



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월26일

(11) 등록번호 10-1486390

(24) 등록일자 2015년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) **G03F 7/004** (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7015127
 (22) 출원일자(국제) 2008년12월10일
 심사청구일자 2013년07월23일
 (85) 번역문제출일자 2010년07월08일
 (65) 공개번호 10-2010-0099265
 (43) 공개일자 2010년09월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/072432
 (87) 국제공개번호 WO 2009/078322
 국제공개일자 2009년06월25일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2007-323198 2007년12월14일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20030219682 A1
 US20050239932 A1
 전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 아이피 (재팬) 가부시카가이사
 일본, 113-0021, 도쿄도, 분쿄구 혼코마고메, 2-28-8, 분쿄그린코트
 (72) 발명자
아키야마 야스시
 일본 시즈오카켄 4371412 가케가와시 치하마 3330
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시카가이사 내
노야 고
 일본 시즈오카켄 4371412 가케가와시 치하마 3330
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시카가이사 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장훈

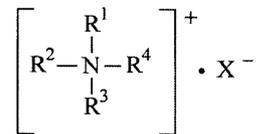
심사관 : 조승현

(54) 발명의 명칭 **표면 반사 방지막 형성용 조성물 및 이를 사용한 패턴 형성 방법**

(57) 요약

본 발명에는 1종 이상의 불소 함유 화합물, 하기 화학식 1로 표시되는 4급 암모늄 화합물 및, 필요에 따라, 수용성 중합체, 산, 계면활성제, 수성 용매로 이루어진 표면 반사 방지막 형성용 조성물이 기재되어 있다:

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 하나 이상은 하이드록실기 또는 알칸올기이고, 그 외는 수소 또는 탄소수가 1 내지 10의 알킬기이고,

X⁻는 하이드록실기, 할로젠화물 이온 또는 황산 이온이다.

이 표면 반사 방지막 형성용 조성물은, 종래의 표면 반사 방지막 형성용 조성물에 비해, 저도포로 동등한 기능을 갖는다.

(72) 발명자

구라모토 가쓰토시

일본 사이타마켄 3320011 가와구치시 모토고 1-4-5
#301

다카노 유스케

일본 시즈오카켄 4371412 가케가와시 치하마 3330
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 가부시키키가이샤
내

특허청구의 범위

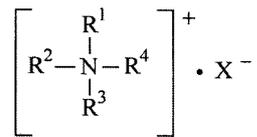
청구항 1

(A) 1종 이상의 불소 함유 화합물 및

(B) 하기 화학식 1로 표시되는 제4급 암모늄 화합물을 함유하고,

상기 불소 함유 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 중합 단위를 포함하는 불소계 중합체, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 중합 단위와 하기 화학식 3으로 표시되는 중합 단위를 포함하는 불소계 중합체인 것을 특징으로 하는, 표면 반사 방지막 형성용 조성물.

[화학식 1]

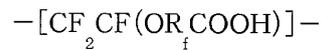


상기 화학식 1에서,

R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 하나 이상은 하이드록실기 또는 알칸올기이고, 그 외는 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

X⁻는 하이드록실기, 할로겐화물 이온 또는 황산 이온이다.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,

R_f는 에테르성 산소원자를 포함할 수 있는 직쇄상 또는 분지상의 퍼플루오로알킬렌기이고,

X¹은 불소원자, 염소원자 또는 수소원자이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 4급 암모늄 화합물의 R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 하나 이상이 하이드록시에틸렌기인 것을 특징으로 하는, 표면 반사 방지막 형성용 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 수용성 중합체가 추가로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는, 표면 반사 방지막 형성용 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 산 및/또는 계면활성제, 및 수성 용매를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는, 표면 반사 방지막 형성용 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 산이, 황산, 염산, 질산, 인산, 플루오르화수소 또는 브롬화수소이며, 상기 계면활성제가, 알킬설포산, 알킬벤젠설포산, 알킬카복실산, 알킬벤젠카복실산, 또는 이들 화합물 중의 알킬기의 수소 중 전부 또는 일부가 불소원자로 치환된 것을 특징으로 하는, 표면 반사 방지막 형성용 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 수성 용매가 물인 것을 특징으로 하는, 표면 반사 방지막 형성용 조성물.

청구항 10

포토리소그래피막 위에 제1항 또는 제2항에 기재된 표면 반사 방지막 형성용 조성물을 도포하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 패턴 형성 방법.

청구항 11

포토리소그래피막 위에 제1항 또는 제2항에 기재된 표면 반사 방지막 형성용 조성물을 도포하고 가열하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 패턴 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 표면 반사 방지막 형성용 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 포토리소그래피를 사용하는 포토 리소그래피 기술에 의해 패턴 형성을 실시할 때에, 입사광 또는 포토리소그래피막 표면에서의 반사광이 포토리소그래피막 내에 있어서 기관으로부터의 반사광과 간섭함으로써 초래되는 패턴 치수 정밀도의 저하(패턴 치수폭의 변동)를 방지하기 위한 간섭 방지막을 포토리소그래피막 위에 형성시키기 위한 표면 반사 방지막 형성용 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 표면 반사 방지막 형성용 조성물을 사용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체 소자의 제조에 있어서는, 실리콘 웨이퍼 등의 기관 위에 포토리소그래피막을 형성하고, 여기에 활성 광선을 선택적으로 조사한 후, 현상 처리를 실시하여, 기관 위에 레지스트 패턴을 형성하는 리소그래피 기술이 응용되고 있다.

