(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월17일
(11) 등록번호 10-1622000
(24) 등록일자 2016년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/027 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0102114
(22) 출원일자 2012년09월14일
심사청구일자 2014년08월21일
(65) 공개번호 10-2013-0030227
(43) 공개일자 2013년03월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-202930 2011년09월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1019950006953 B1*
KR1020020024804 A*
KR1020080000974 A*
JP2011170316 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도꾜도 지요다꾸 오떼마치 2쪼메 6방 1고
(72) 발명자
하타케야마 쥰
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노자이료기쥬츠겐큐죠 나이
가타야마 가즈히로
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노자이료기쥬츠겐큐죠 나이
하세가와 고지
일본 니이가타켄 죠에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노자이료기쥬츠겐큐죠 나이
(74) 대리인
김태홍, 송승필

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 심병로

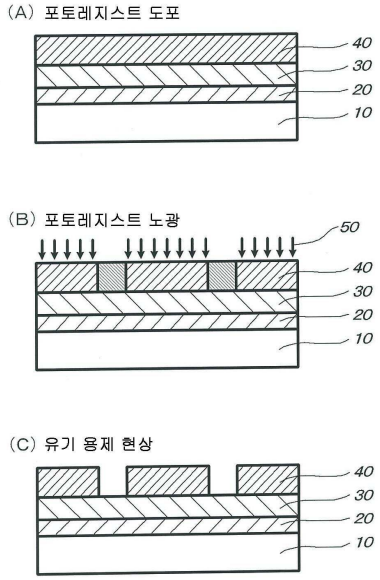
(54) 발명의 명칭 **패턴 형성 방법 및 레지스트 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 및/또는 말레이미드를 반복 단위로서 갖는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 포함하는 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 처리 후에 고에너지선으로 레지스트 막을 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 미노광부를 용해시켜, 노광부

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



가 용해되지 않은 네거티브형 패턴을 얻는 패턴 형성 방법을 제공한다.

산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 및/또는 말레이미드를 반복 단위로서 갖는 고분자 화합물과 산발생제를 포함하는 포토레지스트 막은, 유기 용제에 의한 현상에서의 포지티브 네거티브 반전의 화상 형성에 있어서, 미노광 부분의 용해성이 높고, 노광 부분의 용해성이 낮아, 용해 콘트라스트가 높은 특징을 갖는다. 이 포토레지스트 막을 이용하여 노광하고, 유기 용제 현상을 행함으로써, 미세한 홀 패턴을, 치수 제어 양호하게 고감도로 형성하는 것이 가능해진다.

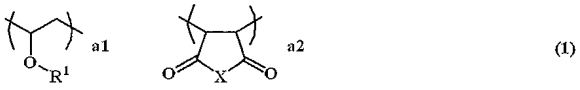
명 세 서

청구범위

청구항 1

산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 또는 말레이미드 또는 둘다를 반복 단위로서 갖는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 포함하는 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 처리 후에 고에너지선으로 레지스트 막을 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 미노광부를 용해시켜, 노광부가 용해되지 않은 네거티브형 패턴을 얻으며,

상기 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 또는 말레이미드 또는 둘다의 반복 단위가, 하기 화학식 (1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.



(1)

(식 중, R^1은 산불안정기이고, X는 산소 원자 또는 NR^2이다. R^2는 수소 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기이고, 상기 알킬기는 히드록시기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 산불안정기에서 선택되는 1 또는 2 이상의 기를 갖고 있어도 좋다. $0<a1<1.0$, $0<a2<1.0$, $0<a1+a2\leq1.0$이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 (1)로 표시되는 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 또는 말레이미드 또는 둘다를 반복 단위로서 갖는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 포함하는 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 처리 후에 보호막을 형성하고, 고에너지선으로 레지스트 막을 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 보호막과 미노광부를 용해시켜, 노광부가 용해되지 않은 네거티브형 패턴을 얻는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 산발생제가, α 위치가 불소로 치환된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산이 발생하는 산발생제와, α 위치가 불소로 치환되지 않은 술폰산 또는 불소로 치환 또는 비치환된 카르복실산의 술포네이트의 양쪽을 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 현상액이, 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀, 아세트산부테닐, 아세트산이소아밀, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 락트산이소부틸, 락트산아밀, 락트산이소아밀, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산페닐, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산 2-페닐에틸에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 고에너지선에 의한 노광이, 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저에 의한 액침 리소그래피, 파장 13.5 nm의 EUV 리소그래피 또는 전자 빔인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저에 의한 액침 리소그래피에 있어서, 도트의 시프터 패턴이 배치된 하프톤 위상 시프트 마스크를 이용하여, 도트 부분에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 8

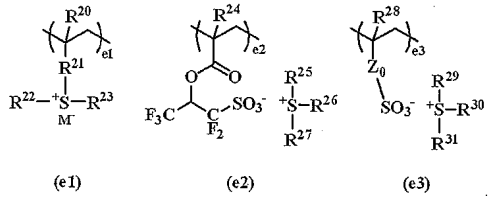
제1항에 있어서, 하프톤 위상 시프트 마스크를 이용하여, 교차하는 2개의 라인의 2회의 노광을 행하고, 라인의 교점에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 하프톤 위상 시프트 마스크를 이용하여, 격자형의 시프터 격자의 교점에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 산발생제를 함유시키는 대신에, 하기 화학식으로 표시되는 술포늄염 (e1)~(e3) 중의 어느 반복 단위를 상기 고분자 화합물에 공중합한 고분자 화합물을 이용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

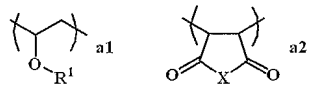


(e1) (e2) (e3)

(식 중, R^{20}, R^{24}, R^{28}은 수소 원자 또는 메틸기, R^{21}은 단결합, 페닐렌기, -O-R^{33}- 또는 -C(=O)-Y-R^{33}-이다. Y는 산소 원자 또는 NH, R^{33}은 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이고, 카르보닐기(-CO-), 에스테르기(-COO-), 에테르기(-O-) 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. R^{22}, R^{23}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{29}, R^{30}, R^{31}은 동일 또는 이종의 탄소수 1~12의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기이고, 카르보닐기, 에스테르기 또는 에테르기를 포함하고 있어도 좋고, 또는 탄소수 6~12의 아릴기, 탄소수 7~20의 아랄킬기 또는 티오페닐기를 나타낸다. Z_0은 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, -O-R^{32}- 또는 -C(=O)-Z_1-R^{32}-이다. Z_1은 산소 원자 또는 NH, R^{32}는 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이고, 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. M^-는 비친핵성 대향 이온을 나타낸다. $0 \leq e1 \leq 0.3$, $0 \leq e2 \leq 0.3$, $0 \leq e3 \leq 0.3$, $0 < e1+e2+e3 \leq 0.3$의 범위이다.)

청구항 11

2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀, 아세트산부테닐, 아세트산이소아밀, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 락트산이소부틸, 락트산아밀, 락트산이소아밀, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산페닐, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산 2-페닐에틸에서 선택되는 현상액에 용해 가능하고, 하기 화학식 (1)로 표시되는 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 또는 말레이미드 또는 둘다의 a1, a2의 반복 단위를 갖는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 네거티브 패턴 형성용 레지스트 조성물.

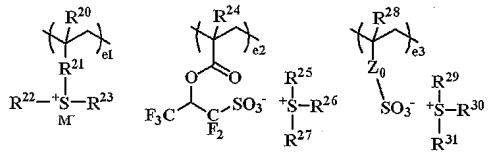


(1)

(식 중, R^1은 산불안정기이고, X는 산소 원자 또는 NR^2이다. R^2는 수소 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기이고, 상기 알킬기는 히드록시기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 산불안정기에서 선택되는 1 또는 2 이상의 기를 갖고 있어도 좋다. $0<a1<1.0$, $0<a2<1.0$, $0<a1+a2\leq1.0$이다.)

청구항 12

제11항에 있어서, 산발생제를 함유시키는 대신에, 하기 화학식으로 표시되는 술포늄염 (e1)~(e3) 중의 어느 반복 단위를 상기 고분자 화합물에 공중합한 고분자 화합물을 이용하는 것을 특징으로 하는 네거티브 패턴 형성용 레지스트 조성물.



(e1) (e2) (e3)

(식 중, R^{20}, R^{24}, R^{28}은 수소 원자 또는 메틸기, R^{21}은 단결합, 페닐렌기, -O-R^{33}- 또는 -C(=O)-Y-R^{33}-이다. Y는 산소 원자 또는 NH, R^{33}은 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이고, 카르보닐기(-CO-), 에스테르기(-COO-), 에테르기(-O-) 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. R^{22}, R^{23}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{29}, R^{30}, R^{31}은 동일 또는 이종의 탄소수 1~12의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기이고, 카르보닐기, 에스테르기 또는 에테르기를 포함하고 있어도 좋고, 또는 탄소수 6~12의 아릴기, 탄소수 7~20의 아랄킬기 또는 티오페닐기를 나타낸다. Z_0은 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, -O-R^{32}- 또는 -C(=O)-Z_1-R^{32}-이다. Z_1은 산소 원자 또는 NH, R^{32}는 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이고, 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. M^-는 비친핵성 대향 이온을 나타낸다. $0\leq e1\leq0.3$, $0\leq e2\leq0.3$, $0\leq e3\leq0.3$, $0<e1+e2+e3\leq0.3$의 범위이다.)

청구항 13

제11항에 있어서, 산발생제가, α 위치가 불소로 치환된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산이 발생하는 산발생제와, α 위치가 불소로 치환되지 않은 술폰산 또는 불소로 치환 또는 비치환된 카르복실산의 술포네이트의 양쪽을 함유하는 것을 특징으로 하는 네거티브 패턴 형성용 레지스트 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 노광후, 산과 열에 의해 탈보호 반응을 행하여, 특정한 유기 용제에 의한 현상에 의해 미노광 부분이 용해되고, 노광 부분이 용해되지 않은 네거티브 톤을 형성하기 위한 패턴 형성 방법, 및 이것을 실현하기 위한 레지스트 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, LSI의 고집적화와 고속도화에 따라, 패턴 룰의 미세화가 요구되고 있는 가운데, 현재 범용 기술로서 이용되고 있는 광 노광에서는, 광원의 파장에 유래하는 본질적인 해상도의 한계에 근접하고 있다. 레지스트 패턴을 형성할 때에 사용하는 노광광으로서, 1980년대에는 수은등의 g선(436 nm) 또는 i선(365 nm)을 광원으로 하는 광 노광이 널리 이용되었다. 한층 더한 미세화를 위한 수단으로서, 노광 파장을 단파장화하는 방법이 유효하게 되어, 1990년대의 64 M비트(가공 치수가 0.25 ㎛ 이하) DRAM(다이내믹 랜덤 액세스 메모리) 이후의 양산 프로세스에는, 노광 광원으로서 i선(365 nm) 대신에 단파장의 KrF 엑시머 레이저(248 nm)가 이용되었다. 그러나, 더욱 미세한 가공 기술(가공 치수가 0.2 ㎛ 이하)을 필요로 하는 집적도 256 M 및 1 G 이상의 DRAM의 제조에는, 보다 단파장의 광원이 필요하게 되어, 10년 정도 전부터 ArF 엑시머 레이저(193 nm)를 이용한 포트리소그래피가 본격적으로 검토되어 왔다. 당초 ArF 리소그래피는 180 nm 노드의 디바이스 제작에서부터 적용될 것이었지만, KrF

리소그래피는 130 nm 노드 디바이스 양산까지 연명되어, ArF 리소그래피의 본격 적용은 90 nm 노드부터였다. 또한, NA를 0.9로까지 높인 렌즈와 조합하여 65 nm 노드 디바이스가 양산되었다. 다음의 45 nm 노드 디바이스에는 노광 파장의 단파장화가 추진되어, 파장 157 nm의 F_2 리소그래피가 후보에 올랐다. 그러나, 투영 렌즈에 고가의 CaF_2 단결정을 대량으로 이용함에 따른 스캐너의 비용 상승, 소프트 펠리클의 내구성이 매우 낮음으로 인한 하드 펠리클 도입에 따른 광학계의 변경, 레지스트 막의 에칭 내성 저하 등의 여러 가지 문제에 의해, F_2 리소그래피의 개발이 중지되어, ArF 액침 리소그래피가 도입되었다.

[0003] ArF 액침 리소그래피에 있어서는, 투영 렌즈와 웨이퍼의 사이에 굴절율 1.44의 물이 부분 충전(partial fill) 방식에 의해서 삽입되고, 이에 따라 고속 스캔이 가능하게 되어, NA 1.3급의 렌즈에 의해서 45 nm 노드 디바이스의 양산이 이루어지고 있다.

[0004] 32 nm 노드의 리소그래피 기술로는, 파장 13.5 nm의 진공 자외광(EUV) 리소그래피가 후보에 올라 있다. EUV 리소그래피의 문제점으로는 레이저의 고출력화, 레지스트 막의 고감도화, 고해상도화, 낮은 엣지 러프니스(LER, LWR)화, 무결함 MoSi 적층 마스크, 반사 미러의 저수차화 등을 들 수 있어, 극복하여야 할 문제가 산적되어 있다.

[0005] 32 nm 노드의 또한 하나의 후보인 고굴절율 액침 리소그래피는, 고굴절율 렌즈 후보인 LUAG의 투과율이 낮다는 것과, 액체의 굴절율이 목표인 1.8에 도달하지 않음으로 인해 개발이 중지되었다.

[0006] 여기서 최근 주목을 받고 있는 것은, 1회째의 노광과 현상으로 패턴을 형성하고, 2회째의 노광으로 1회째 패턴의 정확히 사이에 패턴을 형성하는 더블 패터닝 프로세스이다. 더블 패터닝 방법으로는 많은 프로세스가 제안되어 있다. 예컨대, 1회째의 노광과 현상으로 라인과 스페이스가 1:3 간격인 포토레지스트 패턴을 형성하고, 드라이 에칭으로 하층의 하드 마스크를 가공하고, 그 위에 하드 마스크를 또한 1층 깔아 1회째 노광의 스페이스 부분에 포토레지스트 막의 노광과 현상으로 라인 패턴을 형성하여 하드 마스크를 드라이 에칭으로 가공하여, 처음 패턴의 피치의 반의 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성하는 방법이다. 또한, 1회째의 노광과 현상으로 스페이스와 라인이 1:3의 간격인 포토레지스트 패턴을 형성하고, 하층의 하드 마스크를 드라이 에칭으로 가공하고, 그 위에 포토레지스트 막을 도포하여 하드 마스크가 남아 있는 부분에 2회째의 스페이스 패턴을 노광하고, 하드 마스크를 드라이 에칭으로 가공한다. 어느 것이나 2회의 드라이 에칭으로 하드 마스크를 가공한다.

[0007] 라인 패턴에 비해서 홀 패턴은 미세화가 어렵다. 종래의 방법으로 미세한 홀을 형성하기 위해서, 포지티브형 레지스트 막에 홀 패턴 마스크를 조합하여 언더 노광으로 형성하고자 하면, 노광 마진이 매우 좁아져 버린다. 그래서, 큰 사이즈의 홀을 형성하여, 서멀 플로우나 RELACS™법 등으로 현상 후의 홀을 수축하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 현상 후의 패턴 사이즈와 수축 후의 사이즈의 차이가 커, 수축량이 클수록 제어 정밀도가 저하되는 문제가 있다. 또한, 홀수축법에서는 홀의 사이즈는 축소 가능하지만 피치를 좁게 할 수는 없다.

[0008] 포지티브형 레지스트 막을 이용하여 다이폴 조명에 의해 X 방향의 라인 패턴을 형성하고, 레지스트 패턴을 경화시키고, 그 위에 또한 한 번 레지스트 조성물을 도포하고, 다이폴 조명으로 Y 방향의 라인 패턴을 노광하여, 격자형 라인 패턴의 간극으로부터 홀 패턴을 형성하는 방법(비특허문헌 1: Proc. SPIE Vol. 5377, p. 255(2004))이 제안되어 있다. 고콘트라스트인 다이폴 조명에 의한 X, Y 라인을 조합함으로써 넓은 마진으로 홀 패턴을 형성할 수 있지만, 상하로 조합된 라인 패턴을 치수 정밀도 높게 에칭하는 것은 어렵다. X 방향 라인의 레벤손형 위상 시프트 마스크와 Y 방향 라인의 레벤손형 위상 시프트 마스크를 조합하여 네거티브형 레지스트 막을 노광하여 홀 패턴을 형성하는 방법이 제안되어 있다(비특허문헌 2: IEEE IEDM Tech. Digest 61(1996)). 단, 가교형 네거티브형 레지스트 막은, 초미세 홀의 한계 해상도가 브릿지 마진으로 결정되기 때문에, 해상력이 포지티브형 레지스트 막에 비해서 낮다는 결점이 있다.

[0009] X 방향 라인과 Y 방향 라인의 2회 노광을 조합하여 노광하고, 이것을 화상 반전에 의해서 네거티브 패턴으로 함으로써 형성되는 홀 패턴은, 고콘트라스트의 라인 패턴의 광을 이용함으로써 형성이 가능하기 때문에, 종래의 방법보다 더 좁은 피치이며 미세한 홀을 개구할 수 있다.

[0010] 비특허문헌 3(Proc. SPIE Vol. 7274, p.72740N(2009))에서는, 이하 3가지 방법에 의한 화상 반전에 의한 홀 패턴의 제작이 보고되어 있다.

[0011] 즉, 포지티브형 레지스트 조성물의 X, Y 라인의 더블 다이폴의 2회 노광에 의해 도트 패턴을 제작하고, 이 위에 LPCVD로 SiO_2막을 형성하여, O_2-RIE로 도트를 홀에 반전시키는 방법, 가열에 의해서 알칼리 가용이며 용제 불용이 되는 특성의 레지스트 조성물을 이용하여 동일한 방법으로 도트 패턴을 형성하고, 이 위에 페놀계의 오버코

트막을 도포하여 알칼리 현상에 의해서 화상 반전시켜 홀 패턴을 형성하는 방법, 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여 더블 다이폴 노광, 유기 용제 현상에 의한 화상 반전에 의해서 홀을 형성하는 방법이다.

[0012] 여기서, 유기 용제 현상에 의한 네거티브 패턴의 제작은 예전부터 이용되고 있는 수법이다. 고리화 고무계의 레지스트 조성물은 크실렌 등의 알켄을 현상액으로서 이용하고 있고, 폴리-tert-부톡시카르보닐옥시스티렌 베이스의 초기의 화학 증폭형 레지스트 조성물은 아니솔을 현상액으로 하여 네거티브 패턴을 얻고 있었다.

[0013] 최근, 유기 용제 현상이 다시 각광을 받고 있다. 포지티브 톤에서는 달성할 수 없는 매우 미세한 홀 패턴을 네거티브 톤의 노광으로 해상하기 위해, 해상성이 높은 포지티브형 레지스트 조성물을 이용한 유기 용제 현상으로 네거티브 패턴을 형성하는 것이다. 또한, 알칼리 현상과 유기 용제 현상의 2회의 현상을 조합함으로써, 2배의 해상력을 얻는 검토도 진행되고 있다.

[0014] 유기 용제에 의한 네거티브 톤 현상용의 ArF 레지스트 조성물로는, 종래 타입의 포지티브형 ArF 레지스트 조성물을 이용할 수 있으며, 특허문헌 1~3(일본 특허 공개 제2008-281974호 공보, 일본 특허 공개 제2008-281975호 공보, 일본 특허 제4554665호 공보)에 패턴 형성 방법이 개시되어 있다.

[0015] 이들 출원에 있어서, 히드록시아다만탄메타크릴레이트를 공중합, 노르보르난락톤메타크릴레이트를 공중합, 또는 카르복실기, 술포기, 페놀기, 티올기 등의 산성기를 2종 이상의 산불안정기로 치환한 메타크릴레이트를 공중합한 유기 용제 현상용 레지스트 조성물 및 이것을 이용한 패턴 형성 방법이 제안되어 있다.

[0016] 유기 용제 현상 프로세스에 있어서, 레지스트 막 상에 보호막을 적용하는 패턴 형성 방법으로는, 특허문헌 4(일본 특허 제4590431호 공보)에 공개되어 있다.

[0017] 유기 용제 현상 프로세스에 있어서, 레지스트 조성물로서 스핀 코트 후의 레지스트 막 표면에 배향하여 발수성을 향상시키는 첨가제를 이용하고, 탑코트를 이용하지 않는 패턴 형성 방법으로는, 특허문헌 5(일본 특허 공개 제2008-309879호 공보)에 개시되어 있다.

[0018] 상기 출원은 종래 타입의 레지스트 조성물을 이용하여 유기 용제에 의해 네거티브 패턴을 얻는 것이지만, 유기 용제 현상에서의 콘트라스트는 그다지 높은 것은 아니며, 콘트라스트 향상을 위해 유기 용제 전용의 레지스트 조성물을 개발할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0019] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2008-281974호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2008-281975호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 제4554665호 공보

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허 제4590431호 공보

(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허 공개 제2008-309879호 공보

비특허문헌

[0020] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Proc. SPIE Vol. 5377, p.255(2004)

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: IEEE IEDM Tech. Digest 61(1996)

(비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: Proc. SPIE Vol. 7274, p.72740N(2009)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 탈보호 반응에 의해 산성의 카르복실기 등이 생성되어, 알칼리 현상액에 용해되는 포지티브형 레지스트 시스템

에 비하면, 유기 용제 현상의 용해 콘트라스트는 낮다. 알칼리 현상액의 경우, 미노광부와 노광부의 알칼리 용해 속도의 비율은 1,000배 이상의 차이가 있지만, 유기 용제 현상의 경우 10배 정도의 차이밖에 없다. 알칼리수 현상의 경우는 카르복실기와의 중화 반응에 의해 용해 속도가 향상되지만, 유기 용제 현상의 경우는 반응을 수반하지 않고, 용매화에 의한 용해뿐이기 때문에 용해 속도가 낮다. 미노광부의 용해 속도의 향상뿐만 아니라, 막이 남는 부분의 노광 영역에서의 용해 속도를 낮게 하는 것도 필요하다. 노광 부분의 용해 속도가 크면 잔막 두께가 작아져, 현상 후의 패턴의 에칭에 의한 하지의 가공을 할 수 없게 된다. 또한, 용해로부터 불용해가 되는 노광량에 대한 변화도(γ)를 높게 하는 것이 중요하다. γ가 낮으면 역테이퍼 형상이 되기 쉽고, 라인 패턴에서는 패턴 붕괴가 생겨 바람직하지 않다. 수직 패턴을 얻기 위해서는, 가능한 한 높은 γ의 용해 콘트라스트가 필요하다.

[0022] 전술한 특허문헌 1~3에는, 종래 타입의 알칼리 수용액 현상형의 포토레지스트 조성물이 기재되어 있지만, 이들 유기 용제 현상에서의 용해 콘트라스트는 낮다. 노광부와 미노광부의 용해 속도차를 크게 하고 용해의 콘트라스트(γ)를 높게 하기 위한 신규 재료 개발이 요망되고 있다.

[0023] 네거티브 현상으로 홀을 형성하고자 하는 경우, 홀의 외측은 광이 비치고 있어, 산이 과잉으로 발생하고 있다. 산이 홀의 내측으로 확산되어 오면 홀이 개구되지 않게 되므로, 산확산의 제어도 중요하다.

[0024] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 유기 용제 현상에 있어서 용해 콘트라스트가 크고 고감도인 네거티브 패턴 형성용 레지스트 조성물 및 유기 용제에 의한 현상에 의해 포지티브 네거티브 반전에 의한 홀 패턴을 형성하는 것이 가능한 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

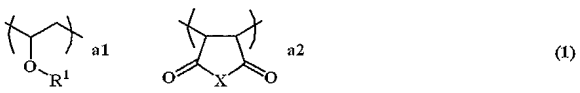
과제의 해결 수단

[0025] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 및/또는 말레이미드를 반복 단위로서 포함하는 고분자 화합물을 이용함으로써, 유기 용제 현상에서의 용해 콘트라스트가 향상되고, 포지티브 네거티브 반전에 의해 얻어진 홀 패턴의 감도, 및 치수 균일성 및 패턴의 형상이 향상되는 것을 발견했다.

[0026] 따라서, 본 발명은, 하기의 패턴 형성 방법 및 레지스트 조성물을 제공한다.

[0027] [1] 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 및/또는 말레이미드를 반복 단위로서 갖는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 포함하는 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 처리 후에 고에너지선으로 레지스트 막을 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 미노광부를 용해시켜, 노광부가 용해되지 않은 네거티브형 패턴을 얻는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

[0028] [2] 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 및/또는 말레이미드의 반복 단위가, 하기 화학식 (1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 [1]에 기재된 패턴 형성 방법.

[0029] 

(1)

[0030] (식 중, R^1은 산불안정기이고, X는 산소 원자 또는 NR^2이다. R^2는 수소 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기이고, 상기 알킬기는 히드록시기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 산불안정기에서 선택되는 1 또는 2 이상의 기를 갖고 있어도 좋다. $0<a1<1.0$, $0<a2<1.0$, $0<a1+a2\leq 1.0$이다.)

[0031] [3] 상기 화학식 (1)로 표시되는 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 및/또는 말레이미드를 반복 단위로서 갖는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 포함하는 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 처리 후에 보호막을 형성하고, 고에너지선으로 레지스트 막을 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 보호막과 미노광부를 용해시켜, 노광부가 용해되지 않은 네거티브형 패턴을 얻는 것을 특징으로 하는 [2]에 기재된 패턴 형성 방법.

[0032] [4] 산발생제가, α 위치가 불소로 치환된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산이 발생하는 산발생제와, α 위치가 불소로 치환되지 않은 술폰산 또는 불소로 치환 또는 비치환된 카르복실산의 술포네이트의 양쪽을 함유하는 것을 특징으로 하는 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0033] [5] 현상액이, 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀,

아세트산부테닐, 아세트산이소아밀, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 락트산이소부틸, 락트산아밀, 락트산이소아밀, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산페닐, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산 2-페닐에틸에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

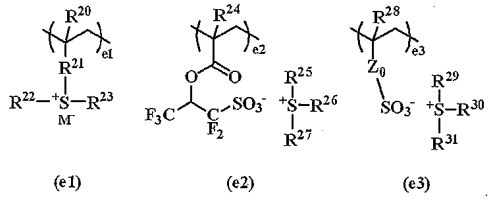
[0034] [6] 고에너지선에 의한 노광이, 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저에 의한 액침 리소그래피, 파장 13.5 nm의 EUV 리소그래피 또는 전자 빔인 것을 특징으로 하는 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0035] [7] 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저에 의한 액침 리소그래피에 있어서, 도트의 시프터 패턴이 배치된 하프톤 위상 시프트 마스크를 이용하여, 도트 부분에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 [6]에 기재된 패턴 형성 방법.

[0036] [8] 하프톤 위상 시프트 마스크를 이용하여, 교차하는 2개의 라인의 2회의 노광을 행하고, 라인의 교점에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0037] [9] 하프톤 위상 시프트 마스크를 이용하여, 격자형의 시프터 격자의 교점에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

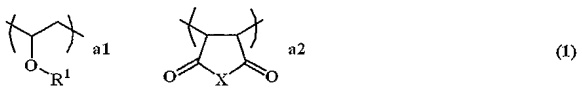
[0038] [10] [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법에 있어서, 산발생제를 함유시키는 대신에, 하기 화학식으로 표시되는 술포늄염 (e1)~(e3) 중의 어느 반복 단위를 상기 고분자 화합물에 공중합한 고분자 화합물을 이용하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

[0039] 

(e1) (e2) (e3)

[0040] (식 중, R^{20}, R^{24}, R^{28}은 수소 원자 또는 메틸기, R^{21}은 단결합, 페닐렌기, -O-R^{33}- 또는 -C(=O)-Y-R^{33}-이다. Y는 산소 원자 또는 NH, R^{33}은 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이고, 카르보닐기(-CO-), 에스테르기(-COO-), 에테르기(-O-) 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. R^{22}, R^{23}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{29}, R^{30}, R^{31}은 동일 또는 이종의 탄소수 1~12의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기이고, 카르보닐기, 에스테르기 또는 에테르기를 포함하고 있어도 좋고, 또는 탄소수 6~12의 아릴기, 탄소수 7~20의 아랄킬기 또는 티오페닐기를 나타낸다. Z_0은 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, -O-R^{32}- 또는 -C(=O)-Z_1-R^{32}-이다. Z_1은 산소 원자 또는 NH, R^{32}는 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이고, 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. M^-는 비친핵성 대향 이온을 나타낸다. $0 \leq e1 \leq 0.3$, $0 \leq e2 \leq 0.3$, $0 \leq e3 \leq 0.3$, $0 < e1+e2+e3 \leq 0.3$의 범위이다.)

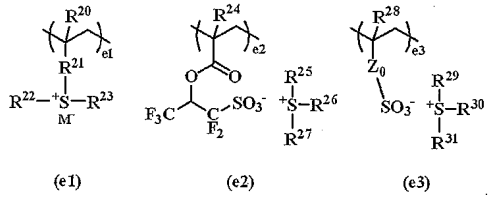
[0041] [11] 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀, 아세트산부테닐, 아세트산이소아밀, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 락트산이소부틸, 락트산아밀, 락트산이소아밀, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산페닐, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산 2-페닐에틸에서 선택되는 현상액에 용해 가능하고, 하기 화학식 (1)로 표시되는 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 및/또는 말레이미드의 a1, a2의 반복 단위를 갖는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 네거티브 패턴 형성용 레지스트 조성물.

[0042] 

(1)

[0043] (식 중, R^1은 산불안정기이고, X는 산소 원자 또는 NR^2이다. R^2는 수소 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기이고, 상기 알킬기는 히드록시기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 산불안정기에서 선택되는 1 또는 2 이상의 기를 갖고 있어도 좋다. $0<a1<1.0$, $0<a2<1.0$, $0<a1+a2\leq1.0$이다.)

