(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년06월07일
(11) 등록번호 10-0960838
(24) 등록일자 2010년05월25일

(51) Int. Cl.
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) *C08F 20/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7025967(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년04월25일
심사청구일자 2008년12월18일
(85) 번역문제출일자 2008년10월23일
(65) 공개번호 10-2008-0103111
(43) 공개일자 2008년11월26일
(62) 원출원 특허 10-2006-7022027
원출원일자(국제출원일자) 2005년04월25일
심사청구일자 2006년10월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/007846
(87) 국제공개번호 WO 2005/103098
국제공개일자 2005년11월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-132081 2004년04월27일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11176727 A*
JP15167352 A*
KR1020060130241 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤
일본국 가나가와껭 가와사끼시 나까하라구 나까마루꼬 150반찌
(72) 발명자
이시즈카 게이타
일본 가나가와켕 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반치 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이
와키야 가즈마사
일본 가나가와켕 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반치 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 21 항 심사관 : 김광철

(54) 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 형성용 재료, 및 이보호막을 이용한 레지스트 패턴 형성 방법

(57) 요 약

액침 노광 프로세스, 특히, 리소그래피 노광광이 레지스트막에 도달하는 경로에 있어서의 적어도 레지스트막 상에, 공기보다 굴절률이 높고 또한 레지스트막보다 굴절률이 낮은 소정 두께의 액체를 개재시킨 상태에서, 노광을 실시하는 것에 의해 레지스트 패턴의 해상도를 향상시키는 액침 노광 프로세스에 있어서, 레지스트막을 침지시키는 액체, 특히, 물에 대한 상용성을 실질적으로 갖지 않고 또한 알칼리에 가용이라는 특성을 구비하는 보호막을, 사용되는 레지스트막의 표면에 형성한다. 이것에 의해, 물을 대표예로 하는 각종 침지액을 이용하여 액침 노광을 실시할 때의, 레지스트막의 변질 및 사용되는 침지액의 변질을 동시에 방지하고, 또한, 처리 공정수를 증가시키지 않고, 액침 노광을 이용한 고해상성 레지스트 패턴을 형성하는 것이 가능해진다.

(72) 발명자

엔도 고타로

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반치 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이

요시다 마사아키

일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반치 도오꾜오까고오교 가부시끼가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

레지스트막 상에 설치되고, 액침 노광 프로세스에 제공되는 상기 레지스트막을 보호하는 레지스트 보호막 형성용 재료로서,

노광광에 대하여 투명하고, 물에 대하여 실질적인 상용성(相溶性)을 갖지 않고, 또한 알칼리 현상액에 가용인 특성을 갖고,

상기 레지스트 막을 형성하는 레지스트 조성물의 베이스 폴리머는 실세스퀴옥산 수지인 것을 특징으로 하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

레지스트막 상에 설치되고, 액침 노광 프로세스에 제공되는 상기 레지스트막을 보호하는 레지스트 보호막 형성용 재료로서,

노광광에 대하여 투명하고, 물에 대하여 실질적인 상용성(相溶性)을 갖지 않고, 또한 알칼리 현상액에 가용인 특성을 갖고,

상기 레지스트막을 형성하는 레지스트 조성물의 베이스 폴리머는 (i) 불소 원자 또는 불소화알킬기, 및 (ii) 알코올성 수산기 또는 알킬옥시기를, 모두 갖는 지방족 환식기를 포함한 알칼리 가용성의 구성 단위를 갖는 폴리머인 것을 특징으로 하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 11

삭제

청구항 12

레지스트막 상에 설치되고, 액침 노광 프로세스에 제공되는 상기 레지스트막을 보호하는 레지스트 보호막 형성용 재료로서,

노광광에 대하여 투명하고, 물에 대하여 실질적인 상용성(相溶性)을 갖지 않고, 또한 알칼리 현상액에 가용인 특성을 갖고,

하기 일반식 (201)

$(C_nF_{2n+1}SO_2)_2NH$ ----- (201)

(식 중, n 은, 1~5 의 정수이다.)

로 표시되는 탄화불소 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 13

레지스트막 상에 설치되고, 액침 노광 프로세스에 제공되는 상기 레지스트막을 보호하는 레지스트 보호막 형성용 재료로서,

노광광에 대하여 투명하고, 물에 대하여 실질적인 상용성(相溶性)을 갖지 않고, 또한 알칼리 현상액에 가용인 특성을 갖고,

하기 일반식 (202)

$C_mF_{2m+1}COOH$ ----- (202)

(식 중, m 은, 10~15 의 정수이다.)

로 표시되는 탄화불소 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 14

레지스트막 상에 설치되고, 액침 노광 프로세스에 제공되는 상기 레지스트막을 보호하는 레지스트 보호막 형성용 재료로서,

노광광에 대하여 투명하고, 물에 대하여 실질적인 상용성(相溶性)을 갖지 않고, 또한 알칼리 현상액에 가용인 특성을 갖고,

하기 일반식 (203)



(203)

(식 중, o 는, 2~3 의 정수이다.)

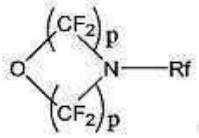
로 표시되는 탄화불소 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 15

레지스트막 상에 설치되고, 액침 노광 프로세스에 제공되는 상기 레지스트막을 보호하는 레지스트 보호막 형성용 재료로서,

노광광에 대하여 투명하고, 물에 대하여 실질적인 상용성(相溶性)을 갖지 않고, 또한 알칼리 현상액에 가용인 특성을 갖고,

하기 일반식 (204)



(204)

(식 중, p 는 2~3 의 정수이며, Rf 는, 일부 또는 전부가 불소 원자에 의해 치환된 알킬기로서, 수산기, 알콕시기, 카르복실기, 아미노기에 의해 치환되어 있어도 되는 알킬기이다.)

로 표시되는 탄화불소 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 일반식 (201) 로 표시되는 탄화불소 화합물은 하기 화학식 (205)

$(C_4F_9SO_2)_2NH$ ···· (205)

로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 (206)

$(C_3F_7SO_2)_2NH$ ···· (206)

로 표시되는 탄화불소 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 일반식 (202) 로 표시되는 탄화불소 화합물은 하기 화학식 (207)

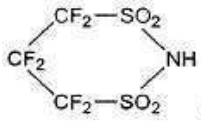
$C_{10}F_{21}COOH$ ----- (207)

로 표시되는 탄화불소 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 18

제 14 항에 있어서,

상기 일반식 (203) 로 표시되는 탄화불소 화합물은 하기 화학식 (208)



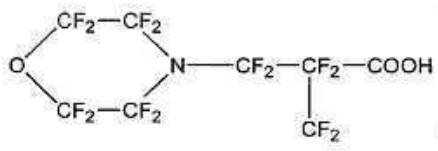
(208)

로 표시되는 탄화불소 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 일반식 (204) 로 표시되는 탄화불소 화합물은 하기 화학식 (209)



(209)

로 표시되는 탄화불소 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 20

삭제

청구항 21

액침 노광 프로세스를 이용한 레지스트 패턴 형성 방법으로서,

기판 상에 포토 레지스트막을 형성하고,

상기 레지스트막 상에, 제 7 항, 제 10 항, 및 제 12 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 기재된 보호막 형성용 재료를 이용하여, 보호막을 형성하고,

상기 레지스트막과 상기 보호막이 적층된 상기 기판의 적어도 상기 보호막 상에, 소정 두께의 상기 액침 노광용 액체를 직접적으로 배치하고,

상기 액침 노광용 액체 및 상기 보호막을 개재하여, 상기 레지스트막에, 선택적으로 광을 조사하고,

알칼리 현상액을 이용하여 상기 보호막과 상기 레지스트막을 현상 처리함으로써, 상기 보호막을 제거하는 것과 동시에 레지스트 패턴을 얻는 것을 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 상기 레지스트 막에 광을 조사하는 단계와, 상기 보호막과 상기 레지스트막을 현상 처리하는 단계 사이에, 가열 처리를 실시하는 것을 추가로 포함하는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 23

제 7 항, 제 10 항, 및 제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액침 노광 프로세스는 리소그래피 노광광이 레지스트막에 도달할 때까지의 경로의 적어도 상기 레지스트막 상에, 공기보다 굴절률이 크고 또한 상기 레지스트막보다 굴절률이 작은 소정 두께의 액침 노광용 액체를 개재시킨 상태에서, 상기 레지스트막을 노광함으로써 레지스트 패턴의 해상도를 향상시키는 구성인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 24

제 7 항, 제 10 항, 및 제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 노광광은 157㎚ 혹은 193㎚ 를 주파장으로 하는 광인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 25

제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레지스트막을 형성하는 레지스트 조성물의 베이스 폴리머는 (메트)아크릴산에스테르 단위로 이루어지는 폴리머인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 26

제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레지스트막을 형성하는 레지스트 조성물의 베이스 폴리머는 디카르복실산의 산무수물 함유 구성 단위를 갖는 폴리머인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 27

제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레지스트막을 형성하는 레지스트 조성물의 베이스 폴리머는 페놀성 수산기 함유 구성 단위를 갖는 폴리머인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 28

제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레지스트막을 형성하는 레지스트 조성물의 베이스 폴리머는 α-(히드록시알킬)아크릴산 단위를 갖는 폴리머인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 29

제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레지스트막을 형성하는 레지스트 조성물의 베이스 폴리머는 디카르복실산모노에스테르 단위를 갖는 폴리머인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 30

제 23 항에 있어서,

상기 액침 노광용 액체는 실질적으로 순수 혹은 탈이온수로 이루어지는 물, 혹은 불소계 용제인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

청구항 31

제 7 항, 제 10 항, 및 제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

2-메틸-1-프로판올 및 4-메틸-2-펜탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 용제를 함유하는 레지스트 보호막 형성용 재료.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 액침 노광 (Liquid Immersion Lithography) 프로세스, 특히, 리소그래피 노광광이 레지스트막에 도달하는 경로의 적어도 레지스트막 상에, 공기보다 굴절률이 높고 또한 레지스트막보다 굴절률이 낮은 소정 두께의 액체를 개재시킨 상태에서, 레지스트막을 노광함으로써 레지스트 패턴의 해상도를 향상시키는 액침 노광 프로세스에 바람직하게 사용되는 레지스트 보호막 형성용 재료, 및 보호막 형성용 재료를 이용한 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 디바이스, 액정 디바이스 등의 각종 전자 디바이스에 있어서의 미세 구조의 제조에는, 리소그래피법이 다용(多用)되고 있다. 그러나, 디바이스 구조의 미세화에 수반해, 리소그래피 공정에 있어서의 레지스트 패턴의 미세화가 요구되고 있다.

[0003] 현재는, 리소그래피법에 의해, 예를 들어, 최선단의 영역에서는, 선폭이 90㎚ 정도인 미세한 레지스트 패턴을 형성하는 것이 가능하게 되어 있다. 그러나, 앞으로는 더욱 미세한 패턴 형성이 요구된다.

[0004] 90㎚ 보다 미세한 패턴 형성을 달성하기 위해서는, 노광 장치와 그것에 대응하는 레지스트의 개발이 제 1 포인트가 된다. 노광 장치에 있어서는, F_2 엑시머 레이저, EUV (극단 자외광), 전자선, X 선, 연(軟) X 선 등의 광원 파장의 단파장화나 렌즈의 개구수 (NA) 의 증대 등이 개발 포인트로서는 일반적이다.

[0005] 그러나, 광원 파장의 단파장화에는, 고액의 새로운 노광 장치가 필요하게 되고, 고 NA 화에서는, 해상도와 초점 심도 폭이 트레이드 오프의 관계에 있기 때문에, 해상도를 올려도 초점 심도 폭이 저하된다는 문제가 있다.

[0006] 최근, 이러한 문제를 해결 가능하게 하는 리소그래피 기술로서, 액침 노광 (리퀴드 이머젼 리소그래피) 법이라는 방법이 보고되어 있다 (예를 들어, 비특허 문헌 1~3 참조). 이 방법은, 노광시에, 렌즈와 기판 상의 레지스트막과의 사이의 적어도 레지스트막 상에 소정 두께의 순수 또는 불소계 불활성 액체 등의 액상 굴절률 매체 (굴절률 액체, 침지액) 를 개재시키는 것이다. 이 방법에서는, 종래법에서는 공기나 질소 등의 불활성 가스가 충전되어 있던 노광 광로 공간을, 예를 들어 순수와 같은 굴절률 (n) 이 더욱 큰 액체로 치환함으로써, 동일한 노광 파장의 광원을 이용해도, 더욱 단파장인 광원을 이용한 경우나 고 NA 렌즈를 이용한 경우와 마찬가

지로, 고해상성이 달성됨과 동시에 초점 심도 폭의 저하도 없다.

[0007] 이러한 액침 노광법에 의하면, 현존의 장치에 실장되어 있는 렌즈를 이용하여, 저비용으로, 보다 고해상성이 우수하고, 또한 초점 심도도 우수한 레지스트 패턴의 형성을 실현할 수 있기 때문에, 매우 주목받고 있다.

[0008] [비특허 문헌 1] Journal of Vacuum Science & Technology B ((발행국) 미국), 1999년, 제17권, 6호, 3306-3309페이지

[0009] [비특허 문헌 2] Journal of Vacuum Science & Technology B ((발행국) 미국), 2001년, 제19권, 6호, 2353-2356페이지

[0010] [비특허 문헌 3] Proceedings of SPIE Vol.4691 ((발행국) 미국) 2002년, 제4691권, 459-465페이지

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0011] 그러나, 상기 기술한 바와 같은 액침 노광 프로세스에 있어서는, 노광시에 레지스트막이 직접 굴절률 액체 (침지액) 에 접촉하므로, 레지스트막은 액체에 의한 침습을 받게 된다. 따라서, 종래 사용되어 온 레지스트 조성물을 그대로 적용 가능한지 아닌지를 검증할 필요가 있다.

[0012] 현재 관용되고 있는 레지스트 조성물은, 노광광에 대한 투명성을 갖는다는 가장 중요한 필수 특성을 구비하는 수지가, 이미 광범위하게 검토되어 확립된 조성물이다. 본 발명자들은, 현재 제안되어 있는 레지스트 조성물 중, 그대로의 조성으로, 혹은 조성을 약간 조정함으로써, 액침 노광에 적절한 특성을 갖는 레지스트 조성물을 얻을 수 있는지 여부를 실험하여 검토하였다. 그 결과, 실용화를 기대할 수 있는 레지스트 조성물이 존재하는 것이 판명되었다. 한편, 액침 노광에서는 액에 의한 변질이 생겨 충분한 패턴 해상성이 얻어지지 않는 레지스트 조성물이라도, 통상의 공기층을 개재한 노광에 의한 리소그래피에서는 미세하고 고해상성을 나타내는 것이 많이 존재하는 것도 확인되었다. 이러한 레지스트 조성물은, 많은 개발 자원을 소비하여 확립된 조성물로서, 노광광에 대한 투명성, 현상성, 보존 안정성 등의 여러가지 레지스트 특성이 우수한 조성물이며, 이들 레지스트 조성물 중에는, 침지액에 대한 내성이 떨어질 뿐이라는 것이, 다수 존재한다. 이러한 액침 노광에 적합하지 않지만 공기층에서의 리소그래피에서는 높은 해상성을 나타내는 조성물의 몇몇 예는, 후술하는 본 발명의 실시예 및 비교예에 있어서 나타난다.

[0013] 또한, 상기 기술한 액침 노광에 적절한 레지스트막을 이용한 경우라도, 액침 노광을 실시했을 경우, 공기층을 개재한 노광에 비해, 품질 및 우량품 수율이 다소 떨어지는 것도 확인되어 있다.

[0014] 또한, 상기 기술한 종래의 레지스트막의 액침 노광 적성은, 다음과 같은 액침 노광 방법에 대한 분석에 입각하여, 평가된 것이다.

[0015] 즉, 액침 노광에 의한 레지스트 패턴 형성 성능을 평가하려면, (i) 액침 노광법에 의한 광학계의 성능, (ii) 침지액에 대한 레지스트막으로부터의 영향, (iii) 침지액에 의한 레지스트막의 변질의 3 점을 확인할 수 있으면 필요 충분하다고 판단된다.

[0016] (i) 의 광학계의 성능에 대해서는, 예를 들어, 표면 내수성의 사진용 감광판을 수중에 담그고, 그 표면에 패턴광을 조사하는 경우를 상정하면 명백하듯이, 수면과, 물과 감광판 표면의 계면에 있어서 반사 등의 광 전파(傳搬) 손실이 없으면, 문제가 생기지 않는다는 것에는 원리상 의심의 여지가 없다. 이 경우에 있어서의 광 전파 손실은, 노광광의 입사각도의 적정화에 의해 용이하게 해결할 수 있다. 따라서, 노광 대상인 것이 레지스트막이든, 사진용 감광판이든, 혹은 결상 스크린이든, 그들이 침지액에 대해 불활성인, 즉, 침지액으로부터 영향을 받지 않고 또한 침지액에 영향을 주지 않는 것이면, 광학계의 성능에는, 아무런 변화도 발생하지 않는다고 생각할 수 있다. 따라서, 이 점에 대해서는, 새롭게 확인을 위한 실험을 할 필요는 없다.

