



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년01월16일
C08G 61/08 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0669038
G03F 7/004 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년01월09일

(21) 출원번호	10-2006-0005339	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2006년01월18일	(43) 공개일자
심사청구일자	2006년01월18일	

(73) 특허권자 금호석유화학 주식회사
 서울특별시 종로구 신문로1가 57번지 금호빌딩

(72) 발명자 박주현
 충청남도 천안시 쌍용2동 월봉일성아파트 506동 1001호

 조승덕
 광주 서구 치평동 금호대우아파트 102동 1901호

 주현상
 충남 아산시 배미동 서진아파트 105동 1404호

 송지영
 충남 천안시 쌍용2동 계룡푸른마을아파트 104동 204호

(74) 대리인 김능균

(56) 선행기술조사문헌
KR1020010088359 A KR1020010102848 A
KR1020050074683 A KR1020060024072 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 백영란

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 락톤기와 2차 히드록실기를 갖는 노보넨 유도체를반복단위로 포함하는 중합체 및 이를 포함하는 화학중폭형레지스트 조성물

(57) 요약

본 발명은 2차 하이드록실기와 락톤기를 갖는 노보넨 유도체를 반복단위로 포함하는 중합체 및 이를 포함하는 화학중폭형 포토레지스트 조성물로서, 본 발명의 중합체를 이용한 화학중폭형 포토레지스트는 우수한 접착성, 보관 안정성, 그리고 높은 드라이 에칭 내성(dry etch resistance)을 가지며, C/H 패턴 및 L/S 패턴에서 모두 우수한 해상도를 나타낼 뿐만 아니라, 우수한 공정 마진(process window)을 가지고 있어 기판의 종류에 관계없이 우수한 패턴 프로파일(pattern profile)을 얻을 수 있다.

대표도

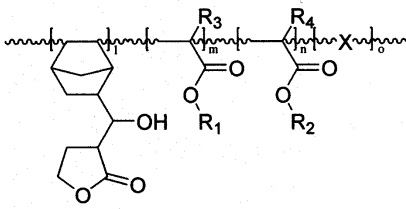
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

다음 화학식 1로 표시되는 중합체.

화학식 1



상기 식에서, R₁과 R₂는 서로 독립적인 것으로서, 각각 수소 원자, 또는 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 에폭시기, 나이트릴기 및 알데하이드기를 포함하거나 포함하지 않은 탄소원자 1 내지 30의 알킬기이고;

R₃는 수소 원자 또는 메틸기이고;

R₄는 메틸기이며;

X는 (메트)아크릴레이트 유도체로서, 상기 화학식 1 중 반복단위 m과 n으로 나타낸 화합물과 동일한 종류의 것이되 동시에 같은 것은 아니며;

l, m, n, o는 각각 주쇄의 반복단위를 나타내는 수로서, l + m + n + o = 1 이고, 0.1 < l / (l + m + n + o) < 0.8, 0.1 < m / (l + m + n + o) < 0.7, 0.1 ≤ n / (l + m + n + o) < 0.7, 0 ≤ o / (l + m + n + o) < 0.5의 값을 만족한다.

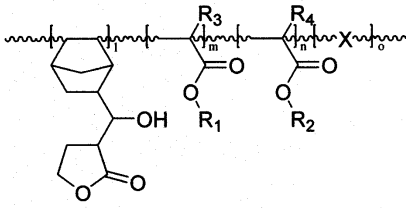
청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 중합체의 반복단위 l은 전체 단량체 중 10중량% 이상으로 포함되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 3.

적어도 1종 이상의 다음 화학식 1로 표시되는 중합체, 산발생제, 첨가제 및 용제를 포함하는 화학증폭형 포토레지스트 조성물.

화학식 1



상기 식에서, R₁과 R₂는 서로 독립적인 것으로서, 각각 수소 원자, 또는 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 에폭시기, 나이트릴기 및 알데하이드기를 포함하거나 포함하지 않은 탄소원자 1 내지 30의 알킬기이고;

R₃는 수소 원자 또는 메틸기이고;

R₄는 메틸기이며;

X는 (메트)아크릴레이트 유도체로서, 상기 화학식 1 중 반복단위 m과 n으로 나타낸 화합물과 동일한 종류의 것이되 동시에 같은 것은 아니며;

l, m, n, o는 각각 주쇄의 반복단위를 나타내는 수로서, l+m+n+o=1 이고, 0.1<l/(l+m+n+o)<0.8, 0.1<m/(l+m+n+o)<0.7, 0.1≤n/(l+m+n+o)<0.7, 0≤o/(l+m+n+o)<0.5의 값을 만족한다.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 상기 산발생체는 다음 화학식 3 및 4로 표시되는 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 것임을 특징으로 하는 화학증폭형 포토레지스트 조성물.

화학식 3 화학식 4



상기 화학식 3과 4에서 R₁과 R₂는 각각 독립적인 것으로서, 알킬기, 알릴기, 퍼플루오로알킬기, 벤질기, 또는 아릴기를 나타내며,

R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적인 것으로서, 수소, 알킬기, 할로젠기, 알콕시기, 아릴기, 사이오펜옥시기(thiophenoxy), 사이오알콕시기(thioalkoxy), 또는 알콕시카르보닐메톡시기 (alkoxycarbonylmethoxy)를 나타내며,

음이온 부분의 A는 OSO₂CF₃, OSO₂C₄F₉, OSO₂C₈F₁₇, N(CF₃)₂, N(C₂F₅)₂, N(C₄F₉)₂, C(CF₃)₃, C(C₂F₅)₃, 및 C(C₄F₉)₃ 중에서 선택된 것이다.

청구항 5.

제 3항 또는 제 4항에 있어서, 상기 산발생체는 상기 화학식 1로 표시되는 중합체 100 중량부에 대해 0.3 내지 10 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 화학증폭형 포토레지스트 조성물.

청구항 6.

제 3항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 중합체는 전체 화학증폭형 포토레지스트 전체 조성물 중 3 내지 20중량% 되도록 포함되는 것을 특징으로 하는 화학증폭형 포토레지스트 조성물.

청구항 7.

제 3항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 중합체에서 반복 단위 1은 전체 단량체 중 10 중량% 이상으로 포함되는 것을 특징으로 하는 화학증폭형 포토레지스트 조성물.

청구항 8.

제 3항의 화학증폭형 포토레지스트 조성물을 자외선(KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저) 조사, X-레이 조사, e-빔 조사(irradiation) 중에서 선택된 것으로 조사하여 패터닝(patterning) 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 포토레지스트의 패터닝(patterning)에 있어서 접착력과 해상력을 강화시킨 중합체 및 이를 함유하는 화학증폭형 포토레지스트 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저 또는 F₂ 엑시머 레이저 등의 원자외선, 싱크로트론 방사선 등의 X-선 및 전자선(e-beam) 등의 하전입자선과 같은 각종 방사선을 사용하여 미세 가공에 유용한 레지스트를 조제하는데 사용할 수 있는 신규 중합체 및 이를 함유하는 화학증폭형 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

최근 반도체 소자의 고집적화에 따라 초LSI 등의 제조에 있어서 0.10 미크론 이하의 초미세 패턴이 요구되고 있으며, 이에 따라 노광 파장도 종래에 사용하던 g선이나 i선 영역에서 더욱 단파장화 되어 원자외선, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저, X 선 및 전자빔을 이용한 리소그래피에 대한 연구가 주목받고 있다. 특히 차세대 0.10 미크론 이하의 패턴을 요구하는 리소그래피에서 가장 주목을 받는 광원은 ArF 엑시머 레이저이다.

이와 같은 포토레지스트 조성물은 산 민감성 관능기를 갖는 성분(이하 "중합체" 라 함)과 방사선 조사에 의해 산을 발생시키는 성분(이하 "산발생제" 라 함) 그리고 용제로 구성되어 있으며, 경우에 따라서는 염기성 첨가제 등을 사용할 수도 있다.

포토레지스트의 주원료로 사용되는 중합체의 경우, 현상액과의 적절한 친화력, 기관과의 접착력, 에칭내성 그리고 우수한 해상력을 가지는 작용기들을 포함하고 있어야 한다.

이와 같은 작용기를 구체적으로 예를 들면 현상액과의 친화력과 기관과의 접착력을 향상시키기 위해서는 히드록시기, 락톤기(Lactone), 카르복실기 등을 들 수 있고, 에칭내성을 향상시키는 작용기로는 노보넨 유도체 및 아다만탄 유도체와 같은 주쇄 내에 산소 원자를 갖지 않는 환상 알킬기를 갖는 유도체 등을 들 수 있다. 그러나 해상도를 향상시키기 위해서는 특별한 작용기보다는 중합체의 구조적인 측면으로 산발생제에 의한 산의 유동성에 더 큰 비중을 갖는다.

