(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0078445
(43) 공개일자 2025년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/16* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0042 (2013.01)
G03F 7/11 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7009373
(22) 출원일자(국제) 2023년09월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년03월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/032396
(87) 국제공개번호 WO 2024/070535
국제공개일자 2024년04월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-155494 2022년09월28일 일본(JP)

(71) 출원인
제이에스알 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반 2고
(72) 발명자
마루야마, 켄
일본 1058640 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반 2고 제이에스알 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 오현식, 이석재

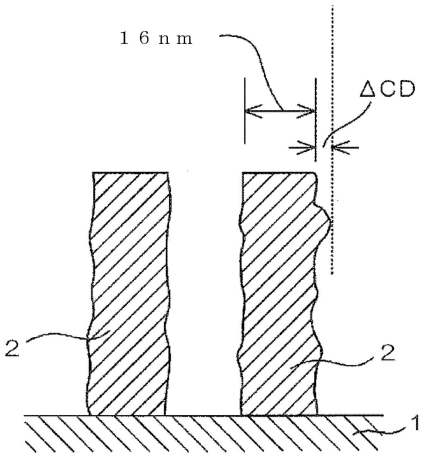
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **레지스트 패턴 형성 방법**

(57) 요 약

패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정과, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정과, 상기 금속 함유 레지스트막을 노광하는 공정과, 현상액을 준비하는 공정과, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 노광부를 상기 현상액에 의해 용해해서 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 구비하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
G03F 7/167 (2013.01)
G03F 7/2004 (2013.01)
G03F 7/32 (2013.01)
G03F 7/38 (2013.01)
G03F 7/70033 (2023.05)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판에 직접 또는 간접으로 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정,

보호막 형성용 조성물로 상기 금속 함유 레지스트막 상에 보호막을 적층하는 공정,

상기 보호막이 적층된 금속 함유 레지스트막을 노광하는 공정, 및

상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 일부를 제거해서 패턴을 형성하는 공정

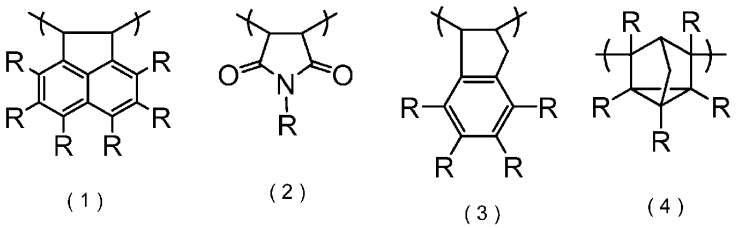
을 갖는 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 노광이, 극단 자외선에 의한 노광인, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 보호막 형성용 조성물이, 하기 식 (1) 내지 하기 식 (4)로 표시되는 구조 단위에서 선택되는 적어도 1종의 구조 단위를 갖는 중합체를 포함하는, 레지스트 패턴 형성 방법.



(1) (2) (3) (4)

(식 (1) 내지 (4) 중, R은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 패턴 형성 공정이, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 노광부를 현상액에 의해 용해해서 패턴을 형성하는 공정인, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정이, 금속 화합물을 퇴적시킴으로써 당해 레지스트막을 형성하는 공정인, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 퇴적이, CVD 또는 ALD에 의한, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 금속 함유 레지스트막이, 유기 주석 산화물을 함유하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 금속 화합물이, 할로알킬 Sn, 알콕시알킬 Sn, 및 아미드알킬 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 금속 화합물이, 염화 트리메틸주석, 이염화 디메틸주석, 삼염화 메틸주석, 트리스(디메틸아미노)메틸주석(IV) 및 (디메틸아미노)트리메틸주석(IV)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 10

제4항에 있어서, 상기 현상액이 알코올을 함유하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 11

제4항에 있어서, 상기 현상액을 40℃ 이상으로 가열하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 패턴 형성 공정이, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 미노광부를 가열에 의해 제거해서 패턴을 형성하는 공정인, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 금속 함유 레지스트막에 포함되는 금속 원자가, 주기율표 제3족 내지 제16족에 속하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 금속 함유 레지스트막에 포함되는 금속 원자가, Sn, Hf로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정이, 금속 화합물을 퇴적시킴으로써 당해 레지스트막을 형성하는 공정인, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 금속 화합물이, 하기 식 (1)로 표시되는, 레지스트 패턴 형성 방법.

$M(X)_4(I)$

(식 (1) 중, M은 Sn 또는 Hf이다. X는, 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 알킬기이다.)

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 금속 화합물이, $Sn(CH_3)_4$, $Sn(Br)_4$ 및 $HfCl_4$로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 18

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 미노광부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리소그래피에 의한 미세 가공에 사용되는 일반적인 패턴 형성 방법으로는, 레지스트막 형성용 감방사선성 조성

물에 의해 형성한 레지스트막을, 원자외선(예를 들어 ArF 엑시머 레이저 광, KrF 엑시머 레이저 광 등), 극단자외선(EUV) 등의 전자파나, 전자선 등의 하전 입자선 등으로 노광해서 노광부에서 산을 발생시킨다. 그리고, 이 산을 촉매로 하는 화학 반응에 의해 노광부 및 미노광부에서 현상액에 대한 용해 속도에 차를 발생시키고, 기판 상에 패턴을 형성한다. 형성된 패턴은, 기판 가공에 있어서의 마스크 등으로서 사용할 수 있다. 이러한 패턴 형성 방법에는, 가공 기술의 미세화에 수반하여 레지스트 성능을 향상시킬 것이 요구되고 있다. 이 요구에 대하여, 레지스트막 형성용 감방사선성 조성물에 사용되는 유기 중합체, 산 발생제, 기타 성분의 종류, 분자 구조 등이 검토되고, 또한 그 조합에 대해서도 상세히 검토되고 있다(일본 특허공개 2000-298347호 공보 참조). 또한, 유기 중합체 대신에 금속 함유 화합물을 사용하는 것도 검토되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2000-298347호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] EUV를 사용한 노광에 있어서는, 아웃 · 오브 · 밴드로서 150㎚ 내지 350㎚ 정도의 파장의 광이 13.5㎚의 EUV 광과 함께 방출되고, 이들이 원인이 되어 레지스트의 해상성, 나노 에지 러프니스 등을 악화시킨다고 하는 문제가 있다. 또한, EUV 노광은 진공 하에서의 노광이 되기 때문에, 그 때에 레지스트막으로부터 발생하는 아웃가스의 저감에 대한 요구도 높고, 이에 더해, 레지스트의 감도도 충분히 만족시킬 필요가 있다. 이들 과제가 유기 중합체를 사용한 레지스트 조성물뿐만 아니고, 금속 함유 화합물을 사용한 레지스트 조성물에 대해서도 존재하는 것이, 발명자들의 검토에 의해 알 수 있었다.

[0005] 본 발명은 이상과 같은 사정에 기초해서 이루어진 것으로, 그 목적은, 나노 에지 러프니스를 개선할 수 있고, 감도도 충분히 충족함과 함께, 아웃가스의 발생도 억제 가능한 신규의 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은, 일 실시 형태에 있어서,

[0007] 기판에 직접 또는 간접으로 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정,

[0008] 보호막 형성용 조성물로 상기 금속 함유 레지스트막 상에 보호막을 적층하는 공정,

[0009] 상기 보호막이 적층된 금속 함유 레지스트막을 노광하는 공정, 및

[0010] 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 일부를 제거해서 패턴을 형성하는 공정

[0011] 을 갖는 레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 금속 화합물을 사용한 레지스트 조성물을 사용한 패턴 형성 방법에 있어서, 레지스트의 감도를 충분히 충족시키면서, 나노 에지 러프니스를 개선할 수 있고, 또한 레지스트막으로부터의 아웃가스의 발생도 억제할 수 있다. 따라서 본 발명은, 반도체 디바이스, 액정 디바이스 등의 각종 전자 디바이스의 리소그래피 공정에서의 미세한 레지스트 패턴 형성에 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 라인 패턴을 상방으로부터 보았을 때의 모식적인 평면도이다.

도 2는 라인 패턴 형상의 모식적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명의 각 실시 형태에 대해서 상세히 설명한다.

[0015] 본 실시 형태에 따른 레지스트 패턴 형성 방법은, 기판에 직접 또는 간접으로 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정(이하, 「금속 함유 레지스트막 형성 공정」이라고도 한다.)과, 보호막 형성용 조성물로 상기 금속 함유 레지스트막 상에 보호막을 적층하는 공정(이하, 「보호막 적층 공정」이라고도 한다.)과, 상기 보호막이 적층된 금속 함유 레지스트막을 노광하는 공정(이하, 「노광 공정」이라고도 한다.)과, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 일부를 제거해서 패턴을 형성하는 공정(이하, 「패턴 형성 공정」이라고도 한다.)을 갖는다.

[0016] 또한, 금속 함유 레지스트막 형성 공정 앞에, 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막을 형성하는 공정(이하, 「레지스트 하층막 형성 공정」이라고도 한다.)을 갖고 있어도 된다.

[0017] 이하, 당해 레지스트 패턴 형성 방법의 각 공정에 대해서 설명한다.

[0018] [금속 함유 레지스트막 형성 공정]

[0019] 본 공정에서는, 기판에 직접 또는 간접으로 금속 함유 레지스트막을 형성한다.

[0020] 금속 함유 레지스트막은, 기판 상에 금속 화합물을 퇴적시킴으로써 형성할 수 있다.

[0021] 기판으로서는, 예를 들어 실리콘 기판, 알루미늄 기판, 니켈 기판, 크롬 기판, 몰리브덴 기판, 텅스텐 기판, 구리 기판, 탄탈 기판, 티타늄 기판 등의 금속 또는 반금속 기판 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 실리콘 기판이 바람직하다. 상기 기판은, 질화규소막, 알루미나막, 이산화규소막, 질화 탄탈막, 질화티타늄막 등이 형성된 기판이어도 된다.

[0022] 기판에 간접으로 금속 함유 레지스트막을 형성하는 경우로서는, 예를 들어 상기 기판에 형성된 후술하는 레지스트 하층막 상에 금속 함유 레지스트막을 형성하는 경우 등을 들 수 있다.

[0023] 상기 금속 화합물의 퇴적은, 화학 증착(CVD) 또는 원자층 증착(ALD)에 의한 증착에 의해, 실행되어도 된다. 증착은 플라스마 인핸스드(PE) CVD 또는 플라스마 인핸스드(PE) ALD에 의해 실행되어도 된다.

[0024] ALD에 의한 증착 온도는, 50℃ 내지 600℃여도 된다. ALD에 의한 증착 압력은, 100 내지 6000mTorr이어도 된다. ALD에 의한 금속 화합물의 유량은, 0.01 내지 10ccm이어도 되고, 가스 유량(CO_2, CO, Ar, N_2)은, 100 내지 10000sccm이어도 된다. ALD에 의한 플라스마 전력은, 고주파 플라스마(예를 들어, 13.56㎒, 27.1㎒ 또는 그것보다 높은 주파수)를 사용하여, 300㎜ 웨이퍼 스테이션당 200 내지 1000W여도 된다.

[0025] CVD에 의한 증착에 적합한 처리 조건은, 약 250℃ 내지 350℃(예를 들어, 350℃)의 증착 온도, 6Torr 미만의(예를 들어, 350℃에서 1.5 내지 2.5Torr로 유지된) 리액터압, 고주파 플라스마(예를 들어, 13.56㎒ 이상)를 사용한 300㎜ 웨이퍼 스테이션당 200W의 플라스마 전력/바이어스, 약 100 내지 500ccm의 금속 화합물 유량 및, 약 1000 내지 2000sccm의 CO_2 유량을 들 수 있다.

[0026] 금속 화합물로서는, 예를 들어 하기 식 (I)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0027] $M(X)_4(I)$

[0028] 식 (I) 중, M은 Sn 또는 Hf이다. X는, 각각 독립적으로 할로겐 원자, 또는 치환 혹은 비치환의 알킬기, 알콕시기 혹은 아미드기이다.

[0029] 상기 식 (I)로 표시되는 화합물로서는, 할로알킬 Sn, 알콕시알킬 Sn, 및 아미드알킬 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 그 중에서도, 상기 식 (I)로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로서는, 테트라메틸주석, 테트라플루오로 주석, 메틸 트리스(메톡시메틸)주석, 염화 트리메틸주석, 이염화 디메틸주석, 삼염화 메틸주석, 트리스(디메틸아미노)메틸주석(IV), (디메틸아미노)트리메틸주석(IV), 테트라브로모주석, 테트라클로로하프늄 등을 들 수 있다.

