



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0001312
(43) 공개일자 2024년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/16 (2006.01)
H05K 3/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
G03F 7/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7028753
(22) 출원일자(국제) 2022년04월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년08월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/018653
(87) 국제공개번호 WO 2022/230790
국제공개일자 2022년11월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-074152 2021년04월26일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2초메 5반 1고
(72) 발명자
쿠보테라, 슌
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료 과학 연구소내
키시오카, 타카히로
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료 과학 연구소내
니시타, 토키오
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료 과학 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **레지스트패턴 형성방법**

(57) 요약

반도체장치 제조공정에 있어서, 단차가 있는 금속기판에 있어서, 산화금속(예를 들어, 산화구리)과 레지스트 하층막의 적층구조로 함으로써, 기판으로부터의 노광반사율을 저감함으로써, 레지스트패턴의 정제파(반사에 의한 문제)를 저감하고, 기판 상에 양호한 직사각형상의 레지스트패턴을 얻는다. 레지스트패턴부착 기판의 제조방법으로서, 표면에 금속을 포함하는 기판에 산화처리를 행하여, 기판 표면에 금속산화막을 형성하는 공정, 상기 금속산화막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 금속산화막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 및 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정을 포함하는, 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

(52) CPC특허분류
H05K 3/064 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

레지스트패턴부착 기판의 제조방법으로서,
표면에 금속을 포함하는 기판에 산화처리를 행하여, 기판 표면에 금속산화막을 형성하는 공정,
상기 금속산화막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,
상기 금속산화막과 상기 레지스트로 피복된 기판을 노광하는 공정, 및
노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정
을 포함하는, 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

청구항 2

레지스트패턴부착 기판의 제조방법으로서,
표면에 금속을 포함하는 기판에 레지스트 하층막형성 조성물을 도포하고, 이어서 산소존재하에서 가열하여, 금속산화막 상에 레지스트 하층막이 존재하는 적층막을 형성하는 공정,
상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,
상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 기판을 노광하는 공정, 및
노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정
을 포함하는, 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
레지스트패턴의 정재파가 저감된, 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 산화처리가, 산소존재하에서의 가열처리, 산소플라즈마처리, 오존처리, 과산화수소처리 및 산화제함유 알칼리성 약액처리로부터 선택되는, 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 금속이, 구리를 포함하는, 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

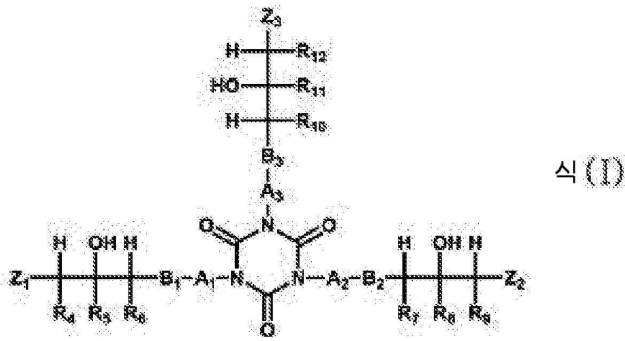
청구항 6

제2항에 있어서,
상기 레지스트 하층막이, 복소환 화합물을 포함하는, 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

청구항 7

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 레지스트 하층막이, 하기 식(I)로 표시되는 화합물을 포함하는, 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

[화학식 18]



[식(I) 중,

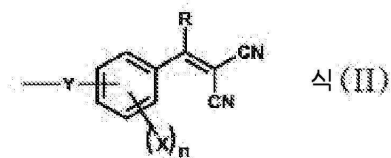
A₁-A₃은, 각각 독립적으로, 직접 결합, 치환될 수도 있는 탄소원자수 1-6의 알킬렌기이며,

B₁-B₃은, 각각 독립적으로, 직접 결합, 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고,

R₁-R₁₂는, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고,

Z₁-Z₃은, 하기 식(II)를 나타낸다:

[화학식 19]



(식(II) 중,

n개의 X는, 각각 독립적으로, 알킬기, 수산기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 할로젠원자, 시아노기 또는 니트로기를 나타내고,

R은 수소원자, 알킬기 또는 아릴렌기를 나타내고,

Y는 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고, n은 0-4의 정수를 나타낸다.)]

청구항 8

반도체장치의 제조방법으로서,

표면에 금속을 포함하는 반도체기판에 산화처리를 행하여, 기판 표면에 금속산화막을 형성하는 공정,

상기 금속산화막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,

상기 금속산화막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 및

노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정

을 포함하는, 반도체장치의 제조방법.

청구항 9

반도체장치의 제조방법으로서,

표면에 금속을 포함하는 반도체기판에 레지스트 하층막형성 조성물을 도포하고, 이어서 산소존제하에서 가열하여, 금속산화막 상에 레지스트 하층막이 존재하는 적층막을 형성하는 공정,

상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,

상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 및
노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정
을 포함하는, 반도체장치의 제조방법.

청구항 10

레지스트패턴의 정재과 저감방법으로서,
표면에 금속을 포함하는 기판 또는 반도체기판에 산화처리를 행하여, 기판 표면에 금속산화막을 형성하는 공정,
상기 금속산화막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,
상기 금속산화막과 상기 레지스트로 피복된 기판 또는 반도체기판을 노광하는 공정, 및
노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정
을 포함하는, 레지스트패턴의 정재과 저감방법.

청구항 11

레지스트패턴의 정재과 저감방법으로서,
표면에 금속을 포함하는 기판 또는 반도체기판에 레지스트 하층막형성 조성물을 도포하고, 이어서 산소존재하에
서 가열하여, 금속산화막 상에 레지스트 하층막이 존재하는 적층막을 형성하는 공정,
상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,
상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 기판 또는 반도체기판을 노광하는 공정, 및
노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정
을 포함하는, 레지스트패턴의 정재과 저감방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 레지스트패턴 형성방법, 레지스트패턴부착 기판의 제조방법, 반도체장치의 제조방법 및 레지스트패턴의 정재과 저감방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체제조에 있어서, 기판과 그 위에 형성되는 레지스트막과의 사이에 레지스트 하층막을 마련하고, 원하는 형상의 레지스트패턴을 형성하는 리소그래피 프로세스는 널리 알려져 있다. 최근에는, 이른바 배선공정(후공정)의 미세화가 진행되고, 구리 등의 금속기판을 리소그래피공정에 의해 가공하는 것이 행해지고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 레지스트패턴 및 도체패턴의 제조방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2006-154570호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

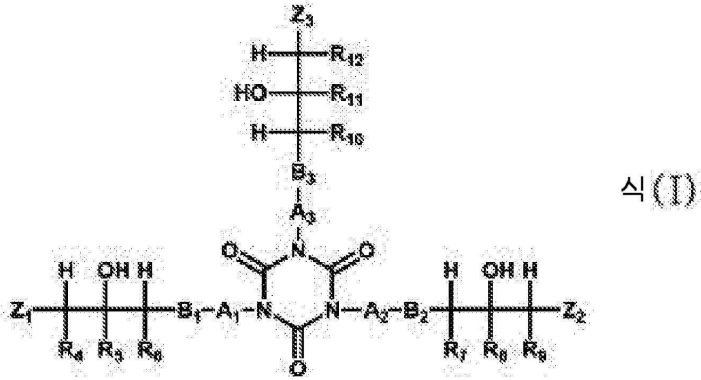
[0005] 반도체장치 제조공정에 있어서, 단차가 있는 금속기판(예를 들어 구리)기판 상에서 레지스트 하층막을 이용하는 경우, 에칭부하 저감을 위해, 막두께균일성(컨포멀성)이 높은 레지스트 하층막이 요구되고, 레지스트 하층막을

박막화함으로써 막두께균일성(컨포멀성)은 개선되지만, 기관으로부터의 반사를 충분히 억제할 수 없고, 상층의 레지스트패턴에 정재파가 발생한다는 문제가 있었다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명은 이하를 포함한다.
- [0007] [1]
- [0008] 레지스트패턴부착 기관의 제조방법으로서,
- [0009] 표면에 금속을 포함하는 기관에 산화처리를 행하여, 기관 표면에 금속산화막(또는 상기 금속의 산화물의 막)을 형성하는 공정,
- [0010] 상기 금속산화막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0011] 상기 금속산화막과 상기 레지스트로 피복된 기관, 바람직하게는 반도체기관을 노광하는 공정, 및
- [0012] 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정
- [0013] 을 포함하는, 레지스트패턴부착 기관의 제조방법.
- [0014] [2]
- [0015] 레지스트패턴부착 기관의 제조방법으로서,
- [0016] 표면에 금속을 포함하는 기관에 레지스트 하층막형성 조성물을 도포하고, 이어서 산소존재하에서 가열하여, 금속산화막 상에 레지스트 하층막이 존재하는 적층막(또는 상기 기관 상에 상기 금속의 산화물의 막과, 그 위에 레지스트 하층막을 갖는 적층체)을 형성하는 공정,
- [0017] 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0018] 상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 기관, 바람직하게는 반도체기관을 노광하는 공정, 및
- [0019] 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정
- [0020] 을 포함하는, 레지스트패턴부착 기관의 제조방법.
- [0021] [3]
- [0022] 레지스트패턴의 정재파가 저감된, [1] 또는 [2]에 기재된 레지스트패턴부착 기관의 제조방법.
- [0023] [4]
- [0024] 상기 산화처리가, 산소존재하에서의 가열처리, 산소플라즈마처리, 오존처리, 과산화수소처리 및 산화제함유 알칼리성 약액처리로부터 선택되는, [1]에 기재된 레지스트패턴부착 기관의 제조방법.
- [0025] [5]
- [0026] 상기 금속이, 구리를 포함하는, [1] 또는 [2]에 기재된 레지스트패턴부착 기관의 제조방법.
- [0027] [6]
- [0028] 상기 레지스트 하층막이, 복소환 화합물을 포함하는, [2]에 기재된 레지스트패턴부착 기관의 제조방법.
- [0029] [7]
- [0030] 상기 레지스트 하층막이, 하기 식(I)로 표시되는 화합물을 포함하는, [2]~[6] 중 어느 하나에 기재된 레지스트패턴부착 기관의 제조방법.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] [식(I) 중,

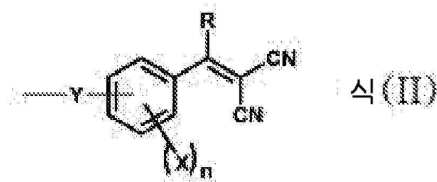
[0034] A₁~A₃은, 각각 독립적으로, 직접 결합, 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~6의 알킬렌기이며,

[0035] B₁~B₃은, 각각 독립적으로, 직접 결합, 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고,

[0036] R₁~R₁₂는, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고,

[0037] Z₁~Z₃은, 하기 식(II)를 나타낸다:

[0038] [화학식 2]



[0039]

[0040] (식(II) 중,

[0041] n개의 X는, 각각 독립적으로, 알킬기, 수산기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 할로젠원자, 시아노기 또는 니트로기를 나타내고,

[0042] R은 수소원자, 알킬기 또는 아릴렌기를 나타내고,

[0043] Y는 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고,

[0044] n은 0~4의 정수를 나타낸다.)]

