



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월13일
(11) 등록번호 10-2065663
(24) 등록일자 2020년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0105692
(22) 출원일자 2013년09월03일
심사청구일자 2017년08월11일
(65) 공개번호 10-2015-0014343
(43) 공개일자 2015년02월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-156354 2013년07월29일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008065304 A*
JP2005352384 A*
JP2013140319 A
KR1020130063482 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성전자 주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고
(72) 발명자
김현우
경기 성남시 분당구 내정로 152, 132동 502호 (수내동, 파크타운롯데아파트)
하타케야마 준
일본, 니가타, 조츠-시, 쿠비키-쿠, 니시푸쿠시마, 28-1
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

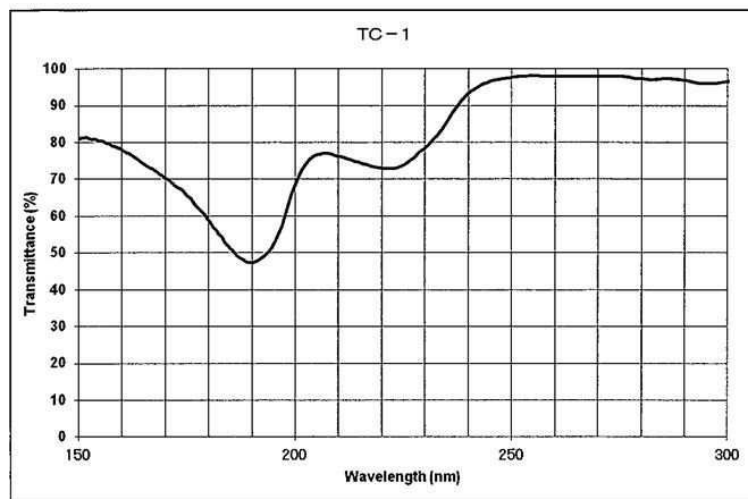
심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 레지스트 보호막 재료 및 패턴 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 레지스트 보호막 재료 및 패턴 형성 방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 갖는 스티렌에서 유래하는 반복 단위와 아세나프틸렌류에서 유래하는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물을 베이스 수지로 하는 레지스트 보호막 재료 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다. 본 발명의 레지스트 보호막 재료를 적용함으로써, 대기 중의 아민 컨태미네이션에 의한 레지스트 패턴의 안티클라이맥스를 막을 수 있고, 레지스트막에의 증감 효과에 따라 레지스트막의 감도를 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



명세서

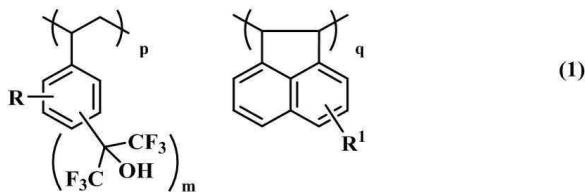
청구범위

청구항 1

웨이퍼에 형성한 포토레지스트층 상에 레지스트 보호막 재료에 의한 보호막을 형성하고, 노광을 행한 후 현상을 행하는 리소그래피에 의한 패턴 형성 방법에 있어서 이용하는 레지스트 보호막 재료로서, 하기 일반식(1)에서 나타나는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 갖는 스티렌에서 유래하는 반복 단위와 아세나프틸렌류에서 유래하는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물을 베이스 수지로 하고,

모든 용매 중에서 디이소프로필 에테르, 디이소부틸 에테르, 디이소펜틸 에테르, 디-n-펜틸에테르, 메틸시클로펜틸 에테르, 메틸시클로헥실 에테르, 디-n-부틸에테르, 디-sec-부틸에테르, 디-sec-펜틸에테르, 디-tert-아밀 에테르, 디-n-헥실에테르에서 선택되는 에테르계 용매를 50중량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 재료.

[화학식 7]



(일반식(1) 중에서, R은 수소 원자 또는 히드록시기, R¹은 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기, 알콕시기, 아실록시기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기 또는 -OC(=O)R²(R²는 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기 또는 불소화 알킬기)이고, m은 1 또는 2이다. p, q는 0<p<1.0, 0<q<1.0의 양수로, 0<p+q≤1.0이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 보호막 재료가 알칼리 현상액에 가용인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 재료.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 2 항에 있어서,

에테르계 용매에 덧붙여 1-부틸알코올, 2-부틸알코올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 1-펜타놀, 2-펜타놀, 3-펜타놀, tert-아밀알코올, 네오펜틸알코올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜타놀, 1-헥사놀, 2-헥사놀, 3-헥사놀, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜타놀, 2-메틸-2-펜타놀, 2-메틸-3-펜타놀, 3-메틸-1-펜타놀, 3-메틸-2-펜타놀, 3-메틸-3-펜타놀, 4-메틸-1-펜타놀, 4-메틸-2-펜타놀, 4-메틸-3-펜타놀, 시클로펜타놀, 시클로헥사놀에서 선택되는 알코올계 용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 재료.

청구항 5

삭제

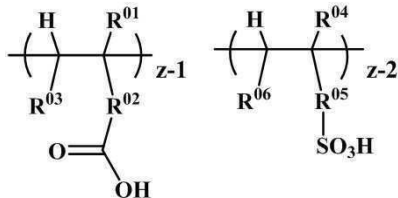
청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 베이스 수지는 하기 일반식으로 나타내어진 카르복실시, 술폰기, 또는 카르복실기 및 술폰기를 갖는 반복 단위 r이 더 공중합하여 이루어지고,

상기 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 갖는 스티렌에 유래하는 반복 단위 p, 아세나프틸렌류에 유래하는 반복 단위 q, 및 카르복실시, 술폰기, 또는 카르복실기 및 술폰기를 갖는 반복 단위 r의 공중합비는 $0.1 \leq p < 1.0$, $0 < q \leq 0.9$, $0.5 \leq p+q \leq 1.0$, $0 < r \leq 0.5$ 이고, $p+q+r=1.0$ 인 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 재료.

[화학식 8]



(식 중에서, R^{01} 는 수소 원자, 메틸기, $-COOH$ 또는 $-CH_2COOH$ 이다. R^{02} 는 단결합, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기, 페닐렌기 또는 나프틸렌기이고, 알킬렌기는 에테르기 또는 에스테르기를 갖고 있어도 된다. R^{03} 는 수소 원자, 또는 R^{02} 와 결합하여 R^{02} 와 R^{03} 를 맞추어 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 4~12의 지환을 형성해도 된다. R^{04} 는 수소 원자 또는 메틸기, R^{05} 는 단결합 또는 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기 또는 페닐렌기이고, 알킬렌기는 에스테르기를 갖고 있어도 된다. R^{06} 는 수소 원자, 또는 R^{05} 와 결합하여 R^{05} 와 R^{06} 를 맞추어 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 4~12의 지환을 형성해도 된다. $z-1 \geq 0$, $z-2 \geq 0$ 으로, $(z-1)+(z-2)=z$ 이다.)

