



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년08월05일  
 (11) 등록번호 10-1426116  
 (24) 등록일자 2014년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**G03F 7/11** (2006.01) **G03F 7/38** (2006.01)  
**H01L 21/027** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-7006497  
 (22) 출원일자(국제) 2008년09월10일  
 심사청구일자 2013년05월28일  
 (85) 번역문제출일자 2010년03월25일  
 (65) 공개번호 10-2010-0068261  
 (43) 공개일자 2010년06월22일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/066351  
 (87) 국제공개번호 WO 2009/041270  
 국제공개일자 2009년04월02일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2007-250080 2007년09월26일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2006335916 A  
 WO2006035790 A1  
 JP2006047351 A  
 전체 청구항 수 : 총 8 항

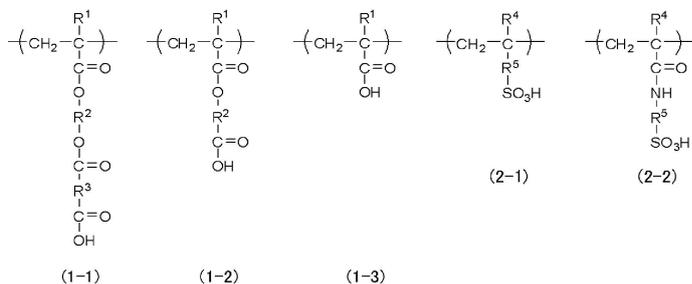
(73) 특허권자  
**제이에스알 가부시끼가이샤**  
 일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오  
 (72) 발명자  
**교노, 다이타**  
 일본국 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내  
**스기에, 노리히코**  
 일본국 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**이석재, 김성완, 장수길**

심사관 : 조승현

(54) 발명의 명칭 **액침용 상층막 형성용 조성물 및 액침용 상층막 및 포토레지스트 패턴 형성 방법**

**(57) 요약**

본 발명의 목적은 워터마크 결함이나 용해 잔류 결함 등의 액침 노광 공정에서 유래하는 결함의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 상층막을 형성할 수 있는 액침용 상층막 형성용 조성물 및 액침용 상층막 및 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 상층막 형성용 조성물은 수지 성분과 용제를 포함하는 것이며, 수지 성분으로서, 화학식 (1-1) 내지 (1-3)으로 표시되는 반복 단위 중 1종 이상과, 화학식 (2-1) 및 (2-2)로 표시되는 반복 단위 중 하나 이상을 함유하는 수지 (A)를 포함한다.



[식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>4</sup>는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>5</sup>는 단결합, 메틸렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타냄]

(72) 발명자

**와카마츠, 고지**

일본국 1048410 도오쿄오도 주오오구 츠키지 5쥬오  
메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**나츠메, 노리히로**

일본국 1048410 도오쿄오도 주오오구 츠키지 5쥬오  
메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**니시무라, 유키오**

일본국 1048410 도오쿄오도 주오오구 츠키지 5쥬오  
메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

**스기우라, 마코토**

일본국 1048410 도오쿄오도 주오오구 츠키지 5쥬오  
메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

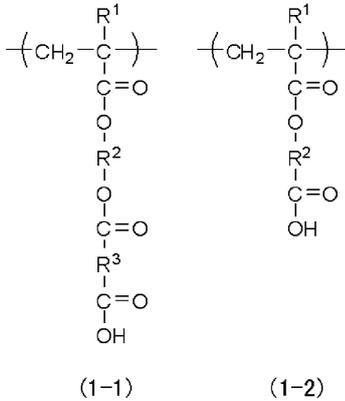
---

**특허청구의 범위**

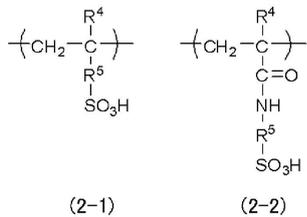
**청구항 1**

수지 성분 및 용제를 포함하며,

상기 수지 성분으로서, 하기 화학식 (1-1)로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 (1-2)로 표시되는 반복 단위 중 1종 이상과, 하기 화학식 (2-1)로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 (2-2)로 표시되는 반복 단위 중 하나 이상을 함유하는 수지 (A)를 포함하는 것을 특징으로 하는 액침용 상층막 형성용 조성물.



[화학식 (1-1) 및 (1-2)에 있어서, R<sup>1</sup>은 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기를 나타냄]



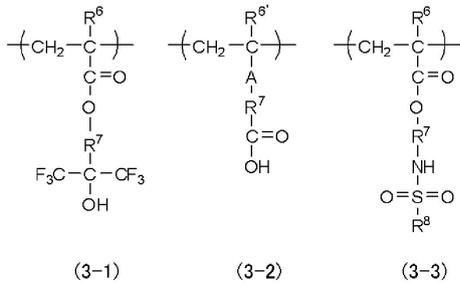
[화학식 (2-1) 및 (2-2)에 있어서, R<sup>4</sup>는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>5</sup>는 각각 단결합, 메틸렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타냄]

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 수지 (A)가 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각이 60° 미만인 되는 것인 액침용 상층막 형성용 조성물.

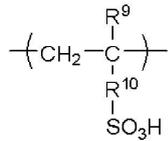
**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지 성분으로서, 하기 화학식 (3-1)로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 (3-2)로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 (3-3)으로 표시되는 반복 단위 중 1종 이상과, 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 함유하고 있고, 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각이 65° 이상인 수지 (B)를 더 포함하는 액침용 상층막 형성용 조성물.



[화학식 (3-1) 내지 (3-3)에 있어서, R<sup>6</sup>은 각각 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>6'</sup>는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 3의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타내고, R<sup>7</sup>은 각각 단결합, 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>8</sup>은 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 3 내지 10의 지환식의 알킬기를 나타내고, A는 단결합, 카르보닐기, 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타냄]

<화학식 4>



[화학식 4에 있어서, R<sup>9</sup>는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>10</sup>은 단결합, 메틸렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타냄]

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 수지 (A)가 상기 화학식 (1-1)로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 (2-1)로 표시되는 반복 단위를 함유하는 것이고,

상기 수지 (B)가 상기 화학식 (3-1)로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 함유하는 것인 액침용 상층막 형성용 조성물.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지 (A)의 함유 비율이 상기 수지 성분 전체를 100 질량%로 한 경우에, 5 내지 70 질량%인 액침용 상층막 형성용 조성물.

**청구항 6**

제3항에 있어서, 상기 수지 (A)의 함유 비율이 상기 수지 성분 전체를 100 질량%로 한 경우에, 5 내지 70 질량%인 액침용 상층막 형성용 조성물.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 기재된 액침용 상층막 형성용 조성물을 이용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액침용 상층막.

**청구항 8**

- (1) 기관 상에 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트막을 형성하는 공정,
- (2) 상기 포토레지스트막에 제1항 또는 제2항에 기재된 액침용 상층막 형성용 조성물을 도포하여 상층막을 형성하는 공정, 및
- (3) 상기 상층막과 렌즈 사이에 액침 매체를 배치하고, 상기 액침 매체와 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 상

기 포토레지스트막 및 상기 상층막에 노광광을 조사하고, 이어서 현상함으로써 포토레지스트 패턴을 얻는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 액침용 상층막 형성용 조성물 및 액침용 상층막 및 포토레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 액침 노광 공정에 있어서, 포토레지스트를 충분히 보호할 수 있고, 포토레지스트 성분의 용출을 억제하여 투영 노광 장치의 렌즈를 보호하는 상층막을 형성하는 데에 유용한 액침용 상층막 형성용 조성물 및 액침용 상층막 및 포토레지스트 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 반도체 소자 등을 제조할 때에, 포토마스크로서의 레티클 패턴을 투영 광학계를 통해, 포토레지스트가 도포된 웨이퍼 상의 각 쇼트 영역에 전사하는 스테퍼형, 또는 스텝&스캔 방식의 투영 노광 장치가 사용되고 있다.

[0003] 투영 노광 장치에 구비되어 있는 투영 광학계의 해상도는 사용하는 노광 파장이 짧고, 투영 광학계의 개구수가 클수록 높아진다. 그 때문에, 집적 회로의 미세화에 따라 투영 노광 장치에서 사용되는 방사선의 파장인 노광 파장은 해마다 단파장화하고 있고, 투영 광학계의 개구수도 증대해지고 있다.

[0004] 또한, 노광을 행할 때에는 해상도와 마찬가지로 초점 심도도 중요해진다. 해상도 R 및 초점 심도  $\delta$ 는 각각 이하의 수학적식으로 표시되고, 동일한 해상도 R을 얻는 경우에는, 짧은 파장을 갖는 방사선을 이용한 쪽이 큰 초점 심도  $\delta$ 를 얻을 수 있다.

[0005] <수학적식 i>

[0006]  $R = k_1 \cdot \lambda / NA$

[0007] <수학적식 ii>

[0008]  $\delta = k_2 \cdot \lambda / NA^2$

[0009] (또한,  $\lambda$ : 노광 파장, NA: 투영 광학계의 개구수,  $k_1, k_2$ : 공정 계수임)

[0010] 그리고, 상술한 노광 기술에 있어서는, 노광되는 웨이퍼 표면에 포토레지스트막이 형성되어 있고, 이 포토레지스트막에 패턴이 전사된다. 종래의 투영 노광 장치에서는, 웨이퍼가 배치되는 공간은 공기 또는 질소로 채워져 있다.

[0011] 이 때, 웨이퍼와 투영 노광 장치의 렌즈와의 공간이 굴절률 n의 매체로 채워지면 상기 해상도 R 및 초점 심도  $\delta$ 는 각각 이하의 수학적식으로 표시된다.

[0012] <수학적식 iii>

[0013]  $R = k_1 \cdot (\lambda / n) / NA$

[0014] <수학적식 iv>

[0015]  $\delta = k_2 \cdot n \lambda / NA^2$

[0016] 예를 들면, ArF 공정에서, 상기 매체로서 물을 사용하는 경우, 파장 193 nm의 광의 수중에서의 굴절률  $n=1.44$ 를 이용하면 공기 또는 질소를 상기 매체로서 사용한 경우와 비교하여, 해상도 R은 69.4% [ $R = k_1 \cdot (\lambda / 1.44) / NA$ ]가 되고, 초점 심도는 144% ( $\delta = k_2 \cdot 1.44 \lambda / NA^2$ )가 된다.

[0017] 이와 같이, 노광하기 위한 방사선의 파장을 단파장화하여 보다 미세한 패턴을 전사할 수 있는 투영 노광하는 방법을 액침 노광이라고 하며, 리소그래피의 미세화, 특히 수십 nm 단위의 리소그래피에는 필수적인 기술이라고 생각되고 있고, 그 투영 노광 장치도 알려져 있다.

[0018] 물을 액침 노광 시의 매체로 하는 액침 노광 방법에 있어서는, 웨이퍼 상에 도포·형성된 포토레지스트막과 투

영 노광 장치의 렌즈는 각각 물과 접촉한다. 그 때문에 포토레지스트막에 물이 침투하여 포토레지스트의 해상도가 저하하는 경우가 있다. 또한, 포토레지스트를 구성하는 성분이 물에 용출됨으로써 투영 노광 장치의 렌즈 표면이 오염되는 경우도 있다.

[0019] 이 때문에, 포토레지스트막과 물 등의 매체를 차단할 목적으로 포토레지스트막 상에 상층막을 형성하는 방법이 있다(특허 문헌 1 등 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0020] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2007-24959호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0021] 상기 상층막으로서, 방사선의 파장에 대하여 충분한 투과성을 갖고, 포토레지스트막과 거의 인터믹싱을 일으키지 않고 포토레지스트막 상에 보호막을 형성할 수 있고, 액침 노광 시에 물 등의 매체에 용출되지 않고 안정적인 피막을 유지하고, 현상액인 알칼리액 등에 용이하게 용해되는 상층막이 형성될 필요가 있다.

[0022] 종래의 액침용 상층막은 발수성을 높여서 액침 노광 시에 개재하는 물이 보호막 상에 잔류하는 것을 방지함으로써, 레지스트 패턴 상에 액적흔이 남는 결함(위터마크 결함: 결함 크기 1 μm 이상)은 억제할 수 있지만, 보다 미소한 결함(용해 잔류 결함: 결함 크기 0.2 μm 이하)이 발생한다는 과제가 있었다. 이 용해 잔류 결함은 보호막 상의 물 잔류가 억제되더라도 미량의 물이 보호막 내에 침투함으로써 발생하고 있다. 즉, 물 침투에 의해 포토레지스트막의 용해성 저하를 야기하여, 본래 해상해야 할 패턴 형상이 국소적으로 충분한 해상성을 실현할 수 없어 패턴 형상 불량이 되어, 용해 잔류 결함으로서 검출된다. 그 때문에, 종래의 액침용 상층막에서는 위터마크 결함의 발생을 효과적으로 억제하는 것을 기대할 수 있지만, 보다 미소한 용해 잔류 결함이 발생하는 경우가 있다는 점에서 아직 충분히 만족할 수 있는 것은 아니고, 한층 더 개량이 요구되고 있는 것이 현실이다.

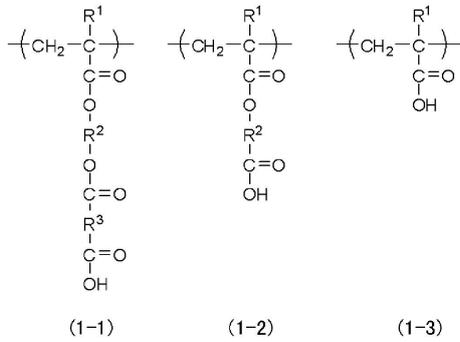
[0023] 본 발명은 이러한 문제에 대처하기 위해서 이루어진 것으로서, 짧은 노광 파장[특히 248 nm(KrF) 및 193 nm(ArF)]에 있어서 충분한 투과성을 갖고 있고, 포토레지스트막과 거의 인터믹싱을 일으키지 않고 포토레지스트막 상에 피막을 형성할 수 있고, 액침 노광 시 물 등의 매체에 용출되지 않고 안정적인 피막을 유지할 수 있고, 위터마크 결함 등의 액침 노광 공정에서 유래하는 결함의 발생을 효과적으로 억제하면서 고해상도의 레지스트 패턴을 형성할 수 있고, 보다 미소한 결함의 발생도 억제할 수 있는 상층막을 형성할 수 있는 액침용 상층막 형성용 조성물, 및 액침용 상층막, 및 포토레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0024] 본 발명은 이하와 같다.

