



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0027251
 (43) 공개일자 2009년03월16일

(51) Int. Cl.
G03F 7/40 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7001388
 (22) 출원일자 2009년01월22일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2009년01월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/062565
 국제출원일자 2007년06월22일
 (87) 국제공개번호 WO 2007/148776
 국제공개일자 2007년12월27일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-172888 2006년06월22일 일본(JP)

(71) 출원인
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시키가이샤
 일본 도쿄도 분쿄구 혼코마고메 2초메 28-8 분쿄
 그린코트
 (72) 발명자
노야 고
 일본 시즈오카 4371412 가케가와시 치하마 3330
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시키가이샤
고바야시 마사카즈
 일본 시즈오카 4371412 가케가와시 치하마 3330
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시키가이샤
시마자키 류타
 일본 시즈오카 4210304 하이바라군 요시다초 간도
 3100-4, #202
 (74) 대리인
이범래

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 미세화된 레지스트 패턴의 형성방법

(57) 요약

본 발명은 제조 비용이나 제조 효율을 크게 손상시키지 않고, 현상 완료 레지스트 패턴을 미세화하는 패턴 형성 방법을 제공한다. 당해 방법은, 현상 처리 후의 레지스트 패턴을, 비이온성 계면활성제, 바람직하게는 폴리에테르계 계면활성제를 포함하여 이루어지는 처리액에 60초 이상 접촉시킴으로써, 상기 현상 처리에 의해 형성된 레지스트 패턴의 실효 사이즈를 축소시키는 공정을 포함하여 이루어진다. 본 발명에 의하면, 당해 방법에 의해 미세화된 레지스트 패턴도 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

미세한 레지스트 패턴을 형성시키는 패턴 형성방법으로서, 현상 처리 후의 레지스트 패턴을, 비이온성 계면활성제를 포함하여 이루어지는 처리액에 60초 이상 접촉시킴으로써, 상기 현상 처리에 의해 형성된 레지스트 패턴의 실효 사이즈를 축소시키는 공정을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는, 패턴 형성방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제가 폴리에테르계 계면활성제인, 패턴 형성방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 처리액에 의한 처리의 직전 또는 직후 중 적어도 하나에서, 순수에 의해 세정을 하는 린스 공정을 추가로 포함하여 이루어지는, 패턴 형성방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 레지스트 패턴의 패턴 치수에서 보면, 라인·앤드·스페이스·패턴에 있어서의 선폭, 또는 콘택트홀·패턴에 있어서의 구멍 직경이 300nm 이하인, 패턴 형성방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 처리액의 온도가 5 내지 50℃인, 패턴 형성방법.

청구항 6

패턴 노광된 레지스트 기판을 현상액에 의해 현상하고, 또한 비이온성 계면활성제를 포함하여 이루어지는 처리액에 60초 이상 접촉시킴으로써 형성된 것을 특징으로 하는, 미세화된 레지스트 패턴.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 레지스트 패턴의 형성방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 반도체 디바이스, 액정 표시 소자 등의 플랫 패널 디스플레이(FPD), 컬러 필터 등의 제조에 사용되는 레지스트 패턴을 약액 처리함으로써 미세화된 패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> LSI 등의 반도체 집적 회로나, FPD의 표시면의 제조, 컬러 필터, 열 헤드 등의 회로 기판의 제조 등을 비롯한 폭넓은 분야에서, 미세 소자의 형성 또는 미세 가공을 실시하기 위해서, 종래부터 포토리소그래피 기술이 이용되고 있다. 포토리소그래피법에 있어서는, 레지스트 패턴을 형성하기 위해서 포지티브형 또는 네가티브형의 감광성 수지 조성물이 사용되고 있다. 이들 감광성 수지 조성물중, 포지티브형 포토레지스트로서는, 예를 들면, 알칼리 가용성 수지와 감광성 물질인 퀴논디아지드 화합물로 이루어지는 감광성 수지 조성물이 널리 이용되고 있다.

