(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
G03F 7/039

(11) 공개번호 특2002-0044080
(43) 공개일자 2002년06월14일

(21) 출원번호 10-2001-0076097
(22) 출원일자 2001년12월04일

(30) 우선권주장 JP-P-2000-0036 2000년12월04일 일본(JP)
9225

(71) 출원인 토쿄오오카코교 가부시기가이샤
나카네 히사시
일본국 카나가와켕 카와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지

(72) 발명자 하다히데오
일본국카나가와켕히라츠카시고텐1?메19-38
후지무라사토시
일본국카나가와켕치가사키시이마주쿠516-5
사사키카즈히토
일본국카나가와켕코자군사무카와마찌이치노미야7?메8-21
이와이타케시
일본국카나가와켕사가미하라시미나미하시모토1?메4-25-308

(74) 대리인 신중훈
임옥순

심사청구 : 있음

(54) 포지티브형 포토레지스트조성물

요약

본 발명에는 200nm이하의 파장을 지닌 광에 의한 패턴화 노광에 적합한 포지티브형 포토레지스트조성물이 개시되어 있다. 이 포토레지스트조성물은, 산의 작용에 의해 알칼리수용액에 대한 용해성이 증대하는 수지화합물, 방사선조사에 의해 산을 발생가능한 감방사선성 산발생화합물 및 유기용매를 함유해서 이루어지고, 상기 수지화합물은, 단량체단위로서 특정의 3종의 (메타)아크릴레이트단위를 조합해서 이루어진 공중합체인 것을 특징으로 한다. 상기 포토레지스트조성물로부터 형성된 패턴화 레지스트층은, SEM관찰시 전자선조사에 의해 야기되는 라인슬리밍이 저감되는 이점을 지닌다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 200nm이하의 파장을 지닌 광으로 패턴노광하는 데 적합한 신규의 화학증폭형의 포지티브형 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 특히, 라인 슬리밍(line slimming)이 적은 미세 패턴화 레지스트층을 부여할 수 있는 화학증폭형의 포지티브형 포토레지스트조성물에 관한 것이다.

화학증폭형 포토레지스트조성물로서는, 수산기를 산용해성 용해도감소기로 임의로 치환한 폴리하이드록시스티렌수지와 같이 파장 248nm의 KrF엑시머레이저빔에 대한 투명성이 높은 수지성분을 배합해서 이루어진 조성이 확립되어 있다.

그러나, 반도체소자의 고집적화가 점점 진행되고 있는 기술의 경향에 따라, 포토리소그래피패터닝기술에 대한 개발작업의 주제가 현재 파장 193nm의 ArF엑시머레이저를 이용한 패턴화법의 확립에 있다. 이러한 단파장광으로 패턴화노광을 행하면, 포토레지스트조성물중에 배합된 하이드록시스티렌계 중합체수지성분은, 193nm파장광에 대한 수지의 투명성이 중합체분자구조에 포함된 벤젠고리에 의해 충분히 높지 않기 때문에 더이상 만족스럽지 않다.

이 과제를 해소하기 위한 목적으로, 중합체구조를 구성하는 단량체단위의 일부로서, 벤젠고리대신에, 아다만틸고리를 지닌 (메타)아크릴산에스테르의 단량체단위로 이루어진 중합체가 배합된 화학증폭형의 포지티브형 포토레지스트조성물이 대수 제안되어 있다(일본국 특허 제 2881969호 공보, 일본국 공개특허 평 5-346668호공보, 일본국 공개특허 평 7-234511호 공보, 일본국 공개특허 평 9-73173호 공보, 일본국 공개특허 평 9-90637호 공보, 일본국 공개특허 평 10-161313호 공보, 일본국 공개특허 평 10-319595호 공보, 일본국 공개특허 평 11-12326호 공보).

