

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
G03F 7/004

(11) 공개번호 10-2001-0040033

(43) 공개일자 2001년 05월 15일

(21) 출원번호 10-2000-0059177

(22) 출원일자 2000년 10월 09일

(30) 우선권주장 9/414,738 1999년 10월 08일 미국(US)

(71) 출원인 쉬플리 캄파니, 엘.엘.씨. 마티네즈 길러모

미국 매사추세츠주 01752 말보로 포리스트 스트리트 455

(72) 발명자 바클레이조지지.

미국매사추세츠01522제퍼슨메인스트리트1566

팬디아애쉬시

미국매사추세츠01760내틱아파트먼트#5우드빈로드31

유에왕

미국매사추세츠01545쉬루즈베리파밍톤드라이브22

잠피니앤쏘니

미국매사추세츠01581웨스트버로우웨이사이드드라이브43

텅개리경휴이

미국매사추세츠01532노스버로우켄덜드라이브10

마오지비아오

미국매사추세츠01532쉬루즈베리쉬루즈베리그린드라이브56케이

(74) 대리인 최규팔, 이은선

심사청구 : 없음

(54) 페놀릭/알리시클릭 코폴리머 및 포토레지스트

요약

본 발명은 1) 페놀 및 2) 알리시클릭 그룹, 바람직하게는 적당하게 7 내지 약 20 개의 탄소를 함유할 수 있는 벌크(bulk) 그룹, 예를 들어 알킬아다만틸, 에틸펜틸, 트리시클로 데카닐 또는 피나닐 그룹을 포함하는 포토애시드(photoacid)-불안정성 에스테르의 반복단위를 갖는 신규한 폴리머에 관한 것이다. 본 발명의 폴리머는 화학적으로 증폭된 포지티브-작용성(chemically-amplified positive-acting) 레지스트의 성분으로서 유용하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 페놀 및 삼급 에스테르 알리시클릭 탄화수소 그룹을 함유하는 포토애시드(photoacid)-불안정성 에스테르의 반복단위를 갖는 신규한 폴리머에 관한 것이다. 본 발명의 폴리머는 화학적으로 증폭된 포지티브-작용성(chemically-amplified positive-acting) 레지스트의 성분으로 특히 유용하다.

포토레지스트는 기판에 이미지를 전사하기 위해 사용되는 감광성 필름이다. 포토레지스트의 코팅층을 기판상에 형성시킨 다음, 포토레지스트 층을 포토마스크 (photomask)를 통해 활성화 조사(activating radiation)원에 노광시킨다. 포토마스크는 활성화 조사선에 불투명한 영역 및 활성화 조사선에 투명한 영역을 갖는다. 활성화 조사선에 노광되었을 때 포토레지스트 코팅이 광유도된 화학적 변형을 거치게 되고 그에 따라 포토마스크 패턴이 포토레지스트-코팅된 기판으로 전사된다. 노광후, 포토레지스트를 현상하면 기판의 선택적 처리를 가능케 하는 릴리프 (relief) 이미지를 얻게 된다.

포토레지스트는 포지티브 작용성이거나 네거티브(negative) 작용성일 수 있다. 대부분의 네거티브 작용성 포토레지스트의 경우, 활성화 조사선에 노광된 코팅층 부분은 포토레지스트 조성물의 중합가능한 시약과 광활성 화합물간의 반응으로 중합되거나 가교된다. 그 결과, 노광된 코팅 부분은 비노광 부분보다 현상액에 덜 용해된다. 포지티브 작용성 포토레지스트의 경우, 노광된 부분은 현상액에 보다 더

잘 용해되는 반면, 노광되지 않은 영역은 현상액에 비교적 덜 용해된다.

일반적으로, 포토레지스트 조성물은 적어도 하나의 수지 바인더 성분 및 광활성제를 함유한다. 포토레지스트 조성물은 문헌[Deforest, Photoresist Materials and Processes, McGraw Hill Book Company, New York, ch.2, 1975] 및 [Moreau, Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials, Plenum Press, New York, ch.2 and 4]에 개시되어 있으며, 이 두 문헌에 기재된 포토레지스트 조성물 및 이들의 제조방법 및 사용법은 본원에 참고로 인용된다.

보다 최근, 특히 서브-미크론(sub-micron) 이미지의 형성을 위해서나 기타 고성능 적용예를 위해 화학적으로 증폭된 유형의 레지스트 사용이 점점 더 증가하고 있다. 이러한 포토레지스트는 네거티브 작용성 이거나 포지티브 작용성일 수 있으며, 일반적으로 광발생된 산 1 단위당 다수의 가교결합 과정(네거티브 작용성 레지스트의 경우) 또는 탈보호 반응(포지티브 작용성 레지스트의 경우)을 포함할 수 있다. 화학적으로-증폭된 포지티브 레지스트의 경우, 포토레지스트 바인더로부터 펜던트(pendant)된 특성의 "블록킹(blocking)" 그룹을 분리하거나, 포토레지스트 바인더 주쇄(backbone)를 포함하는 특성의 그룹을 분리하기 위하여 특성의 양이온성 광개시제가 사용되고 있다(참조예: 미합중국 특허 제 5,075,199 호; 4,968,581 호; 4,883,740 호; 4,810,613 호 및 4,491,628 호 및 캐나다 특허 출원 제 2,001,384 호). 레지스트의 코팅층이 노광되어 블록킹 그룹이 분리될 때, 예를 들어 카복실 또는 이미드와 같은 극성 작용 그룹이 형성되고 그에 따라 레지스트 코팅층의 노광 영역 및 비노광 영역간에 상이한 용해 특성이 나타나게 된다(참조: R.D. Allen et al., Proceedings of SPIE, 2724:334-343(1996) 및 P. Trefonas et al. Proceedings of the 11th International Conference on Photopolymers(Soc. Of Plastics Engineers), pp 44-58(Oct. 6, 1997)).

현재 입수가 가능한 포토레지스트는 다양한 적용에 적합한 반면, 이 레지스트는 또한 특히 고해상도 서브-하프(half) 미크론 및 서브-쿼터(quarter) 미크론 선폴(feature)의 형성과 같은 고성능 적용예에 있어 심각한 결점을 나타낼 수 있다.

결과적으로, 약 250 nm 이하 또는 심지어 약 200 nm 이하의 노광 조사선, 예를 들어 약 248 nm(KrF 레이저에 의해 제공) 또는 193 nm(ArF 노광 기구에 의해 제공)를 포함한 단파장 조사선으로 광이미지화될 수 있는 포토레지스트에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 단 노광 파장을 사용함으로써 보다 더 작은 선폴을 형성시키는 것이 가능할 수 있다. 따라서, 248 nm 또는 193 nm 노광시 고해상도 이미지를 제공하는 포토레지스트는 지극히 작은(예를 들어 서브-0.25 μm) 선폴을 형성할 수 있으며, 이는 예를 들어 회로 밀도를 높이고 장치 성능을 향상시키기 위하여 산업적으로 좀더 작은 크기의 회로 패턴을 끊임없이 갈망하는 욕구를 충족시킬 수 있다.

그러나, 현재의 많은 포토레지스트는 일반적으로 비교적 장파장, 예를 들어 I-라인(365 nm) 및 G-라인(436 nm) 노광에서 이미지화되도록 개발되었으며, 일반적으로 248 nm 와 같은 단파장에서 이미지화하기에는 부적합하다. 특히, 선행 레지스트는 이와 같은 단파장에 노광시 좋지 않은 해상도(경우에 따라 전혀 현상되지 않을 수 있다)를 나타낸다.

또한, 많은 포토레지스트는 각종 고성능 적용에 필요한 충분한 해상도의 이미지를 제공하지 못할 것이다. 예를 들어, 현 포토레지스트의 코팅층은 현상액에서 비노광 영역이 과다 손실("UFTL" 또는 비노광 필름 두께 손실로 알려져 있다)되어, 현상된 레지스트 이미지의 해상도를 상당히 떨어뜨린다. 예를 들어, 특히 박막 필름 레지스트 적용예에서 고 UFTL 은 둥글거나 모난 프로파일을 갖는 저 콘트라스트(contrast) 이미지를 제공할 수 있다.

현재의 많은 포토레지스트는 또한 현상후 사용된 에칭제에 대한 내성이 비교적 불량하며, 또한 패턴 기판에 전사된 선폴의 해상도를 극히 저하시킬 수 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서, 신규한 포토레지스트 조성물, 특히 248 nm 와 같은 단파장에서 이미지화될 수 있는 레지스트 조성물이 바람직하다. 고해상도 릴리프 이미지를 제공할 수 있는 레지스트 조성물이 특히 바람직하다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 본 발명에 이르러 신규한 폴리머 및 수지 바인더 성분으로서 이러한 폴리머를 함유하는 포토레지스트 조성물을 밝혀냈다. 본 발명의 폴리머는 1) 페놀 그룹 및 2) 적어도 약 125 \AA^3 의 분자 부피를 가지며, 바람직하게는 2 또는 그 이상의 융합(fused) 또는 브릿지(bridged) 환을 가지는 삼급 에스테르 알리시클릭 탄화수소 그룹을 포함하는 산-불안정성 에스테르 그룹의 두 반복단위를 갖는다. 바람직한 삼급 에스테르 그룹으로는 임의로 치환된 펜틸 그룹, 특히 에틸 펜틸; 임의로 치환된 알킬 아다만틸, 특히 메틸아다만틸 이탈 그룹(여기에서 에스테르 산소는 메틸아다만틸 부위(moiety)의 삼급 탄소에 결합된다); 임의로 치환된 트리시클로 데카닐; 및 임의로 치환된 피나닐이 포함된다. 본 발명의 포토레지스트 조성물은 248 nm 와 같은 서브-300 nm 및 서브-250 nm 파장을 포함한 단파장에 노광시 고해상도 릴리프 이미지를 제공할 수 있다.

또한, 본 발명자들은, 놀랍게도, 본 발명의 레지스트를 사용함으로써 대단히 향상된 리소그래피(lithographic) 성능 및 감소된 UFTL 을 제공할 수 있음을 밝혀냈다. 예로 실시예 11 의 결과를 참조하면 된다.

또한 놀랍게도, 본 발명의 폴리머는 예를 들어 알리시클릭 그룹을 함유하지 않는 페놀/알킬에스테르 코폴리머(예: 페놀/t-부틸 아크릴레이트 코폴리머)에 비해 레지스트 코팅층의 노광 및 비노광 영역사이에 놀랄만큼 향상된 콘트라스트를 나타내고, 상당히 향상된 해상도를 나타내는 것으로 밝혀졌다.