[0017] (ii) 의 침지액에 대한 레지스트막으로부터의 영향이란, 구체적으로는, 레지스트막의 성분이 액 중에 용출되어, 액의 굴절률을 변화시키는 것이다. 액의 굴절률이 변화하면, 패턴 노광의 광학적 해상성이 변화를 받는 것은, 실험할 것도 없이, 이론으로부터 확실하다.

[0018] 이 점에 대해서는, 단지, 레지스트막을 액에 침지했을 경우에, 성분이 용출되어, 침지액의 조성 혹은 굴절률이 변화하고 있는 것을 확인할 수 있으면 충분하므로, 실제로 패턴광을 조사하고, 현상하여 해상도를 확인할 필요

는 없다.

[0019] 반대로, 액 중의 레지스트막에 패턴광을 조사하고, 현상하여 해상성을 확인했을 경우에는, 해상성의 양호성 여부를 확인할 수는 있어도, 해상성에 대한 영향이, 침지액의 변질에 의한 것인지, 레지스트재의 변질에 의한 것인지, 혹은 그 양방에 의한 것인지를 구별할 수가 없다.

[0020] (iii) 의 침지액에 의한 레지스트막의 변질에 의해 해상성이 열화되는 점에 대해서는, 「노광 후에 침지액의 샤워를 레지스트막에 가하는 처리를 실시하고, 그 후, 현상하여, 얻어진 레지스트 패턴의 해상성을 검사한다」라는 평가 시험으로 충분히 평가할 수 있다. 게다가, 이 평가 방법에서는, 레지스트막에 액체를 직접 뿌리게 되어, 액침 조건이 보다 가혹해진다. 따라서, 완전 침지 상태에서 노광을 실시하는 시험의 경우에는, 해상성에 대한 영향이, 침지액의 변질에 의한 것인지, 침지액에 의한 레지스트 조성물의 변질에 의한 것인지, 혹은 그 양방에 의한 것인지를 구별할 수가 없다.

[0021] 현상 (ii) 및 (iii) 은, 표리 일체의 현상으로서, 액에 의한 레지스트막의 변질의 정도를 확인함으로써, 파악할 수 있는 것이다.

[0022] 이러한 분석에 기초하여, 상기 기술한 현재 제안되어 있는 레지스트막의 액침 노광 적성을, 「노광 후에 침지액의 샤워를 레지스트막에 가하는 처리를 실시하고, 그 후, 현상하여, 얻어진 레지스트 패턴의 해상성을 검사한다」라는 평가 시험에 의해, 확인하였다. 또한, 노광의 패턴광을 프리즘에 의한 간섭광으로 대용하고, 시료를 액침 상태에 두고 노광시키는 「2 광속 간섭 노광법」을 이용하여, 실제의 제조 공정을 시뮬레이트한 평가를 실시해도 된다.

[0023] 상기 기술한 바와 같이, 액침 노광에 적절한 레지스트막을 새롭게 제조하려면, 많은 개발 자원을 필요로 하는 것이 확실한 반면, 현재 제안되어 있는 레지스트 조성물 중에는, 그대로의 조성으로 또는 조성을 약간 조정함으로써, 품질상 약간의 열화는 생기지만 액침 노광에 적절한 특성을 구비하는 레지스트 조성물이 존재하는 것, 그 한편으로, 액침 노광에서는 침지액에 의한 변질이 생겨 충분한 패턴 해상성이 얻어지지 않는 레지스트막에서도, 통상의 공기층을 개재한 노광에 의한 리소그래피에서는 미세하고 높은 해상성을 나타내는 것이 많이 존재하는 것도 확인되었다.

[0024] 본 발명은, 이러한 종래 기술의 문제점을 감안하여 이루어진 것으로서, 많은 개발 자원을 소비하여 확립한 종래의 레지스트 조성물로부터 얻어지는 레지스트막을 액침 노광에도 준용할 수 있는 기술을 제공하는 것을 과제로 하는 것이다. 구체적으로는, 본 발명은, 종래의 레지스트막의 표면에 특정한 보호막을 형성함으로써, 액침 노광 중의 레지스트막의 변질 및 사용 액체의 변질을 동시에 방지하여, 액침 노광을 이용한 고해상성 레지스트 패턴의 형성을 가능하게 하는 것을 과제로 하는 것이다.

과제 해결수단

[0025] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명과 관련되는 액침 노광 프로세스용 레지스트 보호막 형성용 재료는, 레지스트막 상에 설치되고, 액침 노광 프로세스에 제공되는 레지스트막을 보호하는 레지스트 보호막을 형성하기 위한 재료로서, 물에 대해서 실질적인 상용성(相溶性)을 갖지 않고, 또한 알칼리에 가용인 특성을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0026] 또한 본 발명과 관련되는 레지스트 패턴 형성 방법은, 액침 노광 프로세스를 이용한 레지스트 패턴 형성 방법으로서, 기판 상에 포토 레지스트막을 형성하는 것 ; 이 레지스트막 상에, 보호막 형성 재료를 이용하여, 물에 대해서 실질적인 상용성을 갖지 않고 또한 알칼리에 가용이라는 특성을 갖는 보호막을 형성하는 것 ; 레지스트막과 보호막이 적층된 기판의 적어도 보호막 상에 소정 두께의 액침 노광용 액체를 직접적으로 배치하는 것 ; 액침 노광용 액체 및 보호막을 개재하여 소정의 패턴광을 레지스트막에 조사하고, 필요에 따라 가열 처리를 실시하고, 알칼리 현상액을 이용해 보호막과 레지스트막을 세정함으로써, 보호막을 제거하는 것과 동시에 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 얻는 것을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 또한, 액침 노광 프로세스는, 리소그래피 노광광이 레지스트막에 도달할 때까지의 경로에 있어서의 적어도 레지스트막 상에, 공기보다 굴절률이 크고 또한 레지스트막보다 굴절률이 작은 소정 두께의 액침 노광용 액체를 개재시킨 상태에서, 노광을 실시하는 것에 의해, 레지스트 패턴의 해상도를 향상시키는 것인 것이 바람직하다.

[0028] 또한 본 발명에 있어서는, 레지스트 보호막을 형성할 때, 그 성분으로서 후술하는 특정한 탄화불소 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다.

효 과

[0029] 본 발명과 관련된 보호막 형성용 재료는, 레지스트막 상에 보호막을 직접 형성할 수 있어, 패턴 노광을 저해하지 않는다. 그리고, 본 발명의 보호막 형성용 재료는, 물에 불용이므로, 「액침 노광의 광학적 요구, 취급의 용이성, 및 환경오염성이 없는 점에서 액침 노광용 침지액의 가장 유력시되는 물 (순수 혹은 탈이온수)」를 실제로 액침 노광용 침지액으로서 사용하는 것을 가능하게 한다. 바꿔 말하면, 취급하기 쉽고, 굴절률 특성이 양호하고, 환경 오염성이 없는 물을 액침 노광용의 침지액으로서 이용해도, 여러가지 조성의 레지스트막을, 그것이 액침 노광 프로세스에 제공되어 있는 동안, 충분히 보호하여, 양호한 특성의 레지스트 패턴을 얻는 것을 가능하게 한다. 또, 액침 노광용 침지액으로서는, 157㎚ 의 노광 파장을 이용했을 경우, 노광광의 흡수라는 면에서 불소계 매체가 유력시 되어 있고, 이러한 불소계 매체를 이용해도, 물과 마찬가지로, 레지스트막을, 그것이 액침 노광 프로세스에 제공되어 있는 동안, 충분히 보호하여, 양호한 특성의 레지스트 패턴을 얻는 것을 가능하게 한다. 또한 본 발명과 관련되는 보호막 형성 재료는, 알칼리에 가용이므로, 노광이 완료되어, 현상 처리를 실시할 단계가 되어도, 형성된 보호막을 현상 처리 전에 레지스트막으로부터 제거할 필요가 없다. 즉, 본 발명의 보호막 형성 재료를 이용해 얻어진 보호막에 의하면, 노광 후의 현상 공정 전에 보호막 제거 공정을 형성할 필요가 없고, 레지스트막의 알칼리 현상액에 의한 현상 처리를, 보호막을 남긴 채 행할 수가 있기 때문에, 보호막의 제거와 레지스트막의 현상을 동시에 실현할 수 있다. 따라서, 본 발명의 보호막 형성용 재료를 이용해 실시하는 패턴 형성 방법에 의하면, 패턴 특성이 양호한 레지스트막의 형성을, 환경 오염성이 매우 낮고, 또한 공정수를 저감하여 효율적으로 실시할 수가 있다.

[0030] 상기 기술한 바와 같이, 본 발명에서는, 보호막을 형성할 때 후술하는 특정한 탄화불소 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 이 특정한 탄화불소 화합물의 첨가에 의해, 레지스트 보호막 형성 재료를 도액(塗液)으로서 레지스트막 상에 도포하는 경우에 있어서의 도포성이 향상한다. 더욱 중요한 것은, 이 특정한 탄화불소 화합물을 첨가한 보호막을 이용했을 경우, 레지스트막을 패턴 노광한 후의 미량 아민 함유 분위기 중에서의 보존(引置) 내성을 향상시킬 수가 있다.

[0031] 이 보존 내성에 대하여 간단히 설명하면, 다음과 같다. 즉, 통상의 레지스트의 노광, 현상 공정의 분위기 중에는, ppb 오더의 미량의 아민이 함유되어 있다. 이 아민이 노광 공정 후의 레지스트막에 접촉하면, 그 후의 현상에 의해 얻을 수 있는 패턴 치수에 이상이 생기는 것이 알려져 있다. 노광 후, 레지스트를 계속해서 미량 아민 함유 분위기 중에 노출해도, 그 후의 현상에 의해 얻어지는 레지스트 패턴의 치수에 큰 혼란이 생기지 않는 경우, 보존 내성이 높아진다.

[0032] 본 발명에서는, 보호막에 후술하는 특정의 탄화불소 화합물을 첨가해 둠으로써, 보호막이 노광 후의 레지스트막을 아민의 작용으로부터 보호하는 특성을 가지는 것이 하나의 큰 특징이 되고 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명에 있어서, 액침 노광용 액체로서, 실질적으로 순수 혹은 탈이온수로 이루어지는 물, 혹은 불소계 불활성 액체를 이용함으로써, 액침 노광을 실시할 수 있다. 먼저 설명한 것과 같이, 비용성, 후처리의 용이성, 환경 오염성의 낮음 등을 고려할 때, 물이 보다 바람직한 액침 노광용 액체이지만, 157㎚ 의 노광광을 사용하는 경우에는, 보다 노광광의 흡수가 적은 불소계 용제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명에 있어서 사용 가능한 레지스트막에는, 종래 관용의 레지스트 조성물을 사용하여 얻어진 모든 레지스트막이 포함되어 있고, 특별히 한정하여 사용할 필요는 없다. 이 점이 본 발명의 최대의 특징이기도 하다.

[0035] 또, 본 발명의 보호막으로서 필수의 특성은, 상기 서술과 같이, 물에 대해서 실질적인 상용성을 가지지 않고, 또한 알칼리에 가용인 것이며, 또 노광광에 대해서 투명하고, 레지스트막과의 사이에서 믹싱을 일으키지 않아, 레지스트막에의 밀착성 및 현상액에 대한 용해성이 양호한 것이다. 그러한 특성을 구비하는 보호막을 형성 가능한 보호막 재료로서는, 특정의 불소 폴리머가, 레지스트막과 상용성을 갖지 않고 또한 불소 폴리머를 용해할 수 있는 용제에 용해된 조성물을 이용한다.

[0036] 본 발명의 보호막의 베이스 폴리머인 불소 폴리머는, (X-1) 불소 원자 또는 불소화 알킬기, 및 (X-2) 알코올성 수산기 또는 옥시알킬기를 모두 갖는 지방족 환식기를 포함한 비수용성 또한 알칼리 가용성의 구성 단위 (X) 를 포함한 중합체의 개념 안에 포함되는 것이며, 이하와 같은 구성 단위를 갖는 것이 바람직하다.

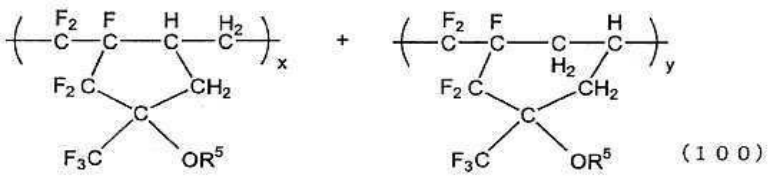
[0037] 즉, 불소 폴리머는, (X-1) 불소 원자 또는 불소화 알킬기 및 (X-2) 알코올성 수산기 또는 알킬옥시기는, 지방족 환식 상에 각각 결합되고, 이 환식기가 주쇄를 구성하고 있는 것이다. (X-1) 불소 원자 또는 불소화 알킬기

로서는, 불소 원자 또는 저급 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것을 들 수 있다.

구체적으로는, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 노나플루오로부틸기 등을 들 수 있는데, 공업적으로는, 불소 원자나 트리플루오로메틸기가 바람직하다. 또, (X-2) 알코올성 수산기 또는 알킬옥시기로서는, 단순한 히드록실기, 사슬형, 분기형, 또는 고리형의 탄소수 1~15 의 알킬옥시알킬기 또는 알킬옥시기를 들 수 있다.

[0038] 이러한 단위를 갖는 중합체 (본 발명의 보호막의 베이스 폴리머) 는, 수산기와 불소 원자를 갖는 디엔 화합물의 고리화 중합에 의해 형성된다. 이 디엔 화합물로서는, 투명성, 내드라이 에칭성이 우수한 5원고리나 6원고리를 갖는 중합체를 형성하기 쉬운 점에서, 헵타디엔이 바람직하고, 공업적으로는, 1,1,2,3,3-펜타플루오로-4-트리플루오로메틸-4-히드록시-1,6-헵타디엔 (CF_2=$CFCF_2C(CF_3)(OH)CH_2CH$=CH_2) 가 가장 바람직하다.

[0039] 이하에, 중합체를 나타내는 일반식 (100) 을 나타낸다.

[0040] 

(100)

[0041] 일반식 (100) 중, R^5 는 수소 원자 또는 사슬형, 분기형, 혹은 고리형의 C1~C15 의 알킬옥시기, 또는 알킬옥시알킬기이며, x, y 는 각각 10~90몰% 이다.

[0042] 이러한 중합체는, 공지된 방법에 따라, 합성할 수 있다. 또, 이 중합체 성분인 수지의 GPC 에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 5000~80000 이 바람직하고, 8000~50000 이 더욱 바람직하다.

[0043] 불소 폴리머를 용해하는 용제로서는, 레지스트막과 상용성을 갖지 않고, 불소 폴리머를 용해할 수 있는 용제이면, 모두 사용 가능하다. 이러한 용제로서는, 알코올계 용제, 파라핀계 용제, 불소계 용제 등을 들 수 있다. 알코올계 용제로서는, 이소프로필알코올, 1-헥산올, 2-메틸-1-프로판올, 4-메틸-2-펜탄올 등의 관용된 알코올계 용제가 사용 가능하고, 특히 2-메틸-1-프로판올, 4-메틸-2-펜탄올이 바람직하다. 파라핀계 용제로서는 n-헵탄, 불소계 용제로서는 퍼플루오로-2-부틸테트라히드로푸란이 사용 가능하다는 것이 확인되고 있다. 그 중에서도, 현상시의 알칼리 용해성의 관점으로부터, 알코올계 용제가 바람직하다.

[0044] 본 발명의 보호막 형성용 재료에는, 상기 서술과 같이, 탄화불소 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 그것은, 액침 노광 후 또한 현상 전에, 레지스트막이 미량의 아민을 함유하는 분위기 속에 보존해도, 보호막의 개재에 의해 아민의 악영향을 억제할 수 있어, 그 후의 현상에 의해 얻어지는 레지스트 패턴에 큰 치수의 이상이 생기지 않기 때문이다.

[0045] 이러한 탄화불소 화합물을 이하에 나타내는데, 이들의 탄화불소 화합물은, 중요 신규 이용 규칙 (SNUR) 의 대상이 되지 않기 때문에, 사용 가능하다.

[0046] 이러한 탄화불소 화합물로서는, 하기 일반식 (201)

[0047] $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2NH$····(201)

[0048] (식 중, n 은, 1~5 의 정수이다.)

[0049] 로 표시되는 탄화불소 화합물과,

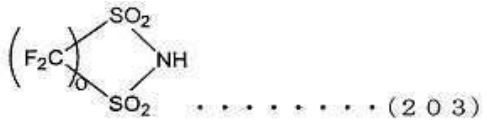
[0050] 하기 일반식 (202)

[0051] $C_mF_{2m+1}COOH$····(202)

[0052] (식 중, m 은, 10~15 의 정수이다.)

[0053] 로 표시되는 탄화불소 화합물과,

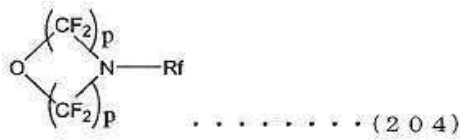
[0054] 하기 일반식 (203)

[0055] 

[0056] (식 중, o 는, 2~3 의 정수이다.)

