(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
G03F 7/00

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0191858
(24) 등록일자 1999년01월27일

(21) 출원번호 10-1996-0019028
(65) 공개번호 특1997-0002464
(22) 출원일자 1996년05월31일
(43) 공개일자 1997년01월24일
(30) 우선권주장 134615/1995 1995년06월01일 일본(JP)
55027/1996 1996년03월12일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시기가이샤 도시바 니시무로 타이죠
일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 호리가와정 72
(72) 발명자 기하라 나오코
일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 고무카이-도시바정 1 번지 가부시키가이샤 도시바 연구개발 센터 내
사이토 사토시
일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 고무카이-도시바정 1 번지 가부시키가이샤 도시바 연구개발 센터 내
와카바야시 히로미츄
일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 고무카이-도시바정 1 번지 가부시키가이샤 도시바 연구개발 센터 내
나카세 마코토
일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 고무카이-도시바정 1 번지 가부시키가이샤 도시바 연구개발 센터 내
오바 마사유키
일본국 가나가와현 가와사키시 사이와이구 고무카이-도시바정 1 번지 가부시키가이샤 도시바 연구개발 센터 내
(74) 대리인 김윤배, 이범일

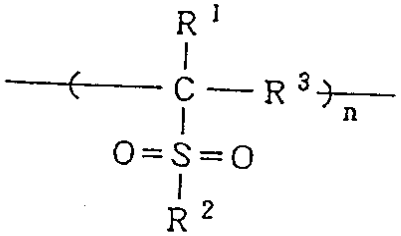
심사관 : 이처영

(54) 레지스트 및 이를 이용한 패턴의 형성 방법

요약

본 발명은 강성이 충분한 레지스트 막을 성막하는 것이 가능하게 형성된 패턴이 무너지고, 쪼개짐 들을 억제할 수 있어 결과적으로 초미세한 고 애스팩트 비의 패턴을 높은 감도로 형성시켜 얻는 레지스트를 제공한다.

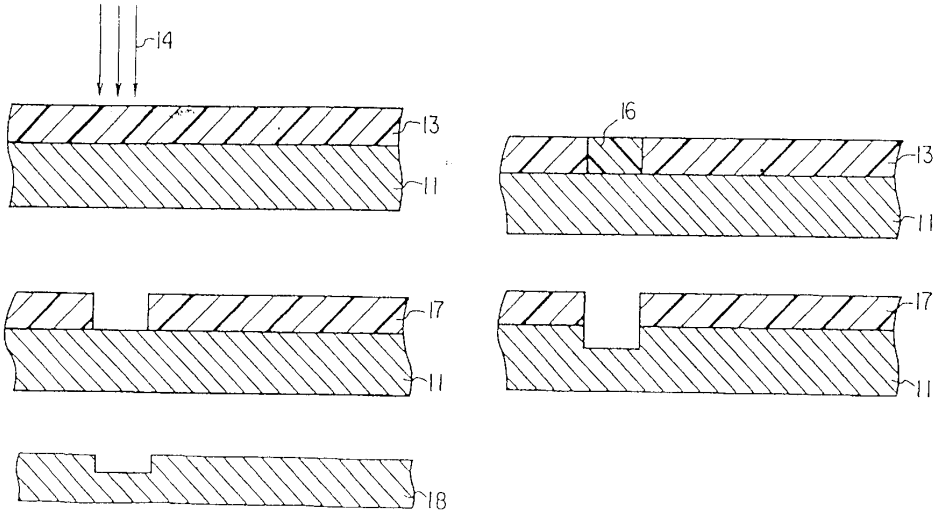
본 발명은 하기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물과 산에 의해 분해 되어 알카리성 가용성기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물과 알카리 가용성 화합물을 함유한다.



(1)

(상기 일반식(1) 중 R^1은 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, R^2는 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, R^3은 2가의 유기기를 나타내고, n은 2이상의 정수이다.)

대표도



명세서

[발명의 명칭]

레지스트 및 이를 이용한 패턴의 형성 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 레지스터를 이용한 전자부품의 제조공정의 일부를 개략적으로 나타낸 도면이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

11 : 실리콘웨이퍼 13 : 레지스트막

14 : 노광광 16 : 노광부

17 : 레지스트패턴 18 : 패턴

[발명의 상세한 설명]

[발명의 속하는 기술 분야]

본 발명은 전자부품의 미세 가공이나 절연막 패턴의 형성 등에 적합하게 이용되는 레지스트에 관한 것이다.

[종래의 기술]

LSI 등의 반도체 집적회로를 비롯하는 각종의 전자 부품의 분야에 있어서는 이전보다 미세 가공이 필요하게 되고, 여기서의 가공 기술에 레지스트가 널리 이용되고 있다. 또한 최근에는 전자 부품의 고밀도 집적화에 대응하기 위하여 전자부품의 제조에 적합한 초미새한 레지스트 막의 패턴을 형성하는 것이 요구되고 있다.

따라서, 최근에는 레지스트 막의 패턴을 형성할 때 광원을 단파장화 하는 것이 진행되고 있다. 즉, 파장 248nm의 KrF 엑시머 레이져를 광원으로 사용하며, 전자선이나 X선 등의 전리 방사선을 조사하는 것으로, 초미세한 패턴을 형성하는 방법이 개발되고 있으며, 상술하 바와 같은 광원에 대해 높은 감도를 갖는 레지스트가 다수 보고되고 있다.

예를 들면, 일본 특개소63-27829호 등에는 알카리 가용성 화합물과 용해 억제제와 광(光) 산발생제를 함유하는 조성물로 된 화학 증폭형의 레지스트가 개시되어 있다. 즉, 이 종류의 화학 증폭형의 레지스트는 미노광부에서 용해 억제제가 레지스트의 알카리 현상액에 대한 용해성을 억제하고 있는 한편으로, 노광부 에서는 광 산발생제가 산을 발생시키고, 노광 후의 베이킹 처리로 이것이 용해 억제제를 분해하기 때문에, 레지스트가 알카리 현상액에 가용화하는 것이다. 여기서 화학증폭형의 레지스트에 있어서는 광 산발생제로부터 발생되는 산이 미량이어도 다수의 용해 억제제를 분해시켜 얻는 것으로 일반적으로 높은 감도로 초미세한 패턴을 형성하는 것이 가능하게 된다.

그렇지만, 화학 증폭형의 레지스트는 통상 광 산발생제로서 오늄염 등의 저분자 화합물을 함유하는 것에 기인되고, 특히 레지스트의 고감도화를 감안해서 다량으로 배합시키면, 레지스트 막을 구성할 시에 강성(剛性)이 낮게 형성된 패턴이 무너지고, 쪼개짐 등이 일어나기 쉽다. 따라서, 초미세로 고(高) 애스팩트(aspect)비의 패턴의 형성은 곤란하다.

한편, 반도체 장치에 있어서 디바이스를 외부 환경의 영향으로부터 보호하고 그의 신뢰성을 높이기 위한 목적으로 디바이스 표면에 보호막을 설치하는 처리가 이루어지고 있다. 일반적으로 상기 보호막의 재료로서는 절연성 등의 전기 특성 및 내열성이 우수한 폴리이미드 수지가 널리 이용되고 있으며, 이 폴리이미

드 수지는 반도체 장치의 다층 배선 구조에 의한 층간 절연막으로서도 널리 사용되고 있다.

또한, 최근 감광성을 갖는 폴리이미드 또는 그의 전구체인 폴리아미드산을 포트레지스트로서 이용함으로써, 폴리이미드 막의 가공 프로세스를 간략화하는 것이 시도되고 있다. 예를 들면, 일본 특공소59-52822호에는 폴리아미드산과 감광성 성분으로서의 아크릴로일기를 갖는 화합물과 공중합체 모노머로서의 말레이미드 화합물과 증감제 등을 함유하는 감광 재료가 개시되어 있다. 그렇지만, 이러한 감광성 폴리이미드를 이용한 패턴 형성에 있어서는 현상액으로서 유기 용매가 이용되기 때문에 현상 시에 패턴이 팽윤되어 버려 해상도를 높이는 것이 곤란하다고 하는 문제가 있다.

[발명이 해결하고자 하는 과제]

상술된 통상의 종래의 화학 증폭형의 레지스트는 일반적으로 광 산발생제로서 오늄염 등의 저분자 화합물을 함유하기 때문에, 강성이 충분한 레지스트 막을 성막하기 어렵고 더 나아가서는 형성된 패턴의 무너짐, 쪼개짐 등이 일어나기 쉽다고 하는 문제가 있다. 또한, 일본 특개평 4-251850호에는 노광에 의해 산을 발생하는 부위를 주쇄 중에 갖는 중합체를 레지스트로 하는 기술이 제안되어 있으나, 여기서는 레지스트로 된 중합체의 설계상 제약이 크고, 저분자 화합물의 광 산발생제를 함유하고 있지 않은 레지스트이어도 중합체의 주쇄에 있어서 노광에 의해 산을 발생하는 부위가 골격적으로 취약하며, 역시 레지스트 막을 성막시킨 경우 그의 강성은 충분하지 않다.

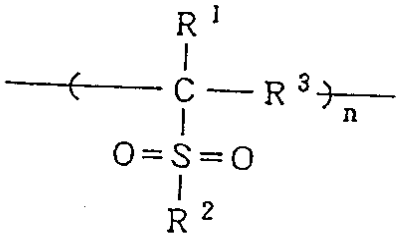
본 발명은 이러한 문제를 해결하여 강성이 충분한 레지스트 막을 성막하는 것이 가능하여 형성된 패턴의 무너짐, 쪼개짐 등을 억제할 수 있어 결과적으로 초미세한 고 애스펙트 비의 패턴을 높은 감도로 형성시켜 얻는 레지스트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 패턴의 무너짐, 쪼개짐 등의 발생이 없는 레지스트 패턴을 초미세, 높은 애스펙트 비로 형성하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[과제를 해결하기 위한 수단]

상기 과제를 달성하기 위한 본 발명은 하기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물을 함유하는 레지스트이다. 즉 본발명의 레지스트는 노광에 의해 산을 발생하는 부위로서 수포닐기를 측쇄에 갖는 중합체를 필수 성분으로 하는 것을 특징으로 한다.

화학식 1



(1)

(상기 일반식(1) 중, R^1은 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, R^2는 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, R^3는 2가의 유기기를 나타내고, n은 2이상의 정수이다.)

본 발명에서, 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물은 노광에 의해 주쇄의 탄소원자와 측쇄의 술포닐기의 황원자와의 사이의 결합이 절단되어, 술폰산이 발생한다. 또한 여기서는 예를 들면, 노광시의 에너지 량을 충분하게 높이는 것으로, 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물의 주쇄에 대해서도 동일형태로 절단되어 얻어진다. 따라서 노광부에 의한 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물의 저분자량화를 이용한다면, 이 술포닐 화합물 단독으로도 노광부를 현상액에서 선택적으로 용해1W제거시켜 소정의 포지티브형 패턴을 형성하는 것이 가능하다.

또한, 본 발명의 레지스트 성분인 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물은 측쇄에 술포닐 기를 갖는 알킬렌이나 아릴렌 들의 중합체 구조인 것으로 기인되어, 레지스트중에 광 산발생제로서 저분자 화합물이 함유되는 경우와는 다르며, 레지스트 막을 성막 시킬때의 강성을 거의 저하시키지는 않는다. 따라서, 초미세하게 높은 에스트팩 비의 패턴을 형성하는 경우에도 패턴의 붕괴, 쪼개짐 등의 발생이 유효하게 억제된다.

또한, 이와 같이 형성된 패턴의 붕괴, 쪼개짐 들의 발생을 억제한 후에 상기 일반식(1)으로 표시되는 술포닐 화합물의 중합도, 즉 상기 일반식(1) 중의 n은 2이상이면 좋으나, 5 내지 100인 것이 보다 바람직하다.

이것은 중합도가 5미만이면 레지스트 막을 성막하는 경우의 강성이 아직 불충분할 우려가 있고, 역으로 중합도가 100을 넘으면 레지스트의 용매 가용성이 저하되어 레지시트 막의 성막할때에 니스의 제조가 곤란하기 때문이다.

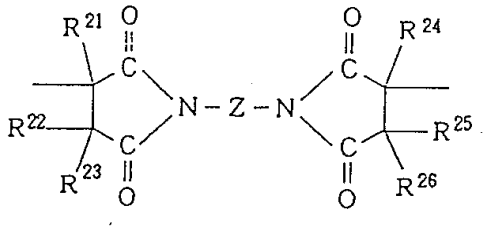
또한 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물에 있어서, 상기 일반식(1) 중의 R^1은 수소원자, 할로겐

원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기, R^2는 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기, 또한 R^1 및 R^2로서 도입시켜 얻는 1가의 유기기로서는 예를 들면, 아릴기, 아니실기, 안트라퀴노릴기, 아세트나프틸기, 안스릴기, 아즈레닐기, 벤조푸라닐기, 벤조퀴노릴기, 벤조퀴사디닐기, 벤조퀴사조릴기, 벤질기, 비페닐레닐기, 보닐기, 부테닐기, 부틸기, 신나밀기, 클레조트일기, 크메닐기, 시클로부탄디에닐기, 시클로부테틸기, 시클로부틸기, 시클로펜터디에닐필기, 시클로펜타트리에닐기, 시클로헵틸기, 시클로헥세닐기, 시클로펜틸기, 시클로프로필기, 시클로프로페닐기, 데실기, 디메톡시페네틸기, 디페닐메틸기, 도코실기, 도데실기, 에이코실기, 에틸기, 플루오레닐기, 플루푸릴기, 헵틸기, 헥사데실기, 헥실기, 히드록시메틸기, 인다닐기, 이소부틸기, 이소프로필기, 이소프로필벤질기, 이소퀴아조릴기, 멘틸기, 메시틸기, 메토시벤질기, 메톡시페닐기, 메틸기, 메틸벤질기, 나프틸기, 나프틸메틸기, 노닐기, 노르보닐기, 옥타코실기, 옥틸기, 옥사디닐기, 옥사졸리디닐기, 옥사졸리닐기, 옥사졸릴기, 펜틸기, 페나실기, 페난스릴기, 페네틸기, 페닐기, 프탈리딜기, 프로피닐기, 프로필기, 피라닐기, 피리딜기, 키나졸기, 키노릴기, 살리실기, 텔레프탈기, 테트라조릴기, 티아졸릴기, 티아프테닐기, 티에닐기, 트릴기, 트리틸기, 트리메틸실릴메틸기, 트리메틸실릴옥시메틸기, 운데실기, 바레릴기, 베라틸기, 키시릴기 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 유기기의 수소원자가 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 등으로 치환된 것이어도 관계없다. 한편, 상기 일반식(1)중의 R^3로서 도입되는 2가의 치환기로 서는 구체적으로는 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 키실렌기 등이 예시되어 있다.

