



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월22일  
(11) 등록번호 10-1159051  
(24) 등록일자 2012년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 101/00 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)  
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2006-7020970  
(22) 출원일자(국제) 2005년04월08일  
심사청구일자 2010년04월02일  
(85) 번역문제출일자 2006년10월09일  
(65) 공개번호 10-2007-0007334  
(43) 공개일자 2007년01월15일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/006961  
(87) 국제공개번호 WO 2005/098545  
국제공개일자 2005년10월20일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2004-00115872 2004년04월09일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2001019860 A  
JP2001228616 A

(73) 특허권자  
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시기가이샤  
일본 도쿄도 분쿄구 혼코마고메 2초메 28-8 분쿄  
그린코트  
(72) 발명자  
니시베 다케시  
일본 시즈오카현 가케가와시 치하마 3330  
홍성은  
일본 시즈오카현 가케가와시 치하마 3330  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 7 항

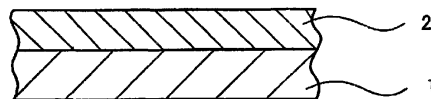
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 수용성 수지 조성물 및 이를 사용하는 패턴 형성방법

(57) 요약

본 발명은, ArF 대응 감방사선성 수지 조성물에 의해 형성된 내식막 패턴 위에 피복층을 도포하고, 내식막 패턴의 폭을 넓혀 트렌치(trench) 패턴이나 홀(hole) 패턴을 효과적으로 미세화시킬 수 있는 패턴 형성방법에서 사용되는 수용성 수지 조성물로서, 내식막 패턴층의 치수 축소량을 종래 기술보다 더욱 증대시키고 또한 조밀 내식막 패턴에 의한 치수 축소량 의존성을 감소시키는 수용성 수지 조성물과 이를 사용하는 패턴 형성방법을 제공한다. 또한, 본 발명은, ArF 엑시머 레이저 조사에 적용할 수 있는 패턴 형성방법에서 사용되는 수용성 수지 조성물이 수용성 수지, 가열에 의해 산을 발생할 수 있는 발생제, 계면활성제, 가교결합제, 및 물을 함유하는 용매를 함유하는 수용성 수지 조성물 및 이를 사용하는 패턴 형성방법을 제공한다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

**다카노 유스케**

일본 시즈오카켄 가케가와시 치하마 3330

**오카야스 데쓰오**

일본 시즈오카켄 가케가와시 치하마 3330

---

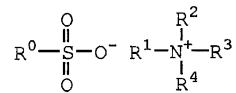
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

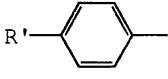
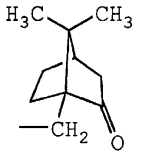
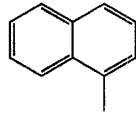
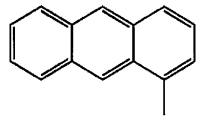
ArF 대응 감방사선성 수지 조성물에 의해 형성된 내식막 패턴 위에 피복층을 형성시켜 가열하고, 내식막 패턴 근방의 피복층을 변성 피복층으로 전환시켜 내식막 패턴을 변성 피복층으로 피복함으로써, 에칭 후의 내식막 패턴의 유효 사이즈를 축소할 수 있는 반도체 제조공정에서 사용되는, N-비닐피롤리돈과 비닐이미다졸의 공중합체인 수용성 수지, 가열에 의해 산을 발생할 수 있는 산 발생제, 가교결합제, 및 물을 함유하는 용매를 함유하는 수용성 수지 조성물로서,

상기 산 발생제가 하기 화학식 II의 화합물인 수용성 수지 조성물.

화학식 II



위의 화학식 II에서,

$\text{R}^0$ 은  $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1-m}\text{F}_m$ , , ,  또는  이고, 이때 n은 1 내지 20이고, m은 0 내지 2n+1이고,  $\text{R}^1$ 은  $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$  또는  $-\text{COOH}$ 이고, x는 0 내지 20이고,

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$ 는 각각 독립적으로  $-\text{H}$ ,  $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$  또는  $-\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{OH}$ 이고, 이때 p는 1 내지 10이다.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제1항에 있어서, 아세틸렌알콜, 아세틸렌 글리콜, 아세틸렌알콜의 폴리에톡실레이트 및 아세틸렌 글리콜의 폴리에톡실레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 계면활성제를 추가로 함유하는, 수용성 수지 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 물을 함유하는 용매가 물 단독이거나, 물과 수용성 유기 용매의 혼합물인, 수용성 수지 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 가교결합제가 알킬화 요소, 옥사졸린기 함유 중합체 또는 폴리아민류인, 수용성 수지 조성물.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 수용성 수지 조성물 100중량부당 상기 수용성 수지 1 내지 30중량부, 상기 산 발생제 0.01 내지 10중량부 및 상기 가교결합제 0 내지 20중량부를 함유하는, 수용성 수지 조성물.

### 청구항 8

ArF 대응 감방사선성 수지 조성물에 의해 형성된 내식막 패턴 위에 제1항에 기재된 수용성 수지 조성물을 도포하여 피복층을 형성시키는 공정,

상기 피복층을 가열처리하여, 상기 내식막 패턴 근방의 피복층을 가교결합시켜 현상액에 불용성인 변성 피복층을 형성시키는 공정 및

상기 변성 피복층을 현상하고, 상기 내식막 패턴의 표면이 변성 피복층으로 피복된 패턴을 형성시키는 공정을 포함함을 특징으로 하는, 패턴 형성방법.