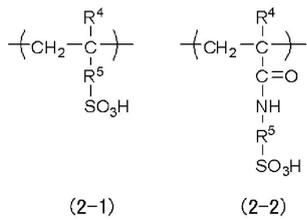
[0025] [1] 수지 성분 및 용제를 포함하며,

[0026] 상기 수지 성분으로서, 하기 화학식 (1-1)로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 (1-2)로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 (1-3)으로 표시되는 반복 단위 중 1종 이상과, 하기 화학식 (2-1)로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 (2-2)로 표시되는 반복 단위 중 하나 이상을 함유하는 수지 (A)를 포함하는 것을 특징으로 하는 액침용 상층막 형성용 조성물.



[0027]

[0028] [화학식 (1-1) 내지 (1-3)에 있어서, R<sup>1</sup>은 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기를 나타냄]

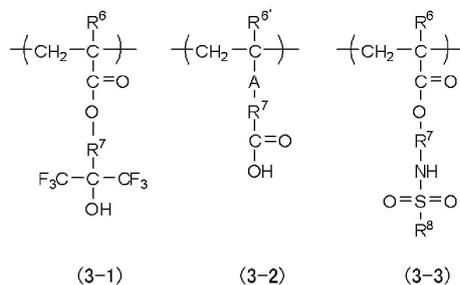


[0029]

[0030] [화학식 (2-1) 및 (2-2)에 있어서, R<sup>4</sup>는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>5</sup>는 각각 단결합, 메틸렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타냄]

[0031] [2] 상기 수지 (A)가 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각이 60° 미만이 되는 것인, 상기 [1]에 기재된 액침용 상층막 형성용 조성물.

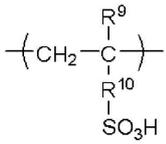
[0032] [3] 상기 수지 성분으로서, 하기 화학식 (3-1)로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 (3-2)로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 (3-3)으로 표시되는 반복 단위 중 1종 이상과, 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 함유하고 있고, 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각이 65° 이상인 수지 (B)를 더 포함하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 액침용 상층막 형성용 조성물.



[0033]

[0034] [화학식 (3-1) 내지 (3-3)에 있어서, R<sup>6</sup>은 각각 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>6'</sup>은 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 3의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타내고, R<sup>7</sup>은 각각 단결합, 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>8</sup>은 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 3 내지 10의 지환식의 알킬기를 나타내고, A는 단결합, 카르보닐기, 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타냄]

**화학식 4**



[0035]

[0036] [화학식 4에 있어서, R<sup>9</sup>는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>10</sup>은 단결합, 메틸렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타냄]

[0037] [4] 상기 수지 (A)가 상기 화학식 (1-1)로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 (2-1)로 표시되는 반복 단위를 함유하는 것이고,

[0038] 상기 수지 (B)가 상기 화학식 (3-1)로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 함유하는 것인, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 액침용 상층막 형성용 조성물.

[0039] [5] 상기 수지 (A)의 함유 비율이 상기 수지 성분 전체를 100 질량%로 한 경우에, 5 내지 70 질량%인, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 액침용 상층막 형성용 조성물.

[0040] [6] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 액침용 상층막 형성용 조성물을 이용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액침용 상층막.

[0041] [7] (1) 기판 상에 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트막을 형성하는 공정,

[0042] (2) 상기 포토레지스트막에 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 액침용 상층막 형성용 조성물을 도포하여 상층막을 형성하는 공정, 및

[0043] (3) 상기 상층막과 렌즈 사이에 액침 매체를 배치하고, 상기 액침 매체와 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 상기 포토레지스트막 및 상기 상층막에 노광광을 조사하고, 이어서 현상함으로써 포토레지스트 패턴을 얻는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

**발명의 효과**

[0044] 본 발명의 액침용 상층막 형성용 조성물(이하, 간단히 「상층막 형성용 조성물」이라고도 함)에 따르면, 우수한 알칼리 현상액 용해성을 갖는 수지 (A)를 함유하고 있고, 그 수지 (A)가 포토레지스트막 및 상층막 계면에 국소 화합으로써, 물 침투에 따른 포토레지스트막의 현상액 용해성 저하를 억제하여 용해 잔류 결함을 방지한다. 한편, 발수성이 높은 수지 (B)가 보호막 표면에 국소화하기 때문에, 워터마크 결함을 방지할 수 있다. 또한, 짧은 노광 파장[특히 248 nm(KrF) 및 193 nm(ArF)]에 있어서, 충분한 투과성을 갖고, 포토레지스트막과 거의 인터믹싱을 일으키지 않고 포토레지스트 상에 피막을 형성할 수 있고, 액침 노광 시의 물 등의 매체에 용출하지 않고 안정적인 피막을 유지할 수 있고, 워터마크 결함 등의 액침 노광 공정에서 유래하는 결함의 발생을 효과적으로 억제하면서 고해상도의 레지스트 패턴을 형성할 수 있고, 보다 미소한 결함의 발생도 억제할 수 있는 상층막을 형성할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0045] 도 1은 라인·앤드·스페이스 패턴의 형상을 모식적으로 도시하는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 상층막 형성용 조성물에 의해 형성한 상층막의 용출량의 측정에 있어서, 초순수가 누설되지 않도록 실리콘 고무 시트 상에 8인치 실리콘 웨이퍼를 신는 상태를 모식적으로 도시하는 설명도이다.

도 3은 본 발명의 상층막 형성용 조성물에 의해 형성한 상층막의 용출량의 측정 상태에 있어서의 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

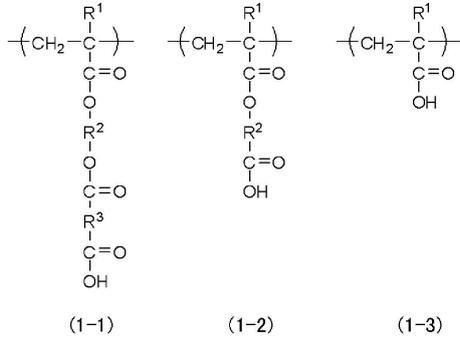
[0046] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴」이란 아크릴 및 메타아크릴을 의

미한다.

[0047] [1] 액침용 상층막 형성용 조성물

[0048] [수지 (A)]

[0049] 본 발명의 상층막 형성용 조성물은 수지 성분으로서, 하기 화학식 (1-1)로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (1-1)」이라고 함), 하기 화학식 (1-2)로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (1-2)」라고 함) 및 하기 화학식 (1-3)으로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (1-3)」이라고 함) 중 1종 이상을 함유하는 수지 (A)를 포함하고 있다.



[0050] [화학식 (1-1) 내지 (1-3)에 있어서, R<sup>1</sup>은 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기를 나타냄]

[0052] 상기 화학식 (1-1) 및 (1-2)에 있어서, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>의 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기로서는 예를 들면, 에틸렌기; 1,3-프로필렌기, 1,2-프로필렌기 등의 프로필렌기; 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 1-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,3-프로필렌기, 2-메틸-1,2-프로필렌기, 1-메틸-1,4-부틸렌기, 2-메틸-1,4-부틸렌기, 에틸리렌기, 프로필리렌기, 2-프로필리렌기 등을 들 수 있다.

[0053] 또한, 상기 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>의 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기로서는 예를 들면, 단환식 탄화수소환기, 가교환식 탄화수소환기 등을 들 수 있다.

[0054] 상기 단환식 탄화수소환기로서는 예를 들면, 페닐렌기, 톨릴렌기 등의 아릴렌기, 1,3-시클로부틸렌기 등의 시클로부틸렌기, 1,3-시클로펜틸렌기 등의 시클로펜틸렌기, 1,4-시클로헥실렌기 등의 시클로헥실렌기, 1,5-시클로옥틸렌기 등의 시클로옥틸렌기 등의 탄소수 4 내지 12의 시클로알킬렌기 등을 들 수 있다.

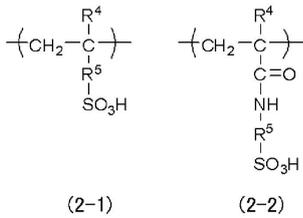
[0055] 또한, 가교환식 탄화수소환기로서는 예를 들면, 1,4-노르보르닐렌기, 2,5-노르보르닐렌기 등의 노르보르닐렌기, 1,5-아다만틸렌기, 2,6-아다만틸렌기 등의 아다만틸렌기 등의 탄소수 4 내지 12의 2 내지 4환식 탄화수소환기 등을 들 수 있다.

[0056] 상기 반복 단위 (1-1)을 얻기 위한 단량체로서는 예를 들면 헥사히드로프탈산 2-메타크릴로일옥시에틸, 헥사히드로프탈산 3-메타크릴로일옥시프로필, 헥사히드로프탈산 4-메타크릴로일옥시부틸 등을 들 수 있다.

[0057] 또한, 상기 반복 단위 (1-2)를 얻기 위한 단량체로서는 예를 들면 시클로헥사카르복실산 2-메타크릴로일옥시, 프로필카르복실산 3-메타크릴로일옥시 등을 들 수 있다.

[0058] 또한, 상기 반복 단위 (1-3)을 얻기 위한 단량체로서는 예를 들면 (메트)아크릴산을 들 수 있다.

[0059] 또한, 상기 수지 (A)는 하기 화학식 (2-1)로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (2-1)」이라고 함) 및 하기 화학식 (2-2)로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (2-2)」라고 함) 중 하나 이상을 더 함유하는 것이다. 미노광의 포토레지스트막/보호막 계면에서는 현상시, 보호막이 현상액에 용해하면서 확산하는 한편, 포토레지스트막은 현상액에 용해하지 않고서 확산한다. 그 결과, 현상 후의 린스 세정 공정에서 현상액에 확산한 포토레지스트막의 성분인 수지가 포토레지스트막 상에 재부착되는 문제가 있었다. 그러나, 강산성기를 갖는 하기 화학식 (2-1), (2-2)를 이용한 경우, 포토레지스트막 내의 수지가 탈보호하여 현상액에 용해하기 때문에, 린스 세정 후의 수지의 재부착(BLOB 결함: 결함 크기 0.2 μm 이상)을 방지할 수 있다.



[0060]

[0061] [화학식 (2-1) 및 (2-2)에 있어서, R<sup>4</sup>는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>5</sup>는 각각 단결합, 메틸렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타냄]

[0062] 상기 화학식 (2-1) 및 (2-2)에 있어서의, R<sup>5</sup>의 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기에 대해서는, 상기 화학식 (1-1)의 R<sup>2</sup>에 있어서의 설명을 그대로 적용할 수 있다.

[0063] 또한, 상기 반복 단위 (2-1) 또는 (2-2)를 얻기 위한 단량체로서는 예를 들면 비닐술폰산, 알릴술폰산, 2-아크릴아미드-2-메틸-1-프로판술폰산, 4-비닐-1-벤젠술폰산 등을 들 수 있다.

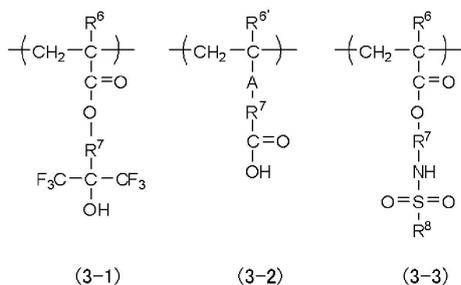
[0064] 상기 수지 (A)에 있어서, 상기 반복 단위 (1-1) 내지 (1-3) 중 1종 이상과, 상기 반복 단위 (2-1) 및 (2-2) 중 하나 이상의 조합은 특별히 한정되지 않는다.

[0065] 특히, 이 조합으로서, 반복 단위 (1-1) 및 반복 단위 (2-1)의 조합인 것이 바람직하다. 이 조합의 경우, 포토레지스트막 내의 수지가 탈보호하여 현상액에 용해하기 때문에, 린스 세정 후의 수지의 재부착을 방지할 수 있다.

[0066] 또한, 상기 수지 (A)는 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각이 60° 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40° 미만이다. 또한, 여기서 말하는 「막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각」이란 수지 (A)의 4-메틸-2-펜탄올 용액을 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트 상에서, 90°C×60초의 조건으로 PB를 행하여 막 두께 90 nm의 도막을 형성했을 때의 물과의 후퇴 접촉각이다. 또한, 이 「후퇴 접촉각」은 상기 도막이 형성된 웨이퍼 상에 물을 25 μL 적하하고, 그 후, 웨이퍼 상의 물을 10 μL/분의 속도로 흡인했을 때의 액면과 웨이퍼의 접촉각을 의미하는 것이다. 구체적으로는, 후술된 실시예에 나타난 바와 같이, KRUS사 제조 「DSA-10」을 이용하여 측정할 수 있다.

[0067] [수지 (B)]

[0068] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 수지 성분으로서 하기 화학식 (3-1)로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (3-1)」이라고 함), 하기 화학식 (3-2)로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (3-2)」라고 함) 및 하기 화학식 (3-3)으로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (3-3)」이라고 함) 중 1종 이상과, 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위(이하, 「반복 단위 (4)」라고 함)를 함유하고 있고, 또한 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각이 65° 이상인 수지 (B)를 더 포함하고 있는 것이 바람직하다.

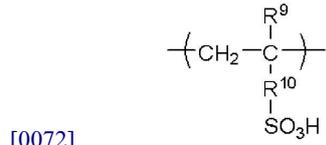


[0069]

[0070] [화학식 (3-1) 내지 (3-3)에 있어서, R<sup>6</sup>는 각각 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>6'</sup>는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 3의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타내고, R<sup>7</sup>는 각각 단결합, 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>8</sup>은 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 3 내지 10의 지환식의 알킬기를 나타내

고, A는 단결합, 카르보닐기, 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타냄]

[0071] <화학식 4>



[0073] [화학식 4에 있어서, R<sup>9</sup>는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>10</sup>은 단결합, 메틸렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타냄]

[0074] 상기 화학식 (3-2)에 있어서의 R<sup>6'</sup>인 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 3의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 등의 알킬기에 있어서 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 것 등을 들 수 있다.

