



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0117233
(43) 공개일자 2023년08월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/38 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/38 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7023827
- (22) 출원일자(국제) 2021년12월14일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년07월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2021/085640
- (87) 국제공개번호 WO 2022/129015
국제공개일자 2022년06월23일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-209190 2020년12월17일 일본(JP)

- (71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
- (72) 발명자
나가하라 다쓰로
일본 437-1412 시즈오카켄 가케가와시 치하마 3330 머크 일렉트로닉스리미티드 내
야마모토 가즈마
일본 437-1412 시즈오카켄 가케가와시 치하마 3330 머크 일렉트로닉스리미티드 내
- (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법, 후막화 용액 및가공 기판의 제조방법

(57) 요약

[과제] 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법을 제공한다.

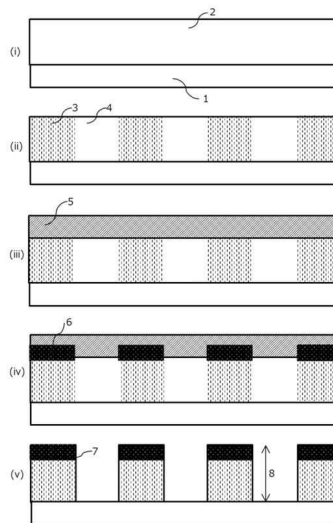
[해결 수단] (1) 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여, 상기 레지스트 조성물로부터 레지스트 층을 형성하는 단계;

(2a) 상기 레지스트 층을 노광시키는 단계;

(2b) 중합체(A) 및 용매(B)를 포함하는 후막화 용액을 상기 레지스트 층 상에 도포하여 후막화 층을 형성하는 단계 및

(3) 상기 레지스트 층 및 상기 후막화 층을 현상하는 단계를 포함하는, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G03F 7/2004 (2013.01)

G03F 7/322 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

후막화된 레지스트 패턴의 제조방법으로서,

(1) 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여, 상기 레지스트 조성물로부터 레지스트 층을 (바람직하게는 가열에 의해) 형성하는 단계;

(2a) 상기 레지스트 층을 (바람직하게는 EUV 광으로) 노광시키는 단계;

(2b) 중합체(A) 및 용매(B)를 포함하는 후막화 용액을 상기 레지스트 층 상에 도포하여 후막화 층을 (바람직하게는 가열 또는 스핀-건조에 의해) 형성하는 단계 및

(3) 상기 레지스트 층 및 상기 후막화 층을 (바람직하게는 알칼리성 수용액 또는 유기 용매로, 보다 바람직하게는 알칼리성 수용액으로) 현상하는 단계를 포함하는, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (2b)에서 후막화 층을 형성한 후 세정하여 상기 후막화 층의 상부를 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 단계 (2b)에서, 상기 후막화 층과 상기 레지스트 층이 서로 접촉하는 부근의 영역에 불용화 층이 형성되는, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법.

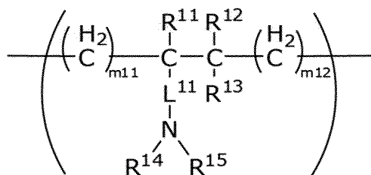
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(A)가 반복 단위에 아미노 그룹을 포함하는 중합체인, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(A)가 화학식 (a1)로 나타내어지는 반복 단위(A1) 및 화학식 (a2)로 나타내어지는 반복 단위(A2)로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 반복 단위를 포함하는 중합체인, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법.

[화학식 (a1)]



상기 화학식 (a1)에서,

R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로, H, C_{1-4} 알킬 또는 카복시(바람직하게는 H)이고,

L^{11} 은 단일 결합 또는 C_{1-4} 알킬렌이고,

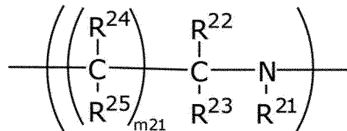
R^{14} 는 단일 결합, H 또는 C_{1-5} 알킬이고,

R¹⁵는 H, C₁₋₅ 알킬, C₁₋₅ 아실 또는 포르밀이고,

L¹¹의 알킬 중의, R¹⁴의 알킬 중의 그리고 R¹⁵의 알킬 또는 아실 중의 -CH₂- 중 적어도 하나는 각각 독립적으로, -NH-로 대체될 수 있고, R¹⁴의 단일 결합 또는 알킬과 R¹³의 알킬은 함께 결합하여 포화 또는 불포화 헤테로사이클을 형성할 수 있고, R¹⁴의 알킬과 R¹⁵의 알킬, 아실 또는 포르밀은 함께 결합하여 포화 또는 불포화 헤테로사이클을 형성할 수 있고,

m11 및 m12는 각각 독립적으로, 0 내지 1의 수이다.

[화학식 (a2)]



상기 화학식 (a2)에서,

R²¹은 각각 독립적으로, H, 단일 결합, C₁₋₄ 알킬 또는 카복시(바람직하게는 H)이고,

R²², R²³, R²⁴ 및 R²⁵는 각각 독립적으로, H, C₁₋₄ 알킬 또는 카복시(바람직하게는 H)이고,

m21은 0 내지 3의 수이다.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(A)가 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 폴리디알릴아민, 폴리에틸렌아민, 비닐피롤리돈-비닐이미다졸 공중합체 및 폴리(알릴아민-co-디알릴아민)으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매(B)가 물을 포함하고,

바람직하게는, 상기 물의 함유량은, 상기 용매(B)의 총 질량을 기준으로 하여, 80 내지 100질량%(보다 바람직하게는 90 내지 100질량%, 더욱 바람직하게는 98 내지 100질량%, 보다 더 바람직하게는 100질량%)이고,

바람직하게는, 상기 중합체(A)의 함유량은, 상기 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 하여, 1 내지 30질량%(보다 바람직하게는 1 내지 20질량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 10질량%)이고, 또는

바람직하게는, 상기 용매(B)의 함유량은, 상기 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 하여, 70 내지 99질량%(보다 바람직하게는 80 내지 99질량%, 더욱 바람직하게는 90 내지 98질량%)인, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 후막화 용액이 산(C)을 추가로 포함하고,

바람직하게는, 상기 산(C)의 함유량은, 상기 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 하여, 0 내지 20질량%(보다 바람직하게는 0 내지 15질량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10질량%, 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 5질량%)이고,

바람직하게는, 상기 후막화 용액 전체의 pH는 5 내지 12(보다 바람직하게는 5 내지 10, 더욱 바람직하게는 6 내지 9)이고, 또는

바람직하게는, 상기 산(C)은 설펡산, 카복실산, 황산, 질산 또는 이들 중 어느 것의 혼합물인, 후막화된 레지스

트 패턴의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 후막화 용액이 계면활성제(D)를 추가로 포함하고,

바람직하게는, 상기 계면활성제(D)의 함유량은, 상기 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 하여, 0 내지 5질량% (보다 바람직하게는 0.001 내지 2질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1질량%)이고,

바람직하게는, 상기 후막화 용액은 첨가제(E)를 추가로 포함하고,

바람직하게는, 상기 첨가제(E)는 가소제, 가교결합제, 향균제, 살균제, 방부제, 향진균제, 염기 또는 이들 중 어느 것의 혼합물이고, 또는

바람직하게는, 상기 첨가제(E)의 함유량은, 상기 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 하여, 0 내지 10질량%(보다 바람직하게는 0.001 내지 5질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 4질량%)인, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 레지스트 조성물이 화학 증폭형 레지스트 조성물인, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 레지스트 조성물이 광 산 발생제를 추가로 포함하는, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 12

중합체(A) 및 용매(B)를 포함하는 후막화 용액으로서, 레지스트 층을 후막화하기 위해 상기 레지스트 층의 현상 전에 도포되는, 후막화 용액.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 후막화 용액이, 레지스트 패턴들 사이에 도포되는 후막화 용액은 아닌, 후막화 용액.

