



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0104768
(43) 공개일자 2022년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/40 (2006.01) G03F 7/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/40 (2013.01)
G03F 7/425 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7020742
(22) 출원일자(국제) 2020년11월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년06월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/082179
(87) 국제공개번호 WO 2021/099235
국제공개일자 2021년05월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-207844 2019년11월18일 일본(JP)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세
250
(72) 발명자
야마모토 카즈마
일본 시즈오카현 437-1412 카케가와시 치하마
3330 머크 퍼포먼스 머티리얼즈 리미티드 내
키누타 타카후미
일본 시즈오카현 437-1412 카케가와시 치하마
3330 머크 퍼포먼스 머티리얼즈 리미티드 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 및 이를 이용한 레지스트 패턴의 제조 방법

(57) 요약

[과제] 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 및 이를 이용한 레지스트 패턴의 제조 방법.

[해결 수단] 설폰닐기 함유 화합물 (A); 질소 함유 화합물 (B); 및 용매 (C)를 포함하는 레지스트 패턴간 충전액의 대체액을 제공한다.

[대표도] 없음

(72) 발명자

나가하라 타츠로

일본 시즈오카켄 437-1412 카케가와시 치하마 3330
머크 퍼포먼스 머티리얼즈 리미티드 내

이시이 마키

일본 시즈오카켄 437-1412 카케가와시 치하마 3330
머크 퍼포먼스 머티리얼즈 리미티드 내

명세서

청구범위

청구항 1

레지스트 패턴간 충전액의 대체액으로서,

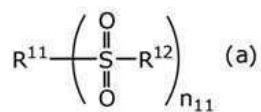
설폰닐기 함유 화합물 (A);

질소 함유 화합물 (B); 및

용매 (C)를 포함하며,

상기 설폰닐기 함유 화합물 (A)은 하기 화학식 (a)로 나타내고,

상기 용매 (C)가 물을 포함하는 것인, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액:



상기 식에서,

R^{11} 은 C_{1-20} 알킬, 수소의 일부 또는 전부가 할로젠 또는 $-\text{OH}$ 로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환되거나 R^{13} , $-\text{OH}$ 또는 질소로 치환된 C_{6-10} 아릴이고, 질소에 이온 결합하는 H^+ 는 NH_4^+ 로 변화될 수 있으며,

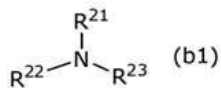
R^{12} 는 $-\text{OH}$, C_{1-15} 알킬, 또는 수소의 일부 또는 전부가 할로젠으로 치환된 C_{1-15} 알킬이고,

R^{13} 은 C_{1-5} 알킬, 또는 수소의 일부 또는 전부가 할로젠으로 치환된 C_{1-5} 알킬이며,

R^{11} , R^{12} 또는 R^{13} 의 알킬은 고리를 형성할 수 있고, 이들 중 2개 이상은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고, $n_{11}=1, 2$ 또는 3이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 질소 함유 화합물 (B)이, 모노아민 화합물 (B1); 디아민 화합물 (B2); 또는 1 내지 3개의 질소 원자를 함유하는 헤테로아릴 (B3)이고, 상기 모노아민 화합물 (B1)은 하기 화학식 (b1)으로 나타내는 것인, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액:

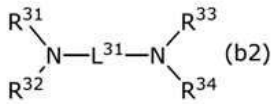


상기 식에서,

R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 H, C_{1-5} 알킬, 또는 C_{1-5} 알칸올이고;

R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 의 알킬은 고리를 형성할 수 있고, 이들 중 2개 이상은 서로 결합할 수 있으며, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 의 알킬에서 $-\text{CH}_2-$ 모이어티는 $-\text{O}-$ 로 치환될 수 있고;

상기 디아민 화합물 (B2)은 하기 화학식 (b2)로 나타낸다:



상기 식에서,

R^{31} , R^{32} , R^{33} 및 R^{34} 는 각각 독립적으로 H, C_{1-5} 알킬, 또는 C_{1-5} 알칸올이고,

R^{31} , R^{32} , R^{33} 및 R^{34} 의 알킬은 고리를 형성할 수 있고, 이들 중 2개 이상은 서로 결합할 수 있으며, R^{31} , R^{32} , R^{33} 및 R^{34} 의 알킬에서 $-\text{CH}_2-$ 모이어티는 $-\text{O}-$ 로 치환될 수 있고;

L^{31} 은 C_{1-5} 알킬렌이며, 알킬렌의 $-\text{CH}_2-$ 모이어티는 $-\text{O}-$ 로 치환될 수 있다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 (D)를 추가로 포함하는, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 설포닐기 함유 화합물 (A)의 함량은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로 하여, 0.01 내지 10 질량%이고;

바람직하게는, 질소 함유 화합물 (B)의 함량은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로 하여, 0.01 내지 20 질량%이며;

바람직하게는, 용매 (C)의 함량은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로 하여, 80 내지 99.98 질량%이고;

바람직하게는, 용매 (C)에 함유된 물은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 80 내지 99.94 질량%이며;

바람직하게는, 중합체 (D)의 함량은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1 내지 20 질량%인, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 계면활성제 (E)를 추가로 포함하는, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가제 (F)를 추가로 포함하되,

상기 첨가제 (F)는 산, 염기, 계면활성제 (E) 이외의 계면활성제, 살균제, 향균제, 보존제, 진균제, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하거나; 또는

바람직하게는, 상기 첨가제 (F)의 함량은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로, 0.0005 내지 20 질량%인, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액을 레지스트 패턴간에 도포하여, 상기 레지스트 패턴간에 존재하는 액체를 대체하는 것인, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액.

청구항 8

레지스트 패턴을 제조하는 방법으로서,

- (1) 하나 이상의 중간층을 이용하거나 이용하지 않고, 감광성 수지 조성물을 기판에 도포하여 감광성 수지층을 형성하는 단계;
- (2) 상기 감광성 수지층을 방사선에 노광하는 단계;
- (3) 상기 노광된 감광성 수지층에 현상액을 도포하여 레지스트 패턴을 형성하는 단계;
- (4) 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 레지스트 패턴간 충전액에 대한 대체액을 상기 레지스트 패턴간에 도포하여, 레지스트 패턴간에 존재하는 액체를 대체하는 단계; 및
- (5) 레지스트 패턴간 충전액에 대한 대체액을 제거하는 단계를 포함하는 것인, 레지스트 패턴을 제조하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, (3.1) 세정액을 레지스트 패턴에 도포하여 레지스트 패턴을 세정하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 레지스트 패턴을 제조하는 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 (3) 내지 (4) 동안에 레지스트 패턴이 건조되지 않는 것인, 레지스트 패턴을 제조하는 방법.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (5)의 레지스트 패턴간 충전액의 대체액의 제거가 세정액을 상기 레지스트 패턴간에 도포함으로써 수행되는 것인, 레지스트 패턴을 제조하는 방법.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 현상액에서 유래한 잔류 성분들이 단계 (4) 및 (5)에 의해 레지스트 패턴에서 감소되고;

바람직하게는, 단계 (5)에서 얻어지는 레지스트 패턴은 단계 (3)까지에서 얻어지는 레지스트 패턴보다 경도 및/또는 탄성 모듈러스가 높은 것인, 레지스트 패턴을 제조하는 방법.

청구항 13

가공 기판의 제조 방법으로서,

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 레지스트 패턴을 제조하는 단계; 및

- (6) 상기 레지스트 패턴을 마스크로 이용하여 가공을 수행하는 단계를 포함하는 것인, 가공 기판의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 따른 방법으로 가공 기판을 제조하는 단계를 포함하는 디바이스의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, (7) 가공 기판에 배선을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 및 이를 이용한 레지스트 패턴의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 가공 기판의 제조 방법 및 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, LSI의 고집적화에 대한 요구가 증가하고 있고, 레지스트 패턴의 미세화도 요구되고 있다. 이러한

요구에 대응하기 위해, 단파장의 KrF 엑시머 레이저 (248 nm), ArF 엑시머 레이저 (193 nm), 극자외선 (EUV; 13 nm) 및 X선, 전자빔 등을 이용한 리소그래피 공정이 실용화되어 왔다. 이러한 레지스트 패턴의 미세화에 대응하기 위해, 미세 가공시에 레지스트로서 사용되는 감광성 수지 조성물에도 고해상도의 것들이 요구되고 있다. 그러나, 상술한 바와 같이 미세화가 진행되면, 레지스트의 패턴 도괴, 결함수의 증가, 및 패턴 조도의 악화가 발생하는 경향이 있다.

[0003] [0003] 레지스트 패턴 도괴는, 현상 후에 물 (탈이온수)로 패턴을 세정할 때, 물의 표면 장력에 의해 패턴 간에 부압이 발생하는 경우에도 일어나는 것으로 생각된다. 레지스트 패턴 도괴를 개선하기 위해, 종래의 물 대신에 특정 성분을 함유하는 린스액으로 세정하는 방법이 있다 (예를 들면, 특허문헌 1). 또한, 레지스트 표면 조도를 개선하기 위해, 건조 후의 레지스트 패턴에 특정 성분을 포함하는 조성물을 도포하는 방법도 있다 (예를 들면, 특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) [0004] (특허문헌 1) WO 2018/095885호
(특허문헌 0002) WO 2016/060116호

발명의 내용

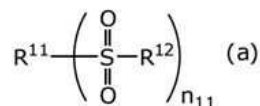
해결하려는 과제

[0005] [0005] 본 발명자들은 여전히 개선이 필요한 하나 이상의 과제가 있다고 생각한다. 여기에는, 예를 들면 다음을 포함한다:

[0006] 미세한 레지스트 패턴에 있어서 레지스트 패턴 도괴를 방지하는 것; 미세한 레지스트 패턴의 결함을 감소시키는 것; 레지스트막의 표면 에너지 변동을 억제하는 것; 현상액에서 유래한 것으로 레지스트 패턴막 사이에 잔류하는 성분들을 감소시키는 것; 레지스트 패턴의 팽창 억제; 레지스트 패턴을 건조시키는 단계에서 물방울의 발생 빈도를 감소시키는 것; 레지스트 패턴의 경도 및/또는 탄성 계수를 증가시키는 것; 및 레지스트 패턴의 형태 변화를 억제하는 것.

