

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
G03F 7/004

(45) 공고일자 2000년09월 15일
(11) 등록번호 10-0265597
(24) 등록일자 2000년06월 16일

(21) 출원번호	10-1997-0026807	(65) 공개번호	특 1998-0063345
(22) 출원일자	1997년06월21일	(43) 공개일자	1998년10월07일
(30) 우선권주장	1019960080264 1996년12월30일 대한민국(KR)		

(73) 특허권자 현대전자산업주식회사 김영환
경기도 이천시 부발읍 아미리 산 136-1

(72) 발명자 정재창
경기도 이천시 대월면 사동리 현대전자 사원APT108-606
복철규
경기도 이천시 현대전자 임대 APT 104-509
백기호
경기도 이천시 창전동 현대APT 202-403

(74) 대리인 이정훈, 이후동

심사관 : 김현숙

(54) ArF 감광막 수지 및 그 제조방법

요약

본 발명은 원자외선 영역에서 사용될 수 있는 새로운 포토레지스트 물질로서 바이사이클로알켄 유도체와 말레익 안하이드라이드 또는 비닐렌 카르보네이트를 공중합시킨 3,000 내지 100,000 분자량의 포토레지스트 중합체에 관한 것으로, 본 발명의 포토레지스트 중합체는 우수한 에칭 내성과 내열성 및 접착성을 가질 뿐만 아니라 현상액인 TMAH 수용액에 현상가능하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 포토레지스트 중합체, 그 제조방법 및 이를 함유하는 포토레지스트 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고집적 반도체 소자의 미세화로 제작시에, KrF(249 nm) 또는 ArF(193 nm)광원을 사용한 포토리소그래피 공정에서 포토레지스트 수지로서 사용할 수 있는 포토레지스트 중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

최근에는 반도체 제조의 미세가공 공정에서 고감도를 달성하기 위해 근래에는 화학증폭성인 DUV(Deep Ultra Violet) 포토레지스트가 각광을 받고 있다.

그 조성은 광산 발생제(photoacid generator)과 산에 민감하게 반응하는 구조의 매트릭스 고분자를 배합하여 제조한다.

이러한 포토레지스트의 작용 기전은 광산발생제가 광원으로부터 자외선 빛을 받게되면 산을 발생시키고, 이렇게 발생된 산에 의해 매트릭스 고분자의 주쇄 또는 측쇄가 반응하여 분해되거나, 가교결합하여 고분자의 극성이 크게 변하여, 현상액에 의해 용해되어 없어지게 된다.

반면, 빛을 받지 않은 부분은 본래의 구조를 그대로 갖기 때문에 현상액에 녹아 없어지지 않게 된다.

이렇게 하여 마스크의 상을 기판 위에 양화상으로 남길 수 있게 된다. 이와 같은 리소그래피 공정에서 해상도는 광원의 파장에 의존하므로 광원의 파장이 작아질수록 미세 패턴을 형성시킬 수 있다.

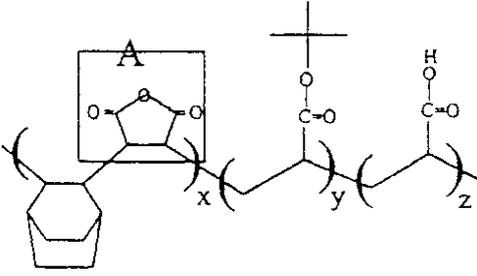
일반적으로 포토레지스트는 우수한 에칭 내성과 내열성 및 접착성이 요구되며, 그 외에도 ArF 감광막으로 사용되는 포토레지스트는 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액에 현상가능하여야 하나, 이들 모든 성질을 만족하는 감광막 수지를 합성하기는 매우 어렵다.

예를 들어, 주쇄(main chain)가 폴리(아크릴레이트)계인 수지의 합성은 쉬우나 에칭내성의 확보 및 현상공정에 문제가 있다.

이러한 에칭 내성은 주쇄에 지방족환 단위체를 넣어줌으로써 증가시킬 수 있으나 주쇄가 모두 지방족환으로 구성되기는 매우 어렵다.

상기와 같은 문제를 해결하기 위한 시도로 주쇄가 노보란, 아크릴레이트, 말레익 안하이드라이드로 치환된 하기 화학식 1과 같은 구조의 수지가 벨 레보라토리 연구소에서 개발되었다.