[0030] 상기 금속 함유 레지스트막은, 유기 주석 산화물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0031] [보호막 적층 공정]

[0032] 본 공정에서는, 후술하는 보호막 형성용 조성물을 사용하고, 상기 금속 함유 레지스트막 상에 보호막을 적층한다. 이 보호막 형성용 조성물은, 통상 금속 함유 레지스트막의 표면을 피복하도록 도포된다. 상기 금속 함유 레지스트막의 표면에 상기 보호막을 적층시킴으로써, 노광 시에 발생하는 아웃·오브·밴드의 영향을 저감할 수

있고, 얻어지는 패턴에 있어서의 나노 에지 러프니스를 개선할 수 있다. 또한, 상기 보호막은 유리 전이 온도가 높은 중합체에서 형성되어 있으므로, 금속 함유 레지스트막이 발생하는 휘발 성분의 투과를 억제할 수 있고, 아웃가스를 저감할 수 있다.

[0033] 도포 방법으로서는, 상기 보호막 형성용 조성물이 상기 금속 함유 레지스트막의 표면을 피복하도록 도포되는 방법이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 회전 도포(스핀 코팅), 유연 도포, 롤 도포 등을 들 수 있다. 또한, 형성되는 보호막의 막 두께로서는, 통상 10㎚ 내지 1,000㎚이고, 10㎚ 내지 500㎚가 바람직하다.

[0034] 상기 보호막 형성용 조성물을 도포한 후, 필요에 따라 프리베이크에 의해 도막 중의 용매를 휘발시켜도 된다. 프리베이크 온도로서는, 상기 보호막 형성용 조성물의 배합 조성에 따라 적절히 선택되지만, 통상 30℃ 내지 200℃에서 있고, 50℃ 내지 150℃가 바람직하다. 프리베이크 시간으로서는, 통상 5초 내지 600초이며, 10초 내지 300초가 바람직하다.

[0035] 또한, 상기 보호막 형성용 조성물로 형성되는 보호막은, 파장 150㎚ 이상 350㎚ 이하의 광을 흡수하는 것이 바람직하다. 이러한 보호막으로서는, 예를 들어 분광 엘립소미터 등을 사용해서 상기 보호막의 파장 150㎚ 이상 350㎚ 이하의 범위에 있어서의 광학 상수(소쇠 계수)를 측정한 경우에, 이 범위에 있어서의 소쇠 계수의 최댓값이 0.3 이상인 것이 바람직하고, 최댓값이 0.5 이상인 것이 보다 바람직하다. 이 소쇠 계수의 최댓값은, 피크의 극댓값이거나 피크의 극댓값이 아니어도 되고, 예를 들어 상기 파장 범위 외에 피크의 극대를 갖고, 이 피크의 끝단에 있어서의 소쇠 계수의 값이 상기 파장 범위에 있어서 상기 조건을 만족하고 있는 경우이여도 된다. 상기 보호막이 파장 150㎚ 이상 350㎚ 이하의 광을 흡수 할 수 있으면, 당해 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서 보호막 형성용 조성물로 형성되는 보호막은, EUV 광이 발생하는 아웃ㆍ오브ㆍ밴드의 영향을 보다 저감할 수 있다.

[0036] [노광 공정]

[0037] 본 공정에서는, 상기 보호막이 적층된 금속 함유 레지스트막을 노광한다. 본 공정에 의해, 금속 함유 레지스트막에 있어서의 노광부와 미노광부 사이에서 현상액에의 용해성에 차이가 발생한다. 보다 상세히는, 금속 함유 레지스트막에 있어서의 노광부의 현상액에의 용해성이 높아진다.

[0038] 노광에 사용되는 방사선으로서는, 사용하는 금속 함유 레지스트막의 종류 등에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선, γ선 등의 전자파, 전자선, 분자선, 이온빔 등의 입자선 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 원자외선이 바람직하고, KrF 엑시머 레이저 광(파장 248㎚), ArF 엑시머 레이저 광(파장 193㎚), F_2 엑시머 레이저 광(파장 157㎚), Kr_2 엑시머 레이저 광(파장 147㎚), ArKr 엑시머 레이저 광(파장 134㎚) 또는 극단 자외선(파장 13.5㎚ 등, 「EUV」라고도 한다.)이 보다 바람직하고, EUV가 더욱 바람직하다. 또한, 노광 조건은 사용하는 금속 함유 레지스트막의 종류 등에 따라서 적절히 결정할 수 있다.

[0039] EUV 노광은, 금속 함유 레지스트막의 노광 부분에 있어서, 유기 주석 산화물의 이량화 반응을 야기한다. 예를 들어, 유기 주석 산화물인 $CH_3Sn(SnO)_3$은 EUV 노광에 의한 이량화 반응에 의해, $Sn_2((SnO)_3)_2$를 발생할 수 있다.

[0040] 또한, 본 공정에서는, 상기 노광 후, 해상도, 패턴 프로파일, 현상성 등의 레지스트막의 성능을 향상시키기 위해서, 노광 후 베이킹(이하, 「PEB」라고도 한다.)을 행할 수 있다. PEB 온도 및 PEB 시간으로서는, 사용되는 금속 함유 레지스트막의 형성 재료의 종류 등에 따라서 적절히 결정할 수 있다. PEB 온도의 하한으로서는 50℃가 바람직하고, 70℃가 보다 바람직하다. PEB 온도의 상한으로서는 500℃가 바람직하고, 300℃가 보다 바람직하다. PEB 시간의 하한으로서는 10초가 바람직하고, 30초가 보다 바람직하다. PEB 시간의 상한으로서는 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하다.

[0041] 또한, 본 공정에서는, 노광 중에 가열을 행할 수 있다. 가열 온도의 하한으로서는 20℃가 바람직하고, 30℃가 보다 바람직하다. 가열 온도의 상한으로서는 70℃가 바람직하고, 60℃가 보다 바람직하다.

[0042] [패턴 형성 공정]

[0043] 본 공정에서는, 일 실시 형태로서는, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 노광부를 현상액에 의해 용해해서 포지티브형의 레지스트 패턴을 형성한다. 금속 함유 레지스트막 중의 유기 주석 산화물의 이량화 반응물을, 상기 현상액에 의해 용해하고, 금속 함유 레지스트막을 현상한다. 구체적으로는, EUV 노광에 의한 이량화 반응에 의해 발생한 $Sn_2((SnO)_3)_2$를 상기 현상액에 의해 용해하고, 금속 함유 레지스트막을 현상하고, 레지스트 패턴을 형성한다. 또한, 보호막은, 공지된 알칼리 현상액에 의한 현상 또는 유기 용매에 의한 현상에 의해 제거할 수 있

다.

[0044] 본 공정에서 사용되는 현상액으로서는, 물, 알코올계 액체, 에테르계 액체 등을 들 수 있고, 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0045] 상기 알코올계 액체로서는, 예를 들어

[0046] 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, iso-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-펜탄올, iso-펜탄올, sec-펜탄올, t-펜탄올, 2-메틸 펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올 등의 모노알코올계 액체 등을 들 수 있다.

[0047] 상기 에테르계 액체로서는, 예를 들어

[0048] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르계 용매, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올 부분 에테르 아세테이트계 액체 등을 들 수 있다.

[0049] 현상액으로서는, 물, 알코올계 액체가 바람직하고, 물, 에탄올 또는 이들의 조합이 보다 바람직하다.

[0050] 현상액의 온도는, 사용되는 금속 함유 레지스트막의 형성 재료의 종류 등에 따라서 적절히 결정할 수 있다. 현상액의 온도 하한으로서는 20℃가 바람직하고, 30℃가 보다 바람직하고, 40℃가 더욱 바람직하다. 현상액의 온도 상한으로서는 70℃가 바람직하고, 60℃가 보다 바람직하다. 현상 시간의 하한으로서는 10초가 바람직하고, 30초가 보다 바람직하다. 현상 시간의 상한으로서는 600초가 바람직하고, 300초가 보다 바람직하다.

[0051] 본 공정에서는, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 노광부를 상기 현상액에 의해 용해한 후, 세정 및/또는 건조를 행해도 된다.

[0052] 또한, 본 공정에서는, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 미노광부를 가열에 의해 제거해서 네가티브형의 레지스트 패턴을 형성할 수도 있다. 그 경우, 금속 함유 레지스트막을 형성하는 금속 화합물로서는, 하기 식(1)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0053] $M(X)_4$(1)

[0054] (식 (1) 중, M은 Sn 또는 Hf이다. X는, 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 알킬기이다.)

[0055] 상기 식 (1)로 표시되는 화합물 중, $Sn(CH_3)_4$, $Sn(Br)_4$, $HfCl_4$로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0056] 본 공정에서는, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 미노광부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성할 수도 있다. 휘발은, 상술한 바와 같이 가열에 의해 행해도 되고, 감압에 의해 행해도 되고, 가열과 감압을 조합해서 행해도 된다.

[0057] 본 발명에서 얻어진 레지스트 패턴을 마스크로 하고, 기판의 에칭을 행해도 된다. 에칭의 횟수로서는 1회이거나, 복수회, 즉 에칭에 의해 얻어지는 패턴을 마스크로 해서 순차 에칭을 행해도 된다. 에칭의 방법으로서는, 건식 에칭, 습식 에칭 등을 들 수 있다. 상기 에칭에 의해, 소정의 패턴을 갖는 반도체 기판이 얻어진다.

[0058] [레지스트 하층막 형성 공정]

[0059] 본 실시 형태에서 갖고 있어도 되는 본 공정에서는, 먼저 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공한다. 레지스트 하층막 형성용 조성물의 도공 방법으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 회전 도공, 유연 도공, 롤 도공 등이 적당한 방법으로 실시할 수 있다. 이에 의해 도공막이 형성되고, 레지스트 하층막 형성용 조성물 중의 용매 휘발 등이 일어나는 것에 의해 레지스트 하층막이 형성된다. 또한, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 대해서는 후술한다.

[0060] 이어서, 상기 도공에 의해 형성된 도공막을 가열한다. 도공막의 가열에 의해 레지스트 하층막의 형성이 촉진된다. 보다 상세히는, 도공막의 가열에 의해 레지스트 하층막 형성용 조성물 중의 용매 휘발 등이 촉진된다.

[0061] 상기 도공막의 가열은, 대기 분위기 하에서 행해도 되고, 질소 분위기 하에서 행해도 된다. 가열 온도의 하한으로서는 100℃가 바람직하고, 150℃가 보다 바람직하고, 200℃가 더욱 바람직하다. 상기 가열 온도의 상한으로서는 400℃가 바람직하고, 350℃가 보다 바람직하고, 280℃가 더욱 바람직하다. 가열에 있어서의 시간의 하한으로서는 15초가 바람직하고, 30초가 보다 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서는 1,200초가 바람직하고,

600초가 보다 바람직하다.

[0062] 형성되는 레지스트 하층막의 평균 두께와의 하한으로서는 0.5㎚가 바람직하고, 1㎚가 보다 바람직하고, 2㎚가 더욱 바람직하다. 상기 평균 두께의 상한으로서는 50㎚가 바람직하고, 20㎚가 보다 바람직하고, 10㎚가 더욱 바람직하고, 7㎚가 특히 바람직하다. 또한, 평균 두께의 측정 방법은 실시예의 기재에 의한다.

[0063] 당해 공정에 사용되는 레지스트 하층막 형성용 조성물로서는, 예를 들어 WO2018/173446, WO2018/179704 등에 기재된 조성물을 사용할 수 있다.

[0064] <보호막 형성용 조성물>

[0065] 본 실시 형태에 따른 보호막 형성용 조성물은, [A] 중합체 및 [B] 유기 용매를 함유한다. 또한, 당해 보호막 형성용 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, [A] 중합체 및 [B] 유기 용매 이외에 임의 성분을 함유해도 된다.

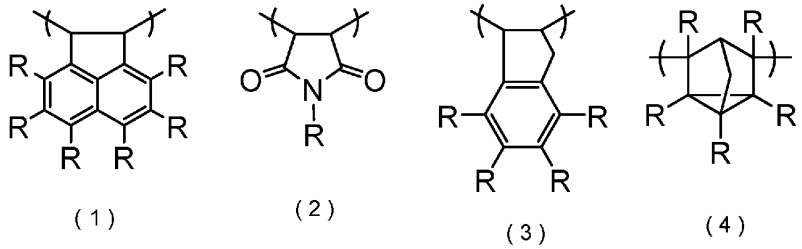
[0066] 당해 보호막 형성용 조성물은, 당해 레지스트 패턴 형성 방법에 있어서, 레지스트막의 표면 피복에 사용되고, 레지스트막 상에 보호막을 형성하는 데 사용된다.

