(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0018956
(43) 공개일자 2014년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/30 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7028208
(22) 출원일자(국제) 2012년03월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년10월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/002034
(87) 국제공개번호 WO 2012/132371
국제공개일자 2012년10월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-075219 2011년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
우사 도시히로
일본 가나가와켕 미나미아시가라시 나카누마 210 반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
츠치하시 도루
일본 가나가와켕 미나미아시가라시 나카누마 210 반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

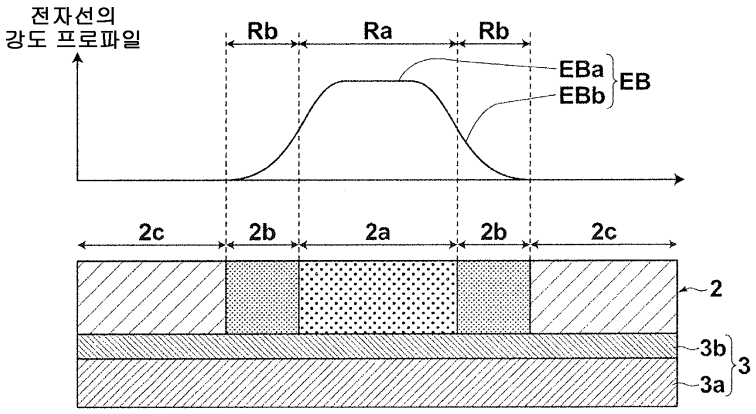
(54) 발명의 명칭 **레지스트 패턴의 형성 방법 및 그것을 사용한 패턴화 기판의 제조 방법**

(57) 요 약

(과제) 최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 묘화 장치의 전환 작업에서 기인하는 묘화 패턴의 설계로부터의 어긋남을 방지하는 것을 가능하게 한다.

(해결 수단) 최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서, 기판 (3) 상에 레지스트막 (2) 을 형성하고, 가변 성형 전자선 (EB) 에 의해 레지스트막 (2) 에 묘화 패턴을 묘화한 후, 레지스트막 (2) 의 레지스트 비용해부의 막 감소율이 20 % 이하가 되도록, 레지스트막 (2) 에 패들 현상을 실시한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 레지스트 패턴의 형성 방법으로서,

기판 상에 레지스트막을 형성하고,

가변 성형 전자선에 의해 상기 레지스트막에 묘화 패턴을 묘화한 후, 상기 레지스트막의 레지스트 비용해부의 막 감소율이 20 % 이하가 되도록, 상기 레지스트막에 패들 현상을 실시하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 패들 현상의 현상 시간이 15 ~ 60 s 인 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 패들 현상의 현상액의 희석 농도가 20 ~ 90 % 인 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 패들 현상시의 온도가 2 ~ 20 ℃ 인 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 패들 현상의 현상액이 활성제를 함유하지 않는 것임을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.

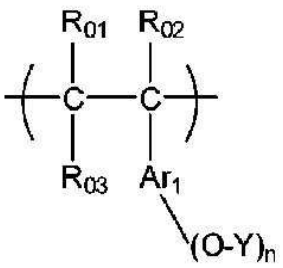
청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레지스트가, 하기 구조식 (1) 로 나타내는 화합물 또는 하기 구조식 (2) 로 나타내는 화합물을 함유하는 것임을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.

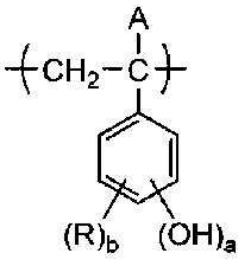
구조식 (1) :

[화학식 1]



구조식 (2) :

[화학식 2]



청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법에 의해 기판 상의 레지스트막에 레지스트 패턴을 형성하고,

상기 레지스트 패턴이 형성된 상기 레지스트막을 마스크로 하여 상기 기판을 에칭함으로써, 상기 레지스트 패턴에 대응한 요철 패턴을 상기 기판의 표면에 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴화 기판의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 소정의 요철 패턴을 갖는 레지스트 패턴의 형성 방법 및 그것을 사용한 패턴화 기판의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노 임프린트는, 엠보스 기술을 발전시킨 패턴 형성 기술이다. 구체적으로는, 나노 임프린트는, 요철 패턴을 형성한 형 (型) (일반적으로 몰드, 스탬퍼, 템플릿이라고도 불린다) 을 피가공 기판 상에 도포된 나노 임프린트 레지스트에 가압하고, 나노 임프린트 레지스트를 역학적으로 변형시키거나 또는 유동시켜 미세한 패턴을 정밀하게 전사하는 기술이다.

