(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
G03F 7/00

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0195287
(24) 등록일자 1999년02월11일

(21) 출원번호 10-1995-0030904
(22) 출원일자 1995년09월20일
(65) 공개번호 특1996-0011556
(43) 공개일자 1996년04월20일
(30) 우선권주장 94-252849 1994년09월21일 일본(JP)

(73) 특허권자 신에츠 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 카나가와 치히로
일본 도꾜도 지요다꾸 오떼마치 2쪼메 6방 1고
(72) 발명자 와타나베 사토시
일본국 니이가타켄 나카쿠비키군 구비키무라 오아자 니시후쿠시마 28반지노 1 신에쓰 가가쿠 고교 가부시키가이샤 고세이 기쥬츠 겐큐쇼내
이시하라 도시노부
일본국 니이가타켄 나카쿠비키군 구비키무라 오아자 니시후쿠시마 28반지노 1 신에쓰 가가쿠 고교 가부시키가이샤 고세이 기쥬츠 겐큐쇼내
다케다 요시후미
일본국 니이가타켄 나카쿠비키군 구비키무라 오아자 니시후쿠시마 28반지노 1 신에쓰 가가쿠 고교 가부시키가이샤 고세이 기쥬츠 겐큐쇼내
오이카와 가츠유키
일본국 니이가타켄 나카쿠비키군 구비키무라 오아자 니시후쿠시마 28반지노 1 신에쓰 가가쿠 고교 가부시키가이샤 고세이 기쥬츠 겐큐쇼내
(74) 대리인 장용식, 정진상

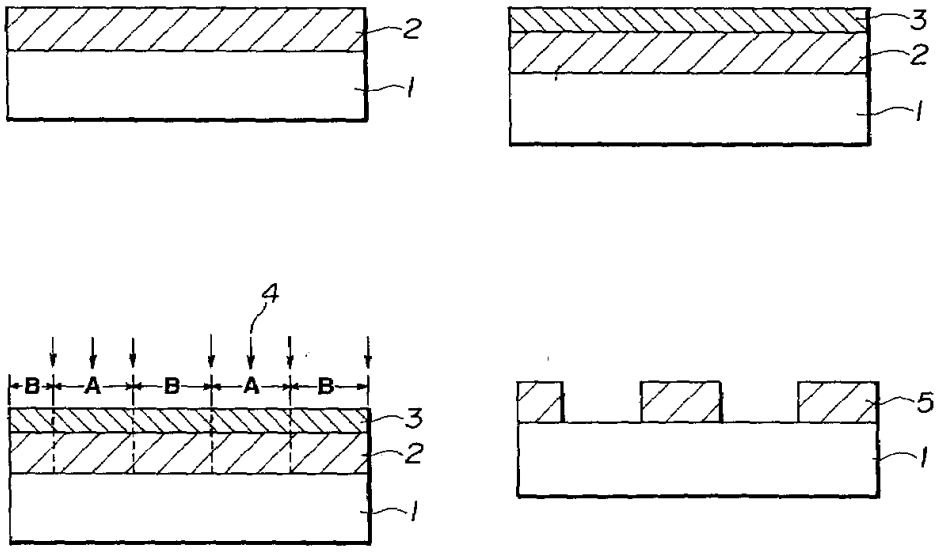
심사관 : 이처영

(54) 수용성 막형성 조성물

요약

수용성 N-비닐피롤리돈 공중합체와 플루오르화 유기산을 20:80 내지 70:30의 중량비로 하여 이루어지는 수용성 조성물은 화학적으로 증폭된 리지스트 층위에 수용성 피복막을 형성하는데 유용하다. 피복막은 포트리소그래피로 리지스트 패턴 형성동안 반사방지막 및 보호막 둘다로서 작용한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

수용성 막형성 조성물

[도면의 간단한 설명]

제1도는 포지티브 리지스트(positive resist) 의 대적인 리소그래피 방법을 설명한다.

제2도는 기판위에 형성된 리지스트 층과 연관된 광상란을 나타낸다.

제3도는 기판위의 반사방지막과 리지스트 층과 연관된 광산란을 나타낸다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 기판 2 : 리지스트 층

3 : 수용성 막 4 : 엑시머 레이저

5 : 리지스트 패턴

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 수용성 막형성 조성물, 좀더 구체적으로, 원자외선, 전자선, X선과 같은 고에너지 복사선에 대하여 고감도를 갖고, 알칼리 수용액으로 현상가능하여 패턴을 형성하고 마이크로 가공기술에 적합한 화학적으로 증폭된 리지스트 층위에 막을 형성하기 위한 수용성 조성물에 관한 것이다.

