



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0079242
 (43) 공개일자 2009년07월21일

(51) Int. Cl.
G03F 7/32 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7010135
 (22) 출원일자 2007년10월12일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2009년05월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/069978
 (87) 국제공개번호 WO 2008/047720
 국제공개일자 2008년04월24일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-285262 2006년10월19일 일본(JP)

(71) 출원인
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시키가이샤
 일본 도쿄도 분쿄구 혼코마고메 2초메 28-8 분쿄
 그린코트
 (72) 발명자
노야 고
 일본 시즈오카켄 4371412 가케가와시 치하마 3330
 에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시키가이샤
시마자키 류타
 일본 시즈오카켄 4210304 하이바라군 요시다초 간
 도 3100-4 #202
교바야시 마사카즈
 일본 시즈오카켄 4371412 가케가와시 치하마 3330
 에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시키가이샤
 (74) 대리인
손영태

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 현상 완료 레지스트 기관 처리액과 이를 사용한 레지스트 기관의 처리 방법

(57) 요약

본 발명은, 현상후의 패턴 표면의 결함을 개량하기 위한 레지스트 기관 처리액 및 이를 사용한 레지스트 기관의 처리 방법을 제공하는 것이다. 이러한 레지스트 기관 처리액은, 질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체, 예를 들면 폴리아민, 폴리올 또는 폴리에테르와, 용매를 함유하여 이루어진다. 그리고, 처리 방법은, 현상 처리후의 레지스트 패턴을, 이의 레지스트 기관 처리액에 의해 처리하고, 순수에 의해 세정을 추가로 실시하는 것을 특징으로 하는 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체와 용매를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는, 현상 완료 레지스트 기판 처리액.

청구항 2

제1항에 있어서, 질소 함유 수용성 중합체가 아미노기 함유 수용성 중합체인, 현상 완료 레지스트 기판 처리액.

청구항 3

제2항에 있어서, 아미노기 함유 수용성 중합체에 함유되는 아미노기가 1급 아미노기인, 현상 완료 레지스트 기판 처리액.

청구항 4

제1항에 있어서, 산소 함유 수용성 중합체가 폴리올 또는 폴리에테르인, 현상 완료 레지스트 기판 처리액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체의, 현상 완료 레지스트 기판 처리액의 총 중량을 기준으로 한 농도가 0.01% 내지 10%인, 현상 완료 레지스트 기판 처리액.

청구항 6

현상 처리후의 레지스트 패턴을, 질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체와 용매를 함유하여 이루어지는 레지스트 기판 처리액에 의해 처리하고, 순수(純水)에 의해 세정을 추가로 실시하는 것을 특징으로 하는, 레지스트 기판의 처리 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 레지스트 패턴을 레지스트 기판 처리액에 의해 처리하는 시간이 1 내지 300초인, 레지스트 기판의 처리 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 레지스트 기판 처리액에 의한 처리 직전에, 순수에 의해 세정을 실시하는 것을 추가로 포함하여 이루어지는, 레지스트 기판의 처리 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 레지스트 기판 처리액에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은, 반도체 디바이스, 액정 표시 소자 등의 플랫폼 패널 디스플레이(FPD), 전자 결합 소자(CCD), 컬러 필터, 자기헤드 등의 제조에 사용되는 감광성 수지 조성물의 현상 공정에서 적합하게 사용되는 레지스트용 기판 처리액에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 레지스트 기판 처리액을 사용한 현상 완료 레지스트 기판의 처리 방법에도 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 제조 업계에서는 디자인 룰이 하프미크론에서 쿼터미크론으로, 또는 더욱 그 이하로의 미세화가 요구되고 있다. 이러한 디자인 룰의 보다 미세화에 대응하기 위해서는, 노광 광원으로서는 가시광선 또는 근자외선(파장 400 내지 300nm) 등 종래 사용되어 온 것으로는 충분하지 않으며, KrF 엑시머레이저(248nm), ArF 엑시머레이저(193nm) 등의 원자외선이나 또는 X선, 전자선 등과 같은 보다 단파장의 방사선을 사용하는 것이 필요해지고, 이들 노광 광원을 사용하는 리소그래피 프로세스가 제안되어 실용화되고 있다. 이러한 디자인 룰의 미세화에 대응하기 위해, 미세 가공시에 포토레지스트로서 사용되는 감광성 수지 조성물에도 고해상성의 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 함유하고, 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 상기와 같이 미세화가 진행되면, 패턴 표면에 부착하는 이물(異物), 패턴 붕괴, 패턴 거칠기 등의 문제가 현재화되어 온다. 이들에 대한 개량 방법도 검토되어 오고 있으며, 예를 들면 레지스트 조성물의 개량 등이 검토되고 있다. 예를 들면, 패턴 표면의 결함 등을 개량하기 위한 기술도 검토되고 있다[참조: 특허문헌 1 및 2].
- <5> 특허문헌 1: 일본 특허공개공보 제2004-78217호
- <6> 특허문헌 2: 일본 특허공개공보 제2004-184648호