최근, 일본국 공개특허 제 2000-137327호 공보에서는, ArF엑시머레이저빔이나 KrF엑시머레이저빔에 의한 패턴화에 적합한 화학증폭형의 포지티브형 포토레지스트조성물에 있어서, 감도 및 패턴해상도가 우수하고, 기판표면에의 부착성이 양호하고, 내건식에칭성(즉, 건식 에칭에 대한 내성)이 높은 미세패턴화 레지스트층을 부여할 수 있는, (메타)아크릴로니트릴과 (메타)아크릴산의 3-하이드록시-1-아다만틸에스테르와의 공중합체를 수지성분으로서 이용한 것이 제안되어 있다.

그러나, 현대의 반도체소자제조법에 있어서 필요로 되는 디자인룰이 더욱 좁아지고 있는 점에 비추어, 150nm이하나 100nm부근의 패턴해상도를 달성할 필요가 있어, 해당 패턴해상도에 대해서 포토레지스트조성물의 향상이 더욱 요망되고 있다. 또, 주사형 전자현미경(SEM)을 이용한 레지스트패턴의 관찰시에 패턴화 레지스트층의 라인폭이 미세하게 되는 현상인 라인슬리밍의 문제의 해결이 요망되고 있다. " Journal of Photopolymer Science Technology" , vol. 13 (4), p. 497(2000)의 논문에 의하면, 라인슬리밍의 이 현상에 이르는 기구는, SEM에 있어서의 전자선조사에 의해 라인패턴화 레지스트층중의 수지성분의 가교반응이 진행되는 것에 의한 것으로 되어 있다.

디자인룰의 미세화가 증대될 수록 반도체소자의 제조에 있어서의 포토리소그래피 패턴화법상의 이 라인슬리밍의 영향은 증가되고 있으므로, 이 문제의 해결책이 더욱 요망되고 있으나, 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 종래의 화학증폭형의 포지티브형 포토레지스트조성물은 아직 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은, 상기 종래의 문제점에 비추어, ArF엑시머레이저빔 등의 200nm이하의 파장의 광에 대해 패턴노광함으로써, 감도 및 패턴해상도가 우수할 뿐만 아니라, 기판표면에의 부착성이 양호하고 내건식에칭성이 높은 외에, 라인슬리밍이 적은 미세하게 패턴화된 포토레지스트층을 부여할 수 있는 신규의 개량된 화학증폭형의 포지티브형 포토레지스트조성물을 제공하는 데 있다.

즉, 본 발명에 의해 제공되는 포지티브형 포토레지스트조성물은, 유기용매중의 균일용액으로서,

(A) 산의 작용에 의해 알칼리수용액에 대한 용해성이 증대하는 수지화합물;

(B) 방사선조사에 의해 산을 발생가능한 감방사선성 산발생화합물; 및

(C) 유기용매를 함유하는 포지티브형 포토레지스트조성물에 있어서,

상기 (A)성분이,

(a1) 2-알킬-2-아다만틸 (메타)아크릴레이트단위,

(a2) 산해리성의 2-옥소옥사펜틸기를 지닌 (메타)아크릴산 에스테르단위 및

(a3) 1-하이드록시아다만틸 (메타)아크릴레이트단위의 모노머단위를 특정 몰비로 함유해서 이루어진 공중합체인 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

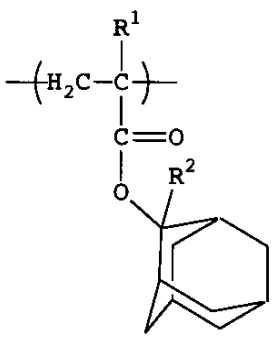
이하, 본 발명의 바람직한 실시형태에 대해서 상세히 설명한다.

본 발명의 포토레지스트조성물에 있어서의 (A)성분은, 산이 작용할 때 알칼리수용액에 대한 용해성이 증대되는 수지화합물이다. 이 규정에 맞는 대표적인 수지화합물은, 산해리성 용해도 감소기로 치환된 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르로부터 유래된 단량체단위로 이루어진 공중합체의 단독폴리머이다. 산이 작용할 때, 단량체단위중의 에스테르형성기가 해리되어 (메타)아크릴산 단위의 카르복실기를 재생하여 해당 수지에 증대된 알칼리용해성을 부여한다.