[종래기술]

LSI의 고집적화와 고속도화를 극복하기 위해, 산촉매를 이용한 화학적으로 증폭된 포지티브형 리지스트 조성물은 미국특허 4,491,628호 및 5,310,619, 일본 특허공보 제 27660/1990 및 특허 공개공보 제 27829/1988에 개시된 것과 같이 발전되었다. 감도, 해상도 및 건조 에칭 내성이 높기 때문에, 그들은 원자외선 리소그래피에 특히 적합한 리지스트 재료이다.

그러나 단파장 광의 이용과 연관된 정재파(standing wave)의 영향과, 기판에 단차가 있는 경우 단차에서의 리지스트 층의 두께 변동으로 인한 광간섭의 영향과 단차에서의 할레이션의 영향으로 인해 리지스트상의 치수 정밀도가 저하되기 때문에 원자외선은 정밀한 패턴 크리고 리지스트 층을 제조하기 어렵다는 문제가 있다.

또한 화학적으로 증폭된 리지스트는 원자외선, 전자선 또는 X-선 리소그래피를 수행할 경우, 노출에서 사후노출 베이킹(post-exposure baking: PEB)까지 방치시간이나 지연시간이 연장된다면, 라인 패턴이 티-톱(T-top)형상으로 되고, 즉 패턴이 선단에서 두꺼워지는 사후노출 지연(post-exposure delay: PED)으로 알려진 문제가 있다.

대개 리지스트 표면의 용해성이 감소하기 때문에 일어나는 이 문제는 실용적 적용에서 심각한 결점이 된다.

이것은 리소그래픽 방법에서 치수조절을 어렵게 만들 뿐만 아니라, 건조에칭을 이용하는 기판의 가공에서 치수조절에 불리하게 영향을 미친다. 이것에 관해서, W. Hinsberg et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6 (4), 535-546 (1993), T. Kumada et al., J. Photopolym, Sci. Technol., 6(4), 571-574(1993) 및 Hatanaka et al., Perprint of 1994 Spring Meeting of the Applied Physical Society, 페이지 567, 29p, MB-2의 참고문헌이 있다.

화학적으로 증폭된 리지스트의 PED문제는 환경에 의존하는 즉, 공기중의 염기성 화합물이 크게 PED문제에 관여하는 것으로 이해된다.

포지티브 리지스트의 경우에서는, 광노출은 리지스트 표면에서 산을 발생시키고 공기중에서 염기성 화합물과 반응하여 불활성화된다.

PEB까지 지연시간이 연장됨에 따라, 산의 더많은 양이 불활성화되고 따라서 산불안정기의 분해가 일어나는 것이 거의 불가능하다.

그 결과, 불용성 층이 리지스트 표면에 형성되고 그 결과 티-톱 형상 패턴이 된다. 단차와 연관된 상술한 문제점을 해결하는 것으로서 몇개의 패턴화 기술 예컨대 일본 특허 공개공보 10775/1976에 개시된 다층 리지스트 기술, 일본 특허 공개공보 93448/1984에 개시된 ARC기술(리지스트 아래에 반사방지피복) 및 일본 특허 공개공보 62520/1987, 6252111987, 188598/1993, 188630/1994 및 148896/1994에 개시된 ARCOR 기술(리지스트에 반사방지피복)이 제안되었다.

다층 기술은 리지스트를 둘 또는 세층으로 형성하고 마스크로써 조력하는 리지스트 패턴을 형성하기 위해 패턴을 전사하는 것을 포함한다.

다층 기술의 많은 수의 공정이 필요하고 생산 효율이 낮아 바람직하지 않다.

중간층으로부터의 광반사는 치수 정밀도의 저하의 원인이 된다.

ARC 기술은 에칭에 의해 리지스트 층 아래에 반사방지막을 형성하는 것이다. 치수 정밀도는 실질적으로 에칭에 의해 저하되고, 추가의 에칭공정이 생산 효율을 저하시킨다.

이에 반하여, 리지스트 층위에 투과성 반사방지막을 형성하는 단계 및 노출후막을 박리하는 단계를 포함하는 ARCOR 기술은 편리한 방법으로 치수 및 정렬 정밀도가 높은 미세 리지스트 패턴을 형성하는 것이 가능하다. 반사방지막으로써 굴절률이 낮은 재료 예컨대 과플루오로알킬 화합물(예컨대, 과플루오로알킬

폴리에테르 및 과플루오로알킬아민)을 이용한는 일본 특허 공개공보 62520/1987의 ARCOR 기술은 리지스트층/반사방지막 접촉면에서의 광반사를 최소화하고 그렇게 하여 리지스트 상의 패턴 크기의 변동이 리지스트 층만을 사용한 경우에 비하여 1/3로 감소한다.