최근까지 이와 같은 물성을 만족시키기 위해 많은 발명이 진행되고 있다. 구체적으로는, 아다만탄 아크릴레이트와 시클로락톤 아크릴레이트의 중합체[SPIE (1997, 3049, 519) 또는 USP 6,013,416], 말레익언하이드라이드와 올레핀 중합체[SPIE(1996, 2724, 355)]. 순수올레핀 중합체[SPIE(1997, 3049, 92)]이들의 단량체를 혼용하여 합성한 하이브리드(hybrid) 중합체[SPIE(1997, 3049, 85), USP 6,677,419 B1, KR 출원번호: 2004-2526] 등을 들 수 있다.

그러나, 이들 중합체들에 의한 성능 향상은 되고 있지만 점점 미세 패턴을 필요로 하고 있기 때문에 이에 적절한 해상도를 갖는 새로운 수지와 조성물이 항상 필요한 실정이다.

종래의 아크릴레이트 중합체는 용매에 대한 용해도가 떨어지고 유리전이온도(Tg) 조절이 어려우며, 낮은 에칭 내성과 같은 단점 때문에 레지스트로의 사용이 어렵다. 또한 환상 올레핀과 말레익 언하이드라이드와의 중합체는 말레익 언하이드라이드의 193nm 파장의 빛을 흡수 성질이 높은 특성으로 인한 투과성이 좋지않아 패턴에 수직성 저하 및 해상도 감소로 인하여 관련 업체의 다년간의 노력에도 불구하고 소자 가공에 적용이 어려운 실정이다.

그리고, 올레핀과 아크릴 화합물의 중합체에 있어서도 올레핀의 소수성을 갖는 구조에 따라 광산 발생제에 의한 산의 유동성에 문제가 있어 해상도가 떨어지거나 접착력이 낮은 단점이 있을 수 있다.

또한, 노보넨 단량체를 포함하는 중합체에 대한 연구도 있었지만, 접착력과 해상도가 좋지 않은 단점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 노보넨 유도체, 아크릴레이트 유도체를 포함하는 통상의 화학중폭형 중합체의 구조적인 면으로 접근하여 종래 상기와 같은 문제들을 해결하기 위하여 연구하던 중, 노보넨 유도체를 반복단위로 포함시키면서, 노보넨 유도체의 측쇄의 구조적으로 가교가 어려운 위치에 2차 히드록실기를 도입함으로써 접착력을 증대시키고, 강산의 접근을 용이하게 하였으며, 또한 그 말단에는 강한 친수성을 나타내는 락톤기를 도입함으로써 기관과의 접착력을 도모했고 산 확산의 정도를 높여 화학중폭형 레지스트 조성물 내에 첨가시 현상액과의 친화력, 접착력, 그리고 해상력 등에 있어서 우수한 성능을 나타낼 수 있다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

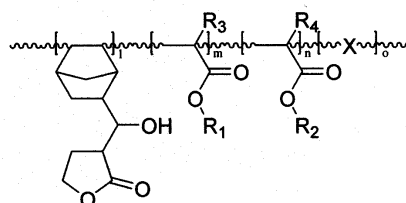
즉, 본 발명에서는 접착력에 주 역할을 하는 락톤기를 노보넨기의 말단에 도입함으로써 극성이 큰 락톤기에 광산발생제에 의하여 생성된 강산의 유동성과 확산을 좋게 함으로써 해상력을 향상시킬 뿐만 아니라 기관과의 접착력을 향상 시키는 장점이 있다. 또한, 1차 또는 2차 히드록실기가 말단에 존재 할 때는 가교의 원인이 되어 결함(defect)을 유발 할 수 있으나, 노보넨과 락톤기의 사이에 상기 2차 히드록실기를 도입함으로써 구조적으로 감추어진 곳에 위치함으로써 가교를 방지하고 접착력의 개선을 가져올 수 있다는 점이 또한 장점으로 들 수 있다.

또한, 순수한 아크릴레이트 유도체만으로 이루어진 중합체의 경우 나선형 구조를 가지고 있는 반면 본 발명의 중합체의 경우 변형된 나선형 구조를 가지고 있음으로 인해 일반 용매에 용해되는 속도가 빠르고 대부분의 용매에 쉽게 용해되는 장점이 있다. 또한 순수 올레핀 중합체의 경우에 포토레지스트에 걸맞는 폴리스티렌 표준환산 중량평균분자량(Mw: 5000~20000)을 갖는 수지를 제조하려면 분자량 조절제를 사용해야 하는 문제가 발생할 수 있으나 본 발명의 경우에는 올레핀이 들어가는 양에 따라 원하는 분자량을 갖는 수지를 제조할 수 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저, X-선 또는 e-Beam 등에 감응하는 화학중폭형 포토레지스트로서, 기관에 대한 의존성이 적고, 본 파장 영역에서 투명성이 우수하며, 감도, 해상도 및 현상성이 우수한 포토레지스트 패턴을 형성하는데 필요한 중합체와 이를 함유하는 레지스트 조성물을 제공하는데 있다.

이러한 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 중합체는 다음 화학식 1로 표시되는 것을 그 특징으로 한다.

화학식 1



상기 식에서 각 치환체의 구체 정의는 이하에서 정의한 바와 같다.

또한, 본 발명의 화학증폭형 포토레지스트 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 중합체, 산발생제, 첨가제 및 용제를 포함하는 것을 그 특징으로 한다.

발명의 구성

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

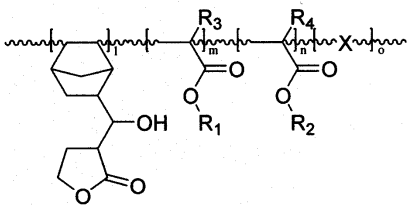
본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 신규한 중합체 및 이를 포함하는 화학증폭형 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

먼저, 본 발명의 신규한 중합체에 대하여 설명하면 다음과 같다.

중합체

본 발명에 사용되는 중합체는 다음 화학식 1로 표시될 수 있는 바, 그 주사슬에는 반복단위 *l*로 표시되며 다음 화학식 2로 표시되는 노보넨 유도체(3-바이시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일-3-히드록시-부티로락톤, 이하, "BHB"라 한다), 반복단위 *m*으로 표시되는 (메트)아크릴레이트 유도체, 반복단위 *n*으로 표시되는 메타크릴레이트 유도체 및 반복단위 *o*로 표시되는 (메트)아크릴레이트 유도체로 구성된 중합체이다.

화학식 1



상기 식에서, R₁과 R₂는 서로 독립적인 것으로서, 수소원자, 또는 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 에폭시기, 나이트릴기, 및 알데하이드기를 포함하거나 포함하지 않은 탄소원자 1 내지 30의 알킬기이고;

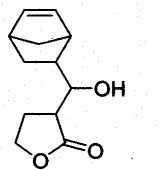
R₃는 수소 원자 또는 메틸기이고;

R₄는 메틸기이며;

X는 (메트)아크릴레이트 유도체로서, 상기 화학식 1 중 *m*과 *n*으로 나타내는 반복단위로 나타낸 화합물과 동일한 종류의 것이되 동시에 같은 것은 아니며;

l, *m*, *n*, *o*는 각각 주쇄의 반복단위를 나타내는 수로서, $l + m + n + o = 1$ 이고, $0.1 < l / (l + m + n + o) < 0.8$, $0.1 < m / (l + m + n + o) < 0.7$, $0.1 \leq n / (l + m + n + o) < 0.7$, $0 \leq o / (l + m + n + o) < 0.5$ 의 값을 만족한다.

화학식 2



이와 같은 중합체의 대표적인 구조와 각각의 특성은 다음과 같으며, 이를 요약하여 다음 도 1에 나타내었다.

도 1에서 보는 바와 같이 상기 화학식 1에서, 반복단위 l 로 표시되는 노보넨 유도체 중의 노보넨 작용기는 변형된 나선형 구조를 갖는 중합체로 유도하는 특성이 있어서 기존의 메타크릴레이트 중합체가 갖는 용매와의 용해도가 좋지 않은 점을 크게 개선시킬 수 있다. 또한, 종래와 같이 반복단위로 아크릴레이트 유도체만으로 공중합시킬 경우에는 분자량을 조절하기가 어렵고 저분자량을 만들기가 용이치 않으나 본 발명과 같은 노보넨 유도체를 반복단위에 포함시킬 경우 아크릴레이트 유도체의 중합정도를 조절하여 저분자량의 중합체 제조가 가능하며, 분자량 조절제의 역할도 수행하여 별도의 분자량 조절제의 첨가가 필요치 않으며, 에칭 내성을 향상시키는 특징이 있다.

또한, 상기 반복단위 노보넨 유도체에 치환된 2차 하이드록시기는 일반적인 경우에는 인접한 중합체의 카르보닐기에 가교를 일으킬 수 있지만 본 발명에서는 노보넨과 락톤기의 사이에 히드록실기가 위치함으로써 비교적 가교를 위한 접근이 용이치 못하기 때문에 가교를 방지하면서 기관과의 접착을 강화시키는 역할을 할 수 있다.

또한, 노보넨 유도체의 말단에 락톤기를 도입함으로써 산발생제에 의하여 생성된 산의 유동성을 더 용이하게 하여 해상도의 향상을 가져올 수 있으며 접착력도 향상되는 잇점이 있다.

