

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08G 61/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년06월22일 10-0591007 2006년06월12일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2004-0002526 2004년01월14일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0074683 2005년07월19일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

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

(72) 발명자 임영택
 충청남도천안시쌍용2동청솔1단지아파트107동904호

 박주현
 충청남도천안시쌍용2동월봉일성아파트506동1001호

 서동철
 충청남도천안시쌍용2동월봉태영아파트102동303호

 김창민
 충청남도천안시쌍용2동월봉벽산아파트205동101호

 조승덕
 충청남도아산시풍기동주은아파트107동709호

 주현상
 충청남도아산시배미동서진아파트105동1404호

(74) 대리인 김능균

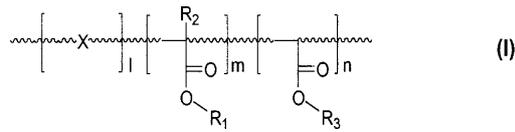
심사관 : 성영환

(54) 신규한 중합체 및 이를 함유한 화학 증폭형 레지스트

요약

본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 중합체 및 이 중합체, 산발생제, 그리고 용제를 포함하는 화학증폭형 레지스트 조성물을 제공하는 바, 이는 기관에 대한 의존성이 적고 접착성이 우수하고, KrF 엑시머 레이저 또는 ArF 엑시머 레이저로 대표되는 원 자외선 파장 영역에서 투명성이 우수하고, 드라이 에칭내성이 우수하며, 감도, 해상도 및 현상성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있으며 또한 중합체 내에 포화 지방족환을 최대한 포함시킴으로써 에칭내성을 강화시킬 수 있으며, 더 나아가 종래의 폴리아크릴레이트계 레지스트를 이용하여 패턴닝을 할 경우에는 패턴 가장자리가 불균일(edge roughness)하게 되는 단점을 해결하기 위해 알콕시알킬 아크릴레이트 단량체를 도입함으로써 산에 의해 탈보호화 반응을 거치면서 알킬 알콜 화합물, 포름알데히드 그리고 카르복실 산 화합물을 생성함으로써 생성된 알킬 알콜 화합물이 패턴내부에서 용매 또는 가소제 역할을 하기 때문에 패턴의 가장자리 부근이 균일하게 형성되는 큰 장점이 있다.

화학식 1



상기 식에서, X는 노보넨 유도체이며,

R₁과 R₃는 각각 독립적인 것으로, 수소원자 또는 탄소수가 1 내지 30인 알킬기 또는 알콕시알킬기, 할로젠으로 치환된 알킬기 또는 할로젠으로 치환된 알콕시알킬기이고,

R₂는 수소원자 또는 메틸기이며,

l, m 및 n은 중합체의 반복단위를 나타내는 것으로 l은 0.05 내지 0.7이고, m은 0.2 내지 0.7이며, n은 0 내지 0.7이고, l+m+n은 1을 만족한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 화학식 4 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼이고,
- 도 2는 화학식 4 화합물의 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)이고,
- 도 3은 화학식 5 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼이고,
- 도 4는 화학식 5 화합물의 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)이고,
- 도 5는 화학식 9 화합물의 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)이고,
- 도 6은 화학식 10 화합물의 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)이고,
- 도 7은 화학식 11 화합물의 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)이며,
- 도 8은 화학식 20 화합물의 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 중합체 및 이를 함유하는 레지스트 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저 또는 F₂ 엑시머 레이저 등의 원적외선, 싱크로트론 방사선 등의 X-선 및 전자선(e-beam) 등의 하전 입자선과 같은 각종 방사선을 사용하여 미세 가공에 유용한 레지스트를 조제하는데 사용할 수 있는 신규 중합체 및 이를 함유하는 레지스트 조성물에 관한 것이다.

최근 반도체 소자의 고집적화에 따라 초-LSI 등의 제조에 있어서도 0.10미크론 이하의 초 미세 패턴이 요구되고 있으며, 이에 따라 노광 파장도 종래에 사용하던 g-선이나 i-선 영역에서 더욱 단파장화되어 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 레이저와 F₂ 엑시머 레이저이다.

이와 같은 레지스트 조성물은 산 민감성 관능기를 갖는 성분(이하, "중합체"라 함)과 방사선 조사에 의해 산을 발생시키는 성분(이하, "산발생제"라 함) 그리고 용제를 포함하며, 경우에 따라서는 용해억제제 및 염기성 첨가제 등을 사용할 수도 있다.

레지스트의 주원료로 사용되는 중합체의 경우, 노광 파장에서 광의 흡수를 최소한으로 하여야 한다. 종래 ArF 엑시머 레이저에 사용하는 화학증폭형 레지스트의 경우에는 아크릴계 중합체를 주원료로 한 것이 대부분인데, 중합체 중 다량의 산소 원자로 인하여 건식 플라즈마(dry plasma) 에칭내성이 낮다는 단점이 있다. 에칭내성이 낮을 경우 이를 보완해 주기 위해 레지스트 패턴의 두께를 높여야 하는 바, 패턴의 두께가 두꺼워질수록 기판에 패턴이 안전하게 서 있을 확률은 낮아지기 때문이다.

이와 같은 단점을 해소하기 위해, ArF 엑시머 레이저용 레지스트 또는 F₂ 엑시머 레이저용 레지스트에 사용하는 중합체로는 환상 올레핀기(alicyclic olefin group)가 많이 포함된 수지들을 개발해 왔다. 이와같은 수지의 일례로는 이소보닐(isobornyl) 또는 아다만탄닐기(adamantanyl group)가 포함된 아크릴레이트 중합체, 순수 노보넨 유도체(norbornene derivative)로 구성된 올레핀 중합체, 그리고 말레익 언하이드라이드-시클로올레핀 중합체(Maleic anhydride-Cycloolefin) 등을 들 수 있다.

아크릴 중합체로는 SPIE(1996, 2724, 334)에 발표된 알리사이클릭(alicyclic) 관능기가 포함된 중합체를 들 수 있으며, 말레익 언하이드라이드-시클로올레핀 중합체로는 SPIE(1996, 2724, 355)에 발표된 중합체를 들 수 있다.

아크릴레이트 중합체의 경우 광의 흡수는 적지만 방향족 화합물에 비해 에칭내성이 떨어진다는 단점을 갖고 있다.

말레익 언하이드라이드-시클로올레핀 중합체는 에칭내성은 아크릴레이트 중합체보다 우수하지만 ArF 엑시머 레이저 영역에서 광의 흡수가 많아 패턴의 수직성이 떨어진다는 단점이 있다. 또한 말레익 언하이드라이드 단량체는 수분에 의한 가수분해 반응으로 레지스트를 조제하여 보관할 때 보관 안정성이 떨어진다는 단점이 있다.

순수 올레핀 유도체의 중합은 메탈 촉매를 사용해야하는 단점이 있고, 중합된 수지가 너무 견고(hard)하여 레지스트 재료로서는 우수한 특성을 나타내지 못하는 단점이 있다.

이를 해소하기 위하여 아크릴레이트 공중합체와 올레핀의 공중합체를 제조한 경우도 있는데, 이 방법의 일례는 반응식 1에 나타낸 바와 같이 올레핀에 할로젠(halogen) 화합물을 치환시키거나 전자를 당겨줄 수 있는 기능기(electron withdrawing group, 일례로서 할로젠, 나이트릴, 트리플루오로메틸)를 올레핀에 치환시켜 그 중합체를 합성하였다. 또 다른 방법으로는 반응식 2에 나타낸 바와 같이 아크릴레이트의 알파 위치에 트리플루오로메틸기와 같은 기능기를 도입하여 올레핀과 공중합체를 합성하는 경우도 있다. 예를 들어 설명하면 하기 반응식 1과 같다.