[0003] 최근, LSI에 있어서 보다 높은 집적도를 획득하기 위해서, 리소그래피 프로세스에 있어서의 가공 선폰의 미세화가 급속히 진행되고 있다. 이러한 가공 선폰의 미세화를 진행시킬 때, 포토리소그래피, 반사 방지막, 노광 방법, 노광 장치, 현상제, 현상 방법, 현상 장치 등을 비롯하여, 리소그래피의 모든 공정, 사용 재료에 관해서 여러 가지 제안이 이루어지고 있다. 예를 들면, 표면 반사 방지막으로서, 퍼플루오로옥탄산이나 퍼플루오로옥탄설포산 등의 불소계 화합물이나 불소계 중합체 등의 불소 함유 화합물을 포함하는 조성물을 레지스트막의 상층에 도포하여 표면 반사 방지막을 형성시키는 것이 알려져 있다. 레지스트층 위에 반사 방지막을 마련하면, 레지스트막 두께 대 감도 곡선의 진폭의 폭이 작아져, 레지스트층의 막 두께가 불균일한 경우에도, 감도 편차가 작아지고, 나아가서는 치수 편차가 작아진다고 하는 이점이 있다. 또한, 표면 반사 방지막을 사용하면 입사광과 반사광 또는 반사광끼리의 간섭에 의한 스탠딩 웨이브(standing wave)를 저감할 수 있는 이점을 가진다.

[0004] 노광 장치에 관해서는, 고미세화에 유효한 단파장 광원을 사용하는 프로세스, 즉 KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm) 등의 원자외선이나 또는 X선, 전자선을 노광 광원으로서 사용하는 방법이 제안되어,

일부 실용화되고 있다. 이러한 단파장의 광원을 사용하는 리소그래피 프로세스에 있어서는, 단파장의 에너지선에 대응하여 고감도의 화학 증폭형 레지스트가 제안되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제(평)2-209977호, 일본 공개특허공보 제(평)2-19847호, 일본 공개특허공보 제(평)3-206458호, 일본 공개특허공보 제(평)4-211258호, 일본 공개특허공보 제(평)5-249682호].

[0005] 한편, 불소원자를 함유하는 화합물은, 불소원자의 큰 분자 부피와 작은 원자 굴절을 가진다고 하는 특징에 의해 저굴절을 나타내고, 그 굴절율의 값은, 화합물 중의 불소 함유량에 거의 정비례하는 것이 알려져 있다. 상기의 퍼플루오로옥탄산이나 퍼플루오로옥탄설폰산 등의 불소계 계면활성제는, 저굴절을 가지며, 수성 용매에 의한 현상이 가능하여 반사 방지 성능을 발휘시키는 데 있어서 바람직한 화합물이다. 상기 불소계 계면활성제가 결여되면 피막의 굴절율이 증대하게 되고, 정재파 효과, 다중 반사 효과를 충분히 억제할 수 없어, 결과로서 레지스트의 치수 정밀도는 저하된다.

[0006] 그러나, 이러한 불소계 화합물에 관해서는, 분해성 및 축적성이 문제가 되고 있으며, 일본에 있어서도 2002년에 「화학 물질의 심사 및 제조 등의 규제에 관한 법률」에 의한 제2종 감시 화학 물질로 지정되어 있다. 이로 인해, 이들을 대신하는 것으로서, 불소계 중합체를 사용한 반사 방지 코팅용 조성물이 제안되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제2004-037887호]. 상기 일본 공개특허공보 제2004-037887호에 개시되어 있는 불소계 중합체를 사용한 반사 방지막 형성용 조성물에 관해서는, 도포성에 관해서도 기존 재료와 조금도 손색 없고, 종래와 동일한 도포 방법 및 도포 장치를 사용하여 반사 방지막을 형성할 수 있다.

[0007] 하지만, 최근의 반도체 산업에 있어서는, 각종 도포액의 도포량을 적게 하고, 이 저도포량화에 의해 폐액량을 감소시켜 환경에 대한 영향을 가능한 한 적게 하는 것이 요망되고 있다. 그리고, 표면 반사 방지막의 형성시에는, 상기 불소계 화합물에 관해서는, 분해성 및 축적성 등, 건강상, 환경상의 문제가 있는 점에서, 이러한 도포액의 저도포량화가 강하게 요망되고 있으며, 또한 이러한 문제가 없는 불소계 중합체 약액(藥液) 재료를 사용하는 경우에도, 환경 대응면 및 비용면에서, 저도포량화에 의한 폐액량의 삭감이 요망되고 있다.

[0008] 한편, 반사 방지막의 재료로서, 제4급 암모늄 수산화물을 사용하는 것은 이미 알려져 있다. 이러한 제4급 암모늄 수산화물을 반사 방지막의 재료로서 사용하는 예를 들면, 반사 방지막 재료로서 저굴절을 갖는 제4급 암모늄 화합물을 사용하는 것을 들 수 있다[참조: 일본 공개특허공보 제(평)7-295210호]. 그러나, 일본 공개특허공보 제(평)7-295210호에는, 제4급 암모늄 수산화물을 불소 함유 화합물과 조합하여 사용하는 것과, 이것에 의해 저굴절율 재료로서 불소 함유 화합물을 포함하는 표면 반사 방지막 형성용 조성물의 저도포량화가 도모되는 것에 관한 기재는 없다. 또한, 제4급 암모늄 화합물을 저굴절율 재료로서 사용한 표면 반사 방지막 재료는 ArF 또는 KrF 엑시머 레이저용의 반사 방지막으로서의 성능에 문제가 남아 있다. 또한 다른 예로서, 분해성 및 축적성의 문제가 없는 탄화불소 화합물을 반사 방지막 재료로서 사용한 레지스트 상층막 형성 재료에, 첨가제로서 제4급 암모늄 수산화물 등의 함질소 화합물을 사용하는 것도 제안되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제2005-157259호]. 일본 공개특허공보 제2005-157259호에는, 상기 제4급 암모늄 수산화물로서 테트라알킬암모늄 수산화물과 함께 콜린도 열기되어 있지만, 콜린을 포함하여 제4급 암모늄 수산화물을 사용한 구체예의 기재, 및 콜린을 사용함으로써 도포액의 저도포량화가 도모되는 것에 관한 기재는 없다. 또한, 상기 일본 공개특허공보 제2004-037887호에는, 불소계 중합체를 사용하는 반사 방지막 코팅용 조성물에, 제4급 암모늄 수산화물 등의 아민을 첨가하는 것이 기재되어 있지만, 하이드록실기 또는 알칸올기를 질소의 치환체로서 포함하는 제4급 암모늄 수산화물에 관한 기재는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

