

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. (45) 공고일자 2006년07월14일
G03F 7/023 (2006.01) (11) 등록번호 10-0600639
(24) 등록일자 2006년07월06일

(21) 출원번호 10-2004-0011801 (65) 공개번호 10-2005-0083314
(22) 출원일자 2004년02월23일 (43) 공개일자 2005년08월26일

(73) 특허권자 동우 화인캠 주식회사
전북 익산시 신흥동 740-30호

(72) 발명자 김상태
전라북도익산시부송동까치샘제일2차801-1002

강승진
전라북도익산시영등동800우남샘물아파트102-302

양돈식
전라북도익산시용제동60-1동우사원아파트302

박종원
전라북도익산시어양동현대아파트101-506

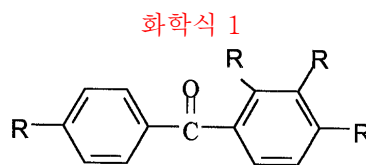
(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 장정숙

(54) 포지티브 타입 포토레지스트 조성물

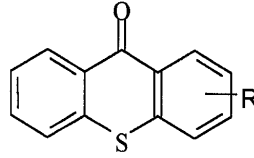
요약

본 발명은 330~450nm의 광에 의해 조사되는 포지티브 타입 포토레지스트 로 1마이크로미터 정도의 박막 및 2마이크로미터 이상의 후막 리프트 오프 공정에 적용 가능한 역테이퍼형 프로파일을 형성하는 포토레지스트 조성물 에 관한 것이다. 본 발명의 포토레지스트 조성물은 디아조나프토퀴논을 포함하는 감광성 물질과 알칼리 가용성 수지인 노볼락 수지, 그리고 메틸 아밀 케톤등의 용매, 하기 화학식1의 화합물과 하기 화학식2의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 i선 (365nm) 포지티브 타입 포토레지스트 조성물에 관한 것으로서 역테이퍼형 프로파일을 형성하고 접착력이 우수하여 해상도가 좋은 특성이 있다.



(식중, R 은 H , OH, 탄소수 1 내지 6 의 알킬, 탄소수 1 내지 6 의 알콕시, 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴이다)

화학식 2



(식중, R 은 H , OH, 탄소수 1 내지 6 의 알킬, 탄소수 1 내지 6 의 알콕시, 또는 탄소수 6 내지 12 의 아릴이다)

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 리프트오프(Lift-off) 공정에 사용되는 역테이퍼 형태의 패턴 단면 형태의 도식도를 나타낸다. ①은 포토레지스트를 나타내며 100도 이상의 각도를 갖는다. ②는 기판을 나타낸다.

도 2 는 향아리형태의 프로파일이 형성된 통상의 패턴 단면을 나타낸다.

도3 은 언더컷 형태의 프로파일이 형성된 통상의 패턴 단면을 나타낸다.

도 4 는 샤프한 형태의 역테이퍼 프로파일이 형성된 본 발명의 패턴 단면을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

레지스트가 요구하는 프로파일의 단면 형상은 공정 조건에 따라 약간의 차이가 있을 수 있으나 직각형태를 가짐으로써 구조적으로 에칭에 잘 견디는 형태를 원하고 있다. 하지만 리프트오프 공정을 사용하는 특수한 공법에서는 역테이퍼의 단면 형상을 요구하는 경우가 있다.

종래 노블락 수지와 퀴논디아지드 화합물로 이루어진 포지티브 타입 포토레지스트를 사용하여 이미지 리버설법으로 역테이퍼 형상의 레지스트 패턴을 형성하는 방법이 알려져 있다. 그러나 이 이미지 리버설법은 노광,현상,가열의 반복에 의한 조작이 번잡하고 가열처리의 온도 허용범위가 좁아서 양호한 형상의 레지스트 패턴을 얻는 것이 어려웠다.