## 청구항 9

ArF 대응 감방사선성 수지 조성물에 의해 형성된 내식막 패턴과 이의 표면에 형성된 변성 피복층을 포함하는 변성 피복층으로 피복된 패턴으로서,

상기 변성 피복층이 상기 내식막 패턴 위에 제1항에 기재된 수용성 수지 조성물을 도포하여 피복층을 형성시키고, 상기 피복층을 가열처리하여, 상기 내식막 패턴 근방의 피복층을 가교결합시켜 현상액에 불용성인 변성 피복층을 형성시키며, 상기 변성 피복층을 현상함으로써 형성됨을 특징으로 하는, 변성 피복층으로 피복된 패턴.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 반도체 등의 제조공정 등의 내식막 패턴 형성시에 내식막 패턴 위에 수용성 수지 조성물을 사용하여 피복층을 도포하고, 내식막 패턴에 인접하는 상기 피복층을 가교결합시킴으로써 내식막 패턴 표면에 현상액에 불용성인 변성 피복층을 형성시키고, 이에 의해 내식막 패턴을 피복하여, 내식막 패턴의 분리 사이즈 또는 홀(hole) 개구 사이즈를 효과적으로 한계상(限界像) 이하로 미세화시키는 내식막 패턴 형성방법 및 피복층을 형성시키는 데 적합한 수용성 수지 조성물에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] LSI 등의 반도체 제조나, 액정 디스플레이(LCD) 패널 등의 플랫 패널 디스플레이(FPD)의 작성, 서멀 헤드 등의 회로 기판의 제조 등을 위시해서 폭넓은 분야에서, 미세 소자의 형성 또는 미세 가공을 실시하기 위해, 종래부터 포토리소그래피법이 사용되고 있다. 이들 포토리소그래피법에서는 내식막 패턴을 형성시키기 위해 포지티브형 또는 네가티브형의 감방사선성 수지 조성물(광감성 내식막)이 사용되고 있다. 이들 포지티브형 또는 네가티브형의 광감성 내식막은 기판 위에 도포되고, 마스크와 합쳐진 후, 노광 및 현상되어 내식막 패턴이 형성된다. 이들 형성된 내식막 패턴은, 예를 들면, 반도체 디바이스, FPD 및 회로 기판의 제조에서는 에칭 내식막, 불순물 이온 주입할 때의 내식막 등으로서 이용되고, 또한 자기 헤드의 제조 등에서는 도금 내식막 등으로서 이용된다.

[0003] 최근, 반도체 디바이스 등의 고집적화에 따라, 제조공정에 요구되는 배선이나 소자 분리 폭은 점점 더 미세화되고, 이에 대응하려고 보다 단파장의 광을 사용하여 내식막 패턴의 미세화를 도모하는 것, 위상 쉬프트 레티클 등을 사용함으로써 미세한 내식막 패턴을 형성시키는 것, 또한 이들 요구에 대응하는 신규 내식막의 개발, 신규 공정의 개발 등의 시도가 다양하게 이루어지고 있다. 그러나, 종래의 노광을 이용하는 포토리소그래피 기술에서는 노광 파장의 파장 한계를 초과하는 미세 내식막 패턴을 형성시키는 것은 곤란하고, 한편 단파장 노광 장치나 위상 쉬프트 레티클 등을 사용하는 장치는 가격이 비싸다는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하는 한가지 방법으로서,

[0004] (1) 종래부터 공지된 포지티브형 또는 네가티브형 광감성 내식막을 사용하고, 종래부터 공지된 패턴 형성방법에 의해 패턴 형성을 실시하며,

[0005] (2) 형성된 내식막 패턴에 산 가교결합성의 피복층을 실시하고,

[0006] (3) 가열하여 내식막 패턴으로부터 산을 확산시키고, 상기 피복층의 내식막 패턴에 근접한 부분을 가교결합시켜 내식막 패턴의 표면에 현상액에 불용성인 변성 피복층을 형성시키며,

