



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월29일
(11) 등록번호 10-0825657
(24) 등록일자 2008년04월22일

(51) Int. Cl.

H01L 21/027 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7006529
(22) 출원일자 2003년05월14일
심사청구일자 2006년10월23일
번역문제출일자 2003년05월14일
(65) 공개번호 10-2003-0051815
(43) 공개일자 2003년06월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/009320
국제출원일자 2001년10월24일
(87) 국제공개번호 WO 2002/41081
국제공개일자 2002년05월23일

(30) 우선권주장

JP-P-2000-00347661 2000년11월15일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR100160921 B1*

JP05040346 A

JP05341536 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시기가이샤
일본 도쿄도 분쿄구 혼코마고메 2초메 28-8 분쿄
그린코트

(72) 발명자

이지마가즈요

일본시즈오카켄오가사군다이토초치하마3810

다카노유스케

일본시즈오카켄오가사군다이토초치하마3810

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 설관식

(54) 내식막 패턴의 형성방법

(57) 요약

본 발명은 광내식막에 특정한 처리제를 적용함으로써 현상액의 내식막에 대한 접촉각을 감소시키고 습윤성을 개선하며 또한 부유 염기종에 의한 영향을 감소시킨 양호한 형상을 갖는 내식막 패턴의 형성방법에 관한 것이다.

즉, 기판 위에 화학증폭형 광내식막을 도포 형성하는 공정, 내식막 위에 pH가 1.3 내지 4.5인 유기 산 함유 처리제를 도포하는 공정, 내식막을 베이킹하는 공정, 내식막을 선택적으로 노광하는 공정, 내식막을 노광후 베이킹하는 공정, 내식막 위의 처리제를 수세·스핀 드라이하는 공정 및 내식막의 현상을 실시하는 공정을 포함하는 내식막 패턴의 형성방법이다.

(72) 발명자

다나카하쓰유키

일본시즈오카켄오가사군다이토초치하마3810

후나토사토루

일본시즈오카켄오가사군다이토초치하마3810

(81) 지정국

국내특허 : 중국, 대한민국, 싱가포르, 미국

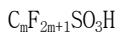
EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터어키

특허청구의 범위

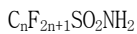
청구항 1

화학증폭형 광내식막을 기판 위에 도포 형성하는 공정; 화학증폭형 광내식막 위에 pH가 1.3 내지 4.5인 처리제를 도포하는 공정; 화학증폭형 광내식막을 기판 위에 도포 형성하는 공정과 화학증폭형 광내식막 위에 pH가 1.3 내지 4.5인 처리제를 도포하는 공정 중의 하나 또는 둘 다를 수행한 후에 베이킹하는 공정; 화학증폭형 광내식막을 선택적으로 노광하는 공정; 화학증폭형 광내식막을 노광후 베이킹하는 공정; 및 화학증폭형 광내식막의 현상을 실시하는 공정을 포함하며, 현상 처리전의 화학증폭형 광내식막 위의 처리제를 수세하고 스핀 드라이시킨 후에 미노광부의 광내식막의 현상액 접촉각이 처리제를 적용하지 않은 경우와 비교하여 10° 내지 110° 감소하며, 또한 상기 처리제가 화학식 1의 퍼플루오로알킬설폰산(A), 유기 아민(B), 수용성 중합체(C), 화학식 2의 퍼플루오로알킬설폰아미드(D) 및 물(E)을 함유함을 특징으로 하는, 내식막 패턴의 형성방법.

화학식 1



화학식 2



위의 화학식 1 및 2에서,

m은 4 내지 10의 정수이고,

n은 1 내지 8의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학증폭형 광내식막이 ArF 레이저 광원 대응의 광내식막임을 특징으로 하는, 내식막 패턴의 형성방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 화학증폭형 광내식막을 사용하여 양호한 형상을 갖는 내식막 패턴을 형성하는 방법, 보다 상세하게는 공정 환경, 특히 부유 염기종(鹽基種)에 의한 영향이 감소되며, 이에 따라 형상이 양호한 내식막 패턴을 형성할 수 있는 내식막 패턴의 형성방법 및 당해 방법에 사용되는 처리제에 관한 것이다.

