(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
G03F 7/039

(45) 공고일자 2001년11월22일
(11) 등록번호 10-0301354
(24) 등록일자 2001년06월25일

(21) 출원번호 10-1998-0017364
(22) 출원일자 1998년05월14일

(65) 공개번호 특1998-0087046
(43) 공개일자 1998년12월05일

(30) 우선권주장 130131 1997년05월20일 일본(JP)

(73) 특허권자
후지쯔 가부시끼가이샤
아끼구사 나오유끼
일본국 가나가와켄 가와사키시 나카하라꾸 가미고다나카 4초메 1-1

(72) 발명자
노자끼 꼬지
일본국 가나가와켄 가와사키시 나가하라구 가미고다나카 4-1-1 후지쓰가부시끼가이샤 내
야노 에이
일본국 가나가와켄 가와사키시 나가하라구 가미고다나카 4-1-1 후지쓰가부시끼가이샤 내

(74) 대리인
문두현
문기상
조기호

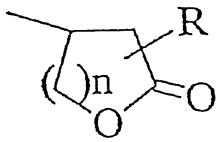
심사관 : 민만호

(54) 레지스트조성물및레지스트패턴형성방법

요약

본 발명은 KrF 또는 ArF 엑시머레이저 등으로 대표되는 심자외 영역의 노광광에 대응 가능한 레지스트 조성물을 제공한다.

모노머 단위의 측쇄에 보호기 함유 카르복실기를 갖고, 염기성 수용액에 불용이고, 상기 카르복실기의 보호기가 측쇄로부터 이탈한 경우에, 염기성 수용액에 가용이 되고, 상기 카르복실기의 보호기가,



... (1)

(R은 수소 또는 1가의 탄화수소기를 나타내고, n은 1 4의 정수이고, R의 결합 위치는 에스테르 결합하고 있는 3위의 위치를 제외한 위치임)인 중합체를 포함한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴의 형성 방법에 관한 것으로, 특히 액시머레이저 등과 같은 단파장의 광에 의한 노광에 적당한 레지스트 조성물 및 레지스트 패턴의 형성 방법에 관한 것이다.

근년, 반도체 집적 회로 장치의 고집적화가 진행되어, 배선 패턴의 최소선폭은 서브 하프 미크론의 영역에 이르고 있다. 이 때문에 미세화 가공 기술을 확립하는 일이 급무이고, 리소프래피 분야에서는 그 요구에 응하기 위해 노광광을 원자외 영역 나아가 심자외 영역까지 단파장화하는 기술의 개발이 활발해져가고 있다. 노광광의 단파장화에 따라 이와 같은 단파장에서의 광 흡수가 적고, 고감도이며 또한 드라이에칭 내성이 높은 레지스트 재료의 개발이 급무가 되고 있다.

현재에 반도체 제조에서의 새로운 노광 기술로서 파장 248nm의 불화크립톤(KrF) 엑시머레이저를 사용한 포토리소그래피 기술이 활발하게 연구되고 있다. KrF 엑시머레이저에 대응할 수 있는 고감도이고 또한 고해상도를 지닌 레지스트 재료로서 화학 증폭형이라고 불리는 개념을 사용한 레지스트 조성물이 제안되어 있다. (예를들어 J.M.J. Frenche 등의 Proc. Microcircuit Eng., 260(1982), H. Ito 등의 Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86(1983), H. Ito 등의 " Polymers in Electronics" ,ACS Symposium Series 242, T.Davison 편의 ACS, 11(1984), 미국 특허 제 4, 491, 628호).

상기 레지스트 조성물의 기본 개념은 레지스트막 중에서 촉매 반응을 일으켜서 겉보기의 양자 수율을 향상시키고, 고감도화를 기도하는 것에 의거하고 있다.

t-부톡시카르보닐 폴리비닐페놀(t-BOCPVP)에 광에 의해 산을 발생하는 작용을 갖는 광산발생제(PAG)를 가한 화학증폭형 레지스트 조성물을 예로 들어 설명한다. 레지스트의 노광부에서는 노광후의 가열, 소위 포스트 익스포저 베이킹(post exposure baking, PEB)에 의해 t-BOC기가 이탈하여, 이소부텐과 이산화탄소가 된다. 또 t-BOC기의 이탈시에 생기는 프로톤산이 촉매가 되어서 상기 탈보호 반응이 연쇄적으로 진행하여, 노광부의 극성이 크게 변화한다. 노광부의 극성의 큰 변화에 대응할 수 있는 적절한 현상액을 선택함으로써 용이하게 레지스트 패턴을 형성할 수가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

근년, 보다 집적도가 높은 집적 회로 장치의 실현을 위해서 KrF 엑시머레이저보다도 파장이 짧은 불화아르곤(RrF) 엑시머레이저(파장 193nm)를 사용한 포토리소그래피 기술의 연구도 활발해져가고 있다. 종래의 페놀계 수지에서는 이 파장역의 흡수가 강하기 때문에 다른 기재 수지의 개발이 필요하였다.

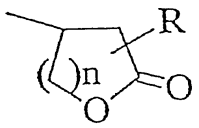
화학 증폭형 레지스트를 구성하는 중합체의 모노머 단위의 측쇄에 존재하는 화학 증폭 관여 성분이 카본산 에스테르일 경우에, 그 카르복실기에 적당한 보호기로서는 t-부틸기, 1, 1-디메틸벤질기, 테트라하이드로피라닐기, 3-옥소시클로헥실기, 이소보닐기 등이 알려져 있을 뿐만 아니라 더 효과적인 보호기를 제공하는 것이 요망되고 있다.

본 발명의 목적은 KrF 또는 ArF 엑시머레이저 등으로 대표되는 심자외 영역의 노광광에 대응 가능한 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 KrF 또는 ArF 엑시머레이저 등으로 대표되는 심자외 영역의 노광광에 대응 가능한 레지스트 조성물을 사용한 레지스트 패턴의 형성 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 한 관점에 의하면, 모노머 단위의 측쇄에 보호기 함유 카르복실기를 갖고, 염기성 수용액에 불용이고, 상기 카르복실기의 보호기가 측쇄로부터 이탈한 경우에, 염기성 수용액에 가용이 되고, 상기 카르복실기의 보호기가



... (1)

(R은 수소 또는 1가의 탄화수소기를 나타내고, n은 1 4의 정수이고, R의 결합 위치는 에스테르 결합하고 있는 3위의 위치를 제외한 위치임)인 중합체를 포함한 레지스트 조성물이 제공된다.