- [0007] (4) 상기 피복층의 미경화부를 현상에 의해 제거함으로써 내식막 패턴의 표면을 일정한 두께의 피복층으로 피복하고, 결과적으로 라인?엔드?스페이스(L/S) 패턴에서 내식막 패턴간의 폭을 좁게 하거나 개구 사이즈를 작게 함으로써 효과적으로 노광 파장의 해상 한계 이하의 미세 내식막 패턴을 형성하는 패턴 형성방법이 제안되어 있다(예: 특허 문헌 1, 특허 문헌 2, 특허 문헌 3, 특허 문헌 4 참조). 당해 방법은 단과장용의 노광 장치 등의 비싼 설비투자를 하지 않고 내식막 패턴의 스페이스부의 치수를 효과적으로 축소할 수 있기 때문에, 효과적인 방법으로서 주목되고 있다.
- [0008] 또한, 본 발명자들은 일본 특허출원 제2003-45599호에서 수용성 수지로서 폴리(비닐피롤리돈-코-아세트산비닐)이나 폴리(비닐피롤리돈-코-비닐이미다졸), 산 발생제로서 파라톨루엔설푼산?트리에틸아민염, 계면활성제로서 아세틸렌알콜 등을 사용하여 ArF 대응 감방사선 수지 조성물 등의 발수성이 큰 내식막 패턴에서 충분한 막 두께의 피복층을 양호한 치수 정밀도로 형성시키고, 이에 따라 내식막 패턴을 굽게 하고, 패턴 사이즈를 효과적으로 한계 해상도 이하로 미세화시키고, 또한 길이 측정 SEM의 전자선 조사시 길이 측정 변화를 방지하는 수용성 수지 조성물, 이를 사용하는 내식막 패턴 형성방법 및 내식막 패턴의 검사방법에 관한 출원을 실시하였다.
- [0009] 상기 종래에 제안된 내식막 패턴을 피복층으로 피복함으로써 L/S 패턴에서 내식막 패턴간의 폭을 좁게 하거나 컨택트 패턴의 개구를 작게 하고, 효과적으로 노광 파장의 해상 한계 이하의 미세 내식막 패턴을 형성하는 방법은 주로, KrF 내식막(KrF 대응 감방사선성 수지 조성물)에 의해 형성된 내식막 패턴을 대상으로 하는 것이기 때문에, KrF 내식막에 대하여는 이의 효과가 발현되어 있었다. 이에 대해, 지금, 새로운 내식막 패턴의 미세화를 목표로 하여 ArF 엑시머 레이저 노광공정이 제안되어 있으며, 이에 따라 ArF 내식막(ArF 대응 감방사선성 수지 조성물)이 제안되어 있다. 종래의 KrF 내식막은 248nm 광원에 대한 투명성이 요구되고 있는데 반해, ArF 내식막에서는 193nm 광원에 대한 투명성이 요구되며, 필연적으로 아크릴 내지 메타크릴 수지 등에 보호기를 도입한 구조의 중합체가 주류로 되어 있다. 이들 보호기에는 지환 구조의 보호기 등이 제안되어 있으며, 중합체 자체의 소수성이 KrF 내식막에 비하여 높아지고 있다. 한편, 피복층용 조성물은, 제1 층의 내식막을 용해하지 않도록, 수용성 수지 및 물을 주성분으로 하는 조성물인 경우가 많다. 따라서, 종래부터 제안되고 있는 피복층용 수용성 수지 조성물로서는 상기 ArF 내식막과 같이 발수성이 큰 내식막 패턴 위에서의 도포 특성이 충분하지 않은 경우가 많으며, 따라서 양호한 피복층 또는 변성 피복층의 형성을 실시할 수 없는 경우가 있었다. 또한, 내식막 패턴으로부터의 산의 확산이 충분하지 않은 것에 기인한다고 생각되지만, 내식막 패턴층의 충분한 미세화를 달성할 수 없는 경우도 있었다. 또한, 내식막 패턴의 조밀 패턴에 의한 치수 축소량의 차이가 내식막 패턴의 복잡화에 따라 문제로 되고 있다. 또한, 상기 일본 특허출원 제2003-45599호에서는 ArF 대응형 감방사선성 수지 조성물로서 내식막 패턴의 실효 사이즈를 한계 해상도 이하로 할 수 있음을 밝혀냈지만, 패턴 사이즈의 축소효과, 즉 보다 두꺼운 변성 피복층을 형성시키는 것도 요청되고 있다.
- [0010] 특허 문헌 1: 일본 공개특허공보 제(평)5-241348호
- [0011] 특허 문헌 2: 일본 공개특허공보 제(평)6-250379호
- [0012] 특허 문헌 3: 일본 공개특허공보 제(평) 10-73927호
- [0013] 특허 문헌 4: 일본 공개특허공보 제2001-19860호
- [0014] 발명의 개시
- [0015] 발명이 해결하고자 하는 과제
- [0016] 본 발명은, 상기 상황을 감안하여 이루어진 것이며, 종래 방법으로 형성된 발수성이 비교적 큰 ArF 내식막 패턴에 피복층을 도포하고, 가열함으로써 내식막 패턴 근방의 피복층을 가교결합시켜 내식막 패턴 표면에 현상액 불용성의 피복층을 형성시켜, 내식막의 패턴을 일정한 두께의 변성 피복층으로 피복함으로써, 즉 내식막 패턴을 굽게 함으로써 내식막 패턴의 분리 사이즈 또는 홀 개구 사이즈를 효과적이고 또한 양호한 치수 제어성으로 한계 해상도 이하로 미세화할 수 있는 수용성 수지 조성물 및 패턴 형성방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.
- [0017] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0018] 본 발명에 따른 수용성 수지 조성물은, ArF 대응 감방사선성 수지 조성물에 의해 형성된 내식막 패턴 위에 피

복층을 형성시켜 가열하고, 내식막 패턴 근방의 피복층을 변성 피복층으로 전환시켜 내식막 패턴을 변성 피복층으로 피복함으로써, 에칭 후의 내식막 패턴의 실효 사이즈를 축소할 수 있는 반도체 제조공정에서 사용할 수 있는, 수용성 수지, 가열에 의해 산을 발생할 수 있는 산 발생제, 가교결합제, 및 물을 함유하는 용매를 함유함을 특징으로 하는 것이다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 패턴 형성방법은, ArF 대응 감광사선성 수지 조성물에 의해 형성된 내식막 패턴 위에 청구항 1 내지 6에 기재된 수용성 수지 조성물을 도포하여 피복층을 형성시키는 공정, 상기 피복층을 가열처리하여, 상기 내식막 패턴 근방의 피복층을 소정의 두께로 가교결합시켜 현상액에 불용성인 변성 피복층을 형성시키는 공정 및 상기 변성 피복층을 현상하고, 내식막 패턴의 표면이 변성 피복층으로 피복된 패턴을 형성시키는 공정을 구비함을 특징으로 하는 것이다.

