



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. G03F 7/004 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년08월24일 10-0751739 2007년08월17일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2001-0014010 2001년03월19일 2006년01월13일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0094980 2001년11월03일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장            2000-97479                            2000년03월31일                            일본(JP)

(73) 특허권자                            도오쿄오까고오교 가부시끼가이샤  
일본국 가나가와켄 가와사끼시 나카하라구 나카마루쵸 150반쵸

(72) 발명자                                와키야카즈마사  
일본가나가와켄사치가사끼시하마미다이5쵸메6-306

   쿠보타나오타카  
일본가나가와켄고자군사무카와마치이치노미야9쵸메25-31-101

   요코이시게루  
일본가나가와켄고자군사무카와마치이치노미야7쵸메8-21-609

   고바야시마사카즈  
일본가나가와켄사치가사끼시하마노고1044-18

(74) 대리인                                특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌  
KR1020010050495 A

심사관 : 오현식

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물 및 이것을사용한 레지스트 적층체

(57) 요약

본 발명은 비닐이미다졸과 그 이외의 수용성 막 형성성 단량체의 공중합체 및 불소계 계면 활성제를 함유하여 이루어진 조성물과, 상기 조성물을 물에 용해하여 이루어진 도포액으로 이루어진 반사 방지막을 레지스트막 표면에 형성하여 얻은 레지스트 적층체를 제공한다. 본 발명에 따르면 일반적인 포토레지스트 조성물과의 상용성의 밸런스가 우수하며, 하나의 도포 장치로 포토레지스트 조성물의 도포와 반사 방지막의 형성을 순차적으로 실시한 경우라도 그 폐액이 폐액 배관 내에서 막히지 않고 효율적으로 반도체 소자를 제조할 수 있으며 또한 크린룸 내의 공간 절약화에도 유리한 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물 및 이것을 사용한 레지스트 적층체가 제공된다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

비닐이미다졸과, 그 이외의 비닐계 단량체인 수용성 막 형성성 단량체의 공중합체 및 불소계 계면 활성제를 함유하여 이루어진 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물.

### 청구항 2.

삭제

### 청구항 3.

삭제

### 청구항 4.

제 1 항에 있어서, 비닐계 단량체가 비닐피롤리돈인 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물.

### 청구항 5.

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 비닐이미다졸 : 그 이외의 비닐계 단량체인 수용성 막 형성성 성분의 배합비가 중량비로 1 : 99 ~ 40 : 60 의 범위인 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물.

### 청구항 6.

제 5 항에 있어서, 배합비가 중량비로 5 : 95 ~ 20 : 80 인 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물.

### 청구항 7.

제 1 항에 기재된 조성물을 사용하여 제조한 반사 방지막을 포토레지스트막 표면에 형성시켜 수득된 레지스트 적층체.

명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물 및 이것을 사용한 레지스트 적층체에 관한 것이다.

반도체 소자의 제조에서는 실리콘 웨이퍼 등의 기판 상에 포토레지스트막을 형성하고 이것을 자외선, 원자외선, 엑시머 레이저, X 선, 전자선 등의 활성 광선으로 선택적으로 조사하여 노광하고 현상 처리를 실시하여 기판 상에 레지스트 패턴을 형성하는 포토리소그래피 기술이 사용되고 있다. 포토레지스트로서는 활성 광선 미조사부가 현상시에 용해 제거되는 네거티브형의 것과, 역으로 활성 광선 조사부가 현상시에 용해 제거되는 포지티브형의 것이 사용 목적에 맞추어 적절히 선택되어 사용되고 있다.