<3> 그런데, 최근, LSI의 고집적화와 고속도화에 따라, 미세 전자 디바이스 제조업계에 있어서는 디자인 룰이 하프 마이크론에서 쿼터마이크론으로, 또는 추가로 그 이하로의 미세화가 요구되고 있다. 이러한 디자인 룰의 한층 더한 미세화에 대응하기 위해서는, 노광 광원으로서는 가시광선 또는 근자외선(파장 400 내지 300nm) 등 종래 사용되어 왔던 것으로는 충분하지 않으며, KrF 엑시머레이저(248nm), ArF 엑시머레이저(193nm) 등의 원자외선이나 또는 X선, 전자선 등과 같은 보다 단파장의 방사선을 사용하는 것이 필요해져 이들 노광 광원을 사용하는 리소그래피 프로세스가 제안되어 실용화되고 있다. 이러한 디자인 룰의 미세화에 대응하기 위해, 미세 가공시에 포토레지스트로서 사용되는 감광성 수지 조성물에도 고해상도의 것이 요구되고 있다. 또한, 감광성 수지 조성물에는, 해상성 외에, 감도, 패턴 형상, 화상 치수의 정확성 등의 성능 향상도 동시에 요구되고 있다. 이것에 대하여, 단파장의 방사선에 감광성을 갖는 고해상도의 감방사선성 수지 조성물로서, 「화학 증폭형 감광성 수지 조성물

」이 제안되어 있다. 이러한 화학 증폭형 감광성 수지 조성물은, 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 포함하며, 방사선의 조사에 의해 이러한 산 발생 화합물로부터 산이 발생되고, 발생된 산에 의한 촉매적인 화상 형성 공정에 의해, 높은 감도가 수득되는 점 등에서 유리하기 때문에, 종래의 감광성 수지 조성물을 대신하여 보급되고 있다.

- <4> 그러나, 이러한 감광성 수지 조성물의 검토에 의한 미세화는 진행되고 있지만, 디자인 물에는 한층 더 미세화가 요구되고 있다. 이로 인해, 완전히 다른 관점에서 레지스트 패턴을 미세화시키는 방법도 검토되고 있다.
- <5> 예를 들면, 특허문헌 1에는, 통상적인 방법으로 형성된 패턴을 더욱 균일한 피복층으로 피복함으로써, 트렌치 패턴의 홈 폭이나 콘택트홀의 직경을 작게 하는 방법이 기재되어 있다. 이러한 방법은, 감광성 수지 조성물이나 포토리소그래피에 의한 패턴 형성방법으로 한계까지 미세화된 패턴을 더욱 미세화할 수 있는 방법이다.
- <6> 그러나, 이러한 특허문헌 1에 기재된 방법에서는, 형성된 패턴에 피복 조성물을 도포하고, 가열 또는 노광하여 피복 조성물을 경화시킴으로써 패턴을 굽게 하는 것이며, 패턴의 제조 공정에 새로운 공정을 부가시킬 필요가 있다. 이로 인해, 제조 비용이나 제조 효율의 관점에서 보면, 개량의 여지가 있는 것을 알 수 있었다.
- <7> 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 제(평)10-73927호