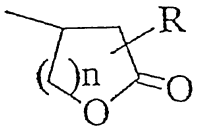
본 발명의 다른 관점에 의하면, 상기 레지스트 조성물에 광산발생제를 첨가한 레지스트 재료를 피처리 기판 상에 도포하고, 레지스트막을 형성하는 공정과, 상기 레지스트막을 상기 광산발생제의 분해를 유기할 수 있는 광으로 선택적으로 노광하는 공정과, 노광 후의 레지스트막을 염기성 수용액으로 현상하는 공정을 포함한 레지스트 패턴의 형성 방법이 제공된다.

이 레지스트 조성물에 광산발생제를 조합시킨 레지스트 재료로 된 레지스트막을 노광하면, 노광 부분에 산이 발생한다. 산의 작용에 의해서 카르복실기의 보호기가 이탈한다. 이 때에 프로톤산이 재생되고, 이 산의 작용에 의해 더욱 카르복실기의 보호기가 이탈한다. 이와 같이 보호기의 이탈에 필요한 산이 재생되기 때문에 감도가 높아진다.

또 이 레지스트 재료는 심자외 영역에 큰 흡수를 갖는 방향족환, 공역 이중 결합을 갖지 않기 때문에 심자외 영역의 광에 대해서 높은 투과성을 나타낸다. 이 때문에 ArF 엑시머레이저 등의 극단파장인 노광광을 사용한 포토리소그래피에 적용 가능하다.

(발명의 실시예)

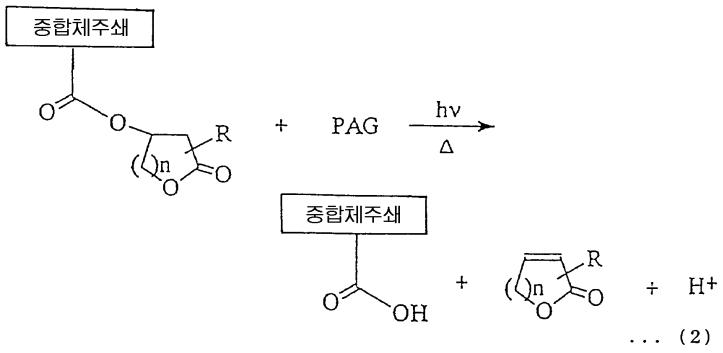
본 발명의 한 실시예에 의한 레지스트 조성물은 모노머 단위의 측쇄에 보호기 함유 카르복실기를 갖고, 염기성 수용액에 불용이고, 상기 카르복실기의 보호기가 측쇄로부터 이탈한 경우에, 염기성 수용액에 가용이 되는 중합체를 포함한다. 이 카르복실기의 보호기는



... (1)

로 표시된다. 식중 R은 수소 또는 1가의 탄화수소기이고, n은 1 4의 정수이고, R의 결합 위치는 에스테르 결합하고 있는 3위의 위치를 제외한 위치이다. 또한 R은 바람직하게는 알킬기, 알콕실기, 또는 알콕실 카르보닐기이다. 레지스트 재료로서 사용할 경우에는, 광을 흡수하면 분해해서 카르복실기의 보호기의 이탈을 야기하는 산을 발생시키는 광산발생제를 상기의 중합체와 조합시킨다. 이하에 이 레지스트 조성물에서의 화학 증폭의 메카니즘을 설명한다.

레지스트 조성물 중의 광산발생제(PAG)는 레지스트막의 형성후의 노광에 의해서 산을 발생한다. 노광 후의 레지스트막을 가열하면 먼저 발생한 산이 촉매적으로 작용해서 막의 노광부에서 다음과 같은 반응이 진행한다.



... (2)

식중 R 및 n은 일반식(1)의 경우와 같다.

본 실시예에서의 레지스트 조성물의 기재 수지인 산감응성 중합체는 그 모노머 단위의 에스테르 부분에 산촉매의 존재하에서의 가열에 의해 용이하게 이탈 가능한 관능기를 포함하고 있다. 관능기의 이탈에 의해서 프로톤산이 재생되고, 고감도화를 달성할 수가 있다. 또 관능기의 이탈 후에는 카본산이 생성하기 때문에 레지스트막의 노광부는 염기성 수용액에 가용이 되어, 염기성 수용액으로 현상할 수가 있다. 얻어진 레지스트 패턴은 노광부가 용해 제거되는 포지티브 패턴이다. 또한 본 실시예에서는 중합체에서 생기는 극성의 변화를 이용해서 패턴 형성을 행하고 있으므로, 팽윤이 없는 패턴이 얻어진다.

또 본 실시예의 레지스트 조성물의 기재 수지로서 사용되는 산감응성 중합체가 공중합체의 형태를 취하도록 하여도 좋다. 이 경우에 제 1 모노머 단위의 에스테르 부분에 산촉매의 존재하에서의 가열에 의해 용이하게 이탈 가능한 관능기를 갖고 있을 뿐만 아니라 제 2 모노머 단위에서도 마찬가지인 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 이와 같은 경우에는 중합체의 양쪽의 관능기가 산촉매 반응에 의해 이탈할 수 있으므로, 한쪽의 모노머 단위의 관능기만이 이탈해서 용해성의 변화를 주도록 구성된 공중합체보다도 일단 높은 감도 및 해상성을 얻을 수가 있다.