단, 본 발명에 있어서, 상기 일반식(1) 중의 R^1에 대해서는 특히 시아노기 등의 전자 흡인성 기인 것이 바람직하다. 이것은 R^1이 전자 흡인성기인 경우, 본 발명의 레지스트로의 노광에 의해 상기 일반식(1)으로 표시되는 술포닐 화합물이 높은 발생률로 술포산을 발생하는 것으로 이루어 진다. 또한 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물은 활성 메틸렌을 갖는 술포닐 화합물과 디할로겐 화합물을 디아자비시클로운데센(DBU)이나 디아자비시클로옥탄(DABCO) 등의 염기성 유기 화합물의 전제하에 반응 시키던지, 활성 메틸렌을 갖는 술포닐 화합물과 알데히드류 와의 탈수 반응으로 얻어지는 올레핀류를 중합시키는 것으로 용이하게 합성 할 수 있다.

또한, 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, R^3가 하기 일반식(2)로 표시되는 이미드 화합물인 술포닐 화합물은 매우 내열성이 우수한 패턴을 형성할 수 있는 점에서 특히 바람직하다. 따라서, 이러한 술포닐 화합물을 성분으로하는 레지스트는 단순하게 포토리소그라피 기술을 이용한 전자 부품의 미세 가공에 제공될 뿐만 아니라, 이 레지스트를 이용하여 형성된 패턴을 그예로 반도체 장치에 의한 표면 보호막이나 층간 절연막 등의 절연막 패턴에 바람직하게 적용할 수 있다.

화학식 2

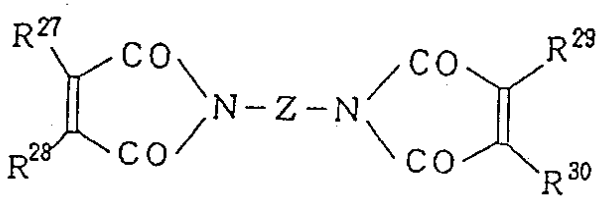


(2)

(상기 일반식(2)중 R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}은 서로 같거나 다르고 수소원자, 할로겐원자,니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, Z는 2가의 유기기를 나타낸다.)

이 술포닐 화합물은 활성 메틸렌을 갖는 술폰닐 화합물과 하기 일반식(2')로 표시되는 비스말레이미드 화합물을 유기 용매의 존재하에서 반응시켜서 합성할 수 있다.

화학식 3



(2')

(상기 일반식중 R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30}은 서로 같거나 다르고, 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노시, 니트릴기 또는 1가의 유기기, Z는 2가의 유기기를 나타낸다.)

한편, 이 비스말레이미드 화합물은 다음식의 디아미노 화합물과 무수말레인산 또는 그의 유도체를 트리에틸아민, 초산코발트 빛 무수초산의 존재하, 유기 용매중에서 반응시키는 것으로 용이하게 합성할 수

있다.

$$H_2N\text{-}Z\text{-}NH_2$$

즉, 일반식(2)중, Z로서 도입되는 2가의 유기기로서는 디아미노 화합물의 디아미노 잔기가 바람직하다. 본 발명에 이용되는 디아미노 화합물로서는 예를 들면 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 2,4-트릴렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐 설페이드, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플로로프로판, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐케톤, 4,4'-디아미노디페닐케톤, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 비스(4-아미노페닐)디메틸실란,1, 3-비스(4-아미노페닐)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 4-메틸-2,4-비스(4-아미노페닐)-1-펜텐, 4-메틸-2,4-비스(4-아미노페닐)-2-펜텐, 1,4-비스(α,α-디메틸-4-아미노벤질)벤젠, 이미노-디-p-페닐레디아민, 1-5-디아미노나프탈렌, 2-6-디아미노나프탈렌, 4-메틸-2-4-비스(4-아미노페닐)펜텐, 5(또는 6)-아미노-1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 비스(4-아미노페닐)포스핀옥시드, 4,4'-디아미노아조벤젠, 4,4'-디아미노디페닐 요소, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 4-4'-비스(4-아미노페녹시)벤조페논, 4,4''-비스(아미노페녹시)디페닐술폰, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐술폰, 4.4'-비스[4-(α,α-디메틸-아미노벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(α,α-디메틸-아미노벤질)페녹시]디페닐술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플로로프로판, 3,5-디아미노-1-히드록시벤젠, 3,3'-디히드록시-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디히드록시-3,3'-디아미노비페닐, 2,2-비스(4-아미노-3-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3-아미노-4-하드록시페닐)설페이드, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)술폰, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-아미노-3-히드록시페닐)메탄, 2-2-비스(4-아미노-3-히드록시페닐)헥사플로로프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플로로프로판 등의 방향족 디아민을 들 수 있다. 또한, 이들의 방향족 디아민의 방향환의 수소원자가 염소원자, 불소원자, 브롬원자 메틸기, 메톡시기, 시아노기, 페닐기 등의 군으로부터 선택된 적어도 1종으로 지환된 화합물이어도 좋다. 또한 상술된 방향족 디아민 이외에도 예를 들면 디메틸렌디아민, 트리메티렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 1,2-비스(3'-아미노프로폭시)에탄, $H_2N\text{-}(CH_2)_3\text{-}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_2$, 1,4-디아미노시클로헥산, 4,4'-디나미노디시클로헥실메탄, 1,3-비스아미노메틸시클로3헥산, 1,4-비스아미노메틸시클로헥산, 1,3-디아미노시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실이소프로판, 1,4-키실렌디아민, 2,6-디아미노피리딘, 2,4-디아미노-S-트리아진, 1,3-비스(γ-아민프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,4-비스(γ-아미노프로필디메틸실릴)벤젠, 1,3-비스(4-아미노부틸)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-비스(γ-아미노프로필)-1,1,3,3-테트라페닐디실록산 등을 들수 있다. 또한, 상기 일반식(2) 중의 R^{21}~R^{26} 및 상기 일반식(2')중의 R^{27} ~ R^{30} 으로서 도입시켜 얻는 1가의 유기기로서는 상기 일반식(1) 중의 R^1 및 R^2 로 표시되는 것을 들 수 있다.

또한 본 발명의 레지스트는 상술된 바와 같이 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물 단독으로도 패턴을 형성하여 얻어지나, 이러한 술포닐 화합물에 대해 산에 의해 분해하는 치환기를 갖는 화합물, 또는 산에 의해 가교하는 치환기를 갖는 화합물이 배합되어 있어 좋다. 즉 산에 의해 분해하는 치환기를 갖는 화합물을 배합하는 경우는 노광부를 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물이 술폰산을 발생하는 것에 기초되어, 예를 들면, 노광후에 베이킹 처리 등을 실시하는 것으로 분해하는 치환기를 갖는 화합물이 분해되어, 노광부를 현상액으로 선택적으로 용해·제거하는 것으로 포지티브형의 패턴을 형성하는 것이 가능하게 된다. 한편, 산에 의해 가교하는 치환기를 갖는 화합물이 배합된 레지스트에서는 노광부의 레지스트의 네가티브형의 패턴을 형성하여 얻는다. 또 본 발명에서, 산에 의해 분해하는 치환기 또는 산에 의해 가교하는 치환기는 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물의 측쇄 들에 적절히 도입시켜도 좋다.

또한, 본 발명에 있어서는, 특히 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물과 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물(이하, 산분해성 화합물이라 약칭함)을 함유하는 레지스트가 내환경성이 양호한 알카리 현상으로 포지티브형 패턴을 형성시키는 점에서 특히 바람직하다. 즉 이 경우 산분해성 화합물이 용해 억제제로서 레지스트를 알카리 현상액에 불용화하는 한편, 노광에 의해 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물이 슬폰산을 발생하면, 산분해성 화합물의 치환기 부분이 분해되어서 알카리 가용성 기를 생성하므로, 노광 후의 레지스트에 대해서는 알카리 가용성이 발현된다. 따라서,노광부를 알카리 현상액에서 선택적으로 용해·제거되어, 팽윤 등이 없이 해상성이 영호한 포지티브형 패턴을 형성할 수 있다.

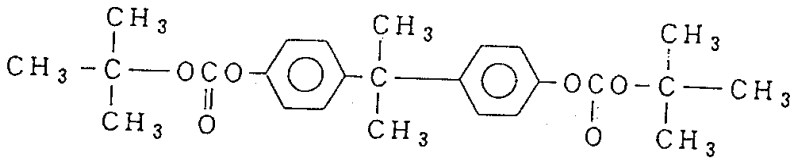
여기서 상술된 바와 같이 산에 의해 분해되어 알카리 가용성기를 생성하는 치환기로서는 예를 들면, t-부틸에스테르, 이소프로필에스테르, 에틸에스테르, 벤질에스테르 등의 에스테르류; t-부톡시카보네이트, 메톡시카보네이트, 에톡시카보네이트 등의 알콕시카보네이트류; 트리메틸실릴에테르, 트리에틸실릴에테르, 트리페닐실릴에테르 등의 실릴에테르류를 들 수 있다. 본 발명에서는 수산기, 카르복실기라는 알카리 가용성기를 갖는 알카리 가용성 화합물에 이들이 직접 또는 다른 치환기를 매개로 도입되어 이루어진 것이, 산분해성 화합물로서 바람직하게 이용하여 얻어진다. 이 경우 상술한 바와 같은 치환기가 도입된 알카리 가용성 화합물로서는 예를 들면, 비스페놀A, 비스페놀F, 트리히드록시디페닐메탄, 페놀프탈레인, 그레졸프탈레인, 티몰프탈레인, 카테콜, 피로카롤, 나프톨, 안식향산 유도체 등의 저분자량 방향족 화합물, 콜레이트, 스테로이드 화합물, 테르페노이드 유도체, 당류 등의 저분자량 알코류를 들 수 있다.

또한 여기서의 산분해성 화합물은 알카리 가용성 기를 갖는 고분자 화합물에 의한 알카리 가용성기의 일부 또는 전부가 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기로서 치환시키는 것이어도 좋다. 이와 같은 알카리 가용성기를 갖는 고분자 화합물로서는 구체적으로는 페놀 유도체를 알데히드 유도체를 이용하여 중축합시킨 노볼락수지이고, 크레졸, 키실레놀, 에틸페놀, 부틸페놀, 할로겐화 페놀, 나프톨 등을 골격으로 함유하는 중합체; 비닐페놀수지; 통상의 폴리비닐페놀로의 수소 첨가로 투명성을 향상시킨 비닐페놀; 알카리 용해 속도를 제어하기 위한 일부의 수산기를 메틸기, 아세틸기, 부틸옥시카르보닐기,

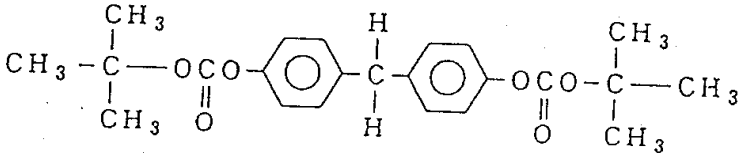
또는 피라닐기 등으로 보호되는 비닐페놀 유도체; 스티렌 등을 백금 촉매로 부가시킨 스티렌화 비닐페놀; 스티렌과 비닐페놀, 술폰의 공중합체; 멜라민 · 포름알데히드수지, 4-히드록시말레이드, α-메틸스티렌, 비닐페놀과 아크릴산이나 메타크릴산 유도체 등의 공중합체; 히드록시기 함유 폴리미이드; 폴리이미드 전구체 등을 들 수 있다.

또 본 발명에서, 산분해성 화합물은 레지스트 콘트라스트나 알카리 현상액에 대한 용해 속도 등의 조정을 위하여 2종 이상 혼합시켜 이용하여도 관계없다. 여기서, 상술한 바와 같은 산분해성 화합물의 구체예를 나타낸다.