[0067] 이하, 각 성분에 대해서 설명한다.

[0068] [[A] 중합체]

[0069] [A] 중합체는, 환상 구조를 포함하는 구조 단위 (I)을 갖는 것이 바람직하다. 구조 단위 (I)을 가짐으로써, 노광 시에 발생하는 아웃·오브·밴드를 흡수 할 수 있으며, 또한 유리 전이 온도가 비교적 높다. 그 결과, 당해 보호막 형성용 조성물로 형성되는 보호막은, 얻어지는 레지스트 패턴의 나노 에지 러프니스를 개선할 수 있음과 함께, 레지스트막이 발생하는 아웃가스를 억제할 수 있다. 또한, [A] 중합체는, 구조 단위 (I) 이외의 기타 구조 단위를 갖고 있어도 된다.

[0070] 구조 단위 (I)로서는, 하기 식 (1) 내지 (4)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있고, 그 중에서 하기 식 (1)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-1)」이라고도 한다) 및 하기 식 (2)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-2)」라고도 한다)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.



[0071]

[0072] 식 (1) 내지 (4) 중, R은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.

[0073] 상기 R로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 탄소-탄소간 또는 해당탄화수소기의 말단에 헤테로 원자 함유기를 포함하는 1가의 유기기, 상기 탄화수소기 또는 상기 유기기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 치환기로 치환한 기 등을 들 수 있다.

[0074] 상기 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0075] 상기 헤테로 원자로서는, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자 등을 들 수 있다.

[0076] 상기 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 -O-, -CO-, -NH-, -S- 또는 이들을 조합한 기 등을 들 수 있다.

[0077] 상기 치환기로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자, 히드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 아실기 등을 들 수 있다.

[0078] R로서는, $-L^1-(R^7)_n$으로 표현되는 유기기를 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0079] 상기 L^1은 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소에서 유래하는 (n+1)가의 기이다.

[0080] L^1로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소로서는, 탄소수 1 내지 5의 알칸, 탄소수 3 내지 15의 시클로알칸, 탄소수 6 내지 20의 아렌을 들 수 있다.

[0081] 탄소수 1 내지 5의 알칸에서 유래하는 (n+1)가의 기로서는, 예를 들어 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄 등의 알칸으로부터 (n+1)개의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다.

[0082] 탄소수 3 내지 15의 시클로알칸에서 유래하는 (n+1)가의 기로서는, 예를 들어 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로데칸, 노르보르난, 아다만탄 등의 시클로알칸으로부터 (n+1)개의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다.

[0083] 탄소수 6 내지 20의 아렌에서 유래하는 (n+1)가의 기로서는, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등의 아렌으로부터 (n+1)개의 수소 원자를 제외한 기 등을 들 수 있다.

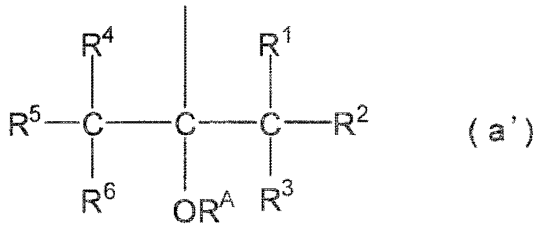
[0084] R^7은 할로겐 원자, 히드록시기 또는 $-OR^A$기를 말단에 갖고 이 기가 결합하는 탄소 원자가 적어도 하나의 불소 원자 혹은 불소화 알킬기를 갖는 기(이하 「기 (a)」라고도 한다)이다. R^A는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다. R^A로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 상기 R로 표현되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기를 적합하게 채용할 수 있다. 단, L^1이 단결합인 경우, R^7은 기 (a)이다.

[0085] n은 1 또는 2이다.

[0086] (구조 단위 (I-1))

[0087] 구조 단위 (I-1)에 있어서의 상기 L^1로서는, [A] 중합체의 유리 전이 온도가 보다 높아지는 관점에서, 단결합, 메틸렌기가 바람직하고, 단결합이 보다 바람직하다.

[0088] 상기 R^7로서는, 상기 기 (a)인 것이 바람직하다. 이러한 기 (a)로서는, 이 구조를 갖는 한 특별히 한정되지 않지만, 하기 식 (a')로 표시되는 기가 바람직하다.



(a')

[0089]

[0090] 상기 식 (a') 중, R^1 내지 R^6은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기이다. 단, R^1 내지 R^6 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기이다. R^A는 상기 R^7에 있어서의 R^A와 동의이다.

[0091] 상기 R^1 내지 R^6으로 표현되는 할로겐 원자로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0092] 상기 R^1 내지 R^6으로 표현되는 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기로서는, 예를 들어 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 직쇄상 또는 분지상의 헵타플루오로프로필기, 노나플루오로부틸기, 운데카플루오로펜틸기 등을 들 수 있다.

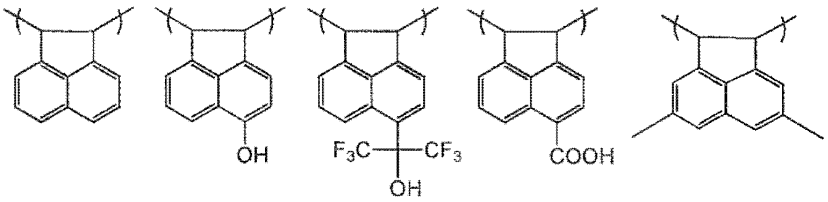
[0093] 상기 R^1 내지 R^6으로서는, 불소 원자, 퍼플루오로알킬기가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다.

[0094] 상기 R^A로서는, 상기 보호막의 현상 제거성이 보다 양호해지는 관점에서, 수소 원자가 바람직하다.

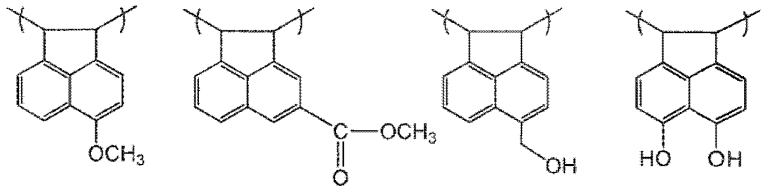
[0095] 상기 기 (a)로서는, 예를 들어 메틸플루오로메틸히드록시메틸기, 메틸디플루오로메틸히드록시메틸기, 메틸트리플루오로메틸히드록시메틸기, 디(플루오로메틸)히드록시메틸기, 디(트리플루오로메틸)히드록시메틸기, 트리플루오로메틸펜타플루오로에틸히드록시메틸기, 디(펜타플루오로에틸)히드록시메틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 디(트리플루오로메틸)히드록시메틸기가 바람직하다.

[0096] R로서는, 상기 보호막을 적층시킨 레지스트막의 감도를 보다 높게 하는 관점에서는 수소 원자가, 또한 상기 보호막의 현상 제거성이 보다 양호해지는 관점에서는 히드록시기, 기 (a)가 바람직하고, 수소 원자, 히드록시기, 디(트리플루오로메틸)히드록시메틸기가 보다 바람직하다.

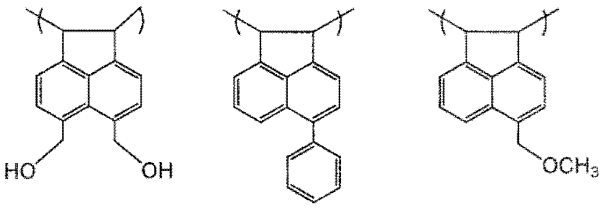
[0097] 구조 단위 (I-1)로서는, 예를 들어 하기 식 (1-1-1) 내지 (1-1-12)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-1-1) 내지 (I-1-12)」라고도 한다) 등을 들 수 있다.



(1-1-1) (1-1-2) (1-1-3) (1-1-4) (1-1-5)



(1-1-6) (1-1-7) (1-1-8) (1-1-9)



(1-1-10) (1-1-11) (1-1-12)

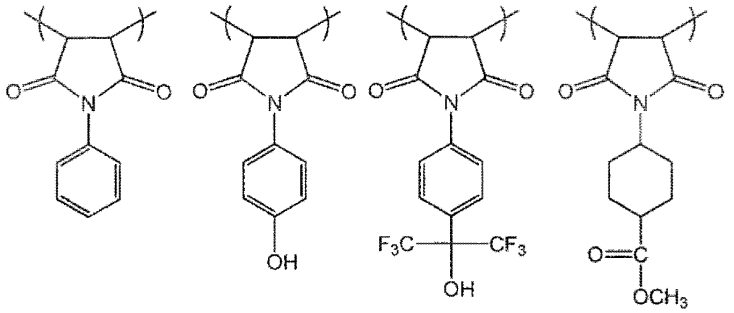
[0098]

[0099] 이들 중에서 구조 단위 (I-1-1) 내지 (I-1-3)이 바람직하다.

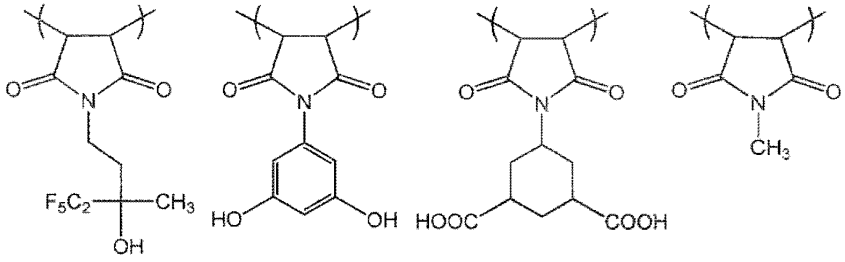
[0100] (구조 단위 (I-2))

[0101] 구조 단위 (I-2)에 있어서의 상기 L^1로서는, 탄소수 1 내지 5의 알칸, 탄소수 3 내지 15의 시클로알칸, 탄소수 6 내지 20의 아렌에서 유래하는 (n+1)가의 기가 바람직하고, 메탄, 에탄, 시클로헥산 또는 벤젠에서 유래하는 2가 또는 3가의 기가 특히 바람직하다.

[0102] 구조 단위 (I-2)로서는, 예를 들어 하기 식 (1-2-1) 내지 (1-2-8)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (I-2-1) 내지 (I-2-8)」이라고도 한다) 등을 들 수 있다.



(1-2-1) (1-2-2) (1-2-3) (1-2-4)



(1-2-5) (1-2-6) (1-2-7) (1-2-8)

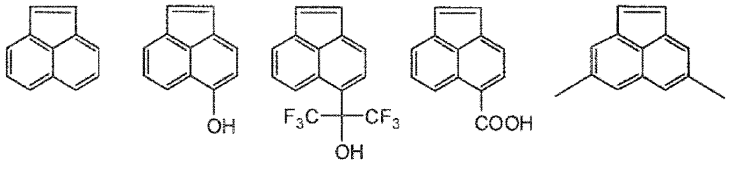
[0103]

[0104] 이들 중에서 구조 단위 (I-2-1), 구조 단위 (I-2-2)가 바람직하다.

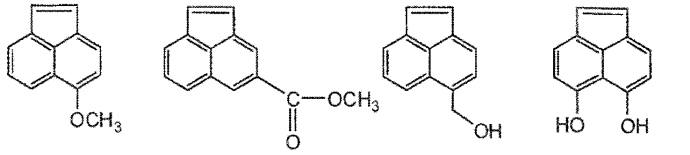
[0105] 구조 단위 (I)의 함유 비율의 하한으로서는 [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 10몰%가 바람직하고, 25몰%가 보다 바람직하고, 40몰%가 더욱 바람직하다.

[0106] 구조 단위 (I)의 함유 비율의 상한으로서는 100몰%가 바람직하고, 80몰%가 보다 바람직하고, 70몰%가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (I)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 레지스트 패턴 형성 방법에 의해 얻어지는 레지스트 패턴의 나노 에지 러프니스를 향상시킬 수 있고, 또한 감도 및 아웃가스 억제성도 향상시킬 수 있다.