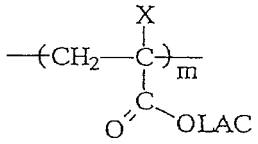
본 실시예에 의한 레지스트 조성물에 있어서, 그 기재 수지로서 사용되는 산감응성 중합체는 화학 증폭 작용을 갖는다는 조건을 만족하는 한에 있어서, 특별히 한정되는 것은 아니다. 단 노볼락 레지스트 같은 드라이에칭 내성을 얻는 것을 고려에 넣을 경우에, 아크릴레이트계 중합체, 메타아크릴레이트계 중합체, 비닐페놀계 중합체, N-치환 말레이미드계 중합체, 스티렌계 중합체 등의 사용이 추천된다. 특히 아크릴레이트계 및 메타아크릴레이트계 중합체는 노광광으로서 심자외선을 사용할 경우에, 심자외 영역에서의 광의 흡수가 작은 점에 있어서 중요하다. 환언하면 심자외선을 노광광으로 할 경우에는, 일반적으로 심자외 영역에서의 광흡수가 큰 방향족환이나 공역 이중 결합 등의 몰흡광 계수가 큰 발색단을 포함하지 않는 구조를 갖는 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

ArF 엑시머레이저와 같은 극단파장 영역의 노광광을 사용할 경우에는, 드라이에칭 내성과 함께 상기 노광광의 파장(193nm)에서의 투명성이 필요해진다. 이 때문에 흡수가 강한 방향족환을 포함하지 않고, 그 대신에 드라이에칭 내성이 높은 다환성 지환식 탄화수소 부분, 예를 들어 아다만틸기나 노르보닐기를 포함한 에스테르기를 갖는 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 아크릴레이트계 및 메타아크릴레이트계 중합체의 사용이 추천된다.

또한 (메타)아크릴레이트계 중합체 및 그 외의 산감응성 중합체의 분자량(중량 평균 분자량 M_w)은 넓은 범위에서 변경 가능하다. 이 중합체의 바람직한 분자량은 2,000 1,000,000이고, 보다 바람직한 분자량은 3,000 5,000이다.

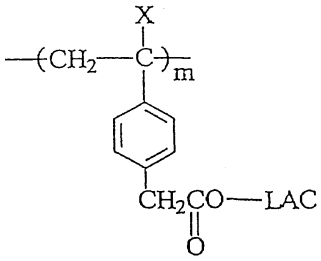
본 발명의 실시예에서의 바람직한 산감응성 중합체는 구체적으로는 다음과 같은 일반식으로 표시되는 중합체를 포함한다. 또한 일반식 중의 m은 상기한 중량 평균 분자량을 얻기에 필요한 모노머 단위(반복 단위)의 수이고, LAC는 일반식 (1)으로 표시되는 락톤부이고, X는 특히 제한하지 않는 경우를 제외하고는 임의의 치환기, 예를 들어 수소 원자, 할로겐 원자, 예를 들어 염소, 브롬 등, 저급 알킬기, 예를 들어 메틸기 등, 시아노기, 그 외의 기이다.

(1) (메타)아크릴레이트계 중합체



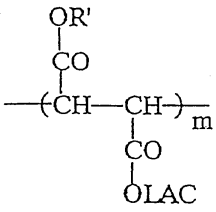
... (3)

(2) 스틸렌계 중합체



... (4)

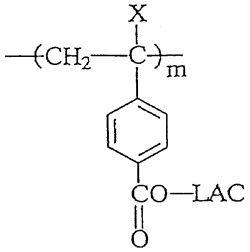
(3)푸말산계 중합체



...(5)

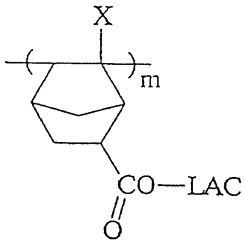
상기의 식에서 R'은 LAC을 표시하든지 또는 알킬기, 예를 들어 메틸기, 이소프로필기, t-부틸기 등, 아릴기, 예를 들어 페닐기, 벤질기 등, 그 외의 기를 표시한다.

(4) 비닐 안식향산계 중합체



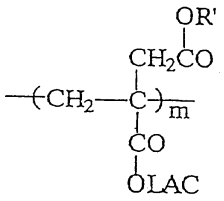
... (6)

(5) 노르보넨 카르복실산계 중합체



... (7)

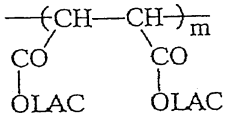
(6) 이타콘산계 중합체



... (8)

상기식에의, R'은 일반식(5)의 경우와 같다.

(7) 말레인산계 중합체

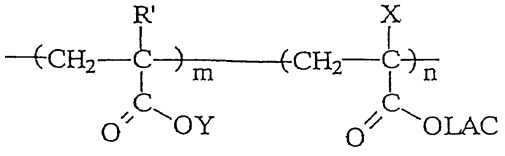


... (9)

또한 이들 중합체는 그 외의 적당한 모노머 단위와 조합되어서 임의의 공중합체(예를 들어 이성분 공중합체, 삼성분 공중합체 등)를 구성하고 있어도 좋다.

다음에 (메타)아크릴레이트계 중합체를 주체로 하는 산감응성 중합체를 예로, 본 발명의 한 실시예를 설명한다.

(메타)아크릴레이트계 중합체를 주체로 하는 산감응성 중합체의 일반식은



...(10)

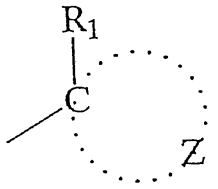
으로 표시된다. 또한 (메타)아크릴레이트계 삼성분 공중합체도 이것에 준해서 구성할 수가 있다.

상기 식에서 R'은 수소 또는 임의의 치환기, 예를 들어 할로겐, 알킬기, 메틸올기 등을 표시하고, Y는 임의의 치환기, 예를 들어 알킬기 또는 다환성 지환식 탄화수소기, 예를 들어 아다만틸기, 노르보닐기 등을 표시한다.

m 및 n은 각 모노머 단위의 몰비이고, m+n=1이고, X 및 LAC는 일반식(3) (9)의 경우와 같다.