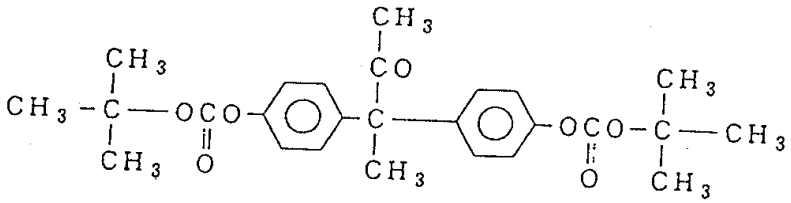
화학식 4



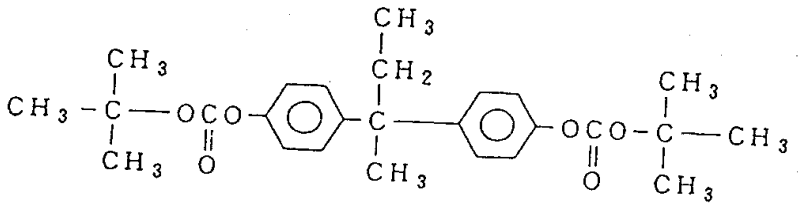
화학식 5



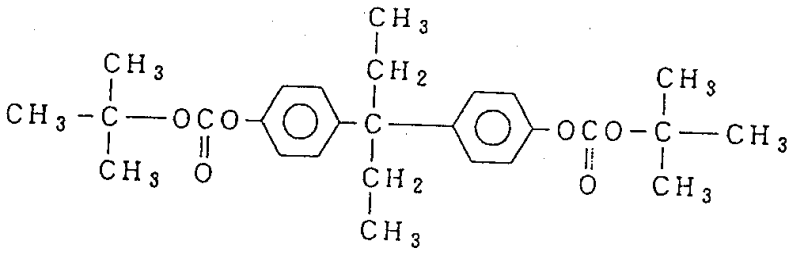
화학식 6



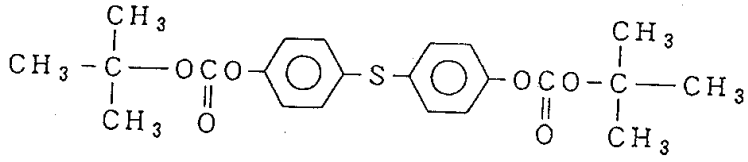
화학식 7



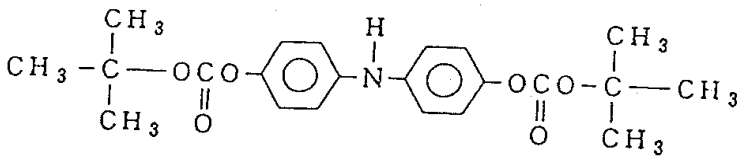
화학식 8



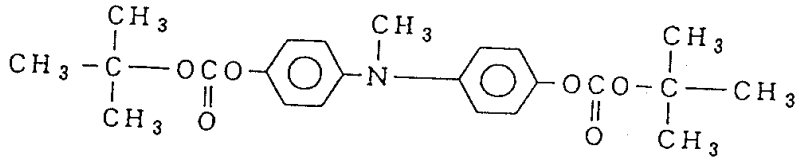
화학식 9



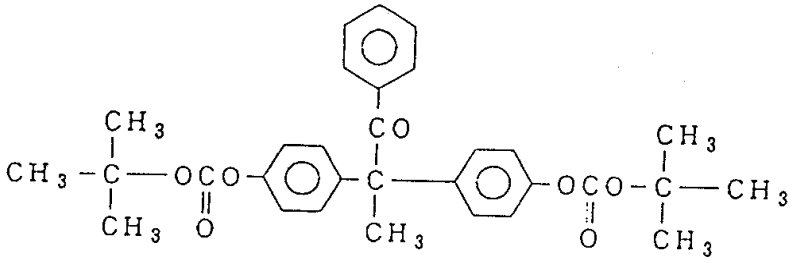
화학식 10



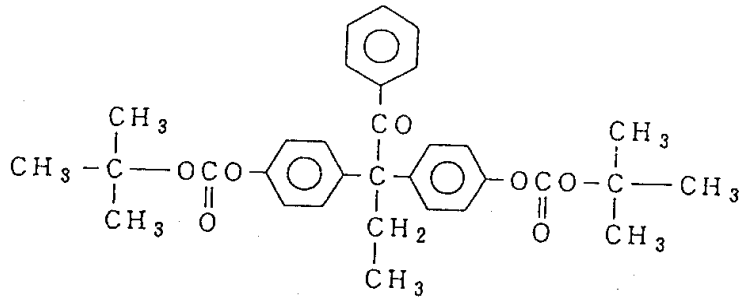
화학식 11



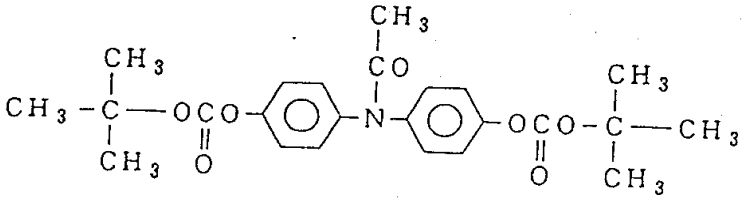
화학식 12



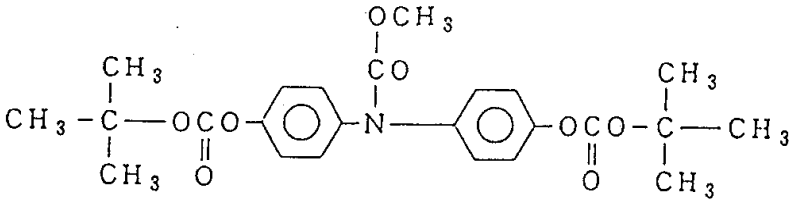
화학식 13



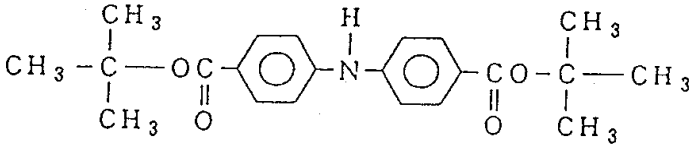
화학식 14



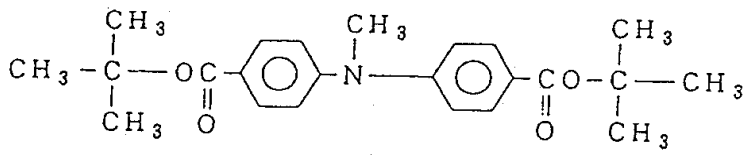
화학식 15



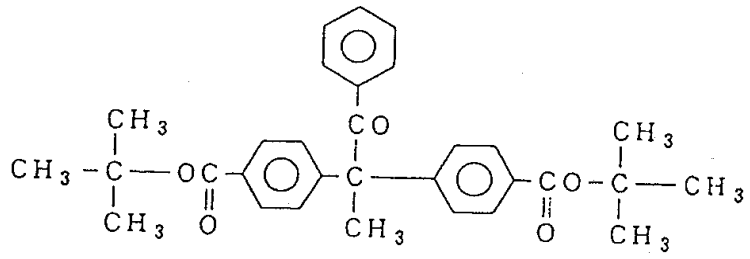
화학식 16



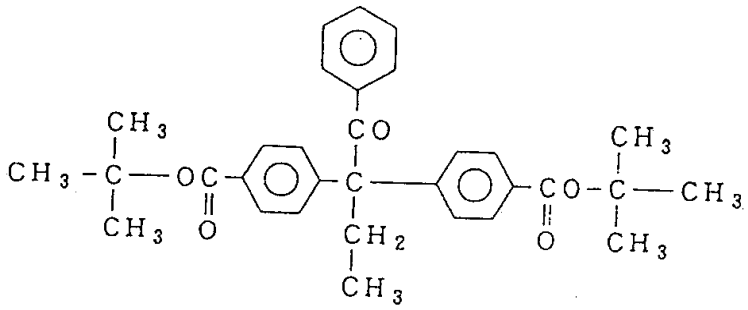
화학식 17



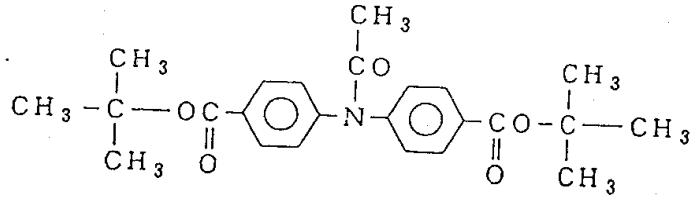
화학식 18



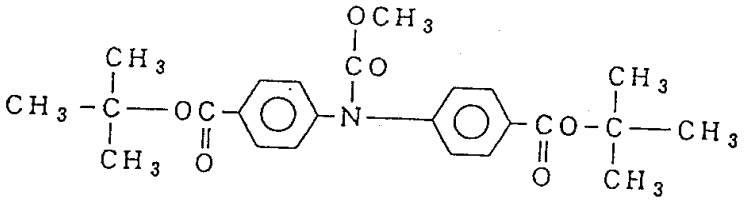
화학식 19



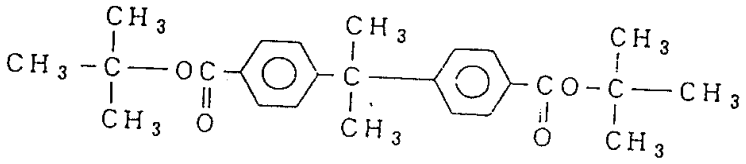
화학식 20



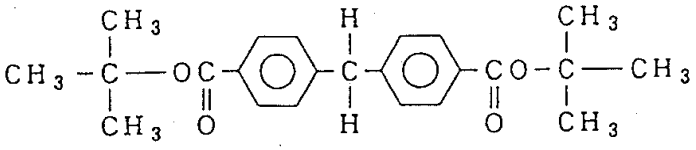
화학식 21



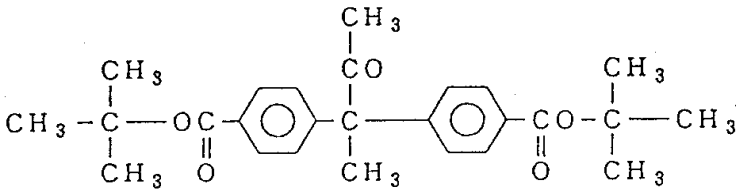
화학식 22



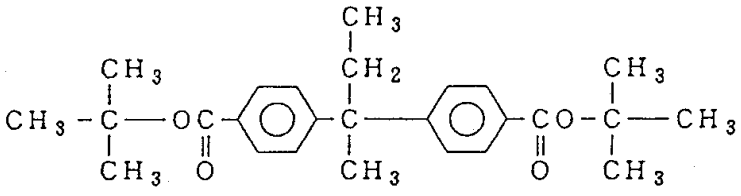
화학식 23



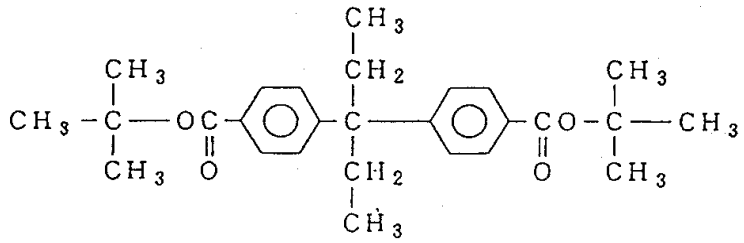
화학식 24



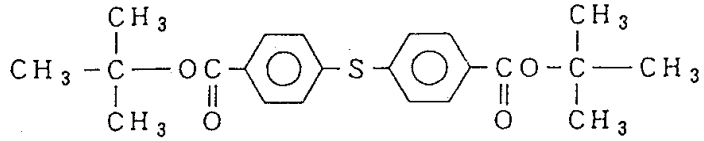
화학식 25



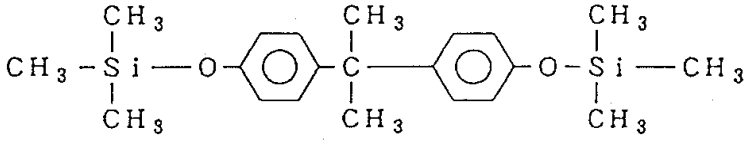
화학식 26



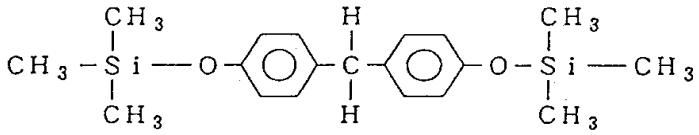
화학식 27



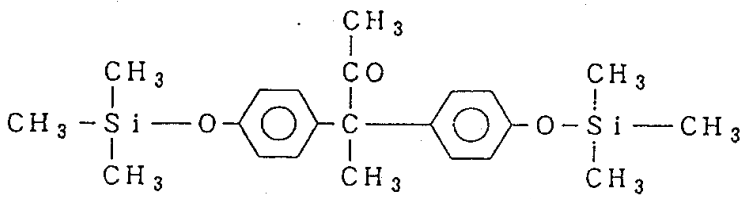
화학식 28



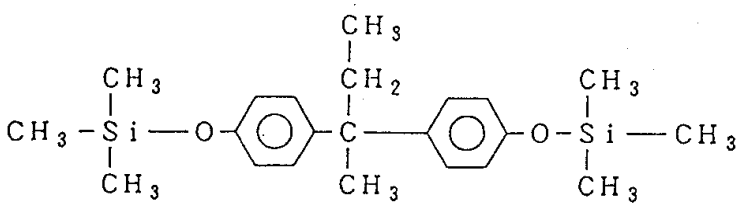
화학식 29



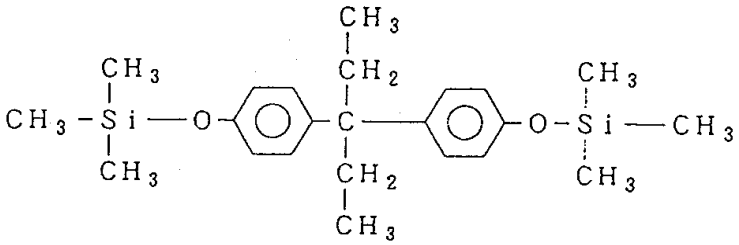
화학식 30



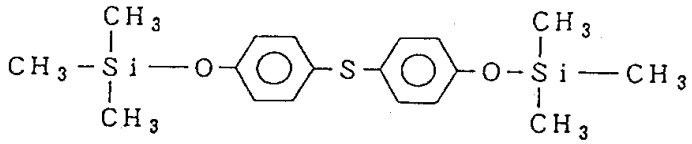
화학식 31



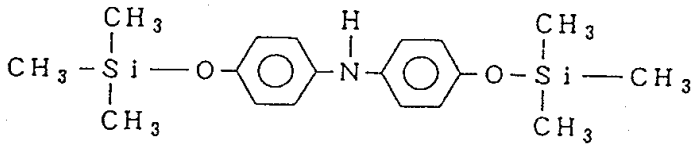
화학식 32



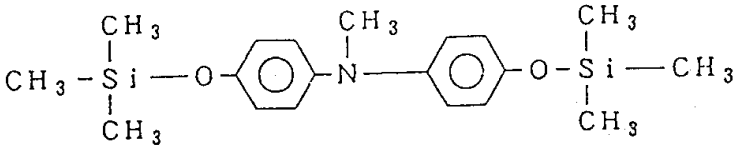
화학식 33



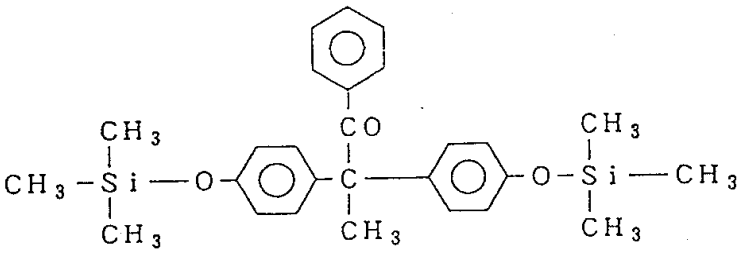
