



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. G03F 7/004 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년12월07일 10-0588369 2006년06월02일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-1998-0007413 1998년03월06일 2003년03월06일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-1998-0079960 1998년11월25일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 08/813732 1997년03월07일 미국(US)

(73) 특허권자 루센트 테크놀로지스 인크
 미합중국 뉴저지 머레이 힐 마운틴 애비뉴 600 (우편번호 : 07974-0636)

(72) 발명자 찬드로스 에드윈 아씨
 미국 뉴 저지주 07974 머레이 힐 헌터튼 불러바드14

 홀리한 프란시스 마이클
 미국 뉴 저지주 07946 밀링톤 미드베일 애브뉴 127

 날라마수 움카람
 미국 뉴 저지주 07920 배스킹 릿지 사이캐모어 코트89

 리크만니스 엘자
 미국 뉴 저지주 07090 웨스트필드 세인트 막스 애브뉴 550

 왈로우 토마스 인골프
 미국 캘리포니아주 94587 유니온 시티 로얄 앤 드라이브 2656

(74) 대리인 김영관
 신현문
 이병호
 정상구
 홍동오
 이범래

심사관 : 장정숙

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 에너지감응성내식막재료및이를사용하는디바이스의제조방법

(57) 요약

본원에는 디바이스 제조방법과 이 방법에 사용되는 내식막 재료가 기재되어 있다. 내식막 재료는 용해 억제제 및 광산 발생제(PAG)와 함께 중합체를 함유한다. 용해 억제제는 1개 이상의 하이드록시(OH) 치환체를 갖는 다환식 포화 탄화수소

화합물과 이관능성 포화 선형 탄화수소 화합물, 분지화된 탄화수소 화합물 또는 환식 탄화수소 화합물(여기서, 관능성 그룹은 카복실산 또는 카복실산 클로라이드 그룹이다)과의 축합 반응 생성물이다. 중합체는 염기 수용액에서 중합체의 용해도를 상당히 저하시키는 펜던트된 산 불안정성 그룹을 임의로 갖는다. 내식막 재료의 필름을 기관 위에 형성시키고 기재된 방사선에 노출시킨다. 방사선은, 노출된 내식막 재료가 내식막 재료의 노출되지 않은 부분보다 염기 수용액 속에서 상당히 가용성이 되도록 내식막 재료에 화학적 변화를 유발한다. 내식막 재료에 도입된 이미지를 통상적인 방법으로 현상시킨 다음, 생성된 패턴을 하부의 기관으로 전사시킨다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

광산 발생제, 중합체 및 용해 억제제를 포함하는 에너지 감응성 내식막 재료 층을 기관에 형성시키는 단계,

에너지 감응성 내식막 재료 층을 자외선, X-선 및 전자 빔으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 패턴화 방사선에 노출시켜 패턴의 이미지를 내식막 재료 층에 도입하는 단계,

상기 이미지를 패턴으로 현상시키는 단계 및

상기 패턴을 하부의 기관으로 전사시키는 단계를 포함하는 디바이스(device)의 제조방법으로서,

상기 용해 억제제가 1개 이상의 하이드록시(OH) 치환체를 갖는 다환식 포화 탄화수소 화합물과 선형 탄화수소, 분지화된 탄화수소 및 환식 탄화수소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 이관능성 탄화수소 화합물(여기서, 관능성 그룹은 카복실산 또는 카복실산 할라이드 그룹이다)과의 축합 반응 생성물을 포함하고, 상기 축합 반응 생성물은 카복실 잔기 중의 수소원자가 산 불안정성 그룹에 의해 치환된 카복실산 그룹인 1개 이상의 치환체 그룹과 2개 이상의 다환식 잔기를 갖는 것을 특징으로 하는 디바이스의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 중합체가 수성 염기에 가용성인 아크릴레이트계 중합체, 수성 염기에 가용성인 메타크릴레이트계 중합체, 지환족 잔기가 중합체 주쇄에 혼입된 중합체 및 중합체 쇠에 펜던트된 지환족 치환체를 갖는 중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 노출 방사선이 파장 약 190nm 내지 약 300nm의 자외선인 방법.

청구항 4.

제2항에 있어서, 노출 방사선이 파장 약 193nm의 자외선인 방법.

청구항 5.

광산 발생제, 중합체 및 용해 억제제를 포함하는 내식막 재료로서, 상기 용해 억제제가 1개 이상의 하이드록시(OH) 치환체를 갖는 다환식 포화 탄화수소 화합물과 선형 탄화수소, 분지화된 탄화수소 및 환식 탄화수소로 이루어진 그룹으로부터

선택된 이관능성 탄화수소 화합물(여기서, 관능성 그룹은 카복실산 또는 카복실산 할라이드 그룹이다)과의 축합 반응 생성물을 포함하고, 상기 축합 반응 생성물은 카복실 잔기 중의 수소원자가 산 불안정성 그룹에 의해 치환된 카복실산 그룹인 1개 이상의 치환체 그룹과 2개 이상의 다환식 잔기를 갖는 것을 특징으로 하는 내식막 재료.

청구항 6.

제5항에 있어서, 다환식 잔기가 융합 환 다환식 잔기인 내식막 재료.

청구항 7.

제6항에 있어서, 이관능성 탄화수소 화합물이 관능성 그룹의 탄소원자를 제외하고 1 이상 약 12개 이하의 탄소원자를 갖는 내식막 재료.

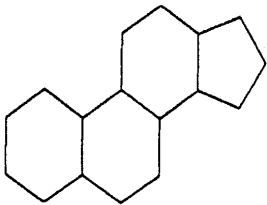
청구항 8.

제7항에 있어서, 산 불안정성 그룹이 3급-부틸, 3급-아밀, 1-메틸사이클로 헥실, 3-옥소사이클로헥실 및 비스(2-트리메틸실릴)에틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 내식막 재료.

청구항 9.

제8항에 있어서, 융합 환 다환식 잔기가 3개의 6원 환과 1개의 5원 환으로 이루어진 하기 화학식 1의 구조를 갖는 잔기 및 아다만탄으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 1개 이상의 OH 치환체가 다환식 화합물의 1개 이상의 6원 환에 존재하며, 축합 반응 생성물이 약 50개의 다환식 잔기를 함유하는 내식막 재료.

화학식 1



청구항 10.

제9항에 있어서, 다환식 화합물이 다환식 잔기에 2개 이상의 OH 치환체 그룹을 갖는 내식막 재료.

청구항 11.

제10항에 있어서, 이관능성 탄화수소 화합물이 알칸, 알콕시 알칸, 사이클로알칸 및 폴리사이클로알칸의 디카복실산 및 디카복실산 할라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 내식막 재료.

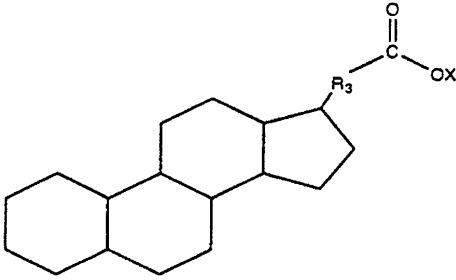
청구항 12.

제11항에 있어서, 축합 반응 생성물이 약 5 내지 약 20개의 다환식 잔기를 함유하는 내식막 재료.

청구항 13.

제12항에 있어서, 다환식 잔기가 3개의 6원 환과 1개의 5원 환을 갖고, 용해 억제제가 화학식 2의 콜레이트계 단량체를 추가로 포함하며, 2개 이상의 OH 치환체가 다환식 잔기에 존재하는 내식막 재료.

화학식 2



위의 화학식 2에서,

X는 산 불안정성 그룹이고,

R₃은 존재하거나 존재하지 않으며, 존재하는 경우, 탄소수 6 이하의 저급 알킬렌 잔기이다.

청구항 14.

제13항에 있어서, 용해 억제제가 1개 이상의 하이드록시(OH) 치환체를 갖는 다환식 포화 탄화수소 화합물과 이관능성 탄화수소 화합물과의 축합 반응 생성물 약 10중량% 내지 약 90중량%와 콜레이트계 단량체 약 90중량% 내지 약 10중량%인 내식막 재료.

청구항 15.

제5항에 있어서, 중합체가 수성 염기에 가용성인 아크릴레이트계 중합체, 수성 염기에 가용성인 메타크릴레이트계 중합체, 지환족 잔기가 중합체 주쇄에 혼입된 중합체 및 중합체 쇠에 펜던트된 지환족 치환체를 갖는 중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 내식막 재료.