발명의 상세한 설명

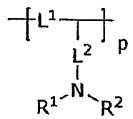
- <7> 발명의 개시
- <8> 발명이 해결하고자 하는 과제
- <9> 본 발명은, 현상후의 패턴 표면의 결함(이물의 재부착)을 개량하기 위한 레지스트 기판 처리액 및 이를 사용한 레지스트 기판의 처리 방법을 제공하는 것이다.
- <10> 과제를 해결하기 위한 수단
- <11> 본 발명에 의한 현상 완료 레지스트 기판 처리액은, 질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체와 용매를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이다.
- <12> 또한, 본 발명에 의한 레지스트 기판의 처리 방법은, 현상 처리후의 레지스트 패턴을, 질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체와 용매를 함유하여 이루어지는 레지스트 기판 처리액으로 처리하고, 순수(純水)에 의해 세정을 추가로 실시하는 것을 특징으로 하는 것이다.
- <13> 발명의 효과
- <14> 본 발명에 의하면, 제조 비용이나 제조 효율을 크게 손상시키지 않고, 레지스트 표면 및 레지스트가 제거된 후의 기판 표면에 재부착된 레지스트에 기인하는 결함이 적은 패턴을 형성시킬 수 있다. 특히, 제조 프로세스에 있어서, 새로운 장치를 도입하는 등의 필요가 없고, 또한 비교적 염가의 재료를 이용하기 때문에, 제조 비용의 증대를 억제하면서, 표면 성상이 우수한 패턴을 제조할 수 있다.
- <15> 발명을 실시하기 위한 최량의 형태
- <16> 본 발명에 의한 패턴 형성 방법을 상세하게 설명하면 이하와 같다.
- <17> 본 발명의 패턴 형성 방법은, 현상후의 레지스트 패턴에 대하여 레지스트 기판 처리액에 의한 처리를 실시하는 것이다. 레지스트 패턴을 현상하고, 기초가 되는 패턴을 형성시키기 위한 방법은 특별히 한정되지 않고, 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 따라서, 기초 패턴을 형성시키는 리소그래피 공정은, 공지의 포지티브형의 감광성 수지 조성물, 네가티브형의 감광성 수지 조성물을 사용하여 레지스트 패턴을 형성하는 방법으로서 알려진 어느 것이라도 양호하다. 본 발명의 레지스트 기판 처리액이 적용되는 대표적인 패턴 형성 방법을 들면, 다음과

같은 방법을 들 수 있다.