청구항 7

웨이퍼에 형성한 포토레지스트층 상에 레지스트 보호막 재료에 의한 보호막을 형성하고, 노광을 행한 후 현상을 행하는 리소그래피에 의한 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 레지스트 보호막 재료로서 제1항에 기재된 레지스트 보호막 재료를 이용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 노광이 진공 중에서 수행되는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

노광에서의 파장이 3~15nm의 범위 또는 노광에 전자선을 이용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

노광 후에 행하는 현상 공정에 있어서, 알칼리 현상액에 의해 포토레지스트층의 현상과 레지스트 보호막 재료의 보호막의 박리를 동시에 행하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체 소자 등의 제조 공정에서의 미세 가공에 이용되는 레지스트 보호막 재료 및 이를 사용한 패

턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] LSI의 고집적화와 고속도화에 따라 패턴 물의 미세화가 급속히 진행되고 있다. 미세화가 급속히 진보한 배경으로는 투영 렌즈의 고NA화, 레지스트 재료의 성능 향상, 단파장화를 들 수 있다.
- [0003] KrF 엑시머 레이저(248nm)용 레지스트 재료는, 일반적으로 0.3 μ m 프로세스에 사용되기 시작하여 0.13 μ m 물의 양산까지 적용되었다. KrF로부터 ArF 엑시머 레이저(193nm)에의 파장의 단파장화는 디자인 물의 미세화를 0.13 μ m 이하로 하는 것은 가능하지만, 종래 이용되어 온 노블락 수지나 폴리비닐페놀계 수지가 193nm 부근에 매우 강한 흡수를 가지기 때문에, 레지스트 재료용 베이스 수지로서 이용할 수 없다. 투명성과 필요한 건식 에칭 내성의 확보를 위해, 아크릴계 수지나 시클로올레핀계 지환족계 수지가 검토되고, ArF 리소그래피를 이용한 디바이스의 양산이 행해졌다.
- [0004] 다음의 45nm 노드 디바이스에는 노광 파장의 단파장화가 추진되고, 파장 157nm의 F2 리소그래피가 후보에 올랐다. 그러나, 투영 렌즈에 고가의 CaF₂ 단결정을 대량으로 이용하는 것에 의한 스캐너의 비용 상승, 소프트 페리클의 내구성이 매우 낮기 때문에 하드 페리클 도입에 따른 광학계의 변경, 레지스트막의 에칭 내성 저하 등 여러 가지 문제에 의해, F₂ 리소그래피의 보류와 ArF 액침 리소그래피의 조기 도입이 제창되고, 이를 이용한 45nm 노드 디바이스가 양산되어 있다. 32nm 노드 디바이스의 양산에는 사이드 월 스페이서 기술을 이용한 더블 패턴이 이용되고 있지만, 프로세스의 복잡함과 길이가 문제가 되어 있다.
- [0005] 32nm 이후의 디바이스에서는, 프로세스 비용이 높은 더블 패턴이 아니라 노광 파장을 1자릿수 이상 단파장화하여 해상성을 향상시킨 파장 13.5nm의 진공 자외광(EUV) 리소그래피의 도래가 기대되며 개발이 진행되고 있다.
- [0006] EUV 리소그래피에서는, 레이저의 파워가 낮은 것과 반사 미러의 광의 감쇠 때문에 광량 저하에 따라 웨이퍼면에 도달하는 광의 강도가 낮다. 낮은 광량으로 스루풋을 벌기 위해 고감도 레지스트막의 개발이 급무이다. 그러나, 레지스트막의 감도를 올리면 해상도와 엣지 거칠기(LER, LWR)가 열화되는 문제가 있고, 감도와 트레이드 오프의 관계가 지적되어 있다.
- [0007] EUV 레지스트 재료는 감도가 높기 때문에, 환경의 영향을 받기 쉬운 문제가 있다. 통상 화학 증폭형 레지스트 재료에는 공기 중의 아민 컨테미네이션의 영향을 받기 어렵게 하기 위해 아민 ??차가 첨가되어 있는데, ArF 레지스트 재료 등에 비해 EUV 레지스트 재료의 아민 ??차의 첨가량은 수분의 1이다. 이 때문에, EUV 레지스트 재료는 레지스트막 표면으로부터의 아민의 영향을 받아 T-탑(top) 형상이 되기 쉽다.
- [0008] 환경의 영향을 차단하기 위해서는 레지스트막의 상층에 보호막을 형성하는 것이 유효하다. 아민 ??차가 첨가되지 않은 t-BOC(tert-부톡시카르보닐)로 보호된 폴리히드록시스티렌 베이스의 KrF 엑시머 레이저용의 초기형 화학 증폭형 레지스트 재료에는 보호막의 적용이 유효하였다. ArF 액침 리소그래피의 초기 단계에서도 물에의 산 발생제의 유출을 막아 이에 따른 T-top 형상 방지를 위해 보호막이 적용되었다.
- [0009] 여기서, EUV 리소그래피 프로세스에서도 레지스트막의 상층에 보호막을 형성하는 것이 제안되어 있다(비특허문헌 1: Proc. SPIE Vol. 7969, p796916-1 (2011)). 보호막을 형성함으로써 환경 내성을 향상시킬 수 있고, 레지스트막으로부터의 아웃 가스를 저감시킬 수 있다.
- [0010] DPP, LPP의 EUV 레이저로부터는 패턴을 형성하는 파장 13.5nm의 광 이외에 약하면서 파장 140~300nm의 브로드한 광(아웃 오브 밴드: OOB)이 발진된다. 브로드한 광은 강도가 약하지만 파장대가 폭넓기 때문에 에너지량으로서 무시할 수 없다. OOB를 컷하기 위한 Zr 필터가 EUV 마이크로 스테퍼에 장착되어 있는데, 광량이 저하된다. 스루풋을 향상시키기 위해 광량 저하가 허용되지 않는 EUV 스캐너에서는 필터가 장착되지 않을 가능성이 있다.
- [0011] 비특허문헌 1에서는, OOB 광을 차단하는 보호막을 레지스트 상층에 마련하는 것의 우위성이 나타나 있다.
- [0012] 레지스트 보호막으로서, ArF 액침 리소그래피 용도에서 많은 재료가 제안되었다. 이 중에서 파장 193nm에서의 흡수가 매우 높아 실용에 견디지 못한다고 추측되지만, 특허문헌 1(일본특허공개 2005-352384호 공보)에는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기 함유 스티렌의 반복 단위를 갖는 보호막 재료가 나타나 있다.
- [0013] 액침 리소그래피용 보호막에 있어서, 보호막용 용제가 레지스트막 표면을 용해시키고, 보호막과 레지스트막이 믹싱을 일으켜 현상 후의 레지스트 패턴이 막 줄어듦을 일으키는 것이 지적되어 있다(특허문헌 2: 일본특허 제 4771083호 공보). 특히, 알코올계 용매를 이용한 경우에 막 줄어듦이 현저하다. 막 줄어듦을 방지하기 위해 에

테르계 용매가 효과적인 것이 나타나 있다. 에테르계 용매에 용해하는 폴리머로서는, 특허문헌 2에 기재되는 바와 같이 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기(HFA) 함유 폴리머를 들 수 있다. 그러나, 불소 원자는 EUV의 광에 대해 강한 흡수가 있기 때문에, HFA 함유 폴리머를 레지스트 상층 보호막으로서 이용한 경우, 패터 후의 레지스트막의 감도가 저하되어 버리는 문제가 있다.

[0014] 진술한 비특허문헌 1에는, 웨이퍼를 전면 노광한 경우, 인접 슛으로부터 누출된 OOB 광이 다수회 노광되기 때문에, 포지티브형 레지스트막의 경우 슛 주변부의 라인의 선폭이 좁아지는 현상이 보고되어 있다. 파장 200~300nm에서의 흡수를 갖는 보호막을 레지스트막 상에 적용함으로써 슛 내의 치수 편차를 줄일 수 있는 것이 보고되어 있다. 특허문헌 3(미국특허출원공개 제2012/0021355호 명세서)에는, 히드록시스티렌이나 크레졸 노볼락 수지를 4-메틸-2-펜타놀, 2-메틸-2-펜타놀, 이소프로필 알코올, 3,3,5-트리메틸-1-헥사놀 등의 알코올계 용매에 용해시킨 보호막이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본특허공개 2005-352384호 공보
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본특허 제4771083호 공보
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 미국특허출원공개 제2012/0021355호

비특허문헌

[0016] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Proc. SPIE Vol. 7969, p796916-1 (2011)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 레지스트막의 환경으로부터의 영향을 저감시켜 OOB 광을 효율적으로 차단시킬 뿐만 아니라 레지스트 패터의 막 줄어들이나 패터 간의 브릿지를 저감시켜 레지스트막을 고감도화시키는 효과나 레지스트막으로부터의 아웃 가스의 발생을 억제하는 효과도 겸비하는 레지스트 보호막 재료 및 이를 이용한 패터 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 면밀히 검토를 행한 결과, 레지스트막의 환경으로부터의 영향을 저감시켜 OOB 광을 흡수하고, 레지스트 패터의 막 줄어들이나 패터 간의 브릿지를 저감시키기 위해 후술하는 보호막을 형성하는 것이 유효한 것을 지견하였다. 이 보호막은 알칼리 현상액에 가용이기 때문에 레지스트막의 현상과 동시에 박리가 가능하고, 용매 박리형 보호막에 비해 프로세스가 심플하기 때문에, 프로세스 비용의 상승을 최소화하는 것이 가능하다.