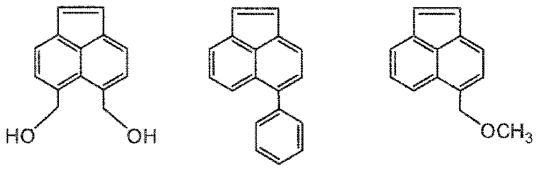
[0107] 구조 단위 (I)을 부여하는 단량체로서는, 예를 들어 하기 식 (1-1-1m) 내지 (1-2-8m)으로 표시되는 화합물(이하, 「화합물 (1-1-1m) 내지 (1-2-8m)」이라고도 한다) 등을 들 수 있다.



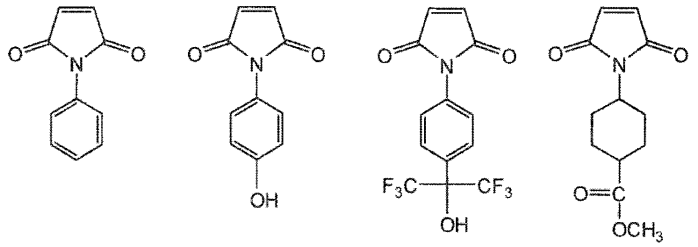
(1-1-1m) (1-1-2m) (1-1-3m) (1-1-4m) (1-1-5m)



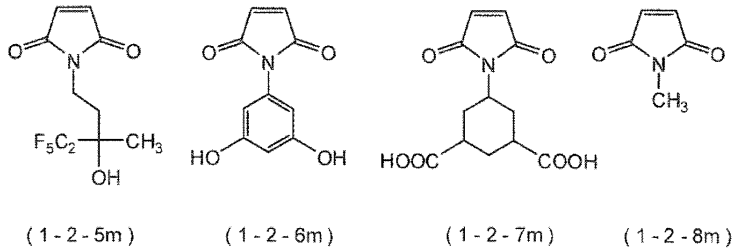
(1-1-6m) (1-1-7m) (1-1-8m) (1-1-9m)



(1-1-10m) (1-1-11m) (1-1-12m)



(1-2-1m) (1-2-2m) (1-2-3m) (1-2-4m)



(1-2-5m) (1-2-6m) (1-2-7m) (1-2-8m)

[0108]

[0109] 이들 중에서 화합물 (1-1-1m) 내지 (1-1-3m), 화합물 (1-2-1m), 화합물 (1-2-2m)이 바람직하다.

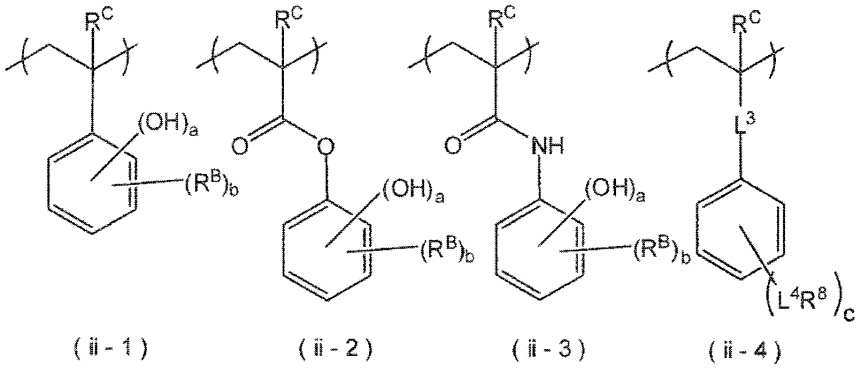
[0110] 구조 단위 (I) 이외의 기타 구조 단위로서는, 예를 들어 (ii) 알칼리 가용성기, (iii) 알칼리 해리성기 및 (iv) 산 해리성기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (II)」라고도 한다.) 등을 들 수 있다.

[0111] [A] 중합체가 구조 단위 (II)를 가짐으로써, 당해 보호막 형성용 조성물은 감도를 향상시킬 수 있고, 특히 EUV 또는 전자선에 대한 감도를 향상시킬 수 있다.

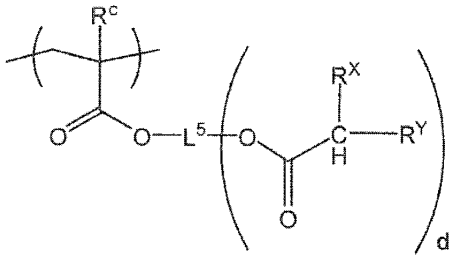
[0112] (iii) 알칼리 해리성기란, 히드록시기, 카르복시기 등의 수소 원자를 치환하는 기이고, 알칼리의 작용에 의해 해리하는 기를 말한다. [A] 중합체는, (iii) 알칼리 해리성기를 포함하는 구조 단위를 가짐으로써, 알칼리 현상액의 작용에 의해, 용해도가 증대한다. (iv) 산 해리성기란, 히드록시기, 카르복시기 등의 수소 원자를 치환하는 기이고, 산의 작용에 의해 해리하는 기를 말한다.

[0113] (ii) 알칼리 가용성기로서는, 예를 들어 카르복시기, 술포기, 페놀성 수산기, 술폰아미드기, β-디케톤 구조를 갖는 기, β-케토에스테르 구조를 갖는 기, β-디카르복실산에스테르 구조를 갖는 기, β-티옥소 케톤 구조를 갖는 기, 상기 기 (a) 등을 들 수 있다.

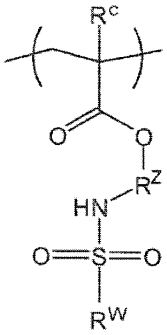
[0114] 알칼리 가용성기를 포함하는 구조 단위로서는, 예를 들어 하기 식 (ii-1) 내지 (ii-6)으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



(ii-1) (ii-2) (ii-3) (ii-4)



(ii-5)



(ii-6)

[0115]

[0116] 상기 식 (ii-1) 내지 (ii-6) 중, R^C는, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

[0117] 상기 식 (ii-1) 내지 (ii-3) 중, a는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이다. R^B는, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다. b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다. R^B가 복수인 경우, 복수의 R^B는 각각 동일하거나 상이해도 된다. 단, $1 \leq a+b \leq 5$를 충족한다.

[0118] 상기 식 (ii-4) 중, L^3 및 L^4는, 각각 독립적으로 단결합, 메틸렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 3 내지 15의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 이들의 기와 -O- 및 -CO-로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 조합한 2가의 기이다. R^8은 수소 원자, 히드록시기, 카르복시기, 탄소수 1 내지 5의 1가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 탄소수 2 내지 5의 알콕시카르보닐기, 또는 상기 기 (a)이다. c는 1 내지 5의 정수이다. L^4 및 R^8이 각각 복수인 경우, 복수의 L^4 및 R^8은 각각 동일하거나 상이해도 된다. 단, R^8 중 적어도 하나는 상기 기 (a)이다.

[0119] 상기 식 (ii-5) 중, R^X는 수소 원자, 할로겐 원자, 니트로기, 알킬기, 1가의 지환식 탄화수소기, 알콕시기, 아실기, 아르알킬기 또는 아릴기이다.

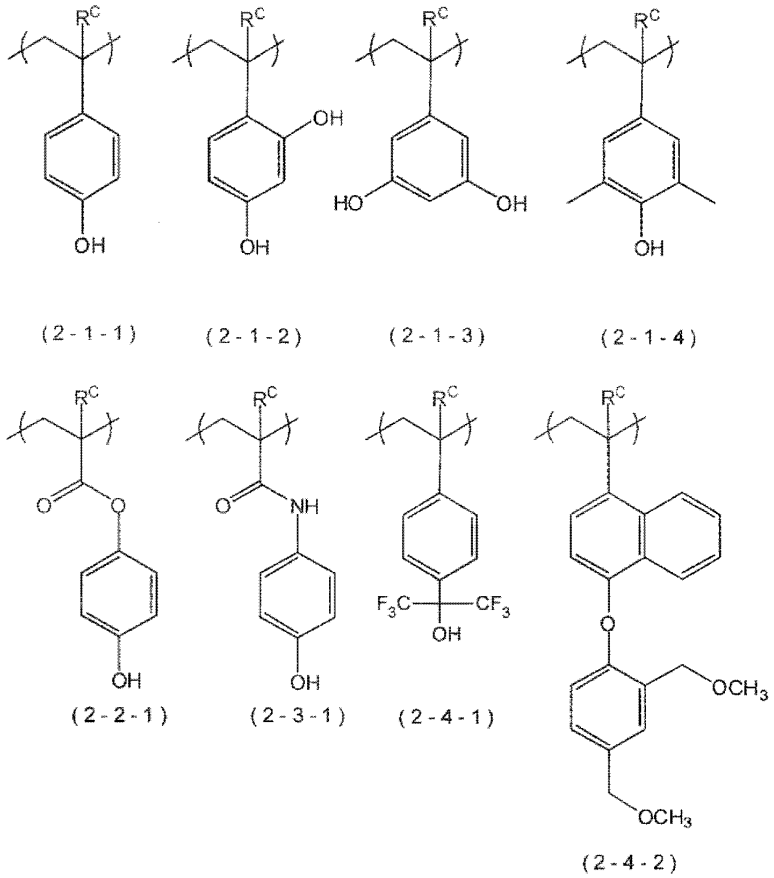
[0120] 상기 알킬기, 지환식 탄화수소기, 알콕시기, 아실기, 아르알킬기 및 아릴기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부는 치환되어 있어도 된다. R^Y는 $-C(=O)-R^a$, 또는 $-S(=O)_2-R^b$이다. R^a 및 R^b는, 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 불소화 알킬기, 1가의 지환식 탄화수소기, 알콕시기, 시아노기, 시아노메틸기, 아르알킬기 또는 아릴기이다. 단, R^a 또는 R^b와 R^X가 서로 결합해서 환구조를 형성하고 있어도 된다. d는 1 내지 3의 정수이다. R^X 및

R^{Y}가 각각 복수인 경우, 복수의 R^{X} 및 R^{Y}는 각각 동일하거나 상이해도 된다.

[0121] L^{5}는 (d+1)가의 연결기이다.

[0122] 상기 식 (ii-6) 중, R^{Z}는 2가의 연결기이다. R^{W}는 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기이다.)

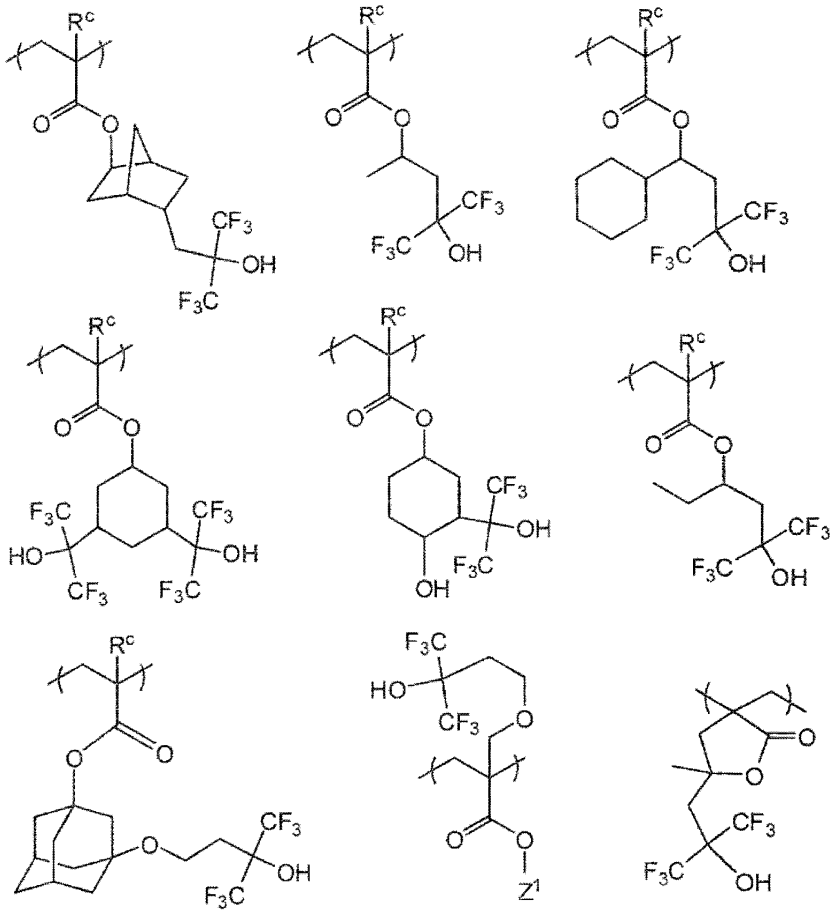
[0123] (ii) 알칼리 가용성기를 포함하는 구조 단위로서는, 예를 들어 하기 식 (2-1-1) 내지 (2-4-2)로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