[0003] 현재, 복잡한 회로 구조를 갖는 반도체 디바이스의 형성에 나노 임프린트를 응용하는 것이 검토되고 있다. 반도체 디바이스의 회로 패턴의 형성에 나노 임프린트가 응용된 경우에는, 반도체 디바이스의 제조 비용을 대폭적으로 삭감할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

[0004] 반도체 디바이스의 회로 패턴의 형성에 나노 임프린트가 응용된 예로는, 예를 들어 특허문헌 1 을 들 수 있다. 반도체 디바이스의 회로 패턴의 선폭의 범위는 예를 들어 수십 ㎚ ~ 수 ㎛ 로 광범위한 범위에 이른다. 그리고 통상, 몰드의 요철 패턴은, 당해 회로 패턴에 대응한 요철 패턴이 형성된 레지스트막을 마스크로 하고, 몰드의 기초가 되는 기판의 표면을 에칭함으로써 제조된다. 따라서, 레지스트막에 형성되는 요철 패턴의 선폭의 범위도 당연히 상기 범위에 대응하여 광범위한 범위가 된다. 그래서 특허문헌 1 에서는, 상기 사정을 고려하여, 묘화 패턴의 선폭이 100 ㎚ 이하인 제 1 묘화 영역에서는 스폿 전자선 묘화 장치로, 선폭이 100 ㎚ 보다 큰 제 2 묘화 영역에서는 가변 성형 전자선 묘화 장치로, 회로 패턴에 대응한 묘화 패턴을 레지스트막에 묘화하는 것을 개시하고 있다. 당해 특허문헌 1 의 방법에 의하면, 제 1 묘화 영역의 패턴을 높은 정밀도로 묘화할 수 있고, 또한 묘화 처리 전체로서의 처리 능력을 향상시킬 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2008-265028호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 1 의 방법에서는, 스폿 전자선 묘화 장치와 가변 성형 전자선 묘화 장치를 전환할 필요가 있고, 각각의 묘화 장치로 묘화하는 묘화 패턴의 중첩 정밀도가 낮은 경우에는, 이 전환 작업에서 기인하여 묘화 패턴이 설계로부터 어긋난다는 문제가 생길 가능성이 있다. 또한, 경우에 따라서는 묘화 패턴이 단선될 가능성도 있다.

[0007] 본 발명은 상기 문제를 감안하여 이루어진 것으로서, 최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 묘화 장치의 전환 작업 에서 기인하는 묘화 패턴의 설계로부터의 어긋남을 방지하는 것을 가능하게 하는 레지스트 패턴의 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

[0008] 또한 본 발명은, 레지스트 패턴을 마스크로 하여 에칭하는 패턴화 기판의 제조에 있어서, 당해 레지스트 패턴에 대응한 요철 패턴의 가공 정밀도를 향상시키는 것을 가능하게 하는 패턴화 기판의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에 관련된 레지스트 패턴의 형성 방법은,

[0010] 최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서,

[0011] 기판 상에 레지스트막을 형성하고,

[0012] 가변 성형 전자선에 의해 레지스트막에 묘화 패턴을 묘화한 후, 레지스트막의 레지스트 비용해부의 막 감소율이 20 % 이하가 되도록, 레지스트막에 패들 현상을 실시하는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0013] 본 명세서에 있어서, 「최소 선폭」이란, 패턴 레이아웃 중에서 최소의 선폭을 의미한다.

[0014] 「레지스트 비용해부」란, 포지티브형 레지스트의 경우, 묘화용의 전자선의 영향을 전혀 받지 않는 영역에 있는 레지스트막의 부분을 의미하고, 네거티브형 레지스트의 경우에는, 묘화용의 전자선의 영향을 받는 영역에 있는 레지스트막의 부분을 의미한다.

[0015] 「막 감소율」이란, 레지스트막의 레지스트 비용해부의 현상 전에 있어서의 두께에 대한, 동일한 장소의 현상 후에 있어서의 두께 차분의 비율을 의미한다.

[0016] 그리고, 본 발명에 관련된 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서, 패들 현상의 현상 시간은 15 ~ 60 s 인 것이 바람직하다.

[0017] 그리고, 본 발명에 관련된 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서, 패들 현상의 현상액의 희석 농도는 20 ~ 90 % 인 것이 바람직하다.

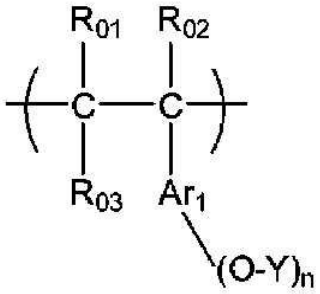
[0018] 그리고, 본 발명에 관련된 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서, 패들 현상시의 온도는 2 ~ 20 ℃ 인 것이 바람직하다.

[0019] 그리고, 본 발명에 관련된 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서, 패들 현상의 현상액은 활성제를 함유하지 않는 것임이 바람직하다.

[0020] 그리고, 본 발명에 관련된 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서, 레지스트는, 하기 구조식 (1) 로 나타내는 화합물 또는 하기 구조식 (2) 로 나타내는 화합물을 함유하는 것임이 바람직하다.

[0021] 구조식 (1) :

[0022] [화학식 1]



[0023]

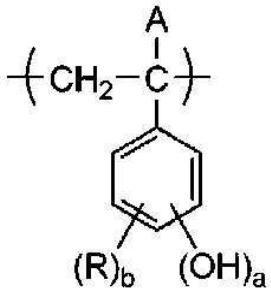
[0024] 구조식 (1) 에 있어서, R_{01}, R_{02} 및 R_{03} 은, 각각 독립적으로, 예를 들어, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로겐 원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다. Ar_1 은, 예를 들어, 방향고리기를 나타낸다. 또한, R_{03} 과 Ar_1 이 알킬렌기이고, 양자가 서로 결합함으로써, -C-C- 사슬과 함께, 5 원자 또는 6 원자 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0025] n 개의 Y 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 산의 작용에 의해 탈리되는 기를 나타낸다. 단, Y 중 적어도 1 개는 산의 작용에 의해 탈리되는 기를 나타낸다.