반응식 1



상기 식에서, X는 할로젠기 또는 나이트릴기(-CN)이고, Y는 수소원자 또는 메틸기이고, n과 m은 단량체의 반복단위를 나타내는 수이다.

반응식 2



상기 식에서, Z는 트리플루오로메틸기 또는 나이트릴(-CN)이고, n과 m은 단량체의 반복단위를 나타내는 수이다.

상기 반응식 1은 올레핀의 라디칼 반응성을 향상시키기 위해 올레핀에 할로젠 원자 또는 나이트릴기를 도입한 반응의 예이다. 상기 반응식 2의 경우는 올레핀과 아크릴레이트의 공중합 반응을 활성화시키기 위해 아크릴레이트의 알파 위치에 치환체를 도입한 예이다.

이와같이 아크릴레이트와 올레핀을 반응시켜 공중합체를 제조함에 있어서는 아크릴레이트나 올레핀에 반드시 라디칼 반응성을 향상시키기 위한 관능기의 도입이 필요하고, 이와같은 관능기로 인하여 일반 용매에 대한 용해성이 떨어지는 문제가 있다. 또한, 이와같은 관능기를 도입하여 얻어진 공중합체를 레지스트 조성물에 사용하게 되면 해상도가 떨어지며 패턴 해상을 위한 에너지가 높아지는(감도가 떨어지는) 문제가 있을 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

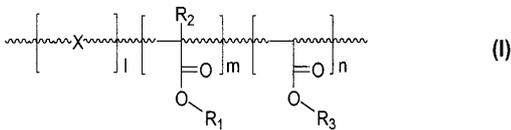
이에 본 발명자들은 신규한 올레핀과 아크릴레이트의 공중합체를 개발하기 위해 연구노력하던 중, 관능기를 갖지 않는 아크릴레이트에 에칭내성과 일반 용매에 대한 용해성 및 레지스트 조제 후의 코팅물성을 향상시킬 수 있도록 관능기를 갖지 않는 올레핀을 도입한 중합체를 개발하게 되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저 또는 X-선 등에 감응하는 화학증폭형 레지스트로서 기판에 대한 의존성이 적고 에칭내성이 우수하며, 본 파장 영역에서 투명성이 우수하며, 감도, 해상도 및 현상성이 우수한 레지스트 패턴을 형성하는데 필요한 중합체를 제공하는 데 있다.

또한, 본 발명은 이와같은 중합체를 함유하는 레지스트 조성물을 제공하는데도 그 목적이 있다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 공중합체는 다음 화학식 1로 표시되는 것임을 그 특징으로 한다.

화학식 1



상기 식에서, X는 노보넨 유도체이며, R₁과 R₃는 각각 독립적인 것으로, 수소원자 또는 탄소수가 1 내지 30인 알킬기 또는 알콕시알킬기, 할로젠으로 치환된 알킬기 또는 할로젠으로 치환된 알콕시알킬기이고, R₂는 수소원자 또는 메틸기이며, l, m 및 n은 중합체의 반복단위를 나타내는 것으로 l은 0.05 내지 0.7이고, m은 0.2 내지 0.7이며, n은 0 내지 0.7이고, l+m+n은 1을 만족한다.

본 발명의 화학증폭형 레지스트 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 중합체, 산발생제 및 용매를 포함하는 것임을 그 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 중합체는 아크릴레이트와 올레핀 단량체로서 노보넨 유도체를 반복 단위로 갖는다.

본 발명에서 얻어진 중합체는 그 자체가 알칼리 수용액에 대하여 일반적으로는 불용성 내지 난용성이지만, 경우에 따라서는 가용성일 수도 있다.

또한 본 중합체는 측쇄 부분에 산-민감성(acid-labile) 관능기를 가지지만 경우에 따라서는 관능기를 가지지 않을 수도 있다.

중합체 내의 단량체의 종류 및 함량 변화에 따라 그 용해성은 증가하거나 감소할 수 있다.

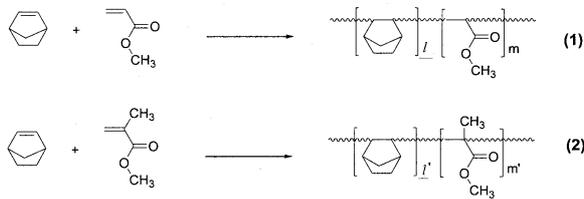
일반적으로 소수성기가 증가할수록 알칼리 수용액에 대한 용해성은 떨어진다. 이와 같이 단량체의 종류 및 함량을 조절하여 얻어진 중합체를 사용한 레지스트에서 기판 접착성, 기판 무의존성, 감도 및 해상도가 우수한 레지스트 조성물을 얻을 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 올레핀과 아크릴레이트의 공중합체는 일반적인 중합 방법에 의해서는 중합이 되지 않는 것으로 알려져 있으나, 아크릴레이트 유도체에 따라 반응성이 다르다. 예를 들어 설명하면 노보넨(norbornene)과 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate)는 거의 반응을 하지 않지만, 노보넨과 메틸 아크릴레이트는 그 반응성이 매우 좋다.

또한 노보넨과 아크릴레이트의 공중합에 있어서도 그 중합 방법에 따라 노보넨이 공중합체에 포함되어 있는 양이 달라지는 바, 노보넨의 양을 과량(아크릴레이트 몰비에 2배 이상)으로 사용하면 노보넨이 공중합체에 포함되는 양을 증가시킬 수 있고, 반응 혼합물에 아크릴레이트를 서서히 적하시켜 중합시키는 방법으로 노보넨의 중합율을 증가시킬 수 있다. 이때, 아크릴레이트의 적하 시간은 2시간 내지 6시간인 것이 바람직하다. 아크릴레이트를 적하시켜 중합하는 경우 그렇지 않게 중합을 한 것보다 노보넨이 중합에 더 많이 참가한다.

더 나아가 일예로 노보넨, 메틸 메타크릴레이트 그리고 메틸 아크릴레이트의 삼원 공중합체는 메틸 아크릴레이트와 메틸 메타크릴레이트의 비에 따라 그 반응성이 다르다. 노보넨은 메틸 메타크릴레이트와는 반응하지 않으나 메틸 아크릴레이트와는 반응성이 좋고, 메틸 메타크릴레이트는 메틸 아크릴레이트와 반응성이 좋기 때문이다. 이를 반응식으로 표시하면 다음 반응식 3과 같다.

반응식 3



상기 반응식 3의 (1)반응에서는 노보넨 단량체의 반복단위인 l 값을 중합 방법에 따라 60%까지 향상시킬 수 있으나 (2)반응에서는 노보넨 단량체의 반복단위인 l 값을 10% 이상 올리는 것이 거의 불가능하다.

본 발명의 중합체는 F₂(157nm) 엑시머 레이저용 레지스트에 적합하기 위해서 치환체에 플루오린(fluorine) 원자를 치환시킬 수도 있다. 이때 플루오린 원자의 치환량이 많아질수록 157nm에서 광의 흡수는 떨어진다.

본 발명의 중합체를 제조하는 데 사용할 수 있는 단량체로서 노보넨 유도체는, 노보넨, 노보넨 t-부틸 카보네이트, 1,1'-디(트리플루오로메틸)-2-노보넨-1-올 등을 사용할 수 있다.