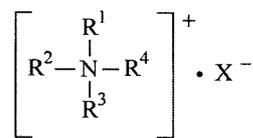
[0009] 본 발명은 상기와 같은 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 저굴절율 재료로서 불소 함유 화합물을 포함하는 표면 반사 방지막 형성용 조성물에 있어서, 표면 반사 방지막을 형성할 때의 저도포량화가 가능한 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 보다 구체적으로는, 종래 공지된 불소 함유 화합물을 포함하는 표면 반사 방지막 형성용 조성물에 비해 저도포량임에도 불구하고, 종래와 동일한 기능, 즉 포토레지스트막 내에 있어서 기관으로부터의 반사광과 입사광 또는 포토레지스트 표면에서의 반사광과 간섭함으로써 초래되는 패턴 치수 정밀도의 저하(패턴 치수폭의 변동)가 없고, 또한 화학 증폭형 레지스트와 표면 반사 방지막의 인터믹스(intermix)에 의해 야기되는, 에칭 공정에 부적합한 T-톱, 라운드톱 등의 패턴 형상의 열화를 일으키지 않는 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 저굴절율 불소 함유 화합물을 사용한 표면 반사 방지막 형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 예의 연구, 검토를 실시한 결과, 기판 위에 형성된 화학 증폭형 포토레지스트막 위에, 불소 함유 화합물을 포함하는 표면 반사 방지막 형성용 조성물을 도포하고, 표면을 진수화한 후, 노광, 현상하여 레지스트 패턴을 수득할 때에, 당해 반사 방지막 형성용 조성물에 하이드록실기 또는 알칸올기를 갖는 4급 암모늄염을 첨가함으로써, 반사 방지막 형성용 조성물의 적하량을 종래의 반사 방지막보다 소량으로 해도 기판 위에 균일한 소정막 두께의 반사 방지막을 형성할 수 있는 것, 즉 재료의 저도포량화가 가능한 것을 밝혀내고, 이 지견에 기초하여 본 발명을 이룬 것이다.

[0011] 즉, 본 발명은, (A) 1종 이상의 불소 함유 화합물 및 (B) 화학식 1로 표시되는 제4급 암모늄 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 표면 반사 방지막 형성용 조성물에 관한 것이다:

화학식 1



[0012]

상기 화학식 1에서,

[0013]

[0014] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 하나 이상은 하이드록실기 또는 알칸올기이고, 그 외는 수소 또는 탄소수가 1 내지 10인 알킬기이고,

[0015]

X^- 는 하이드록실기, 할로젠화물 이온 또는 황산 이온이다.

[0016]

상기 표면 반사 방지막 형성용 조성물에는, 또한 수용성 중합체가 함유되어 있어도 된다. 또한 상기 표면 반사 방지막 형성용 조성물에는, 산(단, 상기 불소 함유 화합물, 수용성 중합체가 산인 경우, 이들에 관해서는, 여기에서 말하는 산에서 제외한다), 계면활성제, 수성 용매가 함유되어 있는 것이 바람직하다.

[0017]

또한, 본 발명은, 포토레지스트막 위에 상기 표면 반사 방지막 형성용 조성물을 도포하고, 필요에 따라, 가열하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

[0018]

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 서술한다.

[0019]

상기한 바와 같이, 본 발명의 표면 반사 방지막 형성용 조성물은, 불소 함유 화합물과 상기 화학식 1로 표시되는 제4급 암모늄 화합물을 함유하고, 또한 필요에 따라, 수용성 중합체, 산, 계면활성제, 수성 용매를 포함하는 것이다. 이하에서는, 우선 본 발명의 특징을 이루는, 상기 화학식 1로 표시되는 제4급 암모늄 화합물로부터 설명한다.

[0020]

상기 화학식 1로 표시되는 제4급 암모늄 화합물은, 화학식 1 중의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 하나 이상이 하이드록실기 또는 알칸올기를 나타내고, 그 외는 수소 또는 탄소수가 1 내지 10의 알킬기를 나타내고, 또한 X^- 는 하이드록실기, 할로젠화물 이온, 황산 이온 등의 음이온기를 나타내는 화합물이다. 알칸올기로서는, 탄소수 1 내지 10의 알칸올기를 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알칸올기이다. 또한, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로서는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기가 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 상기 화학식 1로 표시되는 제4급 암모늄 화합물을 사용함으로써, 불소 함유 화합물을 사용하는 표면 반사 방지막 형성용 조성물의 도포성이 개선되어, 저도포량화를 달성할 수 있다.

[0021]

이들 제4급 암모늄 화합물의 예로서는, 예를 들면, N,N,N-트리메틸하이드록시암모늄 하이드록사이드, N,N-디메틸하이드록시암모늄 하이드록사이드, N-메틸트리하이드록시암모늄 하이드록사이드, 테트라하이드록시암모늄 하이드록사이드, N,N,N-트리메틸메탄올암모늄 하이드록사이드, N,N-디메틸-디메탄올암모늄 하이드록사이드, N-메틸-트리메탄올암모늄 하이드록사이드, 테트라메탄올암모늄 하이드록사이드, N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드, N,N-디메틸-디에탄올암모늄 하이드록사이드, N-메틸-트리에탄올암모늄 하이드록사이드, 테트라에탄

올암모늄 하이드록사이드, N,N,N-트리메틸프로판올암모늄 하이드록사이드, N,N-디메틸-디프로판올암모늄 하이드록사이드, N-메틸-트리프로판올암모늄 하이드록사이드, 테트라프로판올암모늄 하이드록사이드 등을 들 수 있다. 이들 예시된 화합물은, 단순히 예로서 든 것에 지나지 않는 것으로, 본 발명에서 사용되는 제4급 암모늄 화합물이 이들 예시된 제4급 암모늄염에 한정되는 것이 아니다. 제4급 암모늄 화합물은, 반사 방지막 형성용 조성물이 물 또는 수성 용액으로서 사용되는 경우, 당해 조성물 중, 0.001 내지 5중량%, 바람직하게는 0.005 내지 1중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.5중량% 함유된다.