[0026] n 은 1 ~ 4 의 정수를 나타내고, 1 ~ 2 가 바람직하고, 1 이 보다 바람직하다.

[0027] 구조식 (2) :

[0028] [화학식 2]



[0029]

[0030] 구조식 (2) 중, A 는, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로겐 원자 또는 시아노기를 나타낸다.

[0031] R 은, 할로겐 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알케닐기, 아르알킬기, 알콕시기, 알킬카르보닐옥시기 또는 알킬술포닐옥시기를 나타내고, 복수 존재하는 경우에는 동일해도 상이해도 되고, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0032] a 는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0033] b 는 0 ~ (3-a) 의 정수를 나타낸다.

[0034] 또한, 본 발명에 관련된 패턴화 기판의 제조 방법은, 상기에 기재된 방법에 의해 기판 상에 레지스트 패턴을 형성하고,

[0035] 레지스트 패턴이 형성된 레지스트막을 마스크로 하여 기판을 에칭함으로써, 레지스트 패턴에 대응한 요철 패턴을 기판의 표면에 형성하는 것을 특징으로 하는 것이다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 관련된 레지스트 패턴의 형성 방법은, 최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서, 기판 상에 레지스트막을 형성하고, 가변 성형 전자선에 의해 레지스트막에 묘화 패턴을 묘화한 후, 레지스트막의 레지스트 비용해부의 막 감소율이 20 % 이하가 되도록, 레지스트막에 패들 현상을 실시하는 것이다. 본 발명자는, 레지스트막의 레지스트 비용해부의 막 감소율이 20 % 이하인 경우에는, 헴

필드 (hem field) 영역 (전자선의 강도 프로파일이 헴 (hem) 을 갖는 영역) 의 전자선에 의해 묘화된 레지스트막의 부분이 현상에 의해 완전히 제거되는 것을 방지할 수 있는 것을 알아냈다. 따라서, 본 발명에 관련된 레지스트 패턴의 형성 방법에 의하면, 최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 묘화 패턴을 가변 성형 전자선에 의해 묘화해도 원하는 선폭의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 이 결과, 스폿 전자선 묘화 장치와 가변 성형 전자선 묘화 장치를 전환할 필요가 없고, 가변 성형 전자선 묘화 장치만으로 묘화 패턴을 묘화할 수 있기 때문에, 최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 묘화 장치의 전환 작업에서 기인하는 묘화 패턴의 설계로부터의 어긋남을 방지하는 것이 가능해진다.

[0037] 또, 본 발명에 관련된 패턴화 기판의 제조 방법은, 상기에 기재된 방법에 의해 기판 상에 레지스트 패턴을 형성하고, 레지스트 패턴이 형성된 레지스트막을 마스크로 하여 기판을 에칭함으로써, 레지스트 패턴에 대응한 요철 패턴을 기판의 표면에 형성하는 것이다. 따라서, 레지스트막을 묘화할 때, 묘화 장치의 전환 작업에서 기인하는 묘화 패턴의 설계로부터의 어긋남을 방지할 수 있다. 이 결과, 레지스트 패턴을 마스크로 하여 에칭하는 패턴화 기판의 제조에 있어서, 당해 레지스트 패턴에 대응한 요철 패턴의 가공 정밀도를 향상시키는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1 은 전자선의 강도 프로파일과 레지스트막의 묘화의 관계를 설명하는 개략 단면도이다.

도 2a 는 본 발명의 패턴화 기판의 제조 방법에 의해 얻어지는 몰드를 나타내는 개략 단면도이다.

도 2b 는 도 2a 에 있어서의 몰드의 요철 패턴 영역의 일부의 단면을 나타내는 개략 확대도이다.

도 3 은 현상 조건과 막 감소율의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 시인하기 쉽게 하기 위하여, 도면 중의 각 구성 요소의 축척 등은 실제의 것과는 적절히 상이하게 하였다.

[0040] 「레지스트 패턴의 형성 방법」

[0041] 먼저, 레지스트 패턴 (레지스트로 이루어지는 요철 패턴) 의 형성 방법의 실시형태에 대하여 설명한다. 도 1 은, 전자선의 강도 프로파일과 레지스트막의 묘화의 관계를 설명하는 개략 단면도이다.

[0042] 본 실시형태의 레지스트 패턴 형성 방법은, 기판 상에 레지스트를 도포하여 레지스트막을 형성하고, 가변 성형 전자선에 의해 레지스트막에 최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 묘화 패턴을 묘화하고, 그 후, 레지스트막의 레지스트 비용해부의 막 감소율이 20 % 이하가 되도록 레지스트막에 패들 현상을 실시하는 것이다.