본 발명의 중합체는 상기 l 로 표시되는 반복단위를 전체 중합체 중 10중량% 이상으로 포함하는 것이 바람직한 바, 10중량% 미만에서는 해상도의 감소와 유리전이 온도의 상승, 용해도의 저하등의 문제가 있을 수 있기 때문이다.

또한, 화학식 1 중의 반복단위 m (메트)아크릴레이트 유도체를 나타내는 바, 이때 R_1 의 치환체 중의 하나로 포함되는 노보넨 유도체는 에칭에 대한 내성을 증가시키는 작용을 위하여 도입된 것이다.

상기 반복단위 m 으로 표시되는 (메트)아크릴레이트 유도체의 구체적인 예를 들면, 메틸 시클로펜틸 (메트)아크릴레이트, 2-메틸 아다만틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소보닐 (메트)아크릴레이트, 히드록시 아다만탄 (메트)아크릴레이트, 노보넨 카보락톤 (메트)아크릴레이트, 메틸 시클로 헥실 (메트)아크릴레이트, 감마 부티로락톤 (메트)아크릴레이트, 에틸 아다만탄 (메트)아크릴레이트 등이 있다.

또한, 상기 화학식 1 중의 반복단위 n 은 메타크릴레이트 유도체로서, 여기에 서 R_2 의 치환체 중의 하나로 포함되는 락톤기는 기관과의 접착력을 증가시키면서 현상액과의 친화력을 향상시키고 또한 산의 확산 및 유동성을 좋게 한다. 그러나, 이 단량체 역시 많이 사용할 경우에는 에칭내성이 떨어지고 패턴의 수직성이 떨어지는 단점이 있다. 또한, 반복단위 n 으로 표시되는 메타크릴레이트기에서의 메틸기는 아크릴 중합체의 나선형 구조를 변형시켜 산의 유동성을 위한 공간을 가능하게 한다.

상기 반복단위 n 으로 표시되는 메타크릴레이트 유도체의 구체적인 예를 들면, 상기 반복단위 m 으로 표시되는 (메트)아크릴레이트의 예들 중에서 반복단위 m 과 동일하지 않은 (메트)아크릴레이트 등을 예로 들 수 있다.

또한, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 중합체에서의 반복단위 o 로 표시되는 것은 (메트)아크릴레이트 유도체로서, 유리전이 온도의 조절과 LER(line edge roughness)의 개선을 위한 역할을 수행할 수 있다.

상기와 같은 반복단위를 포함하는 본 발명의 신규한 중합체는 그 자체가 알카리 수용액에 대하여 일반적으로는 불용성 내지 난용성이지만, 경우에 따라서는 가용성일 수도 있다. 또한, 본 발명의 중합체는 측쇄 부분에 메틸 아다만탄 옥시, 메틸 시클로헥실 옥시, 메틸 시클로헥실 옥시, t-부틸 옥시, 메톡시 메틸 중에서 선택된 산민감성 (acid labile) 관능기를 포함할 수도 있고, 경우에 따라서 이러한 관능기를 포함하지 않을 수도 있다.

상기 중합체 내의 단량체의 종류 및 함량 변화에 따라 그 용해성은 증가하거나 감소할 수 있다. 일반적으로 소수성기가 증가할수록 알카리 수용액에 대한 용해성은 떨어진다. 이와 같이 단량체의 종류 및 함량을 조절하여 얻어진 중합체를 사용한 레지스트에서 기관 접착성, 기관 무의존성, 감도 및 해상력이 우수한 포토레지스트 조성물을 얻을 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 신규한 중합체는 그 종류가 특별히 한정되지 않고, 블록 중합체, 랜덤 중합체 또는 그래프트 중합체일 수도 있다.

이러한 중합체의 중합 방법은 괴상중합, 용액중합, 현탁중합, 괴상현탁중합, 유화중합 등의 방법으로 시행할 수 있으며, 이때 사용되는 중합용매로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 할로겐화벤젠, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 에스테르류, 에테르류, 락톤류, 케톤류, 아미드류, 알콜류 중에서 1종 이상을 선택하여 사용한다. 본 발명에서는 특별히 라디칼 중합을 통하여

중합하는 것이 바람직한 바, 라디칼 중합을 이용하여 중합시 사용되는 중합개시제로는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일 퍼옥시드(BPO), 라우릴 퍼옥시드, 아조비스이소카프로니트릴, 아조비스이소발레로니트릴, 그리고 t-부틸 히드로 퍼옥시드 등이 있으며, 이는 통상의 라디칼 중합개시제에 사용되는 것으로, 본 발명에서는 특별히 이들에 한정되지 않는다.

상기 화학식 1로 표시되는 중합체의 제조시 중합온도는 촉매의 종류에 따라 적절히 선택하여 사용한다. 중합체의 분자량 분포는 중합 개시제의 사용량과 반응시간을 변경하여 적절히 조절할 수 있다. 중합이 완료된 후 반응 혼합물에 남아있는 미반응 단량체 및 부생성물들은 용매에 의한 침전법으로 제거하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따라 제조된 상기 화학식 1로 표시되는 중합체의 겔퍼미션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(이하, "Mw"라 함)은 통상 2,000~1,000,000 이며, 포토레지스트로서의 감도, 현상성, 도포성, 그리고 내열성 등을 고려하면 3,000~50,000 인 것이 바람직하다. 중합체의 분자량 분포는 1.0~5.0 이고, 바람직하기로는 1.0~3.0 이다.

본 발명은 또한, 상기와 같은 중합체에, 산발생제, 첨가제 및 용제를 포함하는 화학증폭형 포토레지스트 조성물에도 그 특징이 있다.

즉, 본 발명의 화학증폭형 포토레지스트 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 중합체 100중량부에 대하여 산발생제 0.3 내지 10중량부, 첨가제 0.5 내지 10 중량부 및 용제를 포함한다. 이하에서는 본 발명의 레지스트 조성물에 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 중합체를 제외한 나머지 구성 성분들에 대하여 설명한다.

산발생제

본 발명에서 사용되는 산발생제는 요드니움염(iodonium salts), 술포니움염(sulfonium salts), 포스포니움염, 디아조니움염, 피리디니움염, 및 이미드류 중에서 선택된 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하며, 이들 염 중에서도 특별히 다음 화학식 3과 4로 표시되는 술포니움염이 특히 바람직하다.

(화학식 3) (화학식 4)



상기 화학식 3과 4에서, R₁과 R₂는 각각 독립적인 것으로서, 알킬기, 알릴기, 퍼플루오로알킬기, 벤질기, 또는 아릴기를 나타내며, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적인 것으로서, 수소, 알킬기, 할로젠기, 알콕시기, 아릴기, 사이오펜옥시기(thiophenoxy), 사이오알콕시기(thioalkoxy), 또는 알콕시카르보닐메톡시기(alkoxycarbonylmethoxy)를 나타내며, 음이온 부분의 A는 OSO₂CF₃, OSO₂C₄F₉, OSO₂C₈F₁₇, N(CF₃)₂, N(C₂F₅)₂, N(C₄F₉)₂, C(CF₃)₃, C(C₂F₅)₃, 및 C(C₄F₉)₃ 중에서 선택된 것이다.

상기의 산발생제는 상기 화학식 1로 표시되는 중합체 100 중량부에 대하여 0.3 내지 10 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 사용한다. 상기 산발생제를 10중량부를 초과하여 지나치게 많이 사용할 경우에는 패턴의 수직성이 현저히 떨어지고, 0.3 중량부 미만으로 지나치게 적게 사용할 경우에는 패턴의 굴곡성이 나빠지게 되는 문제점이 있다. 상기의 산발생제는 단독으로 사용하거나 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

또한, 본 발명의 화학증폭형 레지스트 조성물은 상기 중합체와 산발생제 이외에, 필요에 따라 산에 의해 분해되어 현상액에 대해 용해를 촉진시켜주는 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들면, t-부틸 에스테르 또는 알콕시알카닐 에스테르와 같이 산에 의해 쉽게 분해될 수 있는 작용기를 갖는 얼리사이클릭(alicyclic) 유도체이다.

이러한 화합물의 함량은 상기 중합체 100 중량부에 대해 2 내지 60 중량부, 바람직하게는 5 내지 20 중량부로 사용된다.

첨가제

본 발명의 화학증폭형 포토레지스트 조성물은 필요에 따라 계면활성제, 할레이션 방지제, 접착 보조제, 보존 안정제, 소포제 등을 첨가제로 포함할 수 있다. 이들의 구체적인 화합물은 통상의 포토레지스트 조성물에 포함되는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

또한, 노광 후 발생된 산의 확산을 막아주기 위해 염기성 화합물을 사용할 수도 있다. 염기성 화합물은 사용량이 증가할수록 감도가 떨어지는 단점이 있기 때문에 염기도에 따라 적절히 사용하여야 한다. 염기성 화합물의 첨가량은 총 고체성분에 대해 0.01 중량부에서 5 중량부로 사용하는 것이 적절하다. 염기성 화합물의 첨가량이 너무 많아지면 감도가 떨어지고 너무 적으면 노광 후 지체시간에 따라 영향이 커져 패턴의 형상에 영향을 준다.

