

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

G03F 1/08

G03F 7/039

(11) 공개번호 특2001-0030150

(43) 공개일자 2001년04월16일

(21) 출원번호 10-2000-0050454

(22) 출원일자 2000년08월29일

(30) 우선권주장 99-245684 1999년08월31일 일본(JP)

(71) 출원인 도오꼬오까고오교 가부시끼가이샤 나까네 히사시

(72) 발명자 일본국 가나가와쿄 가와사끼시 나까하라구 나까마루고 150반찌
오꾸보와끼

일본가나가와쿄고자군사무까와마찌이찌노미야7쵸메8-21

사또가즈후미

일본가나가와쿄사가미하라시가미미조2382-10

니따가즈유끼

일본가나가와쿄에비나시고꾸부미나미4쵸메4-22

(74) 대리인 특허법인코리아나 박해선, 특허법인코리아나 조영원

심사청구 : 있음(54) 감광성 기재, 이를 사용한 레지스트 패턴의 형성 방법 및 포지티브형 레지스트 조성을**요약**

기판상에 레지스트총을 1000 ~ 5800 Å의 두께로 형성한 감광성 기재로서 상기 레지스트총을 형성하는 레지스트 조성물은, (A) 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B) 알칼리 가용성 노볼락 수지 및 (C) 하나 이상의 산해리성 용해 억제기를 갖고 (A) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 이 용해 억제기가 해리하여 유기 카르본산을 발생할 수 있는 화합물을 함유한다. 이 감광성 기재에, KrF 액시메 레이저에 의한 선택적 노광, 노광후 가열 및 알칼리 현상을 순차적으로 실시하여, 레지스트 패턴을 얻는다.

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은, 감광성 기재, 이를 사용한 레지스트 패턴의 형성 방법 및 포지티브형 레지스트 조성을 관한 것이다.

최근, 반도체 소자의 집적도는 점점 높아져, 이미 디자인을 0.20 μm의 LSI의 양산은 개시되고, 1999년 말에는 디자인을 0.18 μm의 LSI의 양산이 시작되려고 하고 있다.

한편, 지금까지 화학증폭형의 레지스트로서는, 다수의 제안이 이루어지고는 있으나, 오늘날의 화학증폭형 포토레지스트는, 일본특허공보 평2-27660 호에 제안되어 있는 바와 같이, KrF 레이저광에 대한 투명성이 높은 폴리히드록시스티렌의 수산기를 t-boc (tert-부톡시카르보닐옥시) 기와 같은 산해리성의 알칼리용해 억제기에 의해 치환된 기재 수지와 산발생제를 주성분으로 한 2성분계의 레지스트가 근간이 되고 있다.

이 공보에 제안된 레지스트에서의 레지스트 패턴 형성의 원리의 개요는 다음과 같다.

기재 수지는 t-boc 기를 갖고 있음으로써, 그 알칼리 용해성이 t-boc 기를 갖지 않은 폴리히드록시스티렌에 비하여 낮아지고 있다. 그리고, 그와 같은 수지를 산발생제와 혼합하여, 선택적으로 노광하면 노광부에서는 산발생제로부터 발생한 산의 작용에 의해 t-boc 기가 해리되고, 폴리히드록시스티렌이 생성되어, 알칼리 가용성으로 된다.

그 때의, 기재 수지의 알칼리 용해성은, 노광에 의해 t-boc 기가 해리하여 폴리히드록시스티렌이 본래 갖는 알칼리 용해성을 되찾는 것으로, 그 이상의 알칼리 용해성은 얻을 수 없다.

이에 대하여,

(1) 일본공개특허공보 평4-287044 호,

(2) 동공보 평5-40342 호,

(3) 동공보 평5-313372 호 및,

(4) 동공보 평6-130670 호에는, 기재수지성분에 (α)노볼락수지를 사용하여, 이것에 (β) 산발생제와 (γ) 산의 작용에 의해 산해리성 용해 억제기가 해리하여 유기 카르본산을 발생할 수 있는 화합물 (카르복실기를 산해리성 용해 억제기로 치환한 화합물)을 배합한 3 성분계의 화학증폭형 레지스트 조성물이 제안되고 있다.

이와 같은 3 성분계 레지스트에 있어서는, 특히 (2) 와 (3) 의 공보에 상세하게 설명되어 있는데, 노광에 의해 발생한 산의 작용에 의해 (γ) 성분으로부터 카르본산이 생성되고, 이 카르본산의 존재에 의해, (α) 성분의 본래 갖는 알칼리용해성이 이상의 알칼리용해성이 얻어진다. 따라서, 노광부와 미(未)노광부 콘트라스트가 우수한 효과를 갖고 있다.

그러나, 노볼락수지가 있는 KrF 레이저에 대한 투명성이 낮기 때문에, 종래의 0.20 μm 까지의 레지스트 패턴 사이즈가 필요한 반도체 소자의 제조에는, 레지스트 패턴 형상이나 해상성이 불충분하여, 실용에 사용할 수 없었다.

또, 최근, 0.7 ~ 1.0 μm 정도로 사용되어 온 레지스트 막두께를 박막화함으로써, 고해상성을 달성하려고 하는 시도가 있으나, 상기의 폴리히드록시스티렌을 산해리성 용해 억제기로 치환한 기재 수지에서는 내드라이에칭성이 떨어지는 문제가 있다.

또, 64 메가 DRAM 등의 반도체소자의 급격한 가격인하에 의해, 얼마나 저렴한 레지스트를 제공할 수 있는가가, 반도체 산업에서, 이전보다 더 중요시되고 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서, 본 발명에서는, 저렴하고, 레지스트 패턴 형상 및 내드라이에칭성이 우수하고, 또한 고해상성이, 특히 KrF 레이저용의 감광성 기재, 이를 사용한 레지스트 패턴의 형성 방법 및 포지티브형 레지스트 조성물의 제공을 목적으로 한다.

본 발명자들은, 상기의 (1) ~ (4) 의 선행기술에 기재된 화학증폭형 포지티브형 레지스트의 이점인 노광부와 미노광부의 콘트라스트가 우수한 것과 노볼락수지가 폴리히드록시스티렌에 비하여 매우 저렴한 것에 착안하여, 이와 같은 3 성분계 레지스트를 1000 ~ 5800 Å 이라는 매우 얇은 박막레지스트 프로세스에 채용함으로서, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성할 수 있었다.

또한, 상기의 (1) ~ (4) 의 선행기술은, 본 발명과 같은 매우 얇은 박막레지스트 프로세스에 대하여 아무런 기재 또는 시사되어 있지 않다.

즉, 본 발명은 기판상에 레지스트층을 1000 ~ 5000 Å 의 두께로 형성한 감광성 기재로서, 이 레지스트층을 형성하는 레지스트 조성물이 (A) 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B) 알칼리 가용성 노볼락수지 및 (C) 하나 이상의 산해리성 용해 억제기를 갖고 (A) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 이 용해 억제기가 해리하여 유기 카르본산을 발생할 수 있는 화합물을 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물인 것을 특징으로 하는 감광성 기재, 이 감광성 기재에 대하여, KrF 액시머 레이저에 의한 선택적 노광, 노광후 가열 및 알칼리 현상을 순차적으로 실시하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법, 및 상기 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 감광성 기재는 기판상에 레지스트층을 1000 ~ 5800 Å 의 두께로 형성한 것으로, 이와 같이 매우 얇은 레지스트층을 형성한 것에 특징을 갖고 있다. 이 특징에 의해, KrF 레이저의 선택적 노광에 대하여, 노광효율이 최대로 발휘되게 되어, 0.40 μm 이하, 특히 0.20 μm 이하의 레지스트 패턴 크기가 필요한 반도체 소자의 제조에 있어서도, 레지스트 패턴 형상이나 해상성이 현저하게 개선된다.

또한 저렴한 노볼락수지를 사용함으로서, 대폭적인 비용삭감이 가능함과 동시에, 1000 ~ 5800 Å 이라는 박막의 레지스트층이더라도 내드라이에칭성이 우수하여, 반도체 소자 제조에 적합하게 사용할 수 있다.

상기 레지스트층을 형성하는 레지스트 조성물은, (A) 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B) 알칼리 가용성 노볼락수지 및 (C) 하나 이상의 산해리성 용해 억제기를 갖고 (A) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 이 용해 억제기가 해리하여 유기 카르본산을 발생할 수 있는 화합물을 포함하고 있는 포지티브형 레지스트 조성물이면, 그 구성재료는 특별히 제한되지 않지만, 이하, 본 발명에서 적합한 포지티브형 레지스트 조성물에 대하여 설명한다.

(A) 성분은, 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, 소위 산발생제이다. 산발생제는, 지금까지 요드늄염이나 솔포늄염 등의 오늄염, 옥심솔포네이트류, 비스알킬 또는 비스아릴솔포닐디아조메탄류, 니트로벤질솔포네이트류, 이미노솔포네이트류, 디솔폰류 등 다종의 것이 알려져 있으므로, 이와 같은 공지의 산발생제로부터 특히 한정하지 않고 사용할 수 있다.

특히 본 발명에서는, 하기에서 설명하는 (C) 성분을 양호하게 해리시키기 위해, 발생하는 산이 강도가 강한 불소화 알킬솔폰산이온을 음이온으로 하는 오늄염이 바람직하다.