그리고 아크릴계 단량체로는 아크릴산, 메틸 아크릴레이트, 시클로헥실 메톡시 아크릴레이트, t-부틸 시클로헥실 메톡시 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 1-메틸 시클로펜탄일 아크릴레이트, 3-바이사이클로[2,2,1]헵트-5-엔-2-일-히드록시-프로피오닉산 t-부틸 에스테르, 이소프로필 아크릴레이트 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

각 단량체의 함량이 한정되는 것은 아니나, 상기 화학식 1의 반복단위 l로서 표시되는 부분의 단량체의 함량은 총 단량체 중 5 내지 60몰%인 것이 바람직하다. 그 함량이 5몰% 미만이면 예칭 내성이 현저히 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 60몰%를 초과하면 현상액과 친화력이 감소하여 해상도가 떨어지는 단점이 있다.

이러한 단량체로부터 얻어진 본 발명의 중합체는 블록 공중합체, 랜덤 공중합체 또는 그래프트 공중합체일 수도 있다.

본 발명의 화학식 1로 표시되는 중합체의 제조는 통상적인 방법에 따라 수행될 수 있으나 라디칼 중합이 바람직하다. 라디칼 중합 개시제로는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일 퍼옥시드(BPO), 라우릴 퍼옥시드, 아조비스이소카프로니트릴, 아조비스이소발레로니트릴, 그리고 tert-부틸 히드로 퍼옥시드 등과 같이 일반 라디칼 중합개시제로 사용하는 것이면 특별한 제한은 없다.

중합 반응은 괴상중합, 용액중합, 현탁중합, 괴상-현탁중합, 유화중합 등의 방법으로 시행할 수 있으며, 중합용매로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 할로겐화벤젠, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 에스테르류, 에테르류, 락톤류, 케톤류 및 아미드류 중에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

중합온도는 촉매의 종류에 따라 적절히 조절할 수 있는 바, 바람직하기로는 60~100℃이다.

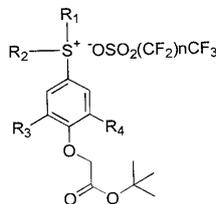
중합체의 분자량 분포는 중합 개시제의 사용량과 반응시간을 변경하여 적절히 조절할 수 있다. 중합이 완료된 후 반응 혼합물에 남아있는 미반응 단량체 및 부생성물들은 용매에 의한 침전법으로 제거하는 것이 바람직하다.

상기 화학식 1로 표시되는 중합체의 겔퍼미션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(이하 "Mw"라 함)은 통상 2,000 내지 1,000,000인 바, 포토레지스트로서의 감도, 현상성, 도포성, 그리고 내열성 등을 고려하면 3,000 내지 50,000인 것이 바람직하다. 중합체의 분자량 분포는 1.0 내지 5.0이 바람직하며, 특히 바람직하게는 1.0-3.0이다.

상기와 같은 중합체를 이용하여 화학중폭형 레지스트 조성물을 제조할 수 있는데, 화학중폭형 레지스트 조성 중 상기 중합체의 함량은 3 내지 20중량%인 것이 바람직하다.

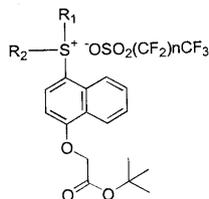
또한, 본 발명의 화학 중폭형 레지스트 조성물은 산발생제를 포함한다. 산발생제는 오늄염계인 요도늄염(iodonium salts), 술포늄염(sulfonium salts), 포스포늄염, 디아조늄염, 피리디늄염, 그리고 이미드류 등을 들 수 있고, 이들 염 중에서 다음 화학식 2 또는 3으로 표시되는 술포늄염이 특히 바람직하다.

화학식 2



상기 식에서, R₁과 R₂는 서로 독립적인 것으로서 알킬기, 아릴기, 퍼플루오로알킬기, 벤질기 또는 아릴기이고 R₃와 R₄는 서로 독립적인 것으로서 수소원자, 알킬기, 할로젠기, 알콕시기, 아릴기, 티오펜옥시기(thiophenoxy), 티오알콕시기(thioalkoxy) 또는 알콕시카르보닐메톡시기(alkoxycarbonylmethoxy)이며, n은 1에서 8까지의 정수이다.

화학식 3



상기 식에서, R₁과 R₂는 서로 독립적인 것으로서 알킬기, 아릴기, 퍼플루오로알킬기, 벤질기, 또는 아릴기이고, n은 1에서 8까지의 정수이다.

이와같은 산발생제는 상기 중합체 100중량부에 대해 0.1중량부 내지 30중량부, 바람직하게는 0.3중량부 내지 10중량부 되도록 사용하는 것이 좋다. 상기의 산발생제는 단독으로 사용하거나 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 화학중폭형 레지스트 조성물에는 필요에 따라서는 산에 의해 분해되어 현상액에 대해 용해를 촉진시켜주는 화합물을 포함할 수도 있다. 산에 의해 분해되어 현상액에 대해 용해를 촉진시켜 주는 화합물로서는 tert-부틸 에스테르 또는 알콕시알칸닐 에스테르와 같이 산에 의해 쉽게 분해될 수 있는 작용기를 갖는 알리사이클릭(alicyclic) 유도체를 들 수 있다. 레지스트 조제시 이와같은 첨가제를 상기 중합체 100중량부에 대해 2중량부 내지 60중량부, 바람직하게는 5중량부 내지 40중량부로 포함하는 것이 바람직하다.

그밖에 본 발명의 레지스트 조성물은 필요에 따라 계면활성제, 할레이션 방지제, 접착 보조제, 보존 안정제, 소포제 등과 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 또한 노광 후 발생된 산의 확산을 막아주기 위해 염기성 화합물을 사용할 수도 있다. 염기성 화합물은 그 사용량이 증가될수록 감도가 떨어지는 단점이 있기 때문에 염기도에 따라 적절히 사용하여야 한다. 염기성 화합물의 첨가량은 중합체 100중량부에 대해 0.01중량부 내지 5중량부인 것이 적절하다.

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, 시클로헥사논, 메틸 2-히드록시프로피온네이트, 에틸 2-히드록시프로피온네이트, 2-헵타논, 에틸 락테이트, 감마-부티로락톤 등을 들 수 있으며, 경우에 따라서는 이들 단독 또는 2종 이상의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 용매의 물성 즉, 휘발성, 점도 등에 따라 적당량 사용하여 웨이퍼 상에 균일하게 형성될 수 있도록 조절할 수 있다.

본 발명의 조성물을 용액의 형태로 제조하여 웨이퍼 기판 상에 도포하고 건조하는 것에 의해 레지스트 도막을 형성한다. 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 I-선, 원자외선인 KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, F₂ 엑시머 레이저, X-선, 하전 입자선인 전자선 등으로 산발생제의 종류에 따라서 선택적으로 사용될 수 있다.

현상에 사용되는 현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메탄규산나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 트리에틸아민, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 등을 함유하는 수용액에서 선택하여 사용할 수 있다. 특히 이들 중 테트라메틸암모늄 하이드록사이드가 바람직하다. 필요에 따라서는 계면활성제, 수용성 알콜류 등을 첨가제로 사용할 수도 있다.

이하, 본 발명을 합성에 및 실시예로서 구체적으로 설명한다. 그러나 본 발명이 이들 합성예와 실시예로 한정되는 것은 아니다.

