



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월03일
(11) 등록번호 10-0843888
(24) 등록일자 2008년06월27일

(51) Int. Cl.

H01L 21/027 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2001-0079350

(22) 출원일자 2001년12월14일

심사청구일자 2006년09월05일

(65) 공개번호 10-2003-0049198

(43) 공개일자 2003년06월25일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010004565 A*

KR1020000056472 A*

KR1019980011721 A

JP11204399 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 하이닉스반도체

경기 이천시 부발읍 아미리 산136-1

(72) 발명자

공근규

경기도이천시부발읍응암리109번지주은다솜마을아파트103-407

정재창

서울특별시강동구상일동삼익주공아파트7단지724-303

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이후동, 특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이창용

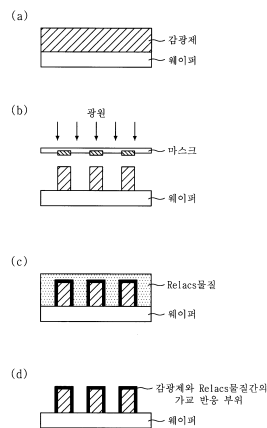
(54) Relacs 물질을 이용하여 식각 내성이 향상된 포토레지스트 패턴을 형성하는 방법

(57) 요약

본 발명은 Relacs (resist enhancement lithography assisted by chemical shrink) 물질을 이용하여 포토레지스트의 식각 특성을 향상시키는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이미 형성된 포토레지스트 패턴에 Relacs 물질을 도포한 후 가열하고 다시 현상함으로써 식각 내성이 향상된 포토레지스트 패턴 형성방법에 관한 것이다.

본 발명에서는 이미 형성된 포토레지스트 패턴의 가장자리에서 포토레지스트 물질과 Relacs 물질과 가교반응이 일어난 다음, 이를 다시 현상함으로써 옥사이드 식각 특성이 향상된 패턴을 얻게 되는 것이고, 아울러 CD 균일성이 향상되는 결과도 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이근수

경기도이천시부발읍신하리삼익아파트103동302호

이성구

서울특별시송파구가락동금호아파트106-705

서형석

충청북도청주시흥덕구봉명2동561번지12/3

신기수

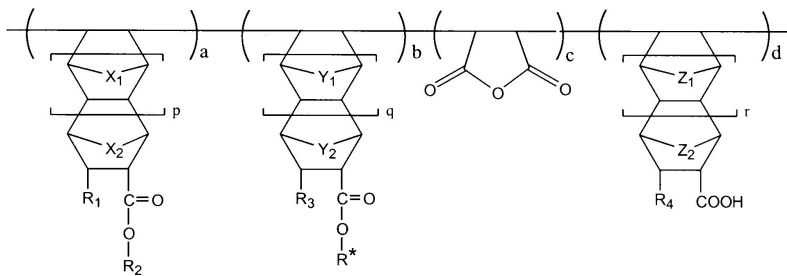
경기도성남시분당구야탑2동기산아파트307-1301

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 피식각층 상부에 하기 화학식 1의 중합반복단위를 포함하는 포토레지스트 중합체를 사용한 포토레지스트 막을 형성하는 단계;
- (b) 상기 포토레지스트 막을 선택적으로 노광 및 현상하여 1차 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;
- (c) 상기 1차 포토레지스트 패턴에 Relacs 물질을 도포하여 가열하는 단계; 및
- (d) 상기 (c) 단계의 결과물을 현상하여 2차 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X₁, X₂, Y₁, Y₂, Z₁ 및 Z₂ 는 각각 CH₂ 또는 CH₂CH₂이고,

R₁, R₃ 및 R₄ 는 각각 수소; 또는 치환되거나 치환되지 않은 C₁~C₁₀ 알킬이며,

R₂ 는 C₁~C₁₀ 히드록시알킬이고,

R*는 산에 의해 탈리되는 보호기(acid labile protecting group)이며,

p, q 및 r 은 각각 0~2 중에서 선택되는 정수이고,

a : b : c : d 는 5~90 mol% : 5~90 mol% : 0~90 mol% : 0~90 mol%이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계의 가열 온도는 90~150℃인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계의 노광전에 소프트 베이크 공정을 수행하고, 노광후에 포스트 베이크 공정을 수행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 노광은 VUV, ArF, KrF, EUV, E-빔, X-선 및 이온빔으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 노광원을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