[0019] 또, 파장 13.5nm에서 수소 원자, 탄소 원자, 규소 원자, 유황 원자의 흡수가 작고, 산소 원자, 불소 원자의 흡수는 큰 것이 보고되어 있다. 불소 폴리머는 파장 13.5nm에 큰 흡수를 가진다. 레지스트 보호막에 흡수가 있으면, 레지스트막의 감도가 저감도화로 시프트한다. 레이저 파워가 낮은 EUV 리소그래피에 있어서 레지스트막의 저감도화는 문제이다. 따라서, 레지스트 보호막으로서의 고투명일 필요가 있다. 또한, 알칼리 현상액에 용해되지 않는 불소 폴리머는 현상 전에 별도 레지스트 보호막 전용의 박리 컵이 필요하게 되어 프로세스가 번잡화된다. 레지스트막의 현상과 동시에 박리 가능한 보호막이 바람직하고, 보호막 재료의 설계로서 알칼리 용해성기를 갖는 재료가 필요한데, 후술하는 보호막은 이러한 요구에 따를 수 있는 것이다.

[0020] 또, 알칼리 용해성기로서는 카르복실기, 페놀기, 술폰기, 헥사플루오로알코올기 등을 들 수 있는데, 투명성의 관점에서는 헥사플루오로알코올기는 불소 원자가 6개나 존재하기 때문에 강한 흡수가 있다.

[0021] 그러나, 헥사플루오로알코올기를 함유하는 폴리머는 레지스트막에의 손상이 매우 적은 에테르계 용매에 용해되

는 장점이 있다.

[0022] 폴리히드록시스티렌 베이스의 레지스트 재료는 EUV 조사시의 산발생 효율이 높은 것이 보고되어 있다. EUV 조사에 따라 페놀기에서 산발생제로의 에너지 이동에 의한 증감 효과에 따라 감도가 향상된다. 이 때문에, 레지스트막의 감도를 올리기 위해 폴리히드록시스티렌 베이스의 레지스트 재료가 검토되고 있다.

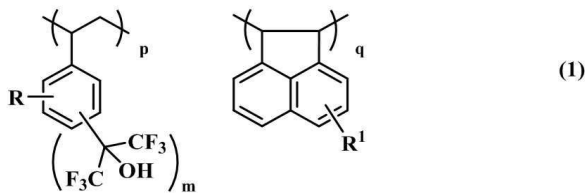
[0023] 폴리머 주쇄에 산발생제(PAG)를 결합한 레지스트 재료가 제안되어 있다. 특히, 주쇄에 술폰산이 결합된 술포늄염, 요오드늄염의 산발생제를 이용하면, 산의 확산 거리를 짧게 함으로써 산 확산에 의한 상의 흐림을 줄일 수 있어 미세 패턴 형성에 유리하다(일본특허 제4425776호 공보). PAG가 바운드된 레지스트막의 결점은 감도가 낮은 것이다. 이 때문에, 페놀기를 갖는 히드록시스티렌 등을 공중합함으로써 감도 향상을 도모하고 있다. 그러나, 알칼리 용해 속도가 향상되는 페놀기를 갖는 모노머의 공중합은 레지스트 패턴의 막 줄어듦을 일으켜 바람직하지 않다. 고감도로 현상 후의 패턴의 막 줄어듦이 적은 레지스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

[0024] 따라서, 본 발명은 하기의 레지스트 보호막 재료 및 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0025] [1]

[0026] 웨이퍼에 형성한 포토레지스트층 상에 레지스트 보호막 재료에 의한 보호막을 형성하고, 노광을 행한 후 현상을 행하는 리소그래피에 의한 패턴 형성 방법에 있어서 이용하는 레지스트 보호막 재료로서, 하기 일반식(1)에서 나타나는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 갖는 스티렌에 유래하는 반복 단위와 아세나프틸렌류에 유래하는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물을 베이스 수지로 하는 것을 특징으로 하는 레지스트 보호막 재료.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] (일반식(1) 중에서, R은 수소 원자 또는 히드록시기, R¹은 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기, 알콕시기, 아실록시기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기 또는 -OC(=O)R²(R²는 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기 또는 불소화 알킬기)이고, m은 1 또는 2이다. p, q는 0<p<1.0, 0<q<1.0의 양수로, 0<p+q≤1.0이다.)

[0030] [2]

[0031] 상기 보호막 재료가 알칼리 현상액에 가용인 것을 특징으로 하는 [1]에 기재된 레지스트 보호막 재료.

[0032] [3]

[0033] 디이소프로필 에테르, 디이소부틸 에테르, 디이소펜틸 에테르, 디-n-펜틸에테르, 메틸시클로펜틸 에테르, 메틸시클로헥실 에테르, 디-n-부틸에테르, 디-sec-부틸에테르, 디-sec-펜틸에테르, 디-tert-아밀에테르, 디-n-헥실 에테르에서 선택되는 에테르계 용매를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2]에 기재된 레지스트 보호막 재료.

[0034] [4]

[0035] 에테르계 용매에 덧붙여 1-부틸알코올, 2-부틸알코올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 1-펜타놀, 2-펜타놀, 3-펜타놀, tert-아밀알코올, 네오펜틸알코올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜타놀, 1-헥사놀, 2-헥사놀, 3-헥사놀, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜타놀, 2-메틸-2-펜타놀, 2-메틸-3-펜타놀, 3-메틸-1-펜타놀, 3-메틸-2-펜타놀, 3-메틸-3-펜타놀, 4-메틸-1-펜타놀, 4-메틸-2-펜타놀, 4-메틸-3-펜타놀, 시클로펜타놀, 시클로헥사놀에서 선택되는 알코올계 용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 [3]에 기재된 레지스트 보호막 재료.

[0036] [5]

[0037] 모든 용매 중에서 디이소프로필 에테르, 디이소부틸 에테르, 디이소펜틸 에테르, 디-n-펜틸에테르, 메틸시클로

펜틸 에테르, 메틸시클로헥실 에테르, 디-n-부틸에테르, 디-sec-부틸에테르, 디-sec-펜틸에테르, 디-tert-아밀 에테르, 디-n-헥실에테르에서 선택되는 에테르계 용매를 50중량% 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 [3] 또는 [4] 에 기재된 레지스트 보호막 재료.

[0038] [6]

[0039] 웨이퍼에 형성한 포토레지스트층 상에 레지스트 보호막 재료에 의한 보호막을 형성하고, 노광을 행한 후 현상을 행하는 리소그래피에 의한 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 레지스트 보호막 재료로서 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보호막 재료를 이용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

[0040] [7]

[0041] 웨이퍼에 형성한 포토레지스트층 상에 레지스트 보호막 재료에 의한 보호막을 형성하고, 진공 중에서 노광을 행하는 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 레지스트 보호막 재료로서 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보호막 재료를 이용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

[0042] [8]

[0043] 노광에서의 파장이 3~15nm의 범위 또는 노광에 전자선을 이용하는 것을 특징으로 하는 [7] 에 기재된 패턴 형성 방법.