배경기술

<2> 반도체 소자의 제조에서는 실리콘 웨이퍼 등의 기판 위에 광내식막을 형성하고, 여기에 활성 광선을 선택적으로 조사한 다음, 현상 처리를 실시하여 기판 위에 내식막 패턴을 형성하는 리소그래피 기술이 응용되고 있다.

<3> 최근, LSI에서 보다 높은 집적도를 얻기 위해 리소그래피 공정에서 가공 선평의 미세화가 급속하게 진행되고 있다. 이러한 가공 선평의 미세화를 진행시킬 때에 광내식막, 반사 방지막, 노광방법, 노광 장치, 현상제, 현상 방법, 현상 장치 등을 비롯하여 리소그래피의 모든 공정, 사용재료에 관해서 다양한 제한이 이루어지고 있다. 예를 들면, 일본 특허공보 제2643056호나 일본 공개특허공보 제(평)7-181685호에는 내식막층 위에 저굴절율인 불소 함유 화합물을 함유하는 표면 반사 방지막을 설치하며 이에 따라 내식막 표면에서의 반사광에 의한 내식막 패턴 형성시의 악영향을 방지하는 것이 기재되어 있다. 내식막층에 반사 방지막을 설치하면, 내식막 두께에 대

한 감도 곡선의 진폭의 폭이 작아지고 내식막층의 막 두께가 불규칙하게 분포되는 경우에도 감도 격차가 작아지며, 나아가서는 내식막 패턴의 치수 격차가 작아진다는 이점이 있다. 또한, 표면 반사 방지막을 사용하면 입사광과 반사광 또는 반사광끼리의 간섭에 따른 스탠딩 웨이브를 감소할 수 있다는 이점이 있다. 요사이에는 하지(下地) 기관의 평탄화를 실시하여 상기와 같은 막 두께 격차에 의한 치수 격차를 억제하거나 마스크 패턴을 내식막의 치수 격차에 따라 미리 미세 조정하는 등의 표면 반사 방지막을 설치하지 않고 원하는 선폭의 내식막 패턴을 형성하는 연구도 이루어지고 있다.

<4> 노광 장치에 관해서는 고미세화에 효과적인 단파장 광원을 사용하는 공정, 즉 KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm) 등의 원자외선이나 또한 X선, 전자선을 노광 광원으로 사용하여 사용하는 방법이 제안되어 있으며, 일부 실용화되고 있다.

<5> 한편, 반도체 집적회로 제조에서 제품 수율 향상이 매우 중요한 문제로서 관심을 모으고 있다. 제품 수율을 악화시키는 요인은 다수 있지만, 내식막에 의해 패턴을 형성할 때에 패턴의 형성 불량도 이의 한가지 원인으로서 들 수 있다. 이러한 내식막 패턴의 형성 불량의 원인으로서의 내식막 중 또는 내식막 표면에 부착된 먼지에 기인하는 것, 클린룸 중의 부유 염기중에 의한 내식막의 악화, 내식막 등의 도포 불량, 현상 불량 등을 들 수 있다. 클린룸 중의 부유 화학 씨드에 의한 내식막의 악화의 예로서는 예를 들면, 화학증폭형 광내식막을 사용하는 공정을 들 수 있다. 이러한 공정에서는 화학증폭형 광내식막이 주변 환경내에 존재하는 염기성 물질 및 수분의 영향을 민감하게 받으므로 노광으로부터 PEB(노광후 베이킹)까지 방치 시간이 길어지거나, 내식막과의 인터믹스에 의한 포지티브형 광내식막의 경우에는 내식막 패턴의 형상이 T자형 형상(T-top)으로 되거나, 네가티브형 광내식막의 경우에는 둥그스름해진 형상(round top)으로 되거나, 패턴의 치수 변동이 발생하는 문제가 있다.