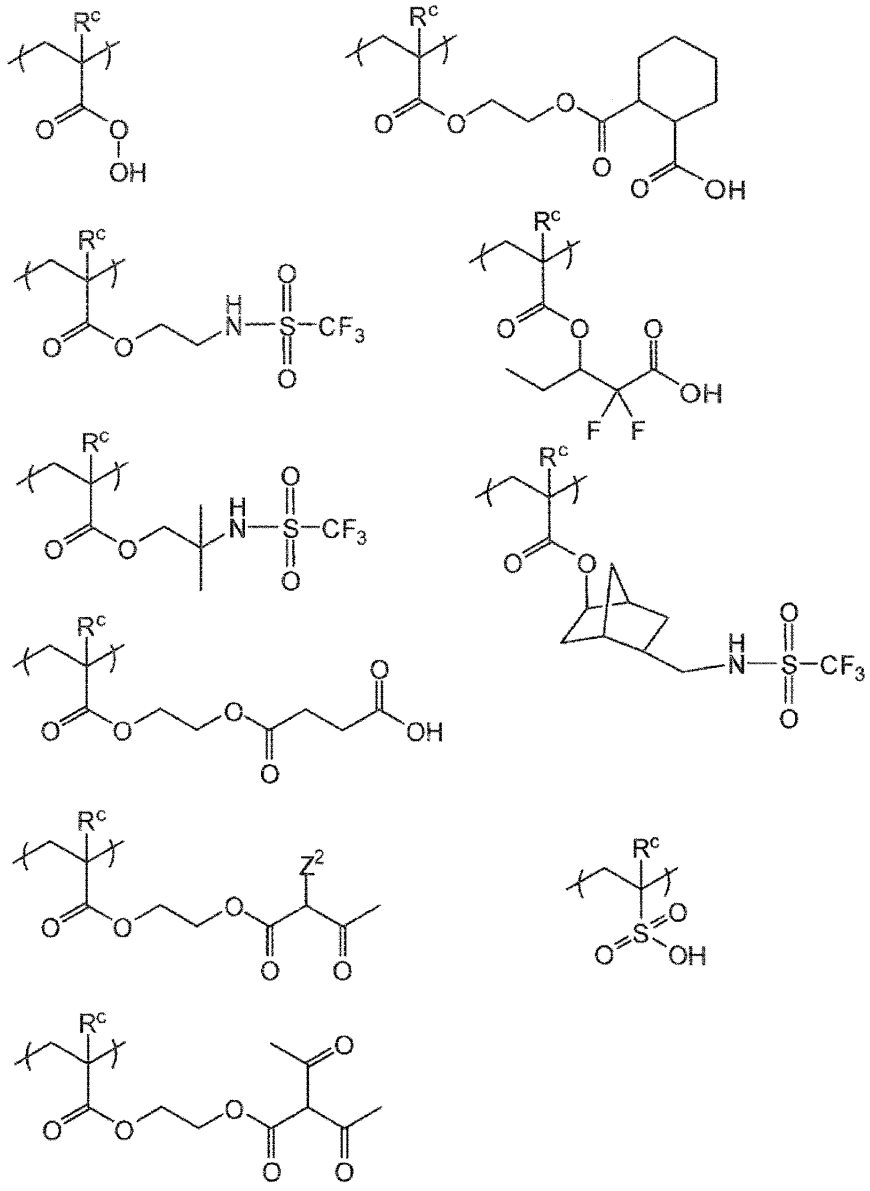
[0124]

[0125] 상기 식 (2-1-1) 내지 (2-4-2) 중, R^{C}는 상기 식 (ii-1) 내지 (ii-6)과 동의이다.

[0126] 또한, (ii) 알칼리 가용성기를 포함하는 구조 단위로서는, 상기 구조 단위 외에, 하기 식으로 표시되는 구조 단위도 들 수 있다.



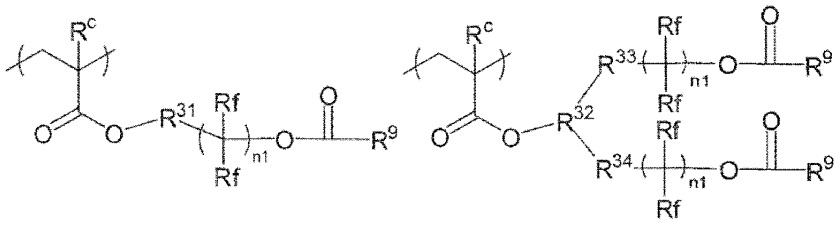
[0127]



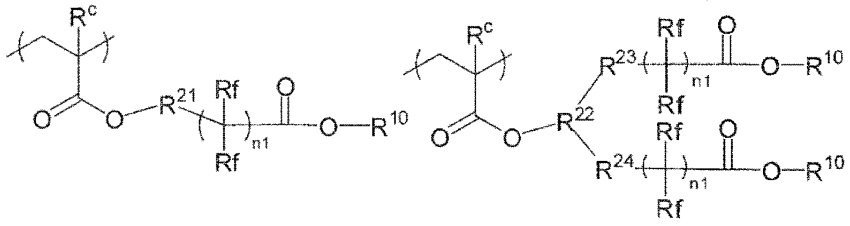
[0128]

[0129] 상기 식 중, R^C는, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다. Z^1 및 Z^2는, 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이다.

[0130] 상기 (iii) 알칼리 해리성기를 포함하는 구조 단위로서는, 예를 들어 하기 식 (c2-1-1) 내지 (c2-2-2)로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



(c2-1-1)　　(c2-1-2)



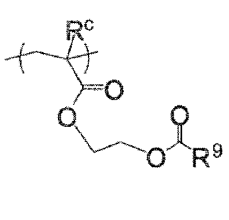
(c2-2-1)　　(c2-2-2)

[0131]

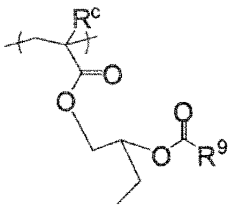
[0132] 상기 식 (c2-1-1) 및 (c2-1-2) 중, R^C는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다. R^9는 -COR^9이 알칼리 해리성기가 되는 기이다. R^9는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 불소화 탄화수소기이다. n1은, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다. Rf는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬기이다. Rf가 복수인 경우, 복수의 Rf는 동일하거나 상이해도 된다. R^{31}, R^{33} 및 R^{34}은, 각각 독립적으로 단결합, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 혹은 분지상의 2가의 쇄상 탄화수소기 또는 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기이다. R^{32}는, 탄소수 1 내지 10의 3가의 직쇄상 혹은 분지상의 탄화수소기 또는 탄소수 4 내지 20의 3가의 지환식 탄화수소기이고, R^{33} 또는 R^{34} 측의 말단에 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기 또는 이미노기를 갖고 있어도 된다.

[0133] 상기 식 (c2-2-1) 및 식 (c2-2-2) 중, R^C는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다. R^{10}은 알칼리 해리성기이다. R^{10}은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 또는 탄소수 1 내지 20의 불소화 탄화수소기이다. n1은, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다. Rf는, 각각 독립적으로 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬기이다. Rf가 복수인 경우, 복수의 Rf는 동일하거나 상이해도 된다. R^{21}, R^{23} 및 R^{24}는, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 혹은 분지상의 2가의 쇄상 탄화수소기 또는 탄소수 4 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기이다. R^{22}는, 탄소수 1 내지 10의 3가의 직쇄상 혹은 분지상의 탄화수소기 또는 탄소수 4 내지 20의 3가의 지환식 탄화수소기이고, R^{23} 또는 R^{24} 측의 말단에 산소 원자, 황 원자, 카르보닐기 또는 이미노기를 갖고 있어도 된다.

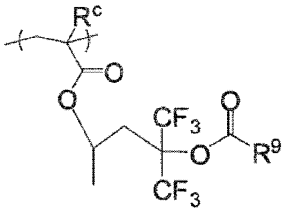
[0134] 상기 식 (c2-1-1)로 표시되는 구조 단위로서는, 하기 식 (c2-1-1a) 내지 (c2-1-1d)로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다. 또한, 상기 식 (c2-1-2)로 표시되는 구조 단위로서는, 하기 식 (c2-1-2a) 또는 (c2-1-2b)로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다. 식 중, R^C 및 R^9는, 상기 식 (c2-1-1) 내지 (c2-1-2)와 동의이다.



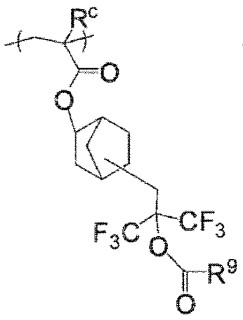
(c2 - 1 - 1a)



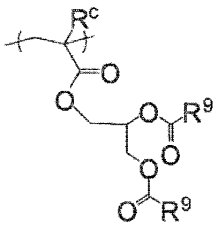
(c2 - 1 - 1b)



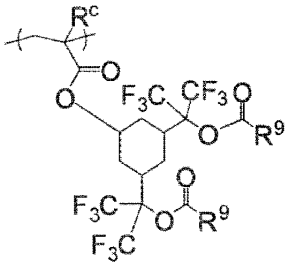
(c2 - 1 - 1c)



(c2 - 1 - 1d)



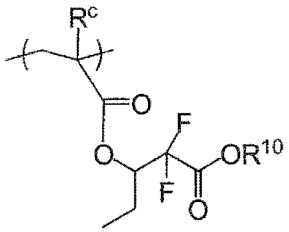
(c2 - 1 - 2a)



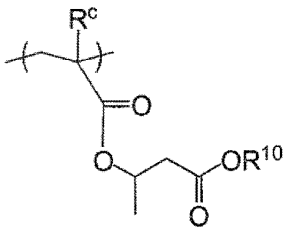
(c2 - 1 - 2b)

[0135]

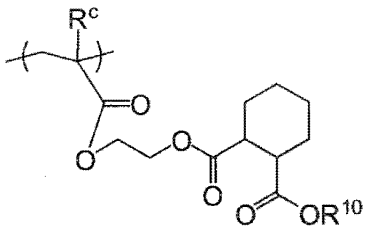
[0136] 상기 식 (c2-2-1)로 표시되는 구조 단위로서는, 예를 들어 하기 식 (c2-2-1a) 내지 (c2-2-1d)로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다. 식 중, R^{C} 및 R^{10}은, 상기 식 (c2-2-1) 내지 (c2-2-2)와 동의이다.