[0044] [12] [11]에 기재된 레지스트 조성물에 있어서, 산발생제를 함유시키는 대신에, 하기 화학식으로 표시되는 술포늄염 (e1)~(e3) 중의 어느 반복 단위를 상기 고분자 화합물에 공중합한 고분자 화합물을 이용하는 것을 특징으로 하는 네거티브 패턴 형성용 레지스트 조성물.

[0045] 

(e1) (e2) (e3)

[0046] (식 중, R^{20}, R^{24}, R^{28}은 수소 원자 또는 메틸기, R^{21}은 단결합, 페닐렌기, -O-R^{33}- 또는 -C(=O)-Y-R^{33}-이다. Y는 산소 원자 또는 NH, R^{33}은 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이고, 카르보닐기(-CO-), 에스테르기(-COO-), 에테르기(-O-) 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. R^{22}, R^{23}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{29}, R^{30}, R^{31}은 동일 또는 이종의 탄소수 1~12의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기이고, 카르보닐기, 에스테르기 또는 에테르기를 포함하고 있어도 좋고, 또는 탄소수 6~12의 아릴기, 탄소수 7~20의 아랄킬기 또는 티오페닐기를 나타낸다. Z_0은 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, -O-R^{32}- 또는 -C(=O)-Z_1-R^{32}-이다. Z_1은 산소 원자 또는 NH, R^{32}는 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이고, 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. M^-는 비친핵성 대향 이온을 나타낸다. $0\leq e1\leq0.3$, $0\leq e2\leq0.3$, $0\leq e3\leq0.3$, $0<e1+e2+e3\leq0.3$의 범위이다.)

[0047] [13] 산발생제가, α 위치가 불소로 치환된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산이 발생하는 산발생제와, α 위치가 불소로 치환되지 않은 술폰산 또는 불소로 치환 또는 비치환된 카르복실산의 술포네이트의 양쪽을 함유하는 것을 특징으로 하는 [11] 또는 [12]에 기재된 네거티브 패턴 형성용 레지스트 조성물.

발명의 효과

[0048] 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 및/또는 말레이미드를 반복 단위로서 갖는 고분자 화합물과 산발생제를 포함하는 포토레지스트 막은, 유기 용제에 의한 현상에서의 포지티브 네거티브 반전의 화상 형성에 있어서, 미노광 부분의 용해성이 높고, 노광 부분의 용해성이 낮아, 용해 콘트라스트가 높은 특징을 갖는다. 이 포토레지스트 막을 이용하여 노광하고, 유기 용제 현상을 행함으로써, 미세한 홀 패턴을, 치수 제어 양호하게 고감도로 형성하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 본 발명에 따른 패터닝 방법을 설명하는 것으로, (A)는 기판 상에 포토레지스트 막을 형성한 상태의 단면도, (B)는 포토레지스트 막에 노광한 상태의 단면도, (C)는 유기 용제로 현상한 상태의 단면도이다.

도 2는 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저를 이용한 NA 1.3 렌즈, 다이폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, s 편광에서의 피치 90 nm, 라인 사이즈 45 nm의 X 방향 라인의 광학상을 나타낸다.

도 3은 동 Y 방향 라인의 광학상을 나타낸다.

도 4는 도 3의 Y 방향 라인과 도 2의 X 방향 라인의 광학상을 겹친 콘트라스트 이미지를 나타낸다.

도 5는 격자형의 패턴이 배치된 마스크를 나타낸다.

도 6은 NA 1.3 렌즈, 크로스폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 방위각 편광 조명에서의 피치 90 nm, 폭 30 nm의 격자형 라인 패턴의 광학상이다.

도 7은 NA 1.3 렌즈, 크로스폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 방위각 편광 조명에서의 피치 90 nm, 한변의 폭이 55 nm인 정사각형의 도트 패턴이 배치된 마스크이다.

도 8은 동마스크에서의 광학상 콘트라스트이다.

도 9는 피치 90 nm, 20 nm 라인의 격자형 패턴 상에, 도트를 형성하고자 하는 부분에 십자의 굵은 교차선을 배치한 마스크를 나타낸다.

도 10은 도 9의 마스크에서의 광학상의 콘트라스트 이미지를 나타낸다.

도 11은 피치 90 nm, 15 nm 라인의 격자형 패턴 상에, 도트를 형성하고자 하는 부분에 굵은 도트를 배치한 마스크를 나타낸다.

도 12는 도 11의 마스크에서의 광학상의 콘트라스트 이미지를 나타낸다.

도 13은 격자형 패턴이 배열되지 않은 마스크를 나타낸다.

도 14는 도 13의 마스크에서의 광학상의 콘트라스트 이미지를 나타낸다.

도 15는 실시예 1-1에서의 노광량과 막두께의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 16은 비교예 1-1에서의 노광량과 막두께의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 17은 ArF 노광 패터닝 평가(2)에서 이용한 격자형 마스크를 나타낸다.

도 18은 X 방향의 라인의 콘트라스트를 향상시키는 다이폴 조명의 노광기의 어퍼쳐(aperture) 형상을 나타낸다.

도 19는 Y 방향의 라인의 콘트라스트를 향상시키는 다이폴 조명의 노광기의 어퍼쳐 형상을 나타낸다.

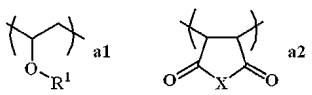
도 20은 X 방향과 Y 방향의 양쪽 라인의 콘트라스트를 향상시키는 크로스폴 조명의 노광기의 어퍼쳐 형상을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 본 발명은, 전술한 바와 같이 수산기의 수소 원자가 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 및/또는 말레이미드를 반복 단위로서 갖는 고분자 화합물을 베이스로 하는 레지스트 조성물을 도포하고, 프리 베이크에 의해 불필요한 용제를 제거하여 레지스트 막을 형성하여, 고에너지선을 노광하고, 노광 후 가열하고, 유기 용제 현상액으로 현상하여 네거티브형 패턴을 얻는 포지티브 네거티브 반전을 이용한 패턴 형성 방법 및 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

[0051] 일반적으로 카르복실기보다 히드록시기쪽이 친수성이 높고, 유기 용제에 대한 용해성이 낮다. 산에 의한 이탈 반응에서, 카르복실기가 발생하는 폴리머보다, 히드록시기가 발생하는 폴리머쪽이 탈보호 후의 유기 용제에 대한 용해성이 낮아지므로 패턴의 잔막이 많아진다. 이 경우, 약간의 탈보호에 의해 현상액에 용해되지 않게 되므로 카르복실기를 산불안정기로 치환한 경우보다 고감도가 되어, 용해의 기울기(γ)가 높아진다. 이것에 의해, 현상 후의 패턴의 수직성이 향상되고, 포커스나 노광량의 마진이 확대된다. 비닐알콜과 무수 말레산 또는 말레이미드와의 공중합체는 친수성이 매우 높지만, 알칼리에 대한 용해성이 낮기 때문에 알칼리 현상에 의해 포지티브형의 패턴을 얻을 수는 없다. 따라서 지금까지 거의 검토되지 않았지만, 본 발명자들의 검토에 의해 유기 용제의 현상에 있어서는 우수한 극성 변환기인 것이 판명되었다.

[0052] 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산, 말레이미드를 함유하는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물로는, 하기 화학식 (1)의 반복 단위 a1, a2로 나타낼 수 있다.

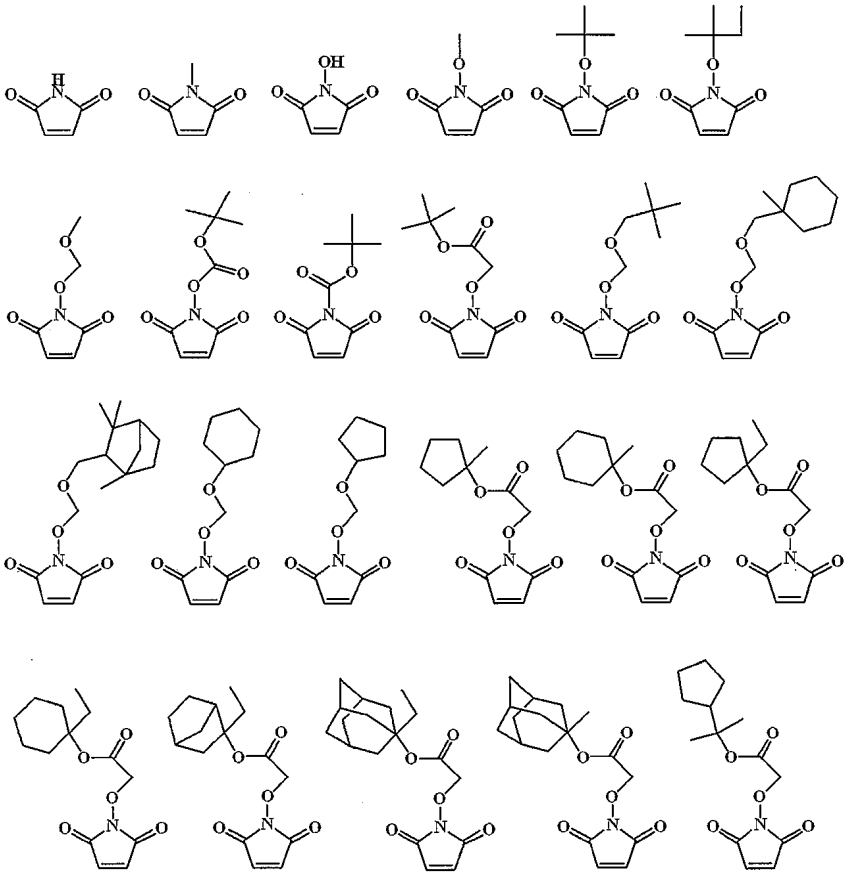
[0053] 

(1)

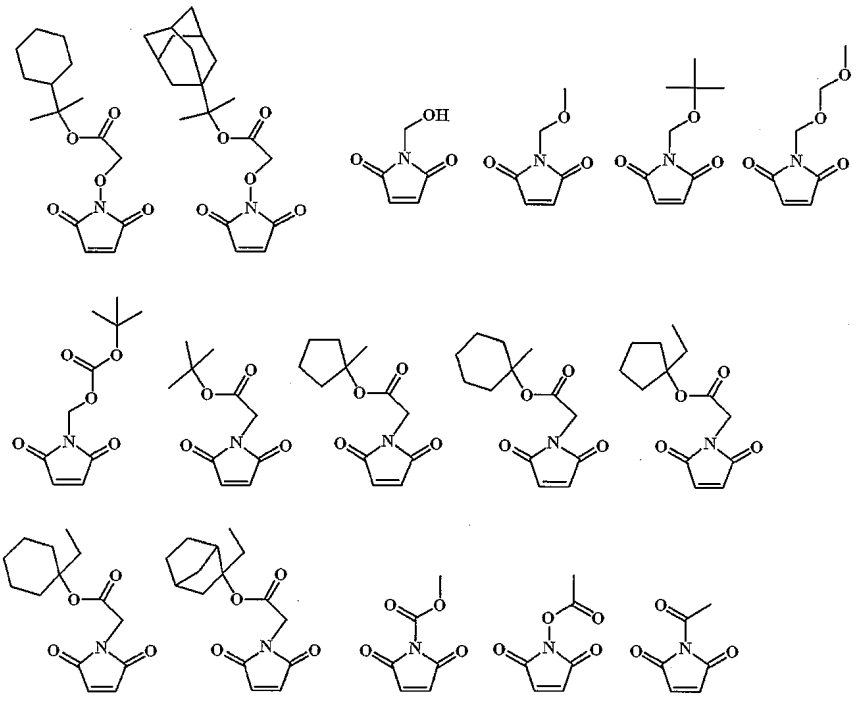
[0054] (식 중, R^1은 산불안정기이고, X는 산소 원자 또는 NR^2이다. R^2는 수소 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기이고, 상기 알킬기는 히드록시기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 산불

안정기에서 선택되는 1 또는 2 이상의 기를 갖고 있어도 좋다. 0<a1<1.0, 0<a2<1.0, 0<a1+a2≤1.0이다.)

[0055] 화학식 (1)의 반복 단위 a1을 얻기 위한 모노머는, 산불안정기로 치환된 비닐알콜이 되는 비닐에테르류이다. 반복 단위 a2를 얻기 위한 모노머는 무수 말레산이며, 또는 하기에 예시되는 말레이미드류이다.



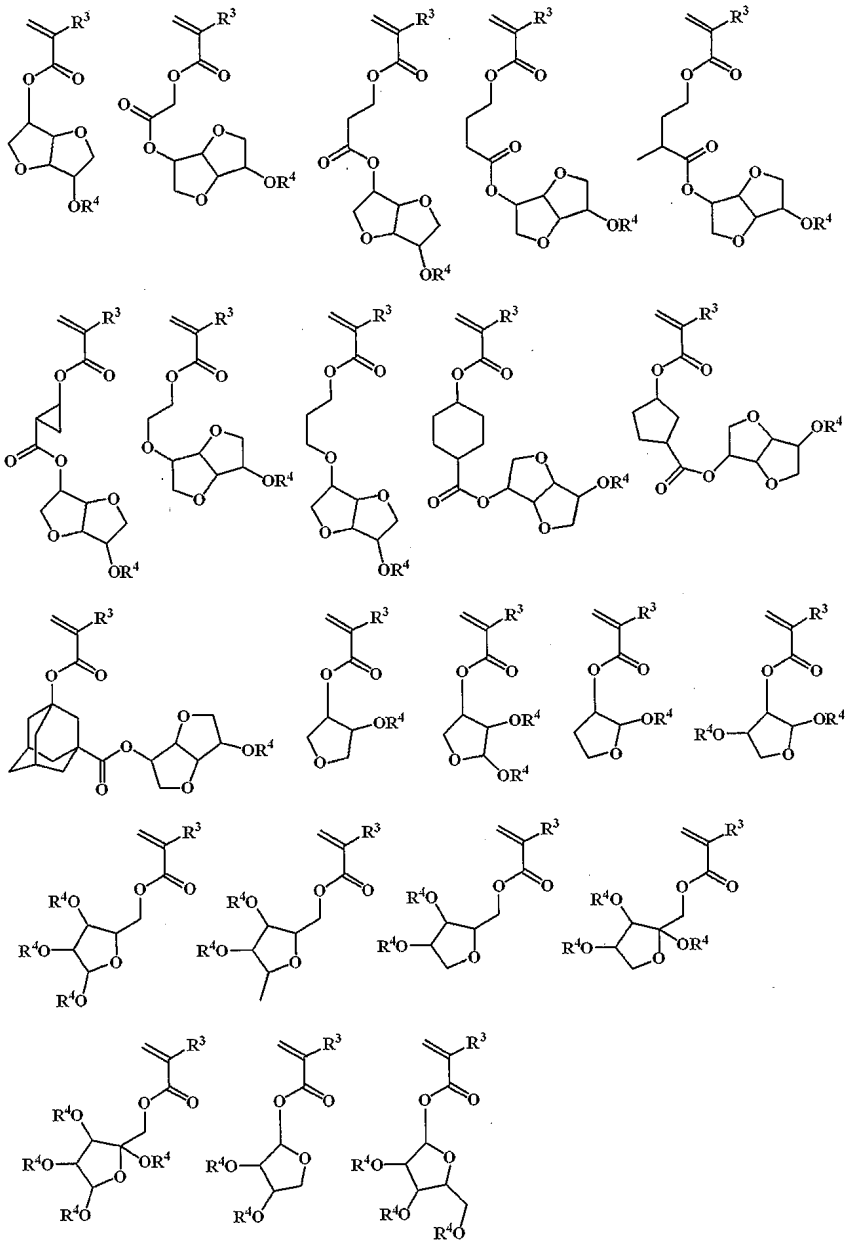
[0056]



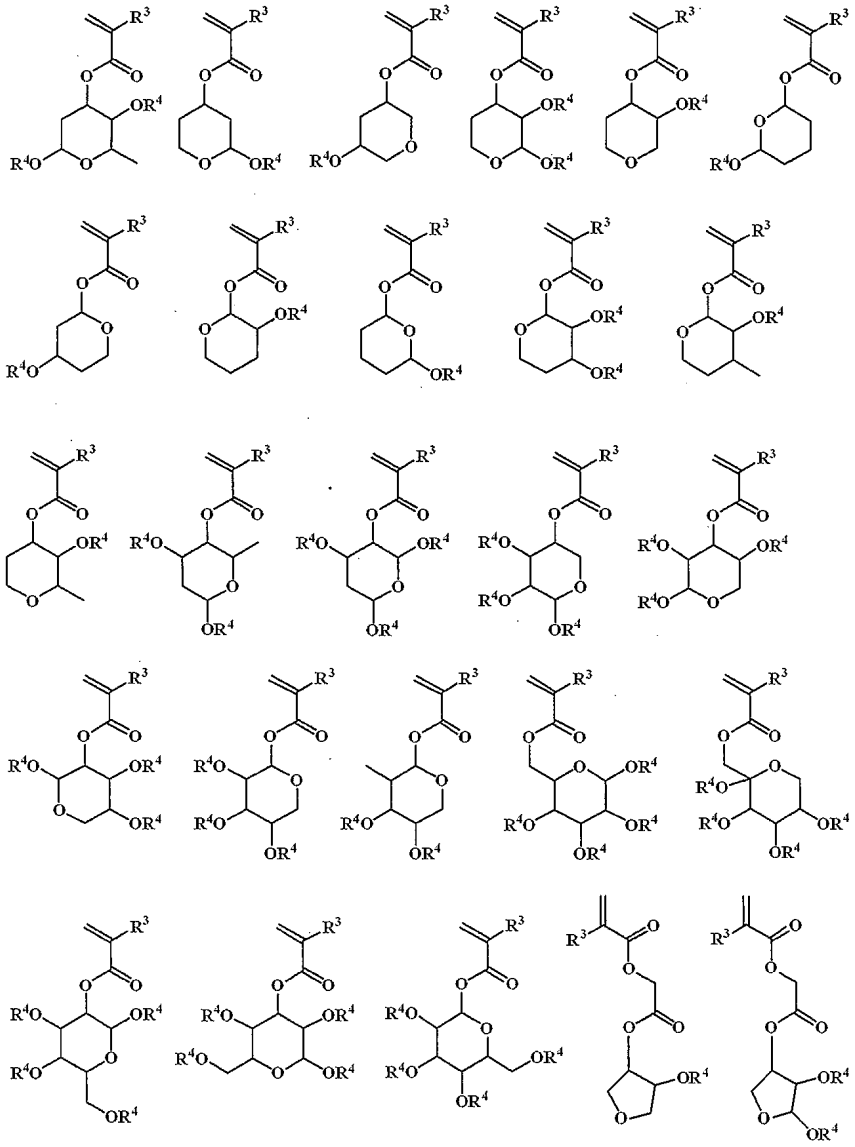
[0057]

[0058] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용하는 레지스트 조성물의 베이스 수지로서, 산불안정기로 치환된 비닐알콜의 반복 단위 a1과 무수 말레산 및/또는 말레이미드의 반복 단위 a2를 공중합한 고분자 화합물을 이용하는 것을 필수로 하지만, 히드록시기를 산불안정기로 치환한, 비닐알콜 이외의 반복 단위 b를 공중합할 수도 있다. 히드록시

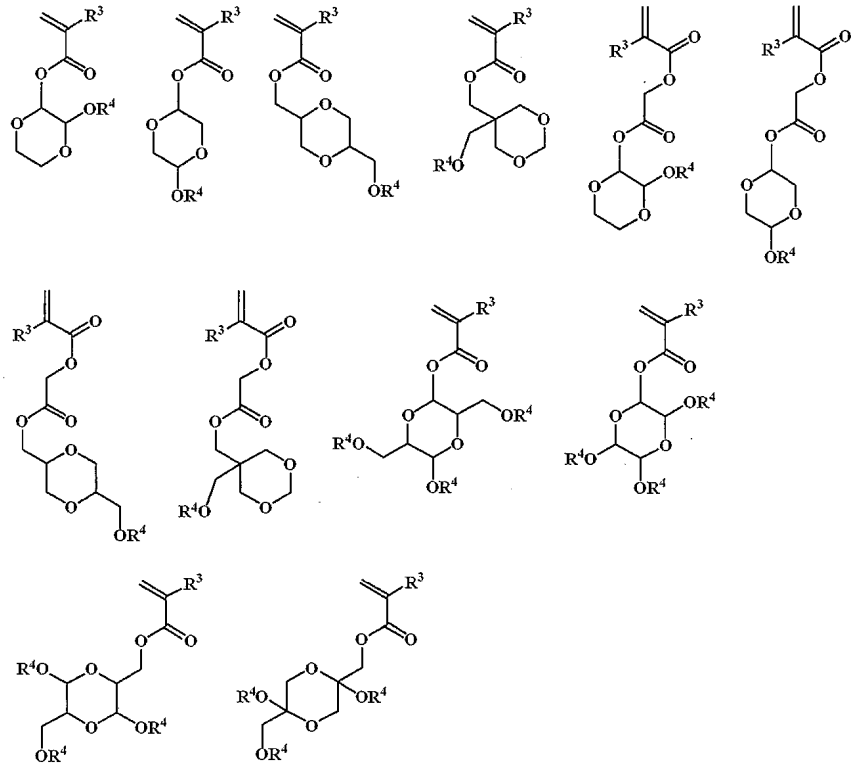
기를 산불안정기로 치환한 비닐알콜 이외의 모노머는 하기에 예시할 수 있다. 또한, 하기 예 중, R^3은 수소 원자 또는 메틸기, R^4는 산불안정기이다.

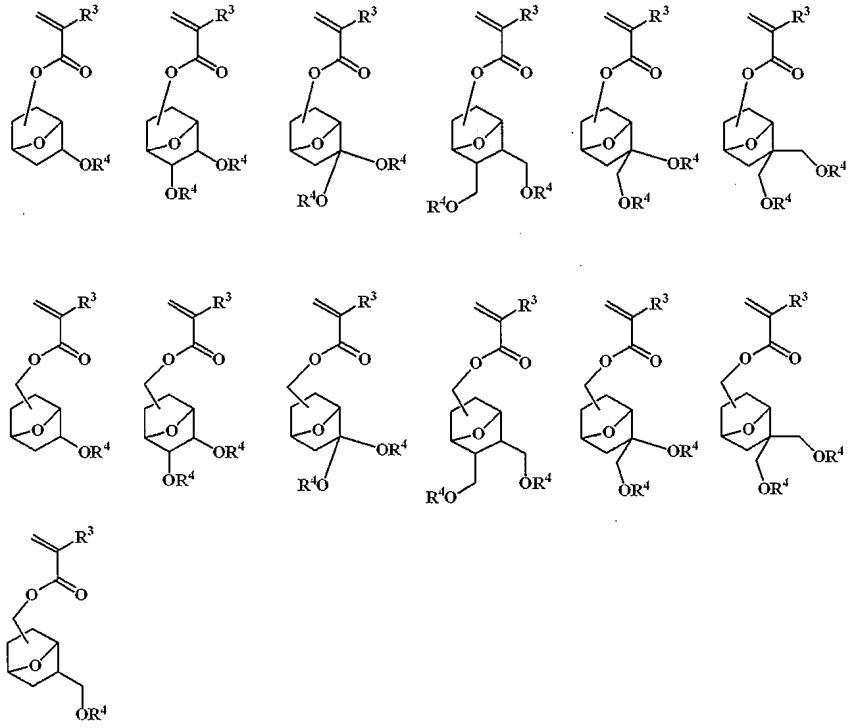


[0059]

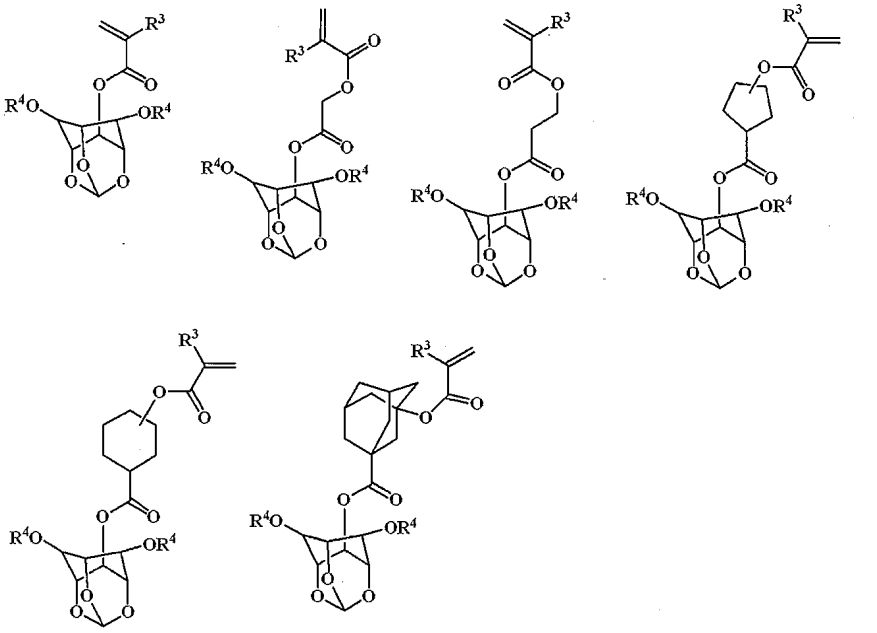


[0060]

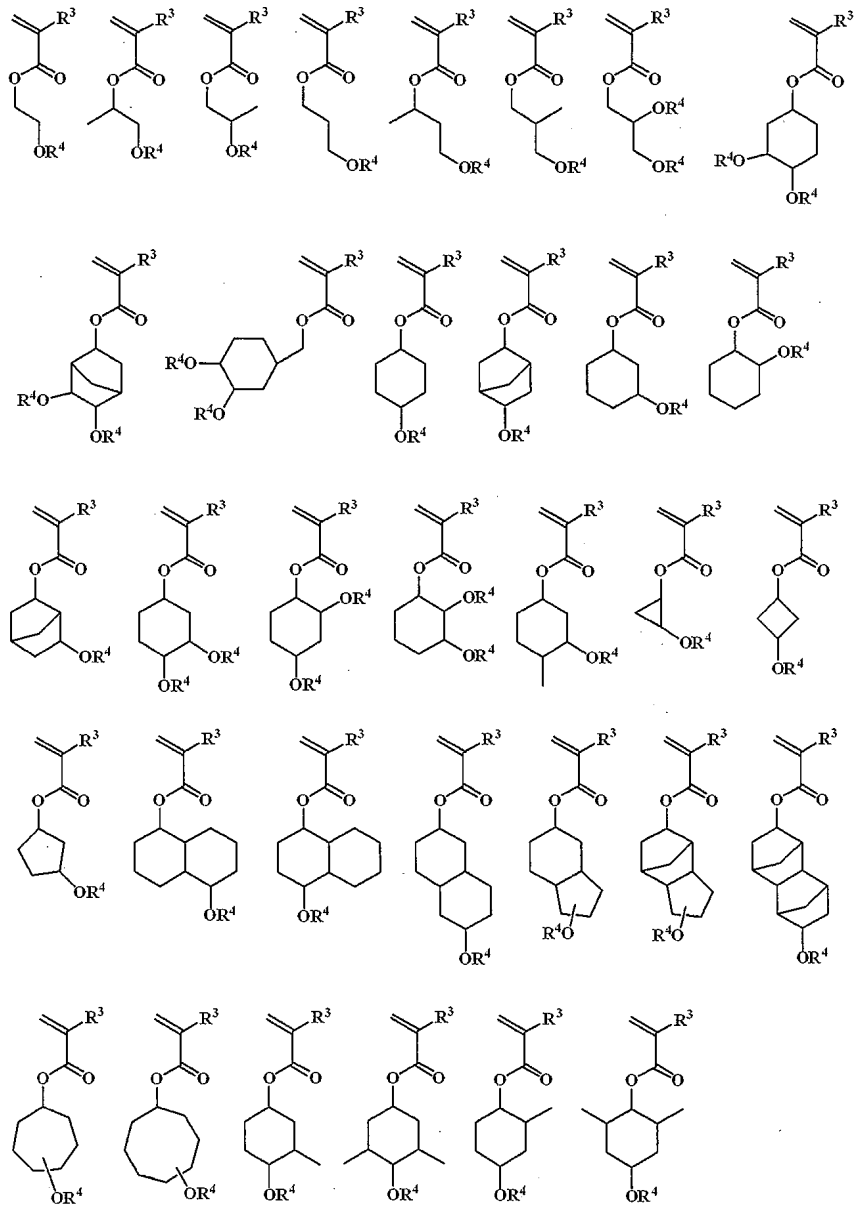
[0061] 

[0062] 