[0057] 로 표시되는 탄화불소 화합물과,

[0058] 하기 일반식 (204)

[0059] 

[0060] (식 중, p 는, 2~3 의 정수이며, Rf 는 일부 혹은 전부가 불소 원자에 의해 치환되어 있는 알킬기이며, 수산기, 알콕시기, 카르복실기, 아미노기에 의해 치환되어 있어도 된다.)

[0061] 로 표시되는 탄화불소 화합물이, 바람직하다.

[0062] 일반식 (201) 로 표시되는 탄화불소 화합물로서는, 구체적으로는, 하기 화학식 (205)

[0063] $(C_4F_9SO_2)_2NH$····(205)

[0064] 로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 (206)

[0065] $(C_3F_7SO_2)_2NH$····(206)

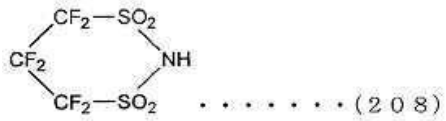
[0066] 로 표시되는 탄화불소 화합물이 바람직하다.

[0067] 또, 일반식 (202) 로 표시되는 탄화불소 화합물로서는, 구체적으로는, 하기 화학식 (207)

[0068] $C_{10}F_{21}COOH$····(207)

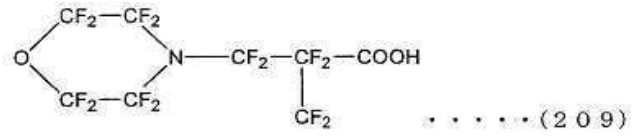
[0069] 로 표시되는 탄화불소 화합물이 바람직하다.

[0070] 또, 일반식 (203) 로 표시되는 탄화불소 화합물로서는, 구체적으로는, 하기 화학식 (208)

[0071] 

[0072] 로 표시되는 탄화불소 화합물이 바람직하다.

[0073] 일반식 (204) 로 표시되는 탄화불소 화합물로서는, 구체적으로는, 하기 화학식 (209)

[0074] 

[0075] 로 표시되는 탄화불소 화합물이 바람직하다.

[0076] 본 발명의 보호막은, 비수용성이며, 또한 다른 침지액에도 내성이 높기 때문에, 침지액에 내성이 낮은 레지스트막을 포함하여 모든 조성의 레지스트막에 적용 가능하다. 따라서, 본 발명 레지스트막 재료로서는, 공지된 레지스트 중 어느 것도 사용 가능하고, 관용된 포지티브형 포토 레지스트, 네가티브형 포토 레지스트를 사용할 수 있다. 이들의 구체예를 이하에 예시한다.

[0077] 우선, 포지티브형 포토 레지스트에 사용되는 수지 성분으로서는, 불소계 수지, 아크릴계 수지, 시클로올레핀계

수지, 실세스퀴옥산계 수지 등을 들 수 있다.

[0078] 불소계 수지로서는, (i) 불소 원자 또는 불소화 알킬기 및 (ii) 알코올성 수산기 또는 알킬옥시기를 모두 갖는 지방족 환식기를 포함한 알칼리 가용성의 구성 단위 (a0-1) 를 가지며, 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 변화하는 중합체 (A) 가 바람직하다.

[0079] 상기 서술한 「산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 변화한다」란, 노광부에 있어서의 중합체의 변화이며, 노광부에서 알칼리 가용성이 증대하면, 노광부는 알칼리 가용성이 되기 때문에, 포지티브형 레지스트로서 사용되고, 반대로, 노광부에서 알칼리 가용성이 감소하면, 노광부는 알칼리 불용성이 되기 때문에, 네가티브형 레지스트로서 사용할 수 있다.

[0080] (i) 불소 원자 또는 불소화 알킬기 및 (ii) 알코올성 수산기 또는 알킬옥시기를 모두 갖는 지방족 환식기를 포함한 알칼리 가용성의 구성 단위 (a0-1) 란, (i) 와 (ii) 를 모두 갖는 유기기가 지방족 환식기에 결합되어, 이 환식기를 구성 단위 중에 갖는 것이면 된다.

[0081] 지방족 환식기로서는, 시클로펜탄, 시클로헥산, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등의 단환 또는 다환식 탄화수소로부터, 1개 또는 복수개의 수소 원자가 제외된 기 등을 예시할 수 있다. 다환식 탄화수소로서는, 보다 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터, 1개 또는 복수개의 수소 원자가 제외된 기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 시클로펜탄, 시클로헥산, 노르보르난으로부터 수소 원자가 제외되어 유도되는 기가 공업상 바람직하다.

[0082] (i) 불소 원자 또는 불소화 알킬기로서는, 불소 원자 또는 저급 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 노나플루오로부틸기 등을 들 수 있는데, 공업적으로는, 불소 원자나 트리플루오로메틸기가 바람직하다.

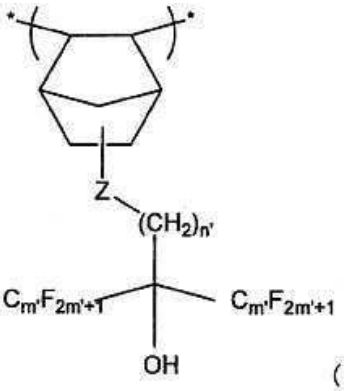
[0083] (ii) 알코올성 수산기 또는 알킬옥시기는, 단지 히드록실기여도 되고, 히드록시기를 갖는 알킬옥시기, 알킬옥시알킬기 또는 알킬기와 같은 알코올성 수산기 함유 알킬옥시기, 알코올성 수산기 함유 알킬옥시알킬기 또는 알코올성 수산기 함유 알킬기 등이어도 된다. 이 알킬옥시기, 이 알킬옥시알킬기, 및 이 알킬기로서는, 저급 알킬옥시기, 저급 알킬옥시알킬기, 저급 알킬기를 들 수 있다.

[0084] 저급 알킬옥시기로서는, 구체적으로는, 메틸옥시기, 에틸옥시기, 프로필옥시기, 부틸옥시기 등을 들 수 있다. 저급 알킬옥시 저급 알킬기로서는, 구체적으로는, 메틸옥시메틸기, 에틸옥시메틸기, 프로필옥시메틸기, 부틸옥시메틸기 등을 들 수 있다. 저급 알킬기로서는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 들 수 있다.

[0085] 또, (ii) 의 알코올성 수산기 함유 알킬옥시기, 알코올성 수산기 함유 알킬옥시알킬기 또는 알코올성 수산기 함유 알킬기에 있어서의 이 알킬옥시기는, 이 알킬옥시알킬기 또는 이 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것이어도 된다. 바람직하게는, 알코올성 수산기 함유 알킬옥시기 또는 알코올성 수산기 함유 알킬옥시알킬기에 있어서의 알킬옥시부의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 것, 알코올성 수산기 함유 알킬기에 있어서의 알킬기의 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 것, 즉, 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬옥시기, 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬옥시알킬기 또는 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬기를 들 수 있다.

[0086] 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬옥시기로서는, $(HO)C(CF_3)_2CH_2O$-기(2-비스(헥사플루오로메틸)-2-히드록시-에틸옥시기), $(HO)C(CF_3)_2CH_2CH_2O$-기(3-비스(헥사플루오로메틸)-3-히드록시-프로필옥시기) 등을 들 수 있다. 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬옥시알킬기로서는, $(HO)C(CF_3)_2CH_2O-CH_2$-기, $(HO)C(CF_3)_2CH_2CH_2O-CH_2$-기 등을 들 수 있다. 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬기로서는, $(HO)C(CF_3)_2CH_2$-기(2-비스(헥사플루오로메틸)-2-히드록시-에틸기), $(HO)C(CF_3)_2CH_2CH_2$-기(3-비스(헥사플루오로메틸)-3-히드록시-프로필기) 등을 들 수 있다.

[0087] 이들의 (i) 나 (ii) 의 기는, 지방족 환식기에 직접 결합되어 있으면 된다. 특히, (a0-1) 구성 단위는, 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬옥시기, 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬옥시알킬기 또는 알코올성 수산기 함유 플루오로알킬기가 노르보르넨고리에 결합하고, 이 노르보르넨고리의 2중 결합이 개열됨으로써 형성되는 하기 일반식 (56) 으로 표시되는 단위인 것이, 투명성, 알칼리 가용성 및 내드라이 에칭성이 우수하고, 공업적으로 입수하기 쉬운 점에서 바람직하다.



(56)

[0088]

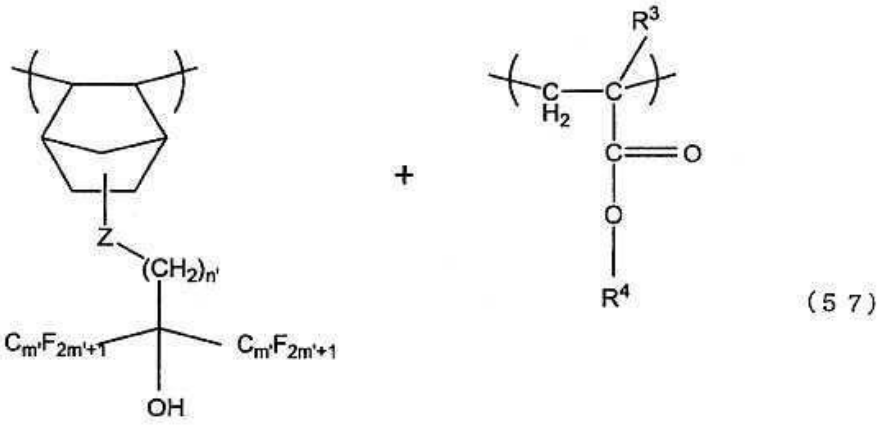
[0089] 일반식 (56) 중, Z 는, 산소 원자, 옥시메틸렌기 (-O(CH_2)-), 또는 단결합이며, n' 및 m' 은 각각 독립적으로 1~5 의 정수이다.

[0090] (a0-1) 단위와 조합하여 사용되는 중합체 단위는, 종래 공지된 것이어도 된다. 포지티브형의 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 증대하는 중합체 (A-1) 로서 이용하는 경우에는, 공지된 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a0-2) 가, 해상성이 우수한 점에서 바람직하다.

[0091] 이러한 구성 단위 (a0-2) 로서는, tert-부틸(메트)아크릴레이트, tert-아밀(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산의 제 3 급 알킬에스테르로부터 유도되는 구성 단위를 들 수 있다.

[0092] 중합체 (A) 는, 중합체의 투명성을 향상시키는 불소화 알킬렌 구성 단위 (a0-3) 를 추가로 포함하고, 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 증대하는 중합체 (A-2) 여도 된다. 이러한 구성 단위 (a0-3) 를 포함함으로써, 투명성이 한층 더 향상된다. 구성 단위 (a0-3) 로서는, 테트라플루오로에틸렌으로부터 유도되는 단위가 바람직하다.

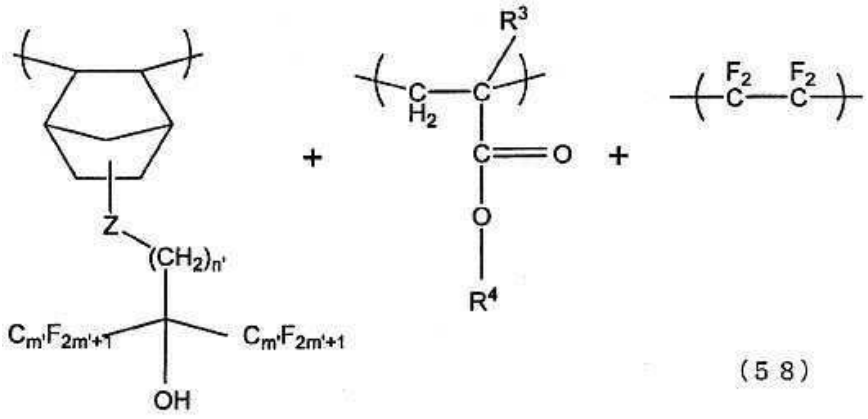
[0093] 이하에, 중합체 (A-1) 및 중합체 (A-2) 를 나타내는 일반식 (57)(58) 를 나타낸다.



(57)

[0094]

[0095] 일반식 (57) 중, Z, n', m' 은 일반식 (56) 에 있어서의 것과 동일하고, R^3는 수소 원자 또는 메틸기이며, R^4는 산해리성의 용해 억제기이다.



(58)

[0096]

[0097] 일반식 (58) 중, Z, n', m', R^3 및 R^4 는 일반식 (57) 의 경우와 동일하다.

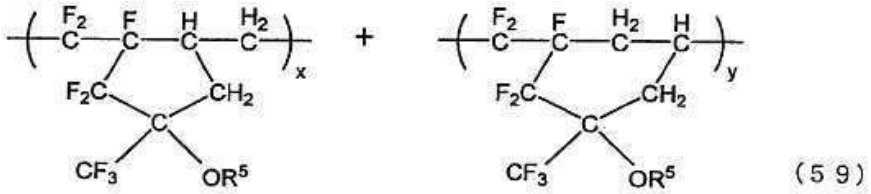
[0098] 또, 일반식 (56) 을 포함한 중합체 (A-1) 와 중합체 (A-2) 는, 상이한 구조식인데, (i) 불소 원자 또는 불소화 알킬기 및 (ii) 알코올성 수산기를 모두 갖는 지방족 환식기를 포함한 알칼리 가용성의 구성 단위 (a0-1) 를 포함하고, 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 변화하는 중합체의 개념 안에 포함되는, 이하와 같은 구성 단위를 갖는 것이어도 된다.

[0099] 즉, 구성 단위 (a0-1) 는, (i) 불소 원자 또는 불소화 알킬기 및 (ii) 알코올성 수산기가 지방족 환식 상에 각각 결합하고, 이 환식기가 주쇄를 구성하고 있는 것이다. (i) 불소 원자 또는 불소화 알킬기로서는, 상기와 동일한 것을 들 수 있다. 또, (ii) 알코올성 수산기는, 단지 히드록실기이다.

[0100] 이러한 단위를 갖는 중합체 (A) 는, 수산기 및 불소 원자를 갖는 디엔 화합물이 고리화 중합됨으로써 형성된다. 디엔 화합물로서는, 투명성 및 내드라이 에칭성이 우수한 5원자고리나 6원자고리를 갖는 중합체를 형성하기 쉬운 점에서, 헵타디엔이 바람직하고, 공업적으로는, 1,1,2,3,3-펜타플루오로-4-트리플루오로메틸-4-히드록시-1,6-헵타디엔(CF_2=CFCF_2C(CF_3)(OH)CH_2CH=CH_2) 가 고리화 중합됨으로써 형성되는 중합체가 가장 바람직하다.

[0101] 포지티브형의 산의 작용에 의해 알칼리 가용성이 증대하는 중합체 (A-3) 로서 이용하는 경우에는, 알코올성 수산기의 수소 원자가 산해리성 용해 억제기로 치환된 구성 단위 (a0-4) 를 포함한 중합체가 바람직하다. 산해리성 용해 억제기로서는, 사슬형, 분기형 또는 고리형의 탄소수 1~15 의 알킬옥시메틸기가, 산의 해리성의 점에서 바람직하고, 특히, 메톡시메틸기와 같은 저급 알콕시메틸기가 해상성 및 패턴 형상이 우수한 점에서 바람직하다. 또한, 산해리성 용해 억제기의 함량은, 패턴 형성능이 우수한 점에서, 전체의 수산기에 대해서 10~40% 의 범위가 바람직하고, 15~30% 의 범위가 보다 바람직하다.

[0102] 이하에, 중합체 (A-3) 를 나타내는 일반식 (59) 를 나타낸다.



(59)

[0103]

[0104] 일반식 (59) 중, R^5 는 수소 원자 또는 C1~C15 의 알킬옥시메틸기이며, x, y 는 각각 10~90몰% 이다.

[0105] 이러한 중합체 (A) 는, 공지된 방법에 따라 합성할 수 있다. 또, 이 (A) 성분의 수지의 GPC 에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량은, 특별히 한정되는 것은 아닌데, 5000~80000 인 것이 바람직하고, 8000~50000 인 것이 보다 바람직하다.

[0106] 또, 중합체 (A) 는, 1종 또는 2종 이상의 수지로 구성할 수 있고, 예를 들어, 상기 서술한 (A-1), (A-2), 및 (A-3) 에서 선택되는 몇가지를 2종 이상 혼합하여 이용해도 되고, 그 밖에 종래 공지된 포토 레지스트 조성물용 수지를 추가로 혼합하여 이용해도 된다.

[0107] 아크릴계 수지로서는, 예를 들어, 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (a1) 를 가지고, 이 구성 단위 (a1) 이외의 다른 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위도 포

함하여, (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위를 80몰% 이상, 바람직하게는 90몰% (100몰% 가 가장 바람직하다) 포함한 수지가 바람직하다.

[0108] 또, 수지 성분은, 해상성, 내드라이 에칭성, 및 미세한 패턴의 형상을 만족하기 위해서, (a1) 단위 이외의 복수의 상이한 기능을 갖는 모노머 단위, 예를 들어, 이하의 구성 단위의 조합에 의해 구성된다.

[0109] 즉, 락톤 단위를 갖는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (이하, (a2) 또는 (a2) 단위라고 한다.), 알코올성 수산기 함유 다환식기를 갖는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위 (이하, (a3) 또는 (a3) 단위라고 한다.), (a1) 단위의 산해리성 용해 억제기, (a2) 단위의 락톤 단위, 및 (a3) 단위의 알코올성 수산기 함유 다환식기 중 어느 것과도 상이한 다환식기를 포함한 구성 단위 (이하, (a4) 또는 (a4) 단위라고 한다) 등을 들 수 있다.