[0044] [9]

[0045] 노광 후에 행하는 현상 공정에 있어서, 알칼리 현상액에 의해 포토레지스트층의 현상과 레지스트 보호막 재료의 보호막의 박리를 동시에 행하는 것을 특징으로 하는 [6] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

발명의 효과

[0046] 본 발명의 레지스트 보호막 재료를 적용함으로써, 대기 중의 아민 컨태미네이션에 의한 레지스트 패턴의 안티클 라이맥스를 막을 수 있고, 레지스트막에의 증감 효과에 따라 레지스트막의 감도를 향상시킬 수 있다. 동시에 진공 중의 노광에서의 레지스트막으로부터의 아웃 가스의 발생을 억제할 수도 있다. 본 발명의 레지스트 보호막 재료는, 알칼리 현상액에 가용이기 때문에 레지스트막의 현상과 동시에 박리가 가능하다. 또, 레지스트막을 용해하는 일이 없고 믹싱층을 형성하는 일도 없으므로, 현상 후의 레지스트 형상에 변화를 주는 일이 없다. 더욱이, EUV 레이저로부터 발생하는 파장 140~300nm의 아웃 오브 밴드(OOB)의 광을 흡수하고, 이에 레지스트막이 감광하는 것을 막는 효과도 겸비한다. 또한, 레지스트층을 용해시키는 일이 없는 에테르계 용매나 알코올계 용매에 용해시킴으로써 레지스트층에 거의 손상을 주지 않고 보호막층과 레지스트층의 사이에 믹싱층을 형성하는 일이 없고, 현상 후의 레지스트 패턴의 막 줄어듦을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 관한 보호막 용액 TC-1의 분광 특성을 도시한 차트이다.
 도 2는 비교 보호막 용액인 비교 TC-1의 분광 특성을 도시한 차트이다.
 도 3은 비교 보호막 용액인 비교 TC-2의 분광 특성을 도시한 차트이다.
 도 4는 비교 보호막 용액인 비교 TC-4의 분광 특성을 도시한 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 이하, 첨부도면을 참조하여 본 발명 개념의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명 개념의 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명 개념의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들로 인해 한정되어지는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명 개념의 실시예들은 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명 개념을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것으로 해석되는 것이 바람직하다. 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명 개념은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되어지지 않는다.

[0049] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는 데 사용될 수 있지만, 상기 구성 요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된

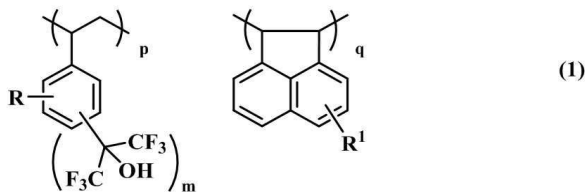
다. 예를 들어, 본 발명 개념의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제 1 구성 요소는 제 2 구성 요소로 명명될 수 있고, 반대로 제 2 구성 요소는 제 1 구성 요소로 명명될 수 있다.

[0050] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로서, 본 발명 개념을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함한다" 또는 "갖는다" 등의 표현은 명세서에 기재된 특징, 개수, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 개수, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0051] 달리 정의되지 않는 한, 여기에 사용되는 모든 용어들은 기술 용어와 과학 용어를 포함하여 본 발명 개념이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 공통적으로 이해하고 있는 바와 동일한 의미를 지닌다. 또한, 통상적으로 사용되는, 사전에 정의된 바와 같은 용어들은 관련되는 기술의 맥락에서 이들이 의미하는 바와 일관되는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 여기에 명시적으로 정의하지 않는 한 과도하게 형식적인 의미로 해석되어서는 아니 될 것임은 이해될 것이다.

[0052] 본 발명의 레지스트 보호막 재료는, 보호막용 베이스 재료로서 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 갖는 스티렌에 유래하는 반복 단위와 아세나프틸렌류에 유래하는 반복 단위를 갖는 하기 일반식(1)에서 나타나는 고분자 화합물을 이용한다.

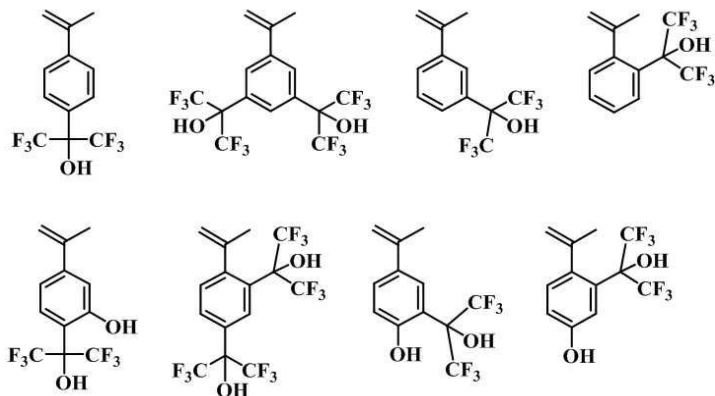
[0053] [화학식 2]



[0054] (일반식(1) 중에서, R은 수소 원자 또는 히드록시기, R¹은 수소 원자, 히드록시기, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기, 알콕시기, 아실록시기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기 또는 -OC(=O)R²(R²는 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 혹은 환상의 알킬기 또는 불소화 알킬기)이고, m은 1 또는 2이다. p, q는 0<p<1.0, 0<q<1.0의 양수로, 0<p+q≤1.0이다.)

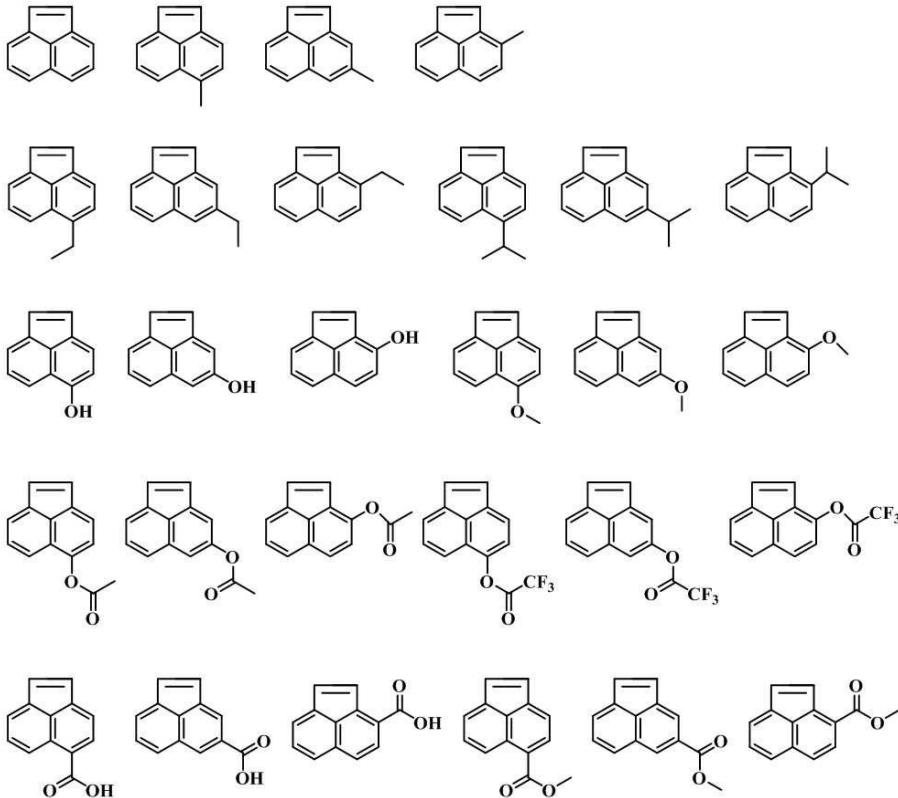
[0055] 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 갖는 스티렌에 유래하는 반복 단위를 갖는 중합체는, 레지스트막에 손상을 주지 않는 에테르계 용매에의 용해성이 높다. 반복 단위 p를 얻기 위한 모노머로서는 하기에 들 수 있다.

[0056] [화학식 3]



[0057] q의 반복 단위를 얻기 위한 아세나프틸렌류의 모노머는 구체적으로 하기에 예시할 수 있다.

[0060] [화학식 4]



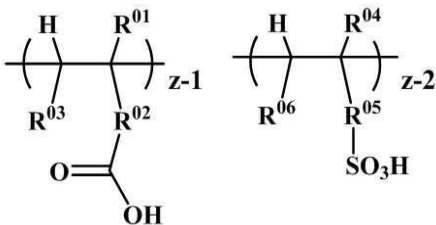
[0061]

[0062] 본 발명은, 반복 단위 p로 나타나는 알칼리 가용성의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 갖는 스티렌에 유래하는 반복 단위를 필수로 하지만, EUV 광의 노광 중에 포토레지스트막으로부터 발생하는 아웃 가스를 차단시키는 효과를 높이기 위해 아세나프틸렌류에 유래하는 반복 단위 q를 공중합하는 것을 특징으로 한다. 아세나프틸렌류는, 이를 공중합함으로써 아웃 가스의 발생을 억제할 수 있고, OOB 광을 흡수하는 효과를 높일 수 있어 바람직하게 이용할 수 있다.