[0045] [8]

[0046] 반도체장치의 제조방법으로서,

[0047] 표면에 금속을 포함하는 반도체기판에 산화처리를 행하여, 기판 표면에 금속산화막(또는 상기 금속의 산화물의 막)을 형성하는 공정,

[0048] 상기 금속산화막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,

[0049] 상기 금속산화막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 및

[0050] 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정

[0051] 을 포함하는, 반도체장치의 제조방법.

[0052] [9] 반도체장치의 제조방법으로서,

[0053] 표면에 금속을 포함하는 반도체기판에 레지스트 하층막형성 조성물을 도포하고, 이어서 산소존재하에서 가열하여, 금속산화막 상에 레지스트 하층막이 존재하는 적층막(또는 상기 기판 상에 상기 금속의 산화물의 막과, 그

위에 레지스트 하층막을 갖는 적층체)을 형성하는 공정,

[0054] 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,

[0055] 상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 및

[0056] 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정

[0057] 을 포함하는, 반도체장치의 제조방법.

[0058] [10]

[0059] 레지스트패턴의 정재파 저감방법으로서,

[0060] 표면에 금속을 포함하는 기판, 바람직하게는 반도체기판에 산화처리를 행하여, 기판 표면에 금속산화막(또는 상기 금속의 산화물의 막)을 형성하는 공정,

[0061] 상기 금속산화막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,

[0062] 상기 금속산화막과 상기 레지스트로 피복된 기판, 바람직하게는 반도체기판을 노광하는 공정, 및

[0063] 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정

[0064] 을 포함하는, 레지스트패턴의 정재파 저감방법.

[0065] [11]

[0066] 레지스트패턴의 정재파 저감방법으로서,

[0067] 표면에 금속을 포함하는 기판, 바람직하게는 반도체기판에 레지스트 하층막형성 조성물을 도포하고, 이어서 산소존재하에서 가열하여, 금속산화막 상에 레지스트 하층막이 존재하는 적층막(또는 상기 기판 상에 상기 금속의 산화물의 막과, 그 위에 레지스트 하층막을 갖는 적층체)을 형성하는 공정,

[0068] 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,

[0069] 상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 기판, 바람직하게는 반도체기판을 노광하는 공정, 및

[0070] 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정

[0071] 을 포함하는, 레지스트패턴의 정재파 저감방법.

발명의 효과

[0072] 금속산화막(예를 들어 산화구리막)은, 예를 들어 i선(365nm)에 대하여, 높은 n/k(굴절률/흡광계수)값을 나타낸다. 이에 반도체장치 제조에 있어서의 리소그래피공정에 있어서, 미리 반도체기판 표면에 금속산화막(예를 들어 산화구리)을 형성하는 것이나, 혹은 금속산화막(예를 들어 산화구리)과 레지스트 하층막의 적층구조로 함으로써, 기판으로부터의 노광반사율을 저감함으로써, 레지스트패턴의 정재파(반사에 의한 문제)를 저감하고, 기판(예를 들어, 구리기판) 상에 양호한 직사각형상의 레지스트패턴을 얻는 것이 가능해졌다. 이 제조방법을 적용함으로써, 양호한 형상을 갖는 레지스트패턴부착 기판, 이 레지스트패턴을 이용하여 제조한 반도체장치를 제조할 수 있다. 또한, 반도체장치의 리소그래피공정에 있어서, 레지스트패턴의 문제(정재파)를 저감하는 방법도 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0073] <레지스트패턴부착 기판의 제조방법>

[0074] 본 발명의 레지스트패턴부착 기판의 제조방법은,

[0075] 표면에 금속을 포함하는 기판에 산화처리를 행하여, 기판 표면에 금속산화막을 형성하는 공정,

[0076] 상기 금속산화막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,

[0077] 상기 금속산화막과 상기 레지스트로 피복된 기판, 바람직하게는 반도체기판을 노광하는 공정, 및

[0078] 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정

- [0079] 을 포함하는, 레지스트패턴부착 기관의 제조방법이다.
- [0080] 본 발명의 레지스트패턴부착 기관의 제조방법은,
- [0081] 표면에 금속을 포함하는 기관에 레지스트 하층막형성 조성물을 도포하고, 이어서 산소존재하에서 가열하여, 금속산화막 상에 레지스트 하층막이 존재하는 적층막을 형성하는 공정,
- [0082] 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0083] 상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 기관, 바람직하게는 반도체기관을 노광하는 공정, 및
- [0084] 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정
- [0085] 을 포함할 수 있다.
- [0086] 상기 레지스트패턴의 정재파가 저감되어 있을 수 있다. 정재파(물결침, 스탠딩 웨이브)가 저감되어 있다는 것은, 기관 표면에 금속산화막이 형성되어 있지 않은 경우와 비교하여, 명백히, 본 발명의 방법으로 제조된 레지스트패턴의 정재파가 감소하고 있는 것으로 판단할 수 있다.
- [0087] 상기 정재파가 저감되기 위해서는, 예를 들어 일본특허공표 2000-506288호 공보에 기재된, 하기의 식으로 표시되는, 정재파를 정량화하는 지표인 「정재비S」를 작게 할 필요가 있다. 예를 들어, 본 발명의 레지스트패턴을 형성하기 위한 레지스트막, 경우에 따라 레지스트 하층막, 금속산화막, 기관 등의 적층막의 반사율 계산결과가 20% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 바람직하게는 10% 이하, 바람직하게는 7% 이하, 바람직하게는 6% 이하인 것이 필요하다.
- [0088] [수학식 1]
- [0089]
$$S = 4\sqrt{R_t R_b} \exp(-\alpha D / \cos \theta_r)$$
- [0090] 여기서, S는 정재비이며, R_t 는 레지스트와 공기의 계면반사율, R_b 는 레지스트와 하지기판의 계면반사율, α 는 노광광원파장에 대한 레지스트의 흡수계수, D는 레지스트막두께이며, 노광광의 입사각 θ_i 과 굴절각 θ_r 은 $\sin \theta_i / \sin \theta_r = n_{air} / n_{resist}$ 의 관계에 있다(n_{air} , n_{resist} 는 각각 공기와 레지스트의 굴절률이다)(문헌; T. Brunner, Proc. SPIE1466, 297 (1991)).
- [0091] <금속>
- [0092] 본 발명에서 말하는 금속은, 반도체장치 제조에 있어서, 배선재료 등으로서 이용되는 금속이면 특별히 제한은 없다. 구체적으로는 철, 구리, 주석 및 알루미늄을 들 수 있는데, 특히 구리 및 알루미늄이 바람직하고, 구리가 특히 바람직하다.
- [0093] <산화처리>
- [0094] 본 발명에서 말하는 산화처리는, 상기 금속기관 상에 일정막두께의 산화금속을 형성하는 방법이면 제한은 없는데, 산소존재하에서의 가열처리, 산소플라즈마처리, 오존처리, 과산화수소처리 및 산화제함유 알칼리성 약액처리로부터 선택될 수 있다.
- [0095] <막두께, n/k (굴절률/흡광계수)>
- [0096] (막두께)
- [0097] 본 발명에서 말하는 산화금속막의 막두께는, 노광과장에 대한 n/k (굴절률/흡광계수)값에 의해, 예를 들어 일본 특허공표 2000-506288호 공보 등에 기재되어 있는 공지의 반사율 시뮬레이션 등에 의해, 적절한 막두께로 조정될 수 있는데, 예를 들어 1~100nm이다. 따라서, 본 발명에 있어서 호적한 레지스트 하층막/금속산화막의 막두께범위는, (5~300nm)/(1~100nm)이다.
- [0098] (n/k (굴절률/흡광계수))
- [0099] 본 발명에서 이용되는, 금속산화막과, 레지스트 하층막의 n/k 의 값은, 예를 들어 노광과장이 365nm에 있어서 이하의 범위인 값이다.
- [0100] 금속산화막; $n=1.0\sim 4.0$, $k=0.1\sim 2.0$

[0101] 레지스트 하층막; $n=1.5\sim 2.0$, $k=0.1\sim 0.6$

[0102] <레지스트 하층막>

[0103] 본 발명에서 말하는 레지스트 하층막은, 반도체장치 제조의 리소그래피공정에 있어서, 레지스트 하에 배치되는 막이며, 본원의 효과를 나타내는 레지스트 하층막이면, 제한은 없는데, 공지의 유기 화합물을 포함하고 있을 수 있고, 공지의 복소환 화합물을 포함할 수 있다.

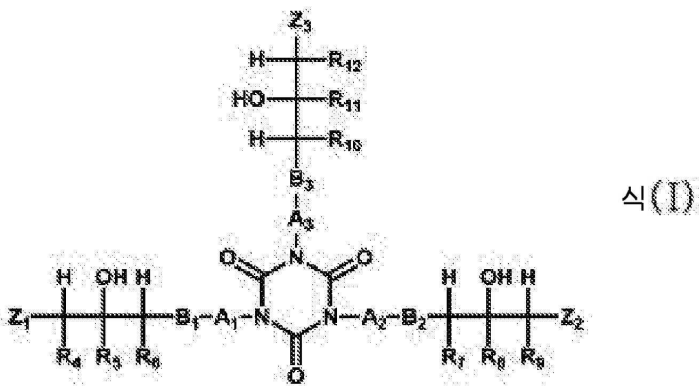
[0104] 또한, 공지의 유기 폴리머 또는 무기 폴리머를 포함할 수 있다.

[0105] 본 발명에 기재된 레지스트 하층막은, 공지의 레지스트 하층막형성 조성물을 기관에 도포, 소성함으로써 제조할 수 있다.

[0106] 예를 들어, W02020/255984에 기재된 디시아노스티릴기를 갖는 복소환 화합물을 포함하는 레지스트 하층막일 수 있다.