[0110] 이들 (a2), (a3) 및/또는 (a4) 는, 요구되는 특성 등에 따라, 적절하게 조합되어도 된다. 해상성 및 레지스트 패턴 형상이 우수한 점에서, (a1) 과, (a2), (a3) 및 (a4) 에서 선택되는 적어도 하나의 단위를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 또한, (a1)~(a4) 단위 각각에 대해, 상이한 단위를 복수종 병용해도 된다.

[0111] 그리고, 메타크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위 및 아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위는, 메타크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위 및 아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위의 몰 수의 합계에 대해서, 메타크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 10~85몰%, 바람직하게는 20~80몰%, 아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위가 15~90몰%, 바람직하게는 20~80몰% 가 되도록, 이용되는 것이 바람직하다.

[0112] 다음으로, 상기 (a1)~(a4) 단위에 대해 상세하게 설명한다.

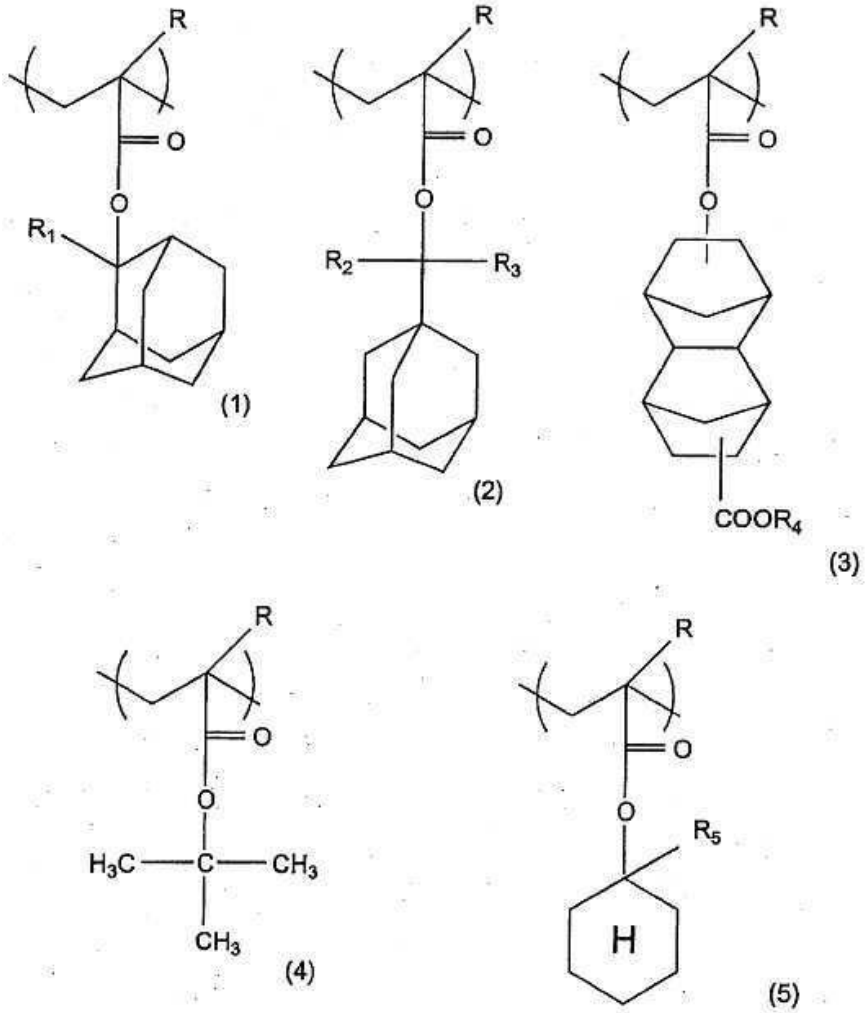
[0113] (a1) 단위는, 산해리성 용해 억제기를 갖는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도되는 구성 단위이다. 이 (a1) 에 있어서의 산해리성 용해 억제기는, 노광 전은 수지 성분 전체를 알칼리 불용으로 하는 알칼리 용해 억제성을 가짐과 함께, 노광 후는 발생한 산의 작용에 의해 해리하여, 이 수지 성분 전체를 알칼리 가용성으로 변화시키는 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 일반적으로는, (메트)아크릴산의 카르복실기와 고리형 또는 사슬형의 제 3 급 알킬에스테르를 형성하는 기, 제 3 급 알콕시카르보닐기, 또는 사슬형 알콕시알킬기 등이 널리 알려져 있다.

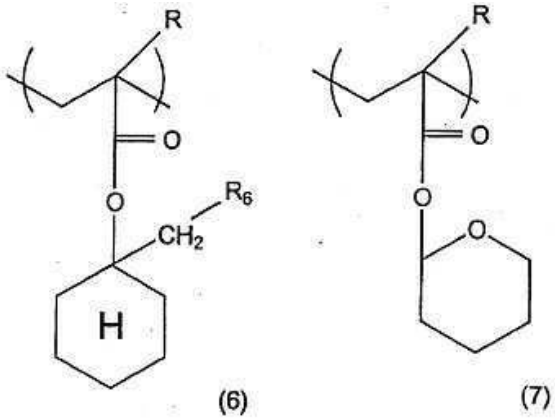
[0114] (a1) 에 있어서의 산해리성 용해 억제기로서는, 예를 들어, 지방족 다환식기를 함유하는 산해리성 용해 억제기를 바람직하게 사용할 수 있다. 다환식기로서는, 불소 원자 또는 불소화 알킬기로 치환되어 있어도, 되어 있지 않아도 되는 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등에서, 1개의 수소 원소가 제외된 기 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1개의 수소 원자가 제외된 기 등을 들 수 있다. 이와 같은 다환식기는, ArF 레지스트에 있어서, 다수 제안되어 있는 것 중에서 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 아다만틸기, 노르보르닐기, 테트라시클로도데카닐기가, 공업상 바람직하다.

[0115] (a1) 으로서 바람직한 모노머 단위를 하기 일반식 (1)~(7) 에 표시된다. 또한, 이들 일반식 (1)~(7) 에 있어서, R 은 수소 원자 또는 메틸기, R_1 은 저급 알킬기, R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 저급 알킬기, R_4 는 제 3 급 알킬기, R_5 는 메틸기, R_6 는 저급 알킬기이다.)

[0116] 상기 R_1~R_3 및 R_6 는 각각, 탄소수 1~5 의 저급의 직쇄 또는 분기형 알킬기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 공업적으로는 메틸기 또는 에틸기가 바람직하다.

[0117] 또, R_4 는, tert-부틸기나 tert-아밀기와 같은 제 3 급 알킬기이고, tert-부틸기가 공업적으로 바람직하다.

[0118] 

[0119] 

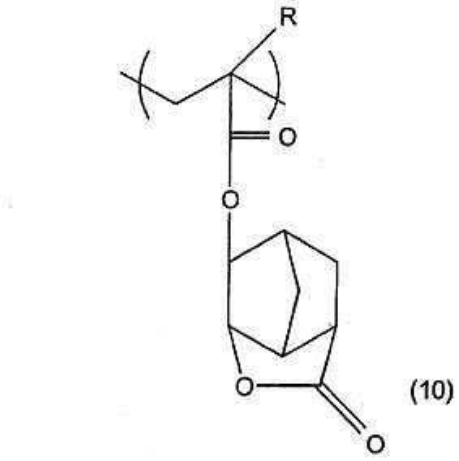
[0120] (a1) 단위로서, 상기에 예를 든 것 중에서도, 특히, 일반식 (1), (2), (3) 으로 표시되는 구성 단위는, 투명성이 높고 고해상성이며 내드라이 에칭성이 우수한 패턴을 형성할 수 있는 점에서 보다 바람직하다.

[0121] (a2) 단위는, 락톤 단위를 갖기 때문에, 현상액과의 친수성을 높이기 위해서 유효하다.

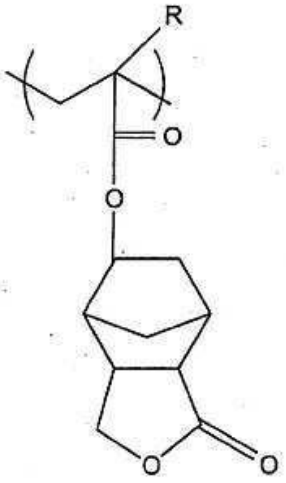
[0122] 이러한 (a2) 단위는, 락톤 단위를 갖고, 수지 성분의 다른 구성 단위와 공중합 가능한 것이면 된다.

[0123] 예를 들어, 단환식의 락톤 단위로는, γ-부티로락톤으로부터 수소 원자 1 개가 제외된 기 등을 들 수 있다. 또, 다환식의 락톤 단위로는, 락톤 함유 폴리시클로알칸으로부터 수소 원자가 1 개 제외된 기 등을 들 수 있다.

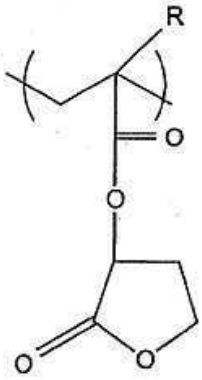
[0124] (a2) 로서 적합한 모노머 단위를 하기 일반식 (10)~(12) 에 표시한다. 이들 일반식에 있어서, R 은 수소 원자 또는 메틸기이다.



(10)



(11)



(12)

[0125]

[0126] 일반식 (12) 에 표시한 바와 같은 α 탄소에 에스테르 결합을 갖는 (메트)아크릴산의 γ-부티로락톤에스테르, 일반식 (10) 이나 (11) 과 같은 노르보르난락톤에스테르가, 특히 공업상 입수하기 쉬운 점에서 바람직하다.

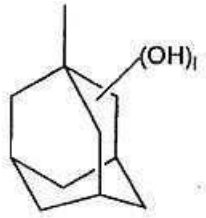
[0127] (a3) 단위는, 알코올성 수산기 함유 다환식기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르로부터 유도되는 구성 단위이다.

[0128] 알코올성 수산기 함유 다환식기에 있어서의 수산기는 극성기이기 때문에, 수지 성분 전체의 현상액과의 친수성을 높여, 노광부에 있어서의 알칼리 용해성이 향상한다. 따라서, 수지 성분이 (a3) 을 갖는 것은, 해상성이 향상하는 점에서 바람직하다.

[0129] 그리고, (a3) 에 있어서의 다환식기는, (a1) 의 설명에 있어서 예시한 것과 동일한 지방족 다환식기로부터 적절하게 선택하여 이용할 수 있다.

[0130] (a3) 에 있어서의 알코올성 수산기 함유 다환식기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 수산기 함유 아다만틸기 등이 바람직하게 이용된다.

[0131] 또한 이 수산기 함유 아다만틸기는, 내드라이 에칭성을 상승시켜, 패턴 단면 형상의 수직성을 높이는 효과를 갖는 점에서 하기 일반식 (13) 으로 표시되는 것이 바람직하다. 또한, 일반식 중, 1 은 1~3 의 정수이다.

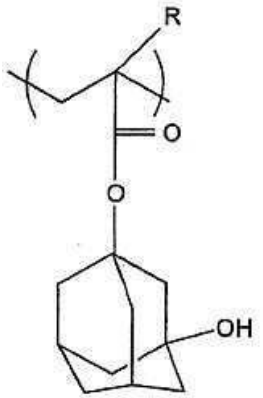


(13)

[0132]

[0133] (a3) 단위는, 상기한 바와 같은 알코올성 수산기 함유 다환식기를 갖고, 또한 수지 성분의 다른 구성 단위와 공중합 가능한 것이면 된다.

[0134] 구체적으로는, 하기 일반식 (14) 로 표시되는 구성 단위가 바람직하다. 또한, 일반식 (14) 중, R 은 수소 원자 또는 메틸기이다.



(14)

[0135]

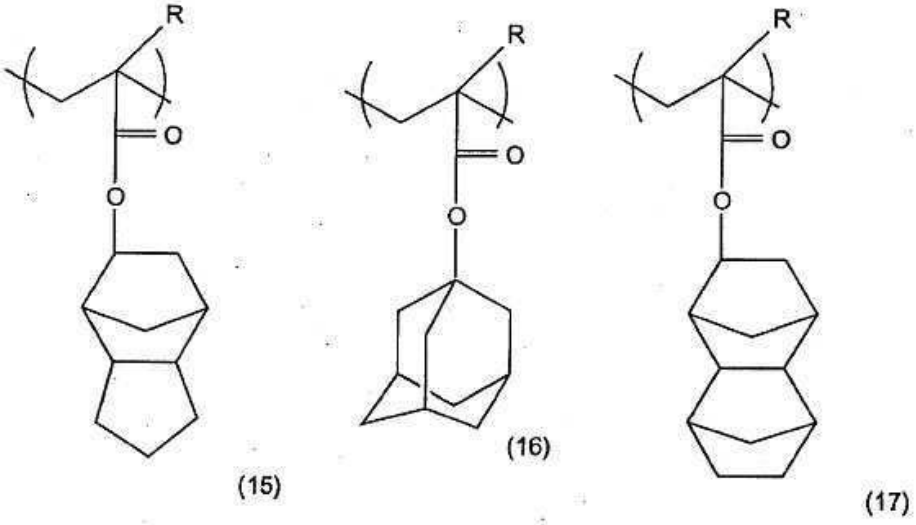
[0136] (a4) 단위에 있어서, 「상기 산해리성 용해 억제기, 상기 락톤 단위, 및 상기 알코올성 수산기 함유 다환식기의 어느 것과도 상이한」 다환식기란, 수지 성분에 있어서, (a4) 단위의 다환식기가, (a1) 단위의 산해리성 용해 억제기, (a2) 단위의 락톤 단위, 및 (a3) 단위의 알코올성 수산기 함유 다환식기의 어느 것과도 중복되지 않는 다환식기를 가리키며, (a4) 가, 수지 성분을 구성하고 있는 (a1) 단위의 산해리성 용해 억제기, (a2) 단위의 락톤 단위, 및 (a3) 단위의 알코올성 수산기 함유 다환식기의 어느것도 유지하고 있지 않은 것을 가리킨다.

[0137] (a4) 단위에 있어서의 다환식기는, 하나의 수지 성분에 있어서, (a1)~(a3) 단위로서 이용되는 구성 단위와 중복되지 않도록 선택되어 있는 한, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, (a4) 단위에 있어서의 다환식기로는, (a1) 단위로서 예시된 것과 동일한 지방족 다환식기를 이용할 수가 있고, ArF 포지티브형 레지스트 재료로서 종래 알려져 있는 다수의 것을 이용할 수 있다.

[0138] 특히, 트리시클로데카닐기, 아다만틸기, 테트라시클로도데카닐기로부터 선택되는 적어도 1 종 이상은, 공업상 입수하기 쉬운 등의 점에서 바람직하다.

[0139] (a4) 단위로는, 상기와 같은 다환식기를 갖고, 또한 수지 성분이 다른 구성 단위와 공중합 가능한 것이면, 특별히 한정되지 않는다.

[0140] (a4) 의 바람직한 예를 하기 일반식 (15)~(17) 로 표시한다. 이들의 일반식 중, R 은 수소 원자 또는 메틸기이다.



[0141]

[0142] 상기 아크릴계 수지 성분의 조성은, 수지 성분을 구성하는 구성 단위의 합계에 대해서, (a1) 단위가 20~60몰%, 바람직하게는 30~50몰% 인 것이, 해상성이 우수한 점에서 바람직하다.

[0143] 또, 해상도가 우수한 점에서 (a2) 단위는, 수지 성분을 구성하는 구성 단위의 합계에 대해서 20~60몰% 인 것이 바람직하고, 30~50몰% 인 것이 보다 바람직하다.

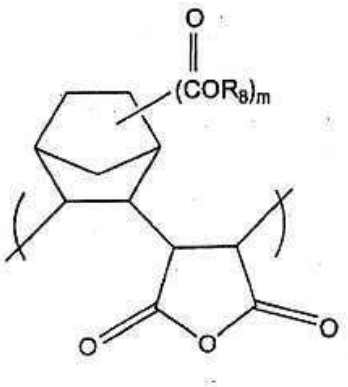
[0144] 또, (a3) 단위는, 레지스트 패턴 형상이 우수한 점에서 수지 성분을 구성하는 구성 단위의 합계에 대해서 5~50몰% 인 것이 바람직하고, 10~40몰% 인 것이 보다 바람직하다.

[0145] (a4) 단위는, 고립 패턴으로부터 세미덴스 패턴의 해상성이 우수한 점에서 수지 성분을 구성하는 구성 단위의 합계에 대해서 1~30몰% 인 것이 바람직하고, 5~20몰% 인 것이 보다 바람직하다.

[0146] (a1) 단위와, (a2), (a3) 및 (a4) 단위로부터 선택되는 적어도 하나의 단위는, 목적에 따라 적절하게 조합할 수 있지만, (a1) 단위와, (a2) 및 (a3) 단위의 3 원 폴리머가, 레지스트 패턴 형상, 노광 여유도, 내열성, 해상성이 우수한 점에서 바람직하다. 그 때의 각 구성 단위 (a1)~(a3) 의 각각의 함유량은, (a1) 이 20~60몰%, (a2) 가 20~60몰%, 및 (a3) 이 5~50몰% 인 것이 바람직하다.