용매

본 발명에서의 레지스트 조성물이 균일하고 평탄한 도포막을 얻기 위해서는 적당한 증발속도와 점성을 가진 용매에 용해시켜 사용한다. 이러한 물성을 가진 용매로는 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노프로필 에테르, 메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 메틸 이소프로필 케톤, 시클로헥산, 메틸 2-히드록시프로피온네이트, 에틸 2-히드록시프로피온네이트, 2-헵타논, 에틸 락테이트, γ -부티로락톤 등이며, 경우에 따라서는 이들 단독 또는 2종 이상의 혼합 용매를 사용한다. 용매의 사용량은 용매의 물성 즉, 휘발성, 점도 등에 따라 사용하여 웨이퍼 상에 균일하게 형성될 수 있도록 조절하는 바, 본 발명에서는 특별히 한정되는 것은 아니고 통상의 화학증폭형 포토레지스트 조성물에서 사용되는 수준으로 사용된다.

상기와 같은 조성을 가지는 본 발명의 화학증폭형 포토레지스트 조성물은 용액의 형태로 제조하여 웨이퍼 기판 상에 도포하고 건조하는 것에 의해 레지스트 도포막을 형성한다. 이때 기판 상에 도포하는 방법으로는 레지스트 용액을 제조하여 여과한 후, 이 용액을 회전도포, 흘림도포 또는 롤도포 등의 방법으로 기판 상에 도포할 수 있다.

이와 같은 방법에 의해 도포시킨 레지스트 막은 미세패턴을 형성하기 위하여 부분적으로 방사선을 조사해야 한다. 이때 사용하는 방사선은 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면 자외선인 I선, 원자외선인 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저, X-선, 하전 입자선인 전자선 등으로 산발생체의 종류에 따라서 선택적으로 사용될 수 있다.

방사선의 조사 후 마지막 단계에서의 현상에 사용되는 현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메탄규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 트리에틸아민, 테트라메틸암모늄 히드록사이드, 테트라에틸암모늄 히드록사이드 등을 함유하는 수용액에서 선택하여 사용한다, 특히 이들 중 테트라메틸암모늄 히드록사이드가 바람직하다. 필요에 따라서는 계면활성제, 수용성 알콜류 등을 첨가제로 사용할 수도 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<3-바이시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일-3-히드록시-부티로락톤(BHB, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물)의 합성>

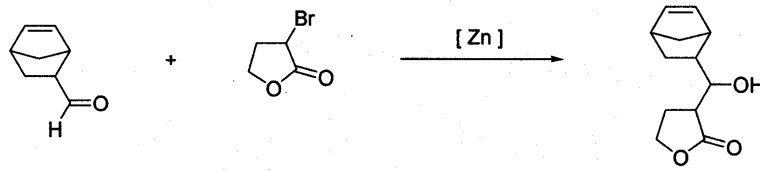
합성예 1

교반기, 환류 냉각기가 장치된 4구 둥근 플라스크에 Zn-Cu 커플 50g과 테트라히드로퓨란 90ml를 넣은 후 γ -브로모 부티로락톤 5ml와 5-노보넨-2-카복시알데히드 36ml를 테트라히드로퓨란 180ml에 혼합한 용액을 서서히 주입하였다.(다음 반응식 1 참조) 주입 완료된 용액을 70℃에서 2시간 동안 환류시킨 다음 상온으로 냉각시켰다.

얻어진 용액에서 Zn-Cu 커플을 분리한 다음 용매를 사용하여 추출/세척하고 감압 증류하여 3-바이시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일-3-히드록시-부티로락톤(BHB, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물) 단량체 39g을 얻었다.

상기 얻어진 단량체의 구조 확인을 ¹H-NMR을 이용하였으며, 그 결과를 다음 도 2에 나타내었다.

반응식 1



상기 얻어진 BHB 단량체를 반복단위로 포함하는 중합체의 제조예를 다음에서 나타내었다.

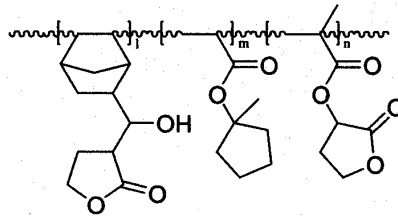
실시예 1

중합용 단량체 3-바이사이클로[2,2,1]헵트-2-일-3-히드록시-부티로락톤(BHB)/메틸 시클로펜틸 아크릴레이트 (methyl cyclopentyl acrylate)/ γ -부티로락틸 메타크릴레이트(γ -butyrolactyl methacrylate)를 각각 42g/31g/17g씩 첨가한 다음, 중합개시제로 AIBN 4.6g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)을 270g 넣은 후 질소 가스 주입 하에 상온에서 1시간 동안 교반시켰다.

반응조의 온도를 65°C로 유지하면서 16시간 동안 반응시킨 후, 중합이 완료된 용액을 상온까지 냉각시켰다. 상온까지 냉각된 반응 용액을 메탄올에 침전시킨 후 여과시켰다. 여과 시에는 동일한 용매로 수회 세척 후 감압 건조하여, 화학식 5로 표시되는 중합체 58g을 얻었다.

이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 16,400, 분자량분포(중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비, Mw/Mn)는 2.03 이었다. 얻어진 중합체의 구조 확인을 ¹H-NMR을 이용하였으며, 그 결과를 다음 도 3에 나타내었다.

화학식 5

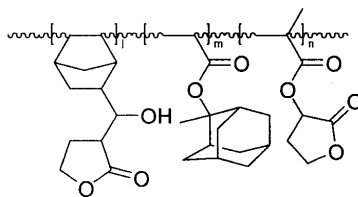


실시예 2

중합용 단량체 BHB/2-메틸 아다만틸 아크릴레이트(2-methyl adamantyl acrylate)/부티로락틸 메타크릴레이트 (butyrolactyl methacrylate)를 각각 42g/44g/17g씩 넣고, 중합개시제인 AIBN 4.6g과 중합 용매인 1,4-다이옥산 (1,4-dioxane) 309g을 넣은 후 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 6으로 표시되는 중합체 62g을 얻었다.

이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 6760, 분자량분포는 2.21 이었다. 얻어진 중합체의 구조 확인을 ¹H-NMR을 이용하였으며, 그 결과를 다음 도 4에 나타내었다.

화학식 6

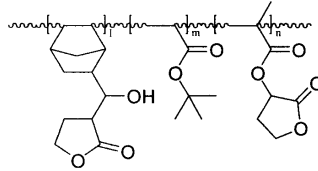


실시예 3

중합용 단량체 BHB/t-부틸 아크릴레이트(t-butyl acrylate)/부티로락틸 메타크릴레이트(butyrolactyl methacrylate)를 각각 42g/25g/17g를 넣고 중합개시제로 AIBN 4.6g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 252g을 넣은 후 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 7로 표시되는 중합체 56g을 얻었다.

이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 16900, 분자량분포는 중량평균 분자량과 수평균 분자량의 비 Mw/Mn=1.81 이었다. 얻어진 중합체의 구조 확인을 ¹H-NMR을 이용하였으며, 그 결과를 다음 도 5에 나타내었다.

화학식 7

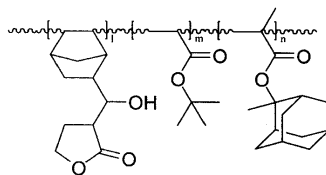


실시예 4

중합용 단량체 BHB/t-부틸 아크릴레이트(t-butyl acrylate)/2-메틸 아다만틸 메타크릴레이트(2-methyl adamantyl methacrylate)를 각각 42g/25g/47g씩 넣고 중합개시제로 AIBN 4.6g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 342g을 넣은 후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 8로 표시되는 중합체 77g을 얻었다.

이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 12300, 분자량 분포는 1.57 이었다. 얻어진 중합체의 구조 확인을 ¹H-NMR을 이용하였으며, 그 결과를 다음 도 6에 나타내었다.

화학식 8

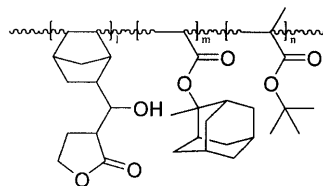


실시예 5

중합용 단량체 BHB/2-메틸 아다만틸 아크릴레이트(2-methyl adamantyl acrylate)/t-부틸 메타크릴레이트(t-butyl methacrylate)를 각각 42g/44g/14g을 넣고 중합 개시제로 AIBN 4.6g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 300g을 넣은 후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 9로 표시되는 중합체 70g을 얻었다.

이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 8,820, 분자량 분포는 2.33 이었다. 얻어진 중합체의 구조 확인을 ¹H-NMR을 이용하였으며, 그 결과를 다음 도 7에 나타내었다.

화학식 9

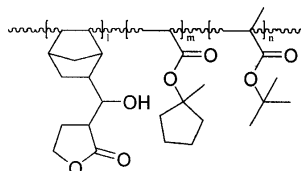


실시예 6

중합용 단량체 BHB/메틸 시클로펜틸 아크릴레이트(methyl cyclopentyl acrylate)/t-부틸 메타크릴레이트(t-butyl methacrylate)를 각각 42g/31g/14g씩 넣고, 중합개시제로 AIBN 4.6g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 261g을 넣은 후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 10으로 표시되는 중합체 55g을 얻었다.