과제의 해결 수단

[0007] [0006] 본 발명에 따른 레지스트 패턴간 충전액의 대체액은
[0008] 설폰닐기 함유 화합물 (A),
[0009] 질소 함유 화합물 (B); 및
[0010] 용매 (C)를 포함하며,
[0011] 여기서, 상기 설폰닐기 함유 화합물 (A)은 하기 화학식 (a)로 나타내고,
[0012] 용매 (C)는 물을 포함한다:



[0013] ...
[0014] 상기 식에서,
[0015] R^{11} 은 C_{1-20} 알킬, 수소의 일부 또는 전부가 할로젠 또는 -OH로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환되거나 R^{13} , -OH 또는 질소로 치환된 C_{6-10} 아릴이고, 질소에 이온 결합하는 H^+ 는 NH_4^+ 로 변화될 수 있으며,

- [0016] R^{12} 는 -OH, C_{1-15} 알킬, 또는 수소의 일부 또는 전부가 할로겐으로 치환된 C_{1-15} 알킬이며,
- [0017] R^{13} 은 C_{1-5} 알킬, 또는 수소의 일부 또는 전부가 할로겐으로 치환된 C_{1-5} 알킬이고,
- [0018] R^{11} , R^{12} 또는 R^{13} 에서의 알킬은 고리를 형성할 수 있으며, 이들 중 2개 이상은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,
- [0019] $n_{11} = 1, 2$ 또는 3이다.
- [0020] [0007] 레지스트 패턴을 제조하는 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0021] (1) 하나 이상의 중간층을 이용하거나 이용하지 않고, 감광성 수지 조성물을 기판에 도포하여 감광성 수지층을 형성하는 단계;
- [0022] (2) 상기 감광성 수지층을 방사선에 노광하는 단계;
- [0023] (3) 상기 노광된 감광성 수지층에 현상액을 도포하여 레지스트 패턴을 형성하는 단계;
- [0024] (4) 상기에 언급한 레지스트 패턴간 충전액에 대한 대체액을 상기 레지스트 패턴에 도포하여, 레지스트 패턴간에 존재하는 액체를 대체하는 단계; 및
- [0025] (5) 레지스트 패턴간 충전액에 대한 대체액을 제거하는 단계.
- [0026] [0008] 본 발명에 따른 가공 기판의 제조 방법은 하기 공정을 포함한다:
- [0027] 상기 언급한 방법에 의해 레지스트 패턴을 제조하는 단계; 및
- [0028] (6) 레지스트 패턴을 마스크로 이용하여 가공을 수행하는 단계.
- [0029] [0009] 본 발명에 따른 디바이스의 제조 방법은 하기 단계를 포함한다: 상기 언급한 방법으로 가공 기판을 제조하는 단계.

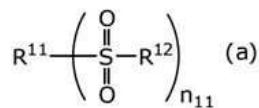
발명의 효과

- [0030] [0010] 본 발명에 따른 레지스트 패턴간 충전액의 대체액을 사용하면, 하나 이상의 하기의 효과를 기대할 수 있다.
- [0031] 미세한 레지스트 패턴에 있어서 레지스트 패턴 도괴를 방지하고; 미세한 레지스트 패턴의 결함을 감소시키며; 레지스트막의 표면 에너지 변동을 억제하고; 현상액에서 유래한 것으로서 레지스트 패턴막 사이에 잔류하는 성분들을 감소시키며; 레지스트 패턴의 팽창을 억제하고; 레지스트 패턴을 건조시키는 단계에서 물방울의 발생 빈도를 감소시키며; 레지스트 패턴의 경도 및/또는 탄성 계수를 증가시키고; 레지스트 패턴의 형태 변화를 억제하는 것이 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 발명을 실시하기 위한 양태
- [0033] [0011] 본 발명의 실시형태들을 하기에 상세히 설명한다.
- [0034] [0012] 정의
- [0035] 본 명세서에서, 달리 명시하지 않는 한, 본 단락에 기재된 정의와 예시를 따른다.
- [0036] 단수형은 복수형을 포함하며 "하나" 또는 "그것"은 "적어도 하나"를 의미한다. 어떤 개념의 요소는 복수의 종들로 나타낼 수 있으며, 그 양 (예를 들어, 질량% 또는 몰%)이 기술되는 경우, 그 양은 복수의 해당 종들의 합을 의미한다.
- [0037] "및/또는"은 모든 요소들의 모든 조합을 포함하고, 해당 요소의 단독 사용도 포함한다.
- [0038] "내지 (~)" 또는 "-"를 사용하여 수치 범위를 나타내는 경우, 이들은 양 끝점을 포함하며 그 단위는 공통된다. 예를 들어, 5 내지 25몰%는 5몰% 이상 25몰% 이하를 의미한다.

- [0039] " C_{x-y} ", " C_x-C_y " 및 " C_x "와 같은 설명은 분자 또는 치환기 중의 탄소수를 의미한다. 예를 들어, C_{1-6} 알킬은 1개 이상 6개 이하의 탄소를 갖는 알킬 사슬 (메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 등)을 의미한다.
- [0040] 중합체가 복수 종류의 반복 단위를 갖는 경우, 이러한 반복 단위들은 공중합된다. 이들 공중합은 교호 공중합, 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합 또는 이들의 혼합 중 어느 것이어도 된다. 중합체나 수지를 구조식으로 나타낼 때, 괄호에 병기되는 n 이나 m 등은 반복수를 나타낸다.
- [0041] 온도 단위로는 섭씨 (Celsius)를 사용한다. 예를 들어, 20도는 섭씨 20도를 의미한다.
- [0042] 첨가제는 그의 해당 기능을 갖는 화합물 그 자체를 말한다 (예를 들면, 염기 발생제이면, 염기를 발생시키는 화합물 그 자체를 의미함). 화합물이 용매 중에 용해되거나 분산되어 조성물에 첨가되는 양태도 있을 수 있다. 본 발명의 일 형태로서, 이러한 용매는 용매 (C) 또는 다른 성분으로서 본 발명에 따른 조성물에 함유되는 것이 바람직하다.
- [0043] [0013] <레지스트 패턴간 충전액의 대체액>
- [0044] 본 발명에 따른 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 (이하, 대체액이라고 하는 경우가 있음)은, 설폰닐기 함유 화합물 (A), 질소 함유 화합물 (B) 및 용매 (C)를 포함한다.
- [0045] 여기서, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액은, 레지스트 패턴간에 도포하여, 레지스트 패턴간에 존재하는 액체를 대체하는 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명에 따른 레지스트 패턴간 충전액의 대체액은 현상 공정 후의 습윤 상태의 레지스트 패턴간에 도포되며, 이것은 현상 공정 후에 건조된 후에 레지스트 패턴간에 도포되는 레지스트 패턴 가공처리액과는 다른 것이다.
- [0046] [0014] 설폰닐기 함유 화합물 (A)
- [0047] 본 발명에 사용되는 설폰닐기 함유 화합물 (A)은 하기 화학식 (a)로 나타낸다:



- [0048] —
- [0049] 상기 식에서,
- [0050] R^{11} 은 C_{1-20} 알킬, 수소의 일부 또는 전부가 할로젠 (바람직하게는 불소) 또는 -OH로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환되거나 R^{13} , -OH 또는 질소로 치환된 C_{6-10} 아릴이다. 여기서, 질소는 $n_{11} = 1$ 일 때 -NH₂를 의미하고, $n_{11} = 2$ 일 때 -NH-를 의미한다. 질소에 이온 결합하는 H^+ 는 NH_4^+ 로 변화될 수 있다. 예를 들어, $n_{11} = 2$ 일 때 -NH-의 H^+ 가 NH_4^+ 로 변화되어 암모늄염을 형성하는 것도 허용된다. 본 발명의 바람직한 한 양태에서, 질소에 이온 결합하는 H^+ 는 NH_4^+ 로 변화되지 않는다. 여기서, 상기 언급한 C_{1-20} 알킬은, n_{11} 이 2 또는 3일 때, C_{1-20} 의 2가 또는 3가의 포화 탄화수소기를 의미한다.
- [0051] R^{12} 는 -OH, C_{1-15} 알킬, 또는 수소의 일부 또는 전부가 할로젠으로 치환된 C_{1-15} 알킬이다.
- [0052] R^{13} 은 C_{1-5} 알킬, 또는 수소의 일부 또는 전부가 할로젠으로 치환된 C_{1-5} 알킬이다.
- [0053] R^{11} , R^{12} 또는 R^{13} 의 알킬은 고리를 형성할 수 있고, 이들 중 2개 이상은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.
- [0054] $n_{11} = 1, 2$ 또는 3이고, 바람직하게는 1 또는 2이고, 보다 바람직하게는 1이다. $n_{11} = 2$ 도 또 다른 바람직한 양태이다.
- [0055] 특정 이론에 결부시키려고 하는 것은 아니지만, 설폰닐기 (보다 바람직하게는 설폰산 또는 설폰닐이미드 골격)를 함유하고 있으면, 레지스트 패턴간에 잔류하고 있는 현상액 (보다 바람직하게는 알칼리 수용액, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 (TMAH) 수용액)의 잔류 성분들을 제거하는 것이 가능한 것으로 생각된다.