[0147] 또, 본 발명에 있어서의 수지 성분 수지의 질량 평균 분자량 (폴리스티렌 환산, 이하 동일) 은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 5000~30000 이 바람직하고, 8000~20000 이 더욱 바람직하다고 여겨진다. 이 범위보다 크면 레지스트 용제에 대한 용해성이 악화되고, 작으면 내드라이 에칭성이나 레지스트 패턴 단면 형상이 악화될 우려가 있다.

[0148] 또, 시클로 올레핀계 수지로서는, 하기 일반식 (18) 에 나타내는 구성 단위 (a5) 를 들 수 있고, 필요에 따라 (a1) 로부터 얻어지는 구성 단위가 공중합된 수지가 바람직하다.



(18)

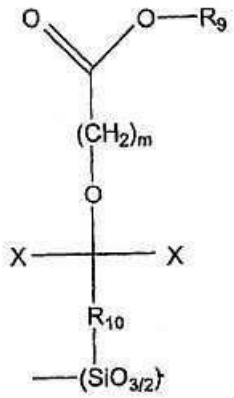
[0149]

[0150] (식 중, R_8 은 (a1) 단위에 있어서 산해리성 용해 억제기로서 예시된 치환기이며, m 은 0~3 의 정수이다)

[0151] 또한, (a5) 단위에 있어서의 m 이 0 인 경우, (a5) 단위는, (a1) 단위를 갖는 공중합체로서 이용되는 것이 바람

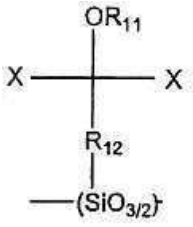
직하다.

[0152] 실세스퀴옥산계 수지로는, 하기 일반식 (19) 로 표시되는 구성 단위 (a6), 및 하기 일반식 (20) 으로 표시되는 구성 단위 (a7) 을 갖는 것을 들 수 있다.



[0153] (19)

[0154] (식 중, R_9 는 지방족의 단환 또는 다환식기를 포함하는 탄화수소기로 이루어지는 산해리성 용해 억제기이며, R_{10} 은 직쇄형, 분기형 또는 고리형의 포화 지방족 탄화수소기이며, X 는 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1~8 의 알킬기이며, m 은 1~3 의 정수이다)

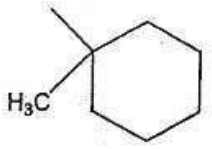


[0155] (20)

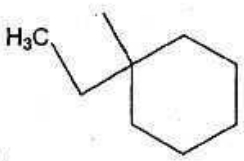
[0156] (식 중, R_{11} 은 수소 원자 또는 직쇄형, 분기형 또는 고리형의 알킬기이며, R_{12} 는 직쇄형, 분기형 또는 고리형의 포화 지방족 탄화수소기이며, X 는 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소 원자수 1~8 의 알킬기이다)

[0157] 상기 (a6) 및 (a7) 에 있어서, R_9 의 산해리성 용해 억제기는, 노광전의 실세스퀴옥산 수지 전체를 알칼리 불용으로 하는 알칼리 용해 억제성을 구비하고, 또한, 노광 후에 산발생제로부터 발생한 산의 작용에 의해 해리하여, 실세스퀴옥산 수지 전체를 알칼리 가용성으로 변화시키는 기이다.

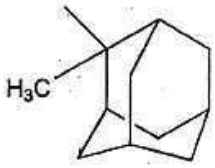
[0158] 이러한 산해리성 용해 억제기로는, 예를 들어, 하기 일반식 (21)~(25) 와 같은, 부피가 큰 지방족의 단환 또는 다환식기를 포함하는 탄화수소기로 이루어지는 산해리성 용해 억제기를 들 수 있다. 이러한 산해리성 용해 억제기를 이용함으로써, 해리 후의 용해 억제기가 가스화하기 어려워져, 탈가스 현상이 방지된다.



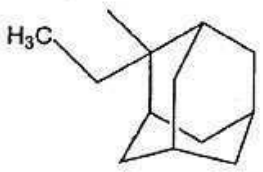
(21)



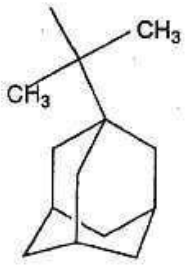
(22)



(23)



(24)



(25)

[0159]

[0160] R_9 의 탄소수는, 해리시에 가스화하기 어렵고, 레지스트 용매로의 용해성이나 현상액으로의 용해성을 적당히 부여할 수 있는 점에서 7~15 인 것이 바람직하고, 9~13 인 것이 보다 바람직하다.

[0161] 산해리성 용해 억제기로서는, 지방족의 단환 또는 다환식기를 포함하는 탄화수소기로 이루어지는 산해리성 용해 억제기인 한, 예를 들어 ArF 엑시머 레이저의 레지스트 조성물용 수지로서 다수 제안되어 있는 것 중에서, 이용되는 광원에 따라 적절하게 선택되어도 된다. 일반적으로는, (메트)아크릴산의 카르복실기와 고리형의 제 3 급 알킬에스테르를 형성하는 것이 널리 알려져 있다.

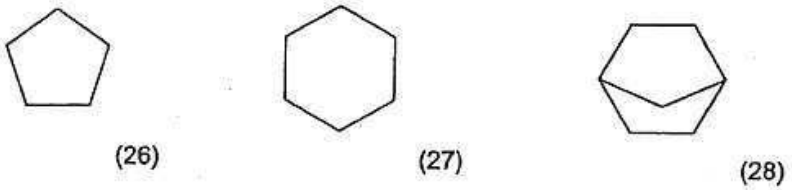
[0162] 산해리성 용해 억제기로는, 특히, 지방족 다환식기를 포함하는 것임이 바람직하다. 지방족 다환식기는, ArF 레지스트로서 다수 제안되어 있는 것 중에서, 적절하게 선택되어도 된다. 예를 들어, 지방족 다환식기로는, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등으로부터 1 개의 수소 원자를 제외한 기를 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 1 개의 수소 원자가 제외된 기 등을 들 수 있다.

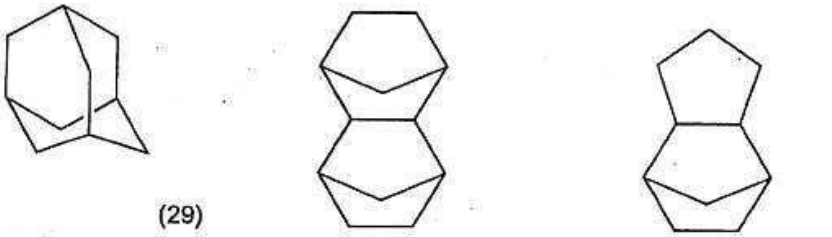
[0163] 상기 일반식 중에서도, 일반식 (23) 으로 표시되는 2-메틸-2-아다만틸기, 및/또는 일반식 (24) 로 표시되는 2-에틸-2-아다만틸기를 갖는 실세스퀴옥산 수지는, 탈가스를 발생시키기 어렵고, 해상성이나 내열성 등의 레지스트 특성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0164] 또, R_{10} 및 R_{11} 에 있어서의 탄소수는, 레지스트 용매에 대한 용해성 및 분자 사이즈를 제어할 수 있는 점에서 1~20 인 것이 바람직하고, 5~12 인 것이 보다 바람직하다. 특히, 고리형의 포화 지방족 탄화수소기는, 얻어지는 실세스퀴옥산 수지의 고에너지광에 대한 투명성이 높은 것, 유리 전이점 (Tg) 이 높아져 PEB (노광 후 가열) 시의 산발생제로부터의 산의 발생을 제어하기 쉬운 것 등의 이점을 갖기 때문에 바람직하다.

[0165] 고리형의 포화 지방족 탄화수소기는, 단환식기여도, 다환식기여도 된다. 다환식기로는, 비시클로알칸, 트리시클로알칸, 테트라시클로알칸 등으로부터 2 개의 수소 원자가 제외된 기를 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 아다만탄, 노르보르난, 이소보르난, 트리시클로데칸, 테트라시클로도데칸 등의 폴리시클로알칸으로부터 2 개의 수소 원자가 제외된 기 등을 들 수 있다.

[0166] 이들 R_{10} 및 R_{12} 로서 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (26)~(31) 로 표시되는 지환식 화합물 또는 그들의 유도체로부터, 수소 원자가 2 개 제외된 기를 들 수 있다.





[0167]

[0168] 유도체란, 화학식 (26)~(31) 의 지환식 화합물에 있어서, 적어도 1 개의 수소 원자가, 메틸기, 에틸기 등의 저급 알킬기, 산소 원자, 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐 원자 등의 기로 치환된 것을 의미한다. 그 중에서도 화학식 (26)~(31) 로 이루어지는 군에서 선택되는 지환식 화합물로부터 수소 원자가 2 개 제외된 기가, 투명성이 높고 또한 공업적으로 입수하기 쉬운 점에서 바람직하다.

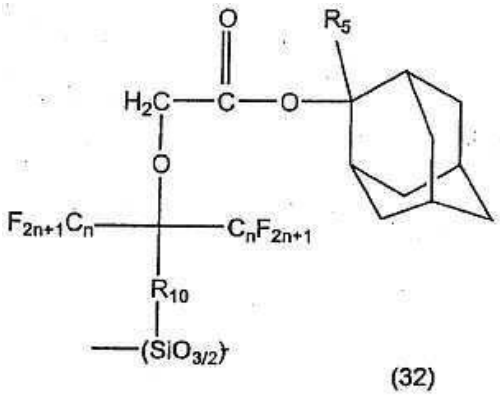
[0169] 또한 R_{11} 는, 레지스트 용매에 대한 용해성의 점에서 1~10 의 저급 알킬기인 것이 바람직하고, 1~4 의 저급 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 이 알킬기로는, 보다 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-옥틸기 등을 예시할 수 있다.

[0170] R_{11} 은, 실세스퀴옥산 수지의 소망되는 알칼리 용해성에 따라, 상기 후보로부터 적절하게 선택된다. 알칼리 용해성은, R_{11} 이 수소 원자인 경우에 가장 높아진다. 알칼리 용해성이 높아지면, 고감도화할 수 있다는 이점이 있다.

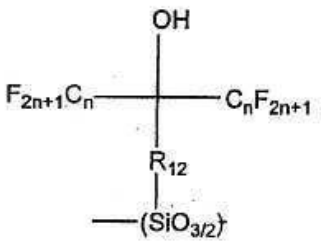
[0171] 한편, 알킬기의 탄소수가 커질수록, 또는 부피가 커질수록, 실세스퀴옥산 수지의 알칼리 용해성이 낮아진다. 알칼리 용해성이 낮아지면, 알칼리 현상액에 대한 내성이 향상하기 때문에, 실세스퀴옥산 수지를 이용하여 레지스트 패턴을 형성할 때의 노광 마진이 양화(良化)되어, 노광에 수반되는 치수 변동이 작아진다. 또, 현상 불균일이 없어지므로, 형성되는 레지스트 패턴의 엣지 부분의 러프니스 (roughness) 가 개선된다.

[0172] 일반식 (19), (20) 중의 X 는 직쇄형의 알킬기인 것이 특히 바람직하다. 알킬기의 탄소수는, 실세스퀴옥산 수지의 유리 전이 (Tg) 점이나 레지스트 용매에 대한 용해성 면에서 1~8 의 저급 알킬기인 것이 바람직하고, 1~4 의 저급 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 또, 불소 원자로 치환되어 있는 수소 원자의 수는 많을수록 200 nm 이하의 고에너지광이나 전자선에 대한 투명성이 향상하기 때문에 바람직하고, 가장 바람직하게는, 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬기이다. 각 X 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한, 일반식 (19) 중의 m 은, 산해리성 용해 억제기의 해리를 쉽게 한다는 이유에서 1~3 의 정수이며, 바람직하게는 1 이다.

[0173] 실세스퀴옥산계 수지로서 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (32), (33) 으로 표시되는 것을 들 수 있다.



(32)



(33)

[0174]

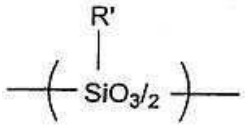
[0175] (식 중, R_5, R_{10}, R_{12}, 및 n 은 전술한 것과 동일하다.)

[0176] 본 발명의 실세스퀴옥산 수지를 구성하는 전체 구성 단위 중, (a6) 및 (a7) 로 표시되는 구성 단위의 비율은, 30~100몰%, 바람직하게는 70~100몰%, 보다 바람직하게는 100몰%이다.

[0177] 또, (a6) 및 (a7) 로 표시되는 구성 단위의 합계에 대해 (a6) 으로 표시되는 구성 단위의 비율은, 바람직하게는 5~70몰%, 보다 바람직하게는 10~40몰% 이다. (a7) 로 표시되는 구성 단위의 비율은, 바람직하게는 30~95몰%, 보다 바람직하게는 60~90몰% 이다.

[0178] (a6) 으로 표시되는 구성 단위의 비율을 상기 범위 내로 함으로써 자동적으로 산해리성 용해 억제기의 비율이 정해져, 실세스퀴옥산 수지의 노광 전후에 있어서의 알칼리 용해성의 변화가 포지티브형 레지스트 조성물의 베이스 수지로서 적합한 것이 된다.

[0179] 실세스퀴옥산계 수지는 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, (a6) 및 (a7) 로 표시되는 구성 단위 이외의 구성 단위를 가지고 있어도 된다. 예를 들어 ArF 엑시머 레이저의 레지스트 조성물용 실세스퀴옥산 수지에 있어서 사용되고 있는 것, 예를 들어, 하기 일반식 (34) 로 표시되는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 알킬기 (R') 를 갖는 알킬실세스퀴옥산 단위 등을 예시할 수 있다.



(34)

[0180]

[0181] 실세스퀴옥산계 수지의 질량 평균 분자량 (Mw) (겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산) 은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 2000~15000, 더욱 바람직하게는 3000~8000 이다. 이 범위보다 크면 레지스트 용제에 대한 용해성이 나빠지고, 작으면 레지스트 패턴 단면 형상이 나빠질 우려가 있다.

[0182] 또, 질량 평균 분자량 (Mw)/수평균 분자량 (Mn), 즉 폴리머 분산도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 1.0~6.0, 더욱 바람직하게는 1.5~2.5 이다. 이 범위보다 크면 해상도 및 패턴 형상이 열화될 우려가 있다.

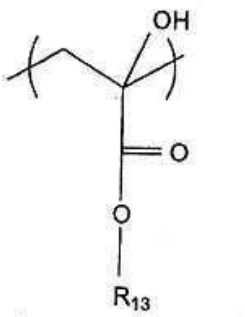
[0183] 또, 본 발명의 실세스퀴옥산계 수지는, (a6) 및 (a7) 로 표시되는 구성 단위에 의해 구성되는 실세스퀴옥산을 기본 골격에 갖는 폴리머이므로, 200㎚ 이하의 고에너지광이나 전자선에 대한 투명성이 높다. 그 때문에, 본 발명의 실세스퀴옥산 수지를 함유한 포지티브형 레지스트 조성물은, 예를 들어, ArF 엑시머 레이저보다 단파장의 광원을 사용한 리소그래피에 있어서 유용하고, 특히, 단층 프로세스에서도, 선폭 150㎚ 이하, 나아가서는 120㎚ 이하라는 미세한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 또, 2 층 레지스트 적층체의 상층으로서 사용하여, 120㎚ 이하, 나아가서는 100㎚ 이하의 미세한 레지스트 패턴을 형성하는 프로세스에도 유용하다.

[0184] 또한 네거티브형 레지스트 조성물에 사용되는 수지 성분으로는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 이하와 같은 것이 바람직하다.

[0185] 이러한 수지 성분으로는, 산에 의해 알칼리 불용성이 되는 수지 성분으로서, 분자내에 서로 반응하여 에스테르를 형성할 수 있는 2 종의 관능기를 가지고, 레지스트 재료에 동시 첨가되는 산발생제로부터 발생하는 산의 작용에 의해 탈수되고 에스테르를 형성하여 알칼리 불용성이 되는 수지 (a8) 가 바람직하게 사용된다. 여기서 말하는, 서로 반응하여 에스테르를 형성할 수 있는 2 종의 관능기란, 예를 들어, 카르복실산에스테르를 형성하기 위한, 수산기와 카르복실기 또는 카르복실산에스테르와 같은 것을 의미한다. 바꿔 말하면, 에스테르를 형성하기 위한 2 종의 관능기이다. 이러한 수지로는, 예를 들어, 수지 주골격의 측쇄에 히드록시알킬기와 카르복실기 및 카르복실산에스테르기의 적어도 일방을 갖는 것이 바람직하다.

[0186] 또, 수지 성분으로는, 디카르복실산모노에스테르 단위를 갖는 중합체로 이루어지는 수지 성분 (a9) 도 바람직하다.

[0187] (a8) 은, 바꿔 말하면, 하기 일반식 (35) 로 표시되는 구성 단위를 적어도 갖는 수지 성분이다.



(35)

[0188]

[0189] (식 중, R_{13} 은 수소 원자, C1~C6 의 알킬기, 혹은 보르닐기, 아다만틸기, 테트라시클로도데실기, 트리시클로데실기 등의 다환식 고리 골격을 갖는 알킬기이다.)