발명의 상세한 설명

- <8> 발명이 해결하고자 하는 과제
- <9> 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 감안하여 제조 비용이나 제조 효율을 크게 손상시키지 않고, 패턴을 미세화하는 방법을 제공하고자 하는 것이다.
- <10> 과제를 해결하기 위한 수단
- <11> 본 발명에 의한 패턴 형성방법은, 미세한 레지스트 패턴을 형성시키는 것이며, 현상 처리 후의 레지스트 패턴을, 비이온성 계면활성제를 포함하여 이루어지는 처리액에 60초 이상 접촉시킴으로써, 상기 현상 처리에 의해 형성된 레지스트 패턴의 실효 사이즈를 축소시키는 공정을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이다.
- <12> 또한 본 발명에 의한 미세화된 레지스트 패턴은, 패턴 노광된 레지스트 기관을 현상액에 의해 현상하고, 또한 비이온성 계면활성제를 포함하여 이루어지는 처리액에 60초 이상 접촉시킴으로써 형성된 것을 특징으로 하는 것이다.
- <13> [발명의 효과]
- <14> 본 발명에 의하면, 제조 비용이나 제조 효율을 크게 손상시키지 않고, 패턴을 미세화할 수 있다. 특히, 제조 프로세스에 있어서, 새로운 장치를 도입하는 등의 필요가 없고, 또한 비교적 염가의 재료를 이용하기 때문에, 제조 비용의 증대를 억제하면서, 미세한 패턴을 제조할 수 있다.
- <15> 발명을 실시하기 위한 최량의 형태
- <16> 본 발명에 의한 패턴 형성방법을 상세하게 설명하면 이하와 같다.
- <17> 본 발명의 패턴 형성방법은, 현상 후의 레지스트 패턴에 대하여 처리액에 의한 처리를 실시하는 것이다. 레지스트 패턴을 현상하여, 바탕이 되는 패턴을 형성시키기 위한 방법은 특별히 한정되지 않으며, 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 따라서, 원래의 패턴을 형성시키는 리소그래피 공정은, 공지의 포지티브형 감광성 수지 조성물, 네가티브형의 감광성 수지 조성물을 사용하여 레지스트 패턴을 형성하는 방법으로서 알려진 어느 것이라도 양호하다. 본 발명의 레지스트 기관용 처리액이 적용되는 대표적인 패턴 형성방법을 들자면, 다음과 같은 방법을 들 수 있다.
- <18> 우선, 필요에 따라서 전처리된 실리콘 기관, 유리 기관 등의 기관의 표면에, 감광성 수지 조성물을 스핀 도포법 등 종래부터 공지된 도포법에 의해 도포하여, 감광성 수지 조성물층을 형성시킨다. 감광성 수지 조성물의 도포에 앞서, 레지스트 상층 또는 하층에 반사 방지막이 도포 형성되어도 양호하다. 이러한 반사 방지막에 의해 단면 형상 및 노광 마진을 개선할 수 있다.
- <19> 본 발명의 패턴 형성방법에는, 종래 알려져 있는 어떠한 감광성 수지 조성물을 사용할 수도 있다. 본 발명의 패턴 형성방법에 사용할 수 있는 감광성 수지 조성물의 대표적인 것을 예시하면, 포지티브형에서는, 예를 들면,

퀴논디아지드계 감광제와 알칼리 가용성 수지로 이루어지는 것, 화학 증폭형 감광성 수지 조성물 등이, 네가티브형에서는, 예를 들면, 폴리신남산비닐 등의 감광성기를 갖는 고분자 화합물을 포함하는 것, 방향족 아지드 화합물을 함유하는 것 또는 환화 고분자와 비스아지드 화합물로 이루어지는 아지드 화합물을 함유하는 것, 디아조 수지를 포함하는 것, 부가 중합성 불포화 화합물을 포함하는 광중합성 조성물, 화학 증폭형 네가티브형 감광성 수지 조성물 등을 들 수 있다.