다.

[0056] [0015] 한 바람직한 실시양태로서, 화학식 (a)는 화학식 (a-1)로 나타낸다:

[0057] $R^{14}-SO_3H$ (a-1)

[0058] 상기 식에서,

[0059] R^{14} 는 C_{1-20} 알킬, 수소의 일부 또는 전부가 불소 또는 -OH로 치환된 C_{1-20} 알킬, 비치환되거나 R^{13} 또는 -OH로 치환된 C_{6-10} 아릴이고,

[0060] R^{13} 은 C_{1-5} 알킬이다.

[0061] [0016] 화학식 (a-1)은 바람직하게는 화학식 (a-1-1), (a-1-2) 또는 (a-1-3)으로 나타낸다:

[0062] [0017] $R^{15}-SO_3H$ (a-1-1)

[0063] 상기 식에서,

[0064] R^{15} 는 -OH, C_{1-9} 알킬, 또는 수소의 일부 또는 전부가 불소 또는 -OH로 치환된 C_{1-9} 알킬이다. R^{15} 는 바람직하게는 -OH, 선형 C_{1-3} 알킬, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 또는 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 C_{1-8} 알킬이고; 보다 바람직하게는 -OH, 메틸, 에틸, 하이드록시메틸, 모든 수소가 불소로 치환된 C_{1-4} 알킬, 또는 수소의 일부가 불소로 치환된 C_{5-8} 알킬이다.

[0065] 이들의 예로는 황산, 메탄설폰산, 에탄설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 하이드록시메탄설폰산, 노나플루오로부탄설폰산 및 트리데카플루오로옥탄설폰산을 포함한다.

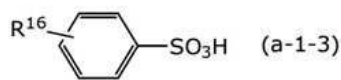
[0066] [0018] $C_mH_{2m+1}SO_3H$ (a-1-2)

[0067] 상기 식에서,

[0068] m은 10 내지 20의 수이다. m은 바람직하게는 11 내지 19의 수이고, 보다 바람직하게는 12 내지 18의 수이고, 더욱 바람직하게는 13 내지 18의 수이다.

[0069] 이들의 예로는 데칸 설폰산, 1-도데칸 설폰산 및 1-테트라데칸 설폰산을 포함한다. 예를 들면, 탄소수 11 내지 19 (상기 화학식에서 $m = 11$ 내지 19)의 (a-1-2)로 나타낸 알킬설폰산은, 본 발명의 설포닐기 함유 화합물 (A)로서 적절한 한 양태이다.

[0070] [0019]



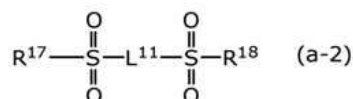
[0071] .

[0072] 상기 식에서,

[0073] R^{16} 은 수소 또는 C_{1-5} 알킬이고, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 t-부틸이고, 더욱 바람직하게는 수소 또는 메틸이다.

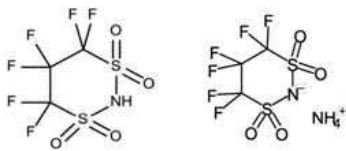
[0074] 이들의 예로는 벤젠 설폰산 및 톨루엔 설폰산을 포함한다.

[0075] [0020] 바람직한 실시양태들 중 하나로서, 화학식 (a)는 화학식 (a-2)로 나타낸다:

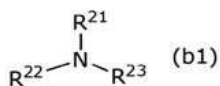


[0076] .

- [0077] 상기 식에서,
- [0078] L^{11} 은 C_{1-5} 알킬렌 또는 $-NH-$ 이고; 바람직하게는 C_{1-3} 알킬렌 또는 $-NH-$ 이며; 보다 바람직하게는 $-NH-$ 이다. 질소에 이온 결합하는 H^+ 는 NH_4^+ 로 변화될 수 있다. 본 발명의 바람직한 한 양태에서, 질소에 이온 결합하는 H^+ 는 NH_4^+ 로 변화되지 않는다.
- [0079] R^{17} 과 R^{18} 은 각각 독립적으로 $-OH$, C_{1-15} 알킬, 또는 수소의 일부 또는 전부가 불소로 치환된 C_{1-15} 알킬이고; 바람직하게는 $-OH$, 또는 모든 수소가 불소로 치환된 C_{1-5} 알킬이다.
- [0080] R^{17} 과 R^{18} 의 알킬은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 이들의 예로는 에탄디설폰산, 비스(트리플루오로메탄설폰닐)아미드, 비스(노나플루오로부탄설폰닐)아미드 및 사이클로헥사플루오로프로판-1,3-비스(설폰닐아미드)를 포함한다.
- [0081] 예를 들어, 하기 좌측에 있는 화합물은 사이클로헥사플루오로프로판-1,3-비스(설폰닐아미드)이며, 화학식 (a-2)에 포함될 수 있다. 이 경우, L^{11} 은 $-NH-$ 이고, R^{17} 은 플루오로에틸 (C_2)이며, R^{18} 은 플루오로메틸 (C_1) 이고, R^{17} 과 R^{18} 은 서로 결합하여 고리를 형성하는 것으로 해석할 수 있다. 하기 우측에 있는 화합물은 하기 좌측 화합물의 질소에 이온 결합되어 있는 H^+ 를 NH_4^+ 로 변경하여 수득된 암모늄염이다.



- [0082]
- [0083] [0021] 설폰닐기 함유 화합물 (A)의 분자량은 바람직하게는 90 내지 600이며; 보다 바람직하게는 90 내지 300이고; 더욱 바람직하게는 220 내지 350이다.
- [0084] [0022] 설폰닐기 함유 화합물 (A)의 함량은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01 내지 10 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.05 내지 3 질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 질량%이다.
- [0085] [0023] 질소 함유 화합물 (B)
- [0086] 본 발명에 따른 대체액은 질소 함유 화합물 (B)을 포함한다. 질소 함유 화합물 (B)은 본 발명에 따른 대체액의 산성도를 제어하는 역할을 한다. 특정 이론으로 한정시키려는 것은 아니지만, 질소 함유 화합물 (B)을 포함하지 않는 경우에는, 산성 성분 (예를 들면, 설폰닐기 함유 화합물 (A) 또는 중합체 (D))에 의해 레지스트의 탈보호가 유발되어 패턴 도괴를 일으키는 것으로 생각된다.
- [0087] 질소 함유 화합물 (B)은, 모노아민 화합물 (B1), 디아민 화합물 (B2), 또는 1 내지 3개의 질소 원자를 함유하는 헤테로아릴 (B3)이다.
- [0088] [0024] 모노아민 화합물 (B1)
- [0089] 모노아민 화합물 (B1)은 하기 화학식 (b1)으로 나타낸다:



- [0090]
- [0091] 상기 식에서,
- [0092] R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 H, C_{1-5} 알킬, 또는 C_{1-5} 알칸올이고;

[0093] R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 의 알킬은 고리를 형성할 수 있고, 이들 중 2개 이상은 서로 결합할 수 있으며, R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 의 알킬에서 $-CH_2-$ 모이어티는 $-O-$ 로 치환될 수 있다.

[0094] 본 발명에서, 모노아민 화합물 (B1)에는 암모니아 (R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 이 모두 H임)를 포함된다. 모노아민 화합물 (B1)로서, 암모니아도 바람직한 한 양태이다.

[0095] 암모니아 이외의 모노아민 화합물 (B1)의 예로는 이하의 화합물들을 들 수 있다.

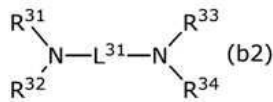
[0096] (i) 1차 아민, 예를 들어 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 2-메틸부틸아민, 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 아미노에톡시에탄올, 사이클로헥실아민 및 사이클로펜틸아민,

[0097] (ii) 2차 아민, 예를 들어 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디메탄올아민, 디에탄올아민, 피페리딘, 모르폴린 및 피롤리딘; 및

[0098] (iii) 3차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 트리프로필아민, N-메틸디에틸아민, 트리메탄올아민 및 트리에탄올아민.

[0099] [0025] 디아민 화합물 (B2)

[0100] 디아민 화합물 (B2)은 하기 화학식 (b2)로 나타낸다:



[0101]

[0102] 상기 식에서,

[0103] R^{31} , R^{32} , R^{33} 및 R^{34} 는 각각 독립적으로 H, C_{1-5} 알킬, 또는 C_{1-5} 알칸올이고;

[0104] R^{31} , R^{32} , R^{33} 및 R^{34} 의 알킬은 고리를 형성할 수 있고, 이들 중 2개 이상은 서로 결합할 수 있으며, R^{31} , R^{32} , R^{33} 및 R^{34} 의 알킬에서 $-CH_2-$ 모이어티는 $-O-$ 로 치환될 수 있고,

[0105] L^{31} 은 C_{1-5} 알킬렌이며, 알킬렌의 $-CH_2-$ 모이어티는 $-O-$ 로 치환될 수 있다.