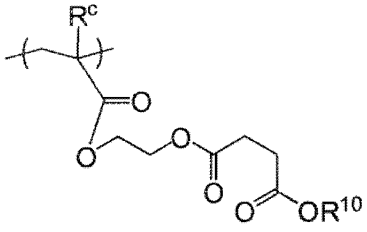
(c2 - 2 - 1a)



(c2 - 2 - 1b)



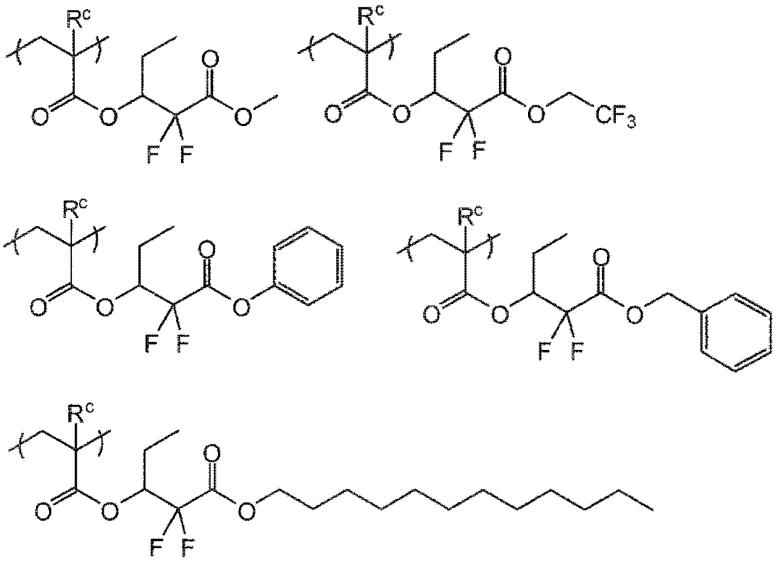
(c2 - 2 - 1c)



(c2 - 2 - 1d)

[0137]

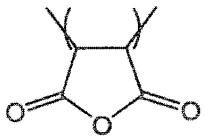
[0138] 상기 식 (c2-2-1a)로 표시되는 구조 단위로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0139]

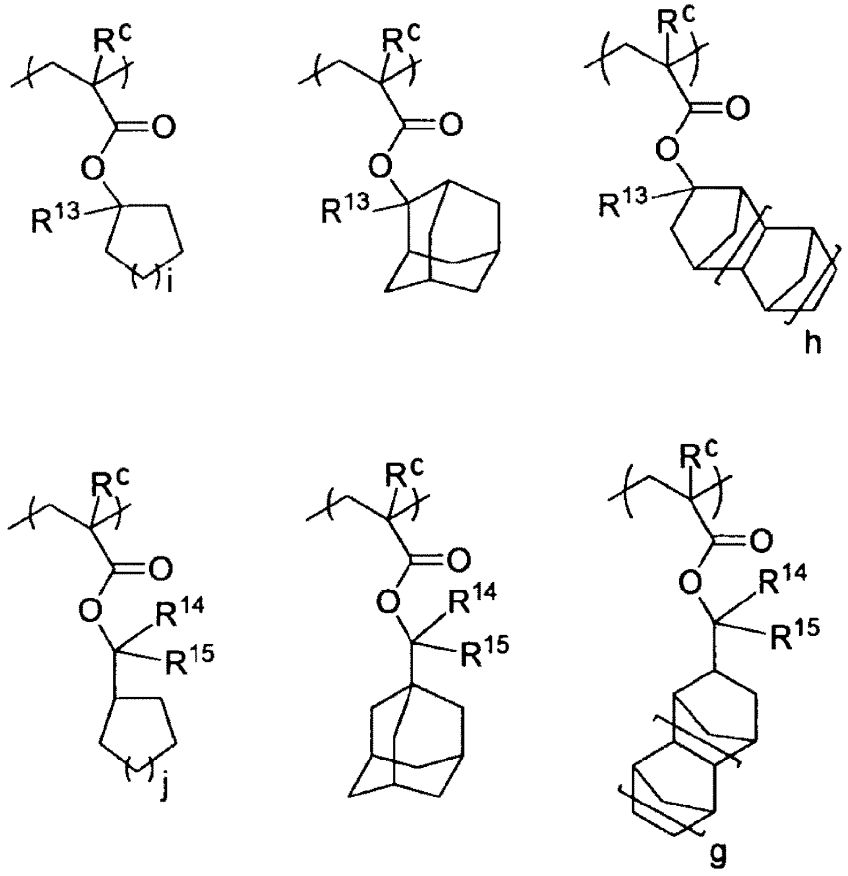
[0140] 상기 식 중, R^C는, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

[0141] 또한, 상기 (iii) 알칼리 해리성기를 포함하는 다른 구조 단위로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등도 들 수 있다.



[0142]

[0143] 상기 (iv) 산 해리성기를 포함하는 구조 단위로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.

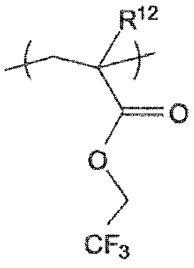


[0144]

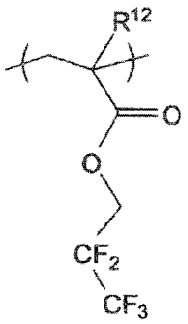
[0145] 상기 식 중, R^C는, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다. R^{13}, R^{14} 및 R^{15}는, 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. i 및 j는, 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다. h 및 g는, 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

[0146] [A] 중합체가 구조 단위 (II)를 포함하는 경우, 구조 단위 (II)의 함유 비율로서는, [A] 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 2몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 내지 40몰%가 보다 바람직하고, 8몰% 내지 25몰%가 더욱 바람직하다.

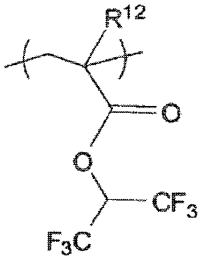
[0147] [A] 중합체는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위로, 기타 구조 단위로서 하기 식 (3-1) 내지 (3-6)으로 표시되는 구조 단위 등을 함유하고 있어도 된다.



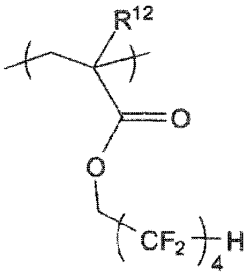
(3-1)



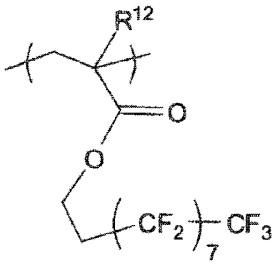
(3-2)



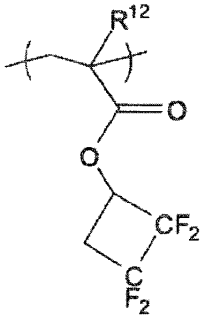
(3-3)



(3-4)



(3-5)



(3-6)

[0148]

[0149] 상기 식 (3-1) 내지 (3-6) 중, R^{12}는 수소 원자, 메틸기, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0150] [[A] 중합체의 합성 방법]

[0151] [A] 중합체는, 예를 들어 소정의 각 구조 단위에 대응하는 단량체를, 라디칼 중합 개시제를 사용하고, 적당한 용매 중에서 중합함으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 단량체 및 라디칼 개시제를 함유하는 용액을, 반응 용매 또는 단량체를 함유하는 용액에 적하해서 중합 반응시키는 방법, 단량체를 함유하는 용액과, 라디칼 개시제를 함유하는 용액을 각각 별도로, 반응 용매 또는 단량체를 함유하는 용액에 적하해서 중합 반응시키는 방법, 각각의 단량체를 함유하는 복수종의 용액과, 라디칼 개시제를 함유하는 용액을 각각 별도로, 반응 용매 또는 단량체를 함유하는 용액에 적하해서 중합 반응시키는 방법 등의 방법으로 합성하는 것이 바람직하다.

[0152] 상기 중합에 사용되는 용매로서는, 예를 들어

[0153] n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 알칸류; 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린, 노르보르난 등의 시클로알칸류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 쿠멘 등의 방향족 탄화수소류; 클로로부탄류, 브로모헥산류, 디클로로에탄류, 헥사메틸렌디브로마이드, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류; 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산i-부틸, 프로피온산메틸 등의 포화 카르복실산에스테르류; 아세톤, 2-부타논(메틸에틸케톤), 4-메틸-2-펜타논, 2-헵타논 등의 케톤류; 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄류, 디에톡시에탄류 등의 에테르류; 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 4-메틸-2-펜탄올 등의 알코올류 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0154] 상기 중합에 있어서의 반응 온도는, 라디칼 개시제의 종류에 따라 적절히 결정하면 되지만, 통상 40℃ 내지 150℃에서 있고, 50℃ 내지 120℃가 바람직하다. 반응 시간으로서는, 통상 1시간 내지 48시간이며, 1시간 내지 24시간이 바람직하다.

[0155] 상기 중합에 사용되는 라디칼 개시제로서는, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시클로프로필프로피오니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) 등을 들 수 있다. 이들의 개시제는 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다.

[0156] 중합 반응에 의해 얻어진 중합체는, 재침전법에 의해 회수하는 것이 바람직하다. 즉, 중합 반응 종료 후, 중합액을 재침 용매에 투입함으로써, 목적의 중합체를 분체로서 회수한다. 재침 용매로서는, 알코올류나 알칸류 등

을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 재침전법 외에, 분액 조작이나 칼럼 조작, 한외 여과 조작 등에 의해, 단량체, 올리고머 등의 저분자 성분을 제거하여, 중합체를 회수할 수도 있다.

[0157] [A] 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 중량 평균 분자량(Mw)으로서는, 1,000 내지 100,000이 바람직하고, 1,000 내지 50,000이 보다 바람직하고, 1,000 내지 30,000이 더욱 바람직하다. [A] 중합체의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 아웃 · 오브 · 밴드 및 아웃가스의 억제능에 더욱 우수한 보호막을 형성할 수 있다.

[0158] [A] 중합체의 Mw와 수 평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)로서는, 통상 1 내지 5이고, 1 내지 3이 바람직하다. [A] 중합체의 Mw/Mn을 이러한 특정 범위로 함으로써, 아웃 · 오브 · 밴드 및 아웃가스의 억제능이 더욱 우수한 보호막을 형성할 수 있다.

[0159] 또한, 본 명세서에 있어서 Mw 및 Mn은, GPC 칼럼(G2000HXL 2개, G3000HXL 1개, G4000HXL 1개, 이상 도소제)을 사용하여, 유량 1.0mL/분, 용출 용매 테트라히드로푸란, 시료 농도 1.0질량%, 시료 주입량 100μL, 칼럼 온도 40℃의 분석 조건에서, 검출기로서 시차 굴절계를 사용하고, 단분산 폴리스티렌을 표준으로 하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한 값을 말한다.

[0160] [[B] 유기 용매]

[0161] [B] 유기 용매로서는, [A] 중합체 및 임의 성분을 용해할 수 있는 것이며, 또한 레지스트막 성분을 용출시키기 어려운 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 알코올계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 유기 용매, 아미드계 용매, 에스테르계 용매, 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.

[0162] 알코올계 용매로서는, 예를 들어

[0163] 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올, iso-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, iso-펜탄올, 2-메틸 부탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 3-메톡시부탄올, n-헥산올, 2-메틸 펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, sec-헥산올, 2-에틸 부탄올, sec-헵탄올, 3-헵탄올, n-옥탄올, 2-에틸 헥산올, sec-옥탄올, n-노닐알코올, 2,6-디메틸-4-헵탄올, n-데칸올, sec-운데실알코올, 트리메틸노닐알코올, sec-테트라데실알코올, sec-헵타데실알코올, 푸르푸릴알코올, 페놀, 시클로헥산올, 메틸 시클로헥산올, 3,3,5-트리메틸 시클로헥산올, 벤질알코올, 디아세톤 알코올 등의 모노알코올계 용매;에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,5-헥산디올, 2,4-헵탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등의 다가 알코올계 용매;

[0164] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노헥실 에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르, 에틸렌글리콜모노-2-에틸부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디 프로필렌글리콜모노프로필에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르계 용매 등을 들 수 있다. 이들 중, 4-메틸-2-펜탄올이 바람직하다.

[0165] 에테르계 용매로서는, 예를 들어 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 부틸메틸에테르, 부틸에틸에테르, 부틸프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, tert-부틸-메틸에테르, tert-부틸에틸에테르, tert-부틸프로필에테르, 디-tert-부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 시클로헥실 메틸에테르, 시클로펜틸에틸에테르, 시클로헥실에틸에테르, 시클로펜틸프로필에테르, 시클로펜틸-2-프로필에테르, 시클로헥실프로필에테르, 시클로헥실-2-프로필에테르, 시클로펜틸부틸에테르, 시클로펜틸-tert-부틸에테르, 시클로헥실부틸에테르, 시클로헥실-tert-부틸에테르, 아니솔, 디에틸에테르, 디페닐에테르 등을 들 수 있다. 환상 에테르류로서는, 테트라히드로푸란, 디옥산 등을 들 수 있다. 이들 중, 디이소아밀에테르가 바람직하다.

[0166] 케톤계 용매로서는, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-iso-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실 케톤, 디-iso-부틸케톤, 트리메틸노나논, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 메틸시클로헥사논, 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 아세토페논 등의 케톤계 용매를 들 수 있다.

[0167] 아미드계 용매로서는, 예를 들어 N,N'-디메틸이미다졸리디논, N-메틸 포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0168] 에스테르계 용매로서는, 예를 들어 디에틸카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 아세트산메틸, 아세트산에틸, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 아세트산n-프로필, 아세트산iso-프로필, 아세트산n-부틸, 아세트산iso-부틸, 아세트산sec-부틸, 아세트산n-펜틸, 아세트산sec-펜틸, 아세트산3-메톡시부틸, 아세트산메틸펜틸, 아세트산2-에틸부틸, 아세트산2-에틸헥실, 아세트산벤질, 아세트산시클로헥실, 아세트산메틸시클로헥실, 아세트산n-노닐, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세트산에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노프로필에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노부틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디아세트산글리콜, 아세트산메톡시트리글리콜, 프로피온산에틸, 프로피온산n-부틸, 프로피온산iso-아밀, 옥살산디에틸, 옥살산디-n-부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산n-부틸, 락트산n-아밀, 말론산디에틸, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸 등을 들 수 있다.