[화학식 1]



그러나, 이 수지는 지방족환 올레핀기를 중합시키기 위해 사용되는 말레익 안하이드라이드 부분 A 이 비노광시에도 2.38 중량% TMAH에 매우 잘 용해된다. 따라서, 용해를 억제하기 위해서는 t-부틸이 치환된 y 부분의 비율을 증가시켜야 하나, 그렇게 되면 상대적으로 기판(substrate)과의 접착력을 증가시켜 주는 z 부분의 비율이 감소하여 패턴링시 포토레지스트가 웨이퍼로부터 떨어져 나와 패턴 형성이 불가능하게 된다.

벨 레보라토리에서는 이러한 단점을 콜레스테롤계의 용해억제제를 2 성분계로 넣어줌으로써 해결하였다.

그러나 용해억제제는 중량비로 수지의 30%로서 매우 다량을 사용하여야 하기 때문에 이와 같은 분자구조의 수지는 근본적으로 포토레지스트 수지로서 사용하기가 곤란하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 에칭내성과 내열성 및 접착성은 물론 현상액에 쉽게 용해되지 않는 포토레지스트 중합체 및 그 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

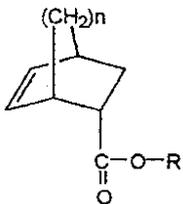
또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 포토레지스트 중합체를 함유하는 포토레지스트 조성물 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명에 따른 포토레지스트 중합체 및 그 제조방법을 상세히 설명한다.

본 발명의 신규한 포토레지스트 중합체는 하기 화학식 2의 하나 또는 2이상의 바이사이클로알켄 화합물과 하기 화학식 3의 말레익 안하이드라이드 또는 하기 화학식 4의 비닐렌 카르보네이트의 공중합체이다.

[화학식 2]

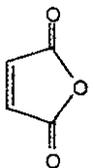


상기 식에서,

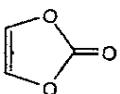
R은 수소; 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 측쇄 알킬; 또는 탄소수 1 내지 10의 하이드록시알킬이며,

n은 1 또는 2이다.

[화학식 3]



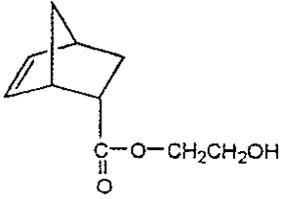
[화학식 4]



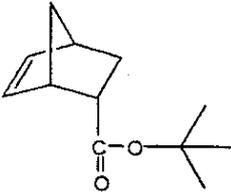
상기 화학식 2의 바이사이클로알켄 화합물의 바람직한 예로는 R이 수소, 2-하이드록시에틸 또는 t-부틸인 것이 바람직하며, 구체적으로 하기 화학식 8의 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트, 화학식 9a의 t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트, 화학식 9b의 5-노르보넨-2-카르복실산, 바이사이클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-하이드록시에틸 카르복실레이트, 바이사이클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-t-부틸 카르복실레이트,

및 바이사이클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 2 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

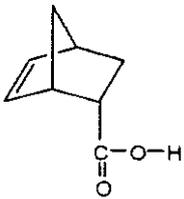
[화학식 8]



[화학식 9a]



[화학식 9b]

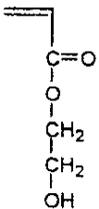


상기 바이사이클로알켄 화합물들 중 화학식 8의 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트는 상기 화학식 6의 시클로펜타디엔과 화학식 7의 2-하이드록시에틸 아크릴레이트를 반응시켜 얻어진다.

[화학식 6]



[화학식 7]



구체적으로, 상기 본 발명의 포토레지스트 중합체는

(i) R이 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 측쇄알킬인 화학식 2의 화합물과, (ii) R이 탄소수 1 내지 10의 하이드록시알킬인 화학식 2의 화합물과, (iii) R이 수소인 화학식 2의 화합물 중에서 선택되는 하나 이상의 바이사이클로알켄 화합물과; (iv) 화학식 3의 말레익 안하이드라이드 또는 (v) 화학식 4의 비닐렌 카르보네이트를 공중합시킨 것으로서,

(i) R이 t-부틸인 화학식 2의 화합물과, (ii) R이 2-하이드록시에틸인 화학식 2의 화합물과, (iii) R이 수소인 화학식 2의 화합물과; (iv) 말레익 안하이드라이드 또는 (v) 비닐렌 카르보네이트를 중합시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 포토레지스트 중합체의 가장 바람직한 예는, (i) 상기 화학식 9a의 t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트와, (ii) 화학식 8의 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트와, (iii) 화학식 9b의 5-노르보넨-2-카르복실산과, (iv) 화학식 3의 말레익 안하이드라이드를 공중합시킨 것이다.