[0106] 디아민 화합물 (B2)의 예로서는 하기를 포함한다:

[0107] 에틸렌디아민,

[0108] 1,2-디아미노프로판,

[0109] 1,3-디아미노프로판,

[0110] N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민,

[0111] N,N,N',N'-테트라에틸에틸렌디아민,

[0112] N,N,N',N'-테트라프로필에틸렌디아민,

[0113] N,N,N',N'-테트라이소프로필에틸렌디아민,

[0114] N,N,N',N'-테트라부틸에틸렌디아민,

[0115] N,N,N',N'-테트라이소부틸에틸렌디아민,

[0116] N,N,N',N'-테트라메틸-1,2-프로필렌디아민,

[0117] N,N,N',N'-테트라에틸-1,2-프로필렌디아민,

[0118] N,N,N',N'-테트라프로필-1,2-프로필렌디아민,

[0119] N,N,N',N'-테트라이소프로필-1,2-프로필렌디아민,

- [0120] N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로필렌디아민,
- [0121] N,N,N',N'-테트라에틸-1,3-프로필렌디아민,
- [0122] N,N,N',N'-테트라프로필-1,3-프로필렌디아민,
- [0123] N,N,N',N'-테트라이소프로필-1,3-프로필렌디아민,
- [0124] N,N,N',N'-테트라이소부틸-1,3-프로필렌디아민,
- [0125] N,N,N',N'-테트라메틸-1,2-부틸렌디아민,
- [0126] N,N,N',N'-테트라에틸-1,2-부틸렌디아민,
- [0127] N,N-디메틸아미노에틸아민,
- [0128] N,N-디에틸아미노에틸아민,
- [0129] N,N-디메틸아미노프로필아민,
- [0130] N,N-디에틸아미노프로필아민,
- [0131] N-메틸아미노에틸아민,
- [0132] N-에틸아미노에틸아민,
- [0133] N-(2-아미노에틸아미노)에탄올,
- [0134] 피페라진, 및
- [0135] 1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄.
- [0136] [0026] 1 내지 3개의 질소 원자를 함유하는 헤테로아릴 (B3)
- [0137] 1 내지 3개의 질소 원자를 함유하는 헤테로아릴은, 바람직하게는 5-원 고리 또는 6-원 고리이며, 이의 예로는 피리딘, 이미다졸 및 트리아진을 들 수 있다. 포함되는 질소 원자의 수는 바람직하게는 1 또는 2개이고, 보다 바람직하게는 1개이다.
- [0138] [0027] 질소 함유 화합물 (B)의 함량은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01 내지 20 질량%이고; 보다 바람직하게는 0.01 내지 5 질량%이며; 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1 질량%이고; 더욱 더 바람직하게는 0.1 내지 1 질량%이다.
- [0139] [0028] 질소 함유 화합물 (B)의 분자량은 바람직하게는 17 내지 170이고; 보다 바람직하게는 17 내지 150이며; 보다 바람직하게는 17 내지 120이고; 더욱 더 바람직하게는 50 내지 120이다.
- [0140] [0029] 용매 (C)
- [0141] 본 발명에 따른 대체액은 용매 (C)를 포함한다. 용매 (C)는 물을 포함한다. 물은 바람직하게는 탈이온수이다. 용매 (C)를 미세한 레지스트 패턴에 사용하기 때문에, 용매 (C)는 불순물이 적은 것이 바람직하다. 바람직한 용매 (C)는 불순물이 1 ppm 이하이고; 보다 바람직하게는 100 ppb 이하이며; 더욱 바람직하게는 10 ppb 이하이다. 미세한 공정에서 사용하기 위한 액체의 여과도 본 발명의 바람직한 양태이다.
- [0142] 용매 (C)의 총 질량을 기준으로 한 물의 함량은, 바람직하게는 90 내지 100 질량%이고; 보다 바람직하게는 98 내지 100 질량%이며; 더욱 바람직하게는 99 내지 100 질량%이고; 더욱 더 바람직하게는 99.9 내지 100 질량%이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 용매 (C)는 필수적으로 물로 이루어진다. 그러나, 첨가제가 물 이외의 용매 (예를 들어, 계면활성제) 중에 용해 및/또는 분산된 상태로 본 발명의 대체액에 함유되는 양태는, 본 발명의 바람직한 양태로서 허용된다.
- [0143] [0030] 물 이외의 용매 (C)의 구체예로서는, 예를 들면 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세테이트 (PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, γ -부티로락톤, 에틸 아세테이트, 또는 이들의 임의의 혼합물이 바람직하다. 이들은 용액의 저장 안정성 면에서 바람직하다. 이러한 용매들은 2종 이상의 임의의 혼합물로서 사용할 수도 있다.

- [0144] [0031] 용매 (C)의 함량은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 80 내지 99.98 질량%이고, 보다 바람직하게는 90 내지 99.5 질량%이며, 더욱 바람직하게는 95 내지 99 질량%이다.
- [0145] 또한, 용매 (C)에 함유된 물은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 80 내지 99.94 질량%이고, 보다 바람직하게는 90 내지 99.94 질량%이며, 더욱 바람직하게는 95 내지 99.94 질량%이다.
- [0146] [0032] 본 발명에 따른 대체액은 상기 언급한 성분들 (A) 내지 (C) 성분을 필수적으로 포함하지만, 필요에 따라 추가의 화합물들도 포함할 수 있다. 이하, 상세히 설명한다. 또한, 전체 조성물 중에서 (A) 내지 (C) 이외의 성분들 (복수의 경우, 그의 합)은, 대체액의 총 질량을 기준으로, 바람직하게는 0 내지 10 질량%이고; 보다 바람직하게는 0 내지 5 질량%이며; 더욱 바람직하게는 0 내지 3 질량%이다. 본 발명에 따른 대체액이 (A) 내지 (C) 이외의 성분을 포함하지 않는 (0 질량%) 양태도, 본 발명의 바람직한 양태이다.
- [0147] [0033] (D) 중합체
- [0148] 본 발명에 따른 대체액은 중합체 (D)를 추가로 포함할 수 있다.
- [0149] 중합체 (D)는 대체액과의 친화도의 관점에서 수용성 중합체인 것이 바람직하다. 이들 중에서, 반복 단위에 설포($-SO_3H$), 카르복시($-COOH$), 하이드록시($-OH$) 및 카르보닐($-CO-$) 및 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기가 포함되는 중합체가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 중합체 (D)는 반복 단위에 설포($-SO_3H$) 및/또는 카르복시($-COOH$)를 가진다.
- [0150] 중합체 (D)의 예로서는, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리말레산, 폴리비닐 설포산, 폴리스티렌 설포산, 불화 비닐 에테르 알킬산 중합체, 폴리-2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판 설포산, 폴리트리플루오로메틸아크릴산 및 이들의 염, 및 이들 중 임의의 공중합체를 포함한다.
- [0151] 또한, 중합체 (D)로서, 폴리아크릴아미드 또는 폴리(트리플루오로메틸)-4-펜텐-2-올을 사용할 수도 있다.
- [0152] [0034] 중합체 (D)를 포함하면, 도피 방지 효과 및 결함 억제 효과를 향상시킬 수 있다.
- [0153] [0035] 중합체 (D)의 질량 평균 분자량은, 바람직하게는 1,000 내지 100,000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2,000 내지 50,000이며, 특히 바람직하게는 3,000 내지 20,000이다. 여기서, 질량 평균 분자량이란, 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량이며, 이는 폴리스티렌 기반 겔 투과 크로마토그래피로 측정할 수 있다.
- [0154] [0036] 중합체 (D)의 함량은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1 내지 20 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 15 질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10 질량%이고; 보다 더 바람직하게는 1 내지 8 질량%이다.
- [0155] [0037] 계면활성제 (E)
- [0156] 본 발명에 따른 대체액은 계면활성제 (E)를 추가로 포함할 수 있다. 계면활성제 (E)는 (A) 내지 (D)와는 다른 성분이다.
- [0157] 계면활성제를 포함하면 코팅 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0158] 본 발명에서, 계면활성제 (E)란, 상기 기능을 갖는 화합물 그 자체를 말한다. 해당 화합물이 용매 중에 용해 또는 분산되어 조성물 (액체)에 함유되는 경우도 있지만, 이러한 용매는 용매 (C) 또는 기타 성분으로서 해당 조성물에 함유되는 것이 바람직하다. 이하에서, 조성물에 포함될 수 있는 각종 첨가제들에 대해서도 마찬가지로 적용된다.
- [0159] 본 발명에 사용할 수 있는 계면활성제로서는, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 및 비이온성 계면활성제를 포함한다. 보다 구체적으로는, 라우릴 피리디늄 클로라이드 및 라우릴 메틸 암모늄 클로라이드, 폴리옥시에틸렌 옥틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르 및 폴리옥시에틸렌 아세틸렌 글리콜 에테르, 불소 함유 계면활성제 (예를 들면, Fluorad (상품명, 3M Japan Ltd.), Megafac (상품명, DIC Corporation), Surflon (상품명, AGC Inc.), 또는 유기 실록산 계면활성제 (예를 들어, KP341, 상품명, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)를 포함한다.
- [0160] [0038] 계면활성제 (E)의 함량은, 본 발명에 따른 대체액의 총 질량을 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 5 질량%이며, 보다 바람직하게는 0.03 내지 1 질량%이다. 계면활성제 (E)를 포함하지 않는 (0.0 질량%) 것도 바람

직한 양태이다.