<6> 상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 감광성 수지 조성물의 조성 검토 및 감광성 수지 조성물의 환경성에 대한 개선이 실시되고 있다. 감광성 수지 조성물의 조성면에서는 염기성 설펜 또는 염기성 암모늄 화합물을 함유하며[참조: 일본 공개특허공보 제(평)6-242605호 및 제(평)6-242606호], 또한 수지의 유리전이점을 낮게 함으로써 수지의 자유 용적을 작게 하고 이에 따라 감광성 수지 조성물의 염기성 물질의 흡착량을 낮게 함으로써[참조: J. Photopolym. Sci. Tech. vol. 6, No. 4, pp. 547-562, 1993] 환경성에 대해 향상시키는 것 및 또한 상기 수지를 특정하며 환경성에 대해 더욱 개선한 것[참조: 일본 공개특허공보 제(평)9-80753호]이 제안되어 있다. 또한, 감광성 수지 조성물 위에 보호막으로서 폴리에틸렌, 산성 중합체 등의 유기 재료를 사용하는 것[참조: 일본 공개특허공보 제(평)7-295228호]이나 파라핀막을 사용하는 것[참조: 일본 공개특허공보 제(평)11-95442호]도 제안되어 있다. 그러나, 이들 기술을 사용해도 노광 파장이 193nm인 ArF 레이저 광원 대응의 화학증폭형 광내식막과 같은 화학증폭형 광내식막에서는 상기 문제가 충분히 해결되지 못하는 것이 현 상황이다.

<7> 상기와 같은 상황을 감안하여, 본 발명은 부유 염기중에 의한 화학증폭형 광내식막에 대한 영향을 감소시키며 형상이 양호한 내식막 패턴을 형성하는 방법 및 당해 방법에 사용되는 처리제를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

<8> 발명의 개시

<9> 본 발명자들은 예의 연구, 검토를 행한 결과, 기관 위에 형성된 화학증폭형 광내식막을 노광, 현상하여 내식막 패턴을 얻는 패턴 형성방법에서, 화학증폭형 광내식막 위에 산성처리제를 도포하여 노광, 노광후 베이킹한 다음, 이러한 처리제를 현상전에 수세, 스핀 드라이하여 제거할 때에, 내식막 미노광부의 현상액에 대한 접촉각을 이것을 사용하지 않는 경우와 비교하여 크게 감소시킴으로써, 현상액의 광내식막에 대한 습윤성이 개선되며 또한 상기 처리제 중에 함유되는 산 성분의 작용에 의해 부유 염기중에 의한 영향이 감소되어 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 밝혀내어 본 발명에 도달하게 된 것이다.

<10> 즉, 본 발명은 기관 위에 화학증폭형 광내식막을 도포 형성하는 공정; 화학증폭형 광내식막 위에 pH가 1.3 내지 4.5인 처리제를 도포하는 공정; 화학증폭형 광내식막을 도포 형성하는 공정과 화학증폭형 광내식막 위에 pH가 1.3 내지 4.5인 처리제를 도포하는 공정 중의 하나 또는 둘다의 공정 후에 베이킹하는 공정; 화학증폭형 광내식막을 선택적으로 노광하는 공정; 화학증폭형 광내식막을 노광후 베이킹하는 공정; 및 화학증폭형 광내식막의 현상을 실시하는 공정을 포함하며, 현상 처리전의 화학증폭형 광내식막 위의 처리제를 수세, 스핀 드라이한 후에 미노광부의 광내식막의 현상액 접촉각이 처리제를 적용하지 않은 경우에 비해 10° 내지 110° 감소하는 것을 특징으로 하는 내식막 패턴의 형성방법에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