[0020] 발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 형성 완료된 내식막 패턴을 일정한 두께의 변성 피복층으로 피복함으로써 트렌치(trench) 패턴이나 홀 패턴을 효과적으로 미세화시킬 수 있는 패턴 형성방법에 있어서, 종래의 조성물에 대하여 변성 피복층의 두께를 대폭적으로 증대시킬 수 있고 또한 내식막 패턴의 형상 변화에 따른 변성 피복층의 두께 변화, 바꾸어 말하면 패턴의 치수 축소의 변화를 감소시킬 수 있다. 이러한 효과에 따라, 보다 미세화하고 또한 복잡화하는 반도체 소(素)집적회로 등을 양호한 수율로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 수용성 수지 조성물은 발수성이 높은 내식막 표면에 대한 도포성도 우수하다.

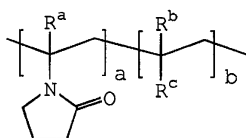
## 발명의 상세한 설명

[0029] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0030] 이하, 본 발명의 수용성 수지 조성물 및 이러한 수용성 수지를 사용하는 패턴 형성방법에 관해 보다 상세하게 설명한다.

[0031] 우선, 본 발명의 수용성 수지 조성물부터 설명한다. 본 발명의 수용성 수지 조성물은, 적어도 수용성 수지, 가열에 의해 산을 발생할 수 있는 산 발생제, 가교결합제, 및 물을 함유하는 용매를 함유한다. 본 발명의 수용성 수지 조성물의 원료로서 사용되는 수용성 수지는 물에 대한 용해도가 0.1중량% 이상인 중합체이면 공지 공용의 어느 것도 사용할 수 있다. 수용성 수지를 구체적으로 예시하면, 예를 들면, 친수성기를 함유하는 비닐 단량체의 단독중합체, 친수성기를 갖는 중축합체를 들 수 있다. 이러한 수지의 예로서는, 예를 들면, 폴리비닐알콜(부분 비누화물을 포함한다), 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리(2-하이드록시아크릴레이트), 폴리(2-하이드록시에틸메타크릴레이트), 폴리(4-하이드록시부틸아크릴레이트), 폴리(4-하이드록시부틸메타크릴레이트), 폴리(글리코실옥시에틸메타크릴레이트), 폴리비닐 메틸 에테르, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐 아세탈(부분적으로 아세탈화된 것을 포함한다), 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌 옥사이드, 스티렌-말레산 무수물 공중합체, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 옥사졸린기 함유 수용성 수지, 수용성 멜라민 수지, 수용성 요소 수지, 알키드 수지, 설폰아미드 또는 이들의 염 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수 있으며, 또한 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 수지 중에서는 하기 화학식 I의 공중합체가 특히 바람직한 것이다. 이러한 중합체는 랜덤 중합체 또는 블록 중합체일 수 있지만, 랜덤 중합체가 특히 바람직하다.

## 화학식 I



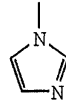
[0032]

[0033] 위의 화학식 I에서,

[0034] R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기이며,

[0035]

$R^c$ 는 -OH, -COOH, -OCOR<sup>d</sup> (여기서, R<sup>d</sup>는 알킬기이다) 또는



이며,

[0036]

a 및 b는 각각 독립적으로 10 내지 100,000이다.

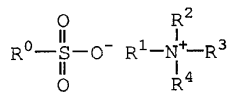
[0037]

또한, 수용성 수지의 분자량은 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 임의로 선택된다. 그러나, 균질한 도포막을 수득하는 데 충분한 도포성과 도포막의 경시 안정성의 면에서 분자량이 1,000 이상인 것이 바람직하고, 3,000 이상인 것이 보다 바람직하며, 도포시 실이 끌리는 현상을 방지하고, 필터 투과성을 양호하게 유지하며, 또한 소량의 적하량으로 균일한 도포막을 수득하기 위해, 분자량이 1,000,000 이하인 것이 바람직하고, 200,000 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0038]

본 발명의 산 발생제로서는 가열에 의해 산이 발생하는 것이고, 또한 수용성이면, 특별한 제약은 없지만, 특히 70 내지 200℃의 가열에 의해 산이 발생하는 유기산아민염이 적절하다. 특히, 산과 염기를 조합한 구조를 갖는 하기 화학식 II의 산 발생제가 적절하다.

### 화학식 II



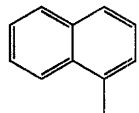
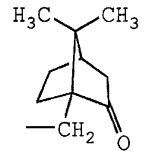
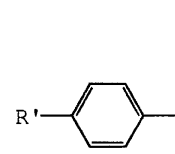
[0039]

[0040]

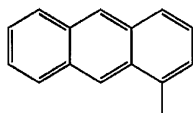
위의 화학식 II에서,

[0041]

R<sup>0</sup>은 -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1-m</sub>F<sub>m</sub> (여기서, n은 1 내지 20이고, m은 0 내지 2n+1이다),



또는



[여기서, R'는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>CH<sub>3</sub>, -OH 또는 -COOH (여기서, x는 0 내지 20이다)

이다]이며,

[0042]

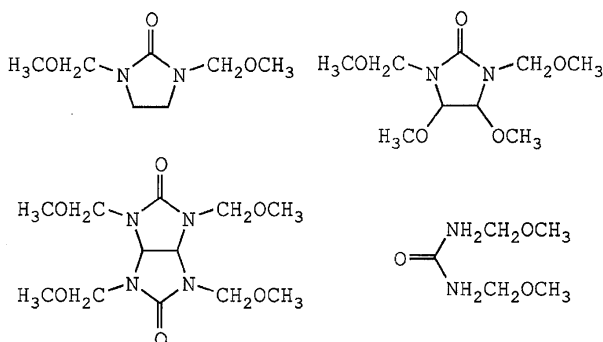
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 -H, C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub> 또는 -C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub>OH (여기서, p는 1 내지 10이다)이다.