청구항 16.

제15항에 있어서, 중합체가 노르보르넨, 말레산 무수물 및 아크릴산 또는 메타크릴산의 삼원공중합체 및 노르보르넨, 말레산 무수물, 아크릴산 또는 메타크릴산 및 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 사원공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 내식막 재료.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본원은, 참조로 인용되는 미국 특허원 제60/013,093호(1996. 3. 8.)를 우선권으로써 주장하는 미국 특허원 제08/803,703호(1997. 2. 21.)의 일부 계속 출원이다.

본 발명은 용해 억제제를 함유하는 에너지 감응성 내식막 재료가 사용하는 디바이스의 제조방법에 관한 것이다.

집적 회로와 같은 디바이스는 다양한 재료로 이루어진 복잡한 구조물이다. 이들 재료는 다양한 방법으로 목적하는 디바이스를 형성하도록 정밀하게 구성된다. 이러한 디바이스를 제조하기 위해, 목적하는 구조를 기관으로 전사시키는 석판 인쇄법(lithographic process)이 종종 사용된다.

석판 인쇄법은 종종 내식막이라고 하는 중간 재료를 사용한다. 내식막을 패터닝된 방사선에 노출시켜 목적하는 구조의 포지티브 또는 네가티브 이미지를 먼저 내식막으로 도입한다. 방사선은 내식막의 노출 부분에 화학적 변화를 유발한다. 그 다음, 이러한 화학적 변화를 이용하여 패턴을 내식막에 현상시킨 다음, 내식막하부의 기관으로 전사시킨다.

석판 인쇄법의 유효성은 적어도 부분적으로는 패턴을 기관으로 전사시키는 데 사용되는 내식막에 좌우된다. 내식막의 몇 가지 유형은 특정 석판 인쇄법과 관련하여 특별한 잇점을 제공한다. 예를 들면, 용액 현상되는 내식막은 몇몇 노출 파장에서 사용하기에 적합한 흡수 특성을 갖도록 설계된다. 내식막 재료가 노출 방사선에 불투과성인 경우, 노출 방사선은 내식막 재료를 투과하지 못하고 목적하는 화학적 변화를 일으키지 못할 것은 자명하다. 따라서, 노출 방사선의 파장에 적합한 광 투과 특성을 갖는 내식막 재료를 선택하는 것이 중요하다. 적합한 내식막 재료를 선택할 때의 다른 고려 사항에는 내식막을 노출시키고 현상한 후의 내식막의 내에칭성(etch resistance)이 있다.

이와 관련하여, 에틸렌계 및/또는 방향족 불포화 결합을 갖는 중합체를 함유하는 내식막 재료가, 노출 방사선의 파장이 통상적인 자외선(UV) 또는 원자외선 범위(즉, 약 240nm 내지 약 370nm)에 있는 디바이스를 제조하기 위한 석판 인쇄법에 통상적으로 사용된다. 그러나, 이러한 내식막 재료는 노출 방사선의 파장이 193nm인 방법에는 적합하지 않은데, 이는 탄소-탄소 이중 결합이 이러한 파장에서 방사선을 흡수하기 때문이다. 결과적으로, 노출 방사선의 파장이 248nm 이상인 석판 인쇄법에 사용되는 내식막 재료는 파장이 193nm인 노출 방사선을 사용하는 방법에는 일반적으로 유용하지 않다. 0.18 μ m 및 0.13 μ m 디자인 룰(design rule)을 사용하는 디바이스를 제조하는 석판 인쇄법은 노출 방사선으로서 파장 193nm의 광을 사용하는 경향이 있기 때문에 상당량의 에틸렌계 불포화 결합을 함유하지 않는 내식막 중합체가 요구되고 있다.

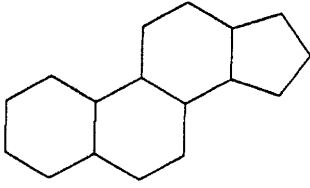
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 용해 억제제와 광산 발생제(PAG)와 함께 중합체를 함유하는 에너지 감응성 내식막 재료를 사용하는 디바이스의 제조방법에 관한 것이다. 용해 억제제는 1개 이상의 하이드록시(OH) 치환체를 갖는 다환식 포화 탄화수소 화합물과 선형, 분지화 또는 환식 이관능성 포화 탄화수소 화합물(여기서, 관능성 그룹은 카복실산 또는 카복실산 클로라이드 그룹이다)과의 축합 반응 생성물이다. 탄화수소 잔기(관능성 그룹 제외)의 탄소수가 2 이상 약 12 미만인 경우가 유리하다. 그러나, 탄화수소 잔기의 탄소수가 약 8 이상인 경우, 다환식 화합물은 2개 이상의 하이드록시 치환체를 갖는 경우가 유리하다. 다환식 화합물은 또한 수소가 산 불안정성 잔기(acid labile moiety)로 치환되는 카복실산 치환체를 갖는다.

산 불안정성 잔기는 수소가 산 불안정성 그룹에 의해 치환되지 않는 화합물보다 화합물의 용해도를 저하시킨다. 산 불안정성 그룹은, 용해 억제제가 혼입되는 내식막 재료가 방사선에 노출되기 전에 수성 염기 속에서 목적하는 정도의 불용성을 나타내도록 한다. 조사시 및 통상적으로 노출후 베이킹시, 충분한 부분의 이들 산 불안정성 그룹은 분해되어 내식막 재료를 수성 염기에 가용성이 되도록 한다. 적합한 산 불안정성 치환체의 예는 3급-부틸, 3급-아밀, 1-메틸사이클로헥실, 3-옥소사이클로헥실 및 비스(2-트리메틸실릴)에틸, 및 광산의 존재하에 산 불안정성 그룹을 용이하게 분해시키는 기타 치환체이다. 광범위한 이들 산 불안정성 치환체는 당해 기술 분야에 공지되어 있다. 산의 존재하에, 이들 그룹은 유리 카복실산, 및 가산분해(acidolysis) 또는 산-촉매 가수분해 부산물을 생성한다.

적합한 다환식 탄화수소 화합물의 예에는 화학식 1과 같이 1개의 5원 환과 3개의 6원 환을 갖는 콜레이트계 융합 환 구조물과 아다만탄이 있다.

[화학식 1]

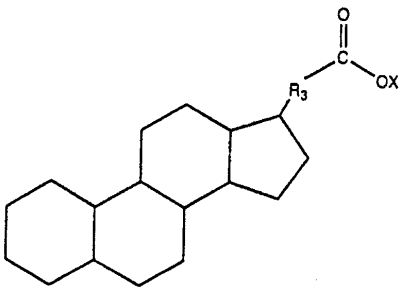


다환식 탄화수소 화합물은 2개 이상의 OH 치환체 그룹을 갖는 경우가 유리하다. 화학식 1에서, OH 치환체는 통상적으로 6원 환 위에 존재한다. 콜레이트는 다환식잔기에 3개의 하이드록실 치환체 그룹이 위치하는 다환식 화합물의 일예이다(각각의 6원 환 위에 1개의 OH 치환체가 존재한다). 데옥시콜레이트는 다환식 잔기에 2개의 하이드록실 치환체 그룹이 위치하는 다환식 화합물의 일예이다(각각의 2개의 6원 환 위에 1개의 OH 치환체가 존재한다).

이들 다환식 화합물은 알칸, 알콕시 알칸, 사이클로알칸 및 폴리사이클로알칸의 디카복실산 또는 디카복실산 할라이드와 반응하는 경우가 유리하다. 이들 축합 반응 생성물은 2개 이상 약 50개 미만의 다환식 잔기를 함유한다. 축합 반응이 진행되는 방식으로 인해, 1분자당 다환식 잔기의 수는 다양하다. 축합 생성물은 다환식 잔기를 평균 약 5 내지 약 20개 함유하는 경우가 유리하다.

본 발명의 하나의 양태에 있어서, 상기 축합 반응 생성물은 화학식 2의 콜레이트계 단량체와 배합된다.

[화학식 2]



위의 화학식 2에서,

X는 위에서 언급한 바와 같은 산 불안정성 그룹이고,

R₃은, 존재하는 경우, 탄소수 6 이하의 저급 알킬렌 잔기이다.