그런데, 상기 포토리소그래피에 의한 레지스트 패턴 형성에서는 포토레지스트막 내에서 빛의 다중 간섭이 일어나, 포토레지스트막 두께의 변동에 수반하여 레지스트 패턴 수직폭이 변동하는 것이 알려져 있다. 이 빛의 다중 간섭은 기판 상에 형성된 포토레지스트막에 입사된 단파장의 조사광이 기판으로부터의 반사광과 간섭하여 포토레지스트막의 두께 방향에서 흡수되는 광에너지량이 다르다는 것에 기인하여 발생하는 것으로 포토레지스트막 두께의 불균일이 현상 후에 얻은 레지스트 패턴 수직폭에 영향을 주어 결과적으로 레지스트 패턴 수직 정밀도를 저하시키게 된다. 레지스트 패턴 수직 정밀도의 저하는 특히 단차를 갖는 기판 상에 미세한 패턴을 형성하는 경우, 포토레지스트막 두께가 단차의 요철부에서 필연적으로 다르기 때문에 큰 문제가 된다. 이 때문에, 상기의 간섭 작용을 없애고 단차를 갖는 기판 상에 형성되는 미세 패턴에서도 패턴 수직 정밀도를 저하시키지 않는 기술의 개발이 요망되고 있다.

종래, 이 같은 간섭 수단을 저감시키는 하나의 수단으로서는 포토레지스트막 상에 반사 방지막을 형성하는 방법을 들 수 있으며, 예를 들어 일본 공개특허공보 평 5-188598 호, 일본 공개특허공보 평 8-15859 호에 기재되어 있다. 이들의 종래 기술은 수용성 막 형성 성분 및 불소계의 계면 활성제를 주성분으로 한 도포액을 사용하여 반사 방지막을 형성하는 것이다.

그러나, 상기 종래의 도포액은 에지린스액에 포토레지스트와 함께 용해시키면 석출물이 발생하며 하나의 도포 장치를 사용하여 포토레지스트 조성물의 도포와 상기 도포액의 도포에 의한 반사 방지막의 형성을 순차적으로 실시한 경우, 에지린스액에 의해 세정된 이들의 폐액이 폐액 배관 내에서 막히다는 문제가 있다. 따라서, 종래에는 포토레지스트 조성물의 도포 장치와 반사 방지막 형성용 도포액의 도포 장치를 따로 설치하여 폐액 배관도 개별적으로 형성함으로써 상기 문제에 대처하였다. 이 같은 장치 구성에서는 작업에 시간이 걸려 비효율적인 것 이외에 크린룸 내의 공간 절약화에 대하여 장애가 되었다.

또한, 상기 종래 기술 이외에도 일본 공개특허공보 평 8-95253 호, 일본 공개특허공보 평 10-69091 호에도 반사 방지막 형성용 재료가 제안되고 있지만, 이들의 기술로도 상기 문제점을 해결하는 데에 이르지 못하고 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 일반적인 포토레지스트 조성물과의 상용성의 밸런스가 우수하며, 하나의 도포 장치로 포토레지스트 조성물의 도포와 반사 방지막의 형성을 순차적으로 실시한 경우라도 에지린스액에 의해 세정된 이들의 폐액이 폐액 배관 내에서 막히지 않고 효율적으로 반도체 소자를 제조할 수 있으며 또한 크린룸내의 공간 절약화에도 유리한 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물 및 이것을 사용한 레지스트 적층체를 제공하는 것에 있다.

### 발명의 구성

#### 과제를 해결하기 위한 수단

본 발명은 비닐이미다졸과 그 이외의 수용성 막 형성성 단량체의 공중합체 및 불소계 계면 활성제를 함유하여 이루어진 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또, 본 발명은 수용성 막 형성성 단량체가 비닐계 단량체, 셀룰로오스계 단량체 및 아크릴산계 단량체 중에서 선택되는 1종 이상인 상기의 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또, 본 발명은 수용성 막 형성성 단량체가 비닐계 단량체인 상기의 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또, 본 발명은 비닐계 단량체가 비닐피롤리돈인 상기의 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또, 본 발명은 비닐이미다졸 : 그 이외의 수용성 막 형성 성분의 배합비가 중량비로 1 : 99 ~ 40 : 60 의 범위인 상기의 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또, 본 발명은 배합비가 중량비로 5 : 95 ~ 20 : 80 인 상기의 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

또, 본 발명은 상기의 조성물을 사용하여 제조한 반사 방지막을 포토레지스트막 표면에 형성하여 얻은 레지스트 적층체를 제공하는 것이다.

**발명의 실시 형태**

이하, 본 발명을 더 설명한다.

본 발명의 조성물은 비닐이미다졸과 그 이외의 수용성 막 형성성 단량체의 공중합체를 함유한다.