[0043] 기판 (3) 은, 표면에 요철 패턴이 형성되는 패턴화 기판의 기초가 되는 기판이다. 기판 (3) 은, 후술하는 패턴화 기판의 제조 방법에 의해 패턴화되어 패턴화 기판이 된다. 기판 (3) 은, 그 형상, 구조, 크기, 재질 등에 대해서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다. 기판 (3) 의 요철 패턴 형성면이, 레지스트가 도포되는 면이 된다. 예를 들어 기판 (3) 은, 6 인치 실리콘 웨이퍼여도 되고, 6025 마스크 블랭크여도 된다. 구조로는, 단층 구조여도 되고, 적층 구조여도 된다. 재질로는, 기판 재료로서 공지된 것 중에서 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어, 실리콘, 니켈, 알루미늄 등의 금속 재료, 석영 등의 유리 재료 및 수지 등을 들 수 있다. 이들 기판 재료는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 기판 (3) 의 두께로는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0044] 기판 (3) 은 그 레지스트가 도포되는 면에 1 층 이상의 마스크층을 갖는 것이 바람직하다. 이 경우 기판 (3) 은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 지지 기판 (3a) 및 마스크층 (3b) 으로 구성된다. 마스크층 (3b) 은, 후술하는 바와 같이 지지 기판 (3a) 이 에칭될 때의 마스크로서 기능한다. 마스크층 (3b) 의 재료는, 지지 기판 (3a) 에 대한 마스크층 (3b) 의 에칭 선택비가 작아지는 재료에서 선택된다. 마스크층 (3b) 의 재료는, 특히 크롬, 텅스텐, 티탄, 니켈, 은, 백금, 금 등의 금속 재료, 및 산화크롬, 산화텅스텐, 산화티탄 등의 금속 산화물 재료가 바람직하다. 또한 마스크층 (3b) 은, 크롬 및/또는 산화크롬을 함유하는 층을 적어도 1 층 갖는 것이 바람직하다.

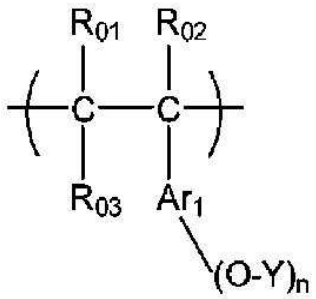
[0045] 또, 기판 (3) 의 표면은, 레지스트와의 접착성을 높이기 위하여, 실란 커플링제나 HMDS (헥사메틸디실라잔) 등

에 의해 표면 처리가 실시되어도 된다.

[0046] 레지스트막 (2) 은, 전자선의 조사에 의해 현상액에 가용이 되는 화학 증폭형 레지스트로 구성된다. 레지스트막 (2) 은, 예를 들어 기판 (3) 상에 레지스트액을 스핀코트하는 것 등에 의해 형성된다. 상기와 같은 레지스트는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 특히, 후지 필름 일렉트로닉스 머티리얼즈사 제조 PRL009 (상품명), 하기 구조식 (1) 로 나타내는 화합물 및 하기 구조식 (2) 로 나타내는 화합물 등을 함유하는 수지를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0047] 구조식 (1) :

[0048] [화학식 3]

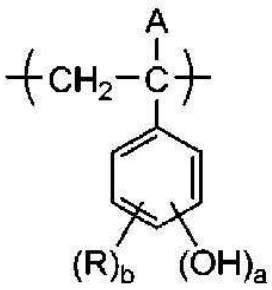


[0049]

[0050] 구조식 (1) 에 있어서, R_{01}, R_{02} 및 R_{03} 은, 각각 독립적으로, 예를 들어, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로겐 원자, 시아노기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다. Ar_1 은, 예를 들어, 방향고리기를 나타낸다. 또한, R_{03} 과 Ar_1 이 알킬렌기이고, 양자가 서로 결합함으로써, -C-C- 사슬과 함께, 5 원자 또는 6 원자 고리를 형성하고 있어도 된다. n 개의 Y 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 산의 작용에 의해 탈리되는 기를 나타낸다. 단, Y 중 적어도 1 개는 산의 작용에 의해 탈리되는 기를 나타낸다. n 은 1 ~ 4 의 정수를 나타내고, 1 ~ 2 가 바람직하고, 1 이 보다 바람직하다.

[0051] 구조식 (2) :

[0052] [화학식 4]



[0053]

[0054] 구조식 (2) 에 있어서, A 는, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 할로겐 원자 또는 시아노기를 나타낸다. R 은, 할로겐 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알케닐기, 아르알킬기, 알콕시기, 알킬카르보닐옥시기 또는 알킬술포닐옥시기를 나타내고, 복수 존재하는 경우에는 동일해도 상이해도 되고, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. a 는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다. b 는 0 ~ (3-a) 의 정수를 나타낸다.