하나의 양태에 있어서, R₃은 부틸렌 또는 이소부틸렌이다. 다환식 잔기는 1개 이상의 하이드록실 치환체 그룹을 갖는다.

위의 화학식 2에서, OH 치환체는 통상적으로 6원 환 위에 존재한다. 콜레이트는 다환식 잔기에 3개의 하이드록실 치환체 그룹을 갖는 다환식 화합물의 일예이다(각각의 6원 환에 1개의 OH 치환체가 존재한다). 데옥시콜레이트는 다환식 잔기에 2개의 하이드록실 치환체를 갖는 다환식 화합물의 일예이다(3개의 6원 환 중 2개에 1개의 OH 치환체가 존재한다).

용해 억제제가 위에서 언급한 반응 생성물(이후 올리고머성 화합물이라고 한다)과 제2 화합물(이후 단량체성 화합물이라고 한다)의 배합물인 본 발명의 양태에 있어서, 용해 억제제가 올리고머성 화합물 약 90중량% 내지 약 10중량%와 단량체성 화합물 약 10중량% 내지 약 90중량%를 함유하는 경우가 유리하다.

본 발명의 방법에서, 중합체, 및 통상적으로 PAG와 같은 에너지 감응성 화합물과 배합한 용해 억제제가 에너지 감응성 재료로서 사용된다. 산이 노출된 영역으로부터 노출되지 않은 영역으로 확산하는 것을 억제하고 환경 오염에 대한 우수한 내성을 제공하는 아민과 같은 기타 첨가제를 조성물에 첨가하는 것도 고려된다. 중합체와 용해 억제제의 배합은 용해 억제제 약 10중량% 내지 약 50중량%와 중합체 약 90중량% 내지 약 50중량%이다. PAG 약 0.5중량% 내지 약 20중량%를 여기에 가한다. 중합체, 용해 억제제, PAG 및 기타 첨가제(존재하는 경우)를 폴리글리콜 메틸에테르 아세테이트(PGMEA)와 같은 방사 피복용 용매와 배합하여 기판 위에 도포한다. 용매의 양에 대한 교체(즉 중합체, 용해 억제제, PAG 및 기타 첨가제)의 양은 주로 설계 선택 사항이지만, 교체의 양은 약 5중량% 내지 약 30중량%이고 방사피복용 용매는 약 70중량% 내지 약 95중량%인 경우가 유리하다.

본 발명의 방법에서, 에너지 감응성 재료는 파장의 범위가 약 190nm 내지 약 300nm인 방사선에 선택적으로 노출되어 에너지 감응성 재료에 목적하는 패턴의 이미지를 형성시킨다. 그 다음, 이러한 패턴을 현상하고 후속 공정에 사용한다. 본원에 기재되어 있는 용해 억제제는 193nm에서 방사선을 상당히 흡수하지 않기 때문에, 용해 억제제는, 노출 방사선의 파장이 약 193nm인 석판 인쇄법에 사용되는 경우, 특히 유리하다.

따라서, 용해 억제제와 함께 사용하기 위해 선택된 중합체가 노출 방사선의 파장이 약 190nm 내지 약 300nm인 디바이스 제조용 석판 인쇄법에도 사용되는 경우가 유리하다. 본 발명의 방법에 사용하기 위해 고려되는 중합체에는 염기 수용액에 가용성인 아크릴레이트계 수지(수성 염기 용해도가 산 불안정성 그룹에 의해 "마스크(mask)"되어 있는 수지 포함)가 있다. 이러한 아크릴레이트계 수지의 구체적인 예는 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: Allen, R.D., et al., Photopolymer Science and Technology, Vol. 8, p. 623(1995)]에 기재되어 있다. 적합한 중합체의 기타 예에는 1997년 2월 21일자로 출원된 미국 특허원에 기재되어 있는 포화 지 환족 잔기를 갖는 중합체(여기서, 포화 지 환족 잔기는 중합체의 주쇄에 혼입되거나 포화 탄화수소 결합을 통해 중합체 주쇄에 결합된다)가 있다.

중합체가 지환족 잔기를 함유하는 본 발명의 양태에 있어서, 중합체의 약 25 몰% 내지 약 50몰%가 이들 지환족 잔기를 함유하는 단량체를 구성하는 경우가 유리하다. 본 명세서에서 편의상, 중합체는 중합체를 형성하기 위해 중합되는 개별 분자(즉 단량체)의 측면에서 설명한다. 지환족 잔기는, 지환족 잔기를 갖는 중합체가 디바이스 제조방법에 유용한 플라즈마 에칭에 대하여 유리한 내성을 갖기 때문에 유리하다. 적합한 중합체의 예에는 노르보르넨, 말레산 무수물 및 아크릴산 또는 메타크릴산의 삼원공중합체가 있다. 또 다른 예에는 노르보르넨, 말레산 무수물, 아크릴산 또는 메타크릴산 및 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 사원공중합체가 있다.

본 발명의 하나의 양태에 있어서, 내식막 중합체는 펜던트된 산 불안정성 그룹을 갖지 않고 수성 염기에 본질적으로 가용성이다. 또 다른 양태에 있어서, 내식막 중합체는, 이의 단량체 단위의 다소의 분획으로 펜던트된 산 불안정성 그룹을 갖기 때문에, 상당량의 이들 산 불안정성 그룹이 중합체로부터 분해되고 수소원자로 치환될 때까지 수성 염기에 본질적으로 불용성이다.

본질적으로 가용성인 중합체의 하나의 예는 치환되거나 치환되지 않은 노르보르넨과 같은 사이클로올레핀, 말레산 무수물 및 1개 이상의 기타 단량체의 공중합체이다. 사이클로올레핀이 치환되지 않은 경우, 1개 이상의 기타 단량체는 유리 카복실산을 함유해야 한다. 적합한 단량체의 예는 아크릴산과 메타크릴산이다. 사이클로올레핀이 카복실산 그룹과 같은 산성 관능기로 치환되는 경우, 기타 단량체는 유리 카복실산 작용기를 함유할 필요가 없다.

중합체가 본질적으로 불용성인 양태에 있어서, 내식막 재료의 노출되지 않은 부분과 노출된 부분 사이의 콘트라스트는 중합체와, PAG에 의해 발생된 산에 의해 부분적으로 변하는 용해 억제제 둘 다의 수성 염기 용해도에 의해 수득된다. PAG는 내식막 재료가 방사선에 노출되고 노출 후 베이킹되는 경우에 산을 발생시킨다.

본 발명의 방법에 있어서, 일반적으로, 위에서 기술한 성분을 함유하는 내식막 재료는 통상적으로 규소 웨이퍼인 기판의 표면에 필름으로 형성된다. 규소 웨이퍼는 통상적으로 그 위에 형성된 다른 재료의 층을 갖는다. 그 위에 형성된 다른 재료의 층을 갖거나 갖지 않는 규소 웨이퍼를 본 명세서에서는 기판이라고 한다.

그 다음, 내식막 재료가 피복된 기판을 방사선에 패턴 노출시켜 에너지 감응성 재료에 패턴의 이미지를 형성시킨다. 화학제제, 즉 조사 과정에서 발생된 광산은 화학적 변화(통상적으로 가열시)에 영향을 주어 내식막의 조사된 부분의 수성염기 용해도를 향상시킨다. 본 발명의 내식막 재료는 노출 방사선이, 파장이 약 190nm 내지 약 300nm인 자외선(UV)인 석판 인쇄법에 유용한 것으로 간주된다.

패턴의 이미지를 내식막 재료에 형성시킨 후, 노출된 내식막 재료와 노출되지 않은 내식막 재료 사이의 수성 염기 용해도의 차이를 사용함으로써 이미지를 패턴으로 현상시킨다. 본 발명에 있어서, 용어 "노출된 내식막 재료"는 광산과 통상적으로 열에 노출함으로써 수성 염기 용해도가 증가되는 내식막 부분을 의미한다.

현상한 후, 내식막의 패턴을 당해 기술 분야에 공지되어 있는 통상적인 에칭방법을 사용하여 하부의 기판으로 전사시킨다.