그러나 과플루오로알킬 화합물이 유기용제에서의 용해성이 낮기 때문에 피복막의 두께를 조절하기 위하여, 그들을 프레온 용매같은 희석액으로 희석해야만 한다. 플온 용매는 또한 과플루오로알킬 화합물의 반사방지막을 박리하는데 사용된다. 프레온의 이용은 현재 환경보호의 관점에서 바람직하지 않다.

공정 수의 증가가 또다른 문제이다.

반사방지막 재료로서 수용성 다당류를 이용하는 일본 특허 공개공보 62521/1987 의 기술은 리지스트/반사방지막 접촉면에서의 혼합을 제거하고 반사방지막의 제거를 현상공정과 동시에 할 수 있게 하는 간단한 방법을 제공한다.

그러나 다당류가 과플루오로알킬 화합물만큼 굴절률이 낮지 않기 때문에, 패턴 크기의 변동은 리지스트 층만을 사용한 경우에 비하여 단지 2/3만이 억제된다.

일본 특허 공개공보 188598/1993에서는 물 또는 수성 알칼리 용액에 가용성이거나 분산성인 막형성 중합체 바인더 및 물 또는 수성 알칼리 용액에 가용성이거나 분산성인 낮은 굴절률의 플루오로카본 화합물로 이루어지는 2성분계의 반사방지 막형성 조성물을 개시한다.

이것은 디아조나프토퀴논 화합물을 이용하는 종래의 리지스트에 대한 반사방지막재료로서 효과적이다. 여기서 사용된 모든 플루오로카본 화합물이 화학적으로 증폭된 리지스트 표면에서 산을 불활성화시키는 암모늄 이온을 갖고 있기 때문에, 상술한 PED 문제는 해결하지 못한다.

일본 특허 공개공보 118630/1994에서는 수용성 막형성 조성물의 적어도 90중량%와 프로톤 발생 재료가 조성물의 고형물을 기준으로 10중량%까지로 이루어지는 반사방지 막형성 조성물을 개시한다.

일본 특허 공개공보 62521/1987과 같이, 이 조성물은 또한 굴절률이 낮지 않기 때문에 화학적으로 증폭된 리지스트에 대한 반사방지막 재료로서의 기능이 부족하다. 프로톤 발생재료로서 예로 들 수 있는 수용성 무기 및 유기산이 고형물을 기준으로 하여 10중량%보다 많은 양이 첨가되면, 패턴 프로파일은 산의 과잉 공급으로 저하된다. 또한 프로톤 발생 재료로서 예로 들 수 있는 암모늄 약산염은 화학적으로 증폭된 리지스트 표면위에 산을 불활성화할 수 있고 또한 상술한 PED 문제점을 해결하지 못한다.

막지막으로 일본 특허 공개공보 148896/1994에서는 폴리비닐 피롤리돈 단일중합체 및 플루오르화 유기산 암모늄 염으로 이루어지는 반사방지막 형성 조성물을 개시한다. 이것은 단지 종래의 리지스트로 사용된다. 일본 특허 공개공보 18598/1993과 같이, 이것은 화학적으로 증폭된 리지스트의 PED문제점을 해결하지 못한다.

이 조성물의 폴리비닐 피롤리돈 단일중합체를 함유하고 따라서 소수성 단위가 없기 때문에, 이 조성물의 막은 어렵게 리지스트 막을 형성하고 높은 굴절률을 갖는다.

[발명의 개요]

그러므로 본 발명의 목적은 반사방지막 및 보호막 둘다의 기능을 가지며, 용이하고 효율적이고 재현성 있는 방식으로 치수 정밀도 및 정렬 정밀도가 높은 미세 리지스트 패턴을 형성 가능하게 하는 피복막을 화학적으로 증폭된 리지스트 막위에 효과적으로 형성할 수 있는 수용성 막형성 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 N-비닐피롤리돈과 다른 비닐 단량체의 수용성 공중합체(이하에서 N-비닐피롤리돈 공중합체와 자주 언급됨)가 실질적으로 물에 불용성이나 물과 N-비닐피롤리돈 공중합체와 상용성이 좋은 플루오르화 유기산과 혼합될 때, 생성된 수성 혼합물은 반사방지막 재료로서 사용되어 화학적으로 증폭된 리지스트 층위에 피복막을 형성하며, 이 피복막은 입사광의 소실없이 리지스트층 표면에서 반사된 광을 감소시키고, 실질적으로 리지스트 층에서의 다중간섭으로 인한 패턴 크기의 변동을 리지스트 층만을 이용한 경우에 비하여 억제하고, PED 문제점을 해결할 수 있어 화학적으로 증폭된 리지스트 층위에 반사방지 및 보호막으로서 효과적임을 발견하였다.