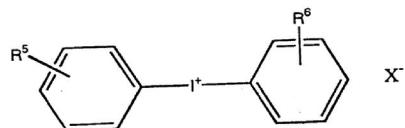
이와 같은 오늄염으로서는, 그 양이온으로서는 메틸기, 에틸기, 프로필, n-부틸기, tert-부틸과 같은 저

급알킬기 또는 메톡시기, 에톡시기와 같은 저급알콕시기로 치환되어 있어도 좋고, 치환되지 않아도 좋은 디페닐요드늄 또는 트리페닐솔포늄, 디저급알킬모노페닐솔포늄, 저급알킬시클로헥실2-옥소시클로헥실솔포늄 등을 들 수 있다.

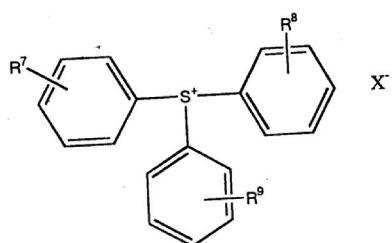
이미온은 알킬기의 수소원자의 일부 또는 전부가 불소화된 플루오로알킬솔폰산 이온이다. 탄소수가 길어질수록, 또, 불소화율 (알킬기중 불소원자의 비율) 이 작아질수록 솔폰산으로서의 강도가 떨어지기 때문에, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기의 수소원자의 전부가 불소화된 불소화알킬솔폰산이 바람직하다.

이와 같은 오늄염은, 다음의 화학식 3, 4, 5 및 6 으로 나타난다:

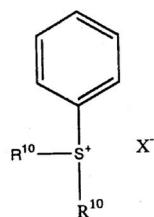
화학식 3



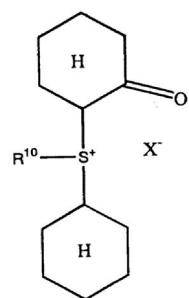
화학식 4



화학식 5



화학식 6



(식중, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 은 각각 독립하여 수소원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 2 의 알콕시기이고, R^{10} 은 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이며, X^- 는 플루오로알킬솔폰산이온이다).

구체적으로는,

- 디페닐요드늄의 트리플루오로메탄솔포네이트 또는 노나플루오로부탄솔포네이트,
- 비스(4-tert-부틸페닐)요드늄의 트리플루오로메탄솔포네이트 또는 노나플루오로부탄솔포네이트,

- 트리페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트,
- 트리(4-메틸페닐)술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트,
- 트리(4-메톡시페닐)술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트,
- 디메틸페닐술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트
- 메틸시클로헥실 2-옥소시클로헥실술포늄의 트리플루오로메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트

등을 들 수 있다.

이들 중 화학식 3 과 4 에서 나타나는 요드늄 또는 술포늄메탄술포네이트 또는 노나플루오로부탄술포네이트가 바람직하다.

이들은 1 종 또는 2 종 이상 동시에 사용하여도 된다.

(A) 성분의 배합량은 (B) 성분 100 중량부에 대하여 0.5 ~ 20 중량부, 바람직하게는 5 ~ 15 중량부이다. 이 범위를 벗어나면, 상성형이 불충분해지고, 또 균일한 레지스트 용액이 형성되기 어렵다.

(B) 성분은, 알칼리가용성 노불락수지이다.

종래의 기술에서 설명한 바와 같이, 이와 같은 노불락 수지를 기재수지성분에 사용함으로써, 하기에서 설명하는 (C) 성분으로부터 생성되는 카르본산과의 상호작용에 의해, 노불락수지가 본래 갖는 알칼리용해성보다 한층 향상된 알칼리용해성이 얻어지고, 그로써 노광부와 미노광부의 콘트라스트가 우수하고, 1000 ~ 5800 Å 의 매우 얇은 박막 레지스트 프로세스로 고해상성이 달성되어 바람직하다.

또, 이와 같은 매우 얇은 박막레지스트 프로세스는 노불락수지의 KrF 액시마레이저에 의한 낮은 투명성도 해성성에 큰 지장을 주지 않는다.

또한, 노불락수지가 갖는 3차원 그물구조에 의해, 폴리히드록시스티렌보다 내드라이에칭성이 우수하고, 이것도 역시 박막 레지스트 프로세스에 적합하다.

이와 같은 알칼리가용성 노불락수지는, 지금까지 나프록신디아지드술폰산에스테르와 노불락수지를 함유하여 이루어지는 비화학증폭형의 포지티브형 레지스트에 있어서 관용되고 있는 것이나 상기의 선행기술 중에 기재된 것으로부터, 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다.

보다 구체적으로는, 폐놀류와 알데하이드류를 산성 촉매 존재하, 축합하여 얻어지는 노불락수지를 들 수 있다.

폐놀류로서는, 폐놀, m-크레졸, p-크레졸, o-크레졸 등의 크레졸류, 2,3-크실레놀, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 3,4-크실레놀류 등의 크실레놀류, 2,3,5-트리메틸페놀, 2,3,5-트리에틸페놀 등의 일킬페놀류를 들 수 있다. 이들의 폐놀류는, 1 종 또는 2 종 이상을 동시에 사용하여도 된다.

이들의 폐놀류 중에서는, 특히 m-크레졸, p-크레졸, 3,5-크실레놀, 2,3,5-트리메틸페놀이 바람직하다.

알데하이드류로서는, 포름알데하이드, 파라포름알데하이드, 트리옥산, 포르말린 등을 들 수 있다.

이들의 폐놀류와 알데하이드류의 축합생성물은, 산성 촉매의 존재하 공자의 방법으로 제조할 수 있다. 그 때의 산성 촉매로서는, 염산, 황산, 포름산, 아세트산, 옥살산, 파라톨루엔술폰산 등을 사용할 수 있다.

본 발명에 적합한 알칼리 가용성 노불락수지의 중량평균분자량은 3000 ~ 25000, 바람직하게는 5000 ~ 20000 의 범위내인 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 중량평균분자량은, 겔 투과 크로마토그래피법에 의한 폴리스티렌 환산치이다.

특히, 박막레지스트 프로세스에서 고해상성, 양호한 레지스트 패턴 형상을 저렴하게 얻기 위해서는, m-크레졸만으로부터 산성 촉매존재하 축합하여 형성되는 중량평균분자량 5000 ~ 10000 의 m-크레졸노불락수지, m-크레졸 20 ~ 80 몰% 와 p-크레졸 20 ~ 80 몰% 의 혼합 크레졸을 산성 촉매 존재하 축합하여 형성되는 중량평균분자량 5000 ~ 20000 의 크레졸 노불락수지가 바람직하다.

(C) 성분은, 하나 이상의 산해리성 용해 억제기를 갖고 (A) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 이 용해 억제기가 해리하여 유기 카르본산을 발생할 수 있는 화합물이다.

이와 같은 화합물은, 상기 (1) ~ (4) 의 선행기술이나 일본공개특허공보 평6-287163 호, 동공보 평7-285918 호, 동공보 평 8-193052 호, 동공보 평8-193054 호, 동공보 평 8-193055호, 동공보 평 8-245515 호 및 동공보 평9-77720 호 등 지금까지 다수 제안되고 있고, 이들을 사용하는 것에 대해서는 특별히 한정되지 않는다.

산해리성 용해 억제기는 지금까지 화학증폭형의 포지티브형 레지스트에서 알려져 있는 것으로부터 임의로 선택할 수 있으나, 폐놀성 수산기를 산해리성 용해 억제기로 보호하는 경우와, 카르복실기를 산해리성 용해 억제기로 보호하는 경우의 2 개로 나누어진다.

구체적으로는, 폐놀성 수산기의 산해리성 용해 억제기로서는, tert-부틸옥시카르보닐기, tert-아실옥시카르보닐기와 같은 3급 알킬옥시카르보닐기 ; tert-부틸옥시카르보닐메틸기, tert-부틸옥시카르보닐에틸기와 같은 3급 알킬옥시카르보닐알킬기 ; tert-부틸기, tert-아실기 등의 3급 알킬기 ; 테트라하이드로파라닐기, 테트라하이드로푸라닐기 등의 고리형상 아세탈기 ; 에톡시에틸기, 메톡시에틸기 등의 사슬형상 아세탈기 ; 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로알킬기 등의 1-저급알킬모노시클로알킬기, 1-메틸아다만틸기, 1-에틸아다만틸기 등의 1-저급알킬폴리시클로알킬기 등의 1-알킬시클로알킬기가 바람직한 것으로 들

수 있다.

그 중에서도, tert-부틸옥시카르보닐기, tert-부틸옥시카르보닐메틸기, tert-부틸기, 테트라하이드로피라닐기, 에톡시에틸기, 1-메틸시클로헥실기 및 1-에틸시클로헥실기가 바람직하다.

카르복실기의 산해리성 용해 억제기로서는, 상기의 산해리성 용해 억제기 중, 3급 알킬옥시카르보닐기를 제외한 것을 들 수 있다.

단, (C) 성분은, (A) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 이 용해 억제기가 해리하여 유기 카르본산을 발생할 수 있는 것이 필요하기 때문에, 카르복실기를 갖지 않은 폐놀성 화합물로부터 그 폐놀성 수산기를 상기 용해 억제기로 보호하여 (C) 성분으로 하는 경우, 폐놀성 수산기의 하나 이상은 3급 알킬옥시카르보닐알킬기와 같은 카르본산 발생기를 사용하는 것이 필요하다.