이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 14500, 분자량 분포는 1.87 이었다.

화학식 10

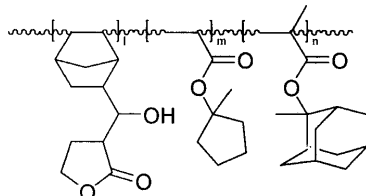


실시예 7

중합용 단량체 BHB/메틸 시클로펜틸 아크릴레이트(methyl cyclopentyl acrylate)/2-메틸 아다만틸 메타크릴레이트(2-methyl adamantyl methacrylate)를 각각 42g/31g/47g씩 넣고, 중합개시제로 AIBN 4.6g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane) 360g을 넣은 후, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 11로 표시되는 중합체 78g을 얻었다.

이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 9700, 분자량 분포는 1.95 이었다.

화학식 11

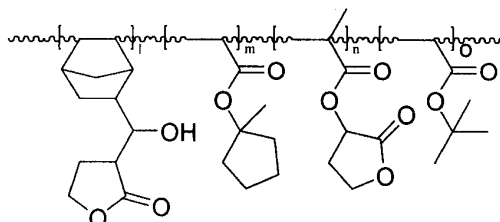


실시예 8

중합용 단량체 BHB/메틸 시클로펜틸 아크릴레이트(methyl cyclopentyl acrylate)/부티로락틸 메타크릴레이트(butyrolactyl methacrylate)/t-부틸 아크릴레이트(t-butyl acrylate)를 각각 42g/15g/17g/14g씩 넣고 중합개시제로 AIBN 4.6g 및 중합 용매로 1,4-다이옥산 264g을 넣은 후, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 12로 표시되는 중합체 63g을 얻었다.

이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 18,600이고, 분자량 분포는 1.72 이었다. 얻어진 중합체의 구조 확인을 ¹H-NMR을 이용하였으며, 그 결과를 다음 도 8에 나타내었다.

화학식 12

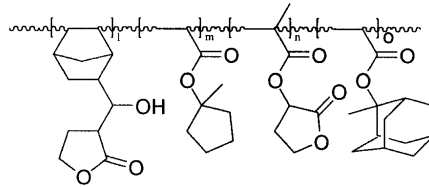


실시예 9

중합용 단량체 BHB/메틸 시클로펜틸 아크릴레이트(methyl cyclopentyl acrylate)/부티로락틸 메타크릴레이트(butyrolactyl methacrylate)/2-메틸 아다만틸 아크릴레이트(2-methyl adamantyl acrylate)를 각각 42g/15g/17g/23g 씩 넣고 중합개시제로 AIBN 4.6g 및 중합 용매로 1,4-dioxane 97g을 넣은 후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 13으로 표시되는 중합체 67g을 얻었다.

이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 8,340, 분자량 분포는 1.99 이었다. 얻어진 중합체의 구조 확인을 ¹H-NMR을 이용하였으며, 그 결과를 다음 도 9에 나타내었다.

화학식 13

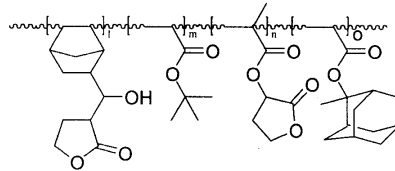


실시예 10

중합용 단량체 BHB/t-부틸 아크릴레이트(t-butyl acrylate)/부티로락틸 메타크릴레이트(butyrolactyl methacrylate)/2-메틸 아다만탄 메타크릴레이트(2-methyl adamantane methacrylate)를 각각 42g/13g/17g/23g씩 넣고 중합개시제로 AIBN 4.6g 및 중합 용매로 1,4-디옥산(1,4-dioxane) 285g을 넣은 후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합하여 다음의 화학식 14로 표시되는 중합체 66g을 얻었다.

이 중합체의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 13,500, 분자량 분포는 1.89 이었다.

화학식 14



<레지스트 조제 및 평가>

실시예 11

상기 실시예 2에서 얻어진 중합체(화학식 5로 표시되는 중합체) 100 중량부에 대하여 산발생제로 트리페닐 술포니움 노나플레이트 2.5 중량부와 염기성 첨가제로 테트라메틸 암모늄히드록시드 0.1 중량부를 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트 800 중량부에 용해시킨 다음 0.2μm 막 필터로 여과시켜 레지스트 조성액을 조제하였다.

얻어진 레지스트액을 스피너를 사용하여 기판에 도포하고 110℃에서 90초간 건조시켜 0.3μm 두께의 피막을 형성시켰다. 형성된 피막에 ArF 엑시머 레이저 스텝퍼(렌즈 개구수:0.75)를 사용하여 노광시킨 후 130℃에서 90초간 열처리시켰다. 이어서 2.38wt% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 40초간 현상, 세척, 건조하여 레지스트 패턴을 형성시켰다.

테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 대한 현상성과 형성된 레지스트 패턴의 기판에 대한 접착성은 양호하였으며, 해상도는 0.09μm, 감도는 12 mJ/cm² 이었다.

상기 제조된 레지스트 기판의 접착성은 현상 후 형성된 0.12μm 라인 앤드 스페이스(L/S) 패턴에 대하여 패턴의 접착 상태를 관찰하고, 패턴의 박리 또는 위로 뜨는 등의 나쁜 상태가 확인되지 않은 경우를 양호로 하고, 나쁜 상태가 확인되었을 경우를 불량으로 판정하였다.

또한, 감도의 경우, 현상 후 형성된 0.12 μ m 라인 앤드 스페이스(L/S) 패턴을 1 대 1의 선폭으로 형성하는 노광량을 최적노광량으로 하고 이 최적노광량을 감도로 하였으며, 이때 해상되는 최소 패턴 치수를 해상도라 하였다.

실시에 12 내지 20

상기 실시예 2, 7, 9에서 얻어진 중합체(화학식 6, 11, 13)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 11에서와 동일하게 다음 표 1에 나타낸 레지스트 조성물을 조제한 후, 양성 레지스트 패턴을 형성한 후 각종 물성 평가를 실시하였으며, 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[표 1]

함량(중량부)	중합체	산발생제 ⁽¹⁾	염기성 첨가제 ⁽²⁾	감도 (mJ/cm ²)	해상도 (nm)	접착성
실시예 12	화학식6(100)	2.5	0.1	12	100	양호
실시예 13	화학식11(100)	2.5	0.1	12	90	양호
실시예 14	화학식13(100)	2.5	0.1	12	90	양호
실시예 15	화학식6(100)	3.0	0.1	10.5	90	양호
실시예 16	화학식11(100)	3.0	0.1	10.5	80	양호
실시예 17	화학식13(100)	3.0	0.1	11	80	양호
실시예 18	화학식6(100)	3.0	0.2	13	100	양호
실시예 19	화학식11(100)	3.0	0.2	13	90	양호
실시예 20	화학식13(100)	3.0	0.2	13.5	80	양호

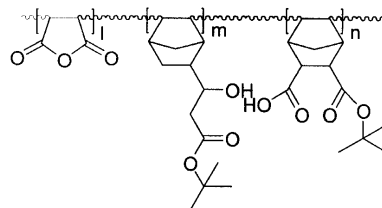
(주)
 (1)산발생제 : Triphenylsulfonium nonaflate(PAG)
 (2)염기성 첨가제 : Tetramethylammonium hydroxide

상기 표 1의 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 각 실시예에서 얻어진 레지스트 패턴의 접착성 및 현상성은 양호하였으며 얻어진 레지스트 패턴을 핫 플레이트 상에서 130 $^{\circ}$ C로 가열하여 패턴의 변형정도를 관찰한 결과, 변형은 전혀 없었다.

비교예 1 내지 3

다음 화학식 15로 표시되는 중합체 COMA 수지(kumho's COMA resin, SPIE(1998, 3333, 454))를 사용하는 것을 제외하고는, 다음 표 2에 나타낸 조성을 이용하여 상기 실시예 11에서와 동일한 방법으로 레지스트 조성물을 조제하였다.

화학식 15



얻어진 각 조성물 용액에 대하여 ArF 엑시머 레이저 노광장치(렌즈 개구수 0.75)를 사용하여, 상기 실시예 11에서와 동일하게 양성 레지스트 패턴을 형성한 후 각종 평가를 실시하였으며, 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

함량: 중량부	중합체	산발생제 ⁽¹⁾	염기성 첨가제 ⁽²⁾	감도 (mJ/cm ²)	해상도 (μ m)	접착성
---------	-----	---------------------	------------------------	-----------------------------	-------------------	-----

비교예 1	화학식 15(100)	2.5	0.02	15	120	불량
비교예 2	화학식 15(100)	3.0	0.02	14	110	양호
비교예 3	화학식 15(100)	3.0	0.03	16.5	120	불량
(주)						
(1)산발생제 : Triphenylsulfonium nonaflate(PAG)						
(2)염기성 첨가제 : Tetramethylammonium hydroxide						

상기 표 2의 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 결과를 나타낸 상기 표 1과 비교해 볼 때 비교예의 경우 해상도가 현저히 떨어지고, 패턴 프로파일에 수직성이 저하되며, L/S의 패턴에서 비교해 볼 때 접착성도 현저히 부족한 것으로 나타났다.