[0107] 예를 들어, 하기 식(I)로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0108] [화학식 3]



[0109]

[0110] [식(I) 중,

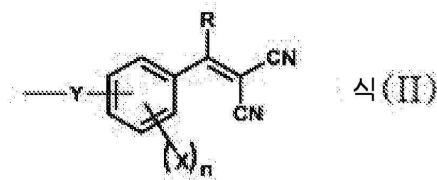
[0111] $A_1\sim A_3$ 은, 각각 독립적으로, 직접 결합, 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~6의 알킬렌기이며,

[0112] $B_1\sim B_3$ 은, 각각 독립적으로, 직접 결합, 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고,

[0113] $R_1\sim R_{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고,

[0114] $Z_1\sim Z_3$ 은, 식(II)를 나타낸다.

[0115] [화학식 4]



[0116] (식(II) 중,

[0117] n 개의 X 는, 각각 독립적으로, 알킬기, 수산기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 할로겐원자, 시아노기 또는 니트로기를 나타내고,

[0119] R 은 수소원자, 알킬기 또는 아릴렌기를 나타내고,

[0120] Y 는 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고,

[0121] n 은 0~4의 정수를 나타낸다.)]

[0122] 상기 알킬기로는, 치환기를 가질 수도, 갖지 않을 수도 있는 직쇄 또는 분지를 갖는 알킬기를 들 수 있고, 예를

들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, 이소노닐기, p-tert-부틸시클로헥실기, n-데실기, n-도데실노닐기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기 및 에이코실기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 탄소원자수 1~20의 알킬기, 보다 바람직하게는 탄소원자수 1~12의 알킬기, 더욱 바람직하게는 탄소원자수 1~8의 알킬기, 가장 바람직하게는 탄소원자수 1~4의 알킬기이다.

[0123] 상기 알콕시기로는, 상기 알킬기에 산소원자가 결합한 기를 들 수 있다. 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등이다.

[0124] 상기 알콕시카르보닐기로는, 상기 알킬기에 산소원자 및 카르보닐기가 결합한 기를 들 수 있다. 예를 들어, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, 부톡시카르보닐기 등이다.

[0125] 상기 알킬렌기로는, 상기 알킬기로부터 추가로 수소원자를 제거한 2개의 기를 들 수 있다. 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기, 1,2-프로필렌기 등이다.

[0126] 상기 아릴렌기로는, 페닐렌기, o-메틸페닐렌기, m-메틸페닐렌기, p-메틸페닐렌기, α-나프틸렌기, β-나프틸렌기, o-비페닐틸렌기, m-비페닐틸렌기, p-비페닐틸렌기, 1-안트릴렌기, 2-안트릴렌기, 9-안트릴렌기, 1-페난트릴렌기, 2-페난트릴렌기, 3-페난트릴렌기, 4-페난트릴렌기 및 9-페난트릴렌기를 들 수 있다. 바람직하게는 탄소원자수 6~14의 아릴렌기, 보다 바람직하게는 탄소원자수 6~10의 아릴렌기이다.

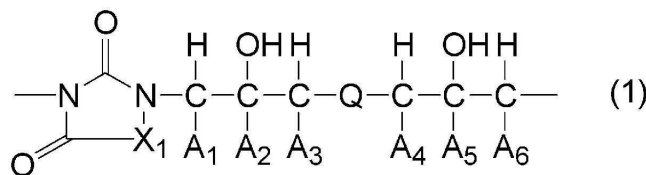
[0127] 할로젠원자란, 통상, 불소, 염소, 브롬, 요오드의 각 원자를 말한다.

[0128] 본 발명에서 말하는 에스테르결합은, -COO- 및 -OCO-를 포함한다.

[0129] W02020/255984의 전체개시가, 본원의 참조로서 인용된다.

[0130] 본 발명에서 말하는 레지스트 하층막은, W02013/018802에 기재된, 하기 식(1):

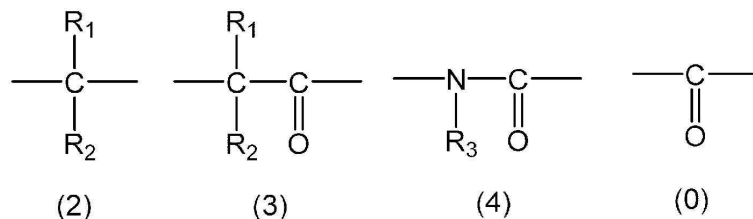
[0131] [화학식 5]



[0132]

[0133] [식 중, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, 및 A₆은, 각각, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, X₁은 식(2), 식(3), 식(4), 또는 식(0):

[0134] [화학식 6]

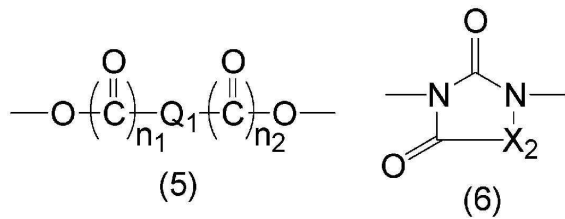


[0135]

[0136] (식 중 R₁ 및 R₂는 각각, 수소원자, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 3 내지 6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 그리고, 상기 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 3 내지 6의 알케닐기, 벤질기 및 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 하이드록시기, 카르복실기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있을 수도 있고, 또한, R₁과 R₂는 서로 결합하여 탄소원자수 3 내지 6의 환을 형성하고 있을 수도 있고, R₃은 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 3 내지 6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 그리고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 하이드록시기, 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선

택되는 기로 치환되어 있을 수도 있다)을 나타내고, Q는 식(5) 또는 식(6):

[0137] [화학식 7]



[0138] (식 중 Q₁은 탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 안트라렌기를 나타내고, 그리고, 상기 알킬렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 및 안트라렌기는, 각각, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 7의 카르보닐옥시알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기, 페닐기, 니트로기, 시아노기, 하이드록시기, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기, 디설파이드기를 갖는 기, 카르복실기 또는 그들의 조합으로 이루어지는 기로 치환되어 있을 수도 있고, n₁ 및 n₂는 각각 0 또는 1의 수를 나타내고, X₂는 식(2), 식(3), 또는 식(0)을 나타낸다)을 나타낸다] 로 표시되는 반복단위구조를 갖는 폴리머를 포함할 수 있다.

[0140] 본 발명에서 말하는 레지스트 하층막은, W02020/255985에 기재된, 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)을 포함하고,

[0141] 용제를 포함하고,

[0142] 멜라민, 요소, 벤조구아나민, 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화 아미노플라스틱 가교제를 포함하지 않고,

[0143] 프로톤산 경화촉매를 포함하지 않는,

[0144] 레지스트 하층막형성 조성물로부터 유도될 수 있다.

[0145] 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물은, 일본특허공보 H11-511194호 공보에 기재된,

[0146] 1. a. 미리 선택된 페놀- 혹은 카르본산-관능성 염료와, 2.0보다 크고 10 미만인 에폭시관능가를 갖는 폴리(에폭사이드) 수지와와 염료-그래프트화 하이드록실-관능성 올리고머 반응생성물; 이 생성물은 기저층의 ARC도포에 유효한 광-흡수특성을 가진다;

[0147] b. 멜라민, 요소, 벤조구아나민 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화 아미노플라스틱 가교제;

[0148] c. 프로톤산 경화촉매; 및

[0149] d. 저 내지 중비점 알코올을 포함하는 용매계; 이 용매계 중, 알코올은 총용매함량의 적어도 이십(20)중량%를 차지하고 및 알코올의 몰비는 아미노플라스틱의 당량메틸올단위에 대하여 적어도 4대1(4:1)이다;

[0150] 로 이루어지고, 그리고

[0151] e. 폴리(에폭사이드)분자로부터 유도된 에테르 혹은 에스테르결합

[0152] 을 갖는, 개량된 ARC조성물로서;

[0153] 이 개량된 ARC는, ARC의 열경화작용에 의해 레지스트/ARC성분의 상호혼합을 없애고, 표적 노광 및 ARC층두께에 있어서 개선된 광학농도를 제공하고, 그리고 고용해도차를 나타내는 고분자량 열가소성 ARC바인더의 필요성을 없애는, 상기 개량된 ARC조성물로부터 유도될 수 있다.

[0154] 본 발명에서 말하는 레지스트 하층막은, 일본특허공개 2009-37245호 공보에 기재된, 마이크로리소그래픽공정에 있어서 사용되는 반사방지 코팅조성물에 있어서, 상기 조성물이 용매계에 분산 또는 용해된 폴리머, 가교제, 광감쇠용 화합물 및 강산을 함유하고,

[0155] 상기 폴리머가, 아크릴 폴리머, 폴리에스테르, 에폭시노볼락, 다당, 폴리에테르, 폴리이미드, 및 그들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

[0156] 상기 가교제가, 아미노 수지 및 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

[0157] 상기 광감쇠용 화합물이, 페놀 화합물, 카르본산, 인산, 시아노 화합물, 벤젠, 나프탈렌 및 안트라센으로 이루어

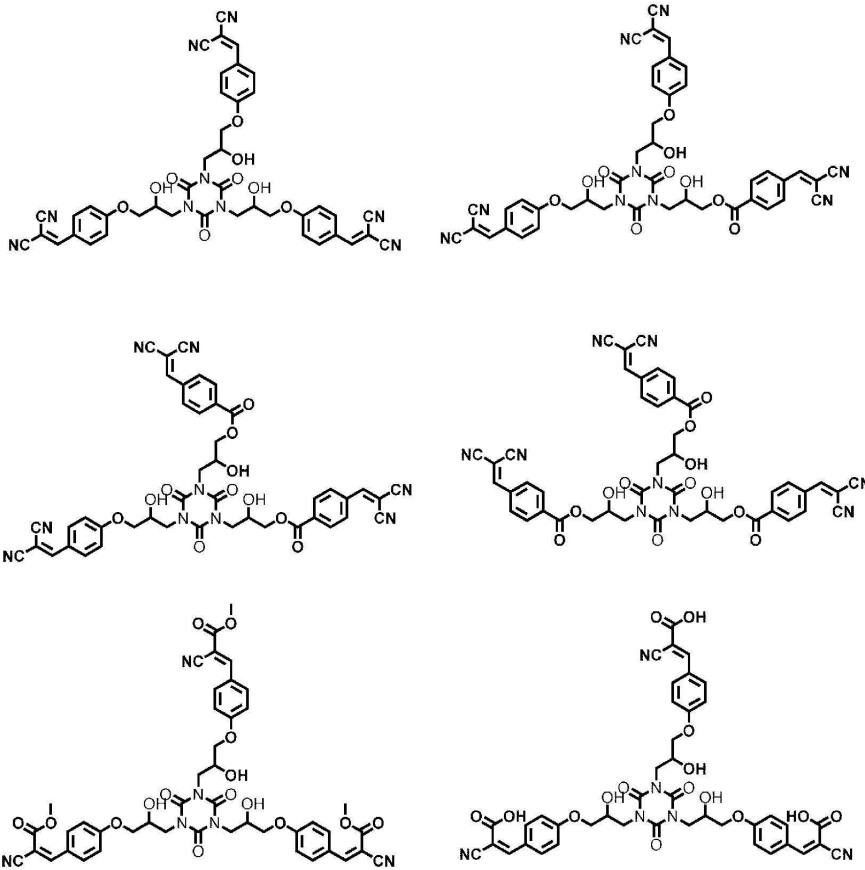
어지는 군으로부터 선택되고,

[0158] 상기 강산을 상기 조성물의 총질량을 100질량%로 한 경우에 1.0질량% 미만 함유하고, 상기 강산이 p-톨루엔설폰산, 황산, 염산, 브롬화수소산, 질산, 트리플루오로아세트산 및 과염소산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 반사방지 코팅조성물로부터 유도될 수 있다.

