(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08F 222/06

(45) 공고일자 2003년07월16일
(11) 등록번호 10-0376984
(24) 등록일자 2003년03월10일

(21) 출원번호 10-1998-0016222
(22) 출원일자 1998년04월30일

(65) 공개번호 특1999-0081721
(43) 공개일자 1999년11월15일

(73) 특허권자 주식회사 하이닉스반도체
경기 이천시 부발읍 아미리 산136-1

(72) 발명자 백기호
경기도 이천시 관고동503-10 2F

복철규
경기도 이천시 창전동 현대아파트 202-602

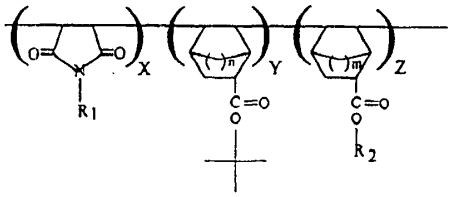
(74) 대리인 이후동
이정훈

심사관 : 김장강

(54) 포토레지스트중합체및이를이용한미세패턴의형성방법

요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 중합체 및 이를 이용한 미세 패턴의 형성방법에 관한 것이다.
[화학식 1]



상기식에서,
R $_1$ 은 측쇄 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬, 또는 벤질기를 나타내고,
R $_2$ 는 탄소수 1 내지 10의 1차, 2차 혹은 3차 알콜을 나타내며,
m 및 n은 각각 1 내지 3의 정수를 나타내며,
X : Y : Z의 비는 10 80 몰% : 10 80 몰% : 10 80 몰%이다.
본 발명의 포토레지스트 수지는 4G 및 16G DRAM의 초미세 패턴 형성에 사용가능하고 ArF, KrF, EUV, E-beam 또는 ion-beam 등의 광원에 적합하다.

대표도

도 1f

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명에 따른 TSI용 ArF중합체를 이용한 미세 패턴 제조 공정도.
도 2 내지 도 4는 본 발명의 포토레지스트 중합체의 NMR 데이터를 나타낸 그래프.
도 5 내지 도 12는 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하고, 노광에너지 48mJ/cm ^{2} 로 노광한 경우의 패턴 사진.
도 13 내지 도 20은 본 발명의 포토레지스트 조성물을 이용하고, 다양한 노광에너지로 노광한 경우의 패턴 사진.
< 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 >
1 : 노광마스크 2 : 포토레지스트
3 : 피식각층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 중합체 및 이를 이용한 미세 패턴의 형성방법에 관한 것으로, TSI(top surface image)나 단일 감광막용 수지로도 사용가능한 중합체에 관한 것이 다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 4G, 16G DRAM의 초미세 패턴의 형성에 사용가능하고 KrF, ArF, E-beam, EUV, ion-beam을 사용할 수 있는 중합체 및 이를 이용한 미세 패턴의 형성방법에 관한 것이다.
일반적으로 반도체 소자의 제조공정에 있어서, 소정 형상의 반도체 소자 패턴을 형성하기 위해서 감광막 패턴이 사용되고 있다. 그러나 원하는 감광막 패턴을 얻기 위해서는 반도체 기판 상에 포토레지스트를 도포하고, 상기 도포된 포토레지스트를 노광한 후, 현상공정을 실시하여 반도체 기판상에 포토레지스트 패턴을 형성한다.
종래의 일반적인 실릴레이션(silylation) 공정을 이용하여 감광막 패턴을 제조함에 있어서, 감광막은 주로 노볼락수지 또는 폴리비닐페놀계 수지로 이루어져 있다. 따라서 ArF 광원(193nm) 등으로 노장 후 베이크(bake)를 해주면 노광부에서는 알콜기가 형성된다. 베이크 후 헥사메틸디실라잔 또는 테트라메틸리실라잔 등의 실릴화제(silylation agent)로 실릴레이션을 시키면 N-Si 결합을 갖게 된다. 그러나 이러한 N-Si 결합은 약하기 때문에 수지의 R-O-H와 반응하여 R-O-Si 결합을 형성한다. 포토레지스트 수지와 결합한 실리콘은 O_2 플라즈마를 이용한 건식현상(dry develop)에 의해 실리콘 산화막을 형성하게 되고 이 부분의 하단부는 현상후 그대로 남아 패턴을 형성하게 된다.
그러나, 상기한 종래기술에 따른 ArF 실릴레이션용 감광막 패턴을 형성하는 방법은 KrF 엑시머 레이저를 사용하는 경우 0.10㎛ L/S이하의 초미세 패턴 형성이 불가능하고, ArF 광원을 사용하면 ArF 광의 높은 에너지에 의해 노광기의 렌즈가 손상되므로 10mJ/cm ^{2} 이하의 낮은 노광에너지로 노광하여야 하지만, 이처럼 낮은 에너지로는 감광막이 충분히 노광되지 않아 패턴을 형성할 수 없으며, 습식현상 공정자체의 문제점인 패턴의 무너짐 현상(pattern collapse)이나 해상력 부족 등에 의해 반도체 소자의 고집적화가 저하된다는 등의 문제점이 있다.
즉, 100nm 이하의 초미세 회로를 사용한 4G DRAM 혹은 16G DRAM 제조에 있어서, 습식현상의 경우에는 패턴이 미세화됨에 따라 포토레지스트의 두께가 얇아져야 패턴형성이 가능하다. 그러나 패턴의 두께가 얇아지면 에칭이 불가능하기 때문에 포토레지스트가 가져야 할 필수조건은 에칭내성이다. 그러나 이 에칭내성을 개선시키는 것은 매우 어려운 일이다. 또한 ArF, EUV 등으로 패턴을 형성할 때는 에너지에 의한 광학계의 변형이 큰 문제가 되므로, 적은 양의 에너지에서도 패턴형성이 가능한 고감도의 포토레지스트 중합체의 개발이 요구되고 있다.
따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 시도로서 실릴레이션 공정을 이용한 TSI(top surface image)공정이 제안되었으나, 이런 TSI 공정을 이용하더라도 기존의 KrF 엑시머 레이저를 사용하여 0.10 ㎛ L/S이하의 초미세 패턴을 형성한다는 것은 불가능한 것으로 나타났다.