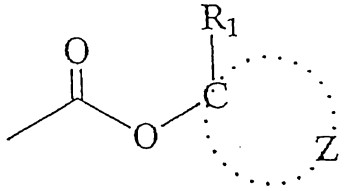
이들 및 그 외의 (메타)아크릴레이트계 중합체는 공중합체의 형태로 있는 것도 포함해서 고분자 화학에 있어서 일반적으로 사용되고 있는 중합법을 사용해서 제조할 수가 있다. 예를 들어 (메타)아크릴레이트계 중합체는 소정의 모노머 성분을 프리 래디컬 개시제로서의 2, 2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 존재 하에서 가열하여, 프리 래디컬 중합시킴으로써 제조할 수가 있다. 또 (메타)아크릴레이트계 중합체 이외의 산감응성 중합체도 마찬가지로 주지의 방법에 의해서 제조할 수가 있다.

또 본 발명자들이 발견한 바에 의하면, 본 발명의 레지스트 조성물에 포함되는 산감응성 중합체가 공중합체의 형태를 취할 경우에, 보호기 함유 카르복실기를 갖는 모노머 단위의 중합 상대의 모노머 단위가 일반식(10)에 나타낸 것과 같이 다른 보호기 함유 카르복실기를 갖고 있는 것이 바람직하다. 즉 산감응성 중합체는 일반식(1)에 나타내는 락톤 부분을 보호기로서 함유하는 보호기 함유 카르복실기를 포함한 제 1 모노머 단위에 더해서, 다른 보호기 함유 카르복실기를 포함한 제 2 모노머 단위를 갖고 있어도 좋고, 또한 그러한 조합이 바람직하다. 여기서 다른 보호기로서는 광산발생제로부터의 산의 작용에 의해 이탈 가능하고, 일반식



... (11)

으로 표시되는 것이 바람직하다. 여기서 R_1은 1 4개의 탄소 원자를 포함한 직쇄 또는 분기쇄인 알킬기, 또는 상기 알킬기의 치환체를 나타내고, Z는 R_1이 결합한 탄소 원자와 함께 지환식 탄화수소기를 구성하는 원자단을 나타낸다. 제 2 모노머 단위에 포함되는 보호기 함유 카르복실기는 여러 가지 형태로 존재할 수 있지만, 바람직하게는 일반식

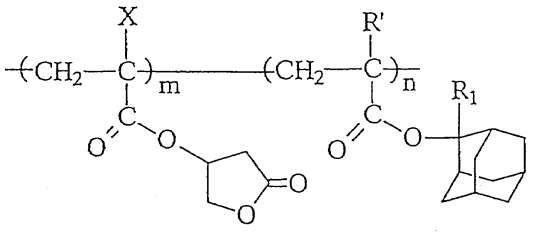


... (12)

로 표시된다.

식중 R_1 및 Z는 각각 일반식(11)의 경우와 같다.

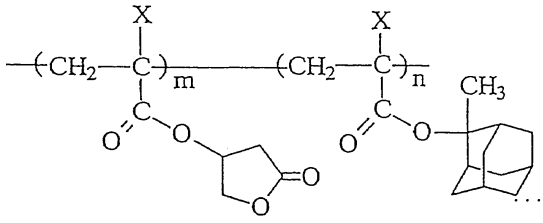
더욱 자세히 설명하자면, 제 1 및 제 2 모노머 단위가 보호기 함유 카르복실기를 갖는 바람직한 산감응성 중합체는 일반식



... (13)

식중 R', X, m 및 n은 일반식(10)의 경우와 같고, R_1은 일반식(11)의 경우와 같다. 주쇄의 탄소 원자에 결합한 치환기 R'과 X는 동일하여도 좋고 달라도 좋다. R'과 X는 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬기, 예를 들어 메틸기이다.

본 발명의 실시예에서, 보다 바람직한 산감응성 중합체는 일반식



... (14)

으로 표시되는 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트/2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 공중합체이다. 식중 X는 메틸기 또는 수소이고, 2개의 X는 동일하여도 좋고 달라도 좋다. m 및 n은 일반식(10)의 경우와 같다.

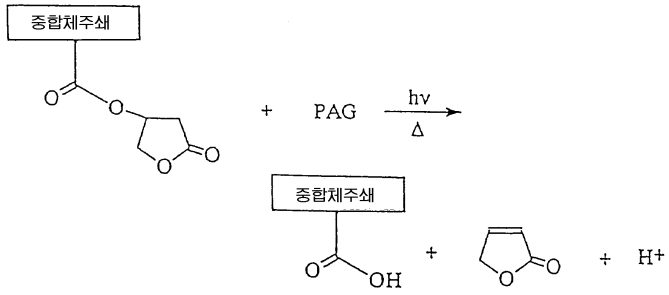
이러한 공중합체 또는 다른 다환성 지환식 에스테르를 포함한 공중합체를 포함함으로써 높은 드라이에칭 내성(RIE 내성)을 얻을 수가 있다. 여기서 현재 범용되고 있는 노볼락계 레지스트 같은 RIE 내성을 얻도록 하자면 공중합체 중의 제 2 모노머 단위인 2-메틸-2-아다만틸 메타아크릴레이트의 함유량을 50몰% 정도로 하는 것이 바람직하다. 또 이 공중합체는 극단파장의 광에 대한 흡수가 강한 공역 이중 결합이나 방향족환을 포함하지 않는 구조이기 때문에 ArF 엑시머레이저와 같은 극단파장(193nm) 의 광에 대한 투명성이 높다.

일반식(14)으로 나타내는 공중합체를 구성하는 제 1 모노머 단위인 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트의 함유율은 일반적으로 약 20 70몰%가 바람직하다. 제 1 모노머 단위의 함유율이 20몰%를 하회하면, 패터닝이 곤란해지고, 70몰%를 상회하면, 수지 자체가 염기성 수용액에 용해되기 쉽게 되어 버린다. 또한 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트의 함유율을 30 60몰%로 하는 것이 보다 바람직하다.