[0075] 또한, 화학식 (3-1) 내지 (3-3)에 있어서의, R<sup>7</sup>의 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 및 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기에 대해서는, 각각 상기 화학식 (1-1)의 R<sup>2</sup>에 있어서의 각 설명을 그대로 적용할 수 있다.

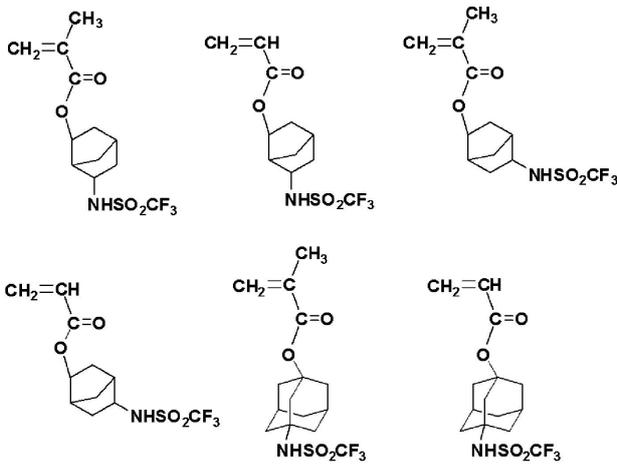
[0076] 또한, 화학식 (3-3)에 있어서의, R<sup>8</sup>인 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 알킬기에 있어서의 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 것 등을 들 수 있다.

[0077] 또한, 상기 R<sup>8</sup>인 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 3 내지 10의 지환식의 알킬기로서는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기 등의 지환식 알킬기에 있어서의 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 것 등을 들 수 있다.

[0078] 상기 반복 단위 (3-1)을 얻기 위한 단량체로서는 예를 들면 (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-3-프로필)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-부틸)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-5-펜틸)에스테르, (메트)아크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-펜틸)에스테르, (메트)아크릴산 2-[5-(1',1',1'-트리플루오로-2'-트리플루오로메틸-2'-히드록시)프로필] 비시클로[2.2.1]헵틸]에스테르, (메트)아크릴산 3-[8-(1',1',1'-트리플루오로-2'-트리플루오로메틸-2'-히드록시)프로필] 테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데실]에스테르 등을 들 수 있다.

[0079] 또한, 상기 반복 단위 (3-2)를 얻기 위한 단량체로서는 예를 들면 (모노플루오로메틸)아크릴산, (디플루오로메틸)아크릴산, (트리플루오로메틸)아크릴산, (모노플루오로에틸)아크릴산, (디플루오로에틸)아크릴산, (트리플루오로에틸)아크릴산, (테트라플루오로에틸)아크릴산, (펜타플루오로에틸)아크릴산 등을 들 수 있다.

[0080] 또한, 상기 반복 단위 (3-3)을 얻기 위한 단량체로서는 예를 들면 [ [(트리플루오로메틸)술포닐] 아미노]에틸-1-메타크릴레이트, 2-[ [(트리플루오로메틸)술포닐] 아미노]에틸-1-아크릴레이트, 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0081]

[0082] 또한, 상기 화학식 4에 있어서의, R<sup>10</sup>의 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기에 대해서는, 상기 화학식 (1-1)에 있어서의 R<sup>2</sup>의 설명을 그대로 적용할 수 있다.

[0083] 상기 반복 단위 (4)를 얻기 위한 단량체로서는 예를 들면 비닐술포산, 알릴술포산, 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸-1-프로판술포산, 4-비닐-1-벤젠술포산 등을 들 수 있다.

[0084] 상기 수지 (B)에 있어서, 상기 반복 단위 (3-1) 내지 (3-3) 중 1종 이상과 상기 반복 단위 (4)의 조합은 특별히 한정되지 않는다.

[0085] 특히, 이 조합으로서, 반복 단위 (3-1) 및 반복 단위 (4)의 조합인 것이 바람직하다. 이 조합의 경우 고발수성을 가짐으로써 액적 잔류에 수반하는 워터마크 결함을 방지할 수 있다.

[0086] 또한, 상기 수지 (B)는 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각이 65° 이상인 수지이고, 이 후퇴 접촉각은 69° 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 여기서 말하는 「막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각」이란 수지 (B)의 4-메틸-2-펜탄올 용액을 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트 상에서, 90℃×60초의 조건으로 PB를 행하여 막 두께 90 nm의 도막을 형성했을 때의 물과의 후퇴 접촉각이다.

[0087] 이러한 수지 (B)를 함유하는 경우, 수지 (A)의 후퇴 접촉각이, 물에 대한 후퇴 접촉각이 65° 이상인 고발수성을 갖는 수지 (B)에 비하여 작기 때문에, 수지 (A)와 수지 (B)를 블렌딩한 경우, 수지 (B)를 수지 (A)의 위에 편재화시킬 수 있고, 그 편재화에 의해 기능을 분담할 수 있다. 즉, 상층막 상부에 편재하는 고발수성을 갖는 수지 (B)는 수지 (A)와의 블렌딩에 수반하여 후퇴 접촉각이 저하되지 않고 액적 잔류에 수반하는 워터마크 결함을 방지할 수 있다. 또한, 수지 (A)는 우수한 알칼리 현상액 용해성을 갖고 있고, 수지 (A)가 수지 (B)의 하부 (레지스트막과 액침 상층막 계면)에 편재함으로써 인터믹싱층의 용해성 저하를 억제하여, 용해 잔류 결함을 감소시킬 수 있다. 그 때문에 종래의 워터마크 결함에 추가로 용해 잔류 결함도 방지할 수 있다.

[0088] [다른 수지]

[0089] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 수지 성분으로서 상술한 수지 (A) 및 수지 (B) 이외에도 다른 수지(이하, 「다른 수지 (C)」라고도 함)를 포함하고 있을 수도 있다.

[0090] 상기 다른 수지 (C)로서는 예를 들면 메타크릴산(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필)에스테르·메타크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-펜틸)에스테르 공중합물, 메타크릴산(2,2,2-트리플루오로에틸)에스테르·메타크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-펜틸)에스테르 공중합물 등을 들 수 있다. 이들 다른 수지 (C)는 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0091] 상기 다른 수지 (C)를 수지 성분으로서 더 포함하고 있는 경우, Blob 결함을 더욱 감소화할 수 있을 뿐 아니라, 후퇴 접촉각 72° 이상의 고발수성이 실현 가능해진다.

[0092] 상기 수지 (A)의 함유 비율은 수지 성분 전체를 100 질량%로 한 경우에, 5 내지 70 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 50 질량%이다. 이 함유 비율이 5 질량% 미만인 경우 용해 잔류 결함에 대한 충분한 효과가 얻어지지 않을 우려가 있다. 한편, 이 함유 비율이 70 질량%를 초과하는 경우 고발수성을 갖는 수

지 (B)가 큰 후퇴 접촉각을 유지할 수 없게 될 우려가 있다.

- [0093] 또한, 상기 수지 (B)의 함유 비율은 수지 성분 전체를 100 질량%로 한 경우에 20 내지 95 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 95 질량%이다. 이 함유 비율이 20 질량% 미만인 경우 큰 후퇴 접촉각 69°를 유지할 수 없다. 한편, 이 함유 비율이 95 질량%를 초과하는 경우 Blob 결함을 경감할 수 없다.
- [0094] 또한, 상기 다른 수지 (C)의 함유 비율은 수지 성분 전체를 100 질량%로 한 경우에 3 내지 50 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 내지 10 질량%이다. 이 함유 비율이 3 내지 50 질량%인 경우 후퇴 접촉각 72° 이상을 유지할 수 있다.
- [0095] 상기 수지 성분으로서 포함되는 각 수지를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 적절하게 선택된 개시제나 연쇄 이동제의 존재 하에서, 중합 용매 중에서, 대응하는 하나 이상의 라디칼 중합성 단량체를 라디칼 중합함으로써 제조할 수 있다.
- [0096] 상기 중합 용매로서는 예를 들면 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알코올류; 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 환상 에테르류; 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 다가 알코올의 알킬에테르류; 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 디아세톤알코올 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 2-히드록시프로피온산메틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸 등의 에스테르류를 들 수 있다. 이들 중에서도, 환상 에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류, 케톤류, 에스테르류 등이 바람직하다. 또한, 이들 용제는 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0097] 상기 수지 성분으로서 포함되는 각 수지의 중량 평균 분자량(이하, 「Mw」라고도 함)은 각각 2000 내지 100000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2500 내지 50000, 더욱 바람직하게는 3000 내지 20000이다. 이 Mw가 2000 미만인 경우, 상층막으로서의 내수성 및 기계적 특성이 현저하게 낮아질 우려가 있다. 한편, 100000을 초과하는 경우, 상기 용매에 대한 용해성이 현저하게 나빠질 우려가 있다.
- [0098] 또한, 각 수지의 Mw와 수 평균 분자량(이하, 「Mn」이라고도 함)의 비(Mw/Mn)는 1 내지 5인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 내지 3이다. 또한, 본 명세서에 있어서의 「중량 평균 분자량」 및 「수 평균 분자량」은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 폴리스티렌 환산에 의한 값이다.
- [0099] 또한, 수지 (A) 및 수지 (B) 등의 수지는 할로젠, 금속 등의 불순물이 적을수록 바람직하고, 불순물을 적게 함으로써 상층막으로서의 도포성과 알칼리 현상액에 대한 균일한 용해성을 더욱 개선할 수 있다.
- [0100] 또한, 수지 (A) 및 수지 (B) 등의 수지를 정제하는 방법으로서는 예를 들면 수세, 액액 추출 등의 화학적 정제법이나, 이들 화학적 정제법과 한외여과, 원심 분리 등의 물리적 정제법의 조합 등을 들 수 있다.
- [0101] 또한, 수지 (A) 및 수지 (B) 등의 수지는 방사선 조사 시에 물 등의 액침 매체(액침액)에 대하여 안정적인 상층막(보호막)을 형성하는 것이 가능함과 동시에, 레지스트 패턴을 형성하기 위한 현상액에 용해할 수 있는 수지이다. 여기서, 「액침액에 대하여 안정」이란 이하에 나타내는 「안정성 평가 시험」의 결과 측정되는 막 두께의 변화율이 초기 막 두께의 3% 이내인 것을 의미하는 것으로 한다.
- [0102] <안정성 평가 시험>
- [0103] (i) 코터/디벨로퍼 (1) (상품명: CLEAN TRACK ACT8, 도쿄일렉트론사 제조)를 이용하여, 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 상층막 형성용 조성물(수지 성분을 용제에 용해시킨 것)을 스핀 코팅하고, 90℃×60초의 조건으로 예비 소성(PB)을 행함으로써 막 두께 90 nm의 상층막을 형성한다. 이 상층막의 막 두께(초기 막 두께)를 광간섭식 막두께 측정 장치(상품명 「람다에이스 VM-2010」, 다이니폰 스크린 세이조사 제조)를 이용하여 측정한다.
- [0104] (ii) 이어서, 상기 상층막이 형성된 웨이퍼의 표면에 상기 코터/디벨로퍼 (1)의 린스 노즐로부터 초순수를 60초간 토출시킨 후, 회전수 4000 rpm으로 15초간 원심 분리하여 회전 건조한다. 이 때의 상층막의 막 두께를 재차

측정하여 상층막의 막 두께 변화(감소한 막 두께)를 산출한다. 초기 막 두께에 대한 감소한 막 두께의 비율이 3% 이내이면 「액침액에 대하여 안정」이라고 평가한다.

- [0105] 또한, 레지스트 패턴 형성 후의 현상액에 용해한다란, 알칼리성 수용액을 이용한 현상 후의 레지스트 패턴 상에 육안으로 잔사가 없이 상층막이 제거되어 있는 것을 말한다. 즉, 본 발명의 상층막 형성용 조성물에 함유되는 수지 (A) 및 수지 (B) 등의 수지 성분은 물 등의 매체에 대하여 거의 용해되지 않고, 방사선 조사 후의 알칼리성 수용액을 이용하는 현상 시에 상기 알칼리성 수용액에 용해되는 알칼리 가용성 수지이다.
- [0106] 이러한 수지 성분을 함유하는 상층막 형성용 조성물에 의해 형성되는 상층막은 액침 노광 시에 포토레지스트막과 물 등의 매체가 직접 접촉하는 것을 막아, 그 매체의 침투에 의한 포토레지스트막의 리소그래피 성능을 열화시키지 않고, 포토레지스트막으로부터 용출하는 성분에 의한 투영 노광 장치의 렌즈의 오염을 방지하는 작용이 있다.
- [0107] 상기 수지 (A)와 수지 (B)의 질량비(수지 (A)/수지 (B))는 0.05 이상(질량비)인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 내지 2.33, 더욱 바람직하게는 0.10 내지 1.00이다. 상기 질량비가 0.05 미만인 경우, 용해 잔류 결합에 대한 충분한 효과가 얻어지지 않을 우려가 있다. 한편, 2.33을 초과하는 경우 고발수성을 갖는 수지 (B)의 후퇴각을 유지할 수 없게 되어, 고속도의 스캔 스피드에 대응할 수 없게 될 우려가 있다.
- [0108] 또한, 본 발명의 상층막 형성용 조성물에는 상기 수지 (A) 및 수지 (B) 등의 수지를 용해하는 것을 목적으로 하여 용제가 포함된다.
- [0109] 이 용제는 포토레지스트막 상에 도포할 때에, 포토레지스트막과 인터믹싱을 발생하는 등의, 리소그래피 성능을 열화시키는 일이 거의 없는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0110] 상기 용제로서는 예를 들면 1가 알코올류, 다가 알코올류, 다가 알코올의 알킬에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류, 에테르류, 환상 에테르류, 고급 탄화수소류, 방향족 탄화수소류, 케톤류, 에스테르류, 물 등을 들 수 있다.
- [0111] 상기 1가 알코올류로서는 예를 들면 1-부틸알코올, 2-부틸알코올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, tert-아밀알코올, 네오펜틸알코올, 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-디에틸-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 등의 탄소수 4 내지 10의 1가 알코올을 들 수 있다.
- [0112] 상기 다가 알코올류로서는 예를 들면 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등을 들 수 있다.
- [0113] 상기 다가 알코올의 알킬에테르류로서는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0114] 상기 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류로서는, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0115] 상기 에테르류로서는 예를 들면 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 부틸메틸에테르, 부틸에틸에테르, 부틸프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, tert-부틸-메틸에테르, tert-부틸-에틸에테르, tert-부틸-프로필에테르, 디-tert-부틸에테르, 디펜틸에테르, 디이소아밀에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 시클로헥실메틸에테르, 시클로펜틸에틸에테르, 시클로헥실에틸에테르, 시클로펜틸프로필에테르, 시클로펜틸-2-프로필에테르, 시클로헥실프로필에테르, 시클로헥실-2-프로필에테르, 시클로펜틸부틸에테르, 시클로펜틸-tert-부틸에테르, 시클로헥실부틸에테르, 시클로헥실-tert-부틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0116] 상기 환상 에테르류로서는 예를 들면 테트라히드로푸란, 디옥산 등을 들 수 있다.
- [0117] 상기 고급 탄화수소류로서는 예를 들면 데칸, 도데칸, 운데칸 등을 들 수 있다.
- [0118] 상기 방향족 탄화수소류로서는 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다.