이때, 본 발명의 바람직한 포토레지스트 중합체의 분자량은 3,000 내지 100,000 이다.

본 발명의 포토레지스트 중합체는 상기 화학식 2의 하나 또는 2 이상의 바이사이클로알켄 화합물과 상기 화학식 3의 말레익 안하이드라이드 또는 상기 화학식 4의 비닐렌 카르보네이트를 통상의 라디칼 중합개시제를 사용하여 통상의 라디칼 중합함으로써 제조할 수 있다.

이들은 벌크중합 및 용액중합 등을 통하여 중합시키고, 중합용매로는 시클로헥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 디옥산, 디메틸포름아미드 등의 단독용매 또는 이들의 혼합용매를 사용할 수 있다.

중합개시제로는 벤조일퍼옥시드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 아세틸퍼옥시드,

라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트 등을 사용할 수 있다.

본 발명의 신규한 포토레지스트 중합체는 통상의 포토레지스트 조성물 제조와 같은 방법을 사용하여 유기 용매에 통상의 광산 발생제와 혼합하여 포토레지스트 용액을 제조함으로써 포지티브 미세화상 형성에 사용할 수 있다.

본 발명의 포토레지스트 중합체의 사용량은 유기 용매, 광산발생제, 및 리소그래피 조건 등에 따라 변할 수 있으나, 대체로 포토레지스트 제조시 사용하는 유기용매에 대해 약 10 내지 30 중량%를 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 포토레지스트 중합체를 사용하여 포토레지스트 조성물로 사용하는 방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 포토레지스트 중합체를 시클로헥사논에 10 내지 30 중량%로 용해시키고, 광산발생제인 오니움염 또는 유기술폰산을 포토레지스트 중합체에 대해 0.1 내지 10 중량%로 배합하고 초미세 필터로 여과하여, 포토레지스트 조성물을 제조한다. 그 다음, 실리콘 웨이퍼에 스�핀 도포하여 박막을 제조한 다음, 80 내지 150℃의 오븐 또는 열판에서 1 내지 5분간 소프트베이크를 실시한다.

이어서, 원자외선 노광장치 또는 엑시머 레이저 노광장치를 이용하여 노광한 다음, 100 내지 200℃ 온도에서 노광후 베이크를 실시한다.

이렇게 노광한 웨이퍼를 2.38 중량% TMAH 수용액에서 1분 30초간 침지함으로써 초미세 포지티브 레지스트 화상을 얻을 수 있게 된다.

[실시예 1]

2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트의 합성

먼저, 반응기에 상기 화학식 6의 시클로펜타디엔 66g을 넣은 후, 테트라히드로퓨란 용매 500g을 넣어 잘 섞어 준다.

그 다음, 여기에 다시 상기 화학식 7의 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 116g을 넣어 준 후, -30~60℃에서 교반시키면서, 10시간 정도 반응시킨다.

이어서, 반응 완료후 로타리 증류기로 용매를 제거한 다음, 감압 증류하여 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트를 얻는다. 수율은 85%이다.

[실시예 2]

t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트의 합성

반응기에 시클로펜타디엔 66g을 넣은 후, 테트라히드로퓨란 용매 500g을 넣어 잘 섞어 준다.

그 다음, 여기에 다시 t-부틸 아크릴레이트 128g을 넣어준 후, -30~60℃에서 교반시키면서, 10시간 정도 반응시킨다.

이어서, 반응 완료후 로타리 증류기로 용매를 제거한 다음, 감압 증류하여, t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트를 얻는다. 수율은 90%이다.

[실시예 3]

포토레지스트 중합체의 합성(1)

상기 실시예 1에서 합성한 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 91g, 실시예 2에서 합성한 t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 97g, 비닐렌 카르보네이트 86g을 테트라히드로퓨란 또는 톨루엔에 녹이고, 여기에 중합개시제인 AIBN 0.5 내지 10g을 넣어준 후 질소 혹은 아르곤 분위기 하에서 약 60 내지 120℃에서 6시간 반응시킨다.

이어서, 반응 완료후 로타리 증류기로 용매 일부를 제거한 다음, 에틸에테르에서 침전시킨 후, 침전물을 여과하여 진공 오븐에 건조시켜 폴리[2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/비닐렌 카르보네이트]를 제조하였다.