[0043]

구체적으로는, 산으로서는 알킬설포산, 플루오르화알킬설포산, 또는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 방향족 골격을 갖는 설포산 등을 들 수 있고, 아민으로서는 알킬아민, 알칸올아민이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 산으로서는 파라톨루엔설포산, 퍼플루오로부탄설포산, 퍼플루오로옥탄설포산, (±)캅포르-10-설포산, 도데실벤젠설포산이 적절하고, 또한 아민으로서는 트리에틸아민, 트리프로필아민, 디메틸아미노에탄올이 적절하다. 이들 산 발생제는 단독이거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0044]

본 발명의 가교결합제로서는, 수용성이면 특별한 제약은 없지만, 알킬화 요소 수용성 가교결합제, 옥사졸린기 함유 중합체, 폴리아민류가 바람직하고, 하기에 기재된 알킬화 요소 수용성 가교결합제가 특히 바람직하다.



[0045]



- [0046] 이들 가교결합제는 단독이거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 수용성 수지 조성물은 추가로 계면활성제를 함유할 수 있다. 여기서, 계면활성제는 아세틸렌 알콜, 아세틸렌 글리콜, 아세틸렌알콜의 폴리에톡실레이트, 아세틸렌 글리콜의 폴리에톡실레이트 등을 들 수 있고, 아세틸렌알콜, 아세틸렌글리콜로서는, 예를 들면, 3-메틸-1-부틴-3-올, 3-메틸-1-펜틴-3-올, 3,6-디메틸-4-옥틴-3,6-디올, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제는, 사용하는 경우에는, 단독이거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있고, 이의 배합량은 본 발명의 수용성 수지 조성물에 대해 바람직하게는 50 내지 2000ppm, 보다 바람직하게는 100 내지 1000ppm이다.
- [0048] 본 발명의 수용성 수지 조성물은, 용매로서, 물을 함유하는 용매를 함유하여 이루어진다. 이러한 용매는 물 일 수 있다. 용매로서 물을 사용하는 경우에는 증류, 이온교환 처리, 필터 처리, 각종 흡착처리 등에 의해 유기 불순물 및 금속 이온을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0049] 또한, 물에 가용성인 유기 용매를 물과 함께 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매를 사용함으로써 도포성 등을 향상시킬 수 있다. 물에 가용성인 유기 용매로서는 물에 대하여 0.1중량% 이상 용해되는 용매이면 특별한 제한은 없고, 예를 들면, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜 등의 알콜류, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 2-헵타논 사이클로헥사논 등의 케톤류, 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 에스테르류, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 등의 에틸렌글리콜 모노알킬 에테르류, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 등의 에틸렌글리콜 모노알킬 에테르 아세테이트류, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 등의 프로필렌글리콜 모노알킬 에테르류, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 등의 프로필렌글리콜 모노알킬 에테르 아세테이트류, 락트산메틸, 락트산에틸 등의 락트산에스테르류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤류 등을 들 수 있고, 바람직한 것으로서는 메틸 알콜, 에틸 알콜, 이소프로필 알콜 등의 저급 알콜을 들 수 있다. 이들 용매는 단독이거나, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 패턴 형성방법을 도면을 사용하여 설명하면 하기와 같다. 또한, 하기의 설명에서는 ArF 내식막에 의해 내식막 패턴이 형성된 경우를 설명한다.
- [0051] 도 1a 내지 도 1e는 ArF 내식막 패턴의 표면에 본 발명의 수용성 수지 조성물을 사용하여, 현상액에 불용성인 변성 피복층을 형성시키기 위한 방법을 설명하기 위한 개념도이다. 각 도면에서는 기관(1), 광감성 내식막층(2), 내식막 패턴(3), 피복층(4) 및 변성 피복층(5)을 모식 단면도로서 도시하고 있다.
- [0052] 우선, 도 1a에 도시된 바와 같이, 예를 들면, 반도체 기관 등의 피가공 기관(1) 위에 ArF 내식막(예: 포지티브형 화학증착 내식막)을 도포하여, 광감성 내식막층(2)을 형성시킨다. 이어서, 도하지 않은 포토마스크를 개재시켜 ArF 엑시머 레이저 광원을 갖는 조사장치를 사용하여 광감성 내식막층(2)을 노광한 후, 현상함으로써 포지티브의 내식막 패턴(3)을 형성시킨다[도 1b]. 이어서, 도 1c에 도시된 바와 같이, 이러한 내식막 패턴(3)을 피복하도록 본 발명에 따른 수용성 수지 조성물을 도포하고, 피복층(4)을 형성시킨다. 다음에, 내식막 패턴(3) 및 피복층(4)을 가열한다. 본 발명에 따른 수용성 수지 조성물에는 가열에 의해 산을 발생시키는 산 발생제가 함유되어 있고, 가열에 의해 산 발생제로부터 발생한 산에 의해 피복층이 가교결합된다. 이 때, 피복층(4)의 내식막 패턴(3)에 근접하는 부분이 다른 부분과 비교하여 보다 격심하게 가교결합하며, 하기하는 현상액에 대하여 불용성으로 된 변성 피복층(5)이 형성된다. 한편, 피복층(4)의 다른 부분에서는 가교결합 또는 경화반응은 그다지 진행되지 않으며, 피복층은 현상액에 대하여 가용성 상태를 유지할 수 있다[도 1d]. 피복층의 내식막 패턴(3)에 근접하는 부분에서 다른 부분과 비교하여 가교결합 반응이 진행되는 이유는 확정된 것은 아니지만, 가열에 의해 내식막 패턴(3)의 표면부와 피복층(4)의 내식막 패턴 근접부 사이에서 내부 혼합(intermixing)이 일어나는 것이 이의 한가지 원인이 아닌가라고 추정되지만, 본 발명이 이에 의해 한정되는 것이 아니다. 또한, 현상액에 불용성인 변성 피복층(5)이 형성된 피복층(4)을 현상하고, 내식막 패턴(3)의 표면에 변성 피복층(5)을 갖는 패턴이 형성된다[도 1e].
- [0053] 상기와 같이, 내식막 패턴(3)의 표면(상면 및 측면)에 변성 피복층(5)이 형성됨으로써 내식막 패턴간의 폭이 좁아지며, 내식막 패턴의 분리 사이즈 또는 홀 개구 사이즈를 효과적으로 한계 해상 이하로 미세화할 수 있게 된다.