- <18> 우선, 필요에 따라서 전처리된, 실리콘 기판, 유리 기판 등의 기판의 표면에, 감광성 수지 조성물을 스핀 코팅법 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 형성 방법에는, 종래 알려져 있는 어느 감광성 수지 조성물을 사용할 수도 있다. 본 발명의 패턴 형성 방법에 사용할 수 있는 감광성 수지 조성물의 대표적인 것을 예시하면, 포지티브형에서는, 예를 들면, 퀴논디아지드계 감광제와 알칼리 가용성 수지로 이루어지는 것, 화학 증폭형 감광성 수지 조성물 등을 들 수 있고, 네가티브형에서는, 예를 들면, 폴리신남산비닐 등의 감광성기를 갖는 고분자 화합물을 함유하는 것, 방향족 아지드 화합물을 함유하는 것 또는 환화 고분자와 비스아지드 화합물로 이루어지는 아지드 화합물을 함유하는 것, 디아조 수지를 함유하는 것, 부가 중합성 불포화 화합물을 함유하는 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, 이들 설폰산의 에스테르 또는 아미드 등을 들 수 있고, 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 분해되어 페놀성 하이드록실기 또는 카복실기와 같은 알칼리 가용성기가 생성되는 산 감용성기 함유 수지로 이루어지는 것, 알칼리 가용 수지와 가교제, 산 발생제로 이루어지는 것을 들 수 있다.
- <22> 기판 위에 형성된 감광성 수지 조성물층은, 예를 들면 열판 위에서 프리베이크되어 감광성 수지 조성물층의 용제가 제거되어, 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, 연(軟) X선 조사 장치, 전자선 묘화 장치 등 공지된 조사 장치를 사용하여, 필요에 따라 마스크를 개재하여 노광이 이루어진다.
- <24> 노광후, 필요에 따라 베이킹을 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 처리후, 필요에 따라서 린스액, 바람직하게는 순수를 사용하여 레지스트 패턴의 린스(세정)가 이루어진다. 또한, 형성된 레지스트 패턴은, 예칭, 도금, 이온 확산, 염색 처리 등의 레지스트로서 사용되고, 그 후 필요에 따라 박리된다.
- <25> 본 발명에 의한 레지스트 기판의 처리 방법은, 임의의 패턴 크기를 갖는 레지스트 패턴에도 적용할 수 있다. 그러나, 특히 정밀한 표면 성상이나 크기가 요구되는 미세한 레지스트 패턴에 대하여 적용한 경우에 현저한 개량 효과를 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명에 의한 레지스트 기판의 처리 방법은, 이러한 미세한 레지스트 패턴이 형성되는 리소그래피 공정, 즉, 노광 광원으로서는, KrF 엑시머레이저나 ArF 엑시머레이저, 또는 X선, 전자선 등을 사용하는, 250nm 이하의 노광광장에서의 노광을 포함하는 리소그래피 공정을 조합하는 것이 바람직하다. 또한, 레지스트 패턴의 패턴 치수에서 보면, 라인·앤드·스페이스·패턴에 있어서의 선폭의 스페이스부가 300nm 이하, 바람직하게는 200nm 이하, 또는 콘택트홀·패턴에 있어서의 구멍 직경이 300nm 이하, 바람직하게는 200nm 이하의 레지스트 패턴을 형성하는 리소그래피 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- <26> 레지스트 패턴의 막 두께 등은 사용되는 용도 등에 따라서 적절하게 선택되지만, 일반적으로 0.1 내지 5μm, 바람직하게는 0.1 내지 2.5μm, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.5μm의 막 두께가 선택된다.

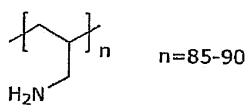
- <27> 본 발명에 의한 레지스트 기관의 처리 방법에 있어서는, 레지스트 패틴을 현상후, 질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체와, 물을 함유하여 이루어지는 레지스트 기관 처리액을 사용하여 처리한다. 여기에서, 질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체는, 이의 구조중에 질소원자 또는 산소원자를 가지며, 수용성인 것이면 임의의 것을 선택할 수 있다.
- <28> 질소 함유 수용성 중합체로서는, 질소원자를 아미노기, 피라졸기, 아미드기 등의 형태로 분자중에 함유하는 것을 들 수 있다. 이 중, 아미노기를 함유하는 수용성 중합체가 바람직하다. 중합체에 함유되는 질소원자의 수는 한정되지 않지만, 패틴 사이즈의 미세화 효과를 강하게 발현시키기 위해서, 1분자당 5 내지 5000개인 것이 바람직하고, 5 내지 2000개인 것이 보다 바람직하다.
- <29> 여기에서, 바람직한 질소 함유 수용성 중합체는 하기의 구조(I)를 갖는 폴리아민이다.