이론적으로 확립되어 있지는 않지만, 비교적 벌크한 알리시클릭 그룹은 수성 알칼리성 현상액과의 접촉 및 이에 의한 용해로부터 인접한 페놀 그룹을 효과적으로 보호할 것으로 판단된다. 따라서, 비노광 코팅층 영역에서, 레지스트는 알칼리성 현상액에 대한 용해도가 비교적 낮다. 그러나, 노광 영역에서는, 알리시클릭 그룹이 제거되어 극성 -COO⁻ 부위를 제공하고 페놀 그룹이 "탈보호" 됨으로써 이들은 함께 알칼리성 현상액에서 비교적 높은 해상도를 제공한다. 결과적으로, 노광 및 비노광 레지스트 영역간에 상당한 용해 차이가 실현될 수 있다.

바람직하게는, 특히 감소된 UFTL 을 제공하기 위해 본 발명의 폴리머는 대부분 페놀 단위를 함유할 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 폴리머는 페놀 그룹을 적어도 약 30 또는 40%, 더욱 바람직하게는 적어도 약 50, 60, 70, 75 또는 80 몰% 함유하며, 나머지는 임의로 치환된 알리시클릭 산-불안정성 그룹 또는 기타 그룹이다. 본 발명의 특히 바람직한 폴리머는 약 30 또는 40 내지 80 또는 85 몰%의 페놀 그룹 및 약 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 또는 50 몰%의 알리시클릭 에스테르 부위를 갖는 산-불안정성 그룹을 함유한다. 본 발명의 특히 바람직한 폴리머는 약 65, 70, 80 또는 85 몰%의 페놀 단위 및 나머지는 알리시클릭 에스테르 단위를 함유한다.

본 발명자들은 또한 놀랍게도, 본 발명의 레지스트가 심지어 추가로 향상된 해상도, 특히 감소된 라인 에지 조도(line edge roughness)를 나타낼 수 있음을 밝혀냈고, 여기에서 본 발명의 레지스트 탈블록 폴리머는 메타-아 그룹을 함유하는 페놀 그룹을 포함한다. 이러한 폴리머에 있어서는, 전형적으로 메타-페놀과 파라-페놀의 혼합물이 사용될 것이다. 예를 들어, 동등한 양(50:50 몰비)의 메타-하이드록시페놀과 파라-하이드록시페놀의 혼합물이 사용될 수 있거나, 한 위치의 이성체가 다른 이성체보다 비율이 높게, 예를 들어 2:1, 3:1, 4:1 몰비의 파라-하이드록시페놀:메타-하이드록시페놀, 또는 2:1, 3:1, 4:1 몰비의 메타-하이드록시페놀:파라-하이드록시페놀이 사용될 수 있다. 한 바람직한 메타-페놀 폴리머는 각 몰비가 40:40:20 인 파라-하이드록시스티렌:메타-하이드록시스티렌:알리시클릭(MAMA) 에스테르 단위를 갖는다. 다른 바람직한 메타-페놀 폴리머는 각 몰비가 50:20:30 인 파라-하이드록시스티렌:메타-하이드록시스티렌:알리시클릭(MAMA) 에스테르 단위를 갖는다.

또한, 본 발명자들은 펜킬 그룹, 특히 에틸펜킬을 함유하는 포도애시드-불안정성 에스테르 그룹을 사용하여 비교적 저온에서 탈보호될 수 있는(저활성 에너지 필요) 레지스트 시스템을 제공할 수 있음을 밝혀냈다. 더욱 특히, 페놀 단위 및 에틸펜킬 이탈 그룹을 갖는 포도애시드-불안정성 에스테르 단위를 가지는 폴리머를 포함하는 본 발명의 레지스트가 110 °C 이하, 또는 심지어 약 100 °C 또는 90 °C 이하의 후-노광 베이킹(약 60 초동안)에 대해 고해상도 릴리프 이미지(예: 서브-쿼터 마이크론)를 제공할 수 있음이 밝혀졌다.

본 발명의 폴리머는 또한 1) 페놀 그룹 및 2) 알리시클릭 산-불안정성 그룹 이외의 단위를 함유할 수 있다. 예를 들어, 무수물 및 락톤과 같은 용해 향상제가 본 발명의 폴리머중에 포함될 수 있다. 본 발명의 폴리머중에는 또한 메타크릴산, 아크릴산의 중합에 의해 제공된 그룹 및 예를 들어 에톡시에틸 메타크릴레이트, t-부톡시 메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트 등과 같이 포도애시드-불안정성 그룹으로 보호된 상기 그룹과 같은 콘트라스트 향상 그룹이 존재할 수 있다. 실질적으로 포토리소그래피에 불활성인 그룹, 예를 들어, 실질적으로 열(예: 약 150 내지 200 °C) 및 포토리소그래피의 포도애시드 조건에 비반응성인 부위에 의해 임의로 치환된 스티렌과 페닐 또는 다른 아릴 그룹의 반응에 의해 제공될 수 있는 카보시클릭 아릴 그룹, 특히 페닐 그룹이 또한 사용될 수 있다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 폴리머는, 예를 들어 표준 수성 염기 용해 특성 프로토콜에 있어서, 포도애시드-유도된 탈보호전에 매우 낮은 용해율, 전형적으로 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에서 약 10 Å/초 미만, 더욱 전형적으로는 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에서 약 5 Å/초 이하를 나타낸다. 본 원에서 "표준 수성 염기 용해 특성 프로토콜" 또는 다른 유사 문구는 하기 시험 조건을 의미한다: 폴리머의 액체 코팅 조성물을 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅시키고, 용매를 130 °C에서 1 분동안 제거한다. 폴리머 건조 필름 두께는 1.0 µm 이다. 폴리머 필름의 용해율은 코팅 웨이퍼를 특정 현상액(예: 상기 언급한 바와 같이 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액)에 담가, 예를 들어 Perkin-Elmer 5900 현상률 모니터를 사용하여 측정하였다.

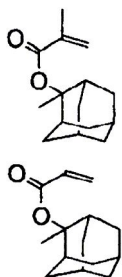
본 발명은 또한 각 라인이 필수적으로 약 0.40 마이크론 이하, 및 심지어 약 0.25, 0.20 또는 0.16 마이크론 이하의 라인 폭 및 수직 측벽을 갖는 라인 패턴과 같은 고해상도 릴리프 이미지를 형성하는 방법을 포함하여 릴리프 이미지를 형성하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 폴리머, 포토레지스트 또는 레지스트 릴리프 이미지가 코팅된 마이크로일렉트로닉 웨이퍼 기판 또는 액정 디스플레이나 그밖의 다른 평판 디스플레이 기판과 같은 기판을 포함하는 제조품을 제공한다.

본 발명의 다른 측면을 이후 설명한다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 폴리머는 페놀 그룹 및 삼급 알리시클릭 탄화수소 에스테르 부위, 특히 메틸아다만틸 부위, 에틸펜킬 부위, 트리시클로 데카닐 부위 또는 피나닐 부위와 같은 폴리시클릭 에스테르를 갖는 산-불안정성 에스테르 그룹의 반복단위를 함유한다. 본 원에서, "삼급 알리시클릭 에스테르 그룹" 또는 다른 유사 용어는 알리시클릭 부위의 삼급 탄소가 에스테르 산소에 공유결합된 것, 즉 -C(=O)O-TR(여기에서, T 는 알리시클릭 그룹 R 의 삼급 탄소이다)을 의미한다. 적어도 많은 경우에 있어서, 바람직하게는 알리시클릭 부위의 삼급 탄소(즉 엔도시클릭 탄소)는 이후 예시되는 메틸아다만틸 아크릴레이트 그룹과 같이 에스테르 산소에 공유결합될 것이다. 그러나, 에스테르 산소에 결합된 삼급 탄소는 또한 알리시클릭 환에 대해 엑소시클릭일 수 있으며, 여기에서 알리시클릭 환은 엑소시클릭 삼급 탄소의 치환체중의 하나이다(참조예: 161 Å³ 의 분자 부피를 갖는 하기 치환된 시클로헥실 그룹). 전형적으로, 에스테르 산소에 결합된 삼급 탄소는 알리시클릭 환 자체, 및/또는 하나, 둘 또는 세 개의 탄소 수 1 내지 약 12, 더욱 전형적으로는 1 내지 약 8, 더욱 전형적으로는 1, 2, 3 또는 4 의 알킬 그룹에 의해 치환될 것이다. 알리시클릭 그룹은 또한 방향족 치환체를 함유하지 않을 것이다.

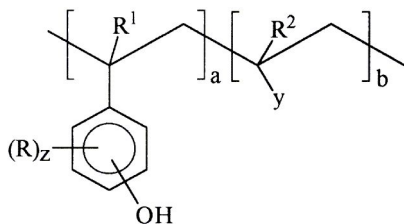
메틸아다만틸 메타크릴레이트 또는 메틸아다만틸아크릴레이트의 반응에 의해 제공될 수 있는 것, 즉 이

후 화합물과 같은 아크릴레이트-함유 폴리머가 일반적으로 바람직하다:



바람직한 폴리머로는 하기 화학식 (1)의 것이 포함된다:

화학식 1



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-6} 알킬과 같은 임의로 치환된 알킬, 바람직하게는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이며,

각 R 은 바람직하게는 광발생된 산에 대해 실질적으로 비반응성인 동일하거나 상이한 비-수소 페닐환 치환체이고, 예를 들어 할로겐(F, Cl, Br 또는 I); 니트로; 시아노; 하이드록실; 바람직하게는 탄소원자수 1 내지 약 20 의 알킬설포닐; 바람직하게는 탄소원자수 1 내지 약 8 의 임의로 치환된 알킬; 바람직하게는 탄소원자수 1 내지 약 8 의 임의로 치환된 알콕시; 페닐과 같은 임의로 치환된 카보시클릭 아릴 등이 고;

Y 는 임의로 치환된 알리시클릭 그룹, 바람직하게는 탄소원자수 7 내지 약 20 의 융합 또는 브릿지 환 시스템(특히 바이시클릭 또는 트리시클릭 환 시스템), 예를 들어 임의로 치환된 펜킬, 바람직하게는 에틸펜킬, 임의로 치환된 아다만틸, 바람직하게는 2-메틸아다만틸, 및 임의로 치환된 트리시클로 데카닐, 특히 8-메틸트리시클로데카닐이며;

z 는 0(여기에서 페닐 환은 완전히 수소 치환되었다) 내지 4 의 정수, 바람직하게는 0, 1 또는 2 이고;

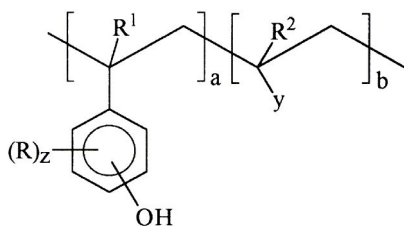
a 는 도식된 페놀 단위의 몰% 이고, 바람직하게는 총 폴리머 단위를 기준으로 하여 20 내지 80 몰%, 또는 상술한 그밖의 다른 바람직한 값이며;

b 는 포토애시드-불안정성 에스테르 그룹의 몰% 이고, 바람직하게는 총 폴리머 단위를 기준으로 하여 20 내지 80 몰%, 또는 상술한 그밖의 다른 바람직한 값이다.