청구항 14

가공 기관의 제조방법으로서,

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 후막화된 레지스트 패턴을 형성하는 단계 및

(4) 상기 후막화된 레지스트 패턴을 마스크로서 사용하는 가공 단계를 포함하는, 가공 기관의 제조방법.

청구항 15

제14항에 기재된 방법을 포함하는 디바이스의 제조방법으로서,

바람직하게는, 가공 기관 상에 배선을 형성하는 단계를 추가로 포함하고, 또는

바람직하게는, 상기 디바이스가 반도체 디바이스인, 디바이스의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법, 상기 방법에 사용되는 후막화 용액 및 가공 기관의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 최근, LSI의 고집적화에 대한 요구가 증가하고 있고, 레지스트 패턴을 보다 더 미세하게 만드는 것이 요구되고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위해, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), 극자외선(EUV; 13nm), 단파장 X-선, 전자빔 등을 사용한 리소그래피 공정을 실행에 옮겼다.
- [0003] 보다 더 미세한 패턴을 얻기 위해, 종래의 방법으로 안정적으로 얻을 수 있는 범위에서 형성된 레지스트 패턴을, 중합체를 포함하는 조성물로 덮어, 레지스트 패턴 및 홀 직경을 두껍게 하거나 이격 폭을 보다 더 미세하게 하는 방법이 있다(예를 들면, 특허문헌 1). 상기 방법은 주로 레지스트 패턴의 폭을 후막화하는 것을 목적으로 하고, 레지스트 패턴을 1회 현상한 후에 중합체를 포함하는 조성물을 추가로 도포하는 것이다.
- [0004] 또한, 중형비가 높은 후막 레지스트 패턴이 요구되는 가운데, 비닐 수지 및 아민 화합물을 사용하는 조성물도 개발되어 있다(특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) JP 2014-170190 A
(특허문헌 0002) JP 2017-165846 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본원의 발명자들은 레지스트 패턴의 제조방법에 여전히 개선이 필요한 문제가 하나 이상 있다고 생각하였다. 이는, 예를 들면, 다음을 포함한다: 미세 레지스트 패턴을 후막화하는 것; 에칭 마스크로서 유용한 미세 레지스트 패턴을 얻는 것; 개구수가 증가된 노광기를 사용하여도 충분한 해상도를 얻는 것; 우수한 형상을 갖는 미세 패턴을 얻는 것; 중형비가 높은 레지스트 패턴을 얻는 것; 공정 윈도우의 확대; 제조 수율의 향상.
- [0007] 본원의 발명자들은 다음과 같이 고찰하고 검토하였다.
- [0008] DOF(초점 심도)는 동일한 노광량으로 초점을 상하로 이동시켜 노광했을 때, 목표 치수와의 차이가 소정의 범위가 되는 치수로 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 초점 심도의 범위를 나타낸다.
- [0009] DOF는 이하의 수학적식으로 나타낸다:
- [0010] $k2 \times \lambda / NA^2$
- [0011] 상기 수학적식에서, k2는 상수이고, λ 는 노광 파장이고, NA는 개구수이다.
- [0012] DOF가 클수록 공정 윈도우가 넓어지므로 바람직하다. 그러나, 고정밀 리소그래피 기술, 예를 들면, IC에서는 노광기의 NA가 점차 증가하는 경향이 있으며, DOF가 점점 더 좁아질 것으로 예상된다.
- [0013] 고정밀 기술로 기대되는 EUV 노광에서는, 박막으로 구성된 미세 패턴 형성이 이루어지고 있다. 본원의 발명자들은 레지스트 패턴을 후막화하는 것이, 후속 공정에서 고정밀 패턴을 마스크로서 사용할 때 레지스트 패턴을 보다 내성 있게 만드는 것에 있어 바람직하다고 생각하였다. 레지스트 패턴이 얇으면, 예를 들면, 에칭 마스크로 사용하는 경우 마스크로서의 내구성을 충분히 달성할 수 없고, 에칭 공정의 마지막에 마스크되어야 하는 대상물까지 스크래핑될 수 있다.
- [0014] 레지스트 막 두께가 두꺼우면, 공정 윈도우가 좁아지는 경향이 있다. 예를 들면, 기관 두께의 약간의 어긋남에 의해 초점이 어긋나면, 형성되는 레지스트 패턴의 형상이 직사각형으로부터 멀어져 패턴 붕괴가 일어나기 쉬워질 가능성이 있다. 다른 예로, 노광량(Dose)이 어긋나면 라인 폭이 어긋나 패턴 브리지 및 패턴 붕괴가 발생할 가능성이 있다. 고해상도가 요구되는 고정밀 기술에서는, 보다 얇은 레지스트막이 용이하게 사용된다.
- [0015] 본 발명은 상기 기술적 배경을 기초하여 이루어지는 것으로, 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법 및 이에 사용되는 후막화 용액을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명에 따른 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법은 이하의 단계를 포함한다:
- [0017] (1) 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여, 상기 레지스트 조성물로부터 레지스트 층을 형성하는 단계;
- [0018] (2a) 상기 레지스트 층을 노광시키는 단계;
- [0019] (2b) 중합체(A) 및 용매(B)를 포함하는 후막화 용액을 상기 레지스트 층 상에 도포하여 후막화 층을 형성하는 단계 및
- [0020] (3) 상기 레지스트 층 및 상기 후막화 층을 현상하는 단계.
- [0021] 본 발명에 따른 가공 기판의 제조방법은 다음의 단계를 포함한다:
- [0022] 상기 후막화된 레지스트 패턴을 형성하는 단계 및
- [0023] (4) 상기 후막화된 레지스트 패턴을 마스크로서 사용하는 가공 단계.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따르면, 이하의 효과들 중 하나 이상이 바람직할 수 있다:
- [0025] 미세 레지스트 패턴을 후막화하는 것; 에칭 마스크로서 유용한 미세 레지스트 패턴을 얻는 것; 개구수가 증가된 노광기를 사용하여도 충분한 해상도를 얻는 것; 우수한 형상을 갖는 미세 패턴을 얻는 것; 중형비가 높은 레지스트 패턴을 얻는 것; 공정 윈도우의 확대; 및 제조 수율의 향상.