- <20> 여기에서 퀴논디아지드계 감광제와 알칼리 가용성 수지로 이루어지는 포지티브형 감광성 수지 조성물에 있어서 사용되는 퀴논디아지드계 감광제의 예로서는, 1,2-벤조퀴논디아지드-4-설폰산, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설폰산, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설폰산, 이러한 설폰산의 에스테르 또는 아마이드 등이, 또한 알칼리 가용성 수지의 예로서는, 노볼락 수지, 폴리비닐페놀, 폴리비닐알콜, 아크릴산 또는 메타크릴산의 공중합체 등을 들 수 있다. 노볼락 수지로서는, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 크실레놀 등의 페놀류의 1종 또는 2종 이상과, 포름알데히드, 파라포름알데히드 등의 알데히드류의 1종 이상으로부터 제조되는 것을 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- <21> 또한, 화학 증폭형의 감광성 수지 조성물은, 포지티브형 및 네가티브형 중 어느 것이라도 본 발명의 패턴 형성 방법에 사용할 수 있다. 화학 증폭형 레지스트는, 방사선 조사에 의해 산을 발생시키고, 이러한 산의 촉매 작용에 의한 화학 변화에 의해 방사선 조사 부분의 현상액에 대한 용해성을 변화시켜 패턴을 형성하는 것으로, 예를 들면, 방사선 조사에 의해 산을 발생시키는 산 발생 화합물과, 산의 존재하에 분해하여 페놀성 하이드록실기 또는 카복실기와 같은 알칼리 가용성기가 생성되는 산 감응성기 함유 수지로 이루어지는 것, 알칼리 가용 수지와 가교제, 산발생제로 이루어지는 것을 들 수 있다.
- <22> 기판 위에 형성된 감광성 수지 조성물층은, 예를 들면 열판 위에서 프리베이크되어 감광성 수지 조성물층의 용제가 제거되고, 두께가 통상적으로 0.5 내지 2.5미크론 정도의 포토레지스트막이 된다. 프리베이크 온도는, 사용하는 용제 또는 감광성 수지 조성물에 따라 다르지만, 통상적으로 20 내지 200℃, 바람직하게는 50 내지 150℃ 정도의 온도에서 이루어진다.
- <23> 포토레지스트막은 그 후, 고압 수은등, 메탈할라이드 램프, 초고압 수은 램프, KrF 엑시머레이저, ArF 엑시머레이저, 소프트 X선 조사 장치, 전자선 묘화 장치 등 공지의 조사 장치를 사용하여, 필요에 따라서 마스크를 개재하여 노광이 이루어진다.
- <24> 노광 후, 필요에 따라서 베이크를 실시한 후, 예를 들면 패들 현상 등의 방법으로 현상이 이루어지고, 레지스트 패턴이 형성된다. 레지스트의 현상은, 통상적으로 알칼리성 현상액을 사용하여 이루어진다. 알칼리성 현상액으로서, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 등의 수용액 또는 수성 용액이 사용된다. 현상 처리 후, 린스액, 바람직하게는 순수를 사용하여 레지스트 패턴의 린스(세정)가 이루어진다. 또한, 형성된 레지스트 패턴은, 에칭, 도금, 이온 확산, 염색 처리 등의 레지스트로서 사용되고, 그 후 필요에 따라서 박리된다.
- <25> 본 발명에 의한 패턴 형성방법은, 특히, 미세한 레지스트 패턴에 대하여 패턴의 한층 더 미세화가 가능한 것이다. 따라서, 본 발명에 의한 패턴 형성방법은, 이러한 미세한 레지스트 패턴이 형성되는 리소그래피 공정, 즉, 노광 광원으로서는, KrF 엑시머레이저나 ArF 엑시머레이저, 또는 X선, 전자선 등을 사용하는, 250nm 이하의 노광 파장에서의 노광을 포함하는 리소그래피 공정을 조합하는 것이 바람직하다. 또한, 레지스트 패턴의 패턴 치수로 보면, 라인·앤드 스페이스·패턴에 있어서의 선폭, 또는 콘택트홀·패턴에 있어서의 구멍 직경이 300nm 이하, 바람직하게는 200nm 이하, 의 레지스트 패턴을 형성하는 리소그래피 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- <26> 레지스트 패턴의 막 두께 등은 사용되는 용도 등에 따라서 적절하게 선택되지만, 일반적으로 0.1 내지 2.5μm, 바람직하게는 0.2 내지 1.5μm, 의 막 두께가 선택된다.
- <27> 본 발명에 의한 패턴 형성방법에 있어서는, 레지스트 패턴을 현상 후, 비이온성 계면활성제를 포함하여 이루어지는 처리액을 사용하여 처리한다. 여기에서, 비이온성 계면활성제란, 물에 0.5중량%의 농도로 용해시켰을 때의 표면 장력이 20℃에서 50mN/m 이하, 바람직하게는 45mN/m 이하가 되는 화합물이고, 비이온성의 것을 가리킨다. 본 발명에 사용할 수 있는 비이온성 계면활성제로서는, 고급 알콜이나 알킬페놀 등의 하이드록실기 함유 화합물과 알킬렌옥사이드의 부가 중합물인 폴리에테르계 계면활성제, 다가 알콜과 고급 지방산이 에스테르 결합한 구조를 갖는 에스테르계 계면활성제, 지방산알칸올아미드, 알킬폴리글루코시드, 소르비탄지방산에스테르 등을 들 수 있지만, 이 중, 복수의 폴리에테르 결합을 갖는 폴리에테르계 계면활성제가 바람직하다. 이러한 계면활성제는 필요에 따라서 임의의 분자량의 것을 사용할 수 있고, 이 분자량은 일반적으로 300 내지 50000, 바람