[0055] 묘화 패턴의 묘화는 가변 성형 전자선 묘화 장치를 사용하여 실시한다. 가변 성형 전자선 묘화 장치는, 전자총 (이미터) 으로부터 발해지는 전자선을 성형 애퍼처로 불리는 사각형의 구멍을 투과시킴으로써 전자선 형상을 사각형으로 바꾸고, x-y 스테이지의 이동에 동기시키면서 사각형상의 전자선을 연속 조사하여 패턴 묘화를 실시하는 장치이다. 가변 성형 전자선 묘화 장치에서는, 성형 애퍼처의 구멍의 투과 면적을 변경함으로써 여러 가지 형상의 전자선 조사 범위의 조정이 가능하다. 가변 성형 전자선 묘화 장치는, 스폿 전자선 묘화 장치에 비해 묘화의 처리 능력이 대략 100 배로 매우 높기 때문에, 가변 성형 전자선 묘화 장치만을 사용하여 묘화 처리를 실시함으로써 묘화 처리 전체로서의 처리 능력을 대폭적으로 향상시킬 수 있다. 레지스트막은, 묘화 패턴의 각 지점에 있어서의 선폭의 설계대로의 폭에 맞추어 성형된 전자선에 의해 묘화된다. 이와 같

은 가변 성형 전자선 묘화 장치로는, 예를 들어 주식회사 뉴플레어 테크놀로지사 제조의 EBM-6000 이라는 묘화 장치를 사용할 수 있다.

[0056] 레지스트의 현상은 패들 현상에 의해 실시한다. 이 패들 현상은, 기판 상의 레지스트막의 표면에 현상액을 공급하고, 그 표면 장력을 이용하여 현상액으로 레지스트막의 표면 전체를 덮은 후, 현상액의 공급을 정지하고, 당해 기판을 정지시키거나, 또는 현상액이 레지스트막으로부터 비산하지 않을 정도의 저속도로 당해 기판을 회전시키면서, 레지스트막의 현상 처리를 실시하는 방법이다. 또한 패들 현상 후, 순수 등으로 린스 처리를 실시함으로써 현상액은 제거된다. 또, 상기 패들 현상에 있어서, 현상액의 공급은 복수 회 실시해도 된다.

구체적으로는, 현상액이 레지스트막의 표면 전체를 덮도록 당해 표면 상에서 현상액의 공급 수단의 1 회째의 주사를 실시하고, 그 후 소정의 시간이 경과한 후에 동일하게 2 회째의 주사를 실시하도록 해도 된다. 여기서, 주사 횟수는 특별히 한정되지 않는다. 패들 현상은, (1) 현상액의 사용량을 줄일 수 있고, (2) 현상 결함을 억제할 수 있기 때문에, 침지법에 비해 현상의 비용 및 성능 열화를 억제하는 것이 가능해지는 것 등의 이점을 갖는다. 이와 같은 패들 현상 장치로는, 예를 들어 HamaTech 사 제조의 MaskTrack 이라는 현상 장치를 사용할 수 있다.

[0057] 본 발명에서는, 레지스트막의 레지스트 비용해부의 현상에 있어서의 막 감소율이 20 % 이하가 되도록 패들 현상을 실시한다. 이 막 감소율이란, 전술한 바와 같이, 레지스트막의 레지스트 비용해부의 현상 전에 있어서의 두께에 대한, 동일한 장소의 현상 후에 있어서의 두께 차분의 비율을 의미한다. 요컨대, 레지스트막의 레지스트 비용해부의 현상 전에 있어서의 두께를 A, 동일한 장소의 레지스트 비용해부의 현상 후에 있어서의 두께를 B 로 했을 때, 상기 막 감소율은 (A-B)/A 로 나타낸다.

[0058] 막 감소율은, 패들 현상에 있어서의 조건을 적절히 조정함으로써 조정된다. 패들 현상에 있어서의 조건이란, 예를 들어 현상 시간 (레지스트를 현상액에 노출시키는 시간), 현상액의 농도 및 현상액 중의 활성제의 유무, 현상시의 액 온도, 그리고 현상액을 공급하는 공급 수단의 주사 횟수 등이다. 막 감소율이 저하되는 방향으로 조정하고자 하는 경우에는, 예를 들어 현상 시간을 단축하고, 현상액의 농도를 낮게 하고, 현상액 중의 활성제를 사용하지 않고, 현상시의 온도를 낮추거나, 또는 현상액을 공급하는 주사 횟수를 줄이는 것 등의 조정을 실시한다. 예를 들어, 현상액으로서 수산화테트라메틸암모늄 (TMAH) 2.38 % 알칼리 현상액을 사용하는 경우에는, 도쿄 오카 공업사 제조의 활성제가 든 현상액 NMD-W 보다 활성제가 없는 현상액 NMD-3 을 사용하는 것이 바람직하고, 현상 시간은 15 ~ 60 s 인 것이 바람직하고, 현상액의 희석 농도는 20 ~ 90 % 인 것이 바람직하고, 패들 현상시의 현상액 온도는 2 ~ 20 ℃ 인 것이 바람직하다. 또, 현상액을 공급하는 공급 수단의 주사 횟수는, 후술하는 바와 같이 현상액을 정적인 상태로 유지하면서 현상하는 것이 바람직하기 때문에, 1 회 또는 2 회인 것이 바람직하다.

[0059] 이하, 본 발명의 작용을 설명한다.