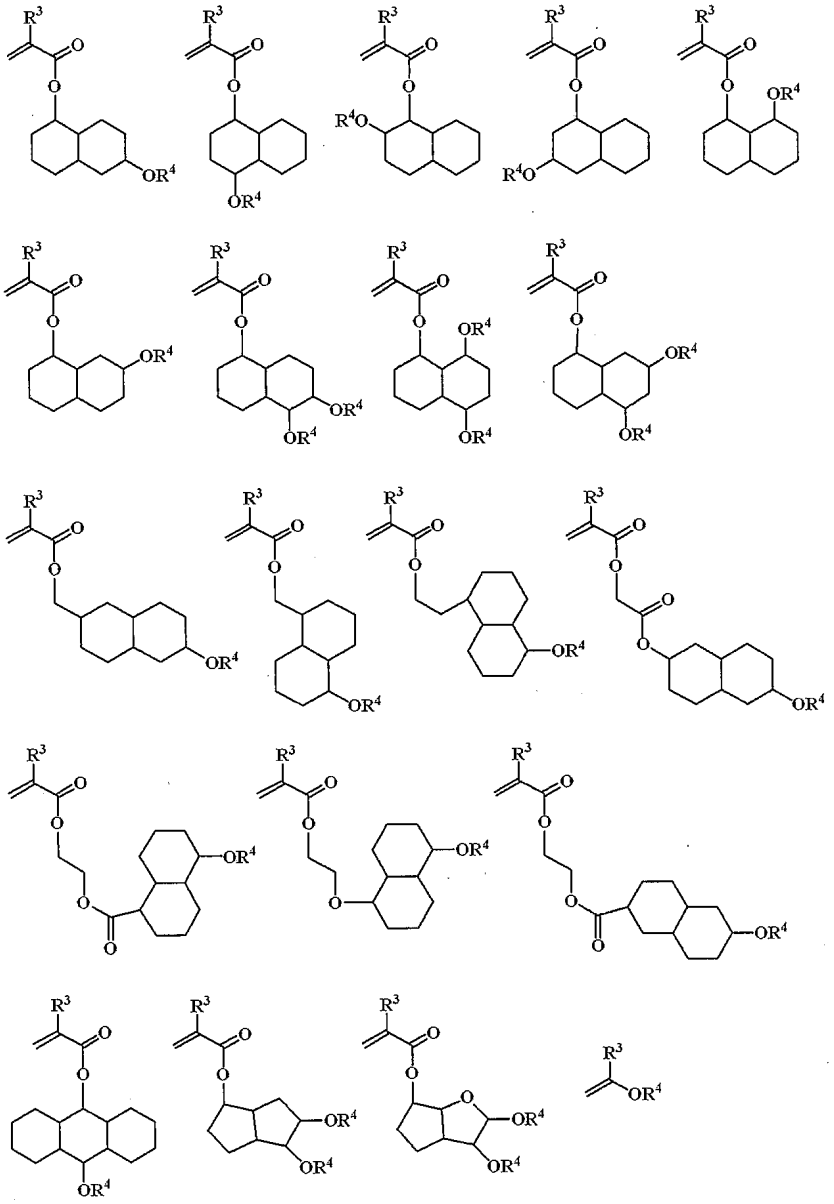
[0063]

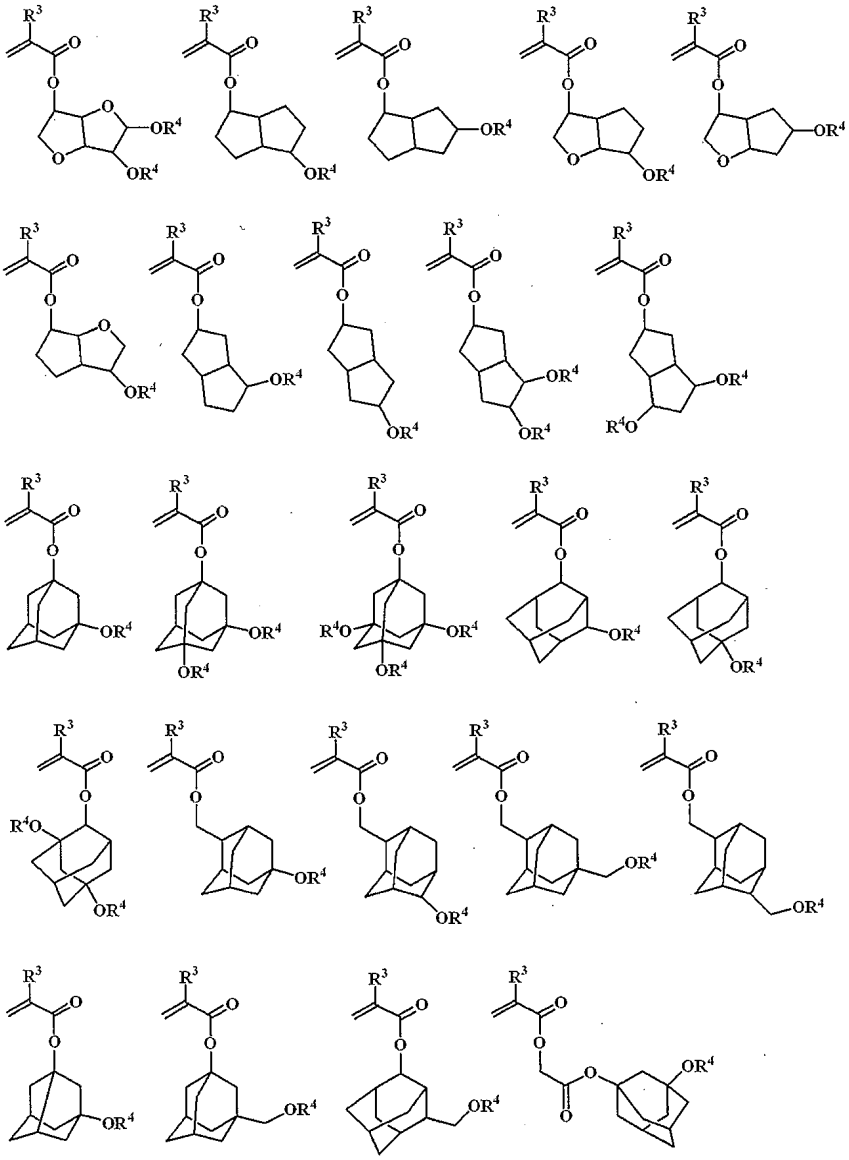


[0064]

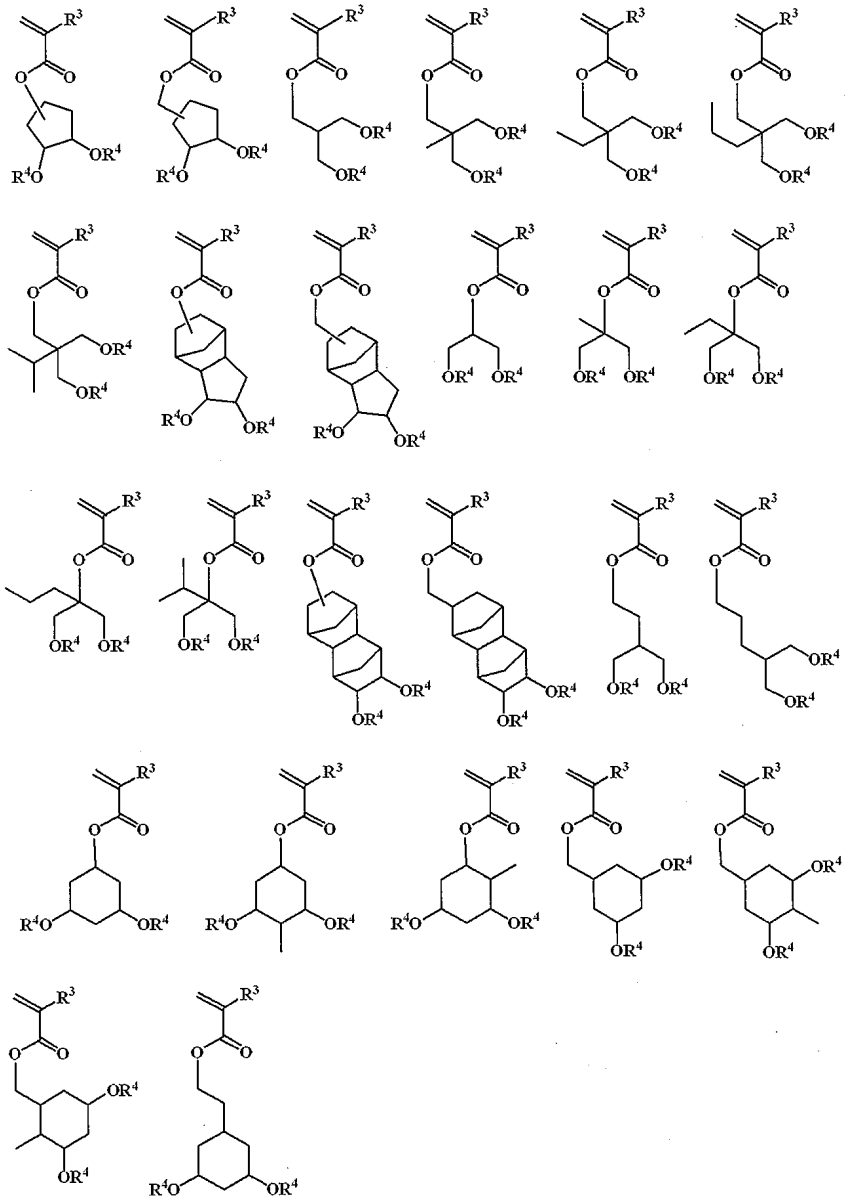


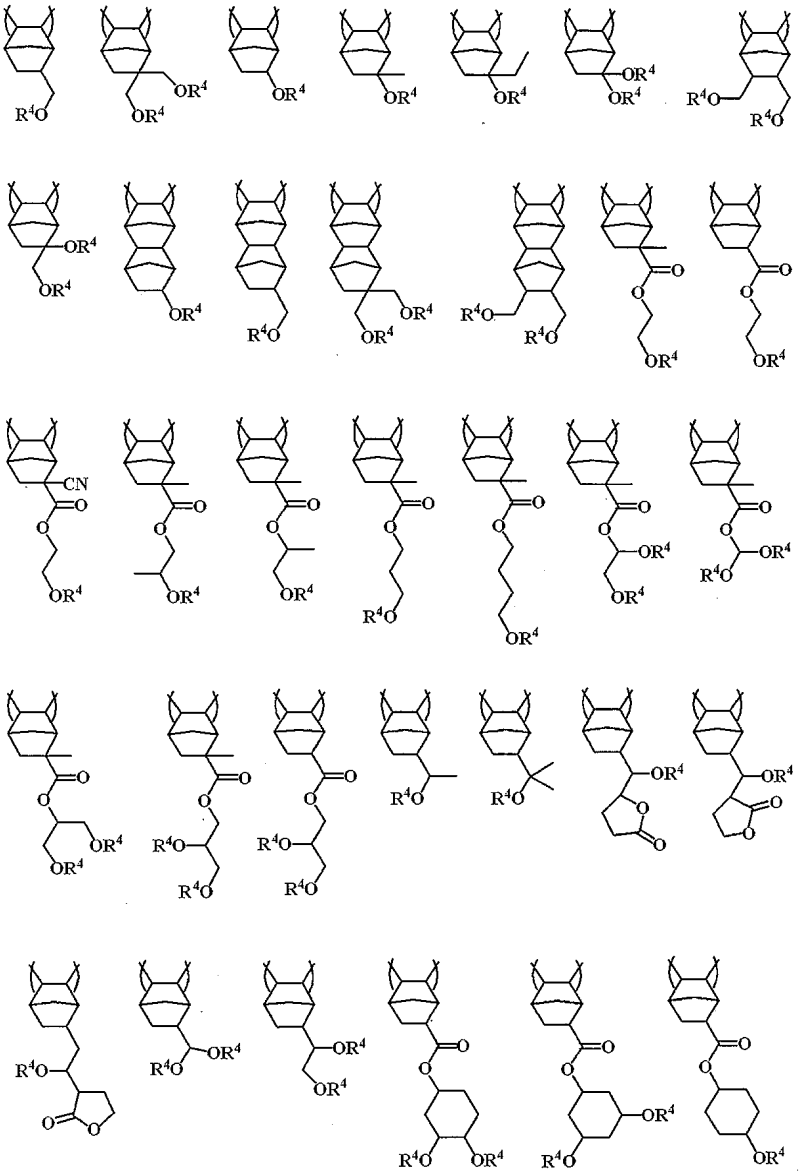
[0065]



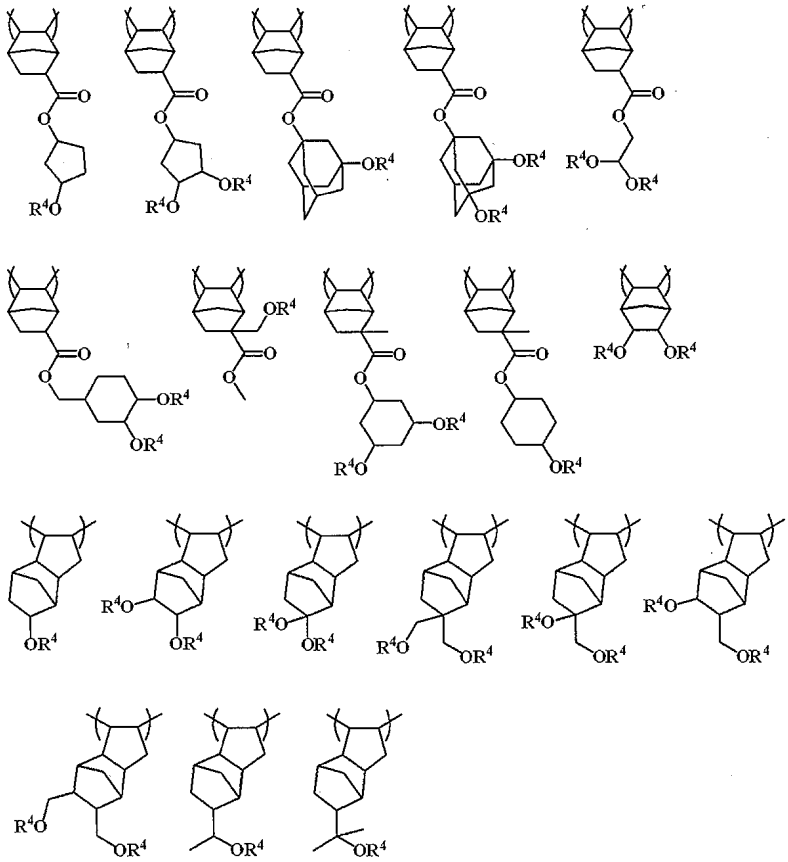


[0066]

[0067] 

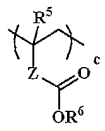


[0068]



[0069]

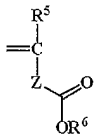
[0070] 또한, 반복 단위 a1, a2, b에 더하여, 하기에 나타내는 카르복실기가 산불안정기로 치환된 반복 단위 c를 공중합할 수도 있다.



[0071]

[0072] (식 중, R^5는 수소 원자 또는 메틸기, R^6은 산불안정기, Z는 단결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 -C(=O)-O-R^7-이고, R^7은 탄소수 1~10의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기이고, 에테르기, 에스테르기, 락톤 고리, 히드록시기 중의 어느 것을 갖고 있어도 좋고, 또는 R^7은 페닐렌기 또는 나프틸렌기이다.)

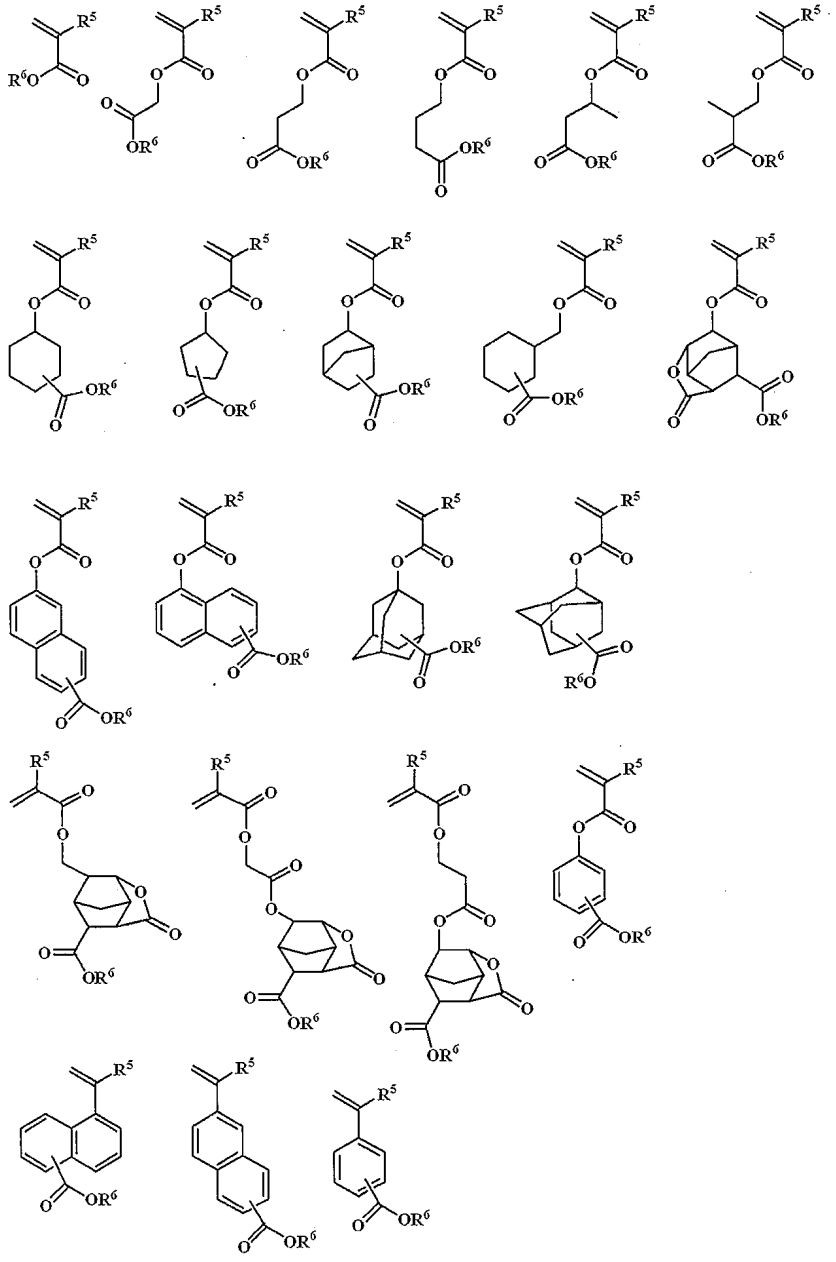
[0073] 여기서, 반복 단위 c를 얻기 위한 모노머 Mc는, 하기 식으로 표시된다.



[0074] Mc

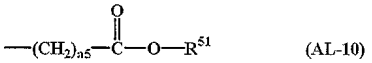
[0075] (식 중, R^5, R^6, Z는 전술한 바와 동일하다.)

[0076] 반복 모노머 Mc의 Z를 바꾼 구조는, 구체적으로는 하기에 예시할 수 있다.

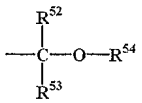


[0077]

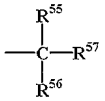
[0078] 화학식 (1) 중의 R^1, 및 R^2, R^4, R^6으로 표시되는 산불안정기는 여러가지가 선정되며, 서로 동일해도 좋고 상이해도 좋지만, 특히 하기 식 (AL-10)으로 표시되는 기, 하기 식 (AL-11)로 표시되는 아세탈기, 하기 식 (AL-12)로 표시되는 3급 알킬기, 탄소수 4~20의 옥소알킬기 등을 들 수 있다.



(AL-10)



(AL-11)



(AL-12)

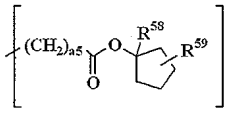
[0079]

[0080] 식 (AL-10), (AL-11)에 있어서, R^{51}, R^{54}는 탄소수 1~40, 특히 1~20의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기 등

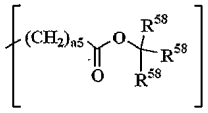
의 1가 탄화수소기이고, 산소, 황, 질소, 불소 등의 헤테로 원자를 포함해도 좋다. R^{52}, R^{53}은 수소 원자, 또는 탄소수 1~20의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기 등의 1가 탄화수소기이고, 산소, 황, 질소, 불소 등의 헤테로 원자를 포함해도 좋고, a5는 0~10, 특히 1~5의 정수이다. R^{52}와 R^{53}, R^{52}와 R^{54}, 또는 R^{53}과 R^{54}는 각각 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자 또는 탄소 원자와 산소 원자와 함께 탄소수 3~20, 바람직하게는 4~16의 고리, 특히 지환을 형성해도 좋다.

[0081] R^{55}, R^{56}, R^{57}은 각각 탄소수 1~20의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기 등의 1가 탄화수소기이고, 산소, 황, 질소, 불소 등의 헤테로 원자를 포함해도 좋다. 또는 R^{55}와 R^{56}, R^{55}와 R^{57}, 또는 R^{56}과 R^{57}은 각각 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 3~20, 바람직하게는 4~16의 고리, 특히 지환을 형성해도 좋다.

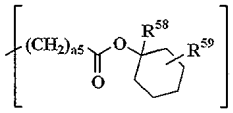
[0082] 식 (AL-10)로 표시되는 산불안정기를 구체적으로 예시하면, tert-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐메틸기, tert-아밀옥시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐메틸기, 1-에톡시에톡시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로푸라닐옥시카르보닐메틸기 등, 또한 하기 화학식 (AL-10)-1~(AL-10)-10으로 표시되는 치환기를 들 수 있다.



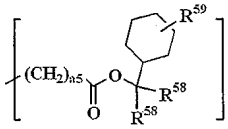
(AL-10)-1



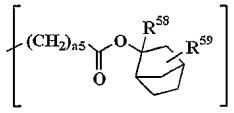
(AL-10)-2



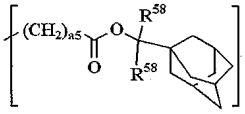
(AL-10)-3



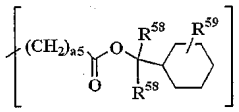
(AL-10)-4



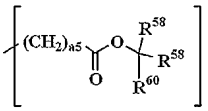
(AL-10)-5



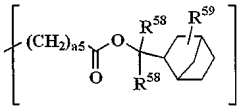
(AL-10)-6



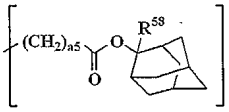
(AL-10)-7



(AL-10)-8



(AL-10)-9

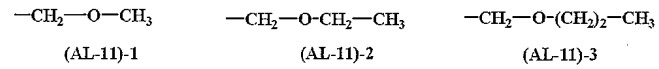


(AL-10)-10

[0083]

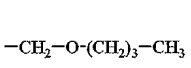
[0084] 식 (AL-10)-1~(AL-10)-10 중, R^{58}은 동일 또는 이종의 탄소수 1~8의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기, 탄소수 6~20의 아릴기, 또는 탄소수 7~20의 아랄킬기를 나타낸다. R^{59}는 수소 원자, 또는 탄소수 1~20의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기를 나타낸다. R^{60}은 탄소수 6~20의 아릴기, 또는 탄소수 7~20의 아랄킬기를 나타낸다. a5는 상기와 같다.

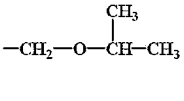
[0085] 상기 식 (AL-11)로 표시되는 아세탈기를 하기 식 (AL-11)-1~(AL-11)-112에 예시한다.

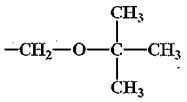

(AL-11)-1

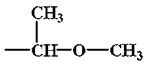
(AL-11)-2

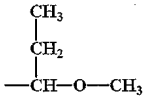
(AL-11)-3

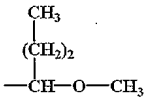

(AL-11)-4

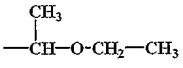

(AL-11)-5

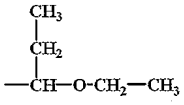

(AL-11)-6

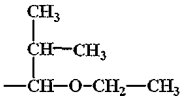

(AL-11)-7

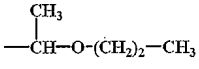

(AL-11)-8

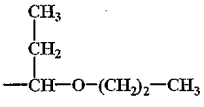

(AL-11)-9

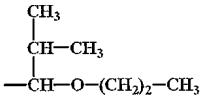

(AL-11)-10


(AL-11)-11

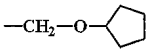

(AL-11)-12

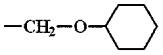

(AL-11)-13

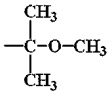

(AL-11)-14

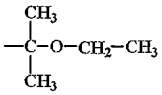

(AL-11)-15

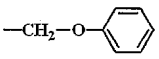
[0086]

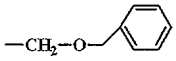

(AL-11)-16

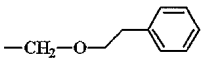

(AL-11)-17

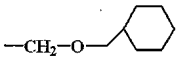

(AL-11)-18

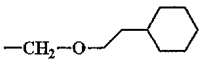

(AL-11)-19

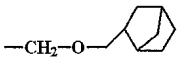

(AL-11)-20

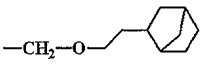

(AL-11)-21

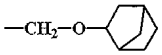

(AL-11)-22

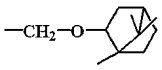

(AL-11)-23

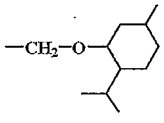

(AL-11)-24

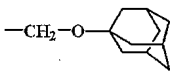

(AL-11)-25

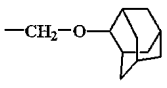

(AL-11)-26

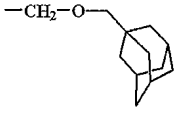

(AL-11)-27

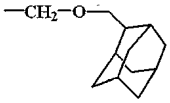

(AL-11)-28

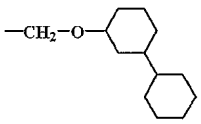

(AL-11)-29


(AL-11)-30

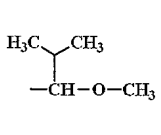

(AL-11)-31


(AL-11)-32

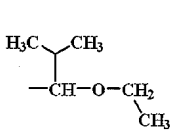

(AL-11)-33


(AL-11)-34

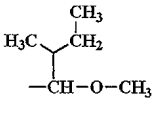
[0087]



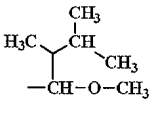
(AL-11)-35



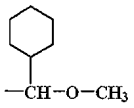
(AL-11)-36



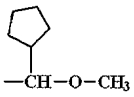
(AL-11)-37



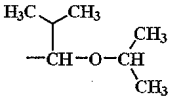
(AL-11)-38



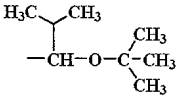
(AL-11)-39



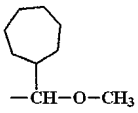
(AL-11)-40



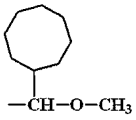
(AL-11)-41



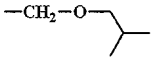
(AL-11)-42



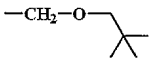
(AL-11)-43



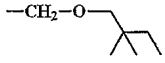
(AL-11)-44



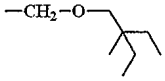
(AL-11)-45



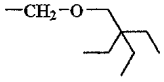
(AL-11)-46



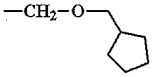
(AL-11)-47



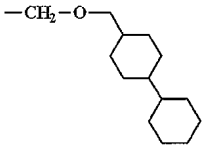
(AL-11)-48



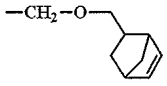
(AL-11)-49



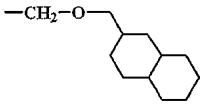
(AL-11)-50



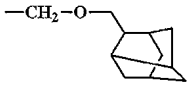
(AL-11)-51



(AL-11)-52

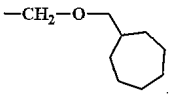


(AL-11)-53

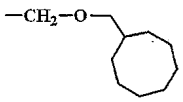


(AL-11)-54

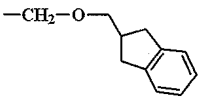
[0088]



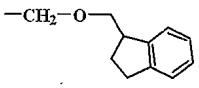
(AL-11)-55



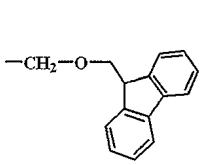
(AL-11)-56



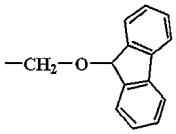
(AL-11)-57



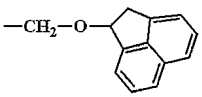
(AL-11)-58



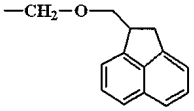
(AL-11)-59



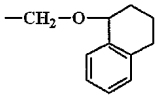
(AL-11)-60



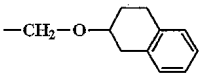
(AL-11)-61



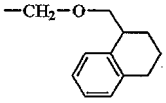
(AL-11)-62



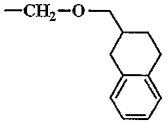
(AL-11)-63



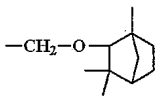
(AL-11)-64



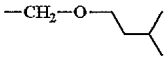
(AL-11)-65



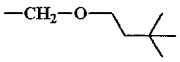
(AL-11)-66



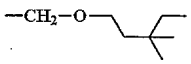
(AL-11)-67



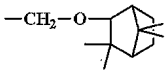
(AL-11)-68



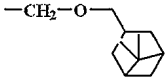
(AL-11)-69



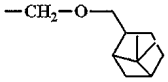
(AL-11)-70



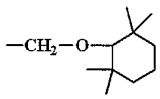
(AL-11)-71



(AL-11)-72

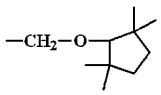


(AL-11)-73

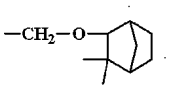


(AL-11)-74

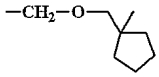
[0089]



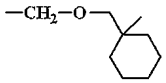
(AL-11)-75



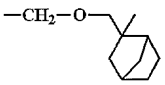
(AL-11)-76



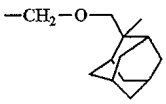
(AL-11)-77



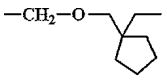
(AL-11)-78



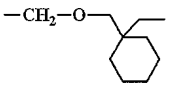
(AL-11)-79



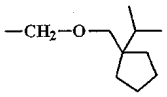
(AL-11)-80



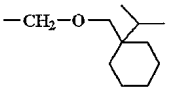
(AL-11)-81



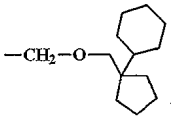
(AL-11)-82



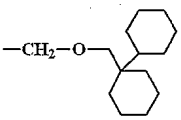
(AL-11)-83



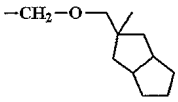
(AL-11)-84



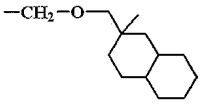
(AL-11)-85



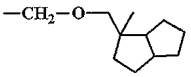
(AL-11)-86



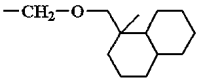
(AL-11)-87



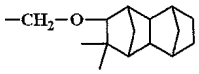
(AL-11)-88



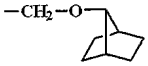
(AL-11)-89



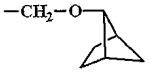
(AL-11)-90



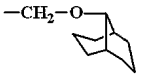
(AL-11)-91



(AL-11)-92

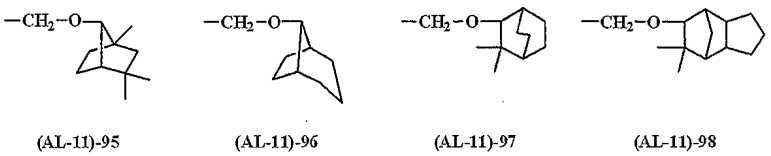


(AL-11)-93

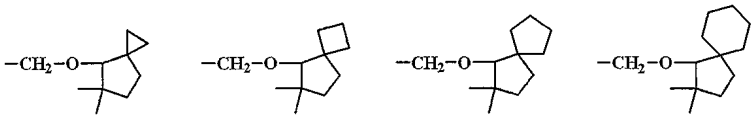


(AL-11)-94

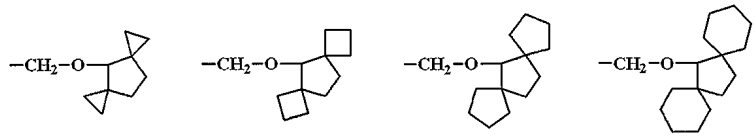
[0090]



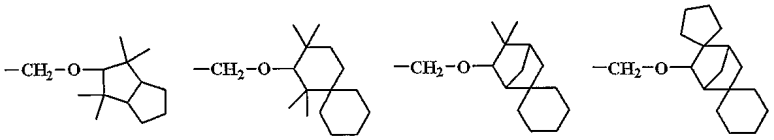
(AL-11)-95 (AL-11)-96 (AL-11)-97 (AL-11)-98



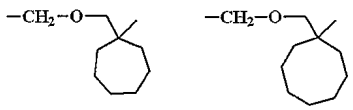
(AL-11)-99 (AL-11)-100 (AL-11)-101 (AL-11)-102



(AL-11)-103 (AL-11)-104 (AL-11)-105 (AL-11)-106



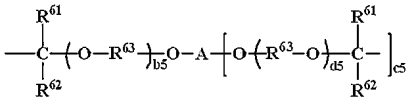
(AL-11)-107 (AL-11)-108 (AL-11)-109 (AL-11)-110



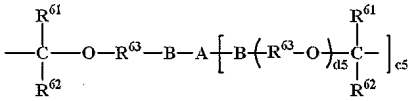
(AL-11)-111 (AL-11)-112

[0091]

[0092] 또한, 산불안정기로서, 하기 화학식 (AL-11a) 또는 (AL-11b)로 표시되는 기를 들 수 있고, 상기 산불안정기에 의해 베이스 수지가 분자간 또는 분자내 가교되어 있어도 좋다.