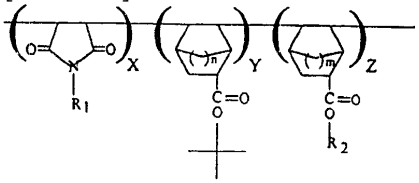
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 수많은 연구와 실험을 거듭한 결과, 감광막 수지내에 지환족화합물(alicyclic compound)을 도입함으로써 TSI에 수반되는 공정중 온도가 높은 노광후 베이크 공정(post exposure bake)과 실릴레이션 공정에 견딜 수 있는 내열성의 확보가 가능하고, 화학증폭형 감광막(chemically amplified resist)을 사용함으로써 ArF 광원의 사용시 ArF 광에 의해 노광기의 렌즈가 손상되지 않고 10 mJ/cm ^{2} 이하의 적은 양의 에너지에서도 해상이 가능하며 ArF(193nm) 광원을 이용한 미세 패턴 형성시 발생하는 감광막 패턴의 무너짐 현상 또는 해상력 부족 현상을 방지할 수 있으며, 또한 화학증폭형 감광막에 O_2 플라즈마를 이용한 실릴레이션 공정으로 실리콘 산화막을 형성시켜 내에칭성과 내열성을 증가시키며, 건식현상 공정으로 미세 패턴을 형성할 수 있다는 놀라운 사실을 밝혀내고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 중합체에 관한 것으로서, 단일층 공정은 물론 TSI용 포토레지스트에도 사용할 수 있다.

[화학식 1]



상기식에서,

R_1 은 측쇄 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬, 또는 벤질기를 나타내고,

R_2 는 탄소수 1 내지 10의 1차, 2차 혹은 3차 알콜을 나타내며,

m 및 n은 각각 1 내지 3의 수를 나타내며,

X : Y : Z는 각 공단량체의 중합비로서 10~80 몰% : 10 80 몰% : 10 80 몰%이다.

본 발명은 또한 상기 화학식 1의 포토레지스트 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

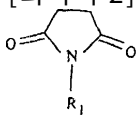
본 발명은 또한 상기 화학식 1의 포토레지스트 중합체, 용매 및 광산발생제를 함유하는 포토레지스트 조성물(photoresist composition)에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 미세 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.

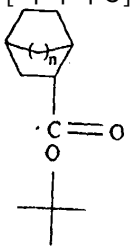
이하, 본 발명을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 화학식 1의 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 알킬말레이미드, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 중합개시제의 존재하에 중합시켜 제조할 수 있다.

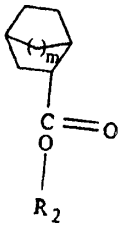
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기식에서,

R_1 은 측쇄 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬, 또는 벤질기를 나타내고,

R_2 는 탄소수 1 내지 10의 1차, 2차 혹은 3차 알콜을 나타내며,

m 및 n은 각각 1 내지 3의 정수를 나타낸다.

본 발명에서 사용되는 화학식 2의 알킬말레이미드는 메틸말레이미드, 에틸말레이미드, 프로필말레이미드, i-프로필말레이미드, n-부틸말레이미드, i-부틸말레이미드, t-부틸말레이미드, 펜틸말레이미드 등을 포함하나, 바람직하게는 에틸말레이미드, 프로필말레이미드 또는 t-부틸말레이미드가 사용된다.

본 발명에서 사용되는 화학식 3의 화합물은 t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레 이트, t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트가 바람직하다.

본 발명에서 화학식 4의 화합물은 R_2 가 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜, 프로필알콜, 부틸알콜 또는 펜틸알콜인 화합물을 포함한다. 바람직하게는 2-하이드록시에틱 5-노르보넨-2-카르복실레이트, 3-하이드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트, 2-하이드록시에틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 또는 3-하이드록시프로필 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트가 사용된다.

본 발명에 따르면, 화학식 2의 알킬말레이미드와 화학식 3의 화합물과 화학식 4의 화합물은 (1 2) : (0.5 1.5) : (0.5 1.5)의 몰비로 반응시켜 화학식 1의 중합체를 제조한다.

본 발명의 중합체는 중합개시제의 존재하에 통상적인 중합방법에 의해 제조할 수 있다. 중합방법으로는 예를 들어 벌크중합, 용액중합 등을 포함한다. 중합개시제로는 벤조일퍼옥사이드, 2,2-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드 또는 t-부틸아세테이트 등을 사용할 수 있다. 중합용매로는 테트라하이드로푸란(THF

), 시클로헥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 디옥산 또는 디메틸포름아미드가 사용된다. 중합 반응은 질소 또는 아르곤 분위기하에 60 내지 75℃의 온도에서 4 내지 24시간 동안 수행된다. 그러나 이러한 중합조건으로 한정되는 것은 아니다.

상기와 같이 제조된 화학식 1의 포토레지스트 중합체는 반도체 소자의 미세패턴을 형성하는데 유용하다.

본 발명의 포토레지스트 조성물은 화학식 1의 포토레지스트 중합체를 통상적인 방법으로 용매 및 광산발생제와 함께 혼합시켜 제조할 수 있다.