- [0054] 내식막 패턴(3)을 형성시키기 위해 사용할 수 있는 감방사선성 수지 조성물은 종래부터 공지 공용의 감방사선성 수지 조성물이면 어떤 것도 양호하다. 감방사선성 수지 조성물로서는, 예를 들면, 노볼락 수지, 하이드록시스티렌계 수지, 아크릴계 수지 등의 알칼리 가용성 수지 및 퀴논디아지드 화합물을 함유하는 포지티브형 내식막, 광조사에 의해 산을 발생시키고 이와 같이 발생된 산의 촉매작용을 이용하여 내식막 패턴을 형성하는 화학증폭형의 포지티브형 또는 네가티브형 내식막 등을 들 수 있지만, 광조사에 의해 산을 발생시키고 이와 같이 발생된 산의 촉매작용을 이용하여 내식막 패턴을 형성하는 화학증폭형의 포지티브형 내식막이 바람직하다. 또한, 종래의 발수성이 큰 내식막 패턴, 예를 들면, ArF 내식막으로부터 형성된 내식막 패턴에서는 내식막 패턴 위에 산에 의해 가교결합되는 수용성 수지 피복층을 형성시켜 내식막 패턴으로부터의 산의 확산에 의해 피복층을 가교결합시킴으로써 내식막 패턴 위에 충분한 두께의 변성 피복층을 형성시키는 것이 곤란하다. 본 발명에 따른 조성물은, 감방사선성 수지 조성물로서는 발수성이 비교적 큰 내식막, 예를 들면, ArF 내식막에 대하여 충분한 도포성을 갖기 때문에 바람직하다. ArF 내식막으로서는 이미 다수의 것이 제안되어 있고, 또한 시판되고 있으며, 이들 공지 공용의 ArF 내식막은 어떤 것도 양호하다. 또한, 감방사선성 수지 조성물을 사용하는 내식막 패턴 형성방법은 도포방법, 노광방법, 베이킹 방법, 현상방법, 현상제, 린스 방법 등을 포함하는 종래부터 공지된 어떤 방법도 사용할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 패턴 형성방법에서, 피복층을 구성하는 본 발명의 수용성 수지 조성물을 도포하는 방법은, 예를 들면, 감방사선성 수지 조성물을 도포할 때에 종래부터 사용되고 있는 스핀 도포법, 스프레이 도포법, 침지 도포법, 롤러 도포법 등의 적절한 방법을 사용하면 양호하다. 도포된 피복층은 필요에 따라 프리베이킹되어, 피복층(4)으로 된다. 피복층의 가열처리의 조건은, 예를 들면, 70 내지 200℃ 정도의 온도, 60 내지 120초, 바람직하게는 50 내지 80초 정도이며, 내식막 패턴과 피복층의 내부 혼합이 일어나는 온도인 것이 바람직하다. 형성되는 피복층의 막 두께는 가열처리의 온도와 시간, 사용되는 감방사선성 수지 조성물 및 수용성 수지 조성물 등에 따라 적절하게 조정할 수 있다. 따라서, 내식막 패턴의 폭을 어느 정도 확대한 것이 필요한가에 의해 이들 제반 조건을 설정하면 양호하다. 그러나, 피복층은 일반적으로 0.01 내지 100 $\mu\text{m}$ 로 하는 것이 일반적이다.
- [0056] 또한, 가열에 의해 형성된 변성 피복층(5)을 잔류시키고, 기타 피복층을 제거하기 위해 사용되는 변성 피복층용의 현상제로서는 물, 물과 수가용성 유기 용매의 혼합액 또는 TMAH(수산화테트라메틸암모늄) 등의 알칼리 수용액 등이 사용된다.
- [0057] 하기에 본 발명을 이의 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명의 양태는 이들 실시예로만 한정되는 것이 아니다.