- <11> 하기에 본 발명을 보다 상세하게 기재한다.
- <12> 본 발명의 내식막 패턴 형성방법에서는 화학증폭형 광내식막을 예를 들면, 기판 위에 도포하여 광내식막을 형성하고, 이러한 광내식막 위에 pH가 1.3 내지 4.5인 산성 처리제를 도포하며, 이러한 처리제를 도포한 후 또는 도포하기 전에 광내식막을 베이킹하여 노광한 다음, 노광후 베이킹하며, 이어서 광내식막 위의 상기 처리제를 수세, 스핀 드라이하여 제거한 후에 광내식막의 미노광부의 현상액 접촉각이 처리제를 적용하지 않은 경우와 비교하여 10° 내지 110° 감소하도록 처리제 및 공정조건이 선택된다.
- <13> 본 발명의 내식막 패턴 형성방법에서 사용되는 화학증폭형 광내식막으로서는 포지티브형이 바람직하다. 포지티브형의 화학증폭형 광내식막으로서는 예를 들면, 폴리하이드록시스티렌을 t-부톡시카보닐 그룹으로 보호한 중합체와 광 산발생제의 배합물로 이루어진 것[참조: H. Ito, C. G. Willson: Polym. Eng. Sci., 23, 1012 (1983)]을 비롯하여 다수의 것이 공지되어 있다. 또한, 내식막의 막 두께는 현상 후 수득된 내식막 패턴이 에칭 공정에서의 에칭에 적절하게 대응할 수 있는 것이면 양호하며, 일반적으로는 0.2 내지 $1.0\mu\text{m}$ 정도이다.
- <14> 한편, 본 발명의 내식막 패턴 형성방법에서 사용되는 산성 처리제는 pH가 1.3 내지 4.5이지만, 1.7 내지 3.5인 것이 바람직하다. 또한, 처리제 중에 함유되는 산 성분으로서는 유기 산이 바람직하다. 또한, 처리제의 pH와 접촉각의 관계는 통상적으로 처리제의 pH가 작을수록 수세, 스핀 드라이한 후에 화학증폭형 광내식막의 미노광부의 현상액에 대한 접촉각은 작아진다. 즉, 화학증폭형 광내식막의 미노광부의 현상액에 대한 접촉각의 감소량은 커진다. 이러한 접촉각의 감소량이 10° 미만인 경우에는 처리제를 도포하는 것에 따른 효과가 얻어지지 않으며 패턴 형상이 악화되고, 또한 접촉각의 감소량이 110° 보다 큰 경우에는 현상시의 막 감소량이 너무 커지며 패턴 형상이 악화된다.
- <15> 본 발명의 처리제에 바람직하게 사용되는 유기 산으로서는 산 그룹을 갖는 불화탄소 화합물이 바람직하며, 이들 유기 산은 예를 들면, 암모늄염 또는 유기 아민염으로 되는 것일 수 있다. 산 그룹을 갖는 불화탄소 화합물 및 이의 염 중에서도 C_4 내지 C_{15} 의 퍼플루오로알킬카복실산 및 이의 암모늄염, 테트라메틸암모늄염 또는 C_1 내지 C_4 의 알칸올아민염; C_4 내지 C_{10} 의 퍼플루오로알킬설폰산 및 이의 암모늄염, 테트라메틸암모늄염 또는 C_1 내지 C_4 의 알칸올아민염; 플루오르화알킬 4급 암모늄요오다이드; 퍼플루오로아디프산 및 이의 4급 암모늄염이 바람직하며 또한, C_7 내지 C_{10} 의 퍼플루오로알킬카복실산테트라메틸암모늄염, C_4 내지 C_8 의 퍼플루오로알킬설폰산 및 이의 C_1 내지 C_4 의 알칸올아민염이 바람직하다. 유기 산의 아민 또는 암모늄염은 미리 염으로 만든 것을 사용할 수 있으며, 처리제 용액을 제조할 때, 유기 산과 유기 아민 또는 암모니아 등의 염기 또는 이들을 용액으로 만든 것을 처리제 용액에 가하거나 이들 용액을 혼합함으로써 처리제 용액 기제를 형성하는 등, 처리제 제조시에 염을 형성할 수 있다.
- <16> 상기 유기 산 및 이의 염은 계면활성을 나타내며 통상적으로 0.1중량% 내지 25중량%, 바람직하게는 2중량% 내지 4중량% 수용액으로 만들어 처리제로서 사용한다. 이 때, 유기 산과 유기 아민, 암모니아 등의 염기의 혼합 비율을 적절하게 조정하며 사용되는 화학증폭형 광내식막 또는 공정 조건을 가미하여 처리제의 염기도 등을 조정하여 미노광부의 현상액에 대한 접촉각의 감소량을 최적화하며 이에 따라 현상시의 막 감량을 최적화하는 것이 바람직하다.
- <17> 즉, 예를 들면, 화학증폭형 광내식막으로서 포지티브형 광내식막이 사용되는 경우, 유기 산과 유기 아민 또는 암모니아와의 염을 사용할 때에 이들의 혼합량을 조정하여 처리제의 pH를 상기 범위 내의 최적 pH로 되도록 하면 양호하다. 이 때, 모두가 유기 산으로 이루어지거나 모두가 유기 산의 아민 또는 암모늄염으로 이루어지는 것보다 염기의 당량과 비교하여 유기 산을 과잉으로 사용하며 조성물이 상기 pH의 범위로 된 것을 사용하면 바람직한 결과가 얻어지는 경우가 많다. 포지티브형의 화학증폭형 광내식막에 적용되는 처리제로서는 「유기 산:염기(예: 유기 아민)의 비는 몰 비로 통상적으로 7:0 내지 7:6 정도, 바람직하게는 7:4 내지 7:6, 보다 바람직하게는 7:5 전후」이다. 또한, 유기 산:염기로서 보면 7:0 내지 1:6 정도이며, 통상적으로 바람직하게는 3:4 내지 1:6, 보다 바람직하게는 2:5 전후이다.
- <18> 본 발명의 처리제에는 필요에 따라 성능을 손상하지 않은 범위에서 수용성 중합체, 퍼플루오로알킬설폰아미드 및 각종 첨가제를 배합할 수 있다.