발명의 구성

본 발명은 디바이스 제조용 석판 인쇄법에 유용한 에너지 감응성 내식막 재료의 부류에 관한 것이다. 석판 인쇄 단계를 포함하는 디바이스 제조방법은 본원에서 참조로 인용하는 문헌[참조: S.M. Sze, VLSI Technology, (McGraw-Hill pub.,

1983, and L.F. Thompson et al., Introduction to Microlithography, pp. 87-161(American Chemical Society Symposium Series 219, 1983)]에 기재되어 있다. 석판 인쇄 단계에는 내식막 재료와 같은 에너지 한정가능한 재료(energy definable material)를 노출시키고 패턴화하는 단계를 포함한다. 먼저, 이미지를 내식막에 도입하고, 이를 현상하여 패턴을 형성시킨 다음, 기판으로 전사시킨다.

재료는 에너지 감응성이다. 즉 에너지는 이들 재료에 화학적 변화를 유발한다. 이들 재료를 적합한 파장의 패턴화 방사선, 즉 파장이 약 190nm 내지 약 370nm인 UV 광에 노출하는 경우, 방사선에 직접 노출되지 않은 내식막 재료의 부분에서보다 방사선에 직접 노출된 내식막 재료의 부분에서 화학적 변화가 상당히 큰 정도로 유발된다. 본 발명에 있어서, 상당히 크다는 것은 패턴 노출에 의해 유발된 화학적 콘트라스트가 공정 목적을 충족시키기에 적합하다는 것을 의미한다. 이러한 화학적 차이는 에너지 감응성 내식막 재료에 패턴을 현상시키는 데 사용된다. 현상된 패턴을 후속 공정에 사용하는데, 예를 들면, 현상된 패턴을 하부의 기판으로 전사시킨다.

에너지 감응성 내식막 재료에 패턴을 현상하기 위해 통상적으로 염기 수용액이 사용된다. 염기 수용액의 통상적인 한 예는, 다수의 기타 용액이 당해 기술 분야에 공지되어 있지만, 약 0.05M 내지 약 0.5M의 테트라메틸암모늄-하이드록사이드(TMAH) 수용액이다.

본 발명의 포지티브형 내식막 재료에서, 방사선에 노출되지 않은 재료는 방사선에 노출된 재료에 비하여 염기성 수용액의 현상액에 비교적 불용성이다. 수성염기 용해도의 이러한 차이는 에너지 감응성 재료 중 용해 억제제의 수성 염기 용해도를 교묘히 조작함으로써 주로 나타난다.

위에서 언급한 바와 같이, 용해 억제제는 1개 이상의 하이드록시(OH) 치환체를 갖는 다환식 포화 탄화수소 화합물과 선형, 분지화 또는 환식 이관능성 포화 탄화수소 화합물(여기서, 관능성 그룹은 카복실산 그룹 또는 카복실산 할라이드 그룹이다)과의 축합반응 생성물인 화합물이다. 탄화수소 잔기(관능성 그룹 제외)는 탄소수가 2 이상 약 12 미만인 경우가 바람직하다.

이관능성 카복실산의 예에는 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 헵탄디오산 및 옥탄디오산과 같은 선형 알칸디오산; 디에틸 말론산 및 3-메틸아디프산과 같은 분지화된 알칸디오산; 디글리콜산과 같은 알콕시 알칸디오산; 1,6-디카복시사이클로헥산 및 1,5-디카복시사이클로펜탄과 같은 사이클로알칸디오산이 있다. 이관능성 카복실산 할라이드의 예에는 옥살릴 클로라이드, 말로닐 클로라이드, 석시닐 클로라이드, 글루타릴 클로라이드, 아디필 클로라이드, 헵탄디오일 클로라이드 및 옥탄디오일 클로라이드와 같은 선형 알칸 디오일 클로라이드 및 브로마이드(언급한 예의 브로마이드는 클로라이드의 기재에 함축되어 있다); 디에틸 말로닐 클로라이드 및 3-메틸아디필 클로라이드와 같은 분지화된 알칸디오일 클로라이드 및 브로마이드; 디글리콜릴 클로라이드와 같은 알콕시 알칸디오일 클로라이드 및 브로마이드; 1,6-디카복시사이클로헥산 이산 클로라이드 및 1,5-디카복시사이클로펜탄 이산 클로라이드와 같은 사이클로알칸디오일 클로라이드 및 브로마이드가 있다.

다환식 화합물은 또한 수소가 산 불안정성 잔기로 치환되는 카복실산 치환체를 갖는다. 위에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 방법에서, 위에서 언급한 용해 억제제는 단독으로 사용되거나 단일 용합 환 다환식 잔기를 갖는 제2 용해 억제제와 함께 사용된다.

본 발명의 하나의 양태에 있어서, 축합 반응 생성물은 도 1에 나타난 구조를 갖는다. 도 1에 나타난 바와 같이, 콜레이트계 올리고머는 쇠의 양쪽 말단에서 5원 환에 펜던트된 치환체 그룹을 갖는다. 이들 치환체 그룹은 카복실 잔기에 있는 수소원자가 산 불안정성 그룹 X에 의해 치환되는 카복실산 그룹이다. M은 0 내지 약 50이다. 이러한 양태에 있어서, 6원 환에 있는 또 다른 하이드록실 치환체가 고려된다. 축합반응의 특성상, M은 분자마다 다를 것이다. M은 평균적으로 약 5 내지 약 20인 것으로 고려된다.

도 1에서 다환식 잔기에 함께 결합되어 있는 디카복실산은 탄소수가 12 이하인 R 그룹을 함유한다. R은 선형, 분지화 또는 환식 알킬렌 또는 알킬렌 에테르이다. R은 위에서 언급한 바와 같이 알킬렌 그룹 또는 알킬렌 에테르 그룹인 경우가 유리하다. R의 탄소수가 약 8 내지 약 12인 경우, 다환식 잔기가 2개 이상의 OH 치환체 그룹을 갖는 것이 유리하다.

도 1에 나타난 용합 환 다환식 잔기는 1개 이상의 6원 환에 1개 이상의 하이드록실 치환체를 갖는다. 각각의 하이드록실 치환체가 잠재적인 축합 반응 부위이기 때문에, 1개 이상의 하이드록실 치환체를 갖는 다환식 화합물로부터 형성된 올리고머는 도 1에 나타난 선형 구조에 반대되는 분지화 구조를 가질 것이다. 다환식 잔기가 추가로 치환되는 것도 고려된다. 수성 염기 속에서의 용해도가 보다 클 필요가 있는 경우, 다환식 잔기는 1개 이상의 하이드록실 치환체를 가질 것이다. 다

환식 잔기가, 수소원자가 산 불안정성 그룹에 의해 치환된 카복실산 치환체로 추가로 치환되는 것이 고려된다. 하나의 양태에 있어서, 카복실산 치환체는 도 1에서 반복 구조 M의 5원 환에 존재한다. 이러한 카복실산 치환체가 분지화 또는 선형 알킬렌 그룹 스페이서를 함유하는 경우, 스페이서의 탄소수는 약 1 내지 6이다.

용해 억제제가 콜레이트계 다환식 화합물과 이관능성 카복실산 또는 이관능성 카복실산 할라이드와의 축합 반응 생성물(콜레이트계 올리고머)인 경우, 다른 물질은 5원 환에 위에서 언급한 카복실산 치환체를 갖는 콜레이트 또는 데옥시콜레이트와 같은 콜레이트 단량체이다. 카복실산 그룹의 수성 염기 용해도가 위에서 언급한 바와 같이 산 불안정성 치환체에 의해 마스킹되는 경우가 유리하다. 용해 억제제가 콜레이트계 단량체와 콜레이트계 올리고머와의 배합물인 양태에 있어서, 용액 억제제가 콜레이트계 올리고머 약 90중량% 내지 약 10중량%와 콜레이트 단량체 약 10중량% 내지 약 90중량%를 포함하는 경우가 유리하다.

하나의 양태에 있어서, 내식막 재료는 염기 수용액에 비교적 가용성인 중합체, 용해 억제제 및 PAG를 배합하여 형성시킨다. 또 다른 양태에 있어서, 내식막 재료는 염기 수용액에 비교적 불용성인 중합체를 용해 억제제 및 PAG와 배합하여 형성시킨다. 모든 양태에 있어서, PAG는 내식막을 조사하는 경우에 광산을 발생시킨다. 이렇게 발생된 광산은 통상적으로 열을 적용(노출 후 베이킹이라고 함)시켜 발생된 광산과 함께 화학적 변화를 촉진시켜 조사된 내식막의 수성 염기 용해도를 증가시킨다. 위에서 언급한 용해 억제제를 함유하는 내식막 재료는, 이들을 디바이스 제조방법에 사용하기에 유리하도록 하는, 우수한 접착성과 우수한 콘트라스트와 같은 특성을 갖는다.