[0190] 이러한 수지로는, α-(히드록시알킬)아크릴산 및 α-(히드록시알킬)아크릴산알킬에스테르 중에서 선택되는 적어도 1 종의 모노머의 중합체 (단독 중합체 또는 공중합체) (a8-1), 및 α-(히드록시알킬)아크릴산 및 α-(히드록시알킬)아크릴산알킬에스테르에서 선택되는 적어도 1 종의 모노머와, 다른 에틸렌성 불포화 카르복실산 및 에틸렌성 불포화 카르복실산에스테르에서 선택되는 적어도 1 종의 모노머와의 공중합체 (a8-2) 등을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0191] 중합체 (a8-1) 로는, α-(히드록시알킬)아크릴산과 α-(히드록시알킬)아크릴산알킬에스테르와의 공중합체가 바람직하다. 공중합체 (a8-2) 로는, 상기 다른 에틸렌성 불포화 카르복실산이나 에틸렌성 불포화 카르복실산에스테르에 있어서, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산알킬에스테르 및 메타크릴산알킬에스테르에서 선택되는 적어도 1 종을 사용한 것이 바람직하다.

[0192] α-(히드록시알킬)아크릴산이나 α-(히드록시알킬)아크릴산알킬에스테르에 있어서의 히드록시알킬기의 예로는, 히드록시메틸기, 히드록시에틸기, 히드록시프로필기, 히드록시부틸기 등의 저급 히드록시알킬기를 들 수 있다. 이들 중에서도, 에스테르를 용이하게 형성할 수 있는 점에서 히드록시에틸기나 히드록시메틸기가 바람직하다.

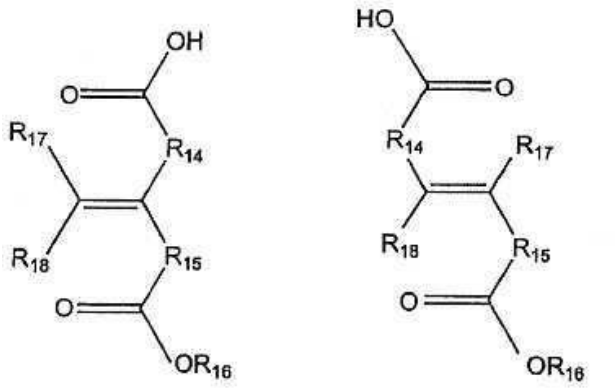
[0193] 또, α-(히드록시알킬)아크릴산알킬에스테르의 알킬에스테르 부분의 알킬기의 예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 아밀기 등의 저급 알킬기, 비시클로 [2.2.1] 헵틸기, 보르닐기, 아다만틸기, 테트라시클로 [4.4.0.$1^{2.5}$.$1^{7.10}$] 도데실기, 트리시클로 [5.2.1.$0^{2.6}$] 데실기 등의 가교형 다환식 고리형 탄화수소기 등을 들 수 있다. 에스테르 부분의 알킬기가 다환식 고리형 탄화수소기인 것은, 내드라이 에칭성을 높이는 데에 유효하다. 이들 알킬기 중에서도 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 저급 알킬기를 사용한 것은, 에스테르를 형성하는 알코올 성분으로서 저렴하고 용이하게 입수할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0194] 저급 알킬에스테르의 경우에는 카르복실기와 동일하게 히드록시알킬기와의 에스테르화가 일어나지만, 가교형 다환식 고리형 탄화수소와의 에스테르의 경우에는 그러한 에스테르화가 일어나기 어렵다. 그 때문에, 가교형 다환식 고리형 탄화수소와의 에스테르를 수지 중에 도입하는 경우에는, 동시에 수지 측쇄에 카르복실기가 있는 것이 바람직하다.

[0195] 한편, (a8-2) 에 있어서의 다른 에틸렌성 불포화 카르복실산이나 에틸렌성 불포화 카르복실산에스테르의 예로는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸말산 등의 불포화 카르복실산, 이들 불포화 카르복실산의 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, n-헥실, 옥틸에스테르 등의 알킬에스테르 등을 들 수 있다. 또, 에스테르 부분의 알킬기로서 비시클로 [2.2.1] 헵틸기, 보르닐기, 아다만틸기, 테트라시클로 [4.4.0.$1^{2.5}$.$1^{7.10}$] 도데실기, 트리시클로 [5.2.1.$0^{2.6}$] 데실기 등의 가교형 다환식 고리형 탄화수소기를 갖는 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르도 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 저렴하고 용이하게 입수할 수 있다는 점에서, 아크릴산 및 메타크릴산, 혹은, 이들의 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸에스테르 등의 저급 알킬에스테르가 바람직하다.

[0196] 수지 성분 (a8-2) 의 수지에 있어서는, α-(히드록시알킬)아크릴산 및 α-(히드록시알킬)아크릴산알킬에스테르 중에서 선택되는 적어도 1 종의 모노머 단위와, 다른 에틸렌성 불포화 카르복실산 및 에틸렌성 불포화 카르복실산에스테르 중에서 선택되는 적어도 1 종의 모노머 단위와의 비율은, 몰비로 20 : 80~95 : 5 의 범위, 특히 50 : 50~90 : 10의 범위인 것이 바람직하다. 양 단위의 비율이 상기 범위에 있으면, 분자내 또는 분자간에 에스테르를 형성하기 쉽고, 양호한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다.

[0197] 또한, 수지 성분 (a9) 는 하기 일반식 (36) 또는 (37) 로 표시되는 구성 단위를 적어도 갖는 수지 성분이다.



(36) (37)

[0198]

[0199] (식 중, R_{14} 및 R_{15} 는 탄소수 0~8 의 알킬 사슬을 나타내고, R_{16} 은 적어도 2 이상의 지환식 구조를 갖는 치환기를 나타내고, R_{17} 및 R_{18} 은 수소 원자, 또는 탄소수 1~8 의 알킬기를 나타낸다.)

[0200] 이러한 디카르복실산모노에스테르 모노머 단위를 갖는 수지 성분을 사용한 네거티브형 레지스트 조성물은, 해상성이 높고, 라인 엣지 러프니스가 저감되는 점에서 바람직하고, 팽윤 내성이 높기 때문에 액침 노광 프로세스에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0201] 이러한 디카르복실산모노에스테르 화합물로는, 푸말산, 이타콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 트라우마틴산 등을 들 수 있다.

[0202] 또한 상기 디카르복실산모노에스테르 단위를 갖는 수지로는, 디카르복실산모노에스테르 모노머의 중합체 또는 공중합체 (a9-1), 및, 전술한 α-(히드록시알킬)아크릴산, α-(히드록시알킬)아크릴산알킬에스테르, 다른 에틸렌성 불포화 카르복실산 및 에틸렌성 불포화 카르복실산에스테르 중에서 선택되는 적어도 1 종의 모노머와 디카르복실산모노에스테르 모노머와의 공중합체 (a9-2) 등을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0203] 네거티브형 레지스트에 사용되는 수지 성분은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
또, 수지 성분의 중량 평균 분자량은 1000~50000 이고, 바람직하게는 2000~30000 이다.

[0204] 수지 중에서, 불소계 수지, 아크릴계 수지 ((a1)~(a4)) 를 사용한 포지티브형 레지스트는, 비교적 액침 내성이 있는 수지를 함유한 레지스트이지만, 액침 노광에 있어서의 한계 해상 치수에 가까워질수록 패턴의 해상성이 열화(劣化)되기 쉬워진다. 이 해상성 열화를 재촉하는 요인은 한가지가 아니고, 여러가지 요인을 제거하기 위해서는 본 발명의 보호막을 형성함으로써 침지액과 레지스트막을 완전하게 분리시키는 것이 매우 유효하다.

[0205] 또, 실세스퀴옥산계 수지 ((a6) 및 (a7)) 를 사용한 포지티브형 레지스트, 혹은 특정 수지 (a8) 및/또는 (a9) 를 사용한 네거티브형 레지스트는, 상기 아크릴계 수지를 사용한 포지티브형 레지스트에 비해 액침 내성이 낮은 것으로 생각된다. 여기서, 본 발명의 보호막을 사용함으로써, 액침 노광에 대한 적성을 향상시키는 것이 가능해진다.

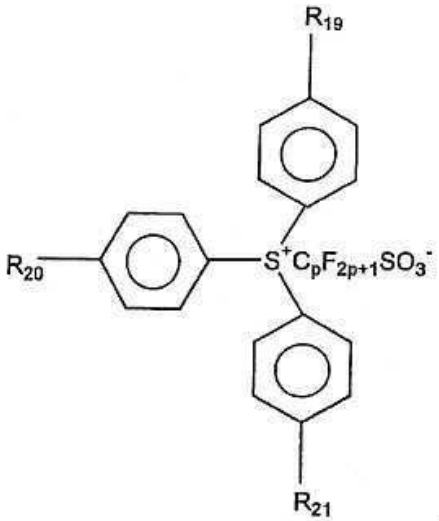
[0206] 또, 시클로올레핀계 수지를 사용했을 경우, 후술하는 비교예에도 있듯이 시클로올레핀계 수지의 액침 노광 내성이 매우 낮음이 알려져 있어, 패턴을 형성하는 것 자체가 곤란하다. 여기서, 본 발명의 보호막을 사용함으로써, 이러한 수지를 함유한 포지티브형 레지스트를 사용한 경우라도 액침 노광에 대한 적용을 가능하게 할 수 있다.

[0207] 또, 상기 포지티브형 혹은 네거티브형 레지스트용 수지 성분과 조합하여 사용되는 산발생제는, 화학 증폭형 레지스트에 있어서의 산발생제로서 종래부터 공지된 것에서 적절히 선택되어도 된다.

[0208] 산발생제의 구체예로는, 디페닐요오드늄트리플루오로메탄술포네이트, (4-메톡시페닐)페닐요오드늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(p-tert-부틸페닐)요오드늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, (4-메톡시페닐)디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, (4-메틸페닐)디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, (4-메틸페닐)디페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트, (p-tert-부틸페닐)디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오드늄노나플루오로부탄술포네이트, 비스(p-tert-부틸페닐)요오드늄노나플루오로부탄술포네이트, 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트, (4-트리플루오로메틸페닐)디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, (4-트리플루오로메틸페닐)디페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트, 트리(p-tert-부틸페닐)술포늄트리플루오로메탄술포네이트 등의 오늄염 등을 들 수 있다.

[0209] 오늄염 중에서도 트리페닐술포늄염은 분해하기 어렵고 유기 가스를 발생하기 어렵다는 점에서 바람직하다. 트리페닐술포늄염의 배합량은 산발생제의 합계에 대해, 바람직하게는 50~100몰%, 보다 바람직하게는 70~100몰%, 가장 바람직하게는 100몰% 이다.

[0210] 트리페닐술포늄염 중에서도 하기 일반식 (38) 로 표시되는, 퍼플루오로알킬술폰산 이온을 음이온으로 하는 트리페닐술포늄염은 고감도화할 수 있다는 점에서 특히 바람직하다.



(38)

[0211]

[0212] (식 중, R_{19}, R_{20}, R_{21} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~8, 바람직하게는 1~4 의 저급 알킬기, 또는 염소, 불소, 브롬 등의 할로겐 원자이며 ; p 는 1~12, 바람직하게는 1~8, 보다 바람직하게는 1~4 의 정수이다.)

[0213] 상기 산발생제는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용되어도 된다.

[0214] 그 배합량은, 상기 기술한 수지 성분 100 질량부에 대해, 0.5 질량부, 바람직하게는 1~10 질량부이다. 0.5 질량부 미만에서는 패턴 형성이 충분하게는 이루어지지 않는 한편, 30 질량부를 넘으면 균일한 용액을 얻기 어렵고, 보존 안정성이 저하되는 원인이 될 우려가 있다.

[0215] 또, 본 발명의 포지티브형 혹은 네거티브형 레지스트 조성물은, 수지 성분, 산발생제 및 후술하는 임의 성분을

바람직하게는 유기 용제에 용해시켜 제조된다.

[0216] 유기 용제로는 수지 성분 및 산발생제를 용해하여 균일한 용액으로 할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 화학 증폭형 레지스트의 용제로서 종래부터 공지된 것에서 임의의 것을 1 종 또는 2 종 이상 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 유기 용제로는, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸이소아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류나, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 디프로필렌글리콜, 또는 디프로필렌글리콜모노아세테이트의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 또는 모노페닐에테르 등의 다가 알코올류 및 그 유도체나, 디옥산과 같은 고리식 에테르류나, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸 등의 에스테르류 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상의 혼합 용제로서 사용되어도 된다.

[0217] 또, 이러한 포지티브형 혹은 네거티브형 레지스트에는, 레지스트 패턴 형상, 경시 안정성 등을 향상시키기 위해, 퀀처 (quencher) 로서 공지된 아민, 바람직하게는 제 2 급 저급 지방족 아민이나 제 3 급 저급 지방족 아민 등이나, 유기 카르복실산이나 인의 옥소산 등의 유기산이 추가로 함유되어도 된다.

[0218] 저급 지방족 아민이란, 탄소수 5 이하의 알킬 또는 알킬알코올의 아민을 가리키고, 제 2 급이나 제 3 급 아민의 예로는, 트리메틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리-n-프로필아민, 트리펜틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등을 들 수 있지만, 특히, 트리에탄올아민과 같은 알칸올아민이 바람직하다. 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용되어도 된다.

[0219] 이들 아민은, 수지 성분에 대해서 통상 0.01~2.0 질량% 의 범위에서 사용된다.

[0220] 유기 카르복실산으로는, 예를 들어, 말론산, 시트르산, 말산, 숙신산, 벤조산, 살리실산 등이 바람직하다.

[0221] 인의 옥소산 혹은 그 유도체로는, 인산, 인산디-n-부틸에스테르, 인산디페닐에스테르 등의 인산 또는 그들의 에스테르와 같은 유도체, 포스폰산, 포스폰산디메틸에스테르, 포스폰산·디-n-부틸에스테르, 페닐포스폰산, 포스폰산디페닐에스테르, 포스폰산디벤질에스테르 등의 포스폰산 및 그들의 에스테르와 같은 유도체, 포스핀산, 페닐포스핀산 등의 포스핀산 및 그들의 에스테르와 같은 유도체를 들 수 있고, 이들 중에서도 포스폰산이 특히 바람직하다.

[0222] 유기산은, 수지 성분 100 질량부 당 0.01~5.0 질량부의 비율로 사용된다. 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용되어도 된다.

[0223] 이들 유기산은, 아민과 등몰 이하의 범위에서 사용되는 것이 바람직하다. 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물에는, 원한다면, 혼화성이 있는 첨가제, 예를 들어 레지스트막의 성능을 개량하기 위한 부가적 수지, 도포성을 향상시키기 위한 계면 활성제, 용해 억제제, 가소제, 안정제, 착색제, 할레이션 방지제 등이 추가로 함유되어 있어도 된다.

[0224] 또, 본 발명의 네거티브형 레지스트 조성물에는, 가교 밀도를 더욱 향상시키고, 레지스트 패턴의 형상이나 해상성 및 내드라이 에칭성을 향상시키기 위한 목적에서, 필요에 따라 가교제가 배합되어 있어도 된다.

[0225] 이 가교제는 특별히 한정되지 않고, 화학 증폭형의 네거티브형 레지스트에 있어서 사용되고 있는 종래 공지된 가교제로부터 임의의 것을 적절하게 선택해도 된다. 이 가교제의 예로는, 2,3-디히드록시-5-히드록시메틸노르보르난, 2-히드록시-5,6-비스(히드록시메틸)노르보르난, 시클로헥산디메탄올, 3,4,8(또는 9)-트리히드록시트리시클로데칸, 2-메틸-2-아다만탄올, 1,4-디옥산-2,3-디올, 1,3,5-트리히드록시시클로헥산 등의 히드록실기 또는 히드록시알킬기 혹은 그 양쪽을 갖는 지방족 고리형 탄화수소 또는 그 산소 함유 유도체, 및 멜라민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 우레아, 에틸렌우레아, 글리콜우릴 등의 아미노기 함유 화합물에 포름알데히드 또는 포름알데히드와 저급 알코올을 반응시켜, 아미노기의 수소 원자를 히드록시메틸기 또는 저급 알콕시메틸기로 치환한 화합물, 구체적으로는 헥사메톡시메틸멜라민, 비스메톡시메틸우레아, 비스메톡시메틸비스메톡시에틸렌우레아, 테트라메톡시메틸글리콜우릴, 테트라부톡시메틸글리콜우릴 등을 들 수 있고, 테트라부톡시메틸글리콜우릴이 특히 바람직하다.

[0226] 이들 가교제는, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용되어도 된다.

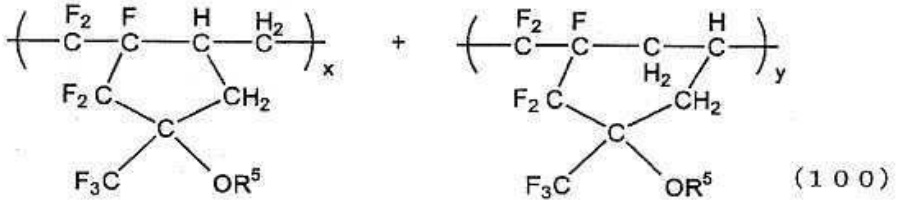
[0227] 다음에, 본 발명의 보호막을 사용한 액침 노광법에 의한 레지스트 패턴 형성 방법에 대해 설명한다.