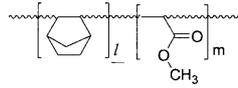
합성예 1

노보넨(norbornene) 44g과 개시제로서 디메틸 아조비스 이소부틸레이트(dimethyl azobisisobutylate) 2.6g을 에틸 아세테이트(ethyl acetate) 68g과 함께 플라스크에 부가하여 녹였다. 질소 가스를 이용하여 플라스크 내부를 질소로 치환시킨 후 반응기 내부 온도가 70°C가 되도록 승온시켰다. 70°C까지 승온되었을 때 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate) 10g을 실린지 펌프를 이용하여 2시간 동안 서서히 적하시켰다. 다시 이온도에서 8시간 반응시킨 후 중합 혼합물을 그대로 헥산(n-hexane) 1.2L에 적하하여 침전시켰다. 침전이 형성된 고체는 진공 여과하여 70°C 진공오븐에서 16시간 건조하여 다음 화학식 4와 같은 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 또한, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.

수율 : 15g, 평균분자량 :6,720, 분자량분포:1.63

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.395, m=0.605

화학식 4



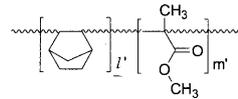
합성예 2

노보넨(norbornene) 44g과 개시제로서 디메틸 아조비스 이소부틸레이트(dimethyl azobisbutylate) 2.6g을 에틸 아세테이트(ethyl acetate) 68g과 함께 플라스크에 부가하여 녹였다. 질소 가스를 이용하여 플라스크 내부를 질소로 치환시킨 후 반응기 내부 온도가 70℃가 되도록 승온시켰다. 70℃까지 승온 되었을 때 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate) 11.6g 을 실린지 펌프를 이용하여 2시간 동안 서서히 적하시켰다. 적하를 마친 후 다시 이온도에서 8시간 반응시킨 후 중합 혼합물을 그대로 헥산(n-hexane) 1.2L에 적하하여 침전시켰다. 침전이 형성된 고체는 진공여과하여 70℃ 진공오븐에서 16시간 건조하여 다음 화학식 5와 같은 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 또한, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

수율 : 15.2g, 평균분자량 :6,200, 분자량분포:1.76

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l'=0.091, m'=0.909

화학식 5



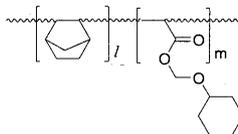
합성예 3

상기 합성예 1에서 메틸 아크릴레이트 대신 시클로헥실 메톡시 아크릴레이트(cyclohexyl methoxy acrylate) 21.4g을 사용하는 것 이외에는 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 6으로 표시되는 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하였다.

수율 : 24.3g, 평균분자량 :6,050, 분자량분포:1.69

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.41, m=0.59

화학식 6



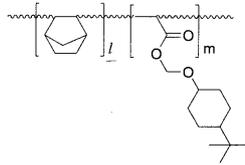
합성예 4

상기 합성예 1에서 메틸 아크릴레이트 대신 t-부틸 시클로헥실 메톡시 아크릴레이트(t-butyl cyclohexyl methoxy acrylate) 27.8g을 사용하는 것 이외에는 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 7로 표시되는 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하였다.

수율 : 28g, 평균분자량 :6,800, 분자량분포:1.8

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.38, m=0.62

화학식 7



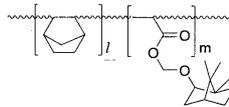
합성예 5

상기 합성예 1에서 메틸 아크릴레이트 대신 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate) 24.1g을 사용하는 것 이외에는 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 8로 표시되는 중합체 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하였다.

수율 : 26g, 평균분자량 :5080, 분자량분포:1.6

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.29, m=0.71

화학식 8



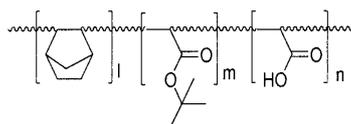
합성예 6

상기 합성예 1에서 메틸 아크릴레이트 대신 t-부틸 아크릴레이트(t-butyl acrylate) 40g, 아크릴산(acrylic acid) 5.6g을 사용하는 것 이외에는 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 9로 표시되는 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하여 그 결과를 도 5에 나타내었다.

수율 : 55g, 평균분자량 :12,300, 분자량분포:2.89

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.4, m=0.45, n=0.15

화학식 9



합성예 7

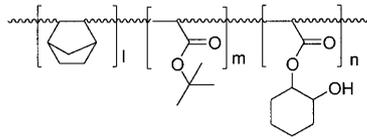
상기 합성예 6으로부터 얻어진 중합체 20g과 시클로헥센 옥사이드(cyclohexene oxide) 20g, 염기성 촉매로서 4-디메틸아미노 피리딘(4-Dimethyl amino pyridine) 0.6g을 에틸 아세테이트 200ml와 함께 플라스크에 녹이고 반응 온도를 70℃

로 유지한 후 6시간동안 교반하였다. 반응용액을 헥산에서 침전을 실시하여 진공여과하고 진공오븐 70℃에서 16시간동안 건조하여 다음 화학식 10으로 표시되는 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

수율 : 57g, 평균분자량 :20,600 , 분자량분포:3.25

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.19, n=0.35, m=0.46

화학식 10



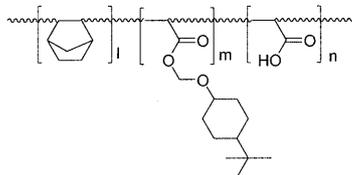
합성예 8

상기 합성예 1에서 메틸 아크릴레이트 대신 t-부틸 시클로헥실 메톡시 아크릴레이트(t-butyl cyclohexyl methoxy acrylate) 50g, 아크릴산(acrylic acid) 15g을 사용하는 것 이외에는 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 11과 같은 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하여 그 결과를 도 7에 나타내었다.

수율 : 45g, 평균분자량 :11,600, 분자량분포:2.05

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.46, n=0.27, m=0.27

화학식 11



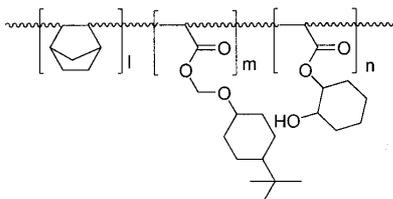
합성예 9

상기 합성예 8로부터 얻어진 중합체 20g과 시클로헥센 옥사이드(cyclohexene oxide) 20g, 염기성 촉매로서 4-디메틸 아미노 피리딘(4-Dimethyl amino pyridine) 0.6g을 에틸 아세테이트 200ml와 함께 플라스크에 녹이고 반응 온도를 70℃로 유지한 후 6시간동안 교반하였다. 반응용액을 헥산에서 침전을 실시하여 진공여과하고 진공오븐 70℃에서 16시간동안 건조하여 다음 화학식 12로 표시되는 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하였다.

수율 : 20g, 평균분자량 :14,500, 분자량분포:2.55

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.46, n=0.27, m=0.27

화학식 12



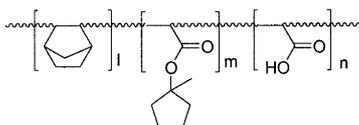
합성예 10

상기 합성예 1에서 메틸 아크릴레이트 대신 1-메틸 시클로펜탄일 아크릴레이트(methyl cyclopentanyl acrylate) 35.6g, 아크릴산(acrylic acid) 4.2g을 사용하는 것 이외에는 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 13으로 표시되는 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하였다.

수율 : 27g, 평균분자량 :11,500, 분자량분포:2.35

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.46, n=0.10, m=0.44

화학식 13



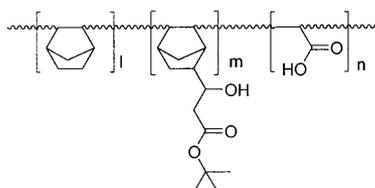
합성예 11

상기 합성예 6에서 t-부틸 아크릴레이트(t-butyl acrylate) 대신 단량체로 3-바이사이클로[2,2,1]헵트-5-엔-2-일-3-히드록시-프로피오닉-산 t-부틸 에스테르(이하 BHP'라 한다) 27.6g 사용하는 것 이외에는 동일한 방법으로 합성하여 다음 화학식 14로 표시되는 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하였다.