본 발명의 방법에 있어서, 에너지 감응성 재료를 파장이 약 190nm 내지 약 300nm인 방사선에 선택적으로 노출시켜 에너지 감응성 재료에 목적하는 패턴의 이미지를 형성시킨다. 그 다음, 패턴을 현상시키고 후속 가공에 사용한다. 본 명세서에 언급된 용해 억제제는 193nm의 방사선을 상당히 흡수하지는 않기 때문에, 용해 억제제는 노출 방사선의 파장이 약 193nm인 석판 인쇄법에 사용하는 경우 특히 유리하다.

결과적으로, 용해 억제제와 함께 사용하기 위해 선택된 중합체는 노출 방사선의 파장이 약 190nm 내지 약 300nm인 디바이스 제조용 석판 인쇄법에 적합한 것이 유리하다. 본 발명의 방법에 사용하기 위해 고려되는 중합체에는 염기 수용액에 가용성인 아크릴레이트계 수지가 있다. 이러한 아크릴레이트계 수지의 예는 본원에서 참조로 인용하고 있는 문헌[참조: Allen, R.D., et al., Photopolymer Science and Technology, Vol. 8, p. 623 (1995)]에 기재되어 있다. 적합한 중합체의 또 다른 예에는 1997년 2월 21일에 출원된 미국 특허원에 기재되어 있는 포화 지환족 잔기를 갖는 중합체가 있다.

하나의 예시적인 양태에 있어서, 중합체는 중합체 주쇄에 혼입되어 있거나 포화 탄화수소 결합을 통해 중합체 주쇄에 결합되어 있는 지환족 잔기를 함유한다. 지환족 잔기를 갖는 중합체는 디바이스 제조방법에 유용한 플라즈마 에칭에 대해 유리한 내성을 갖기 때문에 지환족 잔기가 유리하다. 적합한 중합체의 예에는 노르보르넨, 말레산 무수물 및 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 삼원공중합체가 있다.

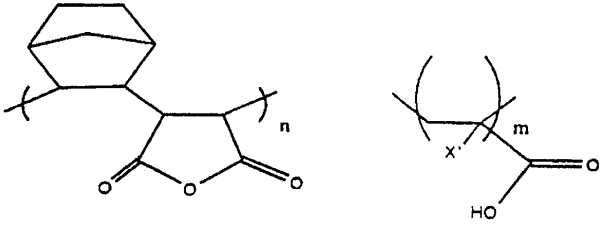
이러한 양태에 있어서, 중합체는 지환족 잔기 함유 단량체(이후 지환족 단량체라고 한다)와 2개 이상의 다른 단량체와의 공중합체이다. 단량체에서 지환족 잔기는 1개 이상의 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 1개 이상의 탄화수소 환이다. 단량체의 에틸렌 관능기는 탄화수소 환에 함유되어 있거나 펜던트되어 있다. 지환족 단량체는 치환되거나 치환되지 않는다. 적합한 치환체 그룹의 예에는 알킬 그룹, 카보닐 그룹, 카복실레이트 그룹, 하이드록실 그룹 및 니트릴 그룹이 있다. 이들 그룹은 예를 통해서만 제공된다. 노출 방사선의 파장에서 방사선을 흡수하지 않는 치환체 그룹이 적합한 것으로 고려된다. 적합한 지환족 단량체의 예는 노르보르넨 및 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔과 같은 사이클로올레핀과 1,5-사이클로옥타디엔 및 1,5-디메틸-1,5-사이클로옥타디엔과 같은 사이클로디올레핀이다.

제2 단량체는 유리 라디칼 중합을 통해 지환족 단량체와 공중합하는 것이다. 제2 단량체는, 지환족 잔기를 중합체 주쇄에 혼입하는 방법으로 제1 단량체와 유리 라디칼 중합반응시키는 것이 유리하다. 적합한 단량체의 예에는 말레이미드 단량체 및 말레산 무수물 단량체가 있다. 노출 방사선의 파장이 193nm인 본 발명의 양태에 있어서, 생성된 중합체가 노출 방사선의 파장에서 흡수가 너무 많은 에틸렌계 불포화 관능기 또는 다른 작용기를 석판 인쇄적으로 적은 양 함유하도록 하는 단량체를 선택하는 것이 유리하다. 본 명세서에서 "석판 인쇄적으로 적은 양"이라는 것은 석판 인쇄 결과에 악영향을 미치지 않는 양을 의미한다. 말레산 무수물은, 노출 파장이 193nm인 석판 인쇄법에 유용한 중합체를 제공하는, 지환족 잔기와 공중합 반응에 적합한 단량체의 예이다.

본질적으로 수성 염기에 가용성인 중합체가 바람직한 경우, 위에서 언급한 단량체를 아크릴산 또는 메타크릴산과 같은 제3 단량체와 중합시킨다. 제3 단량체는 디바이스 제조용 석판 인쇄법에서 내식막 재료의 성능을 추가로 향상시키기 위해 선택된다. 이러한 견지에서, 수성 염기 용해도, 기관 접착력, 열안정성 및 노출 방사선의 파장에서의 다른 단량체의 흡광도와 같은 인자가 중합체를 선택하는 데 있어서 고려된다. 생성된 중합체의 유리전이온도와 같은 다른 인자도 추가의 단량체

를 선택하는데 있어서 고려된다. 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 중합체를 형성시키는 단량체를 고려하는 데 있어서 각종 인자들은 당해 분야의 숙련인들이 평가할 것이다. 적합한 추가의 단량체는 제1 단량체와 제2 단량체와의 유리 라디칼 중합 반응을 방해하지 않는다. 특히, 생성된 중합체가 이들 기타 단량체를 약 5몰% 내지 약 50몰%로 함유하도록 기타 단량체가 선택된다. 바람직하게는, 생성된 중합체는 이들 단량체를 약 5몰% 내지 약 45몰%로 함유한다.

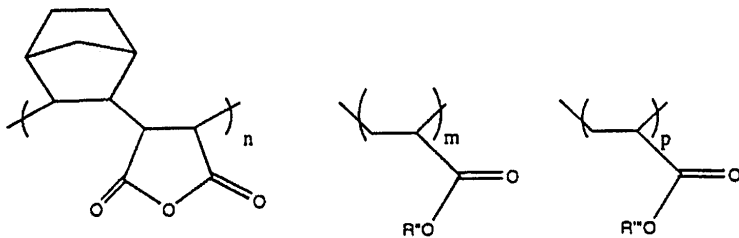
본질적으로 수성 염기에 가용성인 적합한 중합체의 한 예는 노르보르넨 단량체, 말레산 무수물 단량체 및 아크릴산 또는 메타크릴산 단량체의 중합반응 생성물이다. 위에서 언급한 중합체의 한 예는 화학식



의 구조(여기서, n은 약 0.95 내지 약 0.5이고, m은 약 0.05 내지 약 0.5이며, n+m은 1이고, X'는 수소 또는 메틸이다)를 갖는다. n이 약 0.95 내지 약 0.75이고 m이 약 0.05 내지 약 0.25인 양태가 유리하다. n이 0.85 내지 약 0.8이고 m이 약 0.15 내지 약 0.2인 경우가 유리하다.

내식막 재료는 3개 이상의 단량체들의 중합반응 생성물일 수 있는 것으로 고려된다. 3개 이상의 단량체를 사용하는 경우, 제4 단량체, 제5 단량체 등은 추가의 단량체를 선택하기 위해 위에서 설명한 기준을 사용하여 선택한다. 한 예로서, 중합체는 지환족 잔기, 말레산 무수물, 아크릴산 또는 메타크릴산 및 치환되거나 치환되지 않은 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 4개 단량체의 중합반응 생성물이다. 이러한 양태의 중합체에는 2개의 추가의 단량체가 존재할지라도, 중합체는 이들 추가의 단량체를 총 약 4몰% 내지 약 50몰%로 함유한다.

