

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
G03F 7/075
G03F 7/039

(11) 공개번호 특2002 - 0006088
(43) 공개일자 2002년01월19일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0039557
(22) 출원일자 2000년07월11일

(71) 출원인 삼성전자 주식회사
윤종용
경기 수원시 팔달구 매탄3동 416

(72) 발명자 최상준
서울특별시광진구구의3동223 - 1

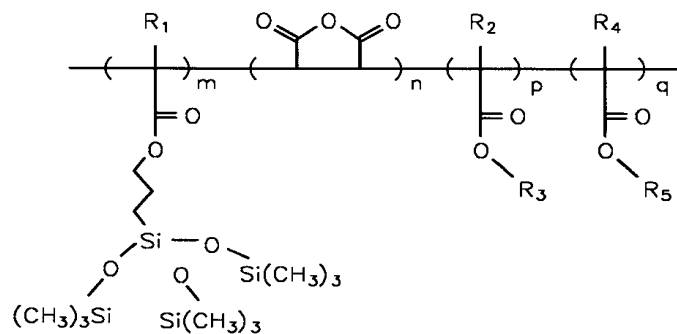
(74) 대리인 이영필
정상빈
이래호

심사청구 : 없음

(54) 실리콘을 포함하는 포토레지스트 조성물

요약

하기 화학식으로 표시되는 실리콘을 함유하는 중합체로 구성된 포토레지스트 조성물이 제공된다. 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물로 포토레지스트 패턴을 형성하면, 포토레지스트 패턴의 건식 식각 내성이 클 뿐만 아니라 쓰러짐 현상도 방지되며, 열적 특성과 현상액에 대한 습윤성이 향상된다.



명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 장치 제조용 물질에 관한 것으로, 특히 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

반도체 제조 공정이 복잡해지고 집적도가 1G bit DRAM급 이상으로 증가함에 따라서 0.2 μ m 이하의 디자인 룰에 따른 미세 패턴의 형성이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 이러한 패턴의 미세화 요구에 따라, 종래의 KrF 엑시머 레이저(248nm)보다도 더욱 단파장 영역의 광파장을 사용하는 ArF 엑시머 레이저(193nm)로 노광원도 변화하고 있다. 따라서, ArF 엑시머 레이저의 광파장 영역인 193nm 에서 작용할 수 있는 새로운 포토레지스트 재료 또한 필요하게 되었다.

그런데, 사진 식각 공정을 위한 포토레지스트 패턴 형성시, 포토레지스트 패턴이 미세화되면 될수록 건식 식각에 대한 내성(dry etch resistance)을 충분히 확보할 수 없으며 종횡비(aspect ratio) 증가에 따른 패턴의 쓰러짐(collapse) 현상이 자주 발생한다. 따라서 종래의 포토레지스트 패턴을 사용한 사진 식각 방법으로는 양호한 프로파일의 물질층 패턴을 형성할 수 없었다.

최근에는 이러한 현상을 방지하기 위해서 이중막 레지스트(Bi-Layer resist)를 사용하는 프로세스가 제안되었다. 이중막 레지스트 사용 프로세스는 실리콘이 함유된 포토레지스트를 사용하여 사진 식각 공정을 진행하는 공정으로, 플라즈마에 의한 건식 식각시에 포토레지스트 패턴 내의 실리콘 원자가 글라스화(glass: Si $\rightarrow$ SiO_x)되어 포토레지스트 패턴 표면에 경화층이 형성되는 원리를 이용한 것이다. 이렇게 경화층이 형성되면 건식 식각 내성이 증가할 뿐만 아니라 패턴의 쓰러짐도 방지할 수가 있다. 따라서 고어스펙트비의 패턴을 고 해상도로 형성할 수 있는 장점이 있다.