본 발명의 포토레지스트조성물에 있어서의 (A)성분으로서의 수지화합물은, (a1) 2-알킬-2-아다만틸 (메타)아크릴레이트로부터 유래된 단량체단위, (a2) 분자중에 2-옥소옥사펜틸기를 지닌 (메타)아크릴레이트로부터 유래된 단량체단위 및 (a3) 1-하이드록시아다만틸 (메타)아크릴레이트로부터 유래된 단량체단위를 포함한 3종의 단량체단위로 이루어져 있는 것을 특징으로 한다.

(A)성분으로서의 수지화합물중의 단량체단위(a1) 및 (a2)는 감도, 패턴해상도, 내건식에칭성 및 기판표면에의 부착성의 향상에 기여한다. 또, 상기 단위(a1) 및 (a2)와 조합되는 단량체단위(a3)는 패턴화 레지스트층의 라인슬리밍을 저감시키는 효과를 지닌다.

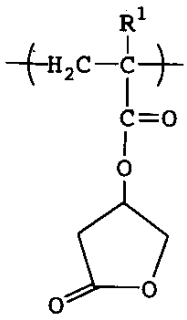
단량체단위(a1)는, 하기 일반식(I):



(I)

(식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기이고, R^2는 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1 내지 4의 알킬기임)으로 표시된다. 에스테르화 아다만틸기의 산해리성은, 알킬기 R^2중의 탄소수가 증가함에 따라 증대되므로, 포토레지스트조성물의 감도도 증대한다. 상기 (B)성분으로부터 생성된 산의 작용에 의해 2-알킬아다만틸기가 해리되고 포토레지스트층의 방사선의 조사에 의해 (메타)아크릴산의 카르복실기를 재생하므로, 노광영역에서의 레지스트층이 증대된 알칼리용해성을 부여하는 한편, 미노광영역중의 레지스트층은 알칼리불용성으로 남게 되어 우수한 내건식에칭성을 보유한다.

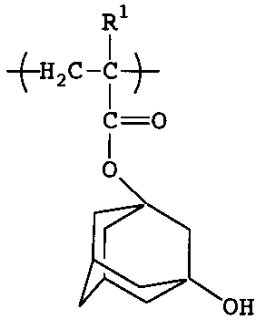
제 2유형의 단량체단위(a2)는, 하기 일반식(II):



(II)

(식중, R^1은 상기 정의한 바와 마찬가지임)로 표시되는 (메타)아크릴산 에스테르단위이고, 에스테르화기는 4위치에 에스테르결합을 형성하는 2-옥소옥사펜틸기이다. 2-옥소옥사펜틸기도 산의 작용에 의해 해리되고, 또, 포토레지스트층의 노광영역 및 미노광영역에 있어서 상기 아다만틸기와 마찬가지로 거동한다. 2-옥소옥사펜틸함유 단량체단위(a2)는, 기판표면에 대한 레지스트층의 부착성을 증대시키는 효과에 따라 포토레지스트층의 감도 및 패턴해상도를 향상시키는 역할을 한다.

제 3유형의 단량체단위(a3)는 1-하이드록시아다만틸 (메타)아크릴레이트로부터 유래된 단위로, 하기 일반식(III):



(III)

(식중, R^1은 상기 정의한 바와 마찬가지임)으로 표시된다. 이 단량체단위중의 에스테르결합은 산의 존재하에 해리되지 않고, 다환식 아다만틸기의 부피에 의해, 단량체단위(a3)가 건식에칭에 대한 레지스트층의 내성을 향상시킨다. 또, 그 내부의 수산기의 극성에 의해, 단량체단위(a3)는 패턴화 레지스트층의 라인슬리밍을 감소시킨다.