상기 화학식 (1)에서 a 와 b 의 합은 폴리머의 총 단위에 대해 적어도 약 50 몰%, 더욱 전형적으로는 적어도 약 60, 70, 80, 90 또는 95 몰%일 것이다. 화학식 (1)에서, 페놀 단위는 전형적으로 하이드록시 그룹에 의해 메타 또는 파라-치환, 더욱 전형적으로는 파라-치환된다.

본 발명의 특히 바람직한 폴리머는 하기 화학식 (2)의 화합물과 같이 페놀 및 알리시클릭 산-불안정성 그룹만을 함유하는 것을 포함한다:

화학식 2



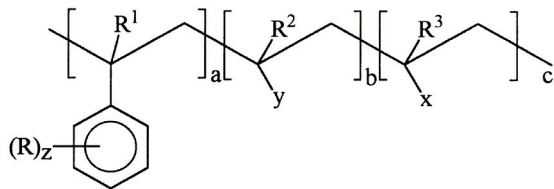
상기 식에서,

R^1 , R^2 , R , Y , a 및 b 는 화학식 (1)에 정의된 바와 같고, a 와 b 의 합은 약 100% 이다.

바람직하게는, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고, z 는 0, 1 또는 2 이다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 추가의 바람직한 폴리머는 전형적인 포토리소그래피 조건(즉, 열 및 포토애시드)에 실질적으로 비반응성인 것, 또는 락톤 단위와 같은 다른 단위를 포함한 추가의 단위를 포함할 수 있다. 특히, 하기 화학식 (3)의 폴리머가 바람직하다:

화학식 3



상기 식에서,

R^1 , R^2 , R , Y , z , a 및 b 는 화학식 (1)에 정의된 바와 같고,

R^3 는 수소 또는 C_{1-6} 알킬, 바람직하게는 수소 또는 메틸이며,

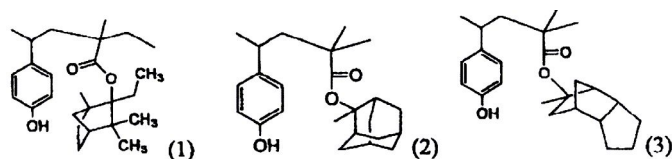
X 는 전형적으로 리소그래피 조건, 특히 열(예: 150 °C 이상) 및 포토애시드에 비반응성인 그룹이고, 임의로 치환된 페닐 및 시아노; 또는 부티로락톤과 같은 락톤; 또는 바람직하게는 정제된 이타콘산 무수물과 같은 무수물을 포함하고,

c 는 단위 X 의 몰% 이며, 적당하게는 적어도 1% 및 더욱 전형적으로는 약 1 내지 50 몰%, 더욱 더 전형적으로는 1 내지 약 30 또는 40 몰%, 보다 더 전형적으로는 5 내지 약 15, 20, 25 또는 30 몰% 이다.

화학식 (3)에서, a , b , c 의 합은 적어도 약 50 몰%, 더욱 전형적으로는 적어도 60, 70 또는 80 몰% 및 바람직하게는 약 90, 95, 98 또는 100 몰% 이다.

상술한 바와 같이, 화학식 (1), (2) 및/또는 (3)의 폴리머 부위를 포함하여 본원에 기술된 각종 부위는 임의로 치환될 수 있다. "치환된" 그룹은 하나 이상의 허용되는 위치, 전형적으로는 1, 2 또는 3 위치에서 하나 또는 그 이상의 적합한 그룹, 예를 들어 할로겐(특히 F, Cl 또는 Br); 시아노; 니트로; 메실과 같은 C_{1-6} 알킬설폰일; C_{1-6} 알킬; C_{1-6} 알콕시; C_{2-8} 알케닐; C_{2-8} 알킬닐; 하이드록실; C_{1-6} 알카노일, 예를 들어 아실 등과 같은 알카노일 등에 의해 치환될 수 있다.

본 발명의 특히 바람직한 폴리머는 임의로 상술한 바와 같은 추가의 폴리머 단위를 함유할 수 있는 하기의 그룹을 포함하며, 바람직하게는 하기 단위를 90 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 95 몰% 이상을 함유하거나, 하기 단위로만 구성될 것이다:



(1) 폴리(4-하이드록시스티렌-co-에틸 펜콜 메타크릴레이트)

(2) 폴리(4-하이드록시스티렌-co-2-메틸아다만틸 메타크릴레이트)

(3) 폴리(4-하이드록시스티렌-co-8-메틸트리시클로데칸일 메타크릴레이트)

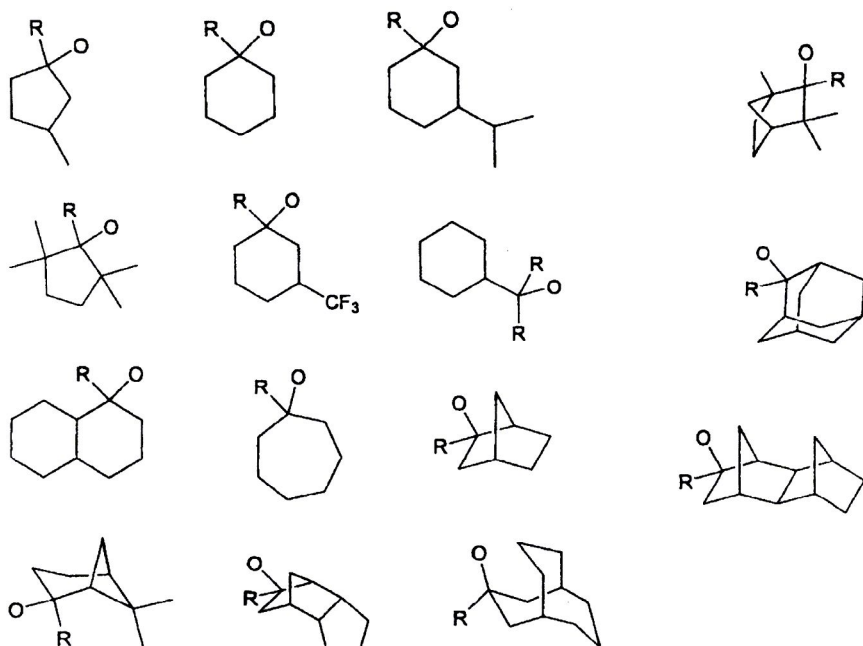
추가의 바람직한 폴리머는 상기 (1), (2) 및 (3) 폴리머에 상응하지만, 에스테르 산소에 결합된 삼급 탄소에 다른 알킬, 특히 다른 C_{1-8} 알킬, 더욱 전형적으로는 다른 C_{1-6} 알킬이 치환되어 있다.

본 발명의 폴리머중 포토애시드-불안정성 에스테르 그룹의 바람직한 알리시클릭 부위는 다소 큰 부피를 갖는다. 상술한 바와 같이, 이론적으로 확립되어 있지는 않지만, 벌크한 알리시클릭 그룹은 본 발명의 페놀 코폴리머에 사용되는 경우 향상된 콘트라스트 및 해상도를 제공할 것으로 여겨진다.

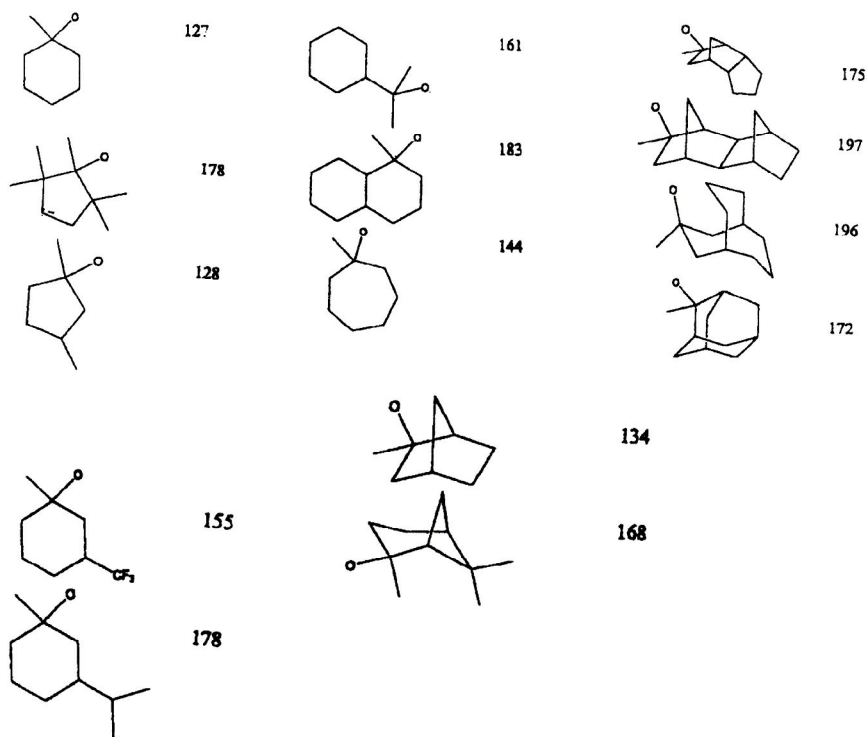
더욱 특히, 포토애시드-불안정성 에스테르 그룹의 바람직한 알리시클릭 그룹은 적어도 약 125 또는 약 130 Å³, 더욱 바람직하게는 적어도 약 135, 140, 150, 155, 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195 또는 200 Å³의 분자 부피를 갖는다. 약 220 또는 250 Å³ 보다 큰 알리시클릭 그룹은 적어도 일부 적용에 있어서 덜 바람직하다. 분자 부피란 최적의 화학결합 길이 및 각을 제공하는, 표준 컴퓨터 모델링에 의해 측정된 부피 크기를 의미한다. 본원에서 언급하는 분자 부피를 측정하기에 바람직한 컴퓨터 프로그램은 Tripos로부터 입수가 가능한 Alchemy 2000 이다. 컴퓨터에 기초한 분자 크기 측정에 대해서는 문헌 [Tomote et al, Polymers for Advanced Technologies, volume 4, pp. 277-287]를 참조하면 된다.