직하계는 500 내지 30000, 보다 바람직하게는 500 내지 10000이다. 또한, 계면활성제의 주쇄 구조나 관능기의 종류 등에 따라 계면활성제의 적절한 분자량은 변화하기 때문에, 상기 범위의 계면활성제를 사용하는 것도 가능하다. 이러한 비이온성 계면활성제는 잘 알려져 있는 것이며, 다종류의 것이 시판되고 있고, 이들을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 타케모토유시 가부시키가이샤 제조의 파이오닌 D-225(폴리옥시에틸렌피마자유에테르), 파이오닌 D-2506D(폴리에틸렌글리콜디올레일에스테르), 파이오닌 D-3110(폴리옥시에틸렌알킬아미노에테르), 파이오닌 P-1525(폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜 블록 공중합체), 파이오닌 P-2820(폴리알킬렌에테르), 파이오닌 B-6112-W(폴리옥시알킬렌폴리스티릴페닐에테르의 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드(60/40) 부가물), 파이오닌 K-17(폴리옥시알킬렌디글리세릴에테르의 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드(10/90) 부가물), 파이오닌 D-2507A(폴리옥시에틸렌올레이트), 파이오닌 D-1007(폴리옥시에틸렌옥틸에테르), 파이오닌 P-1050-B(폴리옥시알킬렌부틸에테르의 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드(50/50) 부가물), 및 파이오닌 D-3240(폴리옥시에틸렌알킬아미노에테르), Gelest사(영국) 제조 DBP-534(디메틸실록산-(에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드(40/60) 부가) 블록 공중합체, Air Products & Chemical Inc.(미국 펜실베이니아주) 제조, 사피놀420, 사피놀440(각각 아세틸렌글리콜류의 폴리에틸렌옥사이드의 1mol, 3.5mol 부가물), 및 사피놀2502(아세틸렌글리콜류의 에틸렌옥사이드 5mol, 프로필렌옥사이드 2mol 부가물)(어느 것이나 상품명), 및 트리소프로판올아민의 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드(40/60) 부가물 등을 들 수 있다.

<28> 여기에서 처리액에 포함되는 비이온성 계면활성제의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 목적이나 사용 방법에 따라서 조정되는 것이 바람직하다. 즉, 일반적으로 농도가 높은 쪽이 처리 시간이 단시간에 끝나는 경향이 있으며, 또한 패턴의 실효 사이즈를 축소시키는 효과가 크다. 한편, 일반적으로 농도가 낮은 쪽이 처리 후의 순수에 의한 린스 공정이 단시간에 끝나는 경향이 있다. 또한 사용되는 감광성 수지조(樹脂組)의 종류 등에 따라서, 적합한 계면활성제의 종류나 농도가 변화한다. 이로 인해, 요구되는 특성에 따라서 균형이 양호한 농도로 하는 것이 바람직하다. 따라서, 비이온성 계면활성제의 최적의 농도는 특정되지 않지만, 일반적으로 0.01 내지 5%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 2%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1%이다. 또한, 처리액을 레지스트 기관에 접촉시키는 시간, 즉 처리 시간은 60초 이상이면 특별히 제한되지 않지만, 패턴 실효 사이즈의 축소 효과를 강하게 발현시키기 위해서, 120초 이상인 것이 바람직하고, 300초 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 처리 시간의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 제조 과정에서의 효율의 관점에서는 60분 이하인 것이 바람직하다. 종래, 현상 처리 후의 레지스트 패턴을, 계면활성제를 포함하는 린스액으로 린스 처리를 하는 것은 알려져 있었지만, 이러한 린스 처리의 시간은 60초보다도 훨씬 짧은 것이며, 또한 특정한 계면활성제를 포함하는 린스액으로 처리하였을 때에, 패턴 사이즈가 변화하는 것은 알려져 있지 않았다.

<29> 또한, 처리액의 온도도 특별히 한정되지 않지만, 패턴 실효 사이즈의 축소 효과나 축소 사이즈의 균일성의 관점에서, 10 내지 50℃로 하는 것이 일반적이고, 20 내지 30℃로 하는 것이 바람직하다.

<30> 본 발명에 있어서의 처리액은, 상기한 비이온 활성제와 용매를 포함하여 이루어지는 것이다.

<31> 용매에는 일반적으로 물이 사용되지만, 젖음성 등을 개량하기 위해서 소량의 유기 용매를 공용매로서 사용해도 양호하다. 이러한 용매로서는 메틸알콜, 에틸알콜 등의 알콜류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 아세트산 에틸 등의 에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라서 추가로 성분을 포함할 수 있다. 예를 들면, 본원 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 비이온성 계면활성제 이외의 계면활성제, 산성 물질 또는 염기성 물질을 포함할 수도 있다.