[실시예 4]

포토레지스트 중합체의 합성(2)

상기 실시예 1에서 합성한 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 91g, 실시예 2에서 합성한 t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 97g, 말레익 안하이드라이드 98g을 테트라히드로퓨란 또는 톨루엔에 녹이고, 여기에 중합개시제인 AIBN 0.5 내지 10g을 넣어준 후 질소 혹은 아르곤 분위기 하에서 약 60 내지 120℃에서 6시간 반응시킨다.

이어서, 반응 완료후 로타리 증류기로 용매 일부를 제거한 다음, 에틸에테르에서 침전시킨 후, 침전물을 여과하여 진공 오븐에 건조시켜 폴리[2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/말레익 안하이드라이드]를 제조하였다.

[실시예 5]

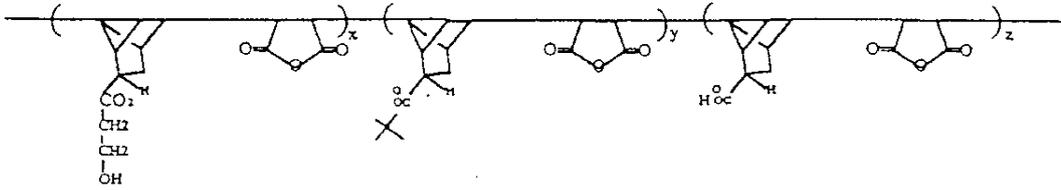
포토레지스트 중합체의 합성(3)

말레익 안하이드라이드 1몰, 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.05 내지 0.8몰, t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.5 내지 0.95몰, 5-노르보넨-2-카르복실산 0.01 내지 0.2몰을 테트라히드로퓨란 혹은 톨루엔에 녹인다.

그 다음, 이를 용매에 녹인 후 개시제로 AIBN 0.5 내지 10g을 넣어준 후 질소 혹은 아르곤 분위기하에서 약 60 내지 70°C 온도에서 4 내지 24시간동안 반응시킨다.

이렇게 하여 생성되는 중합체를 에틸 에테르(ethyl ether) 혹은 헥산(hexane)에서 침전을 잡아 건조시켜 하기 화학식 10의 폴리[2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/5-노르보넨-2-카르복실산/말레익 안하이드라이드]를 제조하였다.

[화학식 10]



상기 식에서 $x : y : z$ 는 0.005~0.4 : 0.3~0.9 : 0.005~0.3 이다.

[실시예 6]

상기 실시예 5에서 제조한 폴리[2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/5-노르보넨-2-카르복실산/말레익 안하이드라이드] 10g을 40g을 메틸 3-메톡시프로피오네이트 용매에 녹인 후 광산발생체인 트리페닐 술포늄 트리플레이트 혹은 디부틸나프틸 술포늄 트리플레이트 약 0.2 내지 1g을 넣어준 후 교반시킨다.

이어서, 0.10 μ m 필터로 여과시킨 후 웨이퍼의 표면에 코팅시킨 다음 패턴을 형성한다. 이때, 감광막 두께 약 0.6 μ m 에서 0.14 μ m의 수직(vertical)한 L/S 패턴을 얻는다.

발명의 효과

상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 신규한 포토레지스트 중합체를 사용한 포토레지스트 조성물은 에칭 내성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라, 2.38 중량% TMAH 수용액을 현상액으로 사용할 수 있다. 특히, 포토레지스트 중합체에 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트를 도입하면 접착성이 뛰어난 감광막을 제조할 수 있어, 레지스트의 0.7 μ m 두께에서 0.15 μ m L/S 패턴에 해상도와 초점심도에서 만족스러운 결과를 얻을 수 있었다.

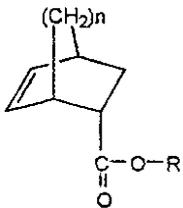
이상의 본 발명에 대한 상세한 설명 및 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이며, 당업자라면 본 발명의 사상과 범위안에서 다양한 수정, 변경, 부가등이 가능할 것이고, 이러한 수정 변경 등은 이하의 특허 청구의 범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 2의 하나 또는 2 이상의 바이사이클로알켄 화합물과, 하기 화학식 3의 말레익 안하이드라이드 또는 하기 화학식 4의 비닐렌 카르보네이트를 공중합시킨 3,000 내지 100,000 분자량의 포토레지스트 중합체.

[화학식 2]

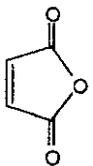


상기 식에서,

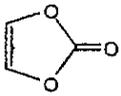
R은 수소; 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 측쇄 알킬; 또는 탄소수 1 내지 10의 하이드록시알킬이며

n은 1 또는 2이다.