다.

본 발명의 산-불안정성 에스테르의 일부 바람직한 알리시클릭 그룹을 에스테르 산소 결합과 함께 바로 아래에 나타내었다. 하기 구조에 나타난 치환체 R 은 적합하게는 C₁₋₈ 알킬, 더욱 전형적으로는 C₁₋₆ 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 등이다:



본 발명의 산-불안정성 에스테르의 일부 특히 바람직한 알리시클릭 그룹은 에스테르 산소 결합과 함께 바로 아래에 나타내었으며, 알리시클릭 그룹의 오른쪽에 부피 크기값(\AA^3)도 나타내었다:



상술한 바와 같이, 본 발명의 폴리머에 메타-페놀을 사용하여서도 추가의 향상된 리소그래피 결과를 얻을 수 있다. 전형적으로, 메타-페놀이 파라-페놀 단위와 배합사용되지만, 페놀 단위가 메타-이성체만인 코폴리머가 또한 사용될 수 있다. 메타-페놀 단위가 사용되는 경우, 전형적으로 폴리머는 적어도 1, 2 또는 3 몰%, 더욱 전형적으로 약 5, 8, 10, 15, 25, 30 또는 40 몰%의 메타-페놀 단위를 함유할 것이다. 이러한 메타-페놀은 예를 들어 메타-하이드록시스티렌 또는 메타-하이드록시-알파메틸스티렌을 반응시켜 용이하게 제공할 수 있다.

본 발명의 폴리머는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 한 적합한 방법은 자유 래디칼 중합을 포함할 수 있는 부가 반응으로서, 예를 들어 상술된 각종 단위를 제공하기 위해 선택된 모노머를 래디칼 개시제의 존재하에 불활성 대기(예를 들어 N₂ 또는 아르곤)하에서, 및 약 70 °C 이상과 같은 승온(반응 온도는 반응 용매(용매가 사용된 경우)의 비점 및 사용한 특정 시약의 반응성에 따라 달라질 수 있다)에서 반응

시키는 것이다. 적합한 반응 용매로는 예를 들어 테트라하이드로푸란, 에틸 락테이트 등이 포함된다. 적합한 반응 온도는 본 발명의 설명을 기초로 하여 당 업계의 숙련자들에 의해 경험에 입각하여 용이하게 결정될 수 있다. 각종 자유 라디칼 개시제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 아조-비스-2,4-디메틸펜탄니트릴과 같은 아조 화합물이 사용될 수 있다. 퍼옥사이드, 퍼에스테르, 과산 및 퍼설파이트가 또한 사용될 수 있다. 예시적인 반응 조건에 대해서는 이후 실시예를 참조하면 된다.

본 발명의 폴리머를 제공하기 위한 반응에 적합한 모노머에는 2-메틸아다만틸메타크릴레이트; 2-메틸아다만틸아크릴레이트; 8-메틸트리시클로데카닐메타크릴레이트; 에틸 펜킬 메타크릴레이트; 에틸 펜킬 아크릴레이트; 임의로 치환된 비닐 페닐; 임의로 치환된 스티렌; 임의로 치환된 알파-메틸 스티렌; 메타크릴로니트릴; 아크릴로니트릴; 바람직하게는 클로로포름에 의한 추출에 의해 정제된 이타콘산 무수물; 또는 알파-부티로락톤 메타크릴레이트가 포함된다.

본 발명의 폴리머를 제공하기 위해 반응시킬 수 있는 기타 모노머는 당업계의 숙련자들이 인지할 수 있다. 예를 들어, MAMA-기본 단위 이외의 산-불안정성 그룹을 제공하기 위해 t-부틸메타크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, t-부톡시 메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트; 에톡시에틸 메타크릴레이트 등과 같은 다른 상응하는 모노머; 펜단트 산 그룹을 제공하기 위해 메타크릴산 및 아크릴산과 같은 상응하는 모노머 산 모노머를, 용해 증진제, 예를 들어 이타콘산 무수물 등과 같이 적합한 모노머의 반응에 의해 제공될 수 있는 무수물과 반응시킬 수 있다. 본 발명의 폴리머 합성시약에 대해서는 이후 실시예를 참조하면 된다.

바람직하게는, 본 발명의 폴리머는 적합하게는 1,000 내지 약 100,000, 더욱 바람직하게는 약 2,000 내지 약 300,000, 더욱 더 바람직하게는 약 2,000 내지 15,000 또는 200,000 의 평균 분자량(M_w)을 가질 것이며, 분자량 분포(M_w/M_n)는 약 3 이하, 더욱 바람직하게는 약 2 이하일 것이다. 본 발명의 폴리머의 분자량(M_w 또는 M_n)은 적합하게는 겔 투과 크로마토그래피로 결정된다.

포토레지스트 제제에 사용된 본 발명의 폴리머는 목적하는 레지스트 릴리프 이미지를 형성하기에 충분한 양의 광발생된 산-불안정성 에스테르 그룹을 함유하여야 한다. 예를 들어, 이와 같은 산-불안정성 에스테르 그룹의 적합한 양은 폴리머의 총 단위에 대해 적어도 1 몰%, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 50 몰%, 더욱 더 전형적으로 약 3 내지 30 또는 40 몰% 일 것이다. 예시적인 바람직한 폴리머는 이후 실시예를 참조하면 된다.

상술한 바와 같이, 수지 바인더 성분으로서 기술된 폴리머를 함유하는 포토레지스트 조성물이 추가로 제공된다.

본 발명의 포토레지스트 조성물은 단파장, 특히 248 nm 에 노광시 고해상 릴리프 이미지를 제공할 수 있다. 본 발명의 포토레지스트는 바람직하게는 레지스트 코팅층의 노광 및 비노광 영역간에 용해도 차이를 제공하기 위하여 펜단트 알킬 에스테르 폴리머 그룹의 포토에시드-유도된 분해를 이용하는 화학적으로 증폭된 포지티브 레지스트이다.

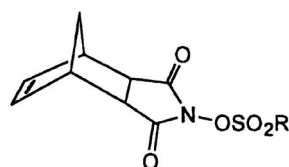
포토레지스트 제제에 사용된 본 발명의 폴리머는 목적하는 레지스트 릴리프 이미지를 형성하기에 충분한 양의 광발생된 산-불안정성 에스테르 그룹을 함유하여야 한다. 예를 들어, 이와 같은 산-불안정성 에스테르 그룹의 적합한 양은 폴리머의 총 단위에 대해 적어도 1 몰%, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 50 몰 또는 60 몰% 일 것이다. 예시적인 바람직한 폴리머는 이후 실시예를 참조하면 된다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 폴리머는 포토레지스트 조성물, 특히 화학적으로 증폭된 포지티브 레지스트의 수지 바인더 성분으로서 특히 유용하다. 본 발명의 포토레지스트는 일반적으로 상술한 바와 같은 수지 바인더 성분 및 광활성 성분을 함유한다.

수지 바인더 성분은 레지스트의 코팅층이 수성 알칼리성 현상액으로 현상될 수 있기에 충분한 양으로 사용되어야 한다.

본 발명의 레지스트 조성물은 또한 적합하게는 활성화 조사선에 노광시 레지스트의 코팅층에 잠재(latent) 이미지를 제공하기에 충분한 양으로 사용되는 포토에시드 발생제(즉, "PAG")를 함유한다. 248 nm 에서 이미지화하는데 바람직한 PAG 는 하기 화학식 (4)의 성분과 같은 이미도설포네이트를 포함한다:

화학식 4

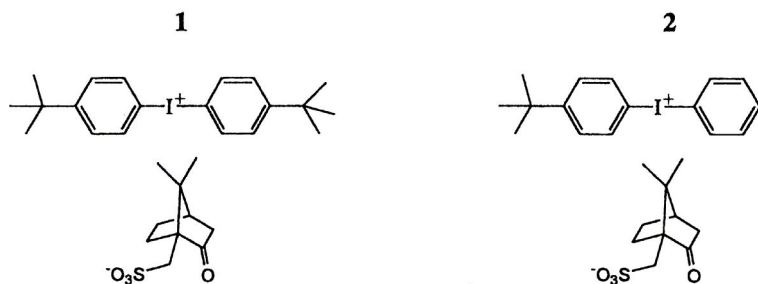


상기 식에서,

R 은 캄포, 아다만탄, 알킬(예: C_{1-12} 알킬) 및 퍼플루오로(C_{1-12} 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬, 특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노난설포네이트 등이다. 특히 바람직한 PAG 는 N-[(퍼플루오로옥탄설포닐)옥시]-5-노보넨-2,3-디카복시이미드이다.

설포네이트 화합물이 또한 적합한 PAG, 특히 설포네이트 염이다. 193 nm 및 248 nm 에서 이미지화하는

데 적합한 두 제제는 하기 PAG 1 및 2이다:



상기와 같은 설포네이트 화합물은 상기 PAG 1의 합성이 설명되어 있는 유럽 특허 출원 제 96118111.2(공고 번호 0783136)에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.

상기 예시된 캄포설포네이트 그룹 이외에 음이온과 복합화된 상기 두 요오도늄 화합물이 또한 적합하다.

특히, 바람직한 음이온은 화학식 RSO_3^- (여기에서, R 은 아다만탄, 알킬(예: C_{1-12} 알킬) 및 퍼플루오로(C_{1-12} 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬, 특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노난설포네이트 등이다)의 것을 포함한다.

다른 공지된 PAG 가 또한 본 발명의 레지스트에 사용될 수 있다.