[0169] 탄화수소계 용매로서는, 예를 들어

[0170] n-펜탄, iso-펜탄, n-헥산, iso-헥산, n-헵탄, iso-헵탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, n-옥탄, iso-옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매;

[0171] 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 메틸에틸벤젠, n-프로필벤젠, iso-프로필벤젠, 디에틸벤젠, iso-부틸벤젠, 트리에틸벤젠, 디-iso-프로필벤젠, n-아밀나프탈렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.

[0172] 이들 중, 당해 보호막 형성용 조성물을 도포했을 때, 후의 노광으로 아웃가스의 원인이 되는 레지스트막으로부터의 성분의 용출을 일으키기 어렵다고 하는 관점에서, [B] 유기 용매로서는, 에테르계 용매 및 알코올계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 용매를 포함하는 것이 바람직하고, 에테르계 용매 및 알코올계 용매를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 에테르계 용매로서는, 탄소수 6 내지 14의 에테르계 용매가 바람직하고, 탄소수 8 내지 12의 에테르계 용매가 보다 바람직하고, 탄소수 8 내지 12의 디지방족 에테르계 용매가 더욱 바람직하고, 디이소아밀에테르가 특히 바람직하다. 알코올계 용매로서는, 탄소수 3 내지 9의 알코올계 용매가 바람직하고, 탄소수 5 내지 7의 알코올계 용매가 보다 바람직하고, 탄소수 5 내지 7의 모노알코올계 용매가 더욱 바람직하고, 4-메틸-2-펜탄올이 특히 바람직하다.

[0173] 또한, [B] 유기 용매가 에테르계 용매를 포함하고, 이 에테르계 용매의 함유율이 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 20질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 50질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0174] 또한, 이들 유기 용매는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0175] [임의 성분]

[0176] 당해 보호막 형성용 조성물은, [A] 중합체 및 [B] 유기 용매 이외에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 임의 성분을 함유해도 된다. 임의 성분으로서는, 산 확산 제어제, 산 발생제 등을 들 수 있다. 산 확산 제어제나 산 발생제로서는 공지된 화합물을 사용할 수 있다.

[0177] 산 확산 제어제는, 레지스트막 중에서 발생한 산이 보호막을 개재해서 미노광부에 확산하는 것을 억제하거나, 농도 구배에 의해 레지스트막 중의 산 확산 제어제가 보호막 중에 확산해버리는 것을 억제하는 효과를 갖는다.

[0178] 산 발생제는, 레지스트막에 있어서 탈보호 반응에 기여해야 할 산이 보호막에 확산함으로써 발생하는 레지스트막 중의 산의 부족을 보충하는 효과를 갖는다.

[0179] [보호막 형성용 조성물의 조제 방법]

[0180] 당해 보호막 형성용 조성물은, 예를 들어 [B] 유기 용매 중에서, [A] 중합체 및 임의 성분을 소정의 비율로 혼합함으로써 조제된다. 또한, 당해 보호막 형성용 조성물은, 적당한 [B] 유기 용매에 용해 또는 분산시킨 상태에 조제되어 사용될 수 있다. 얻어진 혼합액은, 필요에 따라, 구멍 직경 0.4㎛ 이하의 멤브레인 필터 등으로 여과해도 된다.

[0181] 상기 구성을 갖는 보호막 형성용 조성물을, 본 실시 형태에 따른 레지스트 패턴 형성 방법에 사용함으로써 금속 함유 레지스트의 감도를 보다 충분하게 충족시키면서, 보호막이 아웃·오브·밴드를 흡수하는 것 및/또는 유리 전이 온도가 비교적 높은 것에 의해 PEB 등일 때의 금속 함유 레지스트막으로부터 보호막으로의 산 확산을 억제함으로써 나노 에지 러프니스를 보다 개선할 수 있고, 또한 보호막의 유리 전이 온도를 비교적 높게 함으로써

금속 함유 레지스트막으로부터의 아웃가스의 발생을 보다 억제할 수 있다.

[0182] 실시예

[0183] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 실시예에 있어서의 물성값의 측정 방법을 이하에 나타낸다.

[0184] [중합체의 Mw 및 Mn]

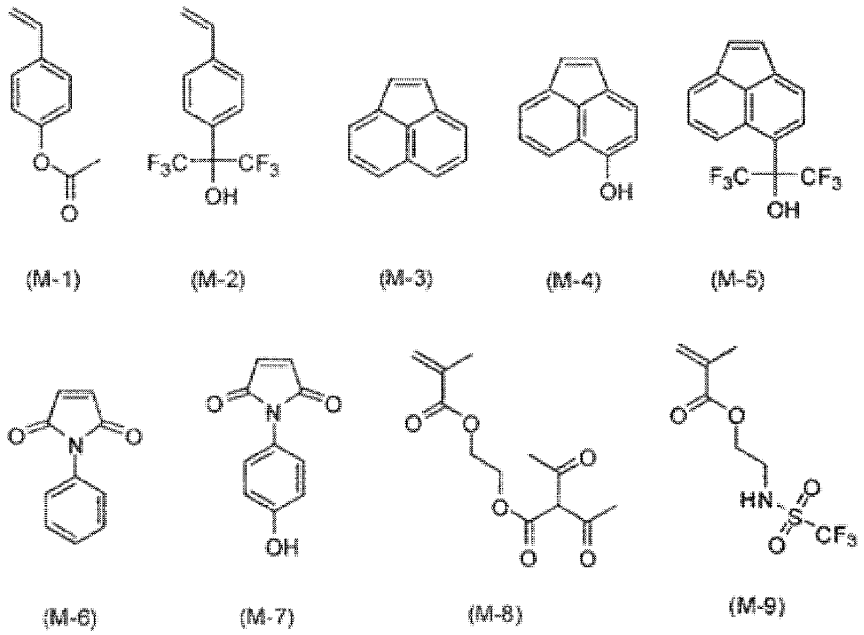
[0185] 중합체의 Mw 및 Mn은, 상술한 수순에 의해 측정했다.

[0186] [^{13}C-NMR 분석]

[0187] 중합체의 구조 단위의 함유 비율을 구하기 위한 ^{13}C-NMR 분석은, 핵자기 공명 장치(JNM-ECX400, 니혼덴시제)를 사용하고, 측정 용매로서 $CDCl_3$을 사용하여, 테트라메틸실란(TMS)을 내부 표준으로서 행하였다.

[0188] <중합체의 합성>

[0189] [A] 중합체의 합성에 사용한 단량체를 하기에 나타낸다.



[0190]

[0191] 또한, 화합물 (M-3) 내지 (M-7)은 구조 단위 (I)을, 화합물 (M-1), (M-2), (M-8) 및 (M-9)는 기타 구조 단위를 각각 부여한다.

[0192] [합성예 1]

[0193] 상기 화합물 (M-2) 64g(50몰%), 화합물 (M-3) 36g(50몰%) 및 AIBN 7.7g을, 메틸에틸케톤 200g에 용해한 후, 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 78℃로 유지하고, 6시간 중합시켰다. 중합 후, 메틸에틸케톤을 감압 증류 제거하고, 얻어진 중합체를 100g의 메틸에틸케톤에 용해한 후, 2,000g의 n-헥산 중에 적하하고, 중합체를 응고 정제했다. 이어서, 이 중합체를 300g의 헥산으로 2회 세정하고, 얻어진 백색 분말을 여과하고, 감압 하 50℃에서 밤새 건조시키고, 중합체 (A-1)을 얻었다. 중합체 (A-1)은, Mw가 6,000, Mw/Mn이 1.8이었다. 또한, ^{13}C-NMR 분석의 결과, 화합물 (M-2) 및 화합물 (M-3)에서 유래하는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 50몰% 및 50몰%였다.

[0194] [합성예 2]

[0195] 상기 화합물 (M-2) 62g(50몰%), 화합물 (M-4) 38g(50몰%) 및 AIBN 7.5g을, 메틸에틸케톤 200g에 용해한 후, 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 78℃로 유지하고, 6시간 중합시켰다. 중합 후, 메틸에틸케톤을 감압 증류 제거하고, 얻어진 중합체를 100g의 메틸에틸케톤에 용해한 후, 2,000g의 n-헥산 중에 적하하고, 중합체를 응고 정제

했다. 이어서, 이 중합체를 300g의 헥산으로 2회 세정하고, 얻어진 백색 분말을 여과하고, 감압 하 50℃에서 밤새 건조시키고, 중합체 (A-2)를 얻었다. 중합체 (A-2)는 Mw가 6,500, Mw/Mn이 1.9였다. 또한, ^{13}C-NMR 분석의 결과, 화합물 (M-2) 및 화합물 (M-4)에서 유래하는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 50몰% 및 50몰%였다.

[0196] [합성예 3]

[0197] 상기 화합물 (M-1) 34g(50몰%), 화합물 (M-5) 66g(50몰%), AIBN 6.8g 및 t-도데실머캅탄 2.6g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 200g에 용해한 후, 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 70℃로 유지하고, 6시간 중합시켰다. 중합 후, 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 감압 증류 제거하고, 얻어진 중합체를 100g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르에 용해한 후, 2,000g의 n-헥산 중에 적하하고, 중합체를 응고 정제했다. 이어서, 이 중합체에, 다시 프로필렌글리콜모노메틸에테르 150g을 더한 후, 추가로 메탄올 150g, 트리에틸아민 30g 및 물 6g을 더하여, 비점에서 환류시키면서, 8시간 가수 분해 반응을 행하였다. 적외 분광법에 의해, 탈아세틸화가 정량적으로 진행하여 p-히드록시스티렌에서 유래하는 구조 단위가 생성하고 있는 것을 확인한 후, 용매 및 트리에틸아민을 감압 증류 제거하고, 얻어진 중합체를 아세톤 150g에 용해한 후, 2,000g의 수중에 적하해서 응고시켜서, 생성한 백색 분말을 여과하고, 감압 하 50℃에서 밤새 건조시키고, 중합체 (A-3)을 얻었다. 중합체 (A-3)은, Mw가 10,000, Mw/Mn이 2.1이었다. 또한 ^{13}C-NMR 분석의 결과, p-히드록시스티렌에서 유래하는 구조 단위 및 화합물 (M-5)에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율은, 각각 50몰% 및 50몰%였다.

[0198] [합성예 4]

[0199] 상기 화합물 (M-2) 48g(50몰%), 화합물 (M-6) 52g(50몰%) 및 AIBN 9.8g을, 메틸에틸케톤 200g에 용해한 후, 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 78℃로 유지하고, 6시간 중합시켰다. 중합 후, 메틸에틸케톤을 감압 증류 제거하고, 얻어진 중합체를 100g의 메틸에틸케톤에 용해한 후, 2,000g의 n-헥산 중에 적하하고, 중합체를 응고 정제했다. 이어서, 이 중합체를 300g의 헥산으로 2회 세정하고, 얻어진 백색 분말을 여과하고, 감압 하 50℃에서 밤새 건조시키고, 중합체 (A-4)를 얻었다. 중합체 (A-4)는, Mw가 9,000, Mw/Mn이 2.2이었다. 또한, ^{13}C-NMR 분석의 결과, 화합물 (M-2) 및 화합물 (M-6)에서 유래하는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 50몰% 및 50몰%였다.

[0200] [합성예 5]

[0201] 상기 화합물 (M-1) 46g(50몰%), 화합물 (M-7) 54g(50몰%), AIBN 9.4g 및 t-도데실머캅탄 3.5g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 200g에 용해한 후, 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 70℃로 유지하고, 6시간 중합시켰다. 중합 후, 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 감압 증류 제거하고, 얻어진 중합체를 100g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르에 용해한 후, 2,000g의 n-헥산 중에 적하하고, 중합체를 응고 정제했다. 이어서, 이 중합체에, 다시 프로필렌글리콜모노메틸에테르 150g을 더한 후, 또한 메탄올 150g, 트리에틸아민 36g 및 물 6g을 더하여, 비점에서 환류시키면서, 8시간 가수 분해 반응을 행하였다. 적외 분광법에 의해, 탈아세틸화가 정량적으로 진행하고 p-히드록시스티렌에서 유래하는 구조 단위가 생성하고 있는 것을 확인한 후, 용매 및 트리에틸아민을 감압 증류 제거하고, 얻어진 중합체를 아세톤150g에 용해한 후, 2,000g의 수중에 적하해서 응고시켜서, 생성한 백색 분말을 여과하여, 감압 하 50℃에서 밤새 건조시키고, 중합체 (A-5)를 얻었다. 중합체 (A-5)는 Mw가 10,000, Mw/Mn이 2.0이었다. 또한 ^{13}C-NMR 분석의 결과, p-히드록시스티렌에서 유래하는 구조 단위 및 화합물 (M-7)에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율은, 각각 50몰% 및 50몰%였다.