(AL-11a)



(AL-11b)

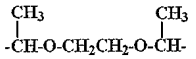
[0093]

[0094] 상기 식 중, R^{61}, R^{62}는 수소 원자, 또는 탄소수 1~8의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기를 나타낸다. 또는, R^{61}과 R^{62}는 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 고리를 형성해도 좋고, 고리를 형성하는 경우에는 R^{61}, R^{62}는 탄소수 1~8의 직쇄형 또는 분기형의 알킬렌기를 나타낸다. R^{63}은 탄소수 1~10의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, b5, d5는 0 또는 1~10의 정수, 바람직하게는 0 또는 1~5의 정수, c5는 1~7의 정수이다. A는, (c5+1)가의 탄소수 1~50의 지방족 또는 지환식 포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 또는 헤테로환기를 나타내고, 이들 기는 산소, 황, 질소 등의 헤테로 원자를 개재해도 좋고, 또는 그 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부가 수산기, 카르복실기, 카르보닐기 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 좋다. B는 -CO-O-, -NHCO-O- 또는 -NHCONH-를 나타낸다.

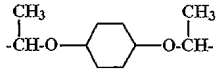
[0095] 이 경우, 바람직하게는 A는 2~4가의 탄소수 1~20의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, 알칸트리일기, 알

칸테트라일기, 또는 탄소수 6~30의 아릴렌기이고, 이들 기는 산소, 황, 질소 등의 헤테로 원자를 개재하고 있어도 좋고, 또한 그 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부가 수산기, 카르복실기, 아실기 또는 할로겐원자로 치환되어 있어도 좋다. 또한, c5는 바람직하게는 1~3의 정수이다.

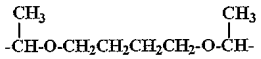
[0096] 화학식 (AL-11a), (AL-11b)로 표시되는 가교형 아세탈기로서, 구체적으로는 하기 식 (AL-11)-113~(AL-11)-120에 나타내는 것을 들 수 있다.



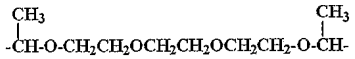
(AL-11)-113



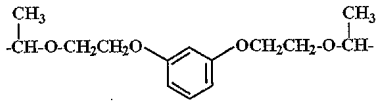
(AL-11)-114



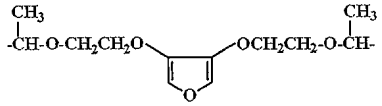
(AL-11)-115



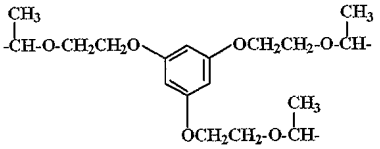
(AL-11)-116



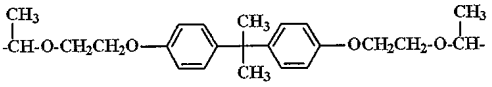
(AL-11)-117



(AL-11)-118



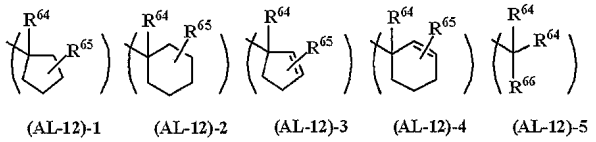
(AL-11)-119



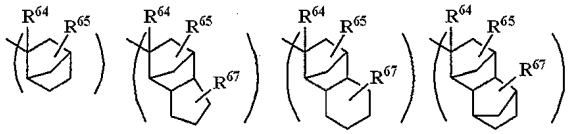
(AL-11)-120

[0097]

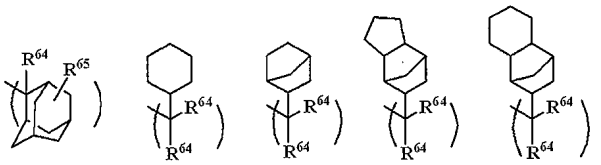
[0098] 다음으로, 상기 식 (AL-12)로 표시되는 3급 알킬기로는, tert-부틸기, 트리에틸카르빌기, 1-에틸노르보닐기, 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로펜틸기, tert-아밀기 등, 또는 하기 화학식 (AL-12)-1~(AL-12)-16으로 표시되는 기를 들 수 있다.



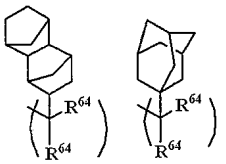
(AL-12)-1 (AL-12)-2 (AL-12)-3 (AL-12)-4 (AL-12)-5



(AL-12)-6 (AL-12)-7 (AL-12)-8 (AL-12)-9



(AL-12)-10 (AL-12)-11 (AL-12)-12 (AL-12)-13 (AL-12)-14



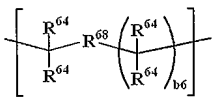
(AL-12)-15 (AL-12)-16

[0099]

[0100] 상기 식 중, R^{64}는 동일 또는 이종의 탄소수 1~8의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기, 탄소수 6~20의 아릴기, 또는 탄소수 7~20의 아랄킬기를 나타내고, R^{64}끼리 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 3~20, 바람직하게는 4~16의 고리, 특히 지환을 형성해도 좋다. R^{65}, R^{67}은 수소 원자, 또는 탄소수 1~20의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기를 나타낸다. R^{66}은 탄소수 6~20의 아릴기, 또는 탄소수 7~20의 아랄킬기를 나타낸다.

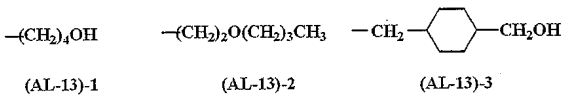
[0101] 또한, 산불안정기로서, 하기 식 (AL-12)-17로 표시되는 기를 들 수 있고, 2가 이상의 알킬렌기 또는 아릴렌기인 R^{68}을 포함하는 상기 산불안정기에 의해 베이스 수지가 분자내 또는 분자간 가교되어 있어도 좋다. 식 (AL-12)-17의 R^{64}는 전술한 것과 동일하고, R^{68}은 단결합, 탄소수 1~20의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타내고, 산소 원자나 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋다. b6은 0~3의 정수이다. 식 (AL-12)-17은 산불안정기 R^1, R^2, R^4, R^6 모두에 적용된다.

[0102]

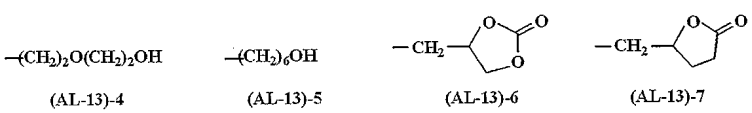


(AL-12)-17

[0103] 또한, 전술한 R^{64}, R^{65}, R^{66}, R^{67}은 산소, 질소, 황 등의 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋고, 구체적으로는 하기 식 (AL-13)-1~(AL-13)-7로 나타낼 수 있다.



(AL-13)-1 (AL-13)-2 (AL-13)-3

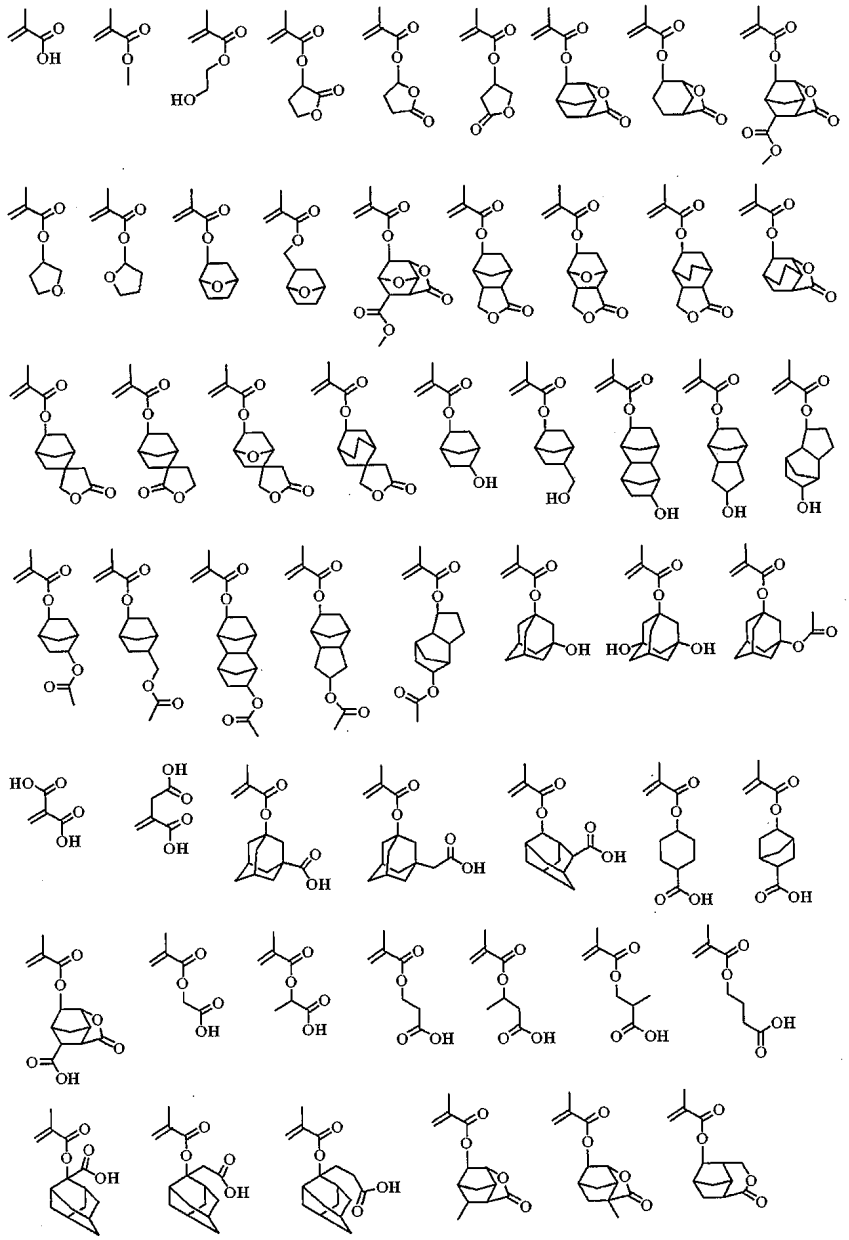


(AL-13)-4 (AL-13)-5 (AL-13)-6 (AL-13)-7

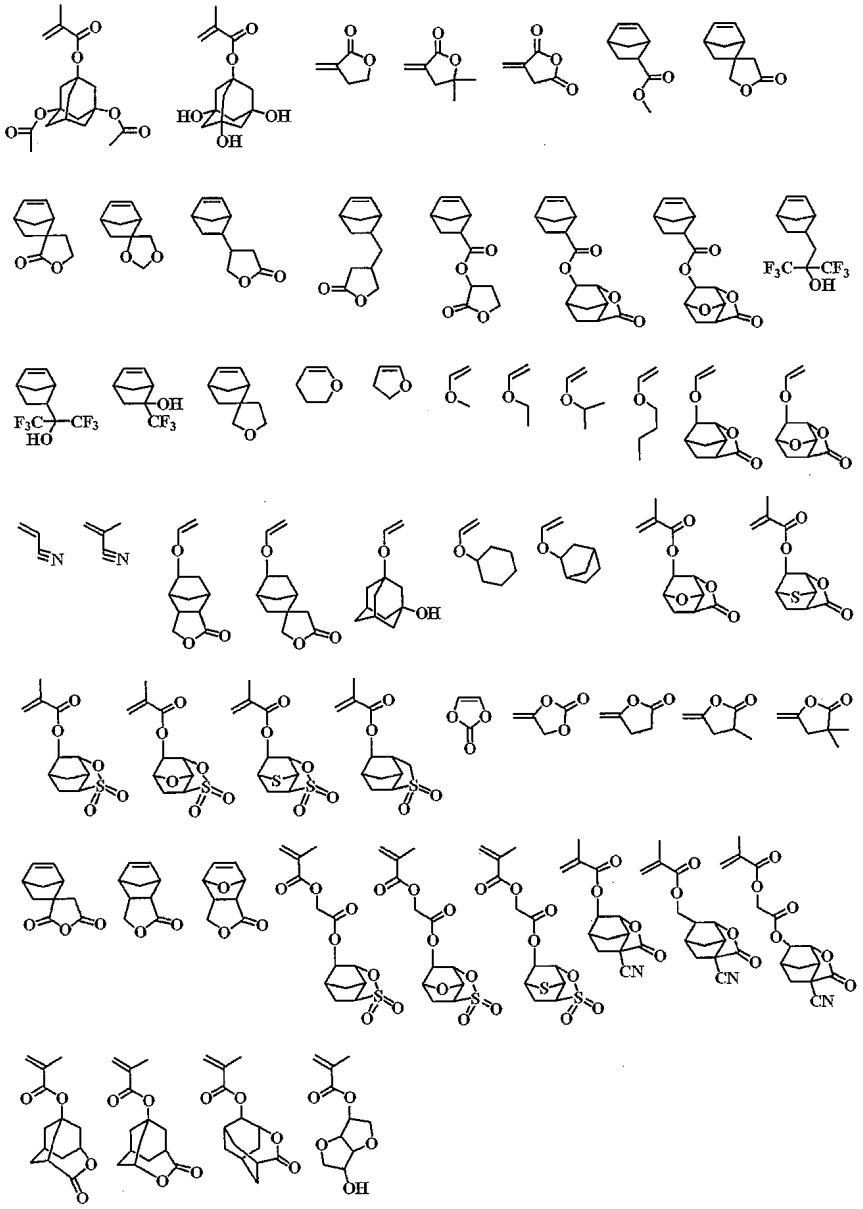
[0104]

[0105] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물의 베이스 수지가 되는 고분자 화합물은, 화학식 (1)의 반복 단위 a1, a2와, 경우에 따라서는 반복 단위 b 또는 c의 산불안정기를 갖는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하지만, 또한 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기, 락톤 고리, 카르복실기, 카르복실산 무수물기, 술폰산에스테르기, 디술폰기, 카르보네이트기 등의 밀착성 기를 갖는 모노머에 유래하는 반복 단위 d를 공중합시켜도 좋다. 이들 중에서, 락톤 고리를 밀착성 기로서 갖는 것이 가장 바람직하게 이용된다.

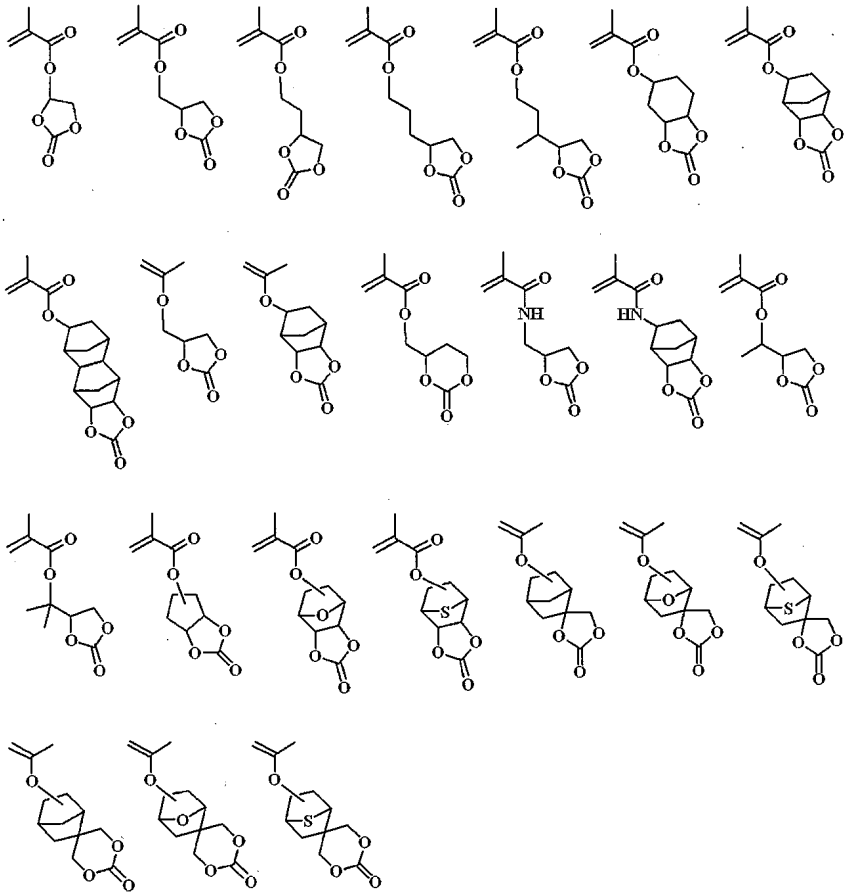
[0106] 반복 단위 d를 얻기 위한 모노머로는, 구체적으로 하기에 들 수 있다.



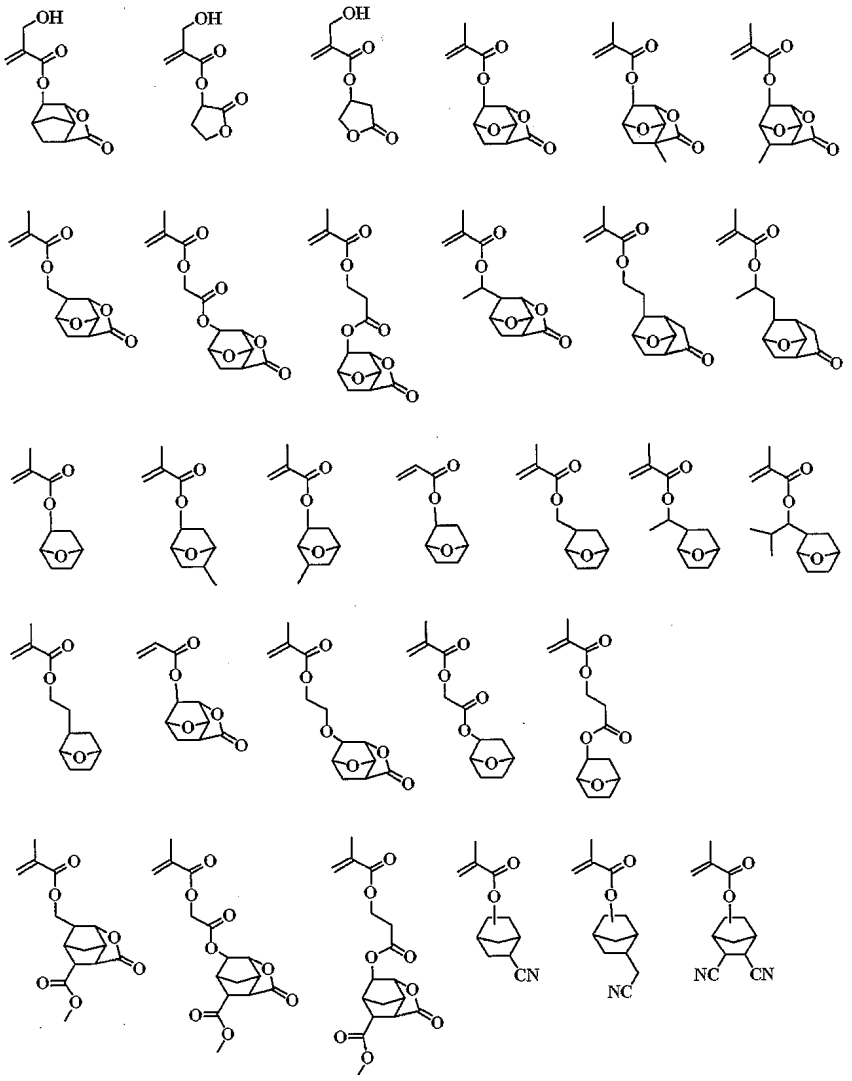
[0107]



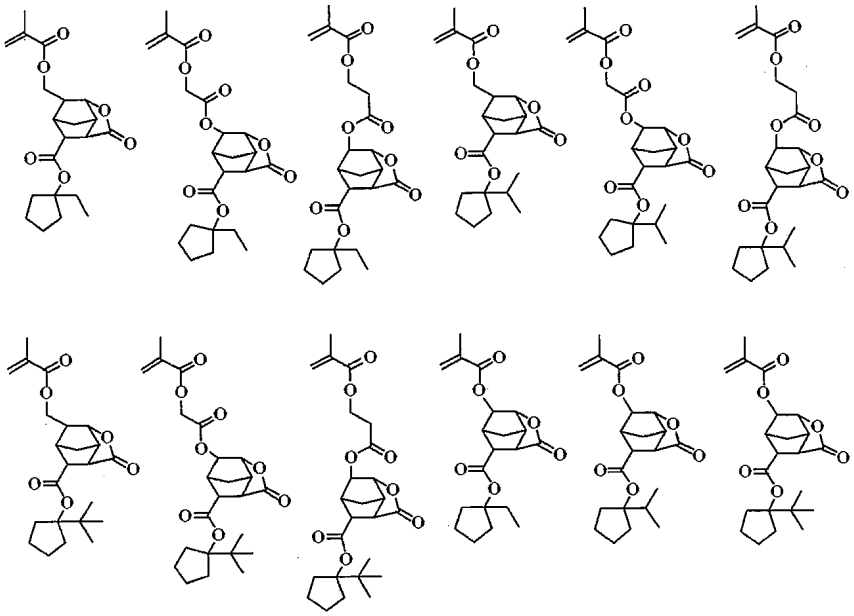
[0108]



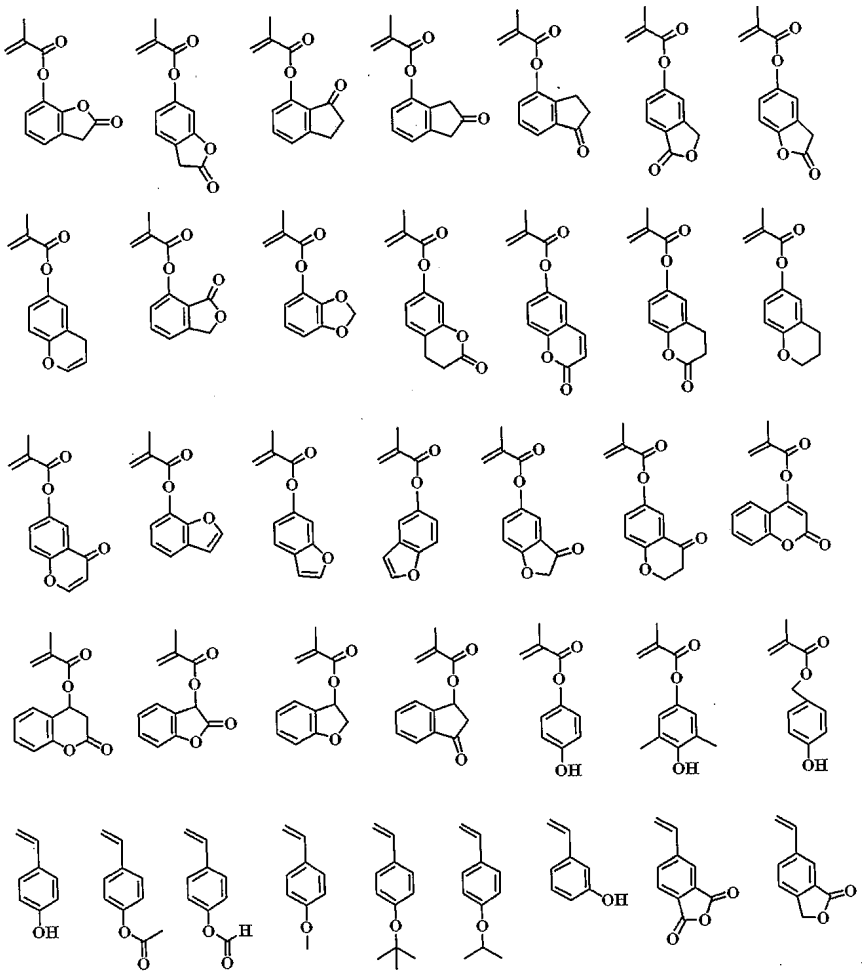
[0109]



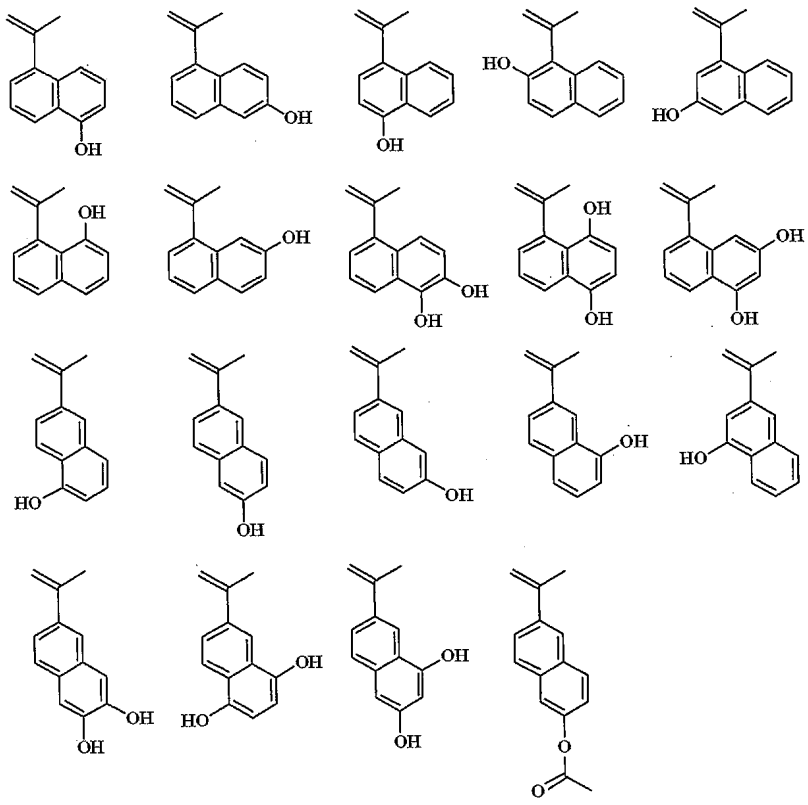
[0110]