## 실시예

[0058] 실시예 1(수용성 수지 조성물의 조정)

[0059] 폴리비닐피롤리돈-코-폴리비닐이미다졸(분자량 75000, 공중합 조성 비닐피롤리돈:비닐이미다졸 = 0.76:1)을 수용성 수지로서 함유하는 수용성 수지 수용액(30중량%) 18.7g을 물 79.2리터에 상온에서 용해시키고, 파라톨루엔설포산트리에틸아민염 수용액(70중량%) 0.65g, 이어서 가교결합제로서 1,3-디메톡시메틸-4,5-디메톡시이미다졸린(산와케미칼사제 니카락 MX-280: 상품명) 1.52g, 추가로 폴리옥시에틸렌알킬에테르(다케모토유시제 파이오닌 D1420: 상품명) 0.05g을 첨가하여, 하기 중량비가 되도록 제조하며, 충분히 교반하여 용해시킨 다음, 0.2 $\mu\text{m}$ 의 필터로 여과하고, 수용성 수지 조성물 A를 조정한다.

표 1

[0060]

조성물 A	중량비
폴리비닐피롤리돈-코-폴리비닐이미다졸	5.6
파라톨루엔설포산트리에틸아민염	0.46
1,3-디메톡시메틸-4,5-디메톡시이미다졸린	1.52
폴리옥시에틸렌알킬에테르	0.05
물	92.4

[0061] 실시예 2(수용성 수지 조성물의 조정)

[0062] 가교결합제를 요소·포름알데히드·메틸알콜 중축합물(산와케미칼사제 니카락 MX-290: 상품명)으로 변경하고, 하기의 비율로 각 성분을 실시예 1과 동일하게 혼합하며, 충분히 교반하여 용해시킨 다음, 0.2 $\mu$ m의 필터로 여과하고, 수용성 수지 조성물 B를 조정한다.

표 2

[0063]	조성물 B	중량비
	폴리비닐피롤리돈-코-폴리비닐이미다졸	7.0
	파라톨루엔설포산트리에틸아민염	0.52
	요소·포름알데히드·메틸알콜 중축합물	1.52
	폴리옥시에틸렌알킬에테르	0.05
	물	92.4

[0064] 실시예 3(수용성 수지 조성물의 조정)

[0065] 가교결합제를 N,N'-디메톡시메틸테트라하이드로-2-피리미돈(산와케미칼사제 니카락 N1951: 상품명)으로 변경하고, 하기의 비율로 각 성분을 실시예 1과 동일하게 혼합하며, 충분히 교반하여 용해시킨 다음, 0.2 $\mu$ m의 필터로 여과하고, 수용성 수지 조성물 C를 조정한다.

표 3

[0066]	조성물 C	중량비
	폴리비닐피롤리돈-코-폴리비닐이미다졸	7.0
	파라톨루엔설포산트리에틸아민염	0.52
	(N,N'-디메톡시메틸테트라하이드로-2-피리미돈)	1.52
	폴리옥시에틸렌알킬에테르	0.05
	물	92.4

[0067] 실시예 4(수용성 수지 조성물의 조정)

[0068] 수용성 수지를 폴리비닐피롤리돈-코-폴리비닐이미다졸(분자량 75000, 공중합 조성 비닐피롤리돈:비닐이미다졸 = 2.24:1)로 변경하고, 하기의 비율로 각 성분을 실시예 1과 동일하게 혼합하며, 충분히 교반하여 용해시킨 다음, 0.2 $\mu$ m의 필터로 여과하고, 수용성 수지 조성물 D를 조정한다.

표 4

[0069]	조성물 D	중량비
	폴리비닐피롤리돈-코-폴리비닐이미다졸	5.60
	파라톨루엔설포산트리에틸아민염	0.46
	1,3-디메톡시메틸-4,5-디메톡시이미다졸린	1.52
	폴리옥시에틸렌알킬에테르	0.05
	물	92.45

[0070] 실시예 5(수용성 수지 조성물의 조정)

[0071] 수용성 수지를 폴리비닐피롤리돈-코-폴리비닐이미다졸(분자량 240000, 공중합 조성 비닐피롤리돈:비닐이미다졸 = 0.76:1)로 변경하고, 하기의 비율로 각 성분을 실시예 1과 동일하게 혼합하며, 충분히 교반하여 용해시킨 다음, 0.2 $\mu$ m의 필터로 여과하고, 수용성 수지 조성물 E를 조정한다.

표 5

[0072]

조성물 E	중량비
폴리비닐피롤리돈-코-폴리비닐이미다졸	5.6
파라톨루엔설펜산트리에틸아민염	0.46
1,3-디메톡시메틸-4,5-디메톡시이미다졸린	1.52
폴리옥시에틸렌알킬에테르	0.05
물	92.4

[0073]

비교예 1

[0074]

비교를 위해 피복층용 수용성 수지 조성물 F(클라리언트 저팽제 AZ Exp.R600: 상품명)을 준비한다. 수용성 수지 조성물 F의 조성은 하기와 같다.