상기 (A)성분으로서의 수지화합물은, 상기 3종의 단량체단위(a1), (a2) 및 (a3)로 구성되며, 그 몰비는, 단량체단위(a1)가 20 내지 80%, 바람직하게는 30 내지 60%, 단량체단위(a2)가 10 내지 60%, 바람직하게는 20 내지 50%, 단량체단위(a3)가 10 내지 60%, 바람직하게는 20 내지 40%이다. 상기 (A)성분으로서의 수지화합물은, 중량평균분자량이 5000 내지 20000, 바람직하게는 8000 내지 15000이다.

상기 단량체단위(a1), (a2) 및 (a3)가 공중합에 의해 유래되는 코모노머의 혼합물에, 내건식에칭성의 효과를 발휘하는 작용기 또는 산비해리성 용해도감소기를 함유하는 (메타)아크릴산 유도체, (메타)아크릴산, 말레산, 푸마르산 등의 레지스트층의 알칼리용해성을 증대시키는 카르복시산단량체를 함유하는 각종 기타 에틸렌성 불포화 단량체 카르복시산화합물 뿐만 아니라 아크릴수지의 제조에 사용되는 공지의 단량체화합물을 필요에 따라 혼합해도 된다.

상기 (메타)아크릴산유도체의 예로서는, 1-아다만틸 (메타)아크릴레이트, 2-아다만틸 (메타)아크릴레이트, 시클로헥실 (메타)아크릴레이트, 나프틸 (메타)아크릴레이트, 벤질 (메타)아크릴레이트, 3-옥소시클로헥실 (메타)아크릴레이트, 비시클로[2.2.1]헵틸 (메타)아크릴레이트, 트리시클로데카닐 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산의 테르피네올 에스테르, (메타)아크릴산의 3-브로모아세톤 에스테르 등의 카르복실기의 수산기를 내건식에칭성 향상효과를 지닌 치환기 또는 산비해리성 용해도감소용 치환기로 치환한 (메타)아크릴산에스테르단량체의 예를 들 수 있다.

에틸렌성 불포화카르복시산화합물의 예로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 등을 들 수 있다. 아크릴산수지의 제조에 사용되는 단량체화합물의 예로서는, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필, 아크릴산 이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 이소부틸, 아크릴산 n-헥실, 아크릴산 옥틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 도데실, 아크릴산 2-하이드록시에틸, 아크릴산 2-하이드록시프로필 등의 아크릴산 에스테르 및 대응하는 메타크릴산 에스테르 등을 들 수 있다.

상기 (A)성분으로서의 수지화합물은, 각각의 코모노머의 특정비율의 혼합물을 아조비스이소부티로니트릴 등의 라디칼중합개시제와 혼합하고, 해당 코모노머혼합물을 승온하에 가열하는 공지의 라다칼공중합에 의해 제조할 수 있다.

상기 (A)성분과 조합해서 본 발명의 포토레지스트조성물에 배합되는 (B)성분은, 방사선조사에 의해 분해되어 유리산화합물을 생성가능한 화합물인 감방사선성 산발생화합물이다. 본 발명의 (B)성분으로서의 산발생화합물은 특히 한정되는 것은 아니고, 종래의 화학증폭형 포토레지스트조성물에 배합되는 공지의 산발생화합물로부터 선택할 수 있다.

상기 (B)성분으로서 적절한 산발생화합물의 예로서는, 디페닐아이오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, (4-메톡시페닐)-페닐아이오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)아이오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, (4-메톡시페닐) 디페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, (4-tert-부틸페닐)디페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐아이오도늄 노나플루오로부탄술포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)아이오도늄 노나플루오로부탄술포네이트, 트리페닐술포늄 노나플루오로부탄술포네이트 등을 들 수 있고, 이들중 음이온부분으로서 불소화 알킬술폰산이온을 지닌 오늄염화합물이 특히 바람직하다.