[0060] 가변 성형 전자선 (EB) 은, 성형 애퍼처에 의해 사각형상으로 성형되지만, 전자선 (EB) 의 강도 프로파일은 사각형상의 외측의 영역에 약간의 헴을 갖고 있다 (도 1). 따라서, 레지스트막 (2) 은, 강도 프로파일이 비교적 균일한 성형 영역 (Ra) 의 전자선 (EBa) 과 헴 필드 영역 (Rb) 의 전자선 (EBb) 에 의해 묘화된다. 통상, 성형 영역 (Ra) 의 폭이 묘화 패턴의 선폭에 맞추어 설계되므로, 성형 영역 (Ra) 의 전자선 (EBa) 에 의해 묘화된 레지스트막 (2) 의 부분 (2a) 이 묘화 패턴의 원하는 선폭이 된다. 그 때문에, 가변 성형 전자선 (EB) 을 사용하여 설계대로의 묘화 패턴을 얻기 위해서는, 헴 필드 영역 (Rb) 의 전자선 (EBb) 에 의해 묘화된 레지스트막 (2) 의 부분 (2b) 을 남기도록 현상하는 것이 중요해진다.

[0061] 그래서, 본 발명자는, 예의 검토를 실시한 결과, 레지스트막 (2) 의 레지스트 비용해부 (2c) 의 막 감소율이 현상의 진행 정도를 나타내는 지표로서 유효한 것을 알아냈다. 그리고, 그 막 감소율이 20 % 이하가 되도록 현상을 실시하면, 레지스트막 (2) 의 헴 필드 영역 (Rb) 의 전자선 (EBb) 에 의해 묘화된 부분 (2b) 이 현상에 의해 완전히 제거되는 것을 방지할 수 있는 것이 확인되었다. 또한, 실제로 패들 현상을 실시하는 경우에는, 미리 묘화되어 있지 않은 레지스트막을 사용하여 막 감소율과 현상 조건의 관계를 취득해 둔다.

[0062] 이상으로부터, 본 발명에 관련된 레지스트 패턴의 형성 방법에 의하면, 최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 묘화 패턴을 가변 성형 전자선에 의해 묘화해도 원하는 선폭의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 이 결과, 스폿 전자선 묘화 장치와 가변 성형 전자선 묘화 장치를 전환할 필요가 없고, 가변 성형 전자선 묘화 장치만으로 묘화 패턴을 묘화할 수 있기 때문에 최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 레지스트 패턴의 형성에 있어서, 묘화 장치의 전환 작업에서 기인하는 묘화 패턴의 설계로부터의 어긋남을 방지하는 것이 가능해진다.

[0063] 또한, 본 발명에 관련된 레지스트 패턴의 형성 방법에 의하면, 묘화 처리의 처리 능력이 높은 가변 성형 전자선 묘화 장치로 묘화하기 때문에, 묘화 처리 전체로서의 처리 능력도 특허문헌 1 의 방법에 비해 보다 향상시킬 수 있다.

[0064] 「패턴화 기판의 제조 방법」

[0065] 다음으로, 본 발명의 패턴화 기판의 제조 방법의 실시형태에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서는, 전술한 레지스트 패턴의 형성 방법을 사용하여 패턴화 기판의 제조를 실시한다.

[0066] 먼저, 전술한 레지스트 패턴의 형성 방법을 사용하여, 소정의 요철 패턴이 형성된 레지스트막을 기판 상에 형성한다. 다음으로, 패턴 형성된 레지스트막을 마스크로 하여 기판의 에칭을 실시하고, 레지스트막에 형성된 요철 패턴에 대응한 요철 패턴을 기판 상에 형성하여, 소정의 요철 패턴을 표면에 갖는 패턴화 기판을 얻는다.
예를 들어, 패턴화 기판은, 그 자신이 나노 임프린트용의 몰드로서 사용되거나, 그러한 몰드를 제조하기 위한 원반으로서 사용된다.

[0067] 한편, 기판 (3) 이 적층 구조를 갖고 있고 표면 상에 마스크층 (3b) 을 포함하는 경우에는, 전술한 레지스트 패턴의 형성 방법을 사용하여, 소정의 요철 패턴이 형성된 레지스트막 (2) 을 마스크층 (3b) 이 부착된 기판 (3) 상에 형성한다. 다음으로, 레지스트막 (2) 을 마스크로 하여 드라이 에칭을 실시하고, 레지스트막 (2) 에 형성된 요철 패턴에 대응한 요철 패턴을 당해 마스크층 (3b) 에 형성하고, 그 마스크층 (3b) 을 에치 스톱층으로 하여 기판 (3) 에 추가로 드라이 에칭을 실시하고, 요철 패턴을 기판 (3) 상에 형성하여, 소정의 요철 패턴을 표면에 갖는 패턴화 기판을 얻는다.

[0068] 드라이 에칭으로는, 기판에 요철 패턴을 형성할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어, 반응성 이온 에칭 (RIE), 이온 밀링법, 스퍼터 에칭 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 반응성 이온 에칭 (RIE), 이온 밀링법이 특히 바람직하다.

[0069] RIE 의 에천트로는, 불소계 가스나 염소계 가스를 사용할 수 있다.