상기 광산발생제로는 주로 황화염계 또는 오니움염계 화합물을 사용하며, 구체적으로 디페닐요도염 헥사플루오르 포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐파라이소뷰틸페닐 트리플레이트, 디페닐파라-t-뷰틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 아르세네이트, 트리페릴설포늄 헥사플루오르 안티모네이트, 디부틸나프틸 설포늄 트리플레이트 및 트리페닐설포늄 트리플레이트 중 선택되는 것을 하나 또는 둘 이상 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 광산발생제는 사용된 중합제의 1 내지 20 중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직한데, 이는 1 중량% 이하로 사용될 때는 감도가 부족하고, 20 중량% 이상 사용될 때는 에칭 내성이 부족해지기 때문이다. 용매로는 통상적인 유기용매, 예를 들어 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸 락테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트 또는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트를 사용할 수 있다. 용매는 사용된 중합체의 중량에 대하여 100 내지 700%의 양으로 사창된다. 상기 용매의 양에 따라 0.3 3㎛ 정도 두께의 감광막을 형성할 수 있다.

본 발명은 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여 미세 패턴을 형성시키는 방법도 또한 포함된다. 구체적으로, 도 1에 도시되어있는 바와 같이, 포토레지스트(2)를 기판(10) 상의 피식각층(3) 상부에 도포하여 일차경화시키고 (도 1a), 경화된 포토레지스트(2)에 노광마스크(1)를 이용하여 노광하여 (도 1b) 노광영역(12)을 형성하고, 2차 경화시킨 후 (도 1c), 노광된 부분에 실릴화제를 분사시켜 실릴레이션막(14)을 형성시키고 (도 1d), O_2 플라즈마를 이용한 건식 현상공정으로 실리콘 산화막(16)을 형성시키고 (도 1e), 상기 실리콘 산화막(16)을 식각 마스크로 피식각층(3)을 식각하여 피식각층 패턴을 형성시킨다 (도 1f).

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

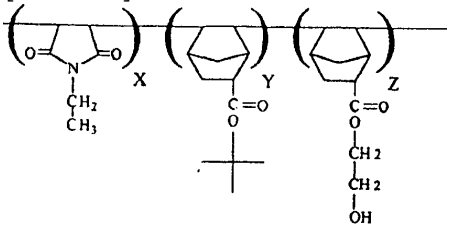
도 1은 본 발명에 따른 반도체 소자의 실릴레이션 감광막 패턴을 형성하는 방법을 도시한 단면도이다.

먼저, 화학식 1의 중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물을 피식각층(3) 상부에 도포하여 경화시키고 (제1경화 단계), 노광마스크(1)를 이용하여 노광한 다음 다시 경화시킨다(제2경화 단계). 상기 제1, 2 경화는 90 내지 180℃의 온도에서 30 내지 300초 정도 베이크하면 되고, 상기 노광공정은 ArF, EUV, KrF, E-beam 또는 X선을 사용하여 실시한다. 노광된 부분에 실릴화제를 분사시켜 실릴레이션 막을 형성시킨다. 실릴화제는 헥사메틸디실라잔, 테트라메틸디실라잔, 디메틸아미노디메틸실란, 디메틸아미노엔틸실란, 디메틸실릴디메틸아민, 트리메틸실릴디메틸아민, 트리메틸실릴디에틸아민 또는 디메틸아미노펜타메틸실란 등을 사용한다. 실릴레이션 공정은 90 내지 180℃의 온도에서 30 내지 300초 정도 실시한다. 실릴레이션 공정후 산소 분위기 하에서 플라즈마에 의한 건식 현상공정으로 실리콘 산화막을 형성시키고, 상기 실리콘 산화막을 식각 마스크로 피식각층(3)을 식각하여 피식각층 패 턴을 형성시킨다.

이하, 제조예 및 실시예에 의거하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 기술적 범위가 이들로 제한되는 것으로 이해해서는 않된다.

실시예 1 : 폴리(에틸말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체(화학식 5)의 합성

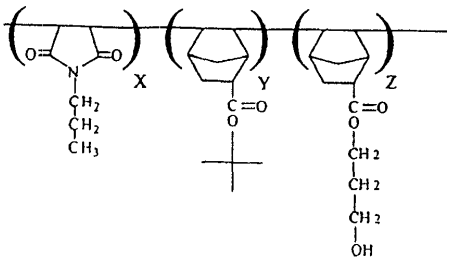
[화학식 5]



에틸말레이미드 1몰, t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.5몰, 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.5몰을 테트라하이드로푸란(THF)용매 50g 내지 300g에 녹인 후 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 2g 내지 15g을 넣고, 질소 분위기하에서 60 내지 70℃의 온도로 10시간 반응시킨다. 고분자 반응완료후, 에틸에데르 혹은 헥산 용매에서 침전을 잡아 건조시켜 표제의 폴리(에틸말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체를 얻었으며, 그 NMR 데이터를 도 2에 도시하였다 (수율: 85%).

실시예 2 : 폴리(프로필말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체(화학식 6)의 합성

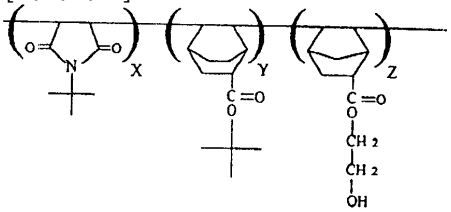
[화학식 6]



프로필말레이미드 1몰, t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.5몰, 3-하이드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.5몰을 테트라하이드로푸란(THF)용매 50g 내지 300g에 녹인 후 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 2g 내지 15g을 넣어준 후 질소 분위기하에서 60 내지 70℃의 온도로 10시간 반응시킨다. 고분자 반응완료후, 에틸에테르 혹은 헥산 용매에서 침전을 잡아 건조시켜 표제의 폴리(프로필말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체를 얻었으며, 그 NMR 데이터를 도 3에 도시하였다 (수율: 82%).