상기 수용성 막 형성성 단량체에 관해서는 수용성을 가지며 또한 조사광에 대하여 투과성을 갖는 것이라면 모두 사용해도 되며, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 스핀 도포법 등 관용적인 도포 수단에 의해 균일한 도막을 형성할 수 있는 포토레지스트막 상에 도막해도 포토레지스트막과의 사이에 변질층을 형성하지 않는 활성 광선을 충분히 투과할 수 있으며, 흡수 계수가 작고 투명성이 높은 피막을 형성할 수 있는 등의 특성을 가진 것을 사용하는 것이 좋다.

이 같은 수용성 막 형성성 단량체로서는 예를 들어 비닐 알코올, 비닐피롤리돈, 아세트산비닐 등의 비닐계 단량체 ; 히드록시프로필메틸셀룰로오스프탈레이트, 히드록시프로필메틸셀룰로오스아세테이트프탈레이트, 히드록시프로필메틸셀룰로오스아세테이트숙시네이트, 히드록시프로필메틸셀룰로오스헥사히드로프탈레이트, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트헥사히드로프탈레이트, 카르복시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 단량체 ; N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필메타크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트, 아크릴로일모르폴린, 아크릴산 등의 아크릴산계 단량체 ; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 비닐계 단량체, 특히 비닐피롤리돈이 적합하다. 이들 수용성 막 형성성 단량체는 단독으로 사용해도 되며 또는 2 종 이상을 조합시켜 사용해도 된다.

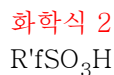
비닐이미다졸과 그 이외의 수용성 막 형성성 단량체의 배합비는 비닐이미다졸 : 수용성 막 형성성 단량체 (중량비) 로서 1 : 99 ~ 40 : 60 의 범위가 적합하다. 더욱 바람직하게는 5 : 95 ~ 20 : 80 이다.

또, 본 발명의 조성물은 불소계 계면 활성제를 함유한다. 상기 불소계 계면 활성제는 불소 원자를 함유하고 또한 계면 활성 효과를 갖는 것이라면 특별히 제한되지 않지만 불소계 계면 활성제가 화학식 1 로 표시되는 화합물:



(식중, Rf 는 탄소원자수 2 ~ 20 의 포화 또는 불포화의 탄화수소기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 원자에 의해 치환한 불소화 탄화수소기이다)

과 알카놀아민 또는 제 4 급 암모늄 화합물의 염 및 화학식 2 로 표시되는 화합물



(식중, R'f 는 탄소원자수 2 ~ 20 의 포화 또는 불포화의 탄화수소기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 원자에 의해 치환한 불소화 탄화수소기이다.)

과 알카놀아민 또는 제 4 급 암모늄 화합물의 염 중에서 선택되는 1 종 이상인 것이 바람직하다.

화학식 1 로 표시되는 화합물로서는 퍼플루오로헥탄산, 퍼플루오로옥탄산 등을 들 수 있으며, 또 화학식 2 로 표시되는 화합물로서는 퍼플루오로프로필술폰산, 퍼플루오로옥틸술폰산, 퍼플루오로데실술폰산 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 퍼플루오로옥탄산은 EF-201 등으로서, 퍼플루오로옥틸술폰산은 EF-101 등으로서 (모두 토케무프로덕츠 (주) 제조) 시판되고 있으며, 이들을 적합하게 사용할 수 있다. 이들 화합물 중에서도 간섭 방지 효과, 물에 대한 용해성, pH 의 조정이 쉽다는 등의 점에서 퍼플루오로옥틸술폰산이 특히 바람직하다. 또, 인체 등에 대한 안전성을 중요시한다면 퍼플루오

로옥탄산이 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 퍼플루오로옥탄산을 사용한 경우, pH 조절을 위하여 유기 술포산 등의 산성 화합물을 적절히 첨가해도 된다. 이 같은 유기 술포산으로서는 예를 들어 p-톨루엔술포산, 도데실벤젠술포산 등을 들 수 있다.

알카놀아민으로서는 예를 들어 모노에탄올아민, N-메틸에탄올아민, N-에틸에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 모노에탄올아민 등을 적합하게 사용할 수 있다.