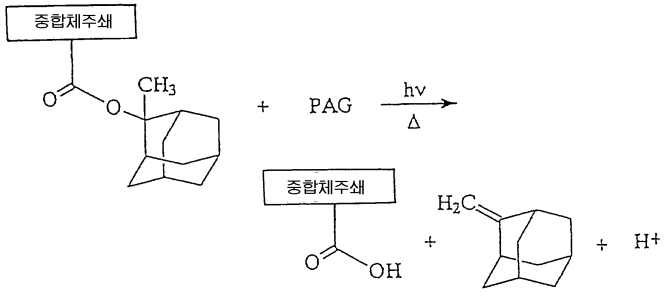
일반식(13) 또는 (14)에 나타낸 공중합체에서의 화학 증폭의 메카니즘은 기본적으로는 반응식(2)을 사용해서 설명한 단독 중합체에서의 화학 증폭의 메카니즘과 같고, 이것에 제 2 모노머 단위에서와 유사한 반응이 부가된다. 다음에 공중합체에서의 화학 증폭의 메카니즘에 대해서 설명한다.

아크릴산 또는 메타크릴산의 중합체는 심자외 영역에서 높은 투명성을 가짐이 잘 알려져 있다. 예를 들어 일반식(14)으로 표시된 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트/2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 공중합체의 2 종류의 에스테르부는 190 250nm에서 큰 몰흡광 계수를 나타내는 발생단을 포함하지 않는다. 이 때문에 이 공중합체에 적당량의 광산발생제를 조합시킴으로써 심자외선을 사용한 노광에도 적용 가능한 고감도 레지스트 재료를 얻을 수가 있다.

일반식(14)으로 나타내지는 공중합체에 광산발생제를 조합시킨 레지스트 재료를 사용하면, 노광된 부분에서는 다음과 같은 반응이 따로따로 혹은 동시에 진행한다.



... (15)



... (16)

일반식(13) 및 (14)에 나타내는 공중합체의 각각의 모노머 단위의 에스테르 부분에는 산촉매의 존재하에서의 가열에 의해 용이하게 이탈 가능한 관능기가 도입되어 있다. 이 관능기의 이탈에 의해서 프로톤산이 재생되고, 고감도화를 달성할 수가 있다. 또 관능기의 이탈 후에는 카본산이 생성하기 때문에 레지스트막의 노광부는 염기성 수용액에 가용이 되고, 염기성 수용액으로 현상할 수가 있다. 얻어진 레지스트 패턴은 노광부가 용해 제거된 포지티브 패턴이다. 이 경우에 중합체에서 생기는 극성의 변화를 이용해서 패턴 형성을 행하므로, 팽윤이 없는 패턴이 얻어진다.

광산발생제는 자외선, 원자외선, 진공 자외선, 전자선, X선 등의 방사선의 조사에 의해 프로톤산을 생성한다. 본 발명의 실시예에서 사용되는 광산발생제로서, 예를 들어 다음과 같은 것을 사용할 수가 있다.

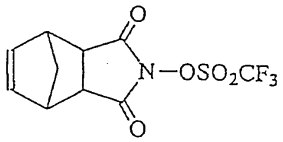
(1) 오늄염류

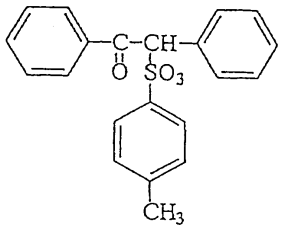
$$(R)_2—I^+X^-$$

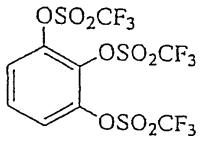
$$(R)_3—S^+X^-$$

식중 R은 방향족기 또는 지환식 탄화수소기, 또는 치환체를 표시하고, X는 BF_4, PF_6, AsF_6, SbF_6, CF_3SO_3, ClO_4 등을 나타낸다.

(2) 설폰산 에스테르류

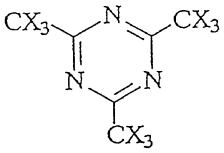


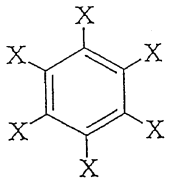




... (18)

(3) 할로겐화물류





... (19)

식중 X는 Cl 또는 Br 등을 나타낸다.

이들 광산발생제는 본 실시예에 의한 레지스트 조성물 중에서 여러 가지 양으로 사용할 수가 있다. 본 발명자들이 발견한 바에 의하면, 광산발생제의 사용량은 바람직하게는 중합체의 전량을 기준으로 해서 0.1 50 중량%이다. 이 광산발생제의 량이 50중량%를 상회하면, 과도하게 광이 흡수되어, 패터닝을 행하기가 곤란해진다. 광산발생제의 사용량은 더욱 바람직하게는 중합체의 전량을 기준으로 해서 1 15 중량%이다. 또 중합체와 광산발생제를 조합한 레지스트 재료를 석영 기판 상에 도포하고, 두께 1㎛의 레지스트막을 형성한 때에, 노광 파장에 대한 흡광도가 1.6 이하가 되도록 중합체 및 광산발생제의 구조 및 광산발생제의 사용량을 선택하는 것이 바람직하다. 특히 극단파장의 자외광을 사용하는 경우에는, 파장 180 300nm의 광에 대한 흡광도가 1.6 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다.

본 실시예에 의한 레지스트 조성물은 통상 산감응성 중합체 및 광산발생제를 적당한 유기 용매로 용해해서 레지스트 용액의 형태로 사용된다. 레지스트 용액의 제조에 유용한 유기 용매는 에틸 락테이트, 메틸아밀 케톤, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 등이 추천되지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들 용매는 단독으로 사용해도 좋지만, 필요에 따라서 2종류 이상의 용매를 혼합해서 사용해도 좋다. 이들 용매의 사용량은 특별하게 한정되지 않지만, 스핀 도포 등에 의해 도포하기에 적당한 점도 및 소망의 레지스트막 두께를 얻기에 충분한 양으로 하는 것이 바람직하다.

본 실시예에 의한 레지스트 용액에 필요에 따라서 상기한 바와 같은 용매(주용매)에 보조 용매를 첨가하여도 좋다. 용질의 용해도 및 도포 균일성이 높은 경우에는, 보조 용매를 첨가할 필요가 없지만, 용해도가 낮은 용질을 사용한 경우나 소망의 도포 균일성을 얻지 못하는 경우에 유효하다. 통상 보조 용매는 주용매에 대해서 1 30중량% 첨가하는 것이 바람직하고, 10 20중량% 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 유효한 보조 용매는 예를 들어 부틸 아세테이트, γ-부티로락톤, 프로필렌 글리코 메틸 에테르 등이다.