[화학식 3]



[화학식 4]

**청구항 2**

제1항에 있어서,

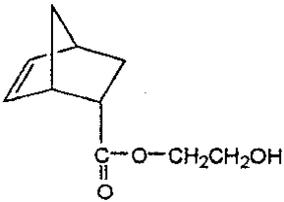
상기 중합체는 R이 탄소수 1 내지 10의 하이드록시알킬인 화학식 2의 화합물을 단량체로서 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

청구항 3

제2항에 있어서,

R이 탄소수 1 내지 10의 하이드록시알킬인 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 8의 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

[화학식 8]

**청구항 4**

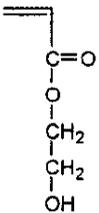
제3항에 있어서,

상기 화학식 8의 화합물은 하기 화학식 6의 시클로펜타디엔과 화학식 7의 2-하이드록시에틸 아크릴레이트를 반응시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

[화학식 6]



[화학식 7]

**청구항 5**

제2항에 있어서,

(i) R이 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 측쇄알킬인 화학식 2의 화합물과, (ii) R이 탄소수 1 내지 10의 하이드록시알킬인 화학식 2의 화합물과, (iii) R이 수소인 화학식 2의 화합물 중에서 선택되는 하나 이상의 바이사이클로알켄 화합물과;

(iv) 화학식 3의 말레익 안하이드라이드 또는 (v) 화학식 4의 비닐렌 카르보네이트를 공중합시킨 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 중합체는 (i) R이 t-부틸인 화학식 2의 화합물과, (ii) R이 2-하이드록시에틸인 화학식 2의 화합물과, (iii) R이 수소인 화학식 2의 화합물과;

(iv) 말레익 안하이드라이드 또는 (v) 비닐렌 카르보네이트를 중합시킨 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

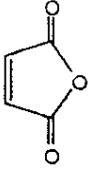
청구항 7

제6항에 있어서,

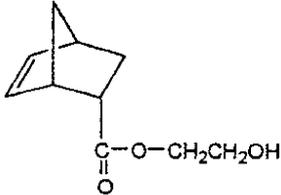
상기 중합체는 (i) 하기 화학식 9a의 t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트와, (ii) 화학식 8의 2-하이드

록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트와, (iii) 화학식 9b의 5-노르보넨-2-카르복실산과, (iv) 화학식 3의 말레익 안하이드라이드를 공중합시킨 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

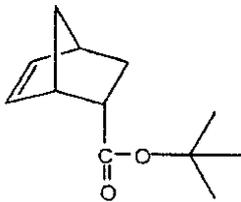
[화학식 3]



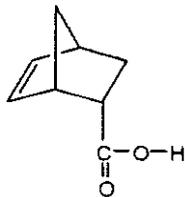
[화학식 8]



[화학식 9a]



[화학식 9b]

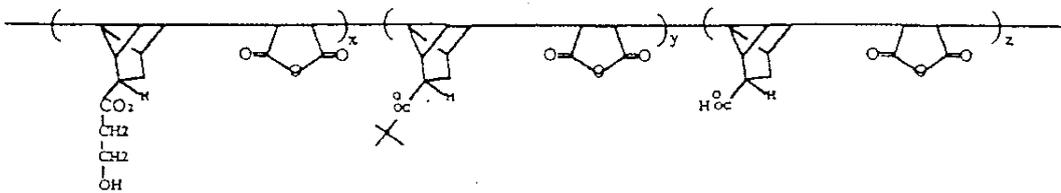


청구항 8

제7항에 있어서,

상기 중합체는 화학식 10의 폴리[2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/t-부틸-5-노르보넨-2-카르복실레이트/5-노르보넨-2-카르복실산/말레익 안하이드라이드]인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

[화학식 10]



상기 식에서 $x : y : z$ 는 0.005~0.4 : 0.3~0.9 : 0.005~0.3 이다.

청구항 9

(i) 제1항 기재의 포토레지스트 중합체와, (ii) 광산발생제와, (iii) 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 광산발생제는 오니움염계 화합물 또는 유기술폰산인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 유기용매는 시클로헥사논 또는 메틸 3-메톡시프로피오네이트인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 포토레지스트 중합체는 유기용매에 대해 10 내지 30 중량%의 양으로 사용되며, 광산발생제는 포토레지스트 중합체에 대해 0.1 내지 10 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.