[0159] W02013/018802, W02020/255985, 일본특허공표 H11-511194호 및 일본특허공개 2009-37245호 공보의 전체개시가, 본원의 참조로서 인용된다.

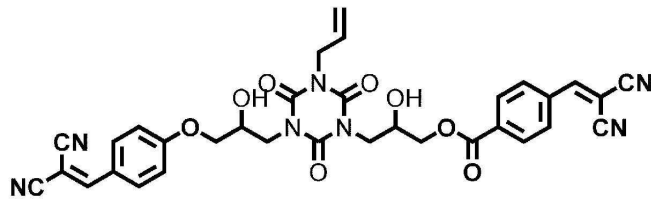
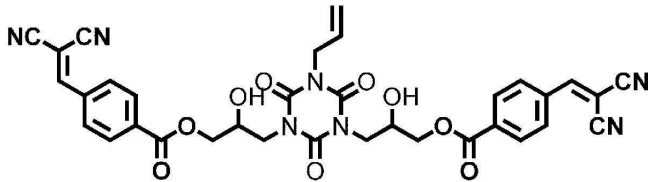
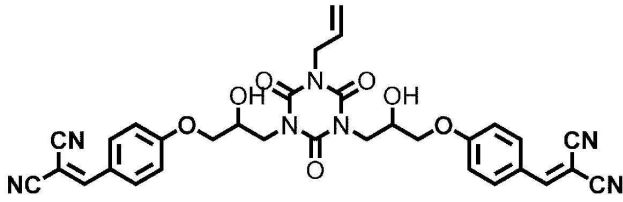
[0160] 또한, 이하의 식으로 표시되는 화합물을 포함하는 레지스트 하층막일 수 있다.

[0161] [화학식 8]



[0162]

[0163] [화학식 9]



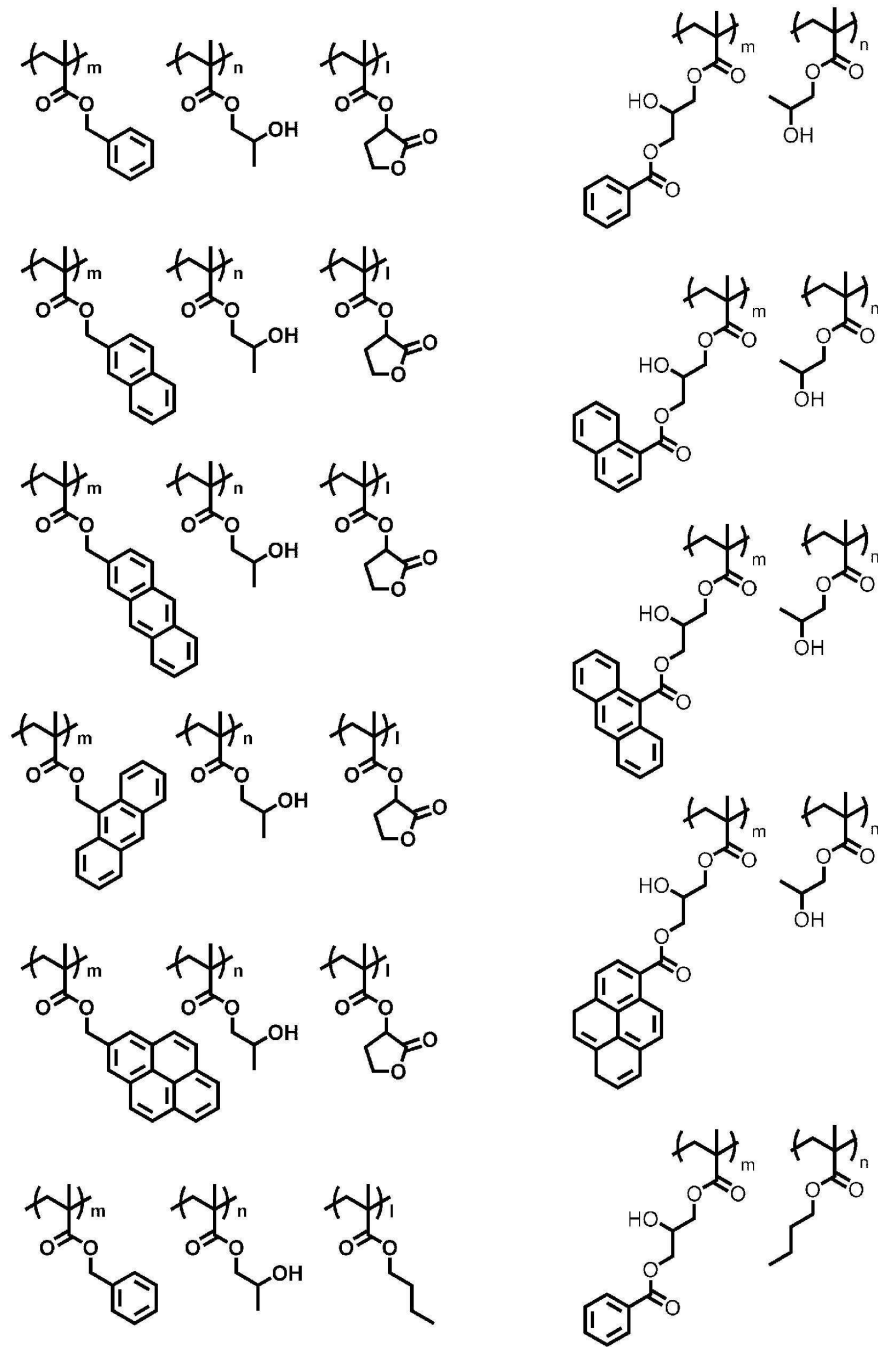
[0164]

[0165] 이하의 식으로 표시되는 단위구조를 포함하는 중합체를 포함하는 레지스트 하층막일 수 있다.

[0166] (식 중, m, n 및 l은 반복단위수, 또는 공중합 몰비율을 나타낸다)

[0167]

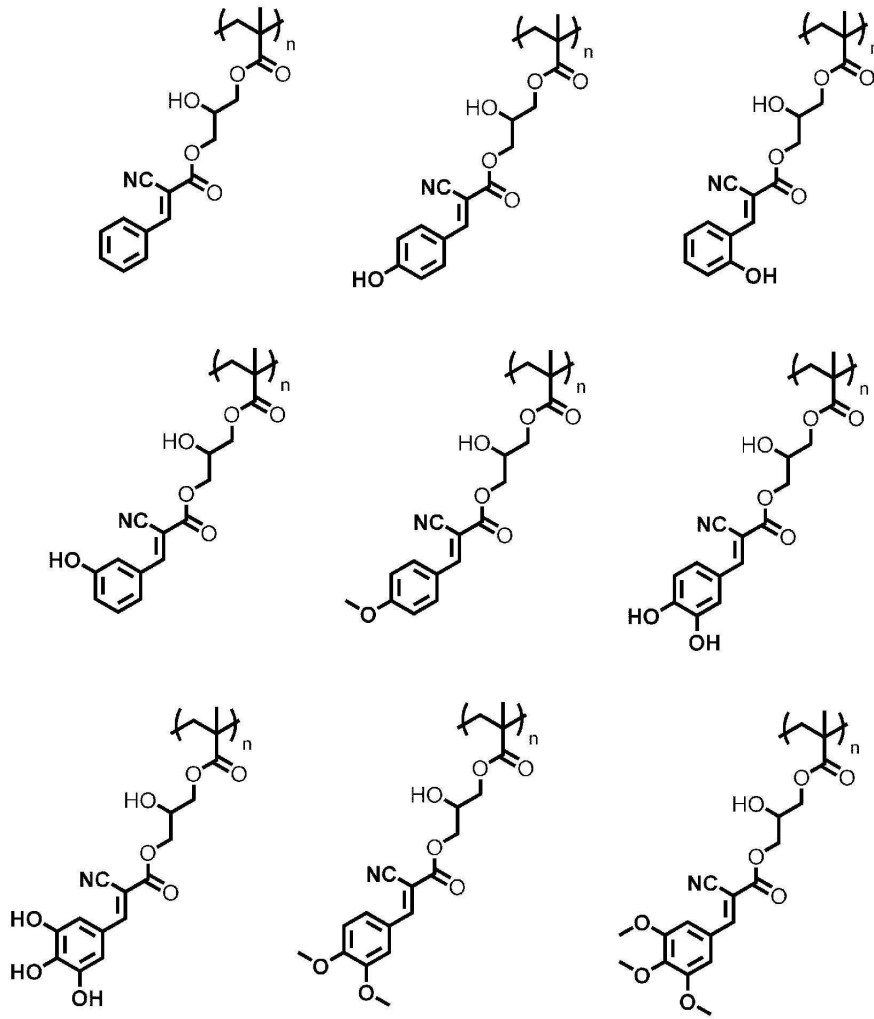
[화학식 10]



[0168]

[0169]