도면의 간단한 설명

- [0026] [도 1] 도 1은 후막화된 레지스트 패턴 제조방법의 일 양태를 개략적으로 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] [정의]
- [0028] 달리 구체적으로 언급하지 않는 한, 본 단락에 기재되는 정의 및 예에 따른다.
- [0029] 단수 형태는 복수 형태를 포함하고, "하나" 또는 "그"는 "적어도 하나"를 의미한다. 개념의 요소는 복수 종에 의해 표현될 수 있고, 양(예를 들면, 질량% 또는 mol%)이 기재되어 있는 경우, 상기 양은 복수 종의 합을 의미한다.
- [0030] "및/또는"은 모든 요소들의 조합을 포함하고, 상기 요소의 단독 사용도 포함한다.
- [0031] "내지" 또는 "-"를 사용하여 수치 범위를 나타내는 경우, 이는 종말점 둘 다를 포함하고, 이들의 단위는 공통이다. 예를 들면, 5 내지 25mol%는 5mol% 이상 25mol% 이하를 의미한다.
- [0032] "C_{x-y}", "C_x-C_y" 및 "C_x"와 같은 기제는 분자 또는 치환체 중의 탄소의 수를 의미한다. 예를 들면, C₁₋₆ 알킬은 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬 쇠(메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 등)를 의미한다.
- [0033] 중합체가 복수 유형의 반복 단위를 갖는 경우, 상기 반복 단위들은 공중합된다. 상기 공중합은 교호 공중합, 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합 또는 이들의 혼합 중 어느 것일 수 있다. 중합체 또는 수지를 구조식으로 나타내는 경우, 괄호 옆에 병기되는 n 또는 m 등은 반복수를 나타낸다.
- [0034] 온도의 단위로서 섭씨가 사용된다. 예를 들면, 20도는 섭씨 20도를 의미한다.
- [0035] 첨가제는 이의 기능을 갖는 화합물 그 자체를 나타낸다(예를 들면, 염기 발생체의 경우, 염기를 발생시키는 화합물 그 자체). 화합물이 용매에 용해되거나 분산되어 조성물에 첨가되는 양태도 사용할 수 있다. 본 발명의 일 양태로서, 이러한 용매는 용매(B) 또는 다른 성분으로서 본 발명에 따른 조성물에 함유되는 것이 바람직하다.
- [0036] 이하, 본 발명의 양태들을 상세히 설명한다.
- [0037] <후막화된 레지스트 패턴의 제조방법>
- [0038] 본 발명에 따른 후막화된 레지스트 패턴의 제조방법은 이하의 단계를 포함한다:

- [0039] (1) 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여, 상기 레지스트 조성물로부터 레지스트 층을 형성하는 단계;
- [0040] (2a) 상기 레지스트 층을 노광시키는 단계;
- [0041] (2b) 중합체(A) 및 용매(B)를 포함하는 후막화 용액을 상기 레지스트 층 상에 도포하여 후막화 층을 형성하는 단계 및
- [0042] (3) 상기 레지스트 층 및 상기 후막화 층을 현상하는 단계.
- [0043] 이하, 각각의 단계를 도면을 참조하여 설명한다. 명확성을 위해 설명하지만, 단계 (1) 및 (2)는 단계 (3) 이전에 수행된다. 단계를 나타내는 괄호 안의 수는 순서를 의미한다. 그러나, (2a)와 (2b)의 순서는 임의의 순서이다. 이하 동일하다.
- [0044] 단계 (1)
- [0045] 단계 (1)에서, 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여 레지스트 층을 형성한다.
- [0046] 기판의 예는 규소/이산화규소 코팅 기판, 질화규소 기판, 규소 웨이퍼 기판, 유리 기판 및 ITO 기판을 포함한다.
- [0047] 상기 레지스트 조성물은 특별히 제한되지 않으나, 미세한 레지스트 패턴을 고해상도로 형성하는 관점에서, 화학 증폭형 레지스트 조성물인 것이 바람직하고, 예를 들면, 화학 증폭형 PHS-아크릴레이트 하이브리드계 EUV 레지스트 조성물이 포함된다. 또한, 레지스트 조성물이 광 산 발생제를 포함하는 것이 바람직한 양태이다. 본 발명의 적합한 레지스트 조성물은 포지티브형 화학 증폭형 레지스트 조성물이다.
- [0048] 일반적인 고해상도 포지티브형 레지스트 조성물은, 측쇄가 보호 그룹으로 보호된 알칼리-가용성 수지와 광 산 발생제의 조합을 포함한다. 이러한 조성물로 형성된 레지스트 층이 자외선, 전자빔, 극자외선 등으로 조사되면, 광 산 발생제는 조사된 부분(노광부)에서 산을 방출하고, 알칼리-가용성 수지에 결합된 보호 그룹은 상기 산에 의해 해리된다(이하, 탈보호로 나타냄). 탈보호된 알칼리-가용성 수지는 알칼리성 현상액에 가용성이기 때문에, 현상 처리로 제거된다. 레지스트 층 상에 후막화 층이 형성되는 본 발명의 경우, 하부 레지스트 층의 영역이 가용성이면, 상기 영역의 혼합층 및 레지스트 층이 모두 제거된다. 이에 대해서는 이후에 설명된다.
- [0049] 본 발명의 레지스트 조성물로서 네거티브형 레지스트 조성물이 사용될 수도 있다. 공지된 네거티브 레지스트 조성물 및 공정이 사용될 수 있다. 예를 들면, 중합체를 가교결합제로 불용화하거나 현상액 중의 유기 용매를 사용하여, 미노광 영역의 레지스트 층과 혼합층이 모두 제거된다.
- [0050] 본 발명의 레지스트 조성물은 적절한 방법에 의해 기판 상에 도포된다. 본 발명에서 "기판 상"은 기판 바로 위에 도포되는 경우 및 다른 층을 통해 도포되는 경우를 포함한다. 예를 들면, 레지스트 하층막(예를 들면, SOC(Spin On Carbon) 및/또는 접착 강화막)이 기판 바로 위에 형성되고, 상기 레지스트 조성물이 상기 레지스트 하층막 바로 위에 도포될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 레지스트 조성물은 기판 바로 위에 도포된다. 또한, 다른 바람직한 양태에서, SOC는 기판 바로 위에 형성되고, 접착 강화막은 SOC 바로 위에 형성되고, 레지스트 조성물은 접착 강화막 바로 위에 도포된다.
- [0051] 도포 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 스핀 코팅에 의한 도포를 포함할 수 있다.
- [0052] 바람직하게는, 가열에 의해 레지스트 조성물이 도포된 기판 상에 레지스트 층이 형성된다. 상기 가열은 프리베이킹이라고도 하며, 예를 들면, 핫 플레이트를 사용하여 수행된다. 가열 온도는 바람직하게는 100 내지 250℃, 보다 바람직하게는 100 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 100 내지 160℃이다. 상기 온도는 핫 플레이트의 가열 표면 온도이다. 가열 시간은 바람직하게는 30 내지 300초, 보다 바람직하게는 30 내지 120초, 더욱 바람직하게는 45 내지 90초이다. 가열은 바람직하게는 공기 또는 질소 가스 분위기에서 수행되며, 보다 바람직하게는 공기 분위기에서 수행된다.
- [0053] 도 1의 (i)은 레지스트 층(2)이 기판(1) 상에 형성된 개략도이다. 레지스트 층의 막 두께는 의도하는 목적에 따라 선택되지만, 바람직하게는 10 내지 100nm, 보다 바람직하게는 10 내지 40nm, 더욱 바람직하게는 10 내지 30nm이다.
- [0054] 단계 (2a)
- [0055] 단계 (2a)에서, 레지스트 층은 필요에 따라 마스크를 통해 노광된다.