상기 (B)성분으로서의 상기 산발생화합물은, 단독으로 혹은 2종이상 조합해서 사용해도 된다. 본 발명의 포토레지스트조성물에 있어서의 (B)성분의 양은, 상기 (A)성분 100중량부에 대해서 0.5 내지 30중량부, 바람직하게는 1 내지 10중량부이다. 상기 (B)성분의 양이 너무 적으면, 레지스트층의 패턴형성을 충분히 행할 수 없고, 그 양이 너무 많으면, 화합물의 제한된 혼화성으로 인해 균일한 조성물의 제조가 곤란하고 또는 얻을 수 있다고 해도, 포토레지스트용액의 저장안정성이 낮다고 하는 문제점이 있다.

본 발명의 포토레지스트조성물중의 (C)성분은, 상기 (A), (B)성분을 용해시켜 균일한 용액으로 하는 유기용매이다. 적절한 유기용매의 예로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸이소아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류; 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 모노아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 모노아세테이트, 디프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 모노아세테이트 및 그들의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르, 모노페닐에테르 등의 다가 알콜 및 그 유도체; 디옥산 등의 고리식 에테르류; 락트산 메틸, 락트산 에틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 메톡시프로피온산 메틸, 에톡시프로피온산 에틸 등의 에스테르류 등을 들 수 있다.

상기 (C)성분으로서는 상기 유기용매중의 어느 것을 단독으로 혹은 2종이상 혼합해서 사용해도 되나, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 및/또는 락트산 에틸과 γ-부티로락톤을 70:30 내지 95:5의 중량비로 혼합한 혼합물이 특히 바람직하다.

패턴화 레지스트층의 단면형상 및 레지스트층의 유지안정성을 더욱 향상시키기 위해서는, 본 발명의 포토레지스트조성물에, (D)성분으로서 트리메틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-펜틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 제 2급 또는 제 3급 지방족 아민화합물을 함유시켜도 된다.

이들 아민화합물은 단독으로 혹은 2종이상 조합해서 사용해도 되나, 상기 (D)성분으로서의 아민화합물을 트리알칸올아민으로부터 선택하는 것이 특히 바람직하다. 상기 (D)성분의 양은, 첨가시, 상기 (A)성분 100중량부에 대해서 0.01 내지 0.2중량부이다.

본 발명의 포토레지스트조성물에는, 필요에 따라, 레지스트층의 막성능을 개량하기 위한 부가적 수지나, 조성물의 도포작업성을 향상시키기 위한 계면활성제, 용해도 저감제, 가소제, 안정제, 색소, 할레이션방지제 등을 함유시켜도 된다.

본 발명의 포토레지스트조성물을 사용하는 포토리소그래피패터닝법은, 종래의 포토레지스트조성물을 사용하는 것과 특히 상이하지 않다. 즉, 우선, 반도체실리콘웨이퍼 등의 기판상에 상기 포토레지스트용액을 스피너 등의 적절한 도포기로 도포한 후 건조해서 건조된 포토레지스트층을 형성하고, 소망의 패턴을 지닌 포토마스크를 통해서 ArF엑시머레이저 노광기로 ArF엑시머레이저빔으로 패턴노광하고, 노광후소성처리를 행하여 패턴의 잠상을 형성한다. 다음에, 포토레지스트층을, 0.1 내지 10중량%의 테트라메틸암모늄하이드록사이드수용액으로 현상처리한 후, 수세하고 건조하여 포토마스크패턴에 충실한 패턴화 레지스트층을 얻는다.

본 발명의 포토레지스트조성물은, ArF엑시머레이저빔으로 패턴노광하였으나, 특히, F_2 레이저빔, EUV(극자외선), VUV(진공자외선), 전자선, X선, 연X선 등의 단파장의 방사선도 본 발명의 포토레지스트조성물에 적용가능하다.

이하, 본 발명의 포토레지스트조성물을 각종 예에 의해 보다 상세히 설명한다. 또, 각 예중의 "부"는 "중량부"를 의미한다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 제조된 포토레지스트조성물에 대해서는, 이하의 각각의 시험절차에 부여된 시험항목(1) 및 (2)에 대해 평가를 행하였다.