상술한 바와 같이 레지스트 조성물을 사용해서 피처리 기판 상에 레지스트 패턴, 특히 포지티브 레지스트 패턴을 형성할 수가 있다. 레지스트 패턴의 형성은 통상 다음과 같이 해서 행할 수가 있다.

우선, 피처리 기판 상에 레지스트 조성물을 도포해서 레지스트막을 형성한다. 피처리 기판은 반도체 장치, 그 외의 장치에서 통상 사용되고 있는 기판이고, 예를 들면 실리콘 기판, 유리 기판, 비자성 세라믹 기판 등을 들 수가 있다. 또 이들 기판의 표면 상에는 필요에 따라서 각종 박막, 예를 들어 실리콘 산화물층, 배선용 금속층, 층간 절연막, 자성막 등이 형성되어 있어도 좋고, 또 각종 배선, 회로 등이 만들어져 넣어져 있어도 좋다. 또한 이들 기판은 그것에 대한 레지스트막의 밀착성을 높이기 위해 기지의 방법에 따라서 소수화 처리되어 있어도 좋다. 적당한 소수화 처리제로서는 예를 들어 1, 1, 1, 3, 3, 3-헥사메틸디실라잔(HDMS) 등을 들 수가 있다.

레지스트 용액을 피처리 기판 상에 도포함으로써 레지스트막을 형성할 수가 있다. 레지스트 용액의 도포는 스핀 도포, 롤 도포, 딥 도포 등의 상용 기법이 있지만, 특히 스핀 도포가 유용하다. 레지스트막 두께는 약 0.1 200㎛의 범위가 추천되지만, KrF 또는 ArF 액시머레이저 노광의 경우에는, 0.1 1.5㎛의 범위가 추천된다. 형성되는 레지스트막의 막두께는 그 레지스트막의 용도에 따라서 폭 넓게 변경할 수가 있다.

기판 상에 도포한 레지스트막은 노광하기 전에 약 60 180℃의 온도에서 약 30 120초에 걸쳐서 가열 처리(프리베이크)하는 것이 바람직하다. 이 프리베이크는 레지스트 프로세스에서 통상 사용하는 가열 수단을 이용할 수 있다. 적당한 가열 수단으로는 예를 들어 핫트프레이트, 적외선 가열 오븐, 마이크로파 가열 오븐 등을 들 수가 있다.

이어서 노광 장치를 사용해서 프리베이크 후의 레지스트막을 선택적으로 노광한다. 적당한 노광 장치는 시판의 자외선(원자외선, 심자외선) 노광 장치, X선 노광 장치, 전자 빔 노광 장치 등이다. 노광 조건은 그때마다 적당하게 선택하는 것이 바람직하다. 특히 본 실시예에서는 노광광으로서 엑시머레이저(파장 248nm의 KrF 레이저 및 파장 193nm의 ArF 레이저)를 사용할 수가 있다. 또한 본 명세서에서 노광광은 상술한 노광 장치에서 사용되는 방사선도 포함한다.

이어서 노광 후의 레지스트막을 노광후 베이크(PEB)함으로써, 산을 촉매로 한 보호기의 이탈 반응을 생기게 한다. 이 노광 후 베이크는 앞서의 프리베이크와 마찬가지로 해서 행할 수가 있다. 예를 들어 베이크 온도는 60 180℃, 베이크 시간은 약 30 120초이다. 이들의 베이크 조건은 패턴 사이즈, 형상 등에 따라서 적당하게 조절하는 것이 바람직하다.

노광후 베이크한 후에 레지스트막을 염기성 수용액으로 현상한다. 이 현상에는 스핀 디벨로퍼, 딥 디벨로퍼 , 스프레이 디벨로퍼 등의 상용의 현상 장치를 사용할 수가 있다. 현상액으로서 사용할 수가 있는 염기성 수용액은 예를 들어 수산화 칼륨 등으로 대표되는 주기율표 Ⅰ, Ⅱ 족에 속하는 금속의 수산화물 수용액이나 수산화 테트라알킬암모늄 등의 금속 이온을 함유하지 않는 유기 염기 수용액이다. 보다 바람직한 현상액은 수산화 테트라메틸암모늄(TMAH) 수용액이다. 또 현상 효과의 향상을 위해, 계면활성제 등과 같은 첨가물을 함유시켜도 좋다. 현상에 의해서 레지스트막의 노광 영역이 용해 제거되어서 미노광 영역만이 레지스트 패턴으로서 기판 상에 잔류한다.

이어서 본 발명을 산감응성 중합체의 합성 및 레지스트 조성물의 제조 및 레지스트 패턴의 형성에 관해서 몇 개의 구체적인 실시예를 들어 설명한다. 또한 하기의 실시예는 단지 일례로서, 이것에 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

우선, γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트의 합성 방법에 대해서 설명한다.

충분히 건조된 200ml의 3목 플라스크에 적하 로드, 염화칼슘관, 질소 도입관을 부착하고, 계내를 질소 치환한다. 테플론 코팅된 스터러바, 80ml의 건조 염화 메틸렌, 8.0g(78.4mmol)의 3-하이드록시-γ-부티로락톤, 9.84g(86.2mmol)의 건조 트리에틸아민 및 10mg의 N, N-디메틸아미노피리딘을 첨가하고, 질소 분위기하 -30℃에서 교반했다. 미

리 적하 로드에 넣어둔 메타크릴산 클로라이드 8.2g(78.4mol)를 반응 용액의 온도가 -30℃ 이상이 되지 않도록 주의해서 1시간 한시간 걸려 적하하였다.

그 후에 -30℃에서 1시간 교반하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 반응 용액을 300ml의 분액 로드로 옮기고, 100ml의 물, 이어서 포화 식염수로 세정하였다. 수층에 포함되어 있는 목적물을 염화 메틸렌으로 3회 추출하고, 유기층에 첨가하였다. 모아진 유기층을 무수황산 나트륨을 사용해서 건조시키고, 건조 후의 유기층을 여과지로 여과하고, 여과액의 용매를 감압하에 유거하였다. 얻어진 갈색의 오일을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 담황색의 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트를 얻었다.