본 발명의 레지스트의 바람직한 임의적 첨가제는 현상된 레지스트 릴리프 이미지의 해상도를 높일 수 있는 첨가 염기, 특히 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAH), 또는 테트라부틸암모늄 락테이트이다. 첨가 염기는 비교적 소량으로, 예를 들면 총 고체에 대해 약 0.03 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

본 발명의 포토레지스트는 또한 다른 임의적 물질을 함유할 수 있다. 예를 들어, 다른 임의적 첨가제에는 줄 방지제(anti-striation agent), 가소화제, 속도 향상제 등이 포함된다. 이러한 임의적 첨가제는, 예를 들어 레지스트의 건조 성분의 총 중량에 대해 약 5 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 것과 같이 비교적 고농도로 존재할 수 있는 충전재 및 염료를 제외하고는 전형적으로 포토레지스트 조성물중에서 농도로 존재할 것이다.

본 발명의 레지스트는 당 업계의 숙련자들에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 포토레지스트 성분을 적합한 용매, 예를 들면 에틸 락테이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 3-에톡시 에틸 프로피오네이트에 용해시켜 제조할 수 있다. 전형적으로, 조성물중의 고체 함량은 포토레지스트 조성물의 총 중량에 대해 약 5 내지 35 중량%로 변한다. 수지 바인더 및 광활성 성분은 필름 코팅층을 제공하고 양질의 장재 및 릴리프 이미지를 형성하기에 충분한 양으로 존재하여야 한다. 레지스트 성분의 바람직한 양에 대해서는 실시예를 참조하면 된다.

본 발명의 조성물은 일반적으로 공지된 방법에 따라 사용된다. 본 발명의 액체 코팅 조성물은 스피닝(spining), 침지(dipping), 롤러 코팅(roller coating) 또는 그밖의 다른 통상적인 코팅 기술에 의해 기판에 적용된다. 스피닝 코팅의 경우, 코팅 용액의 고체 함량은 사용된 특정 스피닝 장치, 용액의 점도, 스피너 속도 및 스피닝에 필요한 시간을 기준으로 하여 목적하는 필름 두께를 제공하기 위해 조정될 수 있다.

본 발명의 레지스트 조성물은 적합하게는 포토레지스트에 의한 코팅을 포함한 프로세스에 통상적으로 사용되는 기판에 적용된다. 예를 들어, 조성물은 마이크로프로세서 및 다른 집적회로 성분을 제조하기 위해 실리콘 웨이퍼 또는 이산화규소로 코팅된 실리콘 웨이퍼상에 적용될 수 있다. 알루미늄-알루미늄 옥사이드, 갈륨 아르세나이드, 세라믹, 석영, 구리, 유리 기판 등이 또한 적당하게 사용될 수 있다.

표면상에 포토레지스트를 코팅한 후, 가열 건조시켜 바람직하게는 포토레지스트 코팅이 끈적이지 않을 때까지 용매를 제거한다. 그후, 통상적인 방법으로 마스크를 통해 이미지화시킨다. 노광은 포토레지스트 시스템의 광활성 성분을 효과적으로 활성화시켜 레지스트 코팅층에 패턴화된 이미지를 제공하면 충분하고, 더욱 구체적으로 노광 에너지는 전형적으로 노광 수단 및 포토레지스트 조성물의 성분에 따라 약 1 내지 100 mJ/cm² 이다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 레지스트 조성물의 코팅층은 바람직하게는 단(deep) 노광 파장, 특히 248 nm 와 같은 서브-300 nm 노광 파장에 의해 광활성화된다. 그러나, 본 발명의 레지스트 조성물은 또한 적합하게는 장파장에서도 이미지화될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 수지는 적합한 PAG 로 제형화시킬 수 있으며, 화학적으로 증폭된 포지티브 1-라인 레지스트, 즉 약 365 nm 에서 이미지화되는 레지스트로서 사용된다. 본 발명의 레지스트는 또한 서브-50 nm 또는 서브-20 nm 노광, 특히 13 nm 노광과 같은 극-UV 노광(EUV) 및 전자 빔(e-빔 노광)으로 노광하는데 유용할 것이다.

노광후, 조성물의 필름층을 바람직하게는 약 70 내지 약 160 °C의 온도 범위에서 베이킹한다. 그후, 필름을 현상한다. 극성 현상액, 바람직하게는 테트라-알킬 암모늄 하이드록사이드 용액과 같은 사급 수산화암모늄 용액; 에틸 아민, n-프로필 아민, 디에틸 아민, 디-n-프로필 아민, 트리에틸 아민 또는 메틸디에틸 아민과 같은 여러 아민 용액; 디에탄올 아민 또는 트리에탄올 아민과 같은 알콜 아민; 피롤, 피리딘과 같은 시클릭 아민 등의 수성 기재 현상액을 사용하여 노광된 레지스트 필름을 포지티브 작용성으로 만든다. 일반적으로, 현상은 당 업계에 알려진 방법에 따라 수행된다.

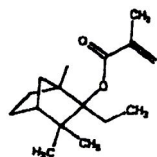
기판상의 포토레지스트 코팅을 현상한 다음, 예를 들어 레지스트가 벗겨진 기판 영역을 당 업계에 공지

된 방법에 따라 화학적으로 에칭(etching)하거나 플레이팅(plating)함으로써 현상된 기판에서 레지스트가 벗겨진 영역을 선택적으로 처리할 수 있다. 마이크로일렉트로닉 기판, 예를 들어 이산화규소 웨이퍼를 제조하는 경우, 적합한 에칭제로는 가스 에칭제, 예를 들면 플라즈마 스트림으로서 적용된 Cl_2 또는 CF_4/CHF_3 에칭제와 같은 염소 또는 불소-기체 에칭제 등의 할로겐 플라즈마 에칭제가 포함된다. 이러한 처리후, 공지된 스트리핑 방법을 이용하여 처리된 기판으로부터 레지스트를 제거할 수 있다.

본원에 언급된 모든 문헌은 본원에 참고하기 위하여 인용되었다. 하기 비제한적인 실시예가 본 발명을 설명한다.

실시예 1-6: 케이지 및 락톤 모노머의 합성

실시예 1: 에틸 펜콜 및 메타크릴레이트의 합성



사용 물질	총전량	물	공급원
에틸 펜콜	182.31 g	1.00	Aldrich
n-BuLi(헥산중 2.5 M) 440 ml	1.10	Aldrich	
메타크릴로일 클로라이드	112.4 ml	1.15	Aldrich, 사용전 증류
무수 THF	600 ml		Aldrich, 사용전 탈가스

방법:

모든 반응 유리기구 및 니들을 사용전에 건조시키고, 무수 N_2 로 플러싱(flushing)한 후, 반응을 질소 분위기하에서 수행하였다.

1) 부가 깔대기 및 자석 교반기가 장치된 2 ℓ 3-목 RBF 에 2-에틸 펜콜 182.31 g 및 무수 THF 600 ml 를 첨가하였다. 생성된 무색 용액을 빙수조로 냉각하였다.

2) n-BuLi 용액(440 ml)을 이중-팁(double-tip) 니들을 통해 부가 깔대기에 도입시킨 후, 냉각 THF 용액에 30 분간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가시 생성된 황색 용액을 빙수조에 유지시키고 2 시간동안 교반하였다.

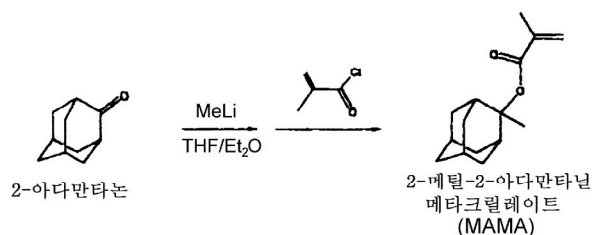
3) 메타크릴로일 클로라이드(112.4 ml, 104.54 g)를 20 분간에 걸쳐 적가하였다. 생성된 황색 현탁액을 실온으로 가온하고 밤새 교반하였다.

4) LiCl 염을 여과하였다. 여액을 빙수조에서 냉각시키면서 예비-냉각시킨 DI 수(water) 200 ml 를 첨가하였다. 생성된 용액을 1.5 시간동안 교반하고, 유기상을 분리하여(약간의 에테르 또는 THF 가 추출을 돕기 위해 첨가될 수 있다) DI 수(2 × 200 ml), 포화 Na_2CO_3 용액(2 × 200 ml) 및 DI 수(3 × 200 ml)로 차례로 세척한 후, 무수 MgSO_4 상에서 건조시켰다.

5) 약간의 황색을 띄는 용액을 회전 증발기(욕조온도를 35 °C 이하로 유지) 상에서 농축시켜 약간 황색을 띄는 맑은 액체 생성물을 수득하였다. 수율 >90%.

6) 조 EFMA 를 Buchner 에서 예비-건디셔닝시킨 실리카(헥산 사용)를 통해 플래쉬(flash) 여과함으로써 정제하여 황색과 메타크릴산 무수물 불순물을 제거하였다. 모노머를 헥산만으로 용출시키고, 초기 용출 분획을 로토바피시켰더니(rotovapped) 무색 액체로서 나타났다. 생성물은 NMR 에 의해 순수한 것으로 나타났다.

실시예 2: 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트



사용 물질	총전량	물	공급원
2-아다만타논	150.22 g	1.00	Lancaster
MeLi(에테르중 1.4 M) 786 ml	1.10	Aldrich	

메타크릴로일 클로라이드	112.4 ml	1.15	Aldrich, 사용전 증류
무수 THF	600 ml		Aldrich, 사용전 탈가스

방법:

모든 반응 유리기구 및 니들을 사용전에 건조시키고, 무수 N₂ 로 플라싱한 후, 반응을 질소 분위기하에서 수행하였다.

1) 메틸리튬 용액(786 ml)을 이중-팁 니들을 통해 부가 깔대기 및 자석 교반기가 장치된 2 l 3-목 RBF 에 도입시킨 후, 빙수조로 냉각시켰다.

2) 2-아다만타논(150.22 g)을 무수 THF(600 ml)에 용해시키고(0.5 시간에 걸쳐), 생성된 무색 용액을 이중-팁 니들을 통해 부가 깔대기에 도입시킨 후, 30 분간에 걸쳐 냉각 MeLi 용액에 첨가하였다. 첨가시 생성된 백색 현탁액을 실온으로 가온하여 2 시간동안 교반하였다.