수율 : 34g, 평균분자량 :5,400, 분자량분포:1.85

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.52, n=0.14, m=0.34

화학식 14



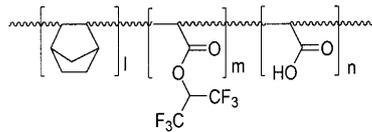
합성예 12

상기 합성에 1에서 메틸 아크릴레이트 대신 헥사플루오로 이소프로필 아크릴레이트(methyl cyclopentanyl acrylate) 25.7g, 아크릴산(acrylic acid) 8.4g을 사용하는 것 이외에는 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 15로 표시되는 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하였다.

수율 : 30g, 평균분자량 :11,600, 분자량분포:2.21

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.43, n=0.29, m=0.28

화학식 15



- 삭제

삭제

삭제

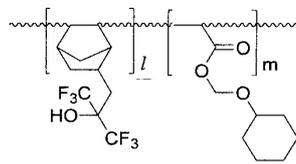
합성예 17

상기 합성예 3에서 노보넨(norbornene) 대신에 1,1'-디(트리플로오로메틸)-2-노보네닐-1-올(1,1'-di(trifluoromethyl)-2-norbornenyl-1-ol) 128g을 사용하는 것 이외에는 동일한 방법으로 중합하여 다음 화학식 20으로 표시되는 중합체를 얻었다. 이와같이 얻어진 중합체에 대하여 ¹H-NMR로 그 구조와 치환도를 확인하였고, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 분자량을 확인하여 그 결과를 도 8에 나타내었다.

수율 : 62g, 평균분자량 :13,700, 분자량분포:2.31

¹H-NMR에 의한 치환율 분석: l=0.36, m=0.64

화학식 20



<레지스트 조제 및 평가>

실시예 1

상기 합성예 7에서 얻어진 수지 100중량부에 대하여 산발생제로 트리페닐 술포늄 노나플레이트 1.2중량부와 염기성 첨가제로 테트라메틸암모늄히드록사이드 0.02중량부, 저분자 화합물 첨가제(다음 표 1 기재의 Add-I로 표시되는 화합물) 15중량부를 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 550 중량부에 용해시킨 다음 0.2 μ m 막 필터로 여과하여 레지스트를 조제하였다.

얻어진 레지스트액을 스피너를 사용하여 기판에 도포하고 110 $^{\circ}$ C에서 90초간 건조시켜 0.3 μ m 두께의 피막을 형성하였다. 형성된 피막에 ArF 엑시머 레이저 스텝퍼를 사용하여 노광시킨 후 130 $^{\circ}$ C에서 90초간 열처리하였다. 이어서 2.38wt% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액으로 60초간 현상, 세척, 건조하여 레지스트 패턴을 형성하였다.

테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액에 대한 현상성과 형성된 레지스트 패턴의 기판에 대한 접착성은 양호하였으며, 해상도는 0.12 μ m, 감도는 15mJ/cm²이었다.

실시에 결과에서 접착성의 경우, 현상 후 형성된 0.18 μ m 라인 앤드 스페이스(L/S) 패턴에 대하여 패턴의 접착 상태를 관찰하고, 패턴의 박리 또는 위로 뜨는 등의 나쁜 상태가 확인되지 않은 경우를 "양호"로 하고, 나쁜 상태가 확인되었을 경우를 "불량"으로 하였다.

감도의 경우, 현상 후 형성된 0.18 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.

측정결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 2 내지 10

상기 합성예 6, 8 및 10에서 얻어진 각각의 중합체를 사용하여 산발생제, 염기성 첨가제, 저분자 화합물 첨가제를 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 550중량부에 용해시킨 후 0.2 μ m 막 필터로 여과하여 다음 표 1로 표시되는 레지스트 조성물(단, 부는 중량 기준이다)을 조제하였다.

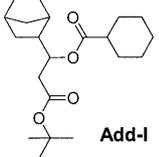
얻어진 각 조성물 용액에 대하여 ArF 엑시머 레이저 노광 장치(렌즈 개구수 0.60)를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 양성 레지스트 패턴을 형성한 후 각종 평가를 실시하였다. 평가 결과는 다음 표 1에 나타내었다.

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 없고, 내열성도 우수하였다.

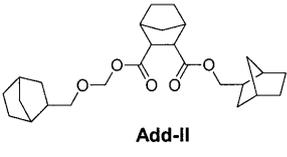
[표 1]

	수지 (부)	PAG (부)	Base (부)	첨가제 (부)	접착성	정제과 현상	감도 (mJ/cm ²)	해상도 (nm)
실시예1	P1(100)	1.2	0.02	Add-I(15)	양호	없음	15	120
실시예2	P1(100)	1.6	0.03	Add-I(10)	양호	없음	14.5	120
실시예3	P2(100)	1.6	0.03	Add-I(15)	양호	없음	14.5	130
실시예4	P3(100)	1.6	0.03	Add-I(20)	양호	없음	15	140
실시예5	P1(100)	1.9	0.03	Add-II(10)	양호	없음	12.5	120
실시예6	P2(100)	1.9	0.03	Add-II(15)	양호	없음	13	130
실시예7	P3(100)	1.9	0.03	Add-II(20)	양호	없음	13	130
실시예8	P1(100)	1.6	0.05	Add-III(10)	양호	없음	17	140
실시예9	P2(100)	1.6	0.05	Add-III(15)	양호	없음	16.5	130
실시예10	P3(100)	1.6	0.05	Add-III(20)	양호	없음	17.5	140

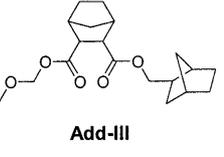
P1: 화학식 9로 표시되는 중합체, P2: 화학식 11로 표시되는 중합체
P3: 화학식 13으로 표시되는 중합체
PAG: photoacid generator - 트리페닐술포늄 노나플레이트
Base: 테트라메틸암모늄히드록사이드
Add-I, Add-II 및 Add-III:



Add-I



Add-II



Add-III

발명의 효과

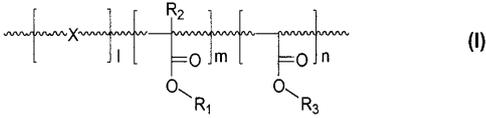
이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 얻어진 올레핀과 아크릴레이트로 이루어진 중합체를 포함하는 화학중폭형 레지스트는 기관에 대한 의존성이 적고 접착성이 우수하고, KrF 엑시머 레이저 또는 ArF 엑시머 레이저로 대표되는 원 자외선 파장 영역에서 투명성이 우수하고, 드라이 에칭내성이 우수하며, 감도, 해상도 및 현상성이 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있으며 또한 중합체 내에 포화 지방족환을 최대한 포함시킴으로써 에칭내성을 강화시킬 수 있으며, 더 나아가 종래의 폴리아크릴레이트계 레지스트를 이용하여 패턴닝을 할 경우에는 패턴 가장자리가 불균일(edge roughness)하게 되는 단점을 해결하기 위해 알콕시알킬 아크릴레이트 단량체를 도입함으로써 산에 의해 탈보호화 반응을 거치면서 알킬 알콜 화합물, 포름알데히드 그리고 카르복실 산 화합물을 생성함으로써 생성된 알킬 알콜 화합물이 패턴내부에서 용매 또는 가스제 역할을 하기 때문에 패턴의 가장자리 부근이 균일하게 형성되는 큰 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(2회 정정) 다음 화학식 1로 표시되는 중합체.