발명의 효과

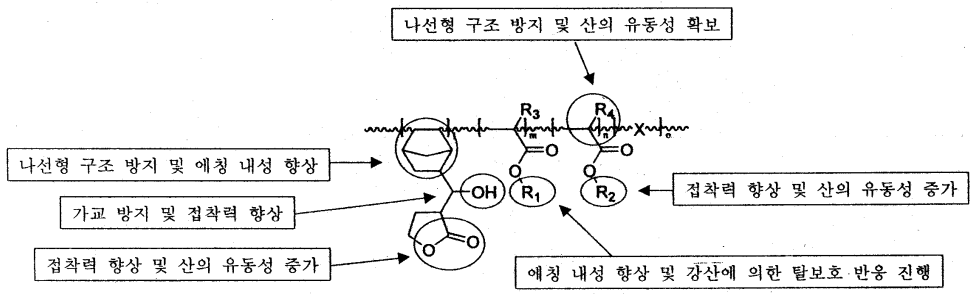
이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명과 같이 노보넨 유도체를 반복단위로 포함하고, 그 노보넨 유도체의 구조적으로 가교가 어려운 위치에 2차 히드록실기를 도입함으로써 접착력을 증대시키고, 강산의 접근을 용이하게 하였으며, 또한 그 말단에는 강한 친수성을 나타내는 락톤기를 도입함으로써 기관과의 접착력을 도모했고 산 확산의 정도를 높여 화학증폭형 레지스트 조성물 내에 첨가시 현상액과의 친화력, 접착력, 그리고 해상력 등에 있어서 우수한 성능을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

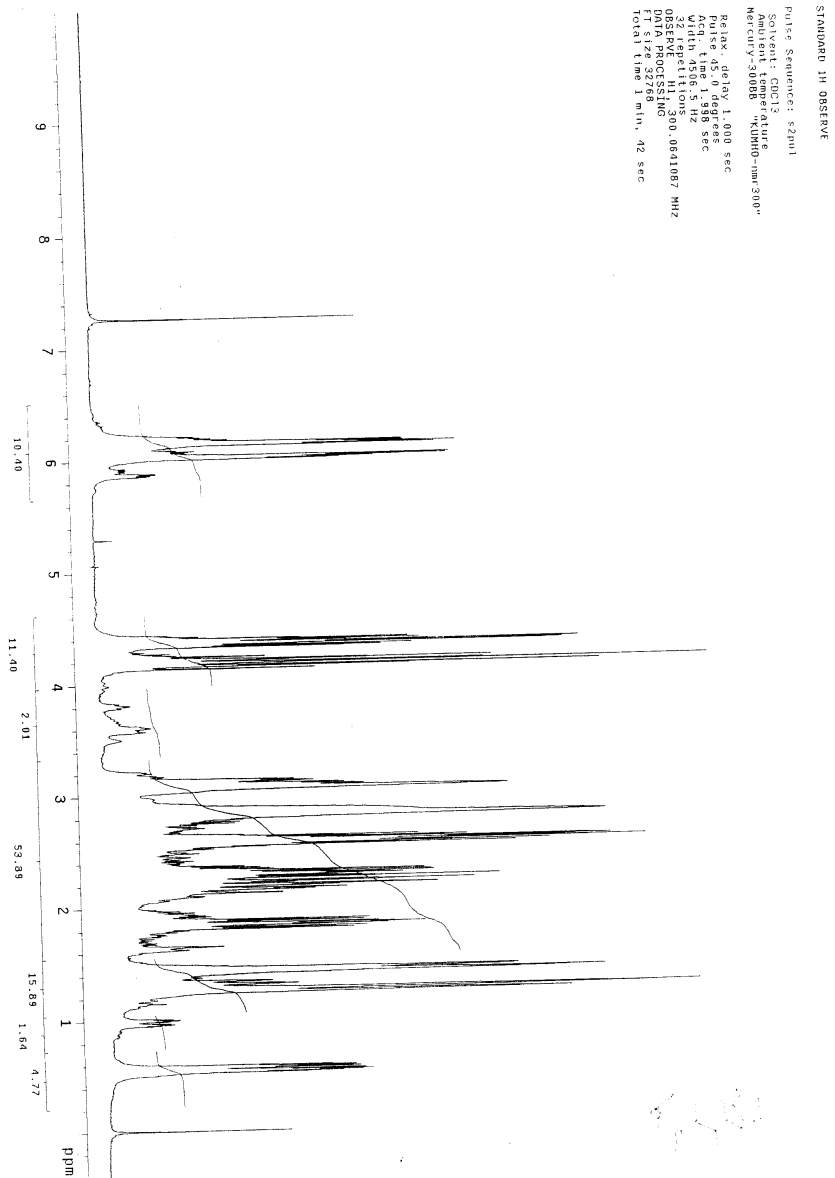
- 도 1은 본 발명에 따른 중합체의 대표적인 구조와 각각의 특성을 나타낸 것이고,
- 도 2는 본 발명 합성에 1로부터 얻어진 단량체의 ¹H-NMR 결과를 나타낸 것이고,
- 도 3은 본 발명 실시예 1로부터 얻어진 중합체의 ¹H-NMR 결과를 나타낸 것이고,
- 도 4는 본 발명 실시예 2로부터 얻어진 중합체의 ¹H-NMR 결과를 나타낸 것이고,
- 도 5는 본 발명 실시예 3으로부터 얻어진 중합체의 ¹H-NMR 결과를 나타낸 것이고,
- 도 6은 본 발명 실시예 4로부터 얻어진 중합체의 ¹H-NMR 결과를 나타낸 것이고,
- 도 7은 본 발명 실시예 5로부터 얻어진 중합체의 ¹H-NMR 결과를 나타낸 것이고,
- 도 8은 본 발명 실시예 8로부터 얻어진 중합체의 ¹H-NMR 결과를 나타낸 것이고,
- 도 9는 본 발명 실시예 9로부터 얻어진 중합체의 ¹H-NMR 결과를 나타낸 것이다.