또, 하나 이상의 카르복실기를 갖는 화합물로부터 그 카르복실기를 상기 용해 억제기로 보호하여 (C) 성분으로 하는 경우, 상기 용해 억제기로부터 임의로 선택가능하다.

보다 바람직한 (C) 성분은 박막 레지스트 프로세스로 고해상성, 양호한 레지스트 패턴 형상을 저렴하게 얻을 수 있기 때문에, (c-1) 중량평균분자량이 100 ~ 1500 인 화합물, 또는 (c-2) 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체단위를 2 몰% 이상 갖는 종합체이고, 또한 그 중량평균분자량이 2000 ~ 20000 의 범위의 중합체를 들 수 있다.

(c-1) 성분으로서는, 바람직한 것으로서, 치환 또는 비(非)치환의 벤젠핵을 1 ~ 6 개 가지면서 하나 이상의 산해리성 용해 억제기를 갖고 (A) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 이 용해 억제기가 해리하여 유기 카르본산을 발생할 수 있는 화합물을 들 수 있다.

이와 같은 (c-1) 성분은, 다음의 (i), (ii) 및 (iii) 으로 나눌 수 있다.

(i) 비스페놀-A, 트리스페놀류와 같은 폐놀성화합물과 브로모아세트산 tert-부틸아세테이트와 같은 할로겐화지방산의 3급 알킬에스테르를 알칼리촉매존재하 틸할로겐화 수소반응시킴으로써, 폐놀성 수산기의 수소원자를 3급 알킬옥시카르보닐알킬기로 치환한 화합물. 또한, 수산기를 복수개 갖는 경우, 3급 알킬옥시카르보닐알킬기 이외이 다른 산해리성 용해 억제기로 치환되어 있어도 된다.

(ii) 비페닐디카르본산, 나프탈렌디카르본산, 벤조페논디카르본산과 같은 카르복실기 함유 화합물을 산해리성 용해 억제기로 치환한 화합물.

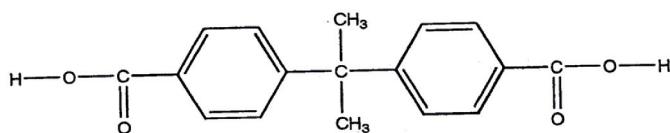
(iii) 4,4'-비스(4-히드록시페닐)펜탄산과 같은 카르복실기와 수산기를 모두 갖는 화합물의 카르복실기 또는 수산기를 상기 산해리성 용해 억제기로 치환한 화합물. 또한, 이 경우 다른 종류의 산해리성 용해 억제기로 치환되어 있어도 된다.

(i) 에서의 폐놀성 화합물은, 상기의 비화학증폭형의 포지티브형 레지스트에 있어서의 이 솔忿산에스테르에 사용하는 폐놀성화합물로서, 이 포지티브형 레지스트에 배합하는 감도향상제로서 이미 다수의 것이 알려져 있고, 그와 같은 것으로부터 임의로 사용할 수 있다.

예컨대, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)메탄, 2-(4-히드록시페닐)-2-(4'-히드록시페닐)프로판, 2-(2,3,4-트리히드록시페닐)-2-(2', 3', 4'-트리히드록시페닐)프로판, 트리스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시-3, 5-디메틸페닐)-2-히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-2, 5-디메틸페닐)-2-히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-3, 5-디메틸페닐)-3, 4-디히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-2, 5-디메틸페닐)-3, 4-디히드록시페닐메탄, 비스(4-히드록시-3-메틸페닐)-3, 4-디히드록시페닐메탄, 비스(3-시클로헥실-4-히드록시-6-메틸페닐)-4-히드록시페닐메탄, 비스(3-시클로헥실-4-히드록시-6-메틸페닐)-3, 4-디히드록시페닐메탄, 1-[1-(4-히드록시페닐)이소프로필]-4-[1, 1-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠, 폐놀, m-크레졸 또는 p-크레졸의 포르말린 축합물의 2,3,4 핵체 등을 들 수 있다.

(ii) 에서의 카르복실기함유 화합물로서는, 이미 공지의 카르본산화합물로부터 임의로 사용할 수 있다.

예컨대, 시클로헥산카르본산, 벤조산, 살리실산, 비페닐폴리카르본산, 나프탈렌(디)카르본산, 나프탈렌트리아세트산, 벤조일벤조산, 안트라센카르본산, 벤조페논디카르본산, 1-나프틸아세트산, 하기식으로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다:



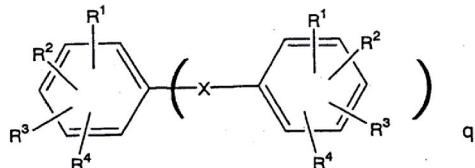
(iii) 에서의 카르복실기와 수산기를 모두 갖는 화합물로서는, 공지의 화합물로부터 임의로 사용할 수 있다.

예컨대, 2,2'-비스(4-히드록시페닐)프로판, 4,4'-비스(4-히드록시페닐)펜탄산 등을 들 수 있다.

더욱 바람직한 (c-1) 로서는, (c-1-1) 하기 화학식 1로 나타나는 화합물, 또는 (c-1-2) 폐놀, m-크레졸 및 p-크레졸로부터 선택된 하나 이상과 포름알데하이드의 축합물이고, 그 수산기의 하나 이상을 tert-부틸옥시카르보닐알킬옥시기로 치환한 화합물이다.

이들의 (c-1-1) 및 (c-1-2) 는, 포지티브형 레지스트 조성물을 고콘트라스트로 하여, 레지스트패턴 형상 및 해상성을 더욱 향상시키므로 바람직하다.

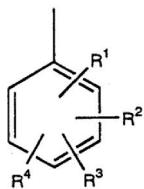
화학식 1



[식중, $R^1 \sim R^4$ 는, 각각 독립하여 수소원자, 직쇄상, 분지상 또는 고리형상의 탄소수 6 이하의 알킬기, 저급알콕시기, 수산기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 수산기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬기 또는 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬옥시기이고;

X 는 단일 결합, $-C(O)-$ 또는 $-C(R^5)(R^6)-$ (식중, R^5 는 수소원자 또는 저급알킬기이고, R^6 은 수소원자, 저급알킬기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬기 또는 다음의 화학식 2로 나타내는 아릴기이다)이고:

화학식 2



(식중, $R^1 \sim R^4$ 은 상기 정의와 동일하다);

q 는 0 또는 1이고, q 가 0일 때 괄호내의 기는 수소원자이고;

단, $R^1 \sim R^4$ 및 R^6 중, 하나 이상은 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬기 또는 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬옥시기이다].

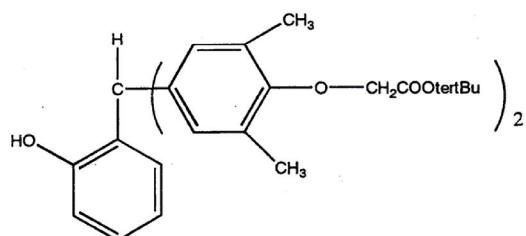
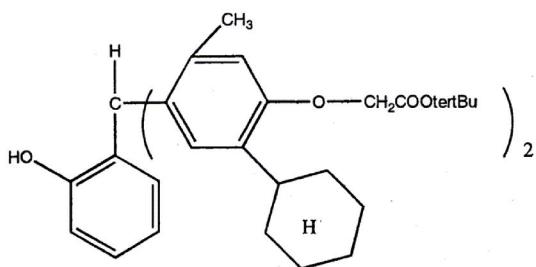
상기 $R^1 \sim R^6$ 에서의 직쇄상, 분지상 또는 고리형상의 탄소수 6 이하의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, sec -부틸기, $tert$ -부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다. 저급알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등을 들 수 있다. 저급알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, sec -부틸기, $tert$ -부틸기 등을 들 수 있다.

산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬기란, 상기 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기가 탄소수 1 - 10의 알킬렌기에 결합된 것으로, 이 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 직쇄상 또는 분지상의 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 헬틸렌기, 노닐렌기 등을 들 수 있다 (상기 (iii)의 화합물에 상당).

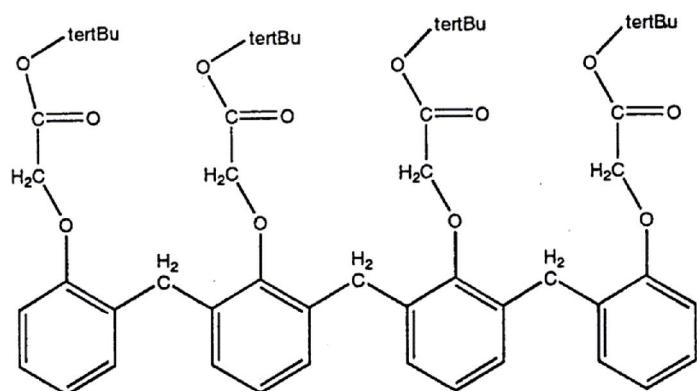
산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기함유 알킬옥시기란, 상기 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기가 탄소수 1 - 10의 알킬옥시기에 결합한 것으로, 이 알킬옥시기로서는, 메틸렌옥시기, 에틸렌옥시기, 직쇄상 또는 분지상의 프로필렌옥시기, 부틸렌옥시기, 헥실렌옥시기, 헬틸렌옥시기, 노닐렌옥시기 등을 들 수 있다 (상기 (i)의 화합물에 상당).