[0063] 본 발명의 보호막용 베이스 수지로서의 고분자 화합물로서는 반복 단위 p, q를 갖는 것을 특징으로 하지만, 보호막의 알칼리 용해성을 향상시키기 위해 일본특허공개 2008-65304호 공보에 기재된 카르복실기 및/또는 술포기를 갖는 반복 단위 r를 공중합해도 된다.

[0064] 즉, 이 반복 단위 r로서는 하기의 것이 바람직하다.

[0065] [화학식 5]



[0066]

[0067] (식 중에서, R⁰¹는 수소 원자, 메틸기, -COOH 또는 -CH₂COOH이다. R⁰²는 단결합, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기, 페닐렌기 또는 나프틸렌기이고, 알킬렌기는 에테르기 또는 에스테르기를 갖고 있어도 된다. R⁰³는 수소 원자, 또는 R⁰²와 결합하여 R⁰²와 R⁰³를 맞추어 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 4~12의 지환을 형성해도 된다. R⁰⁴는 수소 원자 또는 메틸기, R⁰⁵는 단결합 또는 탄소수 1~10의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 알킬렌기 또는 페닐렌기이고, 알킬렌기는 에스테르기를 갖고 있어도 된다. R⁰⁶는 수소 원자, 또는 R⁰⁵와 결합하여 R⁰⁵와 R⁰⁶를 맞추어 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 4~12의 지환을 형성해도 된다. z-1 ≥ 0,

$z-2 \geq 0$ 으로, $(z-1)+(z-2)=z$ 이다.)

- [0068] 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 갖는 스티렌에 유래하는 반복 단위 p와 아세나프틸렌류에 유래하는 반복 단위 q, 카르복실기 및/또는 술포기를 갖는 반복 단위 r의 공중합비는 $0.1 \leq p < 1.0$, $0 < q \leq 0.9$, $0.5 \leq p+q \leq 1.0$, $0 \leq r \leq 0.5$, 바람직하게는 $0.2 \leq p \leq 0.95$, $0.05 \leq q \leq 0.8$, $0.6 \leq p+q \leq 1.0$, $0 \leq r \leq 0.4$, 더 바람직하게는 $0.3 \leq p \leq 0.9$, $0.1 \leq q \leq 0.7$, $0.7 \leq p+q \leq 1.0$, $0 \leq r \leq 0.3$ 이고, $p+q+r=1.0$ 이다. 또, $0 < r$ 의 경우, $p+q < 1.0$ 이다.
- [0069] 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 갖는 스티렌에 유래하는 반복 단위 p, 아세나프틸렌류에 유래하는 반복 단위 q를 함유하는 폴리머의 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이 1,000~10,000의 범위가 바람직하다. Mw 10,000을 넘는 경우는 용매와 알칼리 현상액에의 용해성이 저하되고, Mw 1,000 미만인 경우는 레지스트막과의 믹싱에 의해 현상 후의 레지스트 패턴이 막 줄어드는 경우가 있다.
- [0070] 본 발명의 레지스트 보호막용 고분자 화합물의 중합에서는, AIBN(아조비스이소부티로니트릴) 등의 라디칼에 의해 중합이 개시되는 라디칼 공중합, 알킬 리튬 등의 촉매를 이용한 이온 중합(음이온 중합) 등이 일반적이다. 이들 중합은 그 방법에 따라 행할 수 있다.
- [0071] 라디칼 중합 개시제로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예로서 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄) 등의 아조계 화합물, tert-부틸퍼옥시 퍼발레이트, 라우로일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시 라우레이트 등의 과산화물계 화합물, 또한 수용성 개시제로서는 과황산 칼륨과 같은 과황산염, 더욱이 과황산 칼륨이나 과산화 수소 등의 과산화물과 아황산 나트륨과 같은 환원제의 조합으로 이루어지는 레독스계 개시제가 예시된다. 중합 개시제의 사용량은 종류, 중합 반응 조건 등에 따라 적절히 변경 가능하지만, 통상은 중합시켜야 할 단량체 전량에 대해 0.001~5중량%, 특히 0.01~2중량%가 채용된다.
- [0072] 또한, 중합 반응에서는 중합 용매를 이용해도 된다. 중합 용매로서는 중합 반응을 저해하지 않는 것이 바람직하고, 대표적인 것으로서는 초산 에틸, 초산 n-부틸 등의 에스테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 톨루엔, 크실렌, 시클로헥산 등의 지방족 또는 방향족 탄화수소류, 이소프로필알코올, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 등의 알코올류, 디에틸에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란, 디-n-부틸에테르, 디-n-아밀에테르, 디이소아밀에테르 등의 에테르계 용매를 사용할 수 있다. 이들 용매는 단독으로도 혹은 2종류 이상을 혼합해도 사용할 수 있다. 또한, 도데실 메르캅탄과 같은 공지의 분자량 조정제를 병용해도 된다.
- [0073] 중합 반응의 반응 온도는 중합 개시제의 종류 혹은 용매의 비점에 의해 적절히 변경되고, 통상은 20~200℃가 바람직하고, 특히 50~140℃가 바람직하다. 이러한 중합 반응에 이용하는 반응 용기는 특별히 한정되지 않는다.
- [0074] 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명에 관한 중합체의 용액 또는 분산액으로부터 매질인 유기 용매 또는 물을 제거하는 방법으로서의 공지의 방법을 모두 이용할 수 있는데, 예를 들면 재침전 여과 또는 감압 하에서의 가열 유출(溜出) 등의 방법이 있다.
- [0075] 레지스트 보호막 재료용으로서 이용되는 용매로서는 포토레지스트막을 용해시키지 않는 용매일 필요가 있다. 포토레지스트막을 용해시키는 용매로서는, 예를 들면 레지스트 용매로서 이용되는 시클로헥산, 메틸-2-n-아밀케톤 등의 케톤류, 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올 등의 알코올류, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르 등의 에테르류, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 젯산 에틸, 피르빈산 에틸, 초산 부틸, 3-메톡시 프로피온산 메틸, 3-에톡시 프로피온산 에틸, 초산 tert-부틸, 프로피온산 tert-부틸, 프로필렌글리콜 모노-tert-부틸에테르 아세테이트 등의 에스테르류 등을 들 수 있고, 이들 용매를 이용할 수는 없다.
- [0076] 포토레지스트막을 용해시키지 않고 본 발명에서 바람직하게 이용되는 용매로서는, 디이소프로필 에테르, 디이소부틸 에테르, 디이소펜틸 에테르, 디-n-펜틸에테르, 메틸시클로펜틸 에테르, 메틸시클로헥실 에테르, 디-n-부틸 에테르, 디-sec-부틸에테르, 디-sec-펜틸에테르, 디-tert-아밀에테르, 디-n-헥실에테르 등의 에테르계 용매를 들 수 있다. 또, 이들 에테르계 용매에 덧붙여 탄소수 4 이상의 고급 알코올을 혼합시킬 수도 있다. 탄소수 4 이상의 고급 알코올은 구체적으로 1-부틸알코올, 2-부틸알코올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 1-펜타놀, 2-펜타놀, 3-펜타놀, tert-아밀알코올, 네오펜틸알코올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜타놀, 1-헥사놀, 2-헥사놀, 3-헥사놀, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부

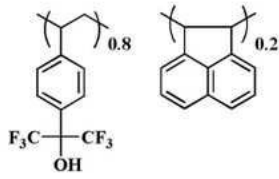
탄올, 2-메틸-1-펜타놀, 2-메틸-2-펜타놀, 2-메틸-3-펜타놀, 3-메틸-1-펜타놀, 3-메틸-2-펜타놀, 3-메틸-3-펜타놀, 4-메틸-1-펜타놀, 4-메틸-2-펜타놀, 4-메틸-3-펜타놀, 시클로펜타놀, 시클로헥사놀 등을 들 수 있다.