<32> 본 발명에 의한 패턴 형성방법에 있어서는, 현상 후, 본 발명에 의한 비이온성 계면활성제를 포함하는 처리액을 레지스트 기관에 접촉시키기 전에, 및/또는 접촉시킨 후에, 순수에 의해 린스 처리를 하는 것이 바람직하다. 전자의 린스 처리는, 레지스트 패턴에 부착된 현상액을 세정하기 위해서 이루어지는 것이다. 처리액이 현상액에 의해 오염되는 것을 방지하고, 또한 최소량의 처리액에 의해 처리를 하기 위해서는, 현상 후, 처리액에 의한 처리를 하기 전에, 순수에 의한 린스 처리를 하는 것이 바람직하다. 또한, 후자의 린스 처리는 레지스트 처리액을 세정하기 위해서 이루어지는 것이다. 특히 처리액의 농도가 높은 경우에는, 레지스트 기관이 이후의 공정, 예를 들면 에칭 공정에서 레지스트 표면에 남은 처리액 성분이 문제를 일으키지 않도록, 처리액에 의한 처리 후에 순수에 의한 린스 처리를 하는 것이 바람직하다.

<33> 순수에 의한 린스 처리 방법은 임의의 방법에 의해 실시할 수 있으며, 예를 들면 레지스트 기관을 린스액에 침지하거나, 회전하고 있는 레지스트 기관 표면에 린스액을 적하거나, 분무하거나 또는 블라스트에 의해 공급함으로써 실시할 수 있다. 이러한 순수에 의한 린스 처리는 어느 한쪽에만, 또는 양쪽에 실시할 수 있다.

<34> 본 발명에 있어서는, 상기의 처리액을 현상 후의 레지스트 패턴에 접촉시킨다. 일반적으로, 현상 후, 또는 순

수에 의한 린스 처리 후, 건조를 하지 않고서 처리액에 접촉시키지만, 필요에 따라서, 현상 직후, 또는 현상 후의 린스 처리 후에 한번 건조시키고 나서 처리액에 접촉시킴으로써도 본 발명의 효과를 얻을 수 있다.

<35> 본 발명에 의한 패턴 형성방법에 의해 패턴의 실효 사이즈가 축소된 레지스트 패턴은, 계속해서 용도에 따른 가공이 실시된다. 이 때, 본 발명에 의한 패턴 형성방법을 사용한 것에 의한 제한은 특별히 없으며, 관용의 방법에 의해 가공할 수 있다.

실시예

<36> 본 발명을 여러 가지 예를 사용하여 설명하면 이하와 같다. 또한, 본 발명의 형태는 이러한 예에 한정되는 것이 아니다.

<37> 비교예 1, 실시예 1 내지 2

<38> 실리콘 기판에 레지스트 조성물 DX 6270P(AZ 엘렉트로닉 마티리얼즈 가부시키키가이샤 제조의 포지티브형 포토레지스트)를 스핀 코트에 의해 도포하고, 125℃에서 90초간 가열하고, 막 두께 0.5μm의 포토레지스트막을 수득하였다. 당해 레지스트 도막에 FPA-3000EX5형 스텝퍼[참조: 캐논 가부시키키가이샤 제조]를 사용하여, 300nm 폭의 1:1 트랜치 패턴을 노광하였다. 이어서, 130℃에서 90초 포스트 익스포저 베이킹(PEB)한 후, 2.38% 수산화테트라메틸암모늄 수용액으로 60초 패들 현상하고, 순수로 15초간 린스 처리를 한 후, 처리액에 시간을 변화시켜 침지시키고, 다시 순수로 15초간 린스 처리를 하고, 회전 건조에 의해 30초간 건조시키고, 다시 자연 건조시켰다.

<39> 처리액에는, 각각 표 1에 기재된 계면활성제를 포함하는 0.1중량% 농도의 수용액을 사용하고, 처리액에 침지하는 시간은 15, 30, 60, 120, 300, 및 600초로 하였다.

<40> 평가는 처리액에 접촉시키지 않은 경우의 패턴 폭과, 처리액에 접촉시킨 경우의 패턴 폭을 각각 히타치세사쿠쇼 제조의 고정밀도 외관 치수 평가 장치(S-9200)로 측정하여, 변화량(단위: Å)을 수득하였다. 수득된 결과는 표 1에 기재한 바와 같았다.