- <19> 본 발명의 처리제에 사용되는 수용성 중합체로서는 예를 들면, 폴리(비닐알콜), 폴리(아크릴산), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(α -트리플루오로메틸아크릴산), 폴리(비닐메틸에테르-코-무수 말레산), 폴리(에틸렌글리콜-코-프로필렌글리콜), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아세트산비닐), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-비닐알콜), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산메틸), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-메타크릴산), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-메타크릴산메틸), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-말레산), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-말레산디메틸), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-무수 말레산), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-이타콘산), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-이타콘산메틸), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-무수 이타콘산), 플루오로화폴리에테르 등을 들 수 있으며, 폴리(아크릴산), 폴리(비닐피롤리돈), 플루오로화폴리에테르 등이 특히 바람직한 것이다.
- <20> 수용성 중합체를 첨가하여 처리제의 균일한 피막을 형성할 수 있게 되는 동시에 주변 환경 중의 부유 염기종을 물리적으로 차단시키며, 보다 바람직한 결과가 얻어지는 경우가 있다.
- <21> 또한, 퍼플루오로알킬설포나미드는 하기 화학식 2이다.

화학식 2

- <22> $C_nF_{2n+1}SO_2NH_2$
- <23> 위의 화학식 2에서,
- <24> n이 1 내지 8인 화합물이 바람직하며, 보다 바람직하게는 n이 4 내지 8인 화합물이다. 퍼플루오로알킬설포나미드의 첨가에 의해 처리제의 내식막에 대한 습윤성이 개선된다.
- <25> 또한, 본 발명의 처리제에 사용되는 첨가제로서는 예를 들면, 처리제의 도포 특성의 향상 등을 목적으로 하여 첨가되는 비이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 등의 계면활성제를 들 수 있다.
- <26> 비이온계 계면활성제로서는 예를 들면, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌지방산디에스테르, 폴리옥시에틸렌지방산모노에스테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌블록 중합체, 아세틸렌글리콜 유도체 등, 또한 음이온계 계면활성제로서는 알킬디페닐에테르디설포산 및 이의 암모늄염 또는 유기 아민염, 알킬디페닐에테르설포산 및 이의 암모늄염 또는 유기 아민염, 알킬벤젠설포산 및 이의 암모늄염 또는 유기 아민염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산 및 이의 암모늄염 또는 유기 아민염, 알킬황산 및 이의 암모늄염 또는 유기 아민염 등, 양쪽성 계면활성제로서는 2-알킬-N-카복시메틸-N-하이드록시에틸이미다졸리늄베타인, 라우릴산아미드프로필하이드록시설포나미드 베타인 등을 들 수 있다.