화학식 34



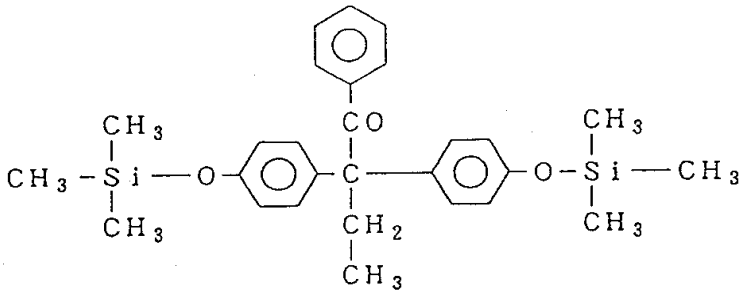
화학식 35



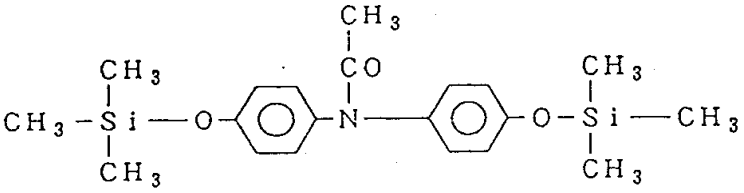
화학식 36



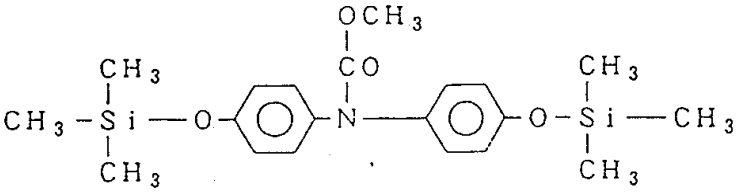
화학식 37



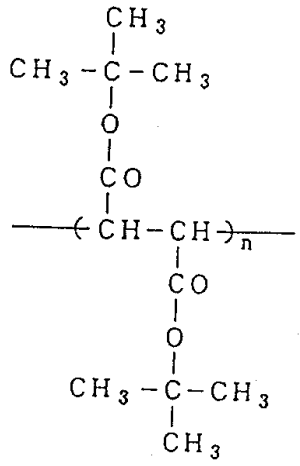
화학식 38



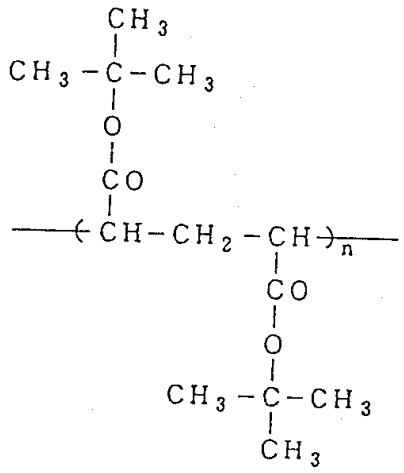
화학식 39



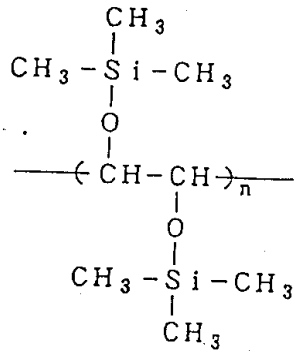
화학식 40



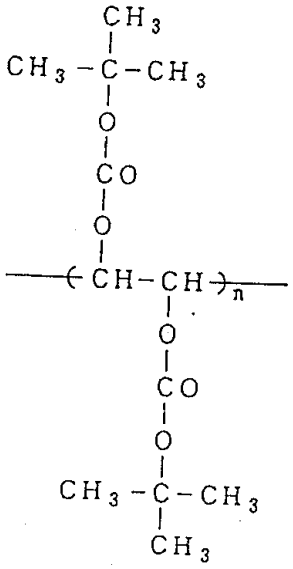
화학식 41



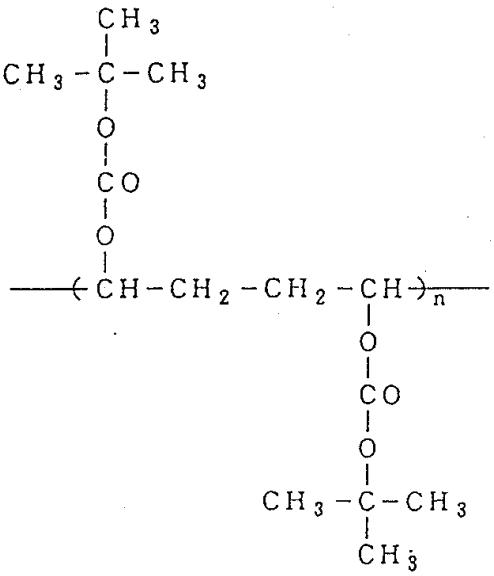
화학식 42



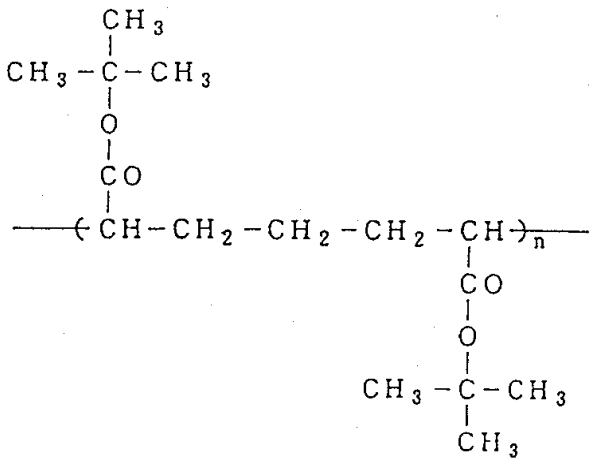
화학식 43



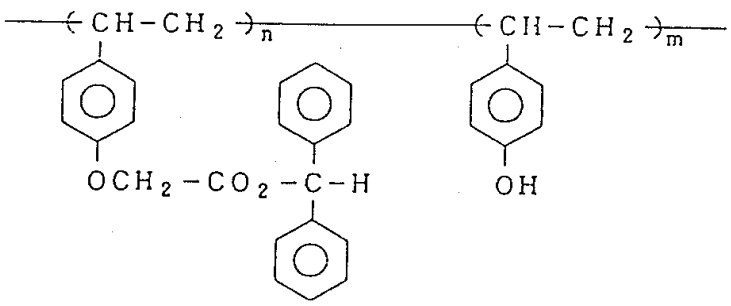
화학식 44



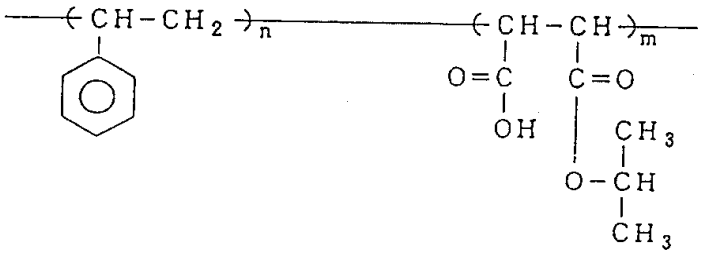
화학식 45



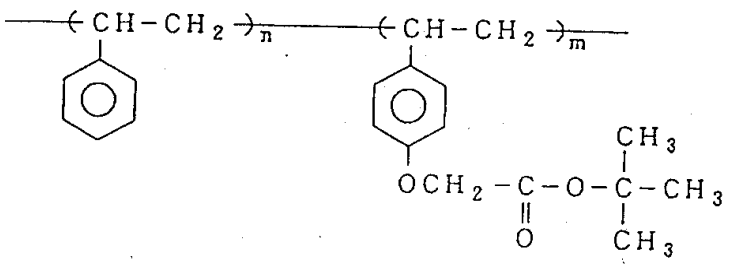
화학식 46



화학식 47

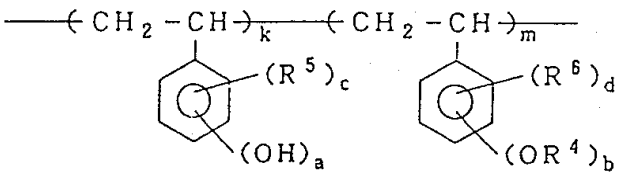


화학식 48



또한, 본 발명에 있어서 산분해성 화합물로서는 하기 일반식(3) 및 (4)의 어느 것으로 나타나는 화합물이 특히 바람직하다. 즉, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물은 포지티브형의 패턴의 형성을 저해하는 가교 등의 부 반응을 생성하기 어렵고, 또한 하기 일반식(4)으로 표시되는 화합물은 노광부에서 치환기가 산에 의해 분해됨과 함께, 이 후 알카리 현상액 중에서 환구조가 개환되어 $-COO^-$ 등을 생성하여 알카리 가용성이 한층 촉진되므로, 어느 것이 배합되는 경우에도 해상성이 매우 양호한 포지티브형 패턴을 형성하는 것이 가능하다.

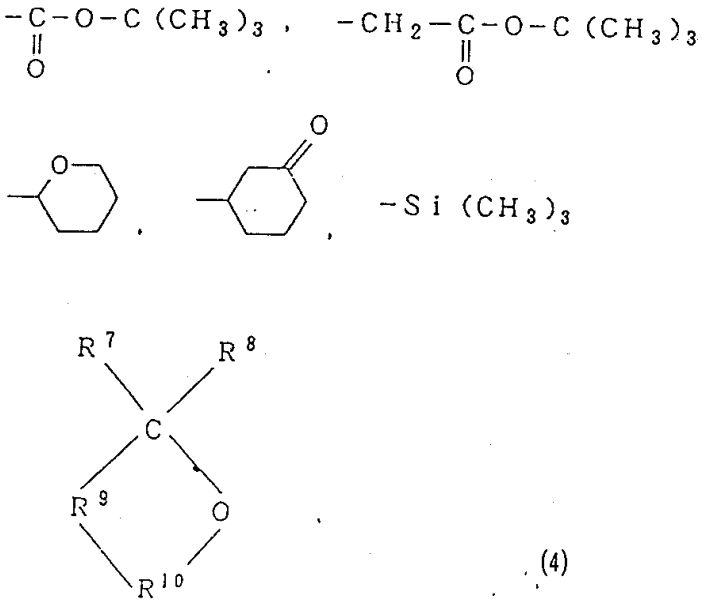
화학식 49



(3)

(상기 일반식(3)중, R^4는 하기에 나타난 군으로부터 선택되고, R^5, R^6는 서로 동일하거나 다르고, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, k는 0이상의 정수, m은 1이상의 정수, a,b는 각각 1이상의 정수, c,d는 각각 1내지 4의 정수 이다.)

화학식 50



(4)

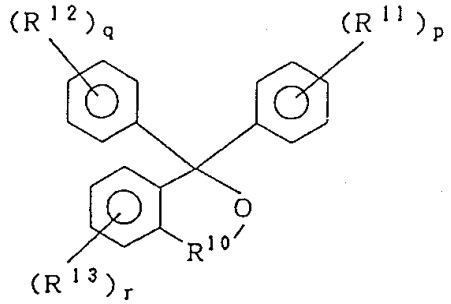
(상기 일반식중(4)중, R^7, R^8는 서로 같거나 다르고, 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 시릴기 또는 1가의 유기기, R^9는 2가의 유기기, R^{10}은 C=O또는 $-SO_2-$를 나타내고, R^7과 R^8는 서로 결합되어 환구조를 형성하여도 좋으나, R^7내지 R^9중 적어도 1개는 산에 의해 분해하는 치환기를 갖는다.)