본질적으로 불용성 공중합체의 한 예는 노르보르넨 단량체, 말레산 무수물 단량체 및 2개의 아크릴레이트 단량체의 중합반응 생성물이다. 생성된 중합체는 화학식



의 구조(여기서, n은 약 0.95 내지 약 0.5이고, m+p는 약 0.05 내지 약 0.5이며, n+m+p는 1이고, R', R'' 또는 둘 다는 불용성을 갖는 중합체를 제공하는 치환체 그룹으로서, 위의 중합체가 수성 염기에 본질적으로 불용성하도록 한다)를 갖는다. R'와 R'' 중의 하나가 목적하는 불용성을 갖는 중합체를 제공하는 치환체인 경우, 이들 중 나머지 하나는 수소일 수 있다. R'가 중합체를 염기 수용액에 불용성하도록 하는 치환체인 경우, R'는 산 불안정성 그룹이다. R''가 중합체를 염기 수용액에 불용성하도록 하는 치환체인 경우, R''는 산 불용성 그룹이다. R'와 R'' 중의 하나가 산 불용성 그룹이고 나머지 하나가 수소인 양태에 있어서, 중합체가 염기 수용액에서 필요한 정도의 불용성을 갖고 노출된 내식막 재료와 노출되지 않은 내식막 재료 사이에서 필요한 정도의 용해도 차를 갖도록 중합체의 m과 p의 상대량을 선택한다.

위에서 언급한 바와 같이, PAG는 내식막 재료를 방사선에 노출시키는 경우 산(이후 "광산"이라고 한다)을 발생시킨다. 이러한 양태에 있어서, 내식막 재료는 위에서 언급한 삼원공중합체와 함께 PAG를 (중합체와 용해 억제제의 중량을 기준으로 하여) 약 0.5중량% 내지 약 20중량%로 함유한다. PAG 함량이 배합된 용해 억제제/중합체의 약 15중량%를 초과하는 경우, 내식막 재료의 광학 밀도는 너무 높고, 언급한 농도를 초과하여 PAG가 존재하는 경우 현상을 방해할 수 있다.

노출 방사선의 파장이 약 193nm인 석판 인쇄법에 내식막 재료를 사용하는 경우, PAG의 양은 PAG의 조성에 좌우된다. PAG가 방향족 잔기를 함유하는 경우, 내식막 재료에 존재하는 PAG의 양은 약 0.5 내지 약 4중량%인 것이 유리한데, 이

는 이들 잔기에 존재하는 방향족 불포화 결합이 이 과정에서 방사선을 흡수하기 때문이다. 상이한 파장의 방사선을 사용하거나 노출 방사선을 석판 인쇄적으로 상당량 흡수하지 않는 PAG를 사용하는 다른 양태에 있어서, 약 1중량% 내지 약 20중량%의 보다 많은 PAG가 내식막 재료에 혼입된다.

광산은 통상적으로 노출후 베이킹 동안 용해 억제제(및 산 불안정성 그룹이중합체에 존재하는 경우에는 중합체)로부터 산 불안정성 그룹을 분해시킨다. 중합 체로부터 이들 그룹을 분해시킴으로써 노출된 내식막 재료는 노출되지 않은 내식막 재료보다 염기 수용액에서 보다 가용성으로 된다. 그 다음, 수성 염기 현상 용액을 사용하여 노출된 내식막 재료를 용해시키고 제거한다. 그 다음, 노출되지 않은 내식막 재료를 하부 기판의 후속 공정용 패턴화된 마스크로서 사용하고, 통상적으로는 기판으로의 패턴 전사용으로 사용한다.

위에서 언급한 양태에 있어서, 내식막 조성물의 염기 수용액에서의 용해도는 내식막 재료가 방사선에 노출되는 경우에 변한다. 본 발명의 내식막 재료는 포지티브형 내식막이기 때문에, 노출된 내식막의 수성 염기 용해도는 방사선에 노출되지 않은 내식막의 수성 염기 용해도보다 크다. 조사하기 전의 내식막의 용해 속도 대 조사한 후의 내식막의 용해 속도의 비를 1:n으로 나타내는 경우, n은 2 미만이어서는 안된다. n의 값이 2 미만인 상대 용해도 비에서는 통상적으로 낮은 콘트라스트와 불량한 품질의 이미지를 나타낸다.

노출 방사선의 파장 범위에서 적합한 광학 밀도는 내식막의 품질을 상당히 향상시킨다. 광학 밀도가 너무 낮으면, 노출 방사선의 흡광도가 불충분하고 노출시간이 불필요하게 길게 된다. 광학 밀도가 너무 높으면, 이의 주위/내식막 필름 계면으로부터 가장 먼 중합체 영역에 충분한 양의 광을 투과시키지 않는다. 일반적으로, 약 30% 이상의 노출 방사선이 당해 노출 파장에서 기판에 도달하도록 하기위해, 바람직하게는 0.6 미만의 광학 밀도를 사용하는 것이 바람직하다.

광학 밀도는 중합체와 PAG의 쌍방에 있어서 흡수 종의 농도에 좌우된다. 따라서, 내식막 재료 피복물의 적합한 두께가 선택되면, 목적하는 광학 밀도를 제공하도록 내식막 조성을 조정한다. 필름 연속성과 관련하여 위에서 논의한 두께에 대해서, 목적하는 광학 밀도를 유지하는 경우에 유용한 결과가 수득된다.

본 발명의 방법에 있어서, 일반적으로 위에서 언급한 내식막 재료, 통상적으로 규소 웨이퍼인 기판의 표면에 필름으로 형성시킨다. 규소 웨이퍼는 통상적으로 그 표면 위에 형성된 다른 재료의 층을 갖는다. 표면 위에 형성된 다른 재료의 층이 존재하든 존재하지 않든간에 이들 웨이퍼는 이후 본 명세서에서는 기판이라고 한다.

필름의 두께는 내식막의 흡광도, 필름의 품질 및 이미지 해상도에 대한 두께의 효과와 같은 각종 인자에 좌우된다. 통상적으로, 내식막 필름의 두께는 약 0.2 μ m 내지 약 2 μ m의 범위 내에 있다.

피복한 후, 내식막을 예비베이킹하여 잔류하는 용매를 제거하는 것이 바람직하다. 예비 노출 베이킹 온도의 범위는 약 0.5 내지 약 60분의 시간에서 70 내지 160 $^{\circ}$ C인 것이 바람직하다. 그 다음, 내식막 재료를 파장이 약 190nm 내지 약 300nm인 자외선과 같은 에너지에 노출시킨다. 193nm의 광에 대해 5 내지 250mJ/cm²의 범위 내의 선량이 통상적으로 적합한 것으로 간주된다. 통상적인 노출 방법을 사용하여 내식막 재료에 윤곽을 그린다. 적합한 노출 용량의 선택은 사용되는 특정 내식막 재료 뿐만 아니라 다른 공정 변수에 좌우되는 것을 당해 분야의 숙련인들은 인지한다.

그 다음, 노출된 재료를 노출 후 베이킹하는 것이 바람직하다. 이러한 노출 후 베이킹은 특정 양태에 따라 좌우되지만, 비교적 불용성인 용해 억제제 및, 적용가능하다면, 중합체와 광산과의 반응을 향상시킨다. 일반적으로, 약 20초 내지 약 30분의 후베이킹 시간 동안 약 70 $^{\circ}$ C 내지 약 160 $^{\circ}$ C의 후 베이킹 온도가 효과적이다. 핫 플레이트[제조원: 브루어 사이언시즈(Brewer Sciences)]과 같은 가열 수단이 유용한 것으로 간주된다.

노출된 이미지를 현상하는 데 적합한 용매는 물/테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 물/NaOH 또는 저급 알킬 알콜(예: 이소프로판올, 에탄올, 메탄올 및 이들의 혼합물)을 갖는 염기/물과 같은 재료이다. 일반적으로, 20초 내지 5분 동안 현상액에 침지시킴으로써 목적하는 상이 현상된다.

현상시킨 후, 내식막의 패턴을 당해 기술 분야의 숙련인들에게 공지되어 있는 통상적인 에칭 방법을 사용하여 하부의 기판으로 전사시킨다.

다음 실시예는 본 발명의 대표적인 양태를 추가로 설명하기 위해서 제공한다. 실시예는 첨부된 특허청구의 범위의 정신 및 범주 내에 있음을 제외하고는 본발명을 제한하려는 것은 아니다.