수량은 7.34g(55%)이었다. 얻어진 생성물의 프로톤 NMR에 의한 분석 결과는 다음과 같다. 또한 괄호 내의 s는 일중항, d는 이중항이다.

HNMR($CDCL_3$, δ, J in Hertz) : 1.95(3H, s), 2.67(1H, d, J=19), 2.90(1H, dd, J=19.7), 4.19(1H, d, J=11), 4.55(1H, dd, J=11, 4.5), 5.50(1H, dd, J=6.5, 7.5), 5.67(1H, s), 6.15(1H, s).

다음에 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트와 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 공중합체의 합성 방법에 대해서 설명한다.

100ml의 플라스크에 5.0g(29.4mmol)의 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트와 5.55g(24.05mmol)의 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트, 테프론 코팅된 스터러바, 17.8ml의 디옥산, 1.31g(8mmol)의 AIBN을 넣고, 질소 분위기하 70℃에서 8시간 교반하였다. 반응 용액을 테트라하이드로푸란(THF)으로 희석하고, 소량의 하이드로퀴논을 포함한 1리터의 메탄올에 적하해서 침전시키고, 글래스 필터로 여과하고, 0.1mmHg, 45℃의 조건에서 16시간 건조시켰다. 얻어진 백색의 분말을 다시 THF에 용해시키고, 상기의 침전 건조 작업을 2번 반복하여, 백색의 수지 분말을 얻었다. 프로톤 NMR에 의한 분석으로부터, 공중합비는 락톤: 아다만틸=46:54로 판명되었다. 이 공중합체의 파장 248nm에서의 투과율은 96%, 파장 193nm에서는 64%(막 두께 1㎛, 석영 기판상)이었다.

수량은 9.07g(86%)이었다. 중량 평균 분자량은 29300(표준 폴리스티렌 환산), 분산도는 2.56이었다. 적외선 흡광 분석(IR 분석) 결과는 다음과 같았다.

IR(KRS-5, cm^{-1}): 2914, 1793, 1724, 1250, 1147, 1101

다음에 KrF 엑시머레이저를 사용한 레지스트 패턴의 형성 방법에 대해서 설명한다.

상술의 방법으로 합성한 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트/2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 공중합체를 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 용해해서 15중량% 용액으로 했다. 또한 이 용액에는 보조 용매로서 8중량%의 γ-부티로락톤도 포함시켰다. 얻어진 용액에 2중량%의 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트를 첨가해서 충분히 용해시켜, 레지스트 용액을 얻었다. 이 레지스트 용액을 0.2㎛의 테플론 멤브레인 필터로 여과한 후에 헥사메틸디실라잔(HMDS)으로 처리(HMDS 처리)를 한 실리콘 기판 상에 스핀 코트하고, 130℃로 60초간의 프리베이크를 행해서 0.7㎛ 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. 이것을 KrF 엑시머레이저 스테퍼(NA=0.45)로 노광한 후에 110℃에서 60초간 베이크하고, 2.38%의 TMAH 현상액으로 현상한 후에 탈이온수로 린스하였다. 노광량 25.0 mJ/cm^2으로 폭 0.25㎛의 라인 앤드 스페이스 패턴을 해상할 수 있었다.

다음에 ArF 엑시머레이저를 사용한 레지스트 패턴의 형성 방법에 대해서 설명한다.

KrF 레이저를 사용한 레지스트 패턴의 형성 방법의 경우와 마찬가지의 방법으로 합성한 레지스트 용액을 HMDS 처리를 실시한 실리콘 기판 상에 도포하고, 0.5㎛ 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. 이것을 ArF 엑시머레이저 노광기(NA=0.55)로 노광한 후에 110℃로 60초간 베이크를 행하고, 2.38%의 TMAH 현상액으로 현상한 후에 탈이온수로 린스하였다. 노광량 13.2mJ/cm^{2}로 폭 0.18㎛의 라인 앤드 스페이스 패턴을 해상할 수 있었다.

다음에 다른 광산발생제를 사용한 경우의 레지스트 패턴의 형성 방법에 대해서 설명한다.

γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트/2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 공중합체를 15중량%의 PGMEA용액으로 하고, 수지에 대해서 디페닐요도늄 트리플루오로메탄설퍼네이트를 2중량% 첨가해서 레지스트 용액으로 하였다. 이것을 HMDS 처리를 실시한 실리콘 기판 위에 스핀 코트하고, 120℃로 60초간 프리베이크를 행하고, 0.5㎛ 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. 이것을 ArF 엑시머레이저 노광 장치로 노광한 후에 110℃에서 60초간 베이크를 행하고, 2.38%의 TMAH 현상액으로 현상한 후에 탈이온수로 린스하였다. 노광량 11.2mJ/cm^{2}로 폭 0.18㎛ 라인 앤드 스페이스 패턴을 해상할 수 있었다.

다음에 상기 실시예의 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 대신에 노르보닐 메타크릴레이트를 사용한 경우에 대해서 설명한다. 우선 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트와 노르보닐 메타크릴레이트의 공중합체 형성 방법에 대해서 설명한다.

100ml의 플라스크에 5.0g(29.4mmol)의 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트와 5.76g(29.4mmol)의 노르보닐 메타크릴레이트, 테프론 코팅된 스터러바, 19.6ml의 디옥산, 1.44g(8.8mmol)의 AIBN을 넣고, 질소 분위기하 70℃에서 8시간 교반하였다. 반응 용액을 THF으로 희석하고, 소량의 하이드로퀴논을 포함한 1리터의 메탄올에 적하해서 침전시키고, 글래스 필터로 여과하고, 0.1mmHg, 45℃의 조건에서 16시간 건조시켰다. 얻어진 백색의 분말을 다시 THF에 용해시키고, 상기의 침전 건조 작업을 2번 반복하여, 백색의 수지 분말을 얻었다. 프로톤 NMR에 의한 분석으로부터, 공중합비는 락톤: 아다만틸=49:51로 판명되었다. 이 공중합체의 파장 248nm에서의 투과율은 96%, 파장 193nm에서는 67%(막 두께 1㎛, 석영 기판상)이었다.