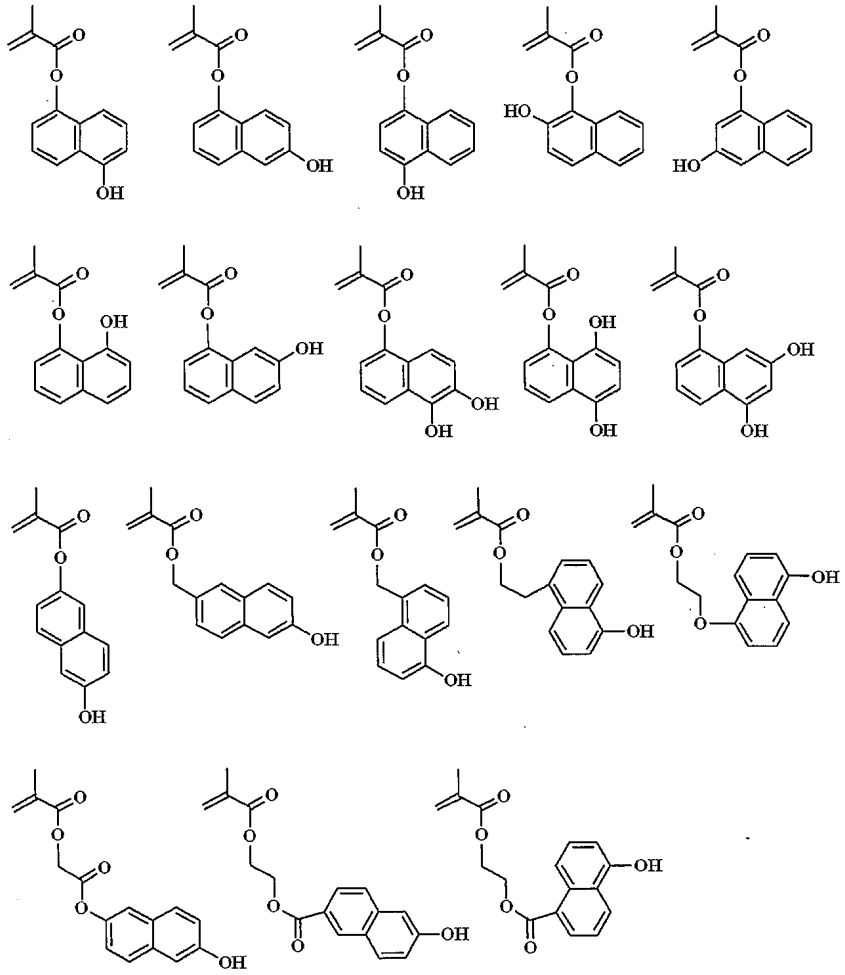
[0111]

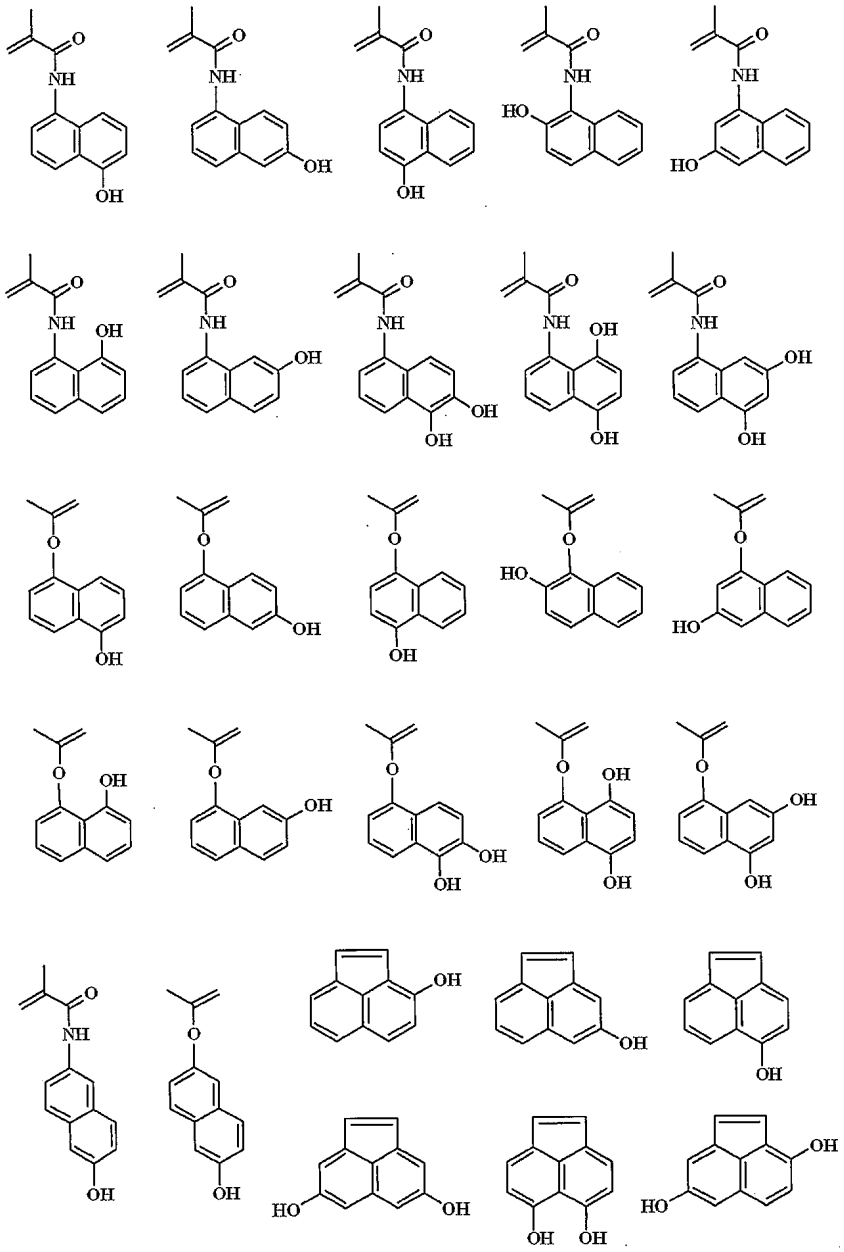


[0112]



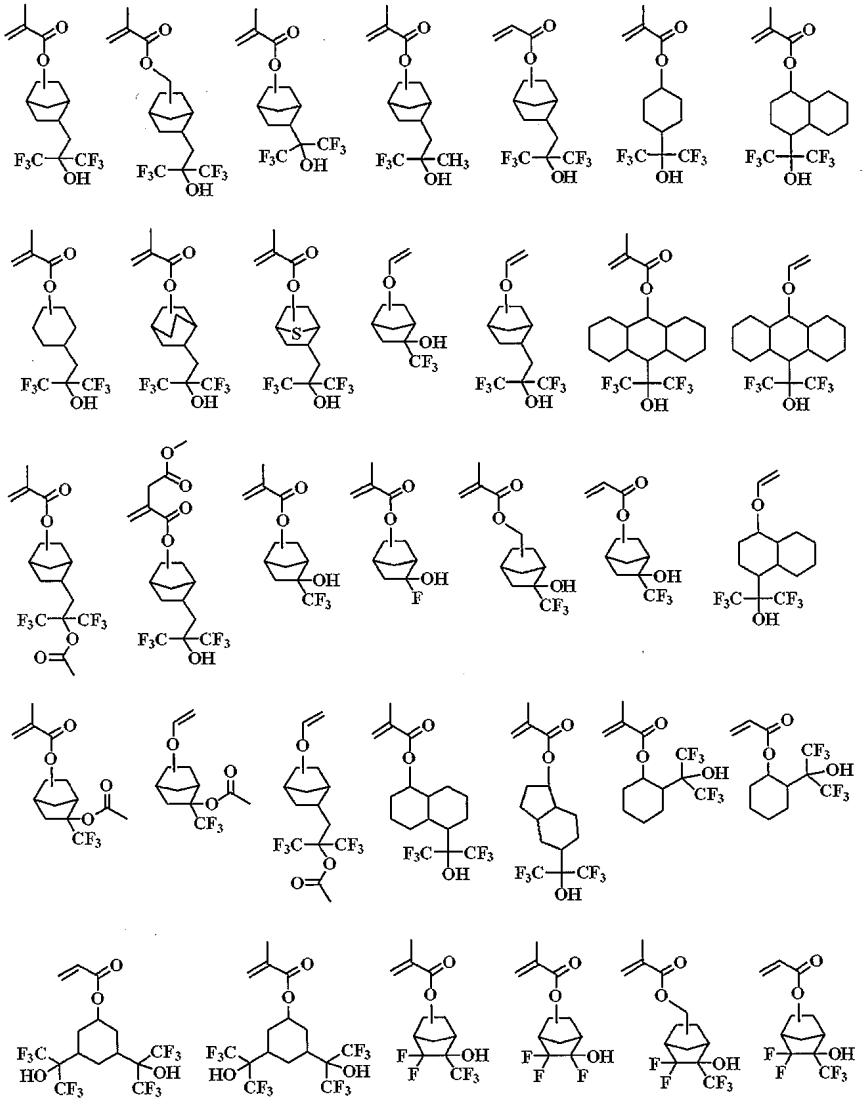
[0113]

[0114] 



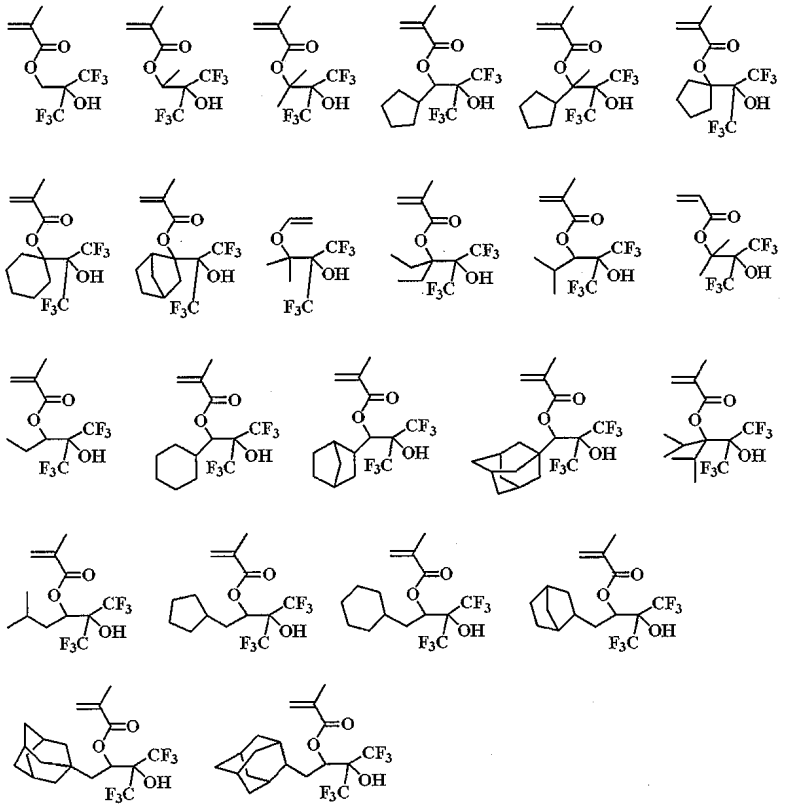
[0115]

[0116] [화학식 44]



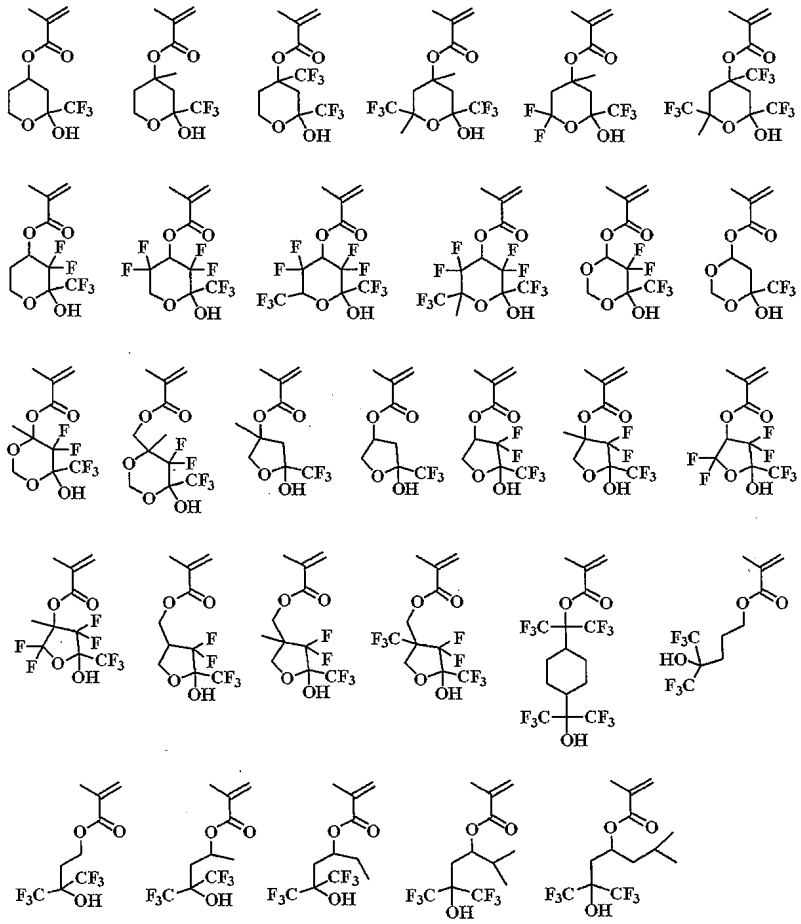
[0117]

[0118] [화학식 45]

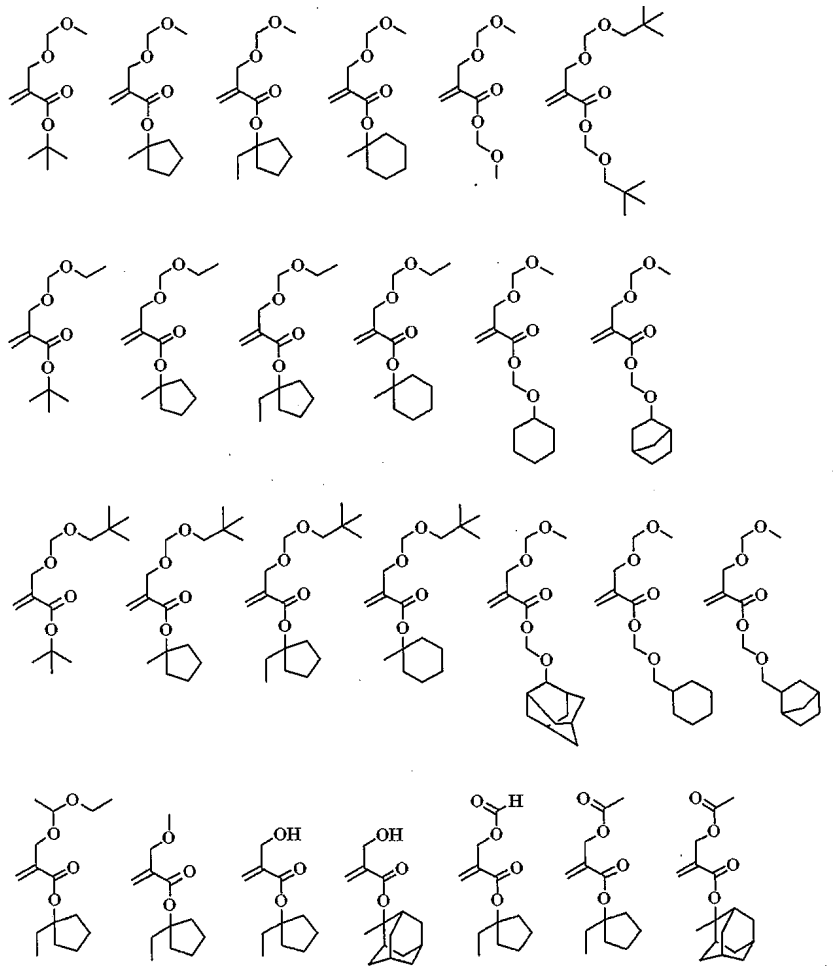


[0119]

[0120] [화학식 46]

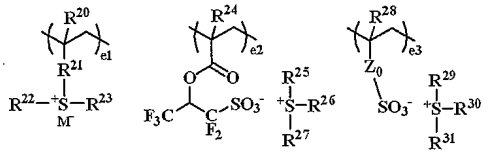


[0121]



[0122]

[0123] 또한, 하기 화학식으로 표시되는 술포늄염 (e1)~(e3) 중의 어느 반복 단위를 공중합할 수도 있다. 또한, 이러한 반복 단위를 공중합시킨 경우, 후술하는 산발생제의 레지스트 조성물에 대한 배합을 생략할 수 있다.



(e1) (e2) (e3)

[0124]

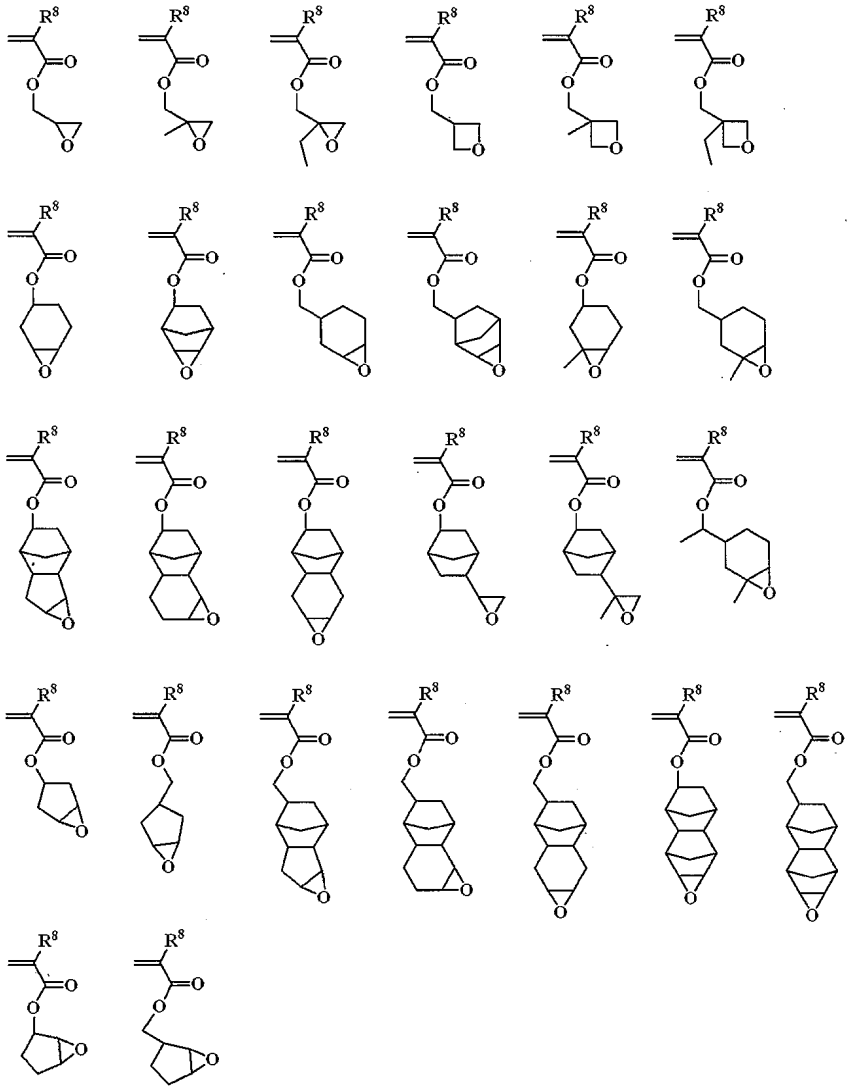
[0125] (식 중, R^{20}, R^{24}, R^{28}은 수소 원자 또는 메틸기, R^{21}은 단결합, 페닐렌기, -O-R^{33}- 또는 -C(=O)-Y-R^{33}-이다. Y는 산소 원자 또는 NH, R^{33}은 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이고, 카르보닐기(-CO-), 에스테르기(-COO-), 에테르기(-O-) 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. R^{22}, R^{23}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{29}, R^{30}, R^{31}은 동일 또는 이종의 탄소수 1~12의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬기이고, 카르보닐기, 에스테르기 또는 에테르기를 포함하고 있어도 좋고, 또는 탄소수 6~12의 아릴기, 탄소수 7~20의 아랄킬기 또는 티오페닐기를 나타낸다. Z_0은 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, -O-R^{32}- 또는 -C(=O)-Z_1-R^{32}-이다. Z_1은 산소 원자 또는 NH, R^{32}는 탄소수 1~6의 직쇄형, 분기형 또는 환형의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이고, 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 좋다. M^-는 비친핵성 대향 이온을 나타낸다. $0 \leq e1 \leq 0.3$, $0 \leq e2 \leq 0.3$, $0 \leq e3 \leq 0.3$, $0 < e1+e2+e3 \leq 0.3$의 범위이다.)

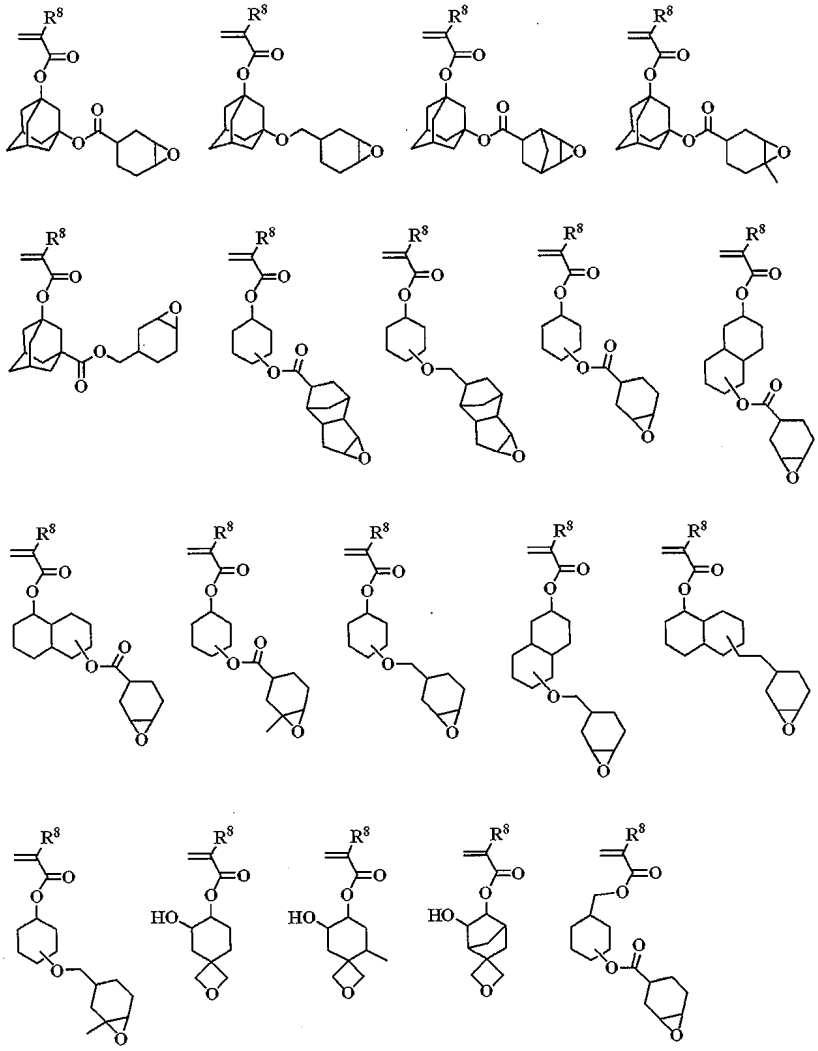
[0126] 상기 반복 단위 이외에는, 일본 특허 공개 제2008-281980호 공보에 기재된 비이탈성 탄화수소기를 갖는 반복 단위 f를 들 수 있다. 일본 특허 공개 제2008-281980호 공보에 기재되지 않은 비이탈성 탄화수소기로는 인덴류, 아세나프틸렌류, 노르보르나디엔류를 중합체로서 들 수 있다. 비이탈성 탄화수소기를 갖는 반복 단위 f를 공중

합함으로써, 유기 용제 현상액에 대한 용해성을 향상시킬 수 있다.

[0127] 또한, 옥시란 고리 또는 옥세탄 고리를 갖는 반복 단위 g를 공중합할 수도 있다. 옥시란 고리 또는 옥세탄 고리를 갖는 반복 단위 g를 공중합함으로써, 노광부가 가교되기 때문에, 노광 부분의 잔막 특성과 에칭 내성이 향상된다.

[0128] 옥시란 고리, 옥세탄 고리를 갖는 반복 단위 g는 구체적으로는 하기에 예시된다. 또한, 하기 예 중, R^8은 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0129] 



[0130]

[0131] 상기 반복 단위 a1, a2, b, c, d, e1, e2, e3, f, g에 있어서, 반복 단위의 비율은, $0<a1<1.0$, $0<a2<1.0$, $0<a1+a2\leq 1.0$, $0\leq b<1.0$, $0\leq c<1.0$, $0\leq d<1.0$, $0\leq e1\leq 0.3$, $0\leq e2\leq 0.3$, $0\leq e3\leq 0.3$, $0\leq e1+e2+e3\leq 0.3$, $0\leq f\leq 0.4$, $0\leq g\leq 0.6$, 바람직하게는 $0.1\leq a1\leq 0.9$, $0.1\leq a2\leq 0.9$, $0.1\leq a1+a2\leq 0.9$, $0\leq b\leq 0.9$, $0\leq c\leq 0.9$, $0.1\leq d\leq 0.9$, $0\leq e1\leq 0.18$, $0\leq e2\leq 0.18$, $0\leq e3\leq 0.18$, $0\leq e1+e2+e3\leq 0.18$, $0\leq f\leq 0.3$, $0\leq g\leq 0.5$의 범위이다. 또한, $a1+a2+b+c+d+e1+e2+e3+f+g=1$이다.

[0132] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물의 베이스 수지가 되는 고분자 화합물은, 테트라히드로푸란(THF) 용액에 의한 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이 1,000~500,000, 특히 2,000~30,000인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 지나치게 작으면 유기 용제 현상시에 막 감소가 생기기 쉬워지거나, 지나치게 크면 유기 용제에 대한 용해성이 저하되어, 패턴 형성 후에 풋팅(footing) 현상이 생기기 쉬워질 가능성이 있다.

[0133] 또한, 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물의 베이스 수지가 되는 고분자 화합물에 있어서는, 분자량 분포(Mw/Mn)가 넓은 경우는 저분자량이나 고분자량의 폴리머가 존재하기 때문에 노광 후, 패턴 상에 이물이 보이거나, 패턴의 형상이 악화하거나 할 우려가 있다. 그 때문에, 패턴 룰이 미세화함에 따라서 이러한 분자량, 분자량 분포의 영향이 커지기 쉽기 때문에, 미세한 패턴 치수에 바람직하게 이용되는 레지스트 조성물을 얻기 위해서는, 사용하는 다성분 공중합체의 분자량 분포는 1.0~2.0, 특히 1.0~1.5로 협분산폭인 것이 바람직하다.

[0134] 이들 고분자 화합물을 합성하기 위해서는, 하나의 방법으로는 반복 단위 a1, a2, b, c, d, e1, e2, e3, f, g를 얻기 위한 불포화 결합을 갖는 모노머를 유기 용제 중, 라디칼 개시제를 첨가하여 가열 중합를 행하는 방법이 있고, 이에 따라 고분자 화합물을 얻을 수 있다. 중합시에 사용하는 유기 용제로는, 톨루엔, 벤젠, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산 등을 예시할 수 있다. 중합 개시제로는, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸 2,2-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 벤조일퍼옥시드, 라우로

일퍼옥시드 등을 예시할 수 있고, 바람직하게는 50~80℃로 가열하여 중합할 수 있다. 반응 시간으로는 2~100시간, 바람직하게는 5~20시간이다. 산불안정기는, 모노머에 도입된 것을 그대로 이용해도 좋고, 중합 후 보호화 또는 부분 보호화해도 좋다.

[0135] 또한, 조성 비율이나 분자량 분포나 분자량이 상이한 2개 이상의 폴리머를 블렌드하거나, 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산, 말레이미드의 공중합을 포함하지 않는 폴리머 또는 산불안정기 치환의 비닐알콜 이외의 산불안정기로 치환된 히드록시기 또는 카르복실기로 치환된 반복 단위, 예컨대 반복 단위 b나 c를 갖는 폴리머와 블렌드하는 것도 가능하다.

[0136] 또한, 알칼리 현상에 의해 노광부가 용해되는 종래 타입의 (메트)아크릴레이트 폴리머, 폴리노르보넨, 시클로올레핀 무수 말레산 공중합체, ROMP 등을 블렌드하는 것도 가능하고, 알칼리 현상에 의해 노광부는 용해되지 않지만, 유기 용제 현상으로 네거티브 패턴을 형성할 수 있는 히드록시기가 산불안정기로 치환된 (메트)아크릴레이트 폴리머를 블렌드할 수도 있다.

[0137] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물은, 유기 용제, 고에너지선에 감응하여 산을 발생하는 화합물(산발생제), 필요에 따라서 용해 제어제, 염기성 화합물, 계면 활성제, 아세틸렌알콜류, 그 밖의 성분을 함유할 수 있다.

[0138] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물은, 특히 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로서 기능시키기 위해서 산발생제를 포함해도 좋고, 예컨대, 활성 광선 또는 방사선에 감응하여 산을 발생하는 화합물(광산발생제)을 함유해도 좋다. 이 경우, 광산발생제의 배합량은 베이스 수지 100 질량부에 대하여 0.5~30 질량부, 특히 1~20 질량부로 하는 것이 바람직하다. 광산발생제의 성분으로는, 고에너지선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이라면 어느 것이라도 상관없다. 바람직한 광산발생제로는 술포늄염, 요오도늄염, 술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시이미드, 옥심-O-술포네이트형 산발생제 등이 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다. 산발생제로부터 발생해 오는 산으로는, 술폰산, 이미드산, 메티드산을 들 수 있다. 이들 중에서 α 위치가 불소화된 술폰산이 가장 일반적으로 이용되지만, 산불안정기가 탈보호하기 쉬운 아세탈의 경우는 반드시 α 위치가 불소화되어 있을 필요는 없다. 또한, 산발생제는 α 위치가 불소로 치환된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산이 발생하는 산발생제와, α 위치가 불소로 치환되지 않은 술폰산 또는 불소로 치환 또는 비치환된 카르복실산의 술포네이트의 양쪽을 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 베이스 폴리머로서 산발생제의 반복 단위 e1, e2, e3 중의 어느 것을 공중합하고 있는 경우는, 첨가형의 산발생제는 반드시 필수적인 것은 아니다.