(1) 내건식에칭성:

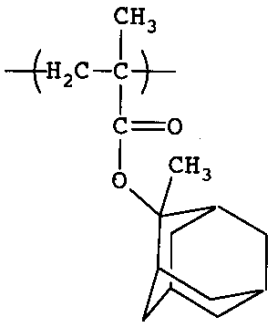
테트라플루오로메탄, 트리플루오로메탄 및 헬륨의 30:30:100의 용적비의 혼합가스를 에칭가스로 사용하여, 에칭장치(상품명 OAPM-2400, 토쿄오오카코교사 제품)에서 기판표면상의 레지스트층을 건식에칭하여, 내에칭성의 척도로서 막두께감소량을 구하였다.

(2) 라인슬리밍성:

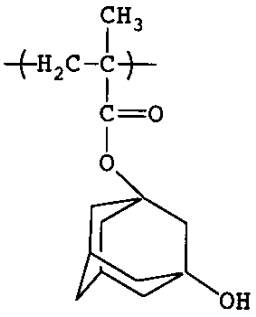
독립된 라인패턴을 포토레지스트층에 형성하고, 측정용 주사형 전자현미경(상품명 S-8820, 히타치사 제품)으로 전자선을 조사하여, 조사전후의 라인패턴의 폭을 구하였다.

실시예 1

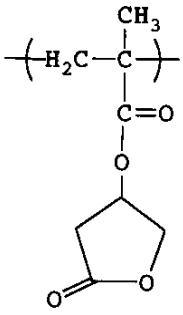
하기 식:



으로 표시되는 제 1유형의 단량체단위 40몰%, 하기 식:



으로 표시되는 제 2유형의 단량체단위 20몰% 및 하기 식:



으로 표시되는 제 3유형의 단량체단위 40몰%로 이루어진 중량평균분자량이 10,000인 공중합체 수지 100부와, 트리페닐술포늄 노나플루오로부탄술포네이트 2.0부와 트리에탄올아민 0.2부를 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 700부에 균일하게 용해시킨 후 멤브레인 필터를 통해 여과해서 포지티브형 포토레지스트용액을 제조하였다.

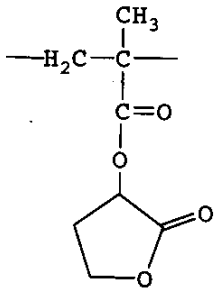
이와 같이 해서 제조된 포토레지스트용액을, 스피너상에서, 유기반사방지코팅제(AR-19, 시플레이사 제품)를 이용해서 막두께 82nm의 반사방지코팅막을 미리 형성한 반도체실리콘웨이퍼에 도포한 후, 140℃에서 90초간 핫플레이트상에서 예비소성처리를 행하여 두께 400nm의 건조된 포토레지스트층을 형성하였다. 다음에, 이 포토레지스트층을 ArF 노광장치(상품명: 마이크로스텝(Micro Step), ISI사 제품)상에 파장 193nm의 ArF엑시머레이저빔으로 패턴노광한 후, 120℃에서 90초간 노광후 소성처리를 행하고, 이어서, 현상제용액으로서 2.38중량%의 테트라메틸암모늄하이드록사이드수용액을 이용해서 23℃에서 60초간 퍼들현상처리하고, 30초간 수세후 건조하여 패턴화된 레지스트층을 얻었다.

상기 방법에서 얻어진 라인-앤드-스페이스패턴의 한계해상도는 120nm였고, 그 라인:스페이스의 폭비는 정확히 1:1이었다. 포토레지스트조성물의 감도의 척도로서의 노광량은 30.0mJ/㎠였다. 또, 라인:스페이스폭비가 1:1인 130nm라인폭의 라인-앤드-스페이스패턴은 우수한 직각 단면형상을 지녔고, 초점심도폭은 800nm였다. 이 패턴화 레지스트층에 있어서는 레지스트층의 박리는 발견할 수 없어 기판표면에 대한 양호한 부착성을 표시하였다.