여기서, 상기 일반식(3)으로 표시되는 화합물의 공중합비, 즉 상기 일반식(3)중의 m/(k+m)의 값은 0.1 내지 0.4인 것이 바람직하다. 이것은 m/(k+m)이 0.1 미만이면, 용해 억제제로서 레지스트를 알카리 현상액에 대해 충분하게 불용화되지 않고, 형성되는 패턴의 해상성이 저하하게 되며, m/(k+m)이 0.4를 넘으면 화합물의 연화점이 저하하는 경향이 있다. 또한 본 발명에서 상기 일반식(3)으로 표시되는 화합물의 중합도(k+m)은 100이하인 것이 바람직하다. 어떻든, 상기 일반식(3)으로 표시되는 화합물의 중합도가 100을 넘어서면 레지스트의 용매 가용성이 저하되어, 레지스트막의 성막할 때에 니스의 제조가 곤란하게 되어 버린다.

또한, 상기 일반식(4)로 표시되는 화합물에 있어서, 상기 일반식(4)중의 R^7및 R^8로서 도입되어 얻어지는 1가의 유기기로서는 상기 일반식(1)중의 R^1및 R^2로 예시되는 것을 들수 있다. 한편 R^9로서 도입되어 얻는 2가의 유기기로서는 예를 들면, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등의 치환기 또는 비치환기의 지방족기; 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피페라진 등의 치환 또는 비치환의 방향족 환으로부터 유도되는 기; 시클로헥산, 피라진, 피란, 모르포란 등의 치환 또는 비치환의 지방족환이나 헤테로환으로부터 유도되는 기를 들 수 있다.

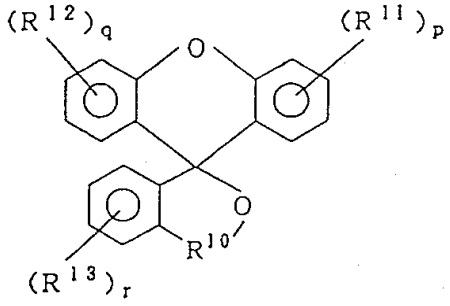
또한 상기 일반식(4)중의 R^7~R^9의적어도 1개에 도입되는 산에 의해 분해하는 치환기로서는 상술한 바와 같은 산에 의해 분해되는 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기인 것이 바람직하다. 또한 본 발명에 있어서, 상기 일반식(4)으로 표시되는 화합물로서는 특히 하기 일반식(5) 내지 (7)의 어느 것을 나타내는 화합물이 바람직하다.

화학식 51



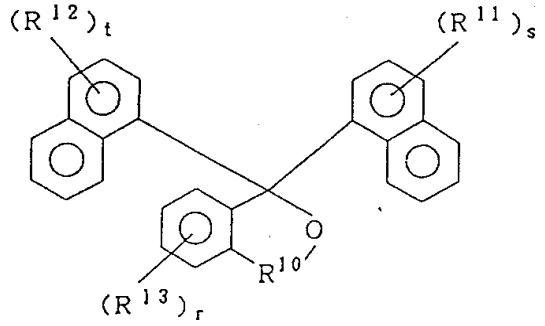
(5)

화학식 52



(6)

화학식 53

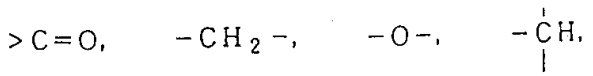


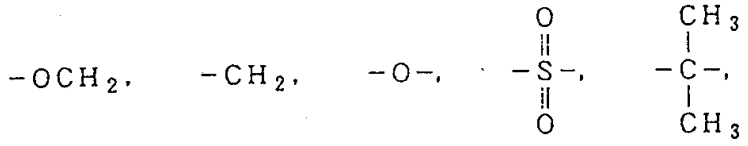
(7)

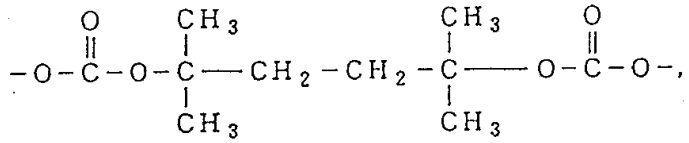
(상기 식중 R^{10}은 C=O 또는 $-SO_2-$, $R^{11} \sim R^{13}$은 서로 동일하거나 다르며, 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 시릴기 또는 1가의 유기기를 나타내고, p,q는 각각 1내지 5의 정수, r은 1내지 4의 정수, s, t는 각각 1내지 7의 정수이며, 복수개의 R^{11}~R^{13} 또는 R^{13}이 서로 다른 것이어도 좋으나 $R^{11} \sim R^{13}$의 가운데 적어도 1개는 산에 의해 분해하는 치환기를 갖는다.)

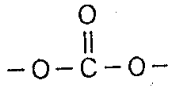
즉, 이들 상기 일반식(5) 내지 (7)의 어느 것으로 나타나는 화합물은 수산기를 갖는 화합물의 유도체 이며, 이 수산기가 산에 의해 분해하는 치환기로 보호되는 것으로 해당한다. 여기서의 수산기를 갖는 화합물로서는 구체적으로는 3-히드록시-3-메틸프탈리드, 아스코르빈산, 브로모츠레졸그린, 브로모크레졸퍼플, 브로모프레졸블루, 브로모키실레놀블루, α-클로로-α-히드록시-O-톨루엔술폰산-γ-술톤,
클로로페놀레드, 크레졸프탈레인, 에오신B, 에오신Y, 플루오레세인, 플루오레세인이소시아네이트, 페놀프탈레인, 페놀레드, 테트라브로모페놀블루, 3', 3'', 5', 5'' -테트라브로모페놀프탈레인, 4,5,6,7-테트라클로로플루오레세인, 3',3'',5',5''-테트라요드페놀프탈레인,
3',3'',5',5''-테트라요드페놀술폰프탈레인, 티몰프탈레인, 나프톨프탈레인, 티몰블루 등이 예시된다. 또한 이들은 다음에 나타내는 2가 이상의 기를 매개로 2개이상 결합되어, 다량화된 것이 좋다.

화학식 54









또, 본 발명에서 산분해성 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닌 화합물 1중량부에 대해 0.10내지 50중량부로 설정하는 것이 바람직하다. 이것은 배합량이 0.10중량부 미만이면 미노광부의 레지스트의 알카리 현상액에 대한 용해성을 충분하게 억제할 수 없게 되며, 역으로 50중량부를 넘으면, 노광부에서 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물이 술폰산을 발생하게 되어도, 이 산에 의해 분해되지 않는 산분해성 화합물의 양이 많아지고, 형성되는 패턴의 해상성이 저하하는 경향이 있기 때문이다.

또한 본 발명에 있어서, 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물과 산에 의해 가교하는 치환기를 갖는 화합물을 함유하는 네가티브형의 패턴을 형성 가능한 레지스트를 제조하는 경우, 산에 의해 가교하는 치환기를 갖는 화합물로서는 아미노프라스트 수지가 바람직하게 이용되어 얻어진다. 구체적으로는 예를 들면 메티로일화 한 멜라민·포름알데히드 수지, 요소·포름알데히드 수지, 글리콜·포름알데히드 수지, 벤조구아나민, 포름알데히드 수지 등을 들 수 있다.

또 본 발명의 레지스트에서는 레지스트 콘트라스트나 알카리 현상액에 대한 용해 속도 등의 조정의 관점으로부터, 상술된 산에 의해 분해되어 알카리 가용성기를 생성하는 치환기가 도입되지 않은 알카리 가용성 화합물이 배합되어 있어도 관계 없다. 이 경우 레지스트의 성막성 개선이나 성막된 레지스트 막의 내열성, 드라이에칭 내성 향상 등이 기대될 수 있는 점에서는 페놀 골격을 갖는 중합체가 배합되어 있는 것이 바람직하다.

상술한 바와 같은 페놀 골격을 갖는 중합체로서는 예를 들면, 페놀노볼락수지, 크레졸노볼락수지, 키실레놀노볼락수지, 비닐페놀수지, 이소프로페닐페놀수지, 비닐페놀과 아크릴산, 메타크릴산 유도체, 아크릴로니트릴, 스티렌 유도체 등의 공중합체를 들 수 있다. 구체적으로는 폴리(p-비닐페놀), p-이소프로페닐페놀과 아크릴로니트릴과의 공중합체, p-이소프로페닐페놀과 스티렌과의 공중합체, p-비닐페놀과 메틸메타크릴레이트와의 공중합체, p-비닐페놀과 스티렌과의 공중합체 등이 예시된다. 또, 페놀 골격을 측쇄에 갖는 폴리실록산, 폴리실란, 규소원자를 측쇄에 갖는 페놀로부터 합성된 노볼락 수지 등의 규소 함유 알카리 가용성 폴리머도 본 발명에 있어서 바람직하게 이용되어 얻는다. 또한, 이들은 2종류 이상 혼합하여 이용하여도 좋다. 한편, 레지스트 막의 드라이에칭 내성과 함께. ArF엑시머 레이져광등 단파장의 화학선에 대한 투명성을 중시하는 경우, 테르페노이드 골격 등의 지환식(指環式) 골격을 갖는 알카리 가용성 화합물이 특히 바람직하게 이용된다.

여기서, 상술한 바와 같은 알카리 가용성 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)으로 표시되는 술포닐 화합물 및 산분해성 화합물의 합계량 1중량부에 대해 0.10내지 10중량부로 설정되는 것이 바람직하다. 이것은 배합량이 0.10중량부 미만이면, 레지스트 콘트라스트나 알카리 현상액에 대한 용해 속도 등을 충분하게는 조정할 수 없으며, 역으로 10중량부를 넘으면 레지스트 콘트라스트가 오히려 저하할 우려에 더하여 현상시의 막감소도 크게 되기 때문이다.

또한, 본 발명의 레지스트에 있어서는 에폭시수지, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 프로필렌옥시드, 에틸렌옥시드 공중합체, 폴리스티렌 등의 이외의 폴리머나, 내환경성 향상을 위한 아민 화합물 피리딘 유도체 등의 염기성 화합물, 도막 개질용의 계면 활성제, 반사방지제로서의 염료등이 적절히 배합되어도 관계없다. 또한 광산 발생제로서 오늄염, 오르토퀴논디아지드술폰산 유도체, 유기 할로겐화 화합물, 술폰산 유도체, 술포닐 화합물 등의 저분자 화합물이 배합되어도 좋다. 단, 레지스트 막이 성막되는 경우의 강성을 저하시키지 않기위해서는, 이와 같은 광산 발생제로서의 저분자 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물 1중량부에 대해 0.05중량부 이하로하는 것이 바람직하다.

본 발명의 레지스트는 상기 일반식(1)으로 표시되는 술포닐 화합물 및 필요에 따라서 산분해성 화합물이나 알카리 가용성 화합물을 유기 용매에 용해시켜 여과하는 것으로, 통상 니스로서 제조된다, 여기서의 유기 용매로는 예를 들면, 시클로헥사논, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매; 메틸셀로솔부, 메틸셀로솔부아세테이트, 에틸셀로솔부아세테이트, 부틸셀로솔부아세테이트 등의 셀로솔부계 용매; 초산에틸, 초산부틸, 초산이소아밀, γ-부티로락톤 등의 에스테르계 용매나, 용해성 향상을 위하여 이들에 디메틸설폭시드, 디메틸포름알데히드, N-메틸-2-피롤리돈 등을 첨가시킨 혼합용매를 이용할 수 있다. 또한, 매틸프로피온산메틸 등의 프로피온산 유도체, 유산(乳酸)에틸 등의 유산 에스테르류나 PGMEA(프로필렌글리콜모노에틸아세테이트)등도, 저독성이며 바람직하게 이용된다. 또 본 발명에 있어서, 이러한 용매는 단독 또는 2종 이상을 혼합시켜 이용할 수 있고, 또 톨루엔, 키실렌, 이소프로필알콜 등의 지방족 알콜이 함유 되어 있어도 관계없다.

이어서, 본 발명의 레지스트를 이용한 패턴 형성 방법에 대해서 설명한다. 우선, 상술한 바와 같은 유기 용매에 용해된 레지스트의 니스를 회전 도포법이나 디핑법 등으로 소정의 기판 위에 도포한 후, 150℃이상 바람직하기로는 70내지 120℃로 건조시켜 레지스트막을 성막한다. 또 여기서의 기판으로서는 예를 들면, 실리콘웨이퍼, 표면에 각종의 절연막이나 전극, 배선 등이 형성된 실리콘웨이퍼, 브랑크마스크, GaAs, AlGaAs 등의 III-V족 화합물 반도체 웨이퍼, 크롬 또는 산화크롬 증착 마스크, 알루미증착기판, IBPSG 피복 기판, PSG 피복기판, SOG피복기판, 카본막 스퍼터기판 등을 사용할 수 있다.

이어서, 소정의 마스트 패턴을 매개로 화학선을 조사하고, 또는 레지스트막 표면에 화학선을 직접 주사시켜 레지스트막을 노광한다. 여기서의 화학선으로는 자외선, X선, 저압 수은 램프광의 i선, h선, g선, 쿼세논램프광, KrF나 ArF의 엑시머레이져광 등의 deep UV광이나 자와선, 신크로트론오비탈라디에이션(SOR), 전자선(EB), γ선, 이온빔 들을 사용하는 것이 가능하다.

계속하여 열판상(熱板上)이나 오븐 중에서의 가열 혹은 적외선 조사 등에 의해 레지스트막에 150℃이하 정도의 베이킹 처리를 적절히 실시한다. 이후 침적법, 프레스법 등으로 레지스트 막을 현상하고, 노광부 또는 미노광부의 레지스트막을 현상액에 선택적으로 용해·제거하여 소망의 패턴을 형성한다. 이 경우, 현상액으로서는 알카리 현상액을 이용하는것이 바람직하고 구체적으로는 테트라메틸암모늄하이드록시드 수용액, 콜린수용액 등의 유기 알카리 수용액이나, 수산화 칼륨, 수산화 나트륨 등의 무기 알카리 수용액, 이들에 알콜이나 계면활성제 등을 첨가시킨 용액을 들 수 있다. 또 여기서 이들 알카리 수용액의 농도는 노광부와 미노광부에서 용해속도의 차이를 충분히 하는 관점으로부터 15중량% 이하인 것이 바람직

하다.