좀더 구체적으로, 플루오르화 유기산은 실질적으로 물에 불용성인 낮은 굴절률의 화합물이다. 이 화합물과 그것과 함께 상용성이 좋은 N-비닐피롤리돈 공중합체를 주성분으로한 수성 혼합물은 화학적으로 증폭된 리지스트 층위에 피복층을 형성하는데 사용된다. 피복층은 248㎚ 파장에서 1.55까지의 굴절률을 갖는 반사방지층을 구성한다. 이 반사방지층은 실질적으로 광반사율을 감소시키고, 그러므로 리지스트 상의 치수 정밀도를 개선하고, 광다중간섭으로 인한 패턴 크기의 변동을 리지스트 층만을 사용한 경우에 비하여 1/2 또는 더 적게 억제하는데 효과적이다.

수성 혼합물로부터의 막의 형성은 용이하다.

리지스트 층/반사방지막 접촉면에서의 혼합은 일어나지 않는다.

반사방지막의 제거는 방법면에서의 문제발생없이 현상공정과 동시에 행해질 수 있다. 전체적으로 방법은 간단하고 환경적 문제를 일으키지 않는다.

암모늄 염과 같은 염기성 재료를 함유하지 않으므로, PED문제를 해결할 수 있다. 그러므로 피복막은 화학적으로 증폭된 리지스트 층위의 보호막으로서 유효하다.

간단히 말하면, 본 발명은 화학적으로 증폭된 리지스트 층위에 피복막을 형성하기 위한 수용성 조성물을 제공하는데, 이것은 N-비닐피롤리돈과 다른 비닐 단량체와의 수용성 공중합체와 플루오르화 유기산이 20:80 내지 70:30의 중량비로 이루어진다.

[발명을 수행하는 최상의 방법]

본 발명의 수용성 막형성 조성물은 수용성 중합체인 N-비닐피롤리돈 공중합체를 함유한다. N-비닐피롤

리돈 공중합체의 예는 N-비닐피롤리돈/ 비닐 아세테이트 공중합체, N-비닐피롤리돈/ 비닐 알코올 공중합체, N-비닐피롤리돈/ 아크릴산 공중합체, N-비닐피롤리돈/ 메틸 아크릴레이트 공중합체, N-비닐피롤리돈/ 메타크릴산 공중합체, N-비닐피롤리돈/ 메틸 메타크릴레이트 공중합체, N-비닐피롤리돈/ 말레산 공중합체, N-비닐피롤리돈 / 디메틸 말레이트 공중합체, N-비닐피롤리돈/ 무수 말레산 공중합체, N-비닐피롤리돈/ 이타콘산 공중합체, N-비닐피롤리돈/ 메틸 이타코네이트 공중합체 및 N-비닐피롤리돈/ 무수 이타콘산 공중합체이며, N-비닐피롤리돈/ 비닐 아세테이트 공중합체가 바람직하다.

N-비닐피롤리돈과 다른 비닐 단량체의 비는 여기서 주요한 것은 아니지만 몰비로 30:70배지 90:10의 범위가 바람직하다.

이들 수용성 중합체는 단독 또는 2이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 수용성 막형성 조성물은 또한 실질적으로 물에 불용성이지만, 수용성 중합체 또는 N-비닐피롤리돈 공중합체와 상용성이 좋은 플루오르화 유기산을 함유한다. 플루오르화 유기산은 하기의 식(1) 내지 (6)의 산을 포함한다.

화학식 1

$$F(CF_2)_nCOOH \quad \cdots (1)$$

화학식 2

$$H(CF_2)_nCOOH \quad \cdots (2)$$

화학식 3

$$F(CF_2CF_2O)_mCF_2COOH \quad \cdots (3)$$

화학식 4

$$F(\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}CF_2O)_m\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}COOH \quad \cdots (4)$$

화학식 5

$$F(CF_2)_nSO_3H \quad \cdots (5)$$

화학식 6

$$H(CF_2)_nSO_3H \quad \cdots (6)$$

이 식에서, n은 4 내지 15의 정수, 바람직하게는 6 내지 10이고, m은 1내지 10의 정수, 바람직하게는 2 내지 4이다. 플루오르화 유기산은 암모늄 염을 형성하지 않는다.

본 발명의 대표적인 수용성 막형성 조성물은 N-비닐피롤리돈 공중합체 또는 수용성 중합체는 20 내지 70 중량%, 바람직하게는 30 내지 60중량% 및 실질적으로 물에 불용성 이지만 수용성 중합체와 상용성이 좋은 플루오르화 유기산은 수성 혼합물의 고형물을 기준으로 30 내지 80중량%, 바람직하게는 40 내지 70중량%를 함유하는 수성 혼합물이다. 수성 혼합물은 수용성 막을 형성하기 위해 스핀 피복할 수 있다.

