매를 추가로 포함하는 포토레지스트.

청구항 14.

제7항에 있어서, 용해 억제제를 추가로 포함하는 포토레지스트.

청구항 15.

제7항에 있어서, 광활성 성분이 광산 발생제인 포토레지스트.

청구항 16.

(W) (I) 제1항의 불소-함유 중합체,

(II) 광활성 성분 및

(III) 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기질 상에 도포하고;

(X) 코팅된 포토레지스트 조성물을 건조시켜 실질적으로 용매를 제거하고, 이로써 기질 상에 포토레지스트 층을 형성시키고;

(Y) 포토레지스트 층을 상방식 노광시켜 상형성 및 상비형성 영역을 형성시키고;

(Z) 상형성 및 상비형성 영역을 갖는 노광된 포토레지스트 층을 현상하여 기질 상에 릴리프 상을 형성하는 순서를 포함하는, 기질 상에 포토레지스트 상을 제작하는 방법.

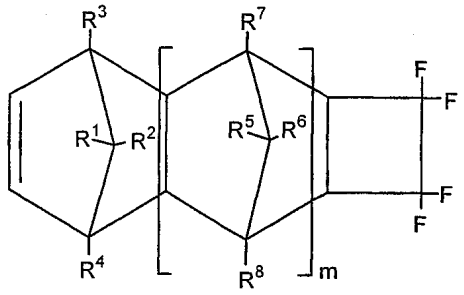
청구항 17.

제16항에 있어서, 노광된 층을 수성 알칼리 현상제로 현상하는 방법.

청구항 18.

(I) 하나 이상의 화학식 1의 에틸렌성 불포화 폴리시클릭 화합물로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 불소-함유 중합체

<화학식 1>



(상기 식에서,

R 1 내지 R 8 은 동일하거나 상이하고, 각각은 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실기, 탄소 원자 1 내지 약 20개를 갖는 탄화수소기 또는 탄소 원자 1 내지 20개 및 하나 이상의 산소, 황 또는 질소 원자를 갖는 치환된 탄화수소기를 나타내고;

m의 값은 0, 1 또는 2임) 및

(II) 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트 조성물을 그위에 코팅시킨 기질을 포함하는 제품.

청구항 19.
제18항에 있어서, 기질이 미세전자 웨이퍼인 제품.

청구항 20.
비시클로-[2.2.1]헵타-1,5-디엔과, 테트라플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 플루오로올레핀의 고리첨가 반응 생성물의 중합 생성물을 포함하는 중합체.