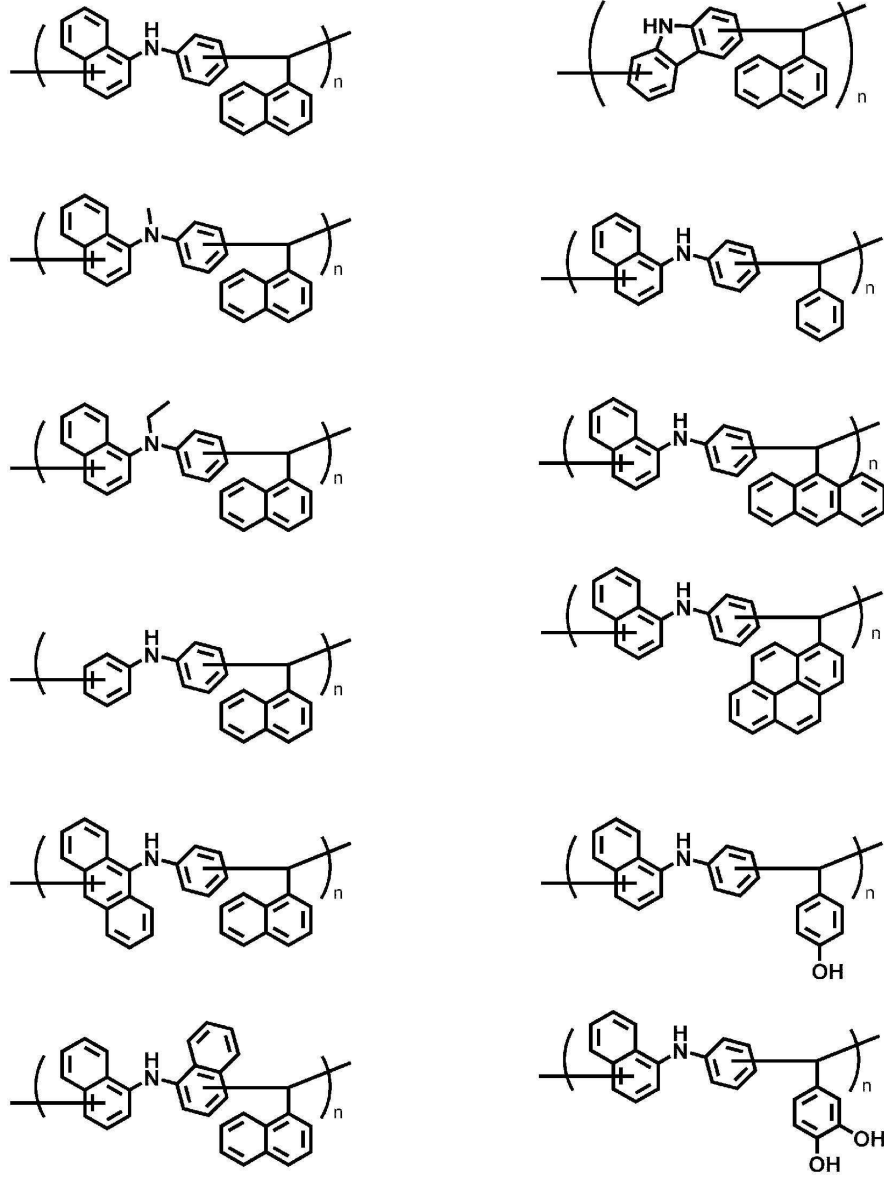
[화학식 11]



[0170]

[0171]

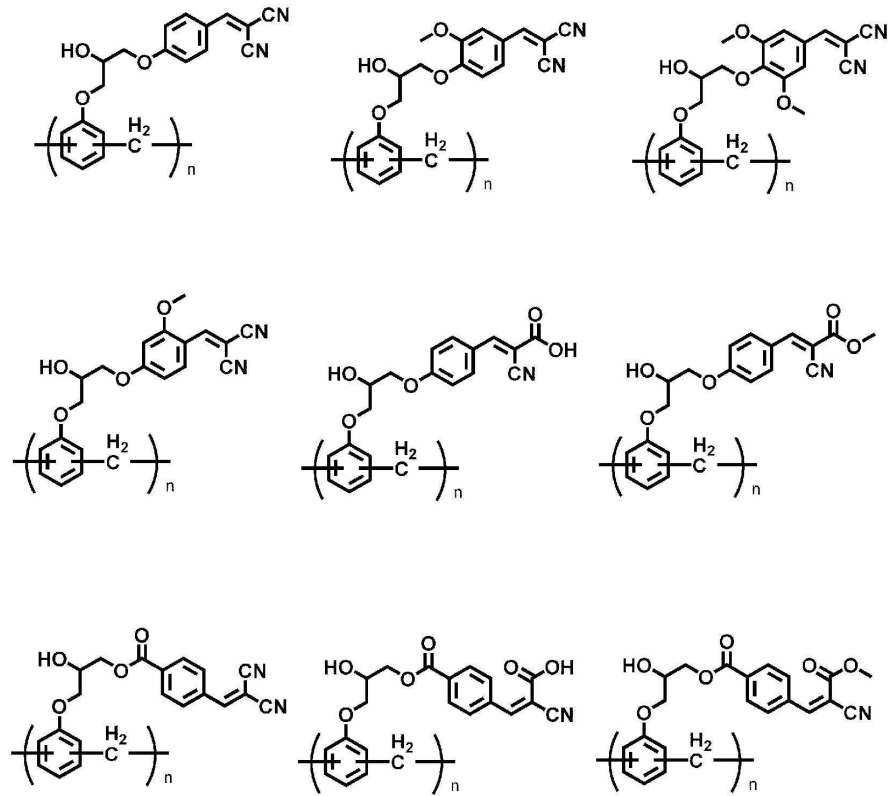
[화학식 12]



[0172]

[0173]

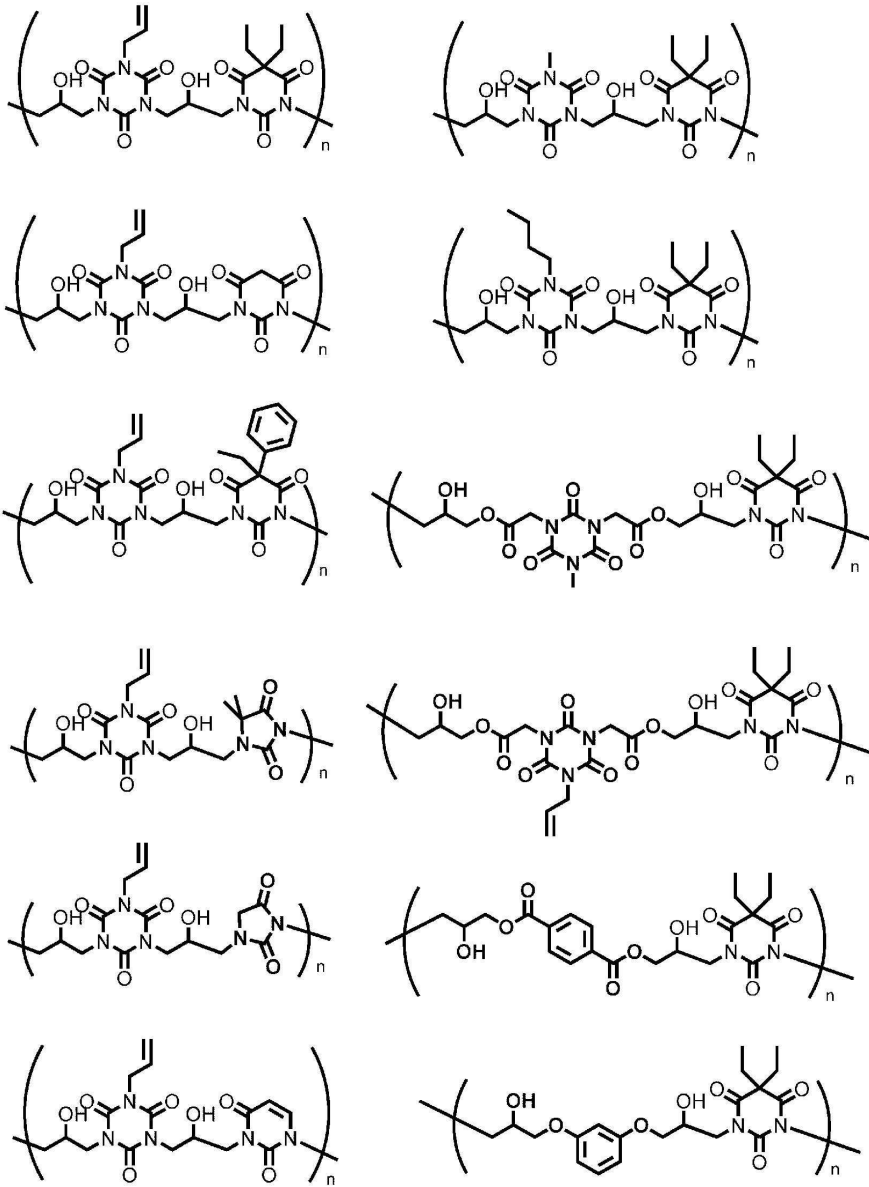
[화학식 13]



[0174]

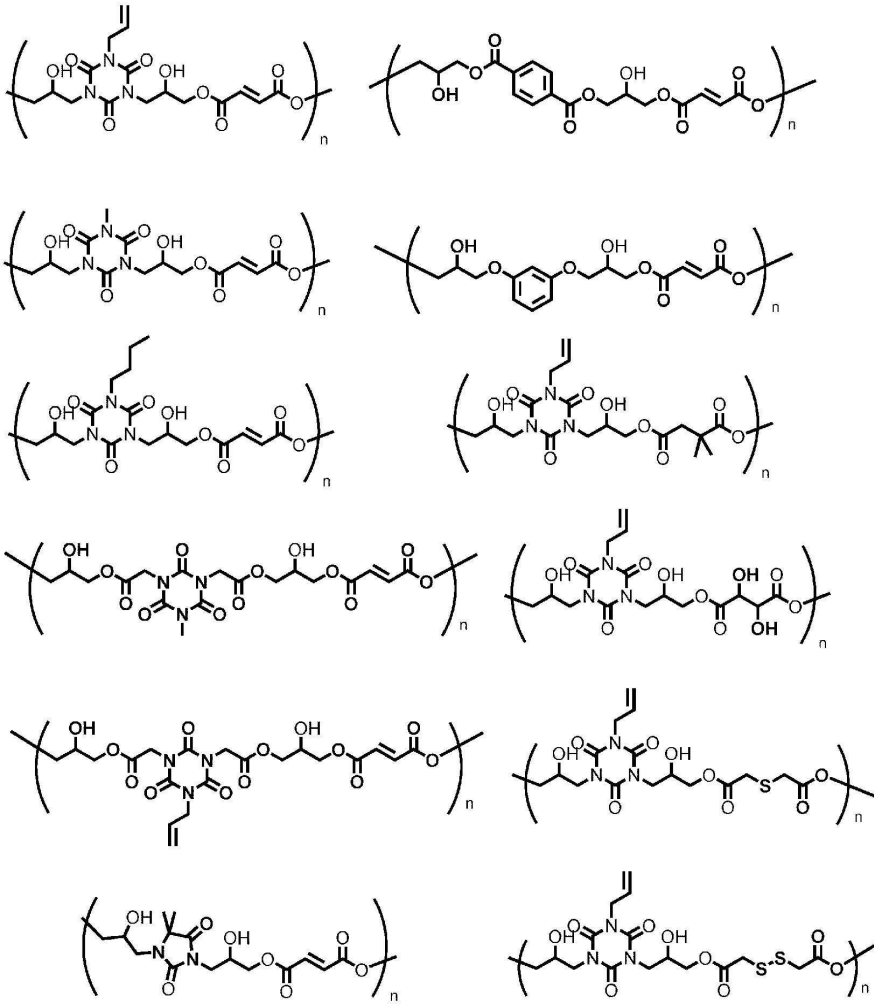
[0175]