[0070] 이상과 같이, 본 발명에 관련된 패턴화 기판의 제조 방법에 의하면, 레지스트를 묘화할 때, 묘화 장치의 전환 작업에서 기인하는 묘화 패턴의 설계로부터의 어긋남을 방지할 수 있다. 이 결과, 레지스트 패턴을 마스크로 하여 에칭하는 패턴화 기판의 제조에 있어서, 당해 레지스트 패턴에 대응한 요철 패턴의 가공 정밀도를 향상시키는 것이 가능해진다.

[0071] 상기와 같은 제조 방법에 의해 얻어지는 몰드 (1) 는, 예를 들어 도 2a 및 도 2b 에 나타내는 바와 같이, 지지부 (12) 와, 지지부 (12) 의 표면 상에 형성된 미세한 요철 패턴 (13) 으로 구성된다.

[0072] 지지부 (12) 의 재료는, 예를 들어 실리콘, 니켈, 알루미늄, 크롬, 철, 탄 탈 및 텅스텐 등의 금속 재료, 그리고 그들의 산화물, 질화물 및 탄화물로 할 수 있다. 구체적으로는, 지지부 (12) 의 재료로는, 산화실리콘, 산화알루미늄, 석영유리, 파이렉스 (등록상표) 유리 및 소다 유리 등을 들 수 있다.

[0073] 요철 패턴 (13) 의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 나노 임프린트의 용도에 따라 적절히 선택된다. 예를 들어 전형적인 패턴으로서 도 2a 및 도 2b 에 나타내는 바와 같은 라인 & 스페이스 패턴이다. 그리고, 라인 & 스페이스 패턴의 볼록부의 길이, 볼록부의 폭 (W1), 볼록부끼리의 간격 (W2) 및 오목부 바닥면으로부터의 볼록부의 높이 (오목부의 깊이) (H) 는 적절히 설정된다. 예를 들어, 볼록부의 폭 (W1) 은 10 ~ 100 ㎚, 보다 바람직하게는 20 ~ 70 ㎚ 이고, 볼록부끼리의 간격 (W2) 은 10 ~ 500 ㎚, 보다 바람직하게는 20 ~ 100 ㎚ 이고, 볼록부의 높이 (H) 는 10 ~ 500 ㎚, 보다 바람직하게는 30 ~ 100 ㎚ 이다. 또, 요철 패턴 (13) 의 형상은, 그 외에, 사각형, 원 및 타원 등의 단면을 갖는 도트가 배열된 형상이어도 된다.

[0074] 실시예

[0075] 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법의 실시예를 이하에 나타낸다.

[0076] <현상 조건과 막 감소율의 관계>

[0077] 먼저, 현상 조건을 바꾸어, 레지스트가 상기 구조식 (1) 로 나타내는 화합물 A 인 경우의 막 감소율을 산출하였다. 도 3 은 현상 조건과 막 감소율의 관계를 나타내는 그래프이다. 당해 그래프 중, 항목 「패들 현상 (4 회)」 는, 현상 수법이 패들 현상으로서 현상액의 공급 횟수가 4 회인 것이고, 현상액이 활성제가 든 TMAH 2.38 % 이고, 현상액의 온도가 23 ℃ 인 경우의 데이터이다. 항목 「패들 현상 (2 회)」 는, 현상 수법이 패들 현상으로서 현상액의 공급 횟수가 2 회인 것이고, 현상액이 활성제가 든 TMAH 2.38 % 이고, 현상액의 온

도가 23 ℃ 인 경우의 데이터이다. 항목 「패들 현상 (1 회)」 는, 현상 수법이 패들 현상으로서 현상액의 공급 횟수가 1 회인 것이고, 현상액이 활성제가 든 TMAH 2.38 % 이고, 현상액의 온도가 23 ℃ 인 경우의 데이터이다. 항목 「NMD-3」은, 현상 수법이 패들 현상으로서 현상액의 공급 횟수가 1 회인 것이고, 현상액이 활성제가 없는 TMAH 2.38 % 이고, 현상액의 온도가 23 ℃ 인 경우의 데이터이다. 항목 「10 ℃」는, 현상 수법이 패들 현상으로서 현상액의 공급 횟수가 1 회인 것이고, 현상액이 활성제가 든 TMAH 2.38 % 이고, 현상액의 온도가 10 ℃ 인 경우의 데이터이다. 항목 「1 : 1 희석」은, 현상 수법이 패들 현상으로서 현상액의 공급 횟수가 1 회인 것이고, 현상액이, 활성제가 든 TMAH 2.38 % 의 현상액과 순수의 린스액을 등량으로 혼합한 희석 현상액이고, 현상액의 온도가 23 ℃ 인 경우의 데이터이다.

[0078] <실시예 1>

[0079] 기판 상에 레지스트를 도포하고, 가변 성형 전자선 (VSB) 을 사용하여 소정의 라인 & 스페이스 패턴을 묘화하고, 그 후 레지스트막을 현상하였다. 그리고, 당해 조건에 의해 어디까지의 해상도 (실용적으로 바람직한 패턴을 형성할 수 있었을 때의 라인 & 스페이스 패턴의 최소 선폭) 가 얻어지는지를 검토하였다. 본 실시예에 있어서, 레지스트는 상기 구조식 (1) 로 나타내는 화합물 A, 현상액은 활성제가 든 TMAH 2.38 %, 현상 수법은 현상액의 공급 횟수가 1 회인 패들 현상, 현상액의 온도는 23 ℃, 현상 시간은 30 sec 이다.