N-비닐피롤리돈 공중합체의 함량이 20중량% 미만이면 상용성 및 막 형성성에 관한 문제가 발생하고, 반면에 70중량% 이상의 N-비닐피롤리돈 공중합체를 함유하는 혼합물은 248nm의 파장에서 1.55 이상의 굴절률

을 갖고, 반사방지에 대하여 덜 효과적으로 된다.

수용성 막형성 조성물에서는 N-비닐피롤리돈 공중합체와 플루오르화 유기산의 합, 즉 고형물의 양은 생성된 수용성층이 300 내지 3,000Å(=0.03 내지 0.3㎛)의 두께를 갖기 위해, 전체 조성물의 1내지 30중량%, 특히 2내지 15중량%가 바람직하다.

1중량% 미만의 농도는 300Å 두께 미만의 막을 형성하게 하여 반사방지나 보호목적에 대해 덜 효과적이고, 반면에, 30중량% 이상의 농도는 3,000Å 두께이상의 막을 형성하게 하여 박리공정에 필요한 부하를 증가시켜 바람직하지 않다.

본 발명의 수용성 막형성 조성물은 물과 함께 상술한 2성분을 혼합하여 얻을 수도 있고, 화학적으로 증폭된 리지스트 위에 반사방지막 또는 보호막으로서 뿐만아니라 디아조나프토퀴논 화합물을 이용하는 종래의 리지스트에 대하여 반사방지막으로서 사용할 수 있는 막을 형성한다.

화학적으로 증폭된 리지스트에 대하여 공지된 어떤 소정의 기술은 본 발명에 따르는 수용성 막 재료를 이용하여 리지스트 패턴을 형성하는데 사용될 수도 있다.

예컨대 포지티브 리지스트 재료에 대한 대표적인 리소그래피 방법을 제1도에 나타낸다. 제1(a)도에 나타낸 것과 같이 처음 리지스트 층(2)이 스핀 피복과 같은 적당한 기술에 의해 실리콘 박판과 같은 기판(1) 위에 형성된다.

본 발명에 따르는 수용성 막 재료는 제1(b)도에 나타낸 것과 같이 스핀 피복에 의해 리지스트 층(2) 위에 적용하여 수용성 층(3)을 형성한다.

수요성 층(3)은 축소투사기술에 의해 190내지 500nm의 파장을 갖는 자외선이나 엑시머레이저 광(4)의 원하는 패턴에 노출된다. 즉, 수용성 층(3)과 포토리지스트 층(2)의 부위(A)에 제1(c)도에 나타낸 것과 같이 조사된다.

사후노출 베이킹(PEB)후, 수용성 층(3)은 물로 제거된다.

포토리지스트 층(2)은 종래 현상액으로 현상하여 제1(d)에 나타낸 것과 같이 리지스트 패턴(5)을 얻는다. 수용성 층(3)의 제거와 현상은 알칼리 현상액을 이용하여 동시에 행해질 수 있다는 것을 기술한다.

수용성 층(3)은 300내지 3,000Å의 두께, 특히 노출이 248nm의 광으로 일어날 경우에는 400 내지 440Å 또는 3배 또는 5배 더 두꺼운 두께가 바람직하다.

제1도의 구체예에서 포지티브 리지스트가 포토리지스트 층(2)으로서 사용되므로, 부위(B)는 지리스트 패턴으로서 남게 된다. 여기에서 사용된 화학적으로 증폭된 리지스트는 그것이 주어진 파장의 광에 대하여 원하는 정도의 콘트라스트 최소한계치를 갖는한 포지티브이거나 아니면 네가티브 유형일 수 있다.

제2도 및 제3도를 참고로 하여, 본 발명에 따른 수용성 막형성 조성물로 만들어진 반사방지막이 어떻게 광 산란을 감소시키는지 설명한다.

제2도는 기판(1)위에 리지스트 층(2)만을 형성한 종래기술의 구조를 나타낸다. 리지스트 층(2)에 도달하는 입사광(Io)은 공기/리지스트 층 접촉면에서 실질적인 반사(Ir_1)를 하고, 실질적인 입사 부위의 광의 양은 감소한다.

리지스트 층(2)을 들어가는 광은 리지스트 층/ 기판 접촉면에서 반사(Ir_2)가 일어나고 그결과 반사된 광(Ir_2)은 발생 광으로서 리지스트 층(2)을 나가고, 리지스트 층/ 공기 접촉면에서 다시 반사(Ir_3)된다.

이 공정은 리지스트 층에서 반복된다.

즉, 광다중간섭이 리지스트 층(2)에서 일어난다.