실시예 3 : 폴리(t-부틸 말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2,]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체(화학식 7)의 합성

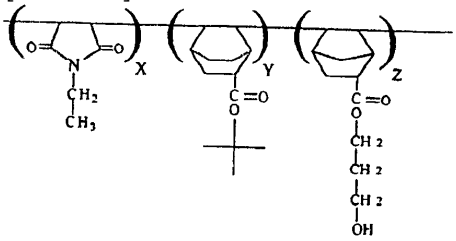
[화학식 7]



t-부틸말레이미드 1몰, t-부틸비시클로[2,2,2]옥트-5-엔2-카르복실레이트 0.5몰, 2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.5몰을 테트라하이드로푸란(THF)용매 50g 내지 300g에 녹인 후 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 2g 내지 15g을 넣어준 후 질소 분위기하에서 60 내지 70℃의 온도로 10시간 반응시킨다. 고분자 반응완료후, 에틸에테르 혹은 헥산 용매에서 침전을 잡아 건조시켜 표제의 폴리(t-부틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체를 얻었다 (수율: 75%).

실시예 4 : 폴리(에틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2,]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체(화학식 8)의 합성

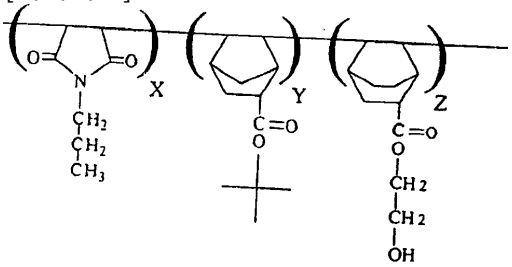
[화학식 8]



에틸말레이미드 1몰, t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔2-카르복실레이트 0.5 몰, 3-하이드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.5몰을 테트라하이드로푸란(THF)용매 50g 내지 300g에 녹인 후 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 2g 내지 15g을 넣어준 후 질소분위기하에서 60 내지 70℃의 온도로 10시간 반응시킨다. 고분자 반응완료후, 에틸에테르 혹은 헥산 용매에서 침전을 잡아 건조시켜 표제의 폴리 (에틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥토-5-엔-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체를 얻었으며, 그 NMR 데이터를 도 4에 도시하였다 (수율: 83%).

실시예 5 : 폴리(프로필말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트) 중합체(화학식 9)의 합성

[화학식 9]

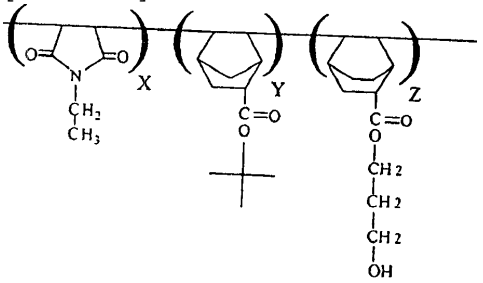


프로필말레이미드 1몰, t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.5몰, 3-하이드록시프로필비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 0.5몰을 테트라하이드로푸란(THF) 용매 50g 내지 300g에 녹인 후 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 2g 내지 15g을 넣어준 후 질소 분위기하에서 60 내지 70℃의 온도로 10시간 동안 반응시켰다. 고분자 반응완료후, 에틸에테르 혹은 헥산 용매에서 침전을 잡아 건조시켜 표제의 폴리 (프로필말레이미드/t-부틸 5-노르보

넨-2-카르복실레이트/2-하이드록시 에틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트) 중합체를 얻었다 (수율: 79%).

실시예 6 : 폴리(에틸말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트) 중합체(화학식 10)의 합성

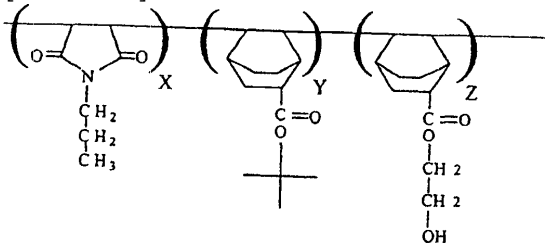
[화학식 10]



에틸말레이미드 1몰, t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.5몰, 3-하이드록시프로필 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 0.5몰을 테트라하이드로푸란(THF)용매 50g 내지 300g에 녹인 후 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 2g 내지 15g을 넣어준 후 질소분위기하에서 60 내지 70℃의 온도로 10시간 반응시킨다. 고분자 반응완료후, 에틸에테르 혹은 헥산 용매에서 침전을 잡아 건조시켜 표제의 폴리(에틸말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트) 중합체를 얻었다 (수율: 78%).

실시예 7 : 폴리(프로필말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트) 중합체(화학식 11)의 합성

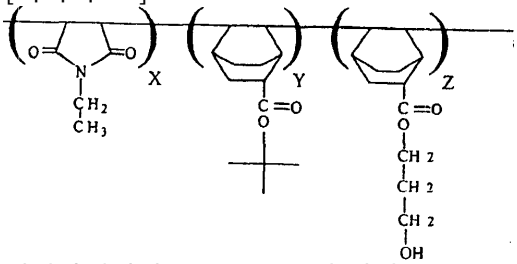
[화학식 11]



프로필말레이미드 1몰, t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 0.5몰, 2-하이드록시에틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 0.5몰을 테트라하이드로푸란(THF)용매 50g 내지 300g에 녹인 후 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 2g 내지 15g을 넣어준 후 질소 분위기하에서 60 내지 70℃의 온도로 10시간 반응시킨다. 고분자 반응완료후, 에틸에테르 혹은 헥산 용매에서 침전을 잡아 건조시켜 표제의 폴리(프로필말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트) 중합체를 얻었다 (수율: 78%).