그런데, 실리콘이 함유된 포토레지스트의 경우 실리콘 함량이 증가할수록 열적 안정성 및 현상액에 대한 습윤성이 낮아지는 문제점이 있다. 따라서, 이중막 공정에 적합한 비율의 실리콘을 포함하되, 열적 안정성이 높고 현상액에 대한 습윤성이 높은 포토레지스트의 개발이 절실히 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이중막 공정에 적합하며, 열적 안정성과 현상액에 대한 습윤성이 높은 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 제1 모노머인 3 - [트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 메타아크릴산 에스테르, 제2 모노머인 무수말레산(II), 제3 모노머인 산에 의해 가수분해되는(acid-labile) 지방족 탄화수소 그룹이 치환된 (메타)아크릴산 에스테르(III) 및 제4 모노머인 (메타)아크릴산 또는 2 - 히드록시에틸 (메타)아크릴산 에스테르가 소정 비율로 중합된 중합체와 이 중합체의 중량을 기준으로 하여 1 ~ 15 중량%인 광산발생제로 구성된다.

바람직하기로는 산에 의해 가수분해되는 지방족 탄화수소 그룹은 3차 알킬, 1 - 알콕시 에틸 또는 1 - 알콕시 프로필기이고, 더욱 바람직하기로는 t - 부틸 또는 테트라히드로피라닐이다.

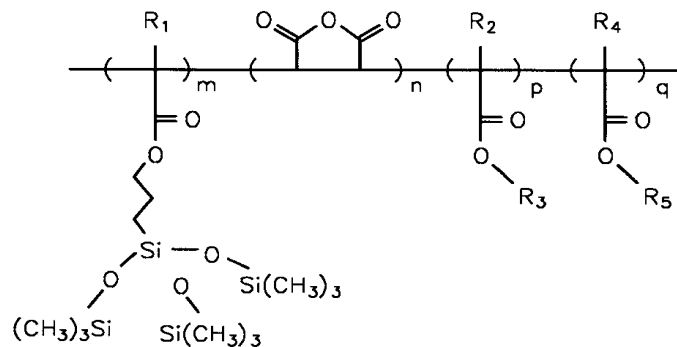
본 발명의 포토레지스트 조성물로 포토레지스트 패턴을 형성하면, 포토레지스트 패턴의 식각 내성이 증대되고 패턴의 쓰러짐 현상도 방지된다. 또, 열적 안정성이 높고 현상액에 대한 습윤성이 좋다.

이하에서는 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물에 대하여 설명한다. 또, 포토레지스트 조성물을 이용한 바람직한 사진 식각 공정에 대하여도 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록하며, 통상의 지식을 가진자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

포토레지스트 조성물

본 발명에 따른 포토레지스트 조성물을 구성하는 포토레지스트용 중합체는 하기 화학식 1로 표시된다.

화학식 1



상기 식중, R_1 , R_2 및 R_4 는 수소 또는 메틸기이고,

R_3 는 산에 의해 가수분해될 수 있는(acid-labile) 탄소수 3 내지 20의 지방족 탄화수소기이고,

R_5 는 수소 또는 2-히드록시에틸기이고,

m , n , p , q 는 모두 정수이며, $m/(m+n+p+q)$ 는 0.1 ~ 0.4이고, $n/(m+n+p+q)$ 는 0.1 ~ 0.5이고, $p/(m+n+p+q)$ 는 0.2 ~ 0.4이고, $q/(m+n+p+q)$ 는 0.0 ~ 0.2이며, 상기 중합체의 중량 평균 분자량은 3,000 내지 100,000임.

바람직하기로 R_3 는 3차 알킬, 1-알콕시 에틸 또는 1-알콕시 프로필기이고, 더욱 바람직하기로는 t -부틸 또는 테트라히드로피라닐이다.

본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 상기 화학식 1의 중합체와 이들 중합체의 중량을 기준으로 하여 1 ~ 15 중량 %로 혼합된 광산발생제로 구성된다.

광산발생제로는 높은 열적 안정성을 지니는 물질이 사용되는 것이 바람직하다. 따라서, 트리아릴술포늄염, 디아릴요오드늄염, 술포네이트 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 예를 들면, 트리페닐술포늄 트리플레이트(트리플루오로메탄술포네이트), 디페닐요오드늄 트리플레이트, 트리페닐술포늄 노나플레이트(노나플루오로메탄술포네이트), 디페닐요오드늄 노나플레이트, 트리페닐술포늄 안티모네이트, 디페닐요오드늄 안티모네이트, 디- t -부틸디페닐요오드늄 트리플레이트, N -숙신이미딜 트리플레이트, 2,6-디니트로벤질 술포네이트등과 같은 화합물 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