더 나아가서, 본 발명의 레지스트를 이용하여 형성된 패턴은 붕괴, 쪼개짐 등이 발생하기 어렵고, 이 패턴을 에칭 마스트로서 이용하여 소정의 에팅법에 의해 노출된 기판등에 초미세한 패턴을 충실하게 전사할 수 있다. 예를 들면 기판으로서의 실리콘 웨이퍼 상에 상술한 바와 같이 레지스트 패턴을 형성한 경우에는 예를 들면, CF_4가스를 이용한 평행 평판의 리아크테이브이온에칭 장치내에서 기판을 처리함으로써, 실리콘웨이퍼 기판을 정밀도 좋게 패턴닝 할 수 있다. 또한, 기판으로서 표면에 크롬 층이 형성된 투명 기판을 사용하여, 이 기판 위에 상술한 바와 같은 레지스트 패턴을 형성한 경우에는 예를 들면, 질산암모늄세륨 수용액을 에칭액으로서 이용하여 크롬 층을 선택적으로 에칭하여 정밀도 좋게 차광막을 형성하는 것이 가능하게 된다.

여기서, 시리콘 웨이퍼를 기판으로 하는 경우를 예로 하여 도면을 참조하는 것으로부터 본 발명의 레지스트를 이용하는 전자 부품의 초미세가공 공정을 설명한다.

2P 1도는 포지티브형의 알카리 현상용 레지스트를 이용하는 경우에 대해서, 전자 부품의 제조 공정의 일부를 개략적으로 나태내는 황단면도이다.

우선 제1a도에 나타난 바와 같이, 실리콘 웨이퍼(11) 위에 형성된 레지스트막(13)에 소정의 패턴의 노광광(14)을 조사한다. 이 노광에 의해서 레지스트막(13)의 노광부에 산이 발생한다.

계속해서, 50내지 150℃에서 0.5내지 30분 정도의 노광후 가열을 행함으로써, 제1b도에 나타난 바와 같이 노광부(16)에서 발생된 산은 예를 들면, 산분해성 화합물로 분해되고, 노광부(16)가 선택적으로 알카리 가용성을 나타낸다. 이후, 알카리 현상액에 의해 노광부(16)를 선택적으로 용해시켜서 제1C도에 나타난 바와 같이 레지스트막(13)에 소망의 레지스트 패턴(17)을 형성한다.

이어서, 얻어진 레지스트 패턴(17)을 에칭마스크로 이용하여 CF_4가스에 의한 실리콘웨이퍼(11)의 에칭을 행한다. 이 결고, 제1d도에 나타난 바와 같이 레지스트 패턴(17)이 실리콘 웨이퍼(11)에 정밀도 좋게 전사된다..

마지막으로 하크리-10, Positive Photoresist Stripper R-10등의 레지스트 박리액을 이용하여, 기판 표면의 레지스트 패턴(17)을 제거함으로써 제1e도에 나타난 소망의 패턴(18)이 형성된 실리콘 웨이퍼(11)가 얻어진다.

또, 상술된 바와 같은 공정 이외의 다른 공정이 부가되어도 하등 지장이 없고, 예를 들면 레지스트막의 하지로서의 평탄화 층 형성 공정, 레지스트막과 하지와의 밀착성 향상을 위한 전처리 공정, 레지스트 막의 현상후에 현상액을 물 등으로 제거하는 린스 공정, 드라이에칭 이전의 자외선의 재 조사(照射)공정을 적절히 실시하는 것이 가능하다.

[발명의 실시의 형태]

이라, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명은 더욱 상세히 설명한다.

[실시예1]

우선, 페닐술포닐아세트니트릴 0.905g(5mmol)과 α,α'-디브로모p-키실렌 1.23g(5mmol)을 디메틸술폭시드(DMSO) 3ml에 용해하고, 이것에 DBU 1.68g(11mmol)을 DMSO 1g에 용해시킨 용액을 15분간 걸쳐서 적하하였다.

6시간 실온에서 교반을 속행한 후, 반응액을 80ml의 물중에 투입하여 담황색의 침전을 얻었다. 계속하여 진공 건조에 의해 용매의 DMSO를 제거하고, 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물로서 p-PPSA를 합성하였다.

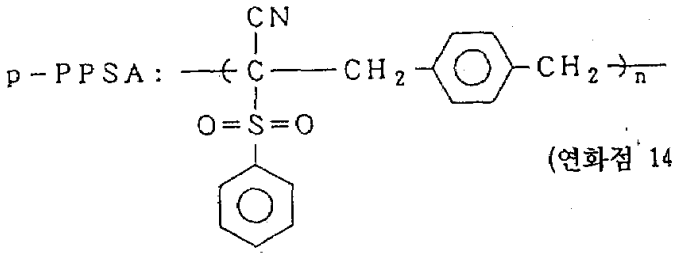
또, α,α'-디브로모p-키실렌의 대신에 α,α'-디브로모m-키실렌 또는 (+) -3, 9-디브로모캄푸아, 페닐술포닐아세트니트릴의 대신에 메틸술포닐아세트니트릴 또는 체닐술초닐아세트페논을 이용한 이외에는 모두 동일하게 하여, 각각 m-PPSA, p-PMSA, m-PMSA, PCMSA 및 p-PPSP를 완성하였다. 또한 페닐술포닐메탄 및 α,α'-디브로모m-키실렌을 이용함으로써 m-PBS를 합성하였다.

또한, 이들과는 별개로 파라포름알데히드 0.77g과 페닐술포닐아세트니트릴 4.50g을 디옥산 30g에 용해하고, 이 용액에 소량의 피페라진을 첨가하여 용액을 60℃로 가열한 후, 반응액을 물중에 투입하여 얻어진 침전을 건조시키는 것으로 PCPSE를 합성하였다.

이어서, 얻어진 p-PPSA, m-PPSA, p-PMSA, m-PMSA, PCMSA, p-PPSP, PCPSE, m-PBS 및 페닐술포닐아세트니트릴(PSA)과 산분해성 화합물로서 DI-1,DI-2, DI-3, 함께 알카리 가용성 화합물인 ASP-1 및 ASP-2를 표 1에 나타난 처방에 따라서 에틸셀로졸부아세테이트에 용해시켜 각각 실시예 또는 비교예의 레지스트의 니스를 제조하였다, 또한 여기서 이용되는 약호를 하기에 설명한다.

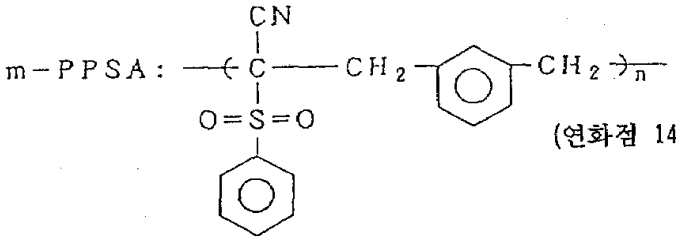
화학식 55

<일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물>



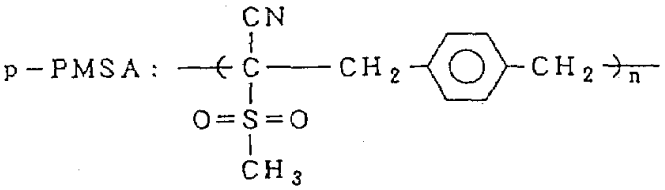
(연화점 140℃이상)

화학식 56

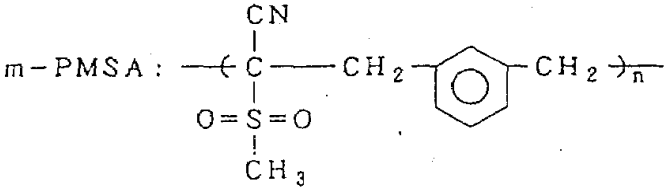


(연화점 140℃이상)

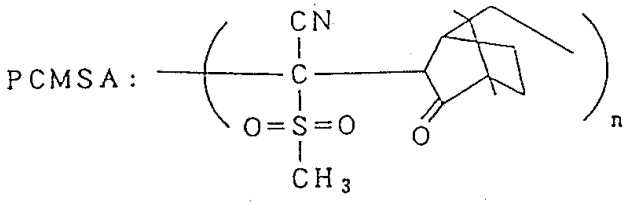
화학식 57



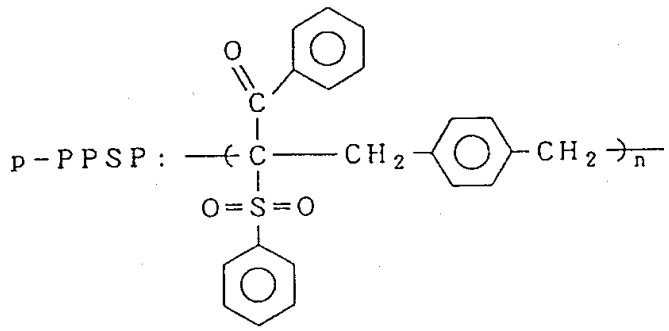
화학식 58



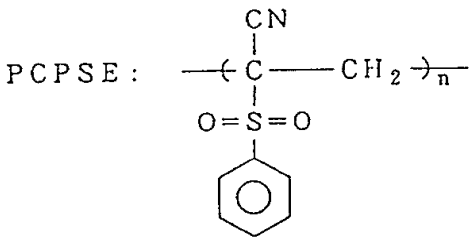
화학식 59



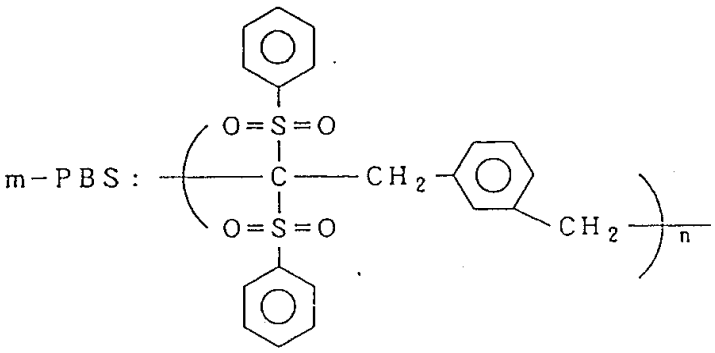
화학식 60



화학식 61



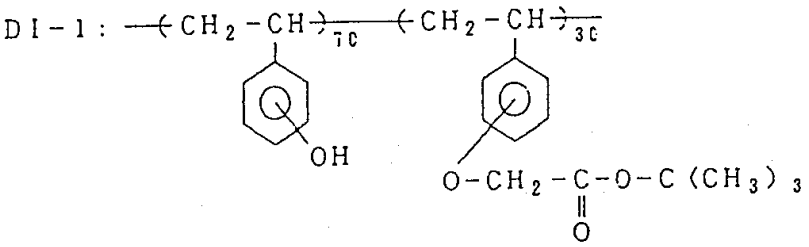
화학식 62



화학식 63

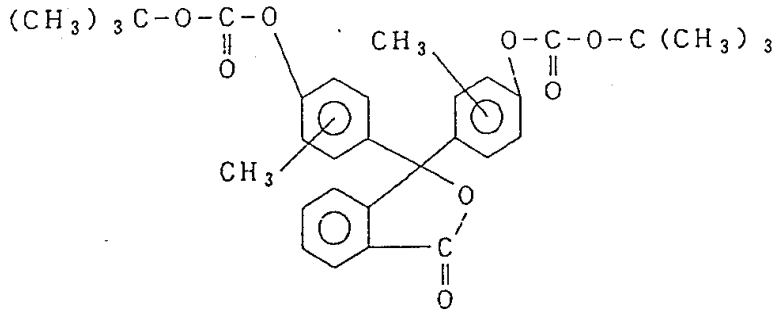
<산분해성 화합물>

DI-1 :



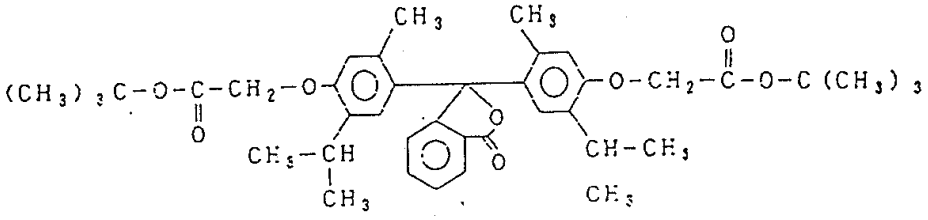
화학식 64

DI-2 :



화학식 65

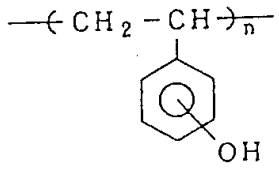
DI-3 :



화학식 66

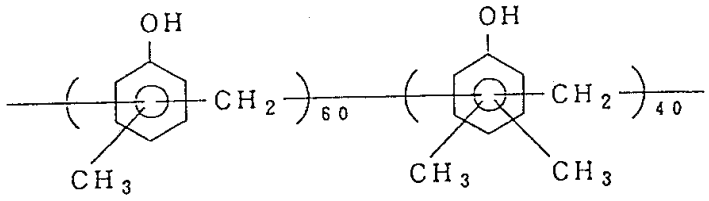
<알카리 가용성 화합물>

ASP-1 :