- [0056] 노광에 사용하는 방사선(광)의 파장은 특별히 제한되지 않지만, 파장 13.5 내지 248nm의 광으로 노광되는 것이 바람직하다. 특히, KrF 엑시머 레이저(파장: 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장: 193nm), EUV(극자외광, 파장 13.5nm) 등이 사용될 수 있다. EUV 광이 보다 바람직하다. 상기 파장은 ±1%의 범위에서 허용된다.
- [0057] 노광 후, 필요에 따라 노광후 베이킹(PEB)이 수행될 수 있다. PEB의 온도는 70 내지 150℃, 바람직하게는 80 내지 120℃의 범위에서 선택될 수 있다. PEB의 가열 시간은 0.3 내지 5분, 바람직하게는 0.5 내지 2분의 범위에서 선택될 수 있다.
- [0058] 도 1의 (ii)는 일반적인 포지티브형 화학 증폭형 레지스트 조성물을 사용하는 경우에 레지스트 층(2)이 마스크를 통해 노광되는 상태를 도시하는 개략도이다. 광 산 발생기로부터 노광 영역(4)으로 산이 방출되어, 중합체가 탈보호되고 이의 알칼리 용해도가 증가된다. 미노광 영역(3)에서는, 중합체의 알칼리 용해도가 변하지 않는다.
- [0059] 단계 (2b)
- [0060] 단계 (2b)에서는, 중합체(A)와 용매(B)를 포함하는 후막화 용액이 레지스트 층 상에 도포되어 후막화 층이 형성된다. 본 발명에서는, (레지스트 층이 현상된 후에) 후막화 용액이 레지스트 패턴들 사이에 도포되지 않는다.
- [0061] 도포 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 스핀 코팅에 의한 도포를 포함한다.
- [0062] 바람직하게는, 가열 또는 스핀-건조에 의해(보다 바람직하게는, 가열에 의해), 위에 후막화 용액이 도포된 기판 상에 후막화 층이 형성된다. 가열은 예를 들면, 핫 플레이트를 사용하여 수행된다. 가열 온도는 바람직하게는 45 내지 150℃, 보다 바람직하게는 90 내지 130℃이다. 가열 시간은 바람직하게는 30 내지 180초, 보다 바람직하게는 45 내지 90초이다. 가열은 공기 또는 질소 가스 분위기에서 수행되는 것이 바람직하고, 공기 분위기에서 수행되는 것이 보다 바람직하다. 단계 (2b)에서의 가열을 믹싱 베이프로도 나타낸다.
- [0063] 단계 (2a) 및 단계 (2b)의 순서는 임의의 순서일 수 있다. 후막화 층을 통과하여 노광할 필요가 없기 때문에, 단계 (2a) 이후에 단계 (2b)를 수행하는 공정이 보다 바람직하다. 단계 (2b) 이후에 단계 (2a)를 수행하는 공정도 사용할 수 있으며, 이 경우, 후막화 층을 통한 투과도의 영향을 조정한 후 노광을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0064] 도 1의 (iii)은 레지스트 층(2) 상에 후막화 층(5)이 형성된 상태의 개략도이다.
- [0065] 단계 (2b)에서는, 후막화 층과 레지스트 층이 서로 접촉하는 부근의 영역에 불용화 층이 형성되는 것이 바람직하다. 이론에 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 후막화 층과 레지스트 층이 서로 접촉하는 영역에서 각각의 중합체가 침투(혼합)하여 혼합층이 형성되는 것으로 생각된다. 혼합층이 후속 현상 공정에서 현상액에 가용성인지 또는 불용성인지 여부는, 하부 레지스트 층이 현상액에 가용성인지 또는 불용성인지에 따른다. 하부 레지스트 층의 상기 영역이 현상액에 불용성인 경우, 혼합층은 불용성층이 된다. 하부 레지스트 층의 상기 영역이 현상액에 가용성인 경우, 혼합층도 가용성이 된다.
- [0066] 포지티브형 레지스트 층의 예를 설명한다. 레지스트 층의 노광된 영역이 현상액에 가용성이기 때문에, 동일한 영역의 혼합층에 침투된 레지스트 층(매트릭스 성분, 바람직하게는 중합체)이 용해되고, 혼합층도 용해된다. 또한, 혼합층 아래의 레지스트 층의 노광 영역도 용해된다. 한편, 레지스트 층의 미노광 영역은 현상액에 불용성이다(예를 들면, 탈보호되지 않음). 따라서, 동일한 영역의 혼합층을 투과하는 레지스트 층은 불용성이며, 혼합층도 용해되지 않는다. 또한, 혼합층 아래의 레지스트 층의 미노광 영역도 용해되지 않는다.
- [0067] 도 1의 (iv)는 불용화 층(6)이 형성된 상태의 개략도이다. 용해되는 영역(포지티브형의 경우, 노광 영역)에도 혼합층이 형성되지만, 이는 현상 과정에서 용해되어 제거되기 때문에 편의상 (iv)에는 도시하지 않았다.
- [0068] 상기 단계 (2b)에서, 후막화 층의 형성 후 세정을 수행하여, 후막화 층의 상부(혼합층보다 위쪽의 후막화 층)를 제거하는 것도 바람직하다. 세정에는 후막화 용액의 용매(B)와 동일한 조성의 것이 사용될 수 있고, 바람직하게는 물(예를 들면, DIW)이 사용될 수 있다. 본 발명에서의 세정은 후술하는 현상과는 상이하다. 즉, 세정은 레지스트 층의 가용성 영역을 용해시켜 레지스트 패턴을 형성하기 위한 것이 아니다.
- [0069] [후막화 용액]
- [0070] 본 발명에 따른 후막화 용액은 중합체(A) 및 용매(B)를 포함하고, 레지스트 층의 현상 전에 도포된 레지스트 층을 후막화하기 위해 사용된다. 본 발명에 따른 후막화 용액은 현상 후에 레지스트 패턴들 사이에 도포되지 않는다. 그러나, "현상 후"라는 표현 내의 "현상"은 이미 제거된 레지스트 층이 패턴닝된 경우의 현상은 포함하

지 않는다. 예를 들면, 레지스트 패턴이 연속적으로 복수회 수행되는 디자인의 경우, 이전 공정에서 레지스트가 현상된 후에도 후속 공정에서 레지스트 층을 후막화하기 위해 본 발명의 후막화 용액이 사용될 수 있다.

[0071] (A) 중합체

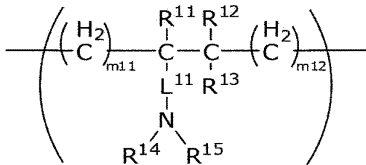
[0072] 본 발명에서 사용되는 중합체(A)는, 레지스트 패턴과의 친화성이 우수한 한 특별히 제한되지 않으며, 이의 예는 폴리아크릴산, 비닐 수지 등을 포함한다.

[0073] 바람직하게는, 중합체(A)는 반복 단위에 아미노 그룹을 포함하는 중합체이다. 본원에서, 아미노 그룹은 1급 아미노 그룹(-NH₂), 2급 아미노 그룹(-NHR) 및 3급 아미노 그룹(-NRR')을 나타낸다. 본원에서, 아미노 그룹은 질소가 이중 결합을 통해 인접한 원소와 결합한 것, 예를 들면, -N=도 포함한다. 이러한 아미노 그룹은 반복 단위의 측쇄에 함유될 수 있거나, 중합체의 주쇄 구조에 함유될 수 있다.

[0074] 중합체(A)는 바람직하게는 화학식 (a1)로 나타내어지는 반복 단위(A1) 및 화학식 (a2)로 나타내어지는 반복 단위(A2)로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 반복 단위를 포함하는 중합체이다. 중합체(A)가 화학식 (a1)로 나타내어지는 반복 단위(A1)를 포함하는 양태가 보다 바람직하다.

[0075] 화학식 (a1)로 나타내어지는 반복 단위(A1)는 다음과 같다.

[0076] [화학식 (a1)]



[0077]

[0078] 상기 화학식 (a1)에서,

[0079] R¹¹, R¹² 및 R¹³은 각각 독립적으로, H, C₁₋₄ 알킬 또는 카복시이다. R¹¹ 및 R¹²는 바람직하게는 H이다. R¹³은 바람직하게는 H 또는 메틸, 보다 바람직하게는 H이다.