화학식 I



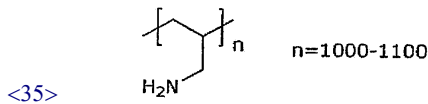
- <30> 상기 화학식 I에서,
- <31> 상기 화학식 I에서,
- <32> L^1 및 L^2 는 2가의 연결기, 예를 들면 단결합 또는 2가의 관능기이다.
- <33> L^1 및 L^2 의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 0 내지 20인 것이 바람직하고, 0 내지 5인 것이 보다 바람직하다. 또한, L^1 및 L^2 의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 탄화수소기이고, 알킬렌기 또는 아릴렌기인 것이 바람직하고, 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다. R^1 및 R^2 는 임의의 관능기이다. R^1 와 R^2 의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 수소 또는 탄화수소기이고, 0 내지 20인 것이 바람직하고, 0 내지 5인 것이 보다 바람직하다. 또한, R^1 및 R^2 의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 탄화수소기이고, 알킬기 또는 아릴기인 것이 바람직하고, 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 또한, R^1 과 R^2 는 서로 결합하여 환을 형성해도 양호하며, 또는 R^1 또는 R^2 는, L^1 또는 L^2 에 함유되는 탄소와 환을 형성해도 양호하다. p 는 중합도를 나타내는 수이다. L^1 , L^2 , R^1 및 R^2 는, 필요에 따라서 다른 관능기, 예를 들면 하이드록실기, 카복실기, 아미노기, 카보닐기, 또는 에테르기 등에 의해 치환되어도 양호하며, 또한 L^1 , L^2 , R^1 및 R^2 는, 1분자중에서 복수의 종류의 것이 혼재하고 있어도 양호하다. 또한, L^1 , L^2 , R^1 , 및 R^2 가 탄소를 함유하는 경우, 이의 탄소수는 화합물이 소정의 농도로 물에 용해될 수 있도록 선택된다. 이 중, L^1 이 알킬렌기, L^2 가 메틸렌기인 것이 바람직하다. 이러한 폴리아민의 구체예로서, 폴리알릴아민, 폴리N-메틸알릴아민, 폴리N,N'-디메틸알릴아민, 폴리(N-메틸-3,5-피페리딘디일메틸렌) 등을 들 수 있다. 이러한 폴리아민의 중합도는, 단량체의 구조나, 레지스트 기관 처리액의 농도나 적용되는 레지스트의 종류 등에 따라서 임의로 선택되기 때문에, 특별히 한정되지 않지만, 폴리알릴아민의 경우에는 p 는 5 내지 500, 바람직하게는 10 내지 400이고, 폴리N,N'-디메틸알릴아민의 경우에는, p 는 5 내지 50, 바람직하게는 5 내지 30이고, 폴리(N-메틸-3,5-피페리딘디일메틸렌)의 경우에는, p 는 5 내지 50, 바람직하게는 10 내지 30이다. 이러한 바람직한 중합체의 구체적인 구조와 중합도의 구체예는 하기와 같은 것이다. 이들은 예를 들면 닛토호세키 가부시키가이샤 등으로부터 시판되고 있다.

화학식 Ia

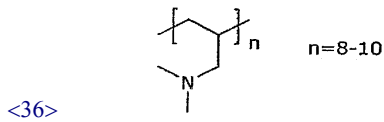


<34>

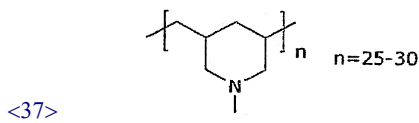
화학식 Ib



화학식 Ic



화학식 Id

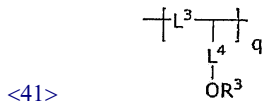


<38> 여기에서, R¹와 R²가 동시에 수소인 경우, 즉 화학식 I 중의 질소가 1급 아미노기를 형성하는 경우, 예를 들면 상기의 화학식 Ia 또는 Ib는, 본 발명의 효과가 강하게 발현되기 때문에 특히 바람직하다.

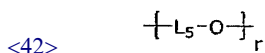
<39> 산소 함유 수용성 중합체로서는, 산소원자를 하이드록실기, 에테르기, 카복실기, 카보닐기, 아미드기 등의 형태로 분자중에 함유하는 것을 들 수 있다. 이 중, 하이드록실기 또는 에테르기를 함유하는 수용성 중합체가 바람직하다. 중합체에 함유되는 산소원자의 수는 한정되지 않지만, 패턴 사이즈의 미세화 효과를 강하게 발현시키기 위해서, 1분자당 5 내지 3000개인 것이 바람직하고, 5 내지 1000개인 것이 보다 바람직하다.

<40> 여기에서, 바람직한 산소 함유 수용성 중합체는, 하기구조(II)를 갖는 폴리올 또는 하기의 구조(III)를 갖는 폴리에테르이다.

화학식 II



화학식 III

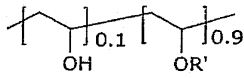


<43> 상기 화학식 II 및 III에서,

<44> L³ 내지 L⁵는 2가의 연결기, 예를 들면 단결합 또는 2가의 관능기이다.