- [0119] 상기 케톤류로서는 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 디아세톤알코올 등을 들 수 있다.
- [0120] 상기 에스테르류로서는 예를 들면 아세트산에틸, 아세트산부틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산메틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸 등을 들 수 있다.
- [0121] 이들 용제 중에서도, 1가 알코올류, 에테르류, 환상 에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르류, 다가 알코올의 알킬에테르아세테이트류, 고급 탄화수소류가 바람직하다. 특히, 상기 탄소수 4 내지 10의 알코올, 및/또는 탄소수 4 내지 10의 알킬쇄를 갖는 알킬에테르를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0122] 또한, 본 발명의 상층막 형성용 조성물에는, 도포성, 소포성(消泡性), 레벨링성 등을 향상시킬 목적으로 계면활성제 등의 첨가제를 더 배합할 수도 있다.
- [0123] 상기 계면 활성제로서는 예를 들면 전부 상품명으로 BM-1000, BM-1100(이상, BM 케미사 제조), 메가팩 F142D, 동 F172, 동 F173, 동 F183(이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교사 제조), 플루오라드 FC-135, 동 FC-170C, 동 FC-430, 동 FC-431(이상, 스미또모 쓰리엠사 제조), 서플론 S-112, 동 S-113, 동 S-131, 동 S-141, 동 S-145(이상, 아사히 글래스사 제조), SH-28PA, 동-190, 동-193, SZ-6032, SF-8428(이상, 도레이 다우코닝 실리콘사 제조), 에멀겐 A-60, 104P, 306P(이상, 카오사 제조) 등의 시판되고 있는 불소계 계면 활성제를 사용할 수 있다. 이들은 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0124] 이 계면 활성제의 배합량은 수지 (A) 및 수지 (B)의 합계량 100 질량부에 대하여 5 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0125] 또한, 상기 상층막 형성용 조성물은 그의 전체 고형분 농도가 원하는 값이 되도록 조정된 용액을 공경 200 nm 정도의 필터로 여과함으로써 제조할 수 있다. 또한, 상기 고형분 농도는 특별히 한정되지 않으며 적절하게 조정할 수 있는데, 상층막 형성용 조성물을 도공할 때의 고형분 농도는 통상 0.1 내지 20 질량%이다.
- [0126] [2] 액침용 상층막
- [0127] 본 발명에 있어서의 액침용 상층막(이하, 간단히 「상층막」이라고도 함)은 액침용 상층막 형성용 조성물을 이용하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 이 상층막은 워터마크 결함이나 용해 잔류 결함 등의 액침 노광 공정에서 유래하는 결함의 발생을 효과적으로 억제할 수 있기 때문에 액침 노광 공정에서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 「액침용 상층막 형성용 조성물」에 대해서는 상술한 설명을 그대로 적용할 수 있다.
- [0128] 상기 액침용 상층막은 상기 액침용 상층막 형성용 조성물을 회전 도포, 유연 도포, 롤 도포 등의 종래 공지된 도포 방법을 이용하여, 레지스트막 등의 대상물 상에 도포함으로써 형성할 수 있다. 또한, 상층막을 형성할 때, 용매를 휘발시키기 위해서 예비 소성(이하, 「PB」라고도 함)을 행할 수도 있다.
- [0129] 또한, 상층막의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 필요에 따라서 적절하게 조정할 수 있다.
- [0130] [3] 포토레지스트 패턴 형성 방법
- [0131] 본 발명의 상층막 형성용 조성물을 이용한 포토레지스트 패턴의 구체적인 형성 방법으로서의 예를 들면 (1) 기판 상에 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트막을 형성하는 공정[공정 (1)], (2) 이 포토레지스트막에 액침용 상층막 형성용 조성물을 도포하여 상층막을 형성하는 공정[공정 (2)], 및 (3) 이 상층막과 렌즈와의 사이에 액침 매체를 배치하고, 상기 액침 매체와 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 상기 포토레지스트막 및 상층막에 노광광을 조사하고, 이어서 현상함으로써 포토레지스트 패턴을 얻는 공정[공정 (3)]을 구비하는 것을 들 수 있다.
- [0132] 이러한 방법에 따르면, 짧은 노광 파장, 특히 248 nm(KrF) 및 193 nm(ArF)에 대해 충분한 투과성을 갖고, 포토레지스트막과 거의 인터믹싱을 일으키지 않는 상층막을 포토레지스트막 상에 형성할 수 있다. 또한, 액침 노광 시에 물 등의 액침 매체에 용출하기가 매우 어려워 안정적인 피막을 유지할 수 있고, 고해상도의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0133] 상기 공정 (1)은 기판 상에 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트막을 형성하는 공정이다.
- [0134] 상기 기판으로서, 통상 실리콘 웨이퍼, 알루미늄으로 피복한 실리콘 웨이퍼 등이 이용된다. 이 기판의 표면

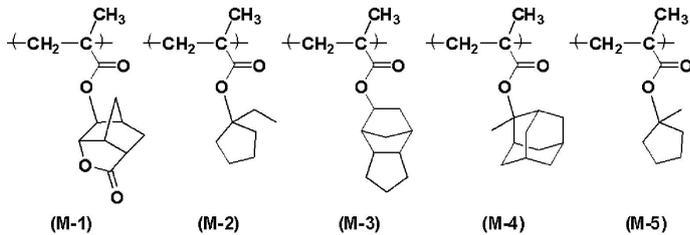
에는 포토레지스트막의 특성을 최대한으로 이끌어내기 위해서, 미리 유기계 또는 무기계의 반사 방지막을 형성하여 두는 것도 바람직한 형태의 하나이다(예를 들면, 일본 특허 공고(평)6-12452호 공보 등을 참조).

[0135] 상기 포토레지스트막을 형성하는 물질의 종류는 특별히 제한되는 것이 아니며, 종래 포토레지스트막을 형성하기 위해서 이용되고 있었던 물질 중에서, 레지스트의 사용 목적에 따라서 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 단, 산발생제를 함유하는 화학 증폭형 레지스트 재료, 특히 포지티브형 레지스트 재료를 이용하는 것이 바람직하다.

[0136] 상기 화학 증폭형 포지티브형 레지스트 재료로서는 예를 들면 산 해리성기 수식 알칼리 가용성 수지와, 감방사선성 산발생제를 필수 성분으로서 함유하는 감방사선성 수지 조성물 등을 들 수 있다. 이러한 수지 조성물은 방사선 조사(노광)에 의해 산발생제로부터 산이 발생하고, 그 발생한 산의 작용에 의해서 수지의 산성기(예를 들면, 카르복실기)를 보호하고 있었던 산 해리성기가 해리하여 산성기가 노출된다. 또한, 산성기가 노출됨으로써, 레지스트의 노광부의 알칼리 용해성이 높아지고, 그 노광부가 알칼리 현상액에 의해서 용해, 제거되어 포지티브형 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0137] 또한, 포토레지스트막을 형성하기 위한 포토레지스트 조성물이 산 해리성기를 함유하는 수지와 산발생제를 포함하는 것인 경우, 상기 수지는 산 해리성기를 포함하는 반복 단위를 함유하고, 이 반복 단위가 상기 수지의 전체 반복 단위에 대하여 40 내지 60 몰% 포함되는 것이 바람직하다. 이 반복 단위가 40 몰% 미만인 경우 레지스트로서의 해상도가 열화할 우려가 있다. 한편, 이 반복 단위가 60 몰%를 초과하는 경우, 상층막 박리 후의 레지스트막 두께가 극도로 감소할 우려가 있다.

[0138] 상기 수지로서는 예를 들면 (i) 하기 반복 단위 (M-1), 하기 반복 단위 (M-2) 및 하기 반복 단위 (M-3)을 함유하는 수지, (ii) 하기 반복 단위 (M-1), 하기 반복 단위 (M-2) 및 하기 반복 단위 (M-4)를 함유하는 수지, (iii) 하기 반복 단위 (M-1), 하기 반복 단위 (M-3) 및 하기 반복 단위 (M-5)를 함유하는 수지 등을 들 수 있다.



[0139] 또한, 상기 산발생제는 방사선 조사(노광)에 의해 산발생제로부터 산이 발생하고, 그 발생한 산의 작용에 의해서 수지의 산성기(예를 들면, 카르복실기)를 보호하고 있었던 산 해리성기가 해리하여, 산성기가 노출되는 것이다.

[0141] 이러한 산발생제로서는 예를 들면 트리페닐술포늄·노나플루오로-n-부탄술포네이트, 4-시클로헥실페닐·디페닐술포늄·노나플루오로-n-부탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄·노나플루오로-n-부탄술포네이트, 트리페닐술포늄 2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오페늄 2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트, 트리페닐술포늄 2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1-디플루오로에탄술포네이트 등을 들 수 있다.

[0142] 또한, 이들 산발생제는 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0143] 또한, 상기 포토레지스트 조성물 용액(도공액)은 포토레지스트막을 형성하기 위한 수지 성분에 용제를 가하여, 그의 전체 고형분 농도가 0.2 내지 20 질량%가 되도록 조정된 용액을 공경 30 nm 정도의 필터로 여과함으로써 제조할 수 있다. 또한, 이 도공액은 스스로 제조할 수도 있고, 시판되고 있는 레지스트 용액을 도공액으로서 사용할 수도 있다.

[0144] 또한, 상기 포토레지스트막은 상기 도공액을 회전 도포, 유연 도포, 롤 도포 등의 종래 공지된 도포 방법을 이용하여 기판 상에 도포함으로써 형성할 수 있다. 또한, 포토레지스트막을 형성할 때, 용매를 휘발시키기 위해서 예비 소성(이하, 「PB」라고도 함)을 행할 수도 있다.

[0145] 상기 공정 (2)는 공정 (1)에서 형성된 포토레지스트막의 표면 상에 상층막 형성용 조성물을 도포하고, 바람직한 계는 재차 소성함으로써 상층막을 형성하는 공정이다. 또한, 상층막 형성용 조성물에 대해서는 상술한 설명을

그대로 적용할 수 있다.

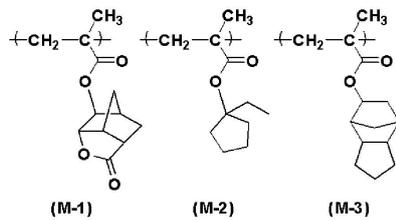
- [0146] 이와 같이, 상층막을 형성함으로써 액침 노광 시에 액침액이 포토레지스트막과 직접 접촉하는 것이 방지되어, 액침액의 침투에 의해서 포토레지스트막의 리소그래피 성능이 저하되거나, 포토레지스트막으로부터 용출하는 성분에 의해 투영 노광 장치의 렌즈가 오염되기도 하는 사태를 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0147] 또한, 상기 상층막의 두께는 포토레지스트막의 상층 계면에 있어서의 반사 억제 효과가 커지기 때문에,  $\lambda/4m$  (단,  $\lambda$ : 방사선의 파장,  $m$ : 보호막의 굴절률)의 홀수배에 가능한 한 가깝게 하는 것이 바람직하다.
- [0148] 상기 공정 (3)은 상기 상층막과 렌즈 사이에 액침 매체를 배치하고, 이 액침 매체와 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 상기 포토레지스트막 및 상기 상층막에 노광광을 조사하고, 이어서 현상함으로써 레지스트 패턴을 얻는 공정이다.
- [0149] 상기 액침 매체로서는, 통상 공기보다 굴절률이 높은 액체가 사용된다. 구체적으로는 물을 이용하는 것이 바람직하고, 순수를 이용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 필요에 따라서 액침액의 pH를 조정할 수도 있다.
- [0150] 상기 액침 노광 시에는 액침 매체를 개재시킨 상태에서(즉, 노광 장치의 렌즈와 포토레지스트막 사이에 액침 매체를 채운 상태에서), 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해서 방사선을 조사하여 포토레지스트막을 노광시킨다.
- [0151] 액침 노광 시에 사용할 수 있는 방사선은 사용되는 포토레지스트막이나 상층막의 종류에 따라서 적절하게 선택하면 되고, 예를 들면 가시광선; g선, i선 등의 자외선; 엑시머 레이저 등의 원자외선; 싱크로트론 방사선 등의 X선; 전자선 등의 하전 입자선 등의 각종 방사선을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm) 또는 KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm)를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0152] 또한, 방사선량 등의 노광 조건은 감방사선성 수지 조성물의 배합 조성, 첨가제의 종류 등에 따라서 적절하게 설정하면 된다.
- [0153] 또한, 포토레지스트막의 해상도, 패턴 형상 및 현상성 등을 향상시키기 위해서 노광 후 소성(PEB)을 행하는 것이 바람직하다. 그의 소성 온도는 사용되는 감방사선성 수지 조성물의 종류 등에 따라서 적절하게 조절되는데, 통상 30 내지 200℃, 바람직하게는 50 내지 150℃이다.
- [0154] 그리고, 노광 후 또는 PEB 후에 현상을 행하고, 필요에 따라서 세정하면 원하는 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0155] 상기 상층막은 본 발명의 일 실시 형태인 상층막 형성용 조성물에 의해 형성되어 있다. 따라서, 이 상층막은 별도의 박리 공정에 의해 제거할 필요없이, 현상 중 또는 현상 후의 세정 중에 용이하게 제거할 수 있다. 또한, 현상시에 통상 알칼리성 현상액이 사용된다.
- [0156] 상기 현상액으로서의 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민; 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 등의 테트라알킬암모늄히드록시드류; 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노난 등의 알칼리성 화합물을 1종 이상 용해한 알칼리성 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 테트라알킬암모늄히드록시드류의 수용액을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0157] 또한, 상기 현상액에는, 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 알코올류를 비롯한 수용성 유기 용매나, 계면 활성제를 적량 첨가할 수도 있다.
- [0158] 또한, 상기 알칼리성 수용액을 이용하여 현상한 경우에는, 통상 현상 후에 수세한다. 또한, 현상 또는 필요에 따른 수세 후에 적절하게 건조하면 목적으로 하는 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0159] [실시에]
- [0160] 이하, 실시예를 들어 본 발명의 실시 형태를 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 실시예의 기재에 있어서의 「부」 및 「%」는 특기하지 않는 한 질량 기준이다.
- [0161] [1] 감방사선성 수지 조성물 (a) 내지 (y)의 제조
- [0162] (1-1) 감방사선성 수지 조성물용 수지 (a-1) 내지 (a-3)