[0080] L¹¹은 단일 결합 또는 C₁₋₄ 알킬렌, 바람직하게는 단일 결합 또는 메틸렌, 보다 바람직하게는 단일 결합이다.

[0081] R¹⁴는 단일 결합, H 또는 C₁₋₅ 알킬, 바람직하게는 단일 결합, H, 메틸, 에틸, n-프로필 또는 n-부틸, 보다 바람직하게는 단일 결합, H 또는 메틸이다. R¹⁴가 단일 결합인 경우, 이는 R¹³에 결합한다.

[0082] R¹⁵는 H, C₁₋₅ 알킬, C₁₋₅ 아실 또는 포르밀(-CHO), 바람직하게는 H, 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 아세틸 또는 포르밀, 보다 바람직하게는 H, 메틸, 에틸 또는 n-프로필, 더욱 바람직하게는 H 또는 n-프로필이다.

[0083] L¹¹의 알킬 중의, R¹⁴의 알킬 중의 그리고 R¹⁵의 알킬 또는 아실 중의 -CH₂- 중 적어도 하나는 각각 독립적으로, -NH-로 대체될 수 있다. 바람직하게는, R¹⁵의 알킬 또는 아실 중의 -CH₂- 중 하나가 -NH-로 대체된다. -NH-의 대체가 일어나지 않는 양태도 바람직하다.

[0084] R¹⁴의 단일 결합 또는 알킬과 R¹³의 알킬이 함께 결합하여 포화 또는 불포화 헤테로사이클이 형성될 수 있다. 바람직하게는, R¹⁴의 단일 결합과 R¹³의 알킬이 함께 결합하여 포화 헤테로사이클이 형성될 수 있다. 헤테로사이클이 형성되지 않는 양태도 바람직하다.

[0085] R¹⁴의 알킬과 R¹⁵의 알킬, 아실 또는 포르밀이 함께 결합하여 포화 또는 불포화 헤테로사이클이 형성될 수 있다. 바람직하게는, R¹⁴의 알킬과 R¹⁵의 알킬이 함께 결합하여 불포화 헤테로사이클이 형성된다. 결합에 사용되는 R¹⁴ 및/또는 R¹⁵의 -CH₂-는 -NH-로 대체될 수 있다. 헤테로사이클이 형성되지 않는 양태도 바람직하다.

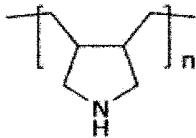
[0086] m11 및 m12는 각각 독립적으로, 0 내지 1의 수, 바람직하게는 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0이다.

[0087] 후술하는 폴리비닐이미다졸(P1)의 반복 단위가 화학식 (a1)을 참조하여 설명된다. $m_{11} = m_{12} = 0$ 이다. R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 H이다. L^{11} 은 단일 결합이다. R^{14} 는 메틸이다. R^{15} 는 C_3 알킬(n-프로필)이고, $-CH_2-$ 중 하나는 $-NH-$ 로 대체된다. 또한, R^{14} 의 알킬과 R^{15} 의 알킬이 결합하여 불포화 헤테로사이클(이미다졸)이 형성된다.

[0088] 후술하는 폴리알릴아민(P2)의 반복 단위가 화학식 (a1)을 참조하여 설명된다. $m_{11} = m_{12} = 0$ 이다. R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 H이다. L^{11} 은 메틸렌이다. R^{14} 및 R^{15} 는 H이다.

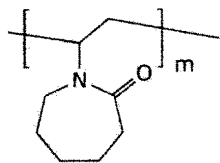
[0089] 후술하는 비닐피롤리돈-비닐이미다졸 공중합체(P3)의 반복 단위가 화학식 (a1)을 참조하여 설명된다. (A1)을 갖는 중합체는 2종의 반복 단위를 가지며, 이들 각각은 화학식 (a1)로 나타내어진다. 비닐 이미다졸의 관련 부분은 상기 P1의 관련 부분과 동일하다. 비닐피롤리돈의 관련 부분이 설명된다. $m_{11} = m_{12} = 0$ 이다. R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 H이다. L^{11} 은 단일 결합이다. R^{14} 는 C_2 알킬(에틸)이다. R^{15} 는 C_2 아실(CH_3-CO- , 아세틸)이다. R^{14} 의 알킬과 R^{15} 의 아실이 함께 결합하여 포화 헤테로사이클(2-피롤리돈)이 형성된다. 이는 비닐 이미다졸-해당 부분과 비닐피롤리돈-해당 부분의 반복 단위비가 4:6으로 랜덤 공중합되어 있다.

[0090] 하기 폴리디알릴아민의 반복 단위가 화학식 (a1)을 참조하여 설명된다. $m_{11} = m_{12} = 1$ 이다. R^{11} 및 R^{12} 는 H이다. L^{11} 은 메틸렌이고, R^{13} 은 메틸이다. R^{14} 는 단일 결합이고, R^{14} 는 R^{13} 과 결합하여 포화 헤테로사이클이 형성된다. R^{15} 는 H이다.



[0091]

[0092] 이하의 반복 단위가 화학식 (a1)을 참조하여 설명된다. $m_{11} = m_{12} = 0$ 이다. R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 은 H이다. L^{11} 은 단일 결합이다. R^{14} 는 C_4 알킬(n-부틸)이다. R^{15} 는 C_2 아실(CH_3-CO- , 아세틸)이다. R^{14} 의 알킬과 R^{15} 의 아실이 함께 결합하여 포화 헤테로사이클이 형성된다.

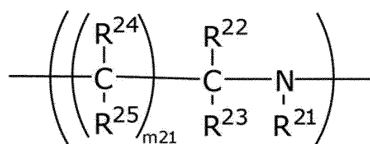


[0093]

[0094] (A1)을 갖는 중합체의 예는 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 폴리디알릴아민 및 비닐피롤리돈-비닐이미다졸 공중합체를 포함한다. 중합체(A)는 2종 이상의 (A1)을 갖는 공중합체일 수 있고, 이의 예는 비닐 피롤리돈-비닐이미다졸 공중합체 및 폴리(알릴아민-co-디알릴아민)을 포함한다. (A1)을 갖는 중합체에 포함되는 반복 단위는 1종 또는 2종, 보다 바람직하게는 1종이다. 공중합체가 사용되는 경우, (A1)을 갖는 중합체에 포함되는 반복 단위는 2종인 것이 바람직하다.

[0095] 화학식 (a2)로 나타내어지는 반복 단위(A2)는 다음과 같다.