- <27> 또한, 본 발명의 처리제에 사용되는 물로서는 증류, 이온교환처리, 필터 처리, 각종 흡착처리 등에 의해 유기 불순물, 금속이온 등이 제거된 것이 바람직하게 사용된다.
- <28> 또한, 도포성의 향상을 목적으로 하여, 물에 가용성인 유기 용매를 물과 함께 사용할 수 있다. 물에 가용성인 유기 용매로서는 물에 대하여 0.1중량% 이상 용해되는 용매이면 특별한 제한은 없으며, 예를 들면, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜 등의 알콜류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르류, 디메틸포름아미드, 디메틸설포사이드, 메틸셀로솔브, 셀로솔브, 부틸셀로솔브, 셀로솔브아세테이트, 부틸카비톨, 카비톨아세테이트 등의 극성 용매를 들 수 있다. 이들 구체적인 예는 단순히 유기 용매의 예로서 열거하는데 불과한 것이며, 본 발명에서 사용되는 유기 용매가 이들 용매로 한정되는 것은 아니다.
- <29> 본 발명의 내식막 패턴 형성방법에서 특히 바람직하게 사용되는 처리제로서 적어도 하기 (A), (B), (C), (D) 및 (E)를 함유하며 pH가 1.3 내지 4.5인 처리제를 들 수 있다.
- <30> (A) 화학식 1의 퍼플루오로알킬설포나산,
- <31> (B) 유기 아민,
- <32> (C) 수용성 중합체,
- <33> (D) 화학식 2의 퍼플루오로알킬설포나미드,
- <34> (E) 물.

화학식 1

- <35> $C_mF_{2m+1}SO_3H$
- <36> 화학식 2
- <37> $C_nF_{2n+1}SO_2NH_2$
- <38> 위의 화학식 1 및 2에서,
- <39> m은 4 내지 10의 정수이고,
- <40> n은 1 내지 8의 정수이다.
- <41> 또한, 이들 각 성분의 비율은 중량비로 수용성 중합체(C)를 1로 하는 경우, 퍼플루오로알킬설포산(A)/유기 아민(B)/퍼플루오로알킬설포나미드(D) = 2.0 내지 7.0/0.1 내지 1.0/0.01 내지 2.0이 바람직하다.
- <42> 또한, 이미 기재한 바와 같이 (A) 성분과 (B) 성분은 미리 혼합하여 미리 염이 형성된 상태의 것을 사용할 수 있으며, 상기 성분은 미리 (A) 성분과 (B) 성분이 혼합한 경우를 포함하는 것이다.
- <43> 또한, 본 발명에서 접촉각의 최적화는 산성 처리제의 도포에 의해 실시되지만, 필요하면 베이킹 온도의 조정 또는 노광후 베이킹한 후의 처리제의 제거 시기를 조정함으로써 더 나은 최적화를 실시할 수 있다.
- <44> 본 발명에서 처리제의 막 두께는 바람직하게는 80 내지 10000 Å, 보다 바람직하게는 330 내지 990 Å이다. 또한, 처리제의 도포는 스핀 피복 등의 종래부터 공지된 임의의 도포방법에 따라 실시할 수 있다.
- <45> 본 발명의 패턴 형성방법은 8인치 실리콘 웨이퍼 등의 기판 위에 패턴을 형성할 때에 적절하게 적용할 수 있다. 기판으로서는 실리콘 기판이 일반적이지만, 실리콘 위에 금속막이나 산화규소, 질화규소, 산질화규소 등의 산화막, 질화막 등의 막을 가질 수 있는 것은 물론이며, 또한 기판 재료도 실리콘에 한정되는 것은 아니고 종래의 LSI 등의 IC를 제조할 때에 사용되고 있는 기판 재료의 어떤 것도 양호하다. 또한, 본 발명의 패턴 형성방법은 폴리실라잔, SiO₂, 폴리이미드 등을 사용하여 층간 절연막이 형성된 기판의 처리에 적용할 수 있다.
- <46> 또한, 화학증폭형 광내식막의 도포, 화학증폭형 광내식막 및 접촉각 감소용 조성물막의 베이킹, 노광방법, 현상제, 현상방법 등은 종래부터 화학증폭형 광내식막을 사용하여 내식막 패턴을 형성할 때에 사용하는 공지된 것 또는 조건이면 어느 것이라도 양호하다. 또한, 노광 공정에 사용되는 노광 광원도 자외선, 원자외선, X선, 전자선 등의 임의의 것이면 양호하다.