또, 건식에칭에 의한 막두께감소치는 70nm였고, 라인슬리밍의 현상은, 당초에는 라인폭이 100nm였으나, 전자선조사 후에는 95nm로 극히 적었다.

비교예 1

실시예 1에 있어서의 공중합체수지대신에, 상기 제 1유형의 단량체단위 40몰%, 제 2유형의 단량체단위 20몰% 및 하기 식:



으로 표시되는 제 4유형의 단량체단위 40몰%로 이루어진 중량평균분자량이 10,000인 다른 공중합체수지를 동일량 사용한 이외에는 실시예 1에 기재한 바와 실질적으로 마찬가지로 실험절차를 행하였다.

이와 같이 해서 얻어진 포토레지스트용액에 의해 형성된 라인-앤드-스페이스패턴의 한계해상도는, 라인:스페이스폭비가 1:1인 경우 130nm로 실시예 1에 비해서 약간 열등하였다. 또, 감도는 55mJ/㎠였다. 라인폭 140nm의 1:1라인-앤드-스페이스패턴은 양호한 직각의 단면형상을 지녔으나, 라인폭 130nm의 라인-앤드-스페이스패턴은 초점심도폭이 600nm로 받아들일 수 없는 단면형상을 지닌 것으로 확인되었다. 이 포토레지스트조성물은 기판표면에서의 필름박리성, 기판표면에 대한 레지스트층의 부착성, 내건식에칭성 및 라인슬리밍성에 대해서 실시예 1과 거의 등가의 성능을 보였다.

비교예 2

비교예 1에 있어서, 공중합체수지대신에 상기 제 1유형의 단량체단위 50몰%와 제 4유형의 단량체단위 50몰%로 이루어진 또 따른 공중합체수지를 동일량 사용한 이외에는 비교예 1과 실질적으로 마찬가지 실험절차를 행하였다.

130nm라인폭의 라인-앤드-스페이스패턴을 라인:스페이스폭비 1:1로 형성할 수 있었고, 그 감도는 50mJ/㎠였다. 140nm라인폭의 1:1라인-앤드-스페이스패턴의단면형상은 직각성이 양호한 것으로 발견되었으나, 130nm라인폭의 1:1라인-앤드-스페이스패턴의 단면형상은 허용불가능하였다.

상기 패턴화 레지스트층에 있어서 박리는 없어 기판표면에의 부착성은 양호하였으나, 건식에칭에 의한 막두께감소는 90nm로, 전자선조사전의 라인패턴의 100nm의 폭이 이것에 의해 85nm로 감소되는 라인슬리밍성을 나타내었다.

비교예 3

실시예 1에 있어서, (A)성분으로서의 공중합체수지대신에 제 2유형의 단량체단위없이 제 1 및 제 3유형의 단량체단위 각각 50몰%로 이루어진 다른 공중합체수지를 동일량 이용한 이외에는 실시예 1과 실질적으로 마찬가지 실험절차를 행하였다.

130nm라인폭의 라인-앤드-스페이스패턴은 라인:스페이스폭비 1:1로 형성할 수 있었으나, 그 감도는 44mJ/㎠였다. 140nm라인폭의 1:1라인-앤드-스페이스패턴의 단면형상은 직각성이 양호한 것으로 확인되었으나, 130nm라인폭의 1:1라인-앤드-스페이스패턴의 단면형상은 허용불가능하였다.

상기 패턴화 레지스트층에 있어서 박리는 없어 기판표면에의 부착성은 양호하였으나, 건식에칭에 의한 막두께감소는 81nm로, 전자선조사전의 라인패턴의 100nm의 폭이 이것에 의해 85nm로 감소되는 라인슬리밍성을 나타내었다.