[0096] [화학식 (a2)]



[0097]

[0098] 상기 화학식 (a2)에서,

- [0099] R^{21} 은 각각 독립적으로, H, 단일 결합, C_{1-4} 알킬 또는 카복시(-COOH)이고, 바람직하게는 H, 단일 결합 또는 메틸 이고, 보다 바람직하게는 H 또는 단일 결합이고, 더욱 바람직하게는 H이다. R^{21} 의 단일 결합은 다른 반복 단위 (A2)에 대한 반복 단위로서 사용된다. 중합체 말단에 사용되지 않는 단일 결합에는 H 등이 결합할 수 있다.
- [0100] R^{22} , R^{23} , R^{24} 및 R^{25} 는 각각 독립적으로, H, C_{1-4} 알킬 또는 카복시이고, 바람직하게는 H 또는 메틸이고, 더욱 바람직하게는 H이다.
- [0101] m21은 0 내지 3의 수이고, 바람직하게는 0 또는 1이고, 보다 바람직하게는 1이다.
- [0102] (A2)를 갖는 중합체의 예는 폴리에틸렌이민을 포함한다. 폴리에틸렌이민은 선형 또는 분지형일 수 있고, 선형 이 보다 바람직하다.
- [0103] 선형 폴리에틸렌이민이 화학식 (a2)를 참조하여 설명된다. m21 = 1이고, R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} 및 R^{25} 는 H이다.
- [0104] 분지형 폴리에틸렌이민이 화학식 (a2)를 참조하여 설명된다. m21 = 1이고, R^{21} 은 H 또는 단일 결합이다. R^{22} , R^{23} , R^{24} 및 R^{25} 는 H이다.
- [0105] 중합체(A)는 2종 이상의 (A2)를 갖는 공중합체일 수 있다. 바람직하게는, (A2)를 갖는 중합체에 포함되는 반복 단위는 1종 또는 2종이고, 보다 바람직하게는 1종이다. 중합체(A)는 (A1)과 (A2)를 갖는 공중합체일 수 있다.
- [0106] 중합체(A)는 도포되는 레지스트 조성물의 종류, 중합체의 입수 가능성 등의 관점에서 상기한 것들 중에서 적절히 선택될 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 폴리디알릴아민, 폴리에틸렌이민, 비닐피롤리돈-비닐이미다졸 공중합체 및 폴리(알릴아민-co-디알릴아민)으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.
- [0107] 중합체(A)는, 본 발명의 범위를 손상시키지 않는 한, 아미노 그룹을 포함하지 않는 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 예를 들면, 공중합 단위로서 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리비닐 알코올 등을 포함하는 공중합체가 언급될 수 있다.
- [0108] 레지스트에서 중합체와의 친화성을 고려하면, 아미노 그룹을 함유하지 않는 반복 단위는, 중합체 (A)를 구성하는 전체 반복 단위를 기준으로 하여, 바람직하게는 50mol% 이하, 보다 바람직하게는 30mol% 이하, 더욱 바람직하게는 5mol% 이하이다. 아미노 그룹을 함유하지 않는 반복 단위가 0mol%(함유되지 않음)인 것도 본 발명의 바람직한 양태이다.
- [0109] 중합체(A)의 질량 평균 분자량은 바람직하게는 5,000 내지 200,000, 보다 바람직하게는 5,000 내지 150,000, 더욱 바람직하게는 6,000 내지 10,000이다. 본 발명에서, 질량 평균 분자량(Mw)은 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 폴리스티렌 환산의 질량 평균 질량 분자량을 의미한다.
- [0110] 중합체(A)의 함유량은, 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 1 내지 30질량%, 보다 바람직하게는 1 내지 20질량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 10질량%이다.
- [0111] 후막화 용액은 중합체(A)를 포함하지만, 중합체(A) 이외의 임의의 중합체(바람직하게는, 아미노 그룹을 함유하지 않는 반복 단위를 갖는 중합체)를 포함할 수 있다. 중합체(A) 이외의 중합체의 함유량은, 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0 내지 20질량%, 보다 바람직하게는 0 내지 10질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 5%, 더욱 바람직하게는 0질량%(중합체(A) 이외의 중합체가 함유되지 않는 양태)이다.
- [0112] (B) 용매
- [0113] 용매(B)는 중합체(A) 및 필요에 따라 사용되는 기타 성분을 용해하기 위한 것이다. 이러한 용매는 레지스트 층을 용해시키지 않을 필요가 있다. 용매(B)는 바람직하게는 물을 포함한다. 물은 바람직하게는 탈이온수(DIW)이다. 용매(B)는, 미세한 레지스트 패턴을 형성하기 위해 사용되기 때문에, 불순물이 적은 것이 바람직하다. 바람직한 용매(B)는 불순물이 1ppm 이하이고, 보다 바람직하게는 100ppb 이하이고, 더욱 바람직하게는 10ppb 이하이다. 미세 공정에 사용하기 위해 용질이 용해된 용액을 여과하여 후막화 용액을 제조하는 것도 본 발명의 바람직한 양태이다.
- [0114] 물의 함유량은, 용매(B)의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 80 내지 100질량%, 보다 바람직하게는 90 내지 100질량%, 더욱 바람직하게는 98 내지 100질량%, 보다 더 바람직하게는 100질량%이다. 본 발명의 바람직한

양태에서, 용매(B)는 실질적으로 물로만 이루어진다. 그러나, 본 발명에 따른 후막화 용액에, 물 이외의 용매 (예를 들면, 계면활성제)에 용해되고/되거나 분산된 상태로 첨가제가 함유되는 양태도 본 발명의 바람직한 양태로 허용된다.

- [0115] 물을 제외한 용매(B)의 예시적인 양태는 적절하게는 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, γ -부티로락톤, 에틸 락테이트 또는 이들 중 어느 것의 혼합물을 포함한다. 이들은 용액의 저장 안정성의 점에서 바람직하다. 상기 용매들 중 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0116] 용매(B)의 함유량은, 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 70 내지 99질량%, 보다 바람직하게는 80 내지 99질량%, 더욱 바람직하게는 90 내지 98질량%이다.
- [0117] 본 발명의 후막화 용액 전체의 pH는 바람직하게는 5 내지 12이고, 보다 바람직하게는 7 내지 12이고, 더욱 바람직하게는 9 내지 12이다.
- [0118] (C) 산
- [0119] 본 발명에 따른 후막화 용액은 산(C)을 추가로 포함할 수 있다. 이론에 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 산(C)의 혼입으로, 중합체(A)로 인해 염기성 경향이 있는 후막화 용액의 pH를 조정할 수 있는 것으로 생각된다. 레지스트 층의 표면에 존재하는 부분적으로 탈보호된 레지스트 층 중의 중합체의 용해를 억제할 수 있는 것으로 생각된다.
- [0120] 산(C)은 설펡산, 카복실산, 황산, 질산 또는 적어도 이들 중 어느 두 가지의 혼합물을 포함하고, 바람직하게는 설펡산, 황산 또는 질산이고, 보다 바람직하게는 설펡산 또는 질산이다. 설펡산의 예는 p-톨루엔설펡산, 벤젠설펡산, p-도데실벤젠설펡산, 1,4-나프탈렌디설펡산 및 메탄설펡산을 포함하고, 바람직하게는 p-톨루엔설펡산을 포함한다. 카복실산의 예는 아세트산, 포름산, 옥살산, 말레산, 푸마르산, o-프탈산 및 석신산을 포함한다.
- [0121] 본 발명의 후막화 용액 전체의 pH는 첨가되는 산(C)의 양에 의해 조정될 수 있다. 산(C)으로서, 레지스트막을 개질시킬 정도로 강한 산은 사용하지 않는 것이 바람직하다. 예를 들면, 레지스트막은 산(C)에 의해 탈보호되지 않는 것이 바람직하다.
- [0122] 산(C)의 함유량은, 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0 내지 20질량%, 보다 바람직하게는 0 내지 15질량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10질량%, 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 5질량%이다. 후막화 용액이 산(C)을 함유하지 않는 양태(0질량%)도 본 발명의 바람직한 양태이다.
- [0123] (D) 계면활성제
- [0124] 본 발명에 따른 후막화 용액은 계면활성제(D)를 추가로 포함할 수 있다. 계면활성제(D)가 포함됨으로써 코팅성이 향상될 수 있다. 본 발명에서 사용될 수 있는 계면활성제의 예는 (I) 음이온성 계면활성제, (II) 양이온성 계면활성제 또는 (III) 비이온성 계면활성제를 포함하며, 보다 구체적으로는 (I) 알킬 설포네이트, 알킬 벤젠 설포네이트 및 알킬 벤젠 설포네이트, (II) 라우릴 피리디늄 클로라이드 및 라우릴 메틸 암모늄 클로라이드 및 (III) 폴리옥시에틸렌 옥틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 아세틸렌 글리콜 에테르, 불소-함유 계면활성제(예를 들면, Fluorad(3M), Megafac(DIC), Surfion(AGC)) 및 유기 실록산 계면활성제(예를 들면, KF-53, KP341(Shinetsu Chemical Industry))를 포함한다.
- [0125] 이들 계면활성제는 단독으로 또는 이들 중 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0126] 계면활성제(D)의 함유량은, 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0 내지 5질량%, 보다 바람직하게는 0.001 내지 2질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1질량%이다. 후막화 용액이 계면활성제(D)를 함유하지 않는 양태(0질량%)도 본 발명의 일 양태이다.
- [0127] (E) 첨가제
- [0128] 본 발명에 따른 후막화 용액은 상기 성분 (A) 내지 성분 (D) 이외에 첨가제(E)를 추가로 포함할 수 있다. 첨가제(E)는 바람직하게는 가스제, 가교결합제, 향균제, 살균제, 방부제, 향진균제, 염기 또는 이들 중 어느 것의 혼합물이다. 바람직하게는, 첨가제(E)는 염기를 포함하고, 보다 바람직하게는 염기로 이루어진다. 염기는 아미노 그룹을 함유하는 중합체(A)와 달리 저분자량 화합물이다. 상기 저분자량 화합물의 분자량은 50 내지 200,