본 발명에서의 (c-1) 성분을 구체적으로 들면 다음과 같은 화합물을 들 수 있다.

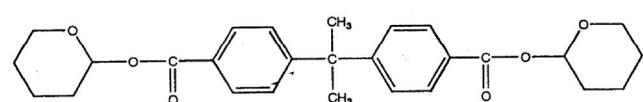
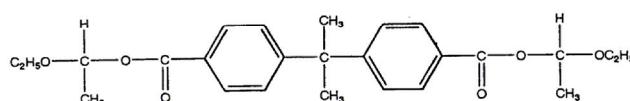
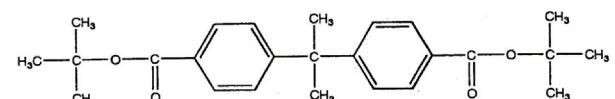
[화학식 11]



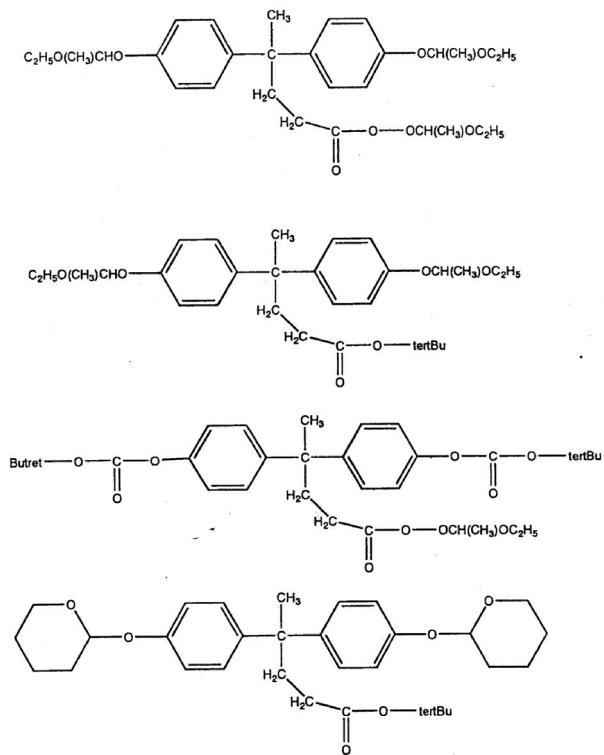
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



(c-2) 성분은, 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체 단위를 2 몰% 이상 갖는 중합체이고, 그 중량평균분자량이 2000 ~ 20000의 범위인 성분이다. 이 (c-2) 성분으로서는, ① KrF 포지티브형 레지스트의 기재 수지 성분으로서 사용되고 있는 이 (메트)아크릴산 유도체 단위와 히드록시 (α -메틸)스티렌단위를 하나 이상 갖는 중합체, ② ArF 포지티브형 레지스트의 기재 수지성분으로서 사용되고 있는 산해리성 용해 억제기를 갖는 다환식 올레핀으로부터 유도되는 단위와 무수말레인산으로부터 유도되는 단위를 갖는 공중합체, 및 ③ 마찬가지로 ArF 포지티브형 레지스트의 기재 수지 성분으로서 사용되고 있는 이 (메트)아크릴산 유도체단위를 포함하여 히드록시 (α -메틸)스티렌 단위를 갖지 않는 아크릴계 중합체를 들 수 있다.

상기 ① ~ ③에 대해 상세하게 설명한다.

① 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체 단위와 히드록시 (α -메틸)스티렌 단위를 갖는 중합체.

이 중합체를 형성하는 다른 공중합가능한 모노머로서는, 스티렌, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산의 메틸, 에틸, 부틸 등의 알킬에스테르 등을 들 수 있다. 이와 같은 중합체는, 예컨대, (c-2-1) 히드록시 (α -메틸)스티렌 단위 및 (c-2-2) 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체 단위로 이루어지는 공중합체, 상기 (c-2-1) 과 (c-2-2) 와 스티렌으로 이루어지는 3원 공중합체를 들 수 있다.

후자의 3 원 공중합체에 있어서는, (c-2-1) 단위는 50-85 몰%, (c-2-2) 단위와 스티렌 단위는 각각 2-30 몰%의 비율로 공중합되어 있는 것이 바람직하다.

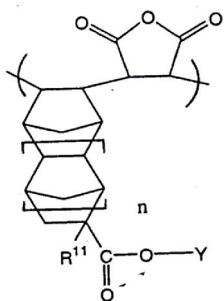
그 중에서도, 고콘트라스트로 되어 레지스트 패턴 형상 및 해상성이 우수하기 때문에, (c-2-1) 히드록시 (α -메틸)스티렌단위 50-70 몰% 및 (c-2-2) 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체 단위 30-50 몰%로 이루어지는 공중합체가 바람직하다.

이 범위보다, (c-2-2) 단위가 많아지면 현상액에 대한 용해성이 나빠지고, 적으면 알칼리용해성이 너무 높아 바람직하지 않다.

(c-2-2) 단위에서의 산해리성 용해 억제기는 (c-1) 성분의 설명난에서 든 것과 동일한 것이 사용되고, 바람직한 것으로서는, tert-부틸(메트)아크릴레이트로부터 유도되는 단위를 들 수 있다.

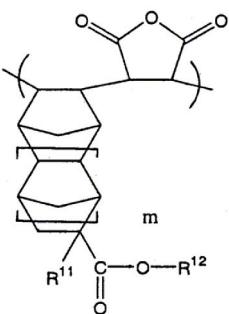
② 산해리성 용해 억제기를 갖는 다환식 올레핀으로부터 유도되는 단위와 무수말레인산으로부터 유도되는 단위를 포함하는 공중합체. 다환식 올레핀으로서는, 예컨대, 비시클로[2.2.1]-2-헵텐(노르보르네)이나 테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센과 같은 다환식으로 에틸렌성 이중결합을 갖는 것을 들 수 있고, 산해리성 용해 억제기를 갖는 다환식 올레핀으로부터 유도되는 단위는, 후술하는 바와 같이 딜스-알더(Diels-Alder) 반응에 의해 산해리성 억제기를 갖는 (메트)아크릴산의 에스테르로 합성되므로, 본 발명의 (c-2) 성분에 해당한다. 바람직하게는, 하기 화학식 7로 나타나는 단위, 또는 이 단위와 하기 화학식 8로 나타나는 단위를 포함하는 공중합체가 좋다:

화학식 7



(식중, R^{11} 은 수소원자 또는 저급알킬기 (예컨대, 탄소수 1 ~ 3)를 나타내고, Y는 산해리성 기를 나타내고, n은 0 또는 1이다);

화학식 8



(식중, R^{11} 은 상기와 동일하고, R^{12} 는 하나 이상의 히드록시를 갖는 알킬기, m은 0 또는 1이다).

화학식 8에 있어서, Y는 상기에서 든 산해리성기로부터 에스테르 부분을 제외한 것인데, 특히 tert-부틸기, 1-메틸-1-시클로헥실기, 1-에틸-1-시클로헥실기 같은 3급 알킬기 ; 테트라하이드로파라닐기와 같은 고리형상 아세탈기 ; 등이 바람직하고, 특히 1-에틸-1-시클로헥실기가 고감도이고, 또 저렴하게 용이하게 합성할 수 있어 바람직하다.

화학식 8에 있어서, R^{12} 은 실리콘웨이퍼나 무기막이 형성된 실리콘웨이퍼와 레지스트층과의 밀착성을 향상시키기 위한 관능기로, 하나 이상의 히드록실기를 갖는 알킬기이면, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 탄소수 1 ~ 10을 갖고, 또한 히드록시기 하나 또는 2개를 갖는 저급의 모노히드록시알킬기 또는 저급의 디히드록시알킬기가 바람직하다. 구체적으로는, 히드록시메틸기, 히드록시에틸기, 히드록시프로필기, 히드록시부틸기, 디히드록시부틸기, 히드록시펜틸기 등이, 특히 2-히드록시프로필, 2,3-디히드록시부틸기가 바람직하다. 화학식 7 또는 8로 나타나는 단위는, 산해리성 용해 억제기 함유 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르와 시클로펜타디엔 또는 디시클로펜타디엔을 딜스-알더 반응시켜 얻어지는 생성물을 무수말레인산과 디옥산, 테트라하이드로푸란과 같은 적당한 유기용매중에 용해하고, 과산화벤조일, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 아세틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드 등의 라디칼 중합개시제를 더하여, 공중합시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 이 때, 시클로펜타디엔을 사용한 경우 n과 m이 0인 경우에 상당하고, 디시클로펜타디엔을 사용한 경우 n과 m이 1인 경우에 상당한다.

화학식 7 또는 8에서의 무수말레인산과 산해리성기를 갖는 다환식 올레핀모노머와의 공중합비율은 이론상은 각각 50 몰%이다. 그러나, 실제로는 무수말레인산끼리, 다환식 올레핀 모노머끼리의 공중합도 일어나기 때문에, 실제상의 공중합비율은 무수말레인산으로부터 유도되는 단위 40 ~ 60 몰%, 다환식 올레핀 모노머로부터 유도되는 단위 40 ~ 60 몰%이다.