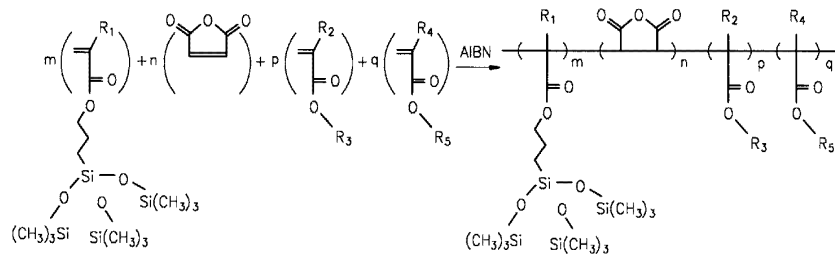
본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 중합체의 중량을 기준으로 0.01 ~ 2.0중량%의 유기 염기를 더 포함한다. 유기 염기로는 트리에틸아민, 트리이소부틸아민, 트리옥틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 또는 이들의 혼합물이 사용된다. 유기 염기는 노광후, 노광부에 발생한 산이 비노광부로 확산되어 비노광부를 구성하는 포토레지스트 조성물 또한 가수분해(acidolysis)시켜 패턴을 변형시키는 문제점을 방지하기 위해 첨가한다.

또, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물은 계면활성제를 50 내지 500ppm 정도 포함하는 것이 바람직하다. 계면활성제로는 폴리(에틸렌 글리콜)과 같은 폴리에테르 또는 폴리실�포네이트가 사용된다. 계면활성제는 포토레지스트 조성물이 기판에 균일하게 코팅될 수 있도록 하는 기능을 수행한다.

중합체의 제조 방법

하기 반응식 1과 같이 제1 모노머인 3 - [트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 메타아크릴산 에스테르, 제2 모노머인 무수말레산, 제3 모노머인 산에 의해 가수분해되는(acid-labile) 그룹(R_3)이 치환된 (메타)아크릴산 에스테르 및 제4 모노머인 (메타)아크릴산 또는 2 - 히드록시에틸 (메타)아크릴산 에스테르를 유기 용매, 예컨대 무수 테트라하이드로퓨란(anhydrous tetrahydrofuran: 이하 THF)에 용해시킨 후, 중합개시제, 예컨대 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile: 이하 AIBN)을 첨가하여 중합반응을 진행하여 상기 화학식 1로 표시된 중합체를 제조한다.

반응식 1



상기 식중, R_1 , R_2 및 R_4 는 수소 또는 메틸기이고,

R_3 는 산에 의해 가수분해되는 지방족 탄화수소기이고,

R_5 는 수소 또는 2 - 히드록시에틸기이고,

m , n , p , q 는 모두 정수이며, $m/(m+n+p+q)$ 는 0.1 ~ 0.4이고, $n/(m+n+p+q)$ 는 0.1 ~ 0.5이고, $p/(m+n+p+q)$ 는 0.2 ~ 0.4이고, $q/(m+n+p+q)$ 는 0.0 ~ 0.2이며, 상기 중합체의 중량 평균 분자량은 3,000 내지 100,000임.

포토레지스트 조성물의 제조 방법 및 이를 이용한 사진 식각 방법

상기 화학식 1로 표시되는 중합체에 중합체의 중량을 기준으로 하여 1 ~ 15 중량%인 광산발생제를 적절한 용매, 예컨대 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate:PGMEA) 또는 에틸 락테이트(ethyl lactate:EL)에 용해시켜 혼합함으로써 포토레지스트 조성물을 제조한다. 광산발생제로는 앞서 설명한 트리알킬술포늄염, 디알킬요오드늄염, 술포네이트 또는 이들의 혼합물을 사용한다. 또, 중합체의 중량을 기준으로 0.01 내지 2.0 중량%인 유기 염기를 더 첨가한다. 바람직하기로는 50 내지 500ppm 정도의 계면활성제를 더 첨가한다. 이어서 0.2 μ m 멤브레인 필터를 이용해 포토레지스트 조성물을 필터링한다.