제 4 급 암모늄 화합물로서는, 예를 들어 TMAH (테트라메틸암모늄히드록시드), 콜린 등을 들 수 있다.

상기의 불소계 계면 활성제는 일반적인 포토레지스트 조성물과의 상용성의 밸런스가 우수한 것 이외에도 시스템의 pH 컨트롤을 용이하게 하며 특히 알카놀아민염을 사용함으로써, 폭넓은 pH 영역에서 도막성 마진이 넓고, 용액의 겔화가 일어나기 어렵다는 등의 점에서 유리하다.

또, 화학식 1 로 표시되는 화합물과 알카놀아민 또는 제 4 급 암모늄 화합물의 염 및 화학식 2 로 표시되는 화합물과 알카놀아민 또는 제 4 급 암모늄 화합물의 염의 배합비를 전자 : 후자 (중량비) 로서 4 : 1 ~ 1 : 4 로 설정하면, 배선 불량 등을 발생시키는 원인이 될 수 있는 팝콘 형상이 없으며 인터믹싱의 발생도 한층 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

본 발명의 조성물을 사용하여 도포액으로 하려면 통상 수용액의 형태로써 상기 공중합체의 함유량은 0.1 ~ 10.0 중량% 인 것이 바람직하고, 또 화학식 1 로 표시되는 화합물과 알카놀아민 또는 제 4 급 암모늄 화합물의 염 및 화학식 2 로 표시되는 화합물과 알카놀아민 또는 제 4 급 암모늄 화합물의 염 중에서 선택되는 1 종 이상의 함유량은 1.0 ~ 15.0 중량% 인 것이 바람직하다.

또, 본 발명의 조성물을 사용한 도포액은 상술한 바와 같이, 통상 수용액의 형태로 사용되지만, 이소프로필알코올 등의 알코올계 유기 용제를 함유시키면 불소계 계면 활성제의 용해성이 향상되고 도막의 균일성이 개선되기 때문에 필요에 따라서 알코올계 유기 용제를 첨가해도 된다. 이 알코올계 유기 용제의 첨가량은 도포액 전체량에 대하여 20 중량% 까지의 범위에서 선택하는 것이 좋다. 또한, 상기 도포액에는 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위에서 도포막 특성을 향상시키기 위한 각종 첨가제를 필요에 따라 첨가할 수 있다.

본 발명의 레지스트 적층체는 상기의 반사 방지막 형성용 조성물을 도포하고 형성하여 이루어진 반사 방지막을 포토레지스트막 표면에 형성한 2 층 구조로 이루어진 것이다. 상기 레지스트 적층체에 사용되는 포토레지스트에 관해서는 특별히 한정되는 것은 아니며 통상 사용되고 있는 것 중에서 임의로 선택할 수 있고, 포지티브형, 네거티브형 중 어느 것이라도 임의로 사용할 수 있지만, 특히 감광성 물질과 피막 형성 물질로 이루어지며 또한 알칼리 수용액에 의해 현상할 수 있는 것을 적합하게 사용할 수 있다.

특히, 유리한 레지스트는 최근의 초미세가공에 충분히 적응할 수 있는 모든 요구 특성을 구비한 포지티브형 및 네거티브형 포토레지스트이다. 포지티브형 포토레지스트로서는 퀴논디아지드계 감광성 물질과 피막 형성 물질을 함유하는 조성물로 이루어진 것을 들 수 있다.

상기 퀴논디아지드계 감광성 물질로서는 퀴논아지드기 함유 화합물 예를 들어 오르토벤조퀴논디아지드, 오르토나프토퀴논디아지드, 오르토안트라퀴논디아지드 등의 퀴논디아지드류의 술포산과, 페놀성 수산기 또는 아미노기를 갖는 화합물을 부분 또는 완전 에스테르화, 또한 부분 또는 완전 아미드화한 것을 들 수 있다. 여기에서 상기 페놀성 수산기 또는 아미노기를 갖는 화합물로서는 예를 들어 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논 등의 폴리히드록시벤조페논이나 몰식자산아릴, 페놀, p-메톡시페놀, 디메틸페놀, 히드로퀴논, 비스페놀A, 나프톨, 피로카테콜, 피로갈롤, 피로갈롤모노메틸에테르, 피로갈롤-1,3-디메틸에테르, 몰식자산, 수산기를 일부 남기고 에스테르화 또는 에테르화된 몰식자산, 아니린, p-아미노디페닐아민 등을 들 수 있다. 그리고, 특히 바람직한 퀴논디아지드기 함유 화합물은 상술한 폴리히드록시벤조페논과 나프토퀴논-1,2-디아지드-5-술포닐클로라이드 또는 나프토퀴논-1,2-디아지드-4-술포닐클로라이드의 완전 에스테르화물이나 부분 에스테르화물이 바람직하다.