실시예

- <47> 이하, 실시예에 따라 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만 이들 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 결코 아니다. 또한, 하기의 예에서는 「부」는 특별한 언급이 없으면 「중량부」를 의미한다.
- <48> 처리제(1)의 조정
- <49> 퍼플루오로옥탄설포산 3.5부, 아미노에탄올 0.4부, 퍼플루오로알킬설포나미드 0.5부 및 폴리비닐피롤리돈 1부를 순수 94.6부에 실온에서 균일하게 용해하고 이것을 0.1μm의 필터를 통해서 여과하여 처리제(1)를 수득한다. 이러한 처리제의 pH는 약 2.5이다.
- <50> 처리제(2)의 조정
- <51> 퍼플루오로옥탄설포산 3.5부, 아미노에탄올 0.3부, 퍼플루오로알킬설포나미드 0.5부 및 폴리비닐피롤리돈 1부를 순수 94.7부에 실온에서 균일하게 용해하고 이것을 0.1μm의 필터를 통해서 여과하여 처리제(2)를 수득한다. 이러한 처리제의 pH는 약 2.3이다.
- <52> 처리제(3)의 조정
- <53> 퍼플루오로옥탄설포산 3.5부, 아미노에탄올 0.2부, 퍼플루오로알킬설포나미드 0.5부 및 폴리비닐피롤리돈 1부를 순수 94.8부에 실온에서 균일하게 용해하고 이것을 0.1μm의 필터를 통해서 여과하여 처리제(3)를 수득한다. 이러한 처리제의 pH는 약 2.1이다.
- <54> 처리제(4)의 조정