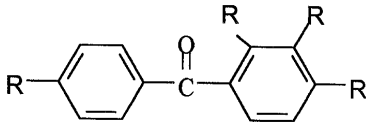
일본 공개 특허 평5-165218호에는 1) 노광 또는 열처리에 의하여 가교되는 성분 2) 알칼리 가용성 수지 3) 노광되는 광선을 흡수하는 화합물을 1종이상 함유하고 또 알칼리성 수용액을 현상액으로 하는 네가티브 타입 레지스트 조성물이 제안되어 있고, 이 네가티브 타입 레지스트 조성물을 사용하면 리프트오프법에 적합한 역테이퍼 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 그러나 이것은 내열성 및 에칭 내성이 부족한 약점을 갖고 있다.

대한민국 공개특허 특2003-0008216은 네가티브 타입의 리프트오프법에 적합한 레지스트의 조성물 특허이다. 이 특허에 의하면 리프트 오프법의 용도는 반도체 패턴의 형성, 서멀 헤드용 발열 소자의 형성, 포토 마스크 백색 결함의 수정등에 적용되는 것으로 나타나 있다. 리프트 오프법으로 도체 패턴을 형성하는 방법으로 1) 기판 상에 레지스트 막을 형성하고 2) 노광, 현상하여 네가티브 타입 레지스트 패턴을 형성하고 3) 레지스트 패턴상을 포함한 기판 전체면에 금속을 증착시켜 증착막을 형성하고 4) 현상액에 침적시켜 네가티브 타입 레지스트 패턴을 팽윤, 용해 시키는 일련의 공정에 의해 도체 패턴을 형성한다. 상기 2) 에서 형성되는 레지스트 패턴은 역테이퍼의 형을 갖음으로써 3) 공정에서 금속막을 증착할 때 패턴이 있는 부분과 없는 부분 증착막의 단절 부분이 형성되어 4) 공정의 레지스트 박리 공정에서 레지스트 및 레지스트 상부의 증착막 만이 박리되어 특정의 도체 패턴이 형성 되어 진다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

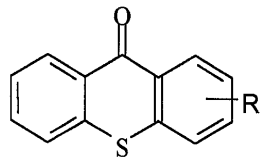
본 발명은 포지티브 타입 포토레지스트 조성물로서 하기 화학식1의 화합물과 하기 화학식2의 화합물이 첨가됨으로써, 일반적인 포지티브 타입의 포토레지스트 공정을 통하여 리프트오프 등의 특수한 공정에 적합한 역테이퍼형의 프로파일을 형성하기 위한 것이다.

[화학식 1]



(식중, R 은 H, OH, 탄소수 1 내지 6 의 알킬, 탄소수 1 내지 6 의 알콕시, 또는 탄소수 6 내지 12 의 아틸이다)

[화학식 2]



(식중, R 은 H, OH, 탄소수 1 내지 6 의 알킬, 탄소수 1 내지 6 의 알콕시, 또는 탄소수 6 내지 12 의 아틸이다)

발명의 구성 및 작용

대체로 포토레지스트는 50%이상의 용매로 이루어져 있으며 그 특성은 우선 감광성 물질 및 기본 골격이 되는 수지, 그리고 기타의 첨가물을 잘 용해하여 레지스트 구성물질이 균일하게 섞여지도록 하여야 하며 도포 시 균일한 도포막을 형성시키기 위하여 적당한 정도의 증기압을 유지할 필요가 있다. 또 프리베이크, 포스트익스포저베이크 등의 베이크 공정에서 적정량의 잔류 용매를 유지하기 위하여 비점이 150도 정도의 유기 용매를 사용하게 되는데, 약30 ~ 90중량% 정도의 용매를 통상 사용하고 바람직하게는 약50 ~ 85% 정도 이다.