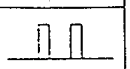
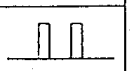
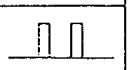
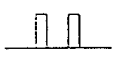
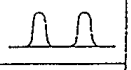
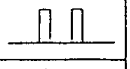
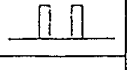
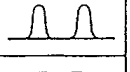
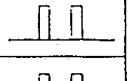
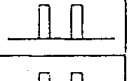
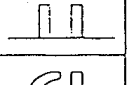
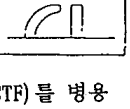


화학식 67

ASP-2 :



[표 1]

	시료번호	레지스트조성			패턴 형상
		술포닐 화합물 (중량부)	산분해성 화합물 (중량부)	알카리 가용성 화합물 (중량부)	
실시예	I-1	p-PPSA (10)	DI-1 (80)	ASP-1 (10)	
	I-2	m-PPSA (10)	DI-1 (80)	ASP-1 (10)	
	I-3	p-PMSA (10)	DI-1 (80)	ASP-1 (10)	
	I-4	m-PMSA (10)	DI-1 (80)	ASP-1 (10)	
	I-5	m-PPSA (10)	DI-2 (20)	ASP-2 (70)	
	I-6	p-PPSA (10)	DI-1 (75)	ASP-1 (15)	
	I-7	PCMSA (10)	DI-1 (80)	ASP-1 (10)	
	I-8	p-PPSP (10)	DI-1 (80)	ASP-1 (10)	
	I-9	PCPSE (10)	DI-1 (80)	ASP-1 (10)	
	I-10	p-PPSA (10)	DI-3 (20)	ASP-2 (70)	
	I-11	m-PBS (10)	DI-1 (80)	ASP-1 (10)	
	I-12	p-PPSA (15) * TPSTF (2)	DI-1 (83)	.....	
	I-13	p-PPSA (15)	DI-1 (85)	.....	
비교예	I-1	PSA (10)	DI-1 (80)	ASP-1 (10)	

* 광산발생제로서 p-PPSA 및 트리페닐술포늄트리플레이트(TPSTF)를 병용

이어서, 이들의 레지스트의 니스를 각각 실리콘 에이퍼 위에 회전 도포하여 두께 1.0㎛의 레지스트막을 성막하여 얻어진 레지스트막 표면에 EB를 주사시켜, 20μC/㎠(50keV)의 조사량으로 레지스트막의 소정의 영역을 노광하였다. 계속하여 80℃에서 3분의 베이킹 처리를 실시한 후, 2.38중량%의 테트라메틸암모늄하이드록시드 수용액으로 현상함으로써, 레지스트 막의 노광부가 선택적으로 용해·제거되어 포지티브형의 패턴이 0.2㎛이하의 해상도로 형성되었다.

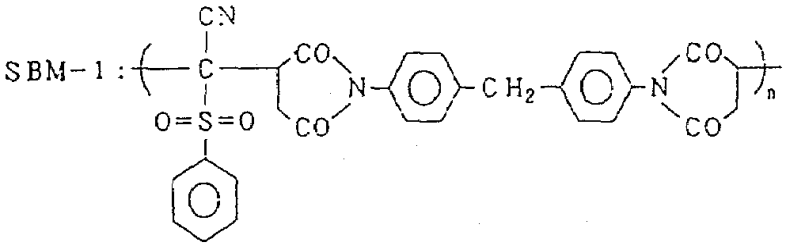
다시 이서서 형성된 패턴에 대해서 선폭(線幅) 0.2㎛것의 패턴 형상을 SEM 광찰하였다. 결과를 표 1에 기재하였다. 표 1에 나타난 바와 같이 레지스트 중에 관 산발생제로서 저분자 화합물의 PSA가 배합된 비교예(I-1)에서는 패턴의 붕괴가 생기는 것에 대해 실시예(I-1) 내지(I-13)의 레지스트를 이용한 경우에는 어느 쪽도 이와 같은 붕괴, 쪼개짐 등은 특별히 관찰되지 않으며, 초미세하게 높은 애스팩트 비의 패턴을 형성가능한 것으로 판단되었다.

[실시예 II]

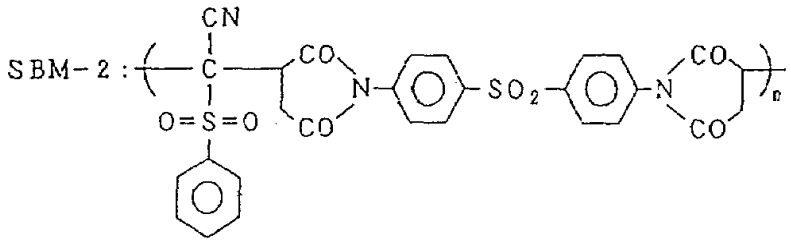
페닐술포닐아세트니트릴 9.05g(5mmol)과 비스(4-N-말레이미드페닐)메탄 17.9g(5mmol)을 초산 100g에 가하여, 반응액을 1000ml 의 물 중에 투입하여 담황색의 침전을 얻었다. 계속하여 감압하 60℃로 건조하여 용매의 초산을 제거하고 술포닐 화합물(SBM-1)을 얻었다.

다시, 페닐술포닐아세토니트릴과 비스(4-N-말레이미드페닐)술폰, 1,3-페닐렌비스-N-말레이미드, 2,2-비스(4-히드록시-3-N-말레이드미페닐)헥사플로로프로판, 혹은 2,2-[4-(4-N-말레이미드페녹시)페닐]프로판으로부터 SBM-2, SBM-3, SBM-4, 및 SBM-5를 합성하였다. 이들의 술포닐 화합물을 약호와 함께 이하에 나타냈다.

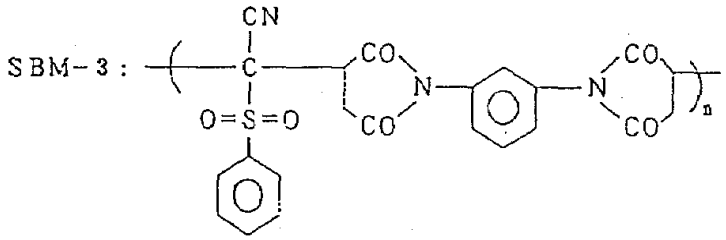
화학식 68



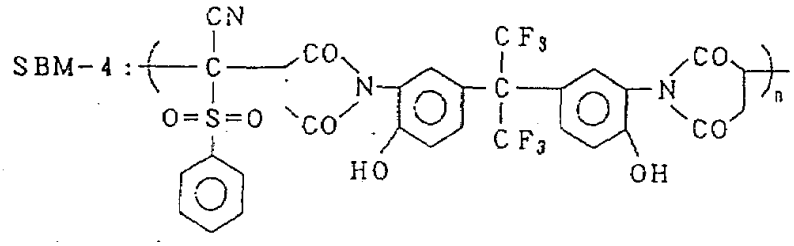
화학식 69



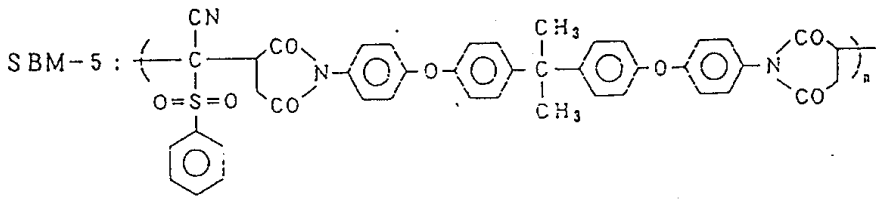
화학식 70



화학식 71



화학식 72



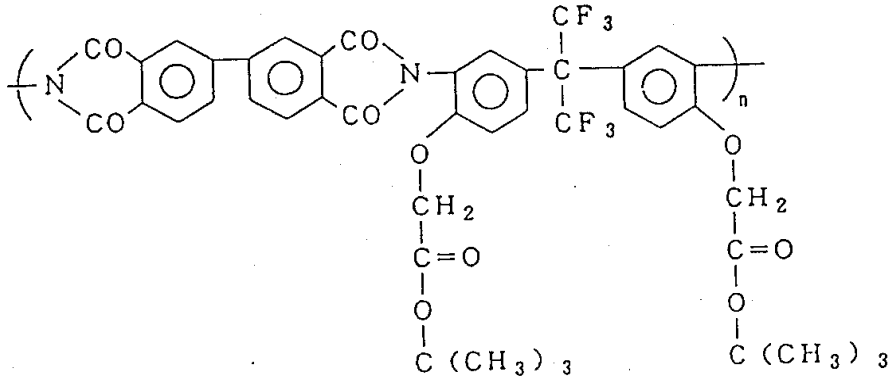
이어서, 얻어진 SBM-1, SBM-2, SBM-3, SBM-4,SBM-5 및 페닐술포닐아세트니트릴(PSA)과 상술의 실시예 1과 동일한 산분해성 화합물과 알카리 가용성 화합물을 하기 표 2에 나타난 처방에 따라서 용매에 용해시켜, 각각 실시예 또는 비교예의 레지스트의 니스를 제조하였다. 용매로서는 에틸셀로솔부아세테이트와 N-메틸-2-피롤리돈을 1대1의 용적비로 혼합한 혼합용매를 이용하였다.

또한, 본 실시예에 있어서는 산 분해성 화합물로서 하기에 나타난 화합물 DI-4를 사용하고, 알카리 가용성 화합물로서는 PI-1 및 PI-2를 사용하였다.

화학식 73

<산분해성 화합물>

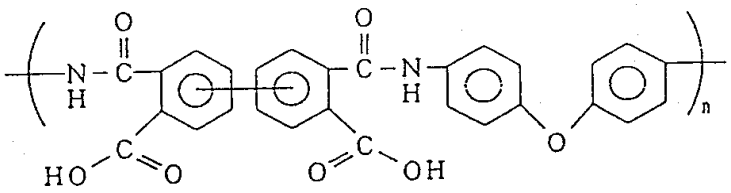
DI-4 :



화학식 74

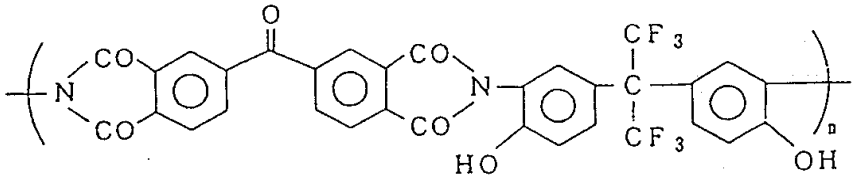
<알카리 가용성 화합물>

PI-1 :

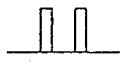
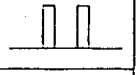
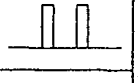
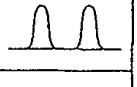
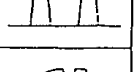
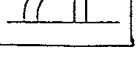


화학식 75

PI-2 :



[표 2]

	시료번호	레지스트조성			패턴 형상
		술포닐 화합물 (중량부)	산분해성 화합물 (중량부)	알카리 가용성 화합물 (중량부)	
실시예	Ⅱ-1	SBM-1 (60)	DI-1 (30)	ASP-1 (10)	
	Ⅱ-2	SBM-1 (50)	DI-2 (40)	ASP-2 (10)	
	Ⅱ-3	SBM-2 (50)	DI-1 (40)	ASP-1 (10)	
	Ⅱ-4	SBM-3 (30)	DI-1 (60)	ASP-1 (10)	
	Ⅱ-5	SBM-4 (60)	DI-1 (30)	ASP-1 (10)	
	Ⅱ-6	SBM-4 (15)	DI-4 (75)	ASP-1 (10)	
	Ⅱ-7	SBM-5 (30)	DI-2 (60)	ASP-2 (10)	
	Ⅱ-8	SBM-5 (80)	DI-1 (10)	ASP-2 (10)	
	Ⅱ-9	SBM-1 (60)	DI-1 (30)	PI-1 (10)	
	Ⅱ-10	SBM-1 (60)	DI-1 (30)	PI-2 (10)	
비교예	Ⅱ-1	PSA (10)	DI-1 (80)	ASP-1 (10)	

이어서, 이들의 레지스트의 니스를 각각 실리콘 웨이퍼 위에 회전 도포하여, 100℃에서 20분간 건조하여 두께 1.0㎛의 레지스트 막을 성막하고, 얻어진 레지스트 막 표면에 EB를 주사시켜, 20μC/㎠(50keV)의 조사량으로 레지스트막의 소정의 영역을 노광하였다. 이어서 80℃에서 5분의 베이킹 처리를 실시한 후, 2.38중량 %의 테트라메틸암모늄하이드록시드 수용액으로 현상함으로써, 레지스트막의 노광부가 선택적으로 용해·제거되어 포지티브형의 패턴이 0.2㎛이하의 해상도로 형성되었다.

다시 이어서 형성된 패턴에 대해서 선폭 0.2㎛ 것의 패턴 형상을 SEM 관찰하였다. 결과를 표 2에 기재하였다.

표 2에 나타난 바와 같이 레지스트 중에 광 산발생제로서 저분자 화합물의 PSA가 배합된 비교예(II-1)에서는 패턴의 붕괴가 생기고 있는 것에 대해 실시예(11-1) 내지 (11-10)의 레지스트를 이용한 경우에는 어느 것이나 그와 같은 붕괴, 쪼개짐 등은 특별히 관찰되지 않으며, 초미세하게 높은 애스팩트 비의 패턴이 형성가능한 것으로 나타났다.

또한, 본 실시예 II-에서 이용되는 술포닐 화합물은 상기 일반식(I)에 있는 R^3가 이미드 구조의 폴리이미드 이지만, 이 R^3의 이미드 구조에 특별히 제약은 없고, 얻어진 레지스트 패턴과 기판과의 충분한 밀착성도 확보 할 수 있다.