[0163] 포토레지스트막을 형성하기 위한 감방사선성 수지 조성물을 제조하기 위해서 이용되는 감방사선성 수지 조성물용 수지 (α-1) 내지 (α-3)을 이하와 같이 합성하였다.

[0164] (합성예 1)

[0165] 하기 반복 단위 (M-1)을 구성하기 위한 화합물 53.93 g(50 몰%), 하기 반복 단위 (M-2)를 구성하기 위한 화합물 35.38 g(40 몰%), 하기 반복 단위 (M-3)을 구성하기 위한 화합물 10.69 g(10 몰%)을 2-부타논 200 g에 용해하고, 추가로 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 5.58 g을 투입한 단량체 용액을 준비하였다. 한편, 온도계 및 적하 깔때기를 구비한 500 ml의 3구 플라스크에 100 g의 2-부타논을 투입하고, 30분간 질소 퍼징하였다. 질소 퍼징한 후, 플라스크 내를 자석 교반기로 교반하면서 80℃가 되도록 가열하였다. 적하 깔때기를 이용하여, 미리 준비하여 놓은 단량체 용액을 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하를 개시한 때를 중합 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 종료 후, 중합 용액은 수냉에 의해 30℃ 이하로 냉각하였다. 냉각 후, 2000 g의 메탄올에 투입하고, 석출된 백색 분말을 여과분리하였다. 여과분리된 백색 분말을 400 g의 메탄올로 슬러리상에서 2회 세정하였다. 그 후, 여과분리하고, 50℃에서 17시간 건조하여 백색 분말의 공중합체를 얻었다(74 g, 수율 74%).

[0166] 얻어진 공중합체는 Mw가 6900, Mw/Mn이 1.70이고, <sup>13</sup>C-NMR 분석의 결과, 반복 단위 (M-1), (M-2) 및 (M-3)의 함유율은 각각 53.0:37.2:9.8(몰%)의 공중합체이고, 산 해리성기를 포함하는 반복 단위의 함유량은 37.2 몰%였다. 이것을 감방사선성 수지 조성물용 수지 (α-1)로 하였다.



[0167]

[0168] 또한, 상기 합성예에 있어서의 측정 및 평가는 하기의 요령으로 행하였다. 또한, 후단의 각 합성예에 있어서도 동일하다.

[0169] <Mw 및 Mn>

[0170] 도소사 제조의 고속 GPC 장치(형식 「HLC-8120」)에 도소사 제조의 GPC 칼럼(상품명 「G2000HXL」; 2개, 「G3000HXL」; 1개, 「G4000HXL」; 1개)을 이용하여, 유량 1.0 ml/분, 용출 용제 테트라히드로푸란, 칼럼 온도 40℃의 분석 조건으로, 단분산 폴리스티렌을 표준으로 하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. 또한, 분산도 Mw/Mn은 측정 결과로부터 산출하였다.

[0171] <<sup>13</sup>C-NMR 분석>

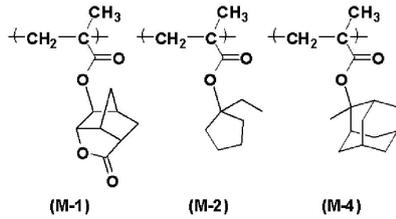
[0172] 각 중합체의 <sup>13</sup>C-NMR 분석은 니혼 덴시(주) 제조 「JNM-EX270」을 이용하여 측정하였다.

[0173] (합성예 2)

[0174] 하기 반복 단위 (M-1)을 구성하기 위한 화합물 47.54 g(46 몰%), 하기 반복 단위 (M-2)를 구성하기 위한 화합물 12.53 g(15 몰%), 하기 반복 단위 (M-4)를 구성하기 위한 화합물 39.93 g(39 몰%)을 2-부타논 200 g에 용해하고, 추가로 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 4.08 g을 투입한 단량체 용액을 준비하였다. 한편, 온도계 및 적하 깔때기를 구비한 1000 ml의 3구 플라스크에 100 g의 2-부타논을 투입하고, 30분간 질소 퍼징하였다. 질소 퍼징한 후, 플라스크 내를 자석 교반기로 교반하면서 80℃가 되도록 가열하였다. 적하 깔때기를 이용하여, 미리 준비하여 놓은 단량체 용액을 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하를 개시한 때를 중합 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 종료 후, 중합 용액은 수냉에 의해 30℃ 이하로 냉각하였다. 냉각 후, 2000 g의 메탄올에 투입하고, 석출된 백색 분말을 여과분리하였다. 여과분리된 백색 분말을 400 g의 메탄올로 슬러리상에서 2회 세정하였다. 그 후, 여과분리하고, 50℃에서 17시간 건조하여 백색 분말의 공중합체를 얻었다(73 g, 수율 73%).

[0175] 얻어진 공중합체는 Mw가 5700, Mw/Mn이 1.70이고, <sup>13</sup>C-NMR 분석의 결과, 반복 단위 (M-1), (M-2) 및 (M-4)의 함유율은 각각 51.4:14.6:34.0(몰%)의 공중합체이고, 산 해리성기를 포함하는 반복 단위의 함유량은 48.6 몰%였

다. 이것을 감방사선성 수지 조성물용 수지 (α-2)로 하였다.



[0176]

[0177]

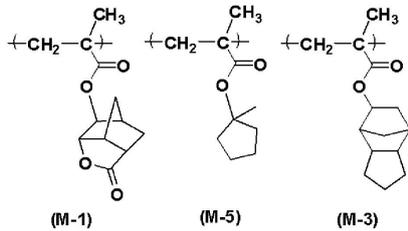
[0178]

(합성예 3)

하기 반복 단위 (M-1)을 구성하기 위한 화합물 55.44 g(50 몰%), 반복 단위 (M-5)를 구성하기 위한 화합물 33.57 g(40 몰%) 및 반복 단위 (M-3)을 구성하기 위한 화합물 10.99 g(10 몰%)을 2-부타논 200 g에 용해하고, 추가로 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 5.74 g을 투입한 단량체 용액을 준비하고, 100 g의 2-부타논을 투입한 500 ml의 삼구 플라스크를 30분간 질소 퍼징하였다. 질소 퍼징한 후, 반응솔을 교반하면서 80℃로 가열하고, 사전에 준비한 상기 단량체 용액을 적하 깔때기를 이용하여 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하를 개시한 때를 중합 개시 시간으로 하여, 중합 반응을 6시간 실시하였다. 중합 종료 후, 중합 용액은 수냉함으로써 30℃ 이하로 냉각하고, 2000 g의 메탄올에 투입하고, 석출된 백색 분말을 여과분리하였다. 여과분리된 백색 분말을 400 g의 메탄올로 슬러리상에서 2회 세정하였다. 그 후, 여과분리하고, 50℃에서 17시간 건조하여 백색 분말의 공중합체를 얻었다(72 g, 수율 72%).

[0179]

이 공중합체는 Mw가 6400, Mw/Mn=1.67, <sup>13</sup>C-NMR 분석의 결과, 반복 단위 (M-1), (M-5) 및 (M-3)의 함유율은 각각 52.2:38.1:9.7(몰%)의 공중합체이고, 산 해리성기를 포함하는 반복 단위의 함유량은 38.1 몰%였다. 이것을 감방사선성 수지 조성물용 수지 (α-3)으로 하였다.



[0180]

[0181]

[0182]

(1-2) 감방사선성 수지 조성물 (α) 내지 (γ)의 제조

상술한 바와 같이 합성된 감방사선성 수지 조성물용 수지 (α-1) 내지 (α-3), 산발생제 (D), 산 확산 제어제 (E) 및 용제 (F)를 표 1에 나타내는 배합량으로 혼합하고, 그의 전체 고형분 농도를 0.2 내지 20 질량%로 조정하였다. 그 후, 얻어진 용액을 공경 30 nm 정도의 필터로 여과함으로써 감방사선성 수지 조성물 (α) 내지 (γ)를 제조하였다.

표 1

감방사선성 수지 조성물	수지		산발생제 (D)		산확산 제어제 (E)		용제 (F)	
	종류	부	종류	부	종류	부	종류	부
(α)	α-1	30	D-1	4	E-1	0.83	F-1	1710
	α-2	70	D-2	5			F-2	730
(β)	α-3	100	D-3	6.5	E-1	1.1	F-1	1400
			D-4	2			F-2	600
(γ)	α-1	100	D-1	1.5	E-1	0.65	F-1	2400
			D-2	6			F-3	30

[0183]

- [0184] 또한, 표 1에 나타내는 조성의 감방사선성 수지 조성물 (α) 내지 (γ)에 함유되는 상기 감방사선성 수지 조성물용 수지 (α-1) 내지 (α-3) 이외의 성분의 상세를 이하에 나타내었다.
- [0185] [산발생제 (D)]
- [0186] (D-1): 트리페닐술포늄 · 노나플루오로-n-부탄술포네이트
- [0187] (D-2): 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄 · 노나플루오로-n-부탄술포네이트
- [0188] (D-3): 트리페닐술포늄 2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트
- [0189] (D-4): 1-(4-n-부톡시나프틸)테트라히드로티오페늄 2-(비시클로[2.2.1]헵타-2'-일)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄술포네이트
- [0190] [산 확산 제어제 (E)]
- [0191] (E-1): R-(+)-(tert-부톡시카르보닐)-2-피페리딘메탄올
- [0192] [용제 (F)]
- [0193] (F-1): 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트
- [0194] (F-2): 시클로헥사논
- [0195] (F-3): γ-부티로락톤
- [0196] [2] 액침용 상층막 형성용 조성물의 제조
- [0197] 상기 수지 (A), 수지 (B) 및 수지 (C)로서, 방사선 조사시 물에 안정적인 막을 형성할 수 있고, 레지스트 패턴 형성 후의 현상액에 용해하는 수지 (A-1) 내지 (A-3), (B-1) 및 수지 (C-1)을 이하에 나타내는 방법에 의해 합성하였다.
- [0198] (2-1) 수지 (A)의 합성
- [0199] (합성예 4)
- [0200] 화학식 (1-1)로 표시되는 반복 단위를 제조하기 위해서 이용되는 단량체로서 헥사히드로프탈산 2-메타크릴로일옥시에틸 50.0 g, 및 개시제 (2,2'-아조비스-(2-메틸프로피온산메틸)) 3.24 g을 이소프로판올 50 g에 용해시킨 단량체 용액을 준비하였다.
- [0201] 한편, 온도계 및 적하 깔때기를 구비한 500 ml의 3구 플라스크에 이소프로판올 100 g을 투입하고, 30분간 질소 퍼징하였다. 질소 퍼징한 후, 플라스크 내를 자석 교반기로 교반하면서, 80℃가 되도록 가열하였다.
- [0202] 그리고, 적하 깔때기를 이용하여, 미리 준비하여 놓은 단량체 용액을 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 3시간 반응을 행하고, 그 후, 30℃ 이하로 냉각하여 중합액을 얻었다. 얻어진 상기 중합액을 물 2400 g에 투입한 후, 그 석출물을 회수하고 실온 · 감압 조건 하에서 24시간 건조 후에 수지 분말을 얻었다. 그 수지 분말을 메탄올 1000 g에 용해시켜 분액 깔때기에 옮기고, n-헥산 2000 g과 물 400 g을 첨가하여 정제를 행하고, 하층을 회수하였다. 그 후, 하층을 농축하여 100 g으로 하고 4-메틸-2-펜탄올로 치환하여 수지 용액으로 하였다. 또한, 상기 4-메틸-2-펜탄올로 치환한 후의 시료(수지 용액)의 고형분 농도는 상기 수지 용액 0.3 g을 알루미늄 접시에 계량투입하고, 핫 플레이트 상에서 140℃×1시간 가열한 후, 상기 수지 용액의 가열 전의 질량과 잔사(가열 후)의 질량에 의해 산출하였다. 이 고형분 농도를 상층막 형성용 조성물 용액의 제조와 수율 계산에 이용하였다.
- [0203] 얻어진 수지 용액에 함유되어 있는 수지의 Mw는 9760, Mw/Mn은 1.31이고, 수율은 50%였다. 이것을 수지 (A-1)로 한다.
- [0204] 또한, 수지 (A-1)을 이용하여 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각은 40° 미만이었다.
- [0205] (합성예 5)
- [0206] 상술한 화학식 (1-1)로 표시되는 반복 단위를 제조하기 위해서 이용되는 단량체 [헥사히드로프탈산 2-메타크릴로일옥시에틸] 46.95 g(85 몰%), 및 개시제 [2,2'-아조비스-(2-메틸프로피온산메틸)] 6.91 g을 이소프로판올 100 g에 용해시킨 단량체 용액을 준비하였다.