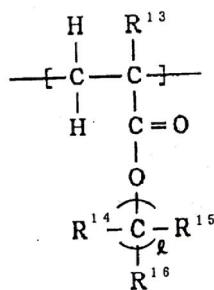
또, 화학식 7과 8의 공중합체의 경우는, 화학식 7의 단위 40 ~ 90 몰%, 바람직하게는 50 ~ 80 몰%, 화학식 8의 단위 10 ~ 60 몲%, 바람직하게는 20 ~ 50 몲%이다. 화학식 7의 단위가 이들의 범위보다 적어지면 감도가 저하되고, 너무 많으면 기판과의 밀착성이 떨어진다.

②의 공중합체의 중량평균분자량은 2,000 ~ 20,000, 바람직하게는 3,000 ~ 6,000의 범위가 좋다.

③ 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 단위를 포함하고 히드록시(α -메틸)스티렌 단위를 갖지 않는 아크릴계 중합체.

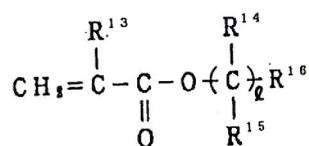
이 ③의 아크릴계 중합체로서는, 하기 화학식 9로 나타나는 구성 단위를 포함하는 아크릴 또는 메타크릴계 중합체 또는 공중합체가 사용된다:

화학식 9



상기 화학식 9로 나타나는 구성 단위는, 하기 화학식 10으로 표시되는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르로부터 유도된다:

화학식 10



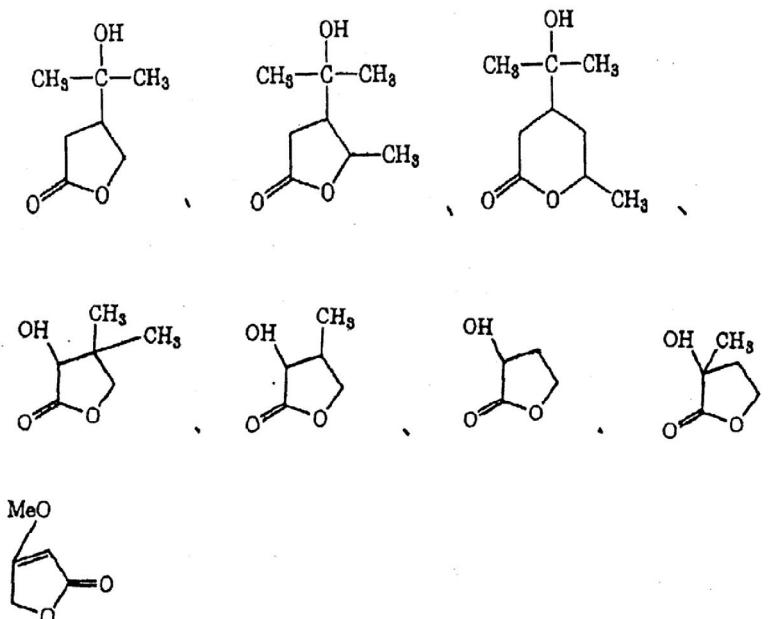
(식중, R^{13} 은 수소원자 또는 메틸기이고, R^{14} 및 R^{15} 은 각각 저급알킬기이며, R^{16} 은 락톤 화합물, 케톤 화합물 및 에스테르 화합물 중에서 선택된 화합물의 탄소원자에 결합한 수소원자 1개를 제외하여 형성되는 잔기이고, I은 0 또는 1이다). 이 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르는, 아크릴산 또는 메타크릴산을 상당하는 알코올 등으로 에스테르화함으로써 얻어지고, 저렴하고, 또한 용이하게 제조가능하여, 양산성(量產性)에 적합하다.

상기 화학식 9 및 10에 있어서, R^{14} 및 R^{15} 로 나타나는 저급알킬기로서는, 탄소수 1 ~ 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등을 들 수 있다. R^{14} 및 R^{15} 은, 모두 메틸기인 것이 바람직하다.

한편, R^{18} 중의 락톤화합물의 탄소원자에 결합한 수소원자 1개를 제외하고 형성되는 잔기로서는, γ -부티로락톤잔기, δ -발레로락톤잔기 및 이들의 유도체잔기 등을 바람직하게 들 수 있다. 여기에서 유도체로서는, 메틸기나 에틸기 등의 저급알킬 치환체, 메톡시기, 에톡시기 등의 저급알콕시 치환체, 락톤고리 상에 산소원자를 복수 갖는 것, 락톤고리에 메톡시카르보닐기나 아실기가 결합한 것 등을 들 수 있다. 이들 중에서 γ -부티로락톤 잔기 및 저급알킬기 또는 저급알콕시기를 갖는 γ -부티로락톤잔기가 바람직하다.

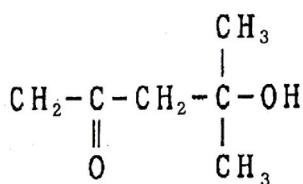
상기 화학식 10으로 나타나는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르에 있어서, 상기 락톤 화합물

잔기를 갖는 알코올 성분 등으로서는, 예컨대, 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다:



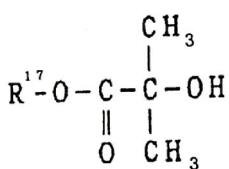
이들 중에서 5원 고리의 락톤 잔기를 갖는 알코올이 바람직하다. 또, R^{16} 중의 케톤 화합물의 탄소원자에 결합한 수소원자 1 개를 제외하고 형성되는 잔기로서는, 탄소수 2 ~ 10 의 케톤 화합물 잔기가 바람직하고, 특히 아세토닐기가 바람직하다.

상기 화학식 10 으로 표시되는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르에 있어서, 상기 케톤 화합물 잔기를 갖는 알코올 성분으로서는, 예컨대, 하기 화학식으로 표시되는 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논 (디아세톤알코올) 이 바람직하다:



또한, R^{16} 중의 에스테르화합물의 탄소원자에 결합한 수소원자 1 개를 제외하고 형성되는 잔기로서는, 예컨대 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로포시카르보닐기 등의 저급알콕시카르보닐기나, 저급알콕시카르보닐메틸기 등을 들 수 있다.

상기 화학식 10 으로 표시되는 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르에 있어서, 상기 에스테르 화합물 잔기를 갖는 알코올성분으로서는, 예컨대, 하기 화학식으로 표시되는 2-히드록시-2-메틸프로피온산 알킬에스테르 등이 바람직하다:



(식중, R^{17} 은 저급알킬기이다).

③ 아크릴계 중합체는, 상기 화학식 9 로 표시되는 구성 단위를 20 ~ 80 몰%, 바람직하게는 40 ~ 70 몰% 의 비율로 함유하는 것이, 강도, 해상성, 투명성, 밀착성 및 알칼리에 대한 친화성을 균형적으로 형상시켜 바람직하다.

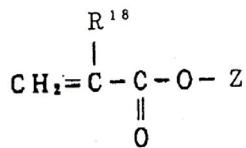
④ 아크릴계 중합체는, 상기 화학식 10 으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르를 중합시켜 얻어진 것이 어도 되지만, 화학식 10 으로 표시되는 (메트)아크릴산에스테르와 이하에 나타낸 다른 모노머를, 화학식 9 로 표시되는 구성 단위의 비율이 상기 범위가 되도록 공중합시켜 얻어진 것이 바람직하다.

공중합시키는 다른 모노머로서는, 예컨대, 종래, ArF 용의 화학증폭형 포지티브형 포토레지스트에 사용되고 있는 공자의 내드라이에칭성 향상기 또는 산해리성기 등의 보호기를 갖는 (메트)아크릴산유도체 (이하, 제 1 모노머라 함) ; (메트)아크릴산, 말레인산, 푸말산 등의 알칼리가용성으로 하기 위한 에틸렌성 이중결합을 갖는 카르본산 (이하, 제 2 모노머라 함) 및 아크릴수지로서 공자의 모노머성분 (이하 제 3 모노머라 함) 등을 들 수 있다. 이들 외의 모노머는 적당히 조합하여 사용하여도 된다.

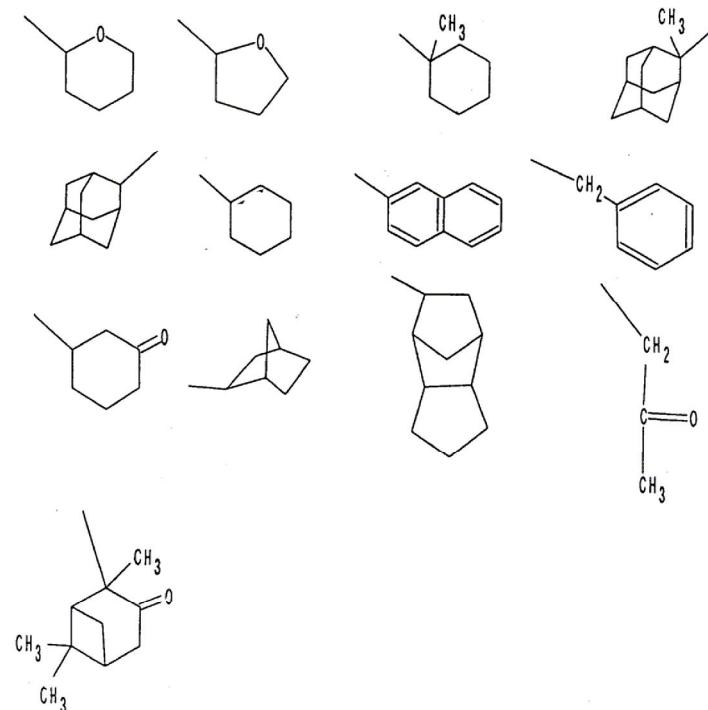
상기 제 1 모노머로서는, 예컨대, (메트)아크릴산tert-부틸, (메트)아크릴산테트라히드로피라닐, (메트)아크릴산테트라히드로푸라닐, (메트)아크릴산1-메틸시클로헥실, (메트)아크릴산1-메틸아다만틸, (메트)

아크릴산에톡시에틸, (메트)아크릴산메톡시프로필, (메트)아크릴산과 2-히드록시-3-피나논의 에스테르등의 카르복실기의 수산기를 산해리성 치환기로 보호한 (메트)아크릴산에스테르, 또는 (메트)아크릴산아다만틸, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산나프틸, (메트)아크릴산벤질, (메트)아크릴산3-옥소시클로헥실, (메트)아크릴산비시클로[2,2,1]헵틸, (메트)아크릴산트리시클로데카닐, (메트)아크릴산과 테르피네올과의 에스테르, (메트)아크릴산과 3-브로모아세톤과의 에스테르 등의 카르복실기의 수산기를 산해리성 치환기로 보호한 것 등을 들 수 있다.