[0228] 우선, 실리콘 웨이퍼 등의 기판 상에, 관용의 레지스트 조성물을 스피너 등에 의해 도포한 후, 프리베이크 (PAB 처리) 를 실시한다.

[0229] 또한, 기판과 레지스트 조성물의 도포층 사이에 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 형성함으로써, 2 층 적층체로 해도 된다.

[0230] 여기까지의 공정은 주지의 수법을 사용하여 실시할 수 있다. 조작 조건 등은, 사용하는 레지스트 조성물의 조성이나 특성에 따라서 적절하게 설정되는 것이 바람직하다.

[0231] 다음에, 상기와 같이 하여 경화된 레지스트막 (단층, 복수층) 의 표면에, 예를 들어 「하기 화학식 (100) 으로 표시되는 고리형 불소알코올 중합체를 2-메틸-1-프로필알코올에 용해시킨 조성물」등의 본 발명에 관련된 보호막 형성 재료 조성물을 균일하게 도포한 후, 경화시킴으로써 레지스트 보호막이 형성된다.

[0232] 

(100)

[0233] 보호막으로 덮인 레지스트막이 형성된 기판을, 굴절률 액체 (공기의 굴절률보다 크고 또한 레지스트막의 굴절률보다 작은 굴절률을 갖는 액체 : 본 발명에서 특화하는 케이스에서는 순수, 탈이온수, 혹은 불소계 용제) 중에 침지한다.

[0234] 침지 상태의 기판의 레지스트막에 대해서, 원하는 마스크 패턴을 개재하여 선택적으로 노광을 실시한다. 따라서, 노광광은 굴절률 액체와 보호막을 통과하여 레지스트막에 도달하게 된다.

[0235] 이 때, 레지스트막은 보호막에 의해 순수 등의 굴절률 액체로부터 완전히 차단되어 있기 때문에, 굴절률 액체의 침습을 받아 팽윤 등의 변질을 일으키는 일도, 반대로, 굴절률 액체 (순수, 탈이온수, 혹은 불소계 용제 등) 중에 성분을 용출시켜 굴절률 액체의 굴절률 등의 광학적 특성을 변질시키는 일도 없다.

[0236] 이 경우의 노광에 사용되는 노광광으로는, 파장이 특별히 한정되지 않고, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저, F_2 엑시머 레이저, EUV (극자외선), VUV (진공 자외선), 전자선, X 선, 연 X 선 등의 방사선을 사용할 수 있고, 주로 레지스트막의 특성에 따라서 선택된다.

[0237] 상기와 같이, 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서는, 노광시에 보호막을 개재하여 레지스트막 상에, 공기의 굴절률보다 크고 또한 사용되는 레지스트막의 굴절률보다 작은 굴절률을 갖는 액체 (굴절률 액체) 를 개재시킨다. 이러한 굴절률 액체로는, 예를 들어, 물 (순수, 탈이온수), 또는 불소계 불활성 액체 등을 들 수 있다. 불소계 불활성 액체의 구체예로는, $C_3HCl_2F_5$, $C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$, $C_5H_3F_7$ 등의 불소계 화합물을 주성분으로 하는 액체를 들 수 있다. 이들 중, 코스트, 안전성, 환경 문제 및 범용성의 관점에서는 물 (순수 혹은 탈이온수) 이 바람직하지만, 157㎚ 의 파장의 노광광을 사용한 경우에는, 노광광의 흡수가 적다는 관점에서 불소계 용제가 바람직하다.

[0238] 또, 사용하는 굴절률 액체의 굴절률은, 「공기의 굴절률보다 크고 또한 사용되는 레지스트 조성물의 굴절률보다 작은」 범위내이면 특별히 제한되지 않는다. 액침 상태에서의 노광 공정이 완료된 후, 기판을 굴절률 액체로부터 꺼내고, 기판으로부터 액체를 제거한다.

[0239] 다음으로, 노광된 레지스트막 상에 보호막을 부착한 채, 레지스트막에 대해서 PEB (노광 후 가열) 을 실시하고, 계속해서, 알칼리성 수용액으로 이루어지는 알칼리 현상액을 사용하여 현상 처리를 실시한다. 이 현상 처리에 사용되는 현상액은 알칼리성이므로, 우선, 보호막이 녹아서 흐르고, 계속해서 레지스트막의 가용 부분이 녹아서 흐르게 된다. 또한, 현상 처리에 이어서 포스트 베이크를 실시해도 된다. 바람직하게는, 추가로 순수를 사용하여 세정한다. 물 세정의 순서는, 예를 들어, 기판을 회전시키면서 기판 표면에 물을 적하 또는 분무하여, 현상액 및 현상액에 의해 용해된 기판 상의 보호막 성분 및 레지스트 조성물을 씻어 흘려버리는 것이다. 또, 건조를 실시함으로써, 레지스트막이 마스크 패턴에 따른 형상으로 패턴화된 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 이와 같이 본 발명에서는, 단회의 현상 공정에 있어서, 보호막의 제거 및 레지스트막의 현상

이 동시에 실현된다.

[0240] 이와 같이 하여 레지스트 패턴을 형성함으로써, 미세한 선폭의 레지스트 패턴, 특히 피치가 작은 라인 앤드 스페이스 패턴을 우수한 해상도로 제조할 수 있다. 여기서, 라인 앤드 스페이스 패턴에 있어서의 피치란, 패턴의 선폭 방향에 있어서의, 레지스트 패턴폭과 스페이스폭의 합계 거리를 말한다.

[0241] <실시예>

[0242] 이하, 본 발명의 실시예를 설명하지만, 이들 실시예는 본 발명을 바람직하게 설명하기 위한 예시에 지나지 않고, 본 발명을 조금도 한정하는 것은 아니다. 또한, 이하의 설명에 있어서는, 실시예와 함께 비교예도 기재되어 있다.

[0243] (실시예 1)

[0244] 본 실시예에서는, 본 발명에 관련되는 보호막 형성용 재료를 사용하여 기판 상에 보호막을 형성하고, 이 보호막의 내수성 및 알칼리 현상액에 대한 용해성을 평가하였다.

[0245] 베이스 폴리머로서 상기 기술한 일반식 (100) 으로 표시하는 고리형 불소 알코올의 구성 단위로 이루어지는 공중합체 (분자량 13800, R^5 는 모두 수소 원자이며, x : y = 50 : 50 (몰비) 이다) 를 사용하였다. 용매로서 2-메틸-1-프로판올 및 4-메틸-2-펜탄올의 2 종류를 사용하고, 각각에 대해, 베이스 폴리머 2 질량% 의 용액을 조제함으로써, 보호막 형성용 조성물로 하였다.

[0246] 스핀 코터를 사용하여, 2 종류의 보호막 형성용 조성물을, 반도체 기판 상에 1500rpm 의 코트 조건으로 도포하였다. 도포 후, 90℃ 에서 90 초간, 가열 처리하여 경화시킴으로써, 평가용의 보호막 2 종을 얻었다. 2-메틸-1-프로판올을 용제로서 사용한 보호막 (막 1) 의 막 두께는, 50.3㎚ 이고, 4-메틸-2-펜탄올을 용제로서 사용한 보호막의 막 두께는, 28.5㎚ 이었다.

[0247] 보호막의 평가는, (i) 표면 상태의 육안에 의한 확인, (ii) 액침 노광 프로세스에 있어서의 액 (순수) 중으로의 침지를 시뮬레이트한 순수에서 90 초간 린스 한 후의 막 감소의 측정, (iii) 알칼리 현상액 (2.38% 농도의 TMAH) 에 침지했을 경우의 용해 속도 (막 두께 환산 : ㎚/초), 의 3 항목에 대해 실시하였다.

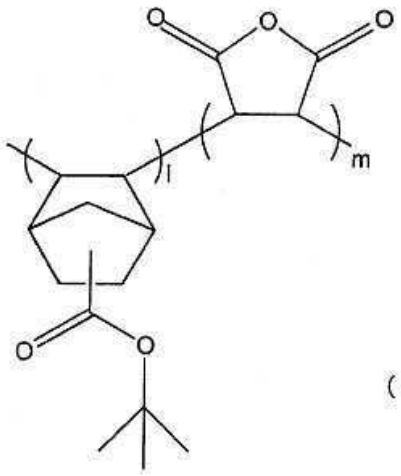
[0248] 그 결과, 육안에 의한 표면 상태는, 막 1 도 막 2 도 양호하고, 물 세정 후의 막 1 의 막 두께가 50.8㎚, 막 2 의 막 두께가 28.8㎚ 이며, 표면 상태가 양호하게 유지되고 있었다. 또한 현상액에 의한 용해 속도는, 막 1 에서는 3㎚/초이고, 막 2 에서는 2 ㎚/초였다.

[0249] 막 1 도 막 2 도, 90 초간 순수에서 린스된 후에도 표면 상태에 변화가 없고, 그 막 두께도 물에 의한 영향을 받지 않는다고 판단되었다.

[0250] (실시예 2)

[0251] 하기의 수지 성분, 산 발생제, 및 질소 함유 유기 화합물을 유기 용제에 균일하게 용해하여, 레지스트 조성물 1 을 조제하였다.

[0252] 수지 성분으로서는, 하기 일반식 (102) 로 표시된 구성 단위로 이루어지는 공중합체 100 질량부를 사용하였다. 수지 성분의 조제에 사용한 각 구성 단위 l, m 의 비는, l = 50몰%, m = 50몰% 로 하였다.



(102)

[0253]

[0254] 산 발생제로서는, 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트 5.0 질량부를 사용하였다.

[0255] 또, 유기 용매로서는, 락트산에틸의 5.5% 농도 수용액을 사용하였다.

[0256] 또한 질소 함유 유기 화합물로서는, 트리-n-옥틸아민 0.5 질량부를 사용하였다.

[0257] 상기와 같이 하여 제조한 레지스트 조성물 1 을 사용하여, 레지스트 패턴의 형성을 실시하였다.

[0258] 우선, 유기계 반사 방지막 조성물 「AR-19」(상품명, Shipley 사 제조) 를 스피너를 사용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 핫 플레이트 상에서 215℃, 60 초간 소성하여 건조시킴으로써, 막 두께 82㎚ 의 유기계 반사 방지막을 형성하였다. 이 반사 방지막 상에, 레지스트 조성물 1 을 스피너를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서 115℃, 90 초간 프리베이크하여 건조시킴으로써, 반사 방지막 상에 막 두께 150㎚ 의 레지스트막을 형성하였다.

[0259] 화학식 (100) 으로 표시한 고리형 불소 알코올을 구성 단위로 한 공중합체 (분자량 13800 이고, R^5 는 모두 수소 원자이며, x : y = 50 : 50 (몰비) 이다) 를 2-메틸-1-프로필알코올에 용해시켜, 수지 농도를 2.5wt% 로 한 보호막 재료를, 레지스트막 상에 회전 도포하고, 90℃ 에서 60 초간 가열함으로써, 막 두께 72.1㎚ 의 보호막을 형성하였다.

[0260] 다음으로, 노광 장치 NSR-S302 (니콘사 제조, NA (개구 수) = 0.60, σ = 0.75) 를 사용하여, ArF 엑시머 레이저 (파장 193㎚) 에 의해 마스크 패턴을 개재하여 패턴광을 조사 (노광) 하였다. 액침 노광 처리로서, 노광 후의 레지스트막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 회전시키면서, 레지스트막 상에, 순수를 23℃ 에서 2 분간 계속 적하하였다. 이 공정은, 실제의 제조 프로세스에서는, 완전 침지 상태에 있어서 노광하는 공정이다. 본 실시예에서는, 전술한 액침 노광법에 대한 분석으로부터, 광학계에 있어서의 노광이 완전하게 실시되는 것은 이론적으로도 보증되어 있으므로, 침지액의 레지스트막에 대한 영향만을 평가할 수 있도록, 우선 레지스트막을 노광하고, 노광 후에 굴절률 액체 (침지액) 인 순수를 레지스트막에 부가한다는 간략적인 구성을 채용하였다.

[0261] 순수의 적하 공정 후, 115℃, 90 초간의 조건으로 PEB 처리한 후, 보호막을 남긴 채로, 23℃ 에서 알칼리 현상액으로 60 초간 현상하였다. 알칼리 현상액으로서는, 2.38 질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 사용하였다. 이 현상 공정에 의해, 보호막이 완전하게 제거되고, 레지스트막의 현상을 양호하게 실시할 수 있었다.

[0262] 이와 같이 하여 얻은 300㎚ 의 라인 앤드 스페이스가 1 : 1 이 되는 레지스트 패턴은, 주사형 전자현미경 (SEM) 에 의해 관찰한 결과, 양호한 것이며, 흔들림 등은 전혀 관찰되지 않았다.

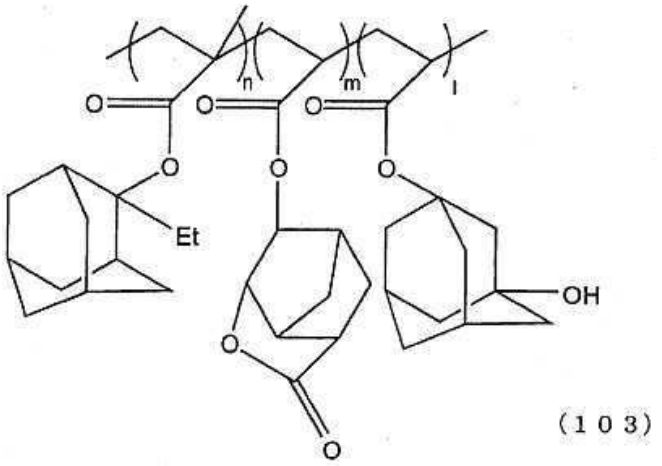
[0263] (비교예 1)

[0264] 실시예 2 로 표시한 포지티브형 포토 레지스트를 사용하고, 보호막을 형성하지 않은 것 이외에는 동일한 순서로, 300㎚ 의 라인 앤드 스페이스가 1 : 1 이 되는 레지스트 패턴의 형성을 시도하였다. 계속하여, 주사형 전자현미경 (SEM) 에 의해 관찰을 실시한 결과, 패턴의 흔들림, 팽윤 등이 격렬하여 패턴은 관찰할 수 없었다.

[0265] (실시예 3)

[0266] 하기의 수지 성분, 산 발생제, 및 질소 함유 유기 화합물을 유기 용제에 균일하게 용해하여, 레지스트 조성물 1 을 조제하였다.

[0267] 수지 성분으로서는, 하기 화학식 (103) 으로 나타낸 구성 단위로 이루어지는 공중합체 100 질량부를 사용하였다. 수지 성분의 조제에 사용한 각 구성 단위 l, m, n 의 비는, l = 40몰%, m = 40몰%, n = 20몰% 로 하였다.

[0268] 

(103)

[0269] 산 발생제로서는, 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트 53.50 질량부, 및 트리페닐술포늄-TF 0.75 질량부를 사용하였다.

[0270] 또, 유기 용매로서는, 락트산에틸의 6.0% 농도 수용액을 사용하였다.

[0271] 또한 질소 함유 유기 화합물로서는, 트리-2-(2-메톡시에톡시)에틸아민 1.20 질량부를 사용하였다.

[0272] 이와 같이 하여 제조한 레지스트 조성물 2 를 사용하여, 레지스트 패턴의 형성을 실시하였다.

[0273] 우선, 유기계 반사 방지막 조성물 「AR-19」(상품명, Shipley 사 제조) 를 스피너를 사용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 핫 플레이트 상에서 215℃, 60 초간 소성하여 건조시킴으로써, 막 두께 82㎚ 의 유기계 반사 방지막을 형성하였다. 이 반사 방지막 상에, 레지스트 조성물 2 를 스피너를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서 115℃, 90 초간 프리베이크하여 건조시킴으로써, 반사 방지막 상에 막 두께 150㎚ 의 레지스트막을 형성하였다.

[0274] 화학식 (100) 으로 표시한 고리형 불소 알코올을 구성 단위로 한 공중합체 (분자량 13800 이고, R^5 는 모두 수소 원자이며, x : y = 50 : 50 (몰%) 이다) 를 2-메틸-1-프로필알코올에 용해시켜, 수지 농도를 2.5wt% 로 한 보호막 재료를, 레지스트막 상에 회전 도포하고, 90℃, 60 초간 가열함으로써, 막 두께 72.1㎚ 의 보호막을 형성하였다.

[0275] 다음으로, 노광 장치 NSR-S302 (니콘사 제조, NA (개구 수) = 0.60, σ = 0.75) 를 사용하고, ArF 엑시머 레이저 (파장 193㎚) 에 의해, 마스크 패턴을 개재하여 패턴광을 조사 (노광) 하였다. 액침 노광 처리로서, 노광 후의 레지스트막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 회전시키면서, 레지스트막 상에 순수를 23℃ 에서 2 분간 계속 적하하였다. 이 공정은, 실제의 제조 프로세스에서는, 완전 침지 상태에서 노광하는 공정이다. 그러나, 전술한 액침 노광법에 대한 분석으로부터, 광학계에 있어서의 노광이 완전하게 실시되는 것은 이론적으로도 보증되므로, 침지액의 레지스트막에 대한 영향만을 평가할 수 있도록, 우선 레지스트막을 노광하고, 노광 후에 굴절률 액체 (침지액) 인 순수를 레지스트막에 부가한다는 간략적인 구성을 채용하였다.