상술한 방법에 따라 제조된 포토레지스트 조성물을 사용한 사진 식각 공정은 다음과 같이 진행된다.

먼저, 패터닝하고자 하는 대상층이 형성되어 있는 기판상에 헥사메틸디실라잔(HMDS)를 도포한 후, 상술한 포토레지스트 조성물을 도포하여 소정 두께의 포토레지스트막을 형성한다. 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물을 구성하는 중합체는 무수 말레산과 (메타)아크릴산 에스테르를 포함하므로 기판에 용이하게 부착한다. 이어서 포토레지스트막에 대하여 100 내지 140°C의 온도 범위에서 노광전 베이킹(Pre - Bake)을 실시한다. 노광전 베이킹 단계 후, 노광원으로서 ArF 엑시머 레이저를 사용하여 소정의 패턴이 형성된 마스크를 사용하여 포토레지스트막을 노광시킨다. 노광에 의해 포토레지스트막내의 광산발생제로부터 산이 발생하고 이렇게 발생된 산이 촉매 작용을 하여 중합체를 가수분해하여 다량의 카르복시 그룹과 히드록시 그룹(트리메틸 실록시 그룹이 가수분해되어 형성됨)이 형성된다. 따라서 노광된 부분의 포토레지스트막의 극성과 비노광된 부분의 포토레지스트막의 극성이 현저하게 차이가 나게된다. 다시말하면, 콘트라스트가 현저하게 증가한다.

노광이 완료된후, 현상전에, 단시간동안 포토레지스트막을 다시 열처리한다(노광후 처리:Post - Exposure - Thermal treatment). 노광 후 열처리는 100 내지 150°C의 온도범위에서 60 내지 120초동안 실시한다. 노광 후 열처리는 노광 부내에서 산 촉매에 의한 가수분해(acidolysis) 반응을 더욱 활성화시키기 위해 실시하는 것이다.

다음에, 적절한 현상액을 사용하여 현상 공정을 실시하여 포토레지스트 패턴을 완성한다. 앞서 설명한 바와 같이 포토레지스트 패턴을 구성하는 포토레지스트 조성물은 현상액에 대한 습윤성이 좋으므로 현상 공정이 원활하게 일어난다. 이 때, 사용되는 현상액은 통상의 공정에 사용되는 농도의 현상액, 예컨대 2.38중량%의 테트라메틸암모늄 히드록사이드(tetramethylammonium hydroxide:TMAH)를 사용한다.

이렇게 형성된 포토레지스트 패턴을 이용하여 포토레지스트 패턴 하부에 있는 식각 대상층을 식각하면, 포토레지스트내 패턴 내의 실리콘 원자가 유리화되어 포토레지스트 패턴 표면에 경화층이 형성되고, 이렇게 형성된 경화층이 포토레지스트 패턴의 식각 내성을 증가시킬 뿐만 패턴의 쓰러짐도 방지할 수가 있다.

본 발명은 하기의 실험예들을 참고로 더욱 상세히 설명되며, 이 실험예들이 본 발명을 제한하려는 것은 아니다.

< 실험예 1: 3원 중합체의 제조 >

정제된 3 - [트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 메타아크릴산 에스테르 (6.34g, 15mmol)와 무수 말레산(7.84g, 80mmol) 그리고 t - 부틸 메타아크릴산 에스테르(4.98g, 35mmol)을 AIBN(1mol%)와 함께 무수 THF(20g)에 용해시킨 후, 질소 가스로 1시간 정도 퍼지한 후, 70°C에서 약 12시간 정도 중합반응시켰다.

중합 반응 종료후, 반응물을 과량(약 10배)의 이소프로필알코올에 천천히 떨어뜨리면서 침전시킨 다음, 침전물을 다시 THF에 녹인 후, 다시 이소프로필알코올에 재침전시킨 후, 얻어진 침전물을 약 50°C로 유지되는 진공 오븐(vacuum oven) 내에서 약 24시간동안 건조시켜서 반응 생성물을 분리하였다.(70%)

얻어진 3원 중합체의 중량 평균 분자량은 11,700 이었고, 다분산도는 2.0 이었다.