[0022] 본 발명에 사용되는 불소 함유 화합물로서는, 수성 용제(후술하는 바와 같이 수성 용제는 물로 이루어지거나 물 및 유기 용제를 포함하는 용액이다)에 용해되는 것, 즉 수용성이면 어떤 것이라도 가능하며, 종래 표면 반사 방지막 재료로서 사용되고 있는 수용성 불소 함유 화합물 중 어느 것이라도 사용할 수 있다. 불소 함유 화합물로서 바람직한 것으로서는, 예를 들면 다음과 같은 불소계 화합물을 들 수 있다.

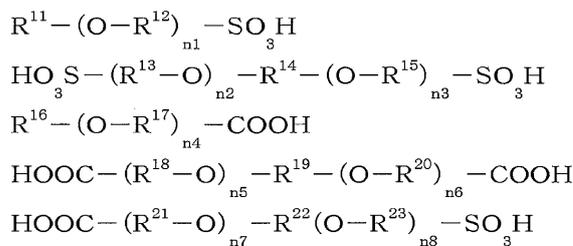
[0023] (1) C₄ ~ C₁₅의 퍼플루오로알킬카복실산,

[0024] (2) C₄ ~ C₁₀의 퍼플루오로알킬설포산,

[0025] (3) 퍼플루오로아디프산

[0026] (4) C₄ ~ C₁₅의 퍼플루오로알케닐에테르설포산,

[0027] (5) 하기식으로 나타낸 불소화 알킬폴리에테르설포산 및 불소화 알킬폴리에테르카복실산



[0028] 상기 화학식에서,
 [0029] 상기 화학식에서,

[0030] R¹¹ 및 R¹⁶은 각각 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자로 치환되어 있는 알킬기이고,

[0031] R¹² 내지 R¹⁵ 및 R¹⁷ 내지 R²³은 각각 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자로 치환되어 있는 알킬렌기이고, 복수의 R¹², R¹³, R¹⁵, R¹⁷, R¹⁸, R²⁰, R²¹ 및 R²³은 각각 동일하거나 상이해도 되며, 또한 R¹³ 및 R¹⁵, R¹⁸ 및 R²⁰, R²¹ 및 R²³에 관해서는 각각 동일한 분자내에서 동일하거나 상이해도 되며,

[0032] n₁ 내지 n₈은 각각 1 이상의 정수이다.

[0033] 또한, 불소계 중합체로서는, 바람직한 것으로서,

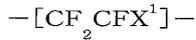
[0034] (6) 하기 화학식 2로 표시되는 중합 단위를 포함하는 불소계 중합체 또는 하기 화학식 2로 표시되는 중합 단위와 하기 화학식 3으로 표시되는 중합 단위를 포함하는 불소계 중합체를 들 수 있다.

화학식 2



[0035]

화학식 3



[0036]

상기 화학식 2 및 3에서,

[0037]

R_f 는 에테르성 산소원자를 포함할 수 있는 직쇄상 또는 분지상의 퍼플루오로알킬렌기이고,

[0038]

X^1 은 불소원자, 염소원자 또는 수소원자이다.

[0039]

상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위로서는, R_f 가 C_{1-5} 의 퍼플루오로알킬렌기인 것이 바람직하고, 또한 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위로서는, X^1 이 불소원자인 것이 바람직하다.

[0040]

상기 화학식 2로 표시되는 중합 단위를 포함하는 불소계 중합체 또는 상기 화학식 2로 표시되는 중합 단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 중합 단위를 포함하는 불소계 중합체는, 폴리스티렌 환산으로 수평균 분자량이 1×10^3 내지 3×10^4 인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 불소 함유 화합물은, 카복실산기 또는 설포산기를 분자내에 갖는 것을 바람직하게 사용할 수 있고, 또한 산의 상태로 사용되는 것이 바람직하지만, 암모늄염, 유기 아민염이 사용될 수도 있다. 또한, 상기 예는 단순한 예시이며, 본 발명에서 사용되는 불소 함유 화합물이 상기 예시 화합물에 한정되는 것이 아닌 것은 물론이다.

[0041]

이들 불소 함유 화합물은, 단독으로 사용할 수 있고, 2종류 이상 조합하여 사용해도 된다. 또한, 불소 함유 화합물은, 수성 용매에 대한 용해성, 조성물의 도포성, 형성되는 막 두께 등을 고려하여, 적당한 농도로 사용될 수 있다. 예를 들면, 불소 함유 화합물이, 퍼플루오로알킬설포산, 퍼플루오로알킬카복실산 및 퍼플루오로아디프산 등의 불소계 화합물인 경우, 반사 방지막 형성용 조성물 중, 바람직하게는 0.1 내지 25중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 4중량%가 된다. 또한, 불소 함유 화합물이 불소계 중합체인 경우, 반사 방지막 형성용 조성물 중, 바람직하게는 0.1 내지 25중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 4중량%가 된다. 또한, 불소 함유 화합물은, 화학식 1로 표시되는 제4급 암모늄 화합물 1중량부에 대해, 1 내지 100중량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 80중량부이다. 불소 함유 화합물의 양이 1중량부 미만이면 굴절율의 저감이 충분하지 않다고 하는 문제가 있으며, 또한 100중량부를 초과하면 저도포량화의 효과가 약해진다고 하는 문제가 있다.

[0042]

한편, 본 발명의 반사 방지막 형성용 조성물에 있어서, 첨가제로서 사용되는 계면활성제로서는, 예를 들면, 비이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 양성 계면활성제 등의 계면활성제를 들 수 있다. 비이온계 계면활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 디에스테르, 폴리옥시 지방산 모노에스테르, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록 중합체, 아세틸렌 글리콜 유도체 등을, 또한 음이온계 계면활성제로서는, 알킬설포산, 알킬벤젠설포산, 알킬카복실산 및 이의 암모늄염 또는 유기 아민염, 알킬벤젠카복실산 및 이의 암모늄염 또는 유기 아민염, 또는 이들 알킬기의 수소원자 중 전부 또는 일부가 불소원자로 치환된 것, 알킬디페닐 에테르 디설포산 및 이의 암모늄염 또는 유기 아민염, 알킬디페닐 에테르 설포산 및 이의 암모늄염 또는 유기 아민염, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 황산 및 이의 암모늄염 또는 유기 아민염, 알킬황산 및 이의 암모늄염 또는 유기 아민염 등을, 양성 계면활성제로서는, 2-알킬-N-카복시메틸-N-하이드록시에틸이미다졸리늄 베타인, 라우릴산 아마이드 프로필하이드록시설포 베타인 등을 들 수 있다.