유기 용매로는 통상의 유기 용매를 사용할 수 있으며, 특히 부틸 아세트산부틸, 젯산에틸, 젯산메틸, 메톡시아세트산부틸, 에톡시프로피온산에틸, 프로필렌글리콜아세트산메틸 등과 같은 에스테르류가 주로 사용되고 메틸아밀케톤 등의 케톤류, 감마부티롤락톤 등의 락톤류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르류를 단독 또는 2종이상 혼합 용매로 사용할 수 있다.

패턴 형성의 기본 골격이 되는 노블락 수지는 포토레지스트 고형분의 대부분을 차지하는 물질로서 우수한 막 형성 능력과 높은 열 안정성을 갖고 있는 동시에 현상액인 알칼리 수용액에 잘 녹는 특성을 갖고 있다. 이러한 수지의 설계에 있어서 가장 먼저 고려해야 될 특성으로써는 알칼리 수용액에 대한 용해성의 향상이다. 노광부의 용해도를 향상시키고 비노광부의 용해도를 억제하여 최대 용해도의 차이를 크게하여 고감도의 레지스트를 만들 수 있고 두꺼운 막에서 양호한 프로파일을 얻을 수 있다. 이러한 용해도의 차이를 극대화 하기 위하여 분자량이 1000이하인 모노머 또는 코폴리머를 사용한다. 본 발명에서는 화학식 1의 화합물이 적용되고, 이것은 알칼리 용액에 대한 용해도가 우수하여 패턴 하부의 용해를 촉진한다.

그와 동시에 고려되어야 할 성질로는 리소그래피 공정에 이어지는 플라즈마 에칭 공정에 잘 견딜 수 있도록 높은 열 안정성을 갖고 있어야 한다. 또 습식 식각 공정에서는 에천트에 용해되지 않고 기관과의 밀착성을 갖고 있어 보호막으로서의 기능을 유지 해야한다. 노블락 수지는 크레졸과 포름알데히드의 중합체인 폴리머다. 따라서 필연적으로 저분자량으로부터 고분자량에 이르는 다양한 분자량 분포를 갖게 된다. 그런데 현재 알려진 바로는 분자량 분포가 고분자량과 저분자량의 분포가 월등하게 높은 탠덤형에서 높은 감도와 높은 열 안정성이 있음이 알려져 있다. 본 발명에 사용된 수지는 분자량 약 5000 ~ 10000정도의 고분자 수지에 분자량 1000이하의 모노머를 혼합하여 사용하였다. 그런데 지금 반도체 공정상 요구되어지고 있는 포토레지스트는 아주 높은 해상도를 갖고 있는 것이다. 이러한 고해상도를 얻기 위해서는 보다 저분자량, 보다 분자량의 폭이 좁은 노블락 수지를 합성하여 그 용해성을 높여줘야 한다.

감광성 물질인 디아조 나프토 퀴논과 노볼락 수지로 이루어진 포토레지스트는 일반적으로 적당한 테이퍼를 갖는 미세한 패턴을 형성하는데 사용되고 있다. 조금더 미세한 패턴을 형성하기 위하여는 수직의 프로파일을 유지할 수 있도록 포토 레지스트의 조성물을 최적화 할 필요가 있다. 하지만 리프트 오프등의 특수한 공정, 용도로 사용하기 위하여 역 테이퍼형의 포토레지스트를 형성하기 위하여 조성물의 변형을 시도할 경우 일반적으로 샤프한 역테이퍼가 형성 되기 보다는 도2와 같은 항아리형태의 프로파일이 형성되어 부적합 하다. 또는 도3과 같은 언더컷 형태를 보여 주게 된다. 여기에 적당한 첨가제를 도입하여 프로파일을 개선할 수 있는데, 우선 화학식1의 화합물을 적당량 첨가함으로써 노광부의 용해도를 극대화하여 하층부의 충분한 용해를 유도하여 역테이퍼를 형성하고, 화학식 2의 화합물을 투입 함으로써 입사 및 반사되는 에너지의 조절을 함으로써 원하는 샤프한 역테이퍼의 프로파일을 얻을 수 있었다.