< 실험예 2: 3원 중합체의 제조 >

t - 부틸 메타아크릴산 에스테르 대신 t - 부틸 아크릴산 에스테르(30mmol)를 사용하고 3 - [트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 메타아크릴산 에스테르를 20mmol 사용하였다는 점을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 3원 중합체를 제조하였다.

얻어진 3원 중합체의 중량 평균 분자량은 11000 이었고, 다분산도는 1.9 이었다.

< 실험예 3: 3원 중합체의 제조 >

t - 부틸 아크릴산 에스테르 대신 테트라히드로피라닐 메타아크릴산 에스테르(30mmol)을 사용하였다는 점을 제외하고는 실험예 2와 동일한 방법으로 3원 중합체를 제조하였다.

얻어진 3원 중합체의 중량 평균 분자량은 12000 이었고, 다분산도는 1.8 이었다.

< 실험예 4: 4원 중합체의 제조 >

3 - [트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 메타아크릴산 에스테르(20mmol), 무수 말레산(80mmol), t - 부틸 메타아크릴산 에스테르(30mmol) 및 메타아크릴산(5mmol)을 모노머로 사용하였다는 점을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 4원 중합체를 합성하고 분리하였다.

얻어진 4원 중합체의 중량 평균 분자량은 9500 이었고, 다분산도는 1.7 이었다.

< 실험예 5: 4원 중합체의 제조 >

3 - [트리스(트리메틸실록시)실릴]프로필 메타아크릴산 에스테르(25mmol), 무수 말레산(80mmol), 테트라히드로피라닐 메타아크릴산 에스테르(30mmol) 및 메타아크릴산(5mmol)을 모노머로 사용하였다는 점을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 4원 중합체를 합성하고 분리하였다.

얻어진 4원 중합체의 중량 평균 분자량은 9700 이었고, 다분산도는 1.8 이었다.

< 실험예 6: 포토레지스트 조성물의 제조 및 이를 이용한 사진 식각 공정 >

실험예 1에서 합성한 3원 중합체 1.0g을 광산발생제인 트리페닐술포늄 트리플레이트 15mg, 유기염기인 트리이소부틸아민 3mg과 함께 PGMEA 8g에 용해시킨 후, 0.2 μm 필터를 이용하여 여과하여 포토레지스트 조성물을 얻었다.

패터닝하고자 하는 물질막(실리콘 산화막)이 형성되어 있는 웨이퍼상에 HMDS를 처리한 후, 얻어진 포토레지스트 조성물을 약 0.25 μm 의 두께로 스핀코팅하였다. 포토레지스트 조성물이 코팅된 상기 웨이퍼를 약 130°C의 온도에서 약 90초동안 소프트 베이킹한 후, 원하는 패턴을 지니는 마스크와 개구수(NA)가 0.6인 ArF 엑시머 레이저를 노광원으로 이용하여 노광한 후, 약 130°C의 온도에서 약 90초동안 노광후 베이킹을 실시하였다. 그 후, 2.38중량%의 TMAH용액으로 약 60초 동안 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

그 결과 0.20 μm 라인 앤 스페이스 패턴을 15mJ/cm² 도우즈의 노광 에너지로 형성할 수 있었다. 이렇게 형성된 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 O₂ 플라즈마를 사용하는 식각 방식으로 상기 물질막을 식각하였다. 포토레지스트 패턴의 쓰러짐 현상이 발견되지 않았으며, 식각 내성 또한 증가되어 원하는 임계 치수를 지니며 패턴 프로파일이 우수한 물질막(산화막) 패턴을 형성할 수 있었다.

< 실험예 7: 포토레지스트 조성물의 제조 및 이를 이용한 사진 식각 공정 >

실험예 3에서 합성한 3원 중합체 1.0g을 광산발생제인 트리페닐술포늄 트리플레이트 10mg과 N - 숙신이미딜 트리플레이트(20mg)의 혼합물 및 유기염기인 트리이소부틸아민 4mg과 함께 PGMEA 8g에 용해시킨 후, 0.2 μm 필터를 이용하여 여과하여 포토레지스트 조성물을 얻었다.