[0139] 유기 용제의 구체예로는, 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0144]~[0145]에 기재된 시클로헥사논, 메틸-2-n-아밀케톤 등의 케톤류, 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올 등의 알콜류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 락트산에틸, 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산 tert-부틸, 프로피온산 tert-부틸, 프로필렌글리콜모노 tert-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, γ-부티로락톤 등의 락톤류 및 그의 혼합 용제를 들 수 있다. 아세탈계의 산불안정기를 이용하는 경우는, 아세탈의 탈보호 반응을 가속시키기 위해 고비점의 알콜계 용제, 구체적으로는 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올 등을 첨가할 수도 있다.

[0140] 염기성 화합물로는 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0146]~[0164]에 기재된 1급, 2급, 3급의 아민 화합물, 특히는 히드록시기, 에테르기, 에스테르기, 락톤 고리, 시아노기, 술폰산에스테르기를 갖는 아민 화합물 또는 일본 특허 제3790649호 공보에 기재된 카르바메이트기를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0141] 일본 특허 공개 제2008-158339호 공보에 기재되어 있는 α 위치가 불소화되지 않은 술폰산, 및 일본 특허 제3991462호 공보, 일본 특허 공개 제2008-158339호 공보에 기재된 카르복실산의 술포늄염, 요오도늄염, 암모늄염 등의 오늄염을 퀀처로서 이용할 수도 있다. α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산, 메티드산은 카르복실산에스테르의 산불안정기를 탈보호시키기 위해 필요하지만, α 위치가 불소화되지 않은 오늄염과의 염교환에 의해 α 위치가 불소화되지 않은 술폰산, 및 카르복실산이 방출된다. α 위치가 불소화되지 않은 술폰산, 및 카르복실산은 탈보호 반응을 일으키지 않기 때문에, 퀀처로서 기능한다. 이것뿐만 아니라, α 위치가 불소화되지 않은 술폰산, 및 카르복실산의 오늄염은, α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산, 메티드산과의 염교환에 의해 α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산, 메티드산이 발생하는 산발생제로 바뀐다. 노광량의 증대에 따라서, α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산, 메티드산의 발생과, 술포늄염과의 염교환이 수없이 반복된다. 노광의 마지막에 술

폰산, 이미드산, 메티드산이 발생하는 장소는, 최초의 술폰산, 이미드산, 메티드산의 술포늄염이 존재하고 있는 장소와는 달라진다. 광에 의한 산의 발생과 염교환과 산의 발생의 사이클이 몇번이나 반복됨으로써 산의 발생 포인트가 평균화되고, 이것에 의해 현상 후의 레지스트 패턴의 엣지 러프니스가 작아진다.

[0142] α 위치가 불소화되지 않은 술폰산, 및 카르복실산의 술포늄염, 요오도늄염은 광분해성이 있기 때문에, 광강도가 강한 부분의 퀀치능이 저하되고, α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산, 메티드산의 농도가 증가한다. 이것에 의해 노광 부분의 콘트라스트가 향상된다. 유기 용제에 의한 네거티브 톤의 형성에 있어서, 노광부의 콘트라스트가 향상되면, 네거티브 패턴의 직사각형성이 향상된다. α 위치가 불소화되지 않은 술폰산, 및 카르복실산의 술포늄염, 요오도늄염, 암모늄염 등의 오늄염은 α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산, 메티드산의 확산을 억제하는 효과도 높다. 이것은, 교환 후의 오늄염의 분자량이 크기 때문에 움직이기 어려워졌기 때문이다. 네거티브 현상으로 홀 패턴을 형성하는 경우는, 산의 발생 영역이 많기 때문에, 노광 부분으로부터 미노광 부분으로 확산해 가는 산의 제어가 중요하다. 이 때문에, α 위치가 불소화되지 않은 술폰산, 및 카르복실산의 술포늄염, 요오도늄염, 암모늄염 등의 오늄염이나, 산에 의해 아민 화합물이 발생하는 카르바메이트 화합물의 첨가는, 산 확산의 제어의 관점에서 중요하다.

[0143] 산불안정기가 산에 대하여 특히 민감한 아세탈인 경우는, 보호기를 이탈시키기 위한 산은, 반드시 α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산, 메티드산이 아니어도 좋고, α 위치가 불소화되지 않은 술폰산이라도 탈보호 반응이 진행되는 경우가 있다. 이 때의 퀀처로는 카르복실산의 오늄염을 이용하는 것이 바람직하다.

[0144] 계면 활성제는 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0165]~[0166], 용해 제어제는 일본 특허 공개 제2008-122932호 공보의 단락 [0155]~[0178], 아세틸렌알콜류는 일본 특허 공개 제2008-122932호 공보의 단락 [0179]~[0182]에 기재된 것을 이용할 수 있다.

[0145] 스핀 코트 후의 레지스트 표면의 발수성을 향상시키기 위한 고분자 화합물을 첨가할 수도 있다. 이 첨가제는 탑코트를 이용하지 않는 액침 리소그래피에 이용할 수 있다. 이러한 첨가제는 특정 구조의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 가지며, 일본 특허 공개 제2007-297590호 공보, 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보에 예시되어 있다. 레지스트 조성물에 첨가되는 발수성 향상제는, 현상액의 유기 용제에 용해될 필요가 있다. 전술한 특정한 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 발수성 향상제는, 현상액에 대한 용해성이 양호하다. 발수성의 첨가제로서, 아미노기나 아민염을 반복 단위로서 공중합한 고분자 화합물은, PEB 중의 산의 증발을 방지하여 현상 후의 홀 패턴의 개구 불량을 방지하는 효과가 높다. 발수성 향상제의 첨가량은, 레지스트 조성물의 베이스 수지 100 질량부에 대하여 0.1~20 질량부, 바람직하게는 0.5~10 질량부이다.

[0146] 또한, 유기 용제의 배합량은 베이스 수지 100 질량부에 대하여 100~10,000 질량부, 특히 300~8,000 질량부로 하는 것이 바람직하다. 또한, 염기성 화합물의 배합량은 베이스 수지 100 질량부에 대하여 0.0001~30 질량부, 특히 0.001~20 질량부로 하는 것이 바람직하다.

[0147] 또한, 용해 제어제, 계면 활성제, 아세틸렌알콜류의 배합량은, 그 배합 목적에 따라서 적절하게 선정할 수 있다.

[0148] 상기 포지티브형 레지스트 조성물은, 전술한 바와 같이, 기판 상에 도포하여 레지스트 막을 형성하여, 가열 처리 후에 고에너지선을 이 레지스트 막의 소정 부분에 조사, 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제의 현상액을 이용하여 상기 레지스트 막의 미노광 부분을 용해하는 한편, 노광 부분이 막으로서 남아, 홀이나 트렌치 등의 네거티브 톤의 레지스트 패턴을 형성한다.

[0149] 본 발명에 따른 패터닝 방법은, 도 1에 나타낸다. 이 경우, 도 1의 (A)에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 있어서는 기판(10) 상에 형성한 피가공 기판(20)에 직접 또는 중간 개재층(30)을 통해 포지티브형 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여 레지스트 막(40)을 형성한다. 레지스트 막의 두께로는, 10~1,000 nm, 특히 20~500 nm인 것이 바람직하다. 이 레지스트 막은, 노광전에 가열(프리 베이크)을 행하지만, 이 조건으로는 60~180℃, 특히 70~150℃에서 10~300초간, 특히 15~200초간 행하는 것이 바람직하다.

[0150] 또한, 기판(10)으로는, 실리콘 기판이 일반적으로 이용된다. 피가공 기판(20)으로는, SiO_2, SiN, SiON, SiOC, p-Si, α-Si, TiN, WSi, BPSG, SOG, Cr, CrO, CrON, MoSi, 저유전막 및 그 에칭 스토퍼막을 들 수 있다. 중간 개재층(30)으로는, SiO_2, SiN, SiON, p-Si 등의 하드 마스크, 카본막에 의한 하층막과 규소 함유 중간막, 유기 반사 방지막 등을 들 수 있다.

[0151] 이어서, 도 1의 (B)에 나타낸 바와 같이 노광(50)을 행한다. 여기서, 노광은 파장 140~250 nm의 고에너지선,

파장 13.5 nm의 EUV, 전자 빔(EB)을 들 수 있지만, 그 중에서도 ArF 엑시머 레이저에 의한 193 nm의 노광이 가장 바람직하게 이용된다. 노광은 대기중이나 질소 기류중의 드라이 분위기여도 좋고, 수중의 액침 노광이어도 좋다. ArF 액침 리소그래피에 있어서는 액침 용제로서 순수 또는 알칸 등의 굴절률이 1 이상이며 노광 파장에 고투명인 액체가 이용된다. 액침 리소그래피에서는, 프리 베이크 후의 레지스트 막과 투영 렌즈의 사이에, 순수나 그 밖의 액체를 삽입한다. 이것에 의해 NA가 1.0 이상인 렌즈 설계가 가능해져서, 보다 미세한 패턴 형성이 가능해진다. 액침 리소그래피는 ArF 리소그래피를 45 nm 노드까지 연명시키기 위한 중요한 기술이다. 액침 노광의 경우는, 레지스트 막 상에 남은 물방울 잔여를 제거하기 위한 노광 후의 순수 린스(포스트 소크)를 행해도 좋고, 레지스트 막으로부터의 용출물을 방지하여, 막표면의 활수성를 높이기 위해, 프리 베이크 후의 레지스트 막 상에 보호막을 형성시켜도 좋다. 액침 리소그래피에 이용되는 레지스트 보호막을 형성하는 재료로는, 예컨대, 물에 불용이고 알칼리 현상액에 용해되는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 고분자 화합물을 베이스로 하고, 탄소수 4 이상의 알콜계 용제, 탄소수 8~12의 에테르계 용제, 또는 이들의 혼합 용제에 용해시킨 재료가 바람직하다. 이 경우, 보호막 형성용 조성물은, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 모노머를 이용하여 얻어지는 것을 들 수 있다. 보호막은 유기 용제의 현상액에 용해될 필요가 있지만, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물은 전술한 유기 용제 현상액에 용해된다. 특히, 일본 특허 공개 제2007-25634호 공보, 일본 특허 공개 제2008-3569호 공보에 예시된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 보호막 재료의 유기 용제 현상액에 대한 용해성은 높다.

[0152] 보호막 형성용 조성물에 아민 화합물 또는 아민염을 배합 또는 아미노기 또는 아민염을 갖는 반복 단위를 공중합한 고분자 화합물을 이용하는 것은, 레지스트 막의 노광부로부터 발생한 산의 미노광 부분에 대한 확산을 제어하여, 홀의 개구 불량을 방지하는 효과가 높다. 아민 화합물을 첨가한 보호막 재료로는 일본 특허 공개 제2008-3569호 공보에 기재된 재료, 아미노기 또는 아민염을 공중합한 보호막 재료로는 일본 특허 공개 제2007-316448호 공보에 기재된 재료를 이용할 수 있다. 아민 화합물, 아민염으로는, 상기 레지스트 조성물 첨가용의 염기성 화합물로서 상술한 것 중에서 선정할 수 있다. 아민 화합물, 아민염의 배합량은, 베이스 수지 100 질량부에 대하여 0.01~10 질량부, 특히 0.02~8 질량부가 바람직하다.

[0153] 포토레지스트 막 형성 후에, 순수 린스(포스트 소크)를 행함으로써 레지스트 막 표면으로부터의 산발생제 등의 추출, 또는 파티클의 세정을 행해도 좋고, 노광 후에 막 위에 남은 물을 제거하기 위한 린스(포스트 소크)를 행해도 좋다. PEB 중에 노광부로부터 증발한 산이 미노광부에 부착되어, 미노광 부분의 표면의 보호기를 탈보호시키면, 현상 후의 홀의 표면이 브릿지되어 폐색될 가능성이 있다. 특히 네거티브 현상에서의 홀의 외측은, 광이 조사되어 산이 발생하고 있다. PEB 중에 홀의 외측의 산이 증발하여, 홀의 내측에 부착되면 홀이 개구되지 않는 일이 발생한다. 산의 증발을 방지하여 홀의 개구 불량을 막기 위해 보호막을 적용하는 것은 효과적이다. 또한, 아민 화합물 또는 아민염을 첨가한 보호막은, 산의 증발을 효과적으로 방지할 수 있다. 한편, 카르복실기나 술포기 등의 산 화합물을 첨가, 또는 카르복실기나 술포기를 갖는 모노머를 공중합한 폴리머를 베이스로 한 보호막을 이용한 경우는, 홀의 미개구 현상이 일어나는 경우가 있어, 이러한 보호막을 이용하는 것은 바람직하지 않다.

[0154] 이와 같이, 본 발명에 있어서는, 산불안정기로 치환된 비닐알콜과 무수 말레산 및/또는 말레이미드를 반복 단위로서 갖는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 포함하는 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 처리 후에 보호막을 형성하고, 고에너지선으로 레지스트 막을 노광, 바람직하게는 액침 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 보호막과 미노광부를 용해시켜, 노광부가 용해되지 않은 네거티브형 패턴을 얻는 것이 바람직하고, 이 경우, 보호막을 형성하는 재료로서, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 고분자 화합물을 베이스로 하여 아미노기 또는 아민염을 갖는 화합물을 첨가한 재료, 또는 상기 고분자 화합물 중에 아미노기 또는 아민염을 갖는 반복 단위를 공중합한 재료를 베이스로 하고, 탄소수 4 이상의 알콜계 용제, 탄소수 8~12의 에테르계 용제, 또는 이들의 혼합 용제에 용해시킨 재료를 이용하는 것이 바람직하다.

[0155] 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 반복 단위로는, [화학식 44], [화학식 45], [화학식 46]으로 표시되는 모노머 중, 히드록시기를 갖는 모노머를 이용하여 얻어진 것을 들 수 있다.

[0156] 아미노기를 갖는 화합물로는, 전술한 바와 같이, 포토레지스트 조성물에 첨가되는 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0146]~[0164]에 기재된 아민 화합물을 이용할 수 있다.

[0157] 아민염을 갖는 화합물로는, 상기 아민 화합물의 카르복실산염 또는 술폰산염을 이용할 수 있다.

[0158] 탄소수 4 이상의 알콜계 용제로는, 1-부틸알콜, 2-부틸알콜, 이소부틸알콜, tert-부틸알콜, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, tert-아밀알콜, 네오펜틸알콜, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 시클

로펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-3-펜탄올, 시클로헥산올, 1-옥탄올을 들 수 있다.

[0159] 탄소수 8~12의 에테르계 용제로는, 디-n-부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디-sec-부틸에테르, 디-n-펜틸에테르, 디이소펜틸에테르, 디-sec-펜틸에테르, 디-tert-아밀에테르, 디-n-헥실에테르를 들 수 있다.

[0160] 노광에서의 노광량은 1~200 mJ/㎠ 정도, 바람직하게는 10~100 mJ/㎠ 정도가 되도록 노광하는 것이 바람직하다. 다음으로, 핫플레이트 상에서 60~150℃, 1~5분간, 바람직하게는 80~120℃, 1~3분간 포스트 익스포져 베이크(PEB)한다.

[0161] 또한, 도 1의 (C)에 나타낸 바와 같이 유기 용제의 현상액을 이용하여, 0.1~3분간, 바람직하게는 0.5~2분간, 침지(dip)법, 퍼들(puddle)법, 스프레이(spray)법 등의 통상의 방법으로 현상함으로써 미노광 부분이 용해되는 네거티브 패턴이 기판 상에 형성된다. 이 때의 현상액으로는, 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논 등의 케톤류, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀, 아세트산부테닐, 아세트산이소아밀, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 락트산이소부틸, 락트산아밀, 락트산이소아밀, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산페닐, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산 2-페닐에틸 등의 에스테르류를 바람직하게 이용할 수 있다.

[0162] 현상의 종료시에는 린스를 행한다. 린스액으로는, 현상액과 혼용하고, 레지스트 막을 용해시키지 않는 용제가 바람직하다. 이러한 용제로는, 탄소수 3~10의 알콜, 탄소수 8~12의 에테르 화합물, 탄소수 6~12의 알칸, 알켄, 알킨, 방향족계의 용제가 바람직하게 이용된다.

[0163] 구체적으로, 탄소수 6~12의 알칸으로는, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 메틸시클로펜탄, 디메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로노난 등을 들 수 있다. 탄소수 6~12의 알켄으로는, 헥센, 헵텐, 옥텐, 시클로헥센, 메틸시클로헥센, 디메틸시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐 등을 들 수 있고, 탄소수 6~12의 알킨으로는, 헥신, 헵틴, 옥틴 등을 들 수 있고, 탄소수 3~10의 알콜로는, n-프로필알콜, 이소프로필알콜, 1-부틸알콜, 2-부틸알콜, 이소부틸알콜, tert-부틸알콜, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, tert-아밀알콜, 네오펜틸알콜, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 시클로펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-3-펜탄올, 시클로헥산올, 1-옥탄올 등을 들 수 있다.

[0164] 탄소수 8~12의 에테르 화합물로는, 디-n-부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디-sec-부틸에테르, 디-n-펜틸에테르, 디이소펜틸에테르, 디-sec-펜틸에테르, 디-tert-아밀에테르, 디-n-헥실에테르에서 선택되는 1종 이상의 용제를 들 수 있다.

[0165] 전술한 용제에 더하여 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠, tert-부틸벤젠, 메시틸렌 등의 방향족계의 용제를 이용할 수도 있다.

[0166] 네거티브 톤 현상에 의해 홀 패턴을 형성하는 경우, X, Y 방향의 2회의 라인 패턴의 다이폴 조명에 의한 노광을 행하는 것이 가장 고콘트라스트인 광을 이용할 수 있다. 다이폴 조명과 함께 s 편광 조명을 더하면, 콘트라스트를 더욱 높일 수 있다.

[0167] 여기서, 본 발명에 있어서는, 하프톤 위상 시프트 마스크를 이용하고, 격자형의 시프터 격자의 교점에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것이 바람직하고, 격자형 패턴이 투과율 3~15%의 하프톤 위상 시프트 마스크인 것이 바람직하다. 이 경우, 하프 피치 이하의 라인폭에 의한 격자형의 제1 시프터와, 제1 시프터 상에 제1 시프터의 선폭보다 웨이퍼 상의 치수로 2~30 nm 굵은 제2 시프터가 배열된 위상 시프트 마스크를 이용하여, 굵은 시프터가 배열된 곳에만 홀 패턴을 형성하는 것, 또는 하프 피치 이하의 라인폭에 의한 격자형의 제1 시프터와, 제1 시프터 상에 제1 시프터의 선폭보다 웨이퍼 상의 치수로 2~100 nm 굵은 도트 패턴의 제2 시프터가 배열된 위상 시프트 마스크를 이용하여, 굵은 시프터가 배열된 곳에만 홀 패턴을 형성하는 것이 바람직하다.

[0168] 이하, 더욱 상술한다.

[0169] 도 2는, 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저를 이용한 NA 1.3 렌즈, 다이폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, s 편광에서의 피치 90 nm, 라인 사이즈 45 nm의 X 방향 라인의 광학상을 나타낸다.

[0170] 도 3은, 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저를 이용한 NA 1.3 렌즈, 다이폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, s 편광에서의 피치 90 nm, 라인 사이즈 45 nm의 Y 방향 라인의 광학상을 나타낸다. 색이 짙은 쪽이 차광 부분, 흰 쪽이 광이 강한 영역이며, 백과 흑의 콘트라스트차가 분명하고, 특히 강한 차광 부분이 존재하는 것이 나타나 있다.

[0171] 도 4는, Y 방향 라인에 X 방향 라인의 광학상을 겹친 콘트라스트 이미지이다. X와 Y의 라인의 조합으로 격자형의 이미지가 완성되는 것으로 생각할 수 있지만, 그렇지는 않고, 광이 약한 검은 부분의 패턴은 원형이다. 원형의 사이즈가 큰 경우는 마름모형 형상으로 인접하는 패턴과 이어지기 쉽지만, 원의 사이즈는 작을수록 원형 정도가 향상되어, 강하게 차광된 작은 원이 존재하는 것이 나타나 있다.

[0172] X, Y 방향의 라인을 2회의 다이폴 조명과 편광 조명을 조합한 노광은, 가장 고콘트라스트인 광이 형성되는 방법이지만, 2회의 노광과 그 사이의 마스크의 교환에 의해 스루풋이 대폭 저하되는 결점이 있다. 마스크를 교환하면서 2회의 노광을 연속하여 행하기 위해서는, 노광 장치측의 마스크의 스테이지를 2개 설치할 필요가 있지만, 현재의 노광 장치의 마스크의 스테이지는 1개이다. 이 경우, 1장 노광할 때마다 마스크를 교환하는 것은 아니고, FOUP(웨이퍼 케이스)에 들어 있는 25장 웨이퍼를 X 방향의 라인의 노광을 연속하여 행하고, 다음으로 마스크를 교환하여 동일한 25장의 웨이퍼를 연속하여 Y 방향의 라인의 노광을 행하는 쪽이 스루풋을 높일 수 있다. 그러나, 25장의 웨이퍼의 최초의 웨이퍼가 다음 노광되기까지의 시간이 길어지는 것에 의해 환경의 영향으로 현상 후의 레지스트 막의 치수나 형상이 변화해 버리는 문제가 생긴다. 2회째의 노광까지의 웨이퍼 대기중의 환경의 영향을 차단하기 위해, 레지스트 막의 상층에 보호막을 깔아 두는 것이 유효하다.

[0173] 마스크를 1장으로 끝내기 위해, 격자형의 패턴의 마스크를 이용하여 X, Y 방향의 각각의 다이폴 조명으로 2회 노광하는 방법이 제안되어 있다(전술한 비특허문헌 1). 이 방법에서는, 전술한 2장의 마스크를 이용하는 방법에 비하면 광학 콘트라스트가 약간 저하되지만, 1장의 마스크를 이용할 수 있기 때문에 스루풋이 향상된다. 전술한 비특허문헌 1에서는, 격자형의 패턴의 마스크를 이용하여 X 방향의 다이폴 조명에 의해 X 방향의 라인을 형성하여, 광조사에 의해 X 방향의 라인을 불용화하고, 이 위에 한번 더 포토레지스트 막을 도포하고, Y 방향의 다이폴 조명에 의해 Y 방향의 라인을 형성하여, X 방향의 라인과 Y 방향의 라인의 간극에 홀 패턴을 형성하고 있다. 이 방법에서는, 마스크는 1장이면 되지만, 2회의 노광 사이에 1회째의 포토레지스트 패턴의 불용화 처리와 2회째의 포토레지스트 막의 도포와 현상의 프로세스가 들어가기 때문에, 2회의 노광 사이에 웨이퍼가 노광 스테이지로부터 분리되고, 이 때 얼라이먼트 에러가 커지는 문제가 생긴다. 2회의 노광 사이의 얼라이먼트 에러를 최소로 하기 위해서는, 웨이퍼를 노광 스테이지로부터 분리하지 않고 연속으로 2회의 노광을 행할 필요가 있다.

[0174] 격자형의 패턴의 마스크를 이용하여 X 방향(수평 방향)의 라인을 형성하기 위한 다이폴의 어퍼처 형상은 도 18에 나타낸다. Y 방향(수직 방향)의 라인을 형성하기 위한 다이폴의 어퍼처 형상은 도 19에 나타낸다. 다이폴 조명에 s 편광 조명을 더하면 콘트라스트가 더 향상되므로 바람직하게 이용된다. 격자형의 마스크를 이용하여 X 방향의 라인과 Y 방향의 라인을 형성하는 2회의 노광을 거듭 행하여 네거티브 톤의 현상을 행하면, 홀 패턴이 형성된다.

[0175] 격자형의 마스크를 이용하여 1회의 노광으로 홀 패턴을 형성하는 경우는, 도 20에 나타내는 어퍼처 형상의 4중극 조명(크로스폴 조명)을 이용한다. 여기에 X-Y 편광 조명 또는 원형 편광의 방위각 편광 조명을 조합하여 콘트라스트를 향상시킨다.

[0176] 본 발명의 홀 패턴의 형성 방법에서는, 노광을 2회 행하는 경우, 1회째의 노광과 2회째의 노광의 조명과 마스크를 변경하여 노광을 행하는 방법이 가장 고콘트라스트이며 미세한 패턴을 치수 균일성 좋게 형성할 수 있다. 1회째의 노광과 2회째의 노광에 이용되는 마스크는 1회째의 라인 패턴과 2회째의 라인이 교차한 교점에 현상 후의 레지스트의 홀 패턴을 형성한다. 1회째의 라인과 2회째의 라인의 각도는 직교가 바람직하지만, 90도 이외의 각도이어도 상관없고, 1회째의 라인의 치수와 2회째의 라인의 치수나 피치가 동일해도 좋고 상이해도 좋다. 1회째의 라인과, 이것과 상이한 위치에 2회째의 라인을 1장의 마스크에 갖는 마스크를 이용하여 1회째의 노광과 2회째의 노광을 연속 노광하는 것도 가능하지만, 이 경우 노광할 수 있는 최대 면적이 절반이 된다. 단, 연속 노광을 행하는 경우는, 얼라이먼트 에러를 최소로 할 수 있다. 물론 1회의 노광으로는, 2회의 연속 노광보다 얼라이먼트의 에러를 작게 할 수 있다.

[0177] 1장의 마스크를 이용하여, 노광 면적을 축소하지 않고 2회의 노광을 행하기 위해서는, 마스크 패턴으로는, 도 5에 나타내는 격자형의 패턴을 이용하는 경우, 도 7에 나타내는 도트 패턴을 이용하는 경우, 도 11에 나타내는 도트 패턴과 격자형 패턴을 조합하는 경우가 있다.

[0178] 격자형의 패턴을 이용하는 쪽이 가장 광의 콘트라스트가 향상되지만, 광의 강도가 저하되므로 레지스트 막의 감도가 저하되는 결점이 있다. 한편 도트 패턴을 이용하는 방법은 광의 콘트라스트가 저하되지만, 레지스트 막의 감도가 향상되는 장점이 있다.

[0179] 홀 패턴이 수평과 수직 방향으로 배열되어 있는 경우는 상기 조명과 마스크 패턴을 이용하지만, 그 외의 각도, 예컨대 45도의 방향으로 배열되어 있는 경우는, 45도로 배열되어 있는 패턴의 마스크와 다이폴 조명 또는 크로스폴 조명을 조합한다.

[0180] 2회의 노광을 행하는 경우는 X 방향 라인의 콘트라스트를 높이는 다이폴 조명에 편광 조명을 조합한 노광과, Y 방향 라인의 콘트라스트를 높이는 다이폴 조명에 편광 조명을 조합한 2회의 노광을 행한다. 1장의 마스크를 이용하여 X 방향과 Y 방향의 콘트라스트를 강조한 2회의 연속 노광은, 현재 시판되고 있는 스캐너로 행하는 것이 가능하다.

[0181] 격자형의 패턴의 마스크를 사용하여, X, Y의 편광 조명과 크로스폴 조명을 조합하는 방법은, 2회의 다이폴 조명의 노광에 비하면 약간 광의 콘트라스트가 저하되지만 1회의 노광으로 홀 패턴을 형성할 수 있어, 상당한 스루풋의 향상이 예상되며, 2회 노광에 의한 얼라이먼트 어긋남의 문제는 회피된다. 이러한 마스크와 조명을 이용하면, 실용적인 비용으로 40 nm 클래스의 홀 패턴을 형성하는 것이 가능해진다.

[0182] 도 5에 나타내는 격자형의 패턴이 배치된 마스크에서는, 격자의 교점이 강하게 차광되어, 도 6에 나타낸 바와 같이, 매우 차광성이 높은 흑점이 나타난다. 도 6에서는, NA 1.3 렌즈, 크로스폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 방위각 편광 조명에서의 피치 90 nm, 폭 30 nm의 격자형 라인 패턴의 광학상이다. 이러한 패턴의 마스크를 이용하여 노광을 행하고, 포지티브 네거티브 반전을 수반하는 유기 용제에 의한 현상을 행함으로써 미세한 홀 패턴을 형성할 수 있다.

[0183] 도 7에 나타내는 NA 1.3 렌즈, 크로스폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 방위각 편광 조명에서의 피치 90 nm, 한변의 폭이 55 nm인 정사각형의 도트 패턴이 배치된 마스크에서의 광학상 콘트라스트를 도 8에 나타낸다. 이 경우, 도 6에 비해 강한 차광 부분의 원의 면적이 작아지고, 격자형 패턴의 마스크에 비해 콘트라스트가 낮아지지만, 검은 차광 부분이 존재하기 때문에 홀 패턴의 형성은 가능하다.

[0184] 피치나 위치가 랜덤으로 배열된 미세한 홀 패턴의 형성이 어렵다. 밀집 패턴은, 다이폴, 크로스폴 등의 사입사 조명에 위상 시프트 마스크와 편광을 조합한 초해상 기술에 의해 콘트라스트를 향상시킬 수 있지만, 고립 패턴의 콘트라스트는 그다지 향상되지 않는다.