제3도는 본 발명에 따르는 반사방지막(3) 이 기판(1) 위, 리지스트 층(2) 위에 형성된 구조를 나타낸다. 반사방지막(3) 의 설치는 공기/ 반사방지막 접촉면에서 입사광(Io)의 반사(Ir_4), 반사방지막/ 리지스트 층 접촉면에서의 반사(Ir_5), 리지스트 층/ 반사 방지막의 접촉면에서의 반사된 광의 반사(Ir_6) 및 반사방지막/ 공기 접촉면에서의 반사된 광의 반사(Ir_7)를 줄이는데 효과적이다.

Ir_4 및 Ir_5 가 감소하기 때문에 입사광량의 소실이 줄어든다.

Ir_6 및 Ir_7 이 줄어들기 때문에 리지스트 층(2)에서의 광다중간섭이 억제된다.

반사방지의 원리에 따라서, 조사광에 대하여 굴절률 n을 갖는 리지스트와 파장 λ인 조사광이 제공될 때, 반사방지막의 반사 (증폭비)는 반사방지막의 굴절률 n가 $\sqrt{n}$에 근접하고 그것의 두께가 λ/4n'의 홀수배에 근접하게 감소된다.

한 실시예에서는, 약 1.78의 굴절률을 갖는 페놀 수지 재료가 화학적으로 증폭된 리지스트 재료로 사용되고, 본 발명에 따르는 수용성 막은 248nm에서 1.50 미만의 굴절률을 가지며, 사용된 광은 248nm의 파장을 갖는 KrF 엑시머 레이저 광이다. 그러면 반사방지막의 최적의 두께는 400 내지 440Å 또는 3배나 5배 더 두꺼운 두께이다. 이들 조건하에서 본 발명에 따르는 반사방지막의 이용은 반사광을 줄이고, 광다중간섭을 억제하는데 효과적이다.

[실시예]

본 발명의 실시예는 설명하기 위해 하기에 주어진 것이고 제한할 목적은 아니다.

[실시예 1]

포지티브형 화학적 증폭유형 리지스트 재료는 하기의 조성물을 갖는다.

성분	pbw
일부 수산기가 t-부톡시카르보닐기로 보호된 폴리히드록시스티렌	75
트리페닐 트리플루오로메탄술포네이트 술포늄	5
2,2'-비스(4-tert-부톡시카르보닐옥시페닐) 프로판	20
1-에톡시-2-프로판올	450-550

수용성 막형성 조성물을 하기의 성분들로 구성하였다.

이 조성물의 막은 248㎚ 파장에서 굴절률이 1.51이었다.

성분	pbw
루비스콜 VA-64 (BASF Japan K.K., N-비닐피롤리돈/비닐 아세테이트 6/4의 공중합체)	2.0
C-5800 (Daikin Fine Chemical Research K.K., n=8 일 때 일반식(2) 의 플루오르화 유기산인 9H-헥사데카플루오로노나노산)	1.3
초고순도 물	96.7

제1도에 나타낸 리소그래피 방법에 따라 리지스트 패턴을 형성하였다.

우선 포지티브형 화학적 증폭유형 리지스트 재료를 기판(1)위에 스핀 피복하고 100℃에서 120초동안 프리베이크화하여 0.3 내지 1.0㎛ 두께의 리지스트 층(2)을 형성하였다 (제1(a)도 참조). 수용성 막형성 조성물을 리지스트 층(2) 위에 스핀 피복하여 410Å 두께의 수용성 층(3)을 형성하였다 (제1(b)도 참조).

엑시머 레이저 스테퍼(Nikon K.K., NSR-2005EX8A, NA=0.5)를 이용하여, 선택한 부위를 광에 노출시켰다 (제1(c)도 참조). 수용성 층(3)을 초고순도 물로 제거하였다. 사후노출 베이킹(PEB)을 75℃에서 120초동안 시행하였고 2.38%수산화테트라메틸암모늄 수용액으로 현상하여 포지티브 패턴을 얻었다 (제1(d)도 참조).

생성된 0.35㎛의 선 및 공간 리지 패턴을 치수 변동에 대하여 시험하였다. 리지스트 층만을 이용한 리소그래피에서의 변동은 약 ± 0.050㎛ 이상이었다.

상술한 리지스트 층과 수용성 층을 이용한 리소그래피는 약 ± 0.020㎛ 의 변동으로 감소하였다. 노출에서 PEB까지 방치 또는 지연시간이 1시간일 때 치수 변동은 약 ± 0.020㎛ 이었다.

수용성 층(3)의 제거를 초고순도 물로 PEB전이 아닌 PEB 후에 실행한 경우와 초고순도 물로 숭용성 층(3)의 제거를 PEB전이나 후가 아닌 2.38% 수산화테트라메틸 암모늄 수용액으로 현상과 동시에 실행한 경우는 동등의 결과를 얻었다.