이와 같은 제 1 모노머는, 예컨대, 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:



(식중, R^{18} 은 수소원자 또는 메틸기, Z는 tert-부틸기, 에톡시에틸기, 메톡시프로필기, 테르피네올 잔기 또는 하기 화학식으로 표시되는 기이다:



또, 제 2 모노머로서는, 예컨대 (메트)아크릴산, 말레인산, 푸말산 등을 들 수 있으나, 이들 중에서 (메트)아크릴산이 바람직하다. 또한, 제 3 모노머로서는, 예컨대 (가)(메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산프로필, (메트)아크릴산이소프로필, (메트)아크릴산n-부틸, (메트)아크릴산이소부틸, (메트)아크릴산n-헥실, (메트)아크릴산옥틸, (메트)아크릴산2-에틸헥실, (메트)아크릴산라우릴, (메트)아크릴산2-히드록시에틸, (메트)아크릴산2-히드록시프로필 등의 알킬에스테르, (나) (메트)아크릴아미드, N-메틸률(메트)아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드 등의 아미드, (다) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화비닐, 에틸비닐에테르 등을 들 수 있다.

③ 아크릴계 중합체로서는, 화학식 10으로 표시되는 모노머와, 상기 제 1, 제 2 및 제 3 모노머 중에서 선택된 하나 이상을 중합시켜 얻어진 공중합체가 바람직하다. ①, ②, ③의 중합체 중, ①을 용이하고 저렴하게 입수할 수 있기 때문에 바람직하다.

(C) 성분의 배합비율은, (B) 성분 100 중량부에 대하여, 10 ~ 400 중량부이다. (c-1) 성분의 저분자량체를 사용하는 경우에는, (B) 성분 100 중량부에 대하여, 10 ~ 50 중량부로 사용하면 고해상성으로 내드라이에칭성이 우수한 레지스트 패턴이 얻어져 바람직하다. 또한, (c-2) 성분의 중합체를 사용하는 경우에는, (B) 성분 100 중량부에 대하여, 20 ~ 200 중량부로 사용하면 고해상성으로 내드라이에칭성이 우수한 레지스트 패턴이 얻어져 바람직하다.

본 발명에서의 포지티브형 레지스트 조성물에는, 필요에 따라 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 첨가제로서는, 예컨대, 공지의 타임 딜레이(time delay: 노광후 방치의 시간의 경과에 따른 안정성)을 향상시키기 위한 (D) 지방족 저급아민, 또는 (E) 강도저하나 기판의 존성을 개선하기 위한 유기 카르본산 또는 인의 옥소산 또는 그 유도체 등을 들 수 있다.

지방족 저급아민으로서는, 디에틸아민, 트리에틸아민, n-프로필아민, 디-n-프로필아민, 트리-n-프로필아민, 트리이소프로판올아민, 이소프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리에탄올아민, 디프로판올아민, 트리프로판올아민 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직한 것은 3급 지방족 저급아민이다.

유기 카르본산으로서는, 포화 또는 불포화지방족 카르본산, 지환식 카르본산, 방향족 카르본산 등의 유기 카르본산을 들 수 있으나, 특별히 한정되는 것은 아니다. 포화지방족 카르본산으로서는, 포름산, 아

세트산, 프로파온산, 부티르산, 이소부티르산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산 등의 1가 또는 다가카르본산을 들 수 있다. 불포화지방족카르본산으로서는, 아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 3-부텐산, 메타크릴산, 4-펜텐산, 프로파울산, 2-부틴산, 말레인산, 푸말산, 아세틸카르본산 등을 들 수 있다. 지환식카르본산으로서는, 1,1-시클로헥산디카르본산, 1,2-시클로헥산디카르본산, 1,3-시클로헥산디카르본산, 1,4-시클로헥산디카르본산, 1,1-시클로헥실디아세트산 등을 들 수 있다. 방향족카르본산으로서는, p-히드록시벤조산, o-히드록시벤조산, 2-히드록시-3-니트로벤조산, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산 등의 수산기, 니트로기, 카르복실기 등의 치환기를 갖는 방향족 카르본산을 들 수 있다.

인의 옥소산 또는 그 유도체로서는, 구체적인 인산, 아인산, 인산DIn-부틸에스테르, 인산디페닐에스테르 등의 인산 또는 아인산 또는 이들의 에스테르와 같은 유도체, 포스폰산, 포스폰산디메틸에스테르, 포스폰산DIn-부틸에스테르, 페닐포스폰산, 포스폰산디페닐에스테르, 포스폰산디벤질에스테르 등의 포스폰산 및 이들의 에스테르와 같은 유도체, 포스핀산, 페닐포스핀산 등의 포스핀산 및 이들의 에스테르와 같은 유도체를 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

(D) 지방족아민의 배합비율은, (B) 성분 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 1.0 중량부, 바람직하게는 0.05 ~ 0.5 중량부가 좋다. 이 범위이면, 레지스트 패턴형상 및 감도가 향상되어 바람직하다.

(E) 유기 카르본산 또는 인의 옥소산 또는 그 유도체의 배합비율은, (B) 성분 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 1.0 중량부, 바람직하게는 0.05 ~ 0.5 중량부가 좋다. 이 범위이면, 해상성 및 감도가 향상되어 바람직하다.

또, 본 발명에서의 포지티브형 레지스트 조성물에는, 주가로 필요에 따라, 상용성이 있는 첨가물, 예컨대, 할레이션(halation) 방지제나 계면활성제 등을 적당히 배합할 수 있다.

본 발명에서의 포지티브형 레지스트 조성물은, 상기의 각 성분을 적당한 용제에 용해하여 용액의 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 용제의 예로서는, 종래의 포지티브형 포토레지스트 조성물에 사용되는 용제를 들 수 있고, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸이소아밀케톤, 2-헵타논 등의 켄톤류 ; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 또는 이들의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 또는 모노페닐에테르 등의 다가알코올류 및 그 유도체 ; 디옥산과 같은 환식에테르류 ; 및 젖산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피르빈산에틸, 피르빈산에틸, 메톡시프로파온산에틸, 에톡시프로파온산에틸 등의 에스테르류를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2 종 이상을 혼합하여 사용하여도 된다.

본 발명에서의 감광성 기재 및 포지티브형 레지스트 조성물의 적합한 사용방법은, 먼저, 실리콘웨이퍼, 이 웨이퍼상에 각종 반도체소자에 따라 형성되는 다결정 실리콘, TiN, SiON, PSG, BPSG, SiN, Si₃N₄ 등의 각종 박막이 형성된 기판 등의 위에, 포지티브형 레지스트 조성물의 용액을 스피너 등으로 도포하고, 건조하여 감광층을 형성시킨다. 이와 같이 하여 감광성 기재가 얻어진다. 이어서, 패턴이 그려진 포토마스크를 통하여 노광한다. 다음에 이것을 노광후 가열 (PEB) 한 후, 현상액, 예컨대, 1 ~ 10 중량% 테트라메틸암모늄히드록시드 (TMAH) 수용액과 같은 알칼리성수용액으로 현상하면, 노광부가 용해제거되어 마스크 패턴에 충실한 화상 (레지스트 패턴)을 얻을 수 있다. 또한, 레지스트 패턴의 해상성을 더욱 높이기 위해서는, 기판과 본 발명의 조성물을 사용하여 얻어지는 감광층의 사이에 무기 또는 유기의 반사방지막을 개재시켜 사용하여도 된다. 이 때의 반사방지막의 30 ~ 300 nm의 범위가 일반적이다.

본 발명에 의하면, 상기와 같은 포지티브형 레지스트 조성물을 사용하여, 지금까지 실시되고 있는 KrF 액시머 레이저에 의한 통상의 리소그래피 프로세스에 의해 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 즉, 감광성 기재에 대하여, KrF 액시머 레이저에 의한 선택적 노광, 노광후 가열 및 알칼리현상을 순차적으로 실시함으로써 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

단, 기판상에 형성하는 레지스트층의 막두께는, 1000 ~ 5800 Å, 바람직하게는 1000 ~ 5000 Å, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 4000 Å, 가장 바람직하게는 1000 ~ 3000 Å의 두께로 형성할 필요가 있다. 레지스트층의 막두께가 얇아질수록 본 발명의 우수한 효과가 발휘되어 바람직하다.