- [0207] 한편, 온도계 및 적하 깔때기를 구비한 500 ml의 3구 플라스크에 이소프로판올 50 g을 투입하고, 30분간 질소 퍼징하였다. 질소 퍼징한 후, 플라스크 내를 자석 교반기로 교반하면서, 80℃가 되도록 가열하였다.
- [0208] 그리고, 적하 깔때기를 이용하여, 미리 준비하여 놓은 단량체 용액을 2시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 1시간 반응을 행하여, 상술한 화학식 (2-1)로 표시되는 반복 단위를 제조하기 위해서 이용되는 단량체 [비닐술폰산] 3.05 g(15 몰%)의 이소프로판올 용액 10 g을 30분에 걸쳐서 적하하였다. 그 후, 다시 1시간 반응을 행한 후, 30℃ 이하로 냉각하여 공중합액을 얻었다.
- [0209] 이어서, 얻어진 상기 공중합액을 150 g으로 농축한 후, 분액 깔때기에 옮겼다. 이 분액 깔때기에 메탄올 50 g과 n-헥산 600 g을 투입하고, 분리 정제를 실시하였다. 분리 후, 하층액을 회수하였다. 이 하층액을 이소프로판올로 희석하여 100 g으로 하고, 재차 분액 깔때기에 옮겼다. 그 후, 메탄올 50 g과 n-헥산 600 g을 상기 분액 깔때기에 투입하고, 분리 정제를 실시하고, 분리 후, 하층액을 회수하였다. 회수한 하층액을 4-메틸-2-펜탄올로 치환하여 전량을 250 g으로 조정하였다. 조정 후, 물 250 g을 첨가하여 분리 정제를 실시하고, 분리 후, 상층액을 회수하였다. 회수한 상층액은 4-메틸-2-펜탄올로 치환하여 수지 용액으로 하였다. 또한, 상기 4-메틸-2-펜탄올로 치환한 후의 시료(수지 용액)의 고형분 농도는 상기 수지 용액 0.3 g을 알루미늄 접시에 계량투입하고, 핫 플레이트 상에서 140℃×1시간 가열한 후, 상기 수지 용액의 가열 전의 질량과 잔사(가열 후)의 질량에 의해 산출하였다. 이 고형분 농도는 상층막 형성용 조성물 용액의 제조와 수율 계산에 이용하였다.
- [0210] 얻어진 수지 용액에 함유되어 있는 공중합체의 Mw는 11060, Mw/Mn은 1.55이고, 수율은 75%였다. 또한, 이 공중합체에 함유되는 헥사히드로프탈산 2-메타크릴로일옥시에틸에서 유래되는 반복 단위, 및 비닐술폰산에서 유래되는 반복 단위의 함유율은 95:5(몰%)였다. 이 공중합체를 수지 (A-2)로 한다.
- [0211] 또한, 수지 (A-2)를 이용하여 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각은 40° 미만이었다.
- [0212] (합성예 6)
- [0213] 상술한 화학식 (1-1) 및 (2-2)로 표시되는 반복 단위를 제조하기 위해서 이용되는 단량체 [헥사히드로프탈산 2-메타크릴로일옥시에틸] 48.15 g(95 몰%) 및 [2-아크릴로일아미노-2-메틸-1-프로판술폰산] 1.85 g(5 몰%), 및 개시제 [2,2'-아조비스-(2-메틸프로피온산메틸)] 3.28 g을 이소프로판올 50 g에 용해시킨 단량체 용액을 준비하였다.
- [0214] 한편, 온도계 및 적하 깔때기를 구비한 500 ml의 3구 플라스크에 이소프로판올 100 g을 투입하고, 30분간 질소 퍼징하였다. 질소 퍼징한 후, 플라스크 내를 자석 교반기로 교반하면서, 80℃가 되도록 가열하였다.
- [0215] 그리고, 적하 깔때기를 이용하여, 미리 준비하여 놓은 단량체 용액을 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 3시간 반응을 행하고, 그 후, 30℃ 이하로 냉각하여 중합액을 얻었다.
- [0216] 이어서, 얻어진 상기 중합액을 물 2400 g에 투입한 후, 그 석출물을 회수하고 실온·감압 조건 하에서 24시간 건조 후에 수지 분말을 얻었다. 그 수지 분말을 메탄올 1000 g에 용해시켜 분액 깔때기에 옮기고, n-헥산 2000 g과 물 400 g을 첨가하여 정제를 행하고, 하층을 회수하였다. 그 후, 하층을 농축하여 100 g으로 하고 4-메틸-2-펜탄올로 치환하여 수지 용액으로 하였다. 또한, 상기 4-메틸-2-펜탄올로 치환한 후의 시료(수지 용액)의 고형분 농도는 상기 수지 용액 0.3 g을 알루미늄 접시에 계량투입하고, 핫 플레이트 상에서 140℃×1시간 가열한 후, 상기 수지 용액의 가열 전의 질량과 잔사(가열 후)의 질량에 의해 산출하였다. 이 고형분 농도를 상층막 형성용 조성물 용액의 제조와 수율 계산에 이용하였다.
- [0217] 얻어진 수지 용액에 함유되어 있는 공중합체의 Mw는 9260, Mw/Mn은 1.35이고, 수율은 30%였다. 또한, 이 공중합체에 함유되는, 헥사히드로프탈산 2-메타크릴로일옥시에틸에서 유래되는 반복 단위 및 2-아크릴로일아미노-2-메틸-1-프로판술폰산에서 유래되는 반복 단위의 함유율은 97:3(몰%)이었다. 이 공중합체를 수지 (A-3)으로 한다.
- [0218] 또한, 수지 (A-3)을 이용하여 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각은 40° 미만이었다.
- [0219] (2-2) 수지 (B)의 합성
- [0220] (합성예 7)
- [0221] 상술한 화학식 (3-1)로 표시되는 반복 단위를 제조하기 위해서 이용되는 단량체 [메타크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-펜틸)에스테르] 46.95 g(85 몰%), 및 개시제 (2,2'-아조비스-(2-메틸프로

피온산메틸)) 6.91 g을 이소프로판올 100 g에 용해시킨 단량체 용액을 준비하였다.

- [0222] 한편, 온도계 및 적하 깔때기를 구비한 500 ml의 3구 플라스크에 이소프로판올 50 g을 투입하고, 30분간 질소 퍼징하였다. 질소 퍼징한 후, 플라스크 내를 자석 교반기로 교반하면서, 80℃가 되도록 가열하였다.
- [0223] 그리고, 적하 깔때기를 이용하여, 미리 준비하여 놓은 단량체 용액을 2시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 1시간 반응을 행하여, 상술한 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 제조하기 위해서 이용되는 단량체[비닐술폰산] 3.05 g(15 몰%)의 이소프로판올 용액 10 g을 30분에 걸쳐서 적하하였다. 그 후, 다시 1시간 반응을 행한 후, 30℃ 이하로 냉각하여 공중합액을 얻었다.
- [0224] 이어서, 얻어진 공중합액을 150 g으로 농축한 후, 분액 깔때기에 옮겼다. 이 분액 깔때기에 메탄올 50 g과 n-헥산 600 g을 투입하고, 분리 정제를 실시하였다. 분리 후, 하층액을 회수하였다. 이 하층액을 이소프로판올로 희석하여 100 g으로 하고, 재차 분액 깔때기에 옮겼다. 그 후, 메탄올 50 g과 n-헥산 600 g을 상기 분액 깔때기에 투입하고, 분리 정제를 실시하고, 분리 후 하층액을 회수하였다. 회수한 하층액을 4-메틸-2-펜탄올로 치환하여, 전량을 250 g으로 조정하였다. 조정 후, 물 250 g을 첨가하여 분리 정제를 실시하고, 분리 후, 상층액을 회수하였다. 이어서, 회수한 상층액은 4-메틸-2-펜탄올로 치환하여 수지 용액으로 하였다. 또한, 상기 4-메틸-2-펜탄올로 치환한 후의 시료(수지 용액)의 고형분 농도는 상기 수지 용액 0.3 g을 알루미늄 접시에 계량투입하고, 핫 플레이트 상에서 140℃×1시간 가열한 후, 상기 수지 용액의 가열 전의 질량과 잔사(가열 후)의 질량에 의해 산출하였다. 이 고형분 농도를 상층막 형성용 조성물 용액의 제조와 수율 계산에 이용하였다.
- [0225] 얻어진 수지 용액에 함유되어 있는 공중합체의 Mw는 9760, Mw/Mn은 1.51이고, 수율은 65%였다. 또한, 이 공중합체에 함유되는, 메타크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-펜틸)에스테르에서 유래되는 반복 단위 및 비닐술폰산에서 유래되는 반복 단위의 함유율은 95:5(몰%)였다. 이 공중합체를 수지 (B-1)로 한다.
- [0226] 또한, 수지 (B-1)을 이용하여 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각은 69.0° 였다.
- [0227] (2-3) 수지 (C)의 합성
- [0228] (합성예 8)
- [0229] 2,2-아조비스(2-메틸이소프로피온산메틸) 25.0 g을 메틸에틸케톤 25.0 g에 용해시킨 혼합 용액을 준비하였다.
- [0230] 한편, 온도계 및 적하 깔때기를 구비한 2000 ml의 3구 플라스크에, 메타크릴산(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필)에스테르 104.6 g, 메타크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-펜틸)에스테르 195.4 g 및 메틸에틸케톤 575.0 g을 투입하고, 30분간 질소 퍼징하였다. 질소 퍼징 후, 플라스크 내를 자석 교반기로 교반하면서 80℃가 되도록 가열하였다.
- [0231] 그리고, 적하 깔때기를 이용하여, 미리 준비하여 놓은 혼합체 용액을 5분에 걸쳐서 적하하고, 360분간 숙성시켰다. 그 후, 30℃ 이하로 냉각하여 공중합액을 얻었다.
- [0232] 이어서, 얻어진 공중합액을 600 g으로 농축한 후, 분액 깔때기에 옮겼다. 이 분액 깔때기에 메탄올 193 g 및 n-헥산 1542 g을 투입하고, 분리 정제를 실시하였다. 분리 후, 하층액을 회수하였다. 회수한 하층액에 메틸에틸케톤 117 g 및 n-헥산 1870 g을 투입하고, 분리 정제를 실시하였다. 분리 후, 하층액을 회수하였다. 다시 회수한 하층액에 메탄올 93 g, 메틸에틸케톤 77 g 및 n-헥산 1238 g을 투입하고, 분리 정제를 실시하였다. 분리 후, 하층액을 회수하였다. 회수한 하층액을 4-메틸-2-펜탄올로 치환하고, 이 용액을 증류수로 세정하고 재차 4-메틸-2-펜탄올로 치환하여 수지 용액으로 하였다. 또한, 상기 4-메틸-2-펜탄올로 치환한 후의 시료(수지 용액)의 고형분 농도는 상기 수지 용액 0.3 g을 알루미늄 접시에 계량투입하고, 핫 플레이트 상에서 140℃×1시간 가열한 후, 상기 수지 용액의 가열 전의 질량과 잔사(가열 후)의 질량에 의해 산출하였다. 이 고형분 농도를 상층막 형성용 조성물 용액의 제조와 수율 계산에 이용하였다.
- [0233] 얻어진 수지 용액에 함유되어 있는 공중합체의 Mw는 10200, Mw/Mn은 1.65이고, 수율은 65%였다. 또한, 이 공중합체에 함유되는, 메타크릴산(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필)에스테르에서 유래되는 반복 단위 및 메타크릴산(1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-히드록시-4-펜틸)에스테르에서 유래되는 반복 단위의 함유율은 39.5:60.5(몰%)였다. 이 공중합체를 수지 (C-1)로 한다.
- [0234] 또한, 수지 (C-1)을 이용하여 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각은 82.0° 였다.

[0235] (2-4) 액침용 상층막 형성용 조성물의 제조

[0236] <실시예 1>

[0237] 수지 (A)로서 상기 수지 (A-2) 20부, 수지 (B)로서 상기 수지 (B-1) 80부, 용제(탄소수 4 내지 10의 알코올)로서 4-메틸-2-펜탄올(표 2에 있어서의 「용제 (G-1)」) 2800부를 혼합하고, 2시간 교반한 후, 공경 200 nm의 필터로 여과함으로써 고형분 농도 4%의 실시예 1의 상층막 형성용 조성물 용액을 제조하였다.

[0238] <실시예 2 내지 11 및 비교예 1 내지 4>

[0239] 감방사선성 수지 조성물, 수지 (A), 수지 (B), 수지 (C) 및 용제 (G)의 배합을 표 2에 나타내는 배합으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 2 내지 11 및 비교예 1 내지 4의 각 상층막 형성용 조성물 용액을 제조하였다.