[실시예 2]

수용성 막형성 조성물을 하기의 성분으로 구성하였다.

이 조성물의 막은 248㎚ 파장에서 굴절률이 1.45이었다.

성분	pbw
루비스콜 VA-64 (BASF Japan K.K., N-비닐피롤리돈/비닐 아세테이트 6/4의 공중합체)	1.3
C-1800 (Daikin Fine Chemical Research K.K., n=8 일 때 일반식(1) 의 플루오르화 유기산인 과플루오로노나노산)	1.9
초고순도 물	96.8

제1도에 나타낸 리소그래피 방법에 따라 리지스트 패턴을 형성하였다.

우선 포지티브형 화학적 증폭유형 리지스트 재료를 기판(1)위에 스핀 피복하고 100℃에서 120초동안 프리베이크화하여 0.6 내지 1.0㎛ 두께의 리지스트 층(2)을 형성하였다 (제1(a)도 참조). 수용성 막형성 조성물을 리지스트 층(2) 위에 스핀 피복하여 420Å 두께의 수용성 층(3)을 형성하였다 (제1(b)도 참조).

엑시머 레이저 스테퍼(Nikon K.K., NSR-2005EX8A, NA=0.5)를 이용하여, 선택한 부위를 광에 노출시켰다. (제1(c)도 참조). 수용성 층(3)을 초고순도 물로 제거하였다.

사후노출 베이킹(PEB)을 75℃에서 120초동안 시행하였고 2.38% 수산화테트라메틸암모늄 수용액으로 현상하여 포지티브 패턴을 얻었다 (제1(d)도 참조).

생성된 0.35㎛ 의 선 및 공간 리지스트 패턴을 치수 변동에 대하여 시험하였다. 리지스트 층만을 이용한 리소그래피에서의 변동은 약 ± 0.050㎛ 이상이었다.

상술한 리지스트 층과 수용성 층을 이용한 리소그래피는 약 ± 0.015㎛ 의 변동으로 감소하였다. 노출에서 PEB까지 방치 또는 지연시간이 1시간일 때 치수 변동은 약 ± 0.015㎛이었다.

수용성 층(3)의 제거를 초고순도 물로 PEB전이 아닌 PEB 후에 실행한 경우와 초고순도 물로 수용성 층(3)의 제거를 PEB전이나 후가 아닌 2.38% 수산화테트라메틸 암모늄 수용액으로 현상과 동시에 실행한 경우는 동등의 결과를 얻었다.

[실시예 3]

수용성 막형성 조성물을 하기의 성분으로 구성하였다.

이 조성물의 막은 248㎚ 파장에서 굴절률이 1.46이었다.

성분	pbw
N-비닐피롤리돈/ 비닐 알코올 6/4의 공중합체	1.6
C-1800 (Daikin Fine Chemical Research K.K., n=8 일 때 일반식(1) 의 플루오르화 유기산인 과플루오로노나노산)	1.6
초고순도 물	96.8

상술한 수용성 막형성 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 리지스트 패턴을 형성하여 동등의 결과를 얻었다.

[실시예 4]

수용성 막형성 조성물을 하기의 성분으로 구성하였다.

이 조성물의 막은 248㎚ 파장에서 굴절률이 1.49이었다.

성분	pbw
N-비닐피롤리돈/ 아크릴산 7/3의 공중합체	1.6
C-5800 (Daikin Fine Chemical Research K.K., n=8 일 때 일반식(2) 의 플루오르화 유기산인 9H-헥사데카플루오로노나노산)	1.6
초고순도 물	96.8

상술한 수용성 막형성 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리지스트 패턴을 형성하여 동등의 결과를 얻었다.

[실시예 5]

수용성 막형성 조성물을 하기의 성분으로 구성하였다.

이 조성물의 막은 248㎚ 파장에서 굴절률이 1.50이었다.

성분	pbw
N-비닐피롤리돈/ 메틸아크릴레이트 7/3의 공중합체	1.6
C-5800 (Daikin Fine Chemical Research K.K., n=8 일 때 일반식(2) 의 플루오르화 유기산인 9H-헥사데카플루오로노나노산)	1.6
초고순도 물	96.8

상술한 수용성 막형성 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리지스트 패턴을 형성하여 동등의 결과를 얻었다.

화학적으로 증폭된 리지스트 막위에 피복막을 효과적으로 형성하는 수용성 막형성 조성물을 기술하여 왔다. 피복막은 반사방지막 및 보호막 둘다의 기능을 가지며, 용이하고, 효율적이고, 재현성 있는 방식으로 치수 정밀도 및 정렬 정밀도가 높은 미세 리지스트 패턴을 형성하는 것을 가능하게 한다. 그러므로 반도체 통합 회로의 제조에 대한 포토리소그래피의 패턴 형성단계에서, 본 발명의 조성물을 이용하여 불균일한 표면을 갖는 기판위에서도 높은 정확도의 마이크로 가공을 할 수 있다.