[화학식 14]



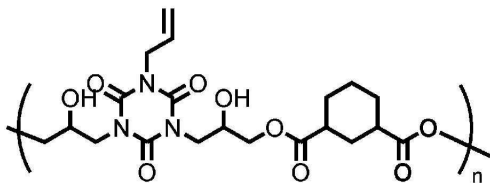
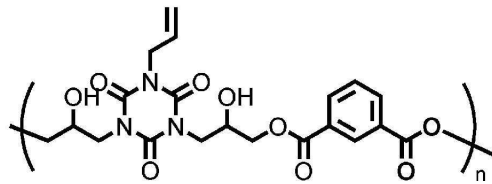
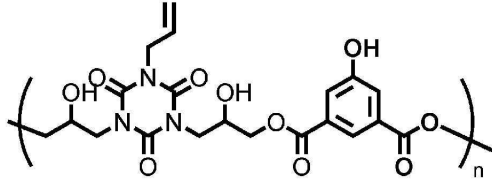
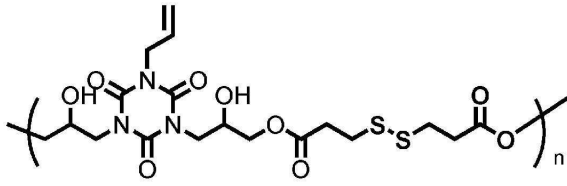
[0176]

[0177] [화학식 15]



[0178]

[0179] [화학식 16]



[0180]

[0181] <반도체장치의 제조방법, 레지스트 하층막, 레지스트패턴 형성방법>

[0182]

본 발명의 반도체장치의 제조방법은,

[0183]

표면에 금속을 포함하는 기판에 산화처리를 행하여, 기판 표면에 금속산화막을 형성하는 공정,

[0184]

상기 금속산화막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,

[0185]

상기 금속산화막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 및

[0186]

노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정

[0187]

을 포함한다.

[0188]

본 발명의 반도체장치의 제조방법은,

[0189]

표면에 금속을 포함하는 기판에 레지스트 하층막형성 조성물을 도포하고, 이어서 산소존재하에서 가열하여, 금속산화막 상에 레지스트 하층막이 존재하는 적층막을 형성하는 공정,

[0190]

상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,

[0191]

상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 및

[0192]

노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정

[0193]

을 포함할 수 있다.

[0194]

[기판]

[0195]

본 발명에 있어서, 반도체장치의 제조에 사용되는 기판(반도체기판)에는, 예를 들어, 실리콘웨이퍼기판, 실리콘/이산화실리콘피복기판, 실리콘나이트라이드기판, 유리기판, ITO기판, 폴리이미드기판, 및 저유전율재료(low-k재료) 피복기판 등이 포함된다.

[0196]

한편, 최근에는, 반도체제조공정의 3차원 실장분야에 있어서, 반도체칩간의 배선길이 단축화에 따른

고속응답성, 전력절약화를 목적으로 FOWLP프로세스가 적용되기 시작하고 있다. 반도체칩간의 배선을 작성하는 RDL(재배선)공정에서는, 배선부재로서 구리(Cu)가 사용되고, 구리배선이 미세화됨에 따라, 반사방지막(레지스트 하층막형성 조성물)을 적용할 필요가 있다.

[0197] [레지스트 하층막 및 반도체장치의 제조방법]

[0198] 이하, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 및 반도체장치의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0199] 상기한 반도체장치의 제조에 사용되는 기관(예를 들어, 표면에 구리를 포함하는 기관)의 위에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해, 본 발명에서 말하는 공지의 레지스트 하층막형성 조성물이 도포되고, 그 후, 소성함으로써 레지스트 하층막이 형성된다.

[0200] 본 발명에서 말하는 레지스트 하층막은, 통상, 반사방지를 위한 굴절률 조정, 흡광 및 레지스트가 포함하는 재료와의 밀착성을 얻기 위한 화합물이나 중합체, 산발생제, 가교제, 용제를 포함한다. 소성하는 조건으로는, 소성온도 80℃~400℃, 소성시간 0.3~60분간 중에서 적당히, 선택된다. 바람직하게는, 소성온도 150℃~350℃, 소성시간 0.5~2분간이다. 여기서, 형성되는 하층막의 막두께로는, 예를 들어, 1~1000nm이며, 또는 2~500nm이며, 또는 3~400nm이며, 또는 5~300nm, 또는 5~200nm, 또는 5~100nm, 또는 5~80nm, 또는 5~50nm, 또는 5~30nm, 또는 5~20nm이다.

[0201] 또한, 본 발명에 따른 유기레지스트 하층막 상에 무기레지스트 하층막(하드마스크)을 형성할 수도 있다. 예를 들어, W02009/104552A1에 기재된 실리콘함유 레지스트 하층막(무기레지스트 하층막) 형성 조성물을 스피너코트로 형성하는 방법 외에, Si계의 무기재료막을 CVD법 등으로 형성할 수 있다.

[0202] 이어서 그 레지스트 하층막의 위에 레지스트막, 예를 들어 포토레지스트의 층이 형성된다. 포토레지스트의 층의 형성은, 레지스트 하층막형성 조성물로 이루어지는 도포막으로부터 용제를 제거하는 주지의 방법, 즉, 포토레지스트 조성물 용액의 하층막 상에의 도포 및 소성에 의해 행할 수 있다. 포토레지스트의 막두께로는 예를 들어 50~10,000nm이며, 또는 100~4,000nm이다.

[0203] 레지스트 하층막의 위에 형성되는 포토레지스트로는 노광에 사용되는 광으로 감광하는 것이면 특별히 한정은 없다. 네가티브형 포토레지스트 및 포지티브형 포토레지스트의 어느 것이나 사용할 수 있다. 노블락 수지와 1,2-나프토퀴논디아지드설폰산에스테르로 이루어지는 포지티브형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 알칼리용해 속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학중폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 알칼리가용성 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학중폭형 포토레지스트, 및 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산발생제로 이루어지는 화학중폭형 포토레지스트 등이 있다. 예를 들어, 시플레사제 상품명 APEX-E, 스미토모화학공업주식회사제 상품명 PAR710, 및 신에쓰화학공업주식회사제 상품명 SEPR430 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어, Proc.SPIE, Vol.3999, 330-334(2000), Proc.SPIE, Vol.3999, 357-364(2000)나 Proc.SPIE, Vol.3999, 365-374(2000)에 기재되어 있는 바와 같은, 함불소원자 폴리머계 포토레지스트를 들 수 있다.

[0204] 다음에, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성한다. 우선, 소정의 마스크를 통하여 노광이 행해진다. 노광에는, 근자외선, 원자외선, 또는 극단자외선(예를 들어, EUV(파장 13.5nm)) 등이 이용된다. 구체적으로는, i선(파장 365nm), KrF엑시머레이저(파장 248nm), ArF엑시머레이저(파장 193nm) 및 F₂엑시머레이저(파장 157nm) 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, i선(파장 365nm)이 바람직하다. 노광 후, 필요에 따라 노광 후 가열(post exposure bake)을 행할 수도 있다. 노광 후 가열은, 가열온도 70℃~150℃, 가열시간 0.3~10분간으로부터 적당히, 선택된 조건으로 행해진다.

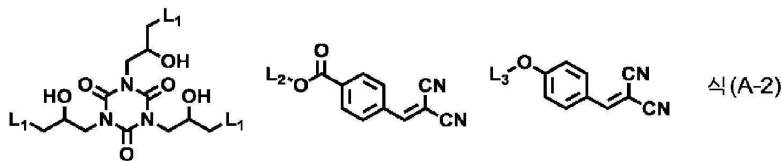
[0205] 또한, 본 발명에서는 레지스트로서 포토레지스트 대신에 전자선 리소그래피용 레지스트를 이용할 수 있다. 전자선 레지스트로는 네가티브형, 포지티브형 어느 것이나 사용할 수 있다. 산발생제와 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더로 이루어지는 화학중폭형 레지스트, 알칼리가용성 바인더와 산발생제와 산에 의해 분해되어 레지스트의 알칼리용해속도를 변화시키는 저분자 화합물로 이루어지는 화학중폭형 레지스트, 산발생제와 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해되어 레지스트의 알칼리용해속도를 변화시키는 저분자 화합물로 이루어지는 화학중폭형 레지스트, 전자선에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더로 이루어지는 비화학중폭형 레지스트, 전자선에 의해 절단되고 알칼리용해속도를 변화시키는 부위를 갖는 바인더로 이루어지는 비화학중폭형 레지스트 등이 있다. 이들 전자선 레지스트를 이용한 경우도 조사원을 전자선으로 하여 포토레지스트를 이용한 경우와 마찬가지로 레지

스트패턴을 형성할 수 있다.