청구항 6

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 Relacs (resist enhancement lithography assisted by chemical shrink) 물질을 이용하여 포토레지스트의 식각 특성을 향상시키는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이미 형성된 포토레지스트 패턴에 Relacs 물질을 도포한 후 가열하고 다시 현상함으로써 식각 내성이 향상된 포토레지스트 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.
- <7> 100nm 이하의 초미세 회로를 사용한 4G DRAM 또는 16G DRAM 제조에 있어서, 패턴이 미세화 됨에 따라 포토레지스트의 두께가 얇아져야 패턴 형성이 가능하다. 포토레지스트 패턴은 하부막 식각 공정시에 일정한 두께를 유지해야 하는데 패턴의 두께가 얇아지면 이것이 곤란해지므로, 포토레지스트가 가져야 할 필수조건은 식각 내성이다. 그러나 이 식각 내성의 극복은 사실상 매우 곤란하다. 즉, 고집적화되는 디바이스에서는 식각 선택비가 높은 감광제 사용이 필수적인데, 현재 상용화되고 있는 ArF 광원용 감광제는 옥사이드 막에 대한 식각 선택비가 낮아 종래의 방법으로 패턴을 형성하면, 도 5에서 볼 수 있는 바와 같이 옥사이드 식각이 곤란하다는 문제가 발생한다.
- <8> 이에 본 발명자들은 포토레지스트의 식각 특성을 향상시키기 위하여 노력하여 오던 중, 형성된 포토레지스트 패턴에 Relacs 물질을 도포하면 옥사이드 식각이 가능하다는 점을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 본 발명의 목적은 Relacs 물질을 이용하여 포토레지스트의 식각 특성을 향상시키는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <10> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 이미 형성된 포토레지스트 패턴에 Relacs 물질을 도포한 후 가열하고 다시 현상함으로써 식각 내성이 향상된 포토레지스트 패턴을 형성하는 방법을 제공한다.
- <11> Relacs (resist enhancement lithography assisted by chemical shrink) 물질이란, 클라리언트 (Clariant)사에서 라이선스를 가지고 상품화하고 있는 물질로서, 주로 콘택홀의 크기를 축소시키는 공정에 사용되고 있다 (Laura J. Peters, "Resist Join the Sub-λ Revolution", *Semiconductor International*, Sep. 1999; Toshiyuki Toyoshima, "0.1μm Level contact hole pattern formation with KrF lithography by Resist Enhancement Lithography Assisted by Chemical Shrink", IEEE, 1998). 본 발명에서는 이러한 Relacs 물질을 이용하여 포토레지스트 패턴의 식각 특성을 향상시키고자 한다.
- <12> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- <13> 본 발명에서는 Relacs 물질을 이용하여 포토레지스트의 식각 특성을 향상시키는 방법을 제공하는데, 구체적으로,
- <14> (a) 피식각층 상부에 포토레지스트 막을 형성하는 단계;
- <15> (b) 상기 포토레지스트 막을 선택적으로 노광 및 현상하여 1차 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;
- <16> (c) 상기 포토레지스트 패턴에 Relacs 물질을 도포하여 가열하는 단계; 및
- <17> (d) 상기 (c) 단계의 결과물을 현상하여 1차 포토레지스트 패턴의 가장자리에 Relacs 물질과의 가교 결합이 형성된 2차 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 포토레지스트 패턴 형성방법을 제공한다.
- <18> 상기 (a) 및 (b) 단계는 기존의 패턴 형성방법에 의하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 과정으로서 [도 1의 (a) 및 (b) 참조], 상기 (b) 단계의 노광전에 소프트 베이크 공정을 수행하고, 노광후에 포스트 베이크 공정을 수행

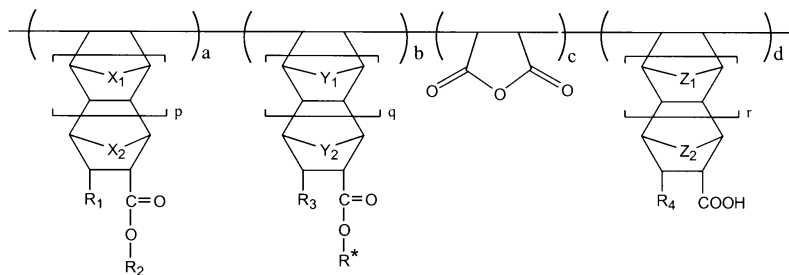
하는 단계를 더 포함할 수 있다.