표 6

[0075]

조성물 F	중량비
폴리비닐피롤리돈-코-폴리비닐이미다졸 <sup>*1</sup>	7.1
파라톨루엔설펜산트리에틸아민염	0.47
폴리옥시에틸렌(4)아세틸레닉·글리콜 에테르 <sup>*2</sup>	0.05
물	92.4

[0076]

\*1 분자량 75000, 공중합 조성 비닐피롤리돈:비닐이미다졸 = 1:0.76

[0077]

\*2 가와켄파인케미컬사제 아세틸레놀 EL(상품명)

[0078]

컨택트 홀 패턴의 형성

[0079]

도쿄 일렉트론사제 스핀 피복기(MK-8)로서 하층 반사 방지막 AZ ArF-1C5D(상품명: 클라리언트 코포레이션사제)를 8인치 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 200℃에서 60초 동안 열판으로 프리베이킹을 실시한 다음, 포지티브형 감광성 수지 조성물 AZ AX1050HS(상품명: 클라리언트 코포레이션사제)를 약 0.022 $\mu$ m의 내식막이 수득되도록 도포하며, 115℃에서 60초 동안 열판으로 프리베이킹을 실시한다. 이어서, ArF선(193nm)의 노광 파장을 갖는 노광 장치(Nikon사제 NSR-S306C ArF Scanner)를 사용하여, 각종 컨택트 홀이 갖추어진 패턴을 사용하여 노광하고, 110℃에서 60초 동안 열판으로 후노광 베이킹(PEB)을 실시한 다음, 클라리언트 저팽제 알칼리 현상액(AZ 300MIF 디벨로퍼(상품명), 2.38중량% 수산화테트라메틸암모늄 수용액)으로 23℃의 조건하에 1분 동안 스프레이 패들 현상하여 130nm 피치 치수 260nm 및 780nm의 포지티브형 내식막 패턴을 수득한다.

[0080]

구경 축소량의 평가

[0081]

또한, 상기에서 수득된 홀 패턴 위에 수용성 수지 A 내지 F를 도쿄 일렉트론사제 스핀 피복기(MK-8)로, 약 0.30 $\mu$ m의 피복층이 수득되도록 도포하고, 각각의 패턴을 160℃에서 90초 동안 열판으로 믹싱 베이킹을 실시한다. 다음에, 순수 23℃의 조건하에 1분 동안 현상처리를 실시하여, 미경화층을 박리하고, 컨택트 홀 패턴 위에 변성 피복층을 갖는 내식막 패턴을 수득한다. 구경 축소량의 평가는 히타치세이사쿠쇼사제 고정밀도 외관 치수 평가 장치(S-9200)로서 변성 피복층 형성 전후에 홀 패턴의 홀 직경의 길이 측정을 실시하고, 이 때의 길이 측정치 변화에 관해서 관찰한다. 수득된 결과는 표 7에 기재된 바와 같다.

표 7

[0082]

수용성 수지 조성물	구경 축소량 <sup>*</sup>		구경 축소량 변화율
	피치 치수 260nm	피치 치수 780nm	

실시예 1	A	26.9	31.3	14
실시예 2	B	47.3	60.0	21
실시예 3	C	32.7	51.3	36
실시예 4	D	34.1	43.6	22
실시예 5	E	44.3	44.6	0.7
비교예 1	F	16.6	23.5	29

[0083] \* 130nmφ 홀 직경 포지티브형 내식막 패턴 형성시의 구경 축소량을 나타낸다.

[0084] 평가의 기준

[0085] 구경 축소량 및 구경 축소량 변화율은 하기의 식에 따라 구한다.

[0086] (구경 축소량)(nm) = (불용화층 형성 전의 치수) - (불용화층 형성 후의 치수)

[0087] (구경 축소량 변화율) = [(130nmφ 피치 치수 780nm 포지티브형 내식막 패턴에서 구경 축소량) - (130nmφ 피치 치수 260nm 포지티브형 내식막 패턴에서 구경 축소량)] / (130nmφ 피치 치수 780nm 포지티브형 내식막 패턴에서 구경 축소량) × 100

[0088] 표 7의 구경 축소량의 결과로부터, 본 발명에 따른 수용성 수지 조성물을 사용하면 종래의 조성물을 사용하는 경우(비교예 1)와 비교하여, 컨택트 홀 패턴의 구경을 현저하게 작게 할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 구경 축소량 변화율의 결과로부터, 패턴 피치 치수가 변화한 경우의 구경 축소량의 변화는 종래의 조성물과 동등하지만, 개량되어 있음을 알 수 있다. 특히 실시예 5의 결과에서는 구경이 현저하게 작아지는 동시에, 패턴 피치가 변화되어도 구경의 격차가 거의 없음을 알 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 패턴 형성방법의 개념도이다.

[0023] 부호의 설명

[0024] 1 기판

[0025] 2 광감성 내식막층

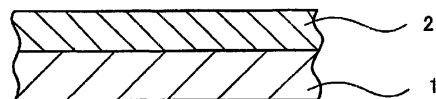
[0026] 3 내식막 패턴

[0027] 4 피복층

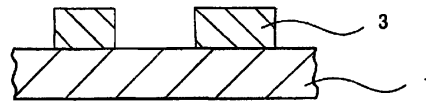
[0028] 5 현상액에 불용성인 변성 피복층

### 도면

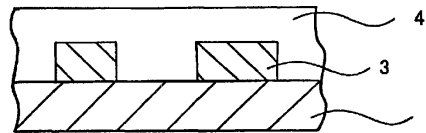
#### 도면1a



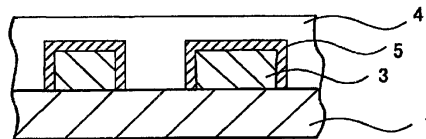
도면1b



도면1c



도면1d



도면1e