발명의 효과

이상, 본 발명에 의하면, 산의 작용에 의해 알칼리수용액에 대한 용해성이 증대하는 수지화합물, 방사선조사에 의해 산을 발생가능한 감방사선성 산발생화합물 및 유기용매를 함유해서 이루어진 포토레지스트조성물에 있어서, 상기 수지화합물이, 단량체단위로서 특정의 3종의 (메타)아크릴레이트단위를 조합해서 이루어진 공중합체인 것을 특징으로 하며, 이러한 본 발명의 포토레지스트조성물로부터 형성된 패턴화 레지스트층은, ArF엑시머레이저빔 등의 200nm이하의 파장의 광에 대해 패턴노광함으로써, 감도 및 패턴해상도가 우수할 뿐만 아니라, 기판표면에의 부착성이 양호하고 내건식에칭성이 높은 외에, SEM관찰시 전자선조사에 의해 야기되는 라인슬리밍이 저감되는 이점을 지닌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

유기용매중의 균일용액으로서,

(A) 산의 작용에 의해 알칼리수용액에 대한 용해성이 증대하는 수지화합물 100중량부;

(B) 방사선조사에 의해 산을 발생가능한 감방사선성 산발생화합물 0.5 내지 30중량부; 및

(C) 상기 (A) 및 (B)성분을 용해시키기에 충분한 양의 유기용매를 함유하는 포지티브형 포토레지스트조성물에 있어서,

상기 (A)성분이,

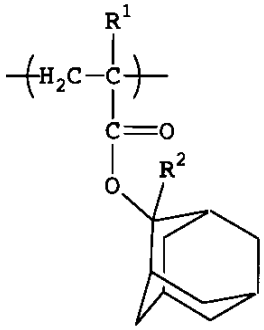
(a1) 2-알킬-2-아다만틸 (메타)아크릴레이트단위 20 내지 80몰%,

(a2) 2-옥소옥사펜틸 (메타)아크릴레이트단위 10 내지 60몰% 및

(a3) 1-하이드록시아다만틸 (메타)아크릴레이트단위 10 내지 60몰%의 모노머단위로 이루어진 공중합체인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트조성물.

청구항 2.

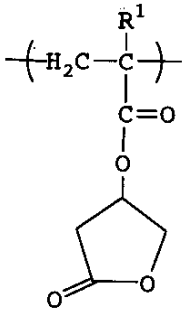
제 1항에 있어서, 상기 모노머단위(a1)가 하기 일반식:



(식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기이고, R^2는 탄소수 1 내지 4의 알킬기임)으로 표시되는 단위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트조성물.

청구항 3.

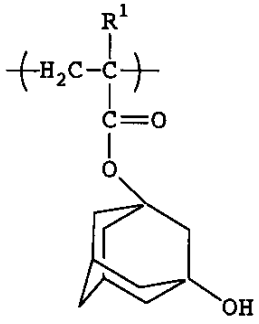
제 1항에 있어서, 상기 모노머단위(a2)가 하기 일반식:



(식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기임)으로 표시되는 단위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 모노머단위(a3)가 하기 일반식:



(식중, R^1 은 수소원자 또는 메틸기이임)으로 표시되는 단위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트조성물.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 모노머단위(a1)의 몰분율이 30 내지 60%의 범위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트조성물.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 모노머단위(a2)의 몰분율이 20 내지 50%인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트조성물.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 모노머단위(a3)의 몰분율이 20 내지 40%인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트조성물.

청구항 8.

제 1항에 있어서, 상기 (B)성분이 불소화 알킬술폰산을 대응하는 음이온으로 지닌 오늄염화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트조성물.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 (C)성분이 (c1) 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 락트산 에틸 또는 그 조합물과, (c2) γ-부티로락톤을 70:30 내지 95:5의 중량비로 혼합한 혼합물인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트조성물.

청구항 10.

제 1항에 있어서, (D) 제 2급 또는 제 3급 지방족 아민화합물을 상기 (A)성분 100중량부에 대해서 0.01 내지 0.2중량부 또 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트조성물.

청구항 11.

제 10항에 있어서, 상기 (D)성분이 트리알칸올 아민인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트조성물.