[0080] <실시예 2>

[0081] 현상 시간이 15 sec 인 점 이외에는 실시예 1 과 동일하다.

[0082] <실시예 3>

[0083] 현상액이 활성제를 함유하지 않는 점 이외에는 실시예 2 와 동일하다.

[0084] <실시예 4>

[0085] 현상액의 온도가 10 ℃ 인 점 이외에는 실시예 2 와 동일하다.

[0086] <실시예 5>

[0087] 현상액에 있어서의 TMAH 의 농도가 1.19 % 이고 또한 현상 시간이 30 sec 인 점 이외에는 실시예 2 와 동일하다.

[0088] <비교예 1>

[0089] 패들 현상에 있어서의 현상액의 공급 횟수가 4 회이고 또한 현상 시간이 60 sec 인 점 이외에는 실시예 1 과 동일하다.

[0090] <비교예 2>

[0091] 현상 수법이 스프레이 현상인 점 이외에는 비교예 1 과 동일하다.

[0092] <비교예 3>

[0093] 레지스트가 전술한 PRL009 인 점 이외에는 비교예 2 와 동일하다.

[0094] <결과>

[0095] 하기 표 1 은, 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3 의 현상 조건 및 해상도를 나타낸다. 이 결과, 레지스트막의 레지스트 비용해부의 막 감소율이 20 % 이하가 되는 현상 조건의 경우에는, 가변 성형 전자선만으로 최소 선폭이 100 ㎚ 이하인 레이아웃을 포함하는 레지스트 패턴의 형성이 가능하다는 것이 확인되었다.

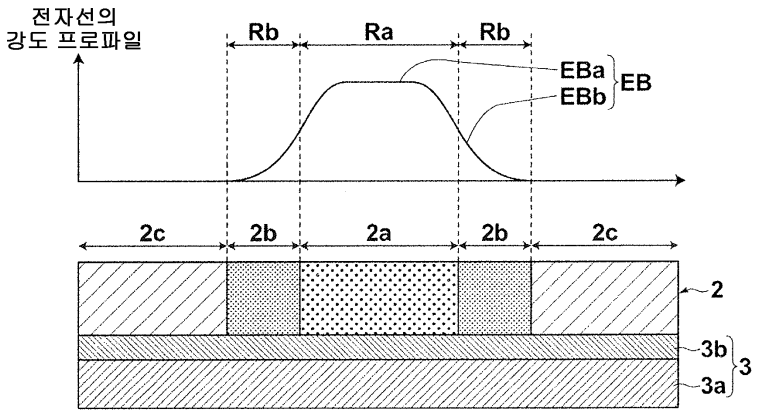
표 1

[0096]

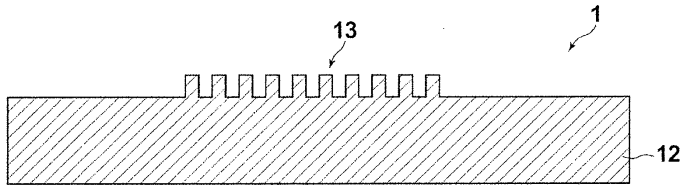
	레지스트종	묘화 방법	현상 조건				해상도
				패들현상 1회	23℃	30sec	53nm
실시예1	Resist A	VSB	활성제 있음TMAH2.38%				
실시예2	Resist A	VSB	활성제 있음TMAH2.38%	패들현상 1회	23℃	15sec	33nm
실시예3	Resist A	VSB	활성제 없음TMAH2.38%	패들현상 1회	23℃	15sec	29nm
실시예4	Resist A	VSB	활성제 있음TMAH2.38%	패들현상 1회	10℃	15sec	26nm
실시예5	Resist A	VSB	활성제 있음TMAH1.19%	패들현상 1회	23℃	30sec	26nm
비교예1	Resist A	VSB	활성제 있음TMAH2.38%	패들현상 4회	23℃	60sec	112nm
비교예2	Resist A	VSB	활성제 있음TMAH2.38%	스프레이 현상	23℃	60sec	101nm
비교예3	PRL009	VSB	활성제 있음TMAH2.38%	스프레이 현상	23℃	60sec	118nm

도면

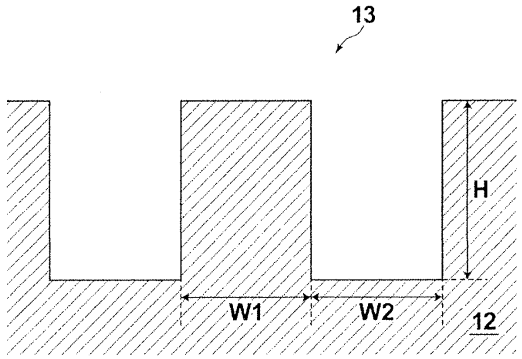
도면1



도면2a



도면2b



도면3