<19> 상기 (c) 및 (d) 단계는 본 발명에 의해 새로 도입된 단계인데, Relacs 물질은 수용성이기 때문에 (b)에서 형성된 패턴 위에 도포가 가능하다. 도포가 끝난 후 가열하면 감광제의 가장자리에 남아있는 산이 Relacs 물질쪽으로 확산되어 Relacs 물질과 감광제 사이에서 일부가 가교반응을 일으킨다 [도 1의 (c) 참조]. 이때 산이 확산된 거리만큼 포토레지스트 수지와 Relacs 물질간의 가교반응이 일어나는데, 온도에 따라 산의 확산 거리가 다르므로 이에 따라 가교되는 면적이 결정되게 된다. 현상시, 미가교 상태의 수용성 물질인 Relacs 물질은 용해되어 없어지게 되고, 상기 가교 부위는 용해되지 않고 남게 되어 상기 (b) 단계에서 형성된 1차 패턴보다 가교부위만큼 CD가 커진 2차 패턴이 형성되는 것이다 [도 1의 (d) 참조]. 한편, 상기 (c) 단계의 가열 온도는 90~150℃인 것이 바람직하다.

<20> 본 발명의 패턴 형성방법에 사용되는 감광제, 즉 포토레지스트 조성물은 어느 것이나 가능하나, 특히 광산발생제 또는 열산발생제를 포함하는 포토레지스트 조성물이 바람직하고, 포토레지스트 조성물 내의 베이스 수지는 특히 사이클로올레핀 백본(back bone) 구조를 갖는 것으로서, 소정의 기능기(functional group), 예를 들어, 용해억제기로 작용하는 산에 민감한 보호기 및 카르복실산 등의 기능기를 갖는 사이클로올레핀계 공단량체들이 부가 중합된 사이클로 올레핀 백본의 고리(ring) 구조가 깨지지 않고 주쇄 내에 유지되어 있는 반복단위체를 포함하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 기관 접착성 및 민감성 조절을 위한 히드록시 알킬 기능기를 갖는 사이클로 올레핀 공단량체를 포함하는 것이 좋다.

<21> 즉, 기관에 대한 접착성을 향상시키기 위하여 2-히드록시에틸 바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 또는 2-히드록시에틸 바이사이클로[2.2.2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 공단량체를 포함하는 것이 바람직하고, 예를 들어 하기 화학식 1의 중합반복단위를 포함하는 베이스 수지를 포함할 수 있다.

<22> [화학식 1]



- <23>
- <24> 상기 화학식 1에서,
- <25> X₁, X₂, Y₁, Y₂, Z₁ 및 Z₂ 는 각각 CH₂ 또는 CH₂CH₂이고,
- <26> R₁, R₃ 및 R₄ 는 각각 수소; 또는 치환되거나 치환되지 않은 C₁~C₁₀ 알킬이며,
- <27> R₂ 는 C₁~C₁₀ 히드록시알킬이고,
- <28> R*는 산에 민감한 보호기(acid labile protecting group)이며,
- <29> p, q 및 r 은 각각 0~2 중에서 선택되는 정수이고,
- <30> a : b : c : d 는 5~90 mol% : 5~90 mol% : 0~90 mol% : 0~90 mol%이다.

<31> 상기 산에 민감한 보호기란 산에 의해 탈리될 수 있는 그룹으로서, 포토레지스트 물질의 알칼리 현상액에 대한 용해 여부를 결정한다. 즉, 산에 민감한 보호기가 붙어있는 경우에는 포토레지스트 물질이 알칼리 현상액에 의해 용해되는 것이 억제되며, 노광에 의해 발생된 산에 의해 산에 민감한 보호기가 탈리되면 포토레지스트 물질이 현상액에 용해될 수 있게 된다. 이러한 산에 민감한 보호기는 상기와 같은 역할을 수행할 수 있는 것이면 무엇이든 가능하며, 그 예로는 US 5,212,043 (1993. 5. 18), WO 97/33198 (1997. 9. 12), WO 96/37526 (1996. 11. 28), EP 0 794 458 (1997. 9. 10), EP 0 789 278 (1997. 8. 13), US 5,750,680 (1998. 5. 12), GB 2,340,830 A (2000. 3. 1), US 6,051,678 (2000. 4. 18), GB 2,345,286 A (2000. 7. 5), US 6,132,926 (2000. 10. 17), US 6,143,463 (2000. 11. 7), US 6,150,069 (2000. 11. 21), US 6,180,316 B1 (2001. 1. 30), US 6,225,020 B1 (2001. 5. 1), US 6,235,448 B1 (2001. 5. 22) 및 US 6,235,447 B1 (2001. 5. 22) 등에 개시된 것을 포함하고, 바람직하게는 *t*-부틸, 테트라히드로피란-2-일, 2-메틸 테트라히드로피란-2-일, 테트라히드로퓨