[0185] 밀집의 반복 패턴에 대하여 초해상 기술을 이용한 경우, 고립 패턴과의 조밀(프록시미티) 바이어스가 문제가 된다. 강한 초해상 기술을 사용하면 사용할수록 밀집 패턴의 해상력이 향상되지만, 고립 패턴의 해상력은 변하지 않기 때문에, 조밀 바이어스가 확대된다. 미세화에 수반되는 홀 패턴에서의 조밀 바이어스의 증가는 심각한 문제이다. 조밀 바이어스를 억제하기 위해, 일반적으로는 마스크 패턴의 치수에 바이어스를 붙이는 것이 행해지고 있다. 조밀 바이어스는 포토레지스트 조성물의 특성, 즉, 용해 콘트라스트나 산확산에 의해서도 변하기 때문에, 포토레지스트 조성물의 종류마다 마스크의 조밀 바이어스가 변화한다. 포토레지스트 조성물의 종류마다 조밀 바이어스를 변화시킨 마스크를 이용하게 되어, 마스크 제작의 부담이 증가하고 있다. 그래서, 강한 초해상 조명으로 밀집 홀 패턴만을 해상시켜, 패턴 상에 1회째의 포지티브형 레지스트 패턴을 용해시키지 않는 알콜 용제의 네거티브형 레지스트 막을 도포하여, 불필요한 홀 부분을 노광, 현상함으로써 폐색시켜 밀집 패턴과 고립 패턴의 양쪽을 제작하는 방법(Pack and unpack; PAU법)이 제안되어 있다(Proc. SPIE Vol. 5753 p.171(2005)). 이 방법의 문제점은, 1회째의 노광과 2회째의 노광의 위치 어긋남을 들 수 있고, 이 점에 관해서는 문헌의 저자도 지적하고 있다. 또한, 2회째의 현상에서 폐색되지 않은 홀 패턴은 2회 현상되게 되고, 이것에 의한 치수 변화도 문제로서 거론된다.

[0186] 랜덤 피치의 홀 패턴을 포지티브 네거티브 반전의 유기 용제 현상으로 형성하기 위해서는, 격자형의 패턴이 전면(全面)에 배열되고, 홀을 형성하는 장소에만 격자의 폭을 굵게 한 마스크를 이용한다.

[0187] 피치 90 nm, 20 nm 라인의 격자형 패턴 상에, 도 9에 나타낸 바와 같이 도트를 형성하고자 하는 부분에 십자의 굵은 교차선을 배치한다. 색이 검은 부분이 하프톤의 시프터 부분이다. 고립성인 부분일수록 굵은 라인(도 9에

서는 폭 40 nm), 밀집 부분에서는 폭 30 nm의 라인이 배치되어 있다. 밀집 패턴보다 고립 패턴쪽이 광의 강도가 약해지기 때문에, 굵은 라인이 이용된다. 밀집 패턴의 끝 부분도 광의 강도가 약간 저하되기 때문에, 밀집 부분의 중심보다 약간 폭이 넓은 32 nm의 라인이 부여되어 있다.

[0188] 도 9의 마스크의 광학상의 콘트라스트 이미지를 도 10에 나타낸다. 검은 차광 부분에 포지티브 네거티브 반전에 의해 홀이 형성된다. 홀이 형성되어야 할 장소 이외에도 흑점이 보이지만, 흑점의 사이즈는 작기 때문에, 실제로는 거의 전사되지 않는다. 불필요한 부분의 격자 라인의 폭을 좁게 하거나 하는 등, 한층 더 최적화함으로써, 불필요한 홀의 전사를 방지하는 것이 가능하다.

[0189] 마찬가지로, 격자형의 패턴을 전면에 배열하고, 홀을 형성하는 장소에만 굵은 도트를 배치한 마스크를 이용할 수도 있다. 피치 90 nm, 15 nm 라인의 격자형 패턴 상에, 도 11에 나타낸 바와 같이 도트를 형성하고자 하는 부분에 굵은 도트를 배치한다. 색이 검은 부분이 하프톤의 시프터 부분이다. 고립성인 부분일수록 큰 도트(도 11에서는 한변 90 nm), 밀집 부분에서는 한변 55 nm의 사각형의 도트가 배치되어 있다. 도트의 형상은 정사각형이라도 상관없고, 직사각형, 마름모꼴, 오각형, 육각형, 칠각형, 팔각형 이상의 다각형, 원형이라도 상관없다. 도 11의 마스크에서의 광학상의 콘트라스트 이미지를 도 12에 나타낸다. 도 10에 비해서도 거의 동등한 검은 차광 부분이 존재하고, 포지티브 네거티브 반전에 의해 홀이 형성되는 것이 나타나 있다.

[0190] 도 13에 나타낸 바와 같은 격자형 패턴이 배열되지 않은 마스크를 이용한 경우, 도 14에 나타낸 바와 같이 검은 차광 부분은 나타나지 않는다. 이 경우는 홀의 형성이 어렵거나, 혹시 형성할 수 있다 하더라도 광학상의 콘트라스트가 낮기 때문에, 마스크 치수의 변동이 홀의 치수의 변동에 크게 반영되는 결과가 된다.

[0191] 현상 후에 홀 패턴이나 트렌치 패턴을 축소시키기 위한 프로세스를 추가할 수도 있다. 예컨대 현상 후의 패턴을 가열함으로써 패턴의 열플로우를 일으켜 수축시키는 서멀플로우 프로세스나, 현상 후의 패턴 상에 수축제를 도포하고, 베이크 후에 수축제를 박리하여 패턴 표면에 수축제를 부착시키는 RELACS™법을 들 수 있다.

[0192] **실시예**

[0193] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예 등에 제한되는 것이 아니다. 또한, 하기 예에 있어서, 분자량 및 분산도는 테트라히드로푸란(THF) 용액의 겔투과 크로마토그래피에 의해 확인했다. 또한, 분자량 및 분산도는 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량을 나타낸다.

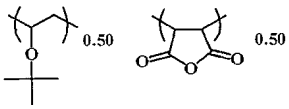
[0194] [합성예]

[0195] 레지스트 조성물에 이용하는 고분자 화합물로서, 각각의 모노머를 조합하여 THF 용제하에서 공중합 반응을 행하여, 메탄올에 정출(晶出)하고, 또한 헥산으로 세정을 반복한 후에 단리, 건조시켜, 이하에 나타내는 조성의 고분자 화합물(레지스트 폴리머 1~15, 비교 레지스트 폴리머 1, 블렌드 레지스트 폴리머 1, 2)을 얻었다. 얻어진 고분자 화합물의 조성은 ^{1}H-NMR, 분자량 및 분산도는 겔투과 크로마토그래피에 의해 확인했다.

레지스트 폴리머 1

분자량(Mw) ＝36, 300

분산도(Mw/Mn) ＝1.55

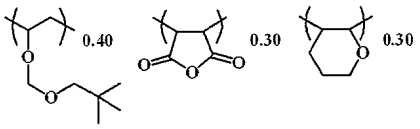
[0196] 

레지스트 폴리머 1

레지스트 폴리머 2

분자량 (Mw) =5, 700

분산도 (Mw/Mn) =1. 98

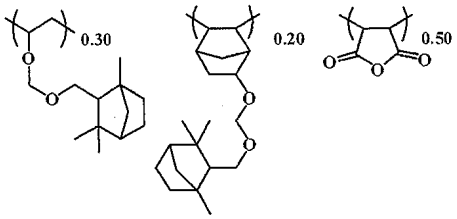


레지스트 폴리머 2

레지스트 폴리머 3

분자량 (Mw) =5, 600

분산도 (Mw/Mn) =1. 59

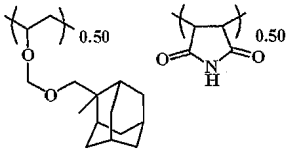


레지스트 폴리머 3

레지스트 폴리머 4

분자량 (Mw) =12, 500

분산도 (Mw/Mn) =1. 48

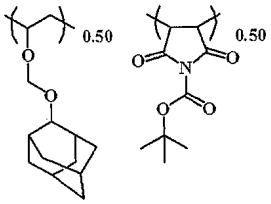


레지스트 폴리머 4

레지스트 폴리머 5

분자량 (Mw) =18, 500

분산도 (Mw/Mn) =1. 59

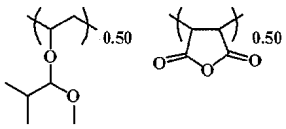


레지스트 폴리머 5

[0197]

레지스트 폴리머 6

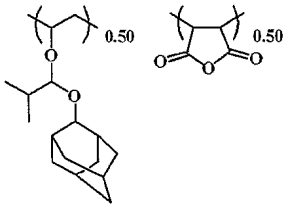
분자량 (Mw) =14, 700
분산도 (Mw/Mn) =1. 44



레지스트 폴리머 6

레지스트 폴리머 7

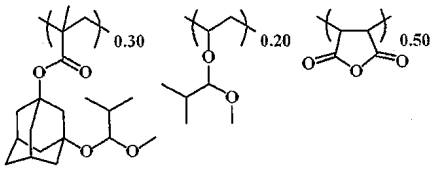
분자량 (Mw) =9, 300
분산도 (Mw/Mn) =1. 41



레지스트 폴리머 7

레지스트 폴리머 8

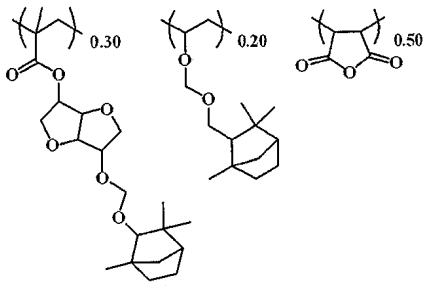
분자량 (Mw) =7, 700
분산도 (Mw/Mn) =1. 89



레지스트 폴리머 8

레지스트 폴리머 9

분자량 (Mw) =8, 300
분산도 (Mw/Mn) =1. 86



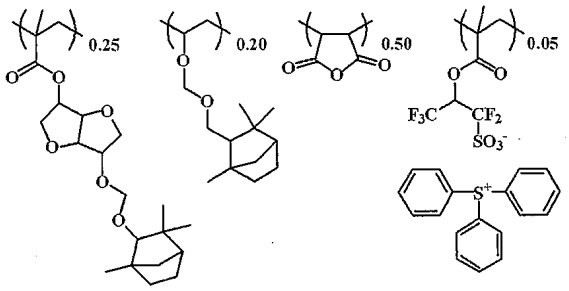
레지스트 폴리머 9

[0198]

레지스트 폴리머１０

분자량 (Mw) ＝7, ８００

분산도 (Mw／Mn) ＝1. ８８

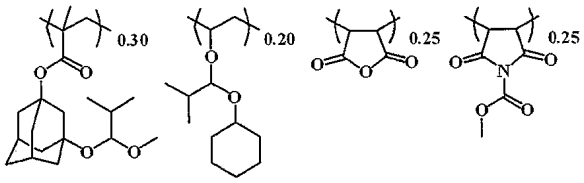


레지스트 폴리머10

레지스트 폴리머１１

분자량 (Mw) ＝7, ２００

분산도 (Mw／Mn) ＝1. ８３

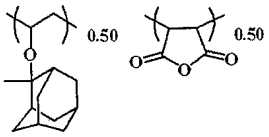


레지스트 폴리머11

레지스트 폴리머１２

분자량 (Mw) ＝１０, ３００

분산도 (Mw／Mn) ＝1. ９９

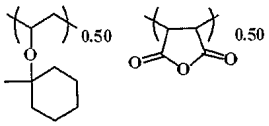


레지스트 폴리머12

레지스트 폴리머１３

분자량 (Mw) ＝１３, ６００

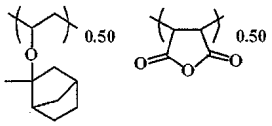
분산도 (Mw／Mn) ＝1. ６６



레지스트 폴리머13

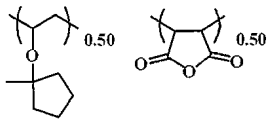
[0199]

레지스트 폴리머１４
분자량 (Mw) ＝１３，１００
분산도 (Mw／Mn) ＝１．９１



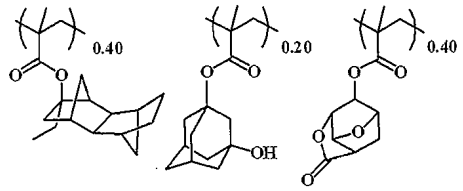
레지스트 폴리머14

레지스트 폴리머１５
분자량 (Mw) ＝１４，９００
분산도 (Mw／Mn) ＝１．８３



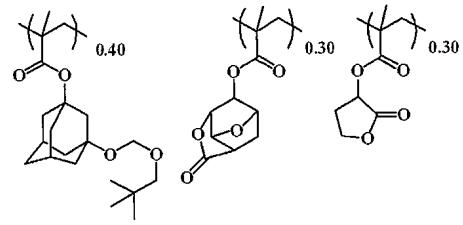
레지스트 폴리머15

비교 레지스트 폴리머１
분자량 (Mw) ＝８，６００
분산도 (Mw／Mn) ＝１．７６



비교 레지스트 폴리머１

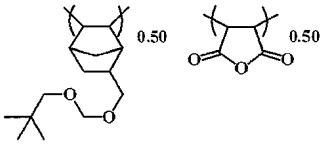
블렌드 레지스트 폴리머１
분자량 (Mw) ＝８，７００
분산도 (Mw／Mn) ＝１．７８



블렌드 레지스트 폴리머１

[0200]

블렌드 레지스트 폴리머２
분자량 (Mw) ＝６，７００
분산도 (Mw／Mn) ＝１．５９



블렌드 레지스트 폴리머２

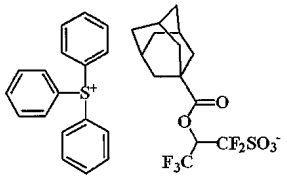
[0201]

[0202] 포지티브형 레지스트 조성물, 알칼리 가용성 보호막 형성용 조성물의 조제

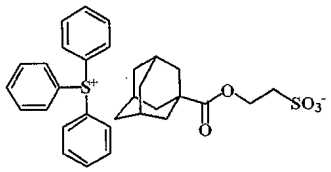
[0203] 상기 합성예에서 얻은 고분자 화합물(레지스트 폴리머 1~15, 비교 레지스트 폴리머 1, 블렌드 레지스트 폴리머 1, 2)을 이용하여 하기 표 1에 나타내는 조성으로 용해시킨 용액 및 하기에 나타내는 보호막용 폴리머를 이용하여 하기 표 2에 나타내는 조성으로 용해시킨 보호막 형성용 조성물 용액을 각각 0.2 ㎛의 테플론(등록상표) 필터로 여과하여 각 용액을 조제했다.

[0204] 하기 표 중의 각 조성은 다음과 같다.

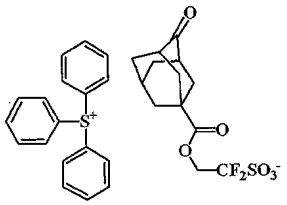
산 발생제 : ＰＡＧ１～７(하기 구조식 참조)



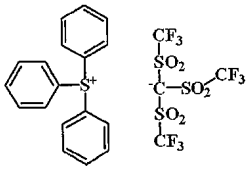
PAG 1



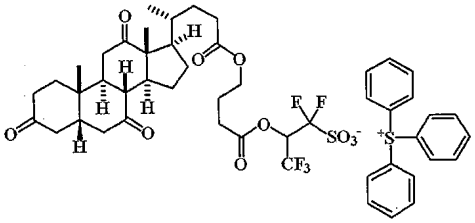
PAG 2



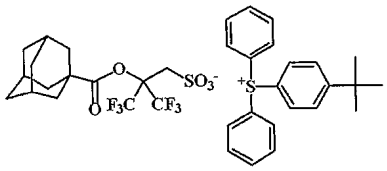
PAG 3



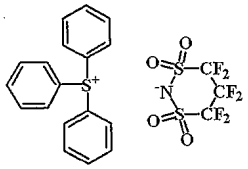
PAG 4



PAG 5



PAG 6



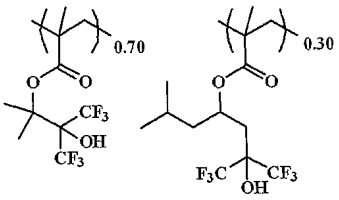
PAG 7

[0205]

보호막용 폴리머 1

분자량(Mw) ＝9, ２００

분산도(Mw／Mn) ＝1. ７２

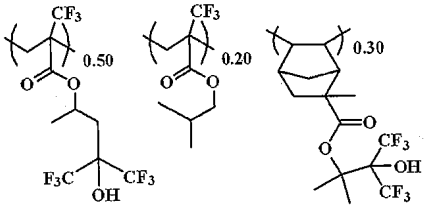


보호막용 폴리머 1

발수성 폴리머 1

분자량(Mw) ＝7, ７００

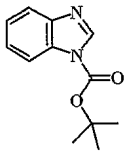
분산도(Mw／Mn) ＝1. ７７



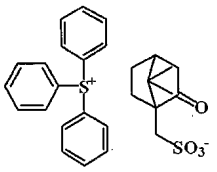
발수성 폴리머 1

[0206]

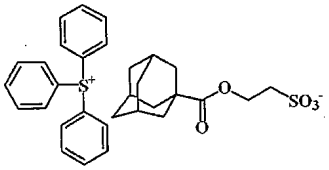
염기성 화합물 : Ｑｕｅｎｃｈｅｒ１～８ (하기 구조식 참조)



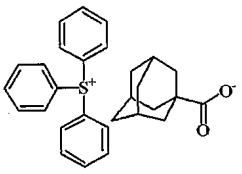
Quencher 1



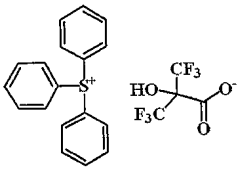
Quencher 2



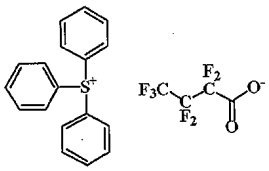
Quencher 3



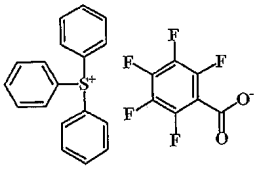
Quencher 4



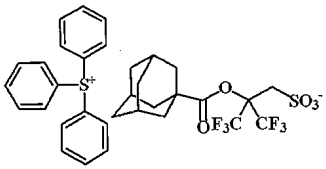
Quencher 5



Quencher 6



Quencher 7



Quencher 8

유기 용제 : ＰＧＭＥＡ (프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)
ＣｙＨ (시클로헥산)

[0207]

표 1

[0208]

	폴리머 (질량부)	산발생제 (질량부)	염기성 화합물 (질량부)	첨가제 (질량부)	유기 용제 (질량부)
레지스트1	레지스트 폴리머1 (100)	PAG1 (10.0)	Quencher1 (1.50)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트2	레지스트 폴리머2 (100)	PAG1 (5.0)	Quencher2 (4.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트3	레지스트 폴리머3 (100)	PAG1 (5.0)	Quencher3 (4.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트4	레지스트 폴리머4 (100)	PAG3 (10.0)	Quencher1 (1.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트5	레지스트 폴리머5 (100)	PAG4 (9.0)	Quencher1 (1.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트6	레지스트 폴리머6 (100)	PAG2 (4.5)	Quencher4 (4.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트7	레지스트 폴리머7 (100)	PAG1 (10.0)	Quencher1 (1.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트8	레지스트 폴리머8 (100)	PAG1 (10.0)	Quencher5 (4.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트9	레지스트 폴리머9 (100)	PAG1 (10.0)	Quencher6 (4.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트10	레지스트 폴리머10 (100)	-	Quencher5 (4.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트11	레지스트 폴리머9 (100)	PAG5 (6.5)	Quencher6 (3.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트12	레지스트 폴리머9 (100)	PAG5 (6.5)	Quencher7 (3.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트13	레지스트 폴리머8 (100)	PAG6 (5.5)	Quencher5 (3.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트14	레지스트 폴리머9 (100)	PAG7 (5.5)	Quencher6 (3.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트15	레지스트 폴리머11 (100)	PAG7 (5.5)	Quencher6 (3.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트16	레지스트 폴리머5 (50) 블렌드 레지스트 폴리머 1 (50)	PAG1 (10.0)	Quencher1 (1.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트17	레지스트 폴리머5 (50) 블렌드 레지스트 폴리머 2 (50)	PAG1 (10.0)	Quencher1 (1.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트18	레지스트 폴리머5 (50) 비교 폴리머1(50)	PAG1 (10.0)	Quencher1 (1.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트19	레지스트 폴리머4 (50) 레지스트 폴리머8 (50)	PAG7 (4.5)	Quencher4 (3.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트20	레지스트 폴리머12 (100)	PAG7 (5.5)	Quencher6 (3.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트21	레지스트 폴리머13 (100)	PAG7 (5.5)	Quencher6 (3.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트22	레지스트 폴리머14 (100)	PAG7 (5.5)	Quencher6 (3.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트23	레지스트 폴리머15 (100)	PAG7 (5.5)	Quencher8 (3.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
비교 레지스트1	비교 폴리머1 (100)	PAG1 (10.0)	Quencher1 (1.50)	발수성 폴리머1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)

표 2

[0209]

	폴리머(질량부)	첨가제(질량부)	용제(질량부)
보호막1	보호막용 폴리머1 (100)	트리-n-옥틸아민 (0.2)	디이소아밀에테르(2,400) 2-메틸-1-부탄올(240)

[0210] [실시예 및 비교예]

[0211] ArF 노광 패터닝 평가 (1)

[0212] 표 3에 나타내는 레지스트 조성물을, 실리콘 웨이퍼에 닛산카가쿠코교(주) 제조 반사 방지막 ARC-29A를 80 nm의 막두께로 제작한 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫플레이트를 이용하여 100℃에서 60초간 베이크하여, 레지스트 막의 두께를 100 nm로 했다.

[0213] 이것을 ArF 엑시머 레이저 스캐너((주)니콘 제조, NSR-305B, NA 0.68, σ 0.73)로 0.2 mJ/㎠ 스텝으로 노광량을 변화시키면서 오픈 프레임 노광을 했다. 노광 후 90℃에서 60초간 베이크(PEB)하고, 표 1에 나타내는 유기 용제를 현상액에 이용하여 60초간 퍼들 현상을 행한 후, 4-메틸-2-펜탄올을 이용하여 500 rpm으로 린스하고, 그 후, 2,000 rpm으로 스핀 드라이하고, 100℃에서 60초간 베이크하여 린스액을 증발시켰다. PEB까지를 전술한 것

과 동일한 프로세스를 행하고, 2.38 질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액에서의 현상도 행했다. PEB 후의 막두께, 유기 용제 현상 후의 막두께, TMAH 수용액 현상 후의 막두께를 측정하여, 노광량과 막두께의 관계(콘트라스트 커브)를 구하고, 노광부의 현상에 의한 막 감소량과 기울기(γ)를 구했다.

[0214] 콘트라스트 커브의 결과를 도 15(실시예 1-1) 및 도 16(비교예 1-1)에, 막 감소량과 γ를 표 3에 나타낸다.

[0215] 본 발명의 레지스트 조성물은, 유기 용제 현상 전후의 막 감소량이 적고, 콘트라스트(γ)가 큰 특징을 갖는다.

표 3

[0216]

	레지스트	노광부 현상막 감소(nm)	γ
실시예 1-1	레지스트2	3.0	15.0
비교예 1-1	비교 레지스트1	5.8	8.75

[0217] ArF 노광 패터닝 평가 (2)

[0218] 표 4에 나타내는 레지스트 조성물을, 실리콘 웨이퍼에 신에쓰가가꾸고교(주) 제조 스핀온 카본막 ODL-50(카본의 함유량이 80 질량%)을 200 nm, 그 위에 규소 함유 스핀온 하드 마스크 SHB-A940(규소의 함유량이 43 질량%)을 35 nm의 막두께로 성막한 트라이레이어 프로세스용의 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫플레이트를 이용하여 100℃에서 60초간 베이크하여, 레지스트 막의 두께를 100 nm로 했다. 그 위에, 경우에 따라서 표 2에 나타내는 보호막 형성용 조성물(보호막 1)을 스핀 코팅하고, 90℃에서 60초간 베이크하여, 보호막의 두께를 50 nm로 했다.

[0219] 이것을 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너((주)니콘 제조, NSR-610C, NA 1.30, σ 0.98/0.78, 크로스폴 개구 20도, 방위각 편광 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 웨이퍼 상 치수가 피치 90 nm, 라인폭 30 nm인 도 17에 나타내는 레이아웃의 격자형 마스크)를 이용하여 노광량을 변화시키면서 노광을 행하고, 노광 후 표 4에 나타내는 온도에서 60초간 베이크(PEB)하고, 현상 노즐로부터 아세트산부틸을 3초간 30 rpm으로 회전시키면서 토출시키고, 그 후 정지 퍼들 현상을 27초간 행하고, 디이소아밀에테르로 린스 후 스핀 드라이하고, 100℃에서 20초간 베이크하여 린스 용제를 증발시켰다.

[0220] 용제 현상의 이미지 반전된 홀 패턴 50개소의 치수를 (주)히타치하이테크놀로지스 제조 TDSEM(S-9380)으로 측정하여, 3σ의 치수 변동을 구했다. 홀 패턴의 단면 형상을 (주)히타치하이테크놀로지스 제조 전자 현미경 S-4300으로 관찰했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0221] 본 발명의 레지스트는 유기 용제 현상 후의 패턴의 치수 균일성이 우수하여, 수직의 패턴을 얻을 수 있다.

표 4

[0222]

	레지스트	보호막	PEB 온도 (℃)	노광량 (mJ/cm²)	홀 치수 변동 3σ (nm)	단면 형상
실시예 2-1	레지스트1	보호막1	100	49	2.9	수직 형상
실시예 2-2	레지스트2	-	100	46	2.4	수직 형상
실시예 2-3	레지스트3	-	90	43	2.5	수직 형상
실시예 2-4	레지스트4	-	90	46	2.6	수직 형상
실시예 2-5	레지스트5	-	95	53	2.6	수직 형상
실시예 2-6	레지스트6	-	90	46	2.5	수직 형상
실시예 2-7	레지스트7	-	90	43	2.8	수직 형상
실시예 2-8	레지스트8	-	95	40	2.6	수직 형상
실시예 2-9	레지스트9	-	90	43	2.6	수직 형상
실시예2-10	레지스트10	-	100	44	2.3	수직 형상
실시예2-11	레지스트11	-	100	48	2.2	수직 형상
실시예2-12	레지스트12	-	100	44	2.4	수직 형상
실시예2-13	레지스트13	-	95	49	2.5	수직 형상
실시예2-14	레지스트14	-	95	41	2.6	수직 형상
실시예2-15	레지스트15	-	95	38	2.3	수직 형상
실시예2-16	레지스트16	-	95	47	2.8	수직 형상
실시예2-17	레지스트17	-	95	45	2.7	수직 형상
실시예2-18	레지스트18	-	95	44	2.7	수직 형상
실시예2-19	레지스트19	-	95	43	2.3	수직 형상
실시예2-20	레지스트20	-	100	49	2.6	수직 형상
실시예2-21	레지스트21	-	100	47	2.7	수직 형상
실시예2-22	레지스트22	-	100	48	2.5	수직 형상
실시예2-23	레지스트23	-	100	42	2.6	수직 형상
비교예 2-1	비교 레지스트1	-	90	55	3.3	역테이퍼 형상

[0223] ArF 노광 패터닝 평가 (3)

[0224] 표 5에 나타내는 레지스트 조성물을, 실리콘 웨이퍼에 신에쓰가가꾸고교(주) 제조 스핀온 카본막 ODL-50(카본의 함유량이 80 질량%)을 200 nm, 그 위에 규소 함유 스핀온 하드 마스크 SHB-A940(규소의 함유량이 43 질량%)을 35 nm의 막두께로 성막한 트라이레이어 프로세스용의 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫플레이트를 이용하여 100℃에서 60초간 베이크하여, 레지스트 막의 두께를 100 nm로 했다.

[0225] 이것을 ArF 액시머 레이저 액침 스캐너((주)니콘 제조, NSR-610C, NA 1.30, σ 0.98/0.78, 크로스폴 개구 20도, 방위각 편광 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 웨이퍼 상 치수가 피치 90 nm, 폭 55 nm인 도 7에 나타내는 도트가 배치된 패턴의 마스크)를 이용하여 노광량을 변화시키면서 노광을 행하고, 노광 후 표 5에 나타내는 온도에서 60초간 베이크(PEB)하고, 현상 노즐로부터 벤조산메틸을 3초간 30 rpm으로 회전시키면서 토출시키고, 그 후 정지 퍼들 현상을 27초간 행하고, 크실렌으로 린스 후 스핀 드라이하고, 100℃에서 20초간 베이크하여 린스 용제를 증발시켰다.

[0226] 용제 현상의 이미지 반전된 홀 패턴의 치수를 (주)히타치하이테크놀로지스 제조 TDSEM(S-9380)으로 측정하여, 40 nm±5 nm로 되어 있는 포커스 마진(DoF)을 구했다. 동일 노광량, 동일 포커스샷 내 50개소의 홀의 치수를 측정하여, 3σ의 치수 변동을 구했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

[0227]

	레지스트	PEB온도 (℃)	노광량 (mJ/cm²)	DoF (nm)	홀 치수 변동 3σ (nm)
실시예 3-1	레지스트2	100	28	90	3.8
실시예 3-2	레지스트7	90	28	100	3.6
비교예 3-1	비교 레지스트1	90	31	85	4.0

[0228] ArF 노광 패터닝 평가 (4)

[0229] 표 6에 나타내는 레지스트 조성물을, 실리콘 웨이퍼에 신에쓰가가꾸고교(주) 제조 스핀온 카본막 ODL-50(카본의 함유량이 80 질량%)을 200 nm, 그 위에 규소 함유 스핀온 하드 마스크 SHB-A940(규소의 함유량이 43 질량%)을 35 nm의 막두께로 성막한 트라이레이어 프로세스용의 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫플레이트를 이용하여 100℃에서 60초간 베이크하여, 레지스트 막의 두께를 100 nm로 했다.