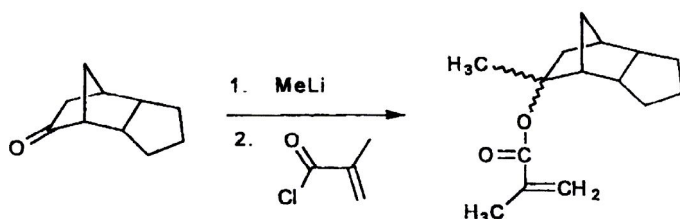
3) 백색 현탁액을 빙수조를 사용하여 냉각시키고, 메타크릴로일 클로라이드(112.4 ml, 104.54 g)를 20 분간에 걸쳐 적가하였다. 백색 고체의 색이 차차 흐려졌고, 새로운 백색(LiCl) 현탁액이 형성되었다. 생성된 백색 현탁액을 실온으로 가온하고 밤새 교반하였다.

4) LiCl 염을 여과하였다. 여액을 빙수조에서 냉각시키면서 예비-냉각시킨 DI 수 200 ml 를 첨가하였다. 생성된 용액을 1.5 시간동안 교반하고, 유기상을 분리하여(약간의 에테르 또는 THF 가 추출을 돕기 위해 첨가될 수 있다) DI 수(2 × 200 ml), 포화 Na₂CO₃ 용액(2 × 200 ml) 및 DI 수(3 × 200 ml)로 차례로 세척한 후, 무수 MgSO₄ 상에서 건조시켰다.

5) 약간의 황색을 띄는 용액을 회전 증발기(욕조온도를 35 °C 이하로 유지) 상에서 농축시켜 약간 황색을 띄는 맑은 액체 생성물을 수득하였다. 수율 >90%.

6) 조 MAMA 를 Buchner 에서 예비-컨디셔닝시킨 실리카(헥산 사용)를 통해 플래쉬 여과함으로써 정제하여 황색과 메타크릴산 무수물 불순물을 제거하였다. 모노머를 헥산만으로 용출시키고, 초기 용출 분획을 로토밤시켰더니 무색 액체로서 나타났다. 생성물은 NMR 에 의해 순수한 것으로 나타났다.

실시예 3: 8-메틸트리시클로데카닐 메타크릴레이트의 합성



헥산 100 ml 중의 1.4M 메틸 리튬(에틸 에테르중) 125 ml의 용액을 빙수조에서 삼목(three-neck) 둥근 바닥 플라스크에 따라 부었다. 여기에 헥산중의 트리시클로[5.2.1.0]데칸-8-온 24.00 g의 용액을 적가하였다. 적가후, 반응 혼합물을 0 °C에서 4 시간동안 교반하였다. 그후, 헥산 100 ml 중의 메타크릴로일 클로라이드 16 ml의 용액을 0 °C에서 적가하였다. 적가후, 반응 혼합물을 동일 욕조에서 밤새(16 시간) 교반하였다. 백색 염을 여과한 후, 유기층을 물로 3 회(3 × 300 ml) 세척하였다. 그후, 세척한 유기층을 무수 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 유기 용매를 회전 펌프에 의해 제거하여 조 표제 모노머(23.5 g)를 수득하였다. 모노머를 플래쉬 칼럼 크로마토그래피(순도 >98%, 실리카겔(헥산))에 의해 정제하였다.

¹H NMR: 6.05(1H), 5.50(1H), 1.95(3H), 1.65(3H), 2.25-0.85(14H).

실시예 4: 테트라하이드로-2-옥소-2H-푸란-4-일 메타크릴레이트의 합성

메타크릴레이트 모노머인 테트라하이드로-2-옥소-2H-푸란-4-일 메타크릴레이트를 상업적으로 입수가능한 화합물로부터 1 단계 에스테르화에 의해 합성하였다. 무수 THF 100 ml 중의 트리에틸아민(45.32 g, 0.449 몰) 및 (S)-(-)-γ-하이드록시-γ-부티로락톤(41.77 g, 0.419 몰)의 혼합물을 빙수조에서 무수 질소 분위기하에 삼목 둥근 바닥 플라스크에 도입시켰다. 여기에 무수 THF 200 ml 중의 증류 메타크릴로일 클로라이드(45 ml, 0.461 몰)의 용액을 천천히(약 1 시간) 첨가하였다. 첨가동안, 반응 혼합물중에 백색 침전(트리에틸아민 염)이 관찰되었다. 반응 혼합물을 밤새(약 18 시간) 교반하였다. 생성된 혼합물을 여과한 후, 여액을 회전 펌프에 의해 농축하였다. 농축 혼합물을 에틸 아세테이트 500 ml에 첨가하여 물로 2 회(2 × 500 ml) 세척하였다. 유기층을 무수 MgSO₄ 로 건조시키고, 회전 펌프로 농축하였다. 조 모노머를 칼럼 크로마토그래피(중성 산화알루미늄, 300 g, 헥산, 그후 헥산/EtOAc=1/1)에 의해 정제하였다. 모노머 순도는 약 95%(NMR 에 의해) 이고 수율은 52% 이었다.

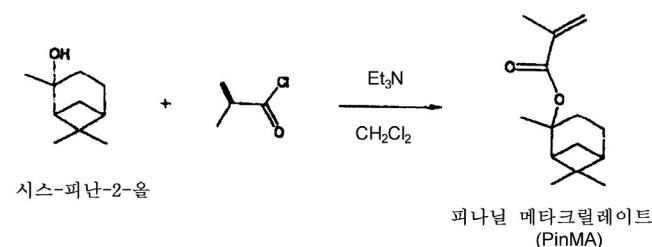
¹H NMR(CDCI₃, ppm): 6.20(1H), 5.70(1H), 5.55 & 4.95(1H), 4.55(dd, 1H), 4.4(d, 1H), 2.90(dd, 1H), 2.70(d, 1H), 1.95(3H).

¹³C NMR(CDCI₃, ppm): 174.1, 166.5, 135.5, 126.8, 72.9, 70.0, 34.5, 17.9.

실시예 5: 알파-부티로락톤 메타크릴레이트 합성

가스 유입구, 온도계, 오버헤드 교반기 및 125 ml 균압 적하 깔대기가 장치된 250 ml 3N-RB 플라스크에 트리에틸아민 26.5 g 을 첨가하였다. 트리에틸아민을 수/빙조를 사용하여 5 °C로 냉각하였다. 트리에틸아민이 5 °C로 냉각되면 메타크릴산을 20 내지 25 분간에 걸쳐 적가하였다. 혼합물은 약 10 °C로 발열하였다. 적가 완료후, 수/빙조를 제거하였다. 용액을 교반(20 분)하면서 적하 깔대기를 제거하고, 깨끗한 125 ml 균압 적하 깔대기로 대체하였다. 브로모락톤(41.25 g)/THF(62.5 ml)를 30 분간에 걸쳐 적가하였다. 혼합물을 약 18 내지 약 30 °C로 가온하였더니 침전이 형성되었다. 반응물을 오일 조/열판을 사용하여 55 °C로 가열하고, 55 °C에서 16 시간동안 유지시켰다. 16 시간동안 가열한 후, 수/빙조를 사용하여 혼합물을 20 °C로 냉각하였다. 고체(44.5 g)를 진공여과에 의해 제거하였다. 여액을 33 내지 34 °C에서 분압하에 환원시켰다. 생성된 질은 호박색/갈색 오일을 메틸렌 클로라이드 90 g 으로 희석하였다. 이 용액을 메틸렌 클로라이드로 예비-컨디셔닝시킨 실리카겔 플러그(180 g, Baker 40 µm 플래쉬 크로마토그래피 패킹)상에 천천히 부었다. 조혼합물을 중력에 의해 실리카 겔 플러그에 통과시켰다. 조 혼합물이 일단 실리카 겔 플러그의 표면을 통과하면 새로운 메틸렌 클로라이드 부분을 플러그상에 천천히 부었다. 감압을 이용하여 메틸렌 클로라이드를 실리카 겔 플러그를 통해 밀어냈다. 일단 메틸렌 클로라이드가 실리카겔 플러그의 표면을 통과하면 진공 상태를 제거하고 다음 부분의 메틸렌 클로라이드를 플러그상에 천천히 부었다. 모든 생성물이 추출될 때까지 이 과정을 계속 하였다. 총 여액은 850 ml이었다[TLC 플레이트에 분취물(aliquat)을 점적한 다음 단 UV로 조사하여 생성물을 검출하였다]. 오렌지색 여액에 활성탄 36 g을 첨가하였다. 혼합물을 1.5 시간동안 교반한 다음 셀라이트(Celite) 플러그(메틸렌 클로라이드로 예비-컨디셔닝됨)를 통해 여과시켰다. 목탄/셀라이트를 메틸렌 클로라이드(2 × 100 ml, 1 × 50 ml)로 세척하였다. 그후 여액을 D.I. 수(2 × 200 ml)로 세척하였다. 층을 분리하고 유기층을 100 g의 황산나트륨상에서 건조시켰다. 혼합물을 15 내지 30 분동안 교반하였다. 황산나트륨을 제거하고 메틸렌 클로라이드(2 × 50 ml)로 세척하였다. 담황색 여액(1.2 l)을 33 내지 34 °C에서 감압하에 스트리핑하여(stripped) 옅은 오렌지색 오일 36.4 g을 수득하였다. 수율 85.6%.

실시예 6: 피나닐 메타크릴레이트의 합성



사용 물질	총전량	몰	공급원
시스-피난-2-올	15.43 g	0.10	Fluka
Et ₃ N	12.14 g	0.12	Aldrich, 사용전 증류
메타크릴로일 클로라이드	13.07 g	0.125	Aldrich, 사용전 증류
CHCl ₂	230 ml		Aldrich, 건조 및 증류

방법:

모든 반응 유리기구 및 니들을 사용전에 건조시키고, 무수 N₂ 로 플라싱한 후, 반응을 질소 분위기하에서 수행하였다.

1) 부가 깔대기 및 자석 교반기가 장치된 500 ml 3-목 둥근 바닥 플라스크에 시스-피난-2-올 15.43 g 및 무수 CH₂Cl₂ 200 ml(CaH₂에서 밤새 교반한 다음, 증류시키고 활성화된 분자체상에 저장함)를 첨가하였다. 생성된 무색 용액을 빙수조로 냉각하였다.

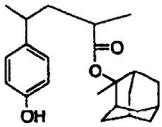
2) 트리에틸아민(12.14 g)을 부가 깔대기를 통해 냉각된 CH₂Cl₂ 용액에 10 분간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가후, 생성된 용액을 드라이아이스/아세톤조(-78°C)에 유지시켰다.