실시예 8: 폴리(에틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트) 중합체(화학식 12)의 합성

[화학식 12]



에틸말레이미드 1몰, t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔2-카르복실레이트 0.5몰, 3-하이드록시프로필 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트 0.5몰을 테트라하이드로푸란(THF)용매 50g 내지 300g에 녹인 후 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 2g 내지 15g블 넣어준 후 질소 분위기하에서 60 내지 70℃의 온도로 10시간 반응시킨다. 고분자 반응완료후, 에틸에테르 혹은 헥산 용매에서 침전을 잡아 건조시켜 표제의 폴리(에틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트) 중합체를 얻었다 (수율: 75%).

적용예 1 포토레지스트 조성물의 제조 및 패턴형성

실시예 1에서 합성한 폴리(에틸말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체 10g을 메틸 3-메톡시 프로피오네이트 용매 40g에 녹인 후 트리페닐설포늄트리플레이트 혹은 디부틸나프틸설포늄트리플레이트 0.1 내지 2g을 넣어준 후 0.10 ㎛필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

기판(10) 상에 피식각층(3)을 형성하고, 제조한 포토레지스트 조성물을 상기 피식각층(3) 상부에 도포한 후, 경화하여 포토레지스트 층(2)을 형성하였다. 경화는 포토레지스트 조성물을 도포한 다음 150℃에서 120초 정도 베이크(bake) 해주면 일어난다. 이어서, 경화된 포토레지스트 층(2)에 ArF 광원을 사용하여 48mJ/cm ^{2} 의 노광 에너지로 노과하

고, 노광후 130℃의 온도에서 90초간 베이크 하였다.
다음, 170℃의 온도에서, 상기 포토레지스트 층(2) 상부에 헥사메틸디실라잔을 150초 정도 분사하여 실릴레이션 막(14)을 형성하고, 이를 O_2 플라즈마를 이용한 건식 식각 공정을 수행하여, 실리콘 산화막(16)이 형성되게 함으로써 노광부의 패턴은 남아 있는 반면, 비노광부의 포토레지스트 층(2)은 제거하였다. 그 결과 얻어진 포토레지스트 패턴을 도 5에 나타내었다 (해상도 0.24㎛).

적용예 2 포토레지스트의 제조 및 패턴형성

실시예 2에서 합성한 폴리(프로필말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체 10g을 사용하여 적용예 1의 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다 (도 6, 해상도 0.23㎛).

적용예 3 포토레지스트의 제조 및 패턴형성

실시예 3에서 합성한 폴리(t-부틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체 10g을 사용하여 적용예 1의 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다 (도 7, 해상도 0.22㎛).

적용예 4 포토레지스트의 제조 및 패턴형성

실시예 4에서 합성한 폴리(에틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트) 중합체 10g을 사용하여 적용예 1의 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다 (도 8, 해상도 0.21㎛).

적용예 5 포토레지스트의 제조 및 패턴형성

실시예 5에서 합성한 폴리(프로필말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트) 중합체 10g을 사용하여 적용예 1의 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다 (도 9, 해상도 0.20㎛).

적용예 6 포토레지스트의 제조 및 패턴형성

실시예 6에서 합성한 폴리(에틸말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트) 중합체 10g을 사용하여 적용예 1의 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다 (도 10, 해상도 0.19 ㎛).

적용예 7 포토레지스트의 제조 및 패턴형성

실시예 7에서 합성한 폴리(프로필말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트) 중합체 10g을 사용하여 적용예 1의 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다 (도 11, 해상도 0.18㎛).

적용예 8 감광막의 제조 및 패턴형성

실시예 8에서 합성한 폴리(에틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트)중합체 10g을 사용하여 적용예 1의 방법으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다 (도 12, 해상도 0.17㎛).

한편 상기 적용예 1에서 제조한 포토레지스트 조성물을 사용하여 노광에너지를 48mJ/cm^2 에서 점차로 감소시키면서 노광 에너지에 따른 패턴의 상태를 도 13 내지 도 20에 나타내었다.

발명의 효과

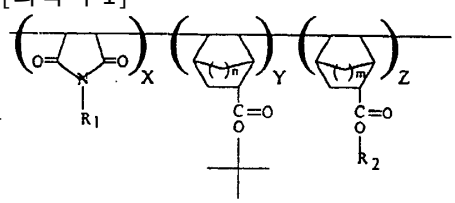
이상과 같이, 본 발명에 따른 포토레지스트는 TSI 에 수반되는 공정중 온도가 높은 노광후 베이크 공정과 실릴레이션 공정에 견딜 수 있는 내열성을 확보할 수 있고, ArF 광원을 사용할 때 ArF 광에 의해 노광 장비의 렌즈 손상을 방지할 수 있고, 또한 10mJ/cm^2 의 적은 양의 에너지에도 해상이 가능한 화학증폭형 감광막에 O_2 플라즈마를 이용한 실릴레이션 공정으로 실리콘 산화막을 형성시켜 내에칭성과 내열성을 증가시키며, 건식현상 공정으로 미세 패턴을 형성할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 중합체에 의한 포토레지스트 조성물을 이용하면 반도체 소자의 고집적화가 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 중합체.

[화학식 1]



상기식에서,
R_1 은 측쇄 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬, 또는 벤질기를 나타내고,
R_2 는 탄소수 1 내지 10의 1차, 2차 혹은 3차 알콜을 나타내며,

m 및 n은 각각 1 내지 3의 정수를 나타내며,
X : Y : Z는 각 공단량체의 중합비로서 10~80 몰% : 10 80 몰% : 10 80 몰%이다.