란-2-일, 2-메틸 테트라히드로퓨란-2-일, 1-메톡시프로필, 1-메톡시-1-메틸에틸, 1-에톡시프로필, 1-에톡시-1-메틸에틸, 1-메톡시에틸, 1-에톡시에틸, *t*-부톡시에틸, 1-이소부톡시에틸 또는 2-아세틸렌트-1-일 등이 될 수 있다.

<32> 본 발명의 노광공정에서 사용되는 노광원은 VUV, ArF, KrF, EUV, E-빔, X-선 또는 이온빔 등이 있다.

<33> 본 발명의 방법을 이용하면, 포토레지스트 패턴의 식각 특성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, CD 균일도 (uniformity)를 향상시킬 수 있다는 부수적인 효과도 얻을 수 있다.

<34> 또한 본 발명에서는, 상기 포토레지스트 패턴 형성방법에 의하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.

<35> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

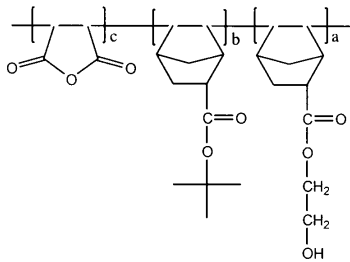
<36> **실시예 1. Relacs 물질을 이용한 미세 패턴 형성**

<37> 하기 화학식 1a의 중합체를 이용하여 제조된 감광제를 옥사이드가 증착되어 있는 웨이퍼에 도포하고 110℃ 온도로 60초 동안 가열한 후, ArF용 노광장비로 노광하고, 140℃ 온도로 90초 동안 가열한 다음 현상하여 도 2와 같은 패턴을 얻었다 (CD : 107.7nm). 여기에 Relacs 물질을 도포하고 110℃ 온도로 90초 동안 가열한 후 다시 현상하여 도 3과 같은 패턴을 형성하였다 (CD : 122.0nm).

<38> 이렇게 형성된 패턴을 고 선택비의 식각 장비로 식각하여 하기 도 4와 같이 옥사이드 식각이 가능한 패턴을 얻을 수 있었다.

<39> 도 2의 CD는 107.7nm 이고 도 3의 CD는 122.0nm 이므로, 이와 같은 결과를 볼 때 감광제와 Relacs 물질간에 14.3nm 만큼 가교 반응이 일어난 것을 확인할 수 있었다.

<40> [화학식 1a]



<41> <42> 상기 식에서 a : b : c 는 1.0 mol% : 0.85 mol% : 0.15 mol% 이다.

<43> **실시예 2. Relacs 물질을 이용한 CD 균일도 개선**

<44> 상기 실시예 1에서 Relacs 물질을 도포한 후 가열하는 온도를 각각 110℃, 150℃ 및 200℃로 실험한 결과 온도를 증가시킬수록 하기 표 1과 같이 CD 균일도가 향상되는 결과를 얻을 수 있었다.

<45> [표 1]

Relacs 가열 온도	CD 범위 (균일도)
Relacs 물질 사용 전	15.6nm
Relacs 물질사용 가열온도 : 110℃	12.3nm
Relacs 물질사용 가열온도 : 150℃	11.4nm
Relacs 물질사용 가열온도 : 200℃	7.9nm

<47> 상기 CD 범위 (range)는 웨이퍼 내에서 CD 균일도를 나타내는 척도로서 값이 제일 큰 CD와 제일 작은 CD와의 차

이를 나타내므로 값이 작을수록 좋은 것이다.