<45> 이들 연결기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 0 내지 20인 것이 바람직하고, 0 내지 5인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이러한 연결기의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 단결합 또는 탄화수소기이고, 탄화수소기인 경우에는 알킬렌기 또는 아릴렌기인 것이 바람직하고, 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다. R³은 임의의 관능기이고, 아세탈기, 아세틸기, 벤질기 등의 보호기, 또는 수소 또는 알킬기인 것이 바람직하다. R³의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 수소 또는 탄화수소기이고, 0 내지 20인 것이 바람직하고, 0 내지 5인 것이 보다 바람직하다. q 및 r은 중합도를 나타내는 수이다. L³ 내지 L⁵ 및 R³은, 필요에 따라서 다른 관능기, 예를 들면 하이드록실기, 카복실기, 아미노기, 카보닐기, 에테르기 등에 의해 치환되어도 양호하며, 또한 L³ 내지 L⁵ 및 R³은, 1분자중에서 복수의 종류의 것이 혼재하고 있어도 양호하다. 또한, L³ 내지 L⁵ 및 R³이 탄소를 포함하는 경우, 이의 탄소수는 화합물이 소정의 농도로 물에 용해될 수 있도록 선택된다. 이러한 산소 함유 수용성 중합체의 구체예로서, 하기의 화합물을 들 수 있다.

화학식 IIa



- <46>
- <47> 상기 화학식 IIa에서,
- <48> R'는 카복실기이고, 분자량은 약 24000이다.
- <49> 당해 화학식 IIa의 중합체는 가부시키가이샤 쿠라레로부터 PV-205로서 시판되고 있다. 또한, 이 외에 산소 함유 수용성 중합체로서는, 폴리올, 폴리아크릴산 및 폴리메타크릴산도 들 수 있다. 이러한 수용성 중합체는, 줄리마 AC-10SL(상품명: 니혼준야쿠 가부시키가이샤 제조), 포발(상품명: 가부시키가이샤 쿠라레 제조) 등으로서 시판되고 있다.
- <50> 이러한 질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체는, 필요에 따라서 임의의 분자량의 것을 사용할 수 있으며, 이의 분자량은, 일반적으로 500 내지 200,000, 바람직하게는 1,000 내지 100,000이다. 또한, 중합체의 주쇄 구조나 관능기의 종류 등에 따라 중합체의 적절한 분자량은 변화하기 때문에, 상기의 범위 외의 중합체를 사용하는 것도 가능하다.
- <51> 이러한 중합체는, 필요에 따라서 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- <52> 본 발명에 있어서의 레지스트 기관 처리액은, 상기한 질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체와 용매를 함유하여 이루어지는 것이다. 용매는 특별히 한정되지 않으며, 임의의 것을 사용할 수 있지만, 현상액이나 린스액과의 친화성의 관점에서, 물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 젖음성 등을 개량하기 위해서 소량의 유기용매를 공용매로서 사용해도 양호하다. 이러한 공용매로서는 메틸알콜, 에틸알콜 등의 알콜류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 아세트산에틸 등의 에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라서 추가의 성분을 함유할 수 있다. 예를 들면, 본원 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 계면활성제, 산성 물질 또는 염기성 물질을 함유할 수도 있다.
- <53> 여기에서 처리액에 함유되는 질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 목적이나 사용 방법에 따라서 조정되는 것이 바람직하다. 즉, 일반적으로 농도가 높은 쪽이, 처리 시간이 단시간으로 끝나는 경향이 있고, 또한 패턴 표면의 이물 재부착 개량의 효과가 크다. 한편, 일반적으로 농도가 낮은 쪽이, 처리후의 순수에 의한 린스 공정이 단시간으로 끝나는 경향이 있다. 또한 사용되는 감광성 수지 조성물의 종류 등에 따라서, 적합한 중합체의 종류나 농도가 변화한다. 이로 인해, 요구되는 특성에 따라서 균형이 양호한 농도로 하는 것이 바람직하다. 따라서, 질소 함유 수용성 중합체 또는 산소 함유 수용성 중합체의 최적의 농도는 특정되지 않지만, 현상 완료 레지스트 기관 처리액의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 0.01 내지 10%, 바람직하게는 0.1 내지 5%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2%이다.
- <54> 레지스트 패턴을 레지스트 기관 처리액에 의해 처리하는 방법은, 레지스트 기관을 레지스트 기관 처리액에 침지하는 방법, 레지스트 기관에 레지스트 기관 처리액을 딥핑이나 패들 도포에 의해 도포하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 레지스트 기관을 레지스트 기관 처리액에 의해 처리하는 시간, 즉 처리 시간은 특별히 제한되지 않지만, 패턴 표면의 이물 재부착 개량의 효과를 강하게 발현시키기 위해서, 1초 이상인 것이 바람직하고, 10초 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 처리 시간의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 제조 과정에서의 효율의 관점에서는 300초 이하인 것이 바람직하다.
- <55> 또한, 레지스트 기관 처리액의 온도도 특별히 한정되지 않지만, 패턴 표면의 이물 재부착 개량의 효과의 관점에서, 5 내지 50℃로 하는 것이 일반적이고, 20 내지 30℃로 하는 것이 바람직하다.
- <56> 일반적으로, 현상후의 레지스트 기관은, 그 현상후에 남은 레지스트의 표면이나, 레지스트가 제거된 후에 노출된 기관 표면에 현상에 의해 제거된 레지스트가 이물로서 재부착되어 있는 경우가 많다. 본 발명에 의한 레지스트 기관의 처리 방법에 의하면, 재부착된 레지스트가 제거되어 결함이 적은 표면을 형성시킬 수 있다. 이 이유는 명확하지 않지만, 레지스트 처리액에 함유되는 수용성 중합체를 구성하는 산소원자 또는 질소원자가, 재부착된 레지스트를 수소 결합이나 불대전자(不對電子)에 의해 흡착하고, 이것에 의해 재부착된 레지스트가 기관 또는 레지스트 표면에서 제거되기 때문이라고 생각된다.
- <57> 본 발명에 의한 레지스트 기관의 처리 방법에 있어서는, 상기의 레지스트 기관 처리액에 의해 레지스트 기관을 처리한 후, 다시 순수로 세정 처리, 즉 린스 처리를 실시한다. 이러한 린스 처리는 레지스트 기관 처리액을 세