- [0077] 탄소수 4 이상의 고급 알코올에 덧붙여 디이소프로필 에테르, 디이소부틸 에테르, 디이소펜틸 에테르, 디-n-펜틸에테르, 메틸시클로펜틸 에테르, 메틸시클로헥실 에테르, 디-n-부틸에테르, 디-sec-부틸에테르, 디-sec-펜틸에테르, 디-tert-아밀에테르, 디-n-헥실에테르 등의 에테르, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 부틸벤젠, tert-부틸벤젠, 아니솔 등의 방향족계 용매를 혼합함으로써 레지스트막과의 믹싱을 방지할 수 있다. 에테르계 용매의 비율은 모든 용매 중의 50중량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60중량% 이상이다.
- [0078] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 보호막 재료에는 산발생제를 포함해도 되고, 예를 들면 활성 광선 또는 방사선에 감응하여 산을 발생하는 화합물(광산발생제)을 함유해도 된다. 광산발생제의 성분으로서는 고에너지선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이면 어느 것이어도 상관없다. 적합한 광산발생제로서는 술포늄염, 요오드늄염, 술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시이미드, 옥심-0-술포네이트형 산발생제 등이 있다. 이들은 단독으로 혹은 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.
- [0079] 산발생제의 구체예로서는 일본특허공개 2008-111103호 공보의 단락[0122]~[0142]에 기재되어 있다.
- [0080] 보호막 재료에 산발생제를 첨가함으로써 현상 후의 레지스트 패턴 간의 브릿지 결합을 저감시키는 효과가 있다. 또, 산발생제의 첨가량은 베이스 수지 100중량부에 대해 0~10중량부가 바람직하고, 배합하는 경우는 0.1~5중량부로 하는 것이 바람직하다.
- [0081] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 보호막 재료에는 아민 ??차를 포함해도 되고, 구체적으로는 일본특허공개 2008-111103호 공보의 단락[0146]~[0164]에 기재되어 있다. 아민 ??차를 첨가함으로써 현상 후의 레지스트 패턴의 직사각형성을 향상시킬 수 있다. 산발생제와 아민 ??차를 병용함으로써 레지스트 패턴의 LWR을 저감시킬 수 있다. 또, 아민 ??차의 첨가량은 베이스 수지 100중량부에 대해 약 0~2중량부가 바람직하고, 배합하는 경우는 약 0.1~1중량부로 하는 것이 바람직하다.
- [0082] 본 발명의 레지스트 보호막 재료에는 일본특허공개 2008-111103호 공보의 단락[0165]~[0166]에 기재된 계면활성제를 첨가할 수 있다.
- [0083] 상기 계면활성제의 배합량은 보호막용 베이스 수지 100중량부에 대해 약 0.0001~10중량부, 특히 약 0.001~5중량부가 적합하다.
- [0084] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용하는 포토레지스트 재료로서는 화학 증폭형 포지티브형 레지스트 재료이고, 예를 들면 일본특허공개 2010-237661호 공보 중에서 단락[0041], [화학식 22]에 기재된 식(7)에서 나타나는 카르복실기가 산불안정기로 치환된 반복 단위 e 및/또는 히드록시기가 산불안정기로 치환된 반복 단위 f를 갖고 있는 것이 바람직하다. 더욱이, 단락[0038], [화학식 21]에 기재된 산발생제가 주쇄에 결합된 반복 단위를 가짐으로써 엣지 거칠기(LWR)를 저감시킬 수 있다.
- [0085] 레지스트 재료에 이용되는 베이스 수지로서의 고분자 화합물은 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이 약 1,000~500,000, 바람직하게는 약 2,000~30,000인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 약 1,000이상이면, 레지스트 재료가 내열성이 뛰어난 것이 되고, 약 500,000이하이면, 알칼리 용해성이 저하되는 일도 없고 패턴 형성 후에 당김 현상이 생기는 일도 없다.
- [0086] 또, 레지스트 재료에 이용되는 고분자 화합물에서는, 다성분 공중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)가 넓은 경우는 저 분자량이나 고분자량의 폴리머가 존재하기 때문에 노광 후 패턴 상에 이물질이 보이거나 패턴의 형상이 악화된다. 그러므로, 패턴 룰이 미세화됨에 따라 이러한 분자량, 분자량 분포의 영향이 커지기 쉽기 때문에, 미세한 패턴 치수에 적합하게 이용되는 레지스트 재료를 얻으려면, 사용하는 다성분 공중합체의 분자량 분포는 약 1.0~2.0, 특히 약 1.0~1.5로 좁은 분산인 것이 바람직하다.
- [0087] 다음에, 본 발명의 레지스트 보호막 재료를 이용한 패턴 형성 방법에 대해 설명한다.
- [0088] 본 발명의 패턴 형성 방법은 적어도 기판 상에 포토레지스트막을 형성하는 공정과, 그 포토레지스트막 상에 상기 본 발명의 레지스트 보호막 재료를 이용하여 레지스트 보호막을 형성하는 공정과, 노광하는 공정과, 현상액을 이용하여 현상하는 공정을 포함한다.
- [0089] 우선, 기판 상에 포토레지스트막을 형성한다.
- [0090] 성막 방법으로서, 예를 들면 스핀코팅법 등을 들 수 있다. 이 때, 포토레지스트막 재료의 스핀코팅에서의 디

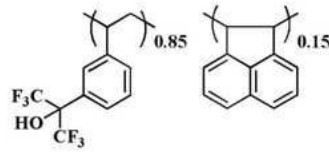
스펜스량을 삭감하기 위해, 포토레지스트 용매 혹은 포토레지스트 용매와 혼용하는 용액으로 기판을 칠한 상태로 포토레지스트막 재료를 디스펜스하여 스핀코트하는 것이 바람직하다(예를 들면, 일본특허공개 평9-246173호 공보 참조). 이에 의해, 포토레지스트막 재료의 용액의 기판으로의 확산이 개선되어 포토레지스트막 재료의 디스펜스량을 삭감할 수 있다.

- [0091] 레지스트막의 막두께는 약 5~500nm, 특히 약 10~300nm로 하는 것이 바람직하다.
- [0092] 다음에, 포토레지스트막 상에 본 발명의 레지스트 보호막 재료를 이용하여 레지스트 보호막을 형성한다.
- [0093] 성막 방법으로서, 예를 들면 스핀코트법 등을 들 수 있다. 레지스트 보호막 재료의 스핀코트에서도 전술한 포토레지스트막과 동일한 프로세스를 채용할 수 있고, 레지스트 보호막 재료의 도포 전에 포토레지스트막의 표면을 용매로 칠하고 나서 레지스트 보호막 재료를 도포해도 된다. 형성하는 레지스트 보호막의 막두께는 약 2~200nm, 특히 약 5~50nm로 하는 것이 바람직하다. 포토레지스트막의 표면을 용매로 칠하는 데는 회전 도포법, 베이퍼 프라임법을 들 수 있는데, 회전 도포법이 보다 바람직하게 이용된다. 이 때 이용하는 용매로서는 전술한 포토레지스트막을 용해시키지 않는 에테르계 용매를 주로 하고, 경우에 따라서는 고급 알코올을 혼합시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0094] 본 발명의 레지스트 보호막의 알칼리 용해 속도는 약 3nm/s이상의 용해 속도인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 약 5nm/s이상의 용해 속도이다.
- [0095] 레지스트막 상에 보호막을 형성한 후에 노광을 행한다. 노광에서의 파장은 약 3~15nm의 범위 또는 노광에 전자선을 이용할 수 있다.
- [0096] 노광시의 환경으로서 EUV, EB 모두 진공 중인 것이 바람직하다.
- [0097] 노광 후, 필요에 따라 베이크(post exposure bake; PEB)를 행하고 현상을 행한다.
- [0098] 현상 공정에서는, 예를 들면 알칼리 현상액으로 약 3~300초간 현상을 행한다. 알칼리 현상액으로서 2.38중량%의 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액이 일반적으로 널리 이용되고 있다. 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액 대신에 테트라부틸암모늄 히드록시드 수용액을 이용할 수도 있다.
- [0099] 이 경우, 현상 공정에서 알칼리 현상액을 이용하여 현상하고, 상기 포토레지스트막에 레지스트 패턴을 형성함과 동시에 포토레지스트막 상의 레지스트 보호막의 박리를 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 종래 장치에 박리 장치를 증설하지 않고 보다 간편하게 레지스트 보호막의 박리를 행할 수 있다.
- [0100] 또, 상기 공정에 덧붙여 에칭 공정, 레지스트 제거 공정, 세정 공정 등의 그 밖의 각종 공정이 행해져도 된다.
- [0101] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 하기 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0102] [실시예, 비교예]
- [0103] 보호막용의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올기를 갖는 스티렌에 유래하는 반복 단위와 아세나프틸렌류에 유래하는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물로서는 이하에 나타내는 재료를 이용하였다.