막두께가 1000 Å 미만이면, 레지스트패턴의 내드라이에칭성이 작아져 바람직하지 않다. 반대로 5800 Å를 초과하면, 해성성, 단면형상이 열화되어 바람직하지 않다.

또, 막두께가 4500 ~ 5500 Å의 경우에는, 특히 높은 내드라이에칭성이 요구되는 이온플랜테이션용의 레지스트로서 적합하다.

(실시예)

이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 설명한다

실시예 1

(A) 성분

비스(4-tert-부틸페닐)요드늄노나플루오로부탄술포네이트

2. 67 중량부

(B) 성분

m-크레졸 40 몰% 와 p-크레졸 60 몰%의 혼합크레졸을 포르말린에 의해 옥살산 촉매하 촉합하여 얻어진 중량평균분자량 18000의 크레졸노볼락수지

100 중량부

(C) 성분

비스(3-시클로헥실-4-하이드록시-6-메틸페닐)-4-하이드록시페닐메탄 1 몰에 대하여 브로모아세트산 tert-부틸에스테르 2 몰을 반응시켜, 수산기의 일부를 tert-부틸옥시카르보닐메틸옥시로 치환한 화합물

20 중량부

(D) 성분

트리에탄올아민

0.27 중량부

(E) 성분

살리실산

0.27 중량부

상기 (A) ~ (E) 성분을 메틸아밀케톤 1070 중량부에 용해한 후, 외경 $0.2 \mu\text{m}$ 의 멤블렌필터를 통해 여과하여 포지티브형 레지스트용액을 얻었다.

또한, 헥사메틸디실라잔 처리된 6 인치 실리콘웨이퍼상에 상기 포지티브형 레지스트용액을 스피드코트하여, 핫플레이트상 90°C 에서 90 초간 건조함으로써, 막두께 2500 \AA 의 레지스트층을 형성하였다.

이어서, 축소투영노광장치 FPA-3000 EX3 (캐논사제조, NA=0.6)에 의해, KrF 액시머 레이저를 선택적으로 조사한 후, 110°C 에서 90 초간 PEB 처리하고, 이어서 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록시드 수용액으로 60 초간 패들현상함으로써, 포지티브형의 레지스트패턴을 얻었다.

이와 같은 방법으로 $0.20 \mu\text{m}$ 의 라인앤드스페이스패턴이 해상되고, 그 레지스트패턴 형상은 기판으로부터 수직으로 잘라세운 양호한 형상이었다.

또, $0.20 \mu\text{m}$ 의 레지스트 패턴을 얻는데 필요한 최소노광량 (감도)는 31 mJ/cm^2 이었다. 또, 한계해상도는 $0.18 \mu\text{m}$ 이었다.

실시예 2

실시예 1에 있어서, 레지스트막두께를 1800 \AA 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 레지스트 패터닝처리하였다.

그 결과, $0.20 \mu\text{m}$ 의 라인앤드스페이스패턴이 해상되어, 그 레지스트패턴형상은 기판으로부터 수직으로 잘라세운 양호한 형상인 것이었다. 또, $0.20 \mu\text{m}$ 의 레지스트패턴을 얻는데 필요한 최소노광량 (감도)은 28 mJ/cm^2 이었다. 또, 한계해상도는 $0.17 \mu\text{m}$ 이었다.

실시예 3

실시예 1에 있어서, (C) 성분을 3,4,3',4'-비페닐테트라카르본산의 카르복실기의 전부를 tert-부틸기에 스테르로 치환한 화합물 20 중량부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 레지스트 용액을 조제하였다.

이어서, 실시예 1과 동일한 조건으로 레지스트 패터닝처리하였다.

그 결과, $0.20 \mu\text{m}$ 의 라인앤드스페이스패턴이 해상되어, 그 레지스트패턴형상은 지장이 없는 정도의 테이퍼형상이었다. 또, $0.20 \mu\text{m}$ 의 레지스트패턴을 얻는데 필요한 최소노광량 (감도)은 50 mJ/cm^2 이었다. 또, 한계해상도는 $0.18 \mu\text{m}$ 이었다.

실시예 4

실시예 1에서, (C) 성분을 벤조산의 카르복실기를 1-에톡시에틸옥시카르보닐기로 치환한 화합물 50 중량부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 레지스트 용액을 조제하였다.

이어서, 실시예 1과 동일한 조건으로 레지스트 패터닝처리하였다.

그 결과, $0.20 \mu\text{m}$ 의 라인앤드스페이스패턴이 해상되어, 그 레지스트패턴형상은 지장이 없는 정도의 테이퍼형상이었다. 또, $0.20 \mu\text{m}$ 의 레지스트패턴을 얻는데 필요한 최소노광량 (감도)은 32 mJ/cm^2 이었다. 또, 한계해상도는 $0.19 \mu\text{m}$ 이었다.

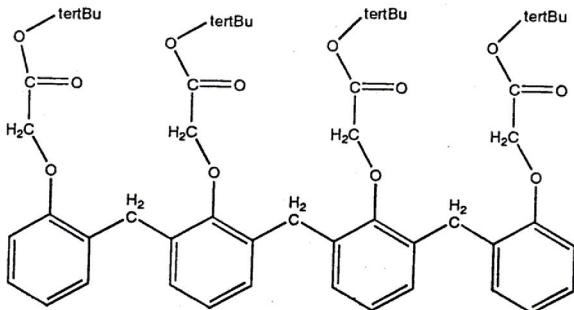
실시예 5

실시예 1에서, (C) 성분을 다음 구조식의 화합물 20 중량부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 레지스트 용액을 조제하였다.

이어서, 실시예 1과 동일한 조건으로 레지스트 패터닝처리하였다.

그 결과, $0.20 \mu\text{m}$ 의 라인앤드스페이스패턴이 해상되어, 그 레지스트패턴형상은 기판으로부터 수직으로 잘라세운 양호한 형상이었다. 또, $0.20 \mu\text{m}$ 의 레지스트패턴을 얻는데 필요한 최소노광량 (감도)은

40 mJ/cm² 이었다. 또, 한계해상도는 0.17 μm 이었다.



실시예 6

실시예 1에서, 레지스트 막두께를 0.5 μm로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조건으로 레지스트 패터닝처리하였다.

그 결과, 0.25 μm의 라인앤페이지스패턴이 해상되어, 그 레지스트패턴형상은 사디리꼴형상이었다. 또, 0.25 μm의 레지스트패턴을 얻는데 필요한 최소노광량(감도)은 40 mJ/cm²이었다. 또, 한계해상도는 0.20 μm이었다.

실시예 7

(A) 성분

비스(4-tert-부틸페닐)요드늄노나플루오로부탄솔포네이트

2. 67 중량부

(B) 성분

m-크레졸 60 몰%와 p-크레졸 40 몰%의 혼합크레졸을 포르말린에 의해 옥살산 촉매하 촉합하여 얻어진 중량평균분자량 23000의 크레졸노볼락수지

50 중량부

(C) 성분

히드록시스티렌단위 60 몰%와 tert-부틸아크릴레이트단위 40 몰%의 공중합체로, 중량평균분자량 12000의 공중합체

50 중량부

(D) 성분

트리에탄올아민

0.12 중량부

(E) 성분

살리실산

0.12 중량부

상기 (A) ~ (E) 성분을 메틸아밀케톤 1070 중량부에 용해한 후, 외경 0.2 μm의 멤브レン필터를 통해 여과하여 포지티브형 레지스트용액을 얻었다.

또한, 헥사메틸디실라잔 처리된 6인치 실리콘웨이퍼상에 상기 포지티브형 레지스트용액을 스피드코트하여, 핫플레이트상 100 °C에서 60초간 건조함으로써, 막두께 5400 Å의 레지스트층을 형성하였다. 이어서, 축소투영노광장치 FPA-3000 EX3(캐논사제조, NA=0.6)에 의해, KrF 액시머 레이저를 선택적으로 조사한 후, 110 °C에서 60초간 PEB 처리하고, 이어서 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록시드 수용액으로 60초간 패들현상함으로써, 포지티브형의 레지스트 패턴을 얻었다.

이와 같은 방법으로 0.30 μm의 라인앤페이지스패턴이 해상되고, 그 레지스트패턴 형상은 기판으로부터 수직으로 잘라세운 양호한 형상이지만, 정재파(定在波)가 약간 관찰되었다.

또, 0.30 μm의 레지스트 패턴을 얻는데 필요한 최소노광량(감도)은 17 mJ/cm²이었다. 또, 한계해상도는 0.20 μm이었다.

비교예 1

실시예 1에서, 레지스트 막두께를 0.7 μm로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조건으로 레지스트 패터닝처리하였다.