정하기 위해서 이루어지는 것이다. 특히 레지스트 기관 처리액의 농도가 높은 경우에는, 레지스트 기관이 이후의 공정, 예를 들면 에칭 공정에서 레지스트 표면에 남은 처리액 성분이 문제를 일으키는 경우가 있어 처리후의 린스 처리는 필수이다.

<58> 본 발명에 의한 레지스트 기관의 처리 방법에 있어서는, 현상후, 본 발명에 의한 중합체를 함유하는 처리액으로 레지스트 기관을 처리하기 전에도 린스 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이러한 린스 처리는, 레지스트 패턴에 부착된 현상액을 세정하기 위해서 이루어지는 것이다. 레지스트 기관 처리액이 현상액에 의해 오염되는 것을 방지하고, 또한 최소량의 레지스트 기관 처리액에 의해 처리를 하기 위해서는, 현상후, 처리액에 의한 처리를 실시하기 전에, 순수에 의한 린스 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

<59> 순수에 의한 린스 처리 방법은 임의의 방법에 의해 실시할 수 있으며, 예를 들면 레지스트 기관을 린스액에 침지하거나, 회전하고 있는 레지스트 기관 표면에 린스액을 적가, 분무 또는 취입(吹入)에 의해 공급함으로써 실시할 수 있다.

<60> 본 발명에 있어서는, 현상후의 레지스트 패턴을 상기의 레지스트 기관 처리액에 의해 처리한다. 일반적으로, 현상후, 또는 순수에 의한 린스 처리후, 건조를 하지 않고서 처리액에 의해 처리하지만, 필요에 따라서, 현상 직후, 또는 현상후의 린스 처리후에 한번 건조시키고 나서 처리액에 의해 처리함으로써도 본 발명의 효과를 수득할 수 있다.

<61> 본 발명에 의한 레지스트 기관의 처리 방법에 의해 표면 성상이 개량된 레지스트 패턴은, 계속해서 용도에 따른 가공이 실시된다. 이 때, 본 발명에 의한 레지스트 기관의 처리 방법을 사용한 것에 의한 제한은 특별히 없으며, 관용의 방법에 의해 가공할 수 있다.

<62> 이와 같이 본 발명의 방법에 의해 형성된 패턴은, 반도체 디바이스, 액정 표시 소자 등의 플랫 패널 디스플레이(FPD), 전하 결합 소자(CCD), 컬러 필터, 자기헤드 등에, 종래의 방법으로 제조된 패턴과 동일하게 적용할 수 있다.