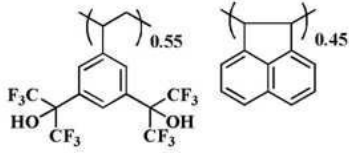
[0104] [화합식 6]



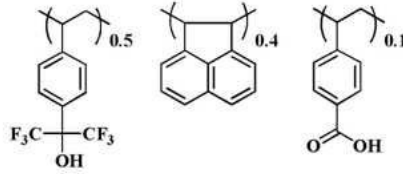
보호막용 폴리머 1
Mw 7,800
Mw/Mn 1.66



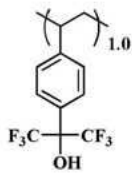
보호막용 폴리머 2
Mw 8,500
Mw/Mn 1.69



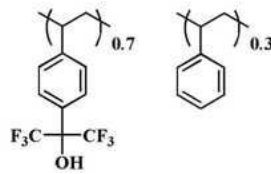
보호막용 폴리머 3
Mw 7,980
Mw/Mn 1.84



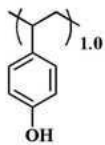
보호막용 폴리머 4
Mw 9,100
Mw/Mn 1.89



비교 보호막용 폴리머 1
Mw 7,800
Mw/Mn 1.66



비교 보호막용 폴리머 2
Mw 7,860
Mw/Mn 1.62



비교 보호막용 폴리머 3
Mw 8,100
Mw/Mn 1.72

[0105]

[0106]

하기 표 1에 나타내는 첨가 화합물 및 용매를 혼합하여 하기 표 1에 나타내는 조성의 레지스트 보호막 용액 TC-1~12, 비교 TC-1~4를 제작하였다. 비교 TC-3은 비교 보호막용 폴리머 3이 디이소펜틸 에테르에 용해되지 않았다.

표 1

레지스트 보호막 용액	베이스 재료 (중량부)	첨가제 (중량부)	용매 (중량부)
TC-1	보호막용 폴리머 1 (10)	-	디이소펜틸 에테르(550)
TC-2	보호막용 폴리머 2 (10)	-	디이소펜틸 에테르(550)
TC-3	보호막용 폴리머 3 (10)	-	디이소펜틸 에테르(550)
TC-4	보호막용 폴리머 4 (10)	-	디이소펜틸 에테르(550)
TC-5	보호막용 폴리머 1 (10)	-	디이소펜틸 에테르(400) 4-메틸-2-펜타놀(200)
TC-6	보호막용 폴리머 1 (10)	-	디이소펜틸 에테르(500) 2-메틸-1-부탄올(100)
TC-7	보호막용 폴리머 1 (10)	-	디이소펜틸 에테르(500) 3-메틸-3-펜타놀(100)
TC-8	보호막용 폴리머 1 (10)	-	디이소펜틸 에테르(500) 2-메틸-2-펜타놀(100)
TC-9	보호막용 폴리머 1 (10)	-	디이소펜틸 에테르(500) 2-메틸-3-펜타놀(100)
TC-10	보호막용 폴리머 1 (10)	-	디이소펜틸 에테르(400) 3-메틸-2-펜타놀(200)
TC-11	보호막용 폴리머 1 (10)	트리-n-옥틸아민 (0.01)	디이소펜틸 에테르(550)
TC-12	보호막용 폴리머 1 (10)	1-아미노피렌 (0.01)	디이소펜틸 에테르(550)
비교 TC-1	비교 보호막용 폴리머 1 (10)	-	디이소펜틸 에테르(550)
비교 TC-2	비교 보호막용 폴리머 2 (10)	-	디이소펜틸 에테르(550)
비교 TC-3	비교 보호막용 폴리머 3 (10)	-	디이소펜틸 에테르(550)
비교 TC-4	비교 보호막용 폴리머 3 (10)	-	4-메틸-2-펜타놀(700)

[0107]

[0108] 실리콘 기판 상에 레지스트 보호막 용액 TC-1~12, 비교 TC-1, 2, 4를 스핀코트하고, 100℃에서 60초간 베이킹하여 20nm 막두께의 레지스트 보호막(TC-1~12, 비교 TC-1, 2, 4)을 형성하였다.

[0109] 다음에, 상기 방법으로 레지스트 보호막을 형성한 실리콘 기판을 이용하여 2.38중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH) 수용액으로 30초간 현상하고, 현상 후의 레지스트 보호막의 막두께를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다. 현상 후, 레지스트 보호막은 모두 용해되어 있는 것이 확인되었다.

표 2

레지스트 보호막	현상 후의 막두께(1nm)
TC-1	0
TC-2	0
TC-3	0
TC-4	0
TC-5	0
TC-6	0
TC-7	0
TC-8	0
TC-9	0
TC-10	0
TC-11	0
TC-12	0
비교 TC-1	0
비교 TC-2	0
비교 TC-4	0

[0110]

[0111] Si기판 상에 형성한 막두께 20nm의 TC-1, 비교 TC-1, 비교 TC-2, 비교 TC-4의 분광 특성을 J.A.Woollam(주) 제품의 분광 엘립소메트리 VUV-VASE400로 측정하였다. 결과를 도 1~4에 나타낸다.

[0112] TC-1은 파장 150~230nm에서 20%이상의 흡수를 가진다. 한편, 비교 TC-1, 비교 TC-2의 보호막은 파장 200nm이상의 흡수가 적고, 20%이하의 흡수가 되어 있다. 비교 TC-4의 보호막은 실시예 1과 같은 파장 150~230nm에서 20% 이상의 흡수를 가지지만, 레지스트막에 손상을 주지 않는 에테르계 용매에 불용이다.

[0113] Si기판 상에 형성한 막두께 20nm의 TC-1의 2.38중량%의 TMAH 수용액의 알칼리 용해 속도를 리소텍 제팬(주) 제품 RDA-800을 이용하여 측정하였다. 결과는 157nm/s이었다.