화학식 1



상기 식에서, X는 노보넨 유도체이며,

R₁과 R₃는 각각 독립적인 것으로, 수소원자 또는 탄소수가 1 내지 30인 알킬기 또는 알콕시알킬기, 할로겐으로 치환된 알킬기 또는 할로겐으로 치환된 알콕시알킬기이고,

R₂는 수소원자 또는 메틸기이며,

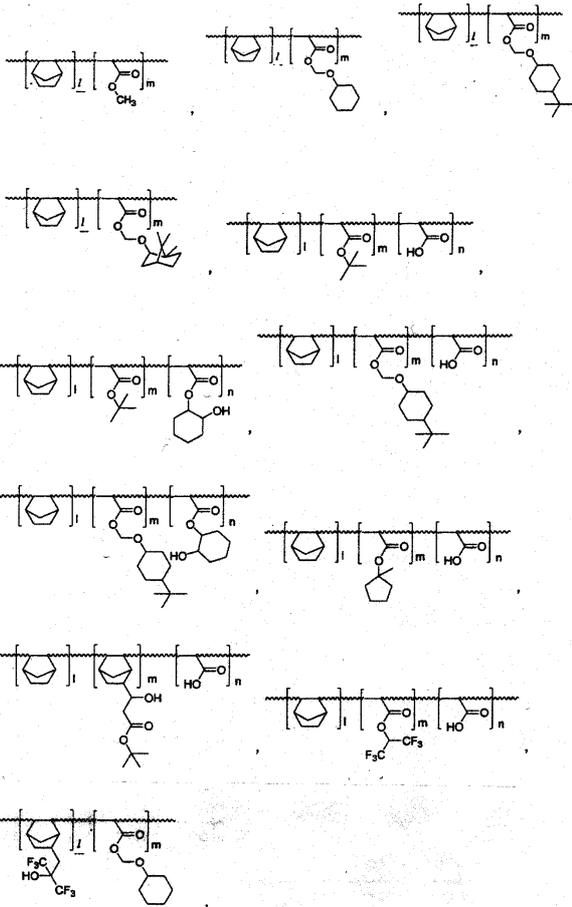
l, m 및 n은 중합체의 반복단위를 나타내는 것으로 l은 0.05 내지 0.7이고, m은 0.2 내지 0.7이며, n은 0 내지 0.7이고, l+m+n은 1을 만족한다.

청구항 2.

(정정) 제 1 항에 있어서, 반복단위 l로 표시되는 단량체는 전체 단량체 중 5 내지 60몰%로 포함되는 것임을 특징으로 하는 중합체.

청구항 3.

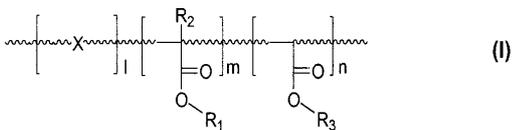
(정정) 제 1 항에 있어서, 다음 화합물로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 중합체.



청구항 4.

(2회 정정) 다음 화학식 1로 표시되는 중합체, 산발생제 및 용제를 포함하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

화학식 1



상기 식에서, X는 노보넨 유도체이며,

R₁과 R₃는 각각 독립적인 것으로, 수소원자 또는 탄소수가 1 내지 30인 알킬기 또는 알콕시알킬기, 할로젠으로 치환된 알킬기 또는 할로젠으로 치환된 알콕시알킬기이고,

R₂는 수소원자 또는 메틸기이며,

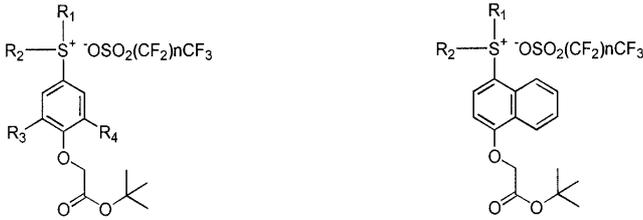
l, m 및 n은 중합체의 반복단위를 나타내는 것으로 l은 0.05 내지 0.7이고, m은 0.2 내지 0.7이며, n은 0 내지 0.7이고, l+m+n은 1을 만족한다.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 자외선 조사, X-레이 조사 및 e-빔 조사(irradiation) 중에서 선택된 것으로 조사하여 패터닝(patterning)하는 것임을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 산발생제는 다음 화합물로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.



상기 식에서, R₁과 R₂는 서로 독립적인 것으로 알킬기, 아릴기, 퍼플루오로알킬기, 벤질기, 또는 아릴기를 나타내며, R₃와 R₄는 서로 독립적인 것으로 수소, 알킬기, 할로젠기, 알콕시기, 아릴기, 티오펜옥시기(thiophenoxy), 티오알콕시기(thioalkoxy), 또는 알콕시카르보닐메톡시기(alkoxycarbonylmethoxy)를 나타내며, n은 1에서 8까지의 정수이다.

청구항 7.

제 4 항에 있어서, 산발생제는 중합체 100 중량부에 대해 0.1중량부 내지 30중량부로 포함되는 것임을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

청구항 8.

(정정) 제 4 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 중합체는 전체 레지스트 조성 중 3 내지 20중량%로 포함되는 것임을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

청구항 9.

(정정) 제 4 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 중합체는 반복단위 /로 표시되는 단량체는 전체 단량체 중 5 내지 60 몰%로 포함하는 것을 특징으로 하는 화학증폭형 레지스트 조성물.