3) 메타크릴로일 클로라이드(13.07 g)의 CH₂Cl₂(30 ml) 용액을 20 분간에 걸쳐 적가하였다. 생성된 오렌지색 현탁액을 실온으로 가온하고 2 시간동안 교반하였다.

4) 클로라이드 염을 여과하였다. 여과액을 포화 Na₂CO₃ 용액(2 x 200 mL), 그후, DI 수(3 x 200 mL)로 세척한 다음, 무수 MgSO₄에서 건조시켰다.

5) 약간의 황색을 띄는 CH₂Cl₂ 용액을 회전 증발기(욕조온도를 35 °C이하로 유지) 상에서 농축시켜 약간 황색을 띄는 맑은 액체 생성물을 수득하였다. 수율=79%. 생성물이 NMR에 의해 순수한 것으로 판정되었다.

실시예 7: 본 발명의 폴리머의 합성



페놀(중합된 p-하이드록시스티렌) 및 2-메틸아다만틸메타크릴레이트(다른 단위는 함유하지 않음)의 세 폴리머(폴리머 1 내지 3)를 10,000 M_w 로 준비하였다. 폴리머 1 은 85 몰%의 페놀 단위 및 15 몰%의 2-메틸아다만틸 메타크릴레이트 단위를 함유하며; 폴리머 2 는 80 몰%의 페놀 단위 및 20 몰%의 2-메틸아다만틸 메타크릴레이트 단위를 함유하고; 폴리머 3 은 75 몰%의 페놀 단위 및 25 몰%의 2-메틸아다만틸 메타크릴레이트 단위를 함유한다. 65 몰%의 페놀 단위(중합된 p-하이드록시스티렌), 20 몰%의 페닐 단위(중합된 스티렌) 및 15 몰%의 2-메틸아다만틸 메타크릴레이트 단위를 함유하고 M_w 가 10,000 인 네 번째 터폴리머(폴리머 4)를 준비하였다.

발명의 효과

실시예 8: 포토레지스트 제조 및 리소그래피 결과

하기 성분들을 고체 12.5% 로 에틸 락테이트중에서 혼합하여 본 발명의 포토레지스트(포토레지스트 1)를 제조하였다(고체 비는 에틸 락테이트 용매를 제외한 레지스트의 모든 성분을 기준으로 하여 각 성분들의 중량%로 표시된다). 포토레지스트 1 은 폴리머가 실시예 1 에 기술된 바와 같은 폴리머 1 을 함유한다.

레지스트 성분	고체 비
PHS/MAMA 코폴리머(80:20)(폴리머 1)	94.40
디-t-부틸 페닐 요오도늄 캄포설포네이트	4.72
테트라부틸 암모늄 락테이트	0.38
Silwet 7604 계면활성제(Union Carbide 제품)	0.50

하기 성분들을 고체 12.5% 로 에틸 락테이트중에서 혼합하여 본 발명의 또 다른 포토레지스트(포토레지스트 2)를 제조하였다(고체 비는 에틸 락테이트 용매를 제외한 레지스트의 모든 성분을 기준으로 하여 각 성분들의 중량%로 표시된다). 포토레지스트 2 는 폴리머가 상기 실시예 1 에 기술된 바와 같은 폴리머 4 를 함유한다.

레지스트 성분	고체 비
페놀/스티렌/MAMA 터폴리머(폴리머 4)	94.40
디-t-부틸 페닐 요오도늄 캄포설포네이트	4.72
테트라부틸 암모늄 락테이트	0.38
Silwet 7604 계면활성제(Union Carbide 제품)	0.50

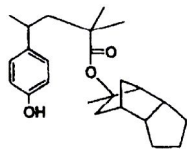
상기 포토레지스트 1 및 2 를 TEL Mark 8 트랙(Tokyo Electron Limited 제품)에서 6" 실리콘 웨이퍼(Shipley Company 의 반사방지 코팅제 AR3 으로 예비-코팅)상에 스핀 코팅하여 두께를 약 4000 Å 으로 만들고 130 °C에서 60 초동안 베이킹하였다. 코팅 웨이퍼를 라인/공간 시험 패턴을 위해 KrF 레이저(248 nm)가 장치된 GCA XLS 7800 DUV 스테퍼(0.53 NA, 0.74 σ 사용)상에 노광시키고, 130 °C에서 90 초동안 후노광 베이킹한 후, 알칼리성 현상 수용액으로 현상하였다. 현상된 웨이퍼를 가로자르고, 1:1 라인/공간 패턴을 사용하여 주사전자현미경(SEM)으로 노광 허용도(exposure latitude) 및 초점 허용도(focus latitude)에 대해 평가하였다. 레지스트 1 및 2 는 각각 180 nm 에서 1:1 라인/공간에 대해 해상도가 우수한 이미지를 제공하였다.

실시예 9: 추가의 리소그래피 결과

상기 실시예 7 에서 제조한 포토레지스트 1 을 TEL Mark 8 트랙(Tokyo Electron Limited 제품)에서 6" 실리콘 웨이퍼(Shipley Company 의 반사방지 코팅제 AR3 으로 예비-코팅)상에 스핀 코팅하여 두께를 약 4000 Å 으로 만들고 130 °C에서 60 초동안 베이킹하였다. 코팅 웨이퍼를 라인/공간 시험 패턴을 위해 KrF 레이저(248 nm)가 장치된 ASM PAS 5500 스테퍼(0.63 NA, 0.75 σ 사용)상에 노광시키고, 90 초동안 후노광 베이킹한 후, CD-26 현상액(Shipley Company 제품)으로 현상하였다. 세 개의 웨이퍼를 코팅하고 처리하였는데, 이들은 각각 상이한 PEB 온도(각각 130, 135 및 140 °C)를 갖는다. 현상된 웨이퍼를 가로자르고, 130, 140 및 150 nm 선폭 크기의 1:1 라인/공간 패턴을 사용하여 주사전자현미경으로 노광 허용도 및 초점 허용도에 대해 평가하였다. 포토레지스트 1 은 1:1 라인/공간에 대해 해상도가 뛰어난 130 nm 선폭을 제공하였다.

실시예 10: 페놀/트리시클로데카닐 에스테르(코폴리머 5) 포토레지스트 제조 및 리소그래피 결과

코폴리머 5:



상기 페놀/트리시클로데카닐 에스테르 폴리머(코폴리머 5)를 다음과 같이 제조하였다. 이소프로판올 40 ml 중의 AIBN(0.57 g), 4-아세톡시스티렌(10.44 g) 및 8-메틸트리시클로[5.2.1.0]데카닐 메타크릴레이트(5.03 g)의 혼합물을 둥근 바닥 플라스크에 도입하였다. 그후, 플라스크를 예비-가열 90 °C 오일조에 도입하였다. 반응 혼합물을 이 온도에서 18 시간동안 교반하였다. 그후, 반응 혼합물에 10M NH₄OAc(수성) 10 ml를 첨가하였다. 반응 혼합물을 20 시간동안 더 교반하고 가열하였다. 냉각후, 폴리머를 물 700 g 에서 침전으로 분리하였다. 현탁 폴리머를 60 분동안 교반하였다. 그후, 폴리머를 여과하고, 폴리머를 추가의 헥산 100 ml로 세척하였다. 폴리머를 50 °C, 진공 오븐중에서 24 시간동안 건조시켰다. 수율 = 91%. T_g: 144 °C, M_w: 10,000. OD: 0.235/미크론(248 nm)

하기 성분들을 고체 12.5% 로 에틸 락테이트중에서 혼합하여 본 발명의 포토레지스트(코폴리머 5 레지스트)를 제조하였다(고체 비는 에틸 락테이트 용매를 제외한 레지스트의 모든 성분을 기준으로 하여 각 성분들의 중량%로 표시된다).

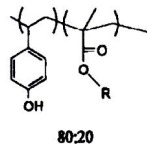
레지스트 성분	고체 비
페놀/트리시클로 데카닐 에스테르 폴리머(상기 코폴리머 5) (80 몰% 페놀:20 몰% 트리시클로 데카닐 에스테르)	94.40
디-t-부틸 페닐 요오도늄 캄포설포네이트	4.72
테트라부틸 암모늄 락테이트	0.38
Silwet 7604 계면활성제(Union Carbide 제품)	0.50

상기 제조한 "코폴리머 5 레지스트" 를 TEL Mark 8 트랙(Tokyo Electron Limited 제품)에서 6" 실리콘 웨이퍼(Shipley Company 의 반사방지 코팅제 AR3 으로 예비-코팅)상에 스핀 코팅하여 두께를 약 4500 Å 으로 만들고 130 °C에서 60 초동안 베이킹하였다. 코팅 웨이퍼를 라인/공간 시험 패턴을 위해 KrF 레이저(248 nm)가 장치된 ASM PAS 5500 스테퍼(0.63 NA, 0.75σ사용)상에 노광시키고, 90 초동안 후노광시킨후, 0.26N 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 수용액으로 현상하였다. 세 개의 웨이퍼를 코팅하고 처리하였는데, 이들은 각각 상이한 PEB 온도(각각 130, 135 및 140 °C)를 갖는다. 현상된 웨이퍼를 가로 자르고, 130, 140 및 150 nm 선폭 크기의 1:1 라인/공간 패턴을 사용하여 주사전자현미경으로 노광 허용도 및 초점 허용도에 대해 평가하였다. 1:1 라인/공간에 대해 해상도가 뛰어난 130 nm 선폭을 수득하였다.

실시예 11: 용해율 시험

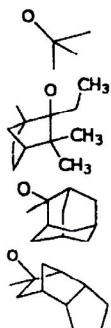
선택한 폴리머를 0.26N 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 수용액에서 용해율에 대해 평가하였다. 결과를 하기 표 1 에 나타내었다. 하기 표준 프로토콜이 사용되었다: 폴리머의 액체 제제를 실리콘 웨이퍼상에 스핀 코팅한 후, 130 °C에서 1 분동안 용매를 제거하였다. 폴리머 필름 두께는 약 1.0 μm 이었다. 코팅 웨이퍼를 0.26N 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 수용액에 담가 Perkin Elmer 5900 현상률 모니터를 사용하여 폴리머 필름의 용해율을 측정하였다.