[0114] EUV 노광 평가

[0115] 포토레지스트 재료로서는 신에츠 화학공업(주) 제품 EUV 레지스트 재료 SEVR-140을 이용하였다. 200℃에서 베이킹 후, 100℃에서 90초간 헥사메틸디실라잔(HMDS) 베이퍼 프라이밍 처리한 직경 300mm의 Si웨이퍼 상에 레지스트 재료를 도포하고, 105℃에서 60초간 베이킹하여 막두께 50nm의 레지스트막을 제작하였다. 보호막을 형성하는 경우는, 레지스트막 상에 보호막 용액을 도포하고, 100℃에서 60초간 베이킹하여 20nm 막두께의 보호막을 형성하였다. 이를 ASML사 제품 EUV 스캐너 NXE3100(NA 0.25, σ 0.8, 통상 조명)로 1숫 26mm×33mm의 면적으로 34nm 라인 앤드 스페이스 패턴이 1:1이 되어 있는 노광량으로 웨이퍼 전면을 노광하고, 95℃에서 60초간 베이킹(PEB)을 행하고, 2.38중량%의 TMAH 수용액으로 30초간 현상하였다. 숫 내 50점의 라인 앤드 스페이스의 라인 치수를 측정 SEM로 측정하고, 숫 내 치수의 최대와 최소의 치수차를 구하였다. 이 경우, OOB의 영향이 클수록 숫 내 치수차가 커진다. 숫 중심의 엣지 거칠기(LWR)도 동시에 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

표 3

	레지스트명	보호막	감도 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	숫 내 치수차 (nm)
실시예 1	SEVR-140	TC-1	15.27	5.28	1.79
실시예 2	SEVR-140	TC-2	15.33	5.21	1.80
실시예 3	SEVR-140	TC-3	15.55	5.21	1.71
실시예 4	SEVR-140	TC-4	14.06	5.20	1.72
실시예 5	SEVR-140	TC-5	15.11	5.28	1.80
실시예 6	SEVR-140	TC-6	15.11	5.29	1.80
실시예 7	SEVR-140	TC-7	15.20	5.21	1.81
실시예 8	SEVR-140	TC-8	15.18	5.21	1.79
실시예 9	SEVR-140	TC-9	15.24	5.28	1.80
실시예 10	SEVR-140	TC-10	15.21	5.28	1.78
실시예 11	SEVR-140	TC-11	15.30	5.11	1.73
실시예 12	SEVR-140	TC-12	15.33	5.19	1.71
비교예 1	SEVR-140	비교 TC-1	16.08	5.12	1.89
비교예 2	SEVR-140	비교 TC-2	15.31	5.31	1.86
비교예 3	SEVR-140	비교 TC-4	13.49	5.53	2.07
비교예 4	SEVR-140	-	13.28	5.11	1.94

[0116]

[0117]

본 발명의 보호막을 적용함으로써 숫 내 치수차를 줄일 수 있다. 비교 TC-1, 비교 TC-2보다 본 발명의 보호막은 숫 내 치수차가 작고 감도의 저하가 적다. 감도의 저하는 보호막의 EUV광의 흡수에 의한 것으로, 아세나프틸렌의 공중합에 따라 EUV광에서의 투명성을 높일 수 있다. 비교 TC-2와 같이 스티렌의 공중합에 따라서도 EUV광의 투명성을 높여 감도의 저하를 억제할 수 있지만, 스티렌의 공중합은 파장 200nm이상의 흡수를 높이는 일이 없기 때문에 OOB를 차단하는 효과가 작고, 숫 내 치수차가 크다. 비교 TC-4는 OOB를 차단하는 효과가 높지만, 에테르계 용매에 용해되지 않기 때문에 레지스트 패턴에의 손상이 크고, 이에 따라 LWR가 커지고 숫 내 치수도 열화되었다.

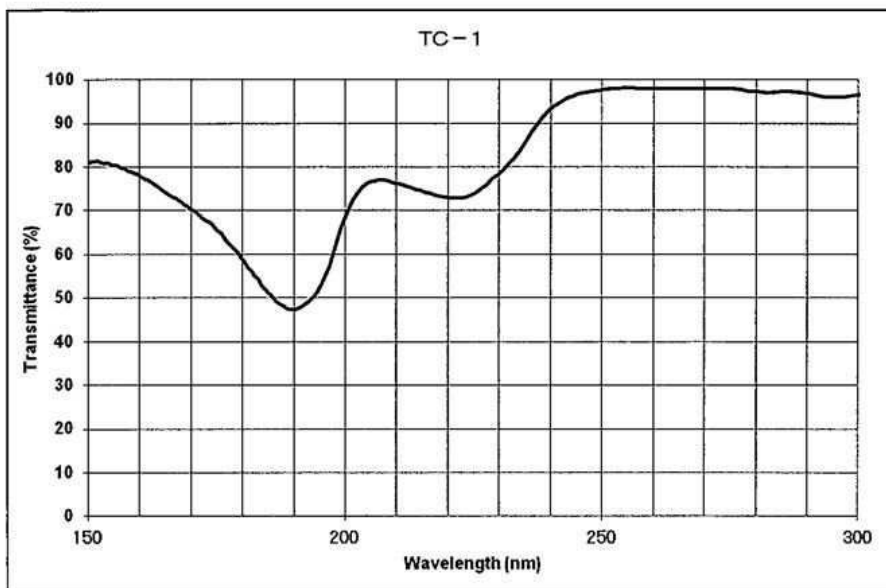
산업상 이용가능성

[0118]

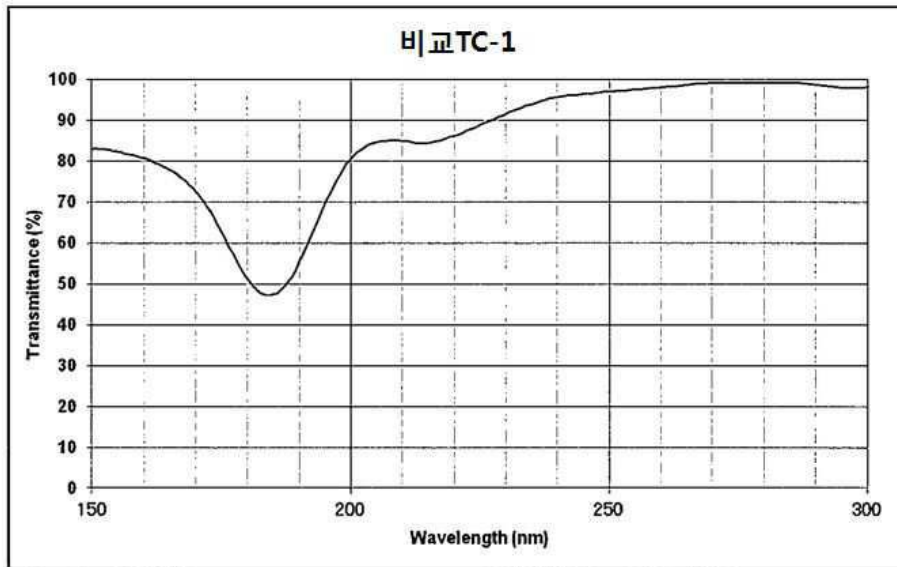
본 발명은 반도체 산업에 유용하게 이용될 수 있다.

도면

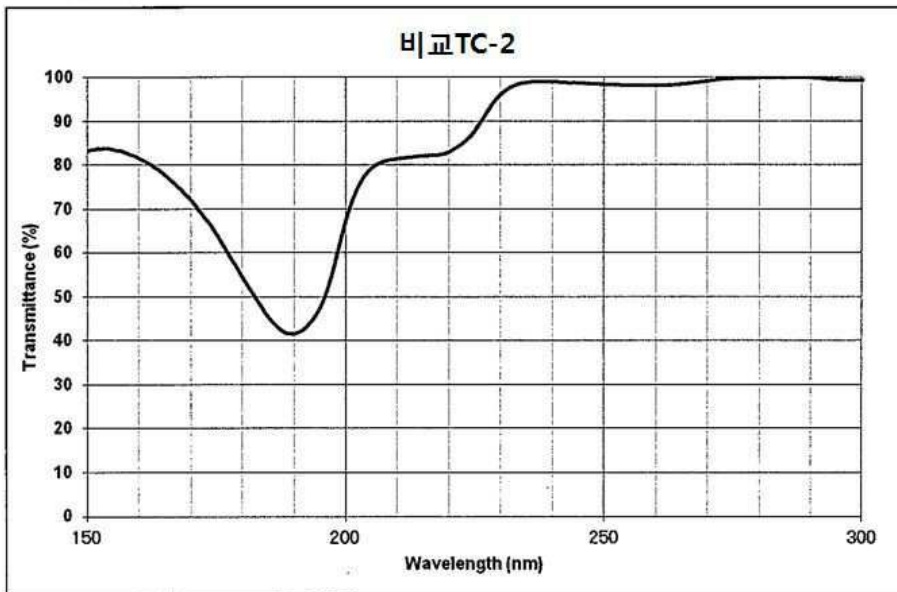
도면1



도면2



도면3



도면4