[0043]

이들 계면활성제 중에서도, 알킬설포산, 알킬벤젠설포산, 알킬카복실산, 알킬벤젠카복실산, 또는 이들 알킬기의 수소원자 중 전부 또는 일부가 불소원자로 치환된 것이 바람직한 것이며, 이 중에서도 알킬기의 탄소수가 C_{1-20} 인 것이 바람직하다. 이들 계면활성제는, 반사 방지막 형성용 조성물 중, 0.01 내지 2.0중량%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 1.0중량%의 양으로 사용된다. 이들 계면활성제는 단독으로 사용되어도 되며, 2종류 이상 조합하여서 사용되어도 된다.

[0044]

또한, 본 발명의 반사 방지막 형성용 조성물에 사용되는 산은 유기산, 무기산 중 어느 것이라도 가능하지만, 황산, 염산, 질산, 인산, 플루오르화수소, 브롬화수소 등의 무기산이 바람직하다. 이들 산은, 반사 방지막 형성

[0045]

용 조성물 중, 0.01 내지 2.0중량%의 양으로 사용된다.

- [0046] 본 발명에 있어서는, 포토레지스트가 화학 증폭형 포지티브형 포토레지스트인 경우에는, 반사 방지막 형성용 조성물이 산성의 범위인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 반사 방지막 형성용 조성물의 pH 상태는, 7 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 4.0이며, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 3.0의 범위이다. 상기 pH의 상태로 함으로써, 화학 증폭형 레지스트와 반사 방지막의 인터믹스 등에 의해 야기되는, 에칭 공정에 부적합한 T-톱, 라운드톱 등의 패턴 형상의 열화를 일으키지 않는 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 포지티브형의 화학 증폭형 포토레지스트에 적용되는 반사 방지막 형성용 조성물로서는, 상기 불소 함유 화합물, 예를 들면 불소계 중합체와 산 또는 활성제의 비가, 중량비로, 1:0.01 내지 1:0.5가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1:0.01 내지 1:0.3이다. 이 때, 불소 함유 화합물에 산이 포함되는 경우, 게다가 수용성 중합체에 산이 포함되는 경우, 이들 불소계 중합체 및 수용성 중합체의 산 및 첨가하는 산 또는 활성제의 산을 합한 산의 몰수와 알칸올기 함유 4급 암모늄염의 염기의 몰비가, 1:0.01 내지 1:1.00인 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1:0.05 내지 1:0.8이며, 더욱 바람직하게는 1:0.05 내지 1:0.2이며, 이것에 의해서 상기의 적정한 pH의 범위로 제어된다.
- [0047] 본 발명의 반사 방지막 형성용 조성물에는, 필요에 따라, 성능을 손상시키지 않는 범위에서 성막성을 향상시키기 위해서 수용성 중합체를 배합할 수 있다. 특히 불소 함유 화합물로서 불소계 화합물이 사용되는 경우에는, 성막성의 관점에서 수용성 중합체를 사용하는 것이 통상 필요해진다. 본 발명의 반사 방지막 형성용 조성물에 사용되는 수용성 중합체로서는, 예를 들면, 폴리(비닐알콜), 폴리(아크릴산), 폴리(메타크릴산), 폴리(α -트리플루오로메틸아크릴산), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아세트산비닐), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-비닐알콜), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-아크릴산메틸), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-메타크릴산), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-메타크릴산메틸), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-말레산), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-말레산디메틸), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-무수 말레산), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-이타콘산), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-이타콘산메틸), 폴리(N-비닐피롤리돈-코-무수 이타콘산) 등의 비닐피롤리돈 공중합체, 폴리(비닐메틸에테르-코-무수 말레산), 폴리(에틸렌글리콜-코-프로필렌글리콜), 불소화폴리에테르, 폴리에틸렌옥사이드, 아밀로스, 텍스트란, 셀룰로스, 플루란 등을 들 수 있고, 폴리(아크릴산), 폴리(비닐피롤리돈), 불소화 폴리에테르 등이 특히 바람직한 것이다. 또한, 이들 구체예는 단지 예로서 든 것에 지나지 않는 것으로, 본 발명에서 사용되는 수용성 중합체가 상기의 수용성 중합체에 한정되는 것이 아니다. 또한, 수용성 중합체의 사용량은, 사용하는 중합체에 의해 바람직한 범위는 다르지만, 일반적으로는, 불소계 화합물이 사용되는 경우에는, 반사 방지막 형성 조성물 중, 0.05 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2중량%이며, 또한 불소계 중합체가 사용되는 경우에는, 불소계 중합체와의 합계량이 조성물 중 0.05 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2중량%인 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 본 발명의 반사 방지막 형성용 조성물에 사용되는 수성 용매로서는, 물 또는 물과 수가용성의 유기 용매의 균일 혼합액을 들 수 있다. 수성 용매로서는 통상적으로 물이 사용된다. 본 발명의 반사 방지막 형성용 조성물에 사용되는 물로서는, 증류, 이온 교환 처리, 필터 처리, 각종 흡착 처리 등에 의해, 유기 불순물, 금속 이온 등이 제거된 것이 바람직하다.
- [0049] 또한, 추가적인 도포성의 향상을 목적으로 하여, 물에 가용인 유기 용매를 물과 함께 사용하는 것도 가능하다. 물에 가용인 유기 용매로서는, 물에 대해 0.1중량% 이상 용해되는 용매이면 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, 메틸 알콜, 에틸 알콜, 이소프로필 알콜 등의 알콜류, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등의 케톤류, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 락테이트 등의 에스테르류, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 메틸셀로솔브, 셀로솔브, 부틸셀로솔브, 셀로솔브 아세테이트, 알킬셀로솔브 아세테이트, 부틸카비톨, 카비톨 아세테이트 등의 극성 용매를 들 수 있다. 이들 구체예는 단지 유기 용매의 예로서 든 것에 지나지 않는 것으로, 본 발명에서 사용되는 유기 용매가 이러한 용매에 한정되는 것이 아니다.
- [0050] 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서는, 상기 본 발명의 표면 반사 방지막 형성용 조성물을 포토레지스트막 위에 소정의 두께로 도포함으로써, 표면 반사 방지막이 형성된다. 본 발명의 표면 반사 방지막 형성용 조성물이 도포되는 포토레지스트로서는, 종래 알려진 어느 것이라도 가능하며, 포지티브형이라도 네가티브형 레지스트라도 가능하다. 본 발명에 있어서는, 포토레지스트로서, 포지티브형 화학 증폭형 포토레지스트가 바람직하게 사용된다.
- [0051] 본 발명의 패턴 형성 방법에서 사용되는 포지티브형 화학 증폭형 포토레지스트는, 종래 공지된 포지티브형 화학 증폭형 포토레지스트이면 어느 것이라도 가능하다. 포지티브형의 화학 증폭형 포토레지스트로서는, 예를 들면 폴리하이드록시스티렌을 t-부톡시카보닐기로 보호한 중합체와 광산 발생제의 조합으로 이루어진 것[참조: H.