실시에 1

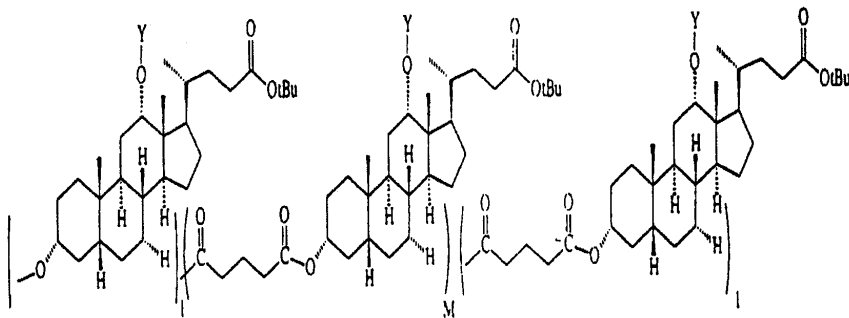
노르보르넨, 말레산 무수물 및 아크릴산의 삼원공중합체를 다음 방법에 따라 합성한다. 노르보르넨(40.34g; 428mmol)을, 2개의 PTFE-마개가 있는 주입 밸브와 고효율 교반 바가 구비되어 있는 500mL 무수 쉬렌크 플라스크에 진공 이송시킨다. 신선하게 승화된 말레산 무수물(34.63g; 353mmol), 증류된 아크릴산(5.14mL; 75mmol), AIBN(0.703g; 1몰%) 및 THF (100mL)를 포지티브 아르곤 압력하에 가한다. 혼합물을 3회의 동결-펌프-융해 사이클로 탈기시키고, 밀봉하여 65°C에서 24시간 동안 오일 욕에 침지시킨다. 냉각시, 혼합물을 5용량의 디에틸 에테르 속에서 침전시키고, 여과하여 중합체를 수집한다. 이러한 공정을 2회 이상 반복한다. 중합체를 최종적으로 여과 수집하여 50°C에서 진공하에 건조시킨다.

실시에 2

노르보르넨, 말레산 무수물, 3급-부틸 아크릴레이트 및 아크릴산의 사원공중합체를 다음 방법에 따라 합성한다. 노르보르넨(16.41g; 174mmol)을, 2개의 PTFE-마개가 있는 주입 밸브와 고효율 교반 바가 구비되어 있는 500mL 무수 쉬렌크 플라스크에 진공 이송시킨다. 신선하게 승화된 말레산 무수물(17.09g, 174mmol), 증류된 3급-부틸 아크릴레이트(4.46g; 34.8mmol), 증류된 아크릴산(2.51g; 34.8mmol), AIBN(0.286g; 1몰%) 및 THF(40mL)를 포지티브 아르곤 압력하에 가한다. 혼합물을 3회의 동결-펌프-융해 사이클로 탈기시키고, 밀봉하여 65°C에서 18시간 동안 오일 욕에 침지시킨다. 냉각시, 혼합물을 5용량의 디에틸 에테르 속에서 침전시키고, 여과하여 중합체를 수집한다. 이러한 공정을 3회 이상 반복한다. 중합체를 최종적으로 여과 수집하여 50°C에서 진공하에 건조시킨다.

실시에 3

오븐 건조되고 아르곤 퍼징된 쉬렌크 튜브에 3급-부틸데옥시콜레이트(2g; 4.457mmol)(이미 진공하에 60°C에서 밤새 건조됨), N-메틸모르폴린(1.1mL; 10mmol)(CaH₂로부터 증류됨) 및 메틸렌 클로라이드(8mL)를 충전시킨 다음, 생성된 혼합물을 0°C로 냉각시키고, 증류된 글루타릴 디클로라이드(0.552mL; 4.324mmol; 97몰%)를 기체 주입 주사기를 사용하여 서서히 가함으로써 3급-부틸데옥시콜레이트와 글루타레이트의 올리고머를 합성한다. 첨가가 완료되면, 염의 침전이 개시된다. 생성된 슬러리를 교반하고, 30분에 걸쳐 실온으로 가온한 다음, 30분 동안 40°C로 가온한다. 혼합물을 메틸렌 클로라이드(40mL)와 물(40mL)을 함유하는 분리 깔때기에 부어 넣는다. 유기 층을 묽은 수성 암모늄 아세테이트로 4회 세척하고, 농축시켜 고체를 수득하고, 이를 디옥산으로부터 동결 건조시켜 분말을 수득한다. 분말을 물(100mL)에 분산시켜 1시간 동안 교반한다. 분말을 여과하여 재수집하고, 진공 중에서 건조시킨다. 수율은 1.5g(64%)이다. 이러한 과정을 테트라하이드로푸란(THF)을 사용하여 반복하는 경우, 수율은 1.75g(74%)이다. 생성된 올리고머는 화학식

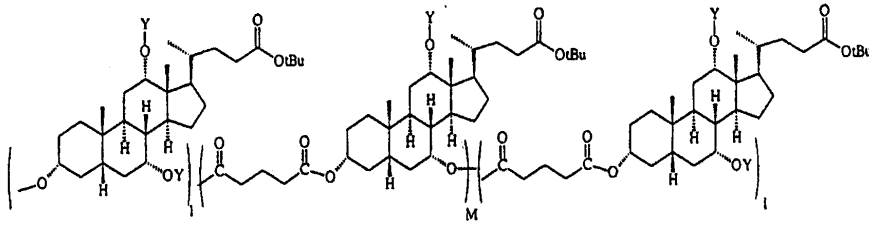


의 구조를 갖는, 3급-부틸데옥시콜레이트에 의해 말단 캡핑된 올리고(3급-부틸데옥시콜레이트-코-글루타레이트)(여기서, tBu는 3급-부틸 치환체이고, Y는 수소이거나 아래 첨자 M 또는 1을 갖는 괄호로 한정된 구조에서 또 다른 단위이다)이다. 분자당 단위 M의 수는 약 5 내지 약 20이다. 위에서 언급한 바와 같이, 축합반응은 다환식 화합물의 OH 치환체에서 일어날 수 있다. 따라서, 위의 화학식은 반응 생성물의 설명을 보조하기 위해서 제공하는 것이고, 수득되는 생성물의 실제 구조를 묘사하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시에 4

오븐 건조되고 아르곤 퍼징된 쉬렌크 튜브에 3급-부틸데옥시콜레이트(2g; 4.457mmol)(이미 60°C에서 진공하에 밤새 건조됨), N-메틸모르폴린(3.26g; 32.2mmol)(CaH₂로부터 증류됨) 및 THF(35mL)로 충전시킨 다음, 혼합물을 0°C로 냉각시키고, 증류된 글루타릴 디클로라이드(1.232mL; 9.654mmol; 1.632g)를 기체 주입 주사기를 사용하여 서서히 가하여 3

급-부틸테옥시콜레이트와 글루타레이트의 올리고머를 합성한다. 튜브를 밀봉하고 60°C로 밤새 가열한다. 반응 용액을 메탄올(20%)로 희석시키고, 아세트산을 함유하는 물(500mL)에 침전시켜 N-메틸모르폴린을 중화시킨다. 희석/침전을 2회 반복한다. 중합체를 여과하여 재수집하고, 증류수로 세척한 다음, 60°C 진공 중에서 건조시킨다. 수율은 4g(74%)이다. 생성된 올리고머는 화학식



의 구조를 갖는, 3급-부틸콜레이트에 의해 말단 캡핑된 올리고(3급-부틸콜레이트-코-글루타레이트)(여기서, tBu는 3급-부틸 치환체이고, Y는 수소이거나 아래 첨자가 M 또는 1인 괄호로 한정된 구조에서 또 다른 단위이다)이다. 분자당 M 단위의 수는 약 5 내지 약 20이다. 위에서 언급한 바와 같이, 축합반응은 다환식 화합물의 임의의 OH 치환체에서 일어날 수 있다. 따라서, 콜레이트(3개의 하이드록실 치환체를 가짐)의 축합 반응 생성물은 분지화된 구조를 가지기 쉽다. 위의 화학식은 반응 생성물을 설명하는 것을 보조하기 위해서 제공하는 것이고, 수득되는 생성물의 실제 구조를 묘사하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시에 5

트리페닐설포늄 트리플레이트(TPST) 또는 디페닐요오도늄 노나플레이트(DPIN)(둘 다 PAG이다), 내식막 중합체 및 용해 억제제를 스피닝 용매(spinning solvent)와 배합하여 내식막 재료를 제조한다. 내식막 재료는 스피닝 용매 중에 약 25중량%의 고체(예: 중합체, 용해 억제제 및 PAG)를 함유한다. 제조된 배합물 속의 PAG의 양은 고체(즉 PAG, 중합체 및 용해 억제제)의 1.5중량%이다. 용해 억제제의 양은 고체의 약 35중량%이다. 고체의 나머지 부분은 내식막 중합체이다. 2개의 중합체가 본 실시예에서 사용된다. 제1 중합체는 노르보르넨, 말레산 무수물 및 아크릴산의 삼원공중합체(NB-alt-MA-co-AA)(여기서, 반복 단위의 약 17.5몰%는 아크릴산 반복 단위이고 중합체의 나머지 부분은 거의 등량의 노르보르넨과 말레산 무수물 반복 단위이다)이다. 제2 중합체는 4개의 단량체 단위, 즉 노르보르넨, 말레산 무수물, 아크릴산 및 3급-부틸 아크릴레이트의 중합체이다. 제2 중합체에서, 중합체를 구성하는 단위의 약 17.5몰%는 아크릴산 단위이고, 중합체를 구성하는 단위의 약 40몰%는 3급-부틸 아크릴레이트 단위이며, 중합체의 나머지 부분은 거의 등량의 노르보르넨과 말레산 무수물 반복 단위이다(NB-alt-MA-co-TBA-co-AA). 중합체는 위의 실시예에서 언급한 방법을 사용하여 제조한다.