도면

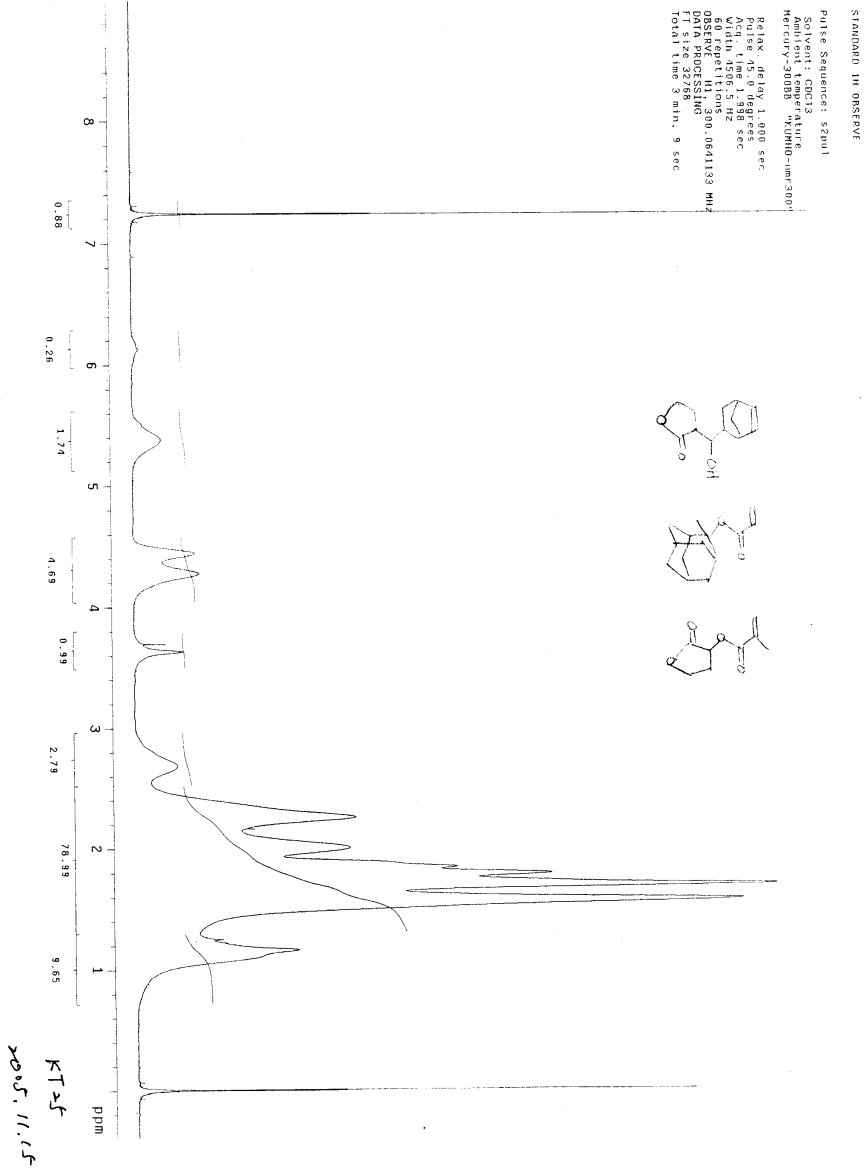
도면1



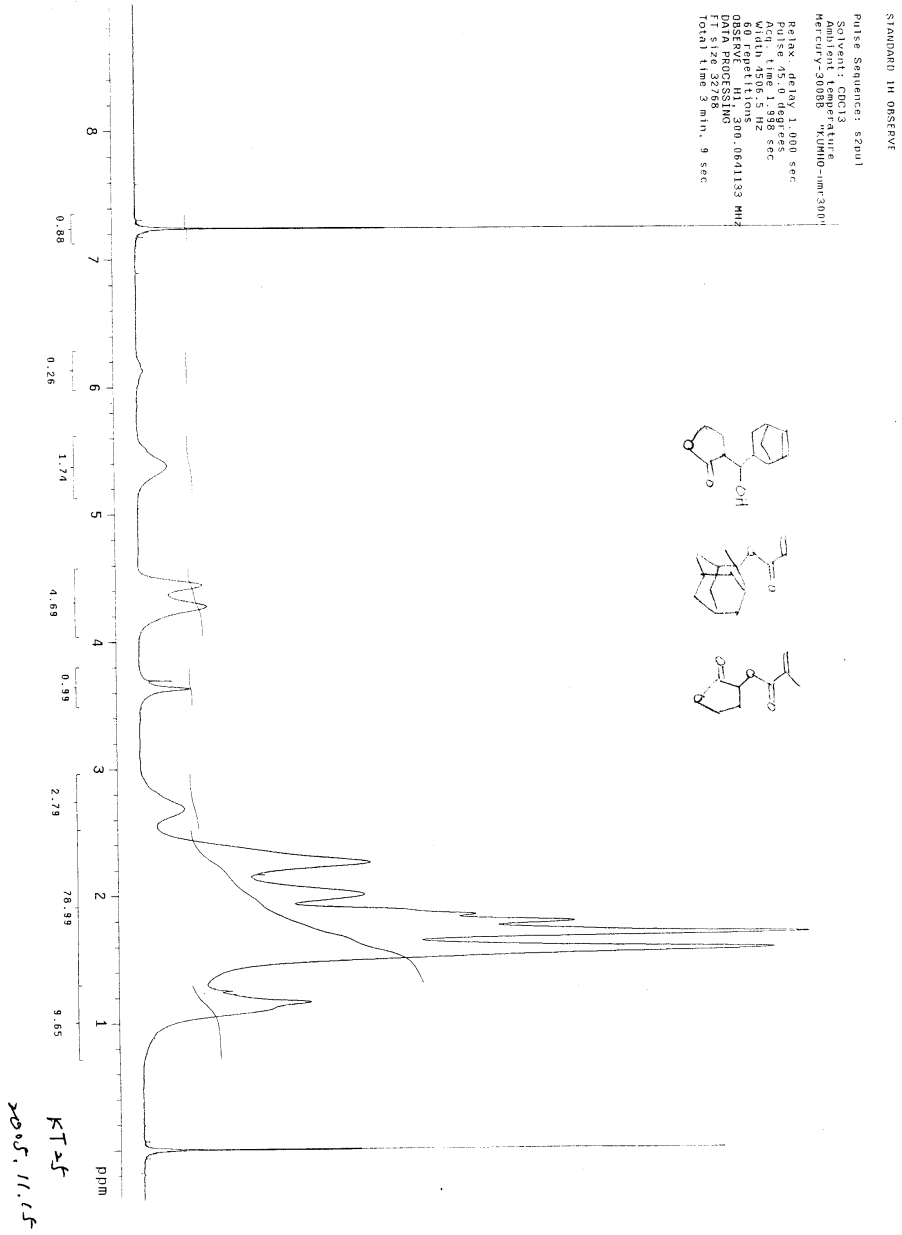
도면2



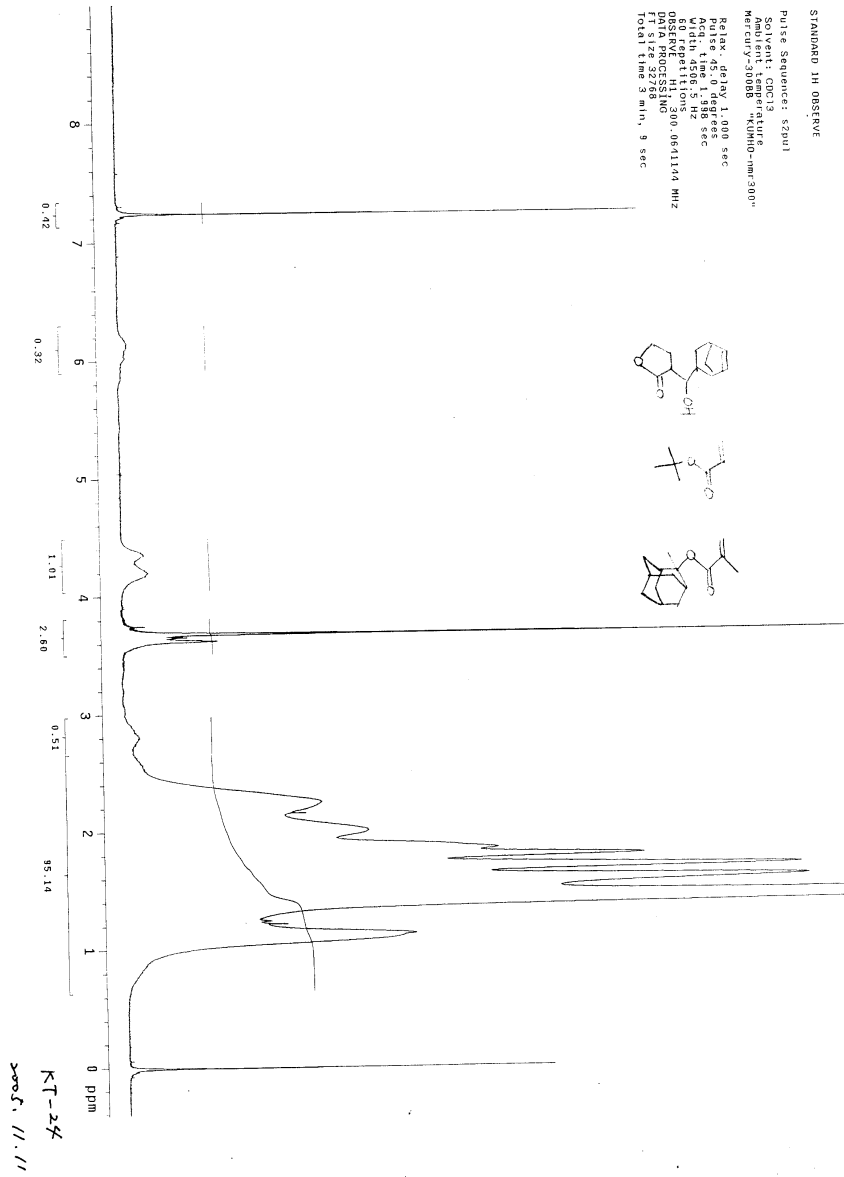
도면3