Ito, C. G. Willson: Polym. Eng. Sci., 23, 1012(1983)]을 비롯하여, 일본 공개특허공보 제(평)2-27660호에는, 트리페닐설포늄·헥사플루오로아세테이트와 폴리(p-3급-부톡시카보닐옥시- α -메틸스티렌)의 조합으로 이루어진 레지스트 등 다양한 것이 알려져 있으며, 어느 것도 본 발명에 있어서 사용할 수 있다. 또한, 포토레지스트의 막 두께는 현상후 수득된 레지스트 패턴이, 에칭 공정에서의 에칭에 적합하게 대응할 수 있는 것이면 가능하며, 일반적으로는 0.3 내지 1.0 μ m 정도이다.

[0052] 본 발명의 패턴 형성 방법은, 본 발명의 반사 방지막 형성용 조성물이 도포 되고, 필요에 따라, 가열하는 공정이 부가되는 것 이외에는, 종래의 레지스트 패턴의 형성 방법과 다르지 않다. 포토레지스트로서 포지티브형의 화학 증폭형 포토레지스트를 사용하는 경우를 예로서 설명하면, 실리콘 웨이퍼 등의 기판 위에 포토레지스트를 도포하고, 필요에 따라, 프리베이크(pre-bake)(예를 들면, 베이크 온도: 70 내지 150 $^{\circ}$ C에서 1분 정도)를 실시하여 기판 위에 포토레지스트막을 형성한 후, 포토레지스트막 위에 본 발명의 표면 반사 방지막 형성용 조성물을 최적 막 두께가 되도록 도포하고, 필요에 따라, 가열하여 표면 반사 방지막을 형성한다. 이것을 스텝퍼(Stepper)(등록상표) 등의 축소 투영 노광기를 사용하여 노광한 후, 필요에 따라, 예를 들면, 베이크 온도: 50 내지 150 $^{\circ}$ C 포스트 익스포저 베이크(PEB: Post Expose Bake)를 실시하고, 그 후 현상하고, 필요하면 현상후 베이크(예를 들면, 베이크 온도: 60 내지 120 $^{\circ}$ C)를 실시함으로써 포지티브 레지스트 패턴이 형성된다.

[0053] 본 발명에 있어서의 표면 반사 방지막 형성용 조성물의 도포후의 막 두께는, 하기 식에 의해 노광 파장에 따라 최적 막 두께가 계산된다.

[0054] 최적 막 두께 = $\lambda / 4n$

[0055] 상기 식에서,

[0056] λ 는 노광 파장이고,

[0057] n은 반사 방지막의 노광 파장에서의 굴절율이다.

[0058] 최적 막 두께는 계산된 값 그것을 사용해도 되고, 그 값을 홀수배로 한 값을 사용해도 된다. 또한, 표면 반사 방지막 형성용 조성물의 도포는, 스핀 코트 등 종래 알려진 임의의 도포 방법에 의해 도포할 수 있다.

[0059] 본 발명의 패턴 형성 방법은, 기판의 인치 사이즈에는 관계없으며, 8인치나 12인치 이상의 대구경 기판 위에 패턴을 형성할 때에도 적합하게 적용된다. 기판으로서의 실리콘 기판이 일반적이지만, 실리콘 위에 금속막이나 산화규소, 질화규소, 산질화규소 등의 산화막, 질화막 등의 막을 갖는 것이라도 가능한 것은 물론이고, 또한 기판 재료도 실리콘에 한정되는 것이 아니며, 종래 LSI 등 IC 제조시 사용되고 있는 기판 재료 중 어느 것이라도 가능하다.

[0060] 또한, 포토레지스트의 도포, 포토레지스트막 및 반사 방지막 형성용 조성물막의 베이크, 노광 방법, 현상제, 현상 방법 등은, 종래 포토레지스트를 사용하여 레지스트 패턴을 형성할 때에 사용하는 것이 알려진 것 또는 조건이면 어느 것이라도 가능하다. 또한, 노광 공정에서 사용되는 노광 광원도, 자외선, 원자외선, X선, 전자선 등 임의의 것이라도 가능하다.

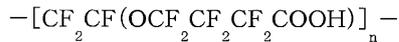
[0061] 실시예

[0062] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 이들 설명에 의해 본 발명은 하등 한정되는 것이 아니다.

[0063] 실시예 1

[0064] 알칸올기를 함유하는 4급 암모늄 화합물로서, N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를, 또한 중합체로서 하기 화학식 4의 반복 단위로 이루어진 불소계 중합체(스티렌 환산 중량 평균 분자량: 6200)를 사용하고, 각각 수용액으로서 불소계 중합체의 산과 염기의 몰비가 1:0.1이 되도록 혼합하였다.