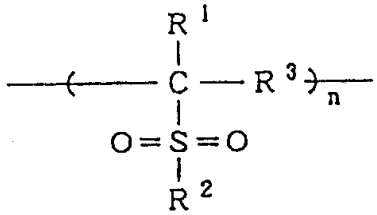
[발명의 효과]

이상 상술된 바와 같이, 본 발명의 레지스트에 의하면, 강성이 충분한 레지스트막을 성막하는 것이 가능하여, 이 결과 초미세하게 높은 애스팩트 비의 패턴을 붕괴, 쪼개짐 등의 발생을 억제하는 것으로 높은 감도로 형성할 수 있는 이 공업적 가치는 큰 것이 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물과 하기 일반식(1)으로 표시되는 술포닐 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트.



(1)

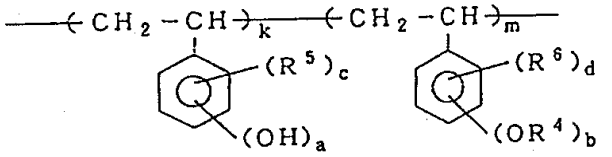
(상기 일반식(1)중, R^1은 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, R^2는 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, R^3는 2가의 유기기를 나타내고, n은 2이상의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일반식(1)은 R^1은 전자 흡인성기인 레지스트.

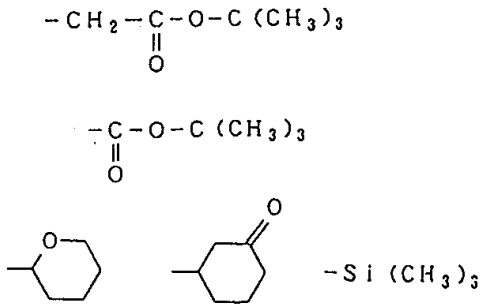
청구항 3

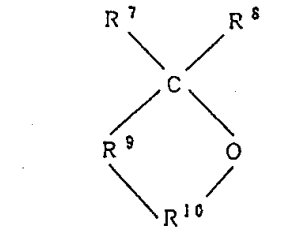
제2항에 있어서, 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물은 하기 일반식(3) 및 (4)의 어느 것으로 표시되는 화합물인 레지스트.



(3)

(상기 일반식(3)중, R^4는 하기에 나타난 군으로부터 선택되고, R^5, R^6는 서로 동일하거나 다르고, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, k는 0이상의 정수, m은 1이상의 정수, a, b 는 각각 1이상의 정수, c, d는 각각 0 내지 4의 정수이다.)





(4)

(상기 일반식(4)중, R^7, R^8은 서로 같거나 다르고, 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 시릴기, 또는 1가의 유기기, R^9는 2가의 유기기, R^{10}은 C=O 또는 $-SO_2-$를 나타내고, R^7과 R^8는 서로 결합되어 환구조를 형성하여도 좋으나, R^7내지 R^9중 적어도 1개는 산에 의해 분해하는 치환기를 갖는다.)

청구항 4

제3항에 있어서, 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물 1중량부에 대해 0.10 내지 50 중량부인 레지스트.

청구항 5

제2항에 있어서 산에 의해 분해되어 알칼리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물 1 중량부에 대해 0.10내지 50 중량부인 레지스트.

청구항 6

제2항에 있어서, 알카리 가용성 화합물이 배합되어 있는 레지스트.

청구항 7

제6항에 있어서, 알카리 가용성 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물 및 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물의 합계량 1중량부에 대해 0.10 내지 10 중량부인 레지스트.

청구항 8

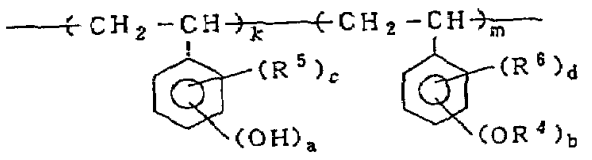
제1항에 있어서, 알카리 가용성 화합물이 배합되어 있는 레지스트.

청구항 9

제8항에 있어서, 알카리 가용성 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물 및 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물의 합계량 1중량부에 대해 0.10 내지 10 중량부인 레지스트.

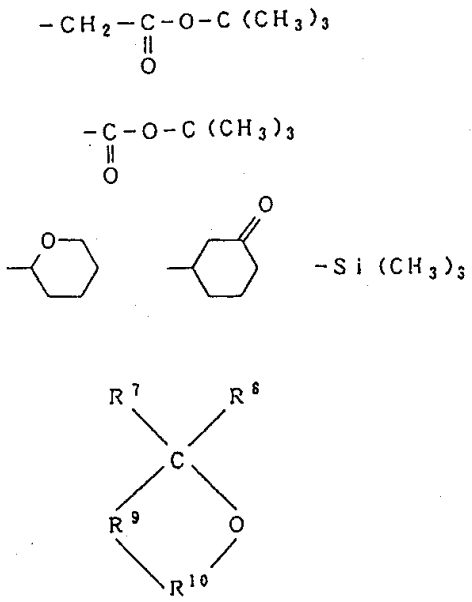
청구항 10

제1항에 있어서, 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물이 하기 일반식(3) 및 (4)의 어느 것으로 표시되는 화합물인 레지스트.



(3)

(상기 일반식(3)중 R^4는 하기에 나타난 군으로부터 산택되고, R^5, R^6는 서로 같거나 다르고, 할로겐 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, k는 0이상의 정수, m은 1이상의 정수, a, b는 각각 1이상의 정수 c, d 는 각각 0 내지의 4의 정수이다.)



(4)

(상기 일반식(4)중, R^7, R^8는 서로 같거나 다르고, 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 시릴기 또는 1가의 유기기, R^9는 2가의 유기기, R^{10}은 C=O, $-SO_2^-$를 나타내고, R^7과 R^8는 서로 결합되어 환구조를 형성하여도 좋으나, R^7내지 R^9중 적어도 1개는 산에 의해 분해하는 치환기를 갖는다.)

청구항 11

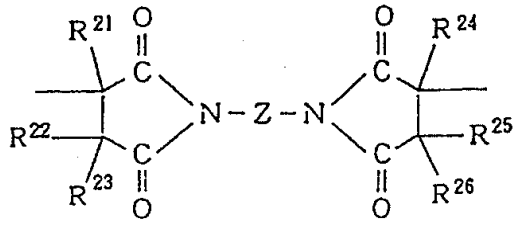
제10항에 있어서, 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물 1중량부에 대해 0.10 내지 50 중량부인 레지스트.

청구항 12

제1항에 있어서, 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물 1중량부에 대해 0.10 내지 50중량부인 레지스트.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 일반식(1)의 R^3는 하기 일반식(2)로 표시되는 2가의 유기기인 레지스트.



(2)

(상기 일반식(2)중, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}은 서로 같거나 다르고, 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, Z는 2가의 유기기를 나타낸다.)

청구항 14

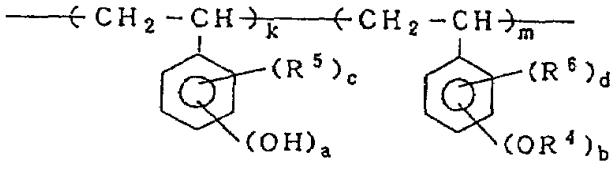
제13항에 있어서, 알카리 가용성 화합물이 배합되어 있는 레지스트.

청구항 15

제14항에 있어서, 알카리 가용성 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물 및 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물의 합계량 1중량부에 대해 0.10 내지 10 중량부인 레지스트.

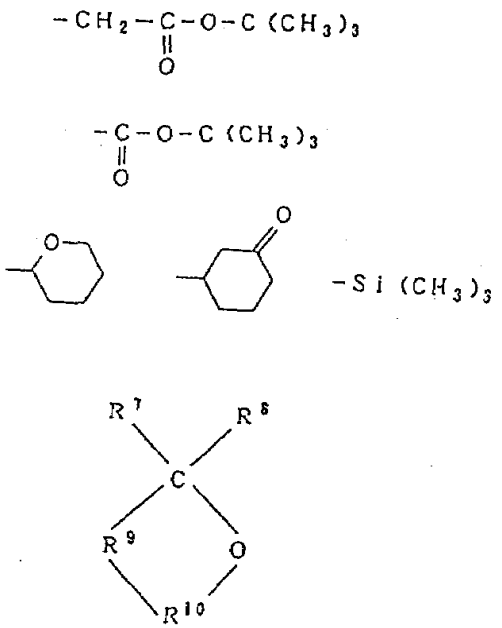
청구항 16

제13항에 있어서, 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물이 하기 일반식(3) 및 (4)의 어느 것으로 표시되는 화합물인 레지스트.



(3)

(상기 일반식(3)중, R^4는 하기에 나타난 군으로부터 선택되고, R^5, R^6는 서로 동일하거나 다르고, 할로겐원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, k는 0이상의 정수, m은 1이상의 정수, a, b는 각각 1이상의 정수, c, d는 각각 0내지 4의 정수이다.)



(4)

(상기 일반식(4)중 R^7, R^8는 서로 같거나 다르고, 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 시릴기 또는 1가의 유기기, R^9는 2가의 유기기, R^{10}은 C=O 또는 $-SO_2^-$를 나타내고, R^7과 R^8는 서로 결합되어 환구조를 형성하여도 좋으나, R^7내지 R^9중에 적어도 1개는 산에 의해 분해하는 치환기를 갖는다.)

청구항 17

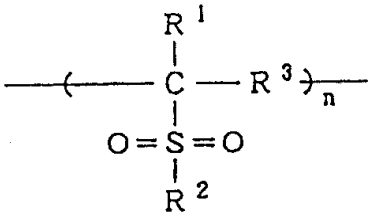
제16항에 있어서, 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물 1중량부에 대해 0.10 내지 50 중량부인 레지스트.

청구항 18

제13항에 있어서, 산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물의 배합량은 상기 일반식(1)로 표시되는 술포닐 화합물 1중량부에 대해 0.10내지 50 중량부인 레지스트.

청구항 19

산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물과 하기 일반식(1)으로 표시되는 술포닐 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트를 기판 위에 도포하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 막에 패턴 노광을 실시하는 공정 및 상기 노광 후의 레지스트 막을 현상액으로 이용하여 현상 처리하는 공정을 구비하는 레지스트 패턴의 형성방법.

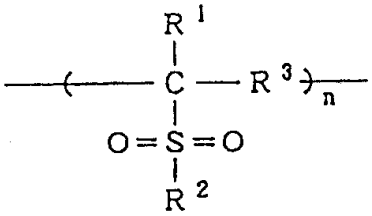


(1)

(상기 일반식(1)중, R^1은 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, R^2는 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, R^3는 3가의 유기기를 나타내고, n은 2이상의 정수이다.)

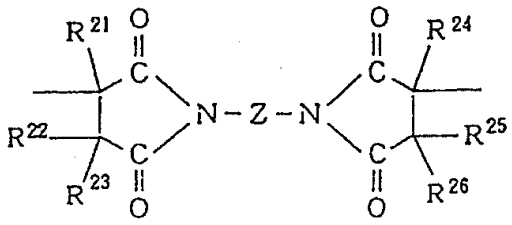
청구항 20

산에 의해 분해되어 알카리 가용성 기를 생성하는 치환기를 갖는 화합물과 하기 일반식(1)으로 표시되는 술포닐 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트이며, 동시에 이 레지스트에 의한 R^3가 하기 일반식 (2)로 표시되는 2가의 유기기인 레지스트를 기판 위에 도포하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 막에 패턴 노광을 실시하는 공정 및 상기 노광 후의 레지스트 막을 현상액을 이용하여 현상 처리하는 공정을 구비하는 레지스트 패턴의 형성 방법.



(1)

(상기 일반식(1)중 R^1은 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, R^2은 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, R^3은 2가의 유기기를 나타내고, n은 2이상의 정수이다.)

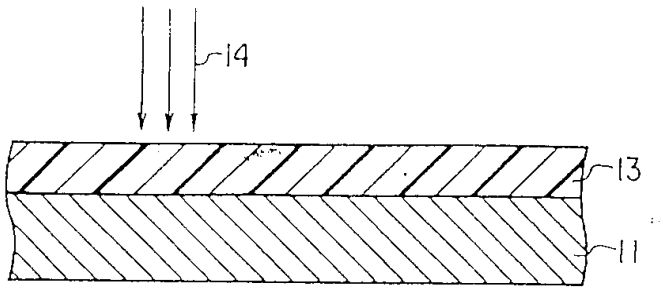


(2)

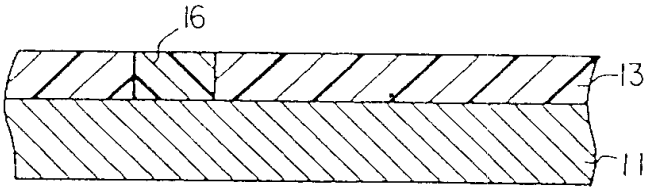
(상기 일반식(2)에서, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}은 서로 같거나 다르고, 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 시아노기, 니트릴기 또는 1가의 유기기, Z는 2가의 유기기를 나타낸다.)

도면

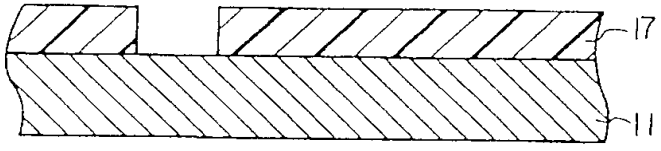
도면1a



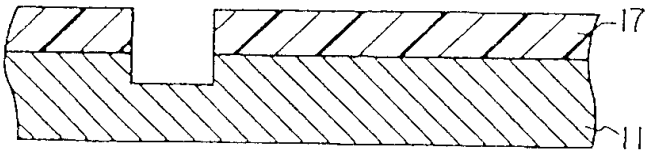
도면1b



도면1c



도면1d



도면1e