[0230] 이것을 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너((주)니콘 제조, NSR-610C, NA 1.30, σ 0.98/0.78, 다이폴 개구 20도, 방위각 편광 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 웨이퍼 상 치수가 피치 90 nm, 폭 55 nm인 도 7에 나타내는 도트가 배치된 패턴의 마스크)를 이용하여 노광량을 변화시키면서 동일한 장소를 X 다이폴과 Y 다이폴의 2회의 연속 노광을 행하고, 노광 후 표 6에 나타내는 온도에서 60초간 베이크(PEB)하고, 현상 노즐로부터 2-헵타논을 3초간 30 rpm으로 회전시키면서 토출시키고, 그 후 정지 퍼들 현상을 27초간 행하고, 디이소아밀에테르로 린스 후 스핀 드라이하고, 100℃에서 20초간 베이크하여 린스 용제를 증발시켰다.

[0231] 용제 현상의 이미지 반전된 홀 패턴의 치수를 (주)히타치하이테크놀로지스 제조 TDSEM(S-9380)으로 측정하여, 40 nm±5 nm로 되어 있는 포커스 마진(DoF)을 구했다. 동일 노광량, 동일 포커스샷 내 50개소의 홀의 치수를 측정하여, 3σ의 치수 변동을 구했다. 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

[0232]

	레지스트	PEB 온도 (℃)	노광량 (mJ/cm²)	DoF (nm)	홀 치수 변동 3σ (nm)
실시예 4-1	레지스트 2	100	21	100	2.3
실시예 4-2	레지스트 7	90	20	105	2.3
비교예 4-1	비교 레지스트1	90	22	90	3.4

[0233] ArF 노광 패터닝 평가 (5)

[0234] 표 7에 나타내는 레지스트 조성물을, 실리콘 웨이퍼에 신에쓰가가꾸고교(주) 제조 스핀온 카본막 ODL-50(카본의 함유량이 80 질량%)을 200 nm, 그 위에 규소 함유 스핀온 하드 마스크 SHB-A940(규소의 함유량이 43 질량%)을 35 nm의 막두께로 성막한 트라이레이어 프로세스용의 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫플레이트를 이용하여 100℃에서 60초간 베이크하여, 레지스트 막의 두께를 100 nm로 했다.

[0235] 이것을 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너((주)니콘 제조, NSR-610C, NA 1.30, σ 0.98/0.78, 다이폴 개구 20도, 방위각 편광 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 웨이퍼 상 치수가 피치 80 nm, 라인폭 40 nm인 X 방향의 라인이 배열된 마스크)를 이용하여, 이것에 적합한 다이폴 조명으로 1회째의 노광을 행하고, 이어서 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 웨이퍼 상 치수가 피치 80 nm, 라인폭 40 nm인 Y 방향의 라인이 배열된 마스크를 이용하여, 이것에 적합한 다이폴 조명으로 2회째의 노광을 행하고, 노광 후 표 7에 나타내는 온도에서 60초간 베이크(PEB)하고, 현상 노즐로부터 아세트산부틸을 3초간 30 rpm으로 회전시키면서 토출시키고, 그 후 정지 퍼들 현상을 27초간 행하고, 디이소아밀에테르로 린스 후 스핀 드라이하고, 100℃에서 20초간 베이크하여 린스 용제를 증발시켰다.

[0236] 용제 현상의 이미지 반전된 홀 패턴 50개소의 치수를 (주)히타치하이테크놀로지스 제조 TDSEM(S-9380)으로 측정하여, 3σ의 치수 변동을 구했다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

[0237]

	레지스트	PEB 온도 (℃)	노광량 (mJ/cm²)	홀 치수 변동 3σ (nm)
실시예 5-1	레지스트 2	100	21	2.0
실시예 5-2	레지스트 7	90	22	1.7
비교예 5-1	비교 레지스트1	90	26	2.4

[0238] ArF 노광 패터닝 평가 (6)

[0239] 표 8에 나타내는 레지스트 조성물을, 실리콘 웨이퍼에 신에쓰가가꾸고교(주) 제조 스핀온 카본막 ODL-50(카본의 함유량이 80 질량%)을 200 nm, 그 위에 규소 함유 스핀온 하드 마스크 SHB-A940(규소의 함유량이 43 질량%)을 35 nm의 막두께로 성막한 트라이레이어 프로세스용의 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫플레이트를 이용하여 100℃에서 60초간 베이크하여, 레지스트 막의 두께를 100 nm로 했다.

[0240] 이것을 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너((주)니콘 제조, NSR-610C, NA 1.30, σ 0.98/0.78, 다이폴 개구 20도, 방위각 편광 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 웨이퍼 상 치수가 피치 90 nm, 폭 55 nm의 도 7에 나타내는 도트가 배치된 패턴의 마스크)를 이용하여 노광량을 변화시키면서 동일한 장소를 X 다이폴과 Y 다이폴의 2회의 연속 노광을 행하고, 노광 후 표 8에 나타내는 온도에서 60초간 베이크(PEB)하고, 현상 노즐로부터 표 8에 나타내는 용제를 3초간 30 rpm으로 회전시키면서 토출시키고, 그 후 정지 퍼들 현상을 27초간 행하고, 디이소아밀에테르로 린스 후 스핀 드라이하고, 100℃에서 20초간 베이크하여 린스 용제를 증발시켰다.

[0241] 용제 현상의 이미지 반전된 홀 패턴의 치수를 (주)히타치하이테크놀로지스 제조 TDSEM(S-9380)으로 측정하여, 40 nm±5 nm로 되어 있는 포커스 마진(DoF)을 구했다. 동일 노광량, 동일 포커스샷 내 50개소의 홀의 치수를 측정하여, 3σ의 치수 변동을 구했다. 결과를 표 8에 나타낸다.

표 8

[0242]

	레지스트	PEB온도 (℃)	노광량 (mJ/cm²)	현상액	DoF (nm)	홀 치수 변동 3σ (nm)
실시예6-1	레지스트7	90	28	2-헵타논	100	2.2
실시예6-2	레지스트7	90	27	벤조산메틸	105	2.3
실시예6-3	레지스트7	90	28	벤조산에틸	100	2.4
실시예6-4	레지스트7	90	29	아세트산페닐	100	2.6
실시예6-5	레지스트7	90	32	아세트산벤질	100	2.5
실시예6-6	레지스트7	90	23	페닐아세트산메틸	100	2.6
실시예6-7	레지스트7	90	30	벤조산메틸:아세트산부틸 =6:4	100	2.7
실시예6-8	레지스트7	90	28	벤조산메틸:2-헵타논 =5:5	100	2.6
실시예6-9	레지스트7	90	26	3-에톡시프로피온산에틸	100	2.7

[0243] 또한, 본 발명은, 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 예시이며, 본 발명의 특허청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 가지며, 동일한 작용 효과를 나타내는 것은, 어떠한 것이라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

부호의 설명

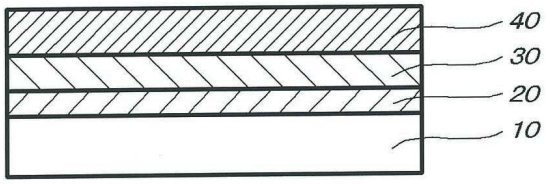
[0244] 10: 기판 20: 피가공 기판

30: 중간 개재층 40: 레지스트 막

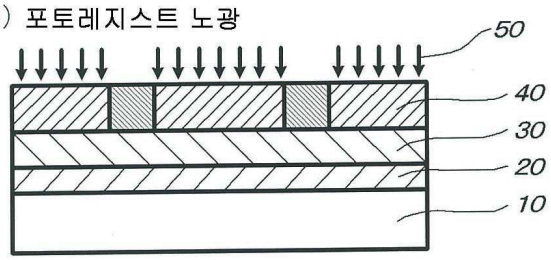
도면

도면1

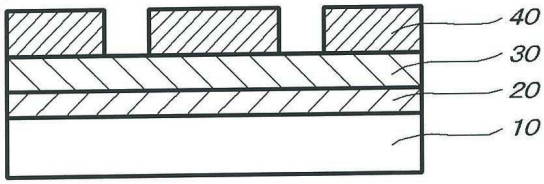
(A) 포토레지스트 도포



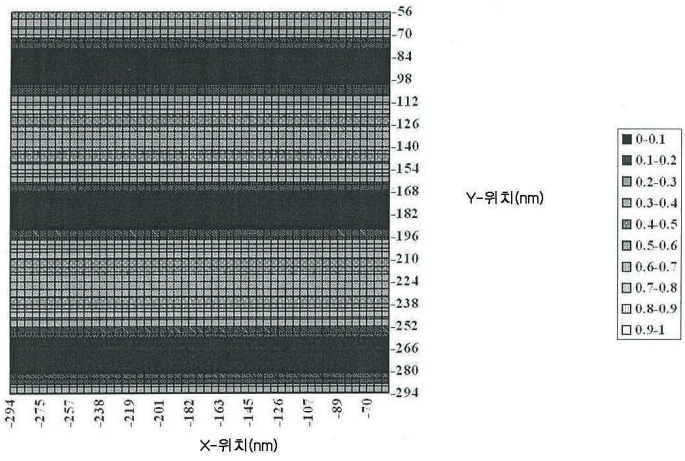
(B) 포토레지스트 노광



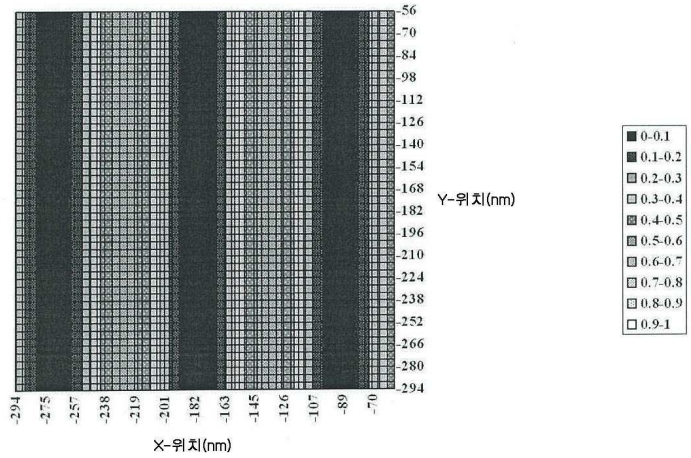
(C) 유기 용제 현상



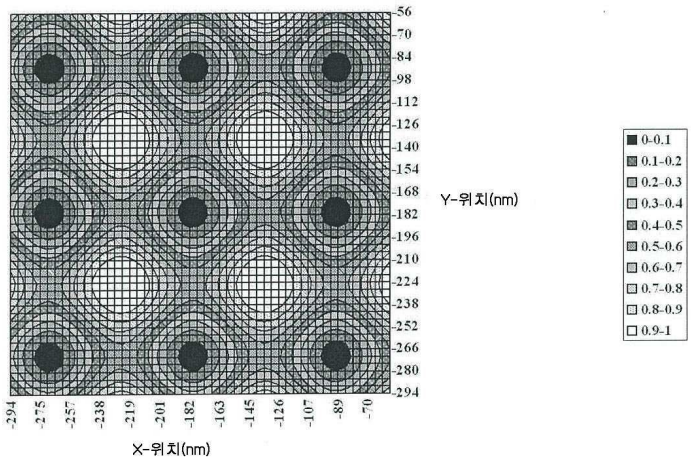
도면2



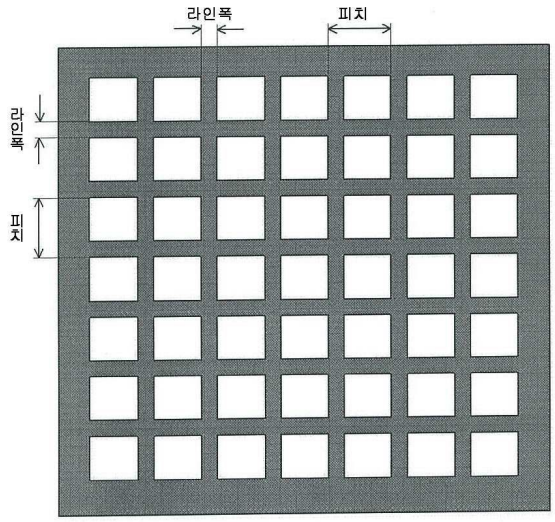
도면3


-56
-70
-84
-98
-112
-126
-140
-154
-168
-182
-196
-210
-224
-238
-252
-266
-280
-294
Y-위치(nm)
0-0.1
0.1-0.2
0.2-0.3
0.3-0.4
0.4-0.5
0.5-0.6
0.6-0.7
0.7-0.8
0.8-0.9
0.9-1
-294
-275
-257
-238
-219
-201
-182
-163
-145
-126
-107
-89
-70
X-위치(nm)

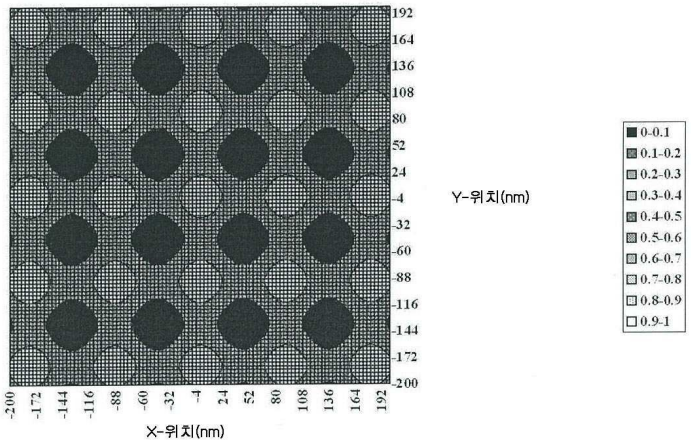
도면4


-56
-70
-84
-98
-112
-126
-140
-154
-168
-182
-196
-210
-224
-238
-252
-266
-280
-294
Y-위치(nm)
0-0.1
0.1-0.2
0.2-0.3
0.3-0.4
0.4-0.5
0.5-0.6
0.6-0.7
0.7-0.8
0.8-0.9
0.9-1
-294
-275
-257
-238
-219
-201
-182
-163
-145
-126
-107
-89
-70
X-위치(nm)

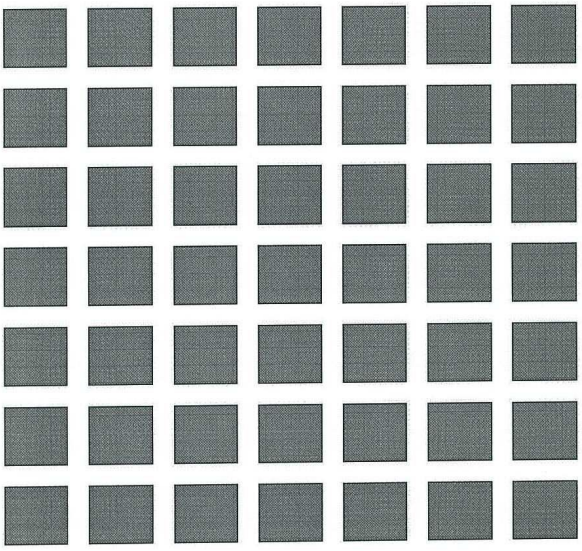
도면5


라인폭
피치
라인폭
피치

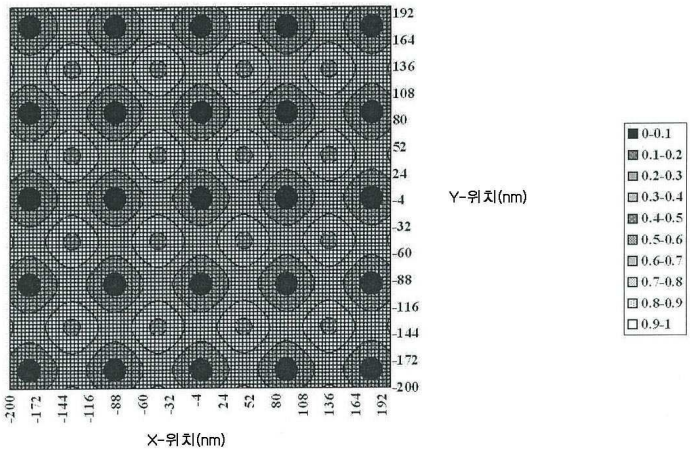
도면6


192
164
136
108
80
52
24
-4
-32
-60
-88
-116
-144
-172
-200
Y-위치(nm)
0-0.1
0.1-0.2
0.2-0.3
0.3-0.4
0.4-0.5
0.5-0.6
0.6-0.7
0.7-0.8
0.8-0.9
0.9-1
-200 -172 -144 -116 -88 -60 -32 -4 24 52 80 108 136 164 192
X-위치(nm)

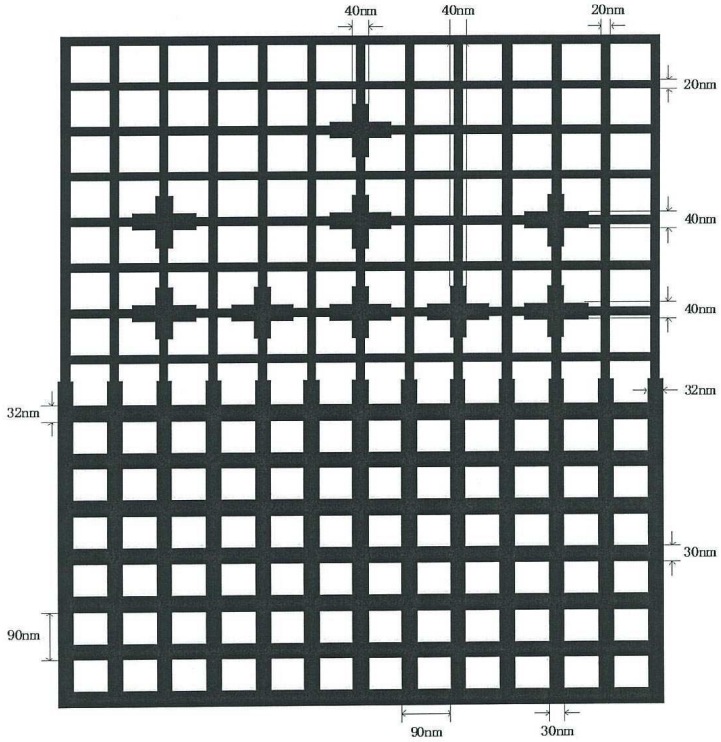
도면7



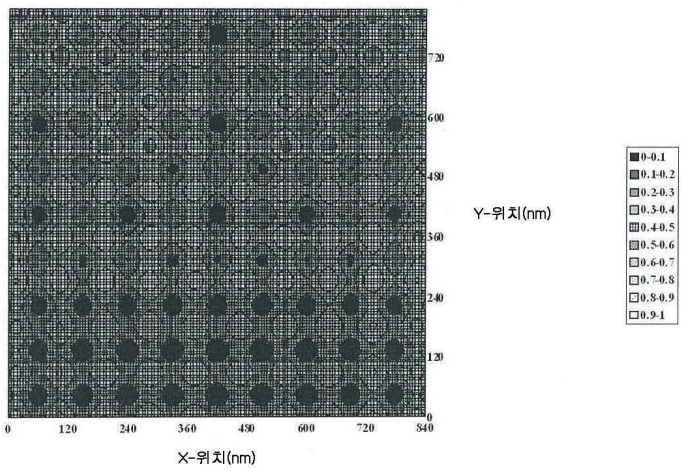
도면8


192
164
136
108
80
52
24
-4
-32
-60
-88
-116
-144
-172
-200
Y-위치(nm)
0-0.1
0.1-0.2
0.2-0.3
0.3-0.4
0.4-0.5
0.5-0.6
0.6-0.7
0.7-0.8
0.8-0.9
0.9-1
-200 -172 -144 -116 -88 -60 -32 -4 24 52 80 108 136 164 192
X-위치(nm)

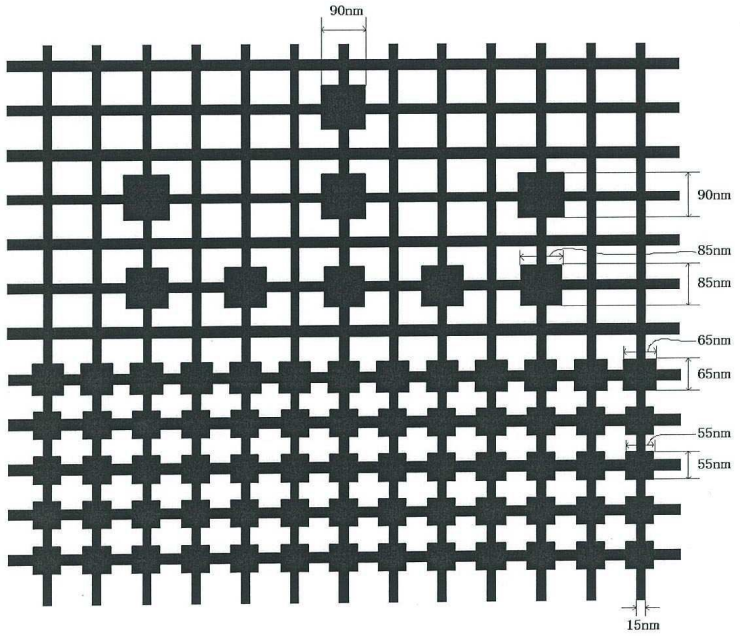
도면9


40nm
40nm
20nm
20nm
40nm
40nm
32nm
32nm
30nm
90nm
90nm
30nm

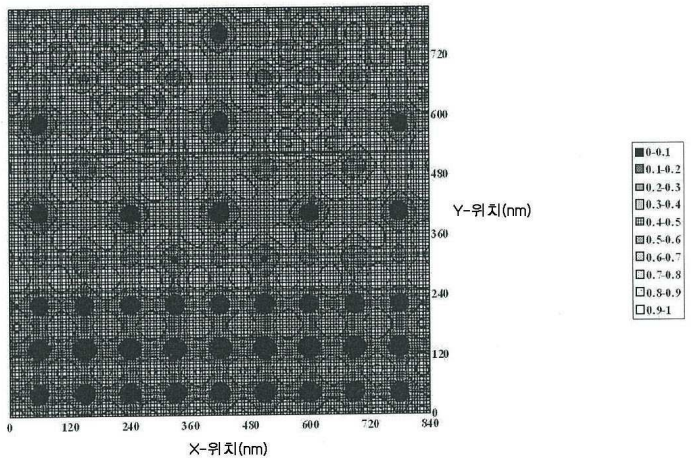
도면10


720
600
480
360
240
120
0
0
120
240
360
480
600
720
840
X-위치(nm)
Y-위치(nm)
0-0.1
0.1-0.2
0.2-0.3
0.3-0.4
0.4-0.5
0.5-0.6
0.6-0.7
0.7-0.8
0.8-0.9
0.9-1

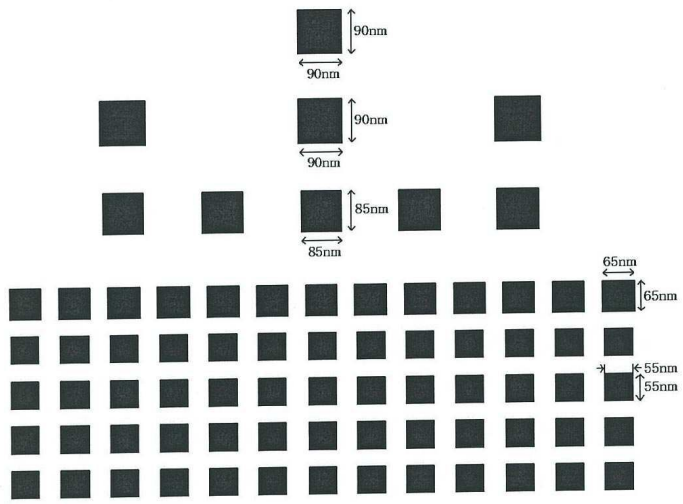
도면11


90nm
90nm
85nm
85nm
65nm
65nm
55nm
55nm
15nm

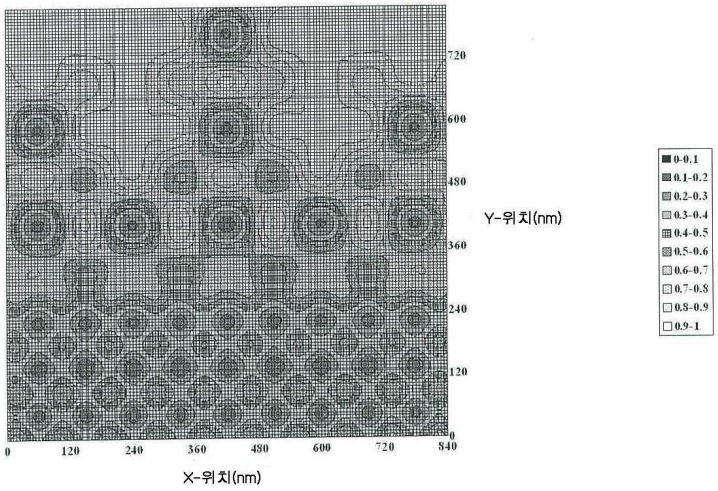
도면12


720
600
480
360
240
120
0
Y-위치(nm)
0
120
240
360
480
600
720
840
X-위치(nm)
0-0.1
0.1-0.2
0.2-0.3
0.3-0.4
0.4-0.5
0.5-0.6
0.6-0.7
0.7-0.8
0.8-0.9
0.9-1

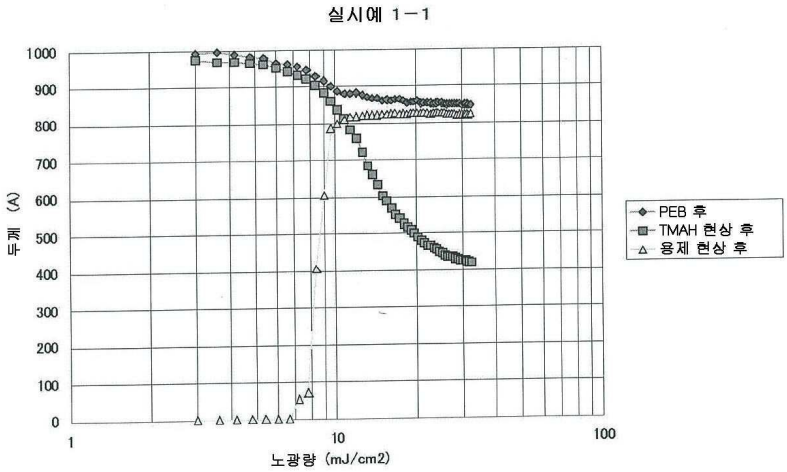
도면13



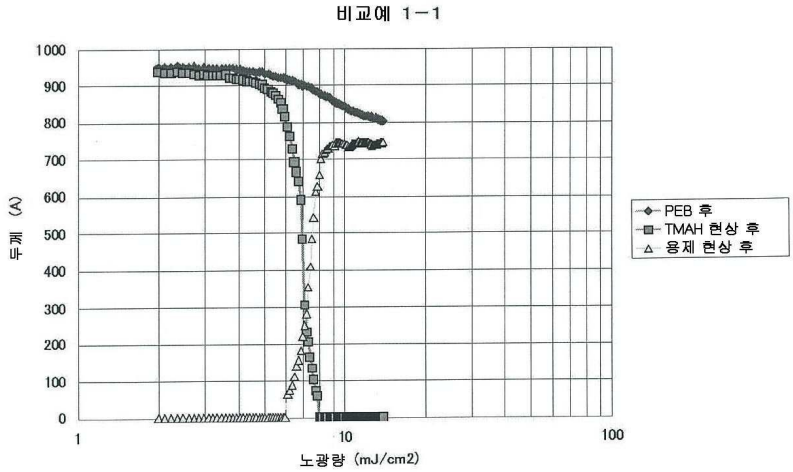
도면14



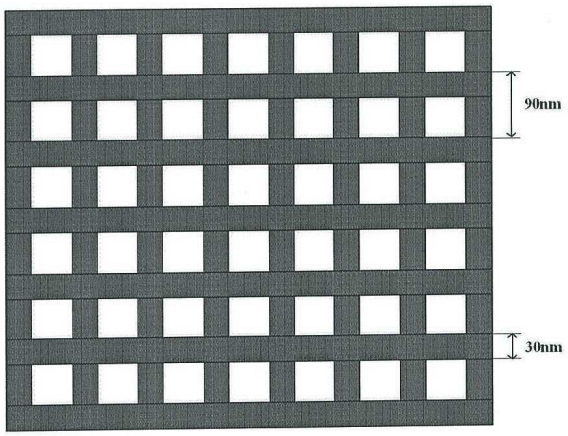
도면15



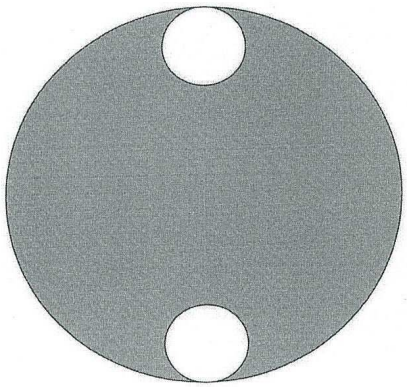
도면16



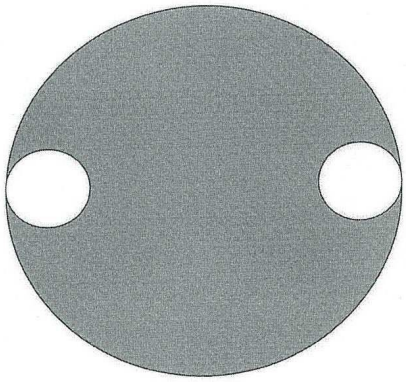
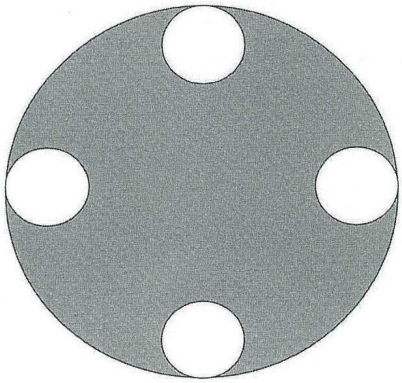
도면17



도면18



도면19



도면20