또, 상기 피막 형성 물질로서는 예를 들어 페놀, 크레졸, 크실레놀 등과 알데히드류로부터 얻은 노블락 수지, 아크릴 수지, 스티렌과 아크릴산의 공중합체, 히드록시스티렌의 중합체, 폴리비닐히드록시벤조에이트, 폴리비닐히드록시벤잘 등의 알칼리 가용성 수지가 유효하다. 특히, 바람직한 포지티브형 포토레지스트 조성물로서는 피막 형성 물질로서 크레졸이나 크실레놀의 단독 또는 혼합물과 알데히드류로부터 합성된 노블락계 수지를 함유하는 것이며, 저분자량역을 컷한 중량 평

균 분자량이 2000 ~ 20000, 바람직하게는 5000 ~ 15000 의 범위의 것이 적합하다. 이 포지티브형 포토레지스트 조성물에 있어서는 상기 감광성 물질을 피막 형성 물질 100 중량부에 대하여 10 ~ 40 중량부, 바람직하게는 15 ~ 30 중량부의 범위에서 배합한 것을 적합하게 사용할 수 있다.

또, 네거티브형 포토레지스트에 관해서는 특별히 한정되지 않으며, 종래 네거티브형 포토레지스트로서 공지된 것이 사용될 수 있지만, 미세 패턴 형성용의 네거티브형 레지스트로서 사용되는 가교제, 산발생제 및 베이스 중합체의 3 성분을 함유하여 이루어진 화학 증폭형인 네거티브형 레지스트가 특히 바람직하다.

이어서, 본 발명의 레지스트 적층체의 작성 및 사용 방법의 한 예를 나타낸다. 먼저, 실리콘 웨이퍼 등의 기판 상에 포토레지스트막을 형성한 후, 본 발명의 반사 방지막 형성용 도포액을 스핀너법에 의해 포토레지스트막 상에 도포하고, 이어서 가열 처리하여 포토레지스트막 상에 반사 방지막을 형성시켜 본 발명의 2 층 구조의 레지스트 적층체를 형성한다. 또한, 가열 처리는 반드시 필요한 것은 아니며, 도포만으로 균일성이 우수한 양호한 도막을 얻을 수 있는 경우에는 가열하지 않아도 된다.

이어서, 자외선, 원자외선 (엑시머 레이저를 포함한다) 등의 활성 광선을 노광 장치를 사용하여 반사 방지막을 개재하여 포토레지스트막에 선택적으로 조사한 후, 현상 처리하여 실리콘 웨이퍼 상에 레지스트 패턴을 형성한다.

또한, 반사 방지막은 활성 광선의 간섭 작용을 효과적으로 저감시키기 위한 최적 막 두께를 갖고, 이 최적 막 두께는  $\lambda/4n$  (여기에서,  $\lambda$ 는 사용하는 활성 광선의 파장,  $n$ 은 반사 방지막의 굴절율을 나타낸다.) 의 홀수배이다. 예를 들어, 굴절율 1.41 의 반사 방지막이라면 자외선 (g 선) 에 대해서는 77 nm 의 홀수배, 자외선 (i 선) 에 대해서는 65 nm 의 홀수배 또 원자외선 (엑시머 레이저) 에 대해서는 44 nm 의 홀수배가 각각 활성 광선에 대한 최적 막 두께로서, 각각의 최적 막 두께의  $\pm 5$  nm 의 범위인 것이 바람직하다.