일본 특허 공개공보 제 252849/1994는 참고로 여기에 포함된다.

일부 바람직한 구체예를 기술하였지만, 상기 가르침에 비추어 많은 변형과 수정이 이루어질 수 있다. 그러므로 첨부된 청구범위의 범위내에서, 본 발명은 특별히 기술된 것과 다르게 실행할 수도 있다는 것을 이해하여야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학적으로 증폭된 리지스트 층위에 막을 형성하는 수용성 조성물에 있어서, N-비닐피롤리돈과 다른 비닐 단량체의 수용성 공중합체와 플루오르화유기산을 20:80 내지 70:30의 중량비로 하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 수용성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 플루오르화 유기산이 하기의 식 (1) 내지 (6)의 산으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

$$F(CF_2)_nCOOH \quad \cdots (1)$$

$$H(CF_2)_nCOOH \quad \cdots (2)$$

$$F(CF_2CF_2O)_mCF_2COOH \quad \cdots (3)$$

$$F(CFCF_2O)_mCFCOOH \quad \cdots (4)$$

$$\begin{matrix} | & | \\ CF_3 & CF_3 \end{matrix}$$

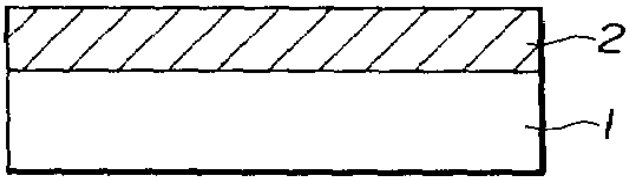
$$F(CF_2)_nSO_3H \quad \cdots (5)$$

$$H(CF_2)_nSO_3H \quad \cdots (6)$$

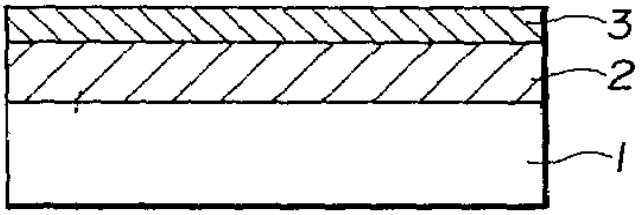
식중에서, n은 4내지 15의 정수이고 m은 1내지 10의 정수이다.

도면

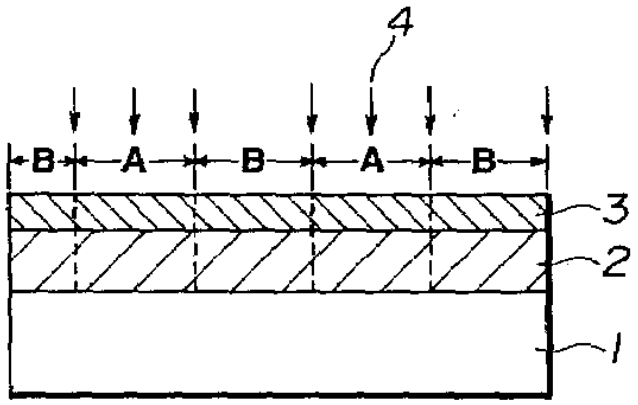
도면1a



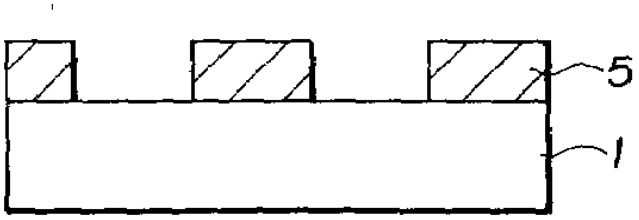
도면1b



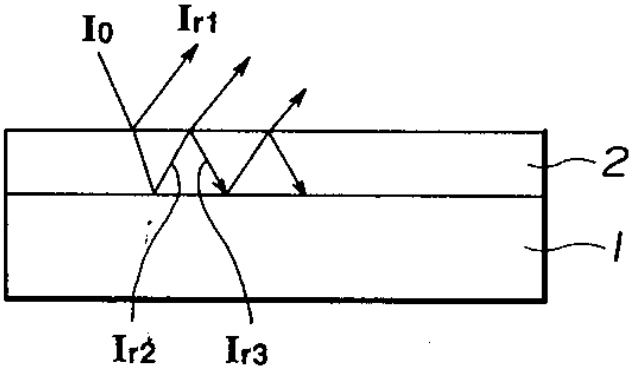
도면1c



도면1d



도면2



도면3