- [0161] [0039] 첨가제 (F)
- [0162] 본 발명에 사용되는 대체액은 첨가제 (F)를 더 포함할 수 있다. 첨가제 (F)는 (A) 내지 (E)와는 다른 성분이다. 첨가제 (F)는 바람직하게는 산, 염기, 계면활성제 (E) 이외의 계면활성제, 살균제, 향균제, 보존제, 진균제, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하고; 보다 바람직하게는 산, 염기, 살균제, 향균제, 보존제 또는 진균제를 포함한다.
- [0163] 첨가제 (F)의 함량은, 레지스트 패턴간 충전액의 대체액 총 질량을 기준으로, 바람직하게는 0.0005 내지 20 질량%이며, 보다 바람직하게는 0.0005 내지 1 질량%이다. 첨가제 (F)를 포함하지 않는 (0.0 질량%) 것도 바람직한 양태이다.
- [0164] [0040] <레지스트 패턴의 제조 방법>
- [0165] 레지스트 패턴의 제조 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0166] (1) 하나 이상의 중간층을 이용하거나 이용하지 않고, 감광성 수지 조성물을 기판에 도포하여 감광성 수지층을 형성하는 단계;
- [0167] (2) 상기 감광성 수지층을 방사선에 노광하는 단계;
- [0168] (3) 상기 노광된 감광성 수지층에 현상액을 도포하여 레지스트 패턴을 형성하는 단계;
- [0169] (4) 본 발명에 따른 레지스트 패턴간 충전액에 대한 대체액을 상기 레지스트 패턴에 도포하여, 레지스트 패턴간에 존재하는 액체를 대체하는 단계; 및
- [0170] (5) 레지스트 패턴간 충전액에 대한 대체액을 제거하는 단계.
- [0171] 명확성을 기하기 위해 설명하지만, 괄호 안의 숫자는 순서를 의미한다. 예를 들어, 단계 (5) 전에 단계 (4)를 수행한다.
- [0172] [0041] 이하, 상세히 설명한다.
- [0173] 기판 (예를 들어, 규소/이산화규소 코팅된 기판, 질화규소 기판, 실리콘 웨이퍼 기판, 유리 기판 및 ITO 기판 등) 상에 적절한 방법을 사용하여 감광성 수지 조성물을 도포한다. 여기서, 본 발명에서는, "...상에"라는 말은, 기판 위에 접촉한 상태로 층을 형성하는 경우와, 층을 형성하되 또 다른 층과 해당 층을 접촉한 상태로 기판 위에 층을 형성하는 경우를 포함한다. 예를 들면, 기판 상에 접촉한 상태로 평탄화막이나 레지스트 하층막을 형성할 수 있고, 기판 상에 접촉한 상태로 감광성 수지 조성물을 도포할 수도 있다. 도포 방법은 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 스핀너 또는 코팅기를 사용하는 방법을 들 수 있다. 도포 후, 선택적으로 가열함으로써 감광성 수지층을 형성한다. 상기 가열은, 예를 들어 가열판에 의해 수행된다. 가열 온도는 바람직하게는 60 내지 140℃, 보다 바람직하게는 90 내지 110℃이다. 본원에서의 온도는 가열 분위기의 온도, 예를 들면 가열판의 가열면 온도이다. 가열 시간은 바람직하게는 30 내지 900초, 보다 바람직하게는 60 내지 300초이다. 가열은 바람직하게는 대기 또는 질소 기체 분위기 중에서 수행된다.
- [0174] 감광성 수지층의 두께는 해당 목적에 따라 선택된다. 감광성 수지층의 두께를 1 μm보다 두껍게 하는 것도 가능하다.
- [0175] [0042] 본 발명에 따른 레지스트 패턴의 제조 방법에서는, 감광성 수지층 이외의 막이나 층의 존재도 허용된다. 기판과 감광성 수지층의 직접적인 접촉이 없이, 중간층을 개재시킬 수도 있다. 중간층은 기판과 감광성 수지층 사이에 형성되는 층으로, 하층막이라고도 불린다. 하층막으로서는, 기판 개질막, 평탄화막, 하층 반사 방지 코팅 (BARC), 무기 하드 마스크 중간층 (규소 산화막, 규소 질화막 및 규소 산화질소막)을 언급할 수 있다. 중간층은 1층 또는 복수층으로 이루어질 수 있다. 또한, 감광성 수지층 상에 상층 반사 방지 코팅 (TARC)을 형성시킬 수도 있다.
- [0176] [0043] 소정의 마스크를 통해 감광성 수지층을 방사선에 노광시킨다. 다른 층들 (TARC 층 등)도 포함하는 경우, 이들을 함께 노광시킬 수도 있다. 노광에 사용되는 광의 파장은 특별히 한정되지는 않지만, 파장이 13.5 내지 248 nm의 광으로 노광을 수행하는 것이 바람직하다. 특히, KrF 엑시머 레이저 (파장: 248 nm), ArF 엑시머 레이저 (파장: 193 nm), 극자외선 (파장: 13.5 nm) 등을 사용할 수 있다. 이러한 파장들은 ±1% 범위를 허용한다. 노광 후, 필요에 따라, 노광 후 소성 (PEB; post exposure bake)을 행할 수도 있다. PEB의 온도는 70 내지 150

℃에서 적절히 선택되고; 바람직하게는 80 내지 120℃이며, 가열 시간은 30 내지 300초에서 적절히 선택되며; 바람직하게는 30 내지 120초에서 적절히 선택된다. 가열은 바람직하게는 대기 또는 질소 기체 분위기에서 수행된다.

[0177] [0044] 이어서, 상기 노광시킨 감광성 수지층에 현상액을 도포하여 레지스트 패턴을 형성한다. 현상법으로서는, 포토레지스트의 현상시에 통상적으로 사용되고 있는 방법들, 예컨대 패들 현상법, 침지 현상법, 요동 침지 현상법을 사용할 수 있다. 바람직한 현상법은 패들 현상법이다. 또한, 현상액으로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨 및 규산나트륨과 같은 무기 알칼리; 암모니아, 에틸아민, 프로필아민, 디에틸아민, 디에틸아미노에탄올 및 트리에틸아민과 같은 유기 아민; TMAH와 같은 4급 아민 등을 포함하는 수용액이 사용되고, 2.38 질량% ($\pm 1\%$ 허용)의 TMAH 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 현상액의 온도는 일반적으로 5 내지 50℃; 바람직하게는 25 내지 40℃에서 적절히 선택되고, 현상 시간은 일반적으로 10 내지 300초; 바람직하게는 20 내지 60초에서 적절히 선택된다.

[0178] [0045] 레지스트 패턴 사이에 현상액이 잔류하는 상태에서, 필요에 따라, (3.1) 세정액을 레지스트 패턴에 도포하여 레지스트 패턴을 세정하는 단계가 추가로 포함될 수도 있다.

[0179] 여기서, 세정액으로서, 공지된 방법에 사용되는 것들을 사용할 수 있는데, 예를 들면, 물 (탈이온수) 또는 공지된 린스액을 이용할 수 있다.

[0180] 레지스트 패턴간에 현상액 또는 상기 세정액이 남아 있는 상태로, 본 발명에 따른 대체액을 레지스트 패턴에 도포하여, 레지스트 패턴간에 존재하는 액체를 대체한다.

[0181] [0046] 감광성 수지층에 현상액을 도포하여 레지스트 패턴을 형성할 때, 현상액에 포함되어 있는 성분들 (예를 들어, 알칼리 성분인 TMAH)이 레지스트 패턴막 사이에 남아 있을 수도 있다.

[0182] 특정 이론으로 한정시키려는 것은 아니나, 본 발명자들은 다음과 같이 생각하였다. 현상액에서 유래한 잔류 성분들은 상기 언급한 세정액 (물이나 린스액)으로는 제거하기 어렵다. 본 발명에 따른 대체액을 레지스트 패턴간에 도포함으로써, 본 발명에 따른 대체액에 포함되어 있는 실폐닐기 함유 화합물에 의하여, 현상액에서 유래한 잔류 성분들을 레지스트 패턴막으로부터 제거할 수 있다고 생각된다. 기능적으로, 중화 에너지에 의한 흡수도 일어날 수 있다. 즉, 단계 (4) 및/또는 (5)에 의해, 현상액에서 유래한 잔류 성분들은 레지스트 패턴에서 감소된다.

[0183] 레지스트 패턴막 간에 존재하는 현상액 유래의 잔류 성분들이 레지스트 패턴을 팽윤시키거나, 또는 알칼리 성분들이 레지스트 패턴 간에 불균일하게 존재하여 레지스트 패턴 중의 표면 에너지가 불균일해지는 것으로 생각된다. 레지스트 패턴 표면 에너지가 불균일한 경우, 이로써 패턴 건조에 있어서 물방울 발생의 계기가 생겨, 패턴 도괴 현상을 야기하는 것으로 생각된다. 본 발명에 따른 대체액을 도포하게 되면, 현상액에서 유래한 잔류 성분들이 감소되고, 레지스트 패턴의 팽윤이 억제되며, 레지스트 패턴의 경도가 증가되고, 더불어, 레지스트 패턴의 표면 에너지가 균일화되며, 그 결과, 레지스트 패턴 도괴를 억제하는 효과가 나타나는 것으로 생각된다. 따라서, 본 발명의 대체액을 도포하기 전에 레지스트 패턴을 건조시키지 않는 것이 보다 바람직하다. 즉, 단계 (3) 내지 (4) 동안에 레지스트 패턴이 건조되지 않는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 바람직한 한 실시양태로서, 본 발명의 대체액은 상기 언급한 (A), (B), (C) 등의 성분들을 포함하는 레지스트 코팅에 대한 표면 개질제일 수도 있다. 여기서, 상기 레지스트 코팅은 패턴화된 것에 한정되지 않지만, 패턴화된 레지스트 코팅인 것이 보다 바람직하다.