패터닝하고자 하는 물질막(실리콘 산화막)이 형성되어 있는 웨이퍼상에 HMDS를 처리한 후, 얻어진 포토레지스트 조성물을 약 0.25 μm 의 두께로 스핀코팅하였다. 포토레지스트 조성물이 코팅된 상기 웨이퍼를 약 100°C의 온도에서 약 90초동안 소프트 베이킹한 후, 원하는 패턴을 지니는 마스크와 개구수(NA)가 0.6인 ArF 엑시머 레이저를 노광원으로 이용하여 노광한 후, 약 100°C의 온도에서 약 90초동안 노광후 베이킹을 실시하였다. 그 후, 2.38중량%의 TMAH용액으로 약 60초 동안 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

그 결과 0.20 μ m 라인 앤 스페이스 패턴을 12mJ/cm² 도우즈의 노광 에너지로 형성할 수 있었다. 이후 식각 공정은 실험 예 6과 동일하게 실시하였다. 실험예 6과 마찬가지로 포토레지스트 패턴의 쓰러짐 현상이 발견되지 않았으며, 식각 내성 또한 증가되어 원하는 임계 치수를 지니며 패턴 프로파일이 우수한 물질막(산화막) 패턴을 형성할 수 있었다.

발명의 효과

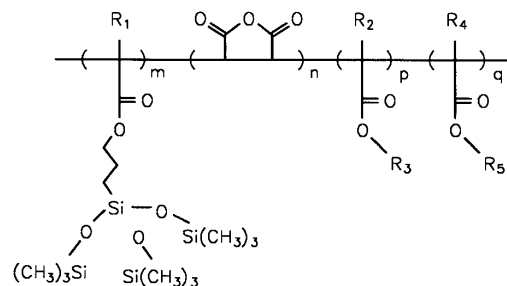
본 발명에 따른 포토레지스트용 중합체는 실리콘 원자를 포함하는 이중막 레지스트이다. 따라서 이들 중합체를 이용하여 제조한 포토레지스트 조성물은 사진 식각 공정중 이중막 공정(Bi-Layer Process)에 적합하여 양호한 프로파일을 지니는 물질층 패턴을 형성할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물로 포토레지스트 패턴을 형성한 후, 건식 식각을 진행하면, 포토레지스트 패턴 내의 실리콘 원자가 유리화되어 포토레지스트 패턴 표면에 경화층이 형성되고, 이렇게 형성된 경화층이 포토레지스트 패턴의 식각 내성을 증가시킬 뿐만 패턴의 쓰러짐도 방지할 수가 있다. 따라서, 양호한 프로파일의 물질층 패턴을 형성하여 사진 식각 공정의 효율을 증대시킬 수 있다. 또, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물을 구성하는 중합체는 열적 우수성 및 현상액에 대한 습윤성이 뛰어나다. 그리고, 노광전에는 별키한 상태로 존재하나 노광에 의해 발생한 산에 의해 카르복시기를 형성하는 산에 의해 가수분해되는 지방족 탄화수소가 치환된 (메타)아크릴산 에스테르를 모노머로 구비한다. 따라서, 노광된 부분의 포토레지스트막의 극성과 비노광된 부분의 포토레지스트막의 극성이 현저하게 차이가 나서 콘트라스트가 크게 증가한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식으로 표시되는 중합체:및

상기 중합체의 중량을 기준으로 하여 1 15 중량%인 광산발생제를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.



상기 식중, R₁, R₂ 및 R₄는 수소 또는 메틸기이고,

R₃는 산에 의해 가수분해될 수 있는 탄소수 3 내지 20의 지방족 탄화수소기이고,

R₅는 수소 또는 2-히드록시에틸기이고,

m, n, p, q는 모두 정수이며, m/(m+n+p+q)는 0.1 0.4이고, n/(m+n+p+q)는 0.1 0.5이고, p/(m+n+p+q)는 0.2 0.4이고, q/(m+n+p+q)는 0.0 0.2이며, 상기 중합체의 중량 평균 분자량은 3,000 내지 100,000임.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 R₃는 탄소수 3 내지 20의 3차 알킬, 1-알콕시 에틸 또는 1-알콕시 프로필기인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 R_3 는 t-부틸 또는 테트라히드로피라닐인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.