표 2

	감방사선성 수지 조성물	수지 (A)		수지 (B)		수지 (C)		용제 (G)	
		종류	부	종류	부	종류	부	종류	부
실시예 1	( $\alpha$ )	A-2	20	B-1	80	—		G-1	2800
실시예 2	( $\alpha$ )	A-3	20	B-1	80	—		G-1	2800
실시예 3	( $\alpha$ )	A-2	10	B-1	90	—		G-1	2800
실시예 4	( $\alpha$ )	A-2	50	B-1	50	—		G-1	2800
실시예 5	( $\alpha$ )	A-2	80	B-1	20	—		G-1	2800
실시예 6	( $\alpha$ )	A-2	20	B-1	80	—		G-1 G-2	1680 1120
실시예 7	( $\alpha$ )	A-1	20	B-1	80	—		G-1	2800
실시예 8	( $\beta$ )	A-2	20	B-1	80	—		G-1	2800
실시예 9	( $\gamma$ )	A-2	20	B-1	80	—		G-1	2800
실시예 10	( $\alpha$ )	A-1	20	B-1	77	C-1	3	G-1 G-2	1680 1120
실시예 11	( $\alpha$ )	A-1	20	B-1	73	C-1	7	G-1 G-2	1993 498
비교예 1	( $\alpha$ )	—		B-1	100	—		G-1	2800
비교예 2	( $\alpha$ )	—		B-1	100	—		G-1 G-2	1680 1120
비교예 3	( $\beta$ )	—		B-1	100	—		G-1	2800
비교예 4	( $\gamma$ )	—		B-1	100	—		G-1	2800

[0240]

[0241] [용제 (G)]

[0242] (G-1): 4-메틸-2-펜탄올

[0243] (G-2): 디이소아밀에테르

[0244] [3] 실시예의 성능 평가

[0245] 상술한 바와 같이 제조된 각 상층막 형성용 조성물 용액을 이용하여 얻어지는 상층막에 대해서 이하의 각종 측정 및 평가를 행하였다. 또한, 이들 결과를 표 3에 나타내었다.

[0246] (3-1) 상층막 제거성

- [0247] 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」(도쿄일렉트론사 제조)를 사용하여, 상층막 형성용 조성물을 스핀 코팅하고, 90℃×60초의 조건으로 베이킹을 행하여 막 두께 90 nm의 도막(상층막)을 형성하였다. 또한, 도막의 두께(막 두께)는 상품명 「람다에이스 VM90」(다이닛본 스크린사 제조)에 의해 측정하였다.
- [0248] 그 후, 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」을 사용하여 60초간 퍼들 현상(현상액: 2.38% TMAH(테트라메틸암모늄히드록시드) 수용액)을 행하고, 원심분리에 의해 회전 건조한 후, 웨이퍼 표면을 관찰하였다. 이 때, 웨이퍼 표면에 잔사가 없이 현상되어 있으면 「○」로 하고, 웨이퍼 표면에 잔사가 관찰되면 「×」라고 평가하였다.
- [0249] (3-2) 후퇴 접촉각의 측정
- [0250] 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 상층막 형성용 조성물을 스핀 코팅하고, 핫 플레이트 상에서 90℃×60초의 조건으로 PB를 행하여 막 두께 90 nm의 도막(상층막)을 형성하였다. 그 후, 상품명 「DSA-10」(KRUS사 제조)을 사용하여, 빠르게 실온 23℃, 습도 45%, 상압의 환경 하에서, 다음 순서에 의해 후퇴 접촉각을 측정하였다.
- [0251] 우선, 상품명 「DSA-10」(KRUS사 제조)의 웨이퍼 스테이지 위치를 조정하고, 이 조정한 스테이지 상에 상기 웨이퍼를 세팅한다. 이어서, 바늘에 물을 주입하고, 상기 세팅한 웨이퍼 상에 물방울을 형성 가능한 초기 위치에 상기 바늘의 위치를 미세조정한다. 그 후, 이 바늘로부터 물을 배출시켜 상기 웨이퍼 상에 25 μL의 물방울을 형성하고, 일단, 이 물방울로부터 바늘을 빼내고, 다시 상기 초기 위치에 바늘을 끌어내려서 물방울 내에 배치한다. 계속해서, 10 μL/분의 속도로 90초간, 바늘에 의해서 물방울을 흡인함과 동시에 접촉각을 매초 1회 측정한다(합계 90회). 이 중, 접촉각의 측정값이 안정된 시점부터 20초간의 접촉각에 대한 평균값을 산출하여 후퇴 접촉각(°)으로 하였다.
- [0252] (3-3) 인터믹싱
- [0253] 포토레지스트막과의 인터믹싱이 방지되는 것을 평가하기 위해서 본 평가를 행하였다.
- [0254] 우선, 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」을 사용하여, 미리 HMDS 처리(100℃, 60초)를 행한 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 감방사선성 수지 조성물(α)를 스핀 코팅하였다. 그 후, 핫 플레이트 상에서 90℃×60초의 조건으로 PB를 행하여 막 두께 120 nm의 도막(포토레지스트막)을 형성하였다. 이어서, 형성된 도막 상에 상층막 형성용 조성물을 스핀 코팅하고, 90℃×60초의 조건으로 PB를 행함으로써 막 두께 90 nm의 도막(상층막)을 형성하였다. 그 후, 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」의 린스 노즐로부터 웨이퍼 상에 초순수를 60초간 토출시키고, 4000 rpm으로 15초간 원심분리의 회전 건조를 행하였다.
- [0255] 이어서, 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」을 사용하고, LD 노즐로 퍼들 현상(현상액: 2.38% TMAH 수용액)을 60초간 행하여 상층막을 제거하였다. 또한, 상기 현상에 의해서 상층막은 제거되지만, 포토레지스트막은 미노광이기 때문에 그대로 잔존한다.
- [0256] 그리고, 상기 현상의 진후에, 상품명 「람다에이스 VM90」(다이닛본 스크린사 제조)을 사용하여 포토레지스트막의 막 두께 측정을 행하고, 이 막 두께의 변화율이 5% 이내인 경우에는, 포토레지스트막과 상층막 사이에서 인터믹싱이 없다고 판단하여 「○」로 하고, 막 두께의 변화율이 5%를 초과한 경우에는 「×」라고 평가하였다.
- [0257] (3-4) 용출량
- [0258] 도 2 및 도 3에 도시하는 바와 같이, 미리 「CLEAN TRACK ACT8」(도쿄일렉트론사 제조)을 이용하여, 100℃×60초의 처리 조건으로 HMDS(헥사메틸디실라잔) 처리를 행한 HMDS 처리층(4)를 구비하는 8인치 실리콘 웨이퍼(3)를 준비하였다. 이 8인치 실리콘 웨이퍼(3)의 HMDS 처리층(4)측의 면에, 중앙부가 직경 11.3 cm인 원형상으로 도려 내어진 실리콘 고무 시트(5)(구레하 엘라스토머사 제조, 두께; 1.0 mm, 형상; 1번 30 cm의 정방형)를 설치하였다. 이 때, 8인치 실리콘 웨이퍼(3)의 중심부에 실리콘 고무 시트(5)가 도려 내어진 중앙부(도려냄부(6))가 위치하도록 하였다. 이어서, 실리콘 고무 시트(5)의 도려냄부(6)에 10 mL 흡피펫을 이용하여 10 mL의 초순수(7)를 채웠다.
- [0259] 한편, 상기 8인치 실리콘 웨이퍼(3)과는 별도로, 미리, 하층 반사 방지막(8), 레지스트막(11) 및 상층막(9)을 형성한 8인치 실리콘 웨이퍼(10)를 준비하고, 이 8인치 실리콘 웨이퍼(10)를 상기 상층막(9)이 상기 실리콘 고무 시트(5)측에 위치하도록, 즉, 상층막(9)과 상기 초순수(7)를 접촉시키면서 초순수(7)이 누설되지 않도록 설치하였다.
- [0260] 또한, 상기 별도의 8인치 실리콘 웨이퍼(10) 상의 하층 반사 방지막(8), 레지스트막(11) 및 상층막(9)는 다음과 같이 형성하였다.

- [0261] 우선, 하층 반사 방지막용 조성물(「ARC29A」, 브루워 사이언스사 제조)을 상기 「CLEAN TRACK ACT8」을 이용하여 막 두께 77 nm의 하층 반사 방지막을 형성하도록 도포하였다. 이어서, 상기 감방사선성 수지 조성물 (α)를 상기 「CLEAN TRACK ACT8」을 이용하여 상기 하층 반사 방지막 상에 스핀 코팅하고, 115℃×60초의 조건으로 베이킹함으로써 막 두께 205 nm의 레지스트막 (11)을 형성하였다. 그 후, 레지스트막 (11) 상에 상기 상층막 형성용 조성물을 도포하여 상층막 (9)를 형성하였다.
- [0262] 상기 상층막 (9)가 상기 실리콘 고무 시트 (5)측에 위치하도록 설치한 후, 그 상태로 10초간 유지하였다. 그 후, 상기 별도의 8인치 실리콘 웨이퍼 (10)을 제거하고, 상층막 (9)와 접촉하고 있었던 초순수 (7)을 유리 주사기로 회수하고, 이 초순수 (7)을 분석용 샘플로 하였다. 또한, 실리콘 고무 시트 (5)의 도려냄부 (6)에 채운 초순수 (7)의 회수율은 95% 이상이었다.
- [0263] 계속해서, 얻어진 분석용 샘플(초순수) 중의 광산발생제의 음이온부의 피크 강도를, LC-MS(액체 크로마토그래프 질량 분석계)(LC 부: 아질런트사(AGILENT) 제조 「SERIES1100」, MS부: 퍼셉티브 바이오시스템즈, 인크.(Perceptive Biosystems, Inc.) 제조 「Mariner」)를 이용하여 하기의 측정 조건에 의해 측정하였다. 그 때, 감방사선성 수지 조성물 (α)에 이용한 광산발생제에 대해서, 1 ppb, 10 ppb 및 100 ppb 수용액의 각 피크 강도를 분석용 샘플의 측정 조건과 동일한 조건으로 측정하여 검량선을 작성하였다. 이 검량선을 이용하여 물에 대한 광산발생제의 (음이온부의) 용출량을 산출하였다.
- [0264] 또한, 동일하게 하여, 산 확산 제어제에 대해서, 1 ppb, 10 ppb 및 100 ppb 수용액의 각 피크 강도를 분석용 샘플의 측정 조건과 동일한 조건으로 측정하여 검량선을 작성하였다. 이 검량선을 이용하여 물에 대한 산 확산 제어제의 용출량을 산출하였다.
- [0265] 용출량의 평가는 상기 산출된 광산발생제의 음이온부의 용출량과 상기 산 확산 제어제의 용출량의 합이  $5.0 \times 10^{-12}$  몰/cm<sup>2</sup> 이상이었던 경우를 「×」로 하고,  $5.0 \times 10^{-12}$  몰/cm<sup>2</sup> 미만이었던 경우를 「○」이라고 평가하였다.
- [0266] <측정 조건>
- [0267] 사용 칼럼: 「CAPCELL PAK MG」(시세이도사 제조), 1개
- [0268] 유량; 0.2 ml/분
- [0269] 유출 용제: 물/메탄올(3/7)에 0.1%의 포름산을 첨가한 것
- [0270] 측정 온도; 35℃
- [0271] (3-5) 블롭(B1oB) 결함
- [0272] 미리 「CLEAN TRACK ACT8」(도쿄일렉트론사 제조)을 이용하여, 100℃×60초의 처리 조건으로 HMDS(헥사메틸디실라잔) 처리를 행한 8인치 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 이 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 상기 감방사선성 수지 조성물 (α)를 스핀 코팅하고, 핫 플레이트 상에서 90℃×60초의 조건으로 PB를 행하여 막 두께 120 nm의 도막을 형성하였다. 이 도막 상에 상기 상층막 형성용 조성물을 스핀 코팅하고, PB(90℃×60초의 조건 또는 110℃×60초의 조건)을 행하여 막 두께 90 nm의 도막(상층막)을 형성하였다. 그 후, 패턴이 형성되어 있지 않은 간유리를 통해 노광을 행하였다. 이 8인치 실리콘 웨이퍼를 블롭 결함(B1oB 결함)의 평가에 이용하였다.
- [0273] 우선, 상기 8인치 실리콘 웨이퍼의 상층막 상에 「CLEAN TRACK ACT8」의 린스 노즐로부터 초순수를 60초간 토출시키고, 4000 rpm으로 15초간 원심분리에 의해 회전 건조를 행하였다. 다음으로, 상기 「CLEAN TRACK ACT8」의 LD 노즐에 의해서 퍼들 현상을 60초간 행하여 상기 상층막을 제거하였다. 또한, 이 퍼들 현상에서는 현상액으로서 2.38% TMAH 수용액을 사용하였다.
- [0274] 현상 후, 상층막의 용해 잔류의 정도를 「KLA2351」(KLA 테코르사 제조)로 측정하여 블롭 결함의 측정으로 하였다. 블롭 결함의 평가는 검출된 현상 박리 결함(블롭 결함)이 200개 이하인 경우를 「○」로 하고, 200개를 초과한 경우를 「×」로 평가하였다.
- [0275] (3-6) 패터닝
- [0276] 고해상도의 레지스트 패턴이 형성되는 것을 평가하기 위해서 본 평가를 행하였다.
- [0277] 우선, 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」을 사용하여, 하층 반사 방지막용 조성물(상품명 「ARC29A」, 브루워 사이언스사 제조)을 스핀 코팅하고, 205℃×60초의 조건으로 PB를 행함으로써 막 두께 77

nm의 도막(하층 반사 방지막)을 형성하였다. 형성한 하층 반사 방지막 상에 감방사선성 수지 조성물 (α)를 스핀 코팅하고, 90℃×60초의 조건으로 PB를 행함으로써 막 두께 120 nm의 도막(포토레지스트막)을 형성하였다.

[0278] 그 후, 형성한 포토레지스트막 상에 상층막 형성용 조성물을 스핀 코팅하고, PB(90℃×60초의 조건 또는 110℃×60초의 조건)를 행함으로써 막 두께 90 nm의 도막(상층막)을 형성하였다. 이어서, ArF 투영 노광 장치(형번 「S306C」, 니콘사 제조)를 사용하고, NA: 0.78, 시그마: 0.85, 2/3 Ann의 광학 조건으로 노광을 행하고, 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」의 린스 노즐로부터 웨이퍼 상에 초순수를 60초간 토출시키고, 4000 rpm으로 15초간 원심분리의 회전 건조를 행하였다. 그 후, 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」의 핫 플레이트를 사용하여 105℃×60초의 조건으로 PEB를 행한 후, LD 노즐로 퍼들 현상(현상액: 2.38% TMAH 수용액)을 30초간 행하였다. 이어서, 초순수로 린스한 후, 4000 rpm으로 15초간 원심분리함으로써 회전 건조하였다. 이 때, 형성된 레지스트 패턴에 대해서 선폭 90 nm의 라인·앤드·스페이스 패턴(1L1S)을 1 대 1의 선폭으로 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하였다. 또한, 측정에는 주사형 전자 현미경(상품명 「S-9380」, 히다치 게이소꾸끼사 제조)을 사용하였다.