[0184] 또한, 단계 (5)에서 얻어지는 레지스트 패턴은, 단계 (3)까지에서 얻어지는 레지스트 패턴보다 경도 및/또는 탄성 모듈러스가 높다고 생각된다.

[0185] [0047] 건조 동안에 레지스트 벽에 가해지는 응력으로서, 이하가 알려져 있다.

[0186] 건조 동안에 벽에 가해지는 응력은 문헌 [Namatsu et al. Appl. Phys. Lett. 1995 (66) p2655-2657]의 식 (8)로서 기술된, 하기 식으로 나타낼 수 있다:

[0187]
$$\sigma_{\max} = 6 \gamma \cos \theta / D_x (H/W)^2$$

[0188] 또한, 상기와 동일한 문헌의 도 5에 개략도가 나타나 있다.

[0189] σ_{\max} : 레지스트에 가해지는 최대 응력,

- [0190] γ : 액체의 표면 장력,
- [0191] Θ : 접촉각,
- [0192] D: 벽간의 거리,
- [0193] H: 벽의 높이, 및
- [0194] W: 벽의 폭
- [0195] D, H 및 W의 길이는 공지된 방법 (예를 들어, SEM 사진술)에 의해 측정될 수 있다.
- [0196] 상기 식에서 알 수 있는 바와 같이, 더 짧은 D 또는 더 짧은 W는 응력을 더 많이 유발한다.
- [0197] [0048] 본 발명에 따른 대체액을 도포한 후, 상기 대체액을 제거한다. 제거 방법은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 세정액을 레지스트 패턴에 도포함으로써 행해진다. 바람직한 세정액은 상술한 바와 같이 물 또는 린스액이다.
- [0198] 마지막으로, 예를 들어 기판을 고속으로 회전시킴으로써, 건조된 레지스트 패턴을 형성한다.
- [0199] [0049] 본 발명에 따른 상기 세정액이나 대체액의 도포 방법은 특별히 한정되지 않지만, 레지스트 패턴과 접촉시키는 시간, 즉 가공처리 시간은 1초 이상이 바람직하다. 또한, 가공처리 온도도 임의로 할 수 있다. 접촉시키는 방법도 임의의 방법이며, 예를 들어 기판을 액 중에 침지시키거나, 또는 회전하고 있는 기판 표면에 액체를 적하함으로써 수행할 수 있다.
- [0200] [0050] 본 발명의 레지스트 패턴 제조 방법에 있어서, 본 발명의 제조 방법의 바람직한 한 형태는 현상액을 물로 치환하고, 상기 물을 본 발명에 의한 대체액으로 치환하며, 상기 대체액을 세정액으로 치환한 후, 상기 기판을 고속 회전 처리에 의해 건조시키는 것을 포함한다.
- [0201] [0051] 본 발명의 방법으로 제조한 레지스트 패턴에서는, 브릿지와 같은 결함의 발생이 억제될 수 있고, 레지스트 패턴 도포도 억제된다. 본 명세서에서, 브릿지란 레지스트 패턴의 홈에 의도하지 않은 구조가 존재하는 것으로, 결함의 일종이다. 이것은 레지스트 패턴 (벽)들이 서로 연결되어 있거나, 또는 세척 제거되어야 할 이물질들이 홈에 잔류하고 있기 때문이다. 목적인 홈이 브릿지로 채워져 있다면, 에칭과 같은 후속 공정에서 목적인 회로를 설계할 수 없게 된다. 본 발명에 의한 대체액을 사용하는 경우에 브릿지와 같은 결함의 발생이 억제되는 기전은 명확하게 밝혀지지는 않았으며, 예상외로 이러한 효과가 얻어진 것이었다.
- [0202] [0052] <가공 기판 및 디바이스의 제조 방법>
- [0203] 상술한 바와 같이 레지스트 패턴을 제조한 후, 하기 단계에 의해 본 발명에 따른 가공 기판을 형성한다: (6) 레지스트 패턴을 마스크로 사용하여 가공 처리를 수행하는 단계.
- [0204] 본 발명의 제조 방법으로 제조된 레지스트 패턴을 마스크로 사용하면, 중간층 및/또는 기판을 패턴화할 수 있다. 패턴 형성의 경우, 에칭 (건식 에칭, 습식 에칭)과 같은 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 사용하여 중간층을 에칭할 수 있고, 얻어진 중간층 패턴을 에칭 마스크로 사용하여 기판을 에칭하여 해당 기판에 패턴을 형성할 수도 있다. 또한, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 사용하여 포토레지스트 층의 하층 (예를 들어, 중간층)을 에칭하면서 해당 기판을 연속하여 에칭할 수도 있다. 형성된 패턴을 이용하여 해당 기판에 배선을 형성할 수 있다.
- [0205] 이러한 층들은 바람직하게는 O_2 , CF_4 , CHF_3 , Cl_2 또는 BCl_3 로 건식 에칭함으로써 제거될 수 있고, 바람직하게는 O_2 또는 CF_4 가 사용될 수도 있다.
- [0206] [0053] 그런 다음, 필요에 따라, 하기 단계를 수행하여 디바이스를 제조한다: (7) 가공 기판에 배선을 형성하는 단계.
- [0207] 이러한 추가의 가공의 경우, 공지된 방법들을 적용할 수 있다. 디바이스 형성 후, 필요에 따라, 기판을 침들로 절단시키고, 리드 프레임에 접속시키며, 수지를 사용하여 포장할 수도 있다. 디바이스의 바람직한 예는 반도체 장치이다.
- [0208] [0054] 본 발명을 다양한 실시예들을 참조하여 하기에 설명한다. 또한, 본 발명의 양태들은 이러한 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[0209]

[0055] <실시에 101 내지 115와 비교예 102 및 103>

[0210]

물 (탈이온수) 중에, 설폰닐기 함유 화합물 (A)로서 에탄설폰산 및 질소 함유 화합물 (B)로서 암모니아를 각각 그 함량이 0.2 질량%와 0.5 질량%가 되도록 첨가하여 용해시킨다. 이것을 여과 (공극 크기 = 10 nm)시켜 실시에 101의 대체액을 제조한다.

[0211]

설폰닐기 함유 화합물 (A), 질소 함유 화합물 (B), 및 중합체 (D)의 유형과 농도를 각각 표 1에 기재된 것으로 한 것을 제외하고는, 실시에 101과 동일한 방법으로 하여, 실시에 101 내지 115와 비교 실시에 102 및 103의 대체액을 제조한다.

표 1

표 1		조성물						평가	
		(A) 설폰닐기 함유 화합물 (질량%)		(B) 질소 함유 화합물 (질량%)		(D) 중합체 (질량%)		도과 방지	결함 억제
실시에	101	A1	0.2	B1	0.5	-	-	A	B
	102	A2	0.2	B1	0.5	-	-	A	B
	103	A3	0.2	B1	0.5	-	-	A	B
	104	A4	0.2	B1	0.5	-	-	A	B
	105	A5	0.2	B1	0.5	-	-	A	B
	106	A6	0.2	B1	0.5	-	-	A	B
	107	A7	0.2	B5	0.5	-	-	A	B
	108	A2	0.2	B2	0.5	-	-	A	B
	109	A3	0.2	B3	0.5	-	-	A	B
	110	A1	0.2	B1	0.5	D1	2	A	A
	111	A2	0.2	B2	0.5	D2	2	A	A
	112	A3	0.2	B3	0.5	D3	2	A	A
	113	A4	0.2	B4	0.5	D4	2	A	A
	114	A5	0.2	B1	0.5	D1	2	A	A
	115	A3	0.2	B1	0.5	D2	2	A	A
비교 실시에	101	-	-	-	-	-	-	B	C
	102	A1	0.2	-	-	D1	2	B	B
	103	-	-	B1	0.5	D1	2	B	D

[0212]

상기 표에서:

[0214]

A1: 에탄설폰산,

[0215]

A2: 메탄설폰산,

[0216]

A3: 데칸설폰산,

[0217]

A4: 황산,

[0218]

A5: 트리플루오로메탄설폰산,

[0219]

A6: 비스(트리플루오로메탄설폰닐)아미드,

[0220]

A7: 탄소수 13 내지 18의 알킬 설폰산 화합물의 혼합물,

[0221]

B1: 암모니아,

[0222]

B2: 트리에틸아민,

[0223]

B3: 2-아미노에탄올,

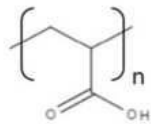
[0224]

B4: 디에탄올아민,

[0225]

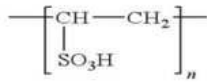
B5: N-(2-아미노에틸아미노)에탄올,

[0226] D1: 하기의 구조식으로 나타낸 폴리아크릴산,



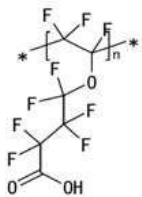
[0227]

[0228] D2: 하기의 구조식으로 나타낸 폴리비닐설포산,



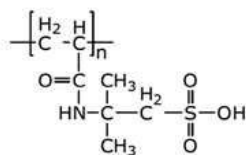
[0229]