실시예 1 내지 16

본 실시예에 사용된 레지스트는 감광성 물질인 디아조 나프토 퀴논을 약 5~10%, 기본 골격이 되는 수지로는 저분자량의 수지가 제거된 스미토모사의 노볼락 수지를 사용하였으며, 노광부위의 콘트라스트를 높혀 보다 고해상도의 레지스트를 만들기 위하여 분자량 500이하의 SC-188(스미토모제품)을 5% 사용하였다. 이 물질들을 용해하는 용매로는 2-헥타논, 메틸 아밀 케톤을 주용매로 사용하였으며, 감광성 물질의 용해도를 보다 높여주기 위해 5%의 에틸 락테이트를 혼합 용매로 사용하였다. 여기에 표1의 함량으로 화학식1의 화합물과 화학식2의 화합물을 이용하여 레지스트를 제조하였다. 또한 도포성 향상을 위하여 실리콘계열의 계면활성제를 25ppm 첨가하여 DNS사의 코터를 이용하여 프리베이크를 90℃, 60초 실시하여 도포하였고, 스토리에이션이 발생하지 않는 상황에서 노광하였으며 여기에 사용된 노광기는 Nikon사의 NSR-2205i11D이다. 현상은 DNS사의 현상기를 이용하여 포스트 익스포저 베이크를 110℃, 60초 실시 후 2.38%의 TMAH를 이용하여 60초 동안 딥핑(dipping)을 실시하였다. 막두께 4.0 μm 에서 평가시에는 1.5 μm 의 선폭을 관찰하였고, 막두께 1.5 μm 에서 평가시에는 0.5 μm 의 선폭을 관찰하였다.

일반적인 포지티브 타입 포토레지스트 조성물은 접착성은 양호하나 리프트 오프 공정에 적합한 역테이퍼의 프로파일을 형성하지 못하고 있다. 적정 노광량을 초과하는 노광을 할 경우에도 패턴의 크기는 점차 작아지지만 역테이퍼의 형태를 나타내지는 못하고 있다. 여기에서 프로파일의 관찰은 마스크 패턴의 크기가 1:1로 구현되는 Eop의 약50퍼센트를 초과하는 노광량을 노광하여 실시하였으며, 프로파일은 단면 전자 주사 현미경 관찰 시 어느 정도의 역테이퍼를 나타내는지를 표시하고 밀착성의 시험은 막두께의 절반 수준의 패턴이 떨어지지 않고 남아 있는 상태를 나타내고 있다. 위 실험의 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	레지스트 조성			접착성	프로파일
	수지	화학식 1	화학식 2		
실시예 1	150	0.2	0.2	O	O
실시예 2	150	0.5	0.5	O	O
실시예 3	150	1	1	O	O
실시예 4	150	2	2	O	O
실시예 5	150	3	2	◎	O
실시예 6	150	3	3	◎	◎
실시예 7	150	4	2	◎	◎
실시예 8	150	5	2	◎	◎
실시예 9	150	5	3	◎	◎
실시예 10	150	5	5	◎	◎
실시예 11	150	7	5	O	O
실시예 12	150	7	7	O	O
실시예 13	150	10	5	O	O
실시예 14	150	10	7	O	O
실시예 15	150	10	10	O	O
실시예 16	150	15	10	O	O

주) 수지 : 노블락 수지
 화학식 1 : 4-메틸 벤조페논
 화학식 2 : 4-메틸 티옥산톤

◎ : 접착성 및 프로파일이 아주 양호한 상태
 O : 접착성 및 프로파일이 보통의 상태
 X : 접착성 및 프로파일이 불량한 상태

비교예 1 내지 3

본 실험은 화학식1의 화합물과 화학식2의 화합물의 배합비만을 변형하였다는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 수행하여 그 결과를 표2에 나타내었다.