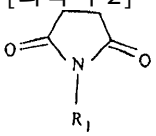
청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 중합체는
폴리(에틸말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트);
폴리(프로필말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/3-하이드록시프 로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트);
폴리(t-부틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트);
폴리(에틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트);
폴리(프로필말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트);
폴리(에틸말레이미드/t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트);
폴리(에틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/2-하이드록시에틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트); 및
폴리(에틸말레이미드/t-부틸 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트/3-하이드록시프로필 비시클로[2,2,2]옥트-5-엔-2-카르복실레이트)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

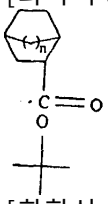
청구항 3.

하기 화학식 2로 표시되는 알킬말레이미드, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 중합개시제의 존재하에서 중합시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

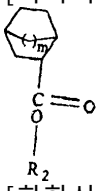
[화학식 2]



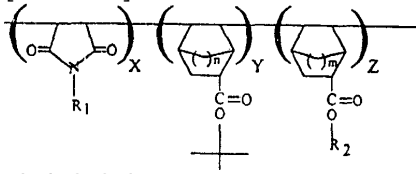
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 1]



상기식에서,
R_1 은 측쇄 또는 주쇄 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬, 또는 벤질기를 나타내고,
R_2 는 탄소수 1 내지 10의 1차, 2차 혹은 3차 알콜을 나타내며,
m 및 n은 각각 1 내지 3의 정수를 나타내며,
X : Y : Z는 각 공단량체의 중합비로서 10~80 몰% : 10 80 몰% : 10 80 몰%이다.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,
중합개시제가 벤조일퍼옥사이드, 2,2-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드 또는 t-부틸아세테이트인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

청구항 5.

제 3 항에 있어서,

상기 중합반응이 테트라하이드로푸란(THF), 시클로헥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 디옥산 및 디메틸포름아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 유기용매 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

청구항 6.

제 3 항에 있어서,

상기 중합공정은 질소 또는 아르곤 분위기하에 60 내지 75℃의 온도에서 4 내지 24시간 수행하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

청구항 7.

(i) 제1항 기재의 포토레지스트 중합체와,

(ii) 광산발생제와,

(iii) 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

상기 광산발생제가 황화염계 또는 오니움염계 화합물인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 9.

제 7 항에 있어서,

상기 광산발생제가 디페닐요도염 헥사플루오르 포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 안티모네이트, 디페닐 파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐 파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐 파라이소뷰틸페닐 트리플레이트, 디페닐 파라-t-뷰틸페닐 트리플레이트, 트리페닐실포늄 헥사플루오르 포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 안티모네이트, 디부틸나프틸 설포늄 트리플레이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 이들의 혼합물 중 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 10.

제 7 항에 있어서,

상기 용매는 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 에틸 락테이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 중에서 선택된 것을 특징으포 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 11.

제 7 항에 있어서,

상기 광산발생제는 사용된 중합체의 1 내지 20 중량%의 양으로 함유되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 12.

제 7 항에 있어서,

상기 용매는 사용된 중합체의 100 내지 700 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

청구항 13.

(a) 제 7 항 기재의 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계와,

(b) 노광 장비를 이용하여 상기 포토레지스트 막을 노광하는 단계와,

(c) 상기 노광된 포토레지스트 막 위에 실릴화제를 도포하는 단계와,

(d) 상기 결과물을 건식 식각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴의 형성방법.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

상기 (b) 단계의 전 및/또는 후에 포토레지스트 막을 90 내지 180℃의 온도에서 30 내지 300초 동안 베이크하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴의 형성방법.

청구항 15.

제 13 항에 있어서,

상기 (b) 단계의 노광은 ArF, EUV, KrF, E-beam 또는 X선을 사용하여 1 50mJ/cm ^{2} 의 노광 에너지로 수행하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴의 형성방법.

청구항 16.

제 13 항에 있어서,

상기 실릴화제가 헥사메틸디실라잔, 테트라메틸디실라잔, 디메틸아미노디메틸실란, 디메틸아미노에틸실란, 디메틸실릴디메틸아민, 트리메틸실릴디메틸아민, 트리메틸실릴디에틸아민 또는 디메틸아미노펜타메틸실란 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴의 형성방법.

청구항 17.

제 13 항에 있어서,

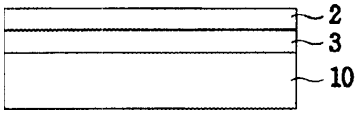
상기 (c) 단계는 90 내지 180℃의 온도에서 30 내지 300초 정도 실시하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴의 형성방법.

청구항 18.

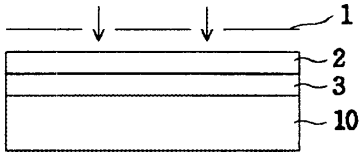
제 7 항의 포토레지스트 조성물을 사용하여 형성되는 반도체 소자.