- <55> 퍼플루오로옥탄설폰산 3.5부, 아미노에탄올 0.18부, 퍼플루오로알킬설폰아미드 0.5부 및 폴리비닐피롤리돈 1부를 순수 94.82부에 실온에서 균일하게 용해하고 이것을 0.1 μ m의 필터를 통해서 여과하여 처리제(4)를 수득한다. 이러한 처리제의 pH는 약 1.9이다.
- <56> 처리제(5)의 조정
- <57> 퍼플루오로옥탄설폰산 3.5부, 아미노에탄올 0.1부, 퍼플루오로알킬설폰아미드 0.5부 및 폴리비닐피롤리돈 1부를 순수 94.9부에 실온에서 균일하게 용해하고 이것을 0.1 μ m의 필터를 통해서 여과하여 처리제(5)를 수득한다. 이러한 처리제의 pH는 약 1.7이다.
- <58> 처리제(6)의 조정
- <59> 퍼플루오로옥탄설폰산 3.5부, 퍼플루오로알킬설폰아미드 0.5부 및 폴리비닐피롤리돈 1부를 순수 95부에 실온에서 균일하게 용해하고 이것을 0.1 μ m의 필터를 통해서 여과하여 처리제(6)를 수득한다. 이러한 처리제의 pH는 약 1.5이다.
- <60> 처리제(7)의 조정
- <61> 퍼플루오로옥탄설폰산 3.5부, 아미노에탄올 0.5부, 퍼플루오로알킬설폰아미드 0.5부 및 폴리비닐피롤리돈 1부를 순수 94.5부에 실온에서 균일하게 용해하고 이것을 0.1 μ m의 필터를 통해서 여과하여 처리제(7)를 수득한다. 이러한 처리제의 pH는 약 6.2이다.
- <62> 실시예 1
- <63> 실리콘 웨이퍼 위에 아크릴계 수지로 이루어진 193nm(ArF) 대응 화학증폭형 광내식막을 도포하여 가열처리(예비 베이킹)를 110℃, 90초 동안 실시한 다음, 막 두께가 390Å으로 되도록 조정한다. 다음에 처리제(1)를 광내식막 위에 도포한 후, 가열처리(소프트베이킹)를 90℃, 60초 동안 실시하여 막 두께가 330Å으로 되도록 조정한다. 다음에 60초 동안, 물로 예비습윤화(rewet)를 실시하여 처리제를 박리한 다음, 2.38%의 TMAH(수산화테트라메틸암모늄) 현상액을 광내식막 위에 적가하며, 이의 접촉각을 교와가이멘가가쿠사제 접촉각계 CA-D형으로 측정한다. 그 결과를 표 1에 기재한다.
- <64> 또한, 상기와 동일하게 처리제(1)를 광내식막 위에 도포하여 이러한 도포막에 Ultratech(울트라텍)사제 ArF 스텝퍼 193L에서 라인과 스페이스 폭이 1:1, 1:3, 1:5로 되는 각종 선평이 갖추어진 테스트 패턴을 노광한 다음, 130℃, 90초로 PEB를 실시하고, 이어서 2.38%의 TMAH(수산화테트라메틸암모늄) 현상액으로 60초 동안 현상 처리한다. 수득된 패턴 중에서 라인 폭이 0.15 μ m인 패턴 형상을 주사형 전자현미경으로 관찰하여 다음 평가기준에 따라서 평가한다. 그 결과를 표 1에 기재한다.
- <65> [평가기준]
- <66> ◎: 패턴 형상이 대단히 양호하다.
- <67> ○: 패턴 형상이 양호하다.
- <68> △: 패턴 머리 부분이 약간 둥그스름해진 형상이지만 이후의 에칭 등의 공정에는 영향을 주지 않을 정도로 양호한 형상을 나타낸다.
- <69> ▲: 패턴 머리 부분이 약간 T자형 형상이지만 이후의 에칭 등의 공정에는 영향을 주지 않을 정도로 양호한 형상을 나타낸다.
- <70> ×: 패턴 형상이 불량하다.
- <71> 실시예 2 내지 6, 비교예 1
- <72> 처리제(2 내지 7)을 사용하여 실시예 1과 동일하게 실시하여 각각 표 1의 결과를 수득한다.
- <73> 비교예 2
- <74> 처리제를 사용하지 않는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하여 표 1의 결과를 수득한다.

표 1

<75>

		처리후의 내 식막의 접촉 각(도)	접촉각의 감 소각(도)	패턴의 형상
실시예 1	처리제 1	11	68	△
실시예 2	처리제 2	10	69	0
실시예 3	처리제 3	9	70	◎
실시예 4	처리제 4	8	71	◎
실시예 5	처리제 5	8	71	0
실시예 6	처리제 6	8	71	▲
비교예 1	처리제 7	39	40	×
비교예 2	처리제 없음	79	0	×

<76>

상기 표 1로부터, 본 발명의 처리제로 화학증폭형 광내식막을 도포하고 노광 후 처리제를 제거함으로써 환경에 영향을 주지 않고 양호한 형상의 내식막 패턴을 수득할 수 있음을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

<77>

상기에 기재된 바와 같이 본 발명에 따라 화학증폭형 광내식막의 공정 환경에 따른 영향이 감소되며 항상 양호한 형상을 갖는 내식막 패턴을 형성할 수 있다.