수량은 8.61(80%)이었다. 중량 평균 분자량은 17600(표준 폴리스티렌 환산), 분산도는 1.76이었다. 적외선 흡광 분석(IR 분석) 결과는 다음과 같았다.

IR(KRS-5, cm^{-1}): 2961, 1792, 1726, 1250, 1147, 1101

상술의 방법으로 합성한 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트/ 노르보닐 메타크릴레이트 공중합체를 15중량%의 PGMEA 용액으로 하고, 수지에 대해서 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설퍼네이트를 2중량% 첨가해서 레지스트 용액으로 하였다(보조 용매로서 6중량%의 γ-부티로락톤도 포함). 이것을 HMDS 처리를 실시한 실리콘 기판 상에 스핀 코트하고, 120℃로 60초간의 프리베이크를 행하여, 0.5㎛ 두께의 레지스트 피막을 형성하였다. 이것을 ArF 엑시머레이저 노광 장치로 노광한 후에 110℃에서 60초간 베이크를 행하여, 2.38%의 TMAH 현상액으로 현상한 후에 탈이온수로 린스하였다. 노광량 12.2mJ/cm^{2}로 폭 0.18㎛의 라인 앤드 스페이스 패턴을 해상할 수 있었다.

다음에 드라이에칭 내성에 대해서 설명한다.

상술한 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트/ 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트 공중합체를 포함한 락톤/ 아다만틸계 레지스트 용액 및 γ-부티로락톤-3-일 메타크릴레이트/ 노르보닐 메타크릴레이트 공중합체를 포함한 락톤/ 노르보닐 메타크릴레이트계 레지스트 용액을 실리콘 기판 상에 도포하여, 1㎛ 두께의 레지스트막을 형성하였다. 비교를 위해서 시판의 노볼락 레지스트인 나가세 포지티브 레지스트 NPR-820(나가세 산업제) 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)의 피막을 형성하였다. 평행 평판형 RIE 장치로 마이크로파 전력 200W, 압력 0.02 Torr, CF_4 가스 유량 100 sccm의 조건에서 5분간 에칭하고, 레지스트막의 감막량을 측정하였다. 측정 결과를 아래 표에 나타낸다.

[표 1]

레 지 스 트	에칭 레이트(nm/min)
NPR-820PMMA락톤/아다만틸계락톤/노르보닐계	53.080.560.969.0

상기 표에 나타낸 결과로부터 본 실시예에 의한 레지스트막의 에칭 내성은 노볼락 레지스트인 NPR-820에 가깝고, 특히 락톤/아다만틸계 레지스트막에서는 NPR-820과 동등 정도의 내성을 나타냈다. 또 어느 레지스트막도 PMMA보다 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

이상 실시예에 따라서 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 이들에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어 여러 가지 변경, 개량, 조합 등이 가능한 것은 당업자들에게 자명할 것이다.

발명의 효과

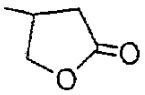
본 발명에 의하면 실용 가능한 감도로 팽윤이 적은 미세한 포지티브 레지스트 패턴을 형성 가능한 레지스트 조성물이 얻어진다.

또 이 레지스트 조성물은 심자외 영역에서 높은 투명성을 갖기 때문에 KrF 및 ArF 엑시머레이저 같은 극단파장의 노광광에도 적용 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

모노머 단위의 측쇄에 보호기 함유 카르복실기를 갖고, 염기성 수용액에 불용이며, 상기 카르복실기의 보호기가 측쇄로부터 이탈한 경우에, 염기성 수용액에 가용으로 되고, 상기 카르복실기의 보호기가 다음 일반식(1)으로 표시되는 것



.... (1)

인 중합체를 포함한 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 중합체에서의 중합 상대인 모노머 단위가 아크릴레이트계 모노머 단위, 메타아크릴레이트계 모노머 단위, 비닐 페놀계 모노머 단위, N-치환 말레이미드계 모노머 단위, 스티렌계 모노머 단위로된 군에서 선택된 1개의 모노머 단위인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 중합체에서의 중합 상대인 모노머 단위가 다환성 지환식 탄화수소 부분을 포함한 에스테르기를 갖는 모노머 단위인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 다환성 지환식 탄화수소 부분이 아다만틸기 또는 노르보닐기를 포함한 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 에틸 락테이트, 메틸아밀 케톤, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트로 된 군에서 선택된 적어도 1개의 용매를 더 포함한 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 부틸 아세테이트, γ-부티로락톤 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르로 된 군에서 선택된 적어도 1개의 용매를 보조 용매로서 더 포함한 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 7.

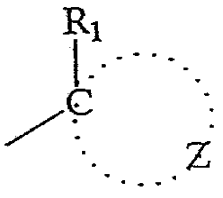
제1항에 있어서, 광을 흡수해서 분해하면 산을 발생하는 광산발생제를 더 포함한 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 심자외 영역의 파장 180~300nm의 광에 대한 흡광도가 1.6 이하인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 중합체에서의 중합 상대인 모노머 단위가 그 모노머 단위의 측쇄에 상기 광산발생제에 의해 발생한 산의 작용에 의해 이탈 가능한 다른 보호기를 함유하는 카르복실기를 갖고, 상기 다른 보호기가 다음 일반식(11)으로 표시되는 것



... (11)

(R_1은 1~4개의 탄소 원자를 포함한 직쇄 또는 분기쇄인 알킬기, 또는 상기 알킬기의 치환체를 나타내고, Z는 R_1이 결합한 탄소 원자와 함께 지환식 탄화수소기를 구성하는 원자단을 나타냄)인 것을 특징으로 하는 레지스트 조성물.

청구항 10.

제7항 내지 제9항 중의 어느 한항의 레지스트 조성물을 피처리 기판 상에 도포하여, 레지스트막을 형성하는 공정과, 상기 레지스트막을 상기 광산발생제의 분해를 유기할 수 있는 광으로 선택적으로 노광하는 공정과, 노광 후의 레지스트막을 염기성 수용액으로 현상하는 공정을 포함한 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.