표 1

	계면활성제		처리 시간 (초)					
	종별	화합물명	15	30	60	120	300	600
실시예 1	비이온계	폴리옥시알킬렌폴리스티릴페닐에테르 ^{*1}	10	13	61	270	484	647
실시예 2	비이온계	폴리옥시알킬렌글리세린에테르 ^{*2}	20	24	97	252	382	493
실시예 3	비이온계	디메틸실록산(60%프로필렌옥사이드-40%에틸렌옥사이드)블록공중합체 ^{*3}	12	34	160	299	364	458
실시예 4	비이온계	폴리아알킬렌에테르 ^{*4}	11	24	54	127	164	247
실시예 5	비이온계	폴리옥시에틸렌올레이트 ^{*5}	20	25	76	154	176	233
실시예 6	비이온계	아세틸렌글리콜에틸렌옥사이드프로필렌옥사이드 부가물 ^{*6}	11	12	77	126	142	160
실시예 7	비이온계	폴리옥시에틸렌옥틸에테르 ^{*7}	15	34	61	119	118	143
실시예 8	비이온계	폴리옥시알킬렌부틸에테르 ^{*8}	9	28	61	65	77	92
실시예 9	비이온계	트리소프로판올아민에틸렌옥사이드프로필렌옥사이드 부가물 ^{*9}	8	16	51	73	81	92
실시예 10	비이온계	퍼플루오로옥틸설포산폴리에테르에스테르 ^{*10}	7	26	59	66	71	88
실시예 11	비이온계	폴리옥시에틸렌스테아릴아미노에테르 ^{*11}	8	16	55	59	66	78
비교예 1	양이온계	염화디데실디메틸암모늄	2	2	2	1	0	12
비교예 2	음이온계	퍼플루오로옥틸설포산	-2	-4	-4	-3	0	8
비교예 3	음이온계	염화세틸피리디늄	2	2	4	2	0	8
비교예 4	음이온계	테로마설포산(탄소수 6) ^{*12}	-3	-1	-3	-1	0	5
비교예 5	음이온계	알킬설포산(탄소수 14~16) ^{*13}	2	2	2	1	0	2

- <42> 계면활성제의 상세
- <43> * 1: 타케모토유시 가부시키가이샤 제조, 파이오닌 B-6112-W(상품명)(폴리옥시알킬렌폴리스티릴페닐에테르의 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드(60/40) 부가물), 분자량 1200
- <44> * 2: 타케모토유시 가부시키가이샤 제조, 파이오닌 K-17(상품명)(폴리옥시알킬렌디글리세릴에테르의 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드(10/90) 부가물), 분자량 2500
- <45> * 3: Gelest사(영국) 제조 DBP-534(상품명)(디메틸실록산-(에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드(40/60) 부가) 블록 공중합체, 분자량 30000
- <46> * 4: 타케모토유시 가부시키가이샤 제조, 파이오닌 P-2820(상품명)(폴리알킬렌에테르)
- <47> * 5: 타케모토유시 가부시키가이샤 제조, 파이오닌 D-2507A(상품명)(폴리옥시에틸렌올레이트), 분자량 600
- <48> * 6: Air Products & Chemical Inc. 제조, 사피놀 2502(상품명)
- <49> * 7: 타케모토유시 가부시키가이샤 제조, 파이오닌 D-1007(상품명)(폴리옥시에틸렌옥틸에테르), 분자량 440
- <50> * 8: 타케모토유시 가부시키가이샤 제조, 파이오닌 P-1050-B(상품명)(폴리옥시알킬렌부틸에테르의 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드(50/50) 부가물), 분자량1200
- <51> * 9: 트라이소프로판올아민의 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드(40/60) 부가물, 분자량 약 2500
- <52> * 10: 다이넛폰잉크가가쿠교사 제조, 메가팍 F-443(상품명)(퍼플루오로알킬에틸렌옥사이드 부가물)
- <53> * 11: 타케모토유시 가부시키가이샤 제조, D-3240(상품명)
- <54> * 12: 다이넛폰잉크가가쿠교사 제조, 메가팍 TF-2033(상품명)
- <55> * 13: 타케모토유시 가부시키가이샤 제조, 파이오닌 A-32-FW(상품명)(알킬설포산), 분자량 330