[0202] [합성예 6]

[0203] 상기 화합물 (M-2) 48g(30몰%), 화합물 (M-5) 52g(50몰%), 화합물 (M-8) 52g(20몰%) 및 AIBN 9.8g을, 메틸에틸케톤 200g에 용해한 후, 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 78℃로 유지하고, 6시간 중합시켰다. 중합 후, 메틸에틸케톤을 감압 증류 제거하고, 얻어진 중합체를 100g의 메틸에틸케톤에 용해한 후, 2,000g의 n-헥산 중에 적하하고, 중합체를 응고 정제했다. 이어서, 이 중합체를 300g의 헥산으로 2회 세정하고, 얻어진 백색 분말을 여과하고, 감압 하 50℃에서 밤새 건조시키고, 중합체 (A-6)을 얻었다. 중합체 (A-6)은 Mw가 10,000, Mw/Mn이 2.1이었다. 또한, ^{13}C-NMR 분석의 결과, 화합물 (M-2), 화합물 (M-5) 및 화합물 (M-8)에서 유래하는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 30몰%, 50몰% 및 20몰%였다.

[0204] [합성예 7]

[0205] 상기 화합물 (M-2) 48g(40몰%), 화합물 (M-6) 52g(50몰%), 화합물 (M-9) 52g(10몰%) 및 AIBN 8.8g을, 메틸에틸

케톤 200g에 용해한 후, 질소 분위기 하에서, 반응 온도를 78℃로 유지하고, 6시간 중합시켰다. 중합 후, 메틸에틸케톤을 감압 증류 제거하고, 얻어진 중합체를 100g의 메틸에틸케톤에 용해한 후, 2,000g의 n-헥산 중에 적하하고, 중합체를 응고 정제했다. 이어서, 이 중합체를 300g의 헥산으로 2회 세정하고, 얻어진 백색 분말을 여과하고, 감압 하 50℃에서 밤새 건조시키고, 중합체 (A-7)을 얻었다. 중합체 (A-7)은, Mw가 7,000, Mw/Mn이 2.0이었다. 또한, ^{13}C-NMR 분석의 결과, 화합물 (M-2), 화합물 (M-6) 및 화합물 (M-9)에서 유래하는 각 구조 단위의 함유 비율은, 각각 40몰%, 50몰% 및 10몰%였다.

[0206] <보호막 형성용 조성물의 조제>

[0207] 보호막 형성용 조성물의 조제에 사용한 [B] 유기 용매에 대해서 이하에 나타낸다.

[0208] [[B] 유기 용매]

[0209] B-1: 4-메틸-2-펜탄올

[0210] B-2: 디이소아밀에테르

[0211] [조제예 1]

[0212] 합성예 1에서 합성한 중합체 (A-1) 100질량부 및 유기 용매 (B-2) 10,000질량부를 혼합하고, 얻어진 혼합액을 구멍 직경 0.20㎛의 멤브레인 필터를 사용해서 여과함으로써, 보호막 형성용 조성물 (T-1)을 조제했다.

[0213] [조제예 2 내지 7]

[0214] 표 1에 나타내는 종류 및 배합량의 각 성분을 사용한 것 이외에는 조제예 1과 마찬가지로 조작해서 보호막 형성용 조성물 (T-2) 내지 (T-7)을 조제했다.

표 1

	보호막 형성용 조성물	중합체		유기 용매	
		종류	배합량 (질량부)	종류	배합량 (질량부)
조제예 1	T-1	A-1	100	B-2	10000
조제예 2	T-2	A-2	100	B-2	10000
조제예 3	T-3	A-3	100	B-2	10000
조제예 4	T-4	A-4	100	B-1/B-2	500/9500
조제예 5	T-5	A-5	100	B-1/B-2	9000/1000
조제예 6	T-6	A-6	100	B-1/B-2	300/9700
조제예 7	T-7	A-7	100	B-1/B-2	300/9700

[0215]

[0216] <금속 함유 레지스트막의 형성 1>

[0217] 12인치 실리콘 웨이퍼의 표면에, CVD 장치에 의해, 350℃에서 , 200ccm의 삼염화 메틸주석 유량, 1000sccm의 CO_2 유량으로, 막 두께가 5㎚의 금속 함유 레지스트막 (R-1)을 형성했다.

[0218] <금속 함유 레지스트막의 형성 2>

[0219] 12인치 실리콘 웨이퍼 상에, 막 두께 20㎚의 이산화규소막을 형성한 기판(S)을 준비했다. 상기 준비한 기판(S)의 표면에, CVD 장치에 의해, 20℃에서 약 1Torr로 유지된 압력으로, $Sn(CH_3)_4$를 퇴적시켜서, 막 두께가 2㎚인 금속 함유 레지스트막 (R-2)를 형성했다.

[0220] [실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 2]

[0221] <레지스트 패턴의 형성>

[0222] 상기 준비한 금속 함유 레지스트막에, 표 1에 나타내는 보호막 형성용 조성물을 스핀 코트하고, 110℃에서 60초간 PB를 행하여, 막 두께 30㎚의 보호막을 형성했다. 비교예에 대해서는, 보호막을 형성하지 않았다. 계속해서, EUV 스캐너(ASML사의 「TWINSCAN NXE:3300B」(NA0.3, 시그마 0.9, 쿼드루폴 조명, 웨이퍼 상 치수가 선폭 16㎚의 일대일 라인 앤 스페이스의 마스크)를 사용하여, 극단 자외선을 조사했다. 그 후, 100℃에서 60초간 PEB를 행한 후, 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 사용해서 23℃에서 1분간 패들법에 의해 현상하고, 수세 후, 40℃에 가열한 에탄올/물(체적비 70/30)을 사용해서 1분간 패들법에 의해 현상한 후, 건조함으로써, 레지스트 패턴을 형성했다.

[0223] <평가>

[0224] 상기 형성한 레지스트 패턴에 대해서, 하기에 나타내는 평가를 행하였다.

[0225] [감도]

[0226] 선폭 16㎚의 라인부와, 인접하는 라인부에 의해 형성되는 간격이 16㎚의 스페이스부를 포함하는 라인·앤드·스페이스 패턴(1L1S)을 일대일의 선폭에 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량을 감도(mJ/㎠)로 하였다.

[0227] [나노 에지 러프니스]

[0228] 상기 라인·앤드·스페이스 패턴(1L1S)의 라인 패턴을, 반도체용 주사 전자 현미경(고분해능 FEB 측장 장치 S-9220, 히다치 세이사꾸쇼제)을 사용해서 관찰했다. 상기 패턴의 임의의 50점을 관찰하고, 관찰된 형상에 대해서, 도 1 및 도 2에 도시한 바와 같이, 실리콘 웨이퍼(1) 상에 형성한 레지스트막(레지스트 높이 H: 5㎚ 또는 2㎚)의 라인부(2)의 가로 측면(2a)을 따라 발생한 요철의 가장 현저한 개소에 있어서의 선폭과, 설계 선폭 16㎚의 차 「ΔCD」를, CD-SEM(S-9220, 히타치 하이테크놀러지즈사제)으로 측정하고, 나노 에지 러프니스(㎚)로 하였다. 나노 에지 러프니스(㎚)는, 2.8(㎚) 이하인 경우에는 「AA(매우 양호)」로, 2.8(㎚)를 초과하고 3.4(㎚) 이하인 경우에는 「A(양호)」로, 3.4(㎚)를 초과하는 경우에는 「B(불량)」로 평가할 수 있다. 또한, 도 1 및 도 2에서 나타내는 요철은, 실제보다 과장해서 기재하고 있다.

[0229] [아웃가스]

[0230] 상기 준비한 금속 함유 레지스트막에, 표 1에 나타내는 보호막 형성용 조성물을 스핀 코트하고, 110℃에서 60초간 PB를 행하여, 막 두께 30㎚의 보호막을 형성했다. 비교예에 대해서는, 보호막을 형성하지 않았다. 이어서, KrF 투영 노광 장치(S203B, 니콘제)를 사용하여, NA: 0.68, 시그마: 0.75, 컨벤셔널의 광학 조건에서, 마스크 패턴을 통하지 않고 노광량 15mJ/㎠로 상기 보호막이 적층된 금속 함유 레지스트막에 대하여 전체면 노광을 행하였다. 이 노광한 금속 함유 레지스트막을, 가열 탈리형 가스 크로마토그래피 질량 분석계(SWA-256, 지엘 사이언스제)를 사용해서 아웃가스 분석을 행하였다.

[0231] 아웃가스 분석은 25℃에서 60분간, 금속 함유 레지스트막 표면으로부터 유기물을 탈리시키고, 탈리한 아웃가스 성분은 일단, 포집 칼럼에 모은 후, 포집 칼럼을 200℃에서 가열하여, 포집 칼럼으로부터 유기물을 재탈리시켜서, 열 탈착 콜드 트랩 인젝터로, 액체 질소를 사용해서 냉각해서 체적 수축시키고, 그 후, 230℃로 급속 가열함으로써 포집한 가스 성분을 단숨에 가스 크로마토그래피(JNS-GCMATE GCMS SYSTEM, JEOL제)에 도입해서 행하였다.

[0232] 아웃가스 분석은, 보호막을 형성하지 않은 비교예 1 및 2에 있어서의 각각의 금속 함유 레지스트막에 대해서 분석을 한 아웃가스양을 100으로 했을 때의 상대값이다.

표 2

	보호막 형성용 조성물	금속 함유 레지스트막	감도 (mJ/cm^2)	나노에지 러프니스 (nm)	아웃가스양
실시예 1	T-1	R-1	40	2.6	60
실시예 2	T-2	R-1	39	2.7	50
실시예 3	T-3	R-1	38	2.7	40
실시예 4	T-4	R-2	41	2.7	50
실시예 5	T-5	R-2	42	2.6	30
실시예 6	T-6	R-2	41	2.6	20
실시예 7	T-7	R-2	43	2.7	30
비교예 1	–	R-1	45	3.3	100
비교예 2	–	R-2	46	3.3	100

[0233]

[0234] 이들 결과로부터, 실시예의 레지스트 패턴 형성 방법에 의하면, 비교예에 비하여, 감도를 유지하면서, 나노 에지 러프니스가 크게 개선되고, 또한 아웃가스의 발생도 현저하게 억제되는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0235] 본 발명에 따르면, 나노 에지 러프니스를 개선할 수 있고, 감도도 충분히 충족하고, 아웃가스도 저감할 수 있는 신규 레지스트 패턴 형성 방법을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명의 레지스트 패턴 형성 방법은, 반도체 디바이스, 액정 디바이스 등의 각종 전자 디바이스의 리소그래피 공정에서의 레지스트 패턴 형성에 적합하게 사용할 수 있다.

부호의 설명

[0236] 1: 기판

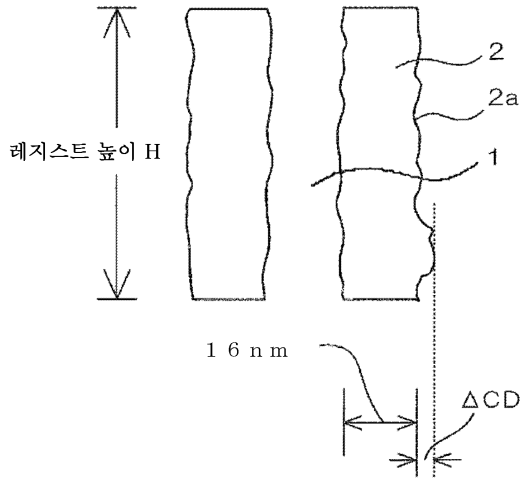
2: 레지스트 패턴

2a: 레지스트 패턴의 가로 측면

H: 레지스트 높이

도면

도면1



도면2