표 1. 0.26N TMAH 에서 80/20 코폴리머의 용해율



R 그룹

공중합체 필름의
용해율
(Å / 초)



150.0

3.8

1.5

<1.0

본 발명의 상기 설명은 단지 예시하기 위한 것이며, 하기 특허청구범위에 나타난 본 발명의 영역 또는 취지를 벗어나지 않는 범위내에서 변형 및 변경될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

1) 분자 부피가 적어도 약 125 Å^3 인 삼급 에스테르 알리시클릭 그룹을 함유하며, 총 폴리머 단위를 기준으로 하여 약 1 내지 50 몰%의 양으로 존재하는 포토에시드(photoacid)-불안정성 에스테르 그룹; 및 2) 총 폴리머 단위를 기준으로 하여 약 20 내지 95 몰%의 양으로 존재하는 페놀 그룹의 반복 단위를 갖는 폴리머를 함유하는 수지 바인더 및 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 알리시클릭 그룹이 단일 환을 함유하는 포토레지스트 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 알리시클릭 그룹이 두 개 이상의 융합(fused) 또는 브릿지(bridged) 환을 함유하는 포토레지스트 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 알리시클릭 그룹이 바이시클릭인 포토레지스트 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 알리시클릭 그룹이 트리시클릭인 포토레지스트 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 알리시클릭 그룹이 임의로 치환된 알킬아다만틸, 임의로 치환된 펜킬, 임의로 치환된 트리시클로 데카닐 또는 임의로 치환된 피나닐인 포토레지스트 조성물.

청구항 7

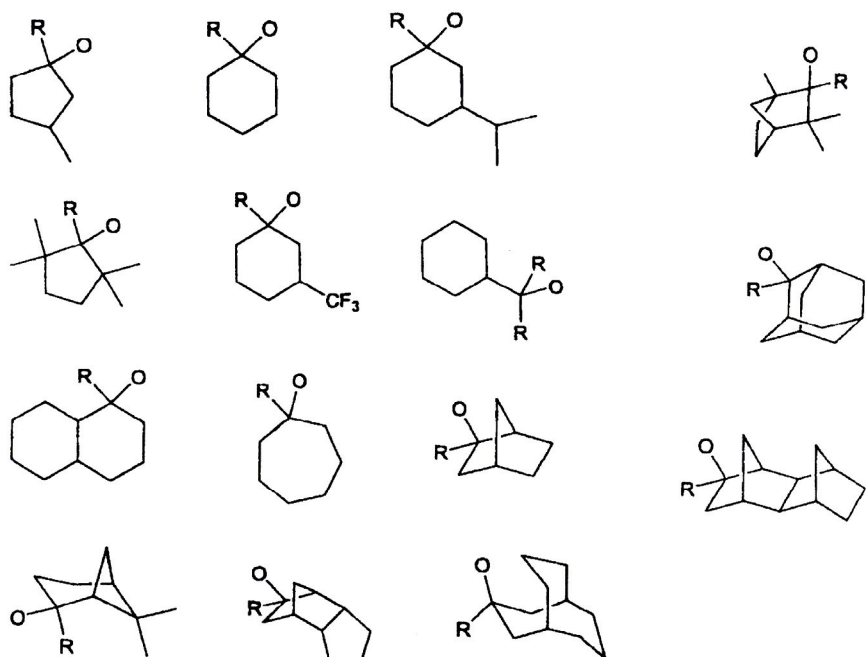
제 1 항에 있어서, 알리시클릭 그룹이 2-메틸아다만틸, 에틸펜킬 또는 8-메틸트리시클로[5.2.1.0]데카닐인 포토레지스트.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 알리시클릭 그룹이 2-메틸아다만틸메타크릴레이트, 2-메틸아다만틸아크릴레이트, 8-메틸트리시클로[5.2.1.0]데카닐 메타크릴레이트, 8-메틸트리시클로[5.2.1.0]데카닐 아크릴레이트, 에틸펜킬 메타크릴레이트, 에틸펜킬 아크릴레이트, 피나닐 메타크릴레이트 또는 피나닐 아크릴레이트의 반응에 의해 제공되는 포토레지스트.

청구항 9

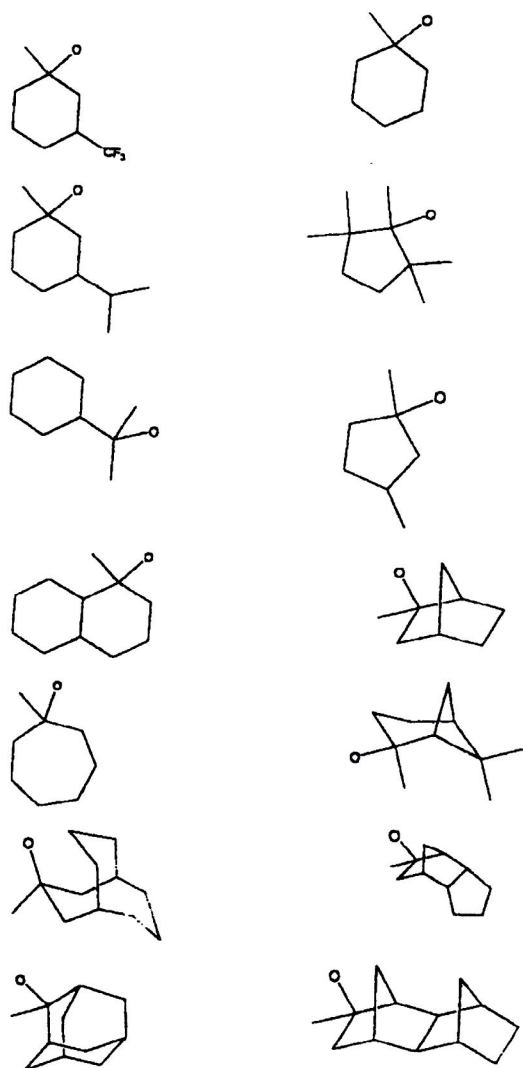
제 1 항에 있어서, 알리시클릭 그룹이 하기 구조식중의 하나로 표시되는 포토레지스트:



상기 식에서, 각 구조식의 치환체 R 은 독립적으로 탄소원자수 1 내지 약 8 의 측쇄 또는 비측쇄 알킬이다.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 알리시클릭 그룹이 하기 구조식중의 하나에 상응하는 포토레지스트:



청구항 11

제 1 항에 있어서, 알리시클릭 그룹이 적어도 약 140 \AA^3 의 분자 부피를 갖는 포토레지스트.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 폴리머가 추가로 알리시클릭 부위(moiety)를 포함하지 않는 이탈 그룹을 함유하는 산-불안정성 그룹; 산; 니트릴; 페닐 그룹; 락톤; 및 무수물로 구성된 그룹중에서 선택된 하나 이상의 단위를 포함하는 포토레지스트.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 산-불안정성 그룹이 총 폴리머 단위를 기준으로 하여 약 30 몰% 이하의 양으로 존재하는 포토레지스트.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 폴리머가 약 70 몰% 이상의 페놀 그룹을 함유하는 포토레지스트.

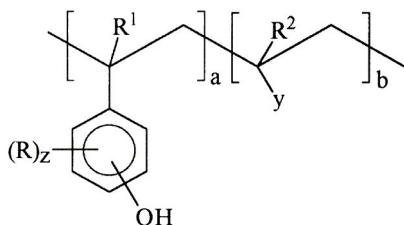
청구항 15

제 1 항에 있어서, 폴리머가 메타-페놀 그룹을 함유하는 포토레지스트.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 폴리머가 하기 화학식 (1)의 단위를 포함하는 포토레지스트:

[화학식 1]



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 또는 임의로 치환된 C_{1-6} 알킬이고;

각 R 은 동일하거나 상이한 비-수소 페닐환 치환체이며;

Y 는 7 내지 약 20 개의 탄소를 갖는 브릿지 또는 융합 알리시클릭 그룹이고;

z 는 0 내지 4 의 정수이며;

a 는 총 폴리머 단위를 기준으로 하여 20 내지 80 몰%이고;

b 는 총 폴리머 단위를 기준으로 하여 20 내지 80 몰%이다.

청구항 17

제 16 항에 있어서, a 와 b 의 합이 적어도 약 90 몰%인 포토레지스트.

청구항 18

제 17 항에 있어서, R^1 및 R^2 가 수소 또는 메틸인 포토레지스트.

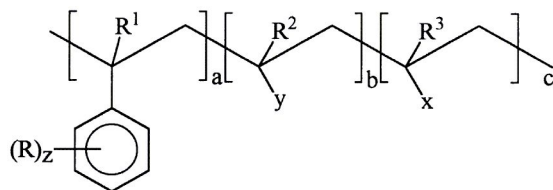
청구항 19

제 17 항에 있어서, a 가 약 60 내지 85 몰%이고, b 가 15 내지 40 몰%인 포토레지스트.

청구항 20

제 1 항에 있어서, 폴리머가 하기 화학식 (3)의 단위를 포함하는 포토레지스트:

[화학식 3]



상기 식에서,

R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-6} 알킬이고;

Y 는 7 내지 약 20 개의 탄소를 함유하는 브릿지 또는 융합 알리시클릭 그룹이며;

X 는 임의로 치환된 페닐, 시아노, 락톤 또는 무수물이고;

각 R 은 동일하거나 상이한 비-수소 페닐환 치환체이며;

z 는 0 내지 4 의 정수이고;

a 는 총 폴리머 단위를 기준으로 하여 20 내지 80 몰%이며;

b 는 총 폴리머 단위를 기준으로 하여 20 내지 80 몰%이고;

c 는 약 1 내지 50 몰%이다.

청구항 21

1) 세 개 이상의 브릿지 또는 융합 환을 갖는 삼급 에스테르 알리시클릭 그룹을 포함하는 포토애시드-불안정성 에스테르 그룹 및 2) 페놀 그룹의 반복 단위를 갖는 폴리머를 함유하는 수지 바인더 및 광활성 성분을 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 22

a) 제 1 항에 따른 포토레지스트의 코팅층을 기판상에 도포하고;

b) 포토레지스트 층을 노광시킨 후 현상하여 릴리프 이미지를 수득함을 특징으로 하여
포지티브 포토레지스트 릴리프 이미지를 형성하는 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 포토레지스트 층을 약 248 nm 의 파장을 가지는 조사선에 노광시키는 방법.

청구항 24

제 22 항에 있어서, 포토레지스트 층을 전자 빔 조사선에 노광시키는 방법.

청구항 25

제 22 항에 있어서, 포토레지스트 층을 약 50 nm 미만의 파장을 가지는 조사선에 노광시키는 방법.

청구항 26

제 1 항의 포토레지스트 조성물 층이 코팅된 마이크로일렉트로닉 웨이퍼 기판을 함유하는 제조품.