[0230] D3: 하기의 구조식으로 나타낸 불화 비닐 에테르 알킬산 단독중합체,



[0231]

[0232] D4: 폴리(2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판설포산)



[0233]

[0234] [0056] <도피 방지 효과에 대한 평가>

[0235] 하층 반사 방지 코팅 형성 조성물 [AZ Kr-F17B, 머크 퍼포먼스 머티리얼즈 주식회사 (이하, MPM이라 함) 제조]를 스핀 코팅에 의해 실리콘 기판 상에 도포하고, 핫 플레이트상에 180℃로 60초간 가열을 수행하여 막 두께가 80 nm인 하층 반사 방지 코팅을 얻는다. 이 위에 PHS-아크릴레이트계 화학 증폭형 레지스트 (DX6270P, MPM 제조)를 도포하고, 핫 플레이트 상에 120℃로 90초간 가열을 수행하여 막 두께가 620 nm인 레지스트막을 얻는다. 이 기판을 KrF 노광 장치 (FPA3000 EX5, 캐논 제조)를 사용하여 마스크 (250 nm, 선/공간 1:1)를 통해 노광시킨다. 이때, 노광량을 25 mJ/cm² 내지 40 mJ/cm²로 변화시켜 얻어지는 선폭도 변화시킨다. 그 후, 핫 플레이트 상에서 노광 후 소성 (PEB)을 100℃로 60초간 수행하고, 2.38 질량%의 TMAH 현상액 수용액을 부어 넣은 후, 이 상태를 60초간 유지한다 (패들). 현상액이 패들되어 있는 상태로, 물을 흘려 넣기 시작한다. 기판을 회전시키면서, 현상액을 물로 대체하고, 이러한 처리는 물로 패들시킨 상태에서 중지하며, 이러한 상태를 90초간 정치한다. 그 후, 물로 패들시킨 상태에, 상기에서 제조한 실시예 101의 대체액을 부어 넣고, 상기 물을 대체액으로 치환하며, 상기 대체액으로 패들시킨 상태에서 대체액을 부어 넣는 것을 중지하고, 이러한 상태를 30초간 정치한다. 다음으로, 30초간의 고속 회전 처리에 의해 건조시키고, 물을 더 부어 넣어 30초간 세정한다. 마지막으로, 고속 회전 공정에 의해 기판을 건조시킨 후, 레지스트 패턴이 도피되어 있는지의 여부를 측정기 SEM CG4000 (히타치 하이-테크놀로지스사 제조)을 이용하여 관찰한다.

[0236] 실시예 102 내지 115와 비교예 102 및 103의 대체액을 각각 사용하여, 동일한 절차를 수행한다.

[0237] 비교예 101에서, 상술한 실시예 101과 동일한 방식으로 현상액을 패들링한 후, 물을 거기에 흘려 넣고, 30초간 세정하며, 고속 회전 처리에 의해 기판을 건조시킨다. 즉, 비교예 101에서, 대체액을 사용한 처리는 수행하지 않는다. 이 때, 선폭이 188 nm보다 얇아지면, 레지스트 패턴의 도피가 확인된다.

[0238] [0057] 평가 기준은 다음과 같다. 얻어진 결과들은 표 1에 기재된 바와 같다.

[0239] A: 선폭이 150 nm 이상 178 nm 미만인 경우, 레지스트 패턴의 도피는 확인되지 않는다.

- [0240] B: 선폭이 178 nm 이상 188 nm 미만인 경우, 레지스트 패턴의 도괴가 확인된다.
- [0241] C: 선폭이 188 nm 이상 220 nm 이하인 경우, 레지스트 패턴의 도괴가 확인된다.
- [0242] [0058] <결함 억제 효과에 대한 평가>
- [0243] 실리콘 기판 상에 EUV용 PHS-아크릴레이트계 화학 증폭형 레지스트 (DX6270P, MPM사 제조)를 도포하고, 핫 플레이트 상에 110℃로 60초간 가열을 수행하여 막 두께가 45 nm인 레지스트막을 얻는다. 2.38 질량%의 TMAH 현상액 수용액을 흘려 넣은 후, 이 상태를 30초간 유지한다. 현상액이 패들되어 있는 상태로, 물을 흘려 넣기 시작한다. 기판을 회전시키면서, 현상액을 물로 대체하고, 이러한 처리는 물로 패들시킨 상태에서 90초간 중지한다. 그 후, 물로 패들시킨 상태에, 상기에서 제조한 실시예 101의 대체액을 부어 넣고, 상기 물을 대체액으로 치환하며, 이러한 처리는 상기 대체액으로 패들된 상태에서 30초간 중지한다. 다음으로, 30초간의 고속 회전 처리에 의해 건조시키고, 물을 더 부어 넣어 30초간 세정한다. 마지막으로, 고속 회전 공정에 의해 기판을 건조시킨다.
- [0244] 실시예 102 내지 115와 비교예 102 및 103의 대체액을 각각 사용하여, 동일한 절차를 수행한다.
- [0245] 비교예 101에서, 상술한 실시예 101과 동일한 방식으로 현상액을 패들링한 후, 물을 거기에 흘려 넣고, 30초간 세정하며, 고속 회전 처리에 의해 기판을 건조시킨다. 즉, 대체액을 사용한 처리는 수행하지 않는다.
- [0246] [0059] 각 결함의 수를 웨이퍼 표면 검사 시스템 LS9110 (히타치 하이-테크놀로지스사 제조)을 사용하여 관찰하고, 이하와 같이 평가하였다. 얻어진 결과들은 표 1에 기재된 바와 같다.
- [0247] A: 비교예 101과 비교하였을 때, 결함수가 25% 미만이다.
- [0248] B: 비교예 101과 비교하였을 때, 결함수가 25% 이상 50% 미만이다.
- [0249] C: 비교예 101과 비교하였을 때, 결함수가 50% 이상 150% 미만이다.
- [0250] D: 비교예 101과 비교하였을 때, 결함수가 150% 이상이다.
- [0251] [0060] <실시예 201 내지 208>
- [0252] 설폰닐기 함유 화합물 (A), 질소 함유 화합물 (B), 및 중합체 (D)의 유형과 농도를 각각 표 2에 기재된 것으로 한 것을 제외하고는, 실시예 101과 동일한 방법으로 하여, 실시예 201 내지 208의 대체액을 제조한다.

표 2

표 2		조성물						평가
		(A) 설폰닐기 함유 화합물 (질량%)		(B) 질소 함유 화합물 (질량%)		(D) 중합체 (질량%)		
실시예	201	A1	0.2	B1	0.5	-	-	15.3
	202	A1	0.2	B1	0.5	D1	2	14.6
	203	A3	0.2	B1	0.5	-	-	15.0
	204	A3	0.2	B1	0.5	D1	2	14.2
	205	A6	0.2	B1	0.5	-	-	15.0
	206	A6	0.2	B1	0.5	D1	2	14.4
	207	A7	0.2	B1	0.5	-	-	14.5
	208	A7	0.2	B1	0.5	D1	2	13.7
비교 실시예	201	-	-	-	-	-	-	17.0

[0253]

[0254] [0061] <한계 패턴 크기의 평가 1>

[0255] 실리콘 기판을 90℃로 30초 동안 헥사메틸디실라잔 (HMDS)으로 처리하였다. 그 위에 EUV용 PHS-아크릴레이트계 화학 증폭형 레지스트를 스핀 코팅에 의해 도포하고, 핫 플레이트 상에서 110℃로 60초간 가열하여 막 두께가 45 nm인 레지스트막을 얻었다. 이 기판을 EUV 노광 장치 (NXE: 3300B, ASML 제조)를 사용하여 마스크 (18 nm, 선/공간 1:1)를 통해 노광시킨다. 이때, 노광량을 변화시켜 얻어지는 선폭도 변화시킨다. 그 후, 핫 플레이트 상에서 노광 후 소성 (PEB)을 100℃로 60초간 수행하고, 2.38 질량%의 TMAH 현상액 수용액을 부어 넣은 후, 이 상태를 30초간 유지한다 (패들). 현상액이 패들되어 있는 상태로, 물을 흘려 넣기 시작한다. 기판을 회전시키면

서, 현상액을 물로 대체하고, 이러한 처리는 물로 패들시킨 상태에서 중지하며, 이러한 상태를 90초간 정치한다. 그 후, 물로 패들시킨 상태에, 실시예 201의 대체액을 부어 넣고, 상기 물을 대체액으로 치환하며, 상기 대체액으로 패들시킨 상태에서 대체액을 부어 넣는 것을 중지하고, 이러한 상태를 30초간 정치한다. 다음으로, 이를 고속 회전 처리에 의해 30초간 건조시키고, 계면활성제 함유 린스액 (AZ SPC-708, MPM)을 흘려 넣어 30초간 세정한 이후에, 고속 회전 공정에 의해 상기 기판을 건조시킨다.