[0279] 그 후, 선폭 90 nm 라인·앤드·스페이스 패턴의 단면 형상을 주사형 전자 현미경(형번 「S-4200」, 히다치 게이소꾸끼사 제조)으로 관찰하였다. 또한, 도 1은 라인·앤드·스페이스 패턴의 형상을 모식적으로 도시하는 단면도이다.

[0280] 그리고, 기관 (1) 상에 형성된 패턴 (2)의 막의 중간에서의 선폭 Lb와, 막의 상부에서의 선폭 La를 측정하고,  $0.9 \leq Lb/La \leq 1.1$ 인 경우를 「○」,  $Lb/La < 0.9$  또는  $Lb/La > 1.1$ 인 경우를 「×」라고 평가하였다.

[0281] (3-7) 용해 잔류 결함

[0282] 미리 「CLEAN TRACK ACT8」(도쿄일렉트론사 제조)을 이용하여, 100℃×60초의 처리 조건으로 HMDS(헥사메틸디실라잔) 처리를 행한 8인치 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 이 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 상기 감방사선성 수지 조성물 (α)를 스핀 코팅하고, 핫 플레이트 상에서 100℃, 60초 PB를 행하여 막 두께 120 nm의 도막을 형성하였다. 이 도막 상에 상기 상층막 형성용 조성물을 스핀 코팅하고, PB(90℃×60초의 조건 또는 110℃×60초의 조건)를 행하여 막 두께 90 nm의 도막을 형성하였다. 그 후, ArF 투영 노광 장치(형번 「S306C」, 니콘사 제조)를 사용하고, NA: 0.75, 시그마: 0.85, 1/2 Ann의 광학 조건으로 노광을 행하고, 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」의 린스 노즐로부터 웨이퍼 상에 초순수를 60초간 토출시키고, 4000 rpm으로 15초간 원심분리의 회전 건조를 행하였다. 그 후, 상품명 「CLEAN TRACK ACT8」의 핫 플레이트를 사용하여, 105℃×60초의 조건으로 PEB를 행한 후, LD 노즐로 퍼들 현상(현상액: 2.38% TMAH 수용액)을 15초간 행하였다. 이어서, 초순수로 린스한 후, 4000 rpm으로 15초간 원심분리함으로써 회전 건조하였다. 이와 같이 하여 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 160 nm 스페이스(Space)/3600 nm 피치(Pitch)의 트랜치 패턴을 형성하여 용해 잔류 결함의 평가에 이용하였다.

[0283] 그리고, 용해 잔류 결함을 「KLA2351」(KLA 텐코르사 제조)로 측정하고, 검출된 용해 잔류 결함수가 10개 이하인 경우를 「○」로 하고, 10개를 초과한 경우를 「×」라고 평가하였다.

[0284] (3-8) 워터마크 결함

[0285] 기관으로서, 표면에 막 두께 77 nm의 하층 반사 방지막(「ARC29A」, 브루워 사이언스사 제조)을 형성한 12인치 실리콘 웨이퍼를 이용하였다. 또한, 이 하층 반사 방지막의 형성에는 「CLEAN TRACK ACT12」(도쿄일렉트론사 제조)를 이용하였다.

[0286] 상기 기관 상에 감방사선성 수지 조성물을 상기 CLEAN TRACK ACT12로 스핀 코팅한 후에 115℃×60초의 조건으로 PB를 행하여 막 두께 120 nm의 포토레지스트막을 얻었다. 그 후, 포토레지스트막 상에 상층막 형성용 조성물 용액을 스핀 코팅한 후, 90℃×60초의 조건에서 PB에 의해 막 두께 90 nm의 도막(상층막)을 얻었다. 이어서, ArF 엑시머 레이저 액침 노광 장치(「ASML AT1250i」, ASML사 제조)로 NA=0.85,  $\sigma_0/\sigma_1=0.96/0.76$ , Annular의 조건으로 마스크 패턴을 통해 노광을 행하였다. 이 때, 레지스트(포토레지스트막) 상면과 액침 노광기 렌즈 사이에는 액침 용매로서 순수를 배치하였다. 그 후, 115℃×60초의 조건으로 PB를 행한 후, 2.38%의 TMAH 수용액에 의해, 23℃에서 60초간 현상하고, 수세하고, 건조하여, 포지티브형 레지스트 패턴을 형성하였다. 이 때, 선폭 100 nm의 라인·앤드·스페이스 패턴(1L1S)을 1 대 1의 선폭으로 형성하는 노광량을 최적 노광량으로 하고, 이 최적 노광량을 감도로 하였다. 또한, 이 길이 측정에는 주사형 전자 현미경(「S-9380」, 히다치 하이테크놀로지스사 제조)을 이용하였다.

[0287] 그 후, 선폭 100 nm의 라인·앤드·스페이스 패턴(1L1S) 상의 결함 성능을 KLA-텐코르사(Tencor) 제조의 「

KLA2351」을 이용하여 측정하였다. 구체적으로는, 「KLA2351」로 측정된 결함을 주사형 전자 현미경(「S-9380」, 히다치 하이테크놀로지스사 제조)을 이용하여 워터마크 결함(water-mark 결함)을 확인하였다. 그리고, 워터마크 결함수가 5개 이하인 경우를 「○」로 하고, 5개를 초과한 경우를 「×」라고 평가하였다.

표 3

	상층막 제거성	후퇴 접촉각 (°)	인터믹싱	용출량	B10B 결함		패터닝		용해 잔류 결함		워터마크
					90°C	110°C	90°C	110°C	90°C	110°C	
실시에 1	○	69.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
실시에 2	○	69.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
실시에 3	○	69.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
실시에 4	○	69.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
실시에 5	○	55.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
실시에 6	○	69.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
실시에 7	○	69.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
실시에 8	○	69.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
실시에 9	○	69.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
실시에 10	○	72.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
실시에 11	○	74.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
비교예 1	○	69.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
비교예 2	○	69.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
비교예 3	○	69.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○
비교예 4	○	69.0	○	○	○	○	○	○	×	×	○

[0288]

[0289] 표 3으로부터 분명한 바와 같이, 본 실시예 1 내지 11의 각 상층막 형성용 조성물에 의해 형성된 상층막은 제거성이 「○」이고, 후퇴 접촉각이 69 내지 74°이고, 인터믹싱이 「○」이고, 용출이 「○」이고, B10B 결함이 「○」이고, 패터닝이 「○」이고, 용해 잔류 결함이 「○」이고, 워터마크 결함이 「○」였다.

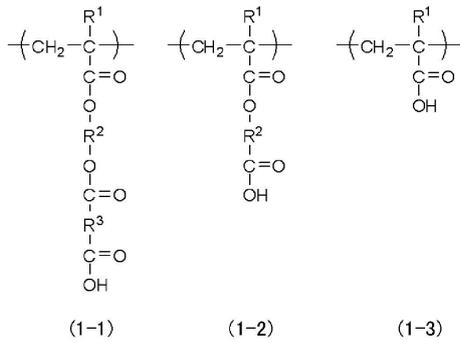
[0290] 그리고, 이들 실시예 1 내지 11의 각 상층막 형성용 조성물은 비교예 1 내지 4의 상층막 형성용 조성물에 비하여 용해 잔류 결함이 개량되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0291] 또한, 본 발명에 있어서는, 상술한 구체적인 실시예에 나타내는 것에 한정되지 않고, 목적, 용도에 따라서 본 발명의 범위 내에서 여러가지 변경한 형태로 할 수 있다.

[0292] 또한, 본 발명에서는, 참고 발명으로서 이하의 액침용 상층막 형성용 조성물 및 액침용 상층막을 들 수 있다.

[0293] [1] 수지 성분 및 용제를 포함하는 액침용 상층막 형성용 조성물이며, 상기 수지 성분으로서, 하기 화학식 (1-1)로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 (1-2)로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 (1-3)으로 표시되는 반복

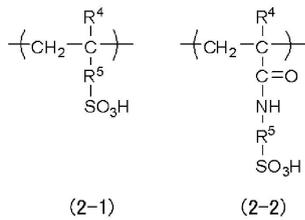
단위 중 1종 이상을 함유하고 있고, 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각이 60° 미만인 수지 (A)를 포함하는 것을 특징으로 하는 액침용 상층막 형성용 조성물.



[0294]

[0295] [화학식 (1-1) 내지 (1-3)에 있어서, R<sup>1</sup>은 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기를 나타냄]

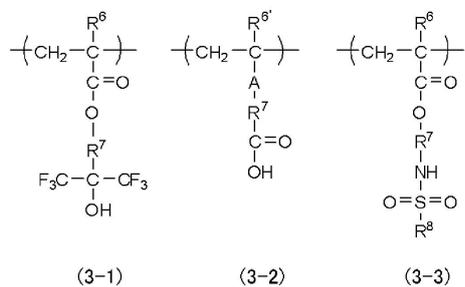
[0296] [2] 상기 수지 (A)가 하기 화학식 (2-1)로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 (2-2)로 표시되는 반복 단위 중 하나 이상을 더 함유하는 것인 상기 [1]에 기재된 액침용 상층막 형성용 조성물.



[0297]

[0298] [화학식 (2-1) 및 (2-2)에 있어서, R<sup>4</sup>는 각각 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>5</sup>는 각각 단결합, 메틸렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타냄]

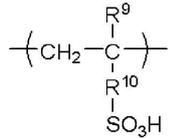
[0299] [3] 상기 수지 성분으로서, 하기 화학식 (3-1)로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 (3-2)로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 (3-3)으로 표시되는 반복 단위 중 1종 이상과, 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 함유하고 있고, 막 성형했을 때의 물과의 후퇴 접촉각이 65° 이상인 수지 (B)를 더 포함하는 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 액침용 상층막 형성용 조성물.



[0300]

[0301] [화학식 (3-1) 내지 (3-3)에 있어서, R<sup>6</sup>은 각각 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>6'</sup>는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 3의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타내고, R<sup>7</sup>은 각각 단결합, 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 4 내지 12의 지환식의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>8</sup>은 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 1개 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 3 내지 10의 지환식의 알킬기를 나타내고, A는 단결합, 카르보닐기, 카르보닐옥시기 또는 옥시카르보닐기를 나타냄]

[0302] <화학식 4>



[0303]

[0304] [화학식 4에 있어서, R<sup>9</sup>는 수소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, R<sup>10</sup>은 단결합, 메틸렌기, 또는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타냄]

[0305] [4] 상기 수지 (A)의 함유 비율이 상기 수지 성분 전체를 100 질량%로 한 경우에 5 내지 70 질량%인, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 액침용 상층막 형성용 조성물.

**산업상 이용가능성**

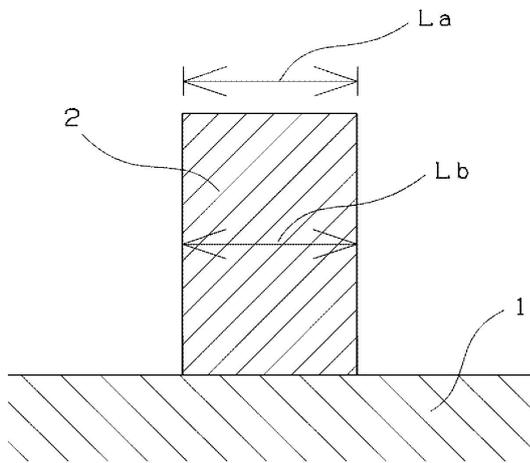
[0306] 본 발명의 상층막 형성용 조성물은 수지 성분으로서 상기 수지 (A)를 함유하는 것이기 때문에, 액침 노광 시에 포토레지스트막을 보호하여, 물 등의 매체에 용출하지 않고 안정적인 피막을 유지하고, 워터마크 결함이나 패턴 불량 결함 등의 결함의 발생을 효과적으로 억제하고, 고해상도의 레지스트 패턴을 형성할 수 있고, 충분히 큰 후퇴 접촉각을 갖는 상층막을 형성할 수 있다. 그 때문에, 금후, 고속도의 스캔 스피드에 의한 레지스트 패턴 형성에 있어서도, 워터마크 결함 등의 결함의 발생을 효과적으로 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명의 상층막 형성용 조성물은 액침 노광에 바람직하게 사용 가능한 상층막을 형성할 수 있고, 금후 더욱 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스의 제조 공정에서 매우 바람직하게 사용할 수 있다.

**부호의 설명**

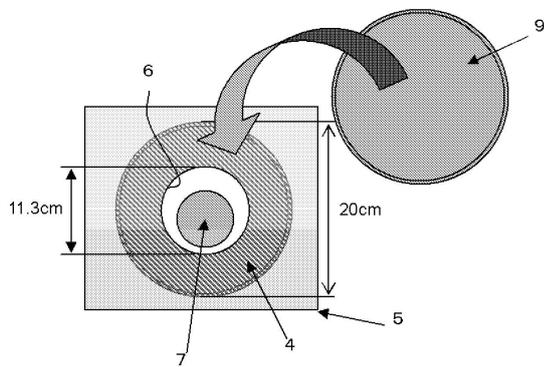
- [0307]
- 1: 기판
  - 2: 패턴
  - 3: 8인치 실리콘 웨이퍼
  - 4: 헥사메틸디실라잔 처리층
  - 5: 실리콘 고무 시트
  - 6: 도려냄부
  - 7: 초순수
  - 8: 하층 반사 방지막
  - 9: 상층막
  - 10: 8인치 실리콘 웨이퍼
  - 11: 레지스트막
  - La: 막의 상부에서의 선폭
  - Lb: 막의 중간에서의 선폭

도면

도면1



도면2



도면3