[표 2]

	레지스트 조성			접착성	프로파일
	수지	화학식 1	화학식 2		
비교예 1	150	0	0	O	X
비교예 2	150	0.5	0	X	X
비교예 3	150	0	0.5	X	X

주) 수지 : 노블락 수지
 화학식 1 : 4-메틸 벤조페논
 화학식 2 : 4-메틸 티옥산톤

◎ : 접착성 및 프로파일이 아주 양호한 상태
 O : 접착성 및 프로파일이 보통의 상태
 X : 접착성 및 프로파일이 불량한 상태

실시예 17 내지 32

화학식 1 의 화합물을 2,3,4,4'테트라메톡시벤조페논으로 변경하였다는 것만 제외하고 실시예 1 내지 16 과 동일한 방법으로 수행하였다. 이 실험의 결과를 표3에 나타내었다.

[표 3]

	레지스트 조성			접착성	프로파일
	수지	화학식 1	화학식 2		
실시예 17	150	0.2	0.2	O	O
실시예 18	150	0.5	0.5	O	O
실시예 19	150	1	1	O	O
실시예 20	150	2	2	O	O
실시예 21	150	3	2	◎	O
실시예 22	150	3	3	◎	◎
실시예 23	150	4	2	◎	◎
실시예 24	150	5	2	◎	◎
실시예 25	150	5	3	◎	◎
실시예 26	150	5	5	◎	◎
실시예 27	150	7	5	O	O
실시예 28	150	7	7	O	O
실시예 29	150	10	5	O	O
실시예 30	150	10	7	O	O
실시예 31	150	10	10	O	O
실시예 32	150	15	10	O	O

주) 수지 : 노볼락 수지
 화학식 1 : 2,3,4,4'-테트라메톡시벤조페논
 화학식 2 : 4-메틸 티옥산톤

◎ : 접착성 및 프로파일이 아주 양호한 상태
 O : 접착성 및 프로파일이 보통의 상태
 X : 접착성 및 프로파일이 불량한 상태

비교예 4 내지 6

본 실험은 화학식1의 화합물과 화학식2의 화합물의 배합비만을 변형하였다는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 수행하여 그 결과를 표4에 나타내었다.

[표 4]

	레지스트 조성			접착성	프로파일
	수지	화학식 1	화학식 2		
비교예 4	150	0	0	O	X
비교예 5	150	0.5	0	X	X
비교예 6	150	0	0.5	X	X

주) 수지 : 노볼락 수지
 화학식 1 : 2,3,4,4'-테트라메톡시벤조페논
 화학식 2 : 4-메틸 티옥산톤

◎ : 접착성 및 프로파일이 아주 양호한 상태
 O : 접착성 및 프로파일이 보통의 상태
 X : 접착성 및 프로파일이 불량한 상태

발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 화학식1의 화합물과 화학식2의 화합물이 포토레지스트 조성물로써 함유되는 것을 특징으로 한다.

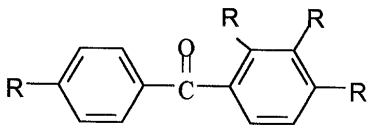
일반적으로는 레지스트 조성물 중에 약15 ~ 35 중량%의 노블락 수지가 포함되는데 종래의 노블락 수지는 고분자의 메타/파라 혼합형 크레졸 노블락 수지와 모노머를 함유하고 있고, 디아조 나프토 퀴논 형태의 감광성 물질을 사용하여 샤프한 역테이퍼형의 프로파일을 얻기 힘들다. 여기에 화학식1의 화합물과 화학식2의 화합물 등의 모노머를 첨가 함으로써 도4와 같은 샤프한 형태의 역테이퍼 프로파일을 얻을 수 있었고 접착력이 증가 되어 안정적으로 역테이퍼의 프로파일이 유지될 수 있었다. 또 기존의 이미지 리버설법에 의한 패턴의 형성 공정에 비하여 패턴 형성 후 특성의 온도로 가열하고 다시 자외선을 조사하는 복잡한 공정을 한번에 역테이퍼 패턴을 형성함으로써 공정이 단순화되어 경제적인 효과가 기대되며, 공정수를 줄임으로써 공정 마진이 확보 되는 이점이 있다. 또한 리프트 오프 공정에 많이 사용되고 있고 팽윤되어 현상되는 네가티브 타입의 포토 레지스트에 비하여 해상도가 우수하고 레지스트 제거 공정에서 쉽게 제거되어 지는 장점을 갖고 경시 변화가 적어 레지스트의 신뢰성을 높일 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