화학식 4



[0065]

[0066]

상기에 의해 수득된 상기 화학식 4의 불소계 중합체의 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 부분 염 수용액을 고형 환산으로 2.1중량부, 알킬설폰산(알킬기는 C₁₀ ~ C₁₈의 혼합물) 수용액을 고형 환산으로 0.1중량부, 순수(純水)를 총합하여 97.8중량부가 되도록 가하고, 실온에서 균일하게 용해시킨 후, 0.03 μm 의 고밀도 폴리에틸렌 필터를 통해서 여과하여 반사 방지막 형성용 조성물을 수득하였다. 조성물의 pH는 1.6이었다.

[0067]

ESCAP(Environmental Stable Chemical Amplified Photoresist)계의 중합체로 이루어진 포지티브형 포토레지스트, AZ DNC-5(AZ 일렉트로닉마테리얼즈 가부시키가이샤 제조; 「AZ」는 등록 상표)를, 도쿄 일렉트론사 제조의 스핀 코터, Mark8로 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 130 $^{\circ}\text{C}$, 60초간 핫플레이트에서 프리베이크를 실시하여, 실리콘 웨이퍼 위에 800nm의 레지스트막을 형성하였다. 막 두께는, 프로메트릭사 제조의 막 두께 측정 장치 SM300을 사용하여 측정하였다. 그 다음에, 상기 반사 방지막 형성용 조성물을 상기와 동일한 스핀 코터를 사용하여 포토레지스트막 위에 도포하고, 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60초간 핫플레이트에서 프리베이크를 실시하여, 포토레지스트막 위에 막 두께 450 \AA 의 반사 방지막을 형성하였다. 그 때, 상기 반사 방지막 형성용 조성물의 적하량을 분주기를 사용하여 도포하고, 욱안으로 웨이퍼 위의 옛지 부분에까지 도포막이 깨끗하게 도달하는 최소량을 최소 적하량으로 하였다. 결과를 표 1에 기재한다.

[0068]

실시예 2

[0069]

알칸올기를 함유하는 제4급 암모늄 화합물로서, N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를, 불소계 화합물로서 퍼플루오로옥탄설폰산을 사용하고, 각각 수용액으로서 산과 염기의 몰비가 1:0.4가 되도록 혼합하였다. 또한, 수용성 중합체로서, 폴리비닐피롤리돈을 사용하였다. 상기에 의해 수득된 퍼플루오로옥탄설폰산의 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 부분 염수 용액을 고형 환산으로 2.8중량부, 폴리비닐피롤리돈 0.7중량부, 순수를 총합하여 96.5중량부가 되도록 가하고, 실온에서 균일하게 용해시킨 후, 0.03 μm 의 고밀도 폴리에틸렌 필터를 통과시켜 여과하여 반사 방지막 형성용 조성물을 수득하였다. 계속해서 실시예 1과 동일하게 하여, 포토레지스트막 위에 막 두께 450 \AA 의 반사 방지막을 형성하고, 그 때의 최소 적하량을 실시예 1과 동일하게 하여 측정하였다. 결과를 표 1에 기재한다.

[0070]

실시예 3

[0071]

실시예 2의 수용성 중합체를 폴리아크릴산으로 바꾸는 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 반사 방지막 형성 조성물의 최소 적하량을 측정하였다. 결과를 표 1에 기재한다.

[0072]

실시예 4

[0073]

실시예 2의 불소계 화합물을 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로-1-데칸설폰산으로 바꾸는 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 반사 방지막 형성 조성물의 최소 적하량을 측정하였다. 결과를 표 1에 기재한다.

[0074]

실시예 5

[0075]

실시예 4의 수용성 중합체를 폴리아크릴산으로 바꾸는 것 이외에는, 실시예 4와 동일하게 하여, 반사 방지막 형성 조성물의 최소 적하량을 측정하였다. 결과를 표 1에 기재한다.

표 1

	최소 적하량
실시예 1	1.5ml
실시예 2	1.5ml
실시예 3	1.5ml
실시예 4	2.0ml
실시예 5	2.0ml

[0076]

[0077]

비교예 1

[0078]

실시예 1에서 사용한 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를 모노에탄올아민으로 하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 반사 방지막 형성 조성물의 최소 적하량을 측정하였다. 결과를 표 2에 기재한다.

[0079]

비교예 2

[0080]

실시예 1에서 사용한 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를 대신하여 테트라메틸암모늄 하이드록사이드로 하여 혼합한 결과, 약액은 침전되었다.

[0081]

비교예 3

[0082]

실시예 2에서 사용한 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를 모노에탄올아민으로 하는 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여, 반사 방지막 형성 조성물의 최소 적하량을 측정하였다. 결과를 표 2에 기재한다.

[0083]

비교예 4

[0084]

실시예 2에서 사용한 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를 테트라메틸암모늄 하이드록사이드로 하는 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여, 반사 방지막 형성 조성물의 최소 적하량을 측정하였다. 결과를 표 2에 기재한다.

[0085]

[0086]

비교예 5

[0087]

실시예 3에서 사용한 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를 모노에탄올아민으로 하는 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여, 반사 방지막 형성 조성물의 최소 적하량을 측정하였다. 결과를 표 2에 기재한다.

[0088]

비교예 6

[0089]

실시예 3에서 사용한 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를 테트라메틸암모늄 하이드록사이드로 하는 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여, 반사 방지막 형성 조성물의 최소 적하량을 측정하였다. 결과를 표 2에 기재한다.

[0090]

비교예 7

[0091]

실시예 4에서 사용한 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를 모노에탄올아민으로 대신하여 혼합한 결과, 약액은 침전되었다.

[0092]

비교예 8

[0093]

실시예 4에서 사용한 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를 테트라메틸암모늄 하이드록사이드로 하는 것 이외에는 실시예 4와 동일하게 하여, 반사 방지막 형성 조성물의 최소 적하량을 측정하였다. 결과를 표 2에

기재한다.

[0094]

비교예 9

[0095]

실시예 5에서 사용한 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를 모노에탄올아민으로 대신하여 혼합한 결과, 약액은 침전되었다.