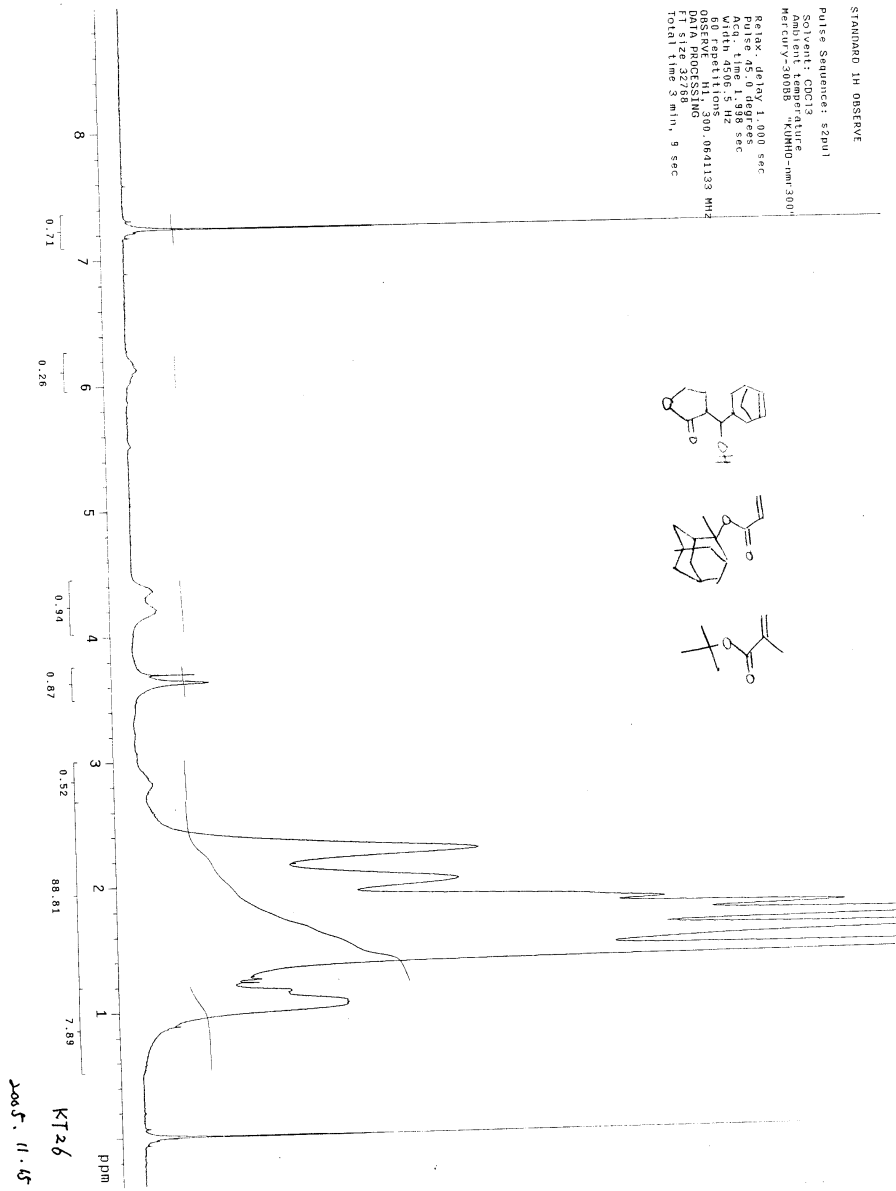
도면4



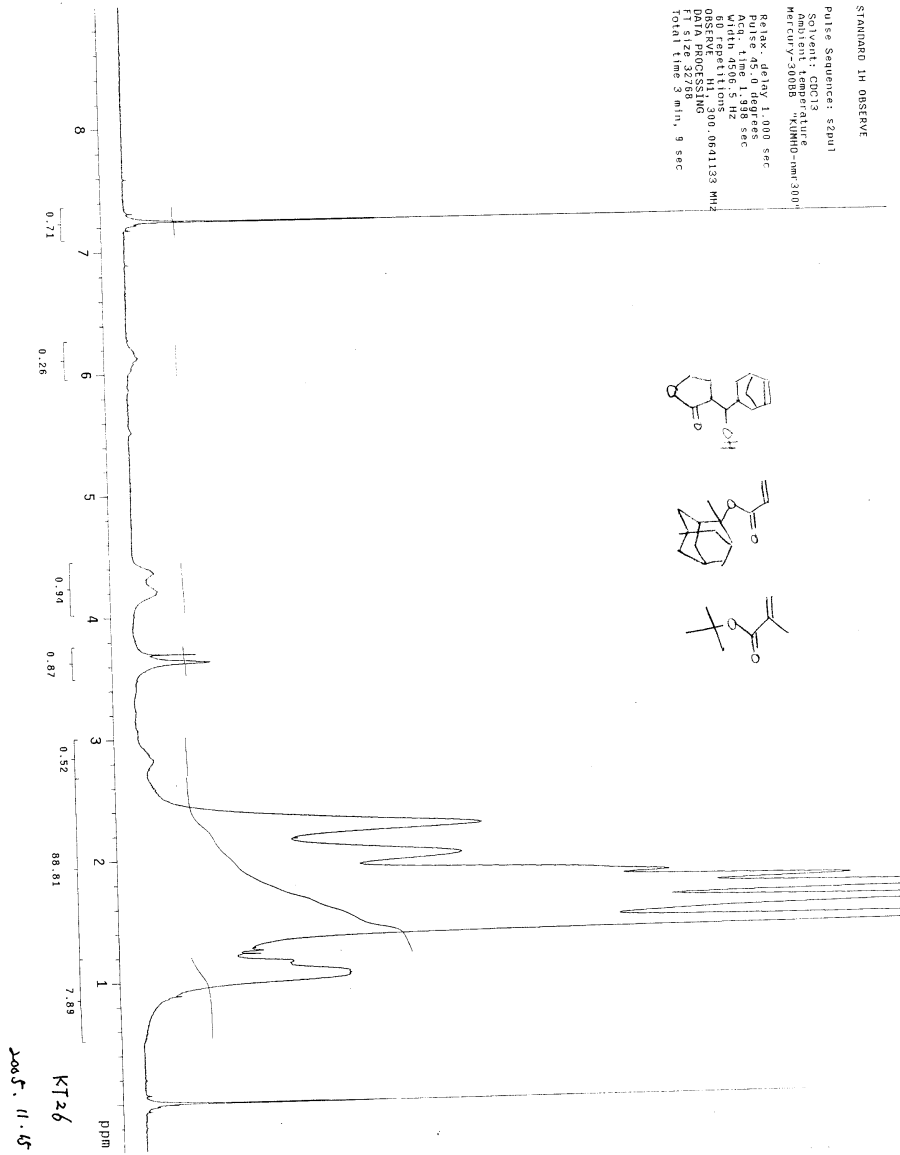
도면5



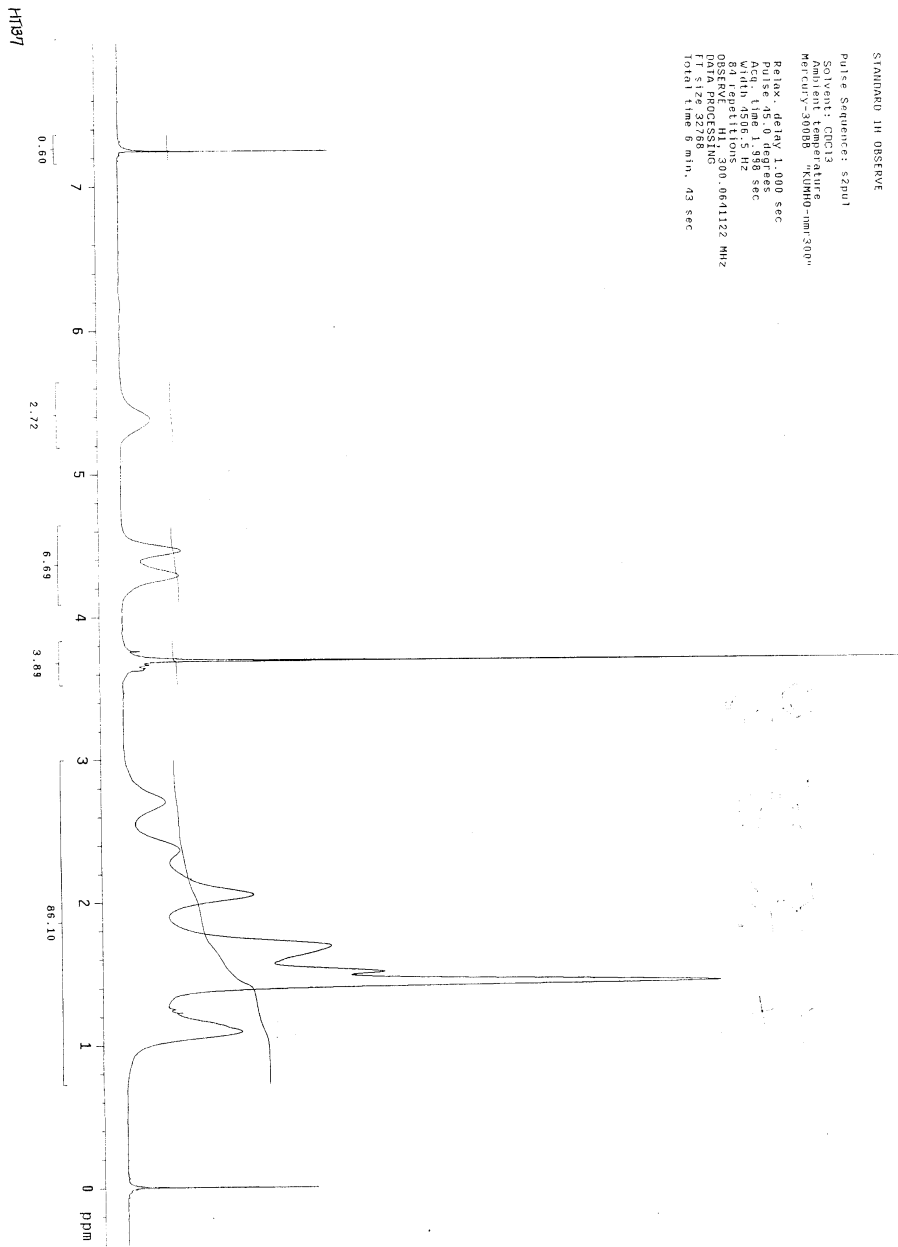
도면6



도면7



도면8



도면9