도면

도면2

< Run Conditions >

System: T60 + External RI

Column: Tosoh2500+4000

Solvent: THF

Flow Rate: 1.000 mL/min

Concentration: 0.000 mg/mL

Inj. Vol.: 100.0 μ L

Analyst: Dong Chul Seo

< GPC Data Summary >

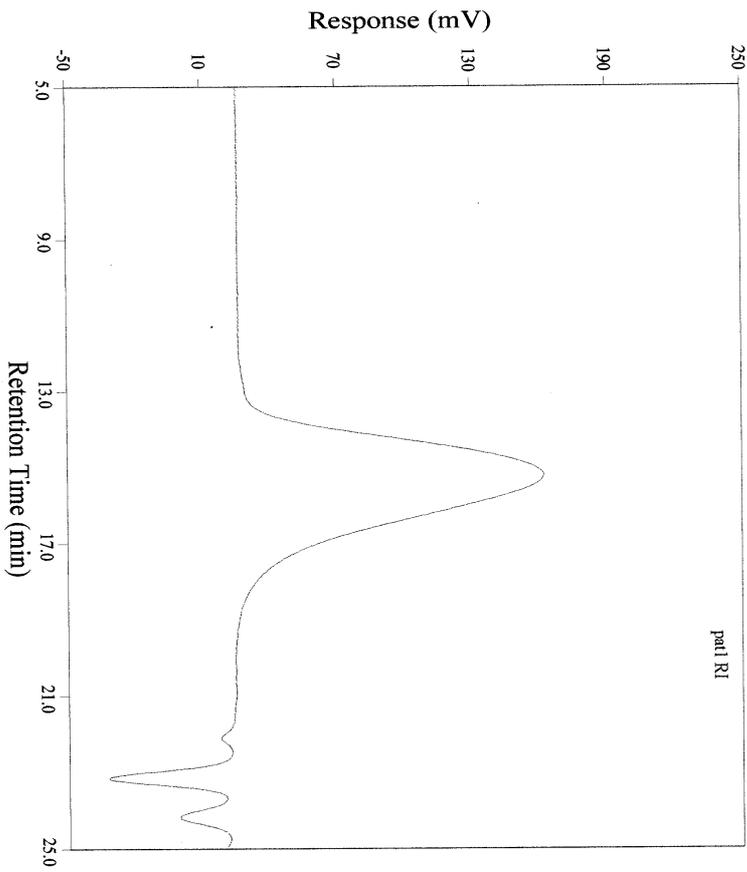
Mn: 4,120 Pd: 1.63

Mw: 6,720

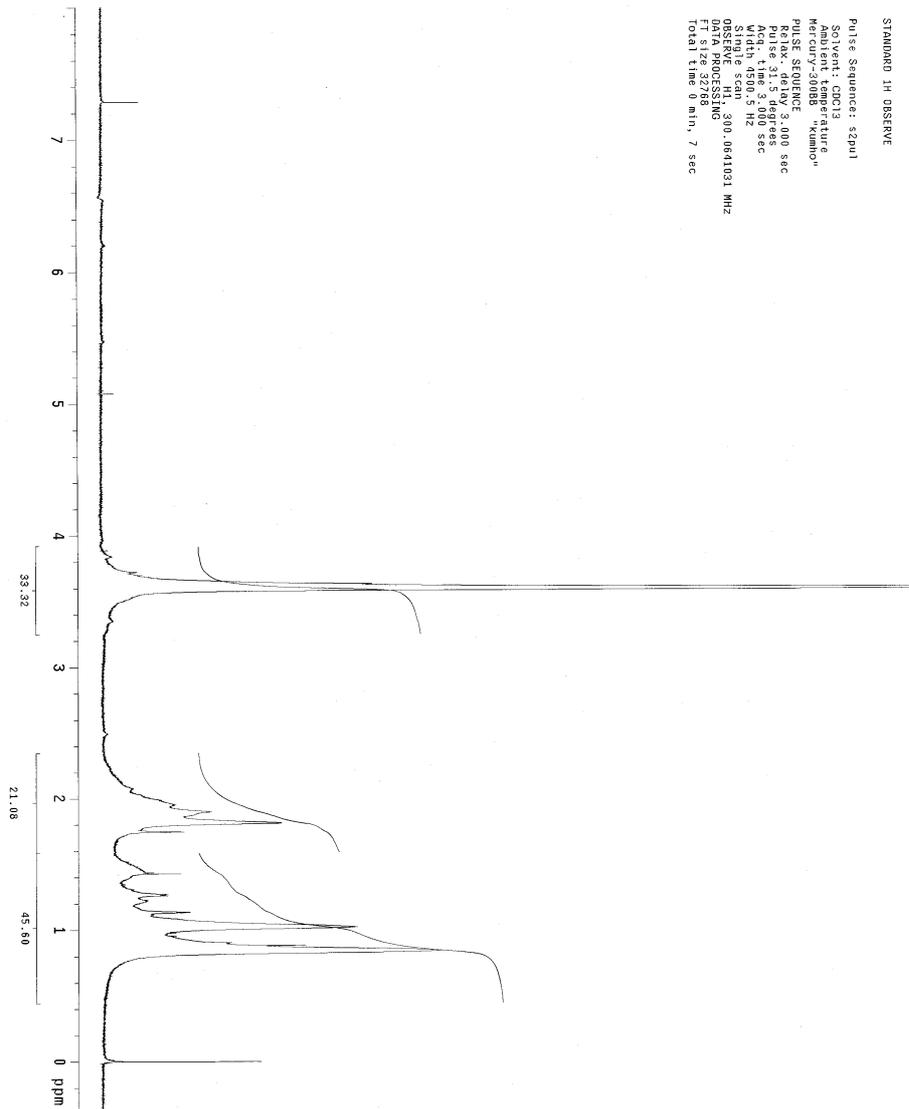
Mz: 11,500

% Below 350: 0.0

% Above 2,500: 85.1



도면3



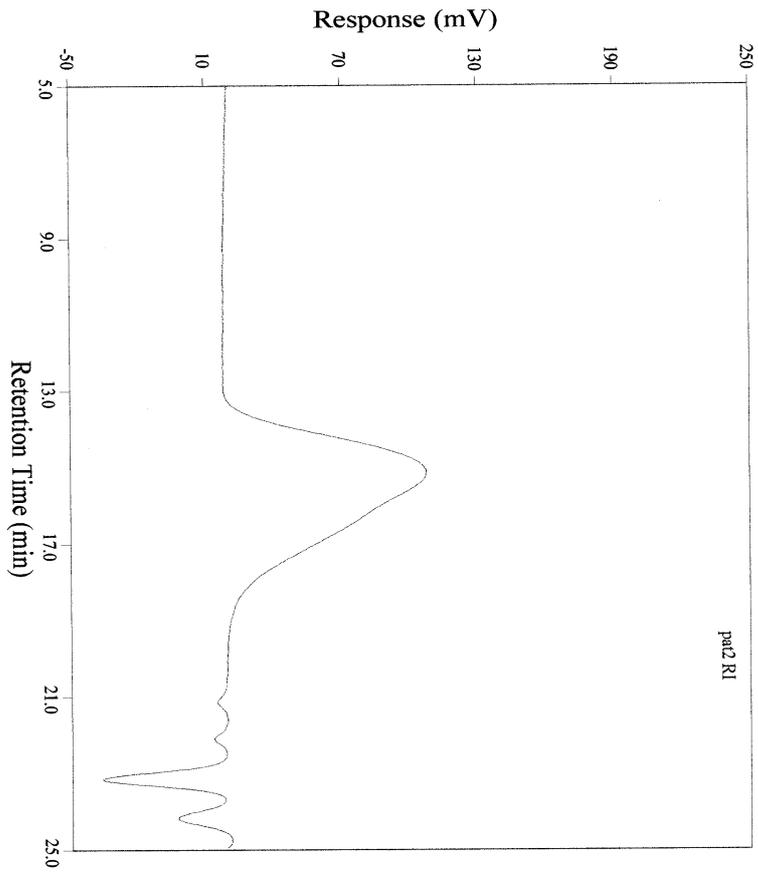
< Run Conditions >

System: T60 + External RI
 Columns: Tosoh2500+4000
 Solvent: THF
 Flow Rate: 1.000 mL/min
 Concentration: 0.000 mg/mL
 Inj. Vol.: 100.0 µL
 Analyst: Dong Chul Seo