[0096]

비교예 10

[0097]

실시예 5에서 사용한 N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드를 테트라메틸암모늄 하이드록사이드로 하는 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여, 반사 방지막 형성 조성물의 최소 적하량을 측정하였다. 결과를 표 2에 기재한다.

표 2

[0098]

	최소 도포량
비교예 1	2.5ml
비교예 2	용액 백탁
비교예 3	2.5ml
비교예 4	2.5ml
비교예 5	2.5ml
비교예 6	2.5ml
비교예 7	용액 백탁
비교예 8	3.0ml
비교예 9	용액 백탁
비교예 10	3.0ml

[0099]

비교예 11 내지 18

[0100]

하기 표 3 중에 기재하는 중합체(불소계 중합체, 수용성 중합체), 불소계 화합물, 계면활성제 및 아민을, 각각 수용액의 상태로 표 3 중에 기재한 고형 환산량(모두 중량%)을 사용하고, 또한 물을 고형분과의 총합이 최종적으로 100중량%가 되도록 사용하여 표면 반사 방지막 형성용 조성물을 작성하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 반사 방지막 형성 조성물의 최소 적하량을 측정하였다.

[0101]

또한, 표 3 중의 불소계 중합체는, 실시예 1에서 사용된 불소계 중합체이며, 알킬설포산은 알킬기가 C₁₀-C₁₈인 알킬설포산 혼합물이며, 불소 함유 설포산은 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로-1-데칸설포산이다.

표 3

[0102]

	수용성 중합체 불소계 중합체	불소계 화합물 계면활성제	아민	최소 적하량
비교예 11	불소계 중합체 2.04	알킬설포산 0.1	트리에탄올아민 0.1	3.0ml
비교예 12	불소계 중합체 2.04	알킬설포산 0.1	디에탄올아민 0.07	3.0ml
비교예 13	폴리비닐피롤리돈 0.61	퍼플루오로옥탄설포산 2.14	트리에탄올아민 0.25	3.0ml
비교예 14	폴리비닐피롤리돈 0.63	퍼플루오로옥탄설포산 2.19	디에탄올아민 0.18	3.0ml
비교예 15	폴리비닐피롤리돈 0.63	퍼플루오로옥탄설포산 2.2	트리에탄올아민 0.18	3.0ml
비교예 16	폴리비닐피롤리돈 0.61	불소 함유 설포산 2.14	트리에탄올아민 0.25	3.0ml

비교예 17	폴리비닐피롤리돈 0.63	불소 함유 실폰산 2.2	디에탄올아민 0.18	3.0ml
비교예 18	폴리비닐피롤리돈 0.61	불소 함유 실폰산 2.2	트리에탄올아민 0.18	3.0ml

[0103]

상기 표 1 및 표 2로부터 명확한 바와 같이, 알칸올기를 제4급 암모늄 화합물에 함유시킴으로써, 재료의 저도포량화가 가능하다. 이것은 제4급 암모늄 화합물에 하이드록실기 또는 알칸올을 함유시킴으로써, 형성된 4급 암모늄염의 물에 대한 용해성이 향상되는 것에 의한 것으로 생각된다. 또한, 표 3으로부터, 아민으로서 디에탄올아민, 트리에탄올아민을 사용한 경우에도, 사용되는 불소 함유 화합물, 수용성 중합체 및 계면활성제의 여하에 관계없이, 최소 적하량이 본 발명의 것과 비교하여 많은 것을 알 수 있다.

[0104]

실시예 6

[0105]

N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드 수용액을 고형 환산으로 100중량부에 대해, 실시예 1에서 사용한 불소계 중합체 수용액을 고형 환산으로 300중량부 사용하여, 총 고형분 3중량% 수용액으로 이루어진 표면 반사 방지막용 조성물을 작성하였다. 이 조성물을 사용하여 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코터를 사용하여 도포하고, 이 도포막의 i선(365nm), KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm)에 대한 굴절율을 측정하였다. 결과를 하기 표 4에 기재한다.

[0106]

실시예 7

[0107]

N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드 수용액을 고형 환산으로 100중량부에 대해, 실시예 1에서 사용한 불소계 중합체 수용액을 고형 환산으로 950중량부, 실시예 2에서 사용한 알킬실폰산 수용액을 고형 환산으로 50중량부를 사용하여, 총 고형분 2.2중량% 수용액으로 이루어진 표면 반사 방지막용 조성물을 작성하였다. 실시예 6과 동일하게 하여, 이 막의 i선(365nm), KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm)에 대한 굴절율을 측정하였다. 결과를 하기 표 4에 기재한다.

[0108]

비교예 19

[0109]

N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드 수용액을 고형 환산으로 100중량부에 대해, 실시예 1에서 사용한 불소계 중합체 수용액을 고형 환산으로 3중량부를 사용하여, 총 고형분 3중량% 수용액으로 이루어진 표면 반사 방지막용 조성물을 작성하였다. 실시예 6과 동일하게 하여, 이 막의 i선(365nm), KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm)에 대한 굴절율을 측정하였다. 결과를 하기 표 4에 기재한다.

표 4

	파장	굴절율
실시예 6	193nm	1.5502
	248nm	1.4639
	365nm	1.4394
실시예 7	193nm	1.4797
	248nm	1.4309
	365nm	1.3854
비교예 19	193nm	1.6927
	248nm	1.5782
	365nm	1.5224

[0110]

[0111] 표 4로부터, N,N,N-트리메틸에탄올암모늄 하이드록사이드가 불소계 중합체에 대해 과잉이 되고, 액의 pH가 7 이상인 경우에는, 굴절율이 반사 방지막으로서 바람직한 범위가 되지 않는 것을 알 수 있다.

[0112] [발명의 효과]

[0113] 이상 상술한 바와 같이, 하이드록실기 또는 알칸올기를 갖는 제4급 암모늄 화합물을 불소 함유 화합물을 포함하는 표면 반사 방지막 형성용 조성물에 함유시킴으로써, 재료의 저도포량화를 실현할 수 있고, 최근의 반도체 산업에 있어서, 환경에 대한 영향을 문제시하는 점에서 약액 재료의 저도포량화에 의해, 폐액량을 감소시킬 수 있다.