또, 이 반사 방지막을 화학 증폭형인 네가티브형 또는 포지티브형 레지스트 상에 형성시킨 경우, 반사 방지 효과와 더불어 레지스트 패턴 형상의 개선 효과도 갖기 때문에 바람직하다. 통상, 화학 증폭형 레지스트는 반도체 제조 라인의 대기 중에 존재하는 N-메틸-2-피롤리돈, 암모니아, 피리딘, 트리에틸아민 등의 유기 알칼리 증기의 작용을 받아, 레지스트막 표면에서 산 부족이 되기 때문에, 네거티브형 레지스트의 경우, 레지스트 패턴의 틈이 원형을 떠는 경향이 있으며, 또 포지티브형 레지스트의 경우, 레지스트 패턴이 차양형으로 연결되는 일이 있다. 레지스트 패턴의 형상 개선 효과란 이 같은 현상을 없애고 직사각형의 패턴 형상을 얻을 수 있는 것이다. 이 같이 본 발명의 반사 방지막은 화학 증폭형인 레지스트의 보호막 재료로서도 적합하게 사용할 수 있는 것이다.

이 반사 방지막은 포토레지스트막의 현상 처리와 동시에 제거해도 되지만, 완전히 제거시키기 위해서는 현상 처리 전에 반사 방지막을 박리 처리해도 된다. 이 박리 처리는 예를 들어 스핀너에 의해 실리콘 웨이퍼를 회전시키면서 반사 방지막을 용해 제거하는 용제를 도포하여 반사 방지막만을 완전히 제거하는 것 등에 의해 실시할 수 있다. 반사 방지막을 제거하는 용제로서는 계면 활성제를 배합한 수용액을 사용할 수 있다.

이하, 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해 보다 더 설명한다.

### 실시예 1

크레졸 노볼락 수지와 나프토퀴논디아지드 화합물을 함유하여 이루어진 포지티브형 포토레지스트인 TSMR-AR80 (도쿄 오우카고오교 (주) 제조) 를 실리콘 웨이퍼 상에 스핀너로 도포하고, 핫플레이트 상에서 90 °C 에서 90 초간 가열하여 막 두께 1050 nm 의 포토레지스트막을 형성한다.

또, 퍼플루오로옥틸술폰산 ( $C_8F_{17}SO_3H$ ) 인 EF-101 (토케무프로덕츠사 제조) 20 % 수용액 500 g 및 퍼플루오로옥탄산 ( $C_7F_{15}CO_2H$ ) 인 EF-201 (토케무프로덕츠사 제조) 20 % 수용액 500 g 을 모노에탄올아민의 20 % 수용액 110 g 과 혼합한다. 이 혼합 용액 100 g 과 비닐이미다졸 및 비닐피롤리돈 (중량비 1 : 9) 의 공중합체 Luvitec VPMA91 (BASF 사 제조) 의 20 % 수용액 50 g 을 혼합하여 얻은 수용액에 순수한 물을 첨가하여 전체량을 1000 g 으로 하여 본 발명의 반사 방지막 형성용 도포액을 제조한다.

이어서, 상기 포토레지스트막 상에 상기 반사 방지막 형성용 도포액을 도포하고, 90 °C 에서 90 초간 가열하여 막 두께 64 nm 의 반사 방지막을 형성하고 본 발명의 레지스트 적층체를 얻는다.

그 후, 마스크 패턴을 개재하여 축소 투영 노광 장치 NSR-1755i7A (니콘사 제조) 를 사용하여 i 선을 조사하고 핫플레이트 상에서 110 °C 에서 90 s 의 베이킹을 실시하여 2.38 % TMAH (테트라메틸암모늄히드록시드) 수용액으로 23 °C 에서 60 초간 패들 현상하고 그 후 순수한 물로 세정을 실시한다.

이렇게 해서 얻은 포토레지스트 패턴에 관하여 SEM (주사형 전자 현미경) 을 사용하여 패턴을 관찰하였다. 결과는 양호한 것으로 또 포토레지스트 용액과 반사 방지막 형성용 도포액의 폐액이 혼합되는 배관에서의 폐액의 막힘도 볼 수 없었다.