- [0206] 이어서, 현상액에 의해 현상이 행해진다. 이에 따라, 예를 들어 포지티브형 포토레지스트가 사용된 경우는, 노광된 부분의 포토레지스트가 제거되고, 포토레지스트의 패턴이 형성된다.
- [0207] 현상액으로는, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 알칼리금속 수산화물의 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 콜린 등의 수산화4급암모늄의 수용액, 에탄올아민, 프로필아민, 에틸렌디아민 등의 아민수용액 등의 알칼리성 수용액을 예로서 들 수 있다. 나아가, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 현상의 조건으로는, 온도 5~50℃, 시간 10~600초로부터 적당히 선택된다.
- [0208] 본 발명에서는 기관 상에 유기하층막(하층)을 성막한 후, 그 위에 무기하층막(중간층)을 성막하고, 추가로 그 위에 포토레지스트(상층)를 피복할 수 있다. 이에 따라 포토레지스트의 패턴폭이 좁아지고, 패턴무너짐을 방지하기 위해 포토레지스트를 얇게 피복한 경우에도, 적절한 에칭가스를 선택함으로써 기관의 가공이 가능해진다. 예를 들어, 포토레지스트에 대하여 충분히 빠른 에칭속도가 되는 불소계 가스를 에칭가스로 하여 레지스트 하층막에 가공이 가능하며, 또한 무기하층막에 대하여 충분히 빠른 에칭속도가 되는 불소계 가스를 에칭가스로 하여 기관의 가공이 가능하며, 추가로 유기하층막에 대하여 충분히 빠른 에칭속도가 되는 산소계 가스를 에칭가스로 하여 기관의 가공을 행할 수 있다.
- [0209] 그리고, 이와 같이 하여 형성된 포토레지스트의 패턴을 보호막으로 하여 무기하층막의 제거가 행해지고, 이어서 패턴화된 포토레지스트 및 무기하층막으로 이루어지는 막을 보호막으로 하여, 유기하층막의 제거가 행해진다. 마지막으로, 패턴화된 무기하층막 및 유기하층막을 보호막으로 하여, 반도체기관의 가공이 행해진다.
- [0210] 우선, 포토레지스트가 제거된 부분의 무기하층막을 드라이에칭에 의해 제거하여, 반도체기관을 노출시킨다. 무기하층막의 드라이에칭에는 테트라플루오로메탄(CF₄), 퍼플루오로시클로부탄(C₄F₈), 퍼플루오로프로판(C₃F₈), 트리플루오로메탄, 일산화탄소, 아르곤, 산소, 질소, 육불화황, 디플루오로메탄, 삼불화질소 및 삼불화염소, 염소, 트리클로로보란 및 디클로로보란 등의 가스를 사용할 수 있다. 무기하층막의 드라이에칭에는 할로젠계 가스를 사용하는 것이 바람직하고, 불소계 가스에 의한 것이 보다 바람직하다. 불소계 가스로는, 예를 들어, 테트라플루오로메탄(CF₄), 퍼플루오로시클로부탄(C₄F₈), 퍼플루오로프로판(C₃F₈), 트리플루오로메탄, 및 디플루오로메탄(CH₂F₂) 등을 들 수 있다.
- [0211] 그 후, 패턴화된 포토레지스트 및 무기하층막으로 이루어지는 막을 보호막으로 하여 유기하층막의 제거가 행해진다.
- [0212] 실리콘원자를 많이 포함하는 무기하층막은, 산소계 가스에 의한 드라이에칭으로는 제거되기 어려우므로, 유기하층막의 제거는 종종 산소계 가스에 의한 드라이에칭에 의해 행해진다.
- [0213] 마지막으로, 반도체기관의 가공이 행해진다. 반도체기관의 가공은 불소계 가스에 의한 드라이에칭에 의해 행해지는 것이 바람직하다.
- [0214] 불소계 가스로는, 예를 들어, 테트라플루오로메탄(CF₄), 퍼플루오로시클로부탄(C₄F₈), 퍼플루오로프로판(C₃F₈), 트리플루오로메탄, 및 디플루오로메탄(CH₂F₂) 등을 들 수 있다.
- [0215] 또한, 레지스트 하층막의 상층에는, 포토레지스트의 형성 전에 유기계의 반사방지막을 형성할 수 있다. 이에 사용되는 반사방지막 조성물로는 특별히 제한은 없고, 지금까지 리소그래피 프로세스에 있어서 관용되고 있는 것 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있고, 또한, 관용되고 있는 방법, 예를 들어, 스핀너, 코터에 의한 도포 및 소성에 의해 반사방지막의 형성을 행할 수 있다.
- [0216] 레지스트 하층막형성 조성물로부터 형성되는 레지스트 하층막은, 또한, 리소그래피 프로세스에 있어서 사용되는 광의 파장에 따라서는, 그 광에 대한 흡수를 갖는 경우가 있다. 그리고, 그러한 경우에는, 기관으로부터의 반사광을 방지하는 효과를 갖는 반사방지막으로서 기능할 수 있다. 나아가, 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물로 형성된 하층막은 하드마스크로서도 기능할 수 있는 것이다. 본 발명의 하층막은, 기관과 포토레지스트의 상호작용을 방지하기 위한 층, 포토레지스트에 이용되는 재료 또는 포토레지스트에의 노광시에 생성되는 물질의 기관에의 악작용을 방지하는 기능을 갖는 층, 가열소성시에 기관으로부터 생성되는 물질의 상층 포토레지스트에의 확산을 방지하는 기능을 갖는 층, 및 반도체기관 유전체층에 의한 포토레지스트층의 포이즈닝효과를 감소시키기 위한 배리어층 등으로서 사용하는 것도 가능하다.

- [0217] 또한, 레지스트 하층막형성 조성물로부터 형성되는 하층막은, 듀얼 다마신 프로세스에서 이용되는 비아홀이 형성된 기판에 적용되고, 홀을 극간없이 충전할 수 있는 매립재로서 사용할 수 있다. 또한, 요철이 있는 반도체 기판의 표면을 평탄화하기 위한 평탄화재로서 사용할 수도 있다.
- [0218] 한편, 프로세스공정의 간략화나 기판데미지 저감, 비용삭감을 목적으로 드라이에칭 제거를 대신하여, 약액을 이용한 웨트에칭제거에 의한 수법이 검토되고 있다. 그러나, 종래의 레지스트 하층막형성 조성물로부터의 레지스트 하층막은, 원래, 레지스트 도포시에 레지스트와의 믹싱을 억제하기 위해, 용제내성을 갖는 경화막으로 할 필요가 있다. 또한, 레지스트패터닝시에는, 레지스트를 해상하기 위해 현상액을 이용할 필요가 있는데, 이 현상액에도 내성이 필요불가결이 된다. 본 발명의 레지스트패턴부착 기판의 제조방법에 있어서는, 웨트에칭액으로 에칭(제거)가능한 레지스트 하층막일 수 있다.
- [0219] 상기 웨트에칭액으로는, 예를 들어, 유기용매를 포함하는 것이 바람직하고, 산성 화합물 또는 염기성 화합물을 포함할 수도 있다. 유기용제로는, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등을 들 수 있다. 산성 화합물로는, 무기산 혹은 유기산을 들 수 있고, 무기산으로는, 염산, 황산, 질산, 인산 등을 들 수 있고, 유기산으로는, p-톨루엔설포산, 트리플루오로메탄설포산, 살리실산, 5-설포살리실산, 4-페놀설포산, 캄페설포산, 4-클로로벤젠설포산, 벤젠디설포산, 1-나프탈렌설포산, 아세트산, 프로피온산, 트리플루오로아세트산, 구연산, 안식향산, 하이드록시안식향산, 나프탈렌카르보산 등을 들 수 있다. 또한, 염기성 화합물로는, 무기염기 혹은 유기염기를 들 수 있고, 무기염기로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속수산화물, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 콜린 등의 수산화4급암모늄, 에탄올아민, 프로피올아민, 디에틸아미노에탄올, 에틸렌디아민 등의 아민을 들 수 있다. 나아가, 상기 웨트에칭액은 유기용매를 1종만을 사용할 수 있거나, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 산성 화합물 또는 염기성 화합물을 1종만을 사용할 수 있거나, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 산성 화합물 또는 염기성 화합물의 배합량은 웨트에칭액에 대하여, 0.01~20중량%이며, 바람직하게는 0.1~5중량%이며, 특히 바람직하게는, 0.2~1중량%이다. 또한, 웨트에칭액으로서 바람직하게는, 염기성 화합물을 포함하는 유기용매이며, 특히 바람직하게는 디메틸설폭사이드와 수산화테트라메틸암모늄을 포함하는 혼합액이다.
- [0220] 한편, 최근에는, 반도체제조공정의 3차원 실장분야에 있어서, FOWLP(Fan-Out Wafer Level Package)프로세스가 적용되기 시작하고 있고, 구리배선을 형성하는 RDL(재배선)공정에 있어서, 레지스트 하층막을 적용할 수 있다.
- [0221] 대표적인 RDL공정에 있어서는, 이하에 설명되는데 이것으로 한정되지 않는다. 우선, 반도체칩 상에 감광성 절연막을 성막시킨 후, 광조사(노광)와 현상에 의한 패터닝을 행함으로써, 반도체칩 전극부를 개구시킨다. 계속해서, 배선부재가 되는 구리배선을 도금공정에 의해 형성하기 위한 구리의 시드층을 스퍼터링에 의해 성막한다. 나아가, 레지스트 하층막과 포토레지스트층을 차례로 성막한 후, 광조사와 현상을 행하고, 레지스트의 패터닝을 행한다. 불필요한 레지스트 하층막은 드라이에칭에 의해 제거되고, 노출된 레지스트패턴간의 구리시드층 상에 전해구리도금을 행하고, 제1의 배선층이 되는 구리배선을 형성한다. 나아가, 불필요한 레지스트 및 레지스트 하층막 및 구리시드층을 드라이에칭 또는 웨트에칭 또는 그 양방에 의해 제거한다. 나아가, 형성한 구리배선층을 재차 절연막으로 피복한 후, 구리시드층, 레지스트 하층막, 레지스트의 순으로 성막하고, 레지스트패터닝, 레지스트 하층막제거, 구리도금을 행함으로써, 제2의 구리배선층을 형성한다. 이 공정을 반복하여, 목적의 구리배선을 형성시킨 후, 전극취출용의 범프를 형성시킨다.
- [0222] 본 발명에 기재된 레지스트 하층막은, 레지스트 하층막을 웨트에칭으로 제거하는 것이 가능하므로, 이러한 RDL 공정에 있어서의 레지스트 하층막으로서, 프로세스공정의 간략화나 가공기판에의 데미지 저감의 관점에서, 특히 효과적으로 이용할 수 있다.
- [0223] 그 외에 상기 설명에 이용한 용어의 의미는, 전술한 바와 같다.
- [0224] <레지스트패턴의 정제과 저감방법>
- [0225] 본 발명의 레지스트패턴의 정제과 저감방법은,
- [0226] 표면에 금속을 포함하는 기판, 바람직하게는 반도체기판에 산화처리를 행하여, 기판 표면에 금속산화막을 형성하는 공정,
- [0227] 상기 금속산화막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0228] 상기 금속산화막과 상기 레지스트로 피복된 기판, 바람직하게는 반도체기판을 노광하는 공정, 및