<63> 본 발명을 여러 가지 예를 사용하여 설명하면 이하와 같다. 또한, 본 발명의 형태는 이러한 예에 한정되는 것이 아니다.

<64> 비교예 1

<65> AZ 일렉트로닉마테리얼즈사 제조의 반사 방지막 AZ KrF-17B('AZ'는 등록상표, 이하 동일)를 도쿄일렉트론사 제조의 스핀 코터에 의해 8인치 실리콘 웨이퍼에 회전 도포하고, 180℃, 60초간 열판에서 베이킹을 실시하여, 800 Å의 막이 수득되도록 조정하였다. 막 두께는 프로메트리스크사 제조의 막 두께 측정 장치로 측정하였다. 다음에 AZ 일렉트로닉마테리얼즈사 제조의 포토레지스트 AZ DX6850P(폴리스티렌을 골격으로 한 중합체를 함유하는 248nm 노광용 화학 증폭형 레지스트)를, 수득된 반사 방지막 위에 회전 도포하고, 100℃, 90초간 열판으로 베이킹을 실시하여, 0.68µm의 레지스트막이 수득되도록 조정하였다. 그리고 캐논사 제조의 축소 투영 노광 장치 FPA3000EX5(파장 248nm)에서, Quadropole를 사용하여 노광하였다. 노광후, 열판에서 110℃, 60초간 베이킹을 실시하여, AZ 일렉트로닉마테리얼즈사 제조의 현상액 AZ 300MIF 디벨로퍼(2.38중량% 수산화테트라메틸암모늄 수용액)을 사용하여 패들 현상(23℃, 1분간)하였다. 이어서, 순수로 린스 처리를 실시하고, 스핀 건조시켜 250nm의 쇼트 라인 패턴을 수득하였다.

<66> 비교예 2

<67> 비교예 1과 동일하게 현상을 실시한 후,

<68> (a) 순수로 린스하지 않고서 그대로 레지스트 기관 처리액으로 20초간 처리,

<69> (b) 순수로 린스하지 않고서 그대로 레지스트 기관 처리액으로 20초간 처리하고, 순수로 15초간 린스,

<70> (c) 순수로 린스하고, 레지스트 기관 처리액으로 15초간 처리하고, 다시 순수로 15초간 린스

<71> 의 각 처리를 실시하였다. 레지스트 기관 처리액은, 트리에탄올 아민을 표 1에 기재된 농도로 함유하는 것을 사용하였다.

<72> 실시예

<73> 비교예 2와 동일하게 각 처리를 실시하였다. 레지스트 기관 처리액은, 표 1에 기재된 중합체를 표 1에 기재된 농도로 포함하는 것을 사용하였다.

<74> 수득된 레지스트 기관에 관해서, 결합 검사 장치 KLA2115[참조: KLA-Tencor사 제조]에 의해 관찰하여, 패턴 표면에 재부착된 이물을 평가하였다. 수득된 결과는 표 1에 기재하는 바와 같았다.

표 1

레지스트 처리액의 농도 변화에 대한 재부착 이물의 평가

중합체	처리공정	레지스트 처리액 농도					
		0%	0.01%	0.1%	1%	2%	5%
트리에탄올 아민	현상-레지스트 처리액 처리	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
	현상-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
	현상-순수 린스	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
	-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
화학식 (Ia)	현상-레지스트 처리액 처리	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
	현상-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	0	0	0	0	0
	현상-순수 린스	>10000	0	0	0	0	0
	-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	0	0	0	0	0
화학식 (Ib)	현상-레지스트 처리액 처리	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
	현상-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	0	0	0	0	0
	현상-순수 린스	>10000	0	0	0	0	0
	-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	0	0	0	0	0
화학식 (Ic)	현상-레지스트 처리액 처리	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
	현상-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	952	883	56	48	38
	현상-순수 린스	>10000	513	435	23	56	20
	-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	513	435	23	56	20
화학식 (Id)	현상-레지스트 처리액 처리	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
	현상-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	943	760	189	85	65
	현상-순수 린스	>10000	825	654	46	37	26
	-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	825	654	46	37	26
화학식 (IIa)	현상-레지스트 처리액 처리	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
	현상-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	9035	634	13	8	6
	현상-순수 린스	>10000	5053	334	5	3	4
	-레지스트 처리액 처리-순수 린스	>10000	5053	334	5	3	4

melt : 레지스트면의 용해

<75>