그 결과, 0.35 μm의 라인앤페이지스패턴이 해상되어, 그 레지스트패턴형상은 불량한 삼각형 형상이었다. 또, 0.35 μm의 레지스트패턴을 얻는데 필요한 최소노광량(감도)은 50 mJ/cm²이었다. 또, 한계해상도는 0.28 μm이었다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 저렴하고, 레지스트 패턴형상 및 내드라이에칭성이 우수하고, 또한 고해상성이, 특히 KrF 레이저용의 감광성 기재, 이를 사용한 레지스트패턴의 형성방법 및 포지티브형 레지스트 조성물이 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기판상에 레지스트(resist)층을 1000 ~ 5800 Å의 두께로 형성한 감광성 기재(基材)에 있어서, 상기 레지스트층을 형성하는 레지스트 조성물이 (A) 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B) 알칼리 가용성 노불락수지 및 (C) 하나 이상의 산해리성 용해 억제기를 갖고 (A) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 이 용해 억제기가 해리하여 유기 카르본산을 발생할 수 있는 화합물을 포함하는 포지티브(positive)형 레지스트 조성물인 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 레지스트층의 두께가 1000 ~ 4000 Å인 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, (C) 성분이 중량평균분자량 100 ~ 1500 범위의 화합물 (c-1)인 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

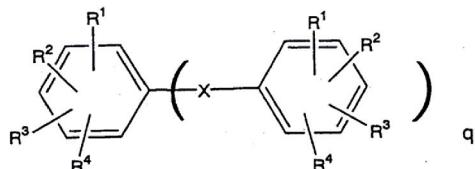
청구항 4

제 3 항에 있어서, (c-1) 성분이 치환 또는 비(非)치환의 벤젠핵을 1 ~ 6 개 갖고 하나 이상의 산해리성 용해 억제기를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 5

제 4 항에 있어서, (c-1) 성분이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 (c-1-1)인 것을 특징으로 하는 감광성 기재:

[화학식 1]

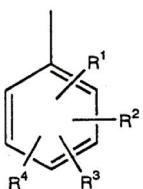


[식중,

$R^1 \sim R^4$ 는, 각각 독립하여 수소원자, 직쇄상, 분지상 또는 고리형상의 탄소수 6 이하의 알킬기, 저급알콕시기, 수산기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 수산기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬기 또는 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬옥시기이고;

X는 단일 결합, $-C(=O)-$ 또는 $-C(R^5)(R^6)-$ (식중, R^5 는 수소원자 또는 저급알킬기이고, R^6 는 수소원자, 저급알킬기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬기 또는 하기 화학식 2로 나타나는 아릴기이다)이고:

[화학식 2]



(식중, $R^1 \sim R^4$ 은 상기 정의와 동일하다);

q는 0 또는 1이고, q가 0일 때 괄호내의 기는 수소원자이고;

단, $R^1 \sim R^4$ 및 R^6 중, 하나 이상은 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬기 또는 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬옥시기이다].

청구항 6

제 4 항에 있어서, (c-1) 성분이 페놀, m-크레졸 및 p-크레졸에서 선택되는 하나 이상과 포름알데하이드의 축합물 (c-1-2)이고, 상기 축합물의 수산기의 하나 이상을 tert-부틸옥시카르보닐알킬옥시기로 치환한 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, (C) 성분이 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체 단위를 2 몰% 이상 갖고 중량평균 분자량이 2000 ~ 20000 범위인 중합체 (c-2)인 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 8

제 7 항에 있어서, (c-2) 성분이 (c-2-1) 히드록시 (α -메틸)스티렌단위 50-70 몰% 및 (c-2-2) 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체 단위 30-50 몰%로 이루어지는 공중합체인 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 산해리성 용해 억제기가 3급 알콕시카르보닐기, 3급 알콕시카르보닐알킬기, 3급 알킬기, 고리형상 아세탈기, 사슬형상 아세탈기 및 1-알킬시클로알킬기에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 산해리성 용해 억제기가 tert-부틸옥시카르보닐기, tert-부틸옥시카르보닐메틸기, tert-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 에톡시에틸기, 1-메틸시클로헥실기 및 1-에틸시클로헥실기로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 11

제 7 항에 있어서, 산해리성 용해 억제기가 3급 알킬기, 고리형상 아세탈기, 사슬형상 아세탈기 및 1-알킬시클로알킬기에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 산해리성 용해 억제기가 tert-부틸기, 테트라히드로피라닐기, 에톡시에틸기, 1-메틸시클로헥실기 및 1-에틸시클로헥실기에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 포지티브형 레지스트 조성물이 추가로 (D) 지방족 저급아민을 (B) 성분 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 1.0 중량부의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 포지티브형 레지스트 조성물이 추가로 (E) 유기 카르본산 또는 인의 옥소산 또는 그 유도체를 (B) 성분 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 1.0 중량부의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 기재.

청구항 15

제 1 항에 기재된 감광성 기재에 대하여, KrF 엑시머 레이저에 의한 선택적 감광, 노광후 가열 및 알칼리현상을 순차적으로 실시하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.

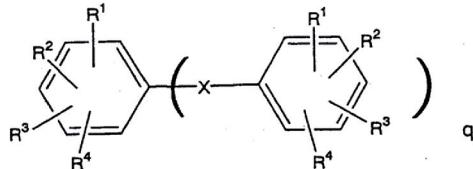
청구항 16

(A) 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B) 알칼리 가용성 노불락수지 및 (C) 하나 이상의 산해리성 용해 억제기를 갖고 (A) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 이 용해 억제기가 해리하여 유기 카르본산을 발생할 수 있는 화합물을 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물에 있어서, (C) 성분이 하기 (c-1) 및 (c-1-1)의 조건을 동시에 만족하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물:

(c-1) : 중량평균분자량 100 ~ 1500의 범위의 화합물; 및

(c-1-1) : 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



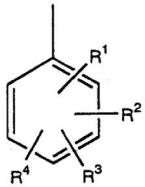
[식증,

$R^1 \sim R^4$ 는, 각각 독립하여 수소원자, 칙쇄상, 분지상 또는 고리형상의 탄소수 6 이하의 알킬기, 저급알콕시기, 수산기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 수산기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기,

산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬기 또는 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬옥시기이고;

X는 단일 결합, $-C(0)-$ 또는 $-C(R^5)(R^6)-$ (식중, R^5 는 수소원자 또는 저급알킬기이고, R^6 는 수소원자, 저급알킬기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬기 또는 하기 화학식 2로 나타나는 아릴기이다) 이고:

[화학식 2]



(식중, $R^1 \sim R^4$ 은 상기 정의와 동일하다);

q는 0 또는 1이고, q가 0일 때 괄호내의 기는 수소원자이고;

단, $R^1 \sim R^4$ 및 R^6 중, 하나 이상은 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기, 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬기 또는 산해리성 용해 억제기로 치환된 카르복실기 함유 알킬옥시기이다].

청구항 17

(A) 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B) 알칼리 가용성 노불락수지 및 (C) 하나 이상의 산해리성 용해 억제기를 갖고 (A) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 이 용해 억제기가 해리하여 유기 카르본산을 발생할 수 있는 화합물을 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물에 있어서, (C) 성분이 하기 (c-1') 및 (c-1-2)의 조건을 동시에 만족하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물:

(c-1') : 중량평균분자량 100 ~ 1500의 범위의 화합물로, 치환 또는 비치환의 벤젠핵을 1 ~ 6개 갖고 하나 이상의 산해리성 용해 억제기를 갖는 화합물; 및

(c-1-2) : 폐놀, m-크레졸 및 p-크레졸에서 선택되는 하나 이상과 포름알데히드의 축합물이고, 축합물의 수산기의 하나 이상을 tert-부틸옥시카르보닐알킬옥시기로 치환된 화합물.

청구항 18

(A) 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B) 알칼리 가용성 노불락수지 및 (C) 하나 이상의 산해리성 용해 억제기를 갖고 (A) 성분으로부터 발생한 산의 작용에 의해 이 용해 억제기가 해리하여 유기 카르본산을 발생할 수 있는 화합물을 포함하는 포지티브형 레지스트 조성물에 있어서, (C) 성분이 하기 (c-2)의 조건을 만족하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물:

(c-2) : 중량평균분자량이 2000 ~ 20000 범위인, 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체 단위를 2 몰% 이상 갖는 중합체.

청구항 19

제 18 항에 있어서, (c-2)에 기재되는 중합체가 (c-2-1)하드록시(α -메틸)스티렌단위 50 ~ 70 몰% 및 (c-2-2) 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체단위 30 ~ 50 몰%로 이루어지는 공중합체인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 20

제 16 항에 있어서, 산해리성 용해 억제기가 3급 알콕시카르보닐기, 3급 알콕시카르보닐알킬기, 3급 알킬기, 고리형상 아세탈기, 사슬형상 아세탈기 및 1-알킬시클로알킬기에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 산해리성 용해 억제기가 tert-부틸옥시카르보닐기, tert-부틸옥시카르보닐메틸기, tert-부틸기, 테트라하이드로피라닐기, 에톡시에틸기, 1-메틸시클로헥실기 및 1-에틸시클로헥실기에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 22

제 18 항에 있어서, 산해리성 용해 억제기가 3급 알킬기, 고리형상 아세탈기, 사슬형상 아세탈기 및 1-알킬시클로알킬기에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 산해리성 용해 억제기가 tert-부틸기, 테트라하이드로피라닐기, 에톡시에틸기, 1-메틸시클로헥실기 및 1-에틸시클로헥실기에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 24

제 16 항 내지 제 23 항의 어느 한 항에 있어서, 추가로 (D) 지방족 저급아민을 (B) 성분 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 1.0 중량부의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 추가로 (E) 유기 카르본산 또는 인의 옥소산 또는 그 유도체를 (B) 성분 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 1.0 중량부의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물.