- [0229] 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정
- [0230] 을 포함한다.
- [0231] 본 발명의 레지스트패턴의 정제과 저감방법은,
- [0232] 표면에 금속을 포함하는 기판, 바람직하게는 반도체기판에 레지스트 하층막형성 조성물을 도포하고, 이어서 산 소존재하에서 가열하여, 금속산화막 상에 레지스트 하층막이 존재하는 적층막을 형성하는 공정,
- [0233] 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정,
- [0234] 상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 기판, 바람직하게는 반도체기판을 노광하는 공정, 및
- [0235] 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정
- [0236] 을 포함할 수 있다.
- [0237] 상기 설명에 이용한 용어의 의미는, 전술한 바와 같다.
- [0238] 실시예
- [0239] 다음에 실시예를 들어 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0240] (조제예 1)[레지스트 하층막형성 조성물의 조제]
- [0241] W02020/255984의 합성예 2에 준한 방법으로 제조된 반응생성물의 용액(고형분은 16.78중량%) 3.63g에, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴(상품명: POWDER LINK[등록상표] 1174, 일본사이언틱인더스트리즈(주)제) 0.12g, 가교촉매로서 피리디늄-p-톨루엔설포네이트 0.006g, 메가팍 R-30N(DIC(주)제, 상품명) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 134.37g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 14.93g을 첨가하고, 리소그래피용 레지스트 하층막형성 조성물의 용액을 조제하였다. 상기 반응생성물은, 하기 식(A-2)로 표시되는 구조를 포함한다.
- [0242] [화학식 17]



- [0243] (L1은 L2 및 L3과의 결합부분을 나타낸다)
- [0244] [산화구리막의 광학상수의 평가]
- [0245] 광학상수의 평가로서, 구리기판을 핫플레이트 상에서 150℃, 10~60분간 베이킹(소성)하여, 구리기판 표층에 산화구리막을 형성하였다. 얻어진 산화구리막을 분광 엘립소미터(M-2000D, J.A.Woolam제)를 이용하여, 파장 365nm(i선파장)에 있어서의 n값(굴절률) 및 k값(감쇠계수)을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0246] [표 1]
- [표 1]
- | 베이킹 조건 | n / k (365nm) |
|------------|---------------|
| 150℃, 10분간 | 2.74 / 1.32 |
| 150℃, 30분간 | 2.74 / 1.32 |
| 150℃, 60분간 | 2.71 / 1.34 |
- [0247]
- [0248] 상기의 결과로부터, 핫플레이트 상에서의 베이킹처리에 의해 얻어진 산화구리막은, 365nm에 적당한 n값 및 k값을 갖고 있으므로, i선 등의 방사선을 이용한 리소그래피공정에 있어서, 바람직하지 않은 레지스트패턴의 요인이 되는 하지기판으로부터의 반사(정제과)를 억제할 수 있는 반사방지기능을 갖는다. 따라서, 산화구리막은 레지스트 하층막으로서 유용하다.
- [0249] [조제예 1의 광학상수의 평가]
- [0250] 광학상수의 평가로서, 조제예 1에서 조제된 리소그래피용 레지스트 하층막형성 조성물을 막두께 50nm 정도가 되

도록, 스핀코터로 실리콘웨이퍼 상에 도포하고, 핫플레이트 상에서 200℃, 90초간 베이킹(소성)하였다. 얻어진 레지스트 하층막을 분광 엘립소미터(VUV-VASE, J.A.Woolam제)를 이용하여, 파장 365nm(i선과장)에 있어서의 n값(굴절률) 및 k값(감쇠계수)을 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

[표 2]

	n/k (365nm)
조제예 1	1.82/0.22

상기의 결과로부터, 조제예 1에 의해 얻어진 레지스트 하층막형성 조성물은, 365nm에 적당한 n값 및 k값을 갖고 있으므로, i선 등의 방사선을 이용한 리소그래피공정에 있어서, 바람직하지 않은 레지스트패턴의 요인이 되는 하지기판으로부터의 반사(정재파)를 억제할 수 있는 반사방지기능을 갖는다. 따라서, 레지스트 하층막으로서 유용하다.

[레지스트패턴형상의 평가]

<실시예 1>

직경 8인치의 구리기판을 핫플레이트 상에서 150℃, 30분간 베이킹(소성)함으로써, 구리기판 표층에 산화구리막(막두께 약 20nm)을 형성하였다. 이어서, 시판의 i선노광용 포토티브형 레지스트를, 막두께 약 2μm가 되도록, 스핀코터로 도포하고, 90℃, 3분간 핫플레이트 상에서 프리베이킹하여, 포토레지스트 적층체를 형성하였다. 다음에, 포토레지스트 적층체를 스테퍼(Nikon사제, NSR-2205i12D)를 이용하고, 해상도 측정용의 패턴마스크를 개재하여, i선노광을 행하였다. 노광 후, 90℃, 90초간 포스트베이킹하고, 이것을 레지스트현상액인 2.38% 수산화테트라메틸암모늄(테트라메틸암모늄하이드록사이드: TMAH) 수용액(제품명: NMD-3, 도쿄오카주식회사제)으로 현상하여, 0.8μm의 1:1라인앤드스페이스의 레지스트패턴을 얻었다. 그 후, 이 레지스트패턴의 단면형상을 주사형 전자현미경에 의해 관찰하고, 레지스트패턴형상의 정재파(스탠딩 웨이브)에 의한 물결침의 정도를 평가하였다.

<실시예 2>

조제예 1에서 조제된 리소그래피용 레지스트 하층막형성 조성물을 막두께 10nm 정도가 되도록, 스핀코터로 직경 8인치의 구리기판 상에 도포하고, 핫플레이트 상에서 200℃, 90초간 베이킹(소성)함으로써, 구리기판 표층에 산화구리막(막두께 약 10nm)과 그 상층에 리소그래피용 레지스트 하층막형성 조성물을 동시에 형성하였다. 이어서, 일반적인 i선레지스트를, 막두께 약 2μm가 되도록, 스핀코터로 도포하고, 90℃, 3분간 핫플레이트 상에서 프리베이킹하여, 포토레지스트 적층체를 형성하였다. 다음에, 포토레지스트 적층체를 스테퍼(Nikon사제, NSR-2205i12D)를 이용하고, 해상도 측정용의 패턴마스크를 개재하여, i선노광을 행하였다. 노광 후, 90℃, 90초간 포스트베이킹하고, 이것을 레지스트현상액인 2.38% 수산화테트라메틸암모늄(테트라메틸암모늄하이드록사이드: TMAH) 수용액(제품명: NMD-3, 도쿄오카주식회사제)으로 현상하여, 0.8μm의 1:1라인앤드스페이스의 레지스트패턴을 얻었다. 그 후, 이 레지스트패턴의 단면형상을 주사형 전자현미경에 의해 관찰하고, 레지스트패턴형상의 정재파(스탠딩 웨이브)에 의한 물결침의 정도를 평가하였다.

<실시예 3>

직경 8인치의 구리기판을 핫플레이트 상에서 150℃, 30분간 베이킹(소성)함으로써, 구리기판 표층에 산화구리막(막두께 약 20nm)을 형성하였다. 이어서, 조제예 1에서 조제된 리소그래피용 레지스트 하층막형성 조성물을 막두께 10nm 정도가 되도록, 스핀코터로 도포하고, 핫플레이트 상에서 200℃, 90초간 베이킹(소성)함으로써, 산화구리막의 상층에 리소그래피용 레지스트 하층막형성 조성물을 형성하였다. 다음에, 일반적인 i선레지스트를, 막두께 약 2μm가 되도록, 스핀코터로 도포하고, 90℃, 3분간 핫플레이트 상에서 프리베이킹하여, 포토레지스트 적층체를 형성하였다. 다음에, 포토레지스트 적층체를 스테퍼(Nikon사제, NSR-2205i12D)를 이용하고, 해상도 측정용의 패턴마스크를 개재하여, i선노광을 행하였다. 노광 후, 90℃, 90초간 포스트베이킹하고, 이것을 레지스트현상액인 2.38% 수산화테트라메틸암모늄(테트라메틸암모늄하이드록사이드: TMAH) 수용액(제품명: NMD-3, 도쿄오카주식회사제)으로 현상하여, 0.8μm의 1:1라인앤드스페이스의 레지스트패턴을 얻었다. 그 후, 이 레지스트패턴의 단면형상을 주사형 전자현미경에 의해 관찰하고, 레지스트패턴형상의 정재파(스탠딩 웨이브)에 의한 물결침의 정도를 평가하였다.

<비교예 1>

[0262] 직경 8인치의 구리기판 상에, 시판의 i선노광용 포지티브형 레지스트를, 막두께 약 2 μ m가 되도록, 스핀코터로 도포하고, 90 $^{\circ}$ C, 3분간 핫플레이트 상에서 프리베이크하여, 포토레지스트 적층체를 형성하였다. 다음에, 포토레지스트 적층체를 스테퍼(Nikon사제, NSR-2205i12D)를 이용하고, 해상도 측정용의 패턴마스크를 개재하여, i선노광을 행하였다. 노광 후, 90 $^{\circ}$ C, 90초간 포스트베이크하고, 이것을 레지스트현상액인 2.38% 수산화테트라메틸암모늄(테트라메틸암모늄하이드록사이드: TMAH) 수용액(제품명: NMD-3, 도쿄오카주식회사제)으로 현상하여, 0.8 μ m의 1:1라인앤드스페이스의 레지스트패턴을 얻었다. 그 후, 이 레지스트패턴의 단면형상을 주사형 전자현미경에 의해 관찰하고, 레지스트패턴형상의 정재파(스탠딩 웨이브)에 의한 물결침의 정도를 평가하였다.

[0263] 실시예 1~3 및 비교예 1의 레지스트패턴형상의 평가기준은, 비교예 1에 대하여, 레지스트패턴형상의 정재파(스탠딩 웨이브)에 의한 물결침이 큰 경우는 “×”, 작은 경우는 “○”로 하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타낸다. 한편, 산화구리막의 막두께는, 주사형 전자현미경을 이용하여 기판의 단면을 관찰하고, 측정하였다.

[0264] [표 3]

표 3 레지스트패턴형상의 평가결과

	무기물막	레지스트 하층막	정재파의 억제
실시예 1	산화구리 약 20 nm	—	○
실시예 2	산화구리 약 10 nm	약 10 nm	○
실시예 3	산화구리 약 20 nm	약 10 nm	○
비교예 1	—	—	—

[0265]

[0266] 상기의 결과로부터, 실시예 1~3은, 비교예 1과 비교하여, 정재파에 의한 물결침이 작은 레지스트패턴형상이 얻어졌다. 즉, 산화구리막, 또는 산화구리막과 레지스트 하층막의 동시병용으로 인해, 리소그래피시의 노광일 때, 구리기판으로부터의 반사(정재파)를 저감하는 것이 가능하며, 현상 후의 레지스트패턴형상이 물결치는 바람직하지 않은 현상을 억제할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0268] 본 발명에 따르면, 반도체장치 제조의 리소그래피공정에 있어서, 기판으로부터의 노광반사율을 저감함으로써, 레지스트패턴의 정재파(반사에 의한 문제)를 저감하고, 기판 상에 양호한 직사각형상의 레지스트패턴을 얻을 수 있다.