발명의 효과

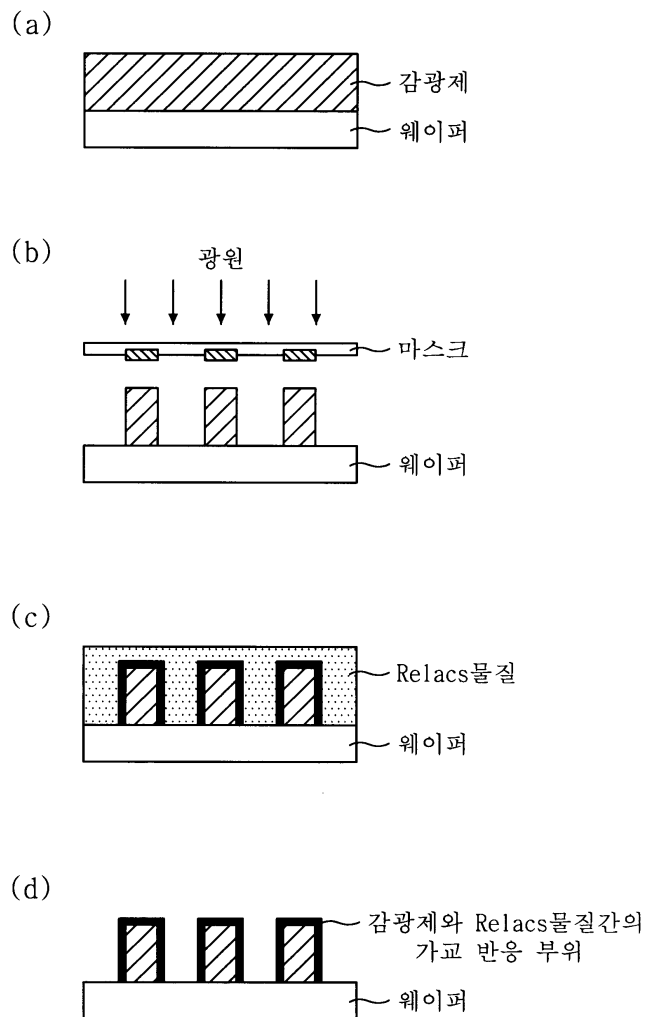
<48> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 패턴 형성방법은 기존의 방법에 의해 형성된 포토레지스트 패턴에 Relacs 물질을 도포하고 가열하여, 포토레지스트 패턴의 가장자리에서 가교가 일어나게 함으로써 포토레지스트 막의 식각 내성을 증가시켜 소자의 고집적화를 향상시키는 결과를 가져온다. 또한 본 발명에서는 부수적인 효과로서 CD 균일도를 향상시키는 결과도 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

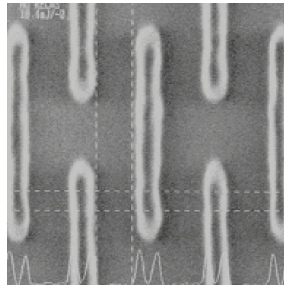
- <1> 도 1은 본 발명의 공정을 나타낸 개요도.
- <2> 도 2는 실시예 1에서, Relacs 물질을 도포하기 전에 형성된 패턴 사진.
- <3> 도 3은 실시예 1에서, Relacs 물질을 도포하여 가열한 후 현상하여 형성된 패턴 사진.
- <4> 도 4는 도 3에서 형성된 패턴을 식각 마스크로 하여 옥사이드를 식각한 결과를 나타낸 사진.
- <5> 도 5는 종래의 방법으로 형성된 포토레지스트 패턴으로 옥사이드를 식각한 결과를 나타낸 사진.

도면

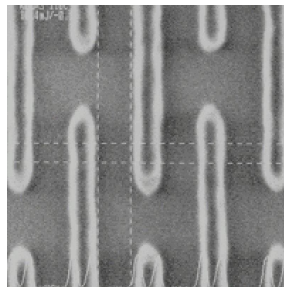
도면1



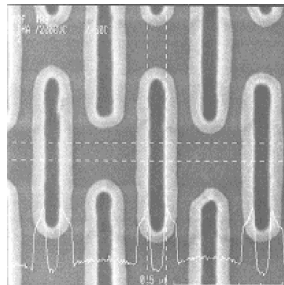
도면2



도면3



도면4



도면5