- [0256] 측정기 SEM CG4000 (히타치 하이-테크놀로지스사 제조)을 사용하여, 형성된 레지스트 패턴의 선폭과 패턴 도피의 유무를 관찰한다. 패턴 도피가 확인되지 않은 최소 선크기를 한계 패턴 크기로 한다.
- [0257] 이와 유사하게, 실시예 202 내지 208의 대체액을 각각 사용하여 한계 패턴 크기를 구한다.
- [0258] 비교예 201은, 대체액을 부어 넣지 않는 것 이외에는, 상기와 동일한 절차를 행한 결과이다.
- [0259] [0062] 하기의 방법으로 공정들을 평가한다. 후술하는 각 방법에 의해 형성된 레지스트막을 비교예 301로 한다. 비교예 301의 레지스트막을 각각 공정 A 내지 E로 처리하여 얻은 샘플들을 비교예 302, 비교예 303, 실시예 301, 실시예 302 및 실시예 303으로 한다.
- [0260] [레지스트막의 형성]
- [0261] 실리콘 기판을 90℃에서 30초간 HMDS로 처리한다. 그 위에 EUV용 PHS-아크릴레이트계 화학 증폭형 레지스트를 스핀 코팅에 의해 도포하고, 핫 플레이트 상에서 110℃로 60초간 가열하여 막 두께가 40 nm인 레지스트막을 얻었다.
- [0262] [공정 A]
- [0263] 2.38 질량%의 TMAH 현상액 수용액을 상기 기판에 흘려 넣은 후, 이 상태를 30초간 유지한다. 현상액이 기판 상에 패들되어 있는 상태에서 물을 흘려 넣기 시작한다. 기판을 회전시키면서, 현상액을 물로 대체하고, 이러한 처리는 물로 패들시킨 상태에서 중지하며, 이러한 상태를 90초간 정치한다. 이어서, 물을 흘려 넣으면서 30초간 세정한 후, 상기 기판을 고속 회전 처리에 의해 건조시킨다.
- [0264] [공정 B]
- [0265] 2.38 질량%의 TMAH 현상액 수용액을 상기 기판에 흘려 넣은 후, 이 상태를 30초간 유지한다. 현상액이 기판 상에 패들되어 있는 상태에서 물을 흘려 넣기 시작한다. 기판을 회전시키면서, 현상액을 물로 대체하고, 이러한 처리는 물로 패들시킨 상태에서 중지하며, 이러한 상태를 90초간 정치한다. 이어서, 계면활성제 함유 린스액 (AZ SPC-708, MPM)을 흘려 넣어 30초간 세정한 이후에, 상기 기판을 고속 회전 처리에 의해 건조시킨다.
- [0266] [공정 C]
- [0267] 2.38 질량%의 TMAH 현상액 수용액을 상기 기판에 흘려 넣은 후, 이 상태를 30초간 유지한다. 현상액이 기판 상에 패들되어 있는 상태에서 물을 흘려 넣기 시작한다. 기판을 회전시키면서, 현상액을 물로 대체하고, 이러한 처리는 물로 패들시킨 상태에서 중지하며, 이러한 상태를 90초간 정치한다. 그 후, 실시예 109의 대체액을 부어 넣고, 상기 물을 대체액으로 치환한 이후에, 상기 대체액으로 패들시킨 상태를 30초간 정치한다. 이어서, 30초간 고속 회전 처리하여 상기 기판을 건조시킨다. 다음으로, 기판에 물을 흘려 넣으면서 30초간 세정한 후, 상기 기판을 고속 회전 처리에 의해 건조시킨다.
- [0268] [공정 D]
- [0269] 2.38 질량%의 TMAH 현상액 수용액을 상기 기판에 흘려 넣은 후, 이 상태를 30초간 유지한다. 현상액이 기판 상에 패들되어 있는 상태에서 물을 흘려 넣기 시작한다. 기판을 회전시키면서, 현상액을 물로 대체하고, 이러한 처리는 물로 패들시킨 상태에서 중지하며, 이러한 상태를 90초간 정치한다. 그 후, 실시예 109의 대체액을 부어 넣고, 상기 물을 대체액으로 치환한 이후에, 상기 대체액으로 패들시킨 상태를 30초간 정치한다. 이어서, 30초간 고속 회전 처리하여 상기 기판을 건조시킨다. 다음으로, 계면활성제 함유 린스액 (AZ SPC-708, MPM)을 기판에 흘려 넣어 30초간 세정한 이후에, 상기 기판을 고속 회전 처리에 의해 건조시킨다.
- [0270] [공정 E]
- [0271] 2.38 질량%의 TMAH 현상액 수용액을 상기 기판에 흘려 넣은 후, 이 상태를 30초간 유지한다. 현상액이 기판 상에 패들되어 있는 상태에서 물을 흘려 넣기 시작한다. 기판을 회전시키면서, 현상액을 물로 대체하고, 이러한 처리는 물로 패들시킨 상태에서 중지하며, 이러한 상태를 90초간 정치한다. 그 후, 실시예 109의 대체액을 부어

넣고, 상기 물을 대체액으로 치환한 이후에, 상기 대체액으로 패들시킨 상태를 30초간 정치한다. 이어서, 30초간 고속 회전 처리하여 상기 기판을 건조시킨다.

[0063] <TMAH 강도>

상기 레지스트막의 형성에 의해 얻어지는 레지스트막을 비교예 301로 한다.

비행시간형 이차이온 질량분석 TOF-SIMS (TOF.SIMS5, ION-TOF)를 이용하여, 비교예 302의 레지스트막 (비교예 301의 레지스트막에 공정 A를 수행한 후의 레지스트막)의 표면으로부터 2 nm 깊이까지를 아르곤 스퍼터링에 의해 TMAH 잔류량을 측정하고, 이 TMAH 강도를 1.0으로 설정한다 (기준).

비교예 301의 레지스트막과, 비교예 301의 레지스트막에 각각 공정 B 내지 E를 수행한 후의 레지스트막들에 대해서도 마찬가지로 TMAH 잔류량을 측정하고, 기준치에 대한 TMAH 강도를 평가한다.

얻어진 결과들은 표 3에 기재된 바와 같다. 본 발명에 따른 대체액을 사용함으로써, 레지스트막에 잔류하게 되는 TMAH의 양이 감소되는 것이 확인되었다.

표 3

표 3			TMAH 강도	한계 패턴 크기 (nm)	결함 감소율	접촉각 (°)	접촉각 균일성 (3 시그마)
비교 실시예	301	레지스트막 단독	0.0	-	-	84.5	3.1
	302	공정 A	1.0	19.0	0%	78.0	6.0
	303	공정 B	1.0	17.0	70%	-	-
실시예	301	공정 C	0.5	17.1	75%	74.4	3.0
	302	공정 D	0.5	15.3	92%	-	-
	303	공정 E	0.6	-	-	-	-

[0064] <한계 패턴 크기의 평가 2>

실리콘 기판을 90℃로 30초 동안 HMDS로 처리하였다. 그 위에 EUV용 PHS-아크릴레이트계 화학 증폭형 레지스트를 스핀 코팅에 의해 도포하고, 핫 플레이트 상에서 110℃로 60초간 가열하여 막 두께가 45 nm인 레지스트막을 얻었다. 이 기판을 EUV 노광 장치 (NXE: 3300B, ASML 제조)를 사용하여 마스크 (18 nm, 선/공간 1:1)를 통해 노광시킨다. 이때, 노광량을 변화시켜 얻어지는 선폭도 변화시킨다. 그 후, 핫 플레이트 상에서 노광 후 소성 (PEB)을 100℃로 60초간 수행한다. 이어서, 공정 A 내지 D를 각각 수행한다 (비교예 302, 비교예 303, 실시예 301 및 실시예 302).

[0065] 측정기 SEM CG4000 (히타치 하이-테크놀로지스사 제조)을 사용하여, 형성된 레지스트 패턴의 선폭과 패턴 도피의 유무를 관찰한다. 패턴 도피가 확인되지 않은 최소 선크기를 한계 패턴 크기로 한다. 얻어진 결과들은 표 3에 기재된 바와 같다.

[0066] <결함 감소율의 평가>

노광량을 변화시키지 않는 것 이외에는, 상기 한계 패턴 크기의 평가 2에서 수행한 것과 동일한 방식으로 레지스트막을 얻는다. 상기 레지스트막 상에서 공정 A 내지 D를 수행하여 레지스트 패턴을 형성한다 (비교예 302, 비교예 303, 실시예 301 및 실시예 302). 결함 검사 장치 (UVision4, 어플라이드 머티리얼즈사 제조)를 사용하여 상기 형성된 레지스트 패턴 상에서의 결함수를 측정한다. 공정 A를 수행한 경우의 결함수를 기준으로 하여, 공정 B 내지 D를 수행한 경우에서의 결함 감소율을 산정한다. 결함 감소율의 수치가 높을수록, 결함이 더 많이 억제됨을 알 수 있다. 얻어진 결과들은 표 3에 기재된 바와 같다.

[0067] <접촉각 및 접촉각 균일성의 평가>

실리콘 기판을 90℃로 30초간 HMDS로 처리하였다. 그 위에 EUV용 PHS-아크릴레이트계 화학 증폭형 레지스트를 스핀 코팅에 의해 도포하고, 핫 플레이트 상에서 110℃로 60초간 가열하여 막 두께가 40 nm인 레지스트막을 얻었다 (미처리, 비교예 301). 동일한 방식으로 얻은 레지스트막을 공정 A 또는 공정 C에 의해 처리한다 (비교예 302, 실시예 301). 레지스트막의 상부 표면에 DIW를 적하하여 접촉각을 측정한다. 동일한 샘플의 100곳에서 측정하여 3 시그마(sigma)를 얻었다. 얻어진 결과들은 표 3에 기재된 바와 같다. 특정 이론에 결부시키려는 것은 아니나, TMAH 용액 처리를 통해 막 표면의 TMAH 잔류량에서 편차가 유발되고, 이를 표면 개질제로서 본 발명의

대체액을 사용하여 처리함으로써, 균일성이 회복될 수 있다고 생각된다.