[0276] 순수의 적하 공정 후, 115℃, 90 초간의 조건으로 PEB 처리한 후, 보호막을 남긴 채, 알칼리 현상액으로 23℃, 60 초간 현상하였다. 알칼리 현상액으로서는, 2.38 질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 사용하였다. 이 현상 공정에 의해, 보호막이 완전하게 제거되고, 레지스트막의 현상도 양호하게 실현할 수 있었다.

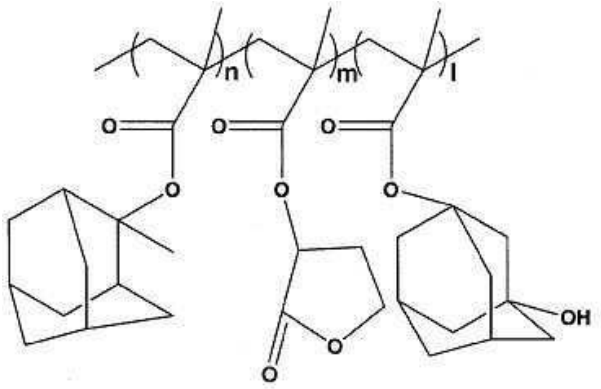
[0277] 이와 같이 하여 얻은 130㎚ 의 라인 앤드 스페이스가 1 : 1 이 되는 레지스트 패턴을 주사형 전자현미경 (SEM)

에 의해 관찰한 결과, 이 패턴 프로파일은 양호한 것이고, 흔들림 등은 전혀 관찰되지 않았다.

[0278] (실시예 4)

[0279] 하기의 수지 성분, 산 발생제, 및 질소 함유 유기 화합물을 유기 용제에 균일하게 용해하여, 레지스트 조성물을 조제하였다.

[0280] 수지 성분으로서는, 하기 화학식 (104) 으로 표시한 구성 단위로 이루어지는 공중합체 100 질량부를 사용하였다. 수지 성분의 조제에 사용한 각 구성 단위 l, m, n 의 비는, l = 20몰%, m = 40몰%, n = 40몰% 로 하였다.

[0281] 

(104)

[0282] 산 발생제로서는, 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트 2.0 질량부와 트리(tert부틸페닐)술포늄트리플루오로메탄술포네이트 0.8 질량부를 사용하였다.

[0283] 또, 유기 용매로서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 혼합 용제 (혼합비 6 : 4) 의 7.0% 농도 수용액을 사용하였다. 질소 함유 유기 화합물로서는, 트리에탄올아민 0.25 질량부를 사용하였다. 또한 첨가제로서 γ-부티로락톤 25 질량부를 배합하였다.

[0284] 상기와 같이 하여 제조한 레지스트 조성물을 사용하여, 레지스트 패턴의 형성을 실시하였다. 우선, 유기계 반사 방지막 조성물 「ARC29」(상품명, Brewer 사 제조) 를, 스피너를 사용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 핫 플레이트 상에서 205℃, 60 초간 소성하여 건조시킴으로써, 막 두께 77㎚ 의 유기계 반사 방지막을 형성하였다. 이 반사 방지막 상에, 레지스트 조성물을 스피너를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서 130℃, 90 초간 프리베이크하여 건조시킴으로써, 막 두께 225㎚ 의 레지스트막을 형성하였다.

[0285] 화학식 (100) 으로 표시되는 고리형 불소 알코올을 구성 단위로 한 공중합체 (분자량 13800, R^5 는 모두 수소 원자이며, x : y = 50 : 50 (몰비) 이다) 와, 이 공중합체에 대해서 10wt% 의 $C_{10}F_{21}COOH$ 를, 2-메틸-1-프로필알코올에 용해시킴으로써, 수지 농도를 2.6% 로 한 보호막 재료를 조정하였다. 이 보호막 재료를 레지스트막 상에 회전 도포하고, 90℃, 60 초간 가열함으로써, 막 두께 70.0㎚ 의 보호막을 형성하였다.

[0286] 다음으로, 노광 장치 Nikon-S302A (니콘사 제조) 를 사용하여, ArF 엑시머 레이저 (파장 193㎚) 에 의해, 마스크 패턴을 개재하여 패턴광을 조사 (노광) 하였다. 액침 노광 처리로서 노광 후의 레지스트막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 회전시키면서, 레지스트막 상에 순수를 23℃ 에서 2 분간 계속 적하하였다. 이 공정은, 실제의 제조 프로세스에서는, 완전 침지 상태에서 노광하는 공정이다. 그러나, 전술한 액침 노광법에 대한 분석으로부터, 광학계에 있어서의 노광이 완전하게 실시되는 것은 이론적으로도 보증되므로, 침지액의 레지스트막에 대한 영향만을 평가할 수 있도록, 우선 레지스트막을 노광하고, 노광 후에 굴절률 액체 (침지액) 인 순수를 레지스트막에 부가한다는 간략적인 구성을 채용하였다.

[0287] 순수의 적하 공정 후, 115℃, 90 초간의 조건으로 PEB 처리한 후, 보호막을 남긴 채, 23℃ 에서 알칼리 현상액으로 60 초간 현상하였다. 알칼리 현상액으로서는, 2.38 질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 사용하였다. 이 현상 공정에 의해, 보호막이 완전하게 제거되어 레지스트막의 현상이 양호하게 실현될 수 있었다.

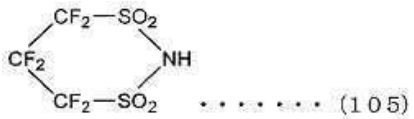
[0288] 이와 같이 하여 얻은, 130㎚ 의 라인 앤드 스페이스가 1 : 1 이 되는 레지스트 패턴을 주사형 전자현미경 (SEM) 에 의해 관찰한 결과, 이 패턴 프로파일은 양호한 직사각형 형상이었다.

[0289] 또, 노광하여 순수를 적하한 기판을, 아민 농도 2.0ppb 의 분위기 하에서 60분간 보존한 후, 상기와 동일한 현상 처리를 실시하여 레지스트 패턴 형상을 관찰한 결과, 상기 패턴 프로파일과의 사이에서 큰 차이는 볼 수 없었다.

[0290] 아민 농도 2.0ppb 분위기 하에 있어서의 노광 후 보존에 대한 치수 변동량은, 0.53㎚/min 였다.

[0291] (실시예 5)

[0292] 화학식 (100) 으로 표시되는 고리형 불소 알코올을 구성 단위로 한 공중합체 (분자량 13800, R^5 는 모두 수소 원자이며, x : y = 50 : 50 (몰비) 이다) 와, 이 공중합체에 대해서 10wt% 의 하기 화학식 (105) 으로 표시되는 화합물을 2-메틸-1-프로필알코올에 용해시킴으로써, 보호막 형성용 재료의 수지 농도를 2.6% 로 한 것 이외에는, 실시예 4 와 동일한 수법으로, 레지스트 패턴 형상을 관찰하였다.

[0293]  ····· (105)

[0294] 이 결과, 60 분간의 보존을 실시한 것도, 실시하지 않은 것도, 130㎚ 라인 앤드 스페이스가 1 : 1 이 되는 레지스트 패턴이 양호한 직사각형 형상이었다.

[0295] (실시예 6)

[0296] 화학식 (100) 으로 표시되는 고리형 불소 알코올을 구성 단위로 한 공중합체 (분자량 13800, R^5 는 모두 수소 원자이며, x : y = 50 : 50 (몰비) 이다) 와, 이 공중합체에 대해서 10wt% 의 $(C_4F_9SO_2)_2NH$ 를 2-메틸-1-프로필알코올에 용해시킴으로써, 보호막 형성용 재료의 수지 농도를 2.6% 로 한 것 이외에는, 실시예 4 와 완전히 동일한 수법으로, 레지스트 패턴 형상을 관찰하였다.

[0297] 이 결과, 60 분간의 보존을 실시한 것도, 실시하지 않은 것도, 130㎚ 라인 앤드 스페이스가 1 : 1 이 되는 레지스트 패턴이 양호한 직사각형 형상이었다.

[0298] (실시예 7)

[0299] 화학식 (100) 으로 표시되는 고리형 불소 알코올을 구성 단위로 한 공중합체 (분자량 13800, R^5 는 모두 수소 원자이며, x : y = 50 : 50 (몰비) 이다) 와, 이 공중합체에 대해서 10wt% 의 $C_{10}F_{21}COOH$ 와, 공중합체에 대해서 0.1wt% 의 화학식 (105) 으로 표시되는 화합물을 2-메틸-1-프로필알코올에 용해시킴으로써, 보호막 형성용 재료의 수지 농도를 2.6% 로 한 것 이외에는, 실시예 4 와 완전히 동일한 수법으로 노광하고, 순수를 적하한 직후에 현상 처리를 실시하여, 레지스트 패턴 형상을 관찰하였다. 이 결과, 130㎚ 라인 앤드 스페이스가 1 : 1 이 되는 레지스트 패턴은 양호한 직사각형 형상이며, 또한, 막 두께의 감소도 보이지 않았다.

[0300] 또, 노광하여 순수를 적하한 기판을, 아민 농도 2.0ppb 의 분위기 하에서 65분간 보존한 후, 상기와 동일한 현상 처리를 실시하여, 레지스트 패턴 형상을 관찰한 결과, 상기 패턴 프로파일과의 사이에 큰 차이는 볼 수 없었다.

[0301] (실시예 8)

[0302] 화학식 (100) 으로 표시되는 고리형 불소 알코올을 구성 단위로 한 공중합체 (분자량 13800, R^5 는 모두 수소 원자이며, x : y = 50 : 50 (몰비) 이다) 와, 이 공중합체에 대해서 10wt% 의 $C_{10}F_{21}COOH$ 와, 공중합체에 대해서 0.4wt% 의 화학식 (105) 으로 표시되는 화합물을 2-메틸-1-프로필알코올에 용해시킴으로써, 보호막 형성용 재료의 수지 농도를 2.6% 로 한 것 이외에는, 실시예 4 와 완전히 동일한 수법으로 노광하고, 순수를 적하한 직후에 현상 처리를 실시하여, 레지스트 패턴 형상을 관찰하였다. 이 결과, 130㎚ 라인 앤드 스페이스가 1 : 1 이 되는 레지스트 패턴은 양호한 직사각형 형상이며, 또한, 막 두께의 감소도 볼 수 없었다. 또, 노광하여 순수를 적하한 기판을, 아민 농도 2.0ppb 의 분위기 하에서 65분간 보존한 후, 상기와 동일한 현상 처리를 실시하여, 레지스트 패턴 형상을 관찰한 결과, 상기 패턴 프로파일과의 사이에 큰 차이는 볼 수 없었다.

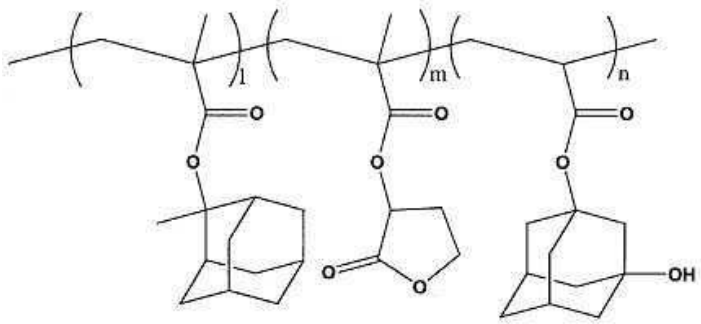
[0303] (실시예 9)

[0304] 화학식 (100) 으로 표시되는 고리형 불소 알코올을 구성 단위로 한 공중합체 (분자량 13800, R^5 는 모두 수소 원자이며, x : y = 50 : 50 (몰비) 이다) 와, 이 공중합체에 대해서 10wt% 의 $C_{10}F_{21}COOH$ 와, 공중합체에 대해서 0.8wt% 의 화학식 (105) 으로 표시하는 화합물을 2-메틸-1-프로필알코올에 용해시킴으로써, 보호막 형성용 재료의 수지 농도를 2.6% 로 한 것 이외에는, 실시예 4 와 완전히 동일한 수법으로 노광하고, 순수를 적하한 직후에 현상 처리를 실시하여, 레지스트 패턴 형상을 관찰하였다. 이 결과, 130nm 라인 앤드 스페이스가 1 : 1 이 되는 레지스트 패턴은 양호한 직사각형 형상이며, 또한, 막 두께의 감소도 볼 수 없었다. 또, 노광하여 순수를 적하한 기판을, 아민 농도 2.0ppb 의 분위기 하에서 65분간 보존한 후, 상기와 동일한 현상 처리를 실시하여, 레지스트 패턴 형상을 관찰한 결과, 상기 패턴 프로파일과의 사이에 큰 차이는 볼 수 없었다.

[0305] (실시예 10)

[0306] 하기의 수지 성분, 산 발생제 및 질소 함유 유기 화합물을 유기 용제에 균일하게 용해하여, 레지스트 조성물을 조제하였다.

[0307] 수지 성분으로서는, 하기 화학식 (106) 로 표시하는 구성 단위로 이루어지는 공중합체 100 질량부를 사용하였다. 수지 성분의 조제에 이용한 각 구성 단위 l, m, n 의 비는, l = 50몰%, m = 30몰%, n = 20몰% 로 하였다.



(106)

[0308]

[0309] 산 발생제로서는, 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트 3.5질량부와 디페닐모노메틸페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트 1.0질량부를 사용하였다. 또, 유기 용매로서는, 락트산에틸 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 혼합 용제 (혼합비 4 : 6) 의 7.0% 농도 수용액을 사용하였다. 또한 질소 함유 유기 화합물로서는, 트리에탄올아민 0.3 질량부를 사용하였다.

[0310] 상기와 같이 하여 제조한 레지스트 조성물을 사용하여, 레지스트 패턴의 형성을 실시하였다. 우선, 유기계 반사 방지막 조성물 「ARC29」 (상품명, Brewer 사 제조) 를, 스피너를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 핫 플레이트 상에서 205℃, 60 초간 소성하여 건조시킴으로써, 막 두께 77nm 의 유기계 반사 방지막을 형성하였다. 이 반사 방지막 상에, 레지스트 조성물을 스피너를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서 130℃, 90 초간 프리베이크하여 건조시킴으로써, 막 두께 225nm 의 레지스트막을 형성하였다. 이것을 평가용 기판 1 로 하였다.

[0311] 화학식 (100) 로 표시되는 고리형 불소 알코올을 구성 단위로 한 공중합체 (분자량 13800, R^5 는 모두 수소 원자이며, x : y = 50 : 50 (몰비) 이다) 와, 이 공중합체에 대해서 10wt% 의 $C_{10}F_{21}COOH$ 를 2-메틸-1-프로필알코올에 용해시켜, 수지 농도를 2.6% 로 한 보호막 재료를, 평가용 기판 1 상의 레지스트막 상에 회전 도포하고, 90℃ 에서 60 초간 가열함으로써, 막 두께 70.0nm 의 보호막을 형성하였다. 이것을 평가용 기판 2 로 하였다.

[0312] 다음으로, 평가용 기판 1, 2 를, 노광 장치 Nikon-S302A (니콘사 제조) 를 사용하고, ArF 엑시머 레이저 (파장 193nm) 에 의해, 마스크 패턴을 개재하여 패턴광을 조사 (노광) 한 후, 각각의 기판을 35㎖ 의 순수로 실온에서 5 분간 추출하였다.

[0313] 추출액을 농축한 후 (50배 농축), 캐필러리 전기 영동 - 질량 분석법에 의해, 추출 아민 농도 및 추출한 산 발생제에 기인한다고 생각되는 양이온 및 음이온 농도를 정량하였다. 이 결과를 하기 표 1 에 나타내었다.

표 1

[0314]

	평가용 기판 1	평가용 기판 2
추출 아민 농도	0.07	<0.02
추출 양이온 농도	18.0	<1.2
추출 음이온 농도	10.0	<1.2

[0315] (단위 : ng/㎠)

[0316] (평가용 기판 2 에 있어서의 각 수치는, 본 분석법에 의한 정량 한계치 이하의 수치였다)

[0317] 이 결과로부터, 액침 노광 프로세스에 있어서 본 발명의 보호막 성분을 형성함으로써, 레지스트 성분의 침지 매체로의 용출량을 억제할 수 있다는 것이 분명해졌다.

산업이용 가능성

[0318] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 관용의 어떠한 레지스트 조성물을 사용하여 레지스트막을 구성하더라도, 액침 노광 공정에 있어서 어떠한 침지액, 특히 물이나 불소계 매체를 사용하더라도, 레지스트 패턴의 표면이 T-탑 형상 등으로 거칠어지지 않고, 고감도이며, 레지스트 패턴 프로파일 형상이 우수하고, 또한, 초점 심도 폭, 노광 여유도 및 보존 경시(經時) 안정성이 양호한 고정밀도 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 보호막을 사용하면, 액침 노광 프로세스를 사용한 레지스트 패턴의 형성을 효과적으로 실시할 수 있다.