### 실시예 2

반사 방지막 형성용 도포액으로서, 퍼플루오로옥탄술포산 ( $C_8F_{17}SO_3H$ ) 인 EF-101 (토케무프로덕츠사 제조) 20 % 수용액 500 g 과 모노에탄올아민의 20 % 수용액 40 g 을 혼합하여 이 혼합 용액 100 g 과 비닐이미다졸 및 비닐피롤리돈 (중량비 1 : 9) 의 공중합체 Luvitec VPMA91 (BASF 사 제조) 의 20 % 수용액 50 g 을 혼합하여 얻은 수용액에 순수한 물을 첨가하여 전체량을 1000 g 으로 한 것을 사용한 것 이외에는 실시예 1 을 반복한다.

이것을 동일한 방법으로 관찰한 바, 패턴은 양호한 것으로 배관에서의 폐액 막힘도 일어나지 않았다.

### 실시예 3

반사 방지막 형성용 도포액으로서, 퍼플루오로옥탄산 ( $C_7F_{15}CO_2H$ ) 인 EF-201 (토케무프로덕츠사 제조) 20 % 수용액 500 g 과 모노에탄올아민의 20 % 수용액 55 g 을 혼합하여 이 혼합 용액 100 g 과 비닐이미다졸 및 비닐피롤리돈 (중량비 1 : 9) 의 공중합체 Luvitec VPMA91 (BASF 사 제조) 의 20 % 수용액 50 g 을 혼합하여 얻은 수용액에 순수한 물을 첨가하여 전체량을 1000 g 으로 한 것을 사용한 것 이외에는 실시예 1 을 반복한다.

이것을 동일한 방법으로 관찰한 바, 패턴은 양호한 것으로 배관에서의 폐액 막힘도 일어나지 않았다.

### 비교예 1

반사 방지막 형성용 도포액으로서, 퍼플루오로옥틸술포산 ( $C_8F_{17}SO_3H$ ) 인 EF-101 (토케무프로덕츠사 제조) 20 % 수용액 500 g 과 퍼플루오로옥탄산 ( $C_7F_{15}CO_2H$ ) 인 EF-201 (토케무프로덕츠사 제조) 20 % 수용액 500 g 을 모노에탄올아민의 20 % 수용액 110 g 과 혼합하여 이 혼합 용액 100 g 과 폴리비닐피롤리돈의 20 % 수용액 50 g 을 혼합하여 얻은 수용액에 순수한 물을 첨가하여 전체량을 1000 g 으로 한 것을 사용한 것 이외에는 실시예 1 을 반복한다.

이것을 동일한 방법으로 관찰한 바, 패턴은 양호한 것이지만, 배관에서의 폐액 막힘이 발생하였다.

### 비교예 2

반사 방지막 형성용 도포액으로서, 퍼플루오로옥틸술포산 ( $C_8F_{17}SO_3H$ ) 인 EF-101 (토케무프로덕츠사 제조) 20 % 수용액 500 g 을 모노에탄올아민의 20 % 수용액 40 g 과 혼합하여 이 혼합 용액 100 g 과 비닐피롤리돈 및 아세트산비닐 (중량비 2 : 1) 의 공중합체의 20 % 수용액 (VA-64 (BASF 사 제조)) 50 g 을 첨가하여 얻은 수용액에 순수한 물을 첨가하여 전체량을 1000 g 으로 한 것을 사용한 것 이외에는 동일한 조작으로 포토레지스트 패턴을 형성한다.

이것을 동일한 방법으로 관찰한 바, 패턴은 양호한 것이지만, 배관에서의 폐액 막힘이 발생하였다.

### **발명의 효과**

본 발명에 따르면 일반적인 포토레지스트 조성물과의 상용성의 밸런스가 우수하며, 하나의 도포 장치로 포토레지스트 조성물의 도포와 반사 방지막의 형성을 순차적으로 실시한 경우라도 그 폐액이 폐액 배관 내에서 막히지 않고 효율적으로 반도체 소자를 제조할 수 있고 또한 크린룸 내의 공간 절약화에도 유리한 리소그래피용 반사 방지막 형성용 조성물 및 이것을 사용한 레지스트 적층체가 제공된다.