중합체와 PAG를 위의 실시예에서 언급한 다양한 양의 용해 억제제와 단독으로 또는 단량체의 용해 억제제(3급-부틸 테옥시콜레이트)와 함께 배합한다. 내식막 재료 속의 용해 억제제의 총량은 고체의 35중량%이다. 배합물과 248nm 노출로부터 이들 배합물의 제거 선량(clearing dose) 및 콘트라스트 계수를 다음 표 1에 요약한다.

[표 1]

중합체	용해 억제제 (중량%)	PAG (중량%)	제거 선량 (mJ/cm ²)	콘트라스트 계수
NB-alt-MA-co-AA	실시예 4(35%)	DPIN(2%)	30	4
NB-alt-MA-co-AA	실시예 4(17.5%) 및 3급-부틸 데옥시콜레이트 (17.5%)	DPIN(2%)	30	5
NB-alt-MA-co-TBA-co-AA	실시예 3(25%)	TPST(1.5%)	10	>10
NB-alt-MA-co-TBA-co-AA	실시예 4(17.5%) 및 3급-부틸 데옥시콜레이트 (17.5%)	DPIN(2%)	27	8

삼원공중합체를 사이클로헥산온 스피닝 용매와 배합하고, 사원공중합체를 PGMEA 스피닝 용매와 배합한다. 용액은 고체가 약 25중량%이다. 캐스팅하기 전에, 내식막을 PTFE 여과 막(0.2 또는 0.45mm)을 통과시킨다. 120℃의 온도에서 60초 동안 2000rpm의 속도로 웨이퍼를 스핀 피복함으로써 HMDS-하도된 규소 웨이퍼에 필름을 형성시킨다. 필름을 파장이 193nm이고 선량이 1 내지 50mJ/cm²인 방사선에 노출시킨다. 사용되는 노출 장치는 ISI 0.6 NA(개구수) 소상면(小像面) 반사굴절 노출 시스템(small field catadioptric exposure system)이다. 이 장치는 이미지를 10분의 1로 축소시키는 광학계와 함께 사용되고 부분 간섭성(coherence)이 0.8이다. 필름을 150℃에서 160초 동안 베이킹한다.

실시예 6

NB-alt-MA-co-TBA-co-AA와, 3급-부틸 데옥시콜레이트와 실시예 4의 올리고머성 용해 억제제를 등량 배합한 용해 억제제를 배합하여 내식막 배합물을 제조한다. 이들 배합물 속의 PAG 성분은 비스(3급-부틸페닐)요오도늄 노나플루오로부탄설포네이트이다. 중합체는 교호하는 노르보르넨과 말레산 무수물 32.5몰%, 3급-부틸 아크릴레이트 45몰% 및 아크릴산 22.5몰%이다.

2개의 내식막 배합물을 제조하는 데, 이들 중 1개는 중합체 63중량%, 용해 억제제 35중량% 및 PAG 2중량%를 함유한다 (모든 중량%는 고체, 즉 용해 억제제, 중합체 및 PAG의 중량% 기준이다). 또 다른 배합물은 중합체 62.7중량%, 용해 억제제 34.9중량%, PAG 2중량% 및 아민 첨가제[비스(4-3급-부틸페닐)요오도늄 사이클로 메이트] 0.4중량%(고체의 중량%기준)를 함유한다.

아민 첨가제는 본원에서 참조로 인용하고 있는 문헌[참조: Crivello, J. V., J. Polym. Sci., Vol. 56, p. 383 (1976)]에 기술되어 있는 바와 같이 합성된 비스(4-3급-부틸페닐)요오도늄 클로라이드(2.144g; 5mmol)를 메틸렌 클로라이드 (100mL)에 용해시킨 다음, 혼합물을 분리 깔때기 속에서 물(30mL)에 용해된 나트륨 사이클 라메이트(1.5g; 1mmol) 용액으로 세척한다. 추출한 후, 메틸렌 클로라이드 층을 물(30mL)로 3회 세척한다. 메틸렌 클로라이드를 제거하고, 잔류물을 에틸 아세테이트와 에테르와의 혼합물로 재결정화한다.

이 내식막 배합물을 스피닝 용매(PGMEA)와 배합한다. 생성된 용액은 용매 중 고체가 13.7중량%이다.

상기 용액을 사용하여 규소 웨이퍼에 필름을 형성시킨다. 웨이퍼에 이 용액을 약 3000 내지 3900rpm의 속도로 스핀 피복한다. 피복된 웨이퍼를 150℃에서 약 1분 동안 베이킹한다. 공칭 필름 두께는 약 0.36μ m 내지 약 0.4μ m이다. 나노스펙 AFT 두께 게이지(굴절을 1.5로 고정)를 사용하여 필름 두께를 측정한다. 2개의 필름을 각각의 배합물을 사용하여 형성시킨다.

내식막 필름을 XLS 248nm 석판 인쇄 장치를 사용하여 방사선에 노출시킨다. 장치는 KrF 엑시머 레이저 방사선 공급원과 0.53 NA 렌즈를 갖는다. 공칭 폭이 0.27μ m인 선과 공간의 교호하는 패턴을 필름에 도입한다.

노출시킨 후, 필름을 150℃에서 1분 동안 베이킹한다. 각각의 배합물의 1개의 필름을 노출시킨 직후(지연시간 0) 현상시키고, 각각의 배합물의 1개의 필름을 노출시킨지 4시간 후(지연시간 4시간) 현상시킨다.

테트라메틸 수산화암모늄(0.262N; OPD-4262)으로 10초 퍼들 현상을 사용하여 웨이퍼를 현상시킨다. 현상된 형상(feature)의 선폭을 히타치 S-600 CD-SEM을 사용하여 측정하고, 단면 프로파일을 JOEL 6400 F SEM을 사용하여 수득한다. 아민 첨가제 함유 필름은 아민 첨가제 비함유 필름보다 상당히 적은 선 세션화(lineslimming)를 나타내는 특색이 있다. 이러한 결과를 다음 표 2에 요약한다.

[표 2]

내식막 배합물	시간 지연 없는 경우의 형상 크기(μm)(해상도 선량)	4시간 지연한 경우의 형상 크기(μm)(해상도 선량)
아민 첨가제 함유	0.263(52mJ/cm ²)	0.266(52mJ/cm ²)
아민 첨가제 비함유	0.17(50mJ/cm ²)	해상되지 않음

방사선 패터닝에 사용되는 마스크는 0.25 μm 균일한 선-공간 형상으로 코드화한다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 아민 첨가제 함유 내식막에 현상된 형상의 크기는 허용 한계 내에 있다. 아민 첨가제 비함유 내식막에 현상된 형상의 크기는 과도한 선 세션화를 나타낸다. 4시간 지연 후(즉 노출과 현상 사이의 지연), 아민 첨가제 함유 내식막에 현상된 형상의 크기는 허용 한계 내에 있다. 그러나, 동일하게 4시간 지연 후, 내식막 첨가제 비함유 내식막의 형상은 해상되지 않는다.

발명의 효과

광산 발생제, 중합제 및 용해 억제제를 포함하는 본 발명의 에너지 감응성 내식막 재료를 사용하여 디바이스를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 방법에 유용한 한 부류의 용해 억제제의 화학적 구조를 나타낸다.

도면

도면1