도면

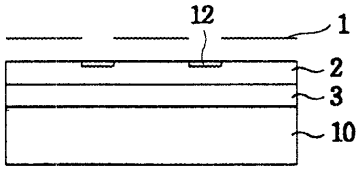
도면1a



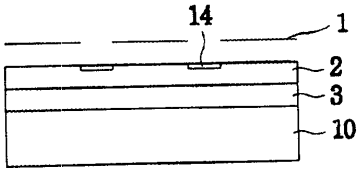
도면1b



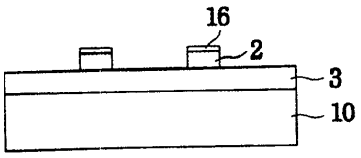
도면1c



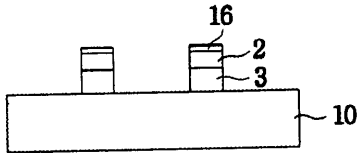
도면1d



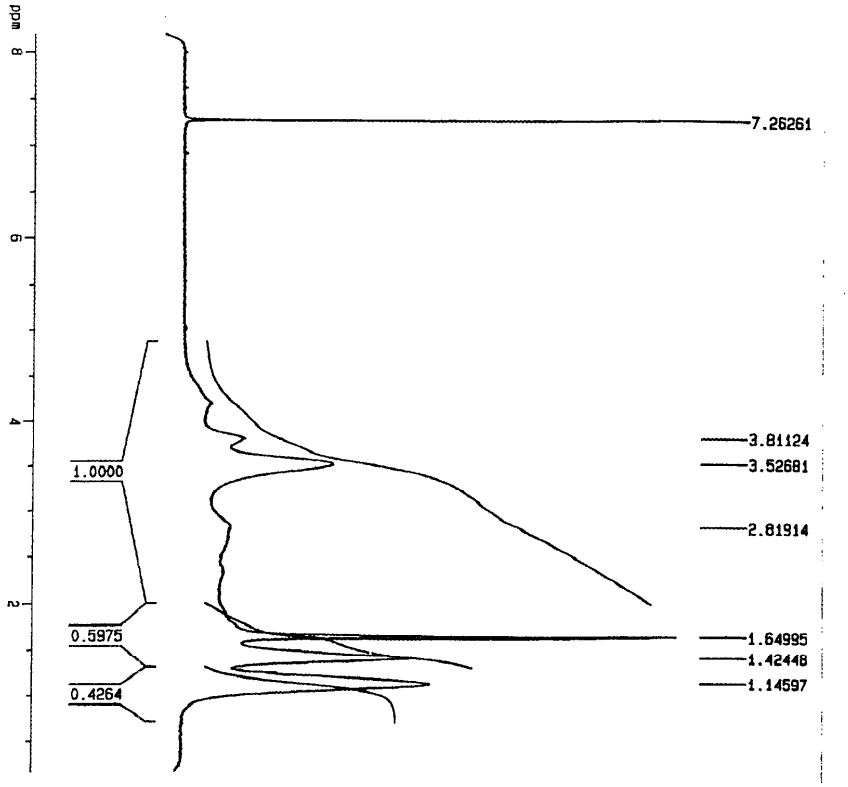
도면1e



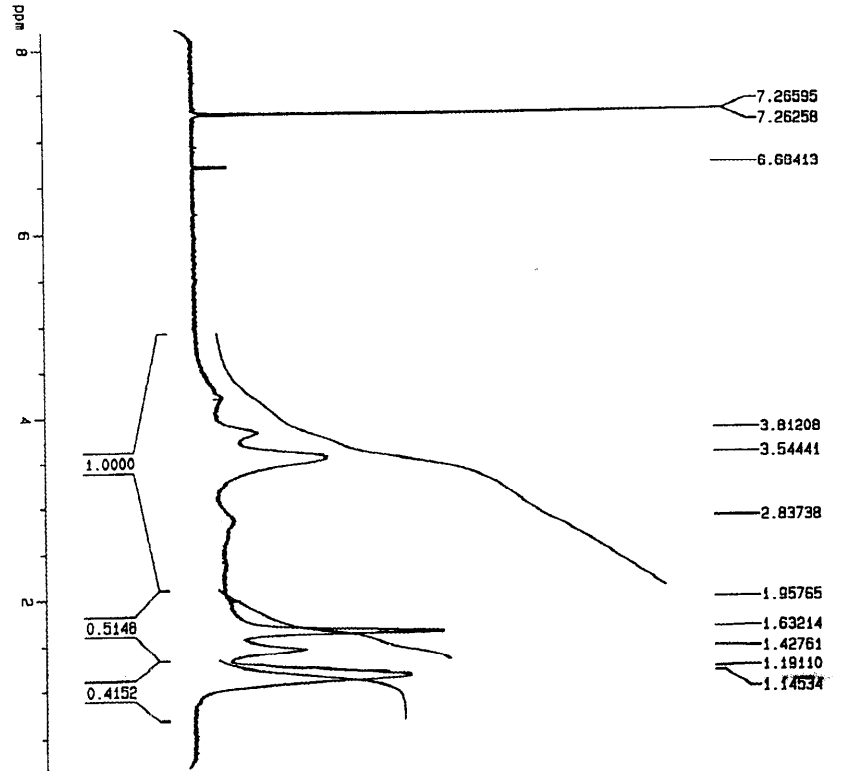
도면1f



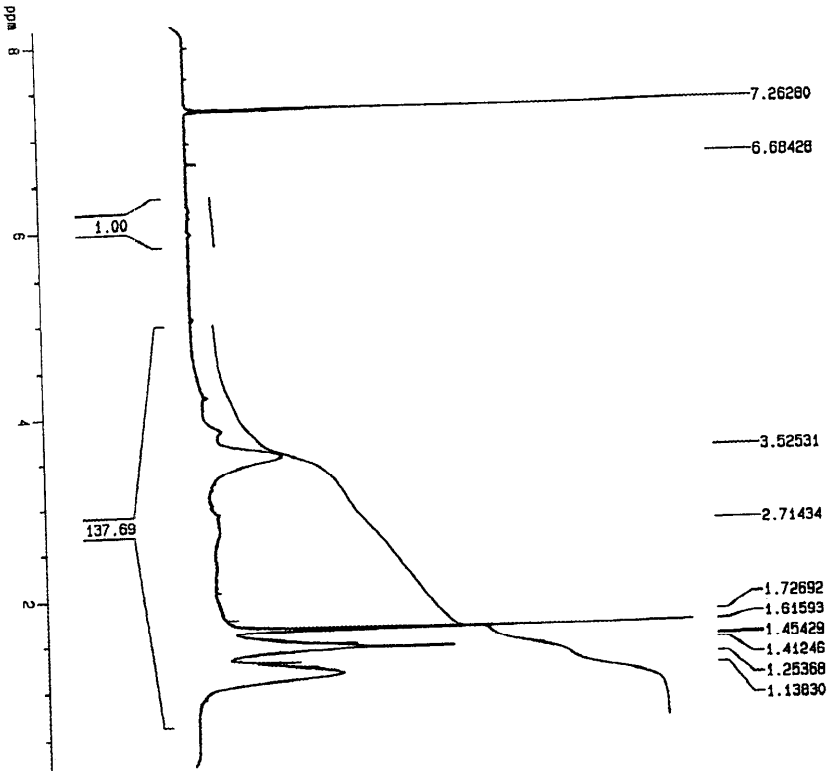
도면2


ppm
8
6
4
2
7.26261
3.81124
3.52681
2.81914
1.64995
1.42448
1.14597
1.0000
0.5975
0.4264