< GPC Data Summary >

Mn: 3,530 Pd: 1.76
 Mw: 6,200
 Mz: 9,940
 % Below 350: 0.0
 % Above 2,500: 77.8

도면4



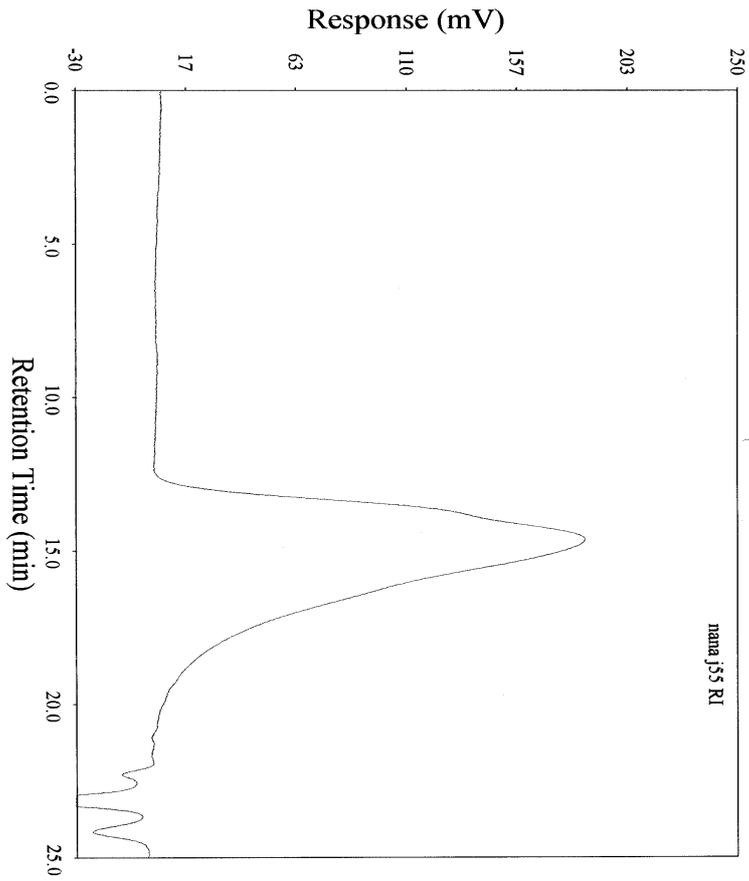
도면5

< Run Conditions >

System: T60 + External RI
Solvent: THF
Column: G2500Hhl + G4000Hhl
Inj. Vol.: 100.0 μ L
Concentration: 0.000 mg/mL
Flow Rate: 1.000 mL/min
Analyst: Dong Chul Seo

< GPC Data Summary >

Mn: 4,250 Pd: 2.89
Mw: 12,300
Mz: 25,700
% Below 1,000: 3.4
% Above 20,000: 18.9



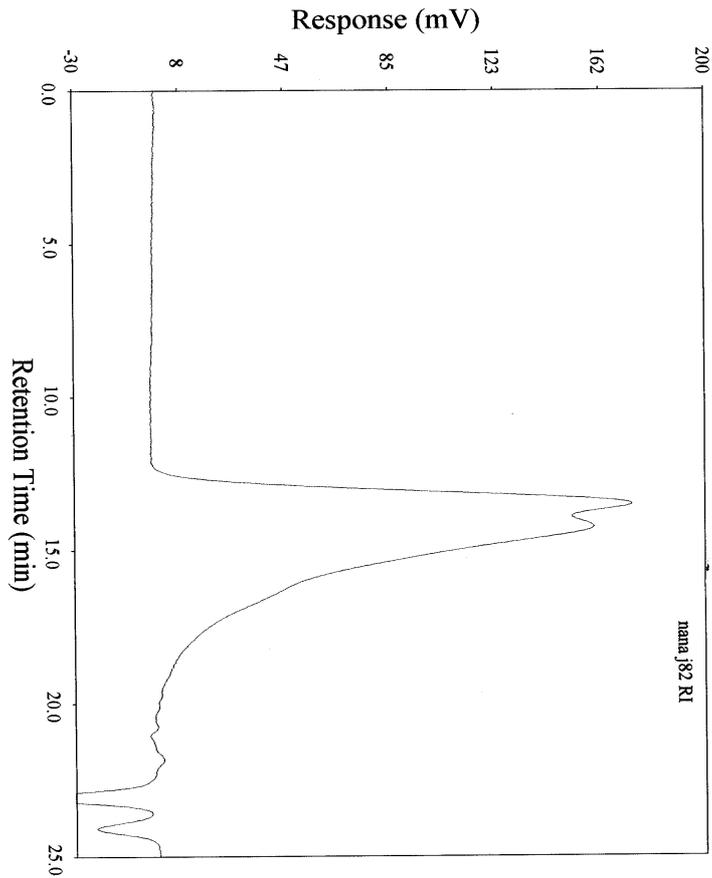
도면6

< Run Conditions >

System: T60 + External RI
Solvent: THF
Column: G2500Hhl + G4000Hhl
Inj. Vol.: 100.0 uL
Concentration: 0.000 mg/mL
Flow Rate: 1.000 mL/min
Analyst: Dong Chul Seo

< GPC Data Summary >

Mn: 6,330 Pd: 3.25
Mw: 20,600
Mz: 39,400
% Below 1,000: 1.9
% Above 20,000: 37.7



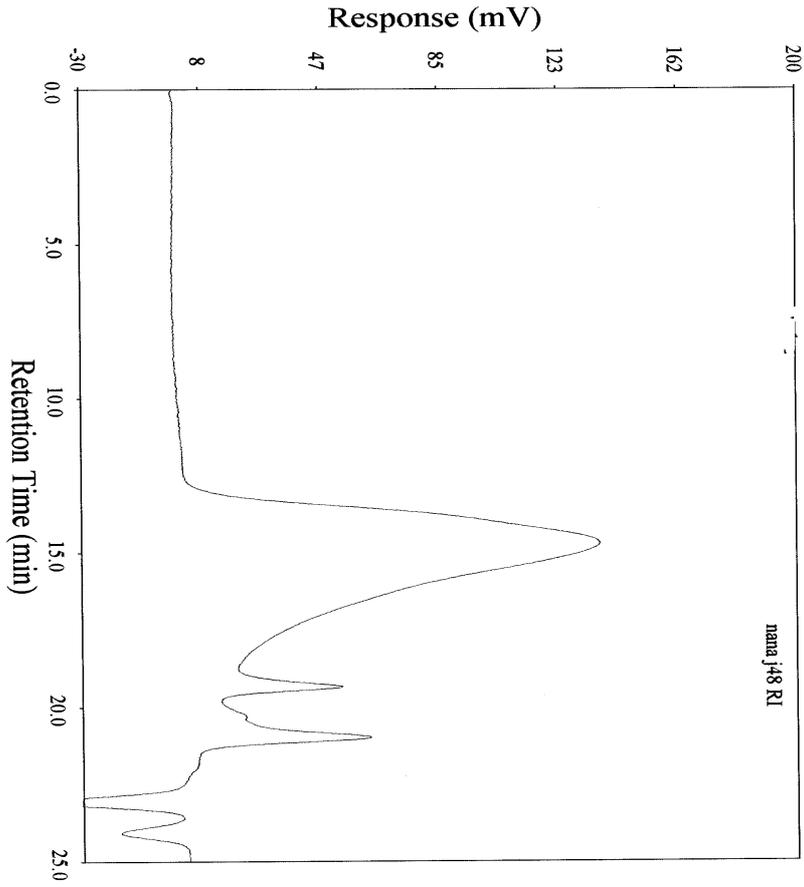
도면7

< Run Conditions >

System: T60 + External RI
Solvent: THF
Columns: G2500HH1 + G4000HH1
Inj. Vol.: 100.0 μ L
Concentration: 0.000 mg/mL
Flow Rate: 1.000 mL/min
Analyst: Dong Chul Seo

< GPC Data Summary >

Mn: 5,650 Pd: 2.05
Mw: 11,600
Mz: 20,600
% Below 1,000: 0.4
% Above 20,000: 16.5



< Run Conditions >

System: T60 + External RI
Solvent: THF
Columns: G2500HH1 + G4000HH1
Inj. Vol.: 100.0 uL
Concentration: 0.000 mg/mL
Flow Rate: 1.000 mL/min
Analyse: Dong Chul Seo

< GPC Data Summary >

Mn: 5,920 Pd: 2,311
Mw: 13,700
Mz: 23,100
% Below 1,000: 1.4
% Above 20,000: 23.0