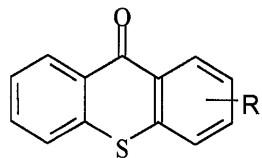
디아조나프토퀴논을 포함하는 감광성 물질, 알칼리 가용성 수지인 노블락 수지, 유기용매, 및 1 : 1 내지 10 : 1의 비율로 하기 화학식 1의 화합물과 하기 화학식 2의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 타입 포토레지스트 조성물:

[화학식 1]



(식중, R 은 H, OH, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴이다)

[화학식 2]



(식중, R 은 H, OH, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴이다)

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 화학식 1 화합물의 사용 비율이 알칼리 가용성 수지에 대하여 0.1 내지 10.0 중량 % 인 포지티브 타입 포토레지스트 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 화학식 2 화합물의 사용 비율이 알칼리 가용성 수지에 대하여 0.1 내지 10.0 중량 % 인 포지티브 타입 포토레지스트 조성물.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제1항에 있어서, 유기용매가 에스테르, 메틸아밀케톤, 감마부티롤락톤, 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 포지티브 타입 포토레지스트 조성물.

청구항 6.

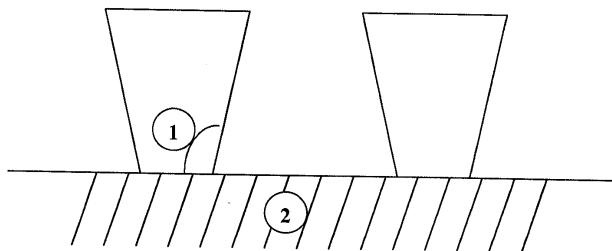
기관상에 제1항 기재의 포지티브 타입 포토레지스트 조성물을 사용하여 도포막을 형성하고, 노광하며, 알칼리 용액으로 현상하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 7.

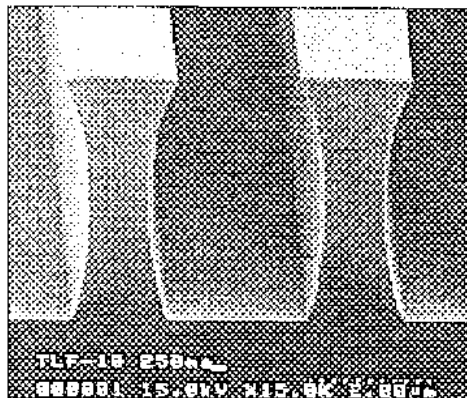
제 6 항 있어서, 마스크 패턴 크기가 1:1로 구현되는 Eop의 50%를 초과하는 노광량으로 노광할 때 단면의 역테이퍼 형상이 점차 선명해 지는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

도면

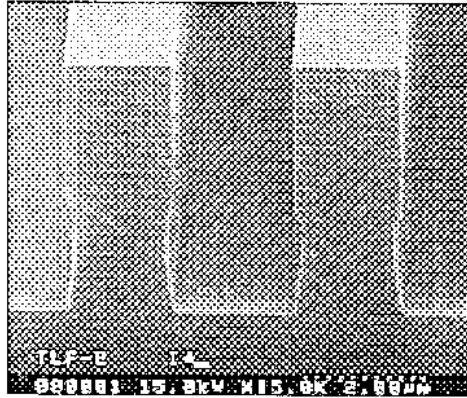
도면1



도면2



도면3



도면4