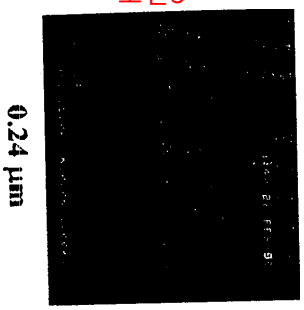
도면3


ppm
8
6
4
2
7.26595
7.26258
6.68413
3.81208
3.54441
2.83738
1.95765
1.63214
1.42761
1.19110
1.14534
1.0000
0.5148
0.4152

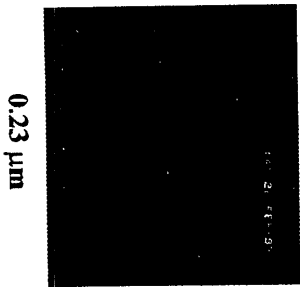
도면4



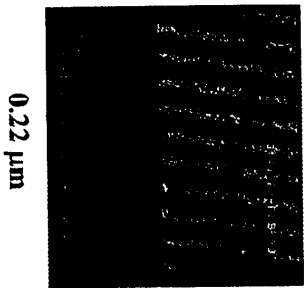
도면5



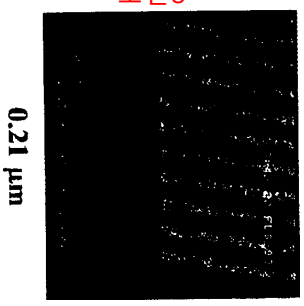
도면6



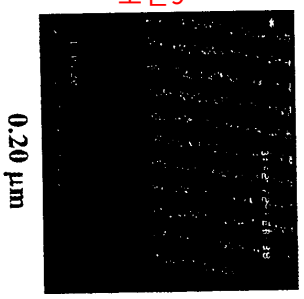
도면7



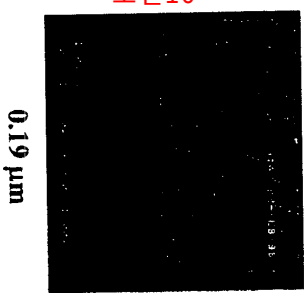
도면8



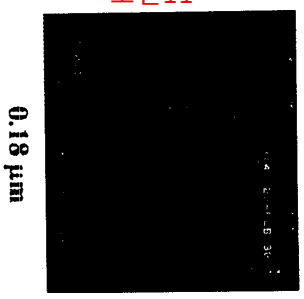
도면9



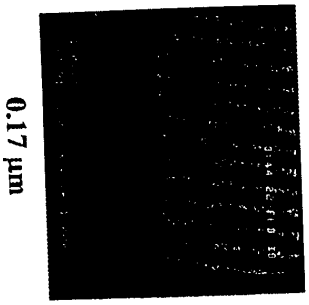
도면10



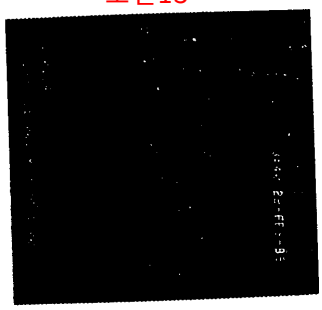
도면11



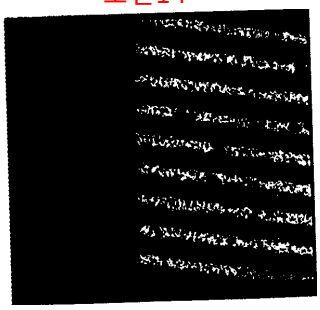
도면12



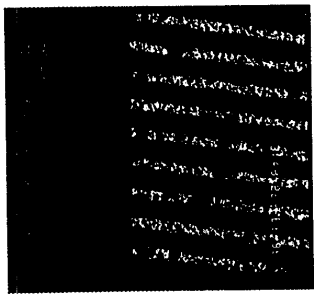
도면13



도면14

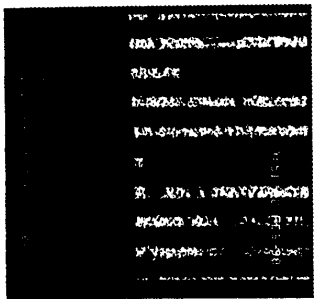


도면15

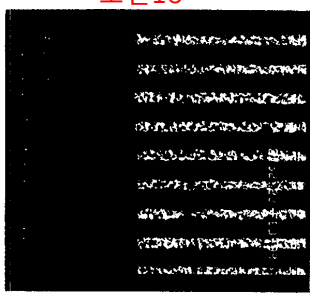


도면16

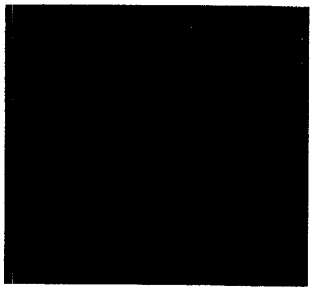
도면17



도면18



도면19



도면20