바람직하게는 70 내지 150, 보다 바람직하게는 100 내지 125이다.

- [0129] 이러한 염기의 예는 3급 아민, 디아민, 및 케이지형 삼차원 구조를 갖는 아민 화합물을 포함한다.
- [0130] 디아민 화합물로는 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌 디아민,
- [0131] N,N,N',N'-테트라에틸에틸렌 디아민,
- [0132] N,N,N',N'-테트라프로필에틸렌 디아민,
- [0133] N,N,N',N'-테트라이소프로필에틸렌 디아민,
- [0134] N,N,N',N'-테트라메틸-1,2-프로필렌 디아민,
- [0135] N,N,N',N'-테트라에틸-1,2-프로필렌 디아민,
- [0136] N,N,N',N'-테트라프로필-1,2-프로필렌 디아민,
- [0137] N,N,N',N'-테트라이소프로필-1,2-프로필렌 디아민,
- [0138] N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로필렌 디아민,
- [0139] N,N,N',N'-테트라에틸-1,3-프로필렌 디아민,
- [0140] N,N,N',N'-테트라프로필-1,3-프로필렌 디아민,
- [0141] N,N,N',N'-테트라이소프로필-1,3-프로필렌 디아민,
- [0142] N,N,N',N'-테트라메틸-1,2-부틸렌 디아민,
- [0143] N,N,N',N'-테트라에틸-1,2-부틸렌 디아민,
- [0144] N,N,N',N'-테트라프로필-1,2-부틸렌 디아민,
- [0145] N,N,N',N'-테트라이소프로필-1,2-부틸렌 디아민,
- [0146] N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-부틸렌 디아민,
- [0147] N,N,N',N'-테트라에틸-1,3-부틸렌 디아민,
- [0148] N,N,N',N'-테트라프로필-1,3-부틸렌 디아민,
- [0149] N,N,N',N'-테트라이소프로필-1,3-부틸렌 디아민,
- [0150] N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-부틸렌 디아민,
- [0151] N,N,N',N'-테트라에틸-1,4-부틸렌 디아민,
- [0152] N,N,N',N'-테트라프로필-1,4-부틸렌 디아민 및
- [0153] N,N,N',N'-테트라이소프로필-1,4-부틸렌 디아민이 포함된다.
- [0154] 케이지형 삼차원 구조를 갖는 아민 화합물로는 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 2-메틸-1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄-2-온, 1,4-디아자-2-옥사바이사이클로[2.2.2]옥탄, 1,5-디아자바이사이클로-[3.2.2]노난, 1,5-디아자바이사이클로[3.3.2]데칸 및 1,5-디아자바이사이클로[3.3.3]운데칸이 포함된다. 첨가제(E)의 염기가 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄인 양태가 본 발명의 바람직한 양태이다. 이론에 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 첨가제(E)의 염기를 포함함으로써 후막화 용액의 레지스트 층으로의 침투가 촉진될 수 있고, 하부 레지스트 층이 더욱 팽창하는 것으로 생각된다.
- [0155] 첨가제(E)의 함유량은, 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0 내지 10질량%, 보다 바람직하게는 0.001 내지 5질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 4질량%, 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 3질량%이다. 본 발명에 따른 후막화 용액이 첨가제(E)를 함유하지 않는 양태(0질량%)도 본 발명의 바람직한 양태이다.
- [0156] 단계 (3)
- [0157] 단계 (3)에서는, 레지스트 층 및 후막화 층이 현상된다.
- [0158] 현상액의 도포 방법의 예는 패들 방법, 딥 방법, 스프레이 방법을 포함한다. 현상액의 온도는 바람직하게는 5

내지 50℃, 보다 바람직하게는 25 내지 40℃이고, 현상 시간은 바람직하게는 15 내지 120초, 보다 바람직하게는 30 내지 60초이다. 현상액을 도포한 후, 현상액이 제거된다. 현상 후의 레지스트 패턴이 세정 처리될 수도 있다. 세정 처리는 바람직하게는 물(DIW)로 수행될 수 있다.

[0159] 현상액은 바람직하게는 알칼리성 수용액 또는 유기 용매이고, 보다 바람직하게는 알칼리성 수용액이다. 알칼리성 수용액의 예는 무기 알칼리, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨 및 규산나트륨, 유기 아민, 예를 들면, 암모니아, 에틸아민, 프로필아민, 디에틸아민, 디에틸아미노에탄올 및 트리에틸아민, 및 4급 아민을 함유하는 수용액, 예를 들면, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 등을 포함하고, 보다 바람직하게는 TMAH 수용액을 포함하고, 더욱 바람직하게는 2.38질량% TMAH 수용액을 포함한다.

[0160] 상기 계면활성제는 현상액에 추가로 첨가될 수 있다.

[0161] 도 1의 (v)는 현상액이 레지스트 층 및 후막화 층에 도포되고, 상기 현상액이 제거되어 후막화된 레지스트 패턴(7)이 형성된 상태를 도시한다.

[0162] (후막화된 레지스트 패턴의 높이) - (후막화 용액이 도포되지 않은 것 이외에는 동일하게 하여 형성된 레지스트 패턴의 높이)를 후막화량으로 했을 때, 후막화량은 바람직하게는 2 내지 20nm이고, 보다 바람직하게는 2 내지 15nm이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 10nm이고, 보다 더 바람직하게는 3 내지 8nm이다. 이론에 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 고정밀 리소그래피 기술, 예를 들면, EUV 노광에서는 레지스트막의 두께가 얇은 것이 일반적이다. 그러나, 본 발명에 따라 레지스트막을 후막화 함으로써, 후공정에서 예를 들면, 에칭 마스크로서 사용했을 때에 마스크로서의 내구성을 확보할 수 있는 것으로 생각된다.

[0163] <가공 기판 및 디바이스의 제조방법>

[0164] 본 발명에 따른 가공 기판의 제조방법은 이하의 단계를 포함한다:

[0165] 상기한 바와 같이 후막화된 레지스트 패턴을 형성하는 단계 및

[0166] (4) 상기 후막화된 레지스트 패턴을 마스크로서 사용하는 가공 단계.

[0167] 단계 (4)

[0168] 단계 (4)에서는, 후막화된 레지스트 패턴을 마스크로서 사용하여 가공을 수행한다.

[0169] 후막화된 레지스트 패턴은 레지스트 하층막 또는 기판(보다 바람직하게는 기판)의 가공에 사용되는 것이 바람직하다. 특히, 레지스트 패턴을 마스크로서 사용하여, 하층 재료가 되는 각종 기판이 건식 에칭법, 습식 에칭법, 이온 주입법, 금속 도금법 등으로 가공될 수 있다. 레지스트 패턴이 후막화되기 때문에, 가혹한 조건 하에서도 마스크로서 기능할 수 있으므로, 건식 에칭법에 의한 가공에 바람직하게 사용된다.

[0170] 후막화된 레지스트 패턴을 사용하여 레지스트 하층막이 가공되는 경우, 가공이 단계별로 수행될 수 있다. 예를 들면, 레지스트 패턴은 접착 강화막 및 SOC를 가공하는 데 사용될 수 있고, SOC 패턴은 기판을 가공하는 데 사용될 수 있다. 접착 강화막으로서, 예를 들면, SiARC(Si 반사 방지 코팅)이 사용될 수 있다.

[0171] 본 발명에 따른 디바이스의 제조방법은 상기 방법을 포함하고, 바람직하게는 가공 기판 상에 배선을 형성하는 단계를 추가로 포함한다. 공지된 방법이 상기 가공 기판 상에 적용될 수 있다. 그 후, 필요에 따라, 기판이 칩들로 절단되어 리드 프레임에 연결되고, 수지로 패키징된다. 본 발명에서는, 이러한 패키징된 것을 디바이스로 나타낸다. 디바이스의 예는 반도체 디바이스, 액정 디스플레이 디바이스, 유기 EL 디스플레이 디바이스, 플라즈마 디스플레이 디바이스 및 태양 전지 디바이스를 포함한다. 디바이스는 반도체 디바이스인 것이 바람직하다.

[0172] [실시예]

[0173] 본 발명은 다양한 실시예를 참조하여 이하에 설명된다. 또한, 본 발명의 양태는 이들 실시예에 제한되지 않는다.

[0174] [후막화 용액 1 내지 3의 제조]

[0175] 표 1에 기재된 중합체(A), 계면활성제(D) 및 염기(E)를 용매(B)에 용해시킨다. 각각의 함유량은 표 1에 나타난 바와 같다. 표 1의 수치는, 후막화 용액의 총 질량을 기준으로 한, 각각의 성분들의 함유량(질량%)이다.

[0176] 얻어진 용액을 실온에서 60분간 교반한다. 용질이 완전히 용해된 것을 육안으로 확인한 후, 상기 용액을 0.2 μ m

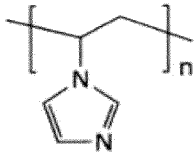
플루오라이드 수지 필터로 여과하여 후막화 용액 1 내지 3을 얻는다.

표 1

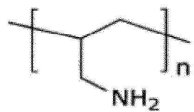
표 1	중합체 (A)		용매 (B)		계면활성제 (D)		염기 (E)	
	후막화 용액 1	P1	5.0%	DIW	93.45%	S1	0.05%	1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2] 옥탄
후막화 용액 2	P2	5.0%	DIW	92.95%	S1	0.05%	1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2] 옥탄	2.0%
후막화 용액 3	P3	5.0%	DIW	92.95%	S1	0.05%	1,4-디아자바이사이클로 [2.2.2] 옥탄	2.0%

표에서,

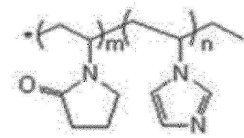
- P1: 폴리비닐이미다졸(Mw: 30,000),



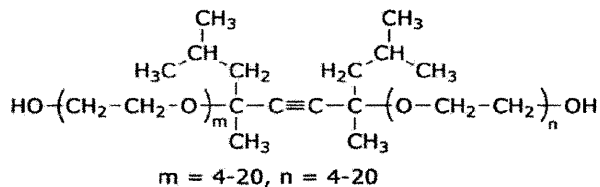
- P2: 폴리알릴아민(Mw 8,000),



- P3: 비닐피롤리돈과 비닐이미다졸의 랜덤 공중합체(m:n = 4:6, Mw: 25,000),



- S1: 하기 구조를 갖는 아세틸렌계 디올 폴리옥시알킬렌 에테르:



[실시예 1]

규소 기판을 90℃에서 30초 동안 HMDS(헥사메틸디실라잔) 처리한다. 화학 증폭형 PHS-아크릴레이트 하이브리드 계 레지스트 조성물(포지티브형)을 HMDS-처리된 기판 상에 스핀 코팅법으로 도포하고, 기판을 110℃의 핫 플레이트에서 60초간 가열하여 막 두께가 35nm인 레지스트 층을 형성한다. EUV 노광 장치(NXE: 3300B, ASML)를 사용하여 노광량을 변화시키면서 18nm 크기(라인:스페이스 = 1:1)의 마스크를 통해 레지스트 층을 노광한다. 그 후, 100℃에서 60초간 노광후 베이킹(PEB)을 수행한다. 그 후, 후막화 용액 1을 스핀 코팅에 의해 레지스트 층 상에 도포하여 후막화 층을 형성하고, 130℃에서 60초간 가열한다. 이후, 2.38질량% TMAH 수용액을 현상액으로서 사용하여 패들 현상을 30초 동안 수행하고, 현상액을 기판 상에 패들링한 상태에서 물을 적하하기 시작하고,

기판을 회전시키면서 계속 물을 적하하여, 현상액을 물로 대체한다. 그 후, 기판을 고속으로 회전시켜 실시예 1의 후막화된 레지스트 패턴을 건조시킨다.

[0189] 비교를 위해, 후막화 용액의 도포를 수행하지 않고 레지스트 패턴을 형성하였다. 특히, 후막화 용액의 도포 및 후속 가열을 수행하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 레지스트 패턴을 형성한다. 이를 비교 레지스트 패턴으로 나타낸다.

[0190] [평가]

[0191] 실시예 1의 후막화된 레지스트 패턴 및 비교 레지스트 패턴 각각의 기판의 칩을 형성하고, 이들의 단면 형상을 SEM(SU8230, Hitachi High-Tech Fielding)으로 관찰하고, 패턴들의 높이를 측정하였다. (후막화된 레지스트 패턴의 높이) - (비교 레지스트 패턴의 높이)를 후막화량으로 계산한다. 얻어진 결과는 표 2에 나타낸다.

[0192] 실시예 2 및 3에, 후막화 용액의 종류를 표 2와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 후막화량을 계산하였다. 얻어진 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

표 2		후막화량 (nm)
실시예 1	후막화 용액 1	5
실시예 2	후막화 용액 2	4
실시예 3	후막화 용액 3	4

[0193]

부호의 설명

[0194]

1. 기판
2. 레지스트 층
3. 미노광 영역
4. 노광 영역
5. 후막화 층
6. 불용화 층
7. 후막화된 레지스트 패턴
8. 후막화된 레지스